

# Vliv aditiv na vlastnosti polybutylentereftalátu

Nikola Fedorová

---

Bakalářská práce  
2023



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2022/2023

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Nikola Fedorová**  
Osobní číslo: **T200021**  
Studijní program: **B0711A130009 Materiály a technologie**  
Specializace: **Polymerní materiály a technologie**  
Forma studia: **Kombinovaná**  
Téma práce: **Vliv aditiv na vlastnosti polybutylentereftalátu**

## Zásady pro vypracování

BP se zabývá studiem vlastností polybutylentereftalátu (PBT), který je modifikován aditivami pro zvýšení odolnosti proti hydrolyze, hořlavosti a zvýšení rázové houževnatosti.

BP bude obsahovat řešení na téma PBT s využitím v automobilovém průmyslu a souhrn jeho vlastností včetně aditiv, která se používají k jeho úpravě, resp. posílení jeho vlastností. Během praktické části si studentka osvojí práci se spektroskopickými metodami, konkrétně UV-Vis-NIR spektroskopií, infračervenou spektroskopií, kolorimetrií, metodami termické analýzy (DSC a TGA) a dále testy na hodnocení rázové houževnatosti, hořlavosti a hydrolyzy polymerů.

Práce bude provedena ve spolupráci s externí firmou zabývající se výzkumem a vývojem materiálů a komponent pro automobilový průmysl, která poskytne materiály pro studium.

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

Seznam doporučené literatury:

- 1) Greene, J.P. Automotive Plastics and Composites. 2021. Elsevier, Inc..ISBN: 978-0-12-818008-2. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/book/9780128180082/automotive-plastics-and-composites#book-info>
- 2) Biron M. Thermoplastics and Thermoplastic Composites (3rd Edition). 2018. Elsevier Ltd. ISBN: 978-0-08-102501-7. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081025017000072>
- 3) Borges, C.S.P.; AkhavanSafar, A.; Marques, E.A.S et.al. Effect of Water Ingress on the Mechanical and Chemical Properties of PolybutyleneTerephthalate Reinforced with Glass Fibers. Materials. 2021, 14, 1261. DOI: 10.3390/ma14051261
- 4) Loyer, C.; Régnier, G.; Duval, V.; Richaud, E. Multiscale study of poly(butylene terephthalate) hydrolysis. Polymer Degradation and Stability. 2021, 192, 109690. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109690
- 5) Shrivastava, A. Introduction to Plastics Engineering. 2018. Elsevier Inc. ISBN: 978-0-323-39500-7. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323395007000095>
- 6) Keshavarzian, A.; Haghghi, M.N.; Taromi, F.A.; Abedini, H. Phosphorus-based flame retardant poly (butylene terephthalate): Synthesis, flame retardancy and thermal behavior. Polymer Degradation and Stability. 2020, 180, 109310. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109310

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Barbora Hanulíková, PhD.**  
Centrum polymerních systémů

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2023**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **19. května 2023**

**prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.**  
děkan

L.S.

**Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. v.r.**  
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 10. února 2023

## PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

### Prohlašuji,

- že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....  
podpis studenta

## **ABSTRAKT**

Táto bakalárska práca sa zaoberá štúdiom vlastností polybutyléntereftalátu (PBT), ktorý je modifikovaný aditívami pre zvýšenie odolnosti voči hydrolýze, horľavosti a rázovej húževnatosti. Práca sa zaoberá skúmaním vplyvu vlhkosti na vlastnosti PBT. Teoretická časť sa vo všeobecnosti zaoberá daným polymérom, jeho výrobou, vlastnosťami a konkrétnymi modifikáciami PBT v automobilovom priemysle. V praktickej časti bol vyhodnotený vplyv vlhkosti na PBT pomocou termických analýz (TGA a DSC), spektroskopických analýz (FTIR, UV-Vis-NIR a kolorimetria) a mechanickej skúškou (Charpy test).

**Kľúčové slová:** polybutyléntereftalát, aditíva, hydrolýza, ATR-FTIR spektroskopia, kolorimetria, DSC, TGA

## **ABSTRACT**

The bachelor thesis is focused on the research of the polybutylene terephthalate (PBT) characteristics, which is modified with additives increasing its resistance to hydrolysis, flammability, and impact strength. The study deals with the research of the humidity influence on the attributes of PBT. The theoretical part in general focuses on the specific polymer, its production, characteristics and specific PBT modifications in the automotive industry. The practical part aims on the evaluation of humidity influence on the PBT by using thermal analyzes (TGA and DSC), spectroscopic analyzes (FTIR, UV-Vis-NIR and colorimetry) and mechanical testing (Charpy test).

**Keywords:** polybutylene terephthalate, additives, hydrolysis, ATR-FTIR spectroscopy, colorimetry, DSC, TGA

Moje poďakovanie patrí Ing. Barbore Hanulíkovej, PhD. za trpezlivosť, odborné a prínosné pripomienky a hlavne čas, ktorý mi venovala pri konzultáciách a vypracovávaní bakalárskej práce, bez nej by táto práca nemohla vzniknúť. Ďalej ďakujem Ing. Jánovi Pospíšilovi z firmy Vitesco Technologies Czech Republic s.r.o. za poskytnutie vzoriek k analýze. V neposlednom rade ďakujem mojej rodine za podporu a trpezlivosť, ktorú mi venovali pri mojom štúdiu.

Prehlasujem, že odovzdaná verzia bakalárskej práce a elektronická verzia nahraná do IS/STAG sú totožné.

# OBSAH

ÚVOD.....	9
<b>I TEORETICKÁ ČASŤ .....</b>	<b>10</b>
<b>1 POLYBUTYLÉN TEREFTALÁT .....</b>	<b>11</b>
1.1 VÝROBA PBT.....	11
1.1.1 Kyselina tereftalová .....	12
1.1.2 Dimethylester kyseliny tereftalovej .....	12
1.1.3 Butan-1,4-diol .....	13
1.2 VLASTNOSTI PBT.....	14
1.3 VYUŽITIE PBT .....	14
1.4 RECYKLÁCIA PBT.....	15
<b>2 PBT V AUTOMOBILOVOM PRIEMYSELE .....</b>	<b>17</b>
2.1 MODIFIKÁCIE PBT PRE AUTOMOBILOVÝ PRIEMYSEL .....	17
2.1.1 Nemodifikovaný PBT .....	18
2.1.2 PBT modifikovaný retardérom horenia .....	18
2.1.3 PBT vystužený 30 % sklenými vláknami .....	20
2.1.4 PBT odolný voči vlhkosti.....	22
2.2 APLIKÁCIE PBT V AUTOMOBILOVOM PRIEMYSELE .....	22
<b>II PRAKTICKÁ ČASŤ .....</b>	<b>24</b>
<b>3 NÁVRH EXPERIMENTU .....</b>	<b>25</b>
3.1 MATERIÁLY .....	25
3.2 METÓDY.....	25
3.2.1 Test hydrolyzy.....	25
3.2.2 Diferenčná skenovacia kalorimetria.....	26
3.2.3 Termogravimetrická analýza.....	27
3.2.4 Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou.....	28
3.2.5 Absorpčná UV-Vis-NIR spektroskopia .....	29
3.2.6 Kolorimetria .....	30
3.2.7 Skúška rázovej húževnatosti .....	31
<b>4 VÝSLEDKY A DISKUSIA.....</b>	<b>33</b>
4.1 TEST HYDROLÝZY .....	33
4.2 TERMICKÁ ANALÝZA VZORIEK PO HYDROLÝZE .....	34
4.2.1 Termogravimetrická analýza (TGA).....	34
4.2.2 Diferenčná skenovacia kalorimetria.....	41
4.3 SPEKTROSKOPICKÁ ANALÝZA VZORIEK PO HYDROLÝZE.....	46
4.3.1 FTIR .....	46
4.3.2 UV-Vis-NIR.....	47
4.3.3 Kolorimetria .....	51
4.4 MECHANICKÉ SKÚŠKY VZORIEK PO HYDROLÝZE .....	52

4.4.1	Skúška rázovej húževnatosti .....	52
<b>ZÁVER</b> .....		<b>55</b>
<b>ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY</b> .....		<b>57</b>
<b>ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATEK</b> .....		<b>62</b>
<b>ZOZNAM OBRÁZKOV</b> .....		<b>64</b>
<b>ZOZNAM TABULIEK</b> .....		<b>65</b>
<b>ZOZNAM PRÍLOH</b> .....		<b>66</b>



## ÚVOD

Polymérne materiály sú neodmysliteľnou súčasťou modernej spoločnosti a majú obrovský potenciál na našu každodennú existenciu. História polymérov sa začala v 19. storočí, hoci prvky polymérnej chémie boli známe aj v predchádzajúcich obdobiach, keď boli niektoré prírodné polyméry používané na výrobu predmetov. Napríklad kaučuk využívali starovekí Egypťania na výrobu loptičiek a krytov. V súčasnosti sú výskum a vývoj polymérov kľúčovými faktormi pri dosahovaní technologického pokroku a riešení súčasných spoločenských a environmentálnych výziev. Ich široká paleta vlastností umožňuje neustále nové možnosti a inovácie v mnohých odvetviach, ako sú automobilový priemysel, elektronika, biomedicína, obalový priemysel a mnoho ďalších.

Medzi cenné vlastnosti polymérov patrí ich nízka hmotnosť v porovnaní s kovmi, čo polyméry robí ideálnym pre aplikácie, kde je požadovaná nízka hmotnosť, ako napríklad v automobilovom a leteckom priemysle. Táto vlastnosť prispieva k znižovaniu spotreby paliva a zlepšovaniu energetického hospodárstva. Medzi ďalšie vlastnosti patrí odolnosť voči korózii, čo znižuje náklady na údržbu a zvyšuje ich životnosť, dobré izolačné vlastnosti, flexibilita a tvarovateľnosť, vynikajúce optické vlastnosti a dobrá chemická odolnosť.

Jedným z najbežnejších polymérov v priemysle je polybutyléntereftalát (PBT), ktorý sa vyznačuje vynikajúcou mechanickou pevnosťou, tepelnou odolnosťou a chemickou stálosťou. Napriek tomu existuje neustála potreba vylepšovať jeho vlastnosti pre konkrétne aplikácie. Jednou z možností dosiahnutia požadovaných vlastností PBT je pridanie aditív. Aditíva sú látky, ktoré sa pridávajú do polymérov s cieľom zlepšiť ich vlastnosti, spracovateľnosť a stabilitu.

Cieľom tejto práce je posúdiť vplyv rôznych aditív na vlastnosti troch typov PBT, analyzovať účinok hydrolyzy na mechanické vlastnosti, optické vlastnosti a tepelnú stabilitu. Výsledky tejto práce budú poskytovať dôležité informácie, porovnanie a poznatky o možnostiach optimalizácie vlastností PBT pomocou aditív. Tieto poznatky môžu následne poslúžiť ako základ pre rozhodovanie o výbere typov PBT, ktoré budú vyhovovať konkrétnym požiadavkám v automobilovom priemysle.

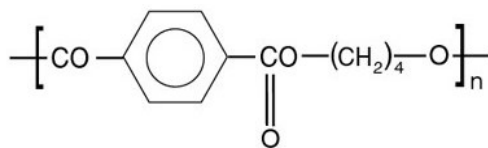
## **I. TEORETICKÁ ČASŤ**

## 1 POLYBUTYLÉN TEREFTALÁT

Polybutyléntereftalát (PBT) sa radí medzi termoplastické polyestery, ktoré sa vyznačujú tým, že majú esterovú väzbu v hlavnom reťazci, ako je uvedené na Obrázku 1. Polyestery vznikajú polykondenzačnou reakciou viacfunkčných monomérov. [1]

Prvý komerčne známy PBT sa priemyslovo začal vyrábať v roku 1969 pod obchodným názvom Celanex. V súčasnej dobe sa vyrába niekoľko typov PBT, plnený sklenenými vláknami, či minerálmi ako je napríklad íl, vrátane zmesí s inými polymérmi. Komerčné názvy takých produktov sú napríklad Crastin od firmy Du Pont, Ultradur od firmy BASF alebo Arnite od firmy DSM. [1]

Z hľadiska štruktúry sa PBT radí medzi lineárne semi-kryštalické polyméry s kryštalinitou až okolo 40 %. Pomerne rýchlo kryštalizuje do triklinickej mriežky. Vzhľadom k tejto rýchlej kryštalizácii je takmer nemožné vyrobiť amorfný PBT prudkým ochladením. [1]

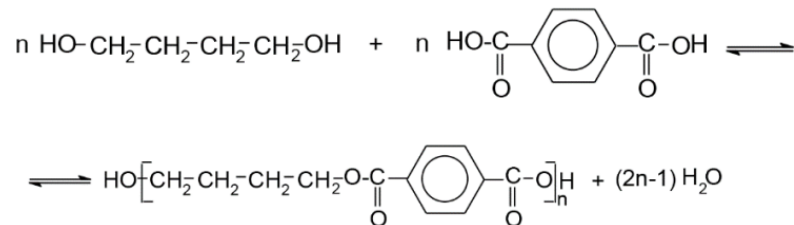


Obrázok 1: Štruktúra PBT. [1]

### 1.1 Výroba PBT

PBT sa vyrába polykondenzáciou. Ako monoméry pre túto reakciu slúžia dimethylester kyseliny tereftalovej a butylenglykol. Použitie dimetylésteru kyseliny tereftalovej namiesto samotnej kyseliny tereftalovej je výhodnejšie v tom, že vzniká čistejší produkt. Navyše pri použití kyseliny tereftalovej by vzniklo veľké množstvo tetrahydrofuránu pri vedľajšej reakcii. Preto je na výrobu PBT vhodnejší dimetyléster kyseliny tereftalovej. Samotná polykondenzácia, ktorej schéma je uvedená na Obrázku 2, prebieha v dvoch krokoch, kde najprv vznikne bis(2-hydroxybutyl)tereftalát a odštiepi sa voda alebo metanol pri katalýze butoxidom titaničitým a reakčných podmienkach

150–210 °C a 101,3 kPa. V druhom kroku pri 250 °C a tlaku pod 100 Pa vzniká PBT a odštiepi sa butylénglykol (bután-1,4-diol). [2]



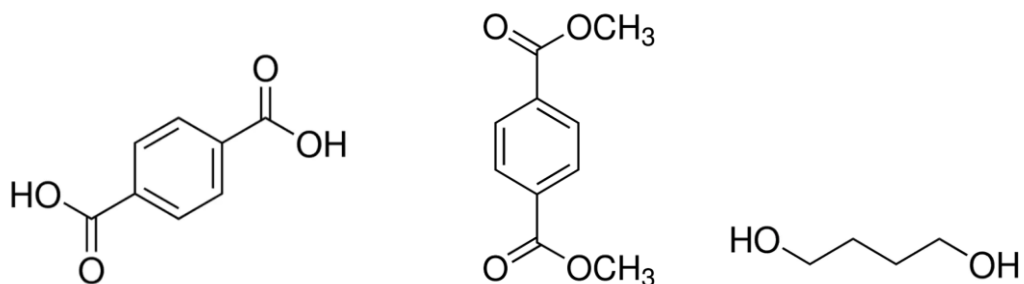
Obrázok 2: Schéma polykondenzácie výroby PBT. [2]

### 1.1.1 Kyselina tereftalová

Kyselina tereftalová (TPA), uvedená na Obrázku 3, sa komerčne vyrába oxidáciou roztoku p-xylénu v kyseline etánovej v prítomnosti kyslíka a katalyzátorov obsahujúcich kobalt a magnéziové soli, aktivované bromidovými aniónmi. Avšak produkt, ktorý sa vyzráža z roztoku je silne znečistený, hlavnými nečistotami sú kyselina p-toluová a 4-karboxylbenzaldehyd, čo znemožňuje použitie TPA pri syntéze polyesterov. Proces odstraňovania nečistôt spočíva v rozpustení TPA v prehriatej vode pri zvýšenom tlaku a v prítomnosti ušľachtilého kovu, ktorý slúži ako katalyzátor. Po ochladení sa vykryštalizuje vyčistená TPA vhodná pre výrobu polymérov. [3]

### 1.1.2 Dimethylester kyseliny tereftalovej

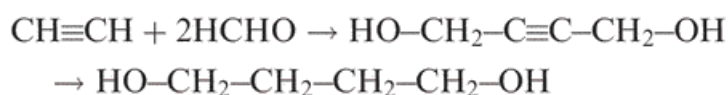
Samotný dimethylester kyseliny tereftalovej (DMT) so štruktúrou na Obrázku 3 sa už bežne nepoužíva pri výrobe PBT, ale častejšie sa používa v zmesi s 1,4-butándiolom. Vyrába sa esterifikáciou kyseliny tereftalovej s metanolom pri zvýšenom tlaku a teplote 200 °C. DMT sa čistí destiláciou vo vákuu a následne sa rekryštalizuje z metanolu. [3]



Obrázok 3: Vzorec TPA (vľavo) [4] a DMT (uprostred) [5] a BDO (vpravo). [6]

### 1.1.3 Bután-1,4-diol

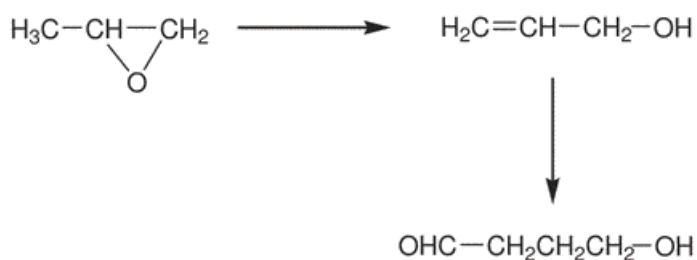
Bután-1,4-diol (BDO) sa získava syntézou z reakcie etínu (acetylén) s metánalom (formaldehyd) a proces prebieha v dvoch krokoch. Syntéza je zobrazená na nasledujúcom Obrázku 4.



Obrázok 4: Schéma syntézy BDO. [3]

Prvý krok je acetylizácia formaldehydu na butín-1,4-diol s použitím katalyzátorov zmesi bizmutu a acetylidu medi. Druhý krok je hydrogenácia butín-1,4-diolu na bután-1,4-diol v prítomnosti Raney niklového katalyzátora. [3]

Alternatívou môže byť konverzia epoxypropánu (propylénoxid) na prop-2-én-1-ol (alylalkohol), kde sa na hydroformyláciu používa katalyzátor na báze ródia a poskytuje 4-hydroxybutanal. Tento krok je zobrazený na Obrázku 5. 4-hydroxybutanal sa následne za kontrolovaných podmienok, aby sa predchádzalo nežiadúcim vedľajším reakciám, redukuje na bután-1,4-diol (Obrázok 3). [3]



Obrázok 5: Konverzia epoxypropánu na 4-hydroxybutanal. [3]

## 1.2 Vlastnosti PBT

PBT je semi-kryštalický polymér [1], ktorý sa vyznačuje výbornou rozmerovou stabilitou a mechanickými vlastnosťami. [2]

PBT sa charakterizuje vysokou pevnosťou a tuhosťou, nízkou absorpciou vlhkosti, vynikajúcimi elektrickými vlastnosťami, chemickou odolnosťou a dobrou spracovateľnosťou, t.j. vstrekovanie pri vstrekovacej teplote 80 °C a to bez potreby nukleačných činidiel. [7]

Absorpcia vody po 24 hodinách je menej ako 0,1 %. PBT však nie je odporúčaný na dlhšie používanie vo vode a vodných roztokoch s teplotou nad 52 °C. Odoláva však slabým kyselinám a zásadám, alifatickým uhlíkovodíkom, fluorovaným uhlíkovodíkom, alkoholom, ketónom, etylénglykolu, olejom a tukom pri izbovej teplote. Okrem toho vykazuje dobrú odolnosť voči motorovému oleju, benzínu, prevodovým a brzdovým kvapalinám pri teplotách do 60 °C. [7]

Teplota sklovitého prechodu ( $T_g$ ) sa pohybuje v rozmedzí 30–50 °C (závisí na kryštalickosti, úplne amorfný PBT má  $T_g$  asi 15 °C). Teplota topenia je 230 °C. [2] Hustota vysoko kryštalického PBT je okolo 1,33 g/cm<sup>3</sup>, zatiaľ čo amorfný polymér má hustotu 1,26 g/cm<sup>3</sup>. [8]

Vlastnosti PBT je možné modifikovať mnohými spôsobmi, aby sme ich mohli využiť v špecifických oblastiach. Napríklad kopolymerizáciou, miešaním s inými polymérmi, aditívami, retardérmii horenia, stabilizátormi atď. [9]

Modifikácie PBT sú bližšie popísané v podkapitole 2.1.

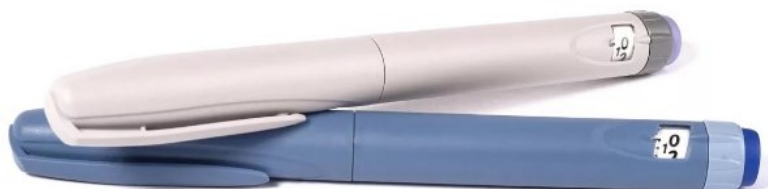
## 1.3 Využitie PBT

PBT je dôležitým polymérom materiálom pre elektrotechnický, elektronický a automobilový priemysel. Z elektrických a elektronických dielov sú to rôzne konektory, cievky, zástrčky, osvetľovacia technika, spínacie zariadenia nízkeho napätia a vypínače. [10]

Ďalej je používaný v automobilovom priemysle pre časti spaľovacích systémov, rôzne snímače a komponenty elektrických systémov [10], čo je bližšie popísané v kapitole 2.

Využitie PBT je možné uplatniť aj v prípade technických dielov pre výrobu ložísk a skrutiek, či v domácnosti na výrobu nádob do konvenčnej a mikrovlnnej rúry. [10]

Vďaka svojej vynikajúcej biokompatibilite, chemickej odolnosti a rozmerovej stabilite sa používa aj v rôznych lekárskejších aplikáciách. Napríklad pri výrobe zdravotníckych pomôcok ako sú inzulínové perá (príklad na Obrázku 6), inhalátory, striekačky a krvné pumpy alebo pri výrobe implantátov, ako sú skrutky, kolíky a platničky používané v ortopedickej chirurgii. [11]



Obrázok 6: Inzulínové perá. [11]

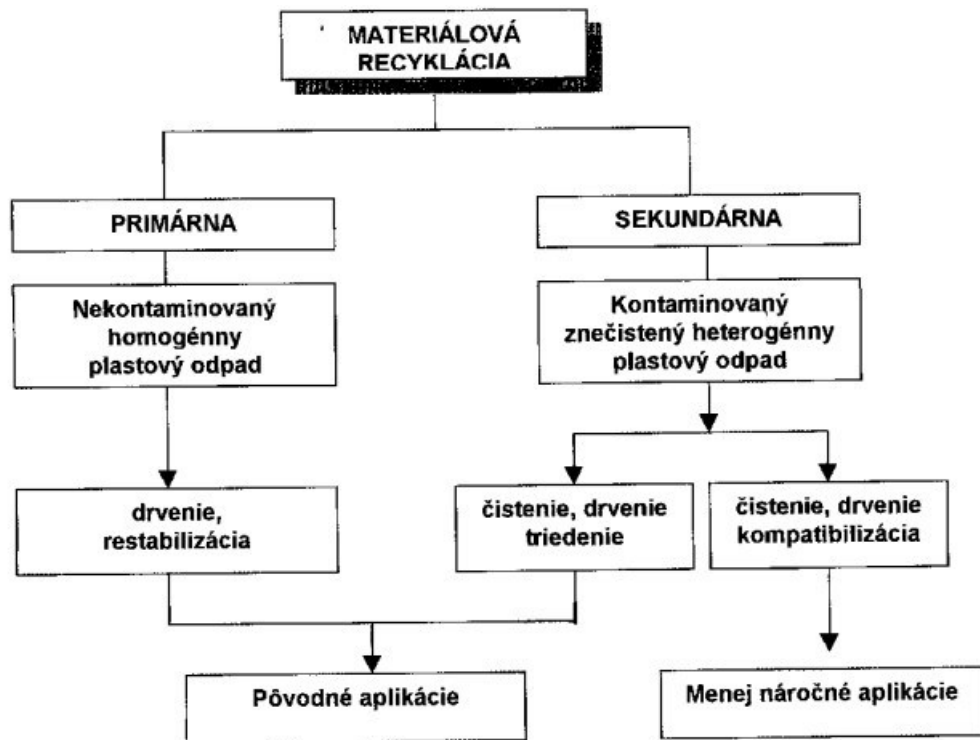
#### 1.4 Recyklácia PBT

PBT je termoplastický polyester, ktorý nie je biologicky rozložiteľný, ale je možné recyklovať technologickými procesmi recyklácie. Recykláciu plastových odpadov je možné rozdeliť do troch základných skupín: materiálová, surovinová a energetická recyklácia. [12]

Materiálová recyklácia predstavuje opakované tepelné spracovanie odpadu. Tento spôsob recyklácie je vhodný iba pre plastový odpad na báze termoplastických polymérov. Výsledný produkt sa nazýva regranulát, preto sa pre plasty recyklované prostredníctvom materiálovej recyklácie používa označenie *r*. Keďže počas tejto recyklácie nedochádza k chemickým zmenám, materiálová recyklácia sa označuje aj ako fyzikálna recyklácia. [12]

V závislosti od typu znečistenia plastového odpadu sa materiálová recyklácia rozdeľuje na primárnu a sekundárnu recykláciu, ako je uvedené na Obrázku 7. Terciárna recyklácia predstavuje skupinu chemických postupov (glykolýza, hydrolýza, aminolýza, alkoholýza, metanolýza) a termických postupov (pyrolýza, hydrogenácia, splyňovanie). Výslednými produktmi týchto postupov sú nízkomolekulové uhl'ovodíkové frakcie, vykurovacie oleje a plyny, ktoré sú vhodné na prípravu nových polymérov, alebo ako alternatívne palivo. Na rozdiel od fyzikálnej recyklácie (primárnej a sekundárnej), v tomto prípade dochádza k chemickým zmenám, a preto sa tento typ označuje ako chemická recyklácia. Keďže výslednými produktmi terciárnej recyklácie sú suroviny vhodné na

výrobu nových polymérov, resp. iných chemických produktov, tento typ recyklácie sa označuje ako surovínová recyklácia. [13]



Obrázok 7: Schéma rozdelenia materiálovej recyklácie. [13]

Kvartérna recyklácia predstavuje energetické využitie plastového odpadu, preto sa označuje aj ako energetická recyklácia. Aj napriek nízkej efektívnosti v porovnaní s materiálovou a surovínovou recykláciou je energetické využitie plastového odpadu vhodný spôsob zhodnotenia pre silne znečistené plastové obaly a pre ťažko separovateľný plastový odpad. [13]



## 2 PBT V AUTOMOBILOVOM PRIEMYSLE

Kombinácia vysokých mechanických a elektrických vlastností, dobrej tepelnej stability a vynikajúcej chemickej odolnosti vytvára mnoho príležitostí pre použitie v automobilovom priemysle. Dobrá tepelná a chemická odolnosť poskytuje možnosť použitia najmä v komponentoch rôznych a špecifických tvarov pod kapotou automobilu. Príklady sú zobrazené na Obrázku 8. [14]



Obrázok 8: PBT v motorových dieloch automobilu. [2]

### 2.1 Modifikácie PBT pre automobilový priemysel

Aditíva sa používajú už od začiatku plastikárskeho priemyslu za účelom zlepšenia vlastností samotného polyméru. Ďalším aspektom pridávania aditív je zníženie (v niektorých prípadoch zvýšenie) hmotnosti. Dôležité je samozrejme, rovnako ako v mnohých iných odvetviach, zníženie nákladov, vzhľadom k tomu, že mnohé aditíva sú relatívne lacnou záležitosťou. Z hľadiska chemického zloženia môžu byť aditíva anorganické alebo organickej povahy. Podľa tvaru rozdeľujeme aditíva na vláknité a časticové. Aditíva ako častice je možné ďalej rozlíšiť podľa tvaru častíc na sférické, doštičkové a ihličkové. Pokiaľ ide o štruktúru, poznáme amorfné a kryštalické aditíva. [15]

PBT je k dispozícii ako nemodifikovaný PBT, vystužený uhlíkovými či sklenenými vláknami, modifikovaný retardérom horenia, PBT s minerálnymi aditívami alebo s UV a tepelnými stabilizátormi. [7]

### 2.1.1 Nemodifikovaný PBT

Nemodifikovaný PBT má zvyčajne nižšiu pevnosť a tuhosť v porovnaní s modifikovaným PBT. Má tiež nižšiu odolnosť voči teplu a chemikáliám a môže byť náchylnejší na deformáciu alebo na deformáciu pri namáhaní. Nemodifikovaný PBT však môže byť stále vhodným materiálom pre aplikácie, ktoré si nevyžadujú vysoký mechanický výkon alebo trvanlivosť, napríklad v elektrickej izolácii, malých ozubených kolesách a ložiskách a určitých typoch obalov. [16]

**Výhody:** nízka absorpcia vody, nízka cena materiálu, vynikajúca rozmerová stabilita a nízky koeficient tepelnej rozťažnosti, [17] teplotný rozsah použitia -30 až 165 °C, vysoká pevnosť v ťahu a tuhosť. [2]

**Nevýhody:** slabá rázová húževnatosť, slabá odolnosť proti nárazu, značné šírenie plameňa, slabá odolnosť voči horeniu, nepriehľadný materiál a slabá odolnosť voči UV žiareniu. [17]

### 2.1.2 PBT modifikovaný retardérom horenia

Termín retardér horenia je používaný pre všetky aditívne látky, ktoré spomaľujú horenie alebo pre akýkoľvek polymér, ktorý vykazuje schopnosť spomaliť šírenie ohňa po zapálení. V prípade efektívnych retardérov horenia sa predpokladá schopnosť spomaľovať horenie a tiež aj obmedzenie vzniku toxických splodín a dymu pri horení materiálu. Najpoužívanejšou skupinou boli v minulosti bromované retardéry horenia (polybromované difenylétery a bifenyly, hexabromocyklododekány a tetrabrombisfenol A). Bolo zistené, že tieto látky sú perzistentné a akumulujú sa v životnom prostredí. Alternatívou môžu byť nové bromované látky, aditíva na báze kremíka (napr. oxid kremičitý, silikáty), aditíva na báze bóru (napr. kyselina boritá) či na báze anorganických plnív (napr. hydroxid hlinitý, horečnatý). Tieto látky sú pravdepodobne menej toxické, ale ich problémom je nižšia efektivita. Ďalšou sľubnou alternatívou sú materiály na báze nanočastíc (napr. íly, uhlíkové nanotrubičky). V súčasnej dobe stále chýbajú ucelené informácie o životnom cykle týchto látok. [18]

Mechanizmus retardácie horenia je postavený na znižovaní horľavosti materiálov fyzikálnou, či chemickou cestou, ale najčastejšie ide o kombináciu oboch. Môžu znižovať rýchlosť horenia či uhasiť plameň pomocou chemickej reakcie, ktorá je endotermická, alebo modifikáciou procesu pyrolýzy môžu znížiť množstvo horľavej prchavej látky a zvýšiť tvorbu menej horľavej látky, ktorá pôsobí ako bariéra chrániaca zvyšný materiál. Retardéry môžu pôsobiť ešte pred vzplanutím látky a to zmenou v procese pyrolýzy, ďalej môžu

reagovať v plameni a znižovať horľavosť látky pri horení, či môžu zamedziť prístupu kyslíka, či tepla k ohnisku horenia. [18]

Podľa začlenenia do polymérnej matrice retardéry horenia môžu byť:

- Reaktívne – retardéry pridávané počas polymerácie a stávajú sa neoddeliteľnou súčasťou polyméru
- Aditívne – retardéry sú začlenené do polyméru pred, v priebehu, alebo častejšie po polymerácii [19]

Retardéry horenia je možné rozdeliť aj na základe obsahujúcich charakteristických prvkov či skupín prvkov. K dosiahnutiu lepšieho retardačného účinku sú retardéry horenia rôzneho chemického zloženia kombinované za vzniku synergických systémov. Budú tu zaradené aj retardéry na báze nanočastíc a intumescentné systémy, ktorých chemické zloženie nie je jednotné. [19]

- Retardéry horenia na báze halogénov – najúčinnnejšie a všeobecne používané komerčné systémy retardačných činidiel súčasnej doby. Ich mechanizmus účinku súvisí s rozštiepením väzby medzi uhlíkom a halogénom. Poradie stability týchto väzieb v halogénových zlúčeninách je  $F > Cl > Br > I$ . [19]
- Retardéry horenia na báze fosforu – v posledných rokoch je zaznamenaný nárast používania týchto retardérov ako alternatívou k halogénovým retardérom horenia, kvôli ich relatívnej neškodnosti voči životnému prostrediu. Používajú sa v kombinácii s dusíkom či halogénovými zlúčeninami, alebo s anorganickými nanoplňivami (napr. fylosilikáty a uhlíkové nanotrúbice). Napriek tomu, že zlúčeniny fosforu sú vysoko účinnými látkami spomaľujúcimi horenie, nie sú však efektívne v niektorých hlavných skupinách polymérov, ako sú styrénové plasty a polyolefíny. Základným mechanizmom spomalenia horenia je potlačiť účinnosť radikálových reakcií vyskytujúcich sa v plynnej fáze pri spaľovaní. [20]
- Retardéry na báze anorganických plnív – predstavujú viac ako 50 % z látok spomaľujúcich horenie predávaných na celom svete. Dôvodom je ich cena, nízka toxicita a minimálna korozívnosť. Patria sem napríklad hydroxid hlinitý, hydroxid horečnatý. [21]
- Retardéry na báze bóru – tieto retardéry majú široké spektrum aplikácie, ich efekt spočíva v retardácii plameňa odbúravaním vody, znižovaním množstva dymu pri

horení, tvorbe sklenenej vrstvy pri povrchu. Okrem toho majú ďalšie užitočné vlastnosti ako vyrovnávať pH, inhibíciu korózie, konzervačné schopnosti, atď. Patria sem napr. borax, kyselina boritá, oxid boritý. [22]

- Retardéry horenia na báze kremíka – jednou z vlastnosti kremíka je možnosť retardácie horenia v polymérnych materiáloch a to ako aditívnu, tak aj reaktívnu formou retardérov. Medzi tieto zlúčeniny prednostne patria silikóny, silany, selsesquioxany, oxid kremičitý a silikáty. [23]
- Ostatné retardéry horenia – retardéry horenia na báze nanočastíc. Pre výrobu polymérnych nanokompozitov môžu byť nanočastice pripravené z obrovského množstva anorganických nanomateriálov napr. z oxidu kovov, uhlíkových nanovláknien, uhlíkových nanotrubic, vrstvených silikátov. [24]

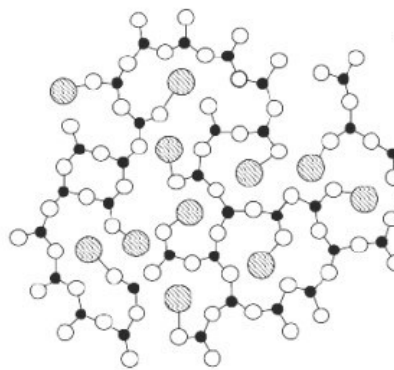
**Výhody PBT modifikovaného retardérom horenia:** nízke šírenie plameňa, dobrá odolnosť proti horľavosti, nízke náklady materiálu, nízka absorpcia vody, vysoké kyslíkové číslo. [25]

**Nevýhody:** nepriehľadný materiál, slabá rázová húževnatosť, vysoká lineárna tepelná rozťažnosť. [25]

### 2.1.3 PBT vystužený 30 % sklenými vláknami

Dôvodom širokého použitia sklenených vláknien je okrem nízkej ceny a vysokej pevnosti ich veľmi dobrá chemická a tepelná odolnosť. Medzi nevýhody patrí vysoká hustota, pomerne nízky modul pružnosti, nízka odolnosť voči vlhkosti a abrázii a rovnako ako v prípade iných typov anorganických vláknien zlá adhézia k polymérnej matici. [26]

Sklenené vlákna, ktorých schematická štruktúra je uvedená na Obrázku 9, sa vyrábajú vyťahovaním taveniny skloviny cez platinové dýzy, ktoré majú priemer 1–2 mm. Priemer vlákna je daný nastavením dávkovania a odťahovej rýchlosti skloviny. V štádiu výroby klesne priemer vlákna o 3 poriadky. V dôsledku prítomnosti oxidu kremičitého a hlinitého sa na povrchu vláknien vytvárajú hydroxylové skupiny, ktoré prostredníctvom vodíkových väzieb viažu na povrchu vlákna vlhkosť. Vlhosť prítomná na povrchu vláknien spôsobuje prudký pokles (až o 50 %) mechanických vlastností. [26]



● kremík ○ kyslík ● sodík — chemická väzba

Obrázok 9: Štruktúra sklených vlákien. [13]

V závislosti od obsahu oxidu kremičitého a oxidov kovov sa sklené vlákna rozdeľujú do niekoľkých skupín: na vlákna typu E (electrical), typu C (chemical), typu S (high strength), AR (alkali resistant) a ACR (acid resistance). [27]

E sklo je najlacnejšie a priemyselne najviac používané pre rôzne aplikácie. Obsahuje iba veľmi malý podiel alkalických kovov, preto sa označuje ako tzv. bezalkalické vápenato-hlinito-borité kremičité sklo. Má veľmi dobré elektro-izolačné vlastnosti a dobrú odolnosť voči hydrolyze. E sklo je najčastejšie používané (cca 90 %) na výrobu vlákien pre polymérne kompozity. [27]

C sklo má vysoký podiel oxidu kremičitého (65 %) a vysoký podiel alkalických kovov. Má vyššiu odolnosť voči korózii ako iné typy sklených vlákien a vysokú odolnosť voči kyselinám. [27]

S sklo obsahuje vyšší podiel oxidu kremičitého a hliníka, je pevnejšie ako E a C sklo, má väčší modul pružnosti, vyššiu tepelnú odolnosť a vyššiu teplotu topenia. Spomedzi všetkých typov sklených vlákien je najdrahšie. [27]

**Výhody PBT vystuženého sklenými vláknami:** nízka absorpcia vody, nízke náklady materiálu, nízka lineárna tepelná rozťažnosť, dobrá rázová húževnatosť pri teplote -40 °C, vysoká pevnosť v ťahu a vysoký modul pružnosti, tepelná odolnosť až do 150 °C, odolnosť voči chemikáliám. [28]

**Nevýhody:** slabá rázová húževnatosť pri teplote 20 °C, značné šírenie plameňa, slabá odolnosť voči horeniu, nízky index kyslíka, nepriehľadný materiál. [28]

### 2.1.4 PBT odolný voči vlhkosti

PBT má v porovnaní s inými polymérmi relatívne dobrú odolnosť voči vlhkosti, ktorá je buď viazaná na polyméry alebo je voľná. Voľná voda zaberá nevyplnené priestory v polymérnom reťazci, čo znamená že nezmení objem materiálu. Viazaná voda môže zväčšiť objem materiálu, pretože vytvára chemické väzby s reťazcom polyméru. Je tiež zodpovedná za zníženie teploty skleneného prechodu  $T_g$ . [29]

Dlhodobé vystavenie prostrediu s vysokou vlhkosťou môže stále ovplyvniť jeho vlastnosti, napríklad zníženie pevnosti a tuhosti, preto sa do polymérnej matrice pridávajú modifikátory zvyšujúce odolnosť voči vlhkosti. Používajú sa:

- vysušadlá – ako napríklad zeolit a silikagél,
- hydrofóbne plnivá – sklenené a uhlíkové vlákna, minerálne plnivá ošetrené silikónom,
- blokujuce činidlá – vytvárajú bariéru proti prenikaniu vlhkosti a môžu byť aplikované aj ako povrchová úprava materiálu, napríklad povlaky na báze silikónu, fluórpolyméry či rôzne vrstvy filmov,
- zosieťovacie činidlá – vytvárajú trojrozmernú sieť, ktorá znižuje prechod vlhkosti do polyméru, môžu sa pridávať počas syntézy polymérov alebo prostredníctvom postpolymerizačných procesov. [29]

**Výhody odolného PBT voči vlhkosti:** vysoká rázová húževnatosť, vynikajúca rozmerová stabilita, dobré izolačné vlastnosti, vysoká tepelná stabilita, odolnosť voči chemikáliám a rozpúšťadlám, dobrá odolnosť proti nárazu, nízka absorpcia vody, vynikajúca odolnosť voči praskaniu. [30]

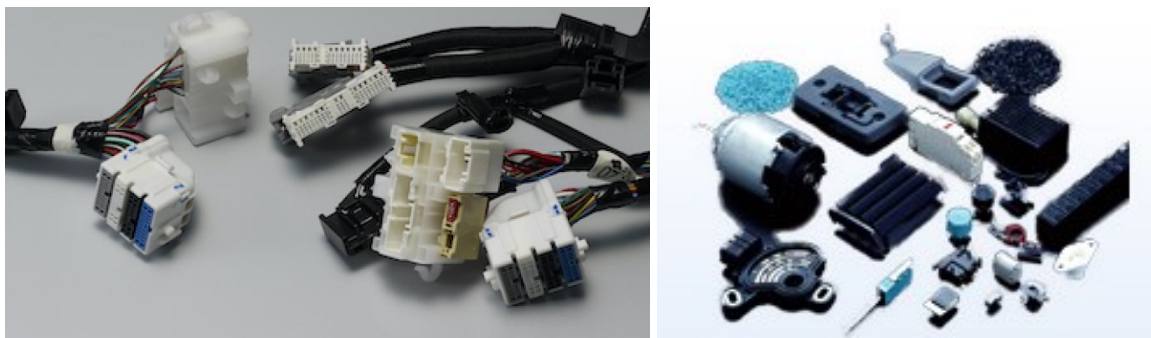
**Nevýhody:** značné šírenie plameňa, slabá odolnosť voči horeniu, kyslíkové číslo, vyššia cena materiálu, vyššia teplota spracovania a dlhšie doby chladenia. [30]

## 2.2 Aplikácie PBT v automobilovom priemysle

PBT sa vďaka svojej vysokej tepelnej a chemickej odolnosti predovšetkým používa v komponentoch pod kapotou automobilu, ako sú kryty motora, časti elektromotorov, sacie potrubia, zapal'ovacie cievky, ECU riadiace jednoty, časti chladiaceho systému a komponenty palivového systému. Vďaka svojim vynikajúcim elektrickým izolačným vlastnostiam sa používa pri výrobe elektrických a elektronických komponentov, ako sú konektory, snímače a spínače. Vysoká tuhosť, odolnosť proti nárazu a rozmerovej stabilite

rozširujú použitie PBT pri výrobe ako vonkajších tak aj vnútorných častí automobilu, ako sú časti reproduktorov, kryty zrkadiel, rámy v systéme riadenia, kľučky dverí, ozdobné lišty, ovládacie páky, pedálový systém, gombíky a ovládacie prvky, kryty klimatizácie. PBT sa vďaka svojej vynikajúcej priepustnosti svetla a odolnosti voči UV žiareniu používa aj v systéme pohonu strešných okien, nachádza sa aj v tryskách ostrekovača, v osvetľovacích komponentoch, ako sú rámy, reflektory a šošovky svetlometov. [31]

Prechod od spaľovacích motorov k elektrickým spôsobil zmeny v materiálových požiadavkách. Vznikajúca potreba nových automobilových komponentov kontrolujúcich elektroniku otvára priestor práve pre využitie PBT aj pre veľmi špecifické súčiastky, napr. senzory alebo konektory, kde spravidla slúži ako krycia alebo nosná časť. Príklady toho, ako také súčiastky môžu vyzerat', sú uvedené na Obrázku 10. [32]



Obrázok 10: Príklady automobilových komponent z PBT. [32,33]

## **II. PRAKTICKÁ ČASŤ**



### 3 NÁVRH EXPERIMENTU

Cieľom experimentu bolo ohodnotiť odolnosť troch typov PBT s rôznym zložením (sklené vlákna, stabilizátory, aditíva) voči hydrolyze. Vzorky boli vystavené pôsobeniu vody pri zvýšenej teplote 85 °C po dobu niekoľkých týždňov. Tento experiment mal za úlohu preskúmať vplyv hydrolyzy na štruktúrne, optické a mechanické vlastnosti, aby bolo zrejmé ako PBT znáša hydrolytické prostredie, ktoré vlastnosti si zachováva, a či sú aditíva slúžiace k obmedzeniu hydrolyzy dostatočne funkčné aj pri výrazne zvýšenej teplote 85 °C.

#### 3.1 Materiály

Pre túto prácu boli použité materiály polybutyléntereftalátu spoločnosti Celanese s komerčným označením Crastin® S600F20 BK851 ďalej označovaný ako **PBT**, ktorý je základný bez modifikácií, Crastin® HR5330HFS BK591 ďalej označovaný ako **PBT-HR**, odolný voči hydrolyze a vystužený sklenými vláknami a Crastin® SK605BK 237LT ďalej označovaný ako **PBT-R**, vystužený sklenými vláknami, vhodný pre laserové zvarovanie (tzv. laser transparent). Všetky materiály boli dodané firmou Vitesco Technologies Czech Republic s.r.o., v počte 30 kusov vzoriek z každého typu materiálu s rozmerom 10 x 4,3 mm (šírka x hrúbka) a 10 kusov z každého materiálu s rozmerom 80 x 80 x 3 mm vo forme doštičky.

#### 3.2 Metódy

##### 3.2.1 Test hydrolyzy

Hydrolyza je štiepenie väzieb vo funkčných skupinách po reakcii s vodou. Táto reakcia sa vyskytuje hlavne v polyméroch, ktoré absorbujú veľa vlhkosti a ktoré v polymérom reťazci obsahujú skupiny citlivé na vodu. Rýchlosť hydrolytickej degradácie sa môže pohybovať od hodín do niekoľkých rokov v závislosti od typu funkčnej skupiny, štruktúry reťazca, morfológie a pH. Hydrolyza semikryštalických polymérov, ako sú polyestery prebieha zvyčajne v dvoch stupňoch. Najprv dochádza k degradácii difúziou vody do amorfných oblastí s následnou hydrolyzou. Druhá fáza začína, keď vlhkosť preniká do kryštalickej fázy a degraduje. [34]

Existuje niekoľko faktorov, ktoré ovplyvňujú hydrolytickú stabilitu polyméru. Najdôležitejšími faktormi sú pH, teplota, hydrofóbnosť, morfológia, stupeň kryštalinity a pórovitosť polyméru. Nižšia polarita má tendenciu znižovať rýchlosť reakcie, pretože

obsah vody v polyméře, ako aj priepustnosť vody klesajú s klesajúcou polaritou polyméru. Hydrolytická stabilita sa zvyšuje v rovnakom poradí ako hydrofóbnosť. [34]

### **Postup a parametre merania:**

Test hydrolyzy použitých materiálov prebiehal v sušiarne Memmert 400 pri teplote 85 °C. Pre test boli použité sklenené fľaše s uzáverom o objeme 250 ml. Vzorky s rozmerom 10 x 4,3 mm (rozmer vhodný pre test rázovej húževnatosti podľa normy ČSN EN ISO 179-2) a počte 30 kusov z každého materiálu boli pred vložením do fliaš zbavené nečistôt na povrchu a zvažované na analytických váhach RADWAG AS 220.R2 s presnosťou  $d = 0,0001$  g. Vážila sa počiatočná hmotnosť vzoriek  $m_0$  (Tabuľka I-1 Príloha P I), ktorá sa pohybovala v rozmedzí 4–5 g. Počiatok testu bol označený časom 0 t. Pre každý typ materiálu bolo pripravených 6 fliaš. Do každej fľaše bolo uložených 5 kusov vzoriek z každého materiálu tak, aby sa vzájomne nedotýkali a boli obklopené destilovanou vodou, ktorá bola doplnená až po okraj fľaše. Po uzatvorení vrchnákom boli nádoby vložené do sušiarne.

### **Stanovenie prírastku hmotnosti:**

Vzorky boli v určených časoch hydrolyzy 2, 4 a 6 týždňov vytiahnuté z fľaše a označené analogicky 2t, 4t a 6t. Po vysušení papierovým obrúskom boli zvažované na rovnakých analytických váhach (Tabuľka I-2–4 Príloha P I) a uložené do hliníkových vreciek, aby boli chránené proti zmenám vlhkosti v okolí pred ďalšími analýzami. Z rozdielu hmotnosti vzoriek PBT, PBT-R a PBT-HR pred a po hydrolyze bol následne vypočítaný prírastok hmotnosti a percentuálny prírastok hmotnosti podľa vzorca (1):

$$\Delta m^H = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

$\Delta m^H$  – hmotnostný prírastok pri teste hydrolyzy [%]

$m_0$  – hmotnosť vzorky pred testom hydrolyzou [g]

$m_t$  – hmotnosť vzorky v čase  $t$  testu hydrolyze [g].

### **3.2.2 Diferenčná skenovacia kalorimetria**

V oblasti charakterizácie polymérov reprezentuje diferenčná skenovacia kalorimetria (DSC) najpoužívanjšiu metódu termických analýz [35]. Vzorka je vystavovaná lineárnemu ohrevu či chladeniu, pričom sa plynule mení rýchlosť tepelného toku vo vzorke, ktorý je úmerný okamžitému mernému teplu. Metóda je definovaná ako meranie zmien tepla

absorbovaného alebo uvoľňovaného vzorkou pri určitom teplotnom režime v závislosti na teplote či čase. Identifikácia polymérov prebieha na základe charakteristických teplotných fázových premien, ktoré sú sprevádzané zmenou tepelnej kapacity alebo entalpie. Ide o určenie teploty skleneného prechodu  $T_g$ , teplotu topenia  $T_m$  a teplotu kryštalizácie  $T_c$ . [35]

Kryštalinita polyméru sa s pomocou entalpie vypočíta podľa vzťahov (2) a (3):

$$X = \frac{\Delta H_m}{w\Delta H_m^0} \cdot 100 \% \quad (2)$$

$$X = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{w\Delta H_m^0} \cdot 100 \% \quad (3)$$

kde  $\Delta H_m$  je nameraná kryštalizačná entalpia,  $\Delta H_{cc}$  je nameraná entalpia studenej kryštalizácie,  $\Delta H_m^0$  kryštalizačná entalpia 100 % zložky a  $w$  hmotnostný zlomok polyméru v kompozite so sklenenými vláknami. Obsah sklenených vlákien bol stanovený metódou TGA. Pre PBT je  $\Delta H_m^0$  rovná 142 J/g. [36]

### **Postup a parametre merania:**

Pre každé jedno meranie sa z materiálov odstrihli vzorky s hmotnosťou medzi 9–11 mg (presné hmotnosti vzoriek sú zaznamenané v Tabuľke 1). Následne boli vzorky vložené do špeciálnych hliníkových téglikov, ktoré sa hermeticky uzavreli a vložili do DSC prístroja Star<sup>e</sup> 1 (Mettler Toledo). Meranie prebiehalo v prítomnosti inertnej atmosféry N<sub>2</sub>, v teplotnom profile 25–260–0–260–25 a s rýchlosťou ohrevu a chladenia 10 °C/min.

Tabuľka 1: Navážené hmotnosti vzoriek pre DSC analýzu.

Čas hydrolýzy	Hmotnosť [mg]		
	PBT	PBT-R	PBT-HR
0t	9,11	9,72	9,76
2t	9,09	8,93	9,47
4t	9,64	9,58	9,72
6t	10,11	10,22	9,74

### **3.2.3 Termogravimetrická analýza**

Termogravimetrická analýza (TGA) je univerzálna analytická metóda používaná pre identifikáciu anorganických a organických materiálov. Pri analýze sa meria množstvo a rýchlosť zmeny hmotnosti vzorky ako funkcia teploty alebo času v kontrolovanej atmosfére, najčastejšie inertnej dusíkovej, poprípade v atmosfére vzduchu či kyslíka. Analýza je predovšetkým používaná na stanovenie tepelnej alebo oxidačnej stability materiálov, ako aj ich kompozičné vlastnosti. Metóda dokáže analyzovať materiály, ktoré vykazujú úbytok alebo nárast hmotnosti v dôsledku rozkladu, oxidácie alebo straty

prchavých látok. Teplotné zmeny hmotnosti získané TGA je možné využiť na identifikáciu polymérov, kopolymérov a ich zmesí, k posudzovaniu zloženia kopolymérov a zmesí, termickej stability, oxidačnej stability, odhadu životnosti materiálu, kinetike rozkladu, obsahu aditív v polyméroch, obsahu vlhkosti a prchavých látok. [37]

### **Postup a parametre merania:**

Meranie prebiehalo na prístroji SetSys Evolution (Setaram) od 20 °C do 1000 °C s rýchlosťou ohrevu 10 °C/min v dusíkovej atmosfére. Mimo toho, boli vzorky zmerané aj vo vzduchu do 800 °C kvôli určeniu obsahu sklenených vlákien. Pre každé jedno meranie sa z materiálov odstrihli vzorky s hmotnosťami približne 20 mg (Tabuľka 2). Pre meranie boli použité platinové tégly.

Tabuľka 2: Navážené hmotnosti vzoriek pre TGA.

Čas hydrolýzy	Hmotnosť [mg]		
	PBT	PBT-R	PBT-HR
TGA v dusíku			
0t	19,9	20,4	19,0
2t	21,2	21,7	19,4
4t	19,5	21,1	19,9
6t	19,2	20,4	22,0
TGA vo vzduchu pre stanovenie sklenených vlákien			
0t	22,4	20,7	20,5

### **3.2.4 Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou**

Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou (FTIR) je určená predovšetkým na identifikáciu a štruktúrnu charakterizáciu materiálov. Princíp spočíva v absorpcii infračerveného (IR) žiarenia rôznej vlnovej dĺžky analyzovanou vzorkou a detekciou žiarenia prejdeného cez neho odrazeného vzorkou. IR žiarenie je elektromagnetické žiarenie v rozsahu vlnových dĺžok 0,78–1000  $\mu\text{m}$ , ktoré odpovedá rozsahu vlnočtov 12800–10  $\text{cm}^{-1}$ . Celá oblasť je rozdelená na blízku NIR (13000–4000  $\text{cm}^{-1}$ ), strednú MIR (4000–200  $\text{cm}^{-1}$ ) a ďalekú FIR oblasť (200–10  $\text{cm}^{-1}$ ), pričom pre charakterizáciu polymérov a organických látok je najpoužívanejšou stredná oblasť. [38]

Metóda je založená na absorpcii IR žiarenia pri prechode vzorkou, pričom dochádza k zmenám rotačných a vibračných energetických stavov molekuly v závislosti na zmenách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupom je IR spektrum, ktoré je grafickým

zobrazením funkčnej závislosti energie, zväčša vyjadrená v % priepustnosti – transmitancie ( $T$ ) alebo jednotkách absorpcie ( $A$ ) na vlnočte v  $\text{cm}^{-1}$ . [38]

Aby sa získal klasický spektrálny záznam, prístroje vyžadujú matematickú metódu Fourierovej transformácie. Prístroje pracujú na princípe interferencie žiarenia, ktoré na rozdiel od disperzných prístrojov meria interferogram modulovaného zväzku žiarenia po prechode vzorkou. FTIR spektrometre majú celú radu výhod. Pri meraní dopadá na detektor vždy celý zväzok žiarenia. Takéto usporiadanie umožňuje aj experimenty, pri ktorých dochádza k veľkým energetickým stratám, t.j. meranie silne absorbujúcich vzoriek alebo meranie s nástavcami pre analýzu pevných alebo kvapalných vzoriek v odrazovom móde – reflektančná IR spektroskopia. [38]

### **Postup a parametre merania:**

Meranie prebiehalo metódou ATR s diamantovým kryštálom na prístroji Nicolet 6700 FT-IR od firmy Thermo Scientific. Rozsah merania bol  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ , počet skenov 64 a rozlíšenie  $4\text{ cm}^{-1}$ . Vzorky boli analyzované pred hydrolýzou 0t a v časoch hydrolýzy 2t a 4t.

### **3.2.5 Absorpčná UV-Vis-NIR spektroskopia**

Molekulová absorpčná spektroskopia v ultrafialovej (UV), viditeľnej (Vis) a blízkej IR (NIR) oblasti sa zaoberá meraním a interpretáciou elektrónových spektier molekúl látok, ktoré absorbujú elektromagnetické žiarenie v rozsahu vlnových dĺžok 200 nm až 2500 nm. V závislosti na type vzorky možno merať v režime transmisnom či reflexnom. [38]

Princíp UV-Vis-NIR spektroskopie zahŕňa nasledujúce kroky:

1. Zdroj svetla: Používa sa zdroj svetla, ktorý emituje elektromagnetické žiarenie vo viditeľnom, UV a NIR spektre. V závislosti od meranej oblasti sa môže použiť žiarovka, deutériová lampa (pre UV), halogénová lampa alebo infražiarovka.
2. Monochromátor: Svietidlo zo zdroja svetla prechádza monochromátorom, čo je optický prístroj, ktorý selektívne oddeľuje žiarenie s konkrétnou vlnovou dĺžkou. To umožňuje vytvárať svetelné lúče s presne určenou vlnovou dĺžkou, ktoré budú osvetľovať vzorku.
3. Vzorka: Svetelný lúč s definovanou vlnovou dĺžkou prechádza vzorkou. Vzorka môže byť v kvapalnom, pevnom alebo plynnom stave. Vzorka absorbuje svetlo pri určitých vlnových dĺžkach v závislosti od jej chemického zloženia.

4. Detekcia: Za vzorkou je umístěný detektor, který měří množství světla, které přešlo vzorkou. Detektor může být fotodióda, fotomultiplikační trubice (PMT) nebo jiný typ detektoru vhodný pro danou oblast spektra. Pro oblast NIR se jedná o InGaAs a PbS detektor.
5. Referenční vzorka: Okrem merania vzorky sa meria aj referenčná vzorka, ktorá slúži na kalibráciu a kompenzáciu akýchkoľvek nežiaducich efektov ako napríklad absorpcia v samotnom rozptylovom systéme.
6. Vytvorenie absorpčného spektra: Merané hodnoty intenzity svetla sa používajú na vytvorenie absorpčného spektra vzorky. Absorpčné spektrum je grafické znázornenie absorpcie, transmitancie či reflektancie (podľa typu použitej metódy) voči vlnovej dĺžke.
7. Vyhodnotenie a interpretácia spektra: Absorpčné spektrum poskytuje informácie o absorpčných vlastnostiach vzorky. Charakteristické absorpčné pásy v spektre sa môžu použiť na identifikáciu elektrónových prechodov chemických skupín a analyzovaných zlúčenín. [39]

### **Postup a parametre merania:**

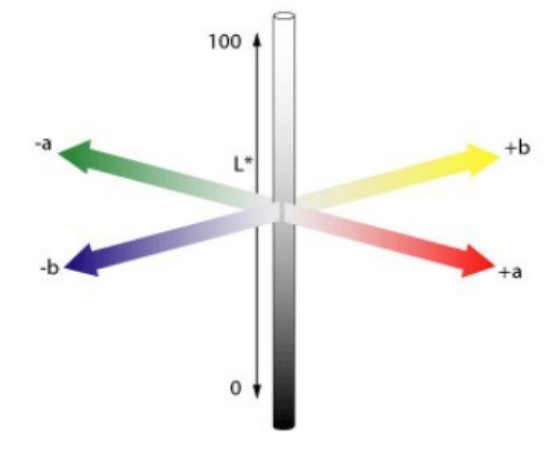
Meranie prebiehalo na prístroji Lambda 1050 (PerkinElmer). Rozsah merania bol 250–2500 nm. Spektra boli namerané v transmisnom móde. Pred zahájením merania vzoriek bolo potrebné urobiť optimalizáciu podmienok nastavení (viď kapitola 4).

Pre tento experiment bola použitá vzorka PBT-R, ktorá bola analyzovaná najprv v časoch hydrolyzy 0t, 2t a 4t, ale vzhľadom na výsledok a rýchly pokles transmitancie medzi časmi 0t a 2t, bol experiment zopakovaný v kratších časových intervaloch hydrolyzy vzorky. Konkrétne po hodinách (h) a dňoch (d) hydrolyzy - 0h, 0,5h, 1h, 2h, 3h, 6h, 1d, 2d, 3d, 4d, 8d, 9d, 10d. Test hydrolyzy prebiehal rovnakým spôsobom ako je popísané vyššie. Rozdiel bol iba vo veľkosti vzorky, ktorá bola narezaná na obdĺžniky cca 15 x 30 mm z doštičiek 80 x 80 x 3 mm.

### **3.2.6 Kolorimetria**

Z fyzikálneho hľadiska je farebnosť schopnosť látky odrážať či prepúšťať určité časti spektra viditeľného svetla ( $\lambda = 380\text{--}750\text{ nm}$ ). Kolorimetria je založená na princípe merania reflektancie či transmitancie elektromagnetického žiarenia vo viditeľnej časti spektra. Pre vzorku je potom vytvorená charakteristická krivka interakcie svetla s látkou. K meraniu farebnosti netransparentných vzoriek sa používajú reflexné metódy. [40]

V sústave CIELAB ( $L^*a^*b^*$ ) je farba vyjadrená tromi osami.  $L^*$  (luminiscencia) definuje svetelnosť,  $a^*$  definuje červenú a zelenú farbu a  $b^*$  definuje žltú a modrú farbu. Presun z ľavej do pravej strany na osi  $a^*$  predstavuje prechod z červenej do zelenej a na osi  $b^*$  zo žltej do modrej. Na osi  $L^*$  na hodnote 0 sa nachádza čierna farba, teda úplná absorpcia. Na tejto osi sa nachádzajú šedé odtiene. [41]



Obrázok 11: Pravouhlé vyjadrenie CIE  $L^*a^*b^*$ . [41]

### **Postup a parametre merania:**

Meranie farebnosti vzoriek bolo prevedené na spektrofotometri HunterLab Ultra Scan VIS. Analýza prebiehala metódou zrkadlového (spekulárneho) odrazu a metódou difúzneho odrazu (reflektancie), kde je meraná difúzne rozptýlená zložka žiarenia bez spekulárnej zložky. Meranie prebiehalo v rozsahu 360–780 nm. Vzorky boli analyzované pred a v časoch hydrolýzy 2t, 4t a 6t.

### **3.2.7 Skúška rázovej húževnatosti**

Mechanické skúšky rázom charakterizujú chovanie materiálu pri pôsobení napätia vo veľmi krátkom čase. Pomalým zväčšovaním napätia pôsobiaceho na teleso dôjde v prípade húževnatých materiálov k značným deformáciám a teleso nie je vôbec prerušené, alebo až pri veľkých deformáciách. So zvyšujúcou sa rýchlosťou zaťaženia sa materiály javia ako krehké, čo má za následok, že k narušeniu polymérnych materiálov dôjde už pri malej deformácii. [42]

Rázová húževnatosť materiálu súvisí s jeho schopnosťou rýchlej absorpcie energie, t.j. schopnosťou deformácie pri určitej rýchlosti. Rázové kyvadlo prenáša pri náraze svoju kinetickú energiu na skúšobné teleso. To sa spočiatku deformuje pružne, následne plasticky do tej miery, až dôjde k jeho narušeniu. Závisí nielen na druhu polyméru, jeho zložení,

teplote, jeho vlhkosti, histórii starnutia, ale tiež aj na skúšobnej metóde, podmienkach skúšky a tvaru i rozmeroch skúšobného telesa. Polyméry s teplotou  $T_g$  vyššou ako je štandardná teplota prostredia, sú pri bežnej teplote krehké a pri rázovej skúške ľahko prasknú krehkým lomom. Jedná sa o amorfné polyméry s lineárnou či rozvetvenou štruktúrou. Naopak polyméry s teplotou  $T_g$  pod 23 °C vykazujú veľkú húževnatosť a tvárnosť lomu. [42]

Húževnatosť materiálu sa stanovuje podľa miery deformačnej práce vynaloženej na prerazenie telesa. Deformačná práca je daná plochou pod krivkou napätie – deformácia. [42]

Rázová húževnatosť sa vypočíta podľa nasledujúcej rovnice (4) [42]:

$$a_{cU} = \frac{W_b}{hb} \times 10^3 \text{ [kJ} \cdot \text{m}^{-2}] \quad (4)$$

$W_b$  – energia potrebná k prerazeniu skúšaného telesa [J]

$h$  – hrúbka skúšaného telesa [mm]

$b$  – šírka skúšaného telesa [mm].

#### **Postup a parametre merania:**

Meranie bolo realizované na zariadení s rázovým kladivom Zwick Roell metódou Charpy podľa normy ČSN EN ISO 179-2. Veľkosť energie kyvadlového kladiva dosahovala hodnotu 5 J a 15 J.

Skúšobné telesá vzoriek v tvare hranolu boli dlhšou stranou vodorovne umiestnené na podperách, podopreté o dva držiaky a prerazené rázovým kyvadlovým kladivom v polovici vzdialenosti medzi podperami. Rozmery každej vzorky (80 x 10 x 4 mm) boli pred úderom kladivom zmerané a zaznamenané do softwaru. Rázová húževnatosť bola testovaná v čase 0t, 2t, 4t a 6t.



## 4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

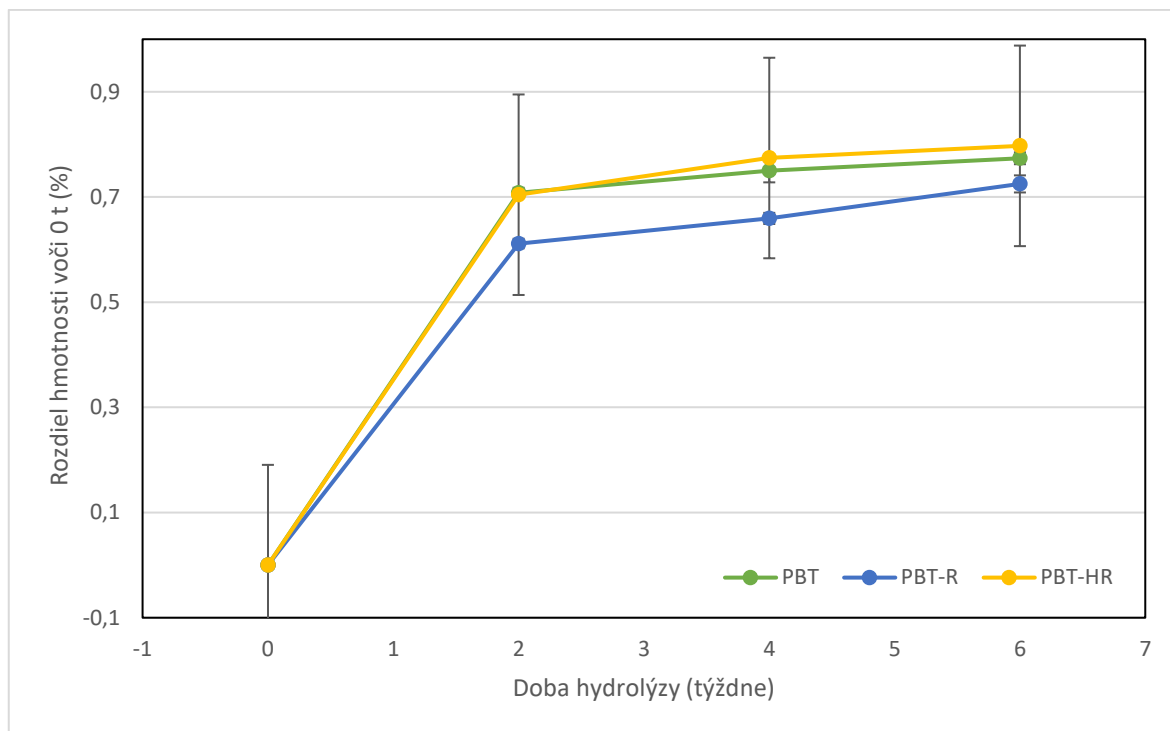
### 4.1 Test hydrolýzy

Nižšie uvedená Tabuľka 3 znázorňuje percentuálne nárasty hmotností vzoriek PBT s rôznymi modifikátormi v čase hydrolýzy. Z hodnôt uvedených v tabuľkách je zrejmé, že PBT absorbuje v priemere 0,74 % vody, PBT-R 0,67 % a v prípade PBT-HR je nárast o 0,76 %.

Tabuľka 3: Stanovenie priemerného hmotnostného nárastu vzoriek v čase hydrolýzy

		PBT		
Čas [týždeň]	$m_0$ [g]	$m_t$ [g]	$\Delta m^H$ [g]	$\Delta m^H$ [%]
0	4,2533	4,2533	0	0
2	4,2533	4,2835	0,0301	0,708
4	4,2501	4,2820	0,0319	0,750
6	4,2527	4,2856	0,0329	0,774
		PBT-R		
Čas [týždeň]	$m_0$ [g]	$m_t$ [g]	$\Delta m^H$ [g]	$\Delta m^H$ [%]
0	5,0419	5,0419	0	0
2	5,0419	5,0727	0,0308	0,611
4	5,0451	5,0784	0,0333	0,659
6	5,0435	5,0801	0,0366	0,725
		PBT-HR		
Čas [týždeň]	$m_0$ [g]	$m_t$ [g]	$\Delta m^H$ [g]	$\Delta m^H$ [%]
0	4,9295	4,9295	0	0
2	4,9295	4,9642	0,0347	0,704
4	4,9317	4,9699	0,0382	0,774
6	4,9294	4,9687	0,0393	0,797

Hmotnostné nárasty jednotlivých vzoriek sú zobrazené aj graficky (Obrázok 12), kde sú porovnávané hmotnosti v čase hydrolýzy 2, 4 a 6 týždňov s hmotnosťou vzorky pred hydrolýzou t.j. v čase 0 týždňov. Ako je možné vidieť, najväčšia zmena hmotnosti sa odohrala medzi počiatkom a dvomi týždňami pobytu vzoriek vo vode, kde vzorky nasiakli vodu a zvýšili svoju hmotnosť o 0,6–0,7 %. Po nasledujúcich týždňoch vo vode sa hmotnosť vzoriek zvýšila len o 0,07–0,09 %. Najnižšie zmeny hmotnosti dosiahla vzorka PBT-R, zatiaľ čo vzorka PBT-HR obsahujúca aditíva pre zvýšenie odolnosti voči hydrolýze absorbovala veľmi podobné množstvo vody ako vzorka PBT bez aditív a sklenených vlákien.



Obrázok 12: Nárast hmotností jednotlivých vzoriek PBT v závislosti na dobe hydrolýzy.

Aby bolo objasnené, ktoré vlastnosti sa najviac menili a ako sa prejavila hydrolýza, boli všetky vzorky ďalej preštudované metódami termickej analýzy, spektroskopicky a mechanickými skúškami.

## 4.2 Termická analýza vzoriek po hydrolýze

### 4.2.1 Termogravimetrická analýza (TGA)

Pomocou tejto metódy sa sledoval celkový úbytok hmotnosti a zmena teploty degradácie v závislosti na rôznych časoch hydrolýzy vzoriek PBT, PBT-R a PBT-HR. Namerané hodnoty vzoriek boli zostavené do grafickej závislosti a navzájom porovnané. Všetky termogravimetrické údaje sú vyjadrované v hmotnostných percentách.

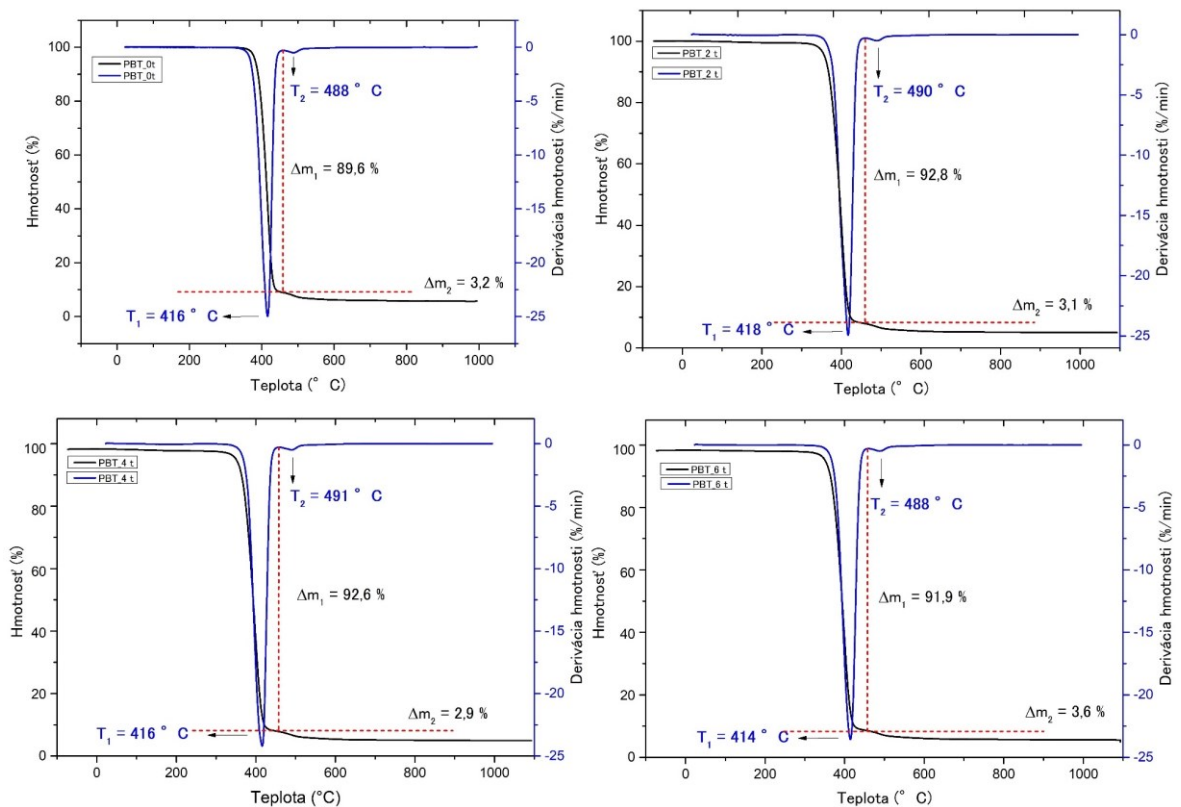
#### Určenie termickej stability vzoriek:

Metóda TGA slúži na posúdenie termickej stability vzoriek. Ako významné hodnoty sú charakterizované:

$T_1$  – teplota degradácie polyméru pri maximálnej rýchlosti zmeny hmotnosti

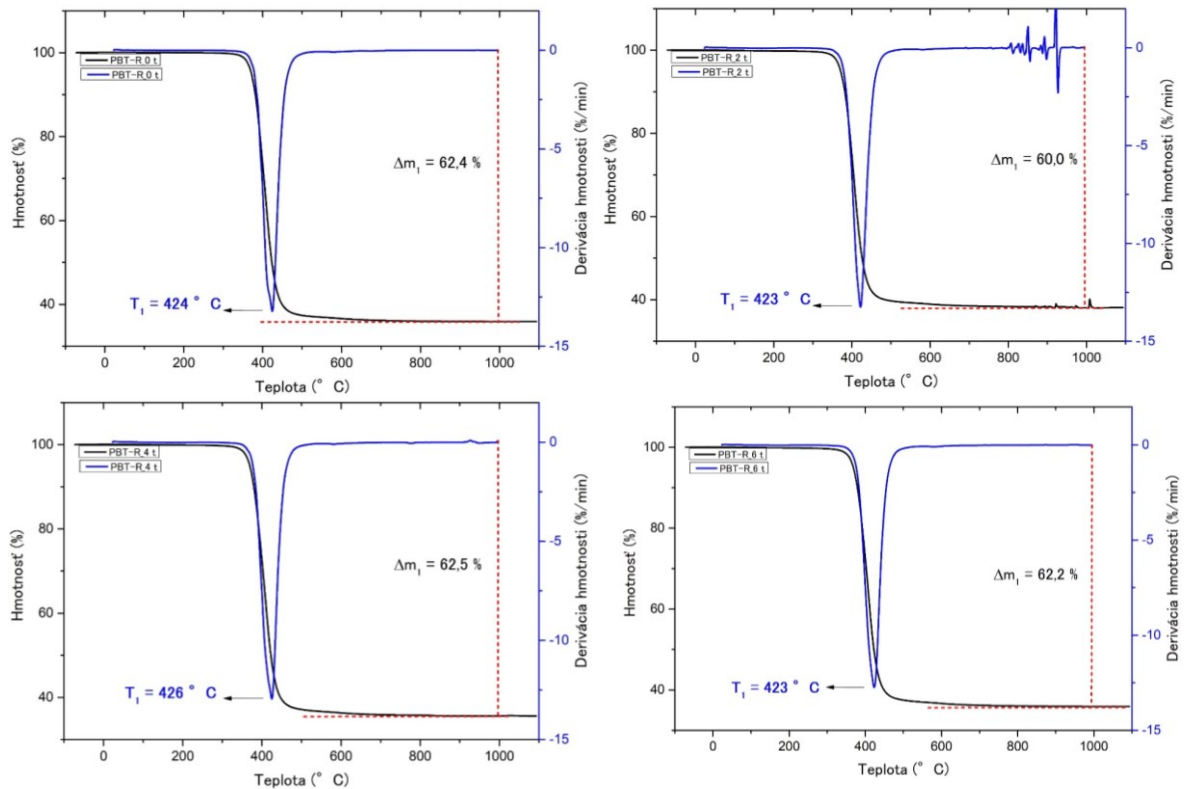
$T_2$  – teplota druhého kroku degradácie

Vzorka PBT degraduje dvojestupňovým mechanizmom (Obrázok 13). Proces degradácie  $\Delta m = 5\%$  začína za daných podmienok približne pri teplote  $382\text{ }^{\circ}\text{C}$  a pri teplote  $415\text{ }^{\circ}\text{C}$ , kedy je najväčšia rýchlosť úbytku hmotnosti, vzorka sa tepelne rozložila a zostávajú z nej už len aditíva. Teplota druhého kroku degradácie je  $490\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pri zvyšovaní teploty sa vzorka splyní a potom postupne degraduje z téglika v prieme  $91,7\%$  hmotnosti v prvom stupni. Hlavné produkty dekompozície sú butadién, kyselina tereftalová, kyselina benzoová, oxid uhličitý a tetrahydrofurán [37]. V druhom stupni dochádza k priemernému úbytku  $3,2\%$  hmotnosti. Celkový úbytok vzorky PBT je  $93\%$ , po vystavení vodnému prostrediu predstavuje  $95\%$  hmotnosti. Úbytky hmotnosti a odpovedajúce teploty sú uvedené v Tabuľke 4.



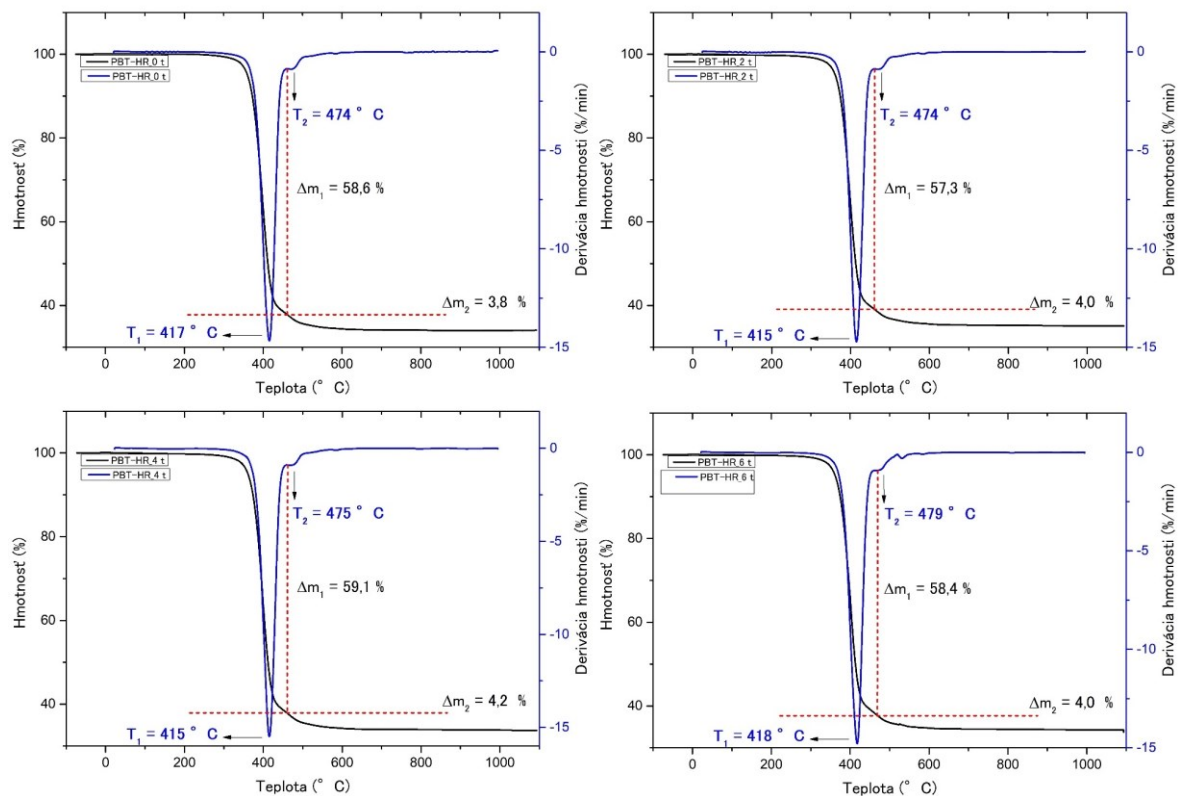
Obrázok 13: TGA krivky vzorky PBT čase hydrolyzy 0, 2, 4, 6 týždňov.

Proces degradácie vzorky PBT-R prebieha jednokrokovým mechanizmom (Obrázok 14). Degradáčny krok v časoch hydrolyzy 0, 2, 4 a 6t dosahuje maximum zmeny pri teplote  $424, 423, 426$  a  $423\text{ }^{\circ}\text{C}$  a odpovedá celkovému úbytku hmotnosti  $62\text{--}65\%$ . Vzorka PBT-R obsahuje sklené vlákna, takže jeho celkový nižší úbytok je spojený s touto skutočnosťou.



Obrázok 14: TGA krivky vzorky PBT-R čase hydrolyzy 0, 2, 4, 6 týždňov.

Proces degradácie vzorky PBT-HR\_0, 2, 4, 6t prebieha opäť dvojestupňovým mechanizmom (Obrázok 15). Degradácia  $\Delta m = 5\%$  začína približne pri teplote  $384^\circ\text{C}$ , najväčšia rýchlosť úbytku hmotnosti je pri teplote  $425^\circ\text{C}$ , kedy zo vzorky ostávajú aditíva a drobné nečistoty. Teplota druhého kroku degradácie je  $475^\circ\text{C}$ . Pri stúpajúcej teplote sa vzorka splyní a potom postupne degraduje z téglíka v priemere o  $58,4\%$  hmotnosti v prvom stupni. V druhom stupni dochádza k priemernému úbytku hmotnosti o  $4\%$ . Celkový úbytok hmotnosti vzorky PBT-HR pred a po vystavení vodnému prostrediu predstavuje  $61\text{--}63\%$ . Úbytky hmotnosti a odpovedajúce teploty sú uvedené v Tabuľke 4.



Obrázok 15: TGA krivky vzorky PBT-HR čase hydrolyzy 0, 2, 4, 6 týždňov.

Druhý dekompozičný krok pozorovaný u PBT a PBT-HR je väčšinou spojený s degradáciou zlúčenín fosfinátových typov [43], ktoré sa používajú ako retardéry horenia. Pretože všetky študované vzorky sú radené do kategórie HB (horizontal burning), obsahujú pravdepodobne malé množstvo aditív pre obmedzenie horľavosti. Je teda možné, že PBT-R, ktorý sa rozkladal jedným krokom, tento typ retardéru neobsahuje vôbec.

Tabuľka 4: Zhrnutie TGA analýzy PBT vzoriek

Vzorka	$T_1$ [°C]	$\Delta m_1$ [%]	$T_2$ [°C]	$\Delta m_2$ [%]	$\Delta m_T$ [%]
PBT_0 t	416	89,6	488	3,2	92,8
PBT_2 t	418	92,8	490	3,1	95,9
PBT_4 t	416	92,6	491	2,9	95,5
PBT_6 t	414	91,9	488	3,6	95,5
PBT-R_0 t	424	62,4	-	-	62,4
PBT-R_2 t	423	60,0	-	-	60,0
PBT-R_4 t	426	62,5	-	-	62,5
PBT-R_6 t	413	62,2	-	-	62,2
PBT-HR_0 t	417	58,6	474	3,8	62,4
PBT-HR_2 t	415	57,3	474	4,0	61,3
PBT-HR_4 t	415	59,1	475	4,2	63,3
PBT-HR_6 t	418	58,4	479	4,0	62,4

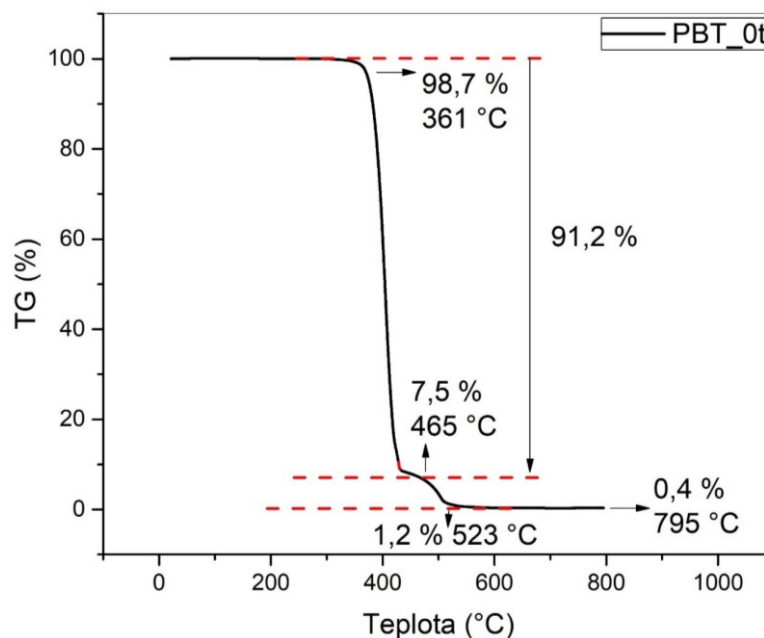
$\Delta m_1$  – úbytok hmotnosti;  $\Delta m_2$  – úbytok hmotnosti;  $\Delta m_T$  – celkový úbytok hmotnosti;  
 $\Delta m_T = \Delta m_1 + \Delta m_2$

Určenie obsahu sklenených vlákien vo vzorkách:

Jednou z hlavných aplikácií TGA je stanovenie obsahu aditív v polymérnych kompozitoch. Obsah aditív má významný vplyv na vlastnosti polyméru a jeho následnú aplikáciu. [37]

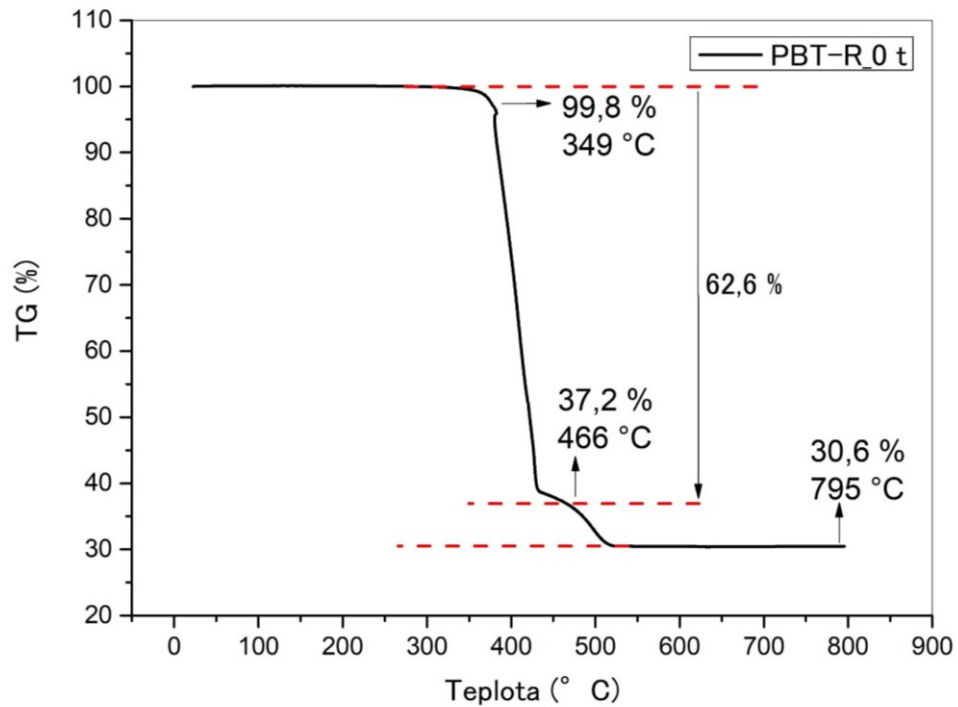
V kompozitných materiáloch so sklenenými vláknami je možné celkový úbytok hmotnosti pre meranie vo vzduchu stotožniť s úbytkom polymérnej matrice. Pričom vo zvyšku v tégliku ostávajú len sklenené vlákna. Tie nevykazujú stratu hmotnosti v danom rozmedzí teplôt, takže je možné priame určenie ich hmotnostného podielu v kompozitných materiáloch.

Obrázok 16 znázorňuje priebeh degradácie vzorky PBT. Proces prebieha dvomi degradačnými krokmi, pričom prvý hlavný degradačný krok, kedy nastal 5% úbytok hmotnosti je medzi 361 a 465 °C s úbytkom hmotnosti 91,2 % a zodpovedá degradácii PBT. Nasleduje druhý menší rozklad, ktorý končí pri teplote 523 °C s úbytkom hmotnosti 1,2 % a pripisuje sa oxidácii vzniknutého zuhoľnatenia v hlavnom kroku rozkladu [37]. Podľa informácií od výrobcu, by táto vzorka PBT nemala obsahovať žiadne plnivá, čo táto analýza potvrdzuje. Úbytky hmotnosti a odpovedajúce teploty sú uvedené v Tabuľke 5.



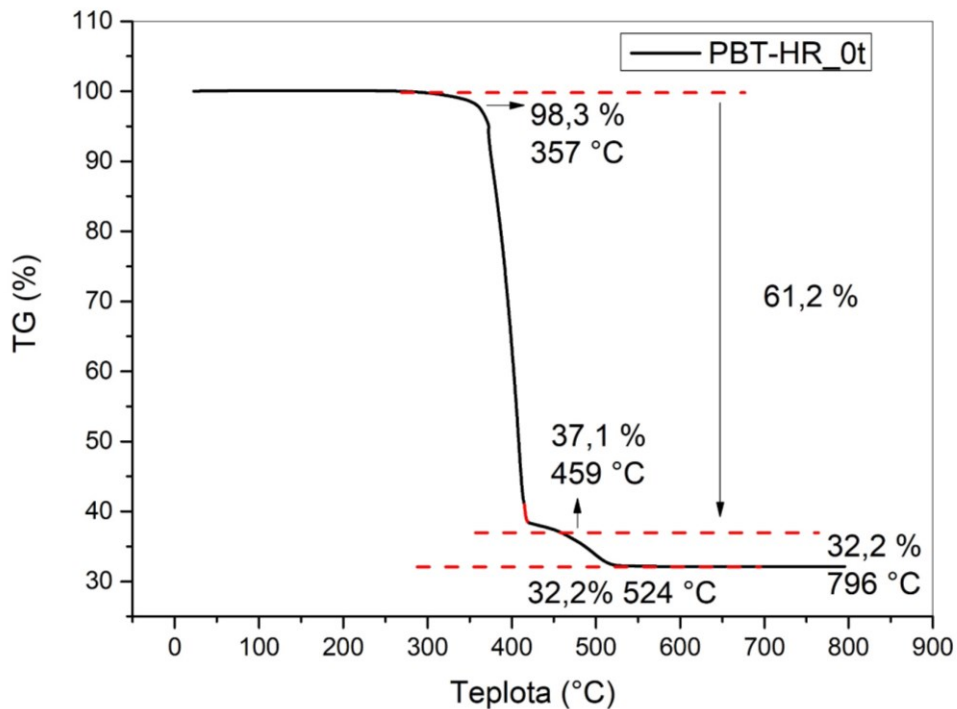
Obrázok 16: Priebeh degradácie vzorky PBT\_0t.

Obrázok 17 znázorňuje priebeh degradácie vzorky PBT-R. Vzorka degraduje pri 349 až 466 °C s odpovedajúcim úbytkom hmotnosti 62,6 %. Materiál, ktorý ostal v tégliku je plnivo, čiže sklené vlákna. Vzorka PBT-R by mala podľa údajov od výrobcu obsahovať 30 % sklenených vlákien, čo potvrdzuje aj táto analýza. Vo vzorke sa stanovilo 30,6 % sklenených vlákien.



Obrázok 17: Priebeh degradácie vzorky PBT-R\_0t.

Obrázok 18 znázorňuje priebeh degradácie vzorky PBT-HR\_0t. Vzorka degraduje pri 357 až 459 °C s príslušným úbytkom hmotnosti 61,2 %. Materiál, ktorý ostal v tégliku je plnivo, čiže sklené vlákna. Vzorka PBT-HR by mala podľa údajov od výrobcu obsahovať 30 % sklenených vlákien, čo potvrdzuje aj táto analýza. Vo vzorke sa stanovilo 30,6 % sklenených vlákien.



Obrázok 18: Priebeh degradácie vzorky PBT-HR\_0t.

Zistené hodnoty úbytku hmotnosti a obsah sklenených vlákien sú uvedené v Tabuľke 5.

Tabuľka 5: TGA výsledky stanovenia obsahu sklenených vlákien

Vzorka	T <sub>1</sub> [°C]	Δm <sub>1</sub> [%]	T <sub>2</sub> [°C]	Δm <sub>plnivo</sub> [%]
PBT_0 t	361	91,2	795	0,4
PBT-R_0 t	349	62,6	795	30,6
PBT-HR_0 t	357	61,2	796	32,2



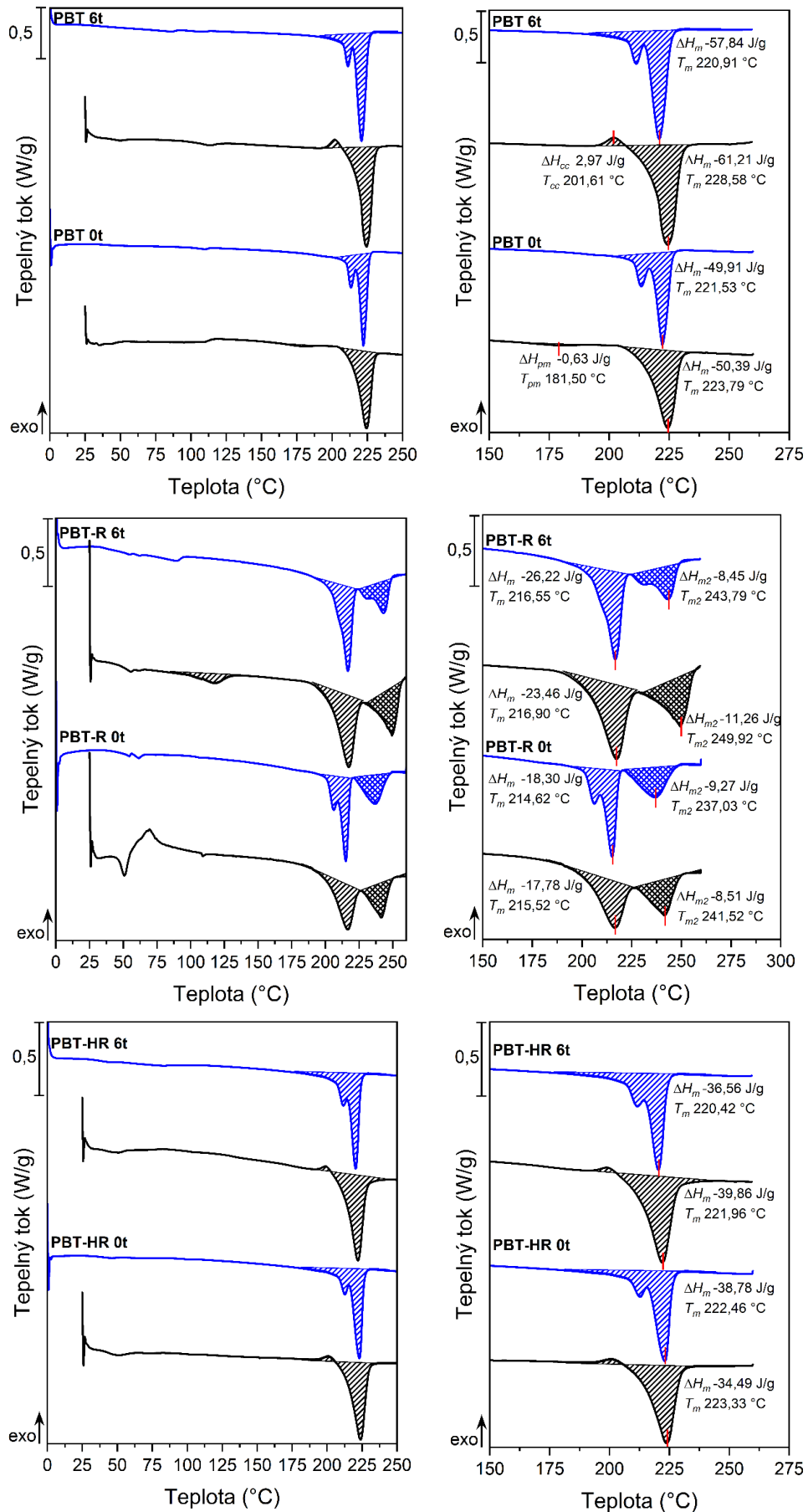
#### 4.2.2 Diferenčná skenovacia kalorimetria

Všetky tri typy vzoriek boli analyzované pomocou DSC, aby bolo zistené ako sa vystavenie vzoriek pôsobeniu vody pri teplote 85 °C prejavilo v ich prechodových teplotách a obsahu kryštalickej fázy. Vzhľadom k tomu, že hydrolyza môže spôsobiť aj rozpad polymérnych reťazcov je DSC metóda veľmi rýchly nástroj, ako tieto zmeny ohodnotiť.

Z výsledkov meraní DSC boli vyhodnotené krivky s charakteristickými teplotami topenia ( $T_m$ ) a kryštalizácie ( $T_c$ ) a ich príslušných entalpií  $\Delta H$ . Z týchto kriviek boli potom vypočítané údaje o kryštalinite danej vzorky.

Semikryštalický PBT podlieha zmenám pri zahrievaní v širokom rozsahu teplôt. Tieto zmeny sú dostatočne rýchle na to, aby sa prejavili v prvom cykle ohrevu, ktorý odhalí informácie o počiatkovej fázovej štruktúre vzorky. Ďalej je nutné uvážiť, že akákoľvek interakcia s molekulami vody a ich zachytení medzi makromolekulami PBT sa prejaví predovšetkým v prvom ohreve vzorky. Druhý ohrev potom poskytne informáciu o zmene oproti pôvodnému stavu ( $0t$ ) pred hydrolyzou, napr. zníženie/zvýšenie obsahu kryštalickej fázy, či zmena v prechodových teplotách. PBT polymér prechádza počas ohrevu radou zmien, ktoré sa na DSC krivkách ťažko jednoznačne identifikujú. Ako bolo popísané v literatúre, zistenie počiatku zmeny a presná identifikácia endotermických a exotermických dejov môže byť náročné. Všetky procesy prebiehajúce pod  $T_m$  by mali byť zahrnuté do výpočtov zameraných na určenie skutočnej hodnoty kryštalinity vzorky. [44]

U skúmaných vzoriek bola pre vyhodnotenie vplyvu hydrolyzy zvolená oblasť topenia (vrátane studenej kryštalizácie, kde to bolo relevantné) a kryštalizácie. K presnému vyhodnoteniu skleneného prechodu či endotermických dejov pod  $T_m$  by bolo nutné previesť rozsiahlejšiu štúdiu zaoberajúcou sa vplyvom rôznych aditív PBT na tieto teplotné oblasti. Na Obrázku 19 sú pre ukážku uvedené DSC krivky merané vždy pred testom a po 6 týždňoch testu hydrolyzy s vyznačenými vrcholmi (píkmi) topenia a studenej kryštalizácie, z ktorých bol prevedený výpočet kryštalickej fázy a píkmi odpovedajúcimi topeniu pod  $T_m$  polyméru a ktoré boli jasne rozoznateľné u niekoľkých vzoriek. Vyšrafované oblasti sú uvedené schematicky. DSC krivky, z ktorých boli vyhodnotené jednotlivé píky pre vzorky PBT, PBT-R a PBT-HR sa nachádzajú v Prílohe II práce (Obrázok II-1–12 Príloha P II). Najzásadnejší rozdiel, pík topenia rozdelený na dva, môže byť pozorovaný u vzorky PBT-R, t.j. vzorky, ktorá je špeciálne pripravená ako transparentná pre laser.



Obrázok 19: Porovnanie DSC kriviek vzorky PBT, PBT-R a PBT-HR 0t a 6t.

V nasledujúcej Tabuľke 6 sú uvedené charakteristiky píkov testovaných vzoriek pre prvý a druhý ohrev. Vo všetkých vzorkách je jasne pozorovateľný nárast teploty topenia  $T_m$  s časom hydrolýzy, pričom  $T_m$  pre vzorky PBT\_0t je 224 °C, pre PBT-HR\_0t je hodnota podobná, t.j. 223 °C a vzorka PBT-R má hodnotu nižšiu, t.j. 216 °C, ale táto vzorka vykazuje významný druhý pík topenia, t.j. 242 °C. Z toho vyplýva, že vzorka PBT-R je zložená z dvoch typov kryštalických štruktúr, z nich sa jedna topí pri  $T_m$  216 °C a druhá pri  $T_m$  242 °C. To pravdepodobne súvisí s plnivami alebo so spôsobom výroby vzorky, aby bol priehľadný pre laser.

Zvýšiť transparentnosť PBT pre laser je možné pridaním plnív, ktoré majú vysokú priehľadnosť pre konkrétnu laserovú vlnovú dĺžku. Tieto plnivá by mali mať minimálny vplyv na laserové žiarenie, umožňujúce jeho prechod s minimálnymi stratami alebo deformáciami. Ako plnivá sa napríklad používajú: špeciálne farbivá, ktoré absorbujú laserové žiarenie a premenia ho na tepelnú energiu; optické zosilňovače (oxid kremičitý SiO<sub>2</sub>, oxid zirkónia ZrO<sub>2</sub>); nanočastice polymérov (polykarbonát, polyetyléntereftalát, styrén-akrylonitril). [45]

S časom hydrolýzy sa  $T_m$  posúva cca o 1–2 °C k vyššej hodnote, jedine pri vzorke PBT-R je významnejší posun  $T_{m2}$  o 8 °C na teplotu 250 °C. Vzhľadom k tomu, že je zmena v  $T_m$  teplotách pomerne malá, tak sa dá usúdiť, že vplyv hydrolýzy nie je veľký, avšak dochádza pravdepodobne k degradácii reťazcov, alebo kratších častí, prípadne koncových častí reťazcov, alebo nie dobre usporiadaných častí, ktoré sú pobytom vo vode narušované a v polyméri ostávajú iba dlhšie reťazce, ktorých  $T_m$  je mierne vyššia.

Výpočet obsahu kryštalickej fázy zahŕňa aj píky topenia pred hlavnou  $T_m$  (v prípade PBT\_0t–6t a PBT-R\_2t–6t) a zohľadnené boli aj píky studenej kryštalizácie v prípade PBT\_6t a PBT-HR\_0t–6t. Z vypočítaných hodnôt vyplýva, že vzorky obsahujúce sklené vlákna majú nižší obsah kryštalickej fázy, čo koreluje s prítomnosťou plniva. PBT-R má obsah kryštalickej fázy rovný 13 %, PBT-HR 18 %. Kryštalická fáza navyše s časom hydrolýzy mierne narastá. Vzorka PBT má obsah kryštalickej fázy 36% a behom hydrolýzy sa zvýšil na 42 %. Jedno meranie PBT\_4t poskytlo výsledok entalpie zodpovedajúcej až 75 % kryštalickej fáze. Táto hodnota sa značne líši od ostatných a bolo by vhodné ju overiť. Z časových dôvodov to v rámci tejto práce nebolo možné.

Z druhého ohrevu vzoriek vyplýva, že sa hodnoty  $T_m$  stabilizovali pre vzorky PBT a PBT-HR na 221 °C resp. 222 °C, čo zodpovedá vymazaniu predošlej teplotnej histórie vzoriek. V prípade PBT-R sa zachováva rozdelenie na dva píky topenia 215 °C a 237 °C,

ktorých teplota mierne vzrástla s časom pobytu vzorky vo vode. Obsah kryštalickej fázy ostal zachovaný. Vplyvom hydrolyzy došlo len k miernemu poklesu v niektorých prípadoch o max. 5–10 %. Vo vzorke PBT\_4t bola vypočítaná hodnota 29 %, čo odpovedá ostatným meraniam a hodnota 75 % z ohrevu 1 je pravdepodobne chybná.

V prípade vzorky PBT\_0, 2, 4 a 6t sa objavil malý endotermický pík s maximom v rozsahu 110–200 °C, preto sa tieto deje vyhodnotili ako predbežné topenia ( $T_{pm}$ ). Tieto píky sa vyskytujú iba pri prvom ohreve, tak je možné predpokladať, že sú spojené s procesom prípravy vzorky a ich teplotnou históriou. Vzorka PBT\_6t (po 6 týždňoch pobytu v horúcej vode) vykazovala exotermický pík s maximom 202 °C reprezentujúci studenú rekryštalizáciu a endotermický pík posunutý oproti vzorkám PBT\_0t–4t (176–197 °C) o cca 70 °C na nižšiu teplotu s maximom 112 °C, ako dôsledok topenia pred hlavným píkom topenia. Pri analýze vzorky PBT-R\_0t sa vyskytol exotermický pík s maximom 70 °C pravdepodobne ako dôsledok rekryštalizácie alebo relaxácie nad teplotou skleného prechodu, avšak pre presné vyhodnotenie oblasti skleného prechodu a týchto javov by bolo nutné previesť rozsiahlejšiu DSC štúdiu.

V prípade vzoriek PBT-R\_2, 4, 6t sa v prvom ohreve objavili podobné endotermické vrcholy s maximom okolo 120 °C ako dôsledok pravdepodobne topenia nízkomolekulárnych frakcií polyméru.

Vo všeobecnosti možno povedať, že správna interpretácia výsledkov, najmä v oblasti  $T_g$  a pred  $T_m$ , nie je vždy jednoznačná aj napriek použitiu literárnych údajov.

Tabuľka 6: Súhrn teplôt topenia, entalpií topenia a vypočítanej kryštalinity vzoriek

Vzorka	1. ohrev								
	$T_{m1}$ [°C]	$\Delta H_{m1}$ [J/g]	$T_{m2}$ [°C]	$\Delta H_{m2}$ [J/g]	$T_{pm}$ [J/g]	$\Delta H_{pm}$ [J/g]	$T_{cc}$ [°C]	$\Delta H_{cc}$ [J/g]	$X_I$ [%]
PBT_0t	224	-50,4	-	-	182	-0,63	-	-	35,9
PBT_2t	225	-55,3	-	-	197	-1,10	-	-	39,7
PBT_4t	224	-103,6	-	-	176	-2,75	-	-	74,9
PBT_6t	225	-61,2	-	-	112	-2,23	202	2,97	42,6
PBT-R_0t	216	-17,8	242	-8,51	-	-	-	-	13,0
PBT-R_2t	218	-18,4	251	-8,10	120	-1,76	-	-	13,9
PBT-R_4t	218	-20,9	249	-15,02	119	-2,83	-	-	19,1
PBT-R_6t	217	-23,5	250	-11,26	117	-3,01	-	-	18,6
PBT-HR_0t	223	-34,5*	-	-	-	-	223	-*	17,0
PBT-HR_2t	222	-37,5*	-	-	-	-	222	-*	18,5
PBT-HR_4t	222	-35,1*	-	-	-	-	222	-*	17,3
PBT-HR_6t	222	-39,9*	-	-	-	-	222	-*	19,7
Vzorka	2. ohrev								
	$T_{m1}$ [°C]	$\Delta H_{m1}$ [J/g]	$T_{m2}$ [°C]	$\Delta H_{m2}$ [J/g]	$T_{pm}$ [J/g]	$\Delta H_{pm}$ [J/g]	$T_{cc}$ [°C]	$\Delta H_{cc}$ [J/g]	$X_I$ [%]
PBT_0t	222	-49,9	-	-	-	-	-	-	35,1
PBT_2t	221	-46,6	-	-	-	-	-	-	32,8
PBT_4t	221	-41,4	-	-	-	-	-	-	29,2
PBT_6t	221	-57,8	-	-	-	-	-	-	40,7
PBT-R_0t	215	-18,3	237	-9,27	-	-	-	-	13,6
PBT-R_2t	217	-30,8	246	-12,7	-	-	-	-	21,4
PBT-R_4t	217	-24,8	245	-8,64	-	-	-	-	16,5
PBT-R_6t	217	-26,2	244	-8,45	-	-	-	-	17,1
PBT-HR_0t	222	-38,8	-	-	-	-	-	-	19,1
PBT-HR_2t	221	-33,9	-	-	-	-	-	-	16,7
PBT-HR_4t	222	-37,9	-	-	-	-	-	-	18,7
PBT-HR_6t	220	-36,6	-	-	-	-	-	-	18,0

\*Hodnota  $\Delta H_{cc}$  nebola vyhodnotená zvlášť, ale vrátane  $\Delta H_m$ . Výpočet obsahu kryštalickej fázy teda zahŕňa  $\Delta H_{cc}$ .

V Tabuľke 7 je viditeľné, že teploty kryštalizácie  $T_c$  sa zvyšujú so zvyšujúcim sa časom pobytu vzoriek v horúcej vode. To je v súlade s faktom, že hydrolýza spôsobuje posun teploty  $T_c$  k vyšším hodnotám. [46]

Tabuľka 7: Súhrn teplôt kryštalizácie a entalpií kryštalizácie vzoriek

Vzorka	1. chladenie		2. chladenie	
	T <sub>c1</sub> [°C]	ΔH <sub>c1</sub> [J/g]	T <sub>c2</sub> [°C]	ΔH <sub>c2</sub> [J/g]
PBT_0 t	191	53,2	192	53,3
PBT_2 t	192	60,2	194	59,9
PBT_4 t	195	48,2	195	49,8
PBT_6 t	194	61,5	195	62,2
PBT-R_0 t	180	32,0	181	32,8
PBT-R_2 t	196	36,2	196	37,3
PBT-R_4 t	193	38,5	191	37,5
PBT-R_6 t	193	38,4	191	38,5
PBT-HR_0 t	191	35,5	191	35,6
PBT-HR_2 t	191	35,9	192	35,1
PBT-HR_4 t	194	38,3	195	37,3
PBT-HR_6 t	192	35,8	193	36,7

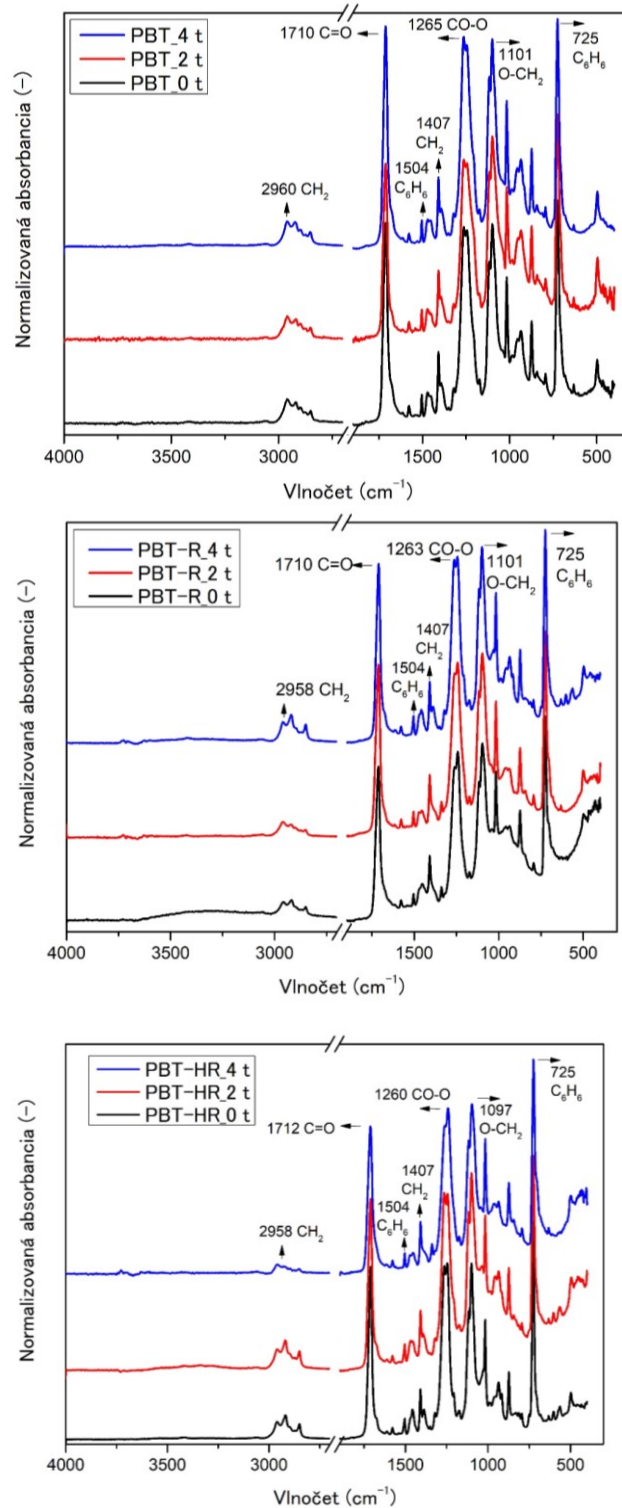
### 4.3 Spektroskopická analýza vzoriek po hydrolýze

#### 4.3.1 FTIR

Typické charakteristické spektrálne pásy pre PBT sú 2956 cm<sup>-1</sup> a 2873 cm<sup>-1</sup> pre valenčné vibrácie skupiny CH<sub>2</sub>; 723 cm<sup>-1</sup> a 1600 cm<sup>-1</sup> a 1500 cm<sup>-1</sup> charakterizuje benzénové jadrá; 1404 cm<sup>-1</sup> deformačné vibrácie CH<sub>2</sub>; významným maximom je 1103 cm<sup>-1</sup> pre valenčnú vibráciu O-CH<sub>2</sub>; 1260–1270 cm<sup>-1</sup> vyznačuje výskyt esterovej CO-O väzby v reťazci a 1720 cm<sup>-1</sup> je charakteristická hodnota pre valenčnú vibráciu C=O. [47]

V závislosti na zmenách absorbancií a vlnočtov daných funkčných skupín, či už ich pokles alebo nárast, je možné posúdiť vzniknuté zmeny v chemickej štruktúre vzorky, ku ktorým dochádza počas hydrolýzy. Na zistenie zmien absorbancií vzoriek PBT s modifikátormi boli použité vzorky označené ako 0t, 2t a 4t.

Na Obrázku 20 sú spektrá vzoriek PBT, PBT-R a PBT-HR\_0, 2, 4t. Sú znázornené jednotlivé funkčné skupiny, ktorým zodpovedá daný vrchol o danej hodnote vlnočtu. Zo spektier je zrejmé, že spektra vzorky pred a po hydrolýze sa výrazne neodlišujú. Nie sú pozorované žiadne pásy naznačujúce prítomnosť O-H skupín alebo prítomnosť vody vo vzorkách na vlnočte nad 3600–3200 cm<sup>-1</sup>. Z pohľadu FTIR spektroskopie nemal test hydrolýzy na štruktúru vzoriek vplyv.



Obrázok 20: FTIR spektra PBT, PBT-R a PBT-HR pri teste hydrolyzy\_0, 2, 4t.

#### 4.3.2 UV-Vis-NIR

Napriek tomu, že vzorky boli čiernej farby, jeden z nich – PBT-R – bol vhodný a veľmi zaujímavý pre túto charakterizáciu, pretože bol, podľa svojho označenia LT,

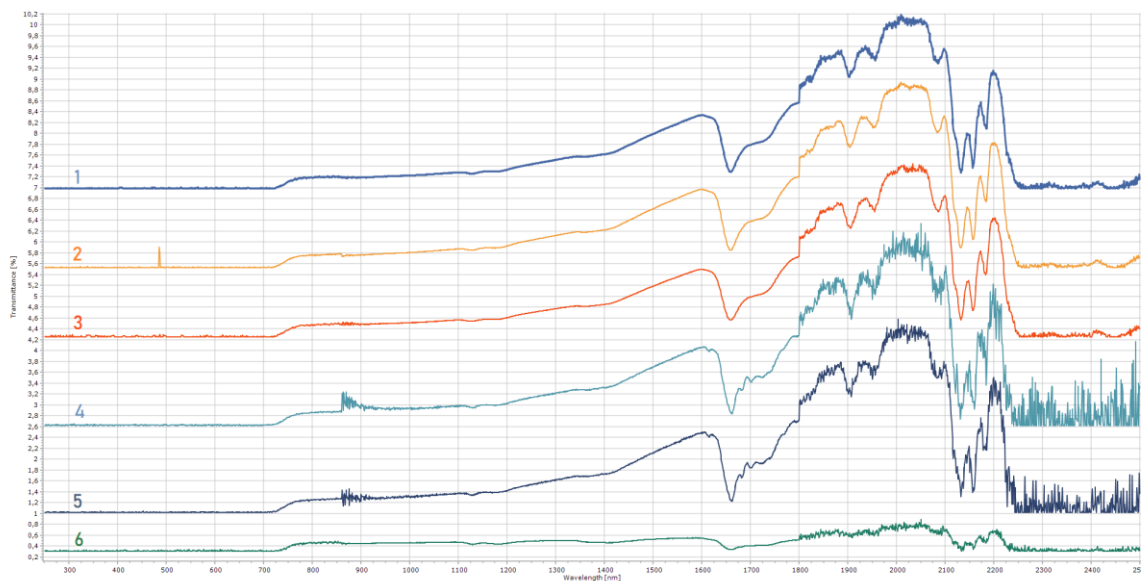
transparentný pre laser, pravdepodobne v oblasti vlnových dĺžok okolo 1000 nm. Pomocou UV-Vis-NIR spektroskopie bola identifikovaná oblasť priepustnosti vzorky a vyhodnotený vplyv hydrolyzy na túto vlastnosť.

Vzhľadom k tomu, že meranie prebieha v rozsahu UV až NIR využíva spektrometer niekoľko zdrojov žiarenia a typov detektorov (fotonásobič pre UV-Vis, InGaAs pre 860–1800 nm a PbS pre 1800–2500 nm). Typickým problémom pri meraní v NIR oblasti je vyšší spektrálny šum a skokové výkyvy v intenzite spektra na vlnových dĺžkach zodpovedajúcich zmene detektoru [48]. Z tohto dôvodu je výhodne vopred optimalizovať nastavenie parametrov merania, ktoré ovplyvňujú šum a kvalitu spektra v celej meranej oblasti.

#### Optimalizácia podmienok:

Počas optimalizácie, ktorá bola vykonaná na vzorke PBT-R 0t, boli vyskúšané rôzne nastavenia veľkosti štrbín (S) v nanometroch a zosilnení signálu (G). Spektrometer umožňuje nastavenie štrbín, ktorými prechádza lúč na konštantné hodnoty, či na hodnoty v režimu *servo* (s), kde sa veľkosť automaticky upravuje behom merania. Záznamy spektier sú znázornené na Obrázku 21. Nastavené parametre sú uvedené v názve vzoriek nasledovne: štrbina\_UV\_Vis\_NIR\_Zosilnenie\_UV\_Vis\_NIR. Prvá testovaná optimalizácia bola pri nastavení parametrov s hodnotami S\_2\_2s\_2s\_G\_A\_3\_2 – označená ako spektrum číslo 6. Druhá optimalizácia bola s parametrami S\_2\_2\_2\_G\_A\_5\_2 – označená ako spektrum číslo 5. Ďalšia optimalizácia bola s parametrami S\_2\_2\_2\_G\_A\_5\_1 – označená ako spektrum číslo 4. Nasledovala zmena parametrov na hodnoty S\_2\_2s\_2s\_G\_A\_1\_1 – označené ako číslo 3. Potom zmena nastavení na S\_2\_2s\_2s\_G\_A\_2\_1 – číslo 2 a posledná optimalizácia s parametrami S\_2\_2s\_2s\_G\_A\_2\_2 – označená číslom 1. Toto nastavenie sa javilo ako najoptimálnejšie a preto sme s týmto nastavením pokračovali pri meraní vzorky PBT-R. Zo spektier je zrejmé, že v prípade merania 4–6 bol v oblasti NIR významný šum a navyše celková intenzita spektier bola nízka s maximom transmitancie 3 %. U merania 3 bol nižší šum, ale intenzita stále nízka. Spektrum 2 je podobné spektru 1, ale jeho maximálna intenzita bola nižšia.

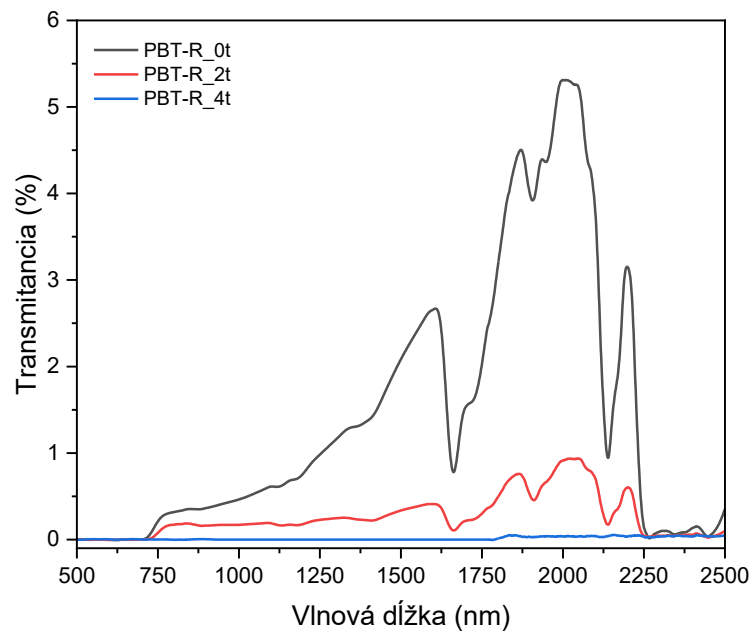




Obrázok 21: UV-Vis-NIR spektra pre optimalizáciu nastavení.

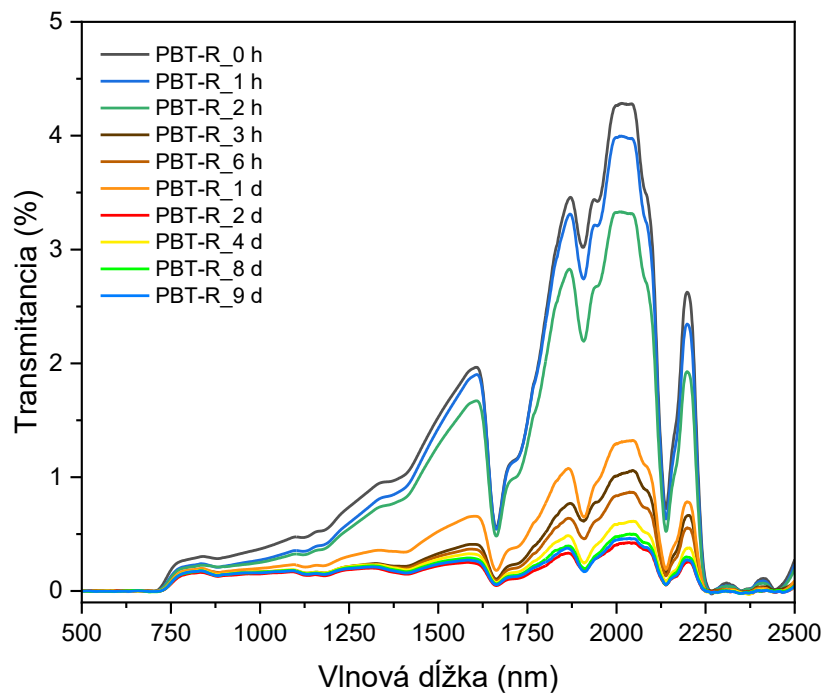
Na Obrázku 22 je zobrazený vývoj spektrálneho záznamu vzorky PBT-R v čase hydrolýzy 0, 2, 4t. Aj napriek optimalizácii je oblasť NIR vždy zaťažená väčším šumom. Preto boli spektra softwarovo vyhladené pre jasnejšiu prezentáciu. Ako už bolo naznačené Obrázkom 21, vzorka PBT-R čiastočne prepúšťa žiarenie v širokej oblasti 750–2250 nm, s maximom transmittancie na vlnovej dĺžke 2000 nm. Spektrum sa podarilo namerať aj s ohľadom na to, že hrúbka vzorky bola 3 mm, čo je pomerne veľká hrúbka. Pre lepšiu interpretáciu vplyvu hydrolýzy na optické vlastnosti by bolo vhodnejšie pracovať so vzorkou s menšou hrúbkou. Aj tak je ale zrejmé, že k poklesu transmittancie s časom hydrolýzy dochádza a „laser transparent“ vlastnosti vzorky sa degradujú.

Vzhľadom k tomu, že k poklesu došlo medzi týždňom 0 a 2, tak boli namerané ešte kratšie časové intervaly hydrolýzy.



Obrázok 22: UV-Vis-NIR spektra vzorky PBT-R v čase hydrolyzy 0, 2, 4t.

Na Obrázku 23 sú znázornené a porovnané spektra vzorky PBT-R kratších časových intervaloch hydrolyzy. Vývoj spektrálneho záznamu ukazuje, že zásadný pokles transmitancie nastal medzi časmi 2h a 3h a potom medzi 2d a 4d. V prípade väčších časových intervaloch sa hodnoty  $T$  už blížia k nule.



Obrázok 23: UV-Vis-NIR spektra vzorky PBT-R v kratších časoch hydrolyzy.

### 4.3.3 Kolorimetria

Dôležitým faktorom je skutočnosť, že všetky analyzované vzorky boli čiernej farby. Aj napriek tomu boli otestované, či nedochádza k degradácii povrchu materiálu a jeho šednutie, či matnenie. Vzorka PBT bola z jednej strany lesklá a z druhej matná.

V Tabuľke 8 sa nachádzajú farebné súradnice namerané reflexnou metódou, pri ktorej sa meria totálna reflektancia vrátane spekulárnej zložky, vzoriek PBT\_0t a pre porovnanie aj vzorka PBT\_4t. Použitý bol zelený štandard. Farebnosť vzoriek bola meraná z oboch strán vzorky a číslo 1 je označenie pre lesklú stranu a číslo 2 pre matnú stranu vzorky. Z nameraných hodnôt  $L^*$  pre vzorky v oboch porovnávaných časoch hydrolyzy je zjavné, že vzorky boli tmavej farby, súradnica  $a^*$  má záporné hodnoty, čo znamená, že farba vzorky je posunutá do zelenej oblasti a súradnica  $b^*$  má taktiež záporné hodnoty, z čoho vyplýva posun farby do modrej oblasti. Pri porovnaní s farebným priestorom (Obrázok 11) je jasné, že vzorka je čierna a neboli namerané zásadné rozdiely v reflektancii. Z tohto dôvodu bola otestovaná ešte druhá metóda merania difúznej reflektancie bez spekulárnej zložky.

Tabuľka 8: Výsledky merania reflektancie vzorky PBT 0t a 4t.

Vzorka	PBT_0t		
	$L^*$	$a^*$	$b^*$
PBT_1	28,71	-0,3	-1,24
PBT_2	28,67	-0,31	-1,06
PBT-R_1	28,18	-0,12	-1,25
PBT-R_2	28,1	-0,18	-1,35
PBT-HR_1	32,83	-0,4	-1,94
PBT-HR_2	33,68	-0,35	-1,71
Vzorka	PBT_4t		
	$L^*$	$a^*$	$b^*$
PBT_1	27,33	-0,12	-0,08
PBT_2	28,05	-0,21	-0,34
PBT-R_1	36,06	-0,48	-1,91
PBT-R_2	36,43	-0,05	-1,17
PBT-HR_1	27,25	-0,03	-1,11
PBT-HR_2	26,97	-0,56	-1,56

Druhou metódou t.j. meranie difúznej reflektancie boli analyzované vzorky PBT, PBT-R a PBT-HR v časoch hydrolyzy 0, 2, 4 týždne. Sledovali sa hodnoty  $L^*$  a  $457$  *Brightness* oboch strán vzoriek. Použitý bol biely štandard. Hodnoty sú zaznamenané v Tabuľke 9, kde označenie 1 je pre lesklú stranu vzorky a 2 pre matnú stranu. V prípade

lesklej strany vzoriek je zřejmé, že s rostúcim časom hydrolýzy hodnoty  $L^*$  klesajú. Najväčší pokles hodnôt je u vzorky PBT. V prípade matnej strany vzoriek hodnoty  $L^*$  nie je možné určiť rastúci, či klesajúci trend. Hodnoty *457 Brightness* v prípade lesklej strany vzorky PBT klesajú s rastúcim časom hydrolýzy a v prípade vzoriek PBT-R a PBT-HR sa hodnoty zvyšujú. To koreluje s tým, že matnejšia vzorka odráža svetlo difúznym spôsobom a tak ich hodnota jas (brightness) rastie. Tento výsledok naznačuje, že s časom hydrolýzy došlo k zmene optických vlastností povrchu – stáva sa menej lesklým (neodráža svetlo spekulárne). Vzhľadom k čiernej farbe vzoriek by bolo vhodné previesť štatistické hodnotenie väčšieho počtu opakovaní merania.

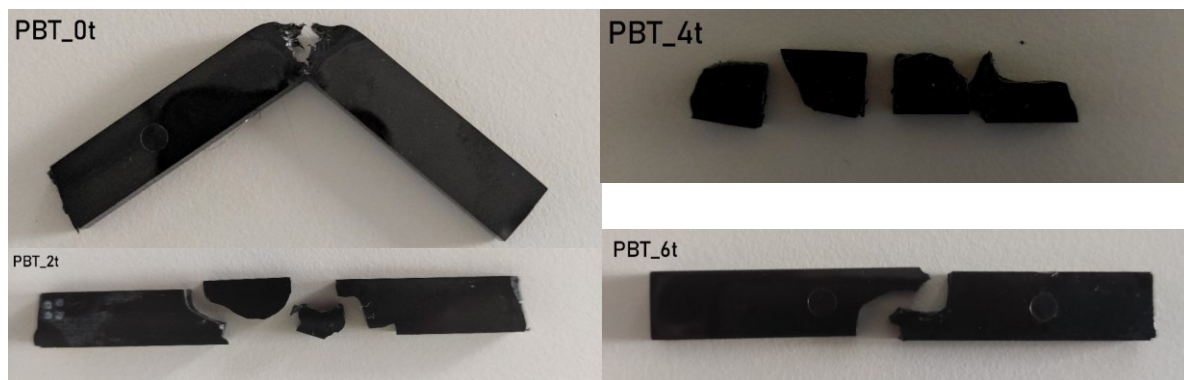
Tabuľka 9: Hodnoty  $L^*$  a 457 Brightness  
vzoriek PBT, PBT-R a PBT-HR  
v časoch hydrolýzy 0, 2, 4t.

Vzorka	$L^*$		457 Brightness	
	1	2	1	2
<b>PBT_0 t</b>	27,43	10,63	5,53	1,36
<b>PBT_2 t</b>	11,03	25,82	1,51	4,5
<b>PBT_4 t</b>	9,45	24,97	1,18	4,8
<b>PBT-R_0 t</b>	36,9	26,61	2,8	4,01
<b>PBT-R_2 t</b>	27,89	22,72	5,61	5,19
<b>PBT-R_4 t</b>	18,5	35,28	10,01	9,29
<b>PBT-HR_0 t</b>	32,49	29,97	5,26	3,94
<b>PBT-HR_2 t</b>	32,28	33,77	7,69	6,82
<b>PBT-HR_4 t</b>	26,55	21,96	7,8	8,46

## 4.4 Mechanické skúšky vzoriek po hydrolýze

### 4.4.1 Skúška rázovej húževnatosti

Všetky tri typy vzoriek boli podrobené testu rázovej húževnatosti pred a po teste hydrolýzy. Pri meraní s energiou kladiva 5 J, neboli skúšané telesá č. 5, 6 a 7 vzorky PBT\_0t úplne prerazené (Obrázok 24), čiže skúška nebola úspešná, preto sa tieto hodnoty nebrali do úvahy pri vyhodnotení výsledkov. Nasledovalo zvýšenie energie kladiva na 15 J. Skúšané telesá č. 1 a 2 vzorky PBT\_2t boli prerazené na viac fragmentov (Obrázok 24). Skúšané telesá č. 1, 5 a 8 vzorky PBT\_4t boli prerazené na viac fragmentov (Obrázok 24). Skúšané telesá č. 3, 6, 7 a 9 vzorky PBT\_6t boli prerazené nepravidelným tvarom lomu (Obrázok 24).



Obrázok 24: Vzhľad vzoriek PBT po prerazení.

Vo všetkých týchto prípadoch bola venovaná zvýšená pozornosť výslednej hodnote a v prípadoch, kedy bola nameraná hodnota značne mimo ostatných hodnôt, v porovnaní s ostatnými testovacími telesami, bola vyradená z výpočtu priemeru. Z každej vzorky bolo testovaných 9 kusov skúšobných telies. Namerané hodnoty rázovej húževnatosti sa nachádzajú v Prílohe III práce (Tabuľka III-1-4 Príloha III). Priemerné hodnoty sú uvedené v Tabuľke 10 a graficky zobrazené na Obrázku 25.

Tabuľka 10: Štatistické výsledky rázovej húževnatosti

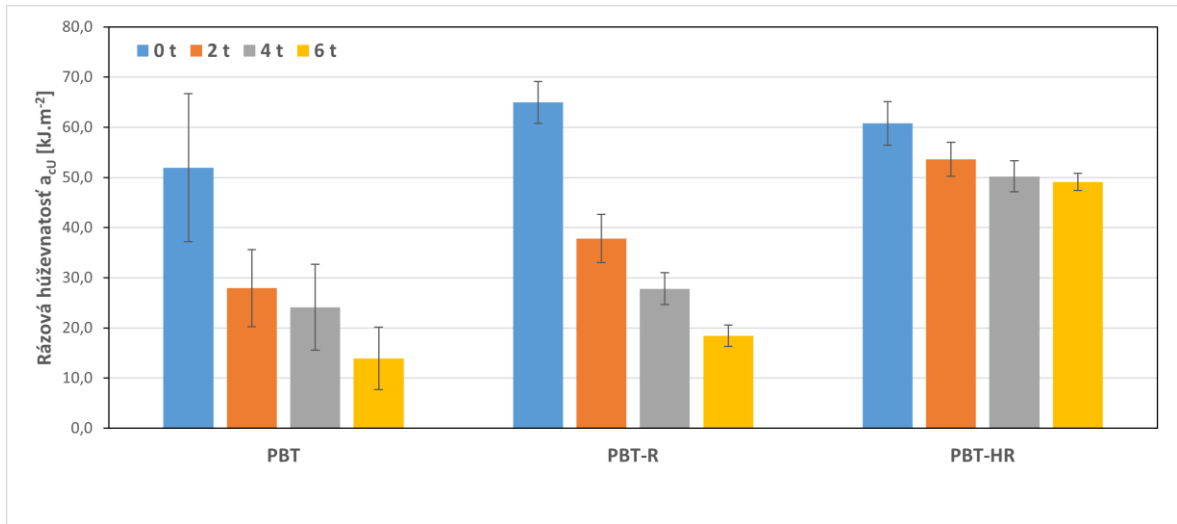
Vzorka	$\mu_{a_{cU}}$ [kJ.m <sup>-2</sup> ]	$\sigma_{a_{cU}}$ [kJ.m <sup>-2</sup> ]
<b>PBT_0 t</b>	51,9	14,7
<b>PBT_2 t</b>	27,9	7,7
<b>PBT_4 t</b>	24,1	8,6
<b>PBT_6 t</b>	13,9	6,2
<b>PBT-R_0 t</b>	65,0	4,2
<b>PBT-R_2 t</b>	37,8	4,8
<b>PBT-R_4 t</b>	27,8	3,2
<b>PBT-R_6 t</b>	18,4	2,1
<b>PBT-HR_0 t</b>	60,8	4,4
<b>PBT-HR_2 t</b>	53,6	3,4
<b>PBT-HR_4 t</b>	50,2	3,1
<b>PBT-HR_6 t</b>	49,1	1,7

$\mu_{a_{cU}}$  - aritmetický priemer rázovej húževnatosti

$\sigma_{a_{cU}}$  - smerodajná odchýlka rázovej húževnatosti

Z nameraných hodnôt je možné usúdiť, že hodnota rázovej húževnatosti všetkých vzoriek klesá so zvyšujúcim sa časom hydrolyzy. V prípade vzorky PBT je pokles hodnoty o 73 % medzi 0t a 6t. Ako už bolo spomenuté v podkapitole 1.2, PBT má vysokú pevnosť a tuhosť. V prípade vzorky PBT-R, ktorý je modifikovaný 30 % sklenenými vláknami je hodnota rázovej húževnatosti pri hydrolyze 0t 65 kJ.m<sup>-2</sup>, ako už bolo spomenuté vyššie,

nevýhoda sklených vlákien je, že zvyšujú krehkosť materiálu, pričom pokles hodnoty medzi 0t a 6t je menší o 72 % a v prípade vzorky PBT-HR, ktorý je tiež modifikovaný približne 30 % sklenými vláknami, je hodnota rázovej húževnatosti v čase 0t  $61 \text{ kJ.m}^{-2}$  a pokles hodnoty je len o 19 %, pretože obsahuje aditíva na zvýšenie odolnosti voči hydrolýze, ktoré ako sa ukázalo sú účinné.



Obrázok 25: Priemerné hodnoty rázovej húževnatosti vzoriek v čase hydrolýzy.

## ZÁVER

Táto bakalárska práca sa zaoberala vytvorením literárnej rešerše na tému termoplasty s využitím v automobilovom priemysle a vplyvom vlhkosti na vlastnosti polyméru. Počas praktickej časti sa skúmali zmeny vlastností vzoriek PBT po pôsobení vody v rôznych časových intervaloch.

Testom hydrolýzy sa analyzovali zmeny hmotnosti vzoriek PBT pred a po pôsobení vody. Zistilo sa, že vplyv rôznych aditív nemá až tak výrazný dopad na nárast hmotnosti. V prípade PBT, ktorý nebol modifikovaný aditívami, je nárast hmotnosti vzorky o 0,74 %. Pri PBT-R, ktorý bol vystužený 30 % sklenými vláknami je absorpcia vody 0,67 % a v prípade PBT-HR, ktorý je taktiež vystužený 30 % sklenými vláknami a navyše odolný voči hydrolýze je nárast hmotnosti o 0,76 %. Najnižšie zmeny hmotnosti dosiahla vzorka PBT-R, zatiaľ čo vzorka PBT-HR absorbovala podobné množstvo vody ako vzorka PBT.

Termogravimetrickou analýzou sa ukázali výrazné zmeny súvisiace s pridanými aditívami do jednotlivých vzoriek. Vzorky PBT a PBT-HR degradovali dvojstupňovým mechanizmom, zatiaľ čo proces degradácie u vzorky PBT-R je jedноступňový. Druhý procesný krok je spojený s degradáciou retardérov horenia a je teda možné, že vzorka PBT-R tento typ retardérov neobsahuje. Pri vzorke PBT je celkový úbytok hmotnosti pred hydrolýzou stanovený na 93 % a po hydrolýze na 95 %, pri vzorke PBT-R je celkový úbytok hmotnosti pred hydrolýzou 62 % a po hydrolýze je rovnaký, čiže 62 %. V prípade vzorky PBT-HR je celkový úbytok hmotnosti pred hydrolýzou 62 % a po hydrolýze tiež 62 %. Touto metódou sa stanovil obsah sklených vlákien v PBT. V prípade vzorky PBT sa potvrdilo, že PBT nie je modifikovaný aditívami. V prípade vzoriek PBT-R a PBT-HR sa potvrdil 30%-ný obsah sklených vlákien.

DSC metódou sa zisťoval vplyv hydrolýzy na vzorky a následné zmeny v prechodových teplotách a zmeny obsahu kryštalickej fázy. Na vyhodnotenie bola zvolená oblasť topenia a kryštalizácie. Vo všetkých vzorkách je jasne pozorovateľný nárast teploty topenia s časom hydrolýzy, pričom hodnota teploty topenia vzorky PBT pred hydrolýzou je 224 °C, pre PBT-HR je 223 °C a vzorka PBT-R má hodnotu 216 °C, pričom vykazuje aj druhý pík topenia, z čoho vyplýva, že vzorka môže byť pravdepodobne zložená z dvoch typov kryštalických štruktúr, kvôli úprave priehľadnosti pre laser. Z vypočítaných hodnôt obsahu kryštalickej fázy vyplýva, že vzorky obsahujúce sklené vlákna majú nižší obsah kryštalickej fázy.

FTIR metódou sa sledovala závislosť na zmene absorbancie daných funkčných skupín, ku ktorým dochádza počas hydrolýzy. Analýza neodhalila žiadne výrazné zmeny pred a po pôsobení hydrolýzy.

UV-Vis-NIR sa analyzovala oblasť priepustnosti vzorky PBT-R, ktorá bola upravená na laserovú priepustnosť a sledoval sa vplyv hydrolýzy na túto vlastnosť. Vzorka čiastočne prepúšťa žiarenie v širokej oblasti spektra t.j. 750–2250 nm. Dokázalo sa, že dochádza k poklesu transmitancie s časom hydrolýzy. Kvôli bližšej analýze sa študovali vzorky PBT-R, ktoré boli vystavené kratším časom hydrolýzy a dokázal sa zásadný pokles transmitancie medzi časmi 2 a 3 hodiny, potom medzi 2 a 4 dňami. V prípade väčších časových intervalov sa hodnoty transmitancie blížili k 0.

Kolorimetrickým testovaním vzoriek PBT sa dokázalo, že vzorky sú čiernej farby a zásadné rozdiely v reflektancii medzi PBT, PBT-R a PBT-HR neboli zistené.

Z testov rázovej húževnatosti je možné usúdiť, že hodnota rázovej húževnatosti všetkých vzoriek klesá so zvyšujúcim sa časom hydrolýzy. Vzorka PBT vykazuje najnižšiu hodnotu rázovej húževnatosti t.j.  $52 \text{ kJ.m}^{-2}$  pred pôsobením hydrolýzy a hodnotu  $14 \text{ kJ.m}^{-2}$  po 6 týždňoch vzorky vo vode. Takisto je jasný aj najväčší pokles hodnoty rázovej húževnatosti pred a po hydrolýze. Vzorka PBT-R má hodnotu rázovej húževnatosti pred hydrolýzou  $65 \text{ kJ.m}^{-2}$  a po hydrolýze  $18 \text{ kJ.m}^{-2}$ . Vzorka PBT-HR má hodnotu pred hydrolýzou  $61 \text{ kJ.m}^{-2}$  a po hydrolýze  $49 \text{ kJ.m}^{-2}$ .



**ZOZNAM POUŽITEJ LITERATURY**

- [1] Mrhálek, O., *Příprava nanokompozitů polybutylentereftalát (PBT)/organicky upravený jíl*, diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati v Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2018. Vedúci práce prof. Ing. Petr Svoboda, Ph.D.
- [2] Navrátilová, J., *Makromolekulární chemie II*, přednášky, Univerzita Tomáše Bati v Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2015.
- [3] Mather, R. R., Wardman, R. H., *Chemistry of Textile Fibres*, [online], Royal Society of Chemistry (RSC), 2011, [cit. 2023-02-26]. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpCTF00001/chemistry-textile-fibres/chemistry-textile-fibres>
- [4] Terephthalic acid. V: *Sigma-Aldrich*, [online], [cit. 2023-02-26]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/SK/en/product/aldrich/185361>
- [5] Dimethyl terephthalate. V: *Sigma-Aldrich*, [online], [cit. 2023-02-26]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/SK/en/product/aldrich/185124>
- [6] 1,4-Butanediol. V: *Sigma-Aldrich*, [online], [cit. 2023-02-26]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/SK/en/product/sial/493732>
- [7] Fakirov, S. Ch., ed., *Handbook of thermoplastic polyesters: homopolymers, copolymers, blends, and composites*, [online], Weinheim: Wiley-VCH, 2002, 1377 s, [cit. 2023-02-26], ISBN 3527301135. Dostupné z: <https://proxy.k.utb.cz/login?url=http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/3527601961>
- [8] Eichhorn, S. J., *Handbook of textile fibre structure*, [online], 1. vydanie, Fundamentals and manufactured polymer fibres - 6.4.1 Manufacture of PBT, Cambridge: Woodhead Pub., 2009, [cit. 2023-03-09], ISBN 9781613443934. Dostupné z: [https://proxy.k.utb.cz/login?url=http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHTFSVFMQ/hand\\_book\\_of\\_textile\\_fibre\\_structure\\_volume\\_1\\_fundamentals\\_and\\_manufactured\\_polymer\\_fibres](https://proxy.k.utb.cz/login?url=http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHTFSVFMQ/hand_book_of_textile_fibre_structure_volume_1_fundamentals_and_manufactured_polymer_fibres)
- [9] Matocha, P., *Vliv beta záření na mikro-mechanické vlastnosti plněného PBT*, diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati v Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2014. Vedúci práce Ing. Alena Kalendová, Ph.D.
- [10] Fejková, L., *Degradace polybutylentereftalátu (PBT)*, bakalárska práca, Univerzita Tomáše Bati v Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2019. Vedúci práce Ing. Alena Kalendová, Ph.D.
- [11] BASF, Plastic & rubber, [online], [cit. 2023-03-09]. Dostupné z: [https://plastics-rubber.basf.com/global/en/performance\\_polymers/products/Medical-Applications-Ultradur-PRO.html](https://plastics-rubber.basf.com/global/en/performance_polymers/products/Medical-Applications-Ultradur-PRO.html)
- [12] Kotiba, H., Mosab, K., Fawaz, D., Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works, v *Polymer Degradation and Stability*, [online], 2013, Vol. 98,

No. 12, 2801-2812 s., [cit. 2023-03-09], ISSN 0141-3910, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391013003133>

[13] Liptáková T. a kol., *Polymérne konštrukčné materiály*, 1. vydanie, SjF, 2012, 189 s., ISBN: 978-80-554-0505-6, [online], [cit. 2023-05-13]. Dostupné z: <http://kmi2.uniza.sk/wp-content/uploads/2009/10/POLYMERY-Po-RECENZII.pdf>

[14] Omnexus – The material selection platform, *Applications of PBT and PBT alloys*, [online], [cit. 2023-05-13]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polybutylene-terephthalate-pbt-plastic/key-applications>

[15] Navrátilová, J., *Přísady do plastů: Plniva*, přednášky, Univerzita Tomáše Bati v Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2017.

[16] Thi-Hong Pham, N., Van-Thuc N., Morphological and Mechanical Properties of Poly (Butylene Terephthalate)/High-Density Polyethylene Blends, v *Advances in Materials Science and Engineering*, [online], 2020, vol. 2020, 9 s., [cit. 2023-04-11]. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/amse/2020/8890551/>

[17] Materiály Celanese, [online], [cit. 2023-05-13]. Dostupné z: <https://materials.celanese.com/products/datasheet/SI/Crastin%C2%AE%20S600F20%20BK851>

[18] Petrová, Š. a kol, *Retardanty hoření, jejich použití a vliv na životní prostředí*, Laboratoř rostlinných biotechnologií, Ústavu experimentální botaniky Akademie věd České Republiky, Chem. Listy 109, 679-689 (2015), [online], [cit. 2023-05-13]. Dostupné z: [http://chemicke-listy.cz/docs/full/2015\\_09\\_679-686.pdf](http://chemicke-listy.cz/docs/full/2015_09_679-686.pdf)

[19] Fina, A., Bocchini, S., Camino, G., Thermal evolution of nanocomposites. When nanoparticles are effective in polymer fire retardancy, *22nd Annual Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, 2011, 354-360s, [online], [cit. 2023-05-13]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/288973852\\_Thermal\\_evolution\\_of\\_nanocomposites\\_When\\_nanoparticles\\_are\\_effective\\_in\\_polymer\\_fire\\_retardancy](https://www.researchgate.net/publication/288973852_Thermal_evolution_of_nanocomposites_When_nanoparticles_are_effective_in_polymer_fire_retardancy)

[20] Yuan, H., Wang, X., *A Handbook v Flame retardant polymeric materials*, 1.vydanie, [online], Boca Raton: CRC Press, 2019, [cit. 2023-05-13], ISBN 9781315100456. Dostupné z: <https://proxy.k.utb.cz/login?url=https://www.taylorfrancis.com/books/9781315100456>

[21] Hornsby, P., R., Fire Retardant Fillers for Polymers v *International Materials Reviews*, [online], 2001, vol. 46, 199-210 s., [cit. 2023-05-13]. DOI: 10.1179/095066001771048763. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/233668747\\_Fire\\_Retardant\\_Fillers\\_for\\_Polymer\\_s](https://www.researchgate.net/publication/233668747_Fire_Retardant_Fillers_for_Polymer_s)

[22] Shen, K., Recent Advances in Boron-Based Flame Retardants, v *Flame Retardant of Polymeric Materials*, 1.vydanie, [online], Boca Raton, Fla : CRC Press, 2019, 97-117s, [cit. 2023-05-13], ISBN 1420083996. Dostupné z:

<https://www-taylorfrancis-com.proxy.k.utb.cz/chapters/edit/10.1201/b22345-6/recent-advances-boron-based-flame-retardants-kelvin-shen?context=ubx&refId=c7df66dd-4133-46b0-aed6-f2c28ca1bfa7>

[23] Xing, W., Wang, J., Recent Advances in Silicon-Containing Flame Retardants v *Flame Retardant of Polymeric Materials*, 1.vydanie, [online], Boca Raton, Fla : CRC Press, 2019, 77-95 s., [cit. 2023-05-13], ISBN 1420083996.

Dostupné z:

<https://www-taylorfrancis-com.proxy.k.utb.cz/chapters/edit/10.1201/b22345-5/recent-advances-silicon-containing-flame-retardants-wei-yi-xing-junling-wang?context=ubx&refId=12871a70-367f-4bf3-bf37-23a620ea7c5f>

[24] Morgan, A., Use of Carbon Nanotubes and Nanofibers for Multifunctional Flame Retardant Polymer Composites v *Flame Retardant of Polymeric Materials*, 1.vydanie, [online], Boca Raton, Fla : CRC Press, 2019, 137-149 s., [cit. 2023-05-13], ISBN 1420083996. Dostupné z:

<https://www-taylorfrancis-com.proxy.k.utb.cz/chapters/edit/10.1201/b22345-8/use-carbon-nanotubes-nanofibers-multifunctional-flame-retardant-polymer-composites-alexander-morgan?context=ubx&refId=b048d108-6936-4546-b74f-c9d7337a8561>

[25] Materiály Celanese, [online], [cit. 2023-05-13]. Dostupné z: <https://materials.celanese.com/products/datasheet/SI/Crastin%C2%AE%20FR685NH1%20BK591LM>

[26] Bunsell, A.R., High-performance Fibers, v *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, [online], Elsevier, 2005, 1-10 s., [cit. 2023-05-13], ISBN 9780080431529. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0080431526021008>

[27] Armstrong, K., B., L., Bevan, G., Cole, F., E., *Care and repair of advanced composites*, 2. vydanie, [online], Warrendale, Pa.: SAE International, 2005, 639s., [cit. 2023-05-13], ISBN 9780768033588. Dostupné z: [https://proxy.k.utb.cz/login?url=http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpCRACE001/care\\_and\\_repair\\_of\\_advanced\\_composites\\_2nd\\_edition](https://proxy.k.utb.cz/login?url=http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpCRACE001/care_and_repair_of_advanced_composites_2nd_edition)

[28] Materiály Celanese, [online], [cit. 2023-05-13]. Dostupné z: <https://materials.celanese.com/products/datasheet/SI/Crastin%C2%AE%20SK605%20BK851>

[29] Borges, C. S. P., Akhavan-Safar, A., Marques, E.A.S. a kol. *Effect of Water Ingress on the Mechanical and Chemical Properties of Polybutylene Terephthalate Reinforced with Glass Fibers*, [online], Materiály 2021, no. 14, 1261. [cit. 2023-05-13], <https://doi.org/10.3390/ma14051261>. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/5/1261>

[30] Materiály Celanese, [online], [cit. 2023-05-13]. Dostupné z: <https://materials.celanese.com/products/datasheet/SI/Crastin%C2%AE%20HR5330HFS%20NC010>

[31] Sehanobish, K., *Plastics in the Powertrain v Engineering Plastics and Plastic Composites in Automotive Applications*, [online], Warrendale, Pa.: SAE International, 2009,

- [cit. 2023-05-13], ISBN 9780768019339. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt007E01Q1/engineering-plastics/plastics-in-powertrain>
- [32] Plastics today, *PBT grade debuts for high-voltage automotive applications*, [online], [cit. 2023-05-13]. Dostupné z: <https://www.plasticstoday.com/materials/pbt-grade-debuts-high-voltage-automotive-applications>
- [33] Panasonic Industry, *Long-term reliable PBT molding compound for automotive components*, [online], [cit. 2023-05-13]. Dostupné z: <https://industrial.panasonic.com/ww/products/pt/pbt>
- [34] Polymer Properties Database: Crow, *Hydrolysis of condensation polymers*, [online], [cit. 2023-05-13]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Hydrolysis.html>
- [35] Höhne, G. W. H., Hemminger, W. F., Flammersheim, H. J., *Theoretical Fundamentals of Differential Scanning Calorimeters*, v *Differential Scanning Calorimetry*, [online], Springer, Berlin, Heidelberg, 2003, [cit. 2023-05-13], [https://doi.org/10.1007/978-3-662-06710-9\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-662-06710-9_3). Dostupné z: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-06710-9\\_3](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-06710-9_3)
- [36] Hung, J.W., Wen, Y. L., Kang, Ch. Ch., Crystallization of poly(butylene terephthalate)/poly(ethylene octene) blends: Isothermal crystallization v *Journal of Applied Polymer Science*. [online], 2008, vol. 109 (5), 3070-3079 s., [cit. 2023-05-13], DOI: 10.1002/app.27628, ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.27628>
- [37] Application note – Thermal analysis, Characterization of polymers using TGA, [online], [cit. 2023-05-13]. Dostupné z: [http://resources.perkinelmer.com/laboratory/resources/docs/APP\\_CharacterizationofPolymersUsingTGA.pdf](http://resources.perkinelmer.com/laboratory/resources/docs/APP_CharacterizationofPolymersUsingTGA.pdf)
- [38] Ústav anorganickéj chémie, technológie a materiálov, *Laboratórium spektrálnych metód*, [online], [cit. 2023-05-13]. Dostupné z: [https://www.fchpt.stuba.sk/sk/ustavy-a-oddelenia/ustav-anorganickej-chemie-technologie-a-materialov/oddelenie-anorganickej-chemie/laboratoria/laboratorium-spektralnych-metod.html?page\\_id=2865](https://www.fchpt.stuba.sk/sk/ustavy-a-oddelenia/ustav-anorganickej-chemie-technologie-a-materialov/oddelenie-anorganickej-chemie/laboratoria/laboratorium-spektralnych-metod.html?page_id=2865)
- [39] Werner, M., Erhan D., UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, [online], 2017, vol. 173, 965-968 s., [cit. 2023-05-15], DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.037>, ISSN 1386-1425. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142516305558>
- [40] Panák, O., *Měření barevnosti: studijní materiál v Katedra polygrafie a fotofyziky, Fakulta chemicko - technologická: Univerzita Pardubice* [online]. Pardubice: Univerzita Pardubice, [cit. 2023-05-15]. Dostupné z: <https://fcht.upce.cz/sites/default/files/public/luva3059/merenibarevnosti.pdf>
- [41] *A Guide to Understanding Color Communication*, v *IIPublish Pro 2 Documentation* [online], U.S.A: x-rite, 2007, 26 s., [cit. 2023-05-15]. Dostupné z:

<https://www.xrite.com/learning-color-education/whitepapers/a-guide-to-understanding-color>

[42] Černocho, O., *Vliv klimatických podmínek na vlastnosti vybraných typů polymerů*, diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati v Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2018. Vedúci práce Bednařík, Martin.

[43] Matzen, M., Kandola, B., Huth, Ch., Influence of Flame Retardants on the Melt Dripping Behaviour of Thermoplastic Polymers v *Materials (Basel)*, [online], 2015, vol. 27; 8(9), 5621-5646 s., [cit. 2023-05-15], DOI: 10.3390/ma8095267. Dostupné z: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28793527/>

[44] Danek, M., Lutomski, M., Maniukiewicz, W., The crystallinity of poly(butylene terephthalate) in mass-scale extrusion products as seen by differential scanning calorimetry v *Polymers for Advanced Technologies*, [online], 2021, vol. 32: 1272– 1287 s., [cit. 2023-05-15], DOI:<https://doi.org/10.1002/pat.5176>. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pat.5176>

[45] National Center for Biotechnology Information, PubChem Patent Summary for US-2011306707-A1, *Laser-transparent pbt with organic additives*, [online], 2023, [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/patent/US-2011306707-A1>.

[46] Pillin, I., Pimbert, S., Feller, J.-F. a Levesque, G., Crystallization kinetics of poly(butylene terephthalate) (PBT): Influence of additives and free carboxylic acid chain ends v *Polymer Engineering & Science*, [online], 2004, vol. 41, 178-191 s., [cit. 2023-05-18], DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.10720>. Dostupné z: [https://4spepublications.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/pen.10720?saml\\_referre](https://4spepublications.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/pen.10720?saml_referre)  
r

[47] Bakirtzis, D., Ramani, A., Delichatsios, M. A., Structure of the condensed phase and char of fire-retarded PBT nanocomposites by TGA/ATR in N<sub>2</sub> v *Fire Safety Journal*, [online], 2009, vol. 44(8), 1023-1029 s., [cit. 2023-05-15], DOI: <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2009.07.002>, ISSN 0379-7112. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379711209000964>

[48] Nijnatten, P. A., Regular Reflectance and Transmittance v *Experimental Methods in the Physical Sciences*, [online], 2014, Academic Press, vol. 46, 143-178 s., [cit. 2023-05-15], ISSN 1079-4042. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123860224000054>

**ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATEK**

PBT	Polybutyléntereftalát
TPA	Kyselina tereftalová
DMT	Dimetyléster kyseliny tereftalovej
BDO	Bután-1,4-diol
$T_g$	Teplota sklovitého prechodu
$^{\circ}\text{C}$	Stupeň Celzia
kPa	Kilopascal
Pa	Pascal
$\text{g}/\text{cm}^3$	Gram na centimeter kubický
UV	Ultrafialové žiarenie
mm	Milimeter
ECU	Engine Central Unit – riadiaca jednotka
PBT-R	Polybutyléntereftalát – reinforced (vystužený)
PBT-HR	Polybutyléntereftalát – Humidity Resistance (odolný voči vlhkosti)
ml	Mililiter
g	Gram
mg	Miligram
$\Delta m^H$	Hmotnostný prírastok pri teste hydrolyzy
$m_0$	Hmotnosť vzorky pred testom hydrolyzou
$m_t$	Hmotnosť vzorky v čase t testu hydrolyze
DSC	Diferenčná skenovacia kalorimetria
$T_m$	Teplota topenia
$T_c$	Teplota kryštalizácie
X	Kryštalinita
$\Delta H_m$	Entalpia kryštalizácie
$\Delta H_{cc}$	Entalpia studenej kryštalizácie
$\Delta H_m^0$	Kryštalizačná entalpia 100 % zložky
w	Hmotnostný zlomok
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Stupeň celzia za minútu
$\text{N}_2$	Dusík

TGA	Termogravimetrická analýza
FTIR	Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou
IR	Infračervené žiarenie
NIR	Blízka infračervená oblasť
MIR	Stredná infračervená oblasť
FIR	Ďaleká infračervená oblasť
cm <sup>-1</sup>	Recipročný centimeter
T	Transmitancia
A	Absorbancia
nm	Nanometer
h	Hodina
$\lambda$	Lambda – vlnová dĺžka
a <sub>cU</sub>	Rázová húževnatosť
W <sub>b</sub>	Energia potrebná k prerazeniu vzorky
h	Hrúbka
b	Šírka
J	Joule
kJ.m <sup>-2</sup>	Kilojoule na meter štvorcový
T <sub>1</sub>	Teplota degradácie polyméru pri maximálnej rýchlosti zmeny hmotnosti
T <sub>2</sub>	Teplota druhého kroku degradácie
$\Delta m_1$	Úbytok hmotnosti
$\Delta m_2$	Úbytok hmotnosti
$\Delta m_T$	Celkový úbytok hmotnosti
SiO <sub>2</sub>	Oxid kremičitý
ZrO <sub>2</sub>	Oxid zirkónia
T <sub>pm</sub>	Teplota predbežného topenia
L*	Luminiscencia
a*	Súradnica červenej a zelenej farby
b*	Súradnica žltej a modrej farby
$\mu$	Aritmetický priemer rázovej húževnatosti
$\sigma$	Smerodajná odchýlka rázovej húževnatosti

**ZOZNAM OBRÁZKOV**

Obrázok 1: Štruktúra PBT. [1].....	11
Obrázok 2: Schéma polykondenzácie výroby PBT. [2] .....	12
Obrázok 3: Vzorec TPA (vľavo) [4] a DMT (uprostred) [5] a BDO (vpravo). [6].....	13
Obrázok 4: Schéma syntézy BDO. [3].....	13
Obrázok 5: Konverzia epoxypropánu na 4-hydroxybutanal. [3] .....	13
Obrázok 6: Inzulínové perá. [11] .....	15
Obrázok 7: Schéma rozdelenia materiálovej recyklácie. [13] .....	16
Obrázok 8: PBT v motorových dieloch automobilu. [2] .....	17
Obrázok 9: Štruktúra sklenených vlákien. [13] .....	21
Obrázok 10: Príklady automobilových komponent z PBT. [32,33] .....	23
Obrázok 11: Pravouhlé vyjadrenie CIE L*a*b*. [41] .....	31
Obrázok 12: Nárast hmotností jednotlivých vzoriek PBT v závislosti na dobe hydrolýzy. 34	
Obrázok 13: TGA krivky vzorky PBT čase hydrolýzy 0, 2, 4, 6 týždňov. ....	35
Obrázok 14: TGA krivky vzorky PBT-R čase hydrolýzy 0, 2, 4, 6 týždňov. ....	36
Obrázok 15: TGA krivky vzorky PBT-HR čase hydrolýzy 0, 2, 4, 6 týždňov.....	37
Obrázok 16: Priebeh degradácie vzorky PBT_0t .....	38
Obrázok 17: Priebeh degradácie vzorky PBT-R_0t .....	39
Obrázok 18: Priebeh degradácie vzorky PBT-HR_0t.....	40
Obrázok 19: Porovnanie DSC kriviek vzorky PBT, PBT-R a PBT-HR 0t a 6t. ....	42
Obrázok 20: FTIR spektra PBT, PBT-R a PBT-HR pri teste hydrolýzy_0, 2, 4t.....	47
Obrázok 21: UV-Vis-NIR spektra pre optimalizáciu nastavení .....	49
Obrázok 22: UV/Vis/NIR spektra vzorky PBT-R v čase hydrolýzy 0, 2, 4t.....	50
Obrázok 23: UV/Vis/NIR spektra vzorky PBT-R v kratších časoch hydrolýzy. ....	50
Obrázok 24: Vzhľad vzoriek PBT po prerazení .....	53
Obrázok 25: Priemerné hodnoty rázovej húževnatosti vzoriek v čase hydrolýzy.....	54



**ZOZNAM TABULIEK**

Tabuľka 1: Navážené hmotnosti vzoriek pre DSC analýzu.....	27
Tabuľka 2: Navážené hmotnosti vzoriek pre TGA.....	28
Tabuľka 3: Stanovenie priemerného hmotnostného nárastu vzoriek v čase hydrolýzy .....	33
Tabuľka 4: Zhrnutie TGA analýzy PBT vzoriek .....	37
Tabuľka 5: TGA výsledky stanovenia obsahu sklených vlákien.....	40
Tabuľka 6: Súhrn teplôt topenia, entalpií topenia a vypočítanej kryštalinity vzoriek .....	45
Tabuľka 7: Súhrn teplôt kryštalizácie a entalpií kryštalizácie vzoriek .....	46
Tabuľka 8: Výsledky merania reflektancie vzorky PBT 0t a 4t .....	51
Tabuľka 9: Hodnoty L* a 457 Brightness .....	52
Tabuľka 10: Štatistické výsledky rázovej húževnatosti.....	53

## ZOZNAM PRÍLOH

- P I Navážky vzoriek pre test hydrolyzy
- P II DSC krivky
- P III Rázová húževnatosť

## PRÍLOHA P I: NAVÁŽKY VZORIEK PRE TEST HYDROLÝZY

Tabuľka 1–4: Navážené hmotnosti vzoriek PBT, PBT-R a PBT-HR v čase hydrolýzy (0, 2, 4, 6) týždňov.

Tabuľka I-1: Navážené hmotnosti vzoriek pred testom hydrolýzy (0t).

PBT 0t								
	Č. vzorky	$m_0$ [g]		Č. vzorky	$m_0$ [g]		Č. vzorky	$m_0$ [g]
1. Nádoba	1	4,2584	2. Nádoba	6	4,2542	3. Nádoba	11	4,2554
	2	4,2393		7	4,2458		12	4,2384
	3	4,2405		8	4,2409		13	4,2477
	4	4,2897		9	4,2498		14	4,2451
	5	4,2481		10	4,2667		15	4,2573
	Č. vzorky	$m_0$ [g]		Č. vzorky	$m_0$ [g]		Č. vzorky	$m_0$ [g]
4. Nádoba	16	4,2771	5. Nádoba	21	4,2473	6. Nádoba	26	4,2710
	17	4,2330		22	4,2514		27	4,2613
	18	4,2639		23	4,2351		28	4,2526
	19	4,2368		24	4,2548		29	4,2694
	20	4,2466		25	4,2396		30	4,2448
PBT-R 0t								
	Č. vzorky	$m_0$ [g]		Č. vzorky	$m_0$ [g]		Č. vzorky	$m_0$ [g]
1. Nádoba	1	5,0362	2. Nádoba	6	5,0434	3. Nádoba	11	5,0486
	2	5,0422		7	5,0465		12	5,0449
	3	5,0414		8	5,0382		13	5,0487
	4	5,0401		9	5,0435		14	5,0463
	5	5,0477		10	5,0393		15	5,0381
	Č. vzorky	$m_0$ [g]		Č. vzorky	$m_0$ [g]		Č. vzorky	$m_0$ [g]
4. Nádoba	16	5,0412	5. Nádoba	21	5,0462	6. Nádoba	26	5,0450
	17	5,0444		22	5,0493		27	5,0422
	18	5,0478		23	5,0416		28	5,0494
	19	5,0455		24	5,0436		29	5,0430
	20	5,0455		25	5,0431		30	5,0318
PBT-HR 0t								
	Č. vzorky	$m_0$ [g]		Č. vzorky	$m_0$ [g]		Č. vzorky	$m_0$ [g]
1. Nádoba	1	4,9323	2. Nádoba	6	4,9276	3. Nádoba	11	4,9309
	2	4,9285		7	4,9322		12	4,9272
	3	4,9313		8	4,9324		13	4,9356
	4	4,9255		9	4,9272		14	4,9283
	5	4,9286		10	4,9289		15	4,9330
	Č. vzorky	$m_0$ [g]		Č. vzorky	$m_0$ [g]		Č. vzorky	$m_0$ [g]
4. Nádoba	16	4,9324	5. Nádoba	21	4,9321	6. Nádoba	26	4,9260
	17	4,9252		22	4,9270		27	4,9289
	18	4,9313		23	4,9319		28	4,9266
	19	4,9379		24	4,9318		29	4,9292
	20	4,9356		25	4,9315		30	4,9290

Tabuľka I-2: Navážené hmotnosti vzoriek v čase hydrolyzy 2t.

<b>PBT 2t</b>					
	Č. vzorky	$m_t$ [g]		Č. vzorky	$m_t$ [g]
1. Nádoba	1	4,2885	2. Nádoba	6	4,2846
	2	4,2698		7	4,2754
	3	4,2706		8	4,2706
	4	4,3197		9	4,2807
	5	4,2781		10	4,2967
<b>PBT-R 2t</b>					
	Č. vzorky	$m_t$ [g]		Č. vzorky	$m_t$ [g]
1. Nádoba	1	5,0672	2. Nádoba	6	5,0740
	2	5,0730		7	5,0770
	3	5,0726		8	5,0684
	4	5,0708		9	5,0753
	5	5,0788		10	5,0697
<b>PBT-HR 2t</b>					
	Č. vzorky	$m_t$ [g]		Č. vzorky	$m_t$ [g]
1. Nádoba	1	4,9667	2. Nádoba	6	4,9623
	2	4,9628		7	4,9667
	3	4,9659		8	4,9680
	4	4,9607		9	4,9617
	5	4,9636		10	4,9633

Tabuľka I-3: Navážené hmotnosti vzoriek v čase hydrolyzy 4t.

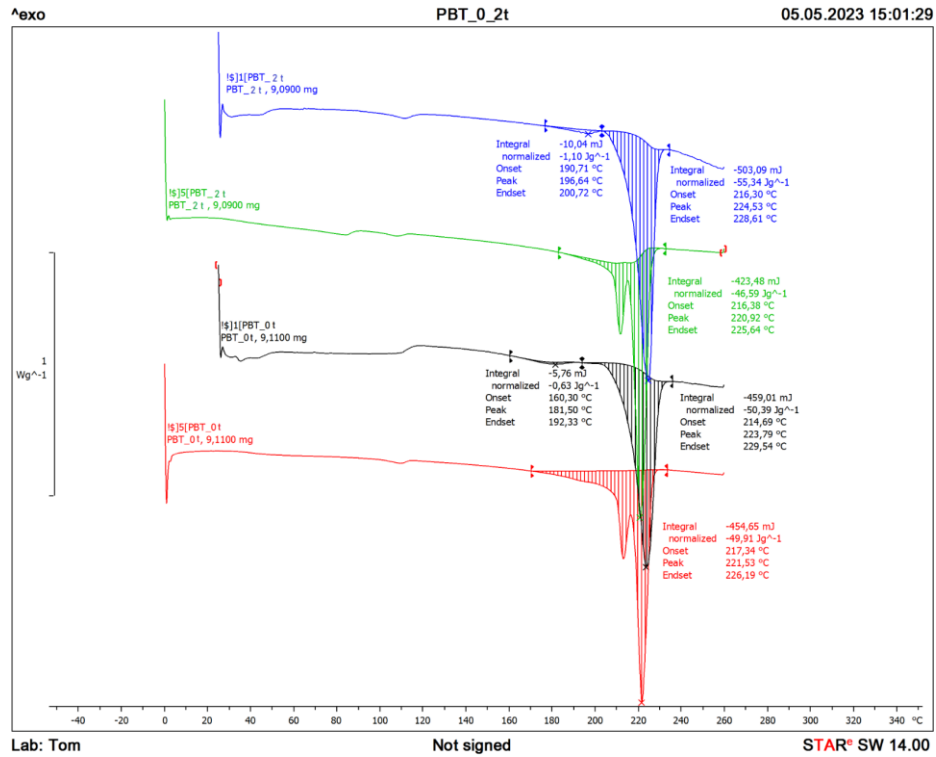
<b>PBT 4t</b>					
	Č. vzorky	$m_t$ [g]		Č. vzorky	$m_t$ [g]
3. Nádoba	11	4,2863	4. Nádoba	16	4,3112
	12	4,2698		17	4,2658
	13	4,2791		18	4,2965
	14	4,2765		19	4,2682
	15	4,2886		20	4,2780
<b>PBT-R 4t</b>					
	Č. vzorky	$m_t$ [g]		Č. vzorky	$m_t$ [g]
3. Nádoba	11	5,0819	4. Nádoba	16	5,0747
	12	5,0775		17	5,0789
	13	5,0820		18	5,0810
	14	5,0792		19	5,0785
	15	5,0716		20	5,0783
<b>PBT-HR 4t</b>					
	Č. vzorky	$m_t$ [g]		Č. vzorky	$m_t$ [g]
3. Nádoba	11	4,9669	4. Nádoba	16	4,9702
	12	4,9640		17	4,9636
	13	4,9720		18	4,9697
	14	4,9648		19	4,9859
	15	4,9694		20	4,9727

Tabuľka I-4: Navážené hmotnosti vzoriek v čase hydrolyzy 6t.

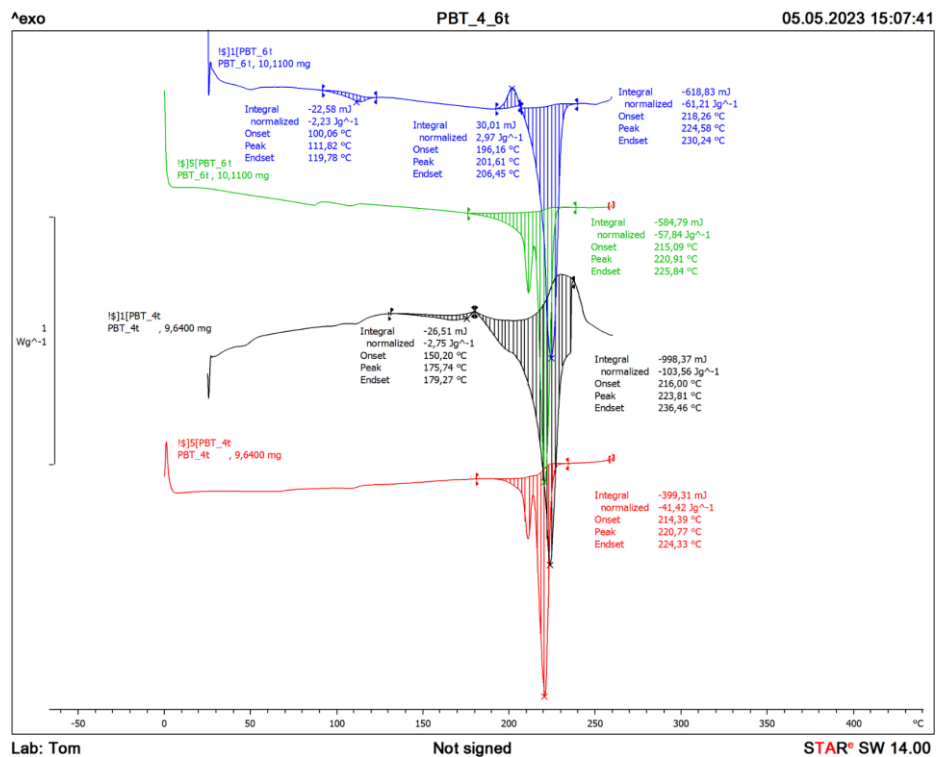
<b>PBT 6t</b>					
	Č. vzorky	$m_t$ [g]		Č. vzorky	$m_t$ [g]
5. Nádoba	21	4,2805	6. Nádoba	26	4,3044
	22	4,2843		27	4,2951
	23	4,2674		28	4,2859
	24	4,2873		29	4,3024
	25	4,2720		30	4,2770
<b>PBT-R 6t</b>					
	Č. vzorky	$m_t$ [g]		Č. vzorky	$m_t$ [g]
5. Nádoba	21	5,0825	6. Nádoba	26	5,0823
	22	5,0865		27	5,0785
	23	5,0787		28	5,0850
	24	5,0794		29	5,0793
	25	5,0788		30	5,0698
<b>PBT-HR 6t</b>					
	Č. vzorky	$m_t$ [g]		Č. vzorky	$m_t$ [g]
5. Nádoba	21	4,9706	6. Nádoba	26	4,9646
	22	4,9661		27	4,9672
	23	4,9730		28	4,9652
	24	4,9721		29	4,9690
	25	4,9708		30	4,9684

## PRÍLOHA P II: DSC KRIVKY

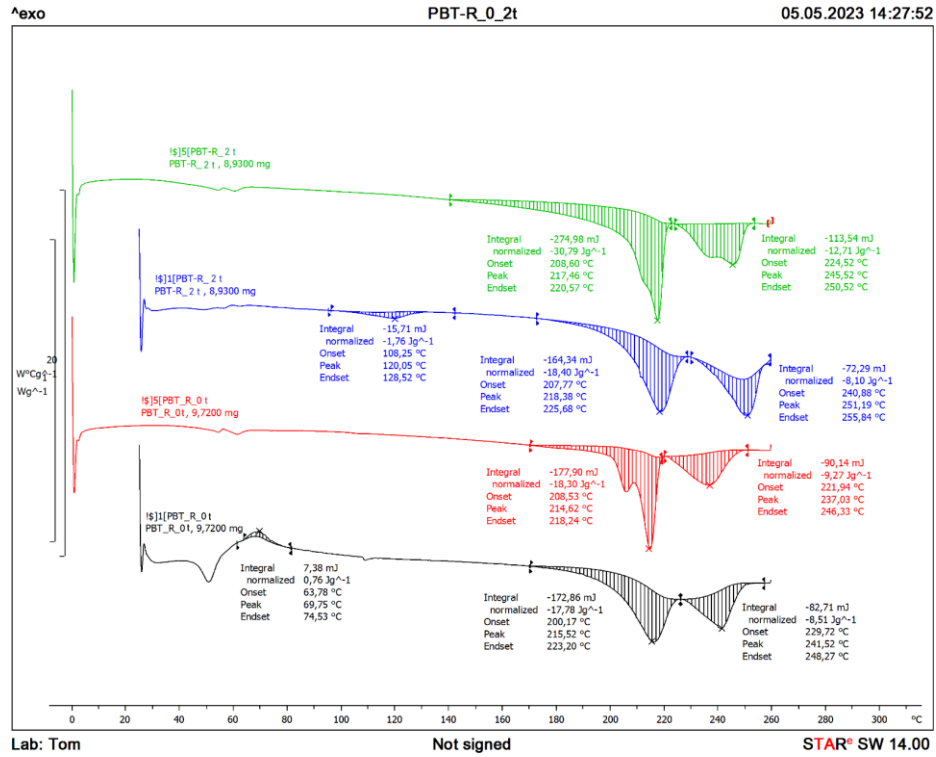
DSC krivky vzoriek PBT, PBT-R a PBT-HR v čase hydrolyzy (0, 2, 4, 6) týždňov.



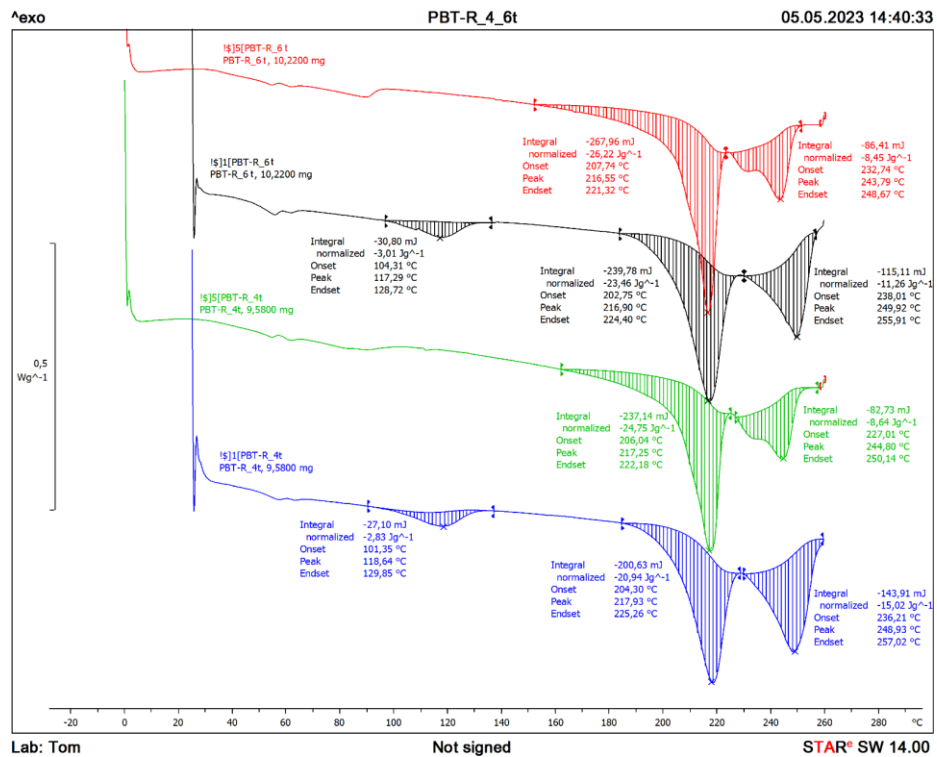
Obrázok II-1: DSC krivka pre PBT\_0 t a PBT\_2 t, 1. [1]. a 2. [5] ohrev



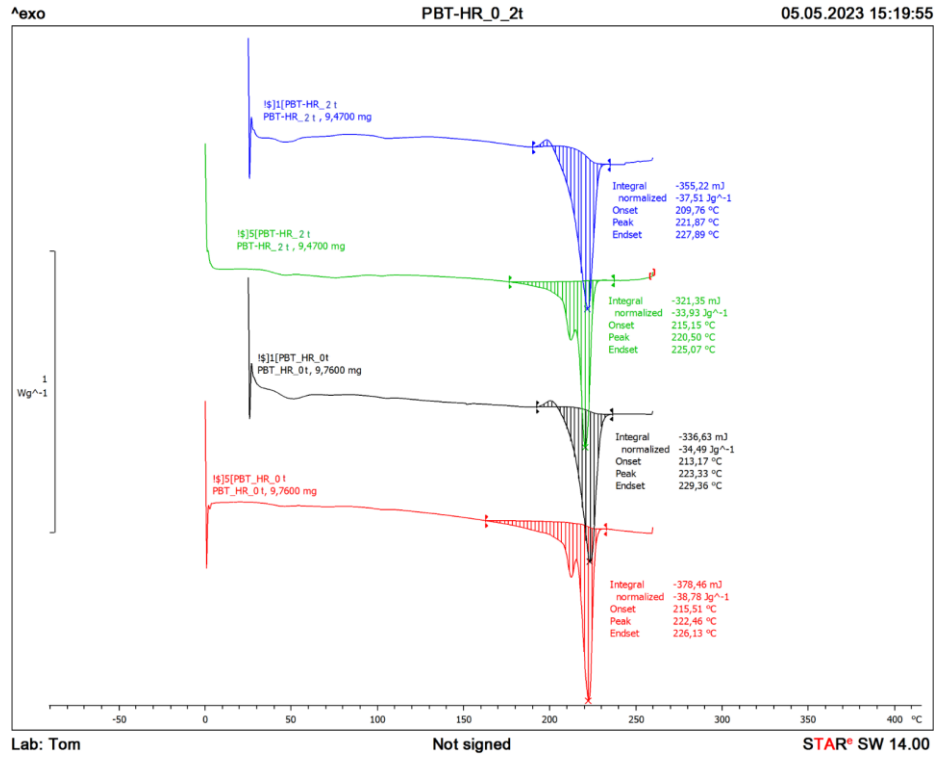
Obrázok II-2: DSC krivka pre PBT\_4 t a PBT\_6 t, 1. [1]. a 2. [5] ohrev



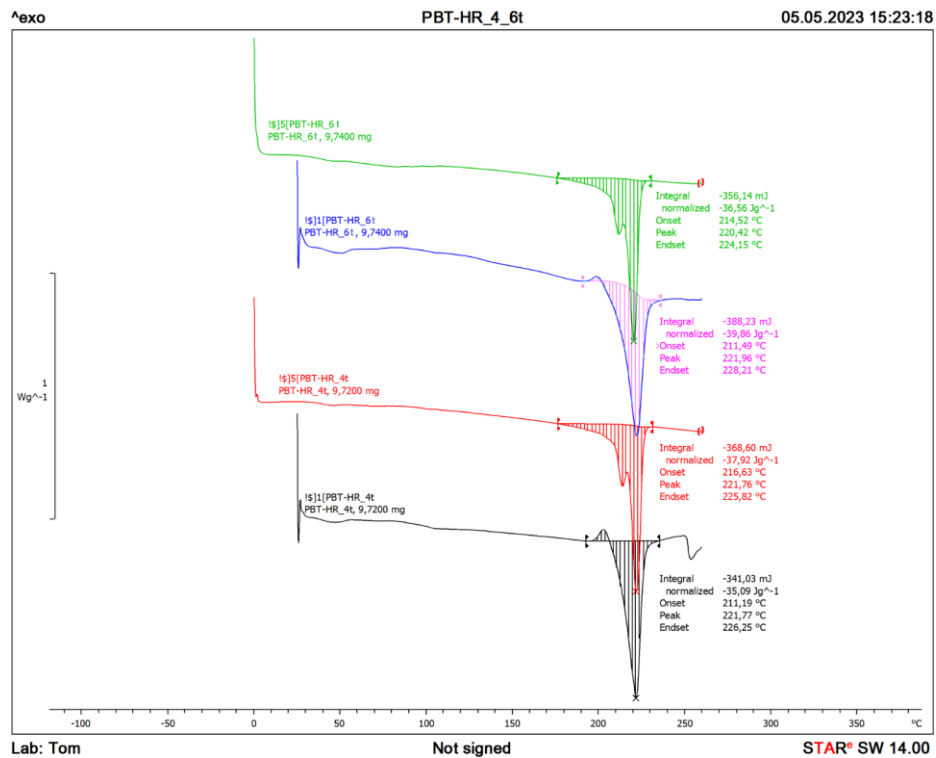
Obrázok II-3: DSC krivka pre PBT-R\_0 t a PBT-R\_2 t, 1. [1]. a 2. [5] ohrev



Obrázok II-4: DSC krivka pre PBT-R\_4 t a PBT-R\_6 t, 1. [1]. a 2. [5] ohrev

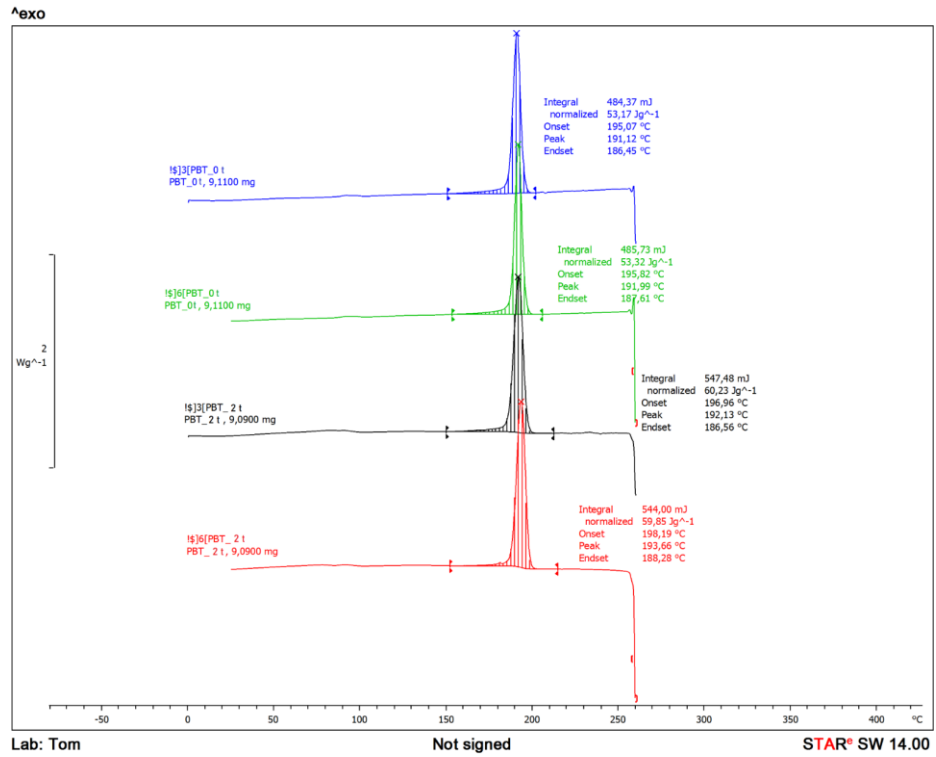


Obrázok II-5: DSC krivka pre PBT-HR\_0 t a PBT-HR\_2 t, 1. [1]. a 2. [5] ohrev

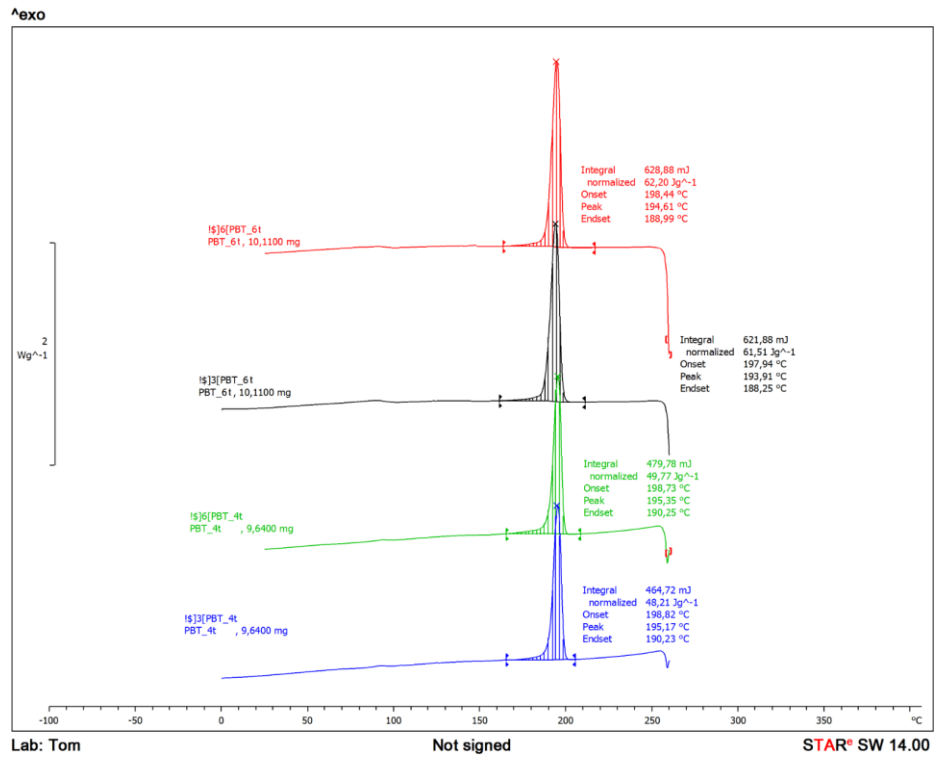


Obrázok II-6: DSC krivka pre PBT-HR\_4 t a PBT-HR\_6 t, 1. [1]. a 2. [5] ohrev

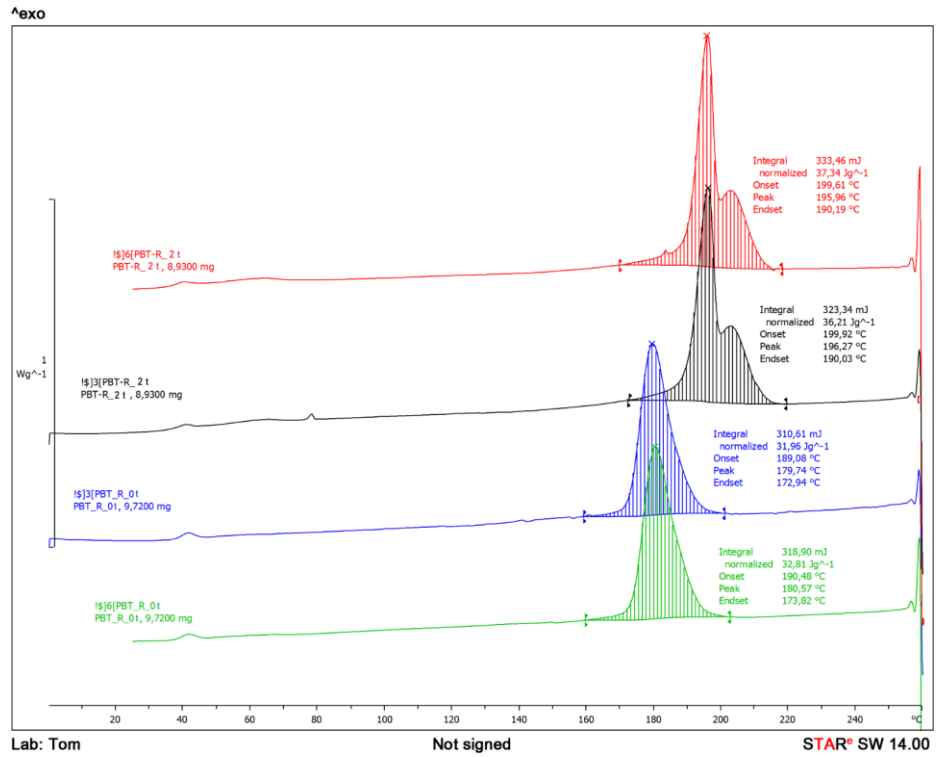




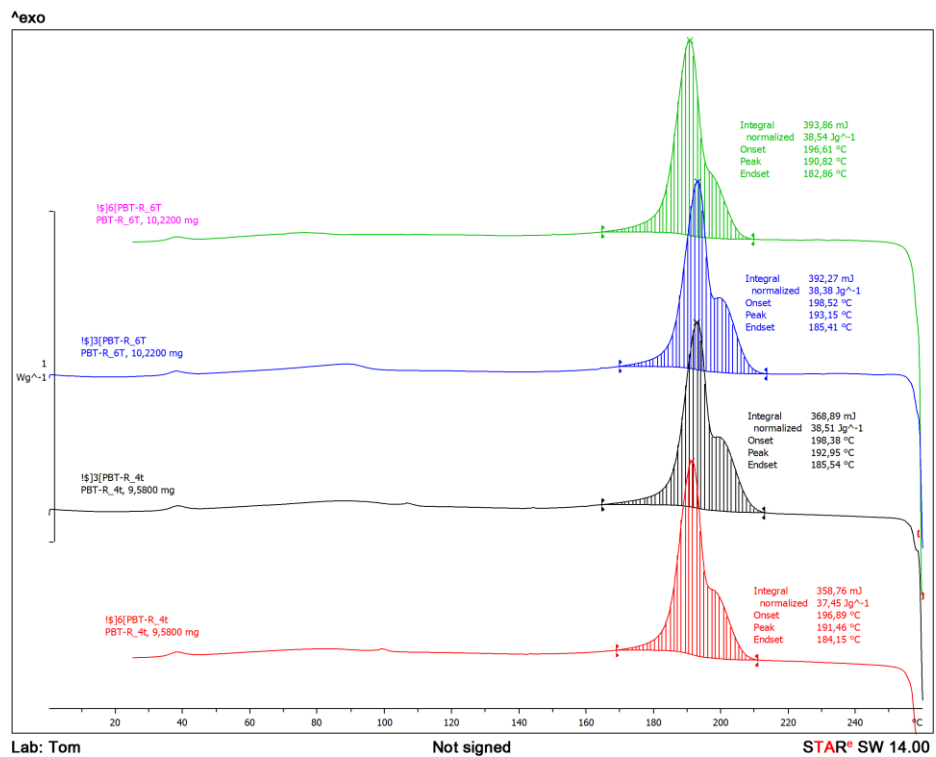
Obrázok II-7: DSC krivka pre PBT\_0 t a PBT\_2 t, 1. [3] a 2. [6] chladienie



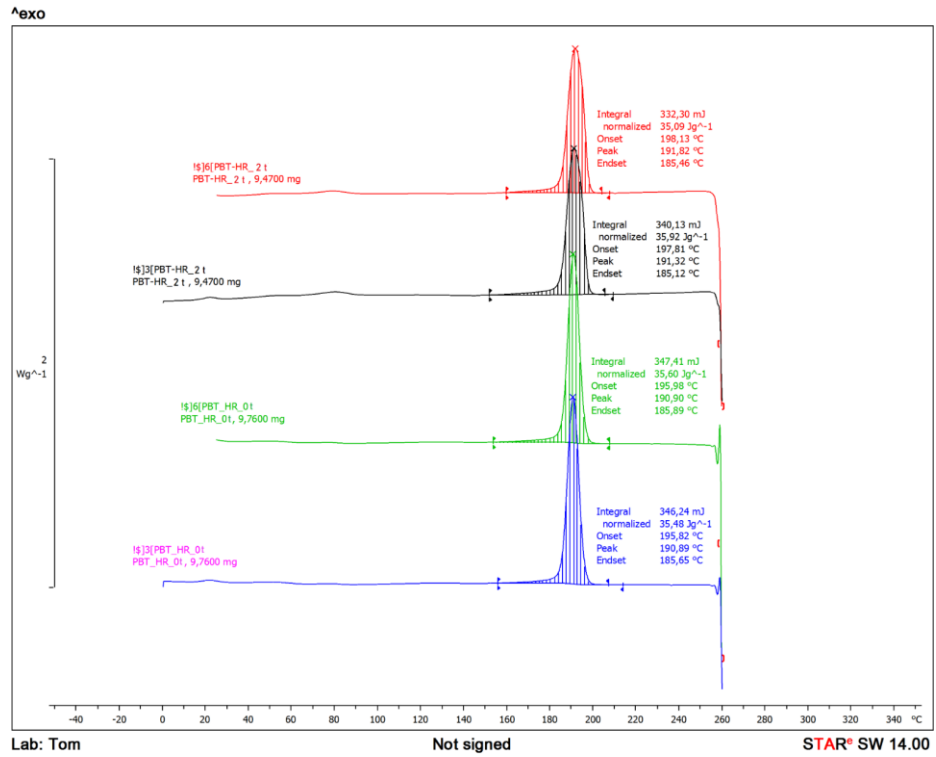
Obrázok II-8: DSC krivka pre PBT\_4 t a PBT\_6 t, 1. [3] a 2. [6] chladienie



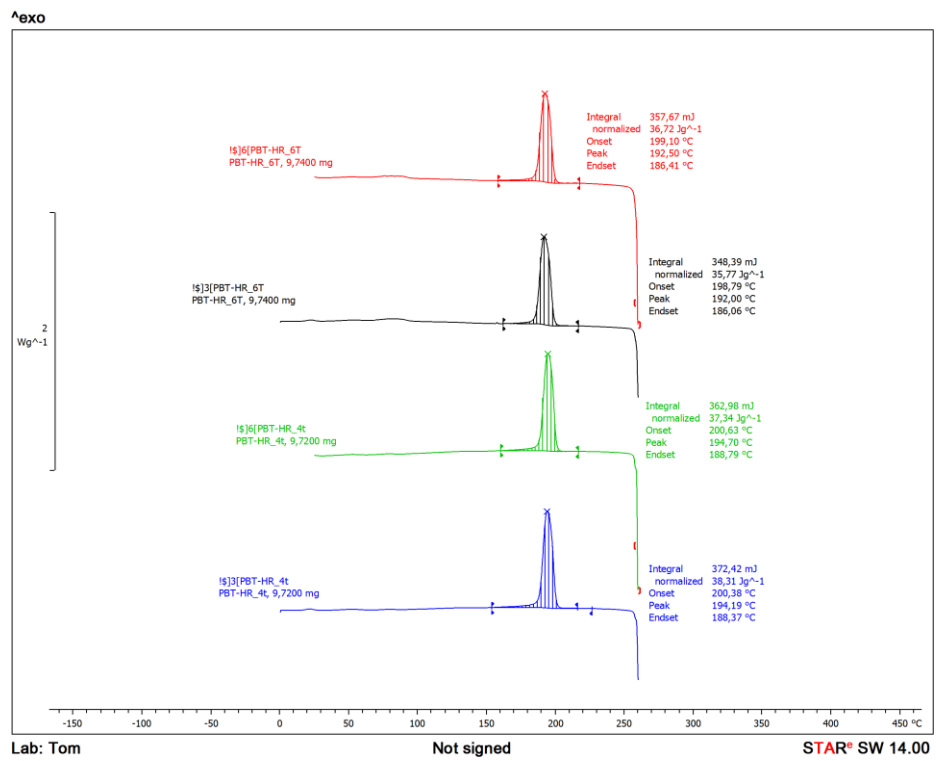
Obrázok II-9: DSC krivka pre PBT-R\_0 t a PBT-R\_2 t, 1. [3] a 2. [6] chladienie



Obrázok II-10: DSC krivka pre PBT-R\_4 t a PBT-R\_6 t, 1. [3] a 2. [6] chladienie



Obrázok II-11: DSC krivka pre PBT-HR\_0 t a PBT-HR\_2 t, 1. [3] a 2. [6] chladienie



Obrázok II-12: DSC krivka pre PBT-HR\_4 t a PBT-HR\_6 t, 1. [3] a 2. [6] chladienie

## PRÍLOHA P III: RÁZOVÁ HÚŽEVNATOSŤ

Tabuľka III - 1: Data z testov rázovej húževnatosti pred testom hydrolyzy 0 t.

Vzorka	Skúšané teleso č.	$b$ [mm]	$h$ [mm]	$W$ [J]	$a_{cU}$ [kJ.m <sup>-2</sup> ]	Typ prerazania
<b>PBT 0t</b>	1.	10	4,25	1,86593	43,90	C
	2.	10	4,25	2,4712	58,15	C
	3.	9,92	4,19	1,50838	36,29	C
	4.	9,98	4,22	2,92225	69,39	C
	5.	9,99	4,23	4,21006	100,68*	P
	6.	9,99	4,23	9,59932	227,16*	P
	7.	9,96	4,22	7,99831	190,29*	P
	8.	-	-	-	-	-
	9.	-	-	-	-	-
	10.	-	-	-	-	-
$\mu a_{cU}$	51,93					
$\sigma a_{cU}$	14,75					
<b>PBT-R 0t</b>	1.	10	4,25	2,92328	68,78	C
	2.	10	4,25	2,44689	57,57	C
	3.	10	4,25	2,90738	68,41	C
	4.	10	4,25	2,67014	62,83	C
	5.	10	4,25	2,89783	68,18	C
	6.	10	4,25	2,65401	62,45	C
	7.	10	4,25	2,85797	67,25	C
	8.	10	4,25	2,70238	63,59	C
	9.	10	4,25	2,56836	60,43	C
	10.	10	4,25	2,98351	70,20	C
$\mu a_{cU}$	64,97					
$\sigma a_{cU}$	4,182					
<b>PBT-HR 0t</b>	1.	10	4,25	2,62171	61,69	C
	2.	10	4,25	2,52304	59,37	C
	3.	10	4,25	2,34802	55,25	C
	4.	10	4,25	2,72009	63,55	C
	5.	10	4,25	2,48254	58,41	C
	6.	10	4,25	2,9042	68,33	C
	7.	10	4,25	2,3383	55,02	C
	8.	10	4,25	2,57807	60,66	C
	9.	10	4,25	2,74743	64,65	C
	10.	10	4,25	2,62171	61,69	C
$\mu a_{cU}$	60,77					
$\sigma a_{cU}$	4,357					

$b$  – dĺžka a  $h$  – šírka skúšobného telesa,  $W$  – energia,  $a_{cU}$  – rázová húževnatosť,  $\mu$  – aritmetický priemer,  $\sigma$  – smerodajná odchýlka, typ prerazania: C – úplné prerazenie, P – čiastočné prerazenie

\* hodnoty boli vyradené z výpočtov priemeru

Tabuľka III 2: Data z testov rázovej húževnatosti v čase hydrolyzy 2 t.

Vzorka	Skúšané teleso č.	$b$ [mm]	$h$ [mm]	$W$ [J]	$a_{cU}$ [kJ.m <sup>-2</sup> ]	Typ prerazania
<b>PBT 2t</b>	1.	9,98	4,21	7,28061	173,28*	C
	2.	9,95	4,22	2,92627	69,69*	C
	3.	9,96	4,19	1,13965	27,31	C
	4.	9,96	4,25	0,91367	21,58	C
	5.	10	4,22	1,20229	28,49	C
	6.	10	4,23	1,3494	31,9	C
	7.	10,02	4,24	0,95539	22,4	C
	8.	10	4,22	1,55718	36,9	C
	9.	10	4,23	0,68803	16,27	C
	10.	9,96	4,21	1,61642	38,55	C
$\mu a_{cU}$	27,94					
$\sigma a_{cU}$	7,705					
<b>PBT-R 2t</b>	1.	10	4,18	1,6098	38,51	C
	2.	9,98	4,16	1,18728	28,6	C
	3.	9,99	4,16	1,79845	43,28	C
	4.	9,96	4,22	1,41547	33,68	C
	5.	10,06	4,19	1,53434	36,4	C
	6.	9,98	4,18	1,86053	44,6	C
	7.	10,04	4,16	1,4441	34,58	C
	8.	9,97	4,19	1,75064	41,91	C
	9.	10,01	4,25	1,58671	37,3	C
	10.	9,96	4,17	1,62637	39,16	C
$\mu a_{cU}$	37,80					
$\sigma a_{cU}$	4,827					
<b>PBT-HR 2t</b>	1.	9,95	4,19	2,21415	53,11	C
	2.	9,91	4,16	2,24729	54,51	C
	3.	9,92	4,23	2,16657	51,63	C
	4.	9,93	4,18	2,04375	49,24	C
	5.	9,94	4,16	2,18849	52,93	C
	6.	9,98	4,16	2,37768	57,27	C
	7.	9,9	4,19	2,47227	59,6	C
	8.	9,91	4,18	2,33644	56,4	C
	9.	9,94	4,18	2,152	51,79	C
	10.	9,91	4,19	2,05449	49,48	C
$\mu a_{cU}$	53,60					
$\sigma a_{cU}$	3,366					

$b$  – dĺžka a  $h$  – šírka skúšobného telesa,  $W$  – energia,  $a_{cU}$  – rázová húževnatosť,  $\mu$  – aritmetický priemer,  $\sigma$  – smerodajná odchýlka, typ prerazenia: C – úplné prerazenie, P – čiastočné prerazenie

Tabuľka III 3: Data z testov rázovej húževnatosti v čase hydrolyzy 4 t.

Vzorka	Skúšané teleso č.	$b$ [mm]	$h$ [mm]	$W$ [J]	$a_{cU}$ [kJ.m <sup>-2</sup> ]	Typ prerazania
<b>PBT 4t</b>	1.	9,92	4,19	0,40604	9,77	C
	2.	10,05	4,23	1,55391	36,55	C
	3.	10	4,19	0,66019	15,76	C
	4.	9,93	4,19	1,12784	27,11	C
	5.	9,96	4,21	0,40158	9,58	C
	6.	9,97	4,21	1,01189	24,11	C
	7.	9,96	4,2	1,12784	26,96	C
	8.	10,04	4,22	0,40381	9,53	C
	9.	9,99	4,18	1,16041	27,79	C
	10.	9,99	4,25	0,44665	10,52	C
$\mu a_{cU}$	24,11					
$\sigma a_{cU}$	8,562					
<b>PBT-R 4t</b>	1.	9,99	4,17	1,00335	24,09	C
	2.	10,06	4,22	1,20229	28,32	C
	3.	10,04	4,18	1,19928	28,58	C
	4.	9,98	4,17	0,96661	23,23	C
	5.	10,09	4,17	1,2721	30,23	C
	6.	10,02	4,23	1,36191	32,13	C
	7.	9,99	4,16	1,30902	31,5	C
	8.	10,03	4,18	1,01189	24,14	C
	9.	10,05	4,2	1,13079	26,79	C
	10.	10	4,16	1,20831	29,05	C
$\mu a_{cU}$	27,81					
$\sigma a_{cU}$	3,160					
<b>PBT-HR 4t</b>	1.	10,07	4,19	2,23991	53,09	C
	2.	9,97	4,22	2,17752	51,76	C
	3.	10,06	4,23	2,10487	49,46	C
	4.	10,01	4,16	2,3066	55,39	C
	5.	9,97	4,17	1,94791	46,85	C
	6.	10,07	4,19	1,88138	44,59	C
	7.	9,97	4,17	2,11209	50,8	C
	8.	10,04	4,17	2,04375	48,82	C
	9.	9,98	4,17	2,12295	51,01	C
	10.	9,93	4,18	2,09404	50,45	C
$\mu a_{cU}$	50,22					
$\sigma a_{cU}$	3,054					

$b$  – dĺžka a  $h$  – šírka skúšobného telesa,  $W$  – energia,  $a_{cU}$  – rázová húževnatosť,  $\mu$  – aritmetický priemer,  $\sigma$  – smerodajná odchýlka, typ prerazania: C – úplné prerazenie, P – čiastočné prerazenie

Tabuľka III 4: Data z testov rázovej húževnatosti v čase hydrolyzy 6 t.

Vzorka	Skúšané teleso č.	$b$ [mm]	$h$ [mm]	$W$ [J]	$a_{cU}$ [kJ.m <sup>-2</sup> ]	Typ prerazania
<b>PBT 6t</b>	1.	10	4,22	0,62521	14,82	C
	2.	10,01	4,23	0,5932	14,01	C
	3.	9,95	4,19	0,40604	9,74	C
	4.	9,93	4,18	0,60792	14,65	C
	5.	9,96	4,23	0,63765	15,13	C
	6.	9,97	4,23	0,26262	6,23	C
	7.	9,92	4,2	0,25649	6,16	C
	8.	10,1	4,2	0,88891	20,96	C
	9.	9,97	4,23	0,46269	10,97	C
	10.	9,95	4,19	1,09265	26,21	C
$\mu a_{cU}$	13,89					
$\sigma a_{cU}$	6,227					
<b>PBT-R 6t</b>	1.	10,1	4,2	0,8454	19,93	C
	2.	10	4,17	0,7577	18,17	C
	3.	9,96	4,18	0,71619	17,2	C
	4.	9,98	4,18	0,77607	18,6	C
	5.	10	4,16	0,68041	16,36	C
	6.	10,02	4,18	0,81319	19,42	C
	7.	10,01	4,2	0,61285	14,58	C
	8.	10,07	4,22	0,92752	21,83	C
	9.	9,98	4,2	0,73946	17,64	C
	10.	10,01	4,22	0,86435	20,46	C
$\mu a_{cU}$	18,42					
$\sigma a_{cU}$	2,115					
<b>PBT-HR 6t</b>	1.	10,01	4,19	2,18849	52,18	C
	2.	10,02	4,2	1,97615	46,96	C
	3.	9,99	4,17	1,99741	47,95	C
	4.	9,94	4,19	2,06525	49,59	C
	5.	9,97	4,18	2,15564	51,73	C
	6.	9,97	4,24	2,02589	47,92	C
	7.	10,07	4,2	2,02589	47,9	C
	8.	10,03	4,19	2,06166	49,06	C
	9.	9,97	4,19	2,01519	48,24	C
	10.	9,99	4,23	2,09764	49,64	C
$\mu a_{cU}$	49,12					
$\sigma a_{cU}$	1,713					

$b$  – dĺžka a  $h$  – šírka skúšobného telesa,  $W$  – energia,  $a_{cU}$  – rázová húževnatosť,  $\mu$  – aritmetický priemer,  $\sigma$  – smerodajná odchýlka, typ prerazenia: C – úplné prerazenie, P – čiastočné prerazenie