

Vliv vlhkosti na vlastnosti termoplastů s využitím v automobilovém průmyslu

Jakub Verlík

Bakalářská práce
2023



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Jakub Verlík**
Osobní číslo: **T19084**
Studijní program: **B0711A130009 Materiály a technologie**
Specializace: **Materiálové inženýrství**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Vliv vlhkosti na vlastnosti termoplastů s využitím v automobilovém průmyslu**

Zásady pro vypracování

Cílem BP je prostudovat vliv vlhkosti na vlastnosti termoplastů. Student se v práci zaměří především na studium spektroskopických, mechanických a termických vlastností polymerů, které budou vystaveny zvýšené vlhkosti po různé dlouhou dobu. BP bude obsahovat rešerši na téma termoplasty s využitím v automobilovém průmyslu a vliv vlhkosti na jejich vlastnosti. Během praktické části si student osvojí práci s metodami hojně využívanými pro analýzu polymerů nejen v automobilovém průmyslu, např. infračervenou spektroskopií, termickými metodami analýzy (termogravimetrie a diferenční skenovací kalorimetrie) či mechanickými testy pevnosti.

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. Malpot A, Touchard F, Bergamo S. Influence of moisture on the fatigue behaviour of a woven thermoplastic composite used for automotive application. 2016. 98, 12-19. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.02.123.
2. Plastics design library staff. The effect of temperature and other factors on plastics. William Andrew Publishing/Plastics Design Library. 1990. ISBN: 1-884207-06-5.
3. McKeen LW. Effect of Temperature and other Factors on Plastics and Elastomers. Elsevier. 2014. ISBN: 978-0-323-31016-1.

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

Datum zadání bakalářské práce: **31. prosince 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **19. května 2023**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 20. 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 užit 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

Cílem této práce bylo charakterizovat změny vlastností kompozitu polybutylentereftalátu v důsledku expozice specifickým kombinacím teploty a relativní vlhkosti. Vzorky byly po dobu 250, 500, 1000 a 2000 hodin vystaveny teplotám 65 a 85 °C a relativním vlhkostem 93 a 85 %. Změny struktury vzorků byly analyzovány infračervenou spektroskopií. Pomocí termogravimetrické analýzy a diferenční skenovací kalorimetrie byly popsány změny tepelných vlastností vzorků. Dále bylo provedeno měření elektrické vodivosti. Mechanické vlastnosti polymerního kompozitu byly zkoumány tahovou zkouškou a zkouškou rázové houževnatosti. Bylo zjištěno, že uvedené kombinace teploty a relativní vlhkosti měly zásadní vliv pouze na mechanické vlastnosti zkoumaného materiálu.

Klíčová slova: absorpce vlhkosti, polybutylentereftalát, termická analýza, mechanické vlastnosti, infračervená spektroskopie

ABSTRACT

The aim of this theses was to characterize the changes in the properties of a polybutylene terephthalate composite due to exposure to specific combinations of temperature and relative humidity. Samples were exposed to temperatures of 65 and 85 °C and relative humidities of 93 and 85 % for 250, 500, 1000, and 2000 hours. Changes in the sample structure were analyzed using infrared spectroscopy. The changes in the thermal properties of the samples were described using thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. Furthermore, electrical conductivity measurements were performed. The mechanical properties of the polymer composite were examined through tensile testing and impact testing. It was found that the mentioned combinations of temperature and relative humidity had a significant influence only on the mechanical properties of the investigated material.

Keywords: humidity absorption, polybutylene terephthalate, thermal analysis, mechanical properties, infrared spectroscopy

Tímto bych rád poděkoval mé vedoucí práce Ing. Barboře Hanulíkové, Ph.D. za její vedení, pomoc, odborné rady, čas a obrovskou trpělivost, kterou mi věnovala. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Janu Pospíšilovi a firmě Vitesco Technologies za poskytnutí vzorků, přístrojové techniky a pomoc v průběhu experimentální části. Nejmenovitě děkuji také všem akademickým pracovníkům, kteří mě ochotně provedli skrze jednotlivé analytické metody při provádění experimentů.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 POLYMERY	11
1.1 DĚLENÍ POLYMERŮ.....	11
1.1.1 Termoplasty.....	11
1.1.2 Termosety.....	11
1.1.3 Elastomery.....	11
1.2 POLYMERŇÍ KOMPOZITY.....	12
1.2.1 Vlastnosti polymerních kompozitů	12
1.2.2 Aditiva.....	12
1.2.3 Aplikace polymerních kompozitů v automobilovém průmyslu.....	13
1.3 DEGRADACE POLYMERŮ.....	13
1.3.1 Termodegradace	14
1.3.2 Fotodegradace	14
1.3.3 Vliv vlhkosti na polymery a polymerní kompozity	15
2 VYBRANÉ METODY ANALÝZY POLYMERŮ	17
2.1 METODY TERMICKÉ ANALÝZY.....	17
2.1.1 Diferenční skenovací kalorimetrie	17
2.1.2 Termogravimetrická analýza.....	19
2.2 ANALÝZY MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ.....	20
2.2.1 Zkouška tahem	21
2.2.2 Zkouška rázové houževnatosti	22
2.3 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	23
2.3.1 Princip	23
2.4 MĚŘENÍ ELEKTRICKÉ VODIVOSTI.....	25
2.4.1 Princip	26
II PRAKTICKÁ ČÁST	27
3 POPIS EXPERIMENTU	28
3.1 POUŽITÝ MATERIÁL – POLYBUTYLENTEREFTALÁT	28
3.2 PROCES HYGROTERMICKÉHO STÁRNUTÍ	30
4 METODY ANALÝZY PBT-30% GF	31
4.1 FTIR	31
4.2 TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA.....	32
4.3 DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	32
4.4 MĚŘENÍ ELEKTRICKÉ VODIVOSTI.....	33
4.5 ZKOUŠKA RÁZOVÉ HOUŽEVNATOSTI	33

4.6	ZKOUŠKA TAHEM	34
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	35
5.1	ABSORPCE VLHKOSTI	35
5.2	FTIR	37
5.3	TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA.....	38
5.4	DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	42
5.5	MĚŘENÍ ELEKTRICKÉ VODIVOSTI.....	44
5.6	ZKOUŠKA RÁZOVÉ HOUŽEVNATOSTI	45
5.7	ZKOUŠKA TAHEM	47
	ZÁVĚR	56
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	57
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	64
	SEZNAM OBRÁZKŮ	66
	SEZNAM TABULEK.....	67
	SEZNAM GRAFŮ	68
	SEZNAM PŘÍLOH.....	69

ÚVOD

Polymery a jejich kompozity hrají významnou roli při výrobě a vývoji automobilů. Míra použití polymerů a jejich kompozitů v automobilovém průmyslu roste se stoupajícími nároky na produkované emise oxidu uhličitého, které jsou z velké části ovlivněny celkovou hmotností vozu. Polymery a jejich kompozity nabízejí širokou škálu vlastností, díky kterým mohou nahradit konvenční materiály, přispět ke snížení hmotnosti dopravních prostředků a zvýšit jejich efektivitu.

Aktuálně je k výrobě jednoho průměrného automobilu o hmotnosti 1800 kg použito zhruba 160 kg různých druhů polymerů a jejich kompozitů, což odpovídá 9 % jeho celkové hmotnosti, ale více než 50 % jeho objemu [1]. Protože jsou tyto materiály v praxi vystavovány často extrémním podmínkám v podobě počasí, je nutné zkoumat jejich reakci na klimatické vlivy. V automobilech jsou materiály vystaveny zejména vlhkosti, různé teplotě a slunečnímu záření.

Teoretická část práce obsahuje stručnou rešerši na téma polymery a polymerní kompozity. Dále je v teoretické části práce rozebrána problematika degradačních procesů polymerů, které souvisí s jejich použitím v automobilovém průmyslu. Finální úsek teoretické části se věnuje metodám, kterými lze zkoumat strukturu polymerů a jejich tepelné, elektrické a mechanické vlastnosti.

Praktická část si klade za cíl zjistit, jaký vliv má teplota v kombinaci s relativní vlhkostí na vlastnosti polybutyltereftalátu s 30% skelných vláken (PBT-30% GF). Toho bylo dosaženo nejprve pobytem vzorků z výše zmíněného materiálu v klimatických komorách, kde byly vystaveny extrémním podmínkám po různě dlouhou dobu. Následně byly vzorky zkoumány pomocí analytických metod, které byly popsány v teoretické části práce. V poslední fázi praktické části byly na základě naměřených hodnot porovnány výchozí vlastnosti PBT-30% GF s vlastnostmi vzorků, které byly v klimatických komorách vystaveny zvýšené teplotě a relativní vlhkosti.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERY

Polymery, také označovány jako makromolekuly, jsou organické látky, jejichž dlouhé řetězce jsou složeny z mnoha kratších, opakujících se jednotek, tzv. merů [2]. Molekulové hmotnosti polymerů se pohybují v rozmezí od 10^4 až po 10^6 g.mol⁻¹. Oblasti využití polymerů jsou velice široké. Obrovské zastoupení mají například v automobilovém a obalovém průmyslu [3].

1.1 Dělení polymerů

Polymery lze rozdělit dle řady různých kritérií, přičemž jedním ze základních a vůbec nejpoužívanější je dělení podle fyzikálních vlastností. Toto kritérium rozděluje polymery do tří skupin na termoplasty, termosety a elastomery [2-4].

1.1.1 Termoplasty

Termoplasty jsou polymery, skládající se z lineárních a rozvětvených řetězců. Zahříváním nejprve měknou, a následně se mění v taveninu složenou z řetězců v kulovitěm tvaru. Díky možnosti roztavení lze termoplasty opětovně zpracovávat, jinými slovy recyklovat. Při chlazení z taveniny mohou lineární řetězce částečně krystalizovat. To vede k vytvoření semikrystalické struktury a rozdělení polymeru na amorfní a krystalickou část [2, 4]. U termoplastů je možné sledovat tzv. skelný přechod, charakterizovaný teplotou skelného přechodu. Pod touto teplotou je polymer v tuhém, sklovitém stavu a při zvýšení teploty přechází do stavu kaučukovitěho [2].

1.1.2 Termosety

Termosety jsou polymery, vyznačující se silným zesíťováním řetězců. Vytvořená síť zvyšuje tuhost a pevnost materiálu. Kvůli zamezení pohybu jednotlivých řetězců termosety nelze, nebo jen velmi málo plasticky deformovat, a proto jsou označovány jako materiály křehké. Zesíťované termosety nelze opětovným zahřátím roztavit a znovu tvarovat. Při dostatečně vysokých teplotách dochází k jejich rozkladu [2, 4].

1.1.3 Elastomery

Elastomery je možné definovat jako lehce zesíťované polymery s elastickými vlastnostmi [4]. Bez známek poškození lze elastomery výrazně deformovat. Při zániku deformační síly se vrací do přibližně původního tvaru – deformace je vratná. Kvůli zesíťované struktuře, elastomery nelze tavit. Při vysokých teplotách dochází k jejich rozkladu. Zahřátím

nad teplotu skelného přechodu měknou. Ochlazováním přecházejí ze stavu gumového do stavu sklovitého [2, 4].

1.2 Polymerní kompozity

Kompozit lze definovat jako materiál, obsahující minimálně dvě složky, které se od sebe výrazně liší svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Jedna ze složek kompozitu se nazývá matrice a reprezentuje spojitou část materiálu. Druhou složkou je tzv. výztuž, která je v matrici dispergována. Spojením obou složek vzniká kompozit, jehož vlastnosti jsou více, či méně ovlivněny jednotlivými částmi. V případě polymerních kompozitů (PMC), se jako matrice používají polymery a jako výztuže nejčastěji vlákna. Zkratka PMC vychází z anglického výrazu „polymer matrix composites“ [5]

1.2.1 Vlastnosti polymerních kompozitů

Vlastnosti PMC jsou závislé na materiálech, ze kterých byly vyrobeny a na jejich celkovém podílu v kompozitu. Konkrétně vlákna jako výztuž dodávají materiálu zejména pevnost, tuhost, rázovou houževnatost a také se podílí na elektrických vlastnostech kompozitu. Matrice má vliv na tepelné a chemické vlastnosti kompozitu, ale ovlivňuje také jeho houževnatost [6].

Mimo vlákna lze jako výztuž použít rovnoměrně dispergované částice, které taktéž zvyšují pevnost kompozitu. Vliv na výsledné vlastnosti PMC je závislý na velikosti dispergovaných částic. Čím menší je poloměr částic, tím je pevnost kompozitu vyšší. Z toho vyplývá, že pevnost kompozitu roste se zvyšující se celkovou plochou dispergovaných částic.

Speciálním případem jsou tzv. laminární kompozity. Skládají se z usměrněných vláken, která jsou uspořádána do vrstev. Vlákna všech vrstev mají rozdílnou orientaci, což vede k posílení mechanických vlastností ve více směrech [5].

1.2.2 Aditiva

Aditiva představují látky upravující vlastnosti materiálů. Do materiálu jsou přidávány v malých množstvích při výrobě a mají za úkol modifikovat jeho vlastnosti pro konkrétní aplikace nebo umožnit jejich výrobu. Aditiva lze rozdělit do skupin podle jejich působení na výsledné vlastnosti. Mezi základní skupiny aditiv patří:

1. Plniva – posílení mechanických vlastností

2. Barviva – dodávají polymeru požadované zbarvení
3. Stabilizátory – zabraňují degradaci enviromentálním nebo chemickým působením
4. Retardéry hoření – prevence proti vznícení a zabránění šíření ohně
5. Antistatika – zvýšení elektrické vodivosti
6. Antioxidanty – retardace oxidačních reakcí nebo zabránění řetězovým reakcím
7. Vyztužovačla – vlákna a textil zpevňující výrobek. [2, 7]

1.2.3 Aplikace polymerních kompozitů v automobilovém průmyslu

Výrobci automobilů hledají způsoby, jak zefektivnit provoz dopravních prostředků a snížit tak emise oxidu uhličitého, které pramení z dopravy. Jednou z možností je snížení hmotnosti dopravního prostředku. Snížení hmotnosti automobilu o 10 % vede ke snížení spotřeby o přibližně 7 %. Zejména proto je poptávka po PMC v automobilovém průmyslu vysoká a předpokládá se, že bude i nadále růst. Mezi výhody PMC patří:

- Nízká hmotnost
- Odolnost vůči povětrnostním vlivům
- Nízká korozivost
- Dlouhá životnost
- Výborné mechanické vlastnosti
- Možnost recyklace

Díky zmíněným vlastnostem dokáží PMC v mnoha případech nahradit konvenční materiály a jsou hojně používány jak v interiéru, tak v exteriéru automobilů [8].

1.3 Degradace polymerů

Degradaci polymeru lze definovat jako proces, při kterém dochází ke zhoršení vlastností polymeru vnějšími vlivy. Degradční procesy je možné rozdělit do několika základních skupin podle povahy vnějšího vlivu na: termodegradaci, fotodegradaci, katalytickou (oxidační) degradaci a biodegradaci [9].

1.3.1 Termodegradace

Termodegradaci způsobuje zvýšená teplota, které je polymer vystaven. Tato teplota se pro rozdílné polymery liší a je dána energií jednotlivých vazeb. Při zahřívání je tepelná energie absorbována jednotlivými vazbami polymeru. Absorpcí dostatečně velkého množství energie dochází k zániku vazeb s nízkou disociační energií a vzniku radikálů, které následně napadají okolní řetězce. Průběh řetězové reakce pak závisí na tom, zda se polymer nachází v přítomnosti kyslíku či nikoliv [9].

V případě termodegradace bez přítomnosti kyslíku jsou nejprve porušeny vazby mezi uhlíkovými řetězci a funkčními skupinami za vzniku nízkomolekulárních látek. Následně dochází k depolymerizaci, tj. rozklad polymeru na monomery, a zároveň jsou makromolekulární řetězce přerušovány na náhodných místech, což vede k tvorbě kratších řetězců, tzv. oligomerů [9].

V aerobním prostředí se do mechanismu degradace může zapojit i kyslík, který se naváže na radikál za vzniku peroxidu. Zamezí tak opětovné reakci s makromolekulárním řetězcem, která je při nedostatečně vysokých teplotách častá. Jednoduchá vazba mezi kyslíky peroxidu je poměrně slabá a snadno se štěpí na dva reaktivní radikály. Zapojení kyslíku do reakce tedy vede ke snížení teploty potřebné k degradaci a zejména k jejímu urychlení [9].

V obou případech dochází ke změnám distribuce molární hmotnosti, stupně krystalizace, rozvětvení atd. Strukturální změny polymeru se projeví úpadkem jeho mechanických a tepelných vlastností [9].

1.3.2 Fotodegradace

Fotodegradace je nežádoucí proces změny mechanických a chemických vlastností materiálu vlivem elektromagnetického záření. Většina polymerů podléhá degradaci při vystavení záření o vlnových délkách od 290 do 700 nm, což odpovídá viditelnému záření (700–400 nm) a blízkému UV záření (400–290 nm) [10].

Při dopadu záření na polymer mohou nastat čtyři různé jevy: odraz, rozptyl, propuštění a absorpce. K iniciaci fotodegradace je potřeba, aby polymer zvýšil svou energii a toho je dosaženo pouze v případě absorpce. Pohlcené záření vybudí elektrony k excitaci. Pokud je absorbovaná energie větší, než jaká je potřeba k excitaci, dochází ke štěpení vazby za vzniku radikálů. V bezkyslíkatém prostředí proběhne depolymerizace nebo štěpení

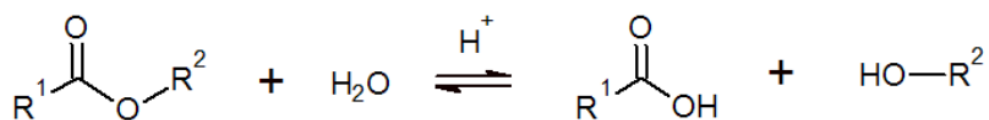
řetězců na náhodných místech, které je způsobeno rovností disociačních energií všech vazeb, nebo absencí volného radikálu na konci řetězce.

V přítomnosti kyslíku se degradační proces nazývá fotooxidační degradace a probíhá totožným mechanismem jako termodegradace v aerobním prostředí. Jediným rozdílem je místo, kde k degradaci dochází. Fotodegradace se odehrává převážně na povrchu polymeru, zatímco termodegradace probíhá v celém objemu [10].

1.3.3 Vliv vlhkosti na polymery a polymerní kompozity

Téměř všechny polymery jsou schopny absorbovat určité množství vody, které závisí na jejich struktuře, hydrofobní povaze a teplotě [11, 12]. Polymerní kompozity s vlákny mohou taktéž absorbovat vodu. Na jejich povrchu se vyskytují mikrotrhliny mezi matricí a vláknem, skrze které voda prostupuje do materiálu kapilární elevací a následně difunduje hygroskopickou matricí. Vliv na absorpci vody má také obsah vláken a jejich materiál. Zvýšením obsahu vláken se sníží podíl hygroskopické části kompozitu a s tím i jeho absorpční schopnost. Materiál vláken ovlivňuje množství absorbované vody a rychlost absorpce [11].

Absorbovaná voda vyplňuje volný prostor mezi řetězci (volná voda) polymeru a následně může s polymerem reagovat nebo tvořit vodíkové vazby (vázaná voda). Reakcí vody s polymerem se zvětšuje objem, který polymer zaujímá [13]. Tento jev se nazývá bobtnání. U PMC s vlákny způsobuje trvalý úpadek mechanických vlastností a snížení teploty skelného přechodu [11, 13]. V krajním případě, většinou za zvýšené teploty, může absorbovaná vlhkost iniciovat hydrolyzu, tj. rozkladná reakce polymeru účinkem vody, jejíž schéma je uvedeno na Obrázku 1 [12, 14].



Obrázek 1 Mechanismus hydrolyzy polyesteru [15]

Množství absorbované vody lze analyzovat dvěma způsoby, které se obecně nazývají hygrotermální stárnutí. Jeden ze způsobů je ponoření vzorku do vody o známé teplotě na stanovený čas [13]. Druhou možností je vložení vzorku na určitý čas do tzv. klimakomory, kde lze nastavit teplotu a relativní vlhkost atmosféry, což umožňuje zkoumání absorpce vlhkosti v závislosti na teplotě [12]. V obou případech je množství absorbované vody nebo vlhkosti vypočteno pomocí následující rovnice:

$$\Delta m = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (1)$$

kde:

Δm podíl absorbované vlhkosti ve vzorku [%],

m hmotnost vzorku po vyjmutí z vody nebo klimakomory [g],

m_0 výchozí hmotnost vzorku [g] [13].

2 VYBRANÉ METODY ANALÝZY POLYMERŮ

V následujících kapitolách budou představeny metody analýzy polymerů, korespondující s tématem práce.

2.1 Metody termické analýzy

Metody termické analýzy (TA) je možné definovat jako metody, sledující změny složení a vlastností látek v závislosti na teplotě. Z toho vyplývá, že všechny metody analyzující vlastnosti vzorku jako funkci teploty jsou považovány za metody termické analýzy. Nejpoužívanější a nejznámější metody TA, seřazeny od nejstarší, jsou diferenční termická analýza (DTA), termogravimetrická analýza (TGA) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) [16].

2.1.1 Diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je destruktivní metoda termické analýzy, která je pro svou jednoduchost instrumentace a množství získávaných informací o zkoumaných vzorcích, nejpoužívanější metodou termické analýzy [17, 18]. Pomocí DSC lze měřit teploty, ve kterých se u daného vzorku objevují endotermické a exotermické děje a následně tyto děje charakterizovat. Dále je možné měřit entalpii fázových přechodů, reakční entalpii a měrnou tepelnou kapacitu látek [19]. Výhodou oproti velmi podobné metodě DTA, která poskytuje podobné výsledky měření, je potřeba řádově menšího množství vzorku. Hmotnost potřebné navážky pro DSC se pohybuje mezi 3-10 mg v závislosti na zkoumané látce [20]. Zkratka DSC je používána jak pro samotnou metodu, tak i pro přístroj, který měření provádí. Existují dva základní typy DSC, které se liší uspořádáním přístroje a principem měření [17, 18].

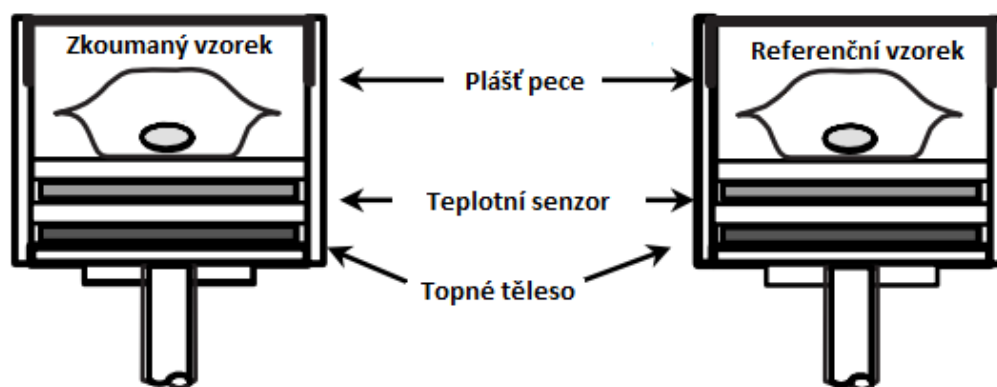
2.1.1.1 Princip

Přístroj během lineárního ohřevu nebo chlazení zaznamenává teplotní rozdíl nebo energii, kterou je potřeba dodat vzorku nebo referenční látce, aby se jejich teploty vyrovnaly. Kromě energie přístroj zaznamenává také teploty, za kterých tyto energetické rozdíly nastávají. [16, 18, 20]. Podle měřené veličiny se přístroje obecně rozdělují, jak bylo zmíněno výše, na dva základní typy: DSC s kompenzací příkonu a DSC s tepelným tokem [17, 18, 21, 22].

Diferenční skenovací kalorimetrie s kompenzací příkonu

Přístroj je sestaven ze dvou identických pecí (cel), ve kterých jsou umístěné pánvičky se vzorky. Jak je uvedeno na Obrázku 2, v první peci se nachází vzorek analyzovaný a ve druhé peci je vzorek referenční. Pánvičky, do kterých jsou vzorky vlisovány, se vyrábí nejčastěji z hliníku s vysokým procentem čistoty, který má potřebné teplovodivé vlastnosti a je cenově dostupnější než alternativy (zlato, platina, měď). Ve většině případů se jako referenční vzorek používá prázdná pánvička [17].

Oba vzorky jsou zároveň zahřívány nebo ochlazovány, a to podle předem nastaveného teplotního programu. U měřeného vzorku se s měnící se teplotou objevují endotermické nebo exotermické děje. Ty jsou detekovány změnou teploty vůči referenčnímu vzorku, a zejména vůči stanovenému teplotnímu programu. Při ději endotermickém analyzovaný vzorek spotřebovává dodávanou energii a jeho teplota se vůči teplotnímu programu opožďuje. Aby tento vzorek udržel teplotu nastavenou teplotním programem, přísun energie se musí zvýšit. Naopak při exotermickém ději, kde se energie uvolňuje a teplota měřeného vzorku stoupá rychleji, je přísun energie snížen, aby se jeho teplota vyrovnala teplotě referenčního vzorku, který dodržuje nastavený teplotní program [16, 17].

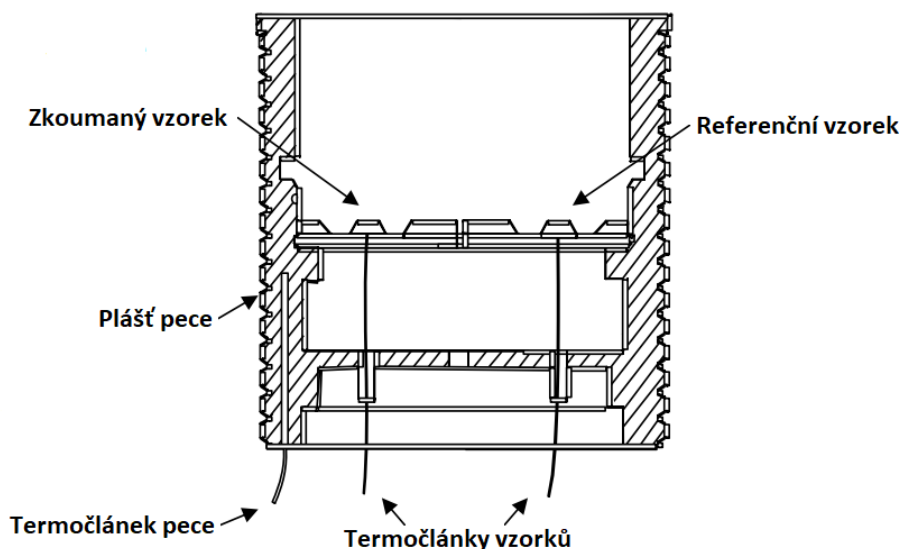


Obrázek 2 Schéma DSC s kompenzací příkonu [18]

Diferenční skenovací kalorimetrie s tepelným tokem

DSC s tepelným tokem, jehož schéma je znázorněno na Obrázku 3, má na rozdíl od prvního zmíněného typu jen jednu celu, kde se nachází analyzovaný i referenční vzorek. Vzorky jsou v cele spojeny tepelným mostem a každému z nich náleží jeden termočlánek. Přístroj zaznamenává teplotní rozdíly mezi oběma vzorky způsobené endotermními a exotermními ději. Tyto teplotní rozdíly, vyjádřeny pomocí termoelektrického napětí, jsou následně převedeny na tepelný tok, jehož závislost na teplotě nebo čase je výstupem měření [16-18].

V obou výše zmíněných případech je obvykle do cel vháněn suchý inertní plyn. Jeho úkoly jsou: vytvoření konstantní atmosféry v okolí vzorku, zabránění kondenzaci vody v cele, čištění atmosféry v cele od látek uvolněných ze vzorku během měření a při vyšších teplotách ochrana vzorku před oxidací [17].



Obrázek 3 Schéma DSC s tepelným tokem [18]

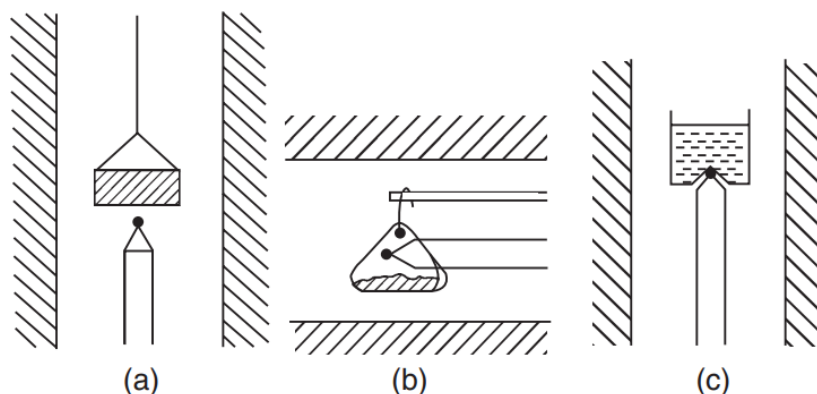
Výstupem měření DSC s tepelným tokem a DSC s kompenzací příkonu je tepelný tok, znázorňující množství energie, které je potřeba dodat do systému. Graficky je možné výsledek interpretovat křivkou závislosti tepelného toku na teplotě, tzv. DSC-křivkou. Výstupy obou typů měření jsou vzájemně graficky i v absolutních hodnotách porovnatelné [16].

2.1.2 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) je základní metodou termické analýzy, která sleduje změnu hmotnosti zkoumaného vzorku jako funkci jeho teploty nebo času v kontrolované atmosféře [23, 24]. Vzorek může být ohříván, ochlazován nebo držen izotermicky. Při ohřevu a ochlazování je ve většině případů sledována závislost hmotnosti vzorku na jeho teplotě. Pokud se jedná o izotermické měření, pak je hmotnost vzorku sledována jako funkce času [24]. Podle povahy experimentu je zvolen vhodný proplachovací plyn. Pokud je reakce vzorku s plynem nežádoucí, je použit inertní plyn (dusík, argon). Díky proplachovacímu plynu je také možné vytvořit atmosféru s oxidačními (kyslík) nebo redukčními účinky (vodík) [25]. Pomocí TGA lze zkoumat změnu složení vzorku, jeho tepelnou stabilitu, oxidační stabilitu a kinetiku chemických reakcí [23, 26].

2.1.2.1 Princip

Základem TGA jsou termováhy. V moderních přístrojích lze pozorovat tři základní uspořádání, které se liší způsobem, jak je kelímek nebo pánvička se vzorkem umístěna na váhy. Jednotlivá uspořádání lze vidět na Obrázku 4. Ve všech třech případech se v bezprostřední blízkosti vzorku nachází termočlánek, snímající jeho teplotu [16, 24]. Pro přesné měření je nutné, aby vzorek po celou dobu experimentu setrval v peci na stejném místě, protože teplota v rozdílných polohách cely je odlišná. Vzorek se při experimentu pohybuje se změnou hmotnosti. Vychýlení vzorku z výchozí pozice je detekováno optickým senzorem, který zaznamenává intenzitu dopadajícího záření. Termováhy na toto vychýlení reagují téměř okamžitě a protipohybem ho kompenzují. Vzorek je takto navrácen do výchozí polohy, která je určena intenzitou dopadajícího záření, zaznamenanou před vychýlením. Tento princip měření hmotnosti se nazývá kompenzační a používají jej všechny moderní přístroje TGA [16].



Obrázek 4 Jednotlivá uspořádání TGA podle směru vkládání vzorku na váhy: (a) vkládání shora, (b) vkládání z boku a (c) vkládání zdola [18]

Výstupem měření TGA je křivka závislosti hmotnosti vzorku na teplotě, nebo na čase, tzv. TG-křivka. Pro porovnatelnost výsledků bývá hmotnost vyjádřena relativně, a to procentem původní hmotnosti vzorku [16].

2.2 Analýzy mechanických vlastností

Mechanické vlastnosti jsou jedno ze základních kritérií pro posouzení vhodnosti použití materiálů v mnoha různých odvětvích [27]. Zkoušky mechanických vlastností mohou být podle silového působení rozděleny do dvou skupin (statické a dynamické). Při statických zkouškách je vzorek zatěžován stále stejnou, nebo pozvolna se měnící silou. Dynamické zkoušky se vyznačují působením velké síly na vzorek v krátkém čase, nebo působením síly v cyklech [28].

2.2.1 Zkouška tahem

Zkouška tahem je destruktivní, statická metoda analýzy mechanických vlastností. K jejímu provedení existuje řada mezinárodních i lokálních norem. Tyto normy definují postup provedení zkoušky, tvar zkušebního tělesa a podmínky měření [29]. Zkouška tahem poskytuje mnoho informací o zkoumaném materiálu. Mezi základní zkoumané vlastnosti patří pevnost, mez kluzu, napětí při přetržení, prodloužení při přetržení a modul pružnosti [30].

Pevnost

Pevnost značí hodnotu napětí při prvním lokálním maximu tahové křivky.

Mez kluzu

Mez kluzu znázorňuje minimální napětí, které u vzorku vyvolá plastickou (nevratnou) deformaci.

Napětí a prodloužení při přetržení

Poslední naměřené hodnoty napětí a prodloužení před přetržením zkušebního tělesa.

Modul pružnosti

Modul pružnosti, také označován jako Youngův modul, popisuje oblast tahové křivky, kde je napětí přímo úměrné prodloužení vzorku. Vzniklá deformace je po odstranění působící síly vratná. Modul pružnosti bývá vyjádřen v jednotkách napětí a kvantifikuje tuhost materiálu [30, 31].

2.2.1.1 Princip

Zkušební těleso je uchopeno do dvou držáků (čelistí) a následně je roztahováno konstantní rychlostí. Spodní čelist je statická. Pohybuje se pouze čelist vrchní [32]. Přístroj pomocí tenzometru zaznamenává sílu, potřebnou pro udržení stanovené rychlosti a skrze extenzometr je zaznamenáváno také prodloužení vzorku. Naměřené hodnoty síly jsou podle následující rovnice přepočítány na napětí:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2)$$

kde:

σ příslušné napětí [MPa],

F síla působící na vzorek [N],

A plocha kolmého průřezu měřené části zkušebního tělesa [mm^2].

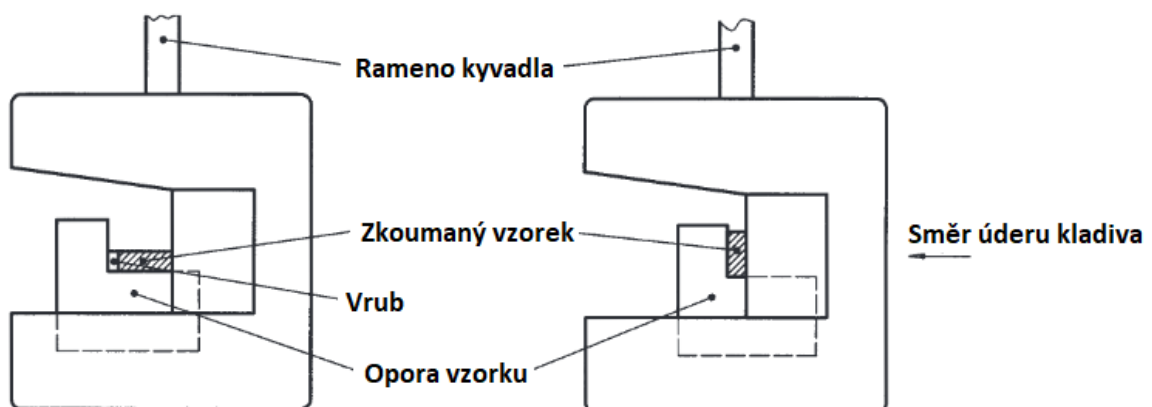
Prodloužení vzorku je vyjádřeno v procentech a výsledkem je křivka závislosti napětí na relativním prodloužení vzorku [31].

2.2.2 Zkouška rázové houževnatosti

Zkouška rázové houževnatosti je destruktivní, dynamická metoda analýzy mechanických vlastností. Podobně jako u zkoušky tahem je měření prováděno podle norem [33]. Tyto normy definují tvar a rozměry zkušebních těles, postup měření a podmínky měření. Zkušební těleso může a nemusí být opatřeno vrubem, který je možné vytvořit mechanicky před zkouškou, nebo lze připravit ovrubený vzorek již při zpracování polymeru. Způsob, jakým byl vzorek opatřen vrubem, může mít následně vliv na výslednou hodnotu rázové houževnatosti [34]. Zkouška rázové houževnatosti kvantifikuje odolnost materiálu vůči lomu při rázovém zatížení. Jinými slovy měří množství energie potřebné k tomu, aby u zkoumaného materiálu nastal lom [35].

2.2.2.1 Princip

Přístroj pro měření rázové houževnatosti funguje na principu kyvadla. V určité výšce je na rameni zavěšeno kladivo. V nejnižším bodě trajektorie kladiva při kyvadlovém pohybu je na dvě opory umístěn vzorek ve tvaru podlouhlého, úzkého kvádru. Orientace vzorku je pro ovrubené a neovrubené vzorky odlišná, viz Obrázek 5. [27]. Test je prováděn spuštěním kladiva, které přelomí vzorek.



Obrázek 5 Střet kladiva se vzorkem [34]

Na základě rozměrů vzorku a množství energie, které kladivo odevzdalo vzorku při jeho přelomení, je podle následující rovnice vypočtena rázová houževnatost materiálu:

$$a = \frac{E_a}{h \cdot b} \cdot 10^3 \quad (3)$$

kde:

a rázová houževnatost materiálu [$\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$],

E_a energie absorbovaná vzorkem [J],

h tloušťka vzorku [mm],

b šířka vzorku [mm] [34].

2.3 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je nedestruktivní analytická metoda, měřící množství absorbovaného nebo odraženého infračerveného záření vzorkem. Na základě energie pohlceného záření lze identifikovat složení vzorku a jeho chemickou strukturu. Ve většině případů je u infračervené spektroskopie k popisu záření používána převrácená hodnota vlnové délky, tzv. vlnčet. Důvodem je lineární závislost na frekvenci a energii záření [36].

Infračervené záření je možné definovat jako záření o vlnových délkách od 0,78 do 1000 μm , což odpovídá hodnotě vlnčtu od 13000 do 10 cm^{-1} . Infračervené spektrum lze rozdělit do tří částí: blízká infračervená oblast (13000–4000 cm^{-1}), střední infračervená oblast (4000–400 cm^{-1}) a vzdálená infračervená oblast (400–10 cm^{-1}) [36].

Pomocí infračervené spektroskopie lze analyzovat materiál v jakémkoli skupenství. Měření je však možné pouze u molekul, které vykazují aktivitu v infračerveném spektru. Aby byla molekula v infračerveném spektru považována za aktivní, musí mít dipólový moment. Infračervené záření totiž interaguje s dipólovým momentem molekuly [37].

2.3.1 Princip

Každá molekula vykonává mimo teplotu absolutní nuly vibrační pohyb, který lze popsat frekvencí. Pokud na molekulu dopadne infračervené záření o frekvenci shodné s její vibrační frekvencí, je toto záření molekulou absorbováno [36]. Existuje však jedna podmínka, která musí být pro absorpci infračerveného záření splněna. V molekule při absorpci musí dojít ke změně dipólového momentu. Absorbovaná energie v podobě

záření se v molekule projeví změnou vibračního nebo rotačního stavu, což vede k vibračním vazebným délkám nebo vazebným úhlům. Vibrace pak lze rozdělit na valenční (prodlužující chemickou vazbu) a deformační (měnící vazebný úhel) [37].

Počet vibrací molekuly je dán počtem atomů N a počtem stupňů volnosti. V trojrozměrném prostoru má každá molekula tři stupně volnosti $3N$. Pro translační pohyb molekula potřebuje jeden stupeň volnosti ve směru každé osy 3D prostoru. Další tři stupně volnosti jsou potřeba k popisu rotačního pohybu u nelineární molekuly. Rotační pohyb lineární molekuly lze popsat pouze dvěma stupni volnosti. Platí tedy, že počet vibrací u lineární molekuly je $3N - 5$ a $3N - 6$ u molekuly nelineární. Všechny vibrace ale nejsou spojeny se změnou dipólového momentu, a tudíž nevykazují aktivitu v infračerveném spektru a nelze je měřit [36].

Naměřené hodnoty jsou graficky vyobrazeny jako závislost absorpce záření na jeho frekvenci. Takový graf se nazývá infračervené spektrum příslušné látky a je zcela unikátní. V infračervených spektrech jsou znázorněny vibrační pásy jednotlivých molekul, které jsou charakterizovány svým tvarem, intenzitou, frekvencí a energií. Neexistují dvě odlišné sloučeniny, které mají infračervené spektrum shodné. To je dáno energií vibračních stavů, která je specifická pro každou molekulu. [38].

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Základem FTIR je interferometr, který se skládá z děliče paprsků a dvou zrcadel, z nichž jedno je pohyblivé a druhé fixní. Dále přístroj obsahuje zdroj záření a detektor. Zdrojem vyslané záření je na děliči paprsků rozděleno přesně na dvě poloviny o stejné intenzitě. První polovina záření je děličem paprsků propuštěna k fixnímu zrcadlu a druhá polovina záření je odražena směrem k pohyblivému zrcadlu. Po odrazu od zrcadel se oba paprsky potkávají na děliči paprsků, kde spolu v důsledku fázového posunu, který vznikl na pohyblivém zrcadle, konstruktivně nebo destruktivně interferují. Výsledný paprsek směřuje skrze vzorek k detektoru, kde je zaznamenáván interferenční signál. Výsledkem měření je závislost interferenčního signálu na fázovém posunu vzniklém na pohyblivém zrcadle, tzv. interferogram. Pomocí Fourierovy transformace je následně interferogram převeden na infračervené spektrum, kde je vyobrazena absorbance jako funkce frekvence záření [36].

2.4 Měření elektrické vodivosti

Elektrická vodivost je jedna ze základních elektrických vlastností jakéhokoli materiálu. Udává, jak dobře daný materiál vede elektrický proud. Aby bylo možné vodivost různých materiálů porovnávat, byla zavedena veličina měrná elektrická vodivost, jiným názvem konduktivita, která vztahuje vodivost k délce vodiče a jeho průřezu. Podobně je definován i měrný elektrický odpor, který charakterizuje rezistenci vůči průchodu elektrického proudu materiálem o jednotkové délce s jednotkovou plochou průřezu. Vztah mezi těmito dvěma veličinami je popsán následující rovnicí [39]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

kde:

σ měrná elektrická vodivost [$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$],

ρ měrný elektrický odpor [$\Omega\cdot\text{m}$].

Měrná elektrická vodivost napříč materiály nabývá hodnot od 10^{-20} až po $10^6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Obecně je možné materiály na základě konduktivity rozdělit do tří skupin na vodiče ($10^6\text{--}10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), polovodiče ($10^4\text{--}10^2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) a izolanty ($10^2\text{--}10^{-20} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) [40].

Rozdíly mezi vodivostí jednotlivých skupin je možné vysvětlit pásovou elektronovou teorií. Elektrony v atomech mohou existovat pouze v dovolených energetických pásích. Pro vodivost jsou důležité tři energetické pásy: valenční (nejvyšší obsazený), vodivostní (nejnižší neobsazený) a zakázaný, který předchází dva odděluje. Na vedení elektrického proudu se podílejí pouze elektrony ve vodivostním pásu [40].

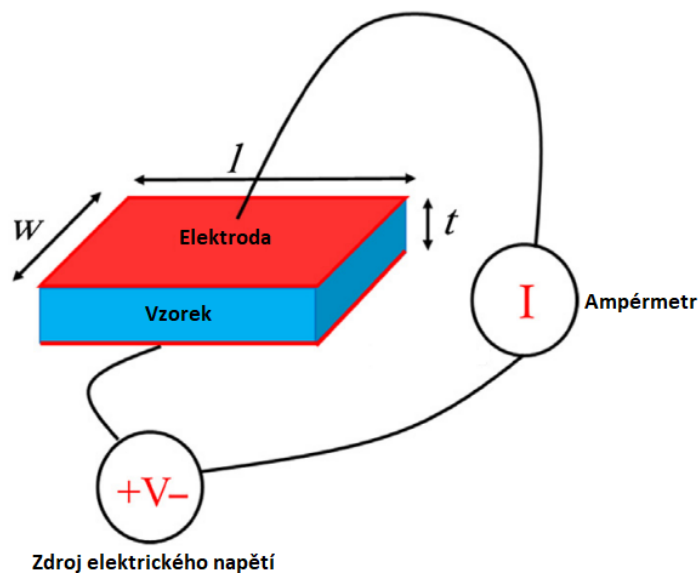
V případě vodičů není valenční pás zcela zaplněn [40]. Valenční a vodivostní pásy se překrývají a elektrony se mohou vlivem velice malé energie přesunout do vodivostního pásu.

Polovodiče mají valenční (plně obsazený) a vodivostní pás odděleny zakázaným pásem o energii menší než 2 eV. Za nízkých teplot polovodiče nevedou elektrický proud. Zvýšením teploty dostanou elektrony dostatečnou energii na přesun do vodivostního pásu, kde se jejich počet zvyšuje se vzrůstající teplotou. Vyšší počet elektronů ve vodivostním pásu vede ke zvýšení vodivosti. Je tedy možné odvodit, že vodivost polovodičů stoupá se vzrůstající teplotou [39].

Izolanty jsou z hlediska struktury energetických pásů velice podobné polovodičům. Jediným rozdílem je velikost zakázaného pásu, jehož energie je vždy vyšší než 2 eV. K vedení elektrického proudu může dojít po přiložení velmi vysokého napětí, které dodá elektronům dostatečnou energii pro překonání zakázaného pásu [39].

2.4.1 Princip

K měření je potřeba ampérmetr, zdroj o známém napětí a dvě elektrody. Vzorek definovaných rozměrů je umístěn mezi elektrody tak, aby byla každá z elektrod připevněna k opačné straně vzorku. Schéma zapojení lze vidět na Obrázku 6.



Obrázek 6 Schéma zapojení [39]

Na základě naměřených hodnot elektrického proudu a napětí je z Ohmova zákona vypočten odpor. Poté se z následujícího vztahu vypočte měrný elektrický odpor materiálu, který je pomocí rovnice (4) převeden na měrnou elektrickou vodivost.

$$\rho = R \cdot \frac{W \cdot l}{t} \quad (5)$$

kde:

ρ měrný elektrický odpor [$\Omega \cdot \text{m}$],

R odpor měřeného vzorku [Ω],

W šířka vzorku [m],

l délka vzorku [m],

t tloušťka vzorku [m].

Dle rozměrů vzorku je možné měrný elektrický odpor uvádět také v jednotkách $\Omega \cdot \text{cm}$ [39].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 POPIS EXPERIMENTU

Bakalářská práce byla vypracována ve spolupráci s firmou Vitesco Technologies, která poskytla k experimentu své klimatické komory a dodala vzorky k analýze. Jednalo se o tři typy vzorků vyrobené z polybutylentereftalátu (PBT), které byly vyztuženy 30 % skelných vláken (PBT-30% GF). Odlišnost jednotlivých vzorků spočívala v příměsích (aditivech). Dva materiály od dvou rozdílných výrobců byly vybaveny aditivem, bránícím absorpci vlhkosti, respektive hydrolyze a jeden nikoli.

Vzhledem ke skutečnosti, že si firma Vitesco Technologies nepřála zveřejnění jednotlivých výrobců materiálů, a tedy i jejich názvů, bylo vzorkům přiděleno následující označení:

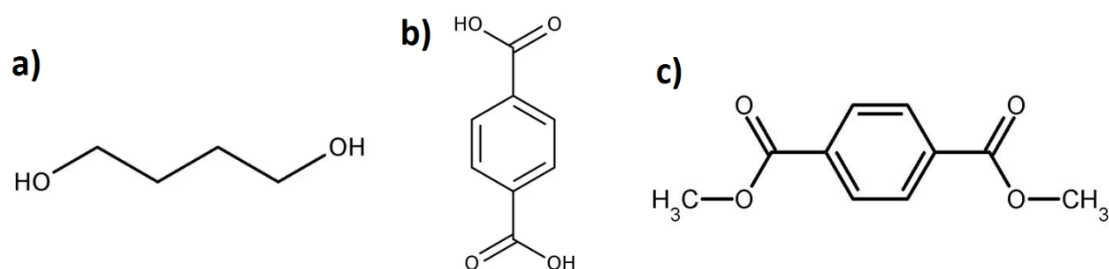
- A-HR,
- B-HR (ref),
- C,

kde HR značí zmíněné aditivum a vychází z anglického výrazu hydrolysis resistant. Materiál A-HR byl nový a nabízel se jako alternativa k již firmou používanému materiálu B-HR (ref), kde zkratka ref v závorce označuje, že jde o materiál známý. Vzorek C, který neobsahoval aditivum HR, byl v experimentu porovnáván vůči zbylým vzorkům za účelem zkoumání vlivu aditiva na jednotlivé vlastnosti.

V automobilovém průmyslu je kladen důraz na dlouhou životnost požívaných materiálů. Za pozitivní výsledek experimentu by proto bylo považováno, kdyby se vlastnosti zkoumaných materiálů vlivem hygrotermického stárnutí neměnily. Poukazovalo by to na stabilitu materiálu a jeho vhodnost pro automobilové aplikace.

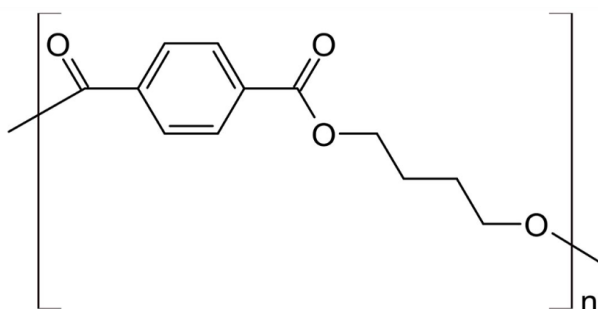
3.1 Použitý materiál – polybutylentereftalát

Polybutylentereftalát (PBT) je semikrystalický termoplast. Patří do skupiny polyesterů a jeho monomery jsou dvě látky, přičemž jedna z nich musí být vždy 1,4-butandiol. Druhým monomerem může být kyselina tereftalová nebo dimethylester kyseliny tereftalové. Struktury všech možných monomerů jsou uvedeny na Obrázku 7.



Obrázek 7 Monomery PBT: (a) 1,4-butandiol; (b) Kyselina tereftalová; (c) Dimethylester kyseliny tereftalové [43-45]

PBT se vyrábí polykondenzací 1,4-butandiolu s kyselinou tereftalovou nebo s dimethylesterem kyseliny tereftalové za přítomnosti esterifikačního činidla [42]. Struktura PBT je uvedena na Obrázku 8.



Obrázek 8 Struktura PBT [46]

Mezi základní vlastnosti PBT patří:

- vysoká tepelná odolnost,
- výborné elektrické vlastnosti,
- velmi rychlá krystalizační schopnost,
- vysoká odolnost vůči povětrnostním vlivům.

Díky zmíněným vlastnostem je PBT nejpoužívanějším inženýrským polymerem mezi polyestery. Využití nachází zejména v automobilovém a elektronickém průmyslu. Vlastnosti PBT mohou být posíleny a upraveny pro konkrétní aplikace různými typy výtuzí, z nichž nejpoužívanější jsou krátká skelná vlákna, která mají pozitivní vliv na tuhost materiálu a celkově zejména na mechanické vlastnosti [45].

Maximální konstantní teplota, které může být PBT v praxi vystaven, je 90 °C, respektive 115 °C v případě výtuzení skelnými vlákny [47].

Za zvýšené teploty, ve vlhkém nebo vodnatém prostředí PBT podléhá hydrolyze. Výsledkem je celkové snížení kvality výrobku. Hydrolytická reakce je v kyselém nebo zásaditém prostředí urychlena [45].

3.2 Proces hygrotermického stárnutí

Vzorky byly nejprve zváženy na analytických vahách s přesností 10^{-5} g, a následně byly vloženy do dvou klimatických komor s nastavitelnou relativní vlhkostí (RH) a teplotou. Podmínky, za kterých vzorky setrvaly v klimakomorách, lze vidět v Tabulce 1.

Tabulka 1 Podmínky v klimatických komorách

Klimakomora	Teplota	Relativní vlhkost
1	65 °C	93 % RH
2	85 °C	85 % RH

V klimakomoře 2 byly podmínky nastaveny na 85°C/85% RH (85/85), což odpovídá nejpoužívanějšímu testu zrychleného stárnutí materiálu. *Test 85/85* prováděný po dobu 1000 hodin je ekvivalentem 20 let průniku vlhkosti do materiálu za normálních podmínek [40]. První klimakomora (65/93) simulovala realističtější podmínky odpovídající použití materiálu v praxi.

Kromě teploty a relativní vlhkosti byly před experimentem stanoveny také časové intervaly setrvání vzorků v klimakomorách, konkrétně 250, 500, 1000 a 2000 h.

Všechny tři typy vzorků byly zkoumány v obou klimakomorách a ve stejných časových intervalech. Z toho vyplývá, že k provedení experimentu byly potřeba čtyři sady vzorků pro každou klimakomoru, tedy osm dohromady. Devátá sada vzorků nestrávila v klimakomorách žádný čas (0 h) a v pozdější fázi experimentu sloužila jako výchozí stav při prováděných analýzách.

Po uplynutí určitého časového intervalu byla z každé klimakomory vyjmuta jedna sada vzorků. Pro zjištění množství absorbované vlhkosti byly vzorky po vyjmutí znovu zváženy na stejných analytických vahách jako před začátkem experimentu, a následně byly zkoumány řadou analytických metod.

Cílem experimentu bylo zjistit, jaký vliv bude mít specifická kombinace relativní vlhkosti a teploty na mechanické vlastnosti, tepelné vlastnosti a strukturu PBT-30% GF.

4 METODY ANALÝZY PBT-30% GF

V následujících kapitolách bude popsáno provedení použitých metod analýzy a jejich cíle. Popsaná nastavení byla použita pro charakterizace všech vzorků, tj. A-HR, B-HR (ref) i C. Pro přehlednost jsou zde vzorky označeny obecnou zkratkou PBT-30% GF.

4.1 FTIR

Pomocí infračervené spektroskopie lze nedestruktivně analyzovat složení vzorků. Při infračervené spektroskopii je zaznamenávána absorpce infračerveného záření vzorkem v závislosti na vlnočtu záření. Naměřená spektra se skládají z tzv. vibračních pásů, které jsou specifické pro každou molekulu. Lze tedy zjistit, zda se ve zkoumaném materiálu nachází voda.

Infračervená spektroskopie dovoluje zkoumat volnou i vázanou vodu v polymeru. Valenční vibrace vazby O-H volné vody se ve spektrech objevují v rozmezí 3644–3593 cm^{-1} . V případě vody vázané lze valenční vibrace O-H vazby pozorovat od 3400 do 3200 cm^{-1} [48].

Měření bylo prováděno na přístroji *Thermo Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer* metodou zeslabeného úplného odrazu (ATR), ve střední infračervené oblasti spektra. Používaný diamantový krystal byl před každým měřením očištěn ethanolem. Rozlišení bylo nastaveno na hodnotu 4 cm^{-1} . Tato hodnota znázorňuje nejmenší vzdálenost mezi dvěma rozlišitelnými pásy. Dalším nastaveným parametrem byl počet skenů, jehož hodnota udává, z kolika skenů se bude skládat výsledné spektrum. Pro analýzu PBT-30% GF bylo zvoleno 64 skenů. Měření jednoho snímku trvá přibližně jednu sekundu. Po naměření definovaného počtu skenů, byl proveden jejich průměr pomocí softwaru *Omnic* a tímto způsobem bylo získáno finální spektrum.

Před začátkem měření je vždy potřeba naměřit spektrum prostředí, tzv. background. Vibrační pásy background spektra jsou následně softwarem odečítány od spekter vzorků. Pro zpřesnění výsledných spekter byl background měřen vždy pro tři jednotlivé vzorky.

Měření bylo prováděno za následujících laboratorních podmínek: 23 °C; 41,6 % RH.

4.2 Termogravimetrická analýza

Pro stanovení teploty degradace PBT-30% GF a její případné změny při setrvání vzorků v klimakomorách, byla použita termogravimetrická analýza. Teplota degradace (T_d) byla definována jako záporný gradient úbytku hmotnosti při lineárním ohřevu.

Měření bylo prováděno na přístroji *Setsys Evolution 1200*, jehož uspořádání odpovídá Obrázku 3a. Pro vzorky byla použita platinová pánvička, která byla před každým měřením ošetřena od nečistot žiháním. Hmotnost zkoumaných vzorků byla 20 ± 6 mg a jejich příprava probíhala pomocí skalpelu.

Připravený vzorek byl v pánvičce vložen do TGA cely, která byla po dobu dvou hodin proplachována dusíkem. Důvodem bylo vytvoření inertní atmosféry v cele. Následujících deset minut probíhala izotermní stabilizace na 25 °C. Poté probíhalo samotné měření za lineárního ohřevu rychlostí 10 °C/min, v teplotním rozmezí 25–700 °C. V poslední fázi experimentu se pec nechala samovolně vychladnout. Průtok dusíku celou byl v první fázi (tvorba inertní atmosféry) stanoven na hodnotu 150 ml/min. Pro ostatní fáze měření byl průtok 30 ml/min.

Aby bylo možné přesně určit teplotu degradace, byly naměřené hodnoty derivovány. Teplota degradace pak odpovídala teplotě v nejnižším bodě derivované křivky.

Měření bylo prováděno za následujících laboratorních podmínek: 23 °C; 41,6 % RH.

4.3 Diferenční skenovací kalorimetrie

Zá účelem stanovení teploty tání a krystalizace (T_m a T_c), případně jejich změn, byla použita diferenční skenovací kalorimetrie. Měření bylo prováděno přístrojem *Mettler-Toledo DSC 1 Star System*, který pracuje na principu DSC s tepelným tokem. Příprava vzorků probíhala shodně s metodou TGA. Jediným rozdílem byla požadovaná hmotnost vzorku, která byla pro DSC od 5 do 10 mg. Měření probíhalo v inertní atmosféře a bylo složeno ze tří fází, které lze vidět v Tabulce 2, přičemž mezi každou fází byly vzorky drženy v desetiminutových intervalech izotermně, aby se ustálila teplota.

Tabulka 2 Fáze měření DSC

Fáze měření	T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	Rychlost ohřevu [K/min]	Průtok N ₂ [ml/min]
1	25	260	10	50
2	260	0	-10	
3	0	260	10	

Kde:

T₁ Počáteční teplota,

T₂ Finální teplota.

Z naměřených DSC-křivek byly určeny teploty píků, které odpovídaly teplotám tání a krystalizace PBT-30% GF.

Měření probíhalo za následujících laboratorních podmínek: 22,7 °C; 37 % RH.

4.4 Měření elektrické vodivosti

I přesto, že PBT je izolant, byla měřena jeho elektrická vodivost. Předmětem zájmu byla změna jeho elektrických vlastností v důsledku absorpce vlhkosti. Měření zajistily dva přístroje, multimetr *Keithley Model 6517A* a *Keithley 8009 Resistivity Test Fixture* představující elektrody. Jako vzorky byly použity destičky o rozměrech 60 x 60 x 2 mm.

Měřenou veličinou byl měrný elektrický odpor vzorku, který byl pomocí Rovnice 4 převeden na měrnou elektrickou vodivost. Pro každý vzorek byla provedena tři měření, ze kterých se vypočetla průměrná hodnota. Jelikož se měrný elektrický odpor v důsledku nabití povrchu konstantně snižoval, byl stanoven pevný čas experimentu 30 sekund. Po uplynutí této doby byl údaj o měrném elektrickém odporu zaznamenán. Nabítený povrch vzorku byl mezi jednotlivými měřeními uzemněn.

Měření probíhalo za následujících laboratorních podmínek: 21,6 °C; 37,6 % RH.

4.5 Zkouška rázové houževnatosti

Zkouškou rázové houževnatosti byl zkoumán vliv absorbované vlhkosti na rázovou houževnatost PBT-30% GF. Zkouška probíhala pomocí přístroje *Zwick/Roel B5113.303* s 15 J kyvadlem. Rozměry vzorků fluktovaly kolem hodnot 80 x 10 x 4 mm a před každou zkouškou byly upřesněny digitálním mikrometrem, díky čemuž bylo dosaženo přesnějších výsledků.

Každý materiál jedné sady vzorků podstoupil tři měření, na základě, kterých byla aritmetickým průměrem spočtena výsledná hodnota rázové houževnatosti.

Zkouška probíhala v souladu s normou ISO 179-1 za teploty 21,6 °C a 37,6 % RH.

4.6 Zkouška tahem

Za účelem zkoumání mechanických vlastností PBT-30% GF a jejich změn účinkem vlhkosti a teploty, byla použita zkouška tahem. Zkoumané vzorky měly tvar a rozměry odpovídající normě ISO 527, konkrétně se jednalo o tzv. dog bone. Zkoušky tahem byly prováděny na přístroji *Instron A1740-3003*. Maximální měřitelná síla byla omezena rozsahem tenzometru na 10 kN.

Vzorek byl nejprve označován na dvou místech od sebe vzdálených 105 mm, což byla určená vzdálenost mezi čelistmi, která byla podrobena zkoušce. Před každým měřením byl přístroj kalibrován. Rychlost měření byla stanovena na 5 mm/min. Z výsledných tahových křivek byl zaznamenán nebo určen Youngův modul, napětí při přetržení a prodloužení při přetržení.

Všechny tři materiály každé sady byly podrobeny třem zkouškám, na jejichž základě byly výsledné hodnoty určeny aritmetickým průměrem. Měření probíhalo při teplotě 25 °C a 37,6 % RH.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

V následujících kapitolách budou prezentovány výsledky měření jednotlivých analytických metod.

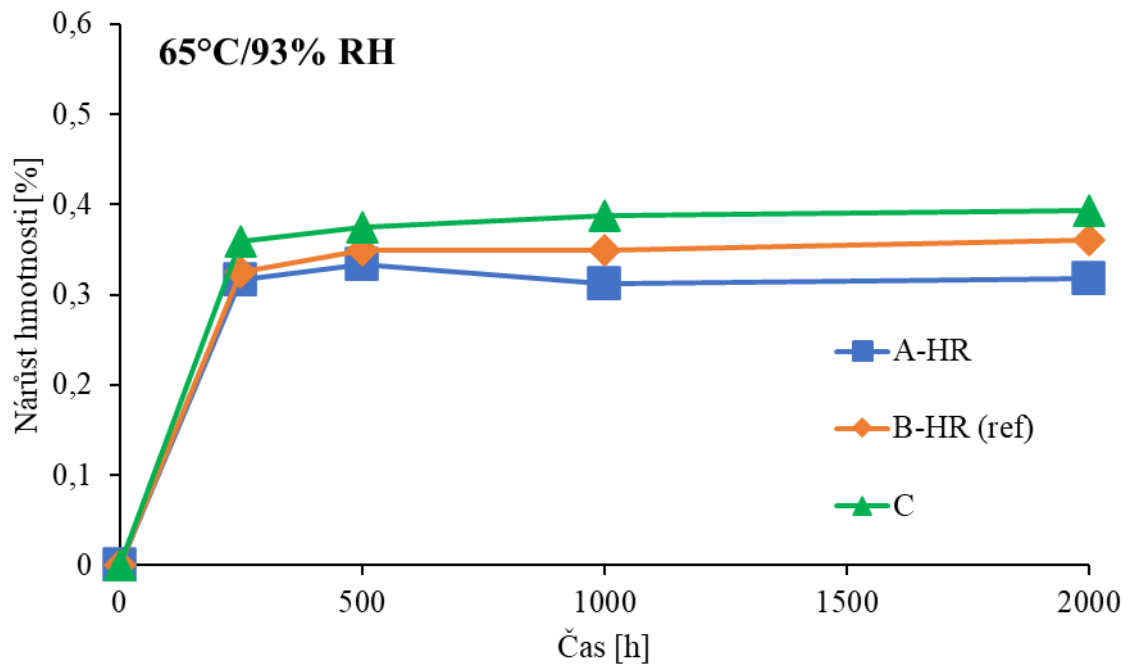
5.1 Absorpce vlhkosti

Relativní množství absorbované vlhkosti bylo vypočítáno z Rovnice 1. Výsledné hodnoty, zobrazené v Tabulce 3, poukazují na obecně nízkou absorpční schopnost PBT.

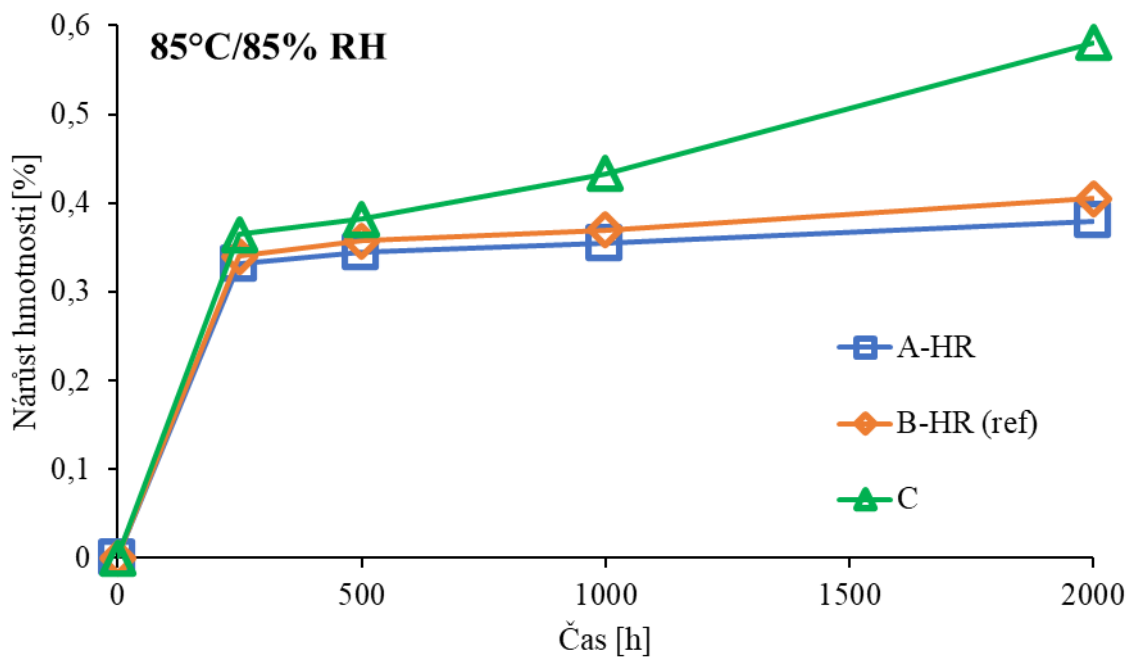
Tabulka 3 Naměřené hodnoty relativní absorpce vlhkosti

Vzorek	t [h]	65°C/93% RH			85°C/85% RH		
		m ₀ [g]	m [g]	Δm [%]	m ₀ [g]	m [g]	Δm [%]
A-HR	250	11,04180	11,07679	0,32	11,07733	11,11402	0,33
	500	11,06699	11,10391	0,33	11,09727	11,13548	0,34
	1000	11,05704	11,09159	0,31	11,04503	11,08421	0,35
	2000	11,07284	11,10801	0,32	11,04028	11,08217	0,38
B-HR (ref)	250	10,63608	10,67061	0,32	10,59666	10,63269	0,34
	500	10,61890	10,65595	0,35	10,63860	10,6766	0,36
	1000	10,66566	10,70291	0,35	10,64915	10,68849	0,37
	2000	10,58379	10,62191	0,36	10,58113	10,62400	0,41
C	250	10,93676	10,97602	0,36	10,90225	10,94201	0,36
	500	10,92887	10,96981	0,37	10,96181	11,00364	0,38
	1000	10,87372	10,91594	0,39	10,96584	11,01336	0,43
	2000	10,93306	10,97603	0,39	10,94395	11,00748	0,58

Největší nárůst hmotnosti zaznamenal po 2000 hodinách vzorek C, konkrétně 0,39 % při 65/93 a 0,58 % při 85/85. Nejnižší nárůst hmotnosti po 2000 hodinách o 0,32 %, respektive 0,38 %, byl pozorován u vzorku A-HR. Z Grafů 1 a 2 je zřejmé, že vzorky A-HR i B-HR (ref), které obsahují aditiva bránící hydrolyze, absorbovaly ve všech fázích experimentu méně vlhkosti než vzorek C. Dále je možné si všimnout, že všechny vzorky absorbovaly nejvíce vlhkosti v časovém rozmezí 0 až 250 h, což je ve shodě se studií provedenou autory Ghysda et al., kteří studovali absorpci vody a vlhkosti polyesterů se skelnými vlákny. Autoři studie došli k závěru, že polyestery se skelnými vlákny dosáhnou nasyceného stavu po několika dnech setrvání ve vlhkém prostředí [49].



Graf 1 Množství absorbované vlhkosti při 65/93

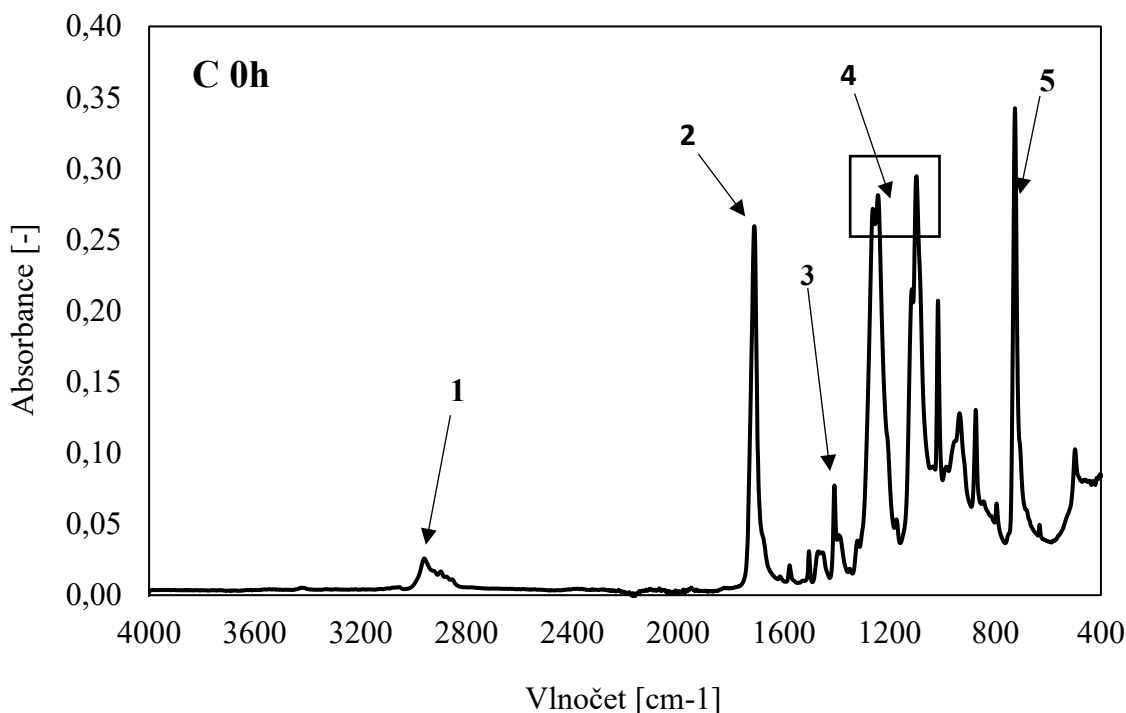


Graf 2 Množství absorbované vlhkosti při 85/85

Z naměřených hodnot lze odvodit, že vlivem vyšší teploty se rychlost absorpce vlhkosti na zkoumaných časových úsecích zvyšuje.

5.2 FTIR

Graf 3 znázorňuje FTIR spektrum PBT. Konkrétně se jedná o vzorek C, který nebyl v klimakomoře vystaven zvýšené teplotě a relativní vlhkosti. Toto spektrum slouží pouze jako reprezentativní a budou na něm určeny významné vibrační pásy PBT.



Graf 3 FTIR spektrum PBT

kde:

1. Symetrické a asymetrické valenční vibrace skupin CH₂ a CH₃ (2900 cm⁻¹)
2. Valenční vibrace skupiny C=O (1715 cm⁻¹)
3. Deformační vibrace vazby C-H (1410-1380 cm⁻¹)
4. Asymetrické a symetrické valenční vibrace esterové skupiny COO (1260 a 1120 cm⁻¹)
5. Deformační vibrace vazby C-H v aromatickém kruhu (730 cm⁻¹)

Naměřená FTIR spektra lze najít v Příloze P I. U žádného z dodaných materiálů, které strávily v klimatických komorách 1000 h a méně, nebyly zaznamenány významné změny FTIR spekter.

V čase 2000 h se u všech vzorků, kromě A-HR za podmínek 65/93, objevily oproti předchozím měřením změny v oblasti vlnočtu 3600–3200 cm⁻¹. Tato část spektra

znázorňuje vibrační pásy O-H vazeb. U vzorku B-HR (ref) se při podmínkách 85/85 v této oblasti objevil široký vibrační pás o relativně nízké intenzitě. Lze tedy usuzovat, že po 2000 h byly vytvořeny chemické vazby mezi vodou a PBT. V případě spekter A-HR 85/85, B-HR (ref) 65/93, C 65/93 a C 85/85 byly při 2000 h shledány velmi podobné vibrační pásy jako u B 85/85. Nicméně tyto pásy byly inverzní. Nelze tedy s jistotou tvrdit, že byly mezi vodou a polymerem v těchto případech vytvořeny vazby. Mohlo se jednat o špatně naměřený background nebo nedostatečný přitlak vzorku na krystal.

5.3 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza byla použita k určení teploty degradace T_d , která byla definována jako negativní gradient úbytku hmotnosti vzorku. Pro přesné určení negativního gradientu byly naměřené hodnoty derivovány. Teplota degradace pak byla rovna teplotě v nejnižším bodě křivky derivace. Získané hodnoty T_d jsou zobrazeny v Tabulce 4.

Tabulka 4 Odečtené hodnoty teploty degradace

Vzorek	t [h]	65°C/93% RH	85°C/85% RH
		T_d [°C]	T_d [°C]
A-HR	0	414	414
	250	414	417
	500	415	414
	1000	417	415
	2000	414	415
B-HR (ref)	0	413	413
	250	414	414
	500	412	414
	1000	413	412
	2000	414	415
C	0	414	414
	250	416	413
	500	416	414
	1000	415	415
	2000	412	412

Napříč všemi stanovenými hodnotami T_d lze jen těžko hledat zásadní rozdíly ať už mezi jednotlivými materiály, nebo mezi oběma podmínkami. Zdá se, že hodnoty T_d spíše fluktuují mezi 412–417 °C, než že by měly nějaký trend. Na základě dat z TGA je tedy

možné tvrdit, že množství absorbované vlhkosti nemá vliv na teplotu degradace dodaných vzorků.

V Tabulce 5 jsou uvedeny navážky m_0 a celkové relativní hmotnostní úbytky Δm pro jednotlivá měření.

Tabulka 5 Navážky pro TGA a celkové relativní hmotnostní úbytky

Vzorek	t [h]	65°C/93% RH		85°C/85% RH	
		m_0 [mg]	Δm [%]	m_0 [mg]	Δm [%]
A-HR	0	21,1	-65,9	21,1	-65,9
	250	18,2	-67,2	20,0	-67,0
	500	25,5	-66,8	23,0	-66,7
	1000	25,1	-66,8	21,1	-66,9
	2000	19,7	-67,1	20,6	-67,2
B-HR (ref)	0	20,1	-66,3	20,1	-66,3
	250	16,0	-67,0	21,9	-67,2
	500	18,8	-66,8	22,5	-67,2
	1000	17,2	-66,3	22,3	-66,3
	2000	23,0	-67,0	17,0	-67,1
C	0	17,1	-65,9	17,1	-65,9
	250	24,9	-66,1	15,9	-66,5
	500	24,8	-66,7	20,9	-67,3
	1000	17,3	-66,1	24,3	-65,8
	2000	14,1	-66,6	15,6	-67,1

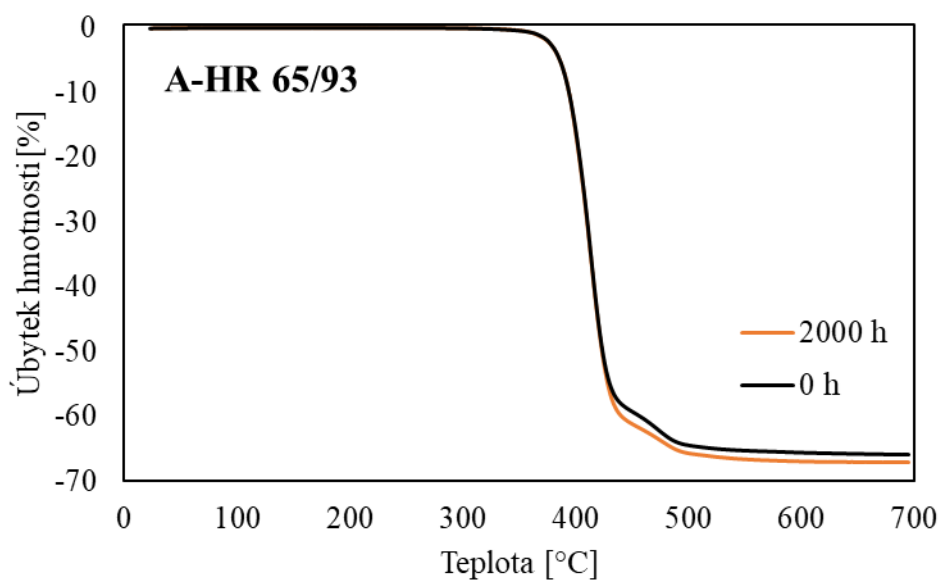
Jednotlivé navážky se pohybovaly v rozmezí hodnot 14,1 a 25,5 mg. Vliv podmínek na Δm nebyl zaznamenán. Relativní hmotnostní úbytky nabývaly hodnot od 65,8 do 67,3 %. Zbytek vzorku po provedené TGA se skládal zejména ze skelných vláken. Podle studie provedené autory Qu et al. jsou hlavními produkty pyrolýzy PBT oxid uhličitý, butadien, tetrahydrofuran, benzen a další nespécifikované deriváty esterů [50].

Jak je možné vidět v Příloze P II, naměřené TG-křivky vzorku C byly jednokrokové a docházelo pouze k tepelnému rozkladu PBT. Naopak TG-křivky vzorků A-HR a B-HR (ref) byly složeny ze dvou kroků. V prvním kroku probíhal shodně se vzorkem C tepelný rozklad PBT. Jelikož se dvou kroková degradace objevila u vzorků s aditivou HR, je možné usuzovat, že degradace v druhém kroku souvisela právě se zmíněnými aditivou. Mohlo se jednat o degradaci samotných aditiv nebo o degradaci produktů reakce PBT s aditivou za zvýšené teploty. Další možností je, že se jednalo o tepelný rozklad aditiv,

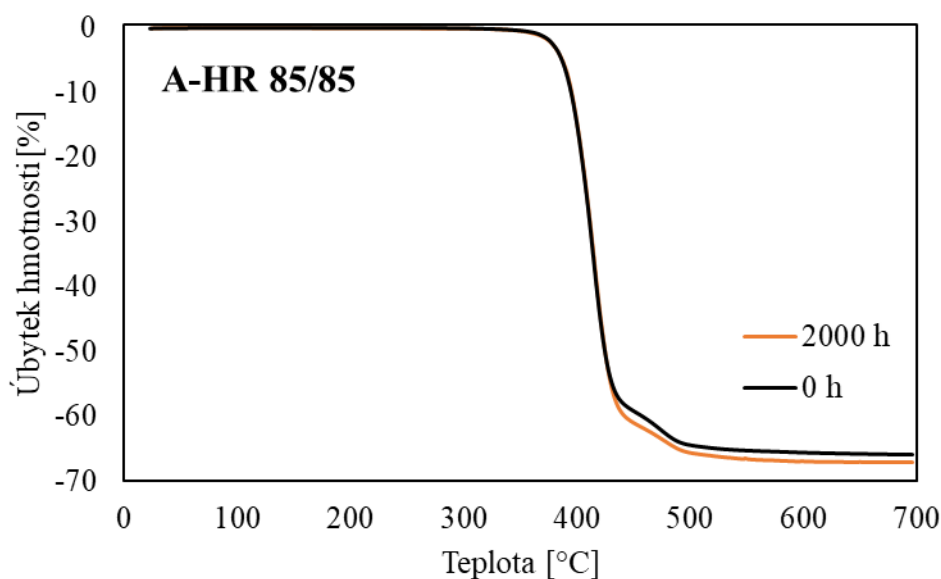
které vzorek C neobsahoval. Například retardanty hoření, jež jsou s tímto menším degradačním krokem často spojovány.

U některých naměřených TG-křivek lze pozorovat šum ve finální fázi experimentu, který byl dán velkou citlivostí termovah. Do experimentu se tedy s největší pravděpodobností propsaly například jemné otřesy způsobené chůzí v okolí laboratoře.

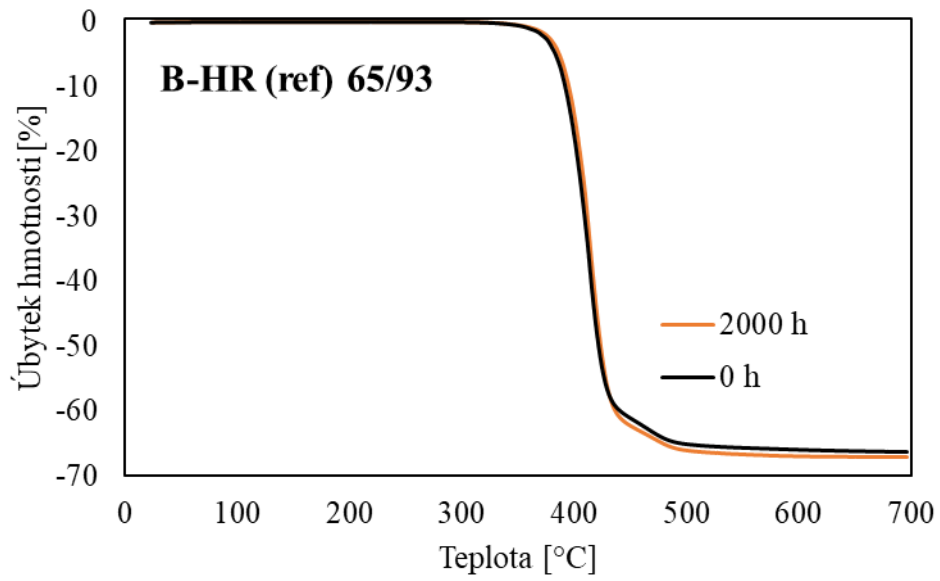
Následující Grafy 3-8 ukazují srovnání TG-křivek mezi časy 0 a 2000 h strávených v klimakomorách.



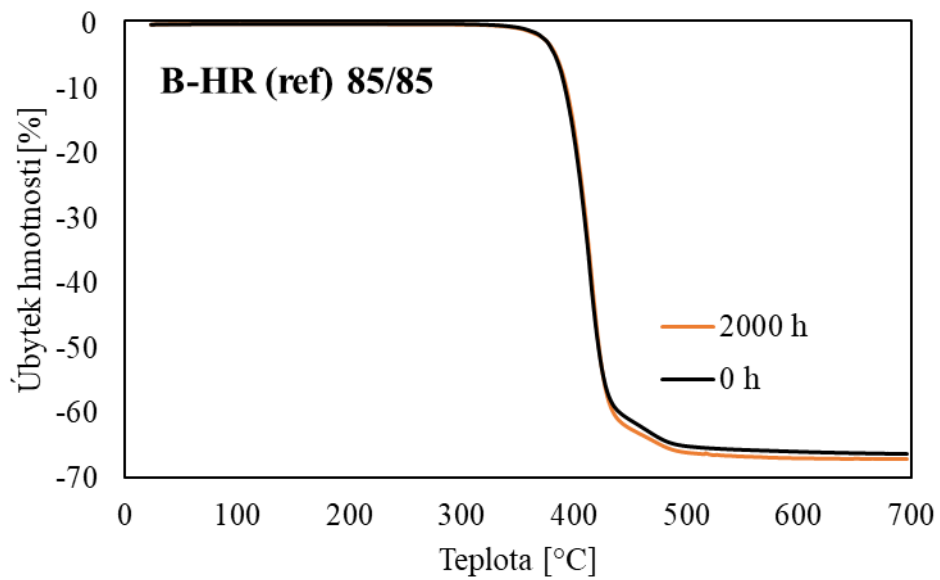
Graf 3 Srovnání TG-křivek A-HR pro 0 a 2000 h při 65/93



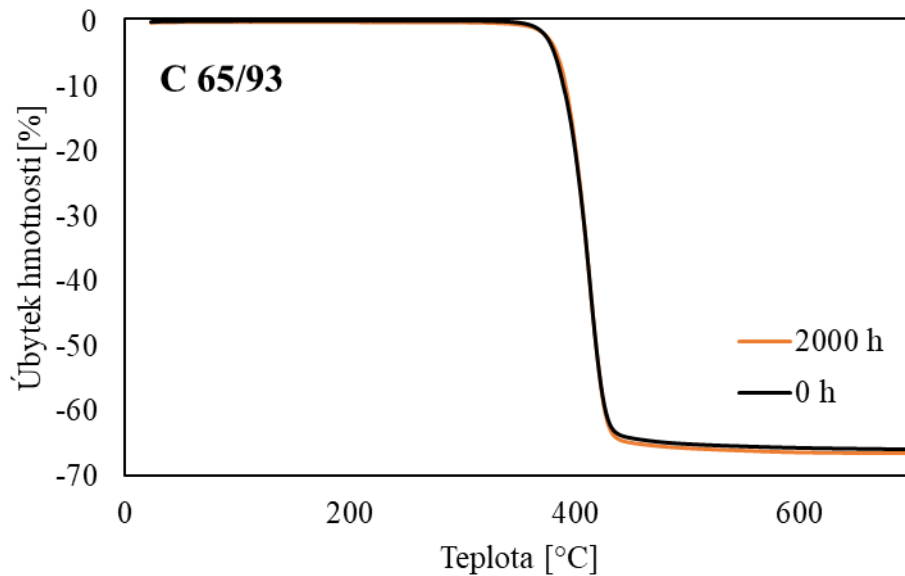
Graf 4 Srovnání TG-křivek A-HR pro 0 a 2000 h při 85/85



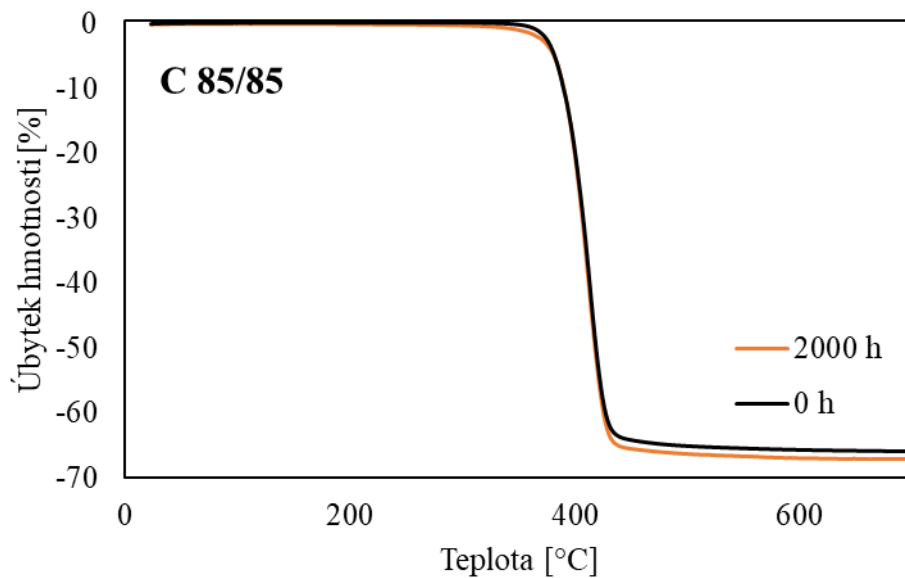
Graf 5 Srovnání TG-křivek B-HR (ref) pro 0 a 2000 h při 65/93



Graf 6 Srovnání TG-křivek B-HR (ref) pro 0 a 2000 h při 85/85



Graf 7 Srovnání TG-křivek C pro 0 a 2000 h při 65/93



Graf 7 Srovnání TG-křivek C pro 0 a 2000 h při 85/85

Ze srovnání je patrné, že rozdíly TG-křivek byly pro časy 0 a 2000 h minimální. Výrazné rozdíly nebyly pozorovány ani mezi jednotlivými podmínkami.

5.4 Diferenční skenovací kalorimetrie

Pomocí DSC byly zkoumány fázové přechody PBT-30% GF. Cílem bylo zjistit, jaký vliv bude mít absorbovaná vlhkost na teplotu tání a krystalizace (T_m a T_c). Stanovený teplotní program se skládal z prvního ohřevu, chlazení a druhého ohřevu.

Na základě naměřených DSC-křivek, které se nachází v Příloze P III, byly stanoveny teploty tání při prvním ohřevu T_{m1} , teploty krystalizace T_c a teploty tání při druhém ohřevu T_{m2} . Jejich hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 6.

Tabulka 6 Naměřené hodnoty teploty tání a krystalizace

Vzorek	t [h]	65°C/93% RH			85°C/85% RH		
		T_{m1} [°C]	T_c [°C]	T_{m2} [°C]	T_{m1} [°C]	T_c [°C]	T_{m2} [°C]
A-HR	0	223	199	225	223	199	225
	250	223	199	224	223	200	224
	500	223	199	226	224	200	225
	1000	223	199	224	223	200	225
	2000	223	199	226	223	200	225
B-HR (ref)	0	223	194	224	223	194	224
	250	223	193	225	222	193	224
	500	223	193	224	223	193	225
	1000	223	193	226	223	194	224
	2000	223	193	223	222	193	223
C	0	224	191	224	224	191	224
	250	223	199	224	223	192	225
	500	223	192	224	223	192	226
	1000	223	191	226	223	193	224
	2000	223	191	224	220	193	227

První ohřev je z měření DSC nejdůležitější. Propisuje se do něj teplotní historie zkoumaného materiálu, kterou vzorek ztratí při rekrystalizaci. Může se jednat například o různé druhy pnutí ve struktuře materiálu, které zanikají roztavením a opětovnou krystalizací materiálu. Pravděpodobně dojde i k odpaření volné vody, která se nachází v prázdných prostorech mezi řetězci. Teploty tání z prvního ohřevu téměř všech materiálů jsou stabilní a fluktuují maximálně o 1 °C. Pouze u materiálu C lze při podmínkách 85/85 nalézt trend snižování T_{m1} s narůstajícím množstvím absorbované vlhkosti. Nejedná se ale o trend výrazný a k jeho potvrzení by bylo potřeba prozkoumat vzorky, jejichž doba strávená v klimatické komoře by převyšovala 2000 h.

Teplota krystalizace je u vzorků A-HR a B-HR (ref) stabilní. V případě vzorku C, při podmínkách 65/93, se výrazně od ostatních odlišuje hodnota T_c pro 250 h. Jedná se o největší zaznamenaný teplotní rozdíl v rámci jednoho materiálu. Je možné, že při měření tohoto konkrétního vzorku nastala chyba. Mohlo se nedopatřením stát, že tento vzorek byl

zaměněn za vzorek materiálu A-HR, ke kterému by naměřená hodnota (199 °C) seděla více.

Rozdíly lze sledovat ve tvaru DSC-křivek prvního a druhého ohřevu. Na křivce z prvního ohřevu ohřevu se objevuje pouze jeden pík, znázorňující fázový přechod. Křivka z druhého ohřevu má píky dva. Dle literatury je toto chování typické pro PBT. Na DSC-křivkách se můžou objevovat násobné píky, které jsou spojeny s tepelnou historií vzorku nebo s jeho rekrystalizací [52].

Hodnoty naměřené pomocí metod DSC a TGA jsou až na výjimky stabilní a svědčí o výborné tepelné stabilitě PBT-30% GF.

5.5 Měření elektrické vodivosti

Elektrická vodivost byla měřena za účelem nalezení korelace mezi množstvím absorbované vlhkosti a měrné elektrické vodivosti materiálu. Naměřený měrný elektrický odpor ρ byl pomocí Rovnice 4 přepočítán na měrnou elektrickou vodivost σ , jejíž hodnoty jsou zobrazeny v Tabulce 7.

Tabulka 7 Naměřené hodnoty měrné elektrické vodivosti

Vzorek	t [h]	65°C/93% RH		85°C/85% RH	
		σ [fS/m]	Směr. od. [fS/m]	σ [fS/m]	Směr. od. [fS/m]
A-HR	0	0,13	0,02	0,13	0,02
	250	0,18	0,06	0,15	0,01
	500	0,12	0,02	0,05	0,01
	1000	0,14	0,01	0,10	0,01
	2000	0,13	0,07	0,14	0,01
B-HR (ref)	0	0,39	0,07	0,39	0,07
	250	0,95	0,04	0,81	0,14
	500	0,70	0,14	0,54	0,02
	1000	0,74	0,09	0,74	0,07
	2000	0,99	0,12	0,71	0,09
C	0	0,12	0,01	0,12	0,01
	250	0,31	0,02	0,44	0,05
	500	0,29	0,01	0,66	0,09
	1000	0,43	0,03	0,76	0,07
	2000	0,72	0,04	1,20	0,14

Získané hodnoty měrné elektrické vodivosti se pohybují v rozmezí od $(0,05 \pm 0,01)$ fS/m do $(1,20 \pm 0,14)$ fS/m. Nejvyšší nárůst měrné elektrické vodivosti zaznamenal po 2000 h

vzorek C při 85/85, a to desetinásobek výchozí hodnoty. Jelikož se měrná elektrická vodivost pohybovala v desetinách fS/m, lze všechny materiály označit jako nevodivé.

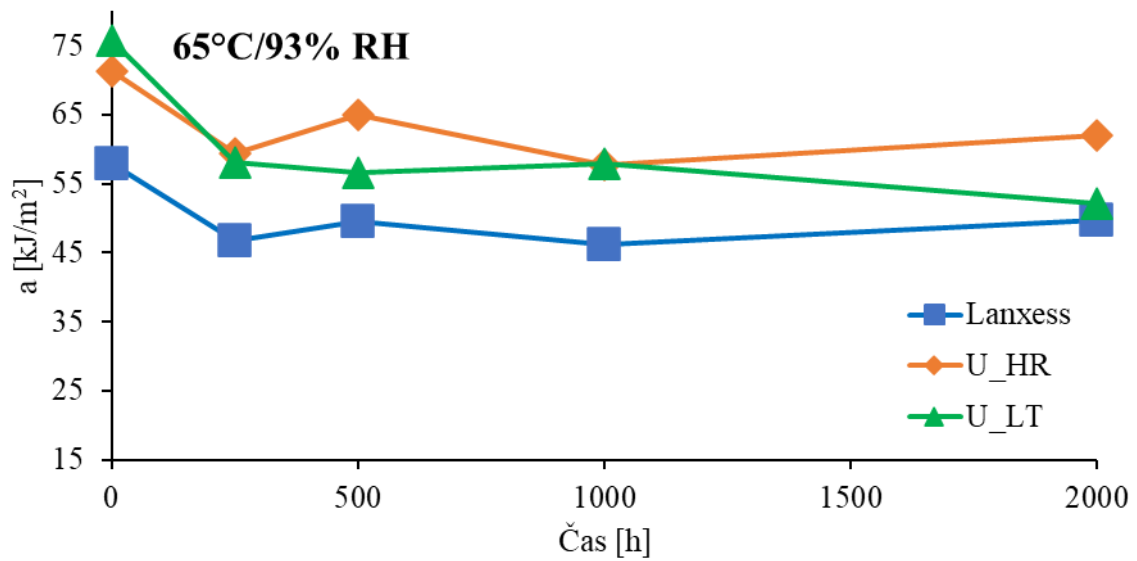
5.6 Zkouška rázové houževnatosti

Zkouška rázové houževnatosti byla jedna ze dvou použitých metod pro určení mechanických vlastností PBT-30% GF. Výsledné hodnoty rázové houževnatosti (a) lze vidět v Tabulce 8. Jelikož jsou výsledné hodnoty průměrem tří separátních měření, jejichž výsledky lze najít v Příloze IV, byla pro rázovou houževnatost vypočtena také směrodatná odchylka. Mimo zmíněné tabulka obsahuje procentuální změnu (Δa) všech vzorků oproti výchozím hodnotám rázové houževnatosti.

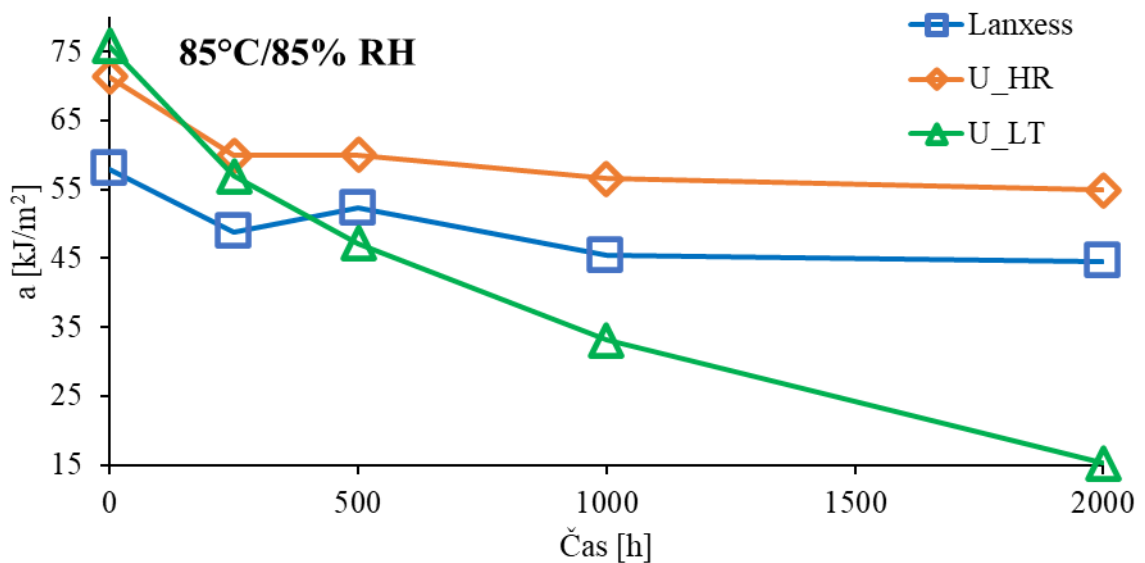
Tabulka 8 Naměřené hodnoty rázové houževnatosti

Vzorek	t [h]	65°C/93% RH			85°C/85% RH		
		a [kJ/m ²]	Směr. od. [kJ/m ²]	Δa [%]	a [kJ/m ²]	Směr. od. [kJ/m ²]	Δa [%]
A-HR	0	58,0	2,7	0	58,0	2,7	0
	250	46,8	0,5	-19	48,9	4,0	-16
	500	49,6	3,0	-15	52,2	1,9	-10
	1000	46,3	2,0	-20	45,4	2,5	-22
	2000	49,8	1,9	-14	44,6	1,4	-23
B-HR (ref)	0	71,3	2,0	0	71,3	2,0	0
	250	59,4	4,4	-17	59,9	3,1	-16
	500	65,0	1,7	-9	60,0	2,6	-16
	1000	57,8	1,8	-19	56,6	0,8	-21
	2000	62,1	3,0	-13	54,9	1,7	-23
C	0	75,8	1,1	0	75,8	1,1	0
	250	58,0	1,5	-24	56,9	2,2	-25
	500	56,7	3,7	-25	47,2	1,9	-38
	1000	57,9	3,0	-24	33,1	4,3	-56
	2000	52,1	0,6	-31	15,3	0,4	-80

Všechny zkoumané materiály vykázaly výrazné oslabení rázové houževnatosti již při 250 h strávených v klimakomoře. Obecně lze konstatovat, že podmínky 85/85 měly na rázovou houževnatost větší vliv než 65/93, což lze vyčíst i z Grafů 8 a 9. Je možné, že vyšší teplota vyvolala u vzorků rychlejší hydrolytickou degradaci, která je úzce spojena s krácením polymerních řetězců, jímž se významnou měrou podílí právě na mechanických vlastnostech materiálu.



Graf 8 Výsledné hodnoty rázové houževnatosti v závislosti na délce pobytu v 65/93

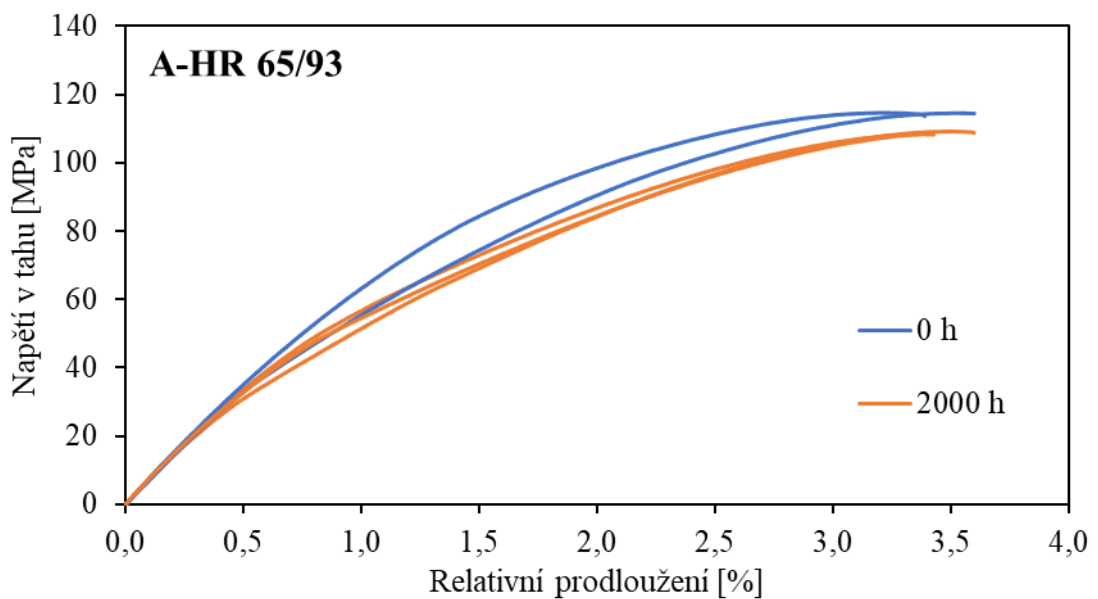


Graf 9 Výsledné hodnoty rázové houževnatosti v závislosti na délce pobytu v 85/85

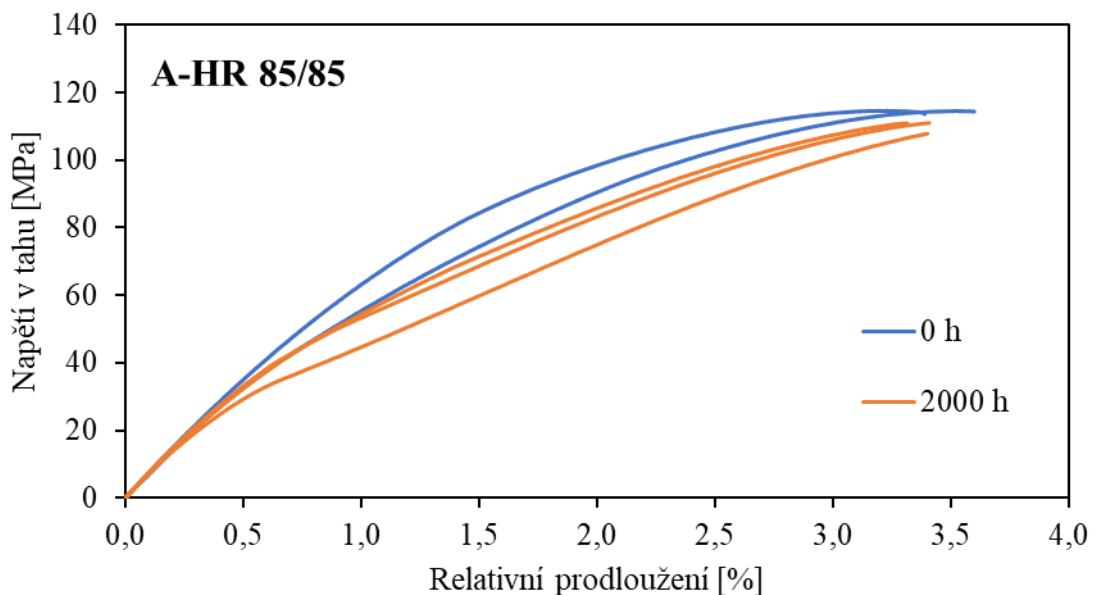
Velmi podobných výsledků dosáhly materiály A-HR a B-HR (ref) s maximálním úbytkem rázové houževnatosti 14 a 23 % pro podmínky 65/93 a 85/85. Rozdílem mezi nimi byly hodnoty v čase 0 h, kdy jejich rázové houževnatosti byly $(58,0 \pm 2,7)$ kJ/m² a $(71,3 \pm 2,0)$ kJ/m² pro A-HR a B-HR (ref) ve stejném pořadí. Největší oslabení bylo možné sledovat u materiálu C, kdy jeho výchozí hodnota rázové houževnatosti byla $(75,8 \pm 1,1)$ kJ/m² a po 2000 h v 85/85 pouze $(15,3 \pm 0,4)$ kJ/m², což představuje pokles o 80 %.

5.7 Zkouška tahem

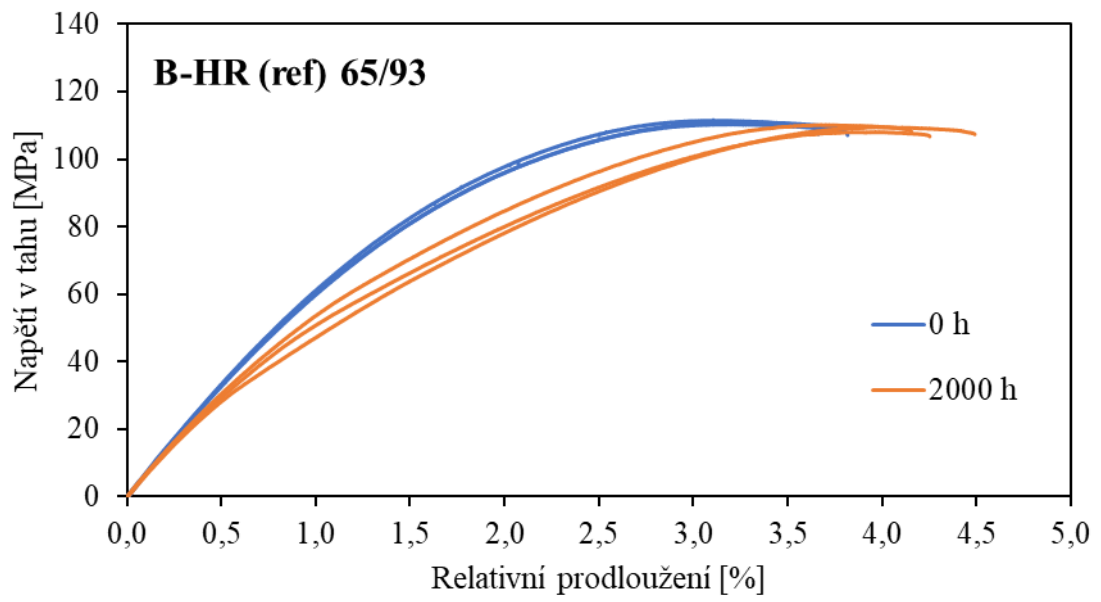
Zkouška tahem je destruktivní metoda analýzy mechanických vlastností polymerů. Jde o jednu ze zkoušek, která byla použita při zkoumání vlivu vlhkosti na mechanické vlastnosti. Každý vzorek byl měřen tři krát a výsledné hodnoty představují průměr jednotlivých měření. Získané tahové křivky jsou uvedeny v Příloze V. Hodnoty, ze kterých byly vypočteny průměry zkoumaných vlastností, se nachází v Příloze VI. V následujících Grafech 10-15 jsou vyobrazeny změny tvarů tahových křivek v časech 0 hodin a 2000 hodin.



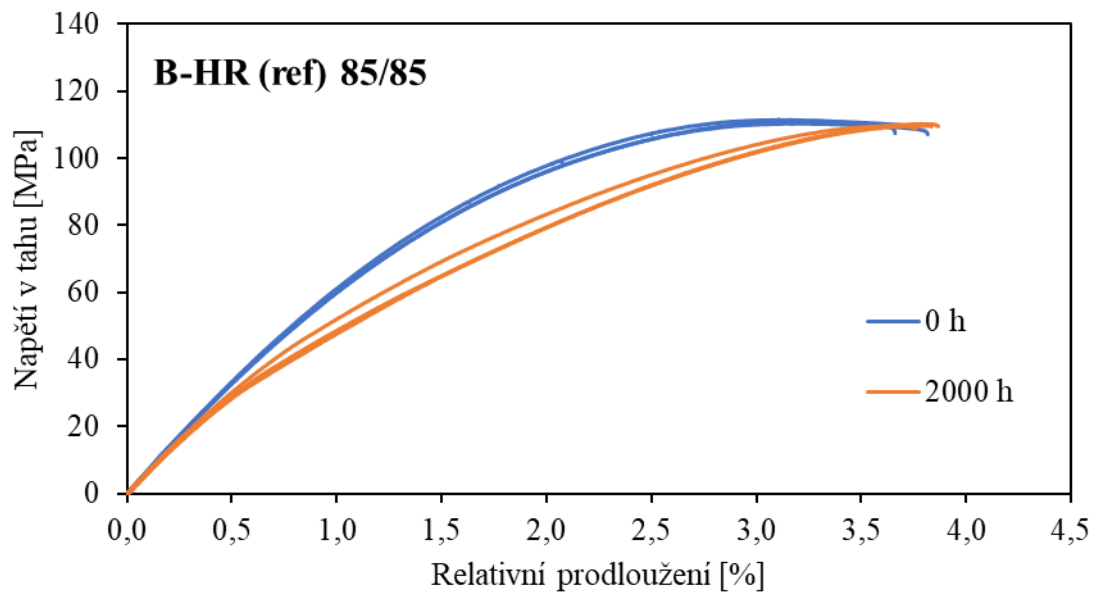
Graf 10 Srovnání tahových křivek A-HR pro 0 a 2000 h při 65/93



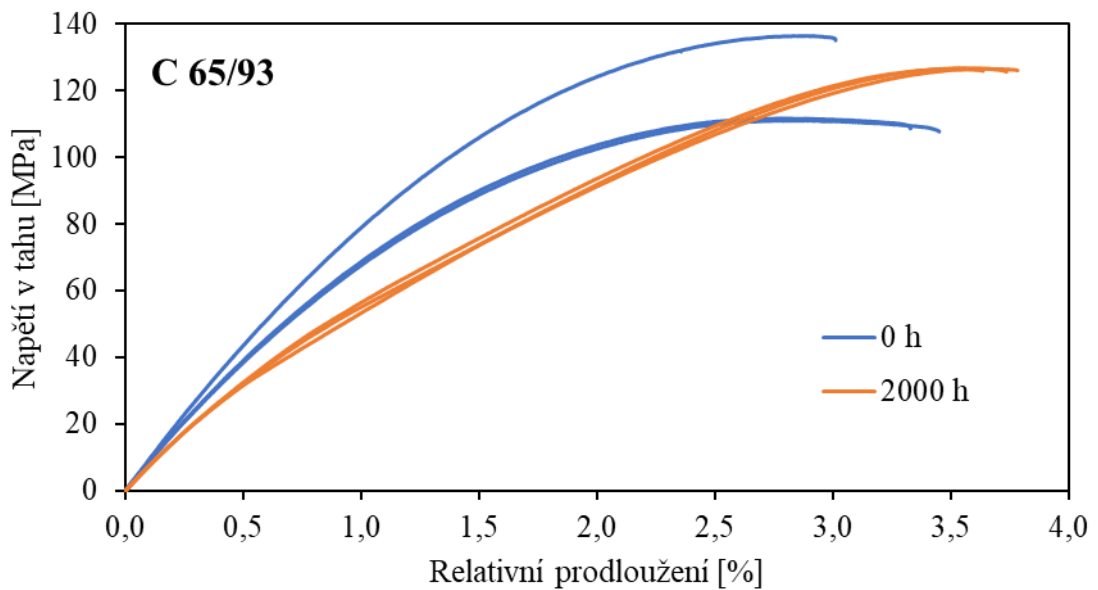
Graf 11 Srovnání tahových křivek A-HR pro 0 a 2000 h při 85/85



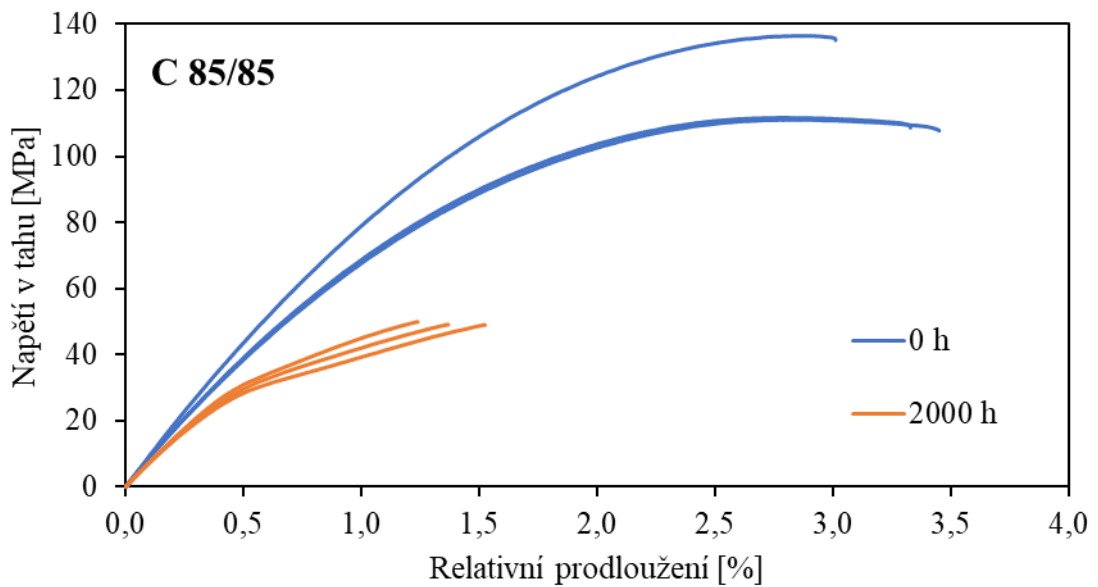
Graf 12 Srovnání tahových křivek B-HR (ref) pro 0 a 2000 h při 65/93



Graf 13 Srovnání tahových křivek B-HR (ref) pro 0 a 2000 h při 85/85



Graf 14 Srovnání tahových křivek C pro 0 a 2000 h při 65/93



Graf 15 Srovnání tahových křivek C pro 0 a 2000 h při 85/85

Z uvedených srovnání lze vypožorovat, že u vzorků A-HR a B-HR (ref) došlo vlivem kombinace zvýšené teploty a vlhkosti ke zploštění tahových křivek. Jinými slovy bylo potřeba menší napětí pro shodnou deformaci. U vzorku C byl při podmínkách 65/93 pozorován mírný nárůst maximálního prodloužení. Naopak v případě podmínek 85/85 došlo k výraznému úbytku na straně maximálního prodloužení. Rozdíl by zde mohla hrát teplota. Je možné že 65 °C nebyla dostatečná teplota pro iniciaci hydrolyzy a krácení řetězců.

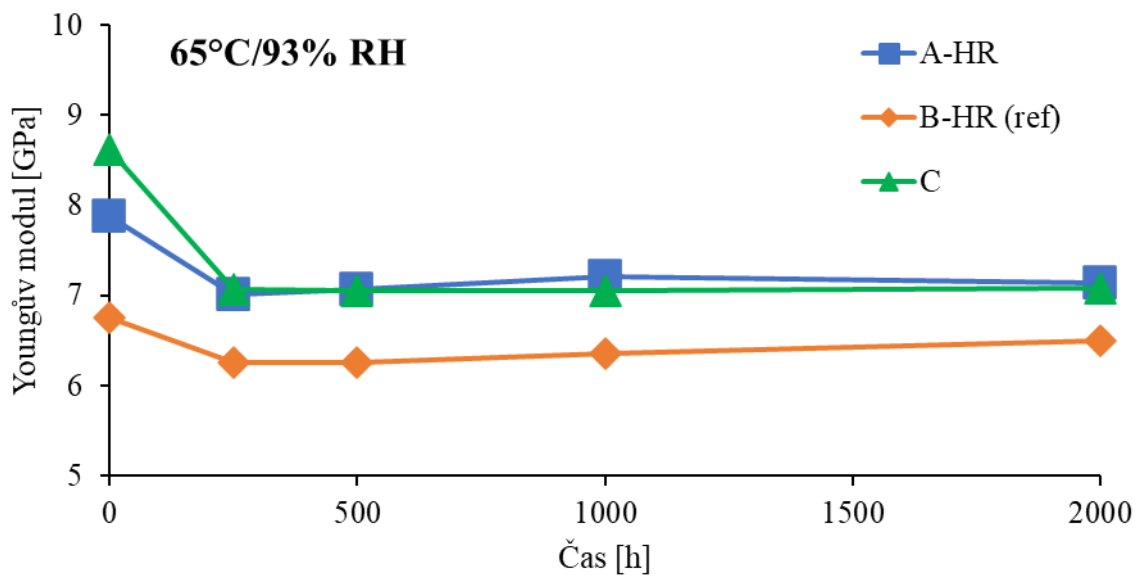
Z naměřených dat byl zkoumán Youngův modul pružnosti, napětí při přetržení a prodloužení při přetržení. Výsledky pro jednotlivé charakteristiky materiálu jsou uvedeny v Tabulkách 9–11.

Tabulka 9 Stanovené hodnoty Youngova modulu

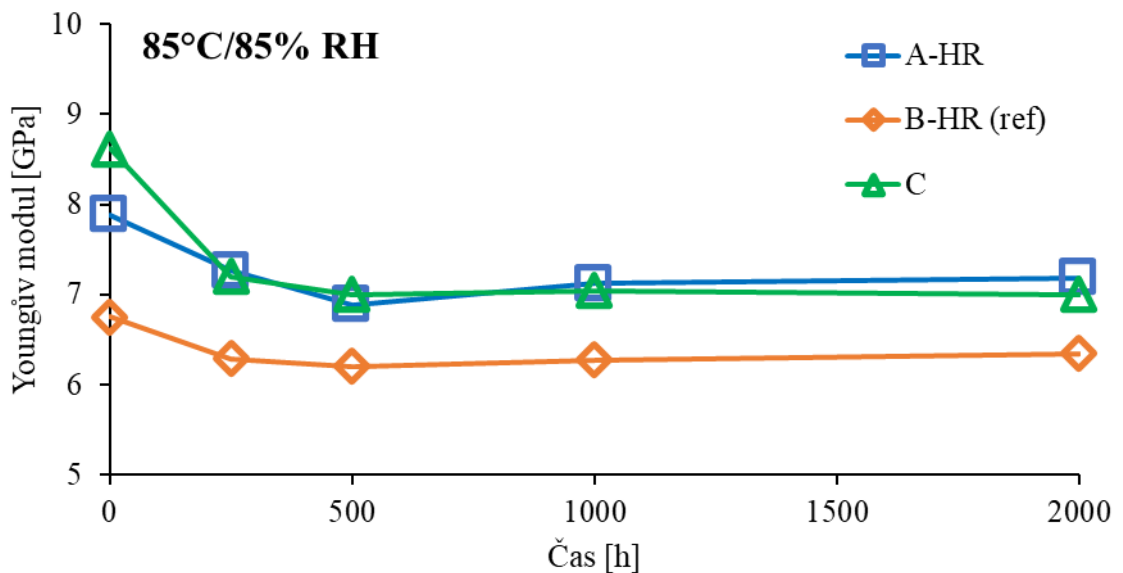
Vzorek	t [h]	65°C/93% RH		85°C/85% RH	
		E [GPa]	Směr. od. [GPa]	E [GPa]	Směr. od. [GPa]
A-HR	0	7,88	0,79	7,88	0,79
	250	7,01	0,09	7,26	0,05
	500	7,07	0,13	6,89	0,05
	1000	7,21	0,07	7,12	0,16
	2000	7,14	0,20	7,19	0,25
B-HR (ref)	0	6,75	0,04	6,75	0,04
	250	6,26	0,10	6,29	0,05
	500	6,26	0,05	6,20	0,13
	1000	6,36	0,11	6,27	0,05
	2000	6,50	0,23	6,35	0,23
C	0	8,62	0,26	8,62	0,26
	250	7,07	0,12	7,20	0,06
	500	7,06	0,07	7,00	0,05
	1000	7,06	0,11	7,05	0,05
	2000	7,08	0,09	7,00	0,17

Youngův modul byl stanoven pomocí programu napsaného v *Microsoft Excel*. Použitý program srovnával tahovou křivku s různými přímkami, dokud nenalezl takovou, která se v rozmezí definovaných hodnot na ose x, nejvíce podobala počátku tahové křivky. Následně program vybral poslední bod přímky, který splňoval podmínku, že se přímka nesmí odchylovat od tahové křivky o více než 0,03% a vypočetl pro tento bod Youngův modul.

Z tabulky 9 je patrné, že se Youngův modul všech zkoumaných materiálů snižuje nejvíce u vzorků, které strávily v klimatických komorách 250 h. Další působení vlhkosti a teploty na vzorky neukazuje žádné výrazné změny Youngova modulu, viz Grafy 16 a 17. Jediným rozdílem byla míra propadu, která se pro každý materiál více, či méně lišila. Protože první vzorky byly z klimakomory vyjmuty až po 250 h, nebylo možné zjistit, kdy přesně tento skok nastal.



Graf 16 Závislost Youngova modulu na čase stráveném v klimakomoře při 65/93



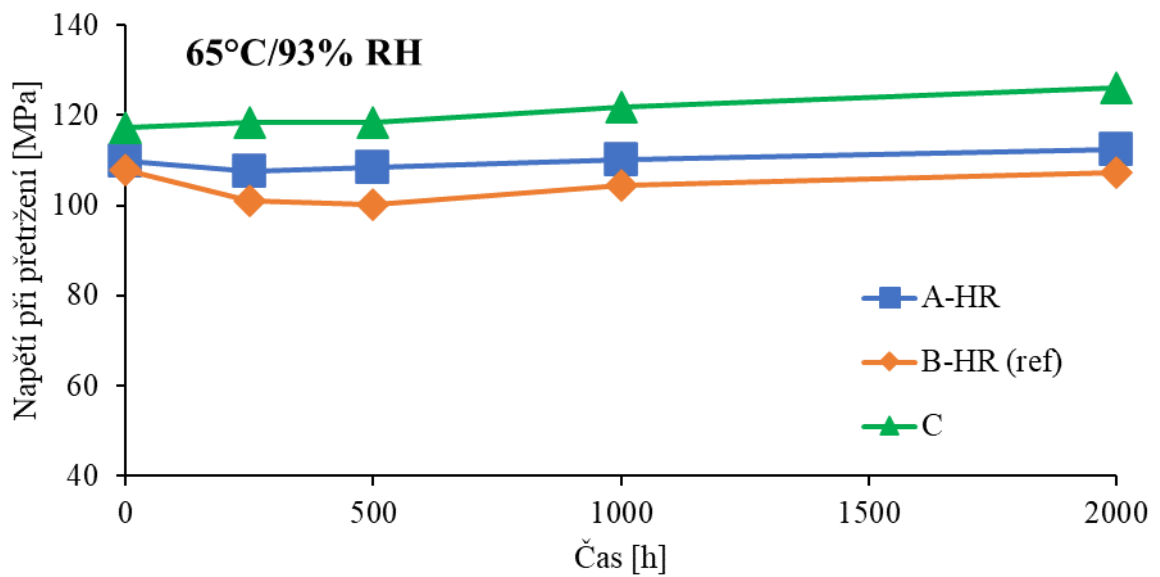
Graf 17 Závislost Youngova modulu na čase stráveném v klimakomoře při 85/85

Hodnoty napětí při přetržení (Tabulka 10) byly přímo odečteny z tahových křivek daných vzorků. U materiálů A-HR a B-HR (ref) nebyla zpozorována žádná závislost mezi napětím při přetržení, časem stráveným v klimakomoře a podmínkami v nich.

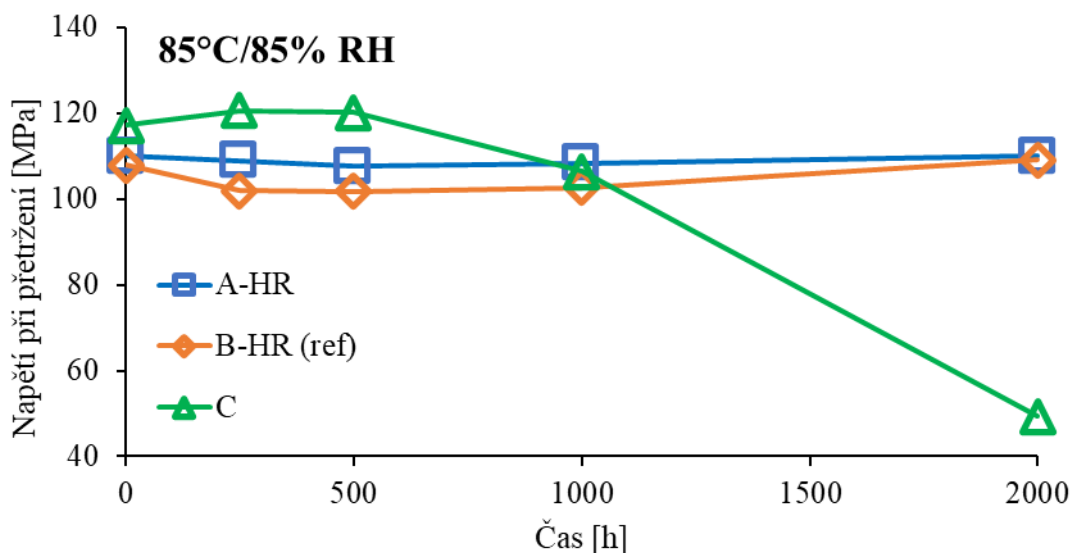
Tabulka 10 Naměřené hodnoty napětí při přetržení

Vzorek	t [h]	65°C/93% RH		85°C/85% RH	
		σ [MPa]	Směr. od. [MPa]	σ [MPa]	Směr. od. [MPa]
A-HR	0	110,0	2,6	110,0	2,6
	250	107,4	0,5	109,0	0,7
	500	108,5	0,3	107,6	0,6
	1000	110,0	0,3	108,4	0,3
	2000	112,5	0,4	110,0	1,5
B-HR (ref)	0	108,0	1,0	108,0	1,0
	250	101,1	0,7	102,0	0,3
	500	100,2	0,2	101,7	0,3
	1000	104,6	0,3	102,6	0,2
	2000	107,4	0,5	109,2	0,4
C	0	117,2	12,7	117,2	12,7
	250	118,5	0,6	120,6	0,2
	500	118,3	0,4	120,1	0,2
	1000	121,9	0,9	106,4	0,1
	2000	125,9	0,2	49,3	0,4

V případě materiálu C za podmínek 65/93 je patrný trend stoupajícího napětí při přetržení se zvyšujícími se časovými intervaly, viz Graf 18. Shodný materiál v podmínkách 85/85 vykázal velice silný trend opačným směrem, tedy hodnota napětí při přetržení výrazně klesala se vzrůstajícím časem, po který se vzorek nacházel v kontrolované atmosféře, viz Graf 19. Podobný výsledek napětí při přetržení, jako pro vzorek C při 85/85, byl zaznamenán i ve studii od autorů Brgeret et al. Jejich vzorek PBT-30%GF absorboval 1 % vody při 120 °C a 100% RH. Napětí při přetržení pak vlivem teploty a absorpce vody kleslo o 60 % [51].



Graf 18 Závislost napětí při přetržení na čase stráveném v klimakomoře při 65/93

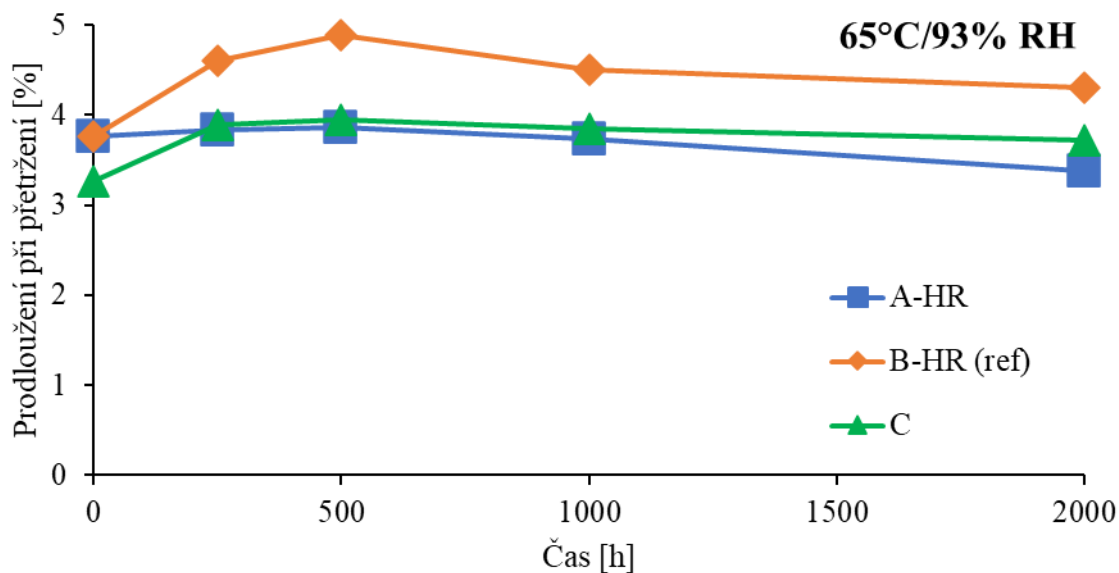


Graf 19 Závislost napětí při přetržení na čase stráveném v klimakomoře při 85/85

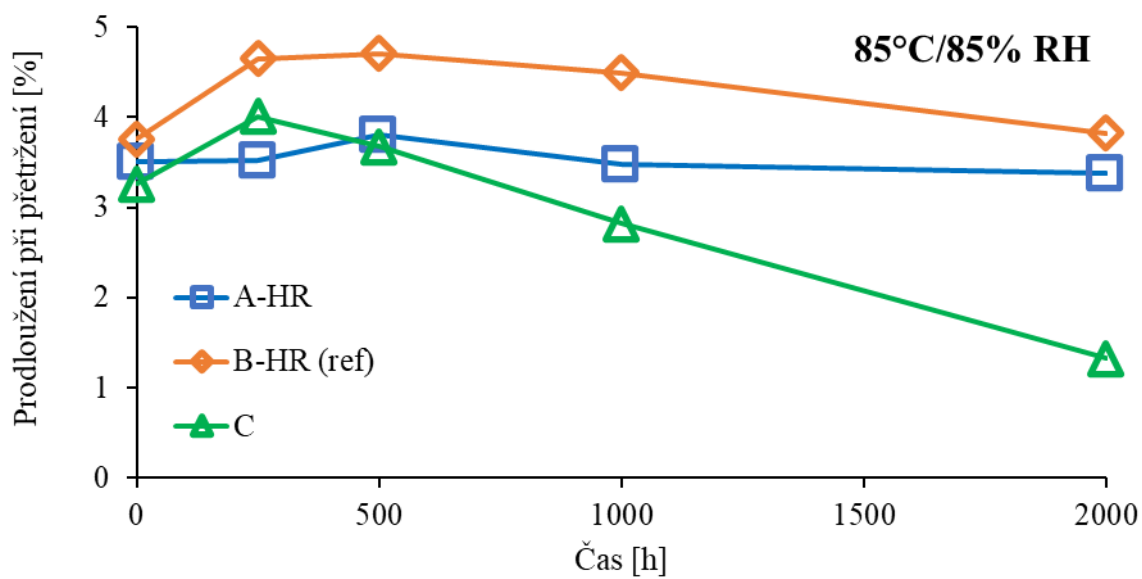
Hodnoty relativního prodloužení při přetržení vypadají na první pohled jako náhodné. Po prozkoumání Tabulky 11 je zřejmé, že relativní prodloužení při přetržení nabývá nejvyšších hodnot za obou podmínek při 250-500 h. Od tohoto píku hodnota klesá se vzrůstajícím i klesajícím časem, který popisuje dobu strávenou v klimatické komoře, viz Grafy 20 a 21.

Tabulka 11 Naměřené hodnoty relativního prodloužení při přetržení

Vzorek	t [h]	65°C/93% RH		85°C/85% RH	
		ε [%]	Směr. od. [%]	ε [%]	Směr. od. [%]
A-HR	0	3,76	0,17	3,50	0,17
	250	3,84	0,10	3,52	0,39
	500	3,86	0,00	3,80	0,03
	1000	3,74	0,03	3,47	0,09
	2000	3,38	0,04	3,37	0,04
B-HR (ref)	0	3,76	0,07	3,76	0,07
	250	4,61	0,07	4,65	0,09
	500	4,89	0,19	4,70	0,08
	1000	4,51	0,08	4,50	0,03
	2000	4,30	0,14	3,82	0,05
C	0	3,26	0,18	3,26	0,18
	250	3,88	0,04	4,01	0,13
	500	3,95	0,11	3,68	0,12
	1000	3,84	0,19	2,82	0,05
	2000	3,72	0,06	1,33	0,06



Graf 20 Závislost prodloužení při přetržení na čase stráveném v klimakomoře při 65/93



Graf 21 Závislost prodloužení při přetržení na čase stráveném v klimakomoře při 85/85

ZÁVĚR

Vzorky A-HR, B-HR (ref) a C, vyrobeny z polybutyltereftalátu s 30 % skelných vláken, byly vystaveny dvěma rozdílným sadám podmínek. V prvním případě se jednalo o teplotu 65 °C a relativní vlhkost 93 %. Druhá sada podmínek byla určena teplotou 85 °C a relativní vlhkostí 85 %. V důsledku těchto podmínek vzorky absorbovaly určité množství vlhkosti, které více či méně ovlivnilo jejich vlastnosti.

Celkově z naměřených dat vyplývá, že vlhkost v kombinaci se zvýšenou teplotou prokazatelně ovlivňuje pouze mechanické vlastnosti PBT-30% GF. Nejvyšší naměřené relativní změny mechanických vlastností se pro vzorky A-HR a B-HR (ref) pohybovaly do -25 %. Nejvíce ovlivněn byl vzorek C, jehož zkoumané mechanické vlastnosti klesly po 2000 h expozice až o 80 %. Velkou roli zde hrála nejspíše aditiva, která zvyšovala vzorkům A-HR a B-HR (ref) odolnost vůči hydrolýze.

Pozitivním zjištěním bylo, že zkoumané tepelné a elektrické vlastnosti zůstaly u všech vzorků téměř nezměněny, což svědčí o výborné tepelné a elektrické stabilitě zkoumaných materiálů.

Co se týče zvolených podmínek, lze obecně konstatovat, že teplota 85 °C a relativní vlhkost 85 % měly na zkoumané vzorky více negativní dopady, než tomu bylo u druhé sady podmínek. Napomáhá tomu i fakt, že vyšší teplota urychluje absorpci vlhkosti polymerů a jejich kompozitů.

Všechny zkoumané materiály jsou vhodné k automobilovým aplikacím na místech, kde je vyžadována tepelná a elektrická stabilita. Materiály A-HR a B-HR (ref) lze na základě zkoumaných vlastností také použít pro výrobu mechanicky a klimaticky namáhaných komponentů. Nicméně pro potvrzení předchozího tvrzení by bylo potřeba podrobit vzorky cyklickým mechanickým zkouškám.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Plastics and Polymer Composites in Light Vehicles. *Automotive plastics* [online]. Detroit: American Chemistry Council, 2019 [cit. 2023-04-29]. Dostupné z: <https://www.automotiveplastics.com/wp-content/uploads/Plastics-and-Polymer-Composites-in-Light-Vehicles-2019-REV-Sm.pdf>
2. WAGNER, Matthias. Polymers. In: WAGNER, Matthias. *Thermal Analysis in Practice* [online]. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co., 2017, s. 19-27. ISBN 978-1-56990-643-9. DOI:10.3139/9781569906446.003
3. ASKELAND, Donald R. Polymers. In: ASKELAND, Donald R. *The Science and Engineering of Materials* [online]. Boston, MA: Springer US, 1996, s. 488-548. ISBN 978-0-412-53910-7. DOI:10.1007/978-1-4899-2895-5_15
4. BOWER, David I. Introduction. In: BOWER, David I. *An Introduction to Polymer Physics* [online]. Cambridge University Press, 2012, s. 1-26. ISBN 9780511801280. DOI:10.1017/CBO9780511801280.002
5. CHAURASIA, Alok, Nanda Gopal SAHOO, Mian WANG, Chaobin HE a Vishal Tukaram MOGAL. Fundamentals of Polymers and Polymer Composite. In: NEE, Andrew Y. C., ed. *Handbook of Manufacturing Engineering and Technology* [online]. London: Springer London, 2015, s. 3-42. ISBN 978-1-4471-4669-8. DOI:10.1007/978-1-4471-4670-4_19
6. FRIEDRICH, Klaus a Abdulhakim A. ALMAJID. Manufacturing Aspects of Advanced Polymer Composites for Automotive Applications. *Applied Composite Materials* [online]. 2013, **20**(2), 107-128. ISSN 0929-189X. DOI:10.1007/s10443-012-9258-7
7. DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymer: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 8070806176.
8. PATIL, Akshat, Arun PATEL a Rajesh PUROHIT. An overview of Polymeric Materials for Automotive Applications. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2017, **4**(2), 3807-3815. ISSN 22147853. DOI:10.1016/j.matpr.2017.02.278
9. HE, Yuanxin, Hongyu LI, Xiang XIAO, Xinyu ZHAO, J. SUN, Z. LI a X. LIU. Polymer Degradation: Category, Mechanism and Development Prospect. *E3S Web*

- of Conferences* [online]. 2021, **290**. ISSN 2267-1242. DOI:10.1051/e3sconf/202129001012
10. SINGH, Baljit a Nisha SHARMA. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2008, **93**(3), 561-584. ISSN 01413910. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008
11. MORTAZAVIAN, Seyyedvahid, Ali FATEMI a Abolhassan KHOSROVANEH. Effect of Water Absorption on Tensile and Fatigue Behaviors of Two Short Glass Fiber Reinforced Thermoplastics. *SAE International Journal of Materials and Manufacturing* [online]. 2015, **8**(2), 435-443. ISSN 1946-3987. DOI:10.4271/2015
12. RAY, B.C. Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2006, **298**(1), 111-117. ISSN 00219797. DOI:10.1016/j.jcis.2005.12.023
13. BORGES, Catarina S. P., Alireza AKHAVAN-SAFAR, Eduardo A. S. MARQUES, Ricardo J. C. CARBAS, Christoph UEFFING, Philipp WEISSGRAEBER a Lucas F. M. DA SILVA. Effect of Water Ingress on the Mechanical and Chemical Properties of Polybutylene Terephthalate Reinforced with Glass Fibers. *Materials* [online]. 2021, **14**(5). ISSN 1996-1944. DOI:10.3390/ma14051261-01-0546
14. JABARIN, Saleh A. a Elizabeth A. LOFGREN. Effects of water absorption on physical properties and degree of molecular orientation of poly (ethylene terephthalate). *Polymer Engineering and Science* [online]. 1986, **26**(9), 620-625 [cit. 2023-05-12]. ISSN 0032-3888. DOI:10.1002/pen.760260907
15. Hydrolysis of condensation polymers. *Polymer properties database* [online]. Crow, 2022 [cit. 2023-04-18]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Hydrolysis.html>
16. ŠTARHA, Pavel a Zdeněk TRÁVNÍČEK. *Termická analýza* [online]. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011, 64 s. [cit. 2023-05-12]. Dostupné z: https://docplayer.cz/10684681-Univerzita-palackeho-v-olomouci-prirodovedecka-fakulta-katedra-anorganicke-chemie-termicka-analyza-pavel-starha-zdenek-travnicek.html?fbclid=IwAR1sv_ptoe3JL0TUVuGgt3EGcV0wPYnsav0uS5VutU7tutV_SxChMuHpnQU

17. MENCZEL, Joseph D., Lawrence JUDOVITS, R. Bruce PRIME, Harvey E. BAIR, Mike READING a Steven SWIER. Differential Scanning Calorimetry (DSC). In: MENCZEL, Joseph D. a R. Bruce PRIME, ed. *Thermal Analysis of Polymers* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley, 2009, s. 7-239. ISBN 9780470423837. DOI:10.1002/9780470423837.ch2
18. GABBOTT, Paul. A Practical Introduction to Differential Scanning Calorimetry. In: GABBOTT, Paul, ed. *Principles and Applications of Thermal Analysis* [online]. Oxford, UK: Blackwell Publishing, 2008, s. 1-50. ISBN 9780470697702. DOI:10.1002/9780470697702.ch1
19. WAGNER, Matthias. Differential Scanning Calorimetry. In: WAGNER, Matthias. *Thermal Analysis in Practice* [online]. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co., 2017, s. 66-143. ISBN 978-1-56990-643-9. DOI:10.3139/9781569906446.007
20. SEILEROVÁ, Lenka, Hana BRUSOVÁ, Bohumil KRATOCHVÍL a Lukáš KREJČÍK. Využití metod termické analýzy ve výzkumu a vývoji léčiv. *Chemické listy*. 2012, **106**(10), 890-895. ISSN 0009-2770.
21. HÖHNE, G. W. H., W. F. HEMMINGER a H.-J. FLAMMERSHEIM. Theoretical Fundamentals of Differential Scanning Calorimeters. In: HÖHNE, G. W. H., W. F. HEMMINGER a H.-J. FLAMMERSHEIM. *Differential Scanning Calorimetry* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003, s. 31-63. ISBN 978-3-642-05593-5. DOI:10.1007/978-3-662-06710-9_3
22. HÖHNE, G. W. H., W. F. HEMMINGER a H.-J. FLAMMERSHEIM. Types of Differential Scanning Calorimeters and Modes of Operation. In: HÖHNE, G. W. H., W. F. HEMMINGER a H.-J. FLAMMERSHEIM. *Differential Scanning Calorimetry* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003, s. 9-30. ISBN 978-3-642-05593-5. DOI:10.1007/978-3-662-06710-9_2
23. PRIME, R. Bruce, Harvey E. BAIR, Sergey VYAZOVKIN, Patrick K. GALLAGHER a Alan RIGA. Thermogravimetric Analysis (TGA). In: MENCZEL, Joseph D. a R. Bruce PRIME, ed. *Thermal Analysis of Polymers* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley, 2009, s. 241-317. ISBN 9780470423837. DOI:10.1002/9780470423837.ch3
24. SAADATKHAH, Nooshin, Adrián CARILLO GARCIA, Sarah ACKERMANN, Philippe LECLERC, Mohammad LATIFI, Said SAMIH, Gregory S. PATIENCE a

- Jamal CHAOUKI. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* [online]. 2019, **98**(1), 34-43. ISSN 0008-4034. DOI:10.1002/cjce.23673
25. WAGNER, Matthias. Thermogravimetric Analysis. In: WAGNER, Matthias. *Thermal Analysis in Practice* [online]. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co., 2017, s. 162-186. ISBN 978-1-56990-643-9. DOI:10.3139/9781569906446.010
26. MUKASYAN, Alexander S. DTA/TGA-Based Methods. In: *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* [online]. Elsevier, 2017, s. 93-95. ISBN 9780128041734. DOI:10.1016/B978-0-12-804173-4.00040-5
27. SABA, N., M. JAWAID a M.T.H. SULTAN. An overview of mechanical and physical testing of composite materials. In: *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites* [online]. Elsevier, 2019, s. 1-12. ISBN 9780081022924. DOI:10.1016/B978-0-08-102292-4.00001-1
28. BĚHÁLEK, Luboš. Polymery [online]. 15. verze. Svitavy: Code Creator, 2015 [cit. 2023-05-12]. ISBN 978-80-88058-66-3. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Cover.html>
29. GROMADA, Magdalena, Gennady MISHURIS a Andreas ÖCHSNER. Characterisation of the Tensile Test. In: GROMADA, Magdalena, Gennady MISHURIS a Andreas ÖCHSNER. *Correction Formulae for the Stress Distribution in Round Tensile Specimens at Neck Presence* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, s. 1-16. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology. ISBN 978-3-642-22133-0. DOI:10.1007/978-3-642-22134-7_1
30. Tensile Testing. In: HOSFORD, William F. *Mechanical Behavior of Materials* [online]. Cambridge University Press, 2012, s. 39-52. ISBN 9780521846707. DOI:10.1017/CBO9780511810930.005
31. *ISO 527-1:2012 (en) Plastics - Determination of tensile properties - Part 1: General principles*. 2. vydání. Geneva: International Organization for Standardization, 2012.

32. KUMAR, Kaushik, Hridayjit KALITA, Divya ZINDANI a J. Paulo DAVIM. Mechanical Behaviour of Materials. In: KUMAR, Kaushik, Hridayjit KALITA, Divya ZINDANI a J. Paulo DAVIM. *Materials and Manufacturing Processes* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2019, s. 21-34. Materials Forming, Machining and Tribology. ISBN 978-3-030-21065-6. DOI:10.1007/978-3-030-21066-3_2
33. GONZÁLEZ-VELÁZQUEZ, Jorge Luis. Mechanical Behavior of Composites and Polymers. In: GONZÁLEZ-VELÁZQUEZ, Jorge Luis. *Mechanical Behavior and Fracture of Engineering Materials* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2020, s. 135-154. Structural Integrity. ISBN 978-3-030-29240-9. DOI:10.1007/978-3-030-29241-6_5
34. *ISO 179-1:2000 (en) Plastics – Determination of Charpy impact properties - Part 1: Non-instrumented impact test*. 2. vydání. Berlin: Deutsches Institut für Normung, 2001.
35. ASHTER, Syed Ali. Characterization. In: *Thermoforming of Single and Multilayer Laminates* [online]. Elsevier, 2014, s. 147-192. ISBN 9781455731725. DOI:10.1016/B978-1-4557-3172-5.00007-4
36. SETTLE, Frank A. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. University of Michigan: Prentice Hall, 1997. ISBN 9780131773387.
37. STUART, Barbara H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* [online]. Wiley, 2004. Analytical Techniques in the Sciences. ISBN 9780470854273. DOI:10.1002/0470011149
38. LARKIN, Peter J. Introduction. In: *Infrared and Raman Spectroscopy* [online]. Elsevier, 2018, s. 1-5. ISBN 9780128041628. DOI:10.1016/B978-0-12-804162-8.00001-X
39. GHORBANI, Mohammad Matboo a Reza TAHERIAN. Methods of Measuring Electrical Properties of Material. In: *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling and Applications* [online]. Elsevier, 2019, s. 365-394. ISBN 9780128125410. DOI:10.1016/B978-0-12-812541-0.00012-4

40. VAN KREVELEN, D.W. a K. TE NIJENHUIS. Electrical Properties. In: Properties of Polymers [online]. Elsevier, 2009, s. 319-354. ISBN 9780080548197. DOI:10.1016/B978-0-08-054819-7.00011-X
41. Laboratuár [online]. Istanbul [cit. 2023-05-14]. Dostupné z: <https://www.laboratuár.com/en/testler/cevresel-testler/sicaklik-nemi-testi/>
42. MARGOLIS, James M. Engineering Plastics Handbook [online]. New York: McGraw-Hill Education, 2006 [cit. 2023-05-15]. ISBN 978-0071457675. Dostupné z: <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071457675/chapter/chapter7>
43. 1,4-Butanediol, 99%, Thermo Scientific Chemicals. (2022). *Fisher Scientific* [online]. 2022 [cit. 2023-05-15]. Dostupné z: https://www.fishersci.com/shop/products/1-4-butanediol-99-thermo-scientific/AAL0349130?fbclid=IwAR3YXqIK1dcX-1AR1NNgIag21A9hPo_VkIc9PBSDcKzyWQh4gnlki3-rfI
44. Terephthalic acid, 99+%, Thermo Scientific Chemicals. Fisher scientific [online]. 2022 [cit. 2023-05-15]. Dostupné z: <https://www.fishersci.ca/shop/products/terephthalic-acid-99-acros-organics-5/p-3758104>
45. Dimethyl terephthalate. Alchetron [online]. 2022 [cit. 2023-05-15]. Dostupné z: <https://alchetron.com/Dimethyl-terephthalate#dimethyl-terephthalate-b7f388dd-9356-45bd-bf7d-8a60495c251-resize-750.jpeg>
46. Polybutylene Terephthalate Resin. *DESU* [online]. Shanghai: Desu Technology [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: <https://desuplastic.com/pbt-resin/>
47. CAMPO, E. Alfredo. Polymeric Materials and Properties. In: Selection of Polymeric Materials [online]. Elsevier, 2008, s. 1-39. ISBN 9780815515517. DOI:10.1016/B978-081551551-7.50003-6
48. LIN-VIEN, Daimay, Norman B. COLTHUP, William G. FATELEY a Jeanette G. GRASSELLI. Alcohols and Phenols. In: *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules* [online]. Elsevier, 1991, s. 45-60. ISBN 9780124511606. DOI:10.1016/B978-0-08-057116-4.50010-9

49. ALAWSI, Ghydaa, Saud ALDAJAH a Safa Abdul RAHMAAN. Impact of humidity on the durability of E-glass/polymer composites. *Materials & Design* [online]. 2009, **30**(7), 2506-2512. ISSN 02613069. DOI:10.1016/j.matdes.2008.10.002
50. QU, Hongqiang, Xin LIU, Jianzhong XU, Haiyun MA, Yunhong JIAO a Jixing XIE. Investigation on Thermal Degradation of Poly(1,4-butylene terephthalate) Filled with Aluminum Hypophosphite and Trimer by Thermogravimetric Analysis–Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Thermogravimetric Analysis–Mass Spectrometry. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2014, **53**(20), 8476-8483. ISSN 0888-5885. DOI:10.1021/ie404297r
51. BERGERET, A., I. PIRES, M.P. FOULC, B. ABADIE, L. FERRY a A. CRESPIY. The hygrothermal behaviour of glass-fibre-reinforced thermoplastic composites: a prediction of the composite lifetime. *Polymer Testing* [online]. 2001, **20**(7), 753-763. ISSN 01429418. DOI:10.1016/S0142-9418(01)00030-7
52. FAKIROV, Stoyko, ed. *Handbook of Thermoplastic Polyesters* [online]. Wiley, 2002. ISBN 9783527301133. DOI:10.1002/3527601961

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

(ref)	referenční vzorek
Δa	relativní změna rázové houževnatosti
Δm	Relativní podíl absorbované vody
A	plocha kolmého průřezu měřené části zkušebního tělesa [mm^2].
a	rázová houževnatost [kJ/m^2]
ATR	zeslabený úplný odraz
b	šířka zkušebního tělesa [mm]
DTA	diferenční termická analýza
E	Youngův modul
E_a	absorbovaná energie vzorkem [J]
F	tažná síla působící na vzorek [N]
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
h	tloušťka zkušebního tělesa [mm]
HR	aditivum bránící hydrolýze
l	délka vzorku [m]
m	hmotnost vzorku po vyjmutí z klimakomory [g]
m_0	hmotnost vzorku před vložením do klimakomory [g]
O-H	vazba mezi kyslíkem a vodíkem
PBT	polybutylentereftalát
PBT-30% GF	polybutylentereftalát vyztužený 30 % skelnými vlákny
PMC	polymerní kompozit
R	Odpor [Ω]
RH	relativní vlhkost
směr. od.	Směrodatná odchylka
t	tloušťka vzorku [m] nebo čas [h]

TA	termická analýza
T _c	teplota krystalizace [°C]
T _d	teplota degradace [°C]
TGA	termogravimetrická analýza
T _m	teplota tání [°C]
W	šířka vzorku [m]
ε	relativní prodloužení vzorku při zkoušce tahem
ρ	měrný elektrický odpor [Ω·m]
σ	napětí v tahu [Pa] nebo měrná elektrická vodivost [S·m ⁻¹]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Mechanismus hydrolýzy polyesteru [15]	15
Obrázek 2 Schéma DSC s kompenzací příkonu [18]	18
Obrázek 3 Schéma DSC s tepelným tokem [18]	19
Obrázek 4 Jednotlivá uspořádání TGA podle směru vkládání vzorku na váhy: (a) vkládání shora, (b) vkládání z boku a (c) vkládání zdola [18]	20
Obrázek 5 Sřet kladiva se vzorkem [34].....	22
Obrázek 6 Schéma zapojení [39]	26
Obrázek 7 Monomery PBT: (a) 1,4-butandiol; (b) Kyselina tereftalová; (c) Dimethylester kyseliny tereftalové [43-45].....	29
Obrázek 8 Struktura PBT [46]	29

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Podmínky v klimatických komorách	30
Tabulka 2 Fáze měření DSC	33
Tabulka 3 Naměřené hodnoty relativní absorpce vlhkosti	35
Tabulka 4 Odečtené hodnoty teploty degradace	38
Tabulka 5 Navážky pro TGA a celkové relativní hmotnostní úbytky	39
Tabulka 6 Naměřené hodnoty teploty tání a krystalizace	43
Tabulka 7 Naměřené hodnoty měrné elektrické vodivosti	44
Tabulka 8 Naměřené hodnoty rázové houževnatosti	45
Tabulka 9 Stanovené hodnoty Youngova modulu	50
Tabulka 10 Naměřené hodnoty napětí při přetržení	52
Tabulka 11 Naměřené hodnoty relativního prodloužení při přetržení	54

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Množství absorbované vlhkosti při 65/93	36
Graf 2 Množství absorbované vlhkosti při 85/85	36
Graf 3 FTIR spektrum PBT	37
Graf 3 Srovnání TG-křivek A-HR pro 0 a 2000 h při 65/93	40
Graf 4 Srovnání TG-křivek A-HR pro 0 a 2000 h při 85/85	40
Graf 5 Srovnání TG-křivek B-HR (ref) pro 0 a 2000 h při 65/93	41
Graf 6 Srovnání TG-křivek B-HR (ref) pro 0 a 2000 h při 85/85	41
Graf 7 Srovnání TG-křivek C pro 0 a 2000 h při 65/93	42
Graf 7 Srovnání TG-křivek C pro 0 a 2000 h při 85/85	42
Graf 8 Výsledné hodnoty rázové houževnatosti v závislosti na délce pobytu v 65/93	46
Graf 9 Výsledné hodnoty rázové houževnatosti v závislosti na délce pobytu v 85/85	46
Graf 10 Srovnání tahových křivek A-HR pro 0 a 2000 h při 65/93	47
Graf 11 Srovnání tahových křivek A-HR pro 0 a 2000 h při 85/85	47
Graf 12 Srovnání tahových křivek B-HR (ref) pro 0 a 2000 h při 65/93	48
Graf 13 Srovnání tahových křivek B-HR (ref) pro 0 a 2000 h při 85/85	48
Graf 14 Srovnání tahových křivek C pro 0 a 2000 h při 65/93	49
Graf 15 Srovnání tahových křivek C pro 0 a 2000 h při 85/85	49
Graf 16 Závislost Youngova modulu na čase stráveném v klimakomoře při 65/93.....	51
Graf 17 Závislost Youngova modulu na čase stráveném v klimakomoře při 85/85.....	51
Graf 18 Závislost napětí při přetržení na čase stráveném v klimakomoře při 65/93	53
Graf 19 Závislost napětí při přetržení na čase stráveném v klimakomoře při 85/85	53
Graf 20 Závislost prodloužení při přetržení na čase stráveném v klimakomoře při 65/93 ..	54
Graf 21 Závislost prodloužení při přetržení na čase stráveném v klimakomoře při 85/85 ..	55

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: FTIR spektra

Příloha P II: TG a DTG-křivky

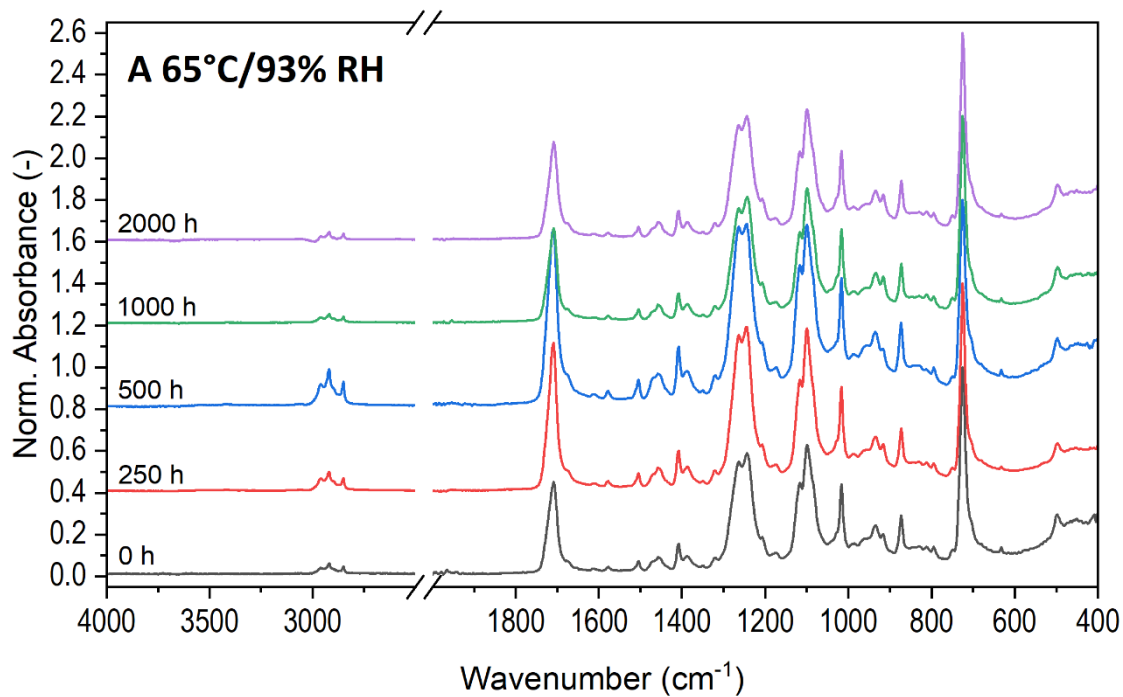
Příloha P III: DSC-křivky

Příloha P IV: Naměřené hodnoty rázové houževnatosti

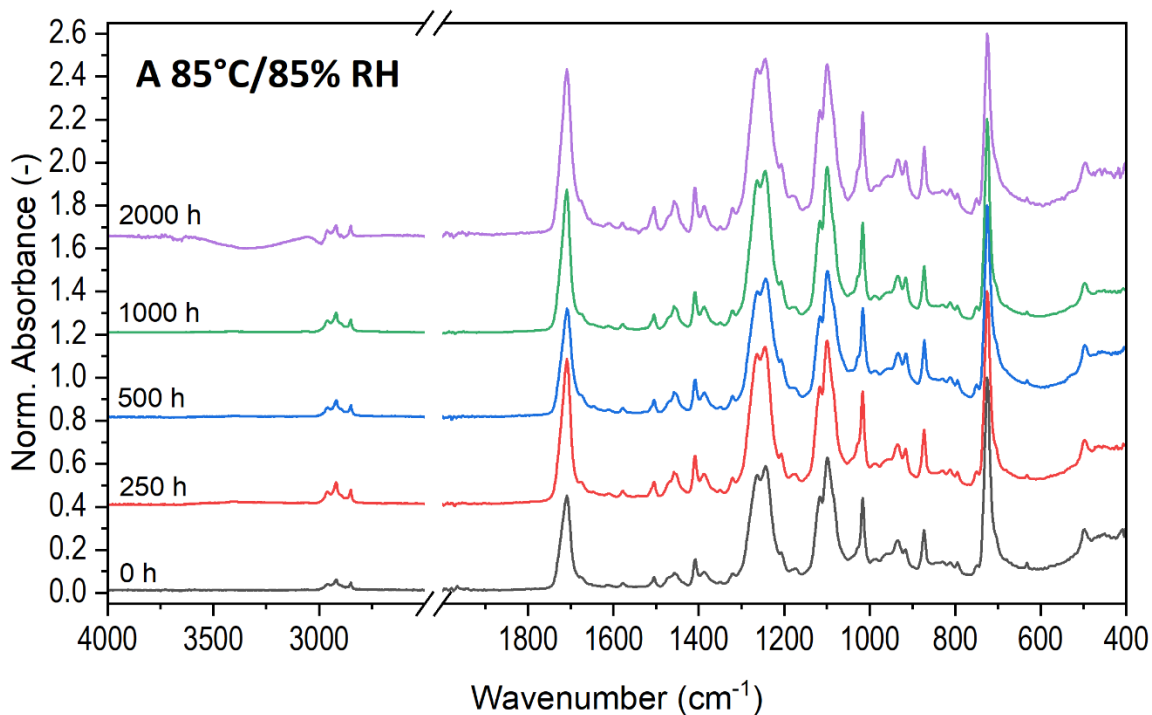
Příloha P V: Tahové křivky

Příloha P VI: Hodnoty odečtené z tahových křivek

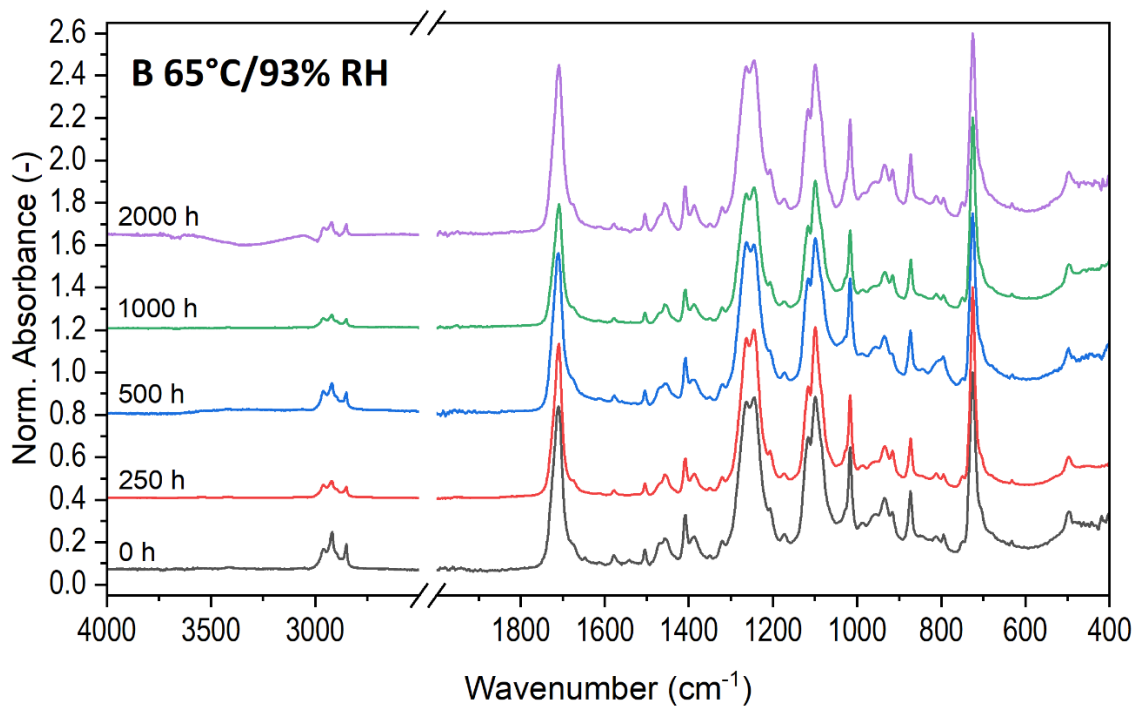
PŘÍLOHA P I: INFRAČERVENÁ SPEKTRA



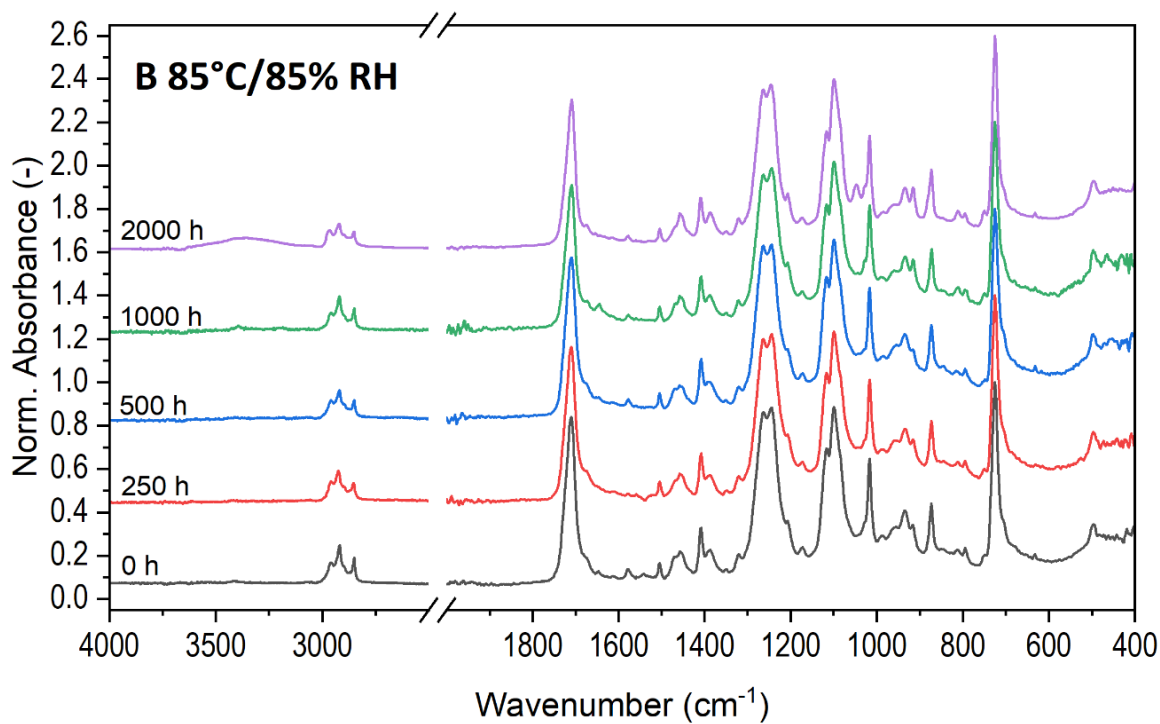
Graf P I-1



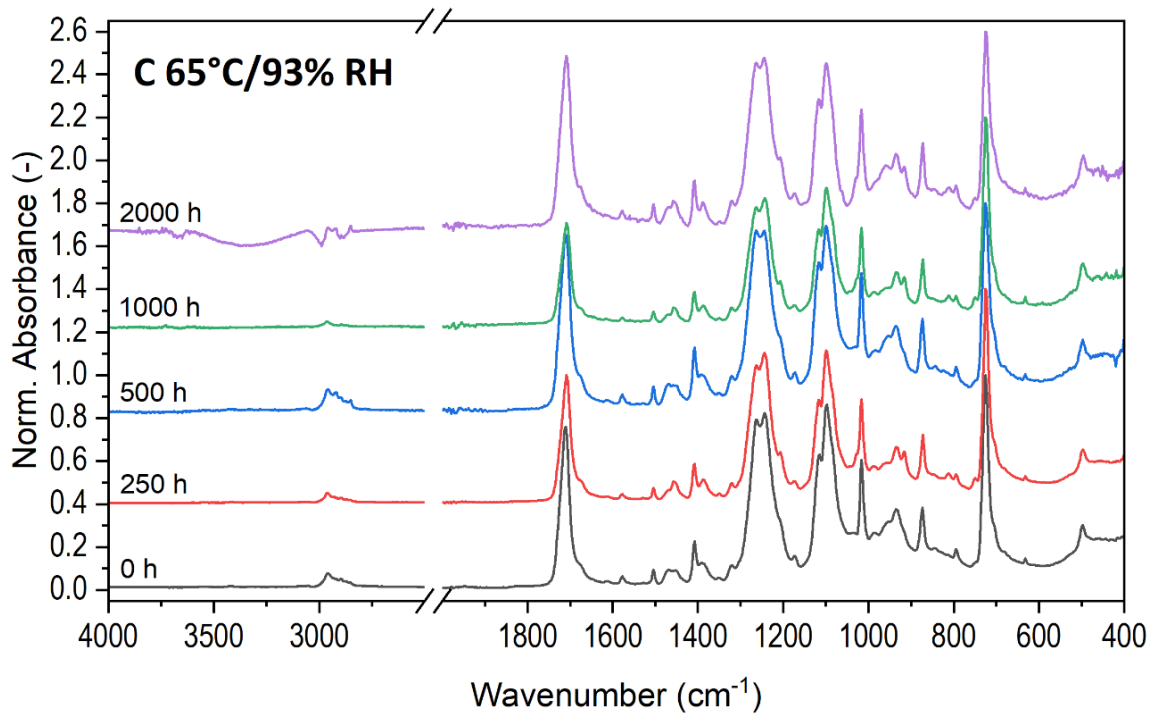
Graf P I-2



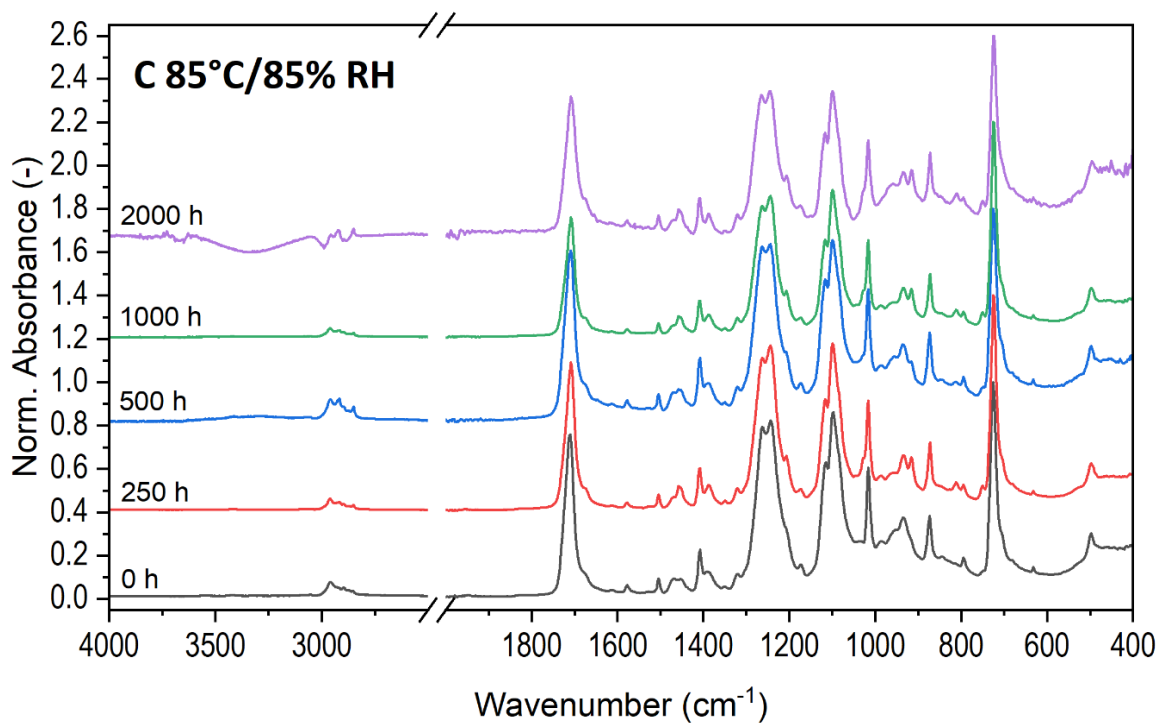
Graf P I-3



Graf P I-4

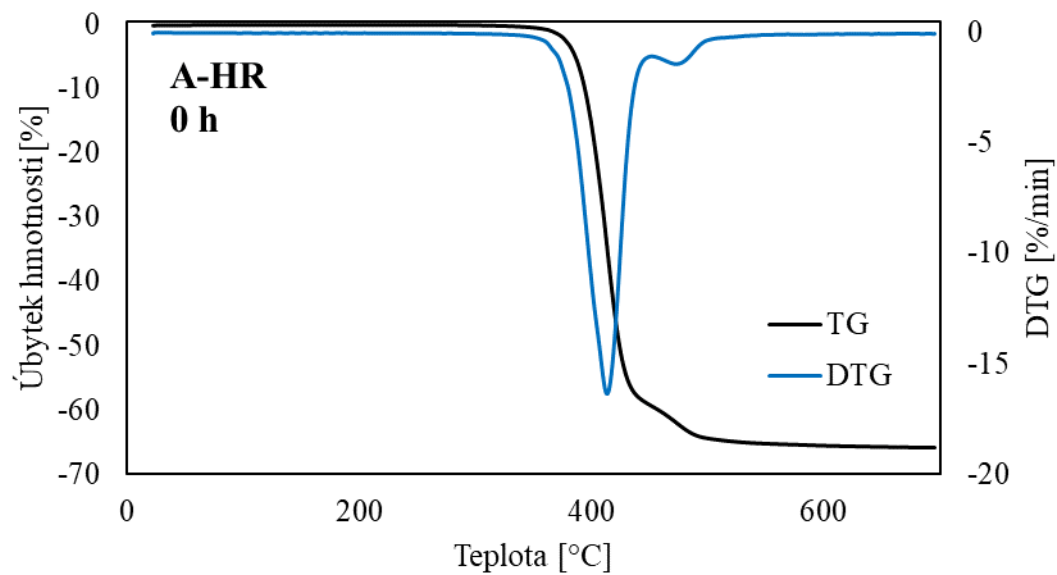


Graf P I-5

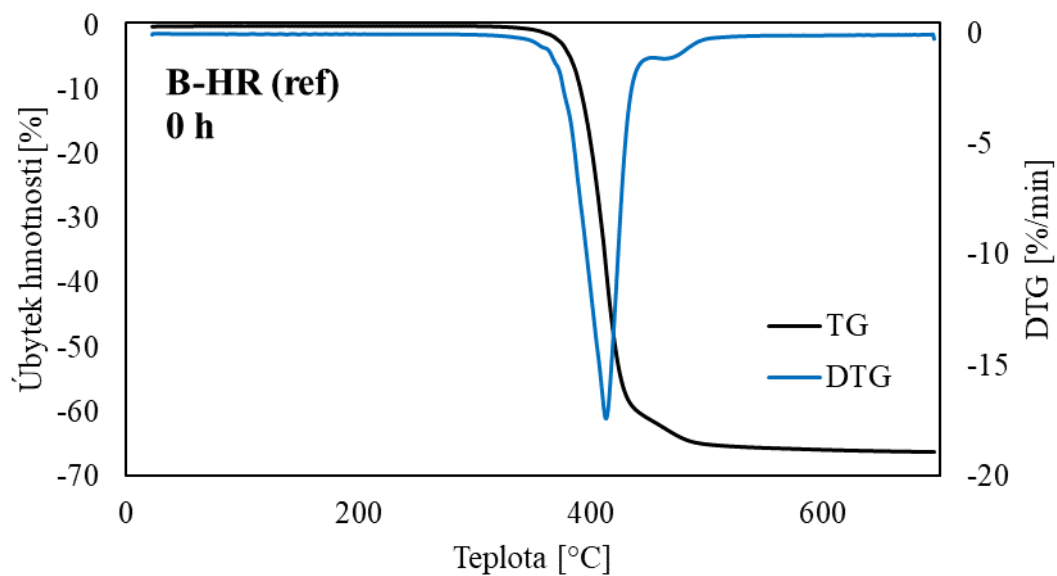


Graf P I-6

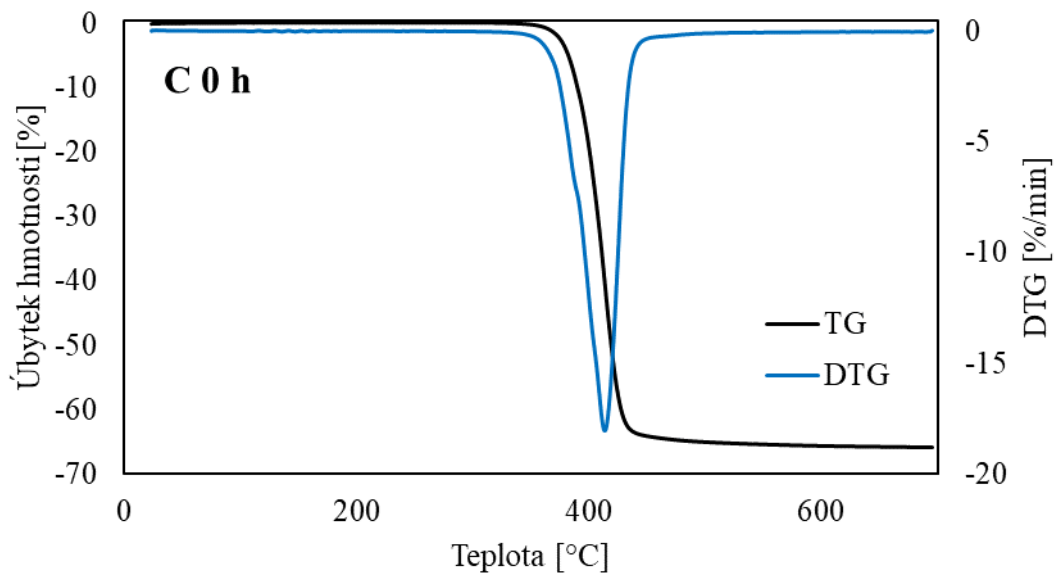
PŘÍLOHA P II: TG A DTG-KŘIVKY



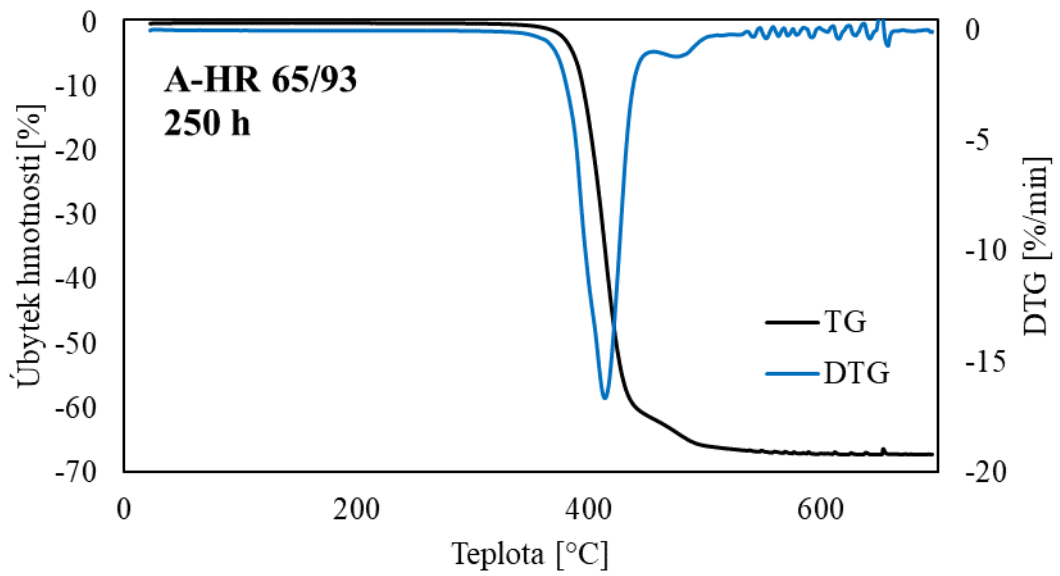
Graf P II-1



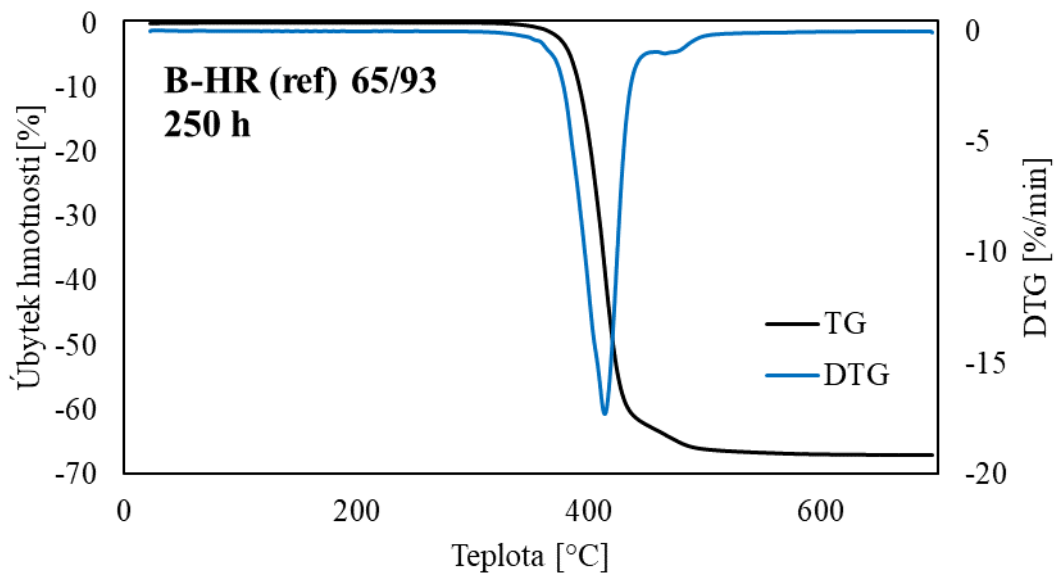
Graf P II-2



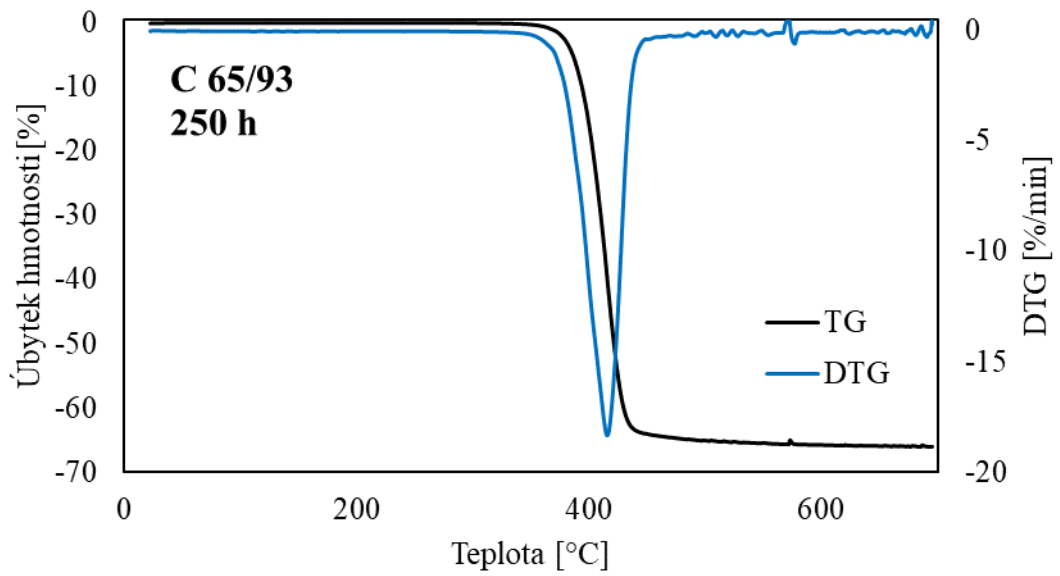
Graf P II-3



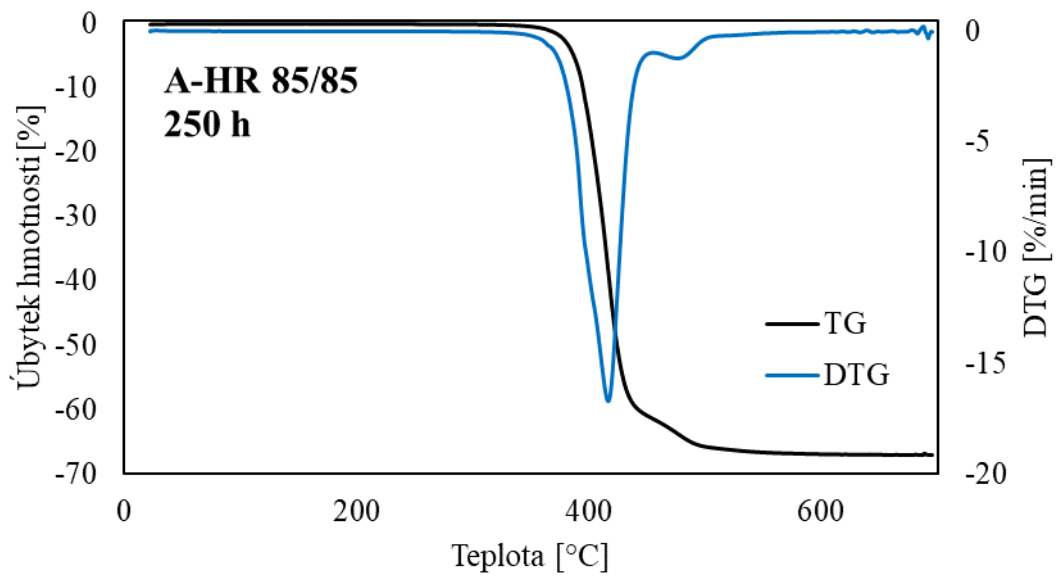
Graf P II-4



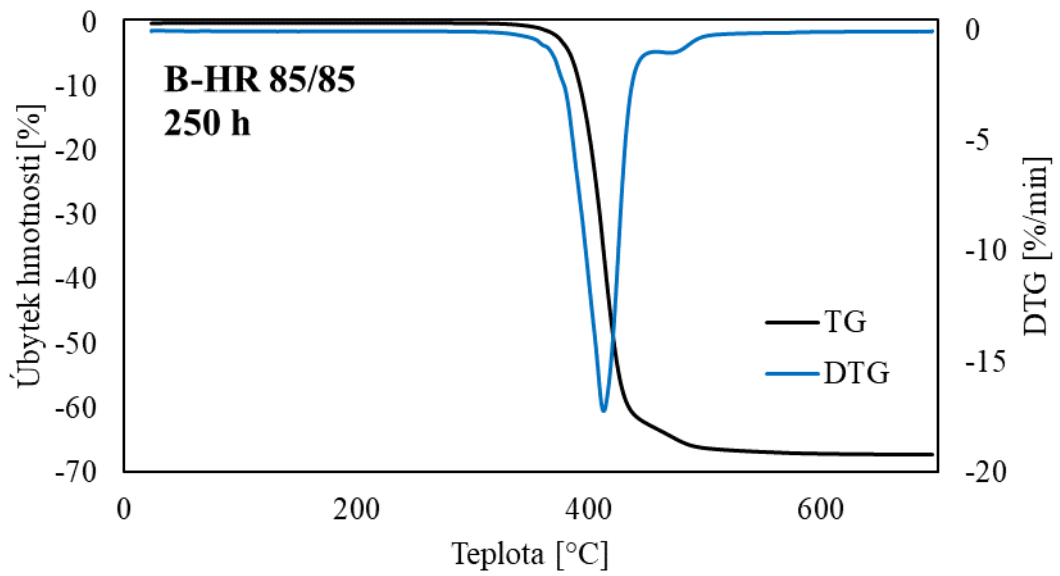
Graf P II-5



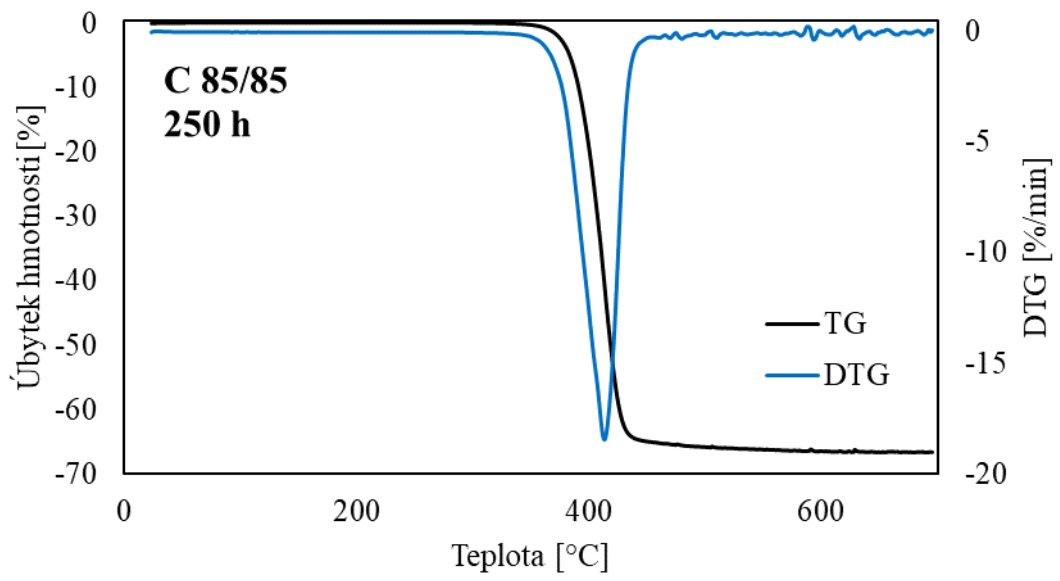
Graf P II-6



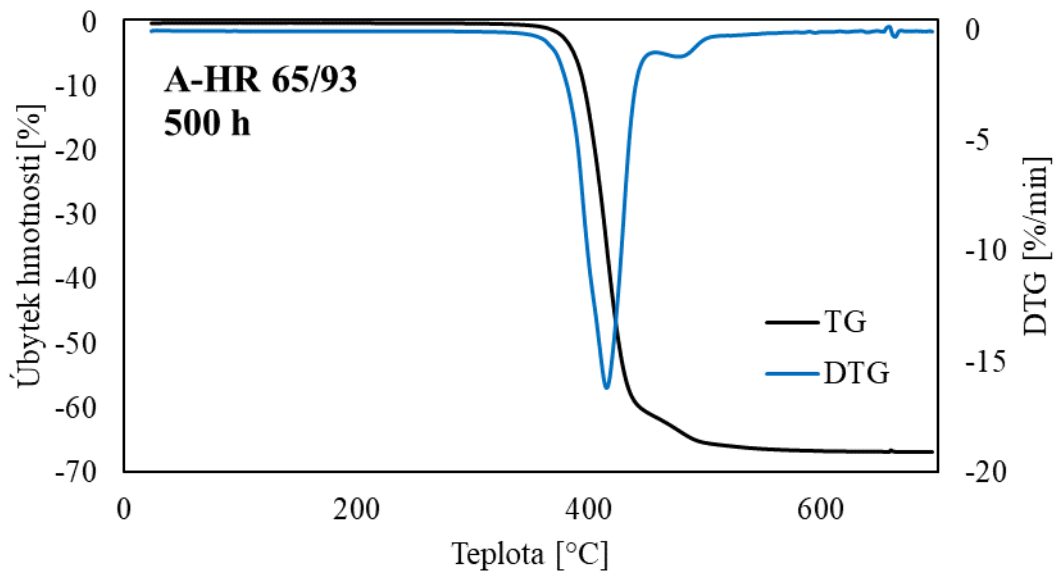
Graf P II-7



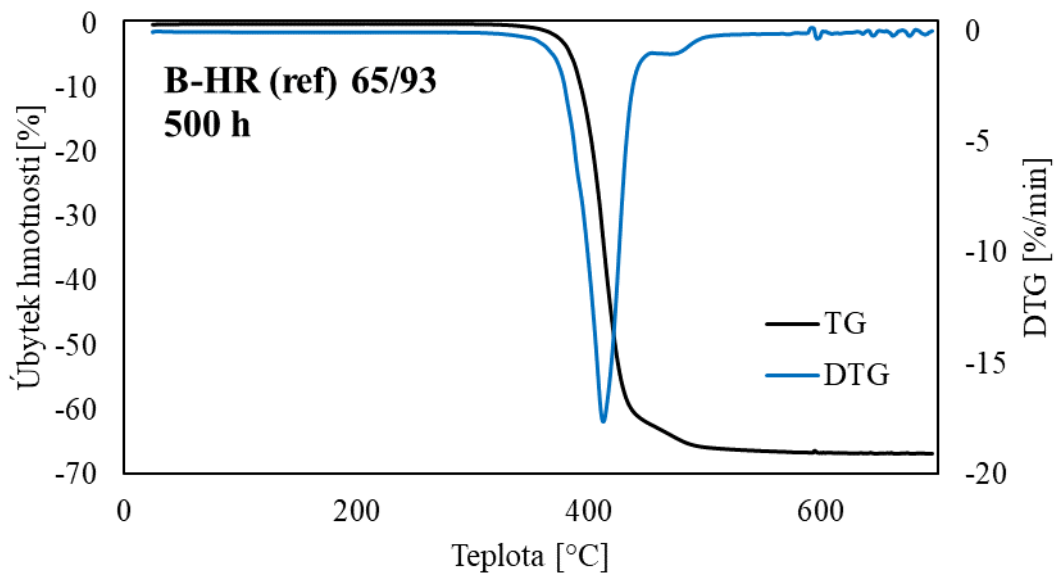
Graf P II-8



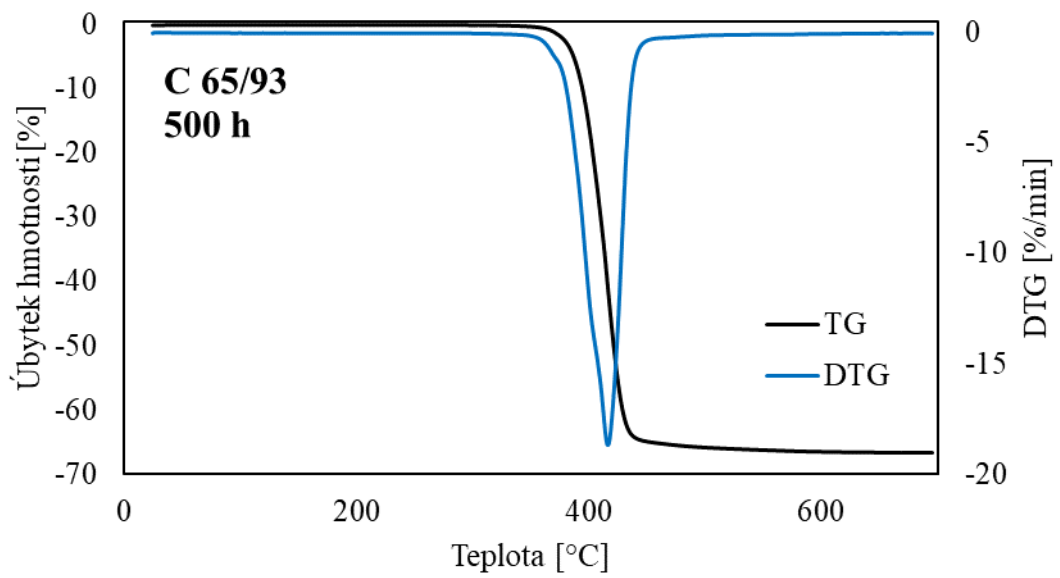
Graf P II-9



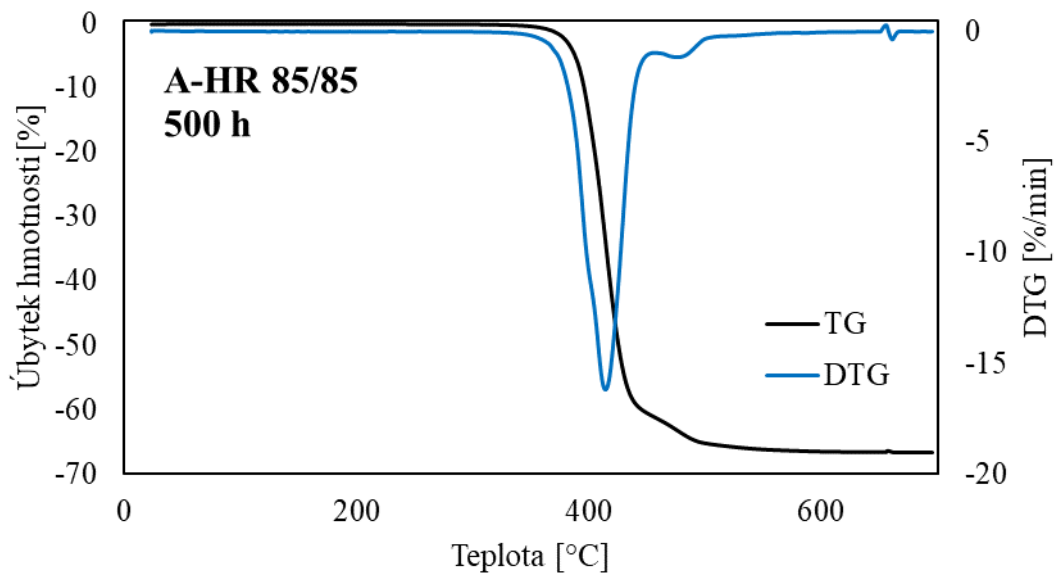
Graf P II-10



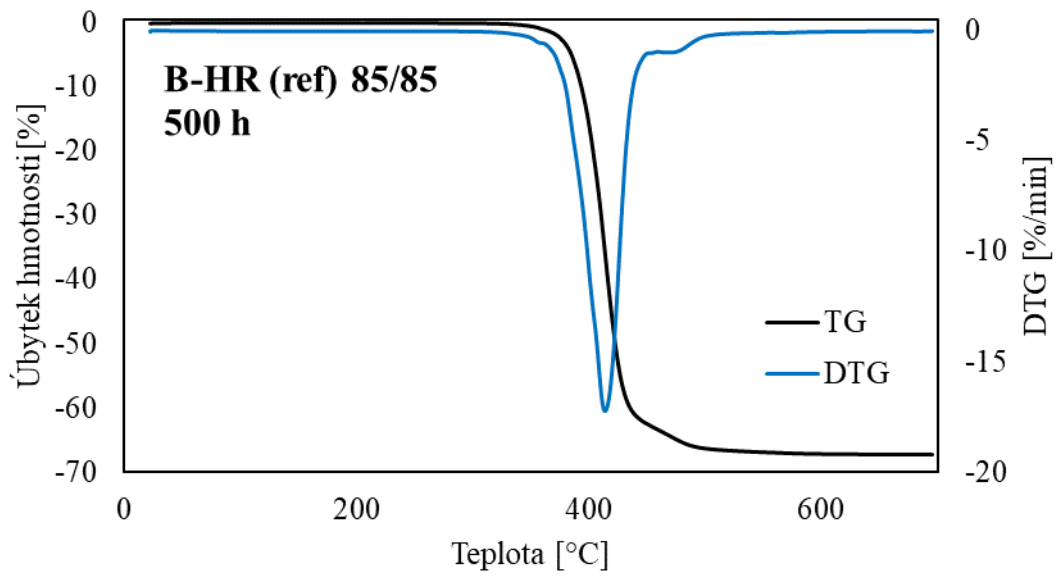
Graf P II-11



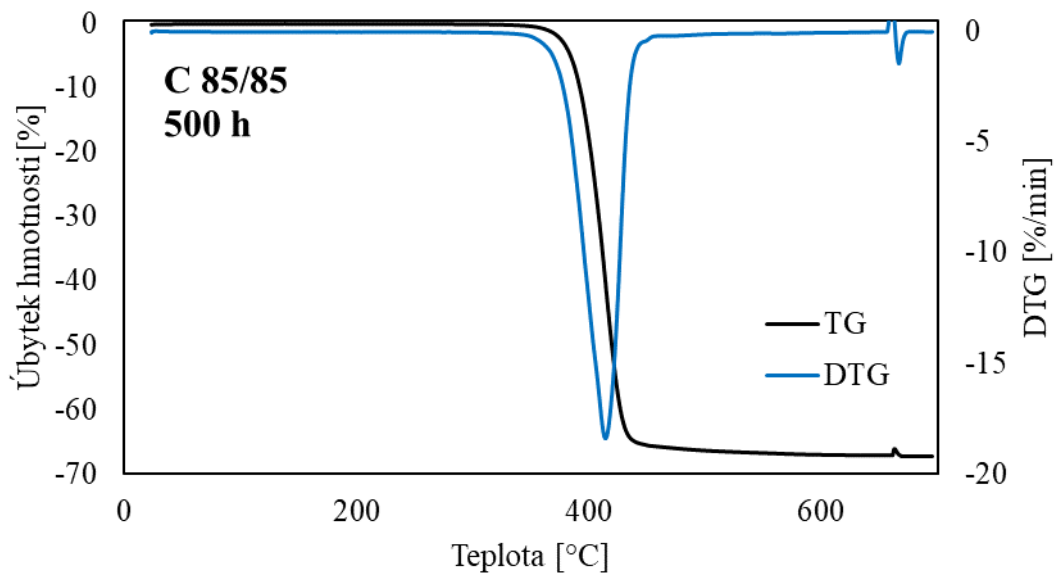
Graf P II-12



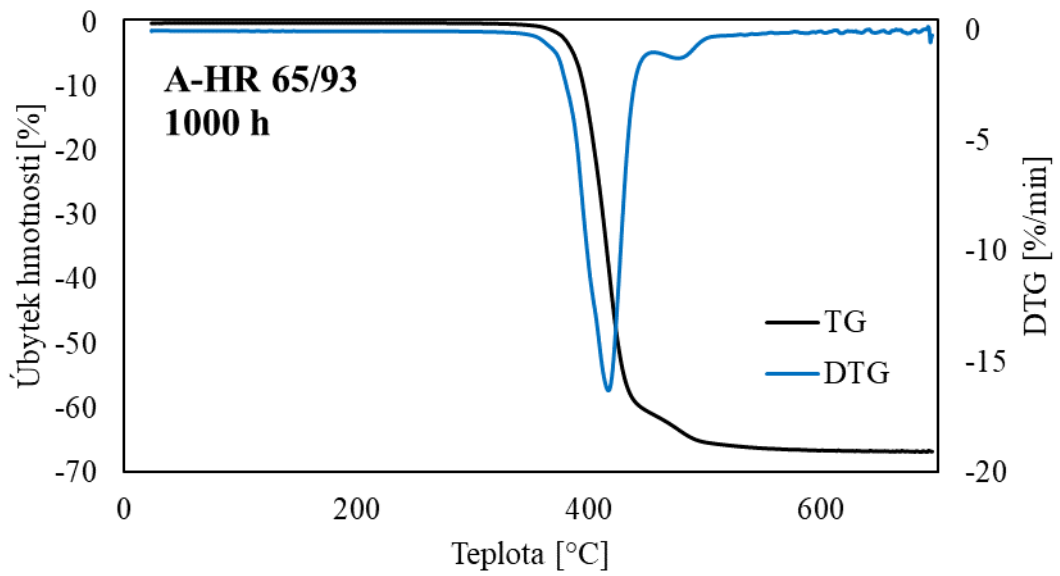
Graf P II-13



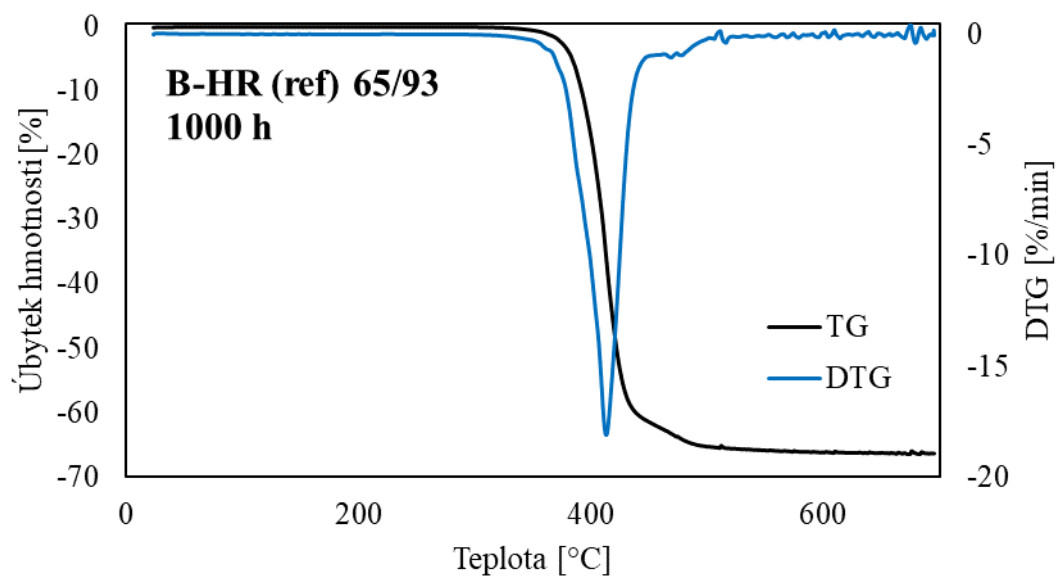
Graf P II-14



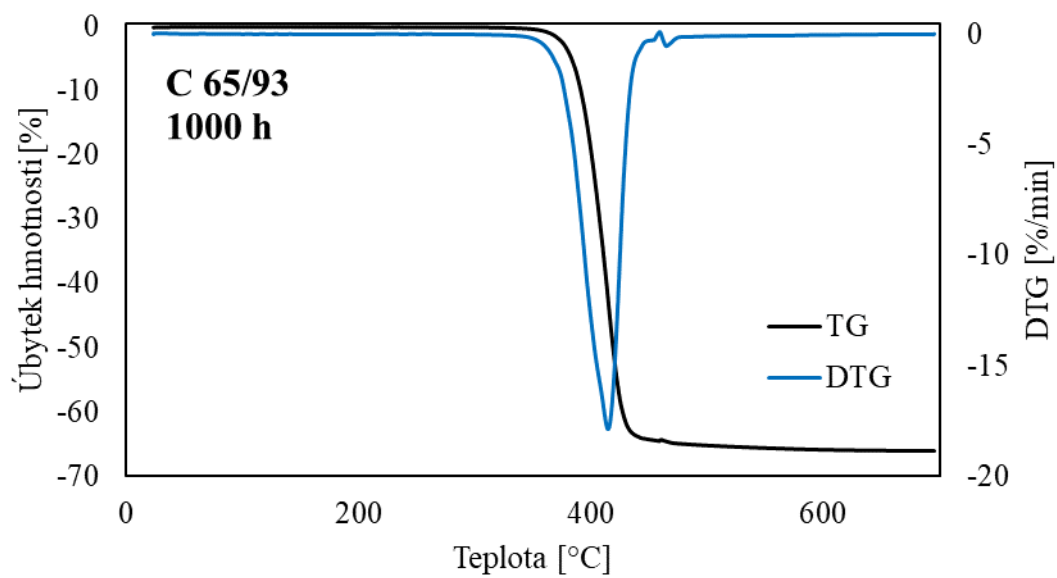
Graf P II-15



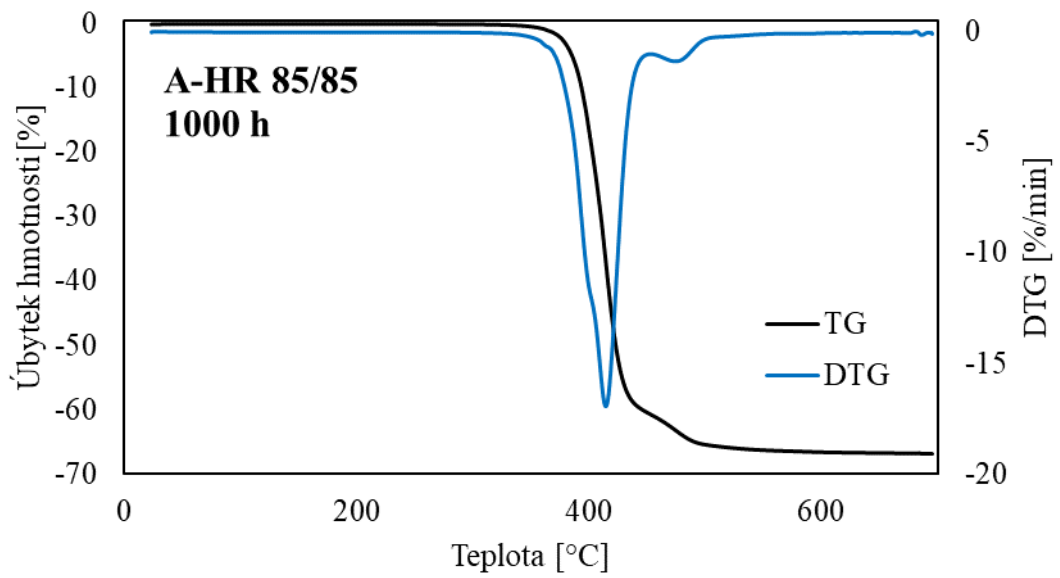
Graf P II-16



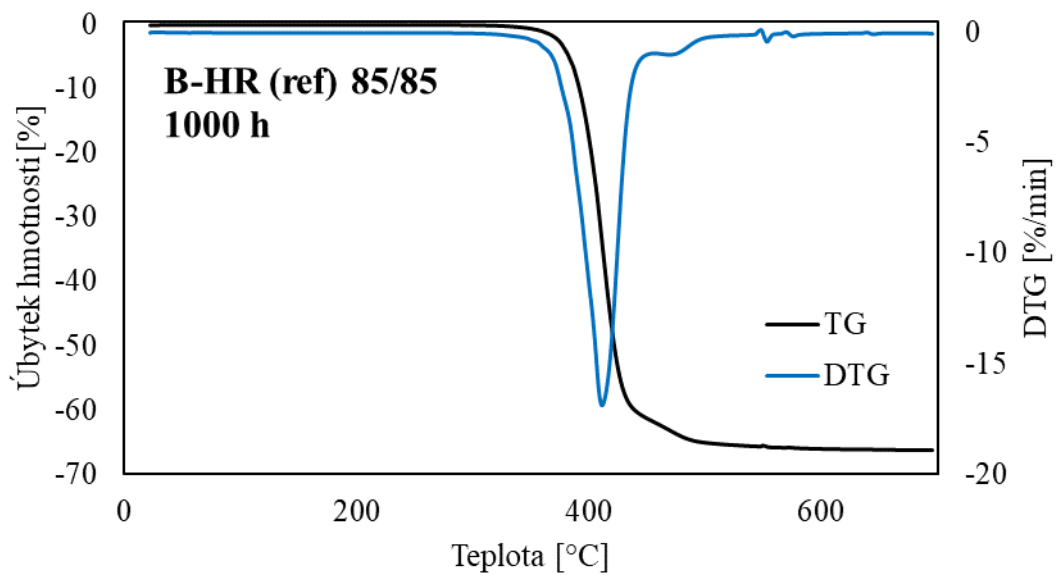
Graf P II-17



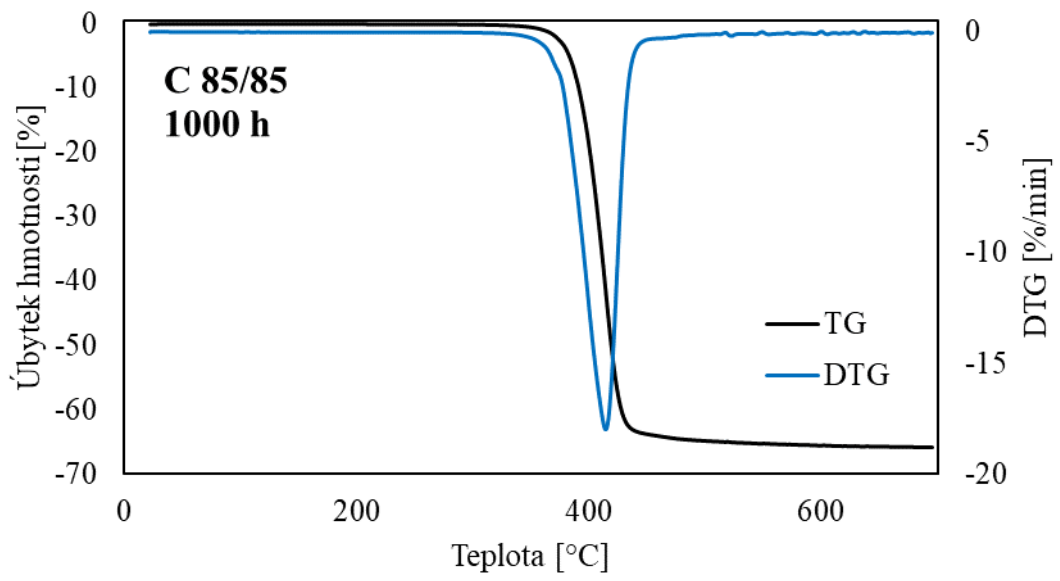
Graf P II-18



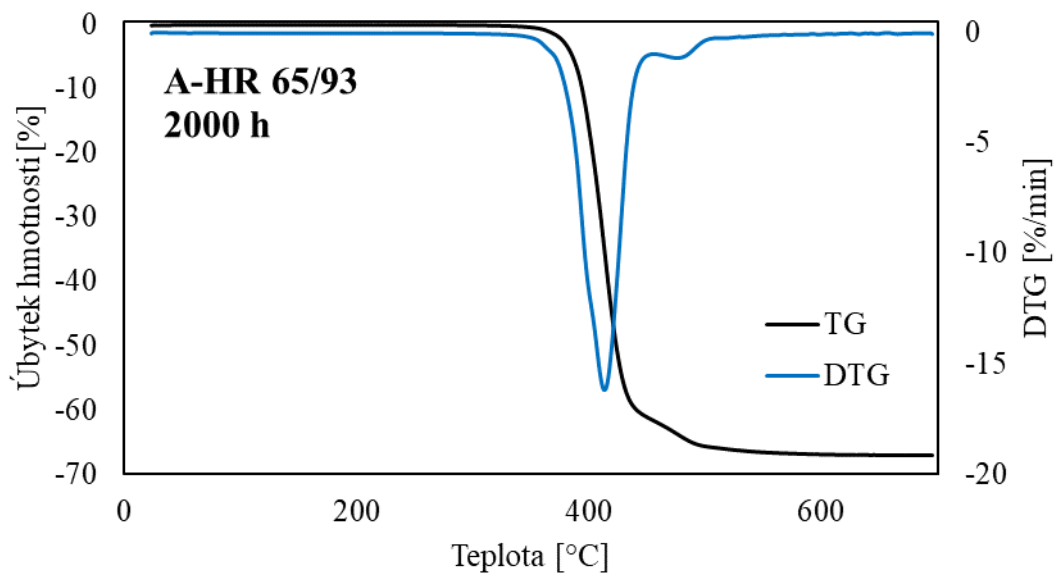
Graf P II-19



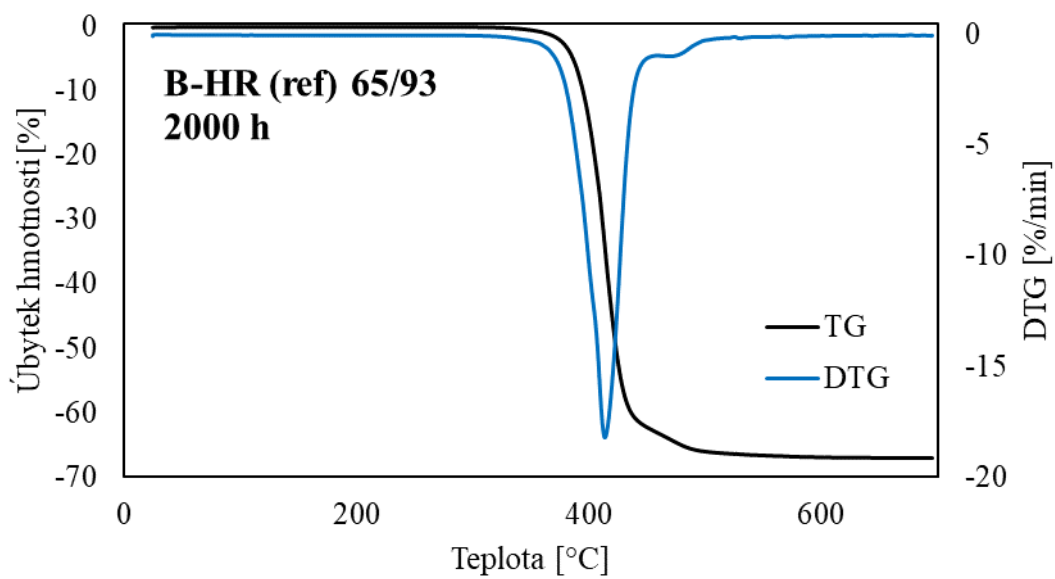
Graf P II-20



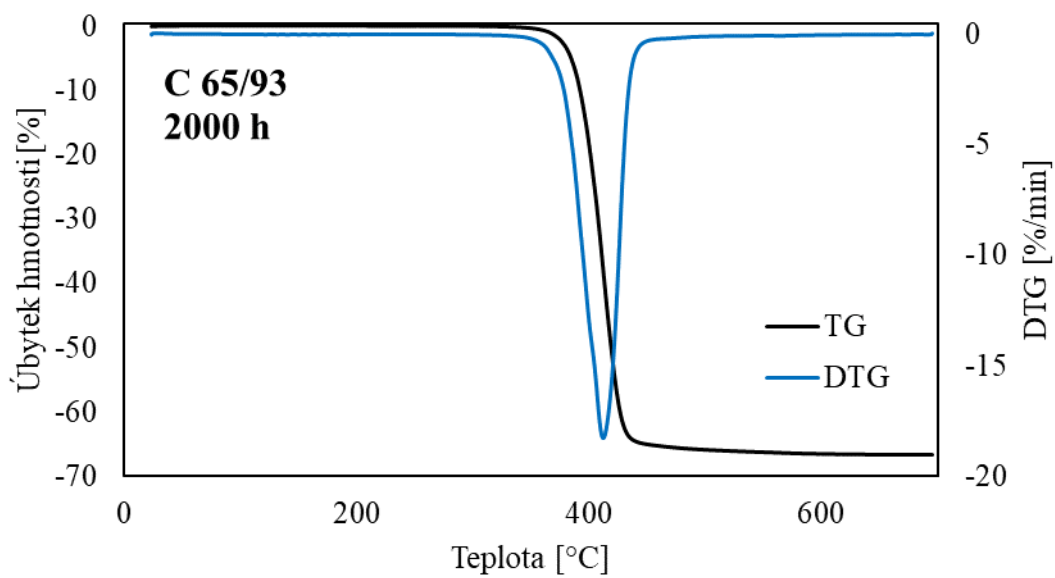
Graf P II-21



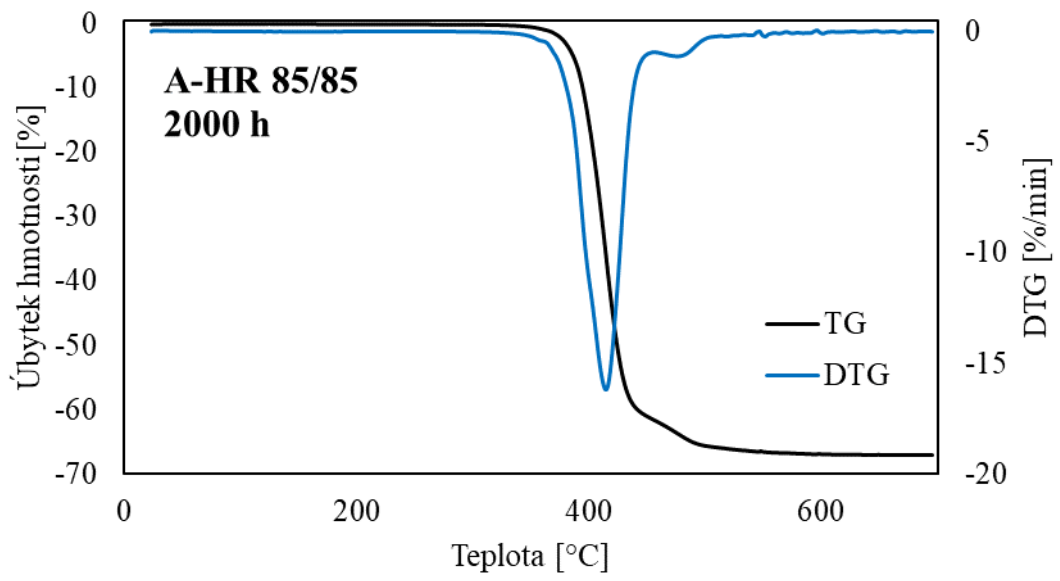
Graf P II-22



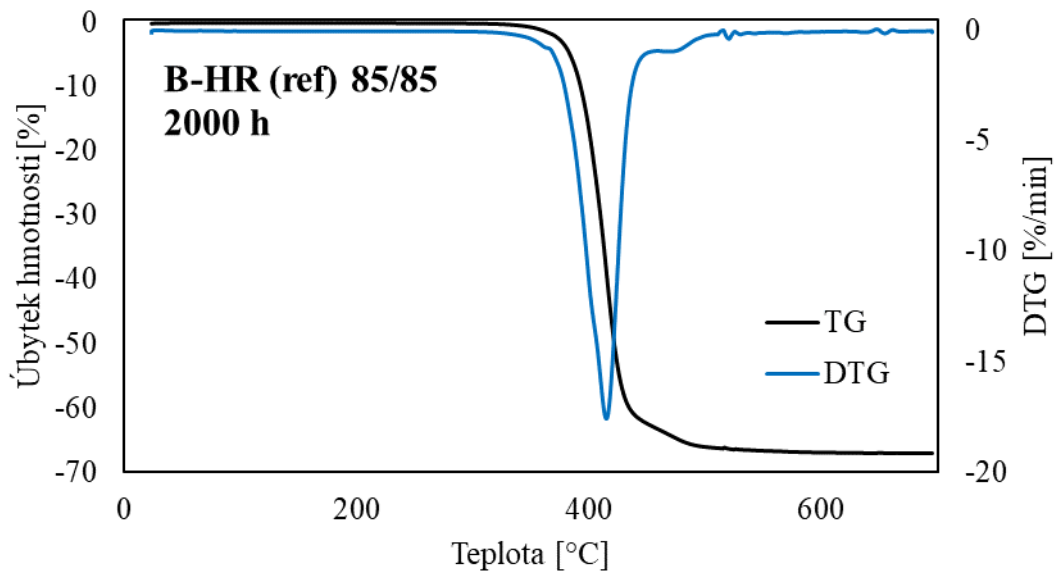
Graf P II-23



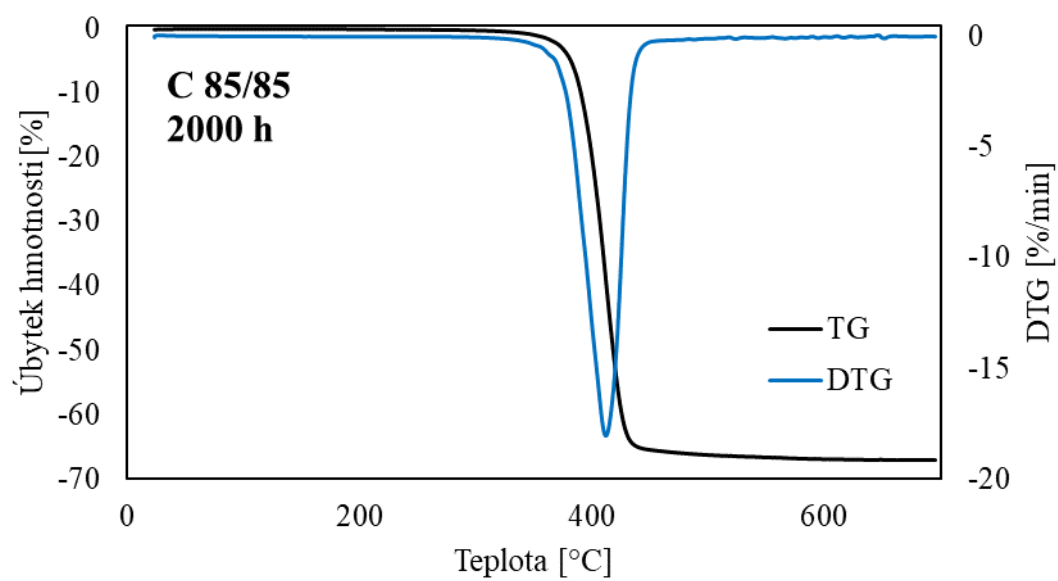
Graf P II-24



Graf P II-25

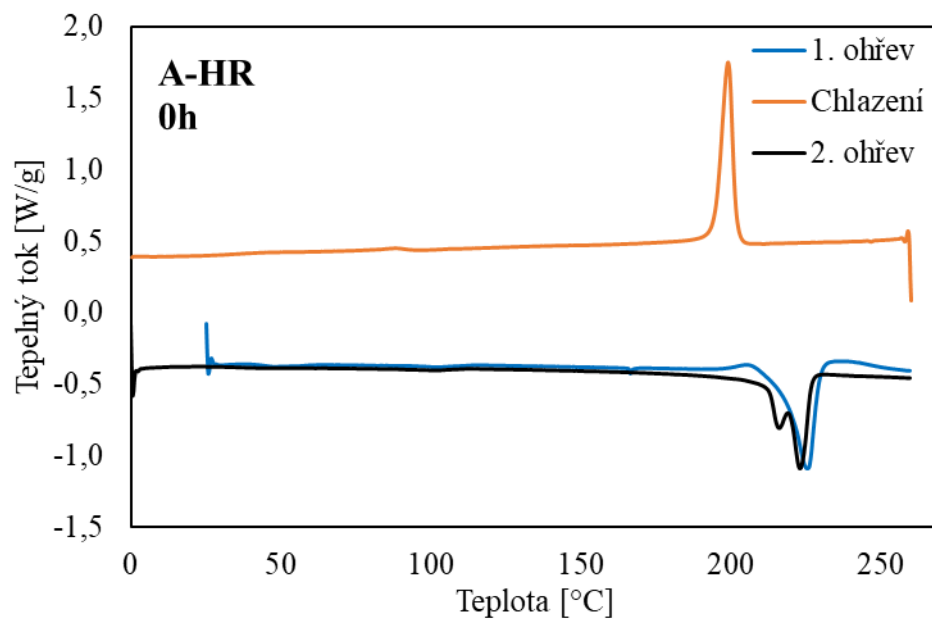


Graf P II-26

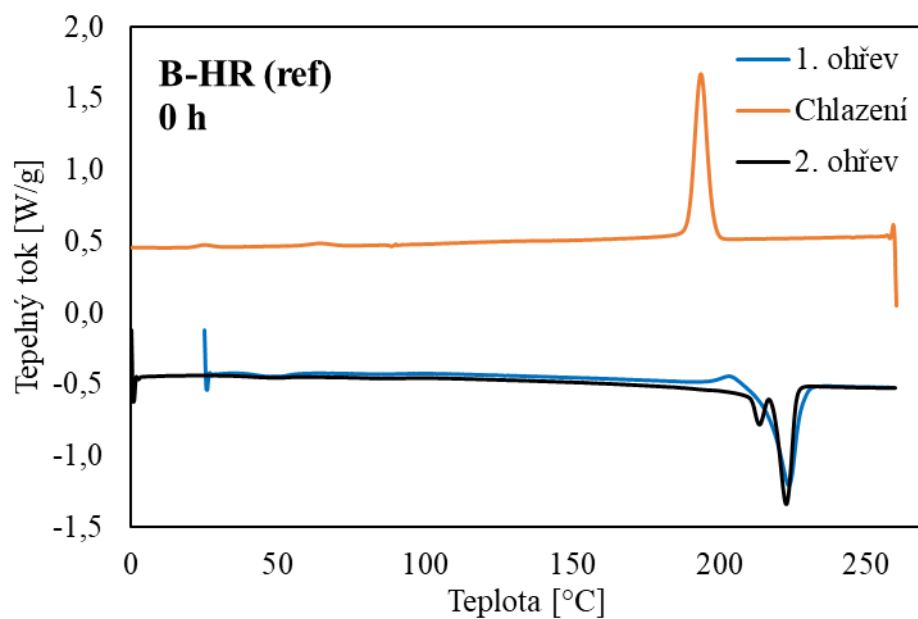


Graf P II-27

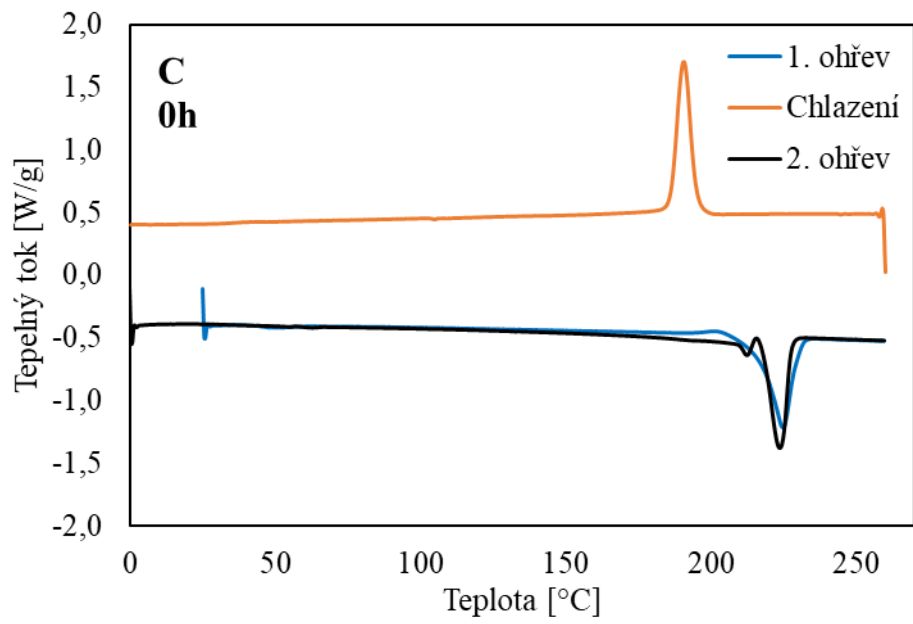
PŘÍLOHA P III: DSC-KŘIVKY



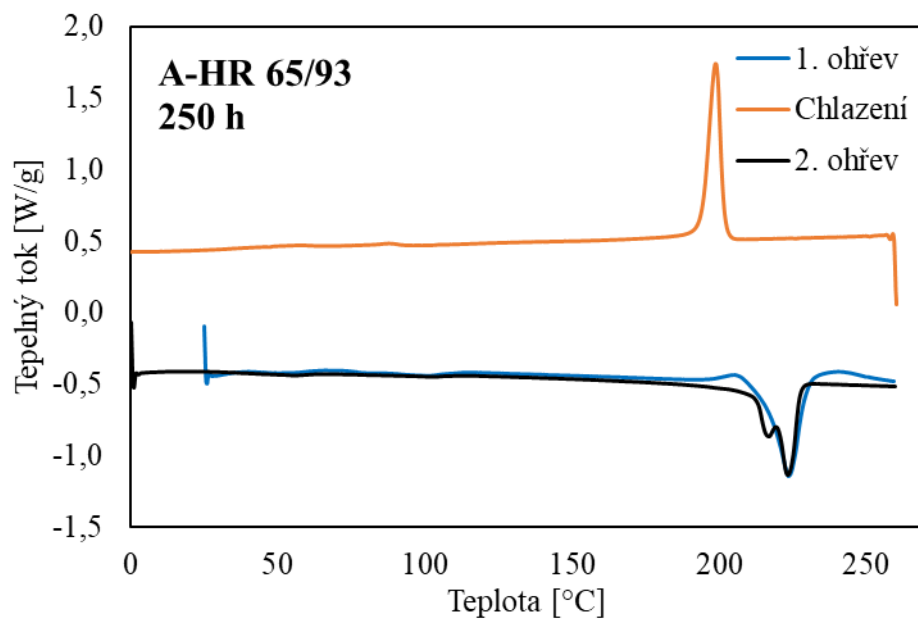
Graf P III-1



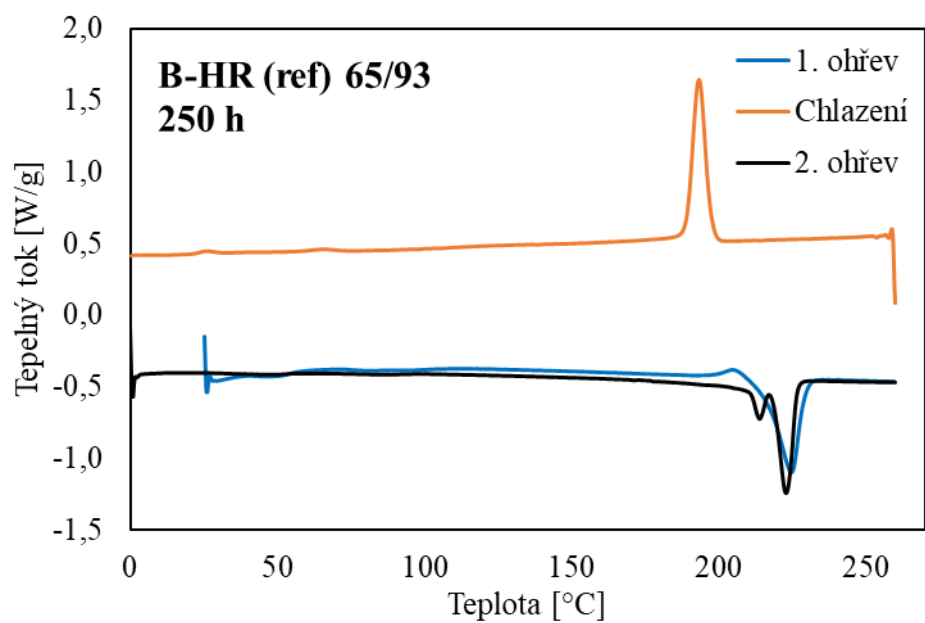
Graf P III-2



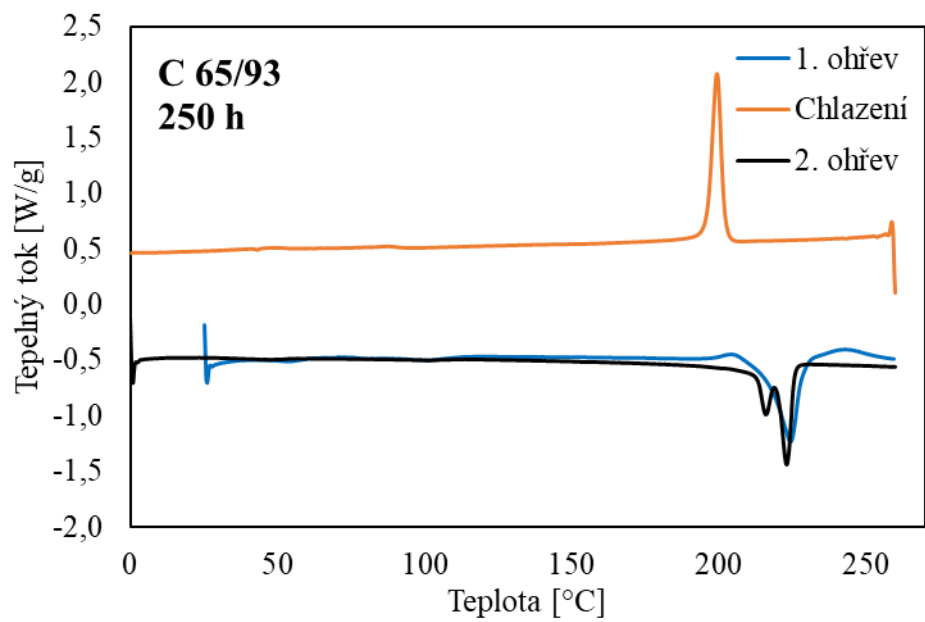
Graf P III-3



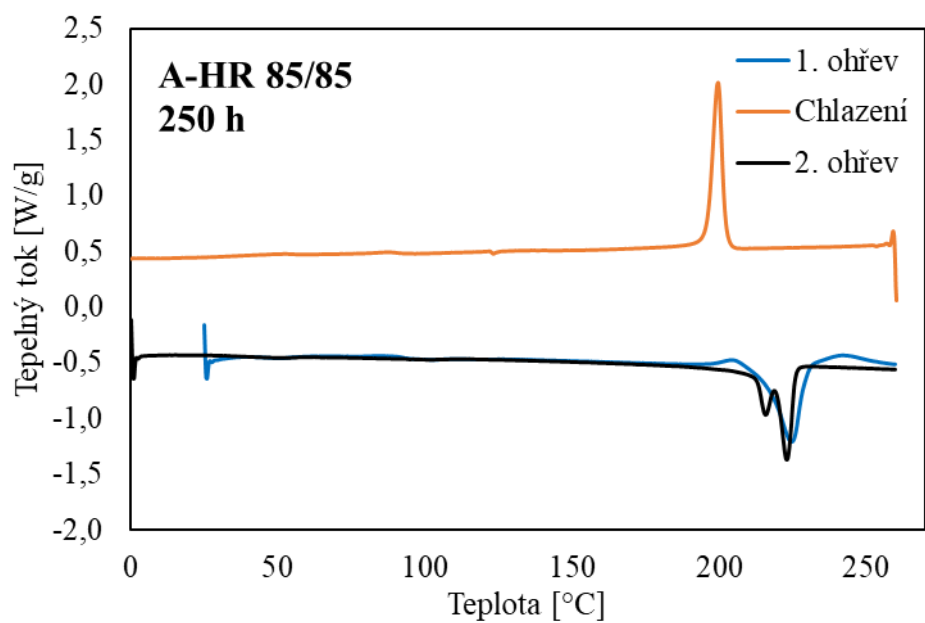
Graf P III-4



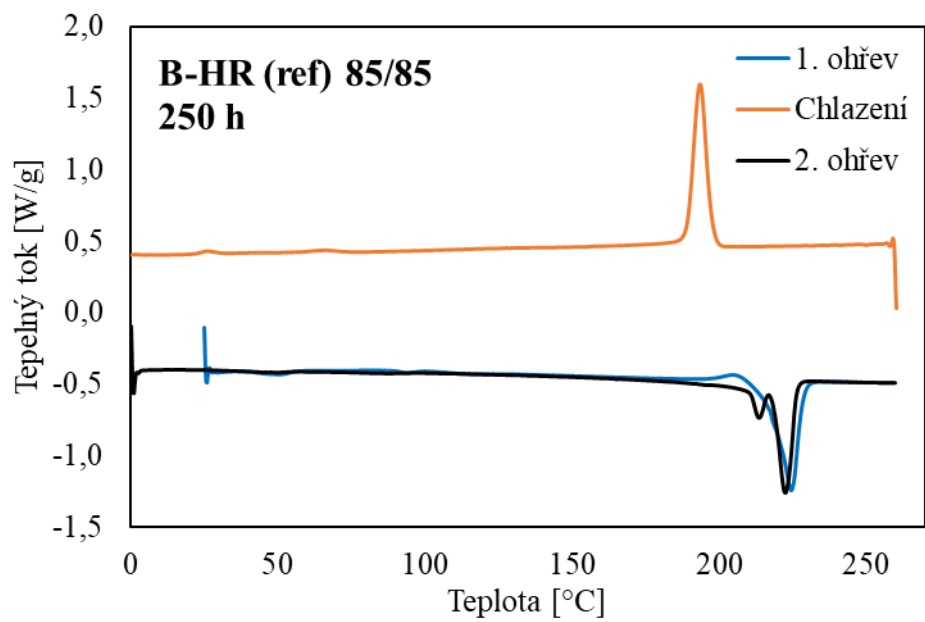
Graf P III-5



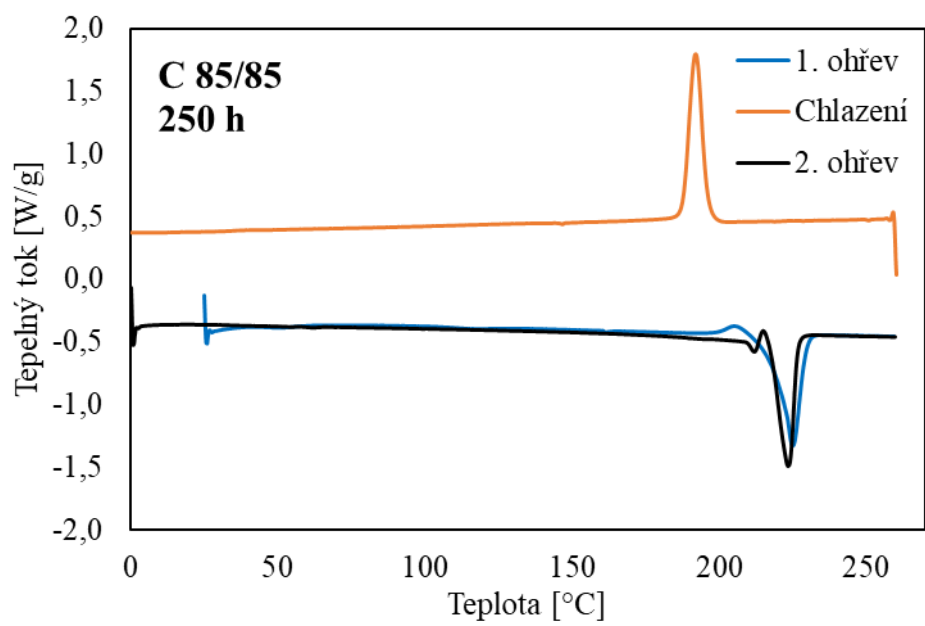
Graf P III-6



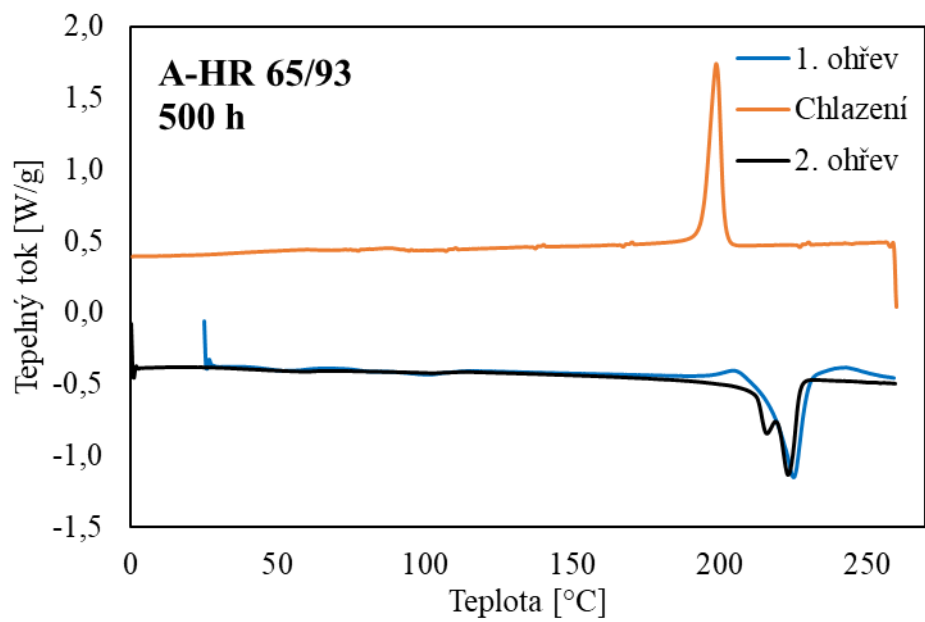
Graf P III-7



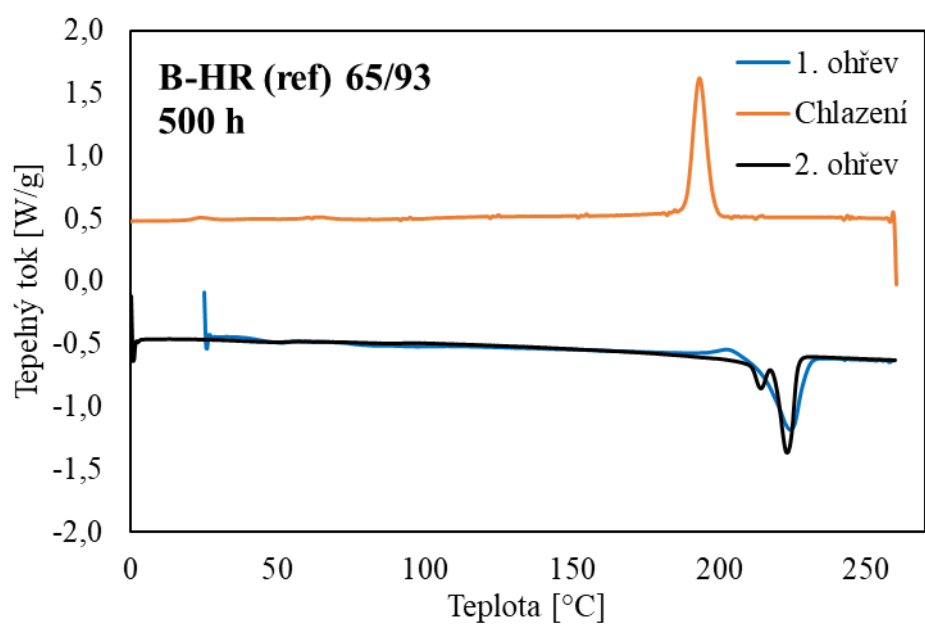
Graf P III-8



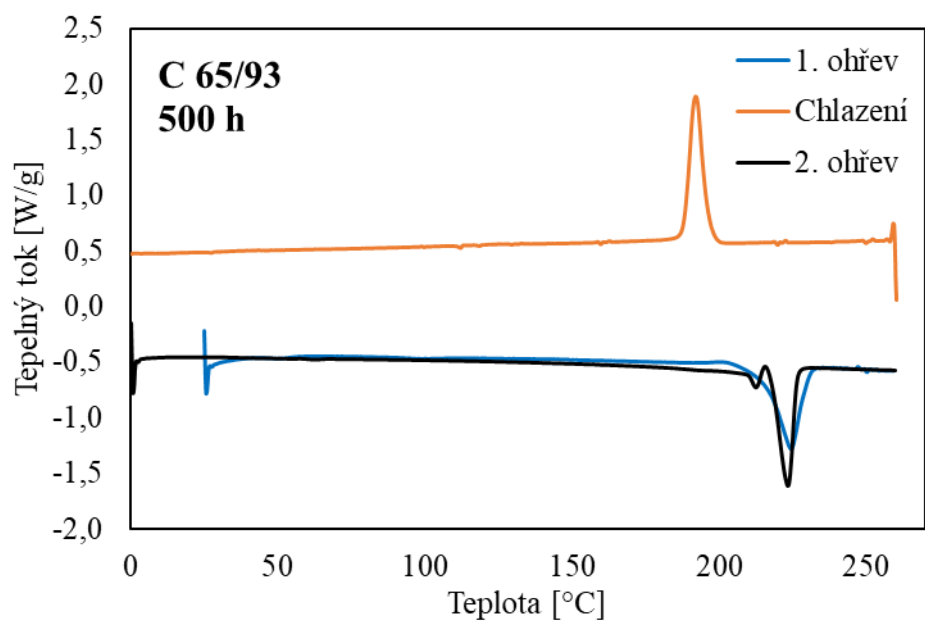
Graf P III-9



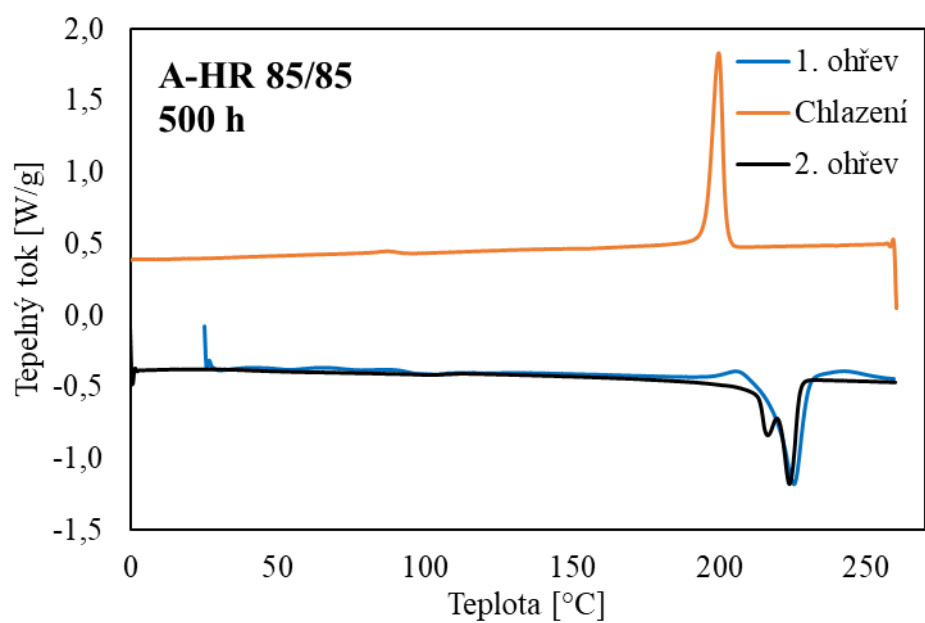
Graf P III-10



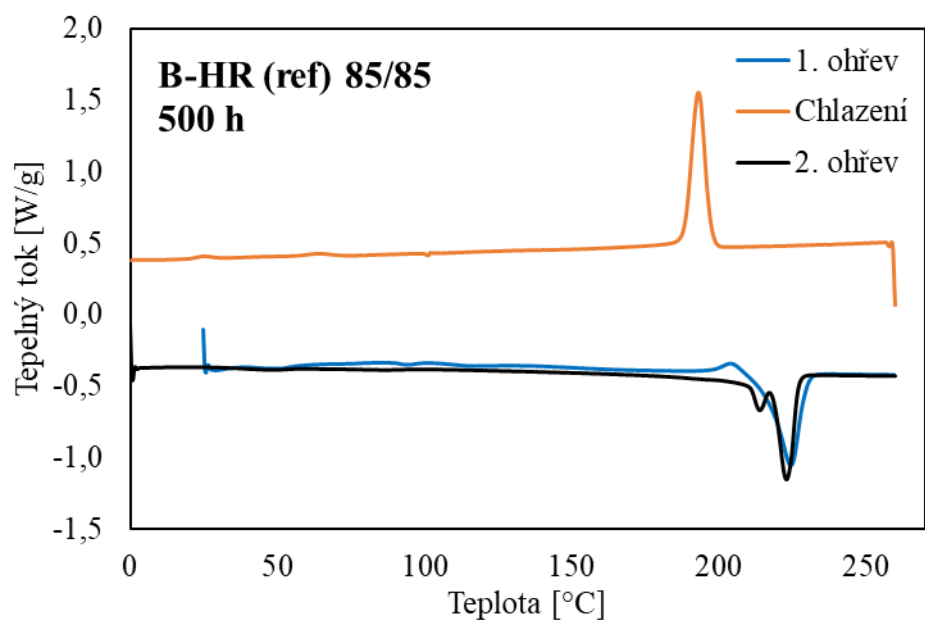
Graf P III-11



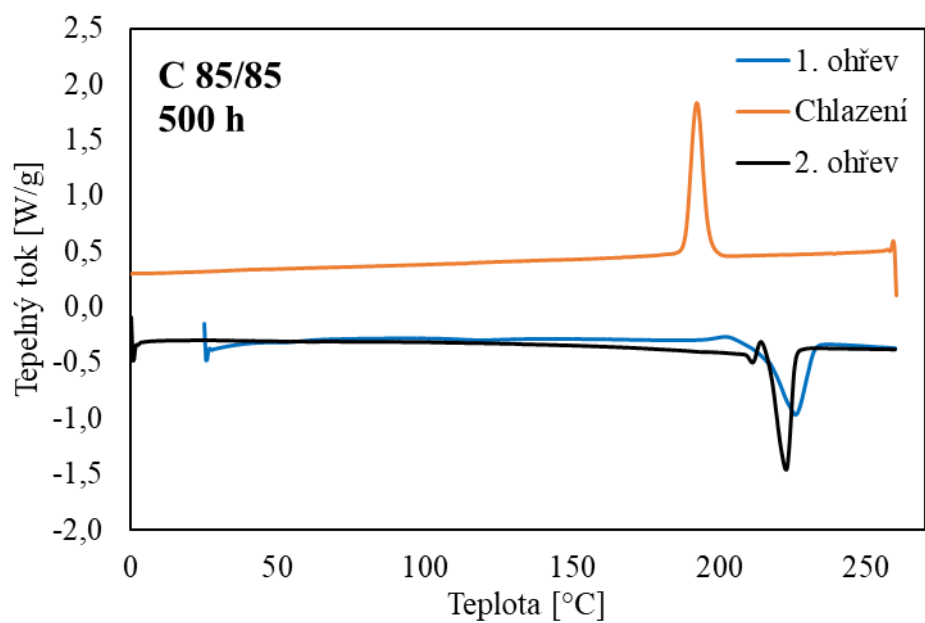
Graf P III-12



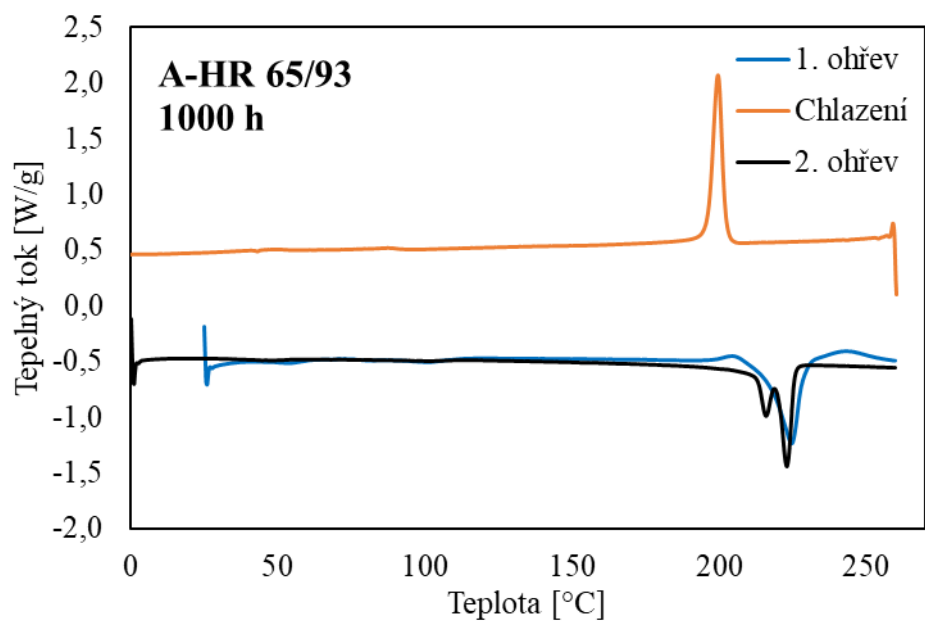
Graf P III-13



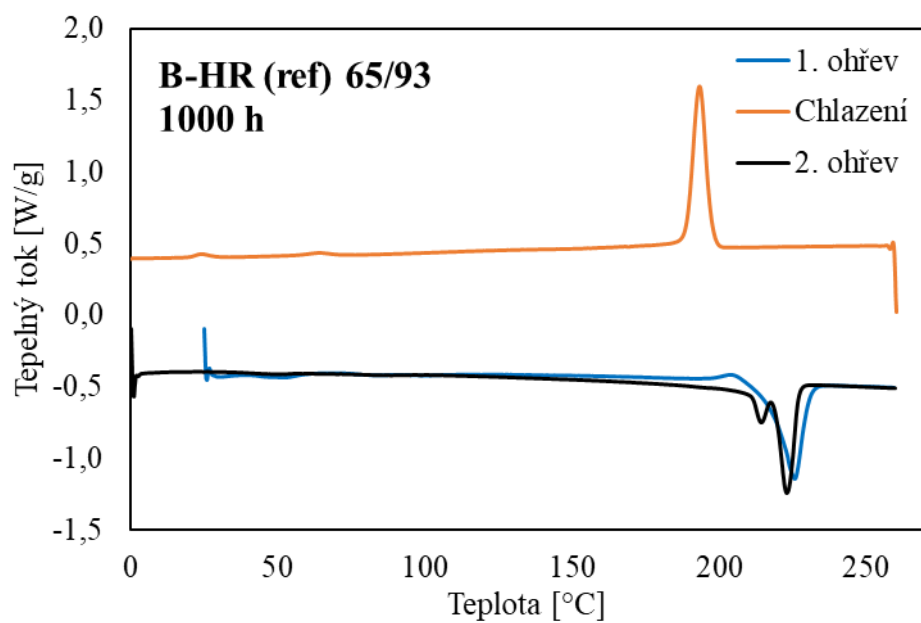
Graf P III-14



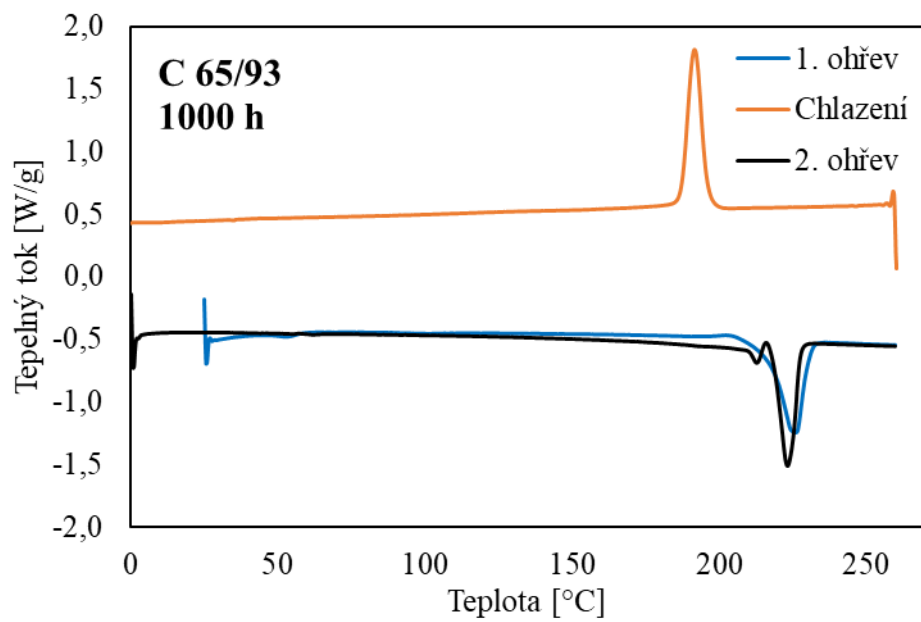
Graf P III-15



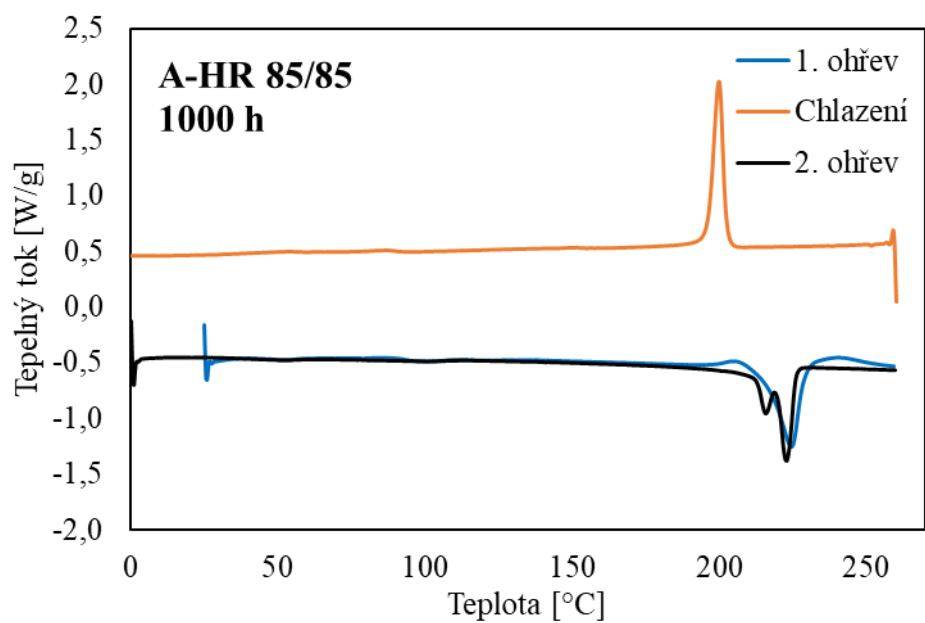
Graf P III-16



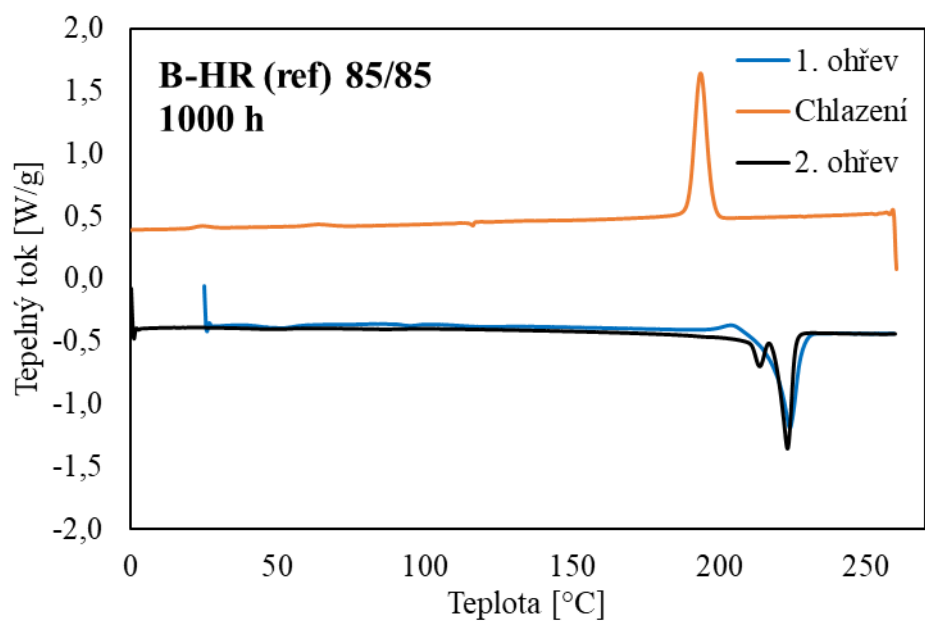
Graf P III-17



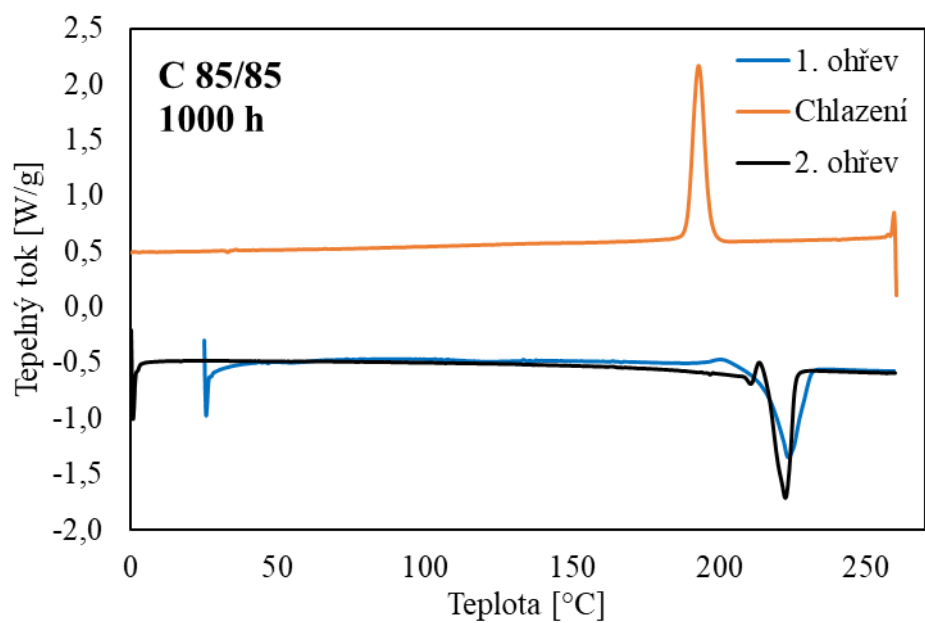
Graf P III-18



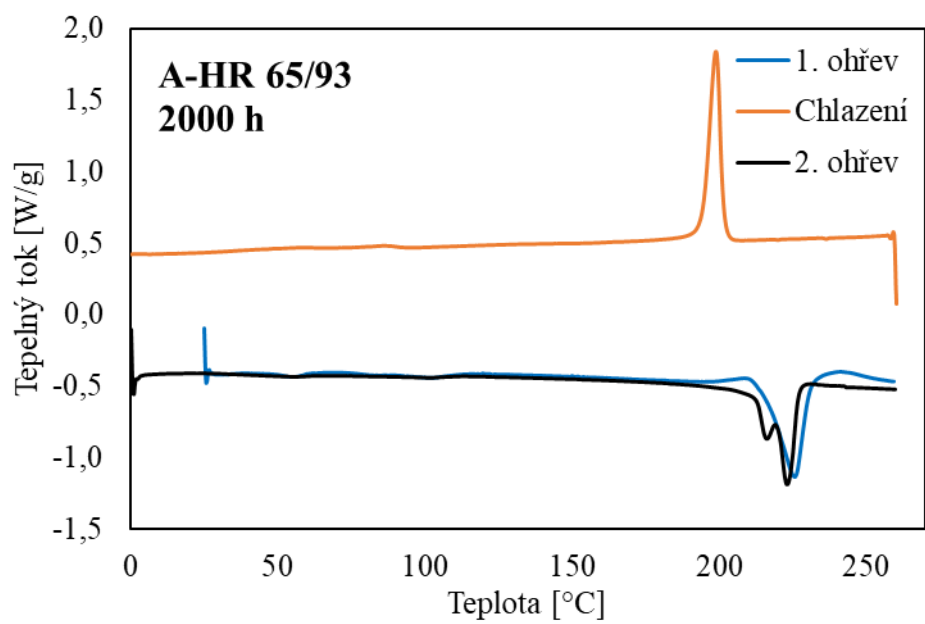
Graf P III-19



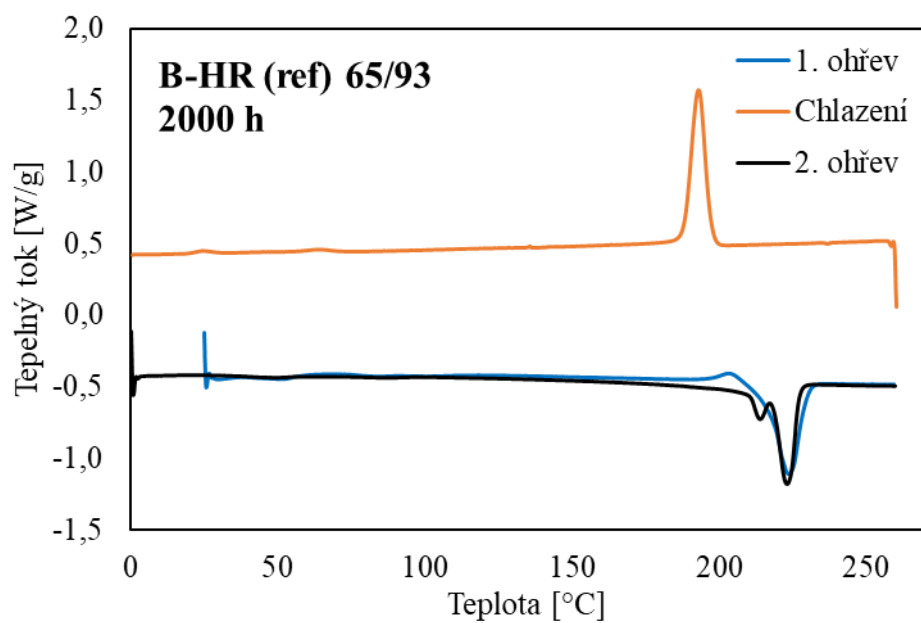
Graf P III-20



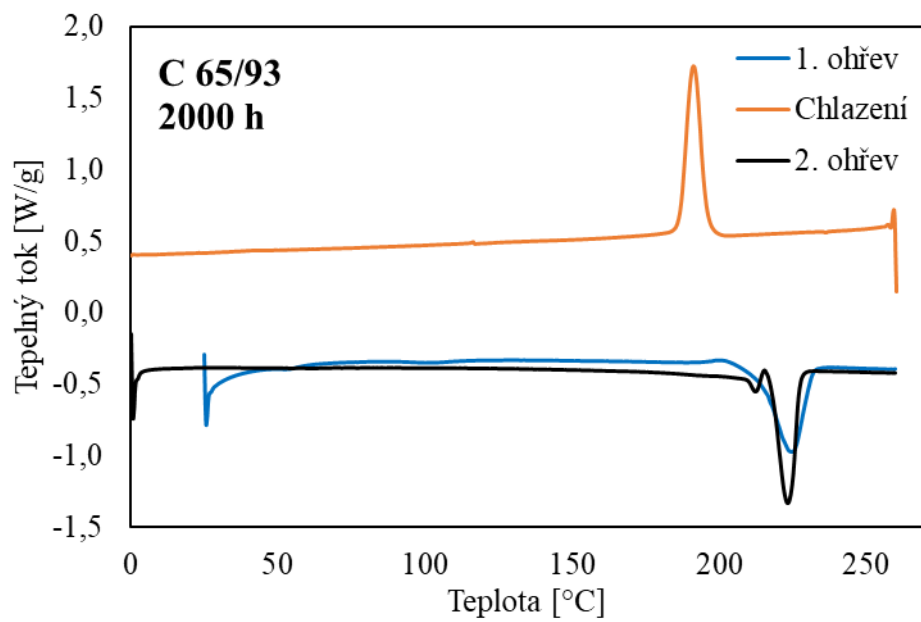
Graf P III-21



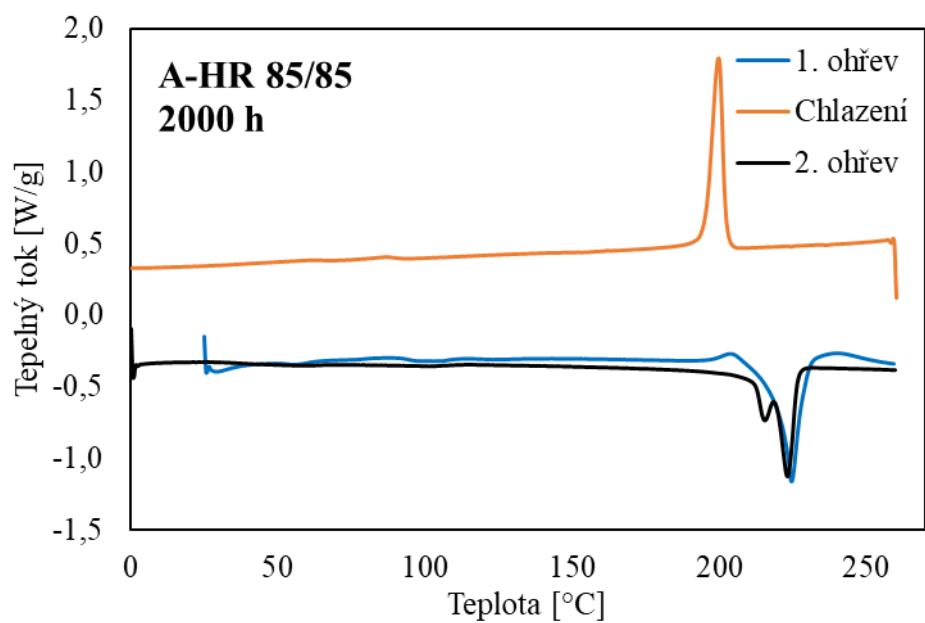
Graf P III-22



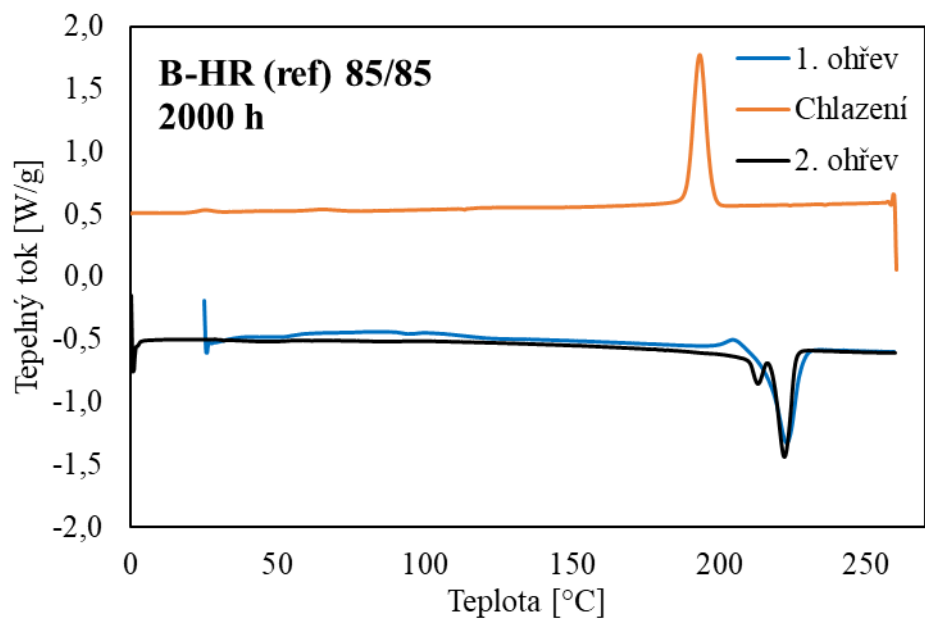
Graf P III-23



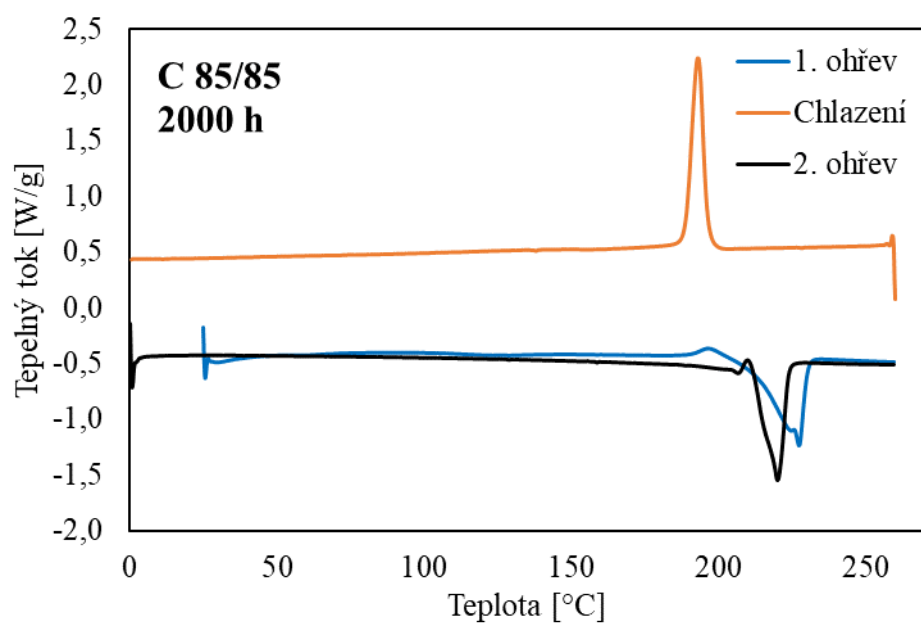
Graf P III-24



Graf P III-25



Graf P III-26



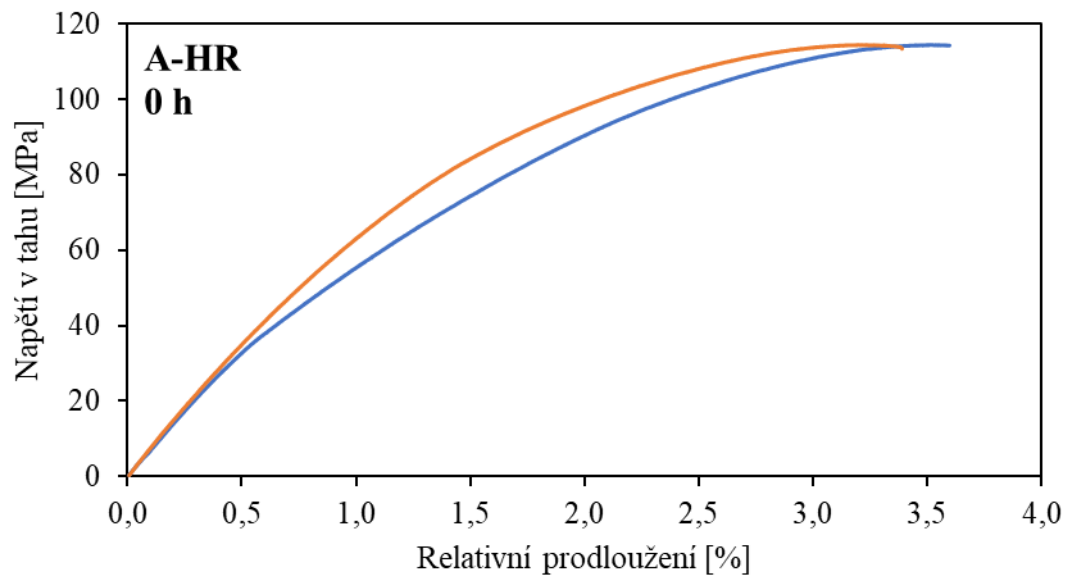
Graf P III-27

**PŘÍLOHA P IV: NAMĚŘENÉ HODNOTY RÁZOVÉ
HOUŽEVNATOSTI**

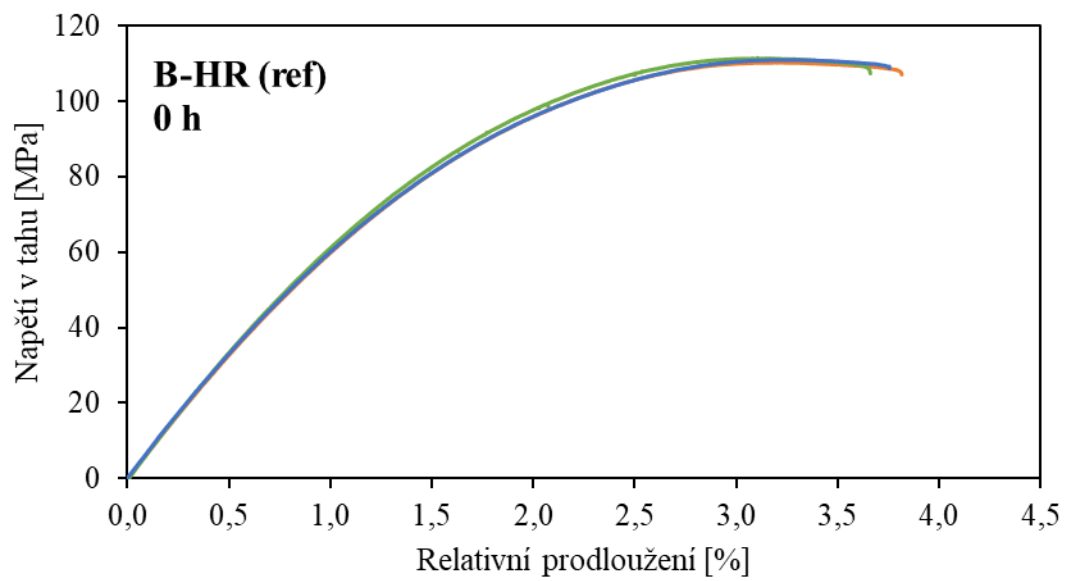
Vzorek	t [h]	65°C/93% RH			85°C/85% RH		
		a ₁ [kJ/m ²]	a ₂ [kJ/m ²]	a ₃ [kJ/m ²]	a ₁ [kJ/m ²]	a ₂ [kJ/m ²]	a ₃ [kJ/m ²]
A-HR	0	61,8	56,6	55,5	61,8	56,6	55,5
	250	46,3	47,3		43,7	53,2	49,7
	500	49,5	45,9	53,3	52,2	50,0	54,5
	1000	47,6	43,4	47,7	48,2	42,1	46,0
	2000	47,2	51,7	50,4	42,7	46,2	44,8
B-HR (ref)	0	72,5	72,9	68,5	72,5	72,9	68,5
	250	54,7	65,3	58,2	63,4	55,8	60,6
	500	67,1	62,9	64,9	61,3	56,4	62,3
	1000	57,9	55,5	60,0	56,6	55,6	57,6
	2000	58,6	61,6	66,0	53,3	54,0	57,3
C	0	75,4	77,2	74,7	75,4	77,2	74,7
	250	55,9	59,2	58,8	60,0	55,3	55,4
	500	57,0	61,1	51,9	49,8	46,5	45,4
	1000	62,1	55,1	56,7	38,7	28,2	32,4
	2000	52,1	52,8	51,3	15,8	15,3	14,8

Tabulka P VI-1

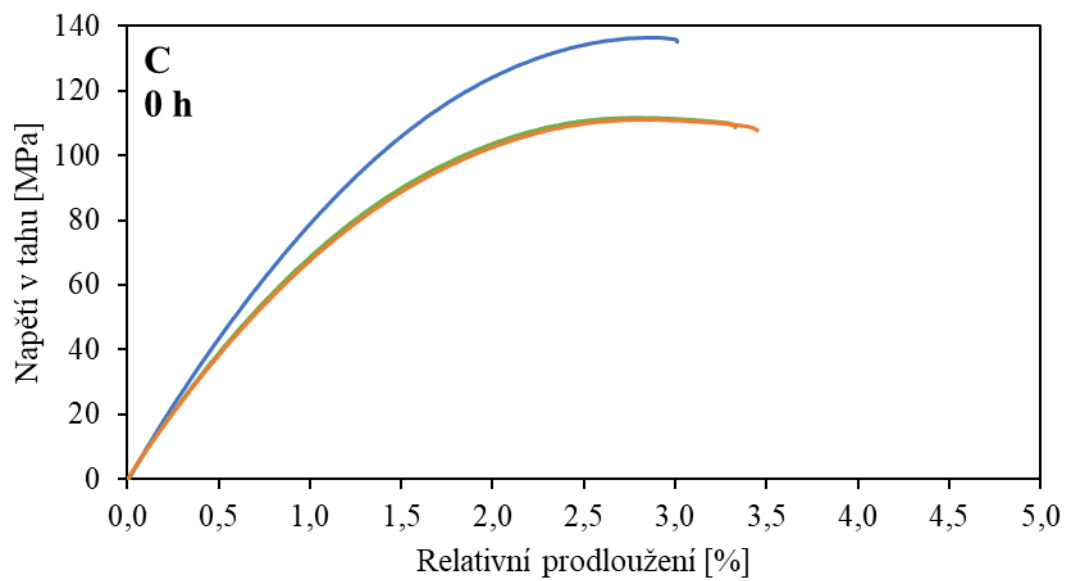
PŘÍLOHA P V: TAHOVÉ KŘIVKY



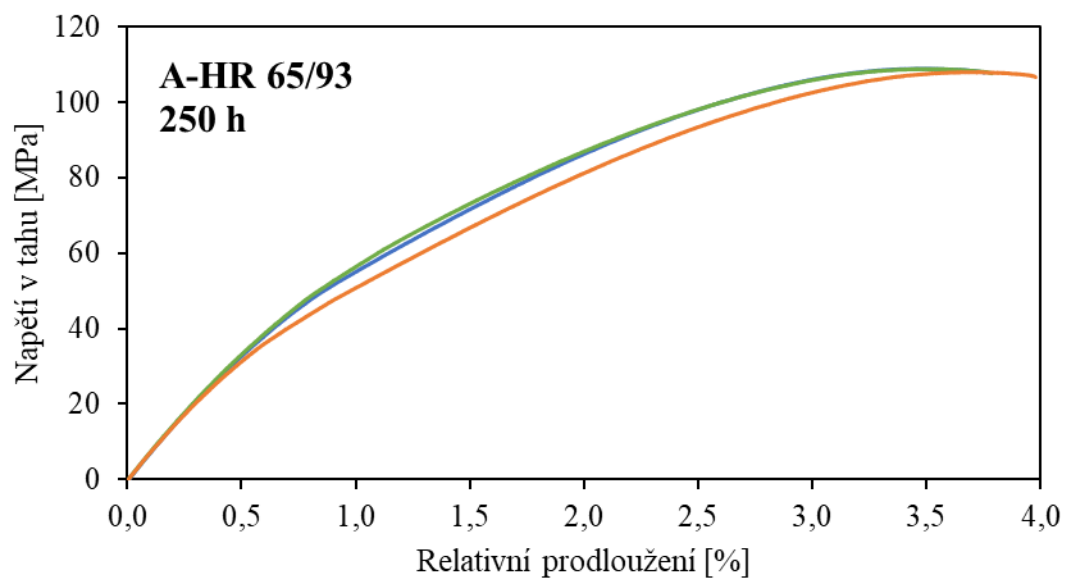
Graf P VII-1



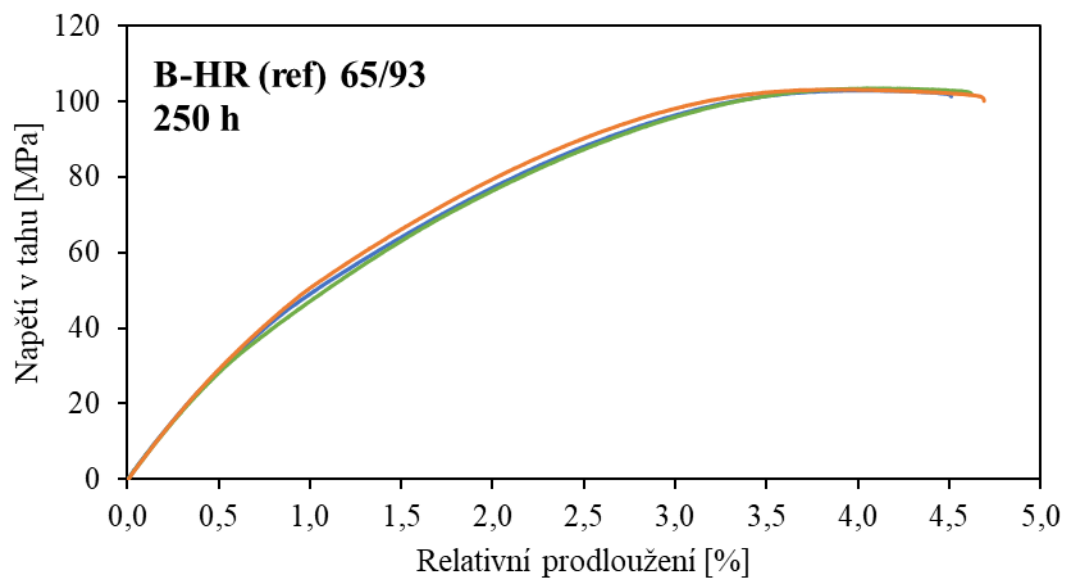
Graf P VII-2



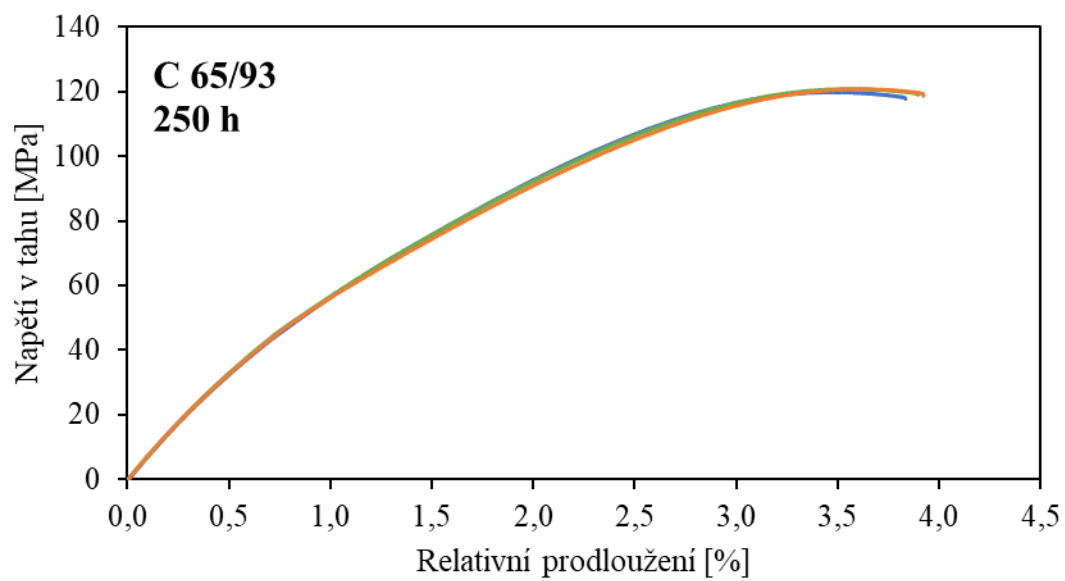
Graf P VII-3



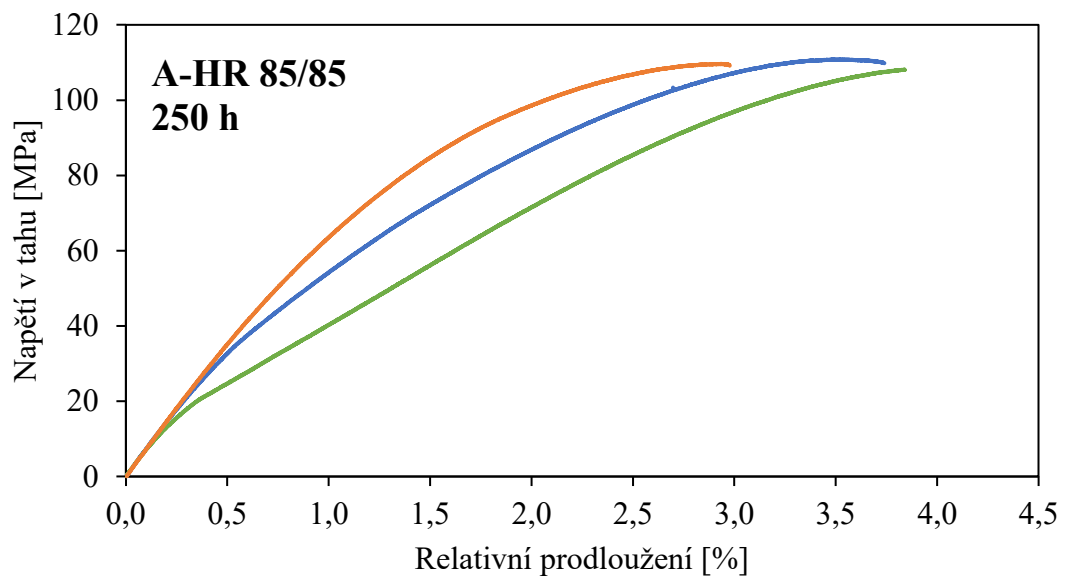
Graf P VII-4



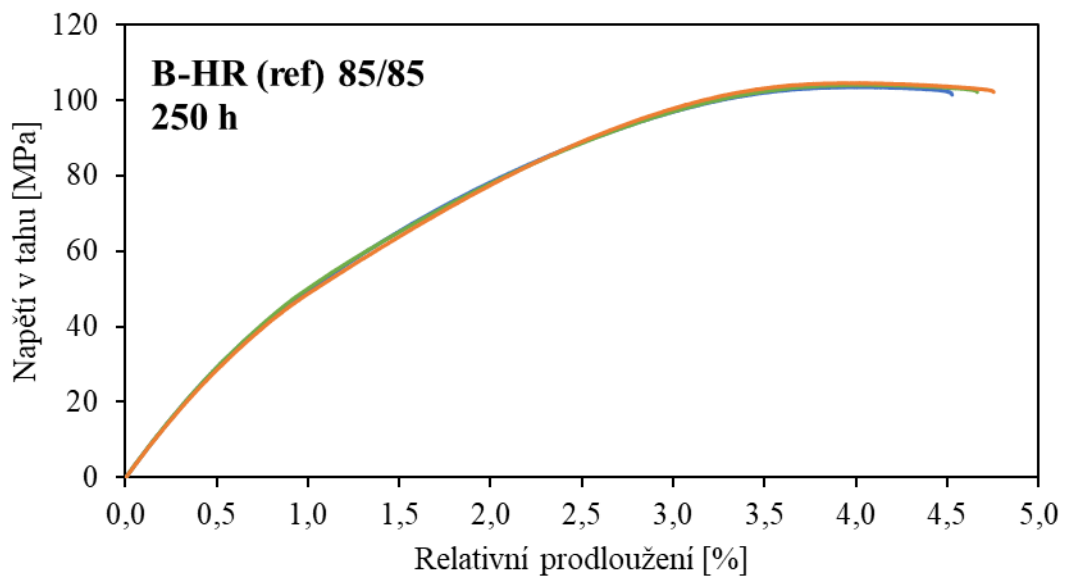
Graf P VII-5



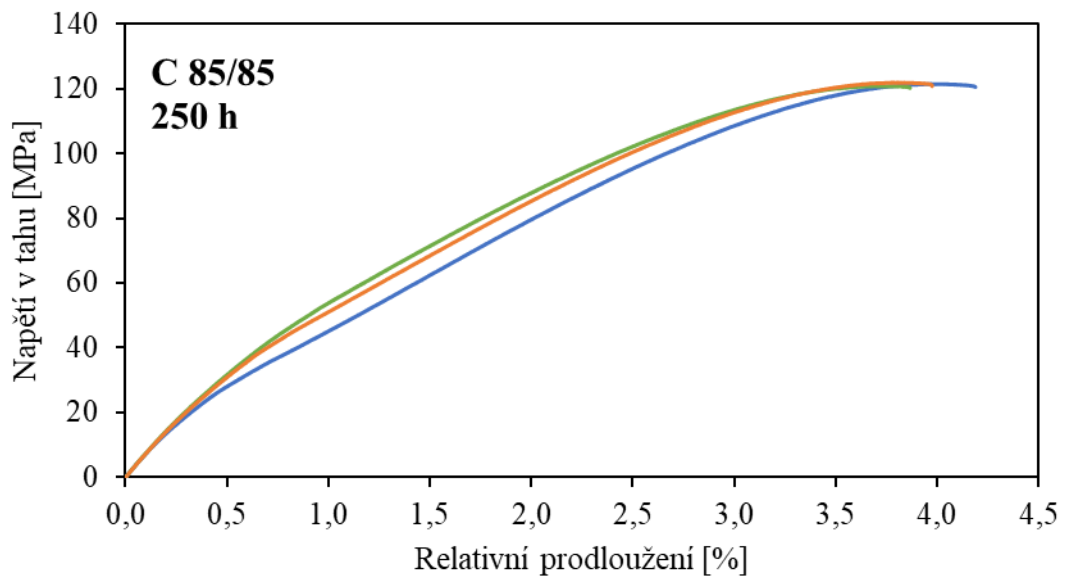
Graf P VII-6



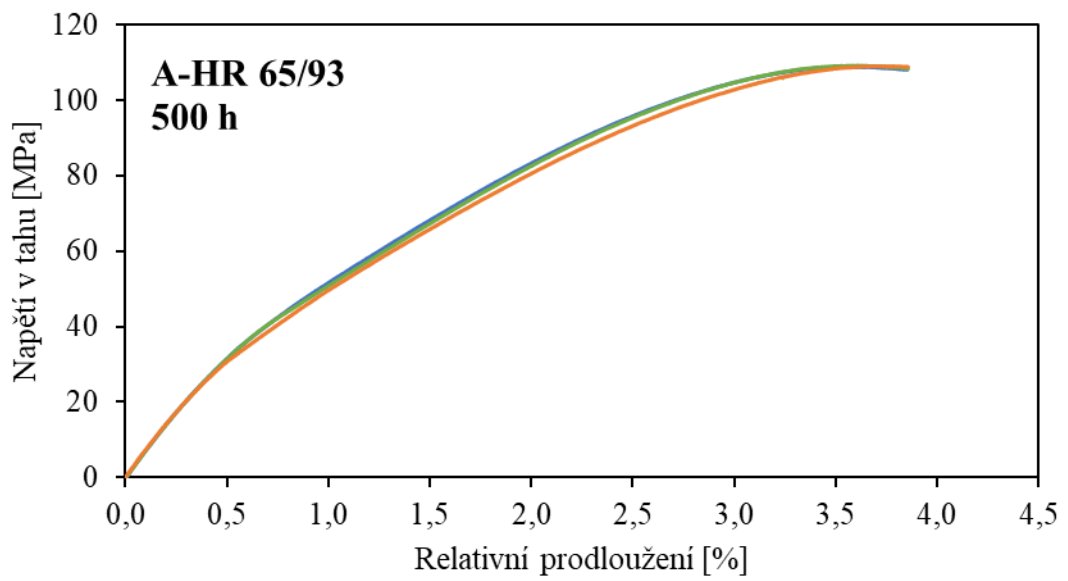
Graf P VII-7



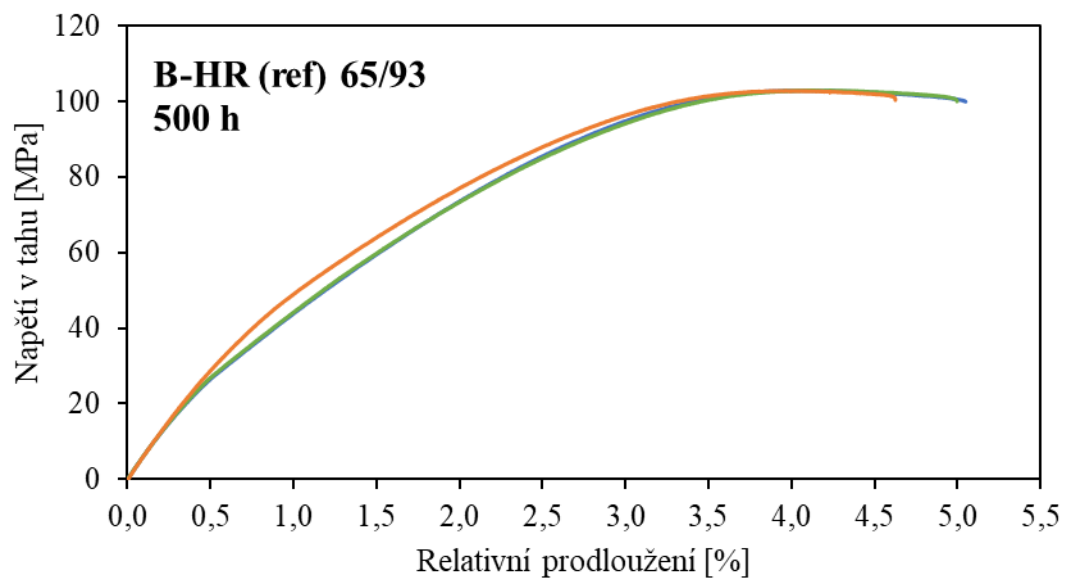
Graf P VII-8



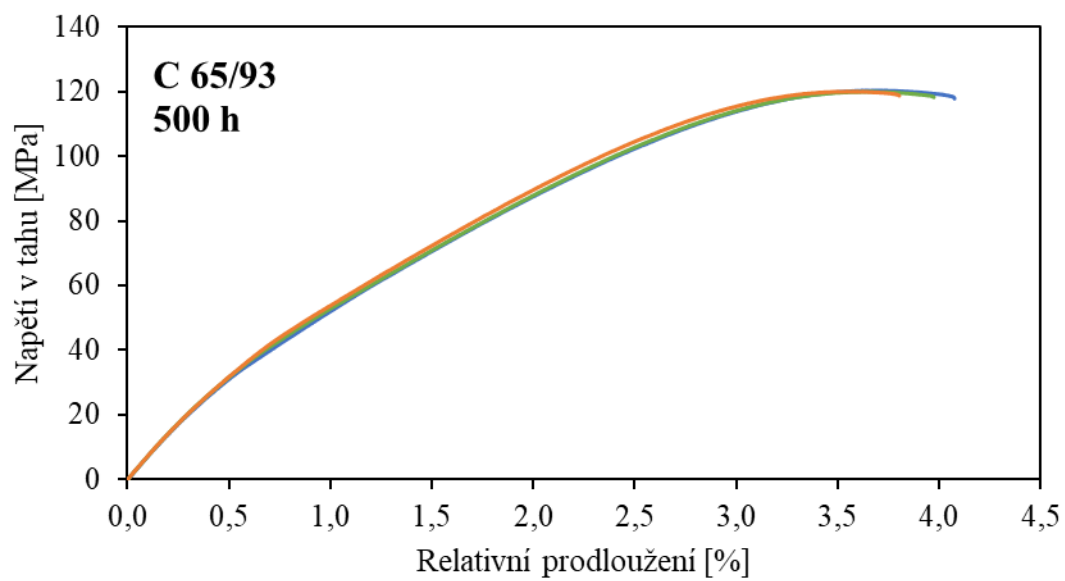
Graf P VII-9



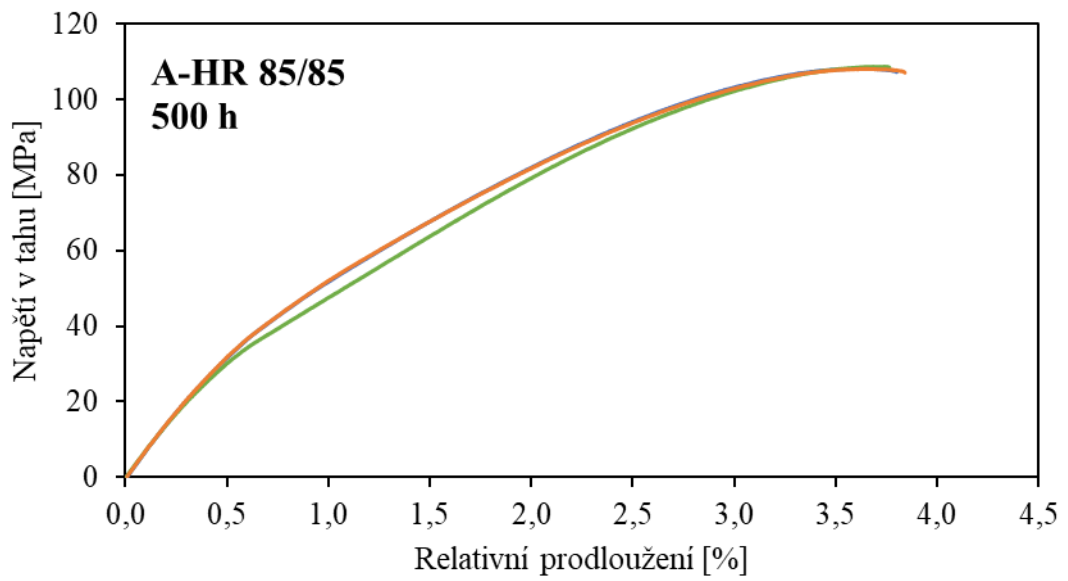
Graf P VII-10



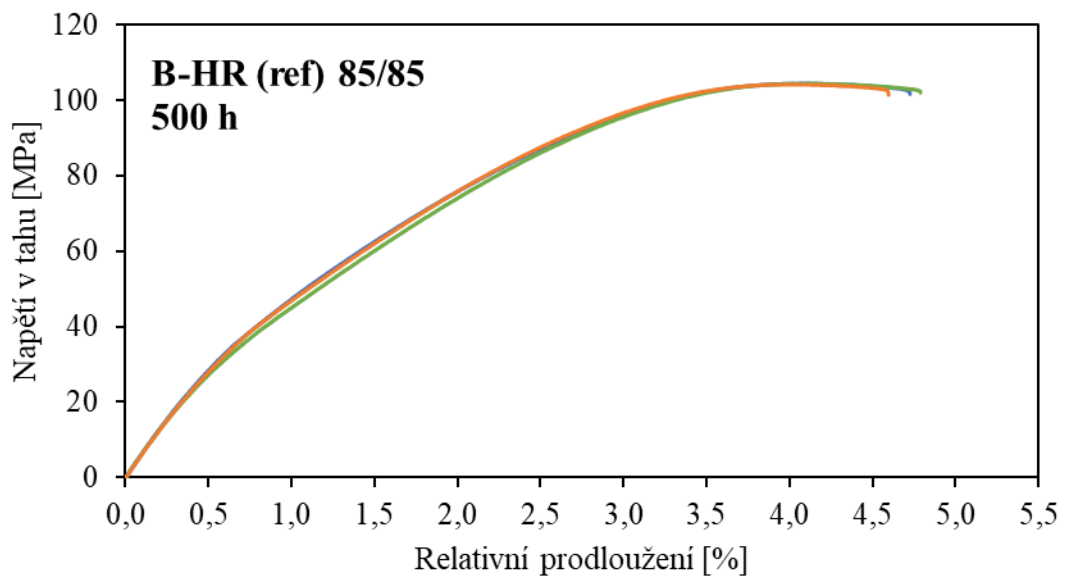
Graf P VII-11



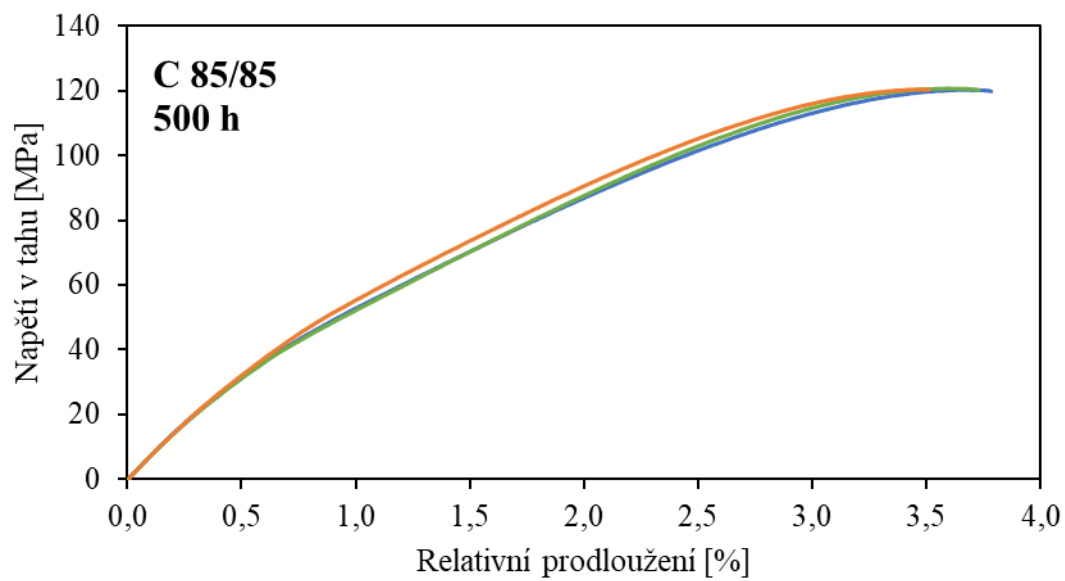
Graf P VII-12



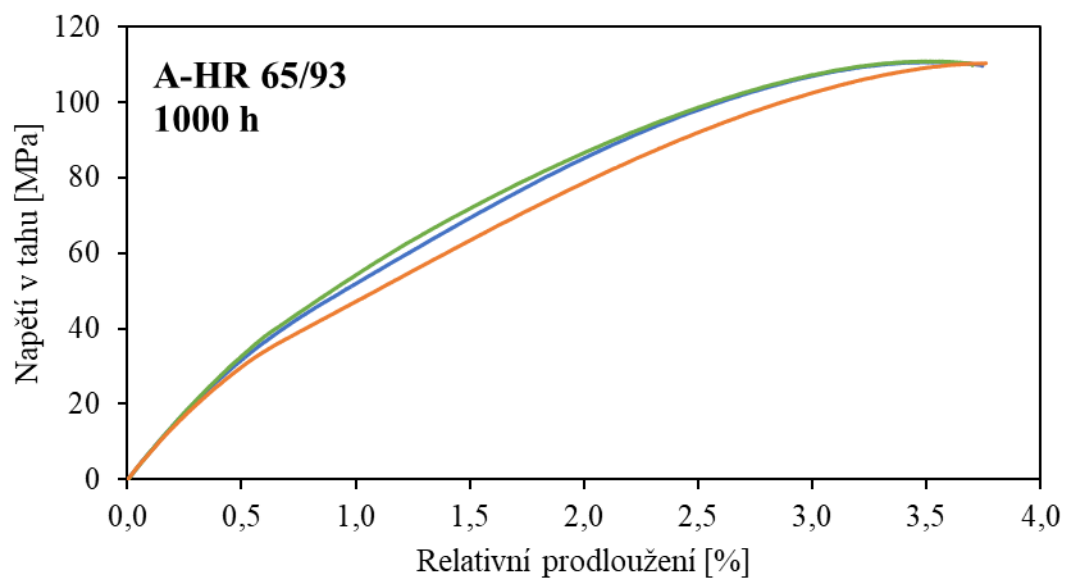
Graf P VII-13



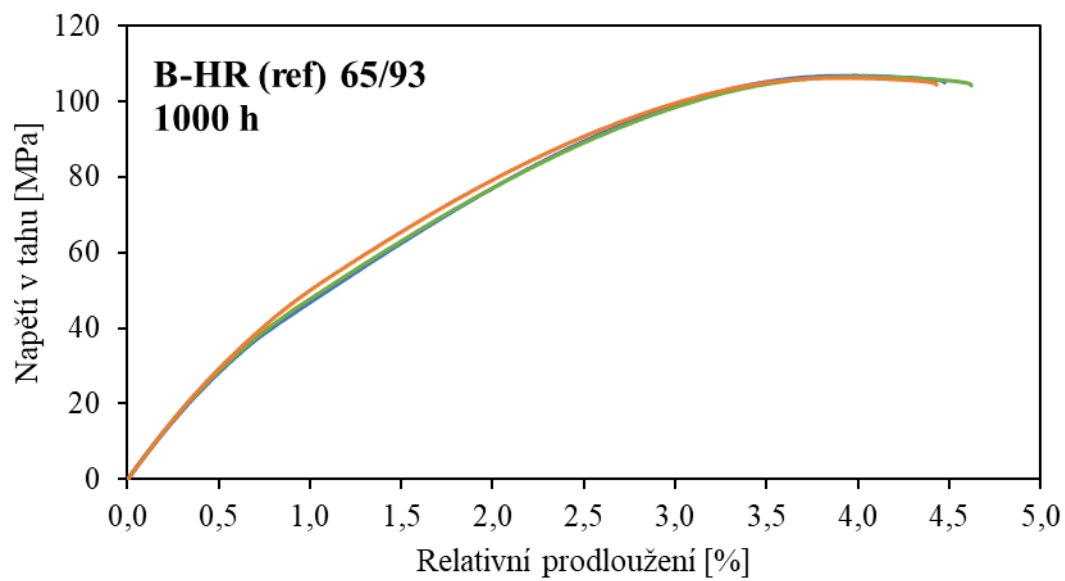
Graf P VII-14



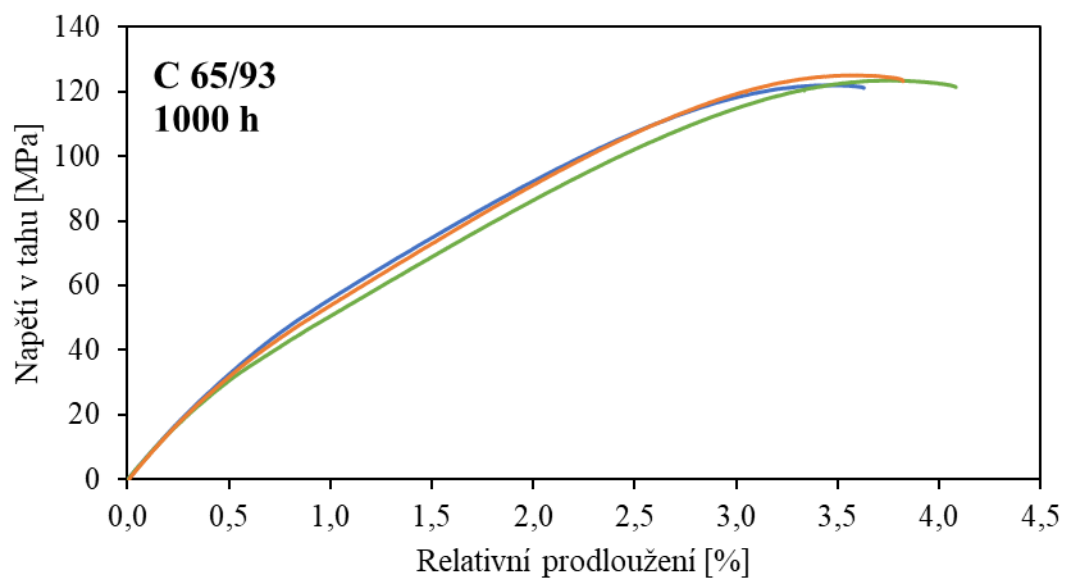
Graf P VII-15



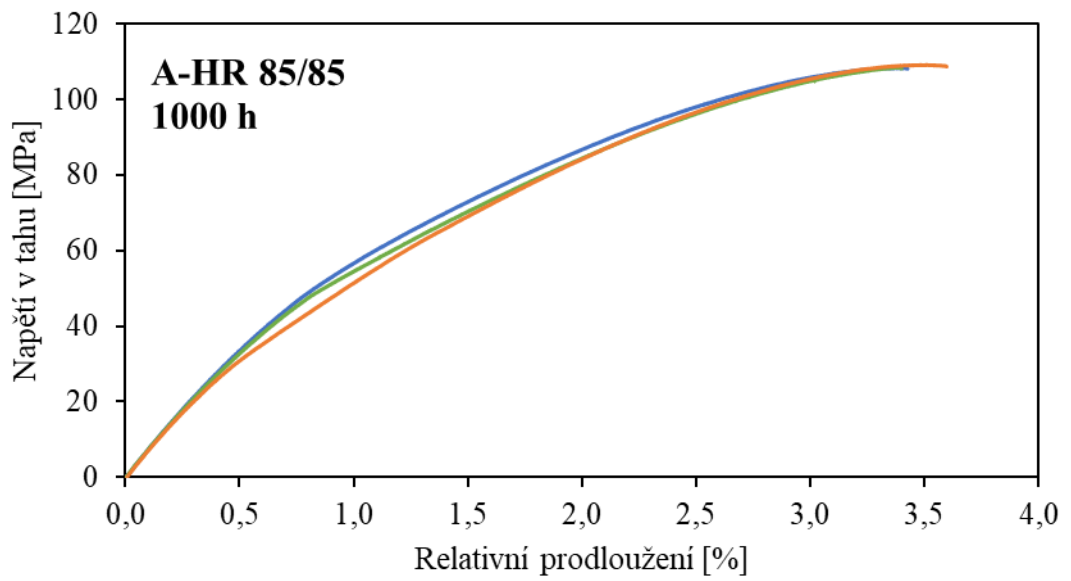
Graf P VII-16



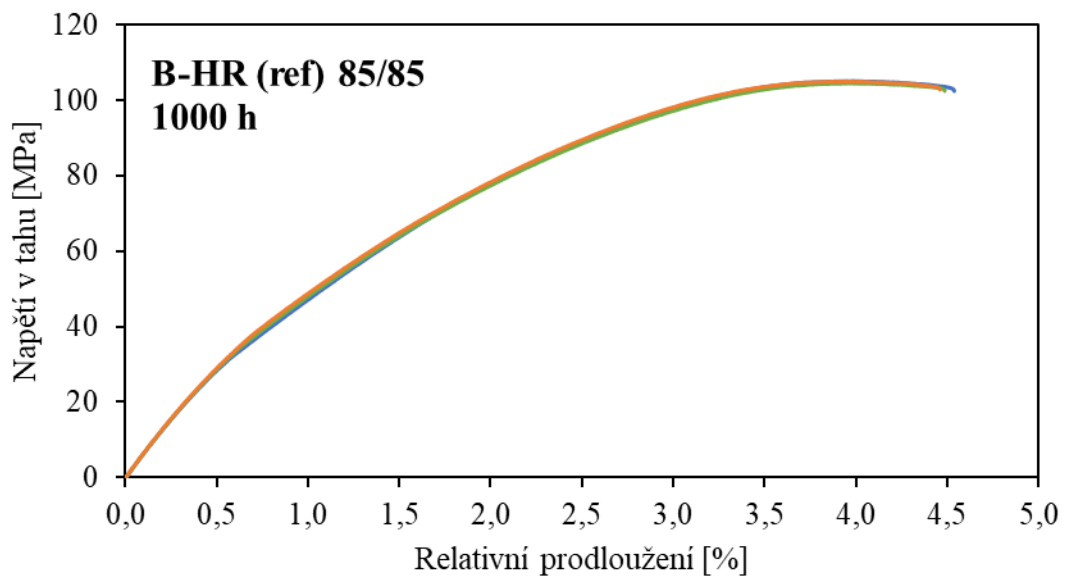
Graf P VII-17



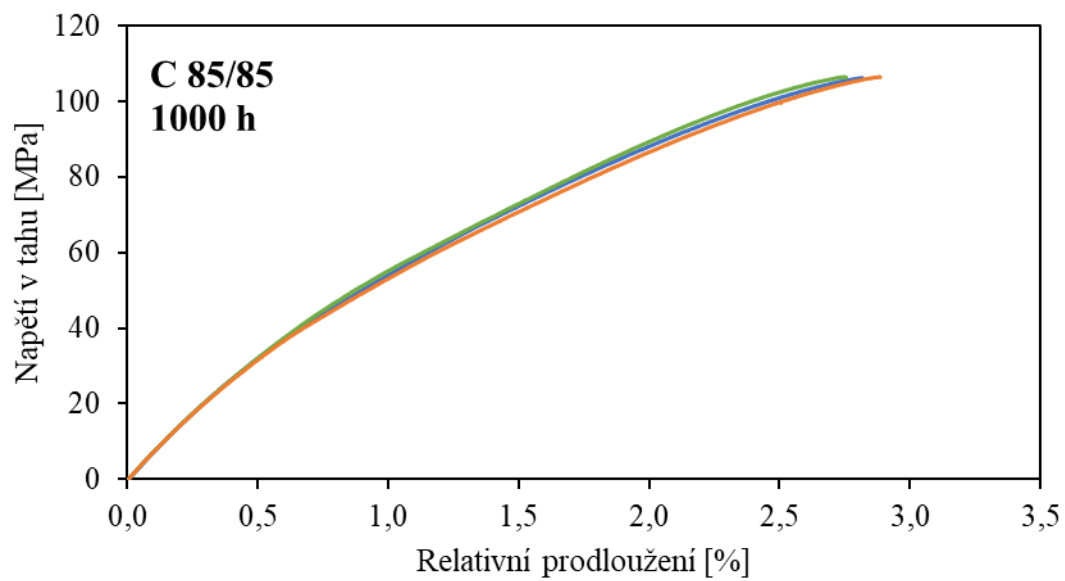
Graf P VII-18



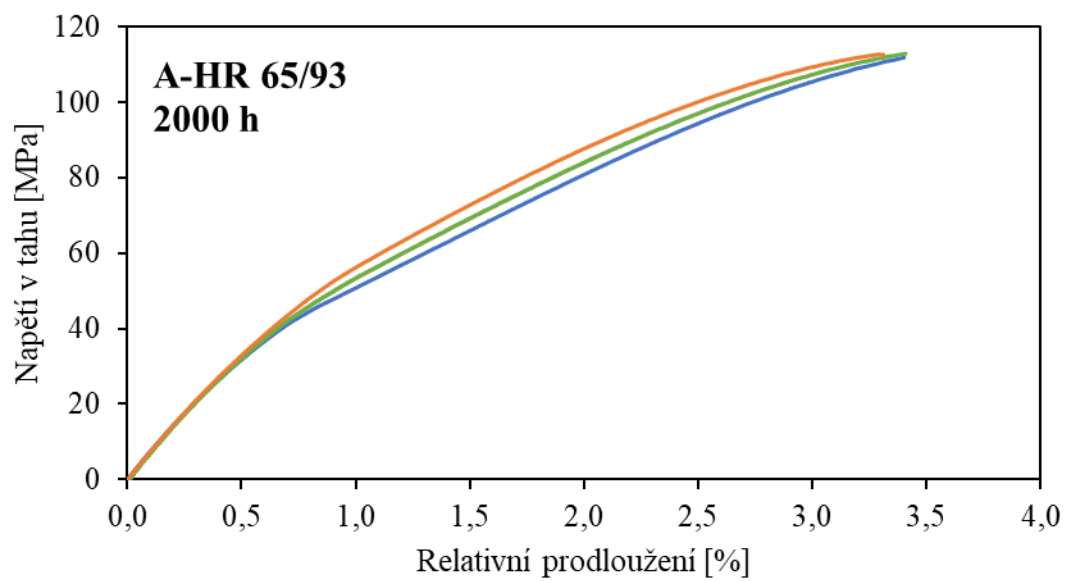
Graf P VII-19



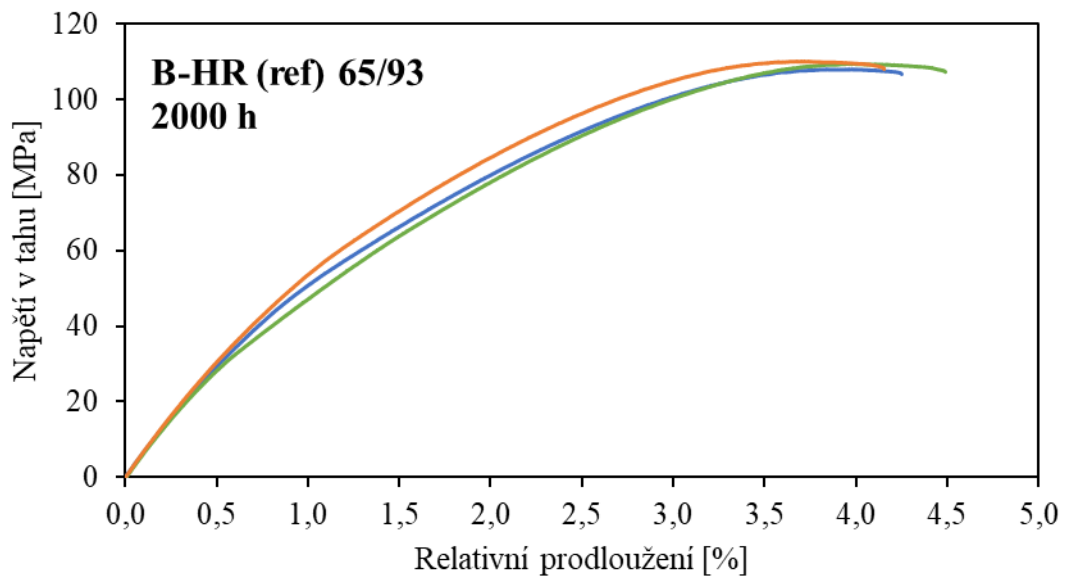
Graf P VII-20



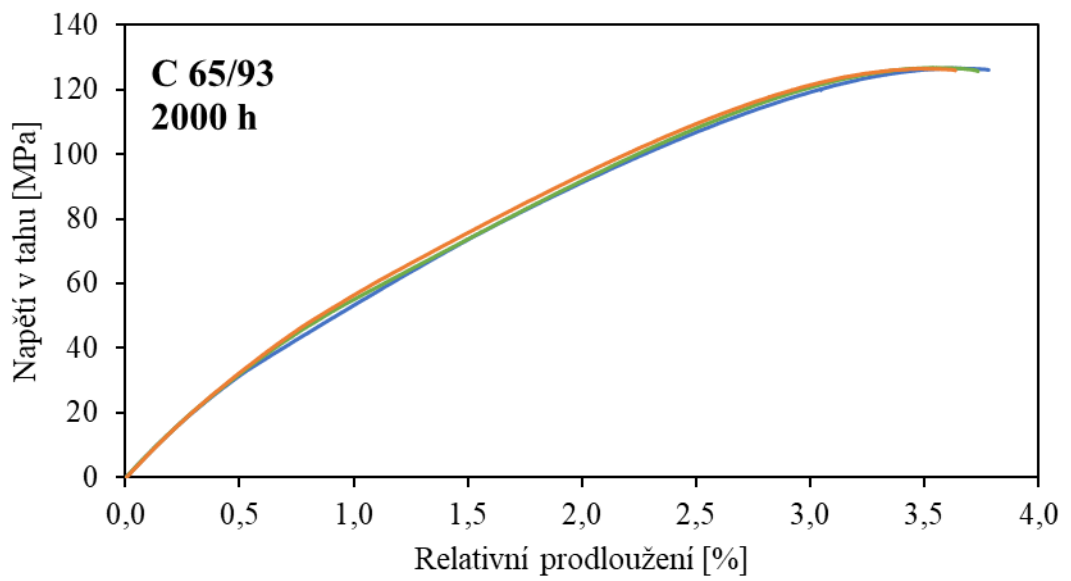
Graf P VII-21



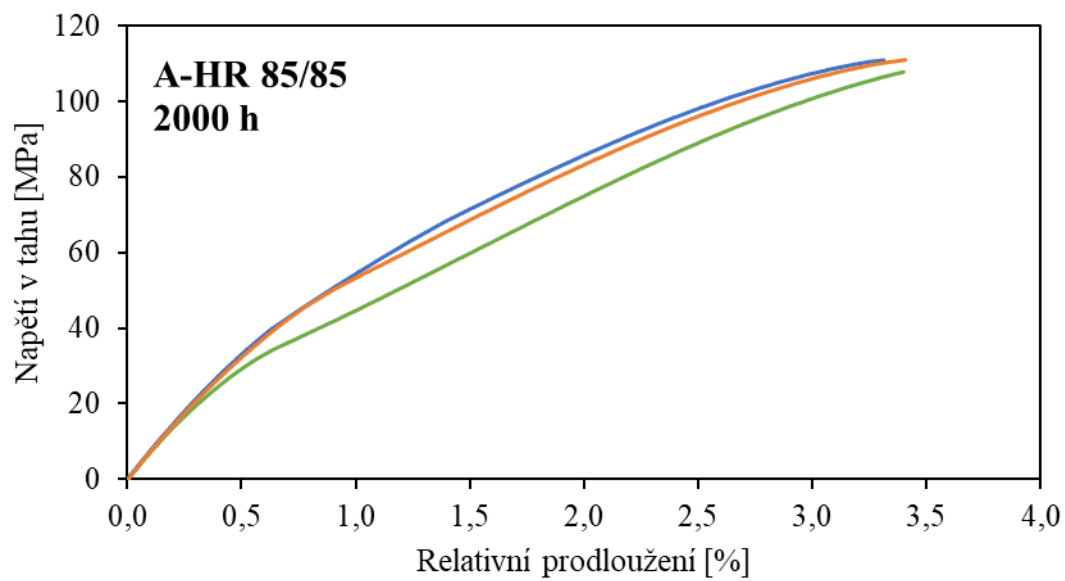
Graf P VII-22



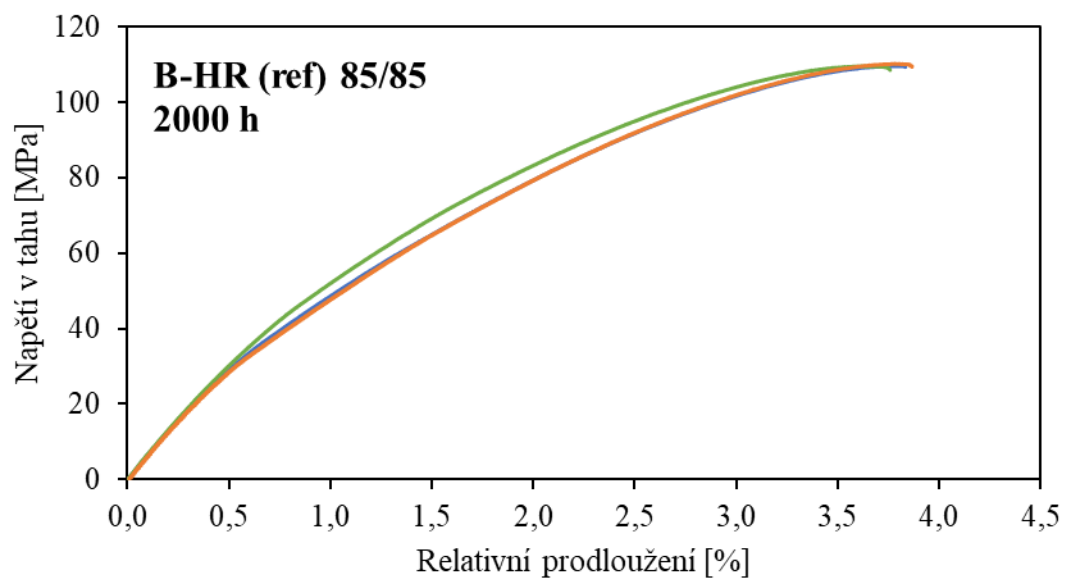
Graf P VII-23



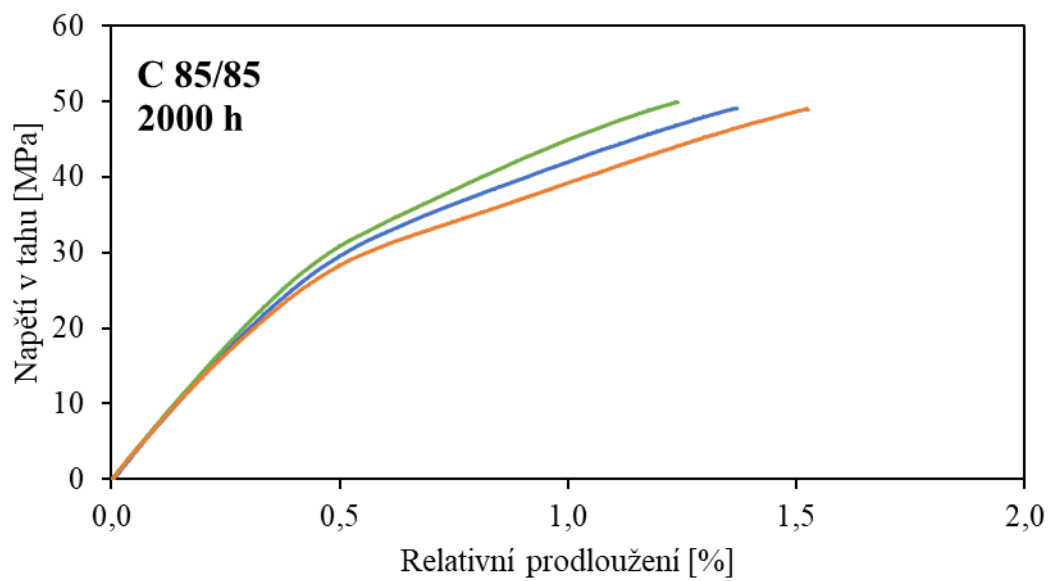
Graf P VII-24



Graf P VII-25



Graf P VII-26



Graf P VII-27

PŘÍLOHA P VI: HODNOTY ODEČTENÉ Z TAHOVÝCH KŘIVEK

Vzorek	t [h]	65°C/93% RH			85°C/85% RH		
		E ₁ [GPa]	E ₂ [Gpa]	E ₃ [Gpa]	E ₁ [Gpa]	E ₂ [Gpa]	E ₃ [Gpa]
A-HR	0	6,76	8,50	8,39	6,76	8,50	8,39
	250	6,94	6,96	7,15	7,32	7,27	7,20
	500	6,98	7,25	6,98	6,83	6,89	6,95
	1000	7,29	7,12	7,23	7,27	6,90	7,20
	2000	7,33	7,23	6,86	7,52	7,14	6,91
B-HR (ref)	0	6,78	6,78	6,69	6,78	6,78	6,69
	250	6,39	6,20	6,18	6,31	6,22	6,34
	500	6,28	6,18	6,31	6,34	6,04	6,23
	1000	6,20	6,44	6,44	6,22	6,34	6,26
	2000	6,66	6,66	6,17	6,44	6,03	6,57
C	0	8,98	8,51	8,37	8,98	8,51	8,37
	250	6,90	7,17	7,12	7,15	7,17	7,29
	500	6,98	7,14	7,05	7,06	6,95	6,99
	1000	7,16	6,91	7,11	6,98	7,04	7,11
	2000	7,10	6,96	7,18	6,88	6,88	7,24

Tabulka P VIII-1

Vzorek	t [h]	65°C/93% RH			85°C/85% RH		
		σ_1 [Mpa]	σ_2 [Mpa]	σ_3 [Mpa]	σ_1 [Mpa]	σ_2 [Mpa]	σ_3 [Mpa]
A-HR	0	114	108	109	114	108	109
	250	108	107	108	110	109	108
	500	108	109	108	107	107	108
	1000	110	110	110	108	109	108
	2000	112	113	113	111	111	108
B-HR (ref)	0	109	107	107	109	107	107
	250	101	100	102	101	102	102
	500	100	100	100	102	101	102
	1000	105	104	104	103	103	103
	2000	107	108	107	109	109	109
C	0	135	108	109	135	108	109
	250	118	119	119	121	121	120
	500	118	119	118	120	120	120
	1000	121	123	121	106	107	106
	2000	126	126	126	49	49	50

Tabulka P VIII-2

Vzorek	t [h]	65°C/93% RH			85°C/85% RH		
		ε_1 [%]	ε_2 [%]	ε_3 [%]	ε_1 [%]	ε_2 [%]	ε_3 [%]
A-HR	0	3,73	3,45	3,33	3,73	3,45	3,33
	250	3,75	3,98	3,79	3,74	2,98	3,84
	500	3,85	3,86	3,86	3,80	3,84	3,77
	1000	3,75	3,76	3,70	3,43	3,60	3,40
	2000	3,40	3,31	3,41	3,31	3,41	3,40
B-HR (ref)	0	3,80	3,66	3,82	3,80	3,66	3,82
	250	4,51	4,69	4,62	4,53	4,75	4,66
	500	5,05	4,63	5,00	4,73	4,60	4,79
	1000	4,47	4,43	4,62	4,54	4,46	4,49
	2000	4,25	4,15	4,49	3,83	3,87	3,76
C	0	3,01	3,45	3,33	3,01	3,45	3,33
	250	3,83	3,92	3,90	4,19	3,98	3,87
	500	4,08	3,80	3,97	3,78	3,51	3,73
	1000	3,63	3,82	4,08	2,82	2,89	2,76
	2000	3,78	3,64	3,73	1,37	1,37	1,24

Tabulka P VIII-3