

Degradace Polybutylentereftalátu (PBT)

Lenka Fejková

Bakalářská práce
2019



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Lenka Fejková**
Osobní číslo: **T16369**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Degradace polybutyltereftalátu (PBT)**

Zásady pro vypracování:

- 1. Vypracujte literární rešerši týkající se degradačního chování PBT.**
- 2. Zkuste připravit vzorek PBT a otestovat ho z hlediska degradace.**

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Lambert M. Surhone, Miriam T. Timpledon, Susan F. Marseken. Polybutylene Terephthalate, Betascript Publishing, 2010, ISBN-6130362447, 9786130362447.
2. Andrew J. Peacock, Allison Calhoun. Polymer chemistry: Properties and Applications, Hanser Publishers, Munich, 2006, ISBN-13:978-1-56990-397-1
3. T. R. Crompto. Thermo-oxidative Degradation of Polymers, Smithers Rapra, Shawbur, UK, 2010, ISBN: 978-184735-471-6 (hardback), 978-184735-473-0 (ebook).

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Alena Kalendová, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **17. května 2019**

Ve Zlíně dne 25. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: FEJKOVA LENKA

Obor: PMT

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/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 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/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);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/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 neobhajení práce.

Ve Zlíně 15.5.2019

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ 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, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ 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, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Požadavky na chování polymerních materiálů jsou stále přísnější, proto roste potřeba studia degradačního chování polymerů vlivem tepla či jiným faktorem. Roste i spotřeba materiálů polyesterového typu. Jedním z nich je polybutylentereftalát (PBT). Jedná se o krystalický termoplastický polymer, který nabízí skvělou vyváženost mechanických a elektrických vlastností. Tato bakalářská práce je z výše zmíněných důvodů zaměřena na studium tepelné degradace polybutylentereftalátu. V první části je čtenář seznámen obecně se studovaným materiálem a v druhé je pak shrnutí výsledků praktického experimentu.

Klíčová slova: polybutylentereftalát, PBT, degradace

ABSTRACT

The requirements for the behaviour of polymers are becoming increasingly stringent, thus increasing the need to study the degradation behaviour of polymeric materials either by heat or by other factors. In addition, the consumption of polyester-type materials is increasing. One of them is polybutyleneterephthalate (PBT). It is a crystalline thermoplastic polymer that offers excellent balance of mechanical and electrical properties. Based on these facts, the bachelor thesis is focused on the study of thermal degradation of polybutyleneterephthalate. In the first part, the reader is generally familiar with the studied material and in the second part the results of the practical experiment are summarized.

Keywords: polybuthyleneterephthalate, PBT, degradation

Zde bych ráda poděkovala vedoucí mé bakalářské práce paní Ing. Aleně Kalendové Ph.D. za její trpělivost a cenné rady při zpracování této práce. Dále bych chtěla vyjádřit vděčnost rodině a přátelům za podporu během mého studia.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYBUTYLENTEREFTALÁT (PBT)	12
1.1 MONOMERY	12
1.1.1 1,4-butandiol (BDO)	12
1.1.2 Kyselina tereftalová (TPA)	13
1.1.3 Dimethylester kyseliny tereftalové (DMT).....	13
1.2 VÝROBA PBT	13
1.2.1 Dimethylester kyseliny tereftalové a 1,4-butandiol	14
1.2.2 Kyselina tereftalová a 1,4-butandiol	14
1.3 VLASTNOSTI PBT	15
1.4 VYUŽITÍ PBT	16
2 OBECNÁ DEGRADACE	17
2.1 TEPELNÁ DEGRADACE	18
2.2 MECHANICKÁ DEGRADACE	19
2.3 CHEMICKÁ DEGRADACE	20
2.3.1 Oxidační degradace	20
2.3.2 Hydrolytická degradace	21
2.4 DEGRADACE ZÁŘENÍM.....	22
2.5 BIOLOGICKÁ DEGRADACE	23
3 DEGRADACE PBT	24
II PRAKTICKÁ ČÁST	29
4 MATERIÁL	30
4.1 NESUŠENÝ MATERIÁL.....	31
4.2 SUŠENÝ MATERIÁL	31
4.3 MATERIÁL PO EXTRAKCI	31
5 METODY	32
5.1 LISOVÁNÍ	32
5.2 EXTRAKCE	32
5.2.1 Postup Soxhletovy extrakce	32
5.3 SUŠÍCÍ VÁHY	33
5.4 KOLORIMETRIE.....	33
5.5 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE (DSC)	34
5.6 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE (IR).....	35
5.7 MIKROTVRDOST	35
6 VÝSLEDKY A ZHODNOCENÍ MĚŘENÍ	36

6.1	LISOVÁNÍ	36
6.2	SUŠÍCÍ VÁHY	39
6.3	KOLORIMETRIE.....	40
6.4	DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE (DSC)	41
6.5	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ (FTIR).....	48
6.6	MIKROTVRDOTA	54
ZÁVĚR		55
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		56
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....		60
SEZNAM OBRÁZKŮ		62
SEZNAM TABULEK.....		64

ÚVOD

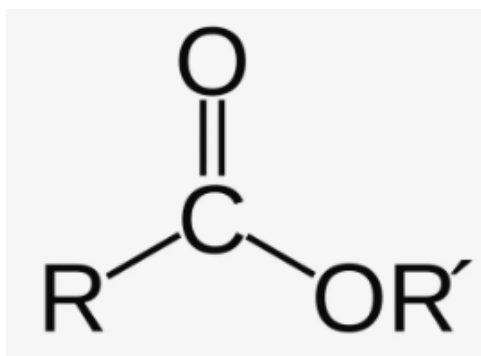
Lidé se zabývají degradací polymerních materiálů už od jejich první výroby. Ve většině případů se zaměřují na nežádoucí účinky degradací. Jedná se o ty typy degradací, kterým nelze zabránit, objevují se během celého životního cyklu polymeru a mají negativní dopady na vlastnosti polymeru. V průběhu let využívání polymerních materiálů bylo zjištěno, že tyto nežádoucí degradační vlivy lze zpomalit pomocí různých aditiv. Do skupiny speciálních aditiv upravujících životnost polymerních výrobků tak dnes běžně řadíme látky, jako jsou anti-oxidanty, antiozonanty, tepelné či UV stabilizátory. V krajních případech je degradace dokonce žádoucí, a to zejména u výrobků s krátkou nebo řízenou životností. Tato oblast je velmi aktuální z pohledu rostoucího tlaku na redukci odpadu z materiálů.

Tato bakalářská práce se zabývá studiem degradace materiálu ze skupiny polyesterů, a to polybutyletereftalátu (PBT). V případě tohoto polymerního materiálu je nejvíce studován vliv tepla na degradační chování. Za studiem tepelného chování PBT stojí fakt, že tento polymer se využívá v řadě náročných aplikacích, např. automobilovém průmyslu. Vzhledem k výše zmíněným faktům, jsou komerčně dostupné typy běžně stabilizovány vůči tepelné degradaci. Dokáží tepelné stabilizátory dostatečně zpomalit tepelnou degradaci? A co by se stalo, kdyby materiál tato aditiva neobsahoval? Tyto dvě otázky byly hlavní náplní bakalářské práce.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYBUTYLENTEREFTALÁT (PBT)

Jedná se o polymer patřící do skupiny polyesterů, které se vyznačují přítomností esterových vazeb v hlavním řetězci (Obr. 1). [1]



Obr. 1 – Esterová vazba [2]

1.1 Monomery

Pro výrobu PBT se používají monomery 1,4-butandiol, kyselina tereftalová a dimethylester kyseliny tereftalové. [3]

1.1.1 1,4-butandiol (BDO)

1,4-butandiol je hořlavá kapalina. Řadí se mezi 4 izomery butandiolu, kam patří kromě 1,4-butandiolu také 1,2-butandiol, 1,3-butandiol a 2,3-butandiol. [4]

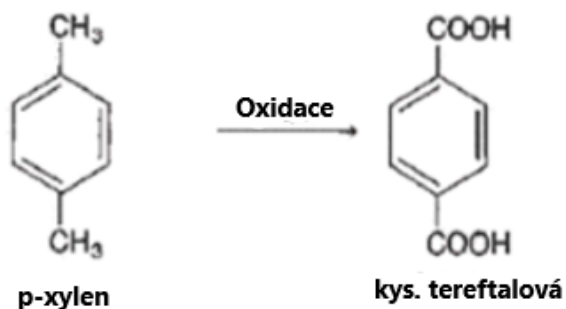
1,4-butandiol (Obr. 2) je průmyslově využíván jako rozpouštědlo a při výrobě některých druhů plastů. V přítomnosti kyseliny fosforečné a za vysoké teploty dehydratuje na rozpouštědlo tetrahydrofuran. Okolo 200 °C za přítomnosti rozpustných rutheinových katalyzátorů proběhne dehydrogenace diolu za vzniku butyrolaktonu. [5]



Obr. 2 – Chemický vzorec 1,4-butandiolu [5]

1.1.2 Kyselina tereftalová (TPA)

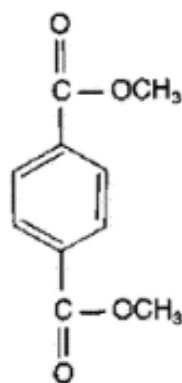
Kyselina tereftalová (Obr. 3) se vyrábí oxidací para-xylenu. Je stabilnější než kyselina fta-
lová. Při pokojové teplotě je to bílá krystalická a pevná látka, nerozpustná ve vodě či kyselině
octové. Okolo 95 % celkového využití kyseliny tereftalové je pro výrobu polyesteru, ale
využívá se i pro herbicidy či tiskařské barvy. [6]



Obr. 3 – Výroba kyseliny tereftalové [6]

1.1.3 Dimethylester kyseliny tereftalové (DMT)

Dimethylester kyseliny tereftalové (Obr. 4) se získá esterifikací kyseliny tereftalové s me-
thanolem za vzniku diesteru. Výtěžek dimethylesteru z této esterifikace je vyšší jak 95 %.
[6]



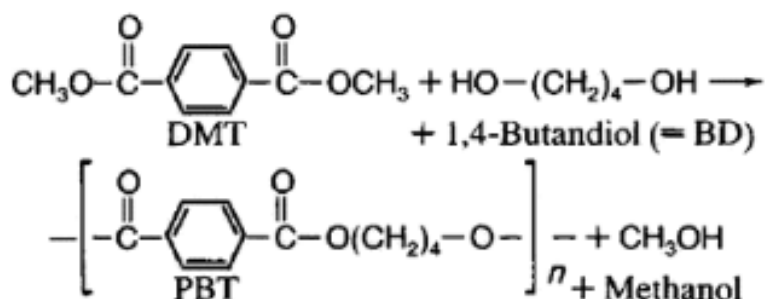
Obr. 4 – Vzorec dimethylesteru kyseliny tereftalové [6]

1.2 Výroba PBT

PBT se vyrábí dvoustupňovou polykondenzací, proces probíhá v autoklávech a lze kombi-
novat monomery TPA s 1,4-butandiolem nebo DMT s 1,4-butandiolem. [3]

1.2.1 Dimethylester kyseliny tereftalové a 1,4-butandiol

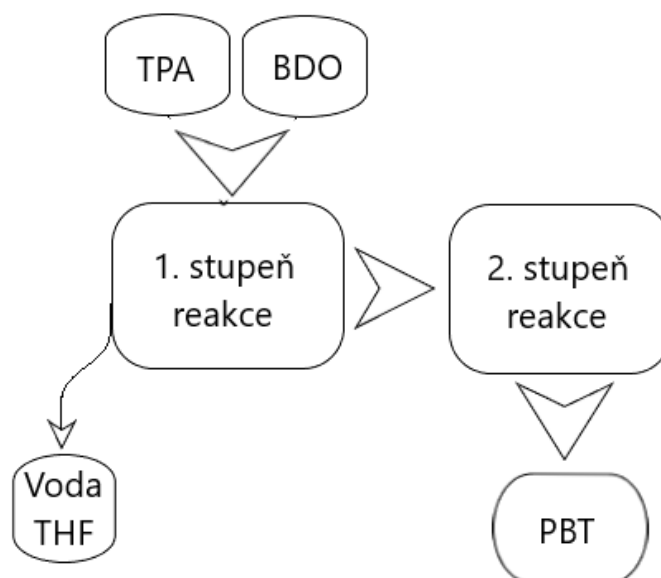
Pro výrobu PBT se častěji používá směs DMT a 1,4-butandiolu (Obr. 5). Průmyslová kontinuální výroba probíhá v 5 autoklávech. [6] Při syntéze PBT se často výroba potýká s problémy ohledně vedlejšího produktu polykondenzace tetrahydrofuranu (THF). THF vzniká v prvním polymeračním stupni procesu. Je to způsobeno vznikem hydroxybutylové koncové skupiny meziproductů. Jedná se o nežádoucí produkt, který nemá příliš velkého využití. [7] Dalšími vedlejšími produkty prvního stupně je nezreagovaný butandiol. Ve druhém stupni pak vzniká jako vedlejší produkt methanol. Množství methanolu dosahuje 85 % v čistotě 99%. Zbývajících 15 % představuje směs tetrahydrofuranu a methanolu. [3]



Obr. 5 – Průběh výroby PBT z dimethylesteru s 1,4-butandiolem [6]

1.2.2 Kyselina tereftalová a 1,4-butandiol

Kyselina tereftalová jako monomer pro výrobu PBT je levnější než její dimethylester. Avšak během této syntézy (Obr. 6) vzniká až o 100 % více vedlejšího produktu tetrahydrofuranu, který se uvolňuje ve vodném roztoku s asi 10 mol. % THF. V důsledku tohoto faktu je spíše využíván DMT. Vznik THF je v tomto případě způsoben tím, že monomer 1,4-butandiol je schopen dehydratovat na THF v přítomnosti Brønstedovy kyseliny. V důsledku toho je tato vedlejší reakce podstatně umocněna, když se jako výchozí látka použije TPA. [7] Praktická výroba probíhá v kontinuálním procesu ve 3 autoklávech. [3]



Obr. 6 – Průběh výroby PBT z kyseliny tereftalové s 1,4-butandiolem

1.3 Vlastnosti PBT

Polybutyltereftalát (Obr. 7) je důležitý konstrukční termoplast s mnoha užitečnými vlastnostmi. [8]

PBT je lineární [9], semikrystalický, bílý či šedobílý polyester, který je vlastnostmi i složením velmi podobný polyesteru polyethyltereftalát (PET). [10]

Tab. 1 – Porovnání vlastností PBT a PET [11]

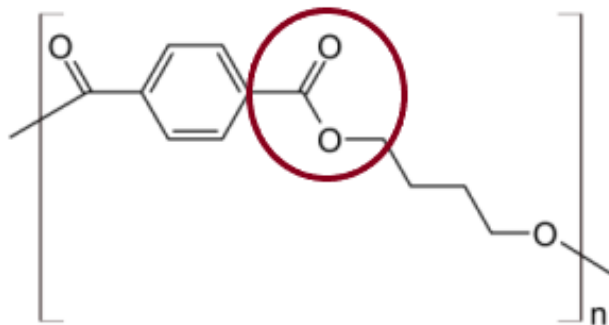
Vlastnosti	PBT	PET
Tuhost a pevnost	↓	↑
Propustnost CO ₂	↑	↓
Rychlost krystalizace	↑	↓
Odolnost vůči horké vodě	↑	↓
Odolnost vůči povětrnosti	⇄	⇄
Chemická odolnost	⇄	⇄
Rychlost hoření	⇄	⇄

Pozn. ↑ - vyšší ↓ - nižší ⇄ - podobné

Teplota tání PBT se pohybuje okolo 225 °C. [11] Teplota skelného přechodu u PBT je kolem 60 °C. [10] Dlouhodobá provozní teplota je -30 až 120 °C, krátkodobá až do 150 °C. Absorpce vlhkosti granulátu při pokojové teplotě 23 °C a vlhkosti vzduchu 50 % je udávána 0,25 %. [11]

Čistý PBT má vysokou tepelnou odolnost, dobrou mechanickou pevnost a houževnatost, mazivost, odolnost proti vodě a dobré elektroizolační vlastnosti. PBT je však vysoce hořlavý, proto je potřeba přísadami zlepšit jeho ohnivzdornost. [8]

Proces krystalizace je u PBT rychlejší než u PET, což jej umožňuje zpracovávat vstřikováním. [11] U PET nám prudké zchlazení taveniny umožní vyrobit amorfní strukturu, u PBT je však toto prakticky nemožné právě kvůli rychlé krystalizaci. [12]



Obr. 7 – Chemický vzorec polybutyltereftalátu s vyznačenou esterovou vazbou [13]

PBT se často plní skleněnými vlákny [8], aby se zvýšila tuhost, pevnost, odolnost proti opotřebení nebo se snížila schopnost dynamického tření. [11] V případě potřeby lze zlepšit rázové vlastnosti přímísením akrylonitril-butadien-styrenu (ABS) do taveniny. Směs ABS a PBT lze zpracovávat jen za určitých podmínek, ideální je vysoká teplota, kdy je viskozita PBT taveniny nízká. [8]

1.4 Využití PBT

Polybutyltereftalát je důležitým polymerním materiálem pro elektrotechnický, elektronický a automobilový průmysl. [8] V elektrických a elektronických dílech jsou to různé konektory, cívky, zásuvky, osvětlovací technika, spínací zařízení nízkého napětí a vypínače. Dále je používán v automobilovém průmyslu pro části spalovacích systémů, různá čidla a komponenty elektrických systémů. [13] Využití PBT lze uplatnit i v případě technických dílů pro výrobu ložisek a šroubů. [11] Lze jej využít i v domácnosti pro výrobu nádobí do konvenční a mikrovlnné trouby. [10]

2 OBECNÁ DEGRADACE

Polymery během svého života musí čelit různým okolním vlivům. Účinkem těchto vlivů nastávají v materiálu nevratné změny. [14] Procesy vedoucí k chemické změně polymeru se nazývají degradační procesy. Studium těchto procesů umožňuje pochopit jejich výskyt, a jakým způsobem jim lze předejít, aby se zlepšily vlastnosti polymerních výrobků. [15]

Degradační procesy lze rozdělit do skupin:

- Tepelná degradace
- Mechanická degradace
- Chemická degradace
- Degradace zářením
- Biologická degradace [16]

Často působí na materiál víc než jen jeden typ degradace, např. přítomnost kyslíku doprovází tepelnou degradaci, pak hovoříme o termooxidaci. [16]

Obecně vlivem degradace dochází nejčastěji k následujícím procesům:

- Štěpení řetězce
- Zesíťování [15]

Hlavní faktory přispívající degradaci jsou například:

- Chemické složení a morfologie polymeru, zejména podíl krystalické fáze
- Tvar a rozměry testovaného materiálu
- Skryté vady materiálu
- Povaha a obsah aditiv (např. plniv) [17]

Obecně platí, že stupeň degradace záleží na typu materiálu. Amorfny materiály podléhají degradaci snadněji než krystalické. Nízká molekulová hmotnost polymeru a přítomnost snadno hydrolyzovatelných chemických skupin v molekule (např. esterové skupiny) zvyšuje také rychlost probíhající degradace. [17]

Degradační pochody u většiny polymerů jsou známy, avšak není vždy přesně popsán mechanismus ani kinetika degradačního procesu. Zpočátku jsou změny v polymeru nevýrazné, tudíž je možno je rozpoznat pouze velmi citlivými metodami. V průběhu degradace polymeru se projevují změny v molekulární i nadmolekulární struktuře. Největších změn si lze všimnout u mechanických vlastností či projevujících se vizuálních změn vzhledu výrobku.

Co se týče vizuálních změn, u bílých polymerů, kam patří i PBT, se změny v průběhu degradace projevují žloutnutím až zhnědnutím materiálu. [14]

U většiny aplikací je snaha o zabránění degradačních účinků vlivem procesních a provozních podmínek, kdy se do materiálu přidávají chemické látky, které polymery stabilizují. [15] Tyto látky označujeme jako stabilizátory a účinkují proti jednotlivým degradačním vlivům nebo působí jako komplexní ochrana proti několika různým vlivům současně. Nejčastěji se do materiálu přidává množství stabilizátorů v rozsahu 0,1 – 5 %, jelikož vysoká dávka stabilizátorů může mít nežádoucí vliv na vlastnosti. [14]

V některých případech je degradace materiálu žádoucí, např. u zemědělských aplikací, které pak mohou být na konci vegetačního období zaorány do půdy. [15]

2.1 Tepelná degradace

Tepelná degradace nastane, když polymer začne měnit své vlastnosti vlivem zvýšené teploty. [17] Při zahřátí materiálu se zvýší jeho energie, přičemž jsou oslabeny intermolekulové síly, vazby jsou lépe štěpitelné a mobilita se zvyšuje, což jim umožňuje snáze migrovat v polymerní matici. [15] Migrace dále závisí na struktuře polymeru, molekulové hmotnosti a již zmíněné teplotě. Později toto vede k urychlení např. hydrolytické reakce. [17]

Při tepelné degradaci může docházet k:

- Náhodnému štěpení řetězců
- Depolymeraci
- Odštěpování funkčních skupin
- Síťování
- Cyklizaci [16]

Štěpení a depolymerace má za důsledek redukci délky hlavního řetězce. Náhodné štěpení se vyskytuje převážně v polyolefinech kvůli jednoduché kostře polymerního řetězce. Odštěpování funkčních skupin je důležitý mechanismus tepelné degradace a lze ho sledovat např. u polyvinylchloridu. Často je obtížné rozeznat tepelnou a termochemickou degradaci, jelikož polymery jsou jen výjimečně chemicky čisté a některá plniva mohou reagovat s polymerem za dostatečně vysoké teploty. [16]

Termodegradace probíhá nejčastěji při zpracování, protože se zpracovatelské teploty pohybují mezi 200 až 300 °C. Ačkoliv se v průběhu zpracování nemusí degradace projevit, mohou vzniknout poruchová centra, která budou citlivější k dalším degradačním vlivům, např. oxidaci. [14]

Tepelná degradace může probíhat v inertní atmosféře či v přítomnosti kyslíku, což je častější případ, poté se hovoří o termooxidaci, kdy tedy kromě teploty na polymer působí i kyslík. [16]

V extrémním případě tepelné degradace (např. při hoření) dochází k zuhelnatění, tedy k úplné degradaci polymeru, kdy materiál ztrácí polymerní charakter. Jedná se o výsledek reakcí štěpení řetězce, výsledný materiál je obvykle černý a křehký. [15]

2.2 Mechanická degradace

K degradaci polymerního řetězce může kromě působení tepla či chemického individua dojít také působením mechanického namáhání. Vzniklé napětí na polymerním řetězci pak může vést k přetržení řetězce, čímž dojde ke vzniku radikálů. [15]

Mechanická degradace nastává v přítomnosti určitého napětí v polymerním materiálu. [17] Štěpení řetězců a vazeb proběhne tedy za přítomnosti tohoto napětí, když je vyšší než pevnost kovalentních vazeb. Přednostně se trhají nejdelsí řetězce a trhání probíhá tak dlouho, dokud je jejich délka větší než délka kritická. V semikrystalických polymerech se přetrhnou řetězce přednostně v amorfní oblasti polymeru. [14] Další podstatný vliv na mechanodegradaci představuje nehomogenita materiálu a přítomnost nečistot. V těchto místech začíná iniciace mechanické degradace, jelikož napětí se soustředí právě do těchto míst. [17]

Napětí může být smykové, tahové, tlakové nebo jejich kombinace. K mechanické degradaci může dojít v pevném stavu, tavenině i v roztoku. Mechanická degradace v tavenině je vždy kombinována s tepelnou degradací a následkem zvýšené teploty tam lze najít i chemickou degradaci. Pokud je tavenina vystavena intenzivní mechanické deformaci, teploty v lokálních místech se mohou podstatně zvýšit než ve zbytku objemu materiálu, obzvlášť pokud je rychlost deformace nerovnoměrná. Jinými slovy, mechanické namáhání v tavenině je složitý proces. Určité zdroje uvádí, že při zpracování podléhá materiál převážně tepelné degradaci, jiné zase uvádí pouze mechanickou degradaci. Oba typy zdrojů se však shodují v tom, že i když je povaha degradace tepelná, dochází ke snížení teploty potřebné pro reakci v důsledku mechanické energie. [16]

2.3 Chemická degradace

Chemická degradace je výsledek přímého působení chemických sloučenin na polymerní materiál. Tyto sloučeniny mohou být kyseliny, zásady nebo rozpouštědla. [17]

V mnoha případech je významná změna chemické degradace pozorovatelná jen při zvýšených teplotách, jelikož k tomuto procesu je potřeba vysoká aktivační energie. Mezi chemické degradace patří např:

- Oxidace
- Solvolýza [16]

Všechny reakce, které zahrnují zabudování kyslíku do polymerního řetězce, se označují jako oxidační proces. Tyto chemické degradační procesy s kyslíkem jsou v přírodě velmi důležité, jelikož kyslík je obsažen v atmosféře. [15]

Solvolýza je proces, který se týká štěpení vazeb C-X, kde X je atom jiný než uhlík (nejčastěji se jedná o atom halogenu [15]). Důležitým typem solvolýzy je hydrolyza, ke které dochází v polyesterech. [16]

Průběh chemické degradace je ovlivněn kromě chemického složení materiálu i hustotou a volným objemem v polymeru. Na hustotě a volném objemu polymeru závisí počet a distribuce volných vakancí. Schopnost tvořit nové vakance je závislá na pohyblivosti jednotlivých segmentů makromolekuly a kohezní energii příslušného materiálu. Amorfni oblast polymeru obsahuje vyšší počet vakancí než krystalická (v této oblasti chemická reakce neproběhne), tudíž do amorfni oblasti pronikne chemické činidlo snadněji a reakce proběhne rychleji. Důležitý faktor u chemické degradace je také teplota, protože při vyšší teplotě probíhá reakce rychleji. Také koncentrace chemického činidla je důležitá, jelikož při vyšším množství odolnost polymeru klesá. Chemickou degradaci ovlivňují také přísady v polymerní směsi, jelikož některá změkčovadla mohou urychlit oxidaci, kam patří např. esterová změkčovadla, která podléhají kyselinám i zásadám. [14]

2.3.1 Oxidační degradace

Oxidační degradace je působení kyslíku na materiál za vzniku volných radikálů. Degradace probíhá samovolně nebo ji lze iniciovat třemi způsoby:

- UV záření
- Teplo

- Mechanické namáhání [17]

Volné radikály po iniciaci reagují s kyslíkem a vzniknou nestabilní peroxy-radikály, které se sousedními vodíky produkují nestabilní hydroperoxy a další volné radikály, které se mohou účastnit znovu degradačních pochodů. Jedná se tedy o autokatalytický proces. Pokud je iniciace nepřetržitá, reakční rychlost se urychluje. [16]

Výsledkem oxidace je tvorba hydroxylových skupin nebo peroxidů. Oxidační degradace vede k chemickým změnám ve struktuře polymeru, ale i k drobným trhlinám na povrchu materiálu, čímž dochází ke snížení molekulové hmotnosti polymeru. Mění se také fyzikální a mechanické vlastnosti, dochází ke snížení pevnosti či změně barvy materiálu. Průběh oxidace závisí na chemické struktuře, stupni krystalinity a morfologii. [17]

Aby se zabránilo oxidaci, přidávají se do materiálu antioxidanty, které deaktivují radikály nebo brání samotné iniciaci. Například antioxidanty s obsahem fosforu redukují hydroperoxy na inertní produkty a tím zabraňují růstu počtu hydroxylových radikálů. [16]

Oxidační degradace se dělí na 3 typy:

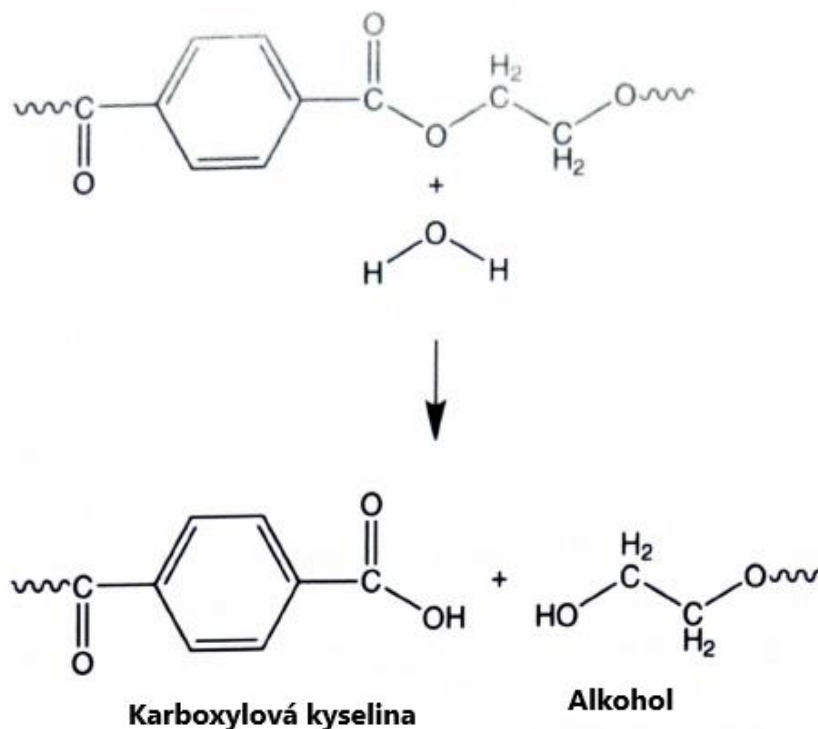
- Fotooxidace
- Termooxidace
- Autooxidace [17]

Fotooxidace je působení UV záření za přítomnosti kyslíku, probíhá pouze na povrchu materiálu nebo ve slabé vrstvě pod povrchem. Termooxidace probíhá v celém objemu materiálu, což je dáno vzájemnou interakcí kyslíku s polymerem za vysoké teploty. Autooxidace probíhá samovolně. K oxidaci dochází v každém stadiu životnosti polymeru, tedy během výroby, využití i skladování. [17]

2.3.2 Hydrolytická degradace

U polymerů, které vznikají polykondenzací, kam patří i PBT, se často projevuje hydrolytická degradace, která je vyvolána účinkem vody. [14] Během hydrolyzy (Obr. 8) se voda váže na esterovou vazbu, přičemž dojde k rozštěpení této vazby. [15] Vznikají tak nové funkční skupiny a nízkomolekulární produkty. [14] Tento proces vede ke snížení molekulové hmotnosti materiálu, které je spojeno s výraznou redukcí viskozity taveniny. [15]

Proto je potřebné při výrobě polyesterů nechat materiál dostatečně dlouho vysušit a skladovat v suchém prostředí, jelikož i nepatrné množství vlhkosti (0,01 %) může významně redukovat viskozitu taveniny. [3]



Obr. 8 – Hydrolyza polyesterů [15]

Průběh hydrolyzy je urychlen přítomností acidobazických katalyzátorů (např. hydroxylovými ionty [18]) a její rychlost je také závislá na teplotě. Některé polymery, které jsou odolné za normální teploty, mohou při vyšších teplotách být citlivé na hydrolyzu. K těmto polymerům se řadí právě polyester. [14]

2.4 Degradace zářením

Proces, který mění strukturu polymeru třemi způsoby:

- Štěpení řetězce
- Zesíťování
- Depolymerace [17]

Zesíťování a štěpení probíhá především v amorfní části polymeru. [17]

Degradace zářením probíhá pod zářením různých vlnových délek, přičemž největší vliv na polymery má UV záření, vliv viditelného a infračerveného záření je zanedbatelně nízký. [17]

V reálných podmínkách probíhá fotodegradace za přítomnosti kyslíku, tudíž v polymerech probíhá zejména fotooxidační reakce. [14] Fotooxidační degradace probíhá zejména na povrchu materiálu, tudíž je důležitým faktorem tloušťka onoho materiálu. [17]

2.5 Biologická degradace

Založena na chemicko-biologických procesech, kdy působí enzymy, které vylučují mikroorganismy (např. bakterie na povrchu materiálu). Dochází tak ke zkrácení polymerních řetězců a odstranění malých částí fragmentů. Biodegradace způsobuje změny v oblasti mechanických i chemicko-fyzikálních vlastností. Biodegradační procesy se rozdělují na dva typy:

- Aerobní
- Anaerobní [17]

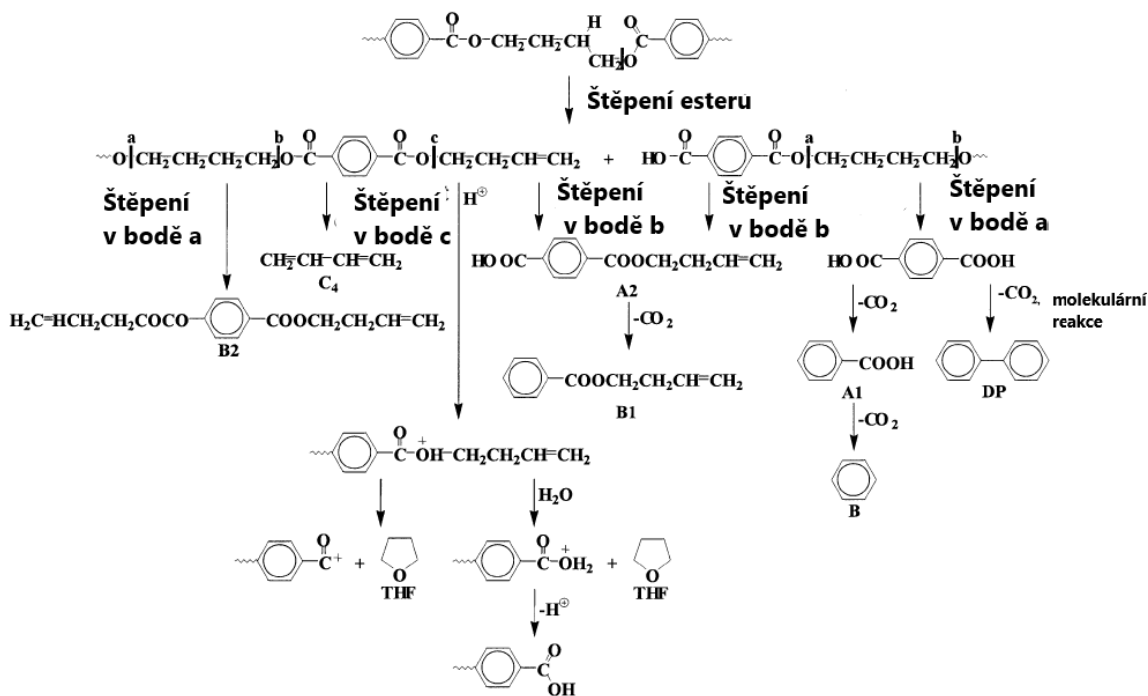
Aerobní proces probíhá za přítomnosti kyslíku a hlavní podíl na rozkladu má CO_2 , voda a mikroorganismy. Anaerobní proces probíhá bez přítomnosti kyslíku a místo CO_2 vzniká metan. Pozitivní vliv v procesu degradace představuje nízký stupeň krystalinity, nízká molekulová hmotnost, vysoký podíl amorfni fáze nebo přítomnost hydrolyzovatelných funkčních skupin (např. ester). [17]

3 DEGRADACE PBT

Většina vědeckých článků se zabývá degradací PET nebo PBT s různými příměsemi. Vlastnosti PET a PBT si jsou velmi podobné, avšak PET se využívá ve větším množství než právě PBT, proto je více studováno. Ve vědeckých člancích o PBT se výzkumy nejvíce orientují na tepelnou či termooxidační degradaci.

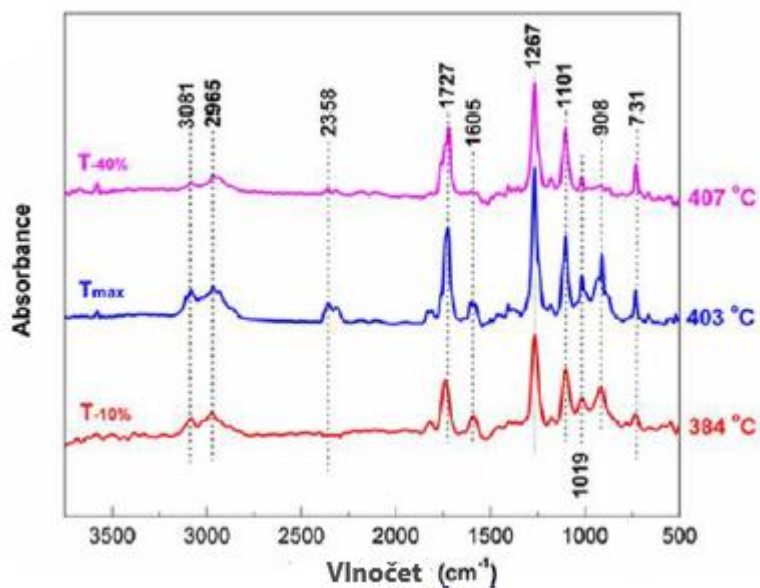
Studie Botelho a kol. se zabývala srovnáním tepelné a termooxidační degradace při porovnání PET a PBT. Z výsledků jejich výzkumu lze vyčíst, že v inertní atmosféře při 160 °C byla produktem tepelné degradace kyselina benzoová a estery, zatímco v atmosféře, za přítomnosti kyslíku, se uvolňovaly kyselina benzoová, anhydridy a alkoholy. V obou případech je přítomna kyselina benzoová, tudíž na počátku termooxidace hraje tepelná degradace důležitou roli. Z podrobných výsledků se zjistilo, že oxidační mechanismy PET a PBT si jsou velmi podobné. V závěru je však nutno dodat, že výsledky dokázaly lepší stabilitu PET vůči degradaci než u PBT. [19]

Koshiduka a kol. se zabývali tepelnou degradací PBT za použití metody „Molic-mouse“. Jednalo se o počítačovou simulaci za použití dvou modelů (sofistikovaný a jednoduchý) a srovnání s experimentálními daty. Lepším se ukázal být model sofistikovaný, který dokázal nasimulovat pravděpodobnost každého způsobu štěpení. Jak je ukázáno na Obr. 9, tak pro tepelnou degradaci jsou typické dvě cesty – štěpení esterové vazby a odstranění CO₂. Předpokladem bylo, že pokud struktura konce řetězce je –COOH, následuje rozklad na –H a CO₂. V produktech štěpení se nachází také THF či kyselina benzoová, která je typická pro tepelnou degradaci PBT. [20]



Obr. 9 – Průběh štěpení PBT dle sofistikovaného modelu [20]

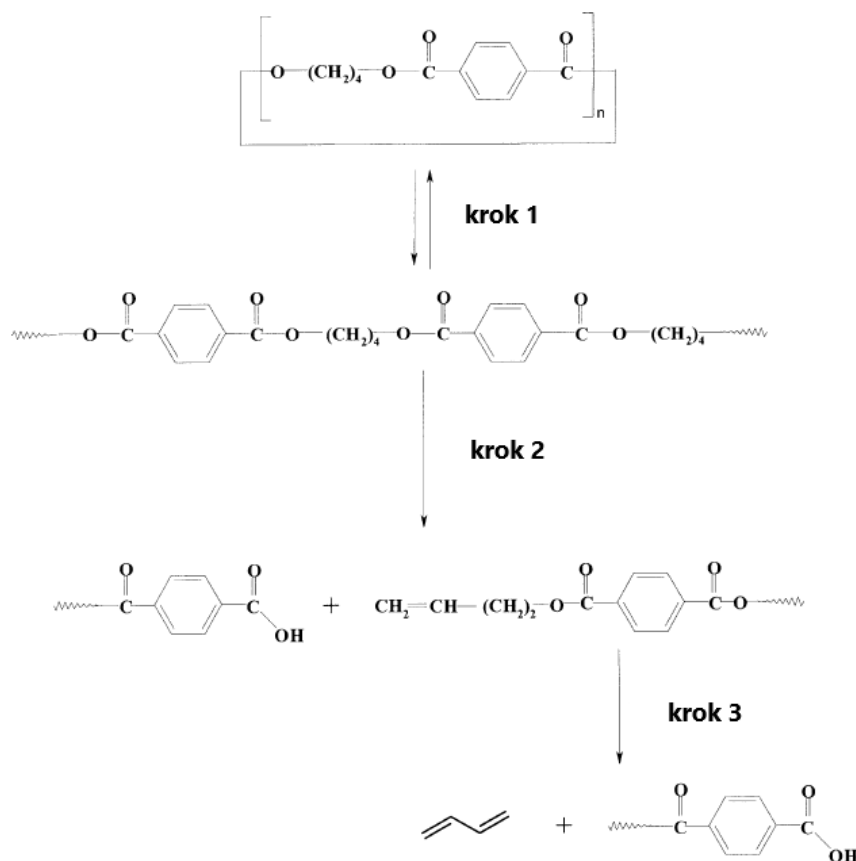
Yang a kol. se zabývali studií na vyvinutí kompozitu PBT vyztuženého sklenými vlákny pro zvýšení mechanických vlastností, tepelnou stabilitu a samozhášecí vlastnosti za použití hypofosfitu ceria (CHP). Jedním z testů, kdy zkoumali proces tepelného rozkladu materiálu, byla metoda TGA-FTIR (Obr. 10). [21]



Obr. 10 – Porovnání FTIR spektra za různých teplot [21]

Dle výše zmíněné studie mezi hlavní produkty tepelného rozkladu patří butadien, CO₂, THF, estery a benzenové deriváty. Na pozici 3081, 1605 a 731 cm⁻¹ jsou vyznačena benzenová jádra v řetězci. Na pozici 2965 a 1019 cm⁻¹ je THF. Pozice 2358 cm⁻¹ označuje výskyt CO₂, která je přítomna jen u vzorku při 403 °C. Esterové vazby jsou výrazné na pozicích 1727, 1267 a 1101 cm⁻¹. Charakteristický pro PBT je i butadien, který se nachází na pozici 908 cm⁻¹, přičemž jeho hodnota při 407 °C téměř zmizela. Jak je viditelné z Obr. 10, estery a butadien se uvolňují při počáteční fázi rozkladu (384 °C). Kolem teploty při maximální ztrátě hmotnosti (403 °C) se signály různých těkavých látek staly silnějšími. U posledního stupně rozkladu je znatelné vypařování esterů. Pokud se do materiálu přidá CHP, je vypařování esterů významně zpomaleno. Některé těkavé produkty jsou zachyceny v procesu degradace, který se podílí na degradaci zuhelnatění. Vrstva zuhelnatěného materiálu se poté stává bariérou pro plynové produkty, což vede k jejich redukci. [21]

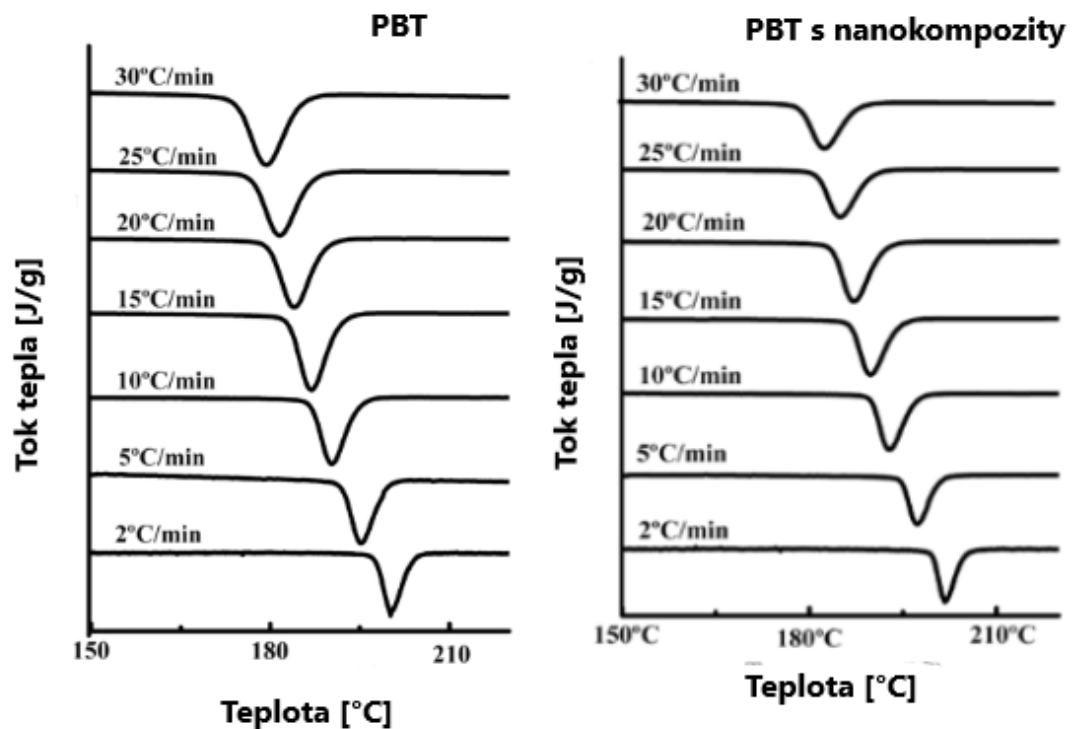
Samperi a kol. studovali rozdíl mezi PET a PBT v oblasti izotermické degradace. Tyto aromatické polyestery si jsou strukturně velmi podobné, avšak výsledky této studie ukazují, že přítomnost butylenové jednotky v PBT je zřejmě schopna indukovat výrazné změny v izotermické degradaci. Pyrolýza čistého PBT probíhá prostřednictvím primární tvorby (při asi 300 °C) cyklických oligomerů, které se dále rozkládají (při asi 400 °C) za vzniku nenasycených oligomerů. Tepelný rozklad PBT probíhá dle Obr. 11. Tepelná degradace vede k cyklickým oligomerům, které se rychle rozkládají (krok 1). Hlavním krokem je tvorba nenasycených oligomerů (krok 2). Následuje ztráta butadienu (krok 3). [22]



Obr. 11 – Schéma tepelného rozkladu PBT [22]

Studie dokazuje, že je rozdíl v tepelném rozkladu mezi PET a PBT. Zatímco oligomery obsahující anhydrid kyseliny tereftalové jsou detekovány u taveného PET a nenasycené oligomery chybí, ty jsou naopak přítomny v případě tepelného rozkladu PBT a anhydrid se nevyskytuje. Rozdíl v tepelném rozkladu je zřejmě způsoben různým chováním ethylenových a butylenových jednotek. [22]

Kalkar a kol. se zabývali krystalizací PBT s přidavkem nanokompozitů pomocí DSC (diferenciální skenovací kalorimetrie) metody. Krystalizace je závislá na dynamickém neizotermálním krystalizačním procesu, přičemž celková rychlost krystalizace závisí na nukleaci a růstu jader. Vysoká závislost je také na teplotě, což je dokázáno metodou DSC pro čistý materiál PBT (Obr. 12). Teplota krystalizace u čistého PBT za optimálních podmínek je 189 °C, s přidavkem nanokompozitů teplota vzrostla na 192 °C. V obou případech, čisté PBT a PBT s nanokompozity, klesá rychlost krystalizace s rostoucí teplotou za stejný čas. [23]



Obr. 12 – Rychlost krystalizace za různých podmínek [23]

Vásquez-Rendón a kol. se zabývali studií mísitelnosti PBT a PEI (polyetherimid). Studie byla zaměřena na tepelnou, mechanickou odolnost a hořlavost při různém poměru těchto materiálů ve směsi. Výzkum této směsi je založen na výrobě pro letecký průmysl, kdy je třeba použít materiál s vysokou mechanickou odolností a dobrou zpracovatelností (PBT) a materiál s vysokou tepelnou stabilitou a odolností proti plamenu (PEI). Směsi s vysokým obsahem PBT měly nízkou pevnost v tahu, ale nejlepší zpracovatelnost. Směsi s vysokým obsahem PEI měly nejvyšší pevnost v tahu, ale horší zpracovatelnost. Tepelná odolnost se s vyšším přidavkem PEI do PBT fáze zlepšila, došlo také ke snížení rychlosti hoření, jelikož PEI podporuje u PBT tvorbu zuhelnatění, což vede ke zpomalení hoření. [24]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 MATERIÁL

Pro tuto práci byl použit materiál polybutyltereftalát s komerčním označením ARNITE T08-200 společnosti DSM.



Obr. 13 – Materiál

Tab. 2 – Vybrané vlastnosti materiálu dané výrobcem

	Hodnota
Teplota tání [°C]	225
Modul pevnosti v tahu [MPa]	2550
Mez kluzu [MPa]	55
Absorpce vody [%]	0,48
Absorpce vlhkosti [%]	0,18
Hustota [g/cm ³]	1,30



Obr. 14 - Granulát

Během této práce bylo vyrobeno celkem 15 vzorků. Byl sledován vliv vlhkosti na tepelnou stabilitu, vliv stabilizačního systému a vliv časového parametru. Pro přehlednost bakalářské práce byla zhotovena tabulka značení vzorků (Tab. 3).

Tab. 3 – Značení vzorků

Číslo vzorku	Sušení při 90 °C na 24 h	Provedení extrakce	Doba lisování [min]
1	x	x	2
2	x	x	20
3	x	x	40
4	x	x	60
1 (S)	✓	x	2
2 (S)	✓	x	20
3 (S)	✓	x	40
4 (S)	✓	x	60
1e	x	✓	2
2e	x	✓	20
3e	x	✓	40
4e	x	✓	60
1e (S)	✓	✓	2
2e (S)	✓	✓	20
3e (S)	✓	✓	40
4e (S)	Vzorek nevyroben		

Pozn. x - ne ✓ - ano

4.1 Nesušený materiál

Materiál byl odebrán přímo ze skladu bez dodatečné úpravy. V průběhu práce byl materiál uložen volně na vzduchu v laboratoři.

4.2 Sušený materiál

Před lisováním se materiál sušil v horkovzdušné sušárně při 90 °C po dobu 24 hodin dle doporučení výrobce.

4.3 Materiál po extrakci

Komerční typy materiálů obsahují termooxidační stabilizační systém. Z tohoto důvodu byla provedena Soxhletova extrakce. Postup je popsán v kapitole 5.2.1.

5 METODY

Praktická část bakalářské práce je zaměřena na tepelnou degradaci PBT. K simulaci tepelné degradace byly použity ruční lisy, kdy v různých časových intervalech byly vylišovány destičky, na kterých byl následně hodnocen vliv tepelné degradace na výsledné vlastnosti materiálu.

5.1 Lisování

Lisování je metoda tváření plastů, kdy se materiál vkládá do vytápěné formy a následně se pro dosažení požadovaného tvaru na něj působí tlakem a teplotou. [25]

V rámci této bakalářské práce byl využit vyhřátý ruční lis pro samotné lisování a chladný hydraulický lis na dolisování materiálu. Lisování destiček z granulátu PBT bylo provedeno při teplotě 245 °C, což je dostatečně vysoká teplota pro manipulaci s PBT, které má teplotu tání okolo 223 °C.

Tab. 4 - Podmínky lisování

	Doba [min]
Přehřev	2
Lisování	2, 20, 40, 60
Chlazení	10

Velikost formy na lisování byla 125×125×1 mm nebo 148×148×1mm. Do vyhřáté formy byl vložen milimetrový rámeček a do jeho středu se umístil navážený materiál. Aby se tavenina nepřichytila na stěny formy, byl použit separační materiál - pečící papír, který je odolný do 250 °C.

5.2 Extrakce

V dostupných materiálech se uvádí, že běžně dodávaný granulát PBT obsahuje tepelné stabilizátory, které zabraňují tepelné degradaci během zpracování. Proto bylo nutno provést extrakci. Následné bylo provedeno lisování nesusušeného i usušeného materiálu ve stejných časových intervalech jako v případě granulátu obsahujícího stabilizátory.

5.2.1 Postup Soxhletovy extrakce

Pro extrakci granulátu byl použit Soxhletův extraktor.

Vzorek PBT se navážil do extrakční patrony, která byla následně ucpána vatou a vložena do extraktoru. Do varné baňky bylo pomocí odměrného válce odměřeno 200 ml chloroformu, následně se přidaly varné kamínky pro zamezení skrytého varu kapaliny. Na varnou baňku se umístil zbytek extrakční kolony, která byla složena z extrakční komory, nástavce a chladiče. Aparatura se umístila do topného hnízda.

Bod varu chloroformu se pohybuje okolo 60 °C, proto bylo nutno dodržovat mírnou zahřívací teplotu. Po spuštění je nutno extrakci dostatečnou dobu kontrolovat kvůli možnému úniku či příliš prudkému počátečnímu ohřevu.

5.3 Sušící váhy

Sušící váhy se využívají pro stanovení relativní vlhkosti v materiálech. Jedná se o váhy s halogenovými zářiči, přičemž váha zaznamenává úbytek hmotnosti zároveň se sušícím procesem. Výsledek lze zobrazit v gramech či procentech, záleží, zda jsou důležité výsledky odpařené hmoty nebo získané sušiny. [26]

Měření bylo provedeno na přístroji WPS 50SX společnosti Radwag. Do sušících vah byl nasypán materiál, který se dlouhodobě skladoval při pokojové teplotě a vlhkosti. Program vah byl nastaven tak, aby udržoval v sušících vahách teplotu 90°C po dobu pěti hodin, kdy probíhalo měření.

5.4 Kolorimetrie

Metoda poskytuje čísla, která označují vizuální hodnoty žlutosti nebo bělosti bílých či téměř bílých materiálů (textilie, plasty), které jsou pozorovány za denního světla. [27] Vzorky by si měly být podobné ohledně struktury, lesku, průsvitnosti a fyzikálních vlastností. [28]

Index žloutnutí YI je číslo vypočtené z kolorimetrických dat, které udává stupeň odchylky barvy objektu z bezbarvé nebo z preferované bílé barvy směrem k žluté. [27]

Měření kolorimetrie proběhlo na přístroji UltraScan PRO (USP1554) při programu RSEX – střední (Reflectance Specular Excluded), oblast zobrazení 0,390 in, UV filtr v nominální pozici. Vzorek se umístil do oblasti měření, přístroj ozářil vzorek ve třech sekvencích a program následně vyhodnotil pro daný vzorek index žlutosti.

5.5 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)

V oblasti charakterizace plastů se jedná o nejpoužívanější metodu z termických analýz, kam mimo jiné patří i termogravimetrická analýza (TGA) nebo termomechanická analýza - dle typu deformace rozdělujeme na statickou (TMA) a dynamickou (DMA). [29]

Vzorek u metody DSC je vystaven lineárnímu ohřevu či chlazení, přičemž se plynule mění rychlost tepelného toku ve vzorku, který je úměrný okamžitému měrnému teplu. Metoda je tedy definována jako měření změn tepla absorbovaného nebo uvolňovaného vzorkem při určitém teplotním režimu v závislosti na teplotě či čase. Výsledkem je tedy závislost mezi termickými vlastnostmi a molekulární strukturou plastu, jeho morfologií a podmínkami při výrobě. [29]

Ze základních aplikačních možností DSC je identifikace plastů. Provádí se na základě charakteristických teplot fázových přeměn, které jsou provázeny změnou tepelné kapacity nebo entalpie. Jedná se o teplotu skelného přechodu T_g , teplotu tání T_m a teplotu krystalizace T_c .

Nevýhodou DSC analýzy je to, že je značně ovlivněna tepelnou historií a morfologií vzorku, proto je výhodnější u identifikace a termických vlastností materiálu stanovovat výsledky až z druhého měření. [29]

K měření byl použit přístroj DSC 1 STAR^e Systém, výrobce Mettler Toledo. Vzorky byly připraveny o hmotnosti mezi 5 a 6 mg do speciálních pánviček. Proces měření začal setrváním na 25 °C po dobu dvou minut, aby došlo k ustálení teploty. Následně se začala pec zahřívat v intervalu 10 K/min až na teplotu 260 °C, kde opět byla prodleva dvou minut pro ustálení teploty. Během procesu byla pec promývána dusíkem s intervalem 20 ml/min. Následně došlo k chlazení opět v intervalu 10 K/min a opětovné dvouminutové prodlevě. Celý proces se skládal se dvou ohřevů a dvou chlazení.

Při měření vzorků na DSC se z výsledné křivky vyhodnotily charakteristické teploty T_m (teplota tání) a T_c (teplota krystalizace). Z vyhodnocených křivek se také daly získat informace o krystalinitě daného vzorku, při ohřevu i chlazení, a energie, která byla potřeba k roztavení, případně ke krystalizaci měřeného vzorku.

5.6 Infračervená spektroskopie (IR)

Jedná se o jednu z nejběžnějších a nejpoužívanějších spektroskopických metod. Poskytuje přesné informace při určování struktury materiálu a lze touto metodou provádět i identifikace materiálů. [30] Lze také určit kvalitu či konzistenci materiálu nebo množství složek v měřené směsi. [31]

V této praktické části bakalářské práce byla využita infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), což je metoda založena na absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem. Výsledkem těchto měření je graf závislosti absorbance na vlnočtu. [32]

Vzorky byly měřeny na přístroji AVATAR 320 od společnosti Nicolet. Měření probíhalo metodou ATR s krystalem ZnSe. Počet skenů 64, rozlišení 2.

5.7 Mikrotvrdost

Jednou ze základních vlastností konstrukčních materiálů je tvrdost, pro měření tvrdosti malých součástek je čím dál častěji využívána mikrotvrdost. [33]

Tvrdost lze definovat jako odolnost materiálu proti lokální deformaci vyvozené konkrétním zatěžovacím tělesem (diamantový indentor) přesného geometrického tvaru působením přesně definovaného zatížení. [33]

Mírou tvrdosti je konkrétní velikost trvalé plastické deformace. Nejpoužívanější, tj. statické zkoušky tvrdosti jsou charakteristické tím, že vnikající těleso tvrdoměru je vtlačeno do povrchu zkušebního vzorku monotónně se zvyšující silou až do dosažení předepsaného zatížení, které je pak konstantně udržováno po danou dobu. [33]

Výsledná plocha otisku je následně změřena pomocí světelného mikroskopu. Menší otisk, při dané síle zatížení, odpovídá vyšší tvrdosti. [34]

Hodnoty mikrotvrdoměru jsou vždy vyšší než u obyčejné makrotvrdoměru. Je to způsobeno zmenšením vtisku po odlehčení o elastickou deformaci, jejíž podíl na celkové velikosti vtisku se zvětšuje s klesající velikostí. [35]

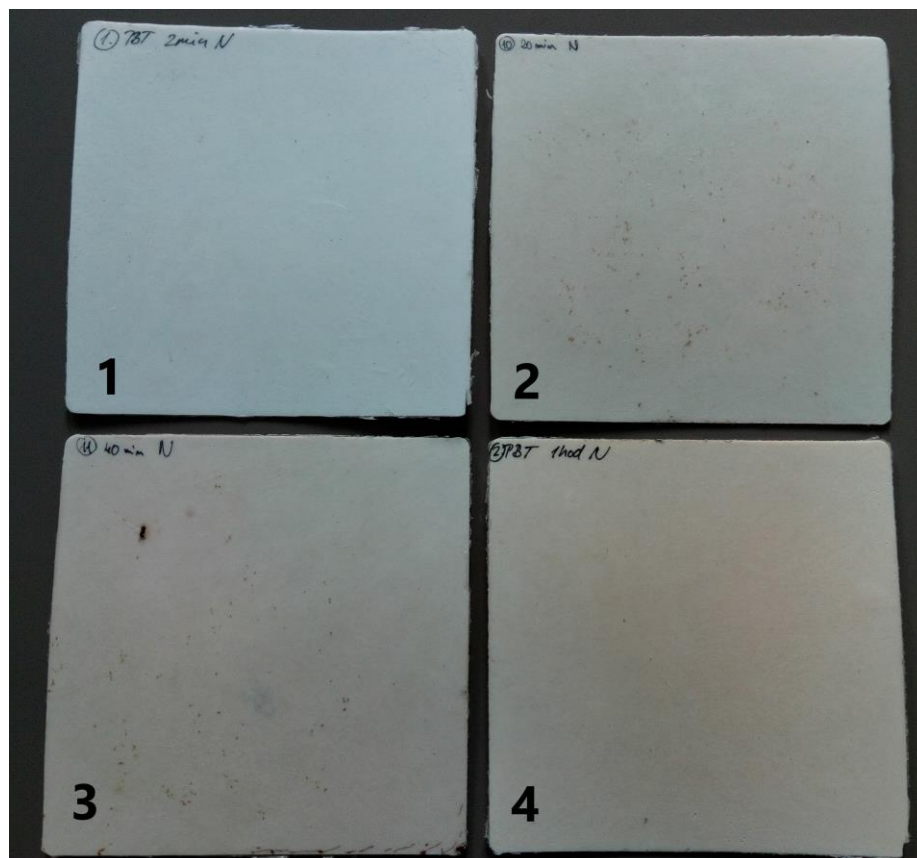
Pro měření mikrotvrdoměru se postupovalo dle normy ČSN EN ISO 14577. Jedná se o normu pro kovy, jelikož pro polymery žádná neexistuje. Měřícím hrotem byl čtyřboký diamantový jehlan s vrcholovým úhlem 136° (Vickers).

6 VÝSLEDKY A ZHODNOCENÍ MĚŘENÍ

Tato kapitola zachycuje získaná data v průběhu degradace PBT.

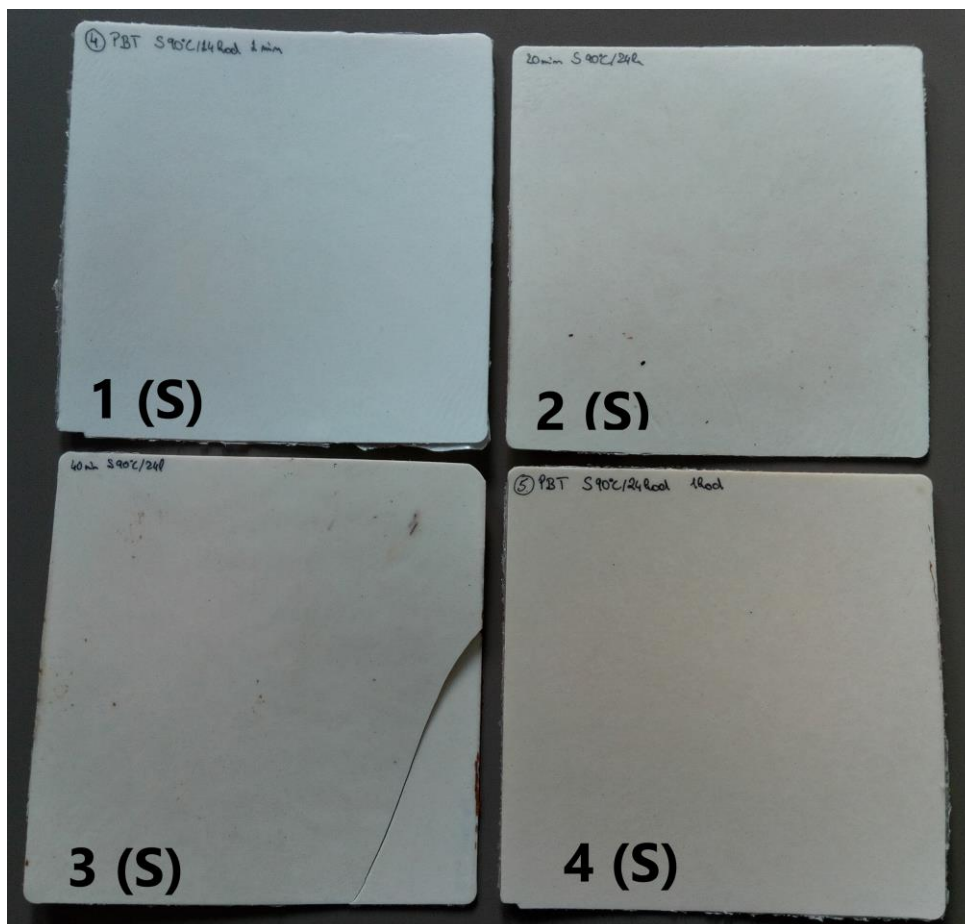
6.1 Lisování

Vylisováním byly zhotoveny vzorky, které byly nejdříve vizuálně zhodnoceny, a to z hlediska změny barvy. Výsledky lze pozorovat na Obr. 15 až 18.



Obr. 15 – Vzájemné porovnání vzorků z první sady – nesusšený materiál před extrakcí

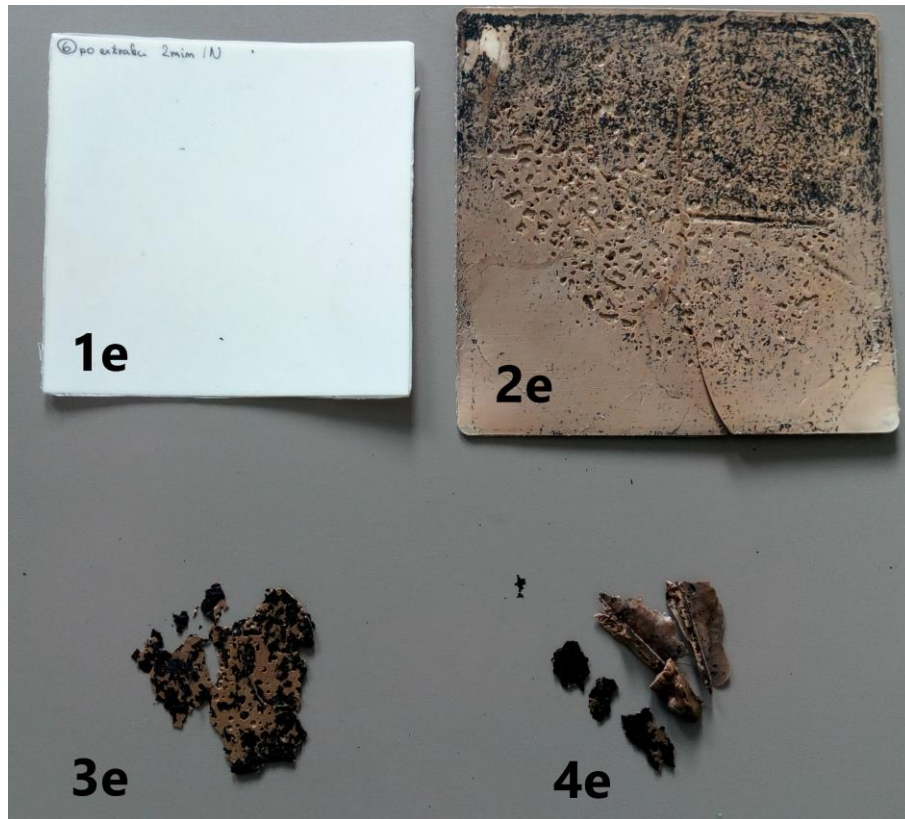
U vzorku 1 (Obr. 15) je projev žloutnutí vlivem degradace téměř minimální. U vzorků, které byly v lisu delší dobu, se začaly projevovat důsledky degradace. Materiál žloutl a na omak se destičky staly křehčí.



Obr. 16 – Vzájemné porovnání vzorků z druhé sady - sušený materiál před extrakcí

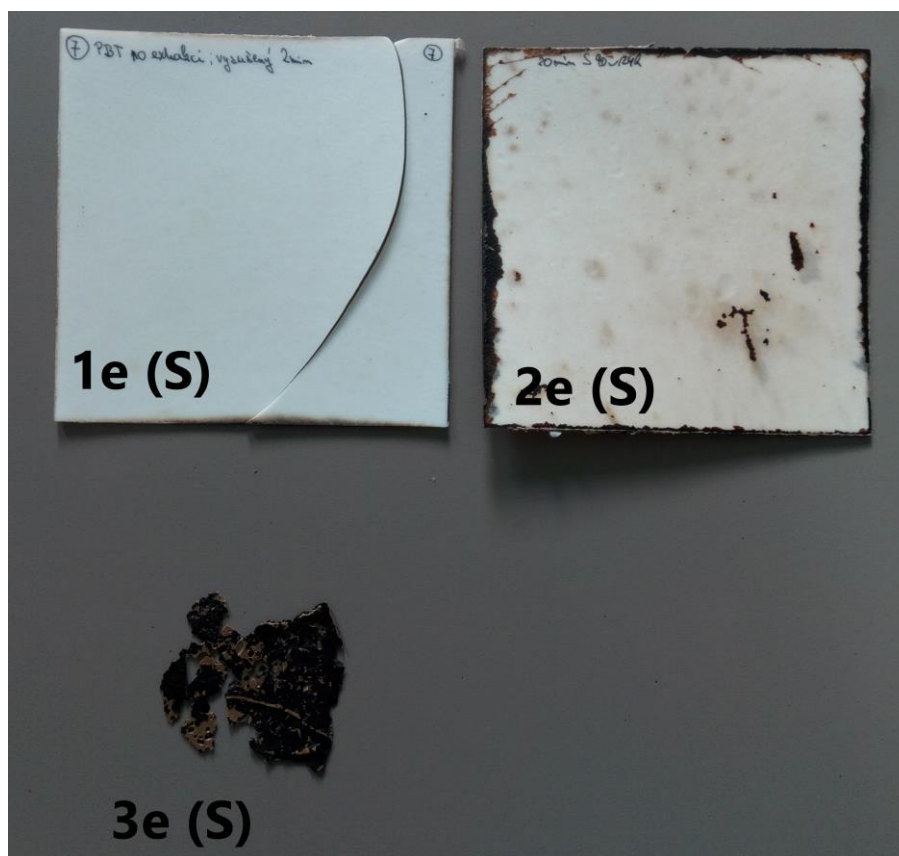
Ačkoliv by nesušený materiál měl degradovat více, kvůli přítomnosti vlhkosti v materiálu, na základě vizuálního pozorování je rozdíl sušeného i nesušeného materiálu prakticky zanedbatelný. I v případě sušeného materiálu je vzorek 1 (S) (Obr. 16) čistě bílý jako granulát a u destiček, které byly v lisu delší dobu, se projevila degradace žloutnutím a křehnutím.

Literatura uvádí, že k podstatným změnám v tavenině dochází již při stopovém množství vlhkosti 0,01 % (viz Hydrolytická degradace). Testovaný nesušený materiál obsahoval přibližně 0,2 % vlhkosti (viz Sušící váhy). Dále lze předpokládat, že komerční materiál obsahuje i tepelné stabilizátory a antioxidanty, které zabraňují termooxidaci. Z tohoto důvodu byly testovány i vzorky po extrakci v chloroformu. Vizuálně jsou tyto materiály zobrazeny na Obr. 17 - 18.



Obr. 17 – Vzájemné porovnání vzorků třetí řady – nesusušený materiál po extrakci

Po extrakci se tepelná degradace projevila mnohem agresivněji než jen zažloutnutím materiálu. U vzorků po extrakci je u nesusušeného materiálu vidět začínající degradace mnohem dříve, a to již u materiálu, který byl v lisu 20 min. U vzorků 3e a 4e (Obr. 17) již došlo k silné degradaci, destičky byly velmi křehké a manipulace s nimi velmi obtížná. Barva vzorků byla hnědá až černá.



Obr. 18 – Vzájemné porovnání vzorků čtvrté řady – sušený materiál po extrakci

U vzorků po extrakci u sušeného materiálu se degradace projevila obdobně jak u nesusšeného materiálu (Obr. 17). Vzorek 3e (S) (Obr. 18) je silně zdegradovaný.

Rozdíl oproti nesusšenému materiálu (vzorek 2e na Obr. 17) je u vzorku 2e (S), který byl v lisu 20 minut. Projevila se zde navlhavost, kdy je při zpracování nutno granulát sušit, aby nedocházelo k hydrolytické degradaci. U vzorku 2e (S) se skutečně příliš neprojevila oproti vzorku 2e.

Vzorek 4e (S) nebyl zhotoven kvůli tomu, že předešlé vzorky byly velmi křehké a zdegradované, tudíž předpokladem je, že by tento vzorek dopadl stejným způsobem.

6.2 Sušící váhy

Původní navážkou na začátku experimentu bylo 10,0232 g materiálu. Po 5 hodinách sušení byla výsledná hmotnost granulátu 10,0059 g. Výpočet proběhl metodou klasické trojčlenky s přímou úměrou.

$$100 \% \dots 10,0232 \text{ g}$$

$$x \% \dots 10,0059 \text{ g}$$

$$x = \frac{100 * 10,0059}{10,0232} = 99,8274 \%$$

Výsledný rozdíl mezi původní a konečnou navázkou v procentech je obsažená vlhkost v materiálu.

$$100 - 99,8274 = \mathbf{0,1726 \%$$

Touto metodou byla potvrzena navlhavost materiálu v neodvětrávaném prostoru, přičemž literatura uvádí 0,25 % navlhavosti v místnosti s teplotou 23°C a vzdušnou vlhkostí 50 %. Materiál, který byl použit jako nesusšený, obsahoval 0,17 % vlhkosti, což odpovídá uvedené hodnotě 0,18 % od výrobce.

6.3 Kolorimetrie

Metoda kolorimetrie byla použita pro ověření vizuálního pozorování změny barvy. Pomocí kolorimetrie byl stanoven index žlutosti (YI). Výsledky měření jsou uvedeny v Tab. 4 - 5 .

Tab. 5 – Index žlutosti pro vzorky před extrakcí

vzorek	YI E313	vzorek	YI E313
1	8,99	1 (S)	11,75
2	25,34	2 (S)	24,16
3	27,77	3 (S)	28,05
4	35,73	4 (S)	33,03

Tab. 6 – Index žlutosti pro vzorky po extrakci

vzorek	YI E313	vzorek	YI E313
1e	14,02	1e (S)	16,54
2e	43,38	2e (S)	34,27
3e	53,43	3e (S)	53,3
4e	-		

Pomocí kolorimetrie byly potvrzeny výsledky vizuálního pozorování u lisovaných destiček. Pro vzorky platí, že materiál, který byl v lisu delší dobu, vykazuje vyšší hodnotu indexu žlutosti. Když se porovnají vzorky před extrakcí, jsou hodnoty podobné a v obou případech index žlutosti roste s časem lisování. V případě vzorků po extrakci jsou hodnoty žlutosti oproti vzorkům před extrakcí vyšší.

Po extrakci se liší vzorky 2e a 2e (S) (Tab. 5), kdy index je u 2e (S) výrazně nižší než u 2e. V tomto případě se projevil vliv vlhkosti v nesušeném vzorku. Lze vidět vliv stabilizačního systému na ochraně polymeru vůči tepelné a chemické degradaci. Vzorek 4e nebyl hodnocen, jelikož byl příliš degradován a i při opakovaném měření vycházely nesmyslné výsledky.

6.4 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)

V následujících tabulkách (Tab. 7 až Tab. 10) jsou uvedeny výsledky testovaných vzorků pro druhý ohřev a chlazení. V Tab. 11 jsou srovnávací hodnoty pro vstupní materiál – granulát PBT. Uvádí se hodnoty druhého cyklu, jelikož první cyklus je ovlivněn tepelnou historií materiálu.

Tab. 7 – Hodnoty druhého ohřevu a chlazení pro nesušený materiál před extrakcí

	Ohřev		
Vzorek	Tm [°C]	Krystalinita [%]	Potřebná energie k roztavení [mJ]
1	223,40	25,11	211,05
2	223,25	24,80	201,05
3	223,36	24,78	206,96
4	223,68	28,74	234,17
	Chlazení		
Vzorek	Tc [°C]	Krystalinita [%]	Potřebná energie ke krystalizaci [mJ]
1	184,27	31,39	263,41
2	186,08	30,35	246,45
3	187,13	32,17	269,22
4	188,15	34,11	278,81

Z hodnot v Tab. 7 je patrné, že se od sebe vzorky příliš neliší, jen energie potřebná k roztavení vzorku 4 je lehce vyšší než u předešlých hodnot.

Tab. 8 – Hodnoty druhého ohřevu a chlazení pro sušený materiál před extrakcí

	Ohřev		
Měření	Tm [°C]	Krystalinita [%]	Potřebná energie k roztavení [mJ]
1 (S)	223,20	26,02	207,33
2 (S)	223,05	27,66	220,00
3 (S)	223,07	23,64	192,70
4 (S)	223,76	33,50	270,69
	Chlazení		
Měření	Tc [°C]	Krystalinita [%]	Potřebná energie ke krystalizaci [mJ]

1 (S)	184,28	32,26	258,42
2 (S)	185,45	32,34	256,98
3 (S)	186,86	30,48	246,66
4 (S)	185,69	39,09	317,12

U sušeného materiálu (Tab. 8) jsou hodnoty krystalinity, T_m a T_c podobné hodnotám u nesusušeného materiálu (Tab. 7). Při porovnání potřebné energie k roztavení či krystalizaci jsou ale hodnoty v průměru nižší než u nesusušeného materiálu až na vzorek 4 (S). U něj také došlo k vzrůstu krystalinity v průběhu ohřevu i chlazení. Je to zřejmě způsobeno degradací materiálu, kdy štěpením vznikají kratší řetězce a ty se k sobě více nahušťují.

Tab. 9 – Hodnoty druhého ohřevu a chlazení pro nesusušený materiál po extrakci

Ohřev				
Měření	T_{m1} [°C]	T_{m2} [°C]	Krystalinita [%]	Potřebná energie k roztavení [mJ]
1e	-	223,17	23,52	175,58
2e	-	223,44	25,82	195,30
3e	218,15	221,76	40,75	326,36
4e	218,97	221,71	39,15	332,99
Chlazení				
Měření	T_c [°C]	Krystalinita [%]	Potřebná energie ke krystalizaci [mJ]	
1e	186,15	29,53	219,30	
2e	190,42	31,47	237,33	
3e	191,58	38,48	308,15	
4e	190,93	37,58	318,95	

V Tab. 9 lze vidět u prvních dvou vzorků po extrakci (1e a 2e) hodnoty krystalinity, které jsou, v případě ohřevu i chlazení, podobné jako vzorků před extrakcí, avšak u energie potřebné k roztavení byly potřeba nižší hodnoty. Charakteristická teplota T_c je lehce vyšší než u předchozích vzorků.

Teplota tání je u vzorků 1e a 2e přibližně stejná jako u předchozích, avšak u vzorků 3e a 4e vznikla dvě maxima, která jsou viditelná na Obr. 21. U vzorků 3e a 4e také výrazně vzrostla krystalinita a energie potřebná k roztavení.

Tab. 10 – Hodnoty druhého ohřevu a chlazení pro sušený materiál po extrakci

Ohřev				
Měření	T_{m1} [°C]	T_{m2} [°C]	Krystalinita [%]	Potřebná energie k roztavení [mJ]
1e (S)	-	222,96	22,30	189,72
2e (S)	-	223,23	28,13	206,68

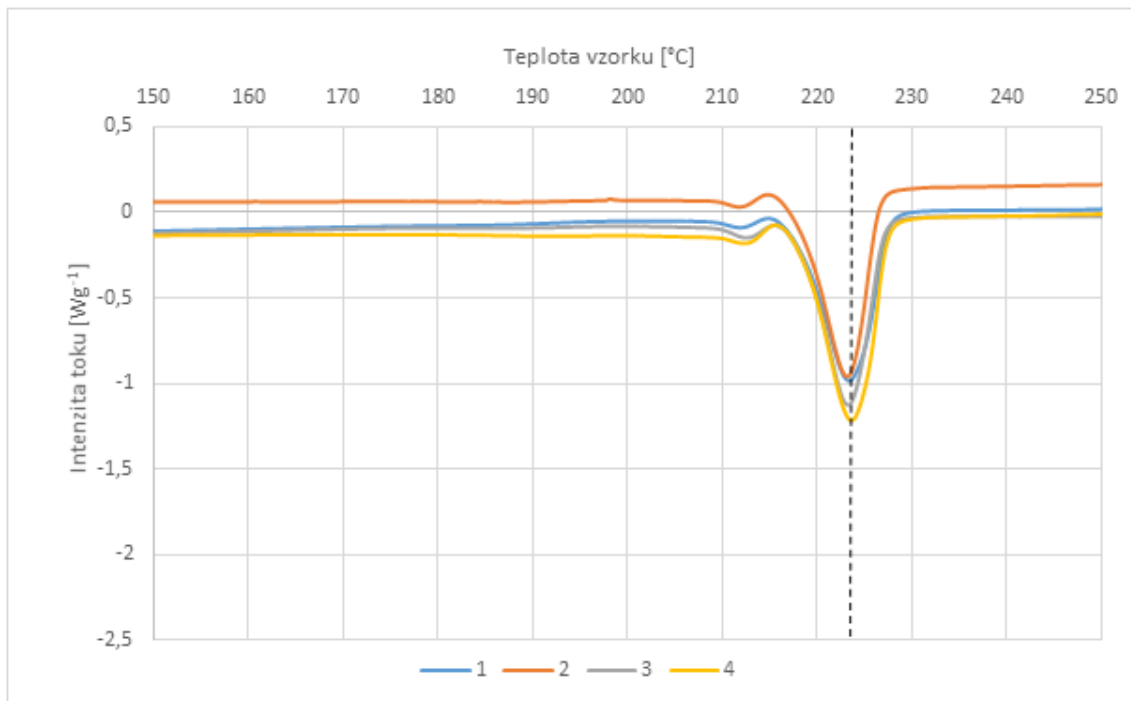
3e (S)	217,94	221,50	43,05	346,66
4e (S)	-	-	-	-
Chlazení				
Měření	Tc [°C]	Krystalinita [%]	Potřebná energie ke krystalizaci [mJ]	
1e (S)	187,68	29,95	254,73	
2e (S)	188,40	32,90	241,93	
3e (S)	191,81	40,00	322,09	
4e (S)	-	-	-	

Hodnoty vzorků po extrakci v Tab. 10, které se lisovaly ze sušeného materiálu, jsou podobné hodnotám z předchozí sady. Je zde také vidět nárůst krystalického podílu a potřebné energie v případě vzorku 3e (S). Na Obr. 22 jsou zobrazena dvě maxima u vzorku 3e (S).

Tab. 11 – Hodnoty druhého ohřevu a chlazení pro granule před i po extrakci

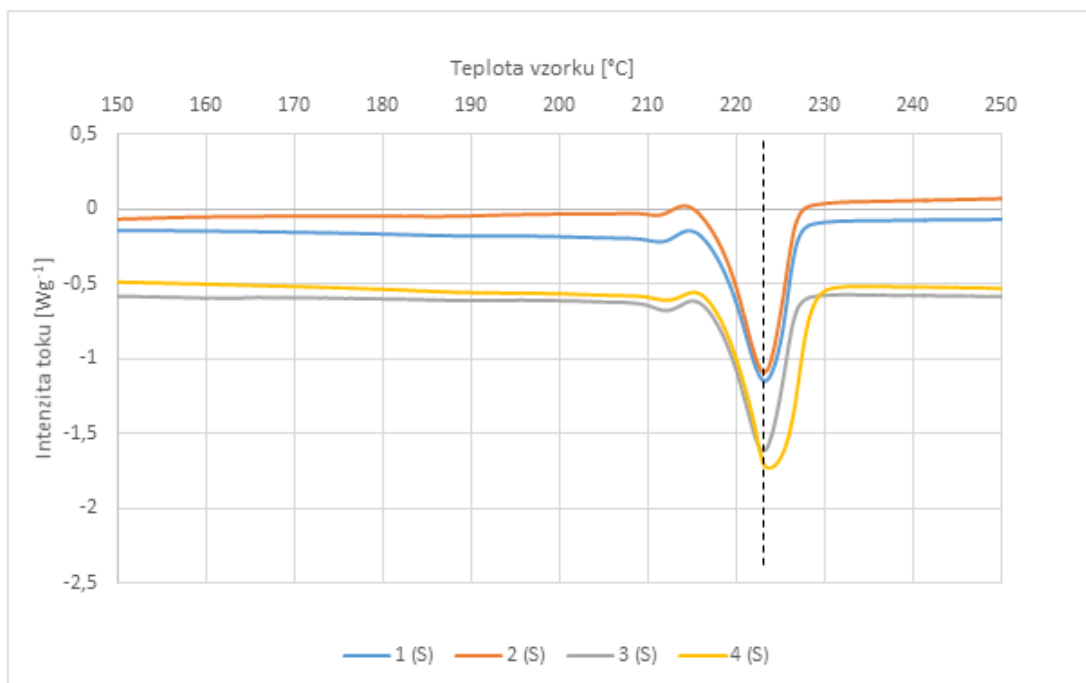
	Ohřev		
Měření	Tm [°C]	Krystalinita [%]	Potřebná energie k roztavení [mJ]
Před extr.	223,17	25,1	208,16
Po extr.	222,62	25,8	214,94
Chlazení			
Měření	Tc [°C]	Krystalinita [%]	Potřebná energie ke krystalizaci [mJ]
Před extr.	182,68	28,29	234,07
Po extr.	181,85	28,28	236,13

V případě porovnání hodnot granulí před a po extrakci nejsou viditelné rozdíly.



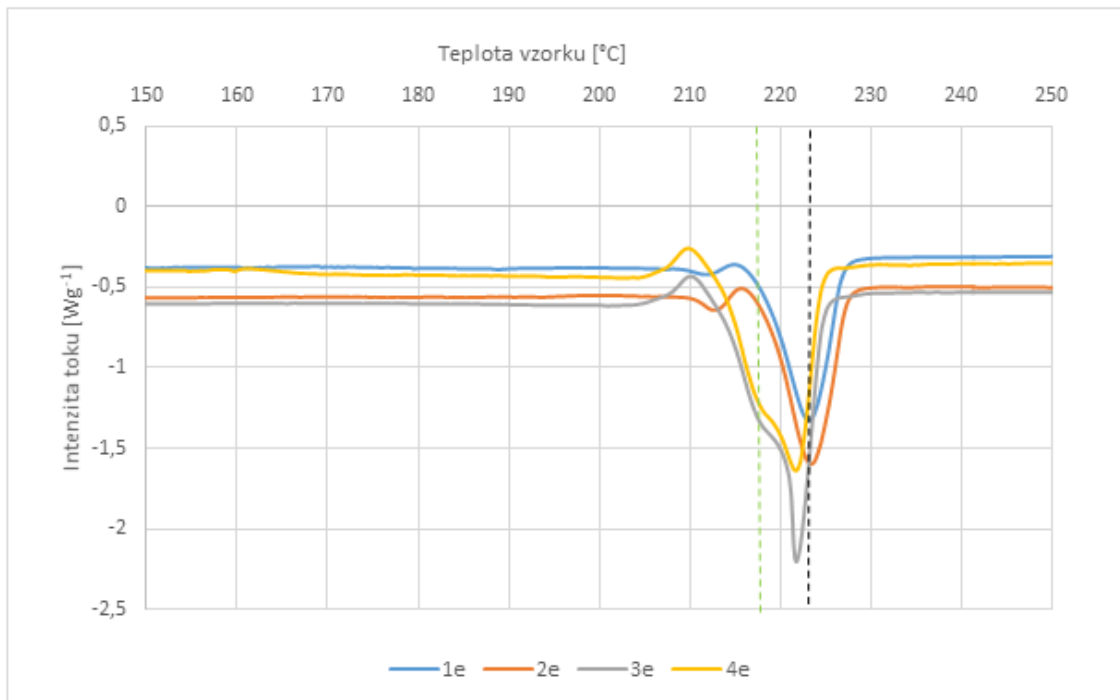
Obr. 19 – DSC 2. ohřev – nesusušené vzorky před extrakcí

Dle vyhodnocených křivek druhého ohřevu, který je na Obr. 19 znázorněn, se teplota tání téměř nezměnila a i tvar křivek si je velmi podobný.



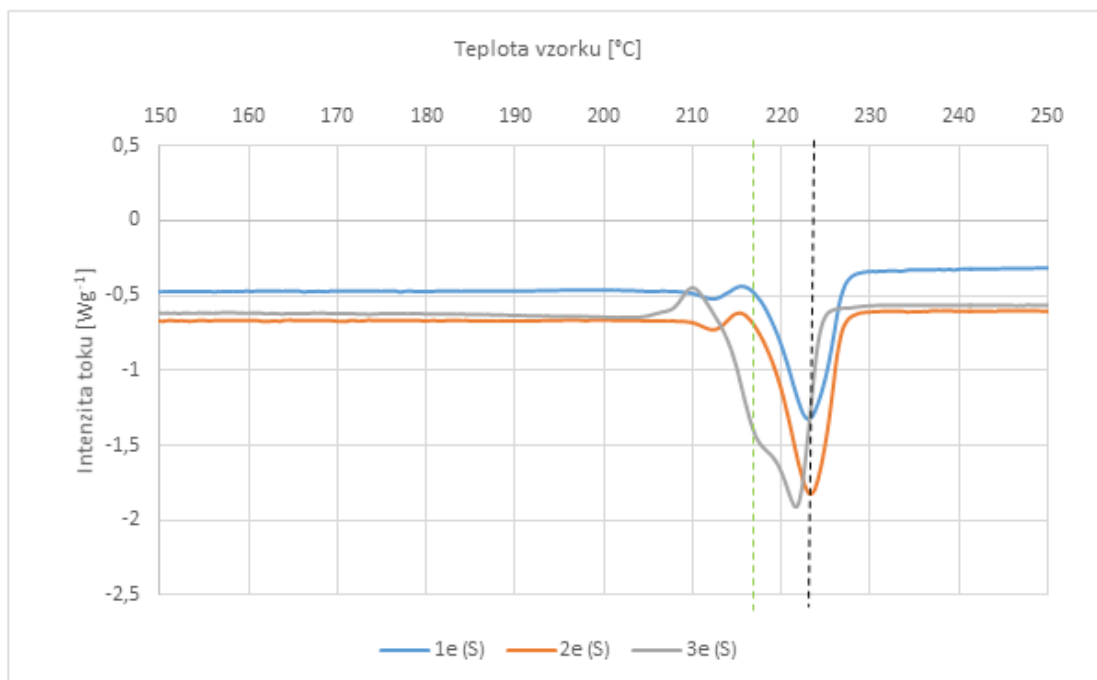
Obr. 20 – DSC 2. ohřev – sušené vzorky před extrakcí

Z Obr. 20 je lehce patrné, že se nejvyšší hodnota u vzorku 4 (S) mírně odchýlila, ale jedná se o velmi mírný posun, který je téměř nepatrný.



Obr. 21 – DSC 2. ohřev – nesušený materiál po extrakci

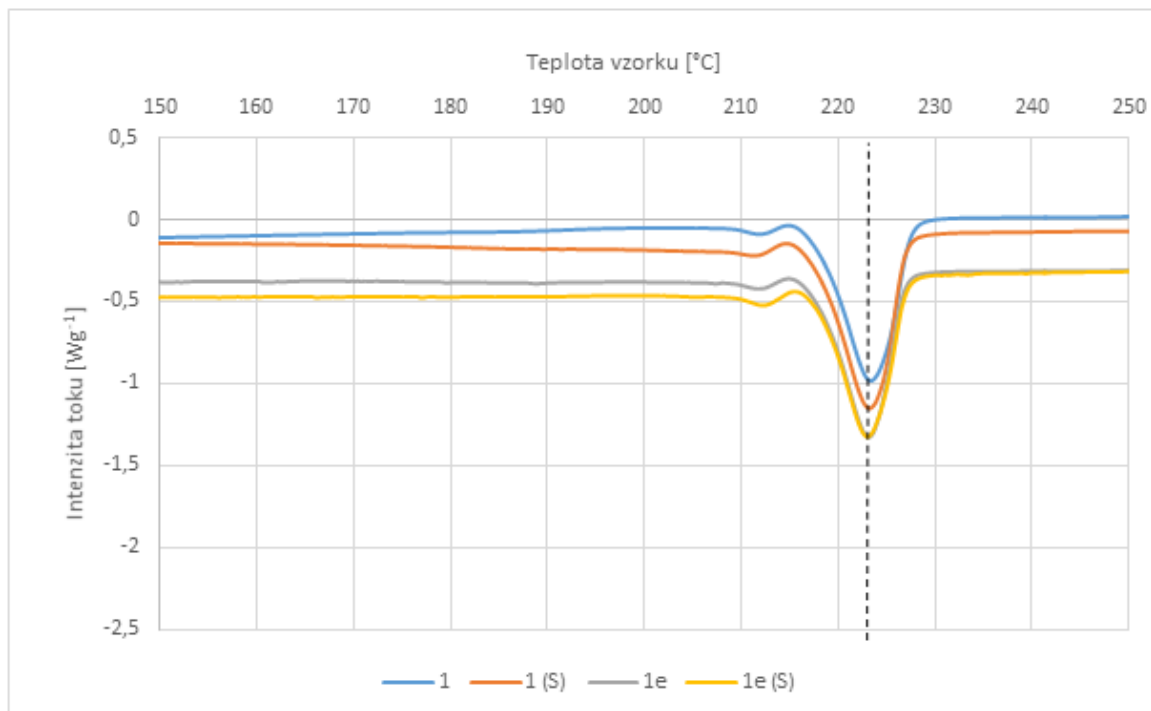
U materiálu, který je označen 3e a 4e (Obr. 21) vyšly křivky odlišně při porovnání s 1e a 2e. Materiál už na základě vizuálního hodnocení jeví známky degradace. Na křivkách 3e a 4e lze pozorovat dvě maxima, první je při necelých 219 °C a druhé okolo 222 °C (viz Tab. 9).



Obr. 22 – DSC 2. ohřev – sušený materiál po extrakci

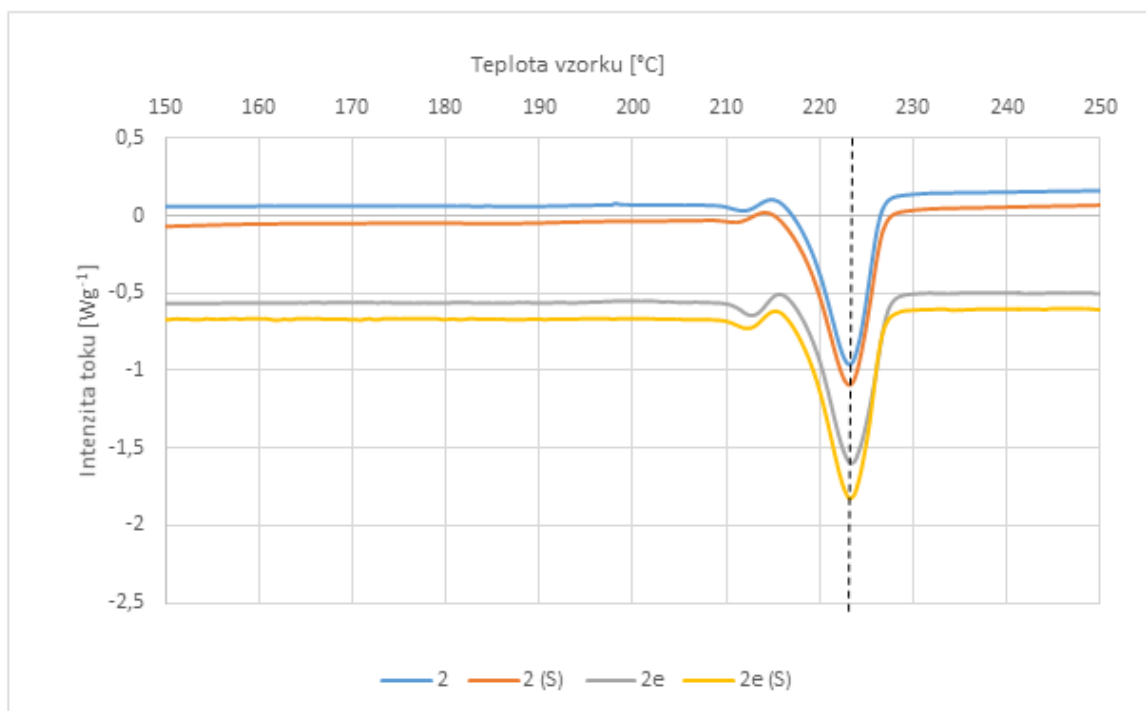
U vzorku 3e (S) (Obr. 22) lze pozorovat podobný tvar křivky jako v případě vzorků 3e a 4e na Obr. 21. I v tomto případě se projevila degradace materiálu.

Na následujících obrázcích (Obr. 23 - 26) je srovnání různých testovaných vzorků ve stejném čase lisování.



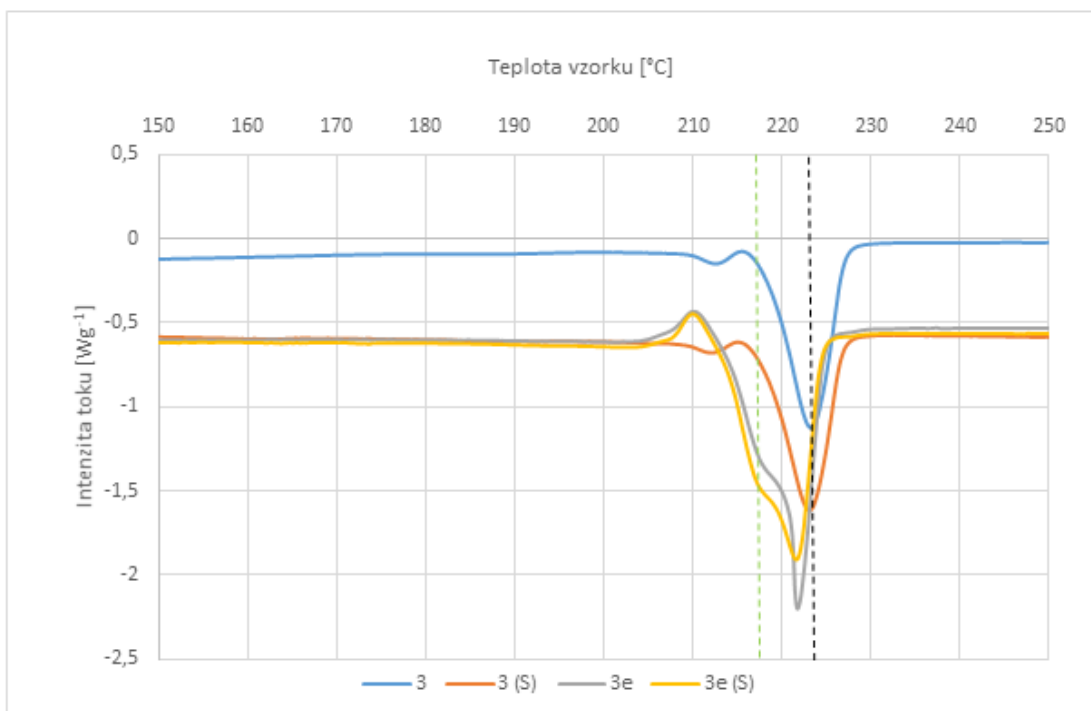
Obr. 23 – DSC 2. ohřev – vzorky lisované 2 minuty

Křivky všech čtyř materiálů (Obr. 23) si jsou velmi podobné, dle tohoto vyhodnocení lze vyvodit, že ve všech případech byla tato doba lisování nejideálnější.



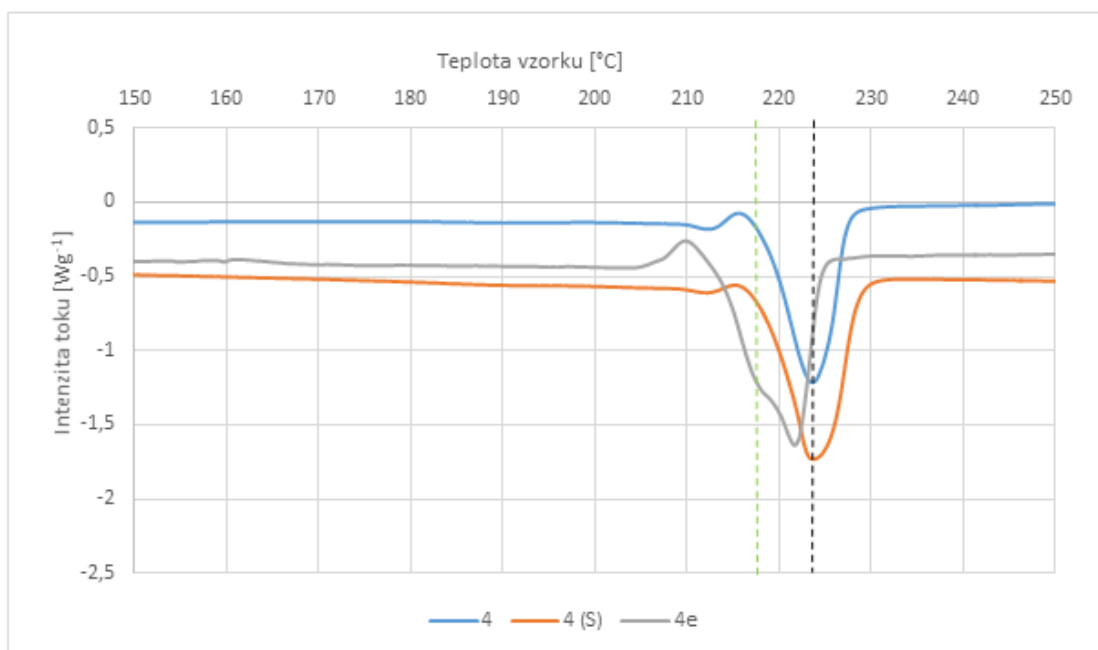
Obr. 24 – DSC 2. ohřev – vzorky lisované 20 minut

V případě křivek na Obr. 24 se nepatrně odchyľuje nejvyšší bod u vzorků po extrakci, ale nejedná se o výrazné odchyľení od středové osy.



Obr. 25 – DSC 2. ohřev – vzorky lisované 40 minut

U sady těchto křivek (Obr. 25) je patrné, že ideální vzhled křivky vykazují vzorky 3 a 3 (S), přičemž vzorky po extrakci v důsledku degradace mají odlišné tvary křivek.



Obr. 26 – DSC 2. ohřev – vzorky lisované 60 minut

U hodinových vzorků (Obr. 26) se opět vzájemně podobají křivky vzorků před extrakcí, u vzorku 4e po extrakci je opět vidět vliv degradace materiálu.

Z hodnot DSC pro vzorky před extrakcí i po extrakci je patrné, že při delší době vystavení materiálu vlivu tepla dochází k vzrůstu krystalinity v materiálu. Domněnka je taková, že vlivem degradace vznikají kratší úseky řetězce, které se lépe uspořádají do krystalických segmentů.

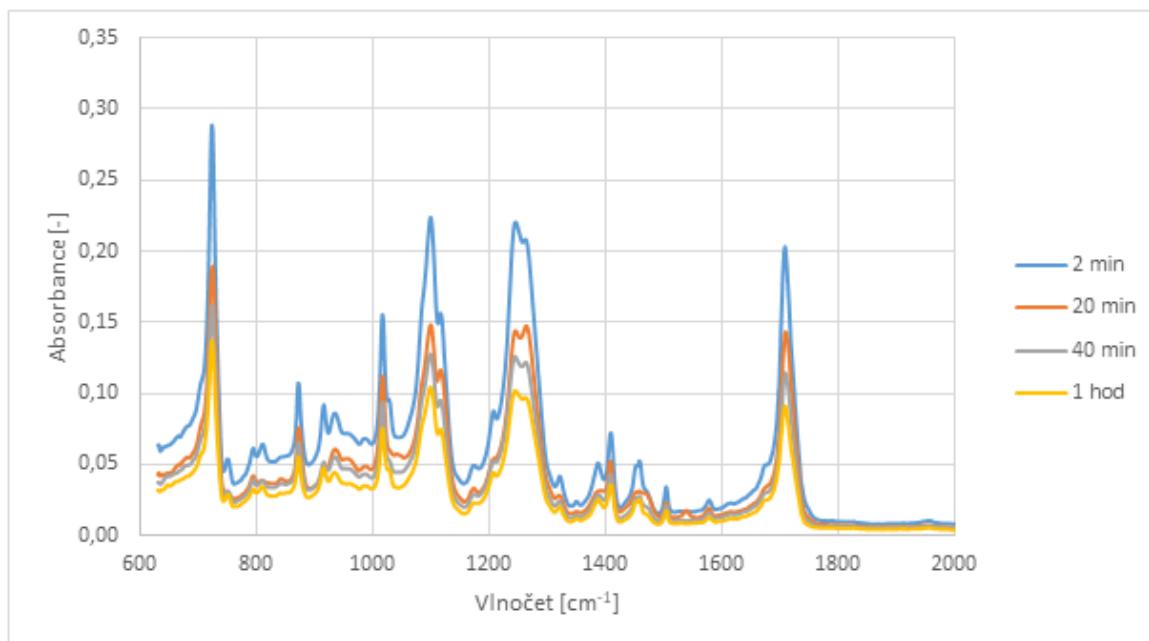
Při porovnání charakteristických teplot dochází jen k mírnému kolísání teploty tání v případě všech vzorků, ale u materiálu po extrakci došlo k mírnému zvýšení teploty krystalizace o několik stupňů. Je to zřejmě způsobeno vyšší koncentrací krátkých řetězců u sebe.

6.5 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

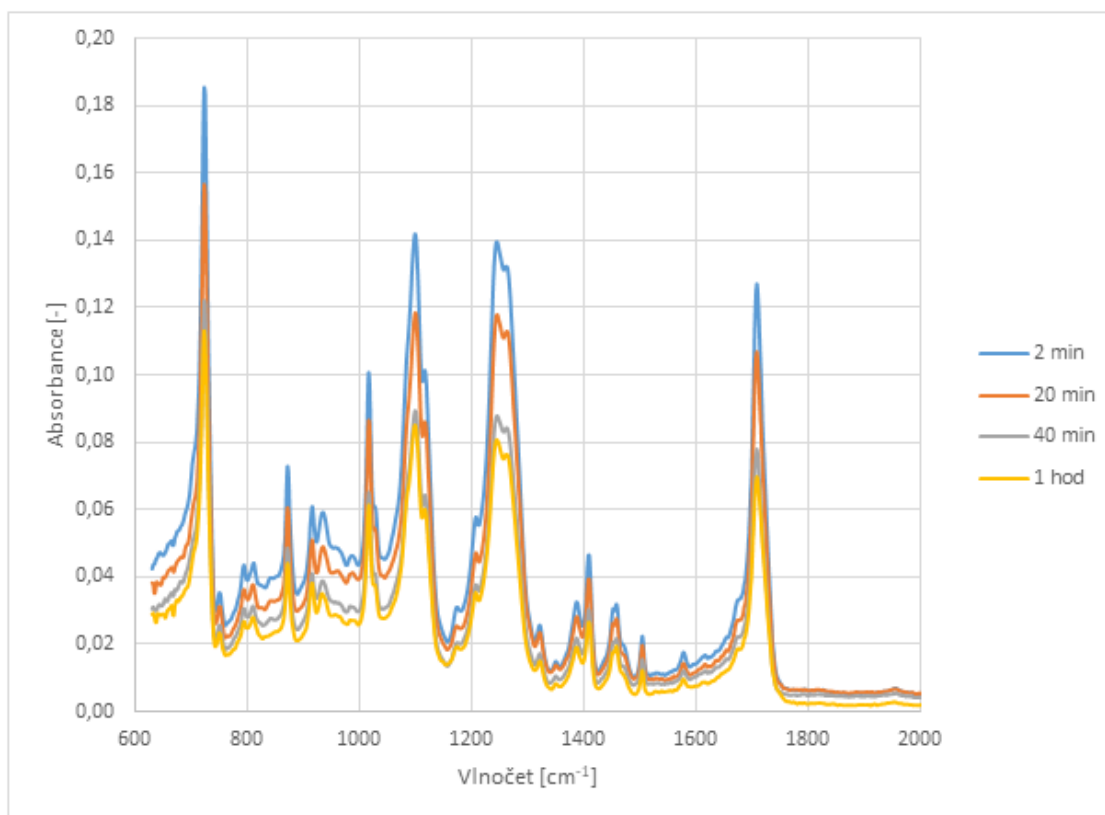
Bylo předpokládáno, že tepelná degradace způsobí změny v chemické struktuře polymeru, které lze pozorovat metodou infračervené spektroskopie. Výsledky jednotlivých měření metodou FTIR jsou zobrazeny na následujících stranách (Obr. 27 – 35).

PBT má několik charakteristických maxim na vyhodnocených křivkách. Vlnočty 723 cm^{-1} a 1404 cm^{-1} charakterizuje benzenová jádra, dalšími významnými maximy jsou 1103 cm^{-1} pro

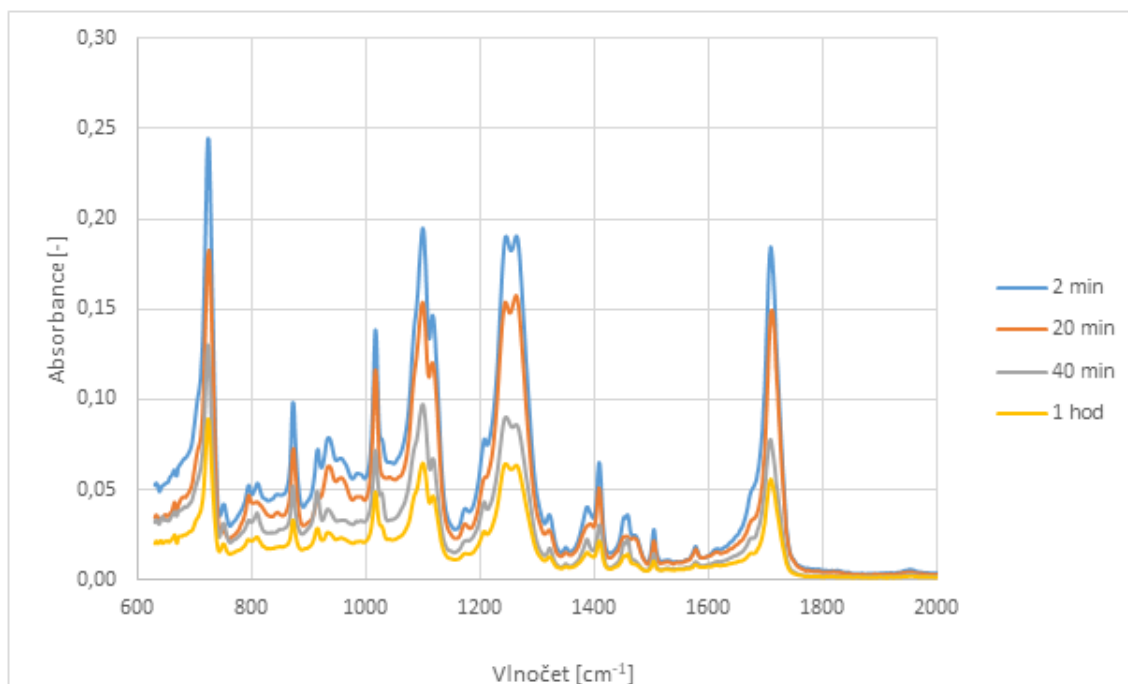
vazbu O-CH₂, 1260 - 1270 cm⁻¹ vyznačuje výskyt esterové vazby v řetězci a 1716 cm⁻¹ je charakteristická hodnota pro C=O. [36]



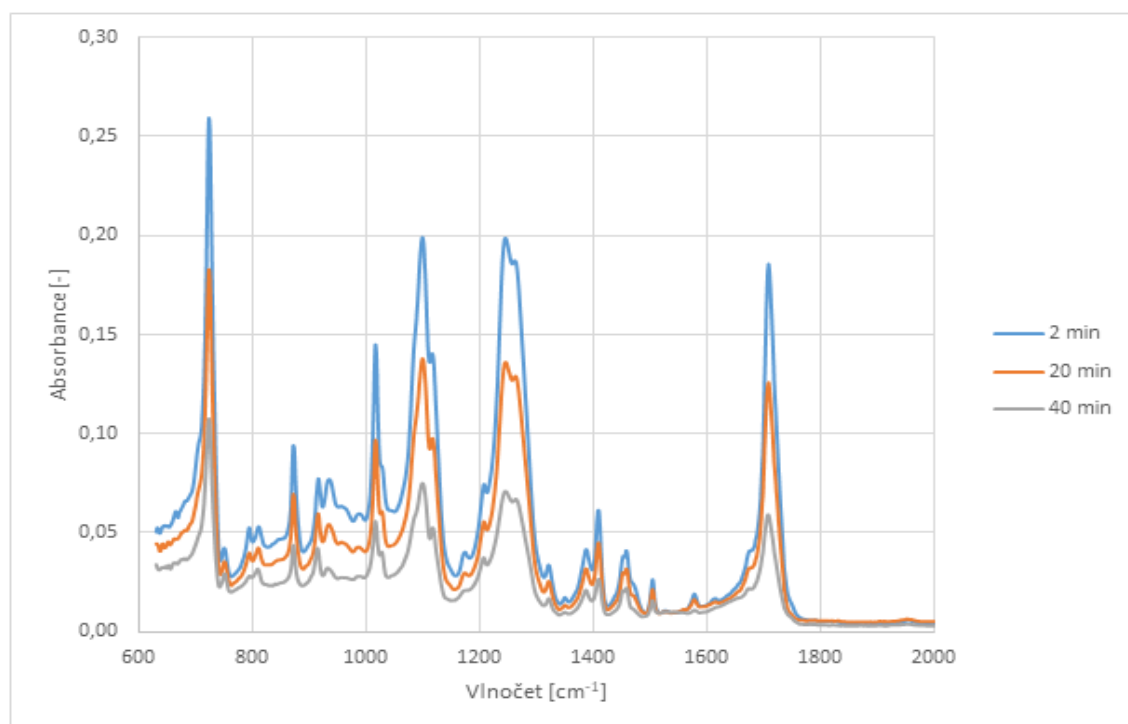
Obr. 27 – FTIR – nesušený materiál před extrakcí



Obr. 28 – FTIR – sušený materiál před extrakcí

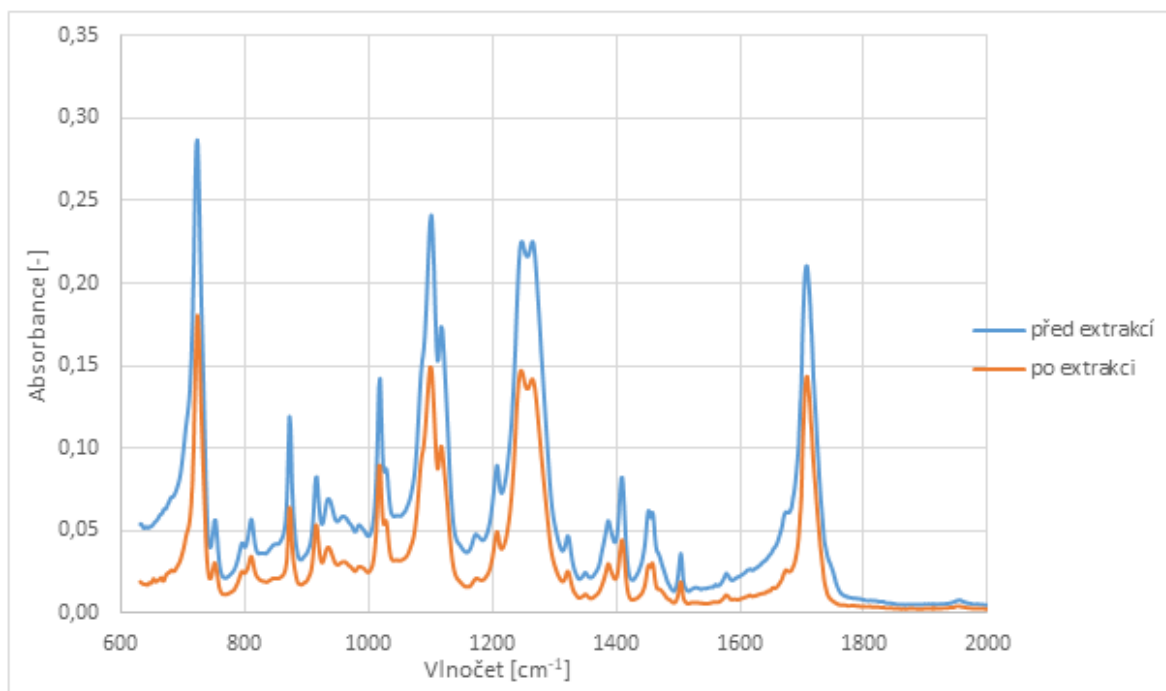


Obr. 29 – FTIR – nesušený materiál po extrakci



Obr. 30 – FTIR – sušený materiál po extrakci

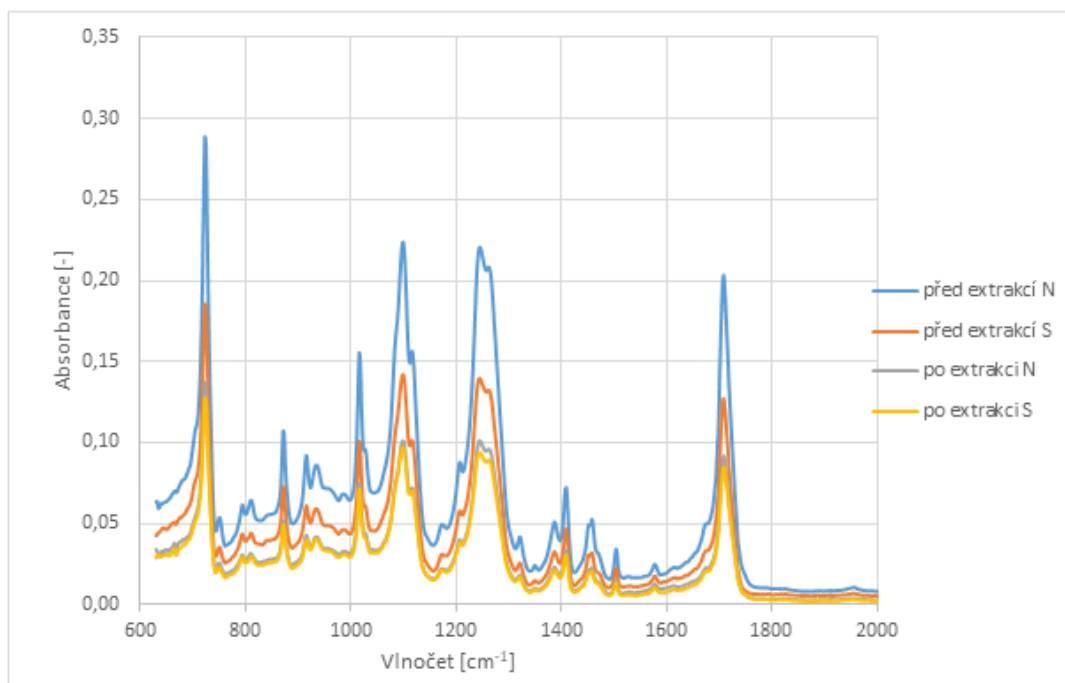
V prvních prezentovaných grafech jednotlivých sérií vzorků (Obr. 27 - 30) lze pozorovat pokles intenzity maxim s rostoucím časem degradace. Tento fakt by mohl souviset se štěpením řetězce PBT. Změny spekter jsou významné v oblasti $700 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. U série nesusušené před extrakcí (Obr. 27) lze u vzorků připravených 40 a 60 min pozorovat změny poměru maxim v oblasti 800 cm^{-1} a přibližně 910 cm^{-1} . Podobné změny jsou viditelné i u série nesusušené po extrakci (Obr. 29).



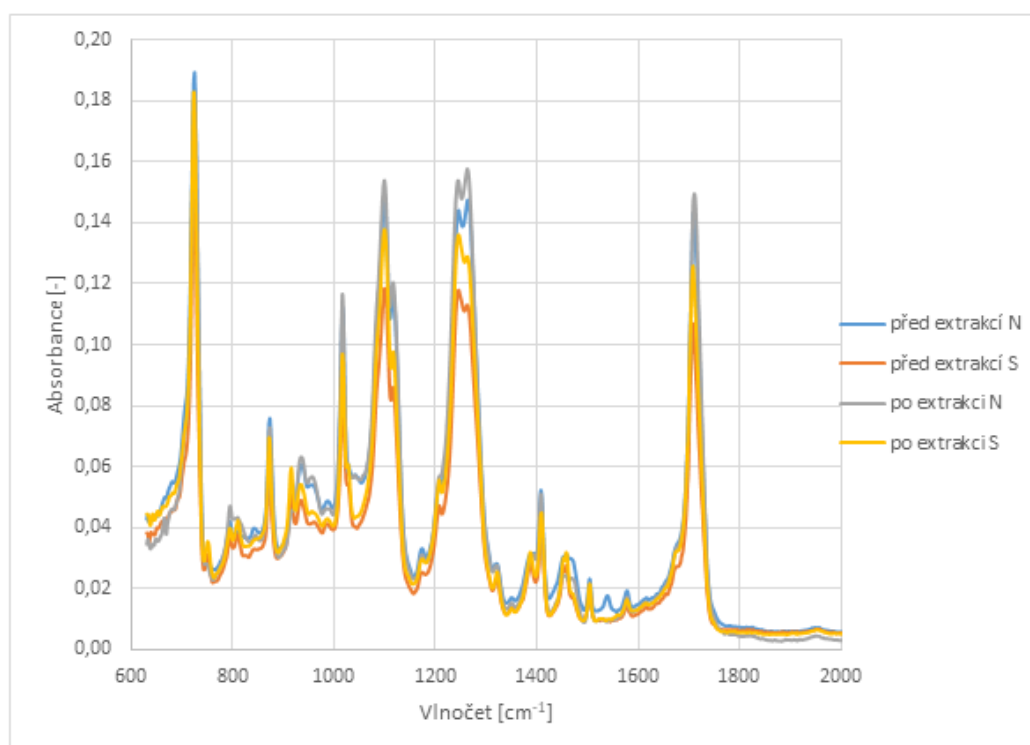
Obr. 31 – FTIR – granule před a po extrakci

U křivek na Obr. 31 je viditelné, že spektra u granulí před extrakcí i po extrakci vykazují velmi shodné rysy. Pokles intenzit může opět souviset s degradací granule po extrakci.

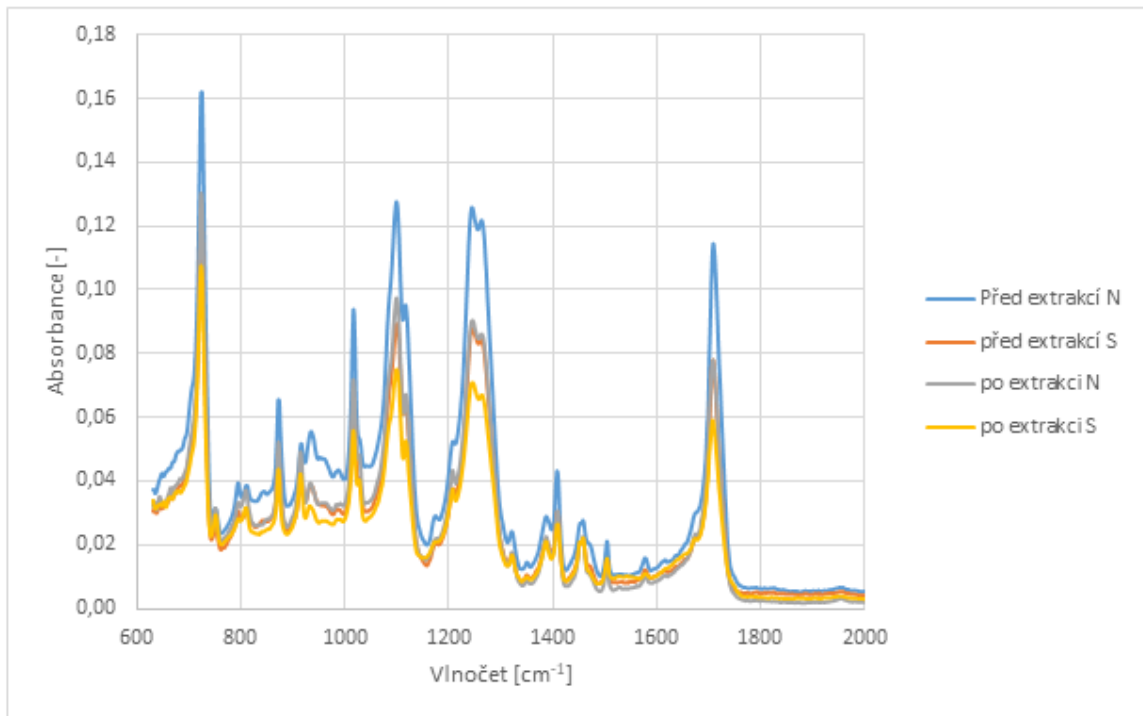
Na následujících grafech (Obr. 32 – 35) je srovnání různých testovaných vzorků ve stejném čase lisování.



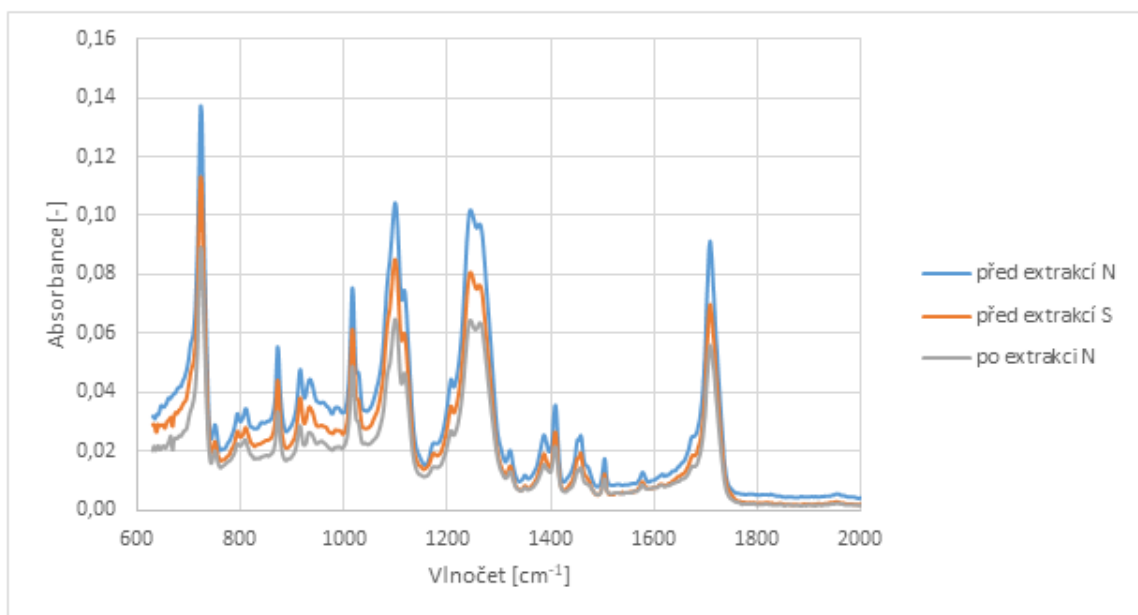
Obr. 32 – FTIR – vzorky lisované 2 minuty



Obr. 33 – FTIR – vzorky lisované 20 minut



Obr. 34 – FTIR – vzorky lisované 40 minut



Obr. 35 – FTIR – vzorky lisované 60 minut

Z uvedených grafů (Obr. 32 – 35) je patrné, že i když se jedná o vzorky, které byly lisovány stejnou dobu, křivky se liší. U vzorků lisovaných 2 min je charakter všech spekter téměř shodný. U vzorků 20 a 40 min lze pozorovat změny poměrů v oblasti 800 a 910 – 950 cm⁻¹. U 20 min vzorků je také změna poměru maxim v oblasti vlnočtu 1270 cm⁻¹.

6.6 Mikrotvrdość

Další sledovanou vlastností byla mikrotvrdość. V následující tabulce (Tab. 12) je přehled výsledků tohoto parametru.

Tab. 12 – Výsledky měření mikrotvrdości dle Vickerse

	Vickersova tvrdość [Vickers]		Vtiskový modul [GPa]	
	Průměr	Odchylka	Průměr	Odchylka
1	14,293	2,722	2,846	0,459
2	16,151	3,121	3,072	0,294
3	18,070	4,973	3,475	1,007
4	17,490	3,517	3,504	0,537
1 (S)	18,989	1,949	3,675	0,278
2 (S)	21,987	4,097	3,954	0,543
3 (S)	13,850	3,589	3,074	0,507
4 (S)	17,298	3,821	3,269	0,596
1e	17,833	4,070	3,621	0,713
2e	9,813	0,686	0,677	0,097
3e	-	-	-	-
4e	-	-	-	-
1e (S)	14,476	3,082	2,951	0,620
2e (S)	14,346	5,587	2,764	0,675
3e (S)	-	-	-	-

Vickersova mikrotvrdość nám udává tvrdość vzorku, vtiskový modul sílu, jakou bylo potřeba daný vtisk do materiálu použít. Nejtvrdoší vzorky jsou 1 (S) a 2 (S), naopak nejhorší vzorkem tohoto měření je vzorek 2e, který je po extrakci a byl lisován bez předchozího sušení. Zde je tedy viditelný účinek vlhkosti na materiál při zpracování.

Ze série vzorků po extrakci byly použity pouze první dva materiály, jelikož pro toto měření je potřeba mít materiály s rovným povrchem a daném rozměru vzorku, aby se měření dalo realizovat, což materiály lisované delší časy nesplňovaly.

ZÁVĚR

Znalost degradačního chování polymerů je důležitá z hlediska požadavků na zpracování materiálů a také z hlediska použití finálních výrobků. Jednou z hlavních příčin degradace je vliv tepelného namáhání jak taveniny, tak finálního výrobku v závislosti na aplikaci.

V rámci této bakalářské práce byl z již výše zmíněných důvodů studován konstrukční materiál polybutylentereftalát (PBT), který představuje termoplast s výbornými mechanickými a elektrickými vlastnostmi. PBT je důležitým polymerním materiálem pro elektrotechnický, elektronický a automobilový průmysl.

Bakalářská práce sledovala vliv vlhkosti, vliv stabilizačního systému a časového faktoru na tepelnou stabilitu komerčního PBT. Za tímto účelem bylo připraveno a testováno 15 vzorků materiálu Arnite T08-200. Z důvodu odstranění stabilizačního systému z komerčního materiálu bylo přistoupeno k extrakci.

Ve všech testovaných sadách bylo znatelné, že čím déle byl materiál vystaven zvýšené teplotě, tím více se horšily jeho optické a fyzikální vlastnosti, materiál žloutnul a značně křehnul.

Co se týče vlivu stabilizačního systému, lze říci, že plní dobře svou roli. V případě materiálu před extrakcí (stabilizovaný) nebyl pozorován významný rozdíl v nesusšeném či sušeném materiálu, jelikož degradaci zabraňovaly stabilizátory. V případě materiálu po extrakci (bez stabilizačního systému) se vlastnosti materiálu výrazně zhoršily ze všech možných hledisek oproti materiálu, který extrakci nepodstoupil. Absence stabilizátorů se projevila vyšší náchylností na hydrolytickou degradaci v kombinaci s tepelnou degradací.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Polyestery* [online]. Ostrava, 2010 [cit. 2019-08-02]. Dostupné z: http://www.vsich-nivsem.cz/vysoka_material-270-polyestery. Semestrální práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [2] *ThoughtCo.: Ester definition in chemistry* [online]. In.: [cit. 2019-08-02]. Dostupné z: <https://www.thoughtco.com/definition-of-ester-605106>
- [3] FOURNÉ, F., *Synthetic fibers: machines and equipment, manufacture, properties : handbook for plant engineering, machine design, and operation* [online]. Cincinnati, OH: Hanser/Gardner Publications, 1999 [cit. 2019-15-02]. ISBN 15-699-0250-X. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt003KJ5TJ/synthetic-fibers-machines/production-hm-ht-cotton>
- [4] POHANISH, R. P. a GREENE S. A.. *Wiley guide to chemical incompatibilities* [online]. 3rd ed. Hoboken, N.J.: Wiley, c2009 [cit. 2019-15-02]. ISBN 978-0-470-38763-4. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00CY0G49/wiley-guide-chemical/1-4-butanediol>
- [5] *Actu-all: 1,4-butanediol* [online]. In.: [cit. 2019-16-02]. Dostupné z: <https://actu-all.com/product/14-butanediol-cas-110-63-4/>
- [6] BURDICK, D. L. a LEFFLER W. L.. *Petrochemicals in nontechnical language* [online]. 3rd ed. Tulsa, Okla.: PennWell, c2001 [cit. 2019-16-02]. ISBN 978-0-87814-798-4. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00BX1DU1/petrochemicals-in-nontechnical/front-matter>
- [7] DEVROEDE, J., DUCHATEAU R., KONING C. E., The synthesis of poly(butylene terephthalate) from terephthalic acid, part II: Assessment of the first stage of the polymerization process. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2009, **114**(4), 2427–2434 [cit. 2019-04-03]. DOI: 10.1002/app.30781. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.30781>
- [8] MURALISRINIVASAN, N. S., *Polymer blends and composites: chemistry and technology* [online]. Beverly, Massachusetts: Scrivener Publishing, 2017 [cit. 2019-20-02]. ISBN 978-1-118-11889-4. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011HGVB4/polymer-blends-composites/front-matter>
- [9] KRICHELDORF, H. R.. *Polycondensation 2002: progress in step-growth polymerization and structure-property relationships of polycondensates ; 4th International Symposium on Polycondensates held in Hamburg, Germany, September 15-18, 2002* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag, c2003 [cit. 2019-22-02]. ISBN 35-273-0703-6. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=RXS6pL3BOjIC&printsec=frontcover&hl=cs#v=onepage&q&f=false>
- [10] MCKEEN, L., *Permeability properties of plastics and elastomers* [online]. Fourth Edition. Boston: Elsevier William Andrew, 2017 [cit. 2019-22-02]. ISBN 978-0-323-50859-9. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00CRTS44/permeability-properties/front-matter>

- [11] OSSWALD, T. A., *International plastics handbook: the resource for plastics engineers* [online]. [1st ed.]. Cincinnati: Hanser, c2006 [cit. 2019-26-02]. ISBN 978-1-56990-399-5. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00892G03/international-plastics/front-matter>
- [12] KUTZ, M., *Applied plastics engineering handbook: processing, materials, and applications* [online]. Boston, MA: Elsevier, 2016 [cit. 2019-26-02]. ISBN 978-0-323-39040-8. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011DY2X2/applied-plastics-engineering/front-matter>
- [13] *Resinex: PBT-Polybutylen-tereftalát* [online]. In: [cit. 2019-26-02]. Dostupné z: <https://www.resinex.cz/polymerove-typy/pbt.html>
- [14] HAGEN, Vladislav. *Únava a stárnutí polymeru*. 2. vydání. Brno: Ediční středisko VUT v Brně, 1981.
- [15] PEACOCK A. J., CALHOUN A. R., *Polymer chemistry: properties and applications*. Cincinnati, Ohio: Hanser Gardner Publications, c2006. ISBN 978-1-56990-397-1.
- [16] RAUWENDAAL C., *Polymer extrusion* [online]. 5th edition. Cincinnati: Hanser Publication, [2014] [cit. 2019-04-03]. ISBN 978-1-56990-516-6. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010RRA2A/polymer-extrusion-5th/front-matter>
- [17] IZDEBSKA J., THOMAS S., *Printing on polymers: fundamentals and applications* [online]. Boston: Elsevier/WA, William Andrew is an imprint of Elsevier, [2016] [cit. 2019-04-03]. PDL handbook series. ISBN 978-0-323-37468-2. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010QJB99/printing-polymers-fundamentals/front-matter>
- [18] *Příklady z fyzikální chemie online: 8.7 Katalýza*. Praha, 2015. Dostupné také z: <https://old.vscht.cz/fch/prikladnik/prikladnik/p.html>
- [19] BOTELHO G., QUEIRÓS A., LIBERAL S. a GIJSMAN P. Studies on thermal and thermo-oxidative degradation of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*. 2001, **74**(1), 39-48. DOI: 10.1016/S0141-3910(01)00088-X. ISSN 01413910. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014139100100088X>
- [20] KOSHIDUKA T., OHKAWA T. a TAKEDA K.. Computer simulation of thermal degradation of poly(butylene terephthalate) and analytical problems of terephthalic acid in scission products. *Polymer Degradation and Stability*. 2003, **79**(1), 1-11. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00228-8. ISSN 01413910. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391002002288>
- [21] YANG W., HONG N., SONG L., HU Y., YUEN R. K. K. a GONG X.. *Studies on Mechanical Properties, Thermal Degradation, and Combustion Behaviors of Poly(1,4-butylene terephthalate)/Glass Fiber/Cerium Hypophosphite Composites*. 2012, **51**(24), 8253-8261. DOI: 10.1021/ie300176s. ISSN 0888-5885. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie300176s>

- [22] SAMPERI F., PUGLISI C, ALICATA R. a MONTAUDO G.. Thermal degradation of poly(butylene terephthalate) at the processing temperature. *Polymer Degradation and Stability*. 2004, **83**(1), 11-17. DOI: 10.1016/S0141-3910(03)00167-8. ISSN 01413910. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391003001678>
- [23] KALKAR A. K., DESHPANDE V. D. a PURKAR B. R.. Evaluation of thermal transitions in Poly (butylene terephthalate)/15A MMT nanocomposites: Nonisothermal experiments and modelling using isoconversional methods. *Thermochimica Acta*. 2018, **660**, 23-36. DOI: 10.1016/j.tca.2017.12.005. ISSN 00406031. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603117303155>
- [24] VÁSQUEZ-RENDÓN M. a ÁLVAREZ-LÁINEZ M. L.. Tailoring the mechanical, thermal, and flammability properties of high-performance PEI/PBT blends exhibiting dual-phase continuity. *Polymer*. 2018, **154**, 241-252. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.09.012. ISSN 00323861. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386118308486>
- [25] Katedra tváření kovů a plastů. In: *Katedra strojírenské technologie* [online]. [cit. 2019-04-08]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/09.htm
- [26] Sušící váhy. In: *Váhy Horňák Pardubice* [online]. [cit. 2019-04-08]. Dostupné z: <http://www.vahypardubice.cz/sortiment/susici-vahy.htm>
- [27] USA. *Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates*. In: . ASTM, E 313. Dostupné také z: http://gost-nip.su/download/astm_e_313_05_standard_practice_for_calculating_yellowness_a
- [28] Yellowness index. *LabCognition* [online]. [cit. 2019-04-08]. Dostupné z: https://www.labcognition.com/onlinehelp/en/yellowness_index.htm
- [29] *MMspektrum: DSC jako nástroj pro ověřování kvality plastů* [online]. 2015, **14**(3) [cit. 2019-04-08]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/dsc-jako-nastroj-pro-overovani-kvality-plastu.html>
- [30] Infrared: Theory. *Chemistry LibreTexts* [online]. [cit. 2019-04-08]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared%3A_Theory](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared%3A_Theory)
- [31] *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. USA, 2005. Dostupné také z: <http://www.nicoletcz.cz/upload/kc/files/aplikacni-podpora/teorie/Introduction-ToFTIR.pdf>
- [32] DRIOLI E., GIORNO L., *Comprehensive Membrane Science and Engineering* [online]. University of Calabria: Elsevier B.V., 2010 [cit. 2019-04-08]. ISBN 978-0-08-093250-7. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/referencework/9780080932507/comprehensive-membrane-science-and-engineering>
- [33] Tvrdost–mikrotrvdost. *Chempoint* [online]. [cit. 2019-04-08]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/tvrdost-mikrotrvdost>

[34] Mikrotvrdomost. *Katedra fyziky materiálů MFF UK* [online]. [cit. 2019-04-08]. Dostupné z: <https://material.karlov.mff.cuni.cz/en/node/216>

[35] *Oddělení povrchového inženýrství: Zkoušky tvrdosti*. Plzeň, 2015. Dostupné také z: https://www.opi.zcu.cz/Zkousky_tvrlosti.pdf

[36] BAKIRTZIS D., RAMANI A., DELICHATSIOS M. A. a ZHANG J.. Structure of the condensed phase and char of fire-retarded PBT nanocomposites by TGA/ATR in N₂. *Fire Safety Journal*. 2009, **44**(8), 1023-1029. DOI: 10.1016/j.firesaf.2009.07.002. ISSN 03797112. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379711209000964>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PBT	Polybutylentereftalát
BDO	1,4-butandiol
TPA	Kyselina tereftalová
DMT	Dimethylester kyseliny tereftalové
THF	Tetrahydrofuran
PET	Polyetylentereftalát
ABS	Akrylonitril-butadien-styren
CHP	Hypofosfit ceria
PEI	Polyetherimid
N	Nesušený vzorek
S	Sušený vzorek
1 - 4	Nesušený vzorek před extrakcí
1 (S) – 4 (S)	Sušený vzorek před extrakcí
1e - 4e	Nesušený vzorek po extrakci
1e (S) - 4e (S)	Sušený vzorek po extrakci
YI	Index žlutosti
DSC	Diferenciální snímací kalorimetrie
TGA	Termogravimetrická analýza
TMA	Statická termomechanická analýza
DMA	Dynamická termomechanická analýza
IR	Infračervená spektroskopie
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
mm	milimetr
°C	Stupeň Celsia

g gram

cm⁻¹ vlnočet

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 – Esterová vazba [2]</i>	12
<i>Obr. 2 – Chemický vzorec 1,4-butandiolu [5]</i>	12
<i>Obr. 3 – Výroba kyseliny tereftalové [6]</i>	13
<i>Obr. 4 – Vzorec dimethylesteru kyseliny tereftalové [6]</i>	13
<i>Obr. 5 – Průběh výroby PBT z dimethylesteru s 1,4-butandiolem [6]</i>	14
<i>Obr. 6 – Průběh výroby PBT z kyseliny tereftalové s 1,4-butandiolem</i>	15
<i>Obr. 7 – Chemický vzorec polybutylentereftalátu s vyznačenou esterovou vazbou [13]</i>	16
<i>Obr. 8 – Hydrolyza polyesterů [15]</i>	22
<i>Obr. 9 – Průběh štěpení PBT dle sofistikovaného modelu [20]</i>	25
<i>Obr. 10 – Porovnání FTIR spektra za různých teplot [21]</i>	25
<i>Obr. 11 – Schéma tepelného rozkladu PBT [22]</i>	27
<i>Obr. 12 – Rychlost krystalizace za různých podmínek [23]</i>	28
<i>Obr. 13 – Materiál</i>	30
<i>Obr. 14 - Granulát</i>	30
<i>Obr. 15 – Vzájemné porovnání vzorků z první sady – nesusušený materiál před extrakcí</i>	36
<i>Obr. 16 – Vzájemné porovnání vzorků z druhé sady - sušený materiál před extrakcí</i>	37
<i>Obr. 17 – Vzájemné porovnání vzorků třetí řady – nesusušený materiál po extrakci</i> ...	38
<i>Obr. 18 – Vzájemné porovnání vzorků čtvrté řady – sušený materiál po extrakci</i>	39
<i>Obr. 19 – DSC 2. ohřev – nesusušené vzorky před extrakcí</i>	44
<i>Obr. 20 – DSC 2. ohřev – sušené vzorky před extrakcí</i>	44
<i>Obr. 21 – DSC 2. ohřev – nesusušený materiál po extrakci</i>	45
<i>Obr. 22 – DSC 2. ohřev – sušený materiál po extrakci</i>	45
<i>Obr. 23 – DSC 2. ohřev – vzorky lisované 2 minuty</i>	46
<i>Obr. 24 – DSC 2. ohřev – vzorky lisované 20 minut</i>	47
<i>Obr. 25 – DSC 2. ohřev – vzorky lisované 40 minut</i>	47
<i>Obr. 26 – DSC 2. ohřev – vzorky lisované 60 minut</i>	48
<i>Obr. 27 – FTIR – nesusušený materiál před extrakcí</i>	49
<i>Obr. 28 – FTIR – sušený materiál před extrakcí</i>	49
<i>Obr. 29 – FTIR – nesusušený materiál po extrakci</i>	50

<i>Obr. 30 – FTIR – sušený materiál po extrakci</i>	<i>50</i>
<i>Obr. 31 – FTIR – granule před a po extrakci</i>	<i>51</i>
<i>Obr. 32 – FTIR – vzorky lisované 2 minuty</i>	<i>52</i>
<i>Obr. 33 – FTIR – vzorky lisované 20 minut</i>	<i>52</i>
<i>Obr. 34 – FTIR – vzorky lisované 40 minut</i>	<i>53</i>
<i>Obr. 35 – FTIR – vzorky lisované 60 minut</i>	<i>53</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 – Porovnání vlastností PBT a PET [11].....</i>	<i>15</i>
<i>Tab. 2 – Vybrané vlastnosti materiálu dané výrobcem</i>	<i>30</i>
<i>Tab. 3 – Značení vzorků.....</i>	<i>31</i>
<i>Tab. 4 - Podmínky lisování</i>	<i>32</i>
<i>Tab. 5 – Index žlutosti pro vzorky před extrakcí.....</i>	<i>40</i>
<i>Tab. 6 – Index žlutosti pro vzorky po extrakci</i>	<i>40</i>
<i>Tab. 7 – Hodnoty druhého ohřevu a chlazení pro nesusušený materiál před extrakcí..</i>	<i>41</i>
<i>Tab. 8 – Hodnoty druhého ohřevu a chlazení pro sušený materiál před extrakcí.....</i>	<i>41</i>
<i>Tab. 9 – Hodnoty druhého ohřevu a chlazení pro nesusušený materiál po extrakci</i>	<i>42</i>
<i>Tab. 10 – Hodnoty druhého ohřevu a chlazení pro sušený materiál po extrakci</i>	<i>42</i>
<i>Tab. 11 – Hodnoty druhého ohřevu a chlazení pro granule před i po extrakci</i>	<i>43</i>
<i>Tab. 12 – Výsledky měření mikrotvrdosti dle Vickerse.....</i>	<i>54</i>