

Reologická charakterizace poly(etylen tereftalátu) (PET)

Bc. Lenka Pelikánová

Diplomová práce
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lenka Pelikánová**

Osobní číslo: **T12509**

Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**

Studijní obor: **Řízení jakosti**

Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Reologická charakterizace poly(etylen tereftalátu)**

Zásady pro vypracování:

- 1) Vypracujte literární studii na dané téma.
- 2) Vyberte dva vhodné polymery PET.
- 3) U vybraných polymerů stanovte sušící křivky.
- 4) Ohodnoťte vliv sušících podmínek (hydrolýzy), teploty a měřící atmosféry na reologické chování obou vybraných polymerů a diskutujte výsledky.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- 1) Macosco, C. W.: Rheology – Principles, Measurements and Applications. New York: Wiley-VCH, 1994.
- 2) Collyer, A. A., Clegg, D. W.: Rheological Measurement. London: Elsevier, 1998.
- 3) Fakirov, S.: Handbook of Thermoplastic Polyesters. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- 4) Mañas, M., Vlček, J.: Aplikovaná reologie. Skripta UTB Zlín, 2001.
- 5) Kruse, M., Rolón-Garrido, V. H., Wagner, M. H.: Rheological Characterization of Degradation and Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate) Melt in Air and in Nitrogen, AIP Conference Proceedings 1526, 216–229 (2013).

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jan Musil, Ph.D.**

Datum zadání diplomové práce: **10. února 2014**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2014**

Ve Zlíně dne 10. února 2014


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 22.4.2014



.....

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

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

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

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

²⁷ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

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

²⁸ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

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

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

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

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na reologickou charakterizaci poly(etylen tereftalátu) a je rozdělena na dvě části. První část je teoretická, kde jsou popsány teoretické základy reologie, smykový a elongační tok, reometrie a zvolený polymer PET. Druhá část je praktická, v níž byly zvoleny dva polymery s označením PET 1 a PET 2. U vybraných polymerů byly stanoveny základní termické charakteristiky a sušící křivky. Na základě sušících křivek byl reologicky hodnocen vliv sušících podmínek. Dále byl zkoumán vliv teploty, posloupnosti aplikovaných deformačních frekvencí (vzestupná vs. sestupná) a měřící atmosféry na reologické chování obou vybraných polymerů. Výsledky experimentů jsou vyhodnoceny a diskutovány.

Klíčová slova: Reologie, smyková viskozita, rotační reometrie, poly(etylen tereftalát).

ABSTRACT

This master thesis is focused on rheology characterization of poly(ethylene terephthalate) and it is divided into two parts. In the first one, theoretical background of rheology, shear as well as elongational flows, rheometry and chosen PET polymer is presented. In the second one, two different PET polymers (signed as PET 1 and PET 2) have been chosen, their basic thermal properties have been determined and drying curves of both polymers have been determined. Based on these curves, effect of drying conditions has been rheologically evaluated. Then, effects of temperature, sequence of applied deformation frequencies (increasing vs. decreasing) and measuring atmosphere (air, nitrogen) on rheological behaviour of both polymers have been investigated. Finally, experimental results are evaluated and discussed.

Keywords: Rheology, shear viscosity, rotational rheometry, poly(ethylene terephthalate).

Děkuji panu Ing. Musilovi, Ph.D. za důležité informace, odborné rady a připomínky, které mi věnoval v průběhu psaní diplomové práce, ochotu a trpělivost v průběhu výzkumu. Také bych velmi ráda poděkovala své rodině za neustálou podporu a pomoc při mém studiu.

Tato diplomová práce vznikla v rámci projektu Technologické agentury ČR (TAČR) „Centrum pokročilých polymerních a kompozitních materiálů“ (TE 01020216).

Motto:

„Ničeho na světě se není třeba bát, je jen třeba všemu porozumět.“

Curieová-Sklodovská Marie (* 1867 - † 1934)

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

Ve Zlíně dne 22.04.2014

.....

Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 ZÁKLADY REOLOGIE	13
1.1 POČÁTKY REOLOGIE.....	13
1.2 SMYKOVÝ A ELONGAČNÍ TOK.....	14
1.2.1 Smykový tok	16
1.2.1.1 První a druhý rozdíl normálového napětí	18
1.2.1.2 Unášivý tok	20
1.2.1.3 Tlakem řízený tok	20
1.2.2 Elongační tok	21
1.2.2.1 Jednoosý elongační tok.....	22
1.2.2.2 Planární elongační tok	24
1.2.2.3 Biaxiální elongační tok	25
2 REOMETRIE	27
2.1 ROTAČNÍ REOMETRIE	28
2.1.1 Oscilační reometrie	28
2.1.2 Reometr typu válec – válec	30
2.1.3 Reometr typu kužel – deska	32
2.1.4 Reometr typu deska – deska.....	33
2.2 KAPILÁRNÍ REOMETRIE	34
2.2.1 Korekce smykového napětí	36
2.2.2 Korekce rychlosti smykové deformace	37
2.3 ELONGAČNÍ REOMETRIE	38
2.3.1 Münstedtův elongační reometr.....	38
2.3.2 Meissnerův elongační reometr	40
2.3.3 Kapilární reometr	41
2.3.4 Sentmanatův elongační reometr	41
3 POLYETYLEN TEREFTALÁT	43
3.1 VÝROBA	43
3.2 SUŠENÍ	44
3.2.1 Vliv teploty polymeru	45
3.2.2 Hydrolýza PET	46
3.3 POUŽITÍ	46
3.4 FYZIKÁLNĚ-MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	47
3.5 VYUŽITÍ PET.....	48
3.6 RECYKLACE	48
II PRAKTICKÁ ČÁST	50
4 CÍLE PRÁCE	51
5 MATERIÁLY	52
6 PŘÍSTROJE A METODY	53

6.1	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC 200PC PHOX NETZSCH).....	53
6.2	TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA (TG209 F1 LIBRA)	54
6.3	ROTAČNÍ REOMETR ANTON PAAR MCR 502.....	55
7	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	57
7.1	DSC ANALÝZA	57
7.2	TGA (SUŠÍCÍ KŘIVKY)	58
7.3	REOLOGICKÁ ANALÝZA.....	58
7.3.1	Lineárně viskoelastická oblast	58
7.3.2	Vliv měřicí atmosféry	59
7.3.3	Vliv sekvence měřících deformačních frekvencí.....	59
7.3.4	Vliv teploty.....	60
7.3.5	Vliv sušících podmínek.....	62
	ZÁVĚR	80
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	81
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	86
	SEZNAM OBRÁZKŮ	89

ÚVOD

Reologie je nauka o toku a deformaci hmoty [1] a její znalost je velice důležitá nejenom pro samotné zpracování polymerů [2], ale také pro výrobu (přípravu) polymerů [3] i pro návrhy zpracovatelských zařízení [4]. Nachází však uplatnění také v jiných technických oblastech, jako je třeba výroba a zpracování těst, sýrů [5], barev [6], kosmetiky [7] atd. Reologie se v případě polymerních tavenin nejčastěji používá k optimalizaci zpracovatelských procesů, ale nachází své uplatnění také například při rozlišování jednotlivých šarží polymerů [8] nebo k predikování tokových nestabilit [9], které mohou výrazně omezovat výrobu.

Obecně lze reologii rozdělit na dvě velké oblasti dle typu toku (namáhání daného materiálu). Tím prvním je tok smykový, tím druhým pak tok elongační neboli tahový. Veličiny, které charakterizují odpor materiálu proti jednotlivým tokům jsou smyková a elongační viskozita a jejich měření se provádí na speciálních přístrojích – tzv. reometrech.

Nezákladnější veličinou, která se při toku polymerních tavenin měří je smyková viskozita. Pro účely zpracování je ovšem důležité znát její závislost na rychlosti smykové deformace nejen pro jednu teplotu, ale pro různé teploty tak, aby bylo možno usuzovat také na její závislost na teplotě, což může při zpracování hrát velmi důležitou roli. Dále je také nutno při reologických měřeních na rotačních reometrech, které se k měření reologických vlastností používají nejčastěji a to především díky jejich cenové dostupnosti a relativně jednoduchému měření a obsluze, zvážit, zda měřit v atmosféře vzduchu nebo inertního plynu (nejčastěji dusíku). Při měření teplotně citlivých materiálů při vyšších teplotách v atmosféře vzduchu totiž dochází k teplotně-oxidativní degradaci polymeru (vzdušný kyslík způsobuje štěpení primárních vazeb, čímž se mění chemická struktura i délka polymerního řetězce, což se nejčastěji projevuje změnou barvy materiálu). Z tohoto důvodu je také velmi užitečné zjištění, zda je možno daný polymer při dané teplotě měřit v atmosféře vzduchu nebo je nutno použít inertního plynu. U polymerů, které jsou hygroskopické (nasákavající vodu) je nutno tyto polymery před zpracováním sušit tak, aby výsledný výrobek neobsahoval bublinky způsobené vodou, která při teplotě nad 100°C vře. Při sušení materiálů jako je např. PET je ovšem nutné dbát také na správné podmínky sušení, protože vlhkost ve spojení s vyšší teplotou může způsobovat tzv. hydrolýzu, kdy dochází k rozkladu polymerního řetězce, čímž dochází ke změně tokových vlastností daného polymeru, což se může opět negativně projevit při jeho zpracování.

Cílem této diplomové práce je tedy pro dva rozdílné neplněné polymery PET experimentálně stanovit a ohodnotit vliv teploty, měřicí atmosféry, posloupnosti aplikovaných defornačních frekvencí a sušících podmínek na reologické chování a hlouběji těmto vlivům porozumět.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ZÁKLADY REOLOGIE

Reologie je nauka o deformaci a tečení látek. Byla odvozena z klasické mechaniky, která se zabývá pohybem hmotného bodu a soustavy hmotných bodů.

Reologie hraje velice důležitou roli především ve zpracování polymerů a s její znalostí je možno optimalizovat řadu výrobních procesů. Znalost základních reologických charakteristik (smyková viskozita, elongační viskozita, elasticita, elastický a ztrátový modul) je potřebná nejen k charakterizování surovin (produktů), ale i k navrhování výrobních zařízení (vytlačovací hlavy, vytlačovací stroje, vstřikovací formy atd.) a také k optimalizaci zpracovatelských procesů.

1.1 Počátky reologie

V roce 1929 byla z iniciativy E. C. Bingham v USA založena reologická společnost *The Society of Rheology*. Někteří významní vědci z jiných oborů fyziky (např. Kelvin, Maxwell, Voigt, Poynting) si uvědomovali, že přímá úměrnost mezi napětím a deformací, která je obsahem známého Hookova zákona („Ut tensio, sic vis“ – „jak napětí, tak síla“ [10], nemůže být pro řadu látek ani přibližným popisem jejich mechanického chování v nově zaváděném pojetí reologie. Ukázalo se, že klasická teorie pružnosti a její odnož technická pružnost, které slavily velké úspěchy při popisu mechanického chování, tehdy nejběžněji užívaných kovových materiálů, principiálně selhávají při popisu takových látek, jako jsou pryže, asfalty, těsta, kůže apod. Dále se ukázalo, že tečení látek jako je např. med, malta, mazací oleje, laky, tělní tekutiny apod. je podstatně složitější než tečení vody a lihu, které jsou typickými kapalinami, pro které platí klasická hydrodynamika. Při konstituování reologie se ukázalo, že není vhodné striktně rozlišovat pevné látky a kapaliny, ale je vhodnější uvažovat ve složitějších kapalinách určité elastické vlastnosti a v pevných látkách vlastnosti kapalin, tedy jejich tečení. Z poslední úvahy vyjádřené řeckým sloganem *παντα ρει* „panta rei – všechno teče“ je odvozen i název nové disciplíny – reologie [11]. Heslo *παντα ρει* se objevuje i ve znaku americké reologické společnosti, který je na Obr. 1., nadpis tohoto znění rámuje přesýpací hodiny, které symbolizují univerzálnost toku a písek, který odpočítává čas, teče úzkým otvorem. M. Reinerem bylo zavedeno bezrozměrné Debořino číslo jako podíl relaxační doby a doby pozorování, které nabývá hodnot od nuly (pro dokonale tekoucí kapalinu) do nekonečna (pro dokonale tuhý hmotu). Látka se

jeví jako kapalina, pokud vykazuje velmi malou relaxační dobu nebo je pozorovací doba naopak značně dlouhá. Látka se jeví jako pevná, jestliže je relaxační doba větší než doba pozorování. K názvu Debořino číslo M. Reinera podnítl biblický zpěv prorokyně Debory „Hory tečou před Hospodinem“, chtěl tím vyjádřit, že i skály by se při nekonečně dlouhé době pozorování jeví jako vazká kapalina. [12],[13],[14]



Obr. 1: Logo The Society of Rheology [15].

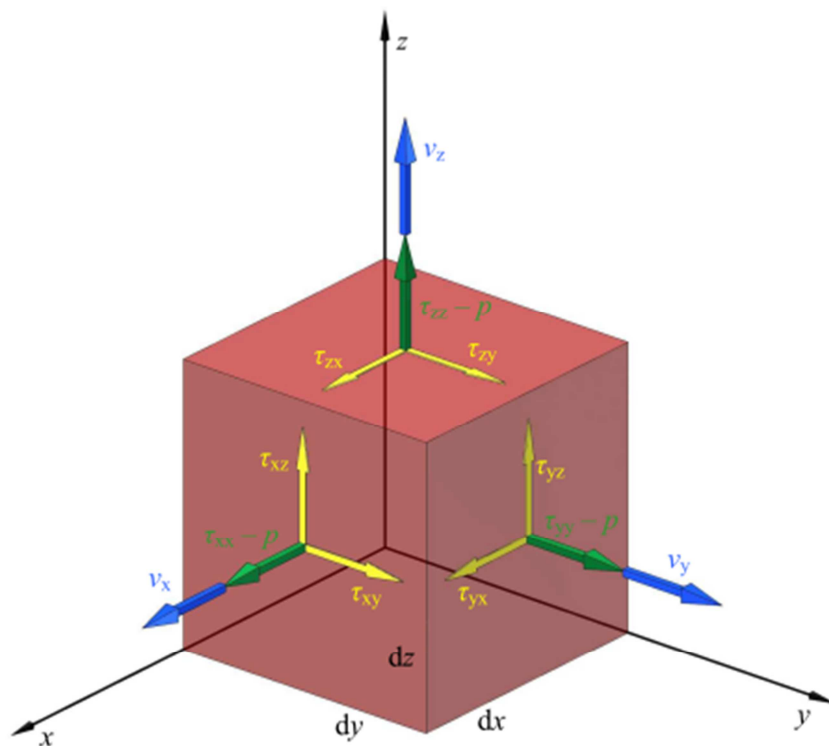
1.2 Smykový a elongační tok

K charakterizaci polymerních tavenin se používají dva základní typy toků – smykový a elongační (tahový). V každém z nich mají částice materiálu velmi odlišný relativní pohyb a tím i reakce materiálu na tyto toky jsou odlišné. Relativní pohyb částic je matematicky definován jako tenzor rychlosti deformace, zatímco reakce materiálu je popsána jako tenzor napětí. Smykový tok je kontinuální pohyb částic přes, nebo kolem sebe, zatímco elongační tok je pohyb částic od sebe nebo k sobě. Obr. 2 znázorňuje rozdíly materiálového prvku v kartézské soustavě, který se pohybuje rychlostí v_x , v_y , v_z se složkami ve směrech (x, y, z) . K trojrozměrnému tělesu může být přiřazeno devět různých smykových napětí τ . Tři normálová napětí ve třech na sebe kolmých prostorových směrech τ_{xx} , τ_{yy} , τ_{zz} , a šest na ně kolmých smykových napětí τ_{xy} , τ_{xz} , τ_{yx} , τ_{yz} , τ_{zx} , τ_{zy} . [16],[17]. Tenzor napětí v kartézských souřadnicích má následující tvar:

$$\tau_{ij} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} - p & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} - p & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} - p \end{pmatrix} \quad (1)$$

kde p je tlak, první index specifikuje osu souřadnicového systému, protíná se v rovině, kde působí napětí a druhý index udává směr napětí. S pomocí Obr. 2 může být definován také tenzor rychlosti deformace v následující obecné formě:

$$\underline{\underline{D}}_{ij} = \begin{pmatrix} 2 \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} & 2 \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial z} \\ \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} & 2 \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (2)$$



Obr. 2: Pohyb elementárního materiálového prvku v trojrozměrném kartézském souřadném systému [16].

Ve smykovém a stejně tak v elongačním toku, může být napětí závislé nebo nezávislé na čase. V případě ustáleného proudění je napětí v materiálu nezávislé na čase, protože již došlo k ustálení napěťové odezvy materiálu na zavedenou deformaci. Naopak, v přechodových tocích je napětí závislé na čase, protože teprve dochází k ustalování napěťové odezvy materiálu na zavedenou deformaci.

V následujících kapitolách budou jednotlivé toky podrobně vysvětleny při předpokladech nestlačitelnosti a izotropie. [16],[17]

1.2.1 Smykový tok

Smykový tok můžeme zobrazit jako pohyb hypotetických desek, které leží na sobě a pohybují se různou rychlostí. Změna rychlosti je tedy pouze v kolmém směru. Smykové napětí se matematicky popisuje Newtonovým zákonem: [16]

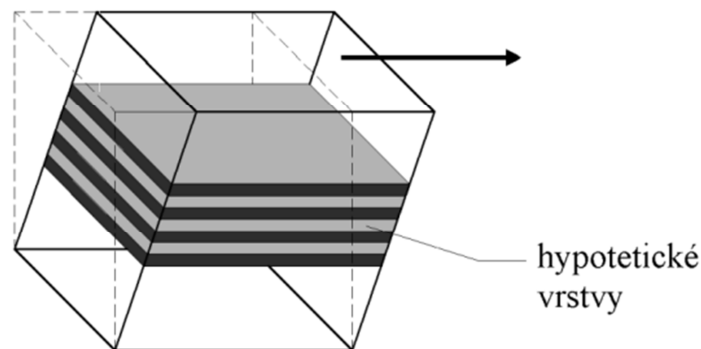
$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (3)$$

kde τ je smykové napětí,

η je smyková viskozita,

$\dot{\gamma}$ je rychlost smykové deformace

Viskozita v případě newtonské látky (např. voda, lín) je nezávislá na rychlosti smykové deformace, takže index newtonského chování (n) je roven 1. Smyková viskozita η však může se zvyšující se rychlostí smykové deformace buď vzrůstat ($n > 1$, dilatantní látka) nebo klesat ($n < 1$, pseudoplastická látka). [13],[18]



Obr. 3: Smykový tok [19].

Smyk vyvolaný laminárním prouděním v kapalinách můžeme popsat čtyřmi modely proudění, které zároveň umožňují měření základních reologických veličin.

- a) Tok mezi dvěma paralelními plochými deskami, kdy se jedna deska pohybuje a druhá je stacionární.
- b) Tok v mezikruží mezi dvěma soustřednými válci, kdy se jeden válec otáčí a druhý je stacionární.
- c) Tok kapilárou, kdy je testovaný vzorek protlačován přes kapiláru pomocí pístu.
- d) Tok mezi dvěma paralelními deskami nebo mezi deskou a kuželem.

Rychlost smykové deformace je rozdíl rychlostí dvou rovnoběžných vrstev kapaliny, vztažený na jednotku délky jejich kolmé vzdálenosti. Charakterizuje rychlost tvarové změny pomyslných vrstev kapaliny. Značí se řeckým písmenem gama $\dot{\gamma}$ (1/s). [3]

Rychlostní pole v jednoduchém smykovém toku je dáno:

$$v_x = \dot{\gamma}y \quad v_y = 0 \quad v_z = 0 \quad (4)$$

a tím se tenzor rychlosti deformace výrazně zjednoduší:

$$\underline{\underline{D}}_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5)$$

a tenzor napětí má pak následující podobu:

$$\tau_{ij} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} - p & 0 & 0 \\ 0 & \tau_{yy} - p & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} - p \end{pmatrix} \quad (6)$$

1.2.1.1 První a druhý rozdíl normálového napětí

Při toku polymerních tavenin se kromě smykových napětí generují i napětí normálová. Fyzikální význam mají pouze rozdíly normálových napětí, protože polymerní taveniny považujeme za nestlačitelné. Pro dosažení smykové deformace je nutno působit nejen napětím smykovým, ale ještě dvěma napětími normálovými. Při smykovém toku viskoelastických kapalin je tomu stejně. Má-li se zabránit při smykovém toku vzniku normálových deformací, musí kromě smykového napětí τ_{xy} působit ještě normálové napětí τ_{xx} ve směru smyku a normálová napětí τ_{yy} a τ_{zz} ve směrech kolmých. Rozdíly normálových napětí se obvykle označují takto [3],[20],[21]:

- Smykové napětí: τ_{xy}
- První rozdíl normálových napětí (N_1): $\tau_{xx} - \tau_{yy}$
- Druhý rozdíl normálových napětí (N_2): $\tau_{yy} - \tau_{zz}$

Stejně jako smykové napětí, tak i rozdíly normálových napětí, jsou závislé na rychlosti smykové deformace.

První rozdíl normálových napětí dosahuje mnohem vyšších hodnot (a tedy i významu) než druhý rozdíl normálových napětí, proto se měří většinou pouze N_1 . Dle obecného konsensu je N_2 záporné a dosahuje hodnot $(0,1-0,25) N_1$.

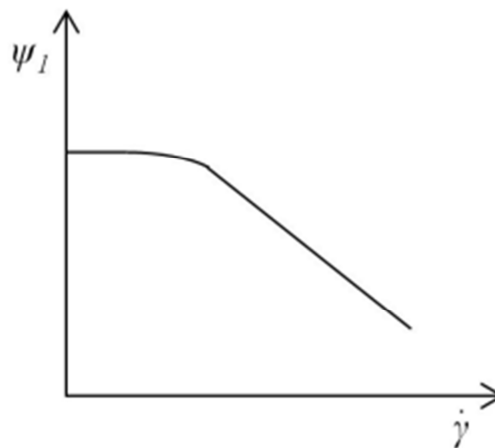
Obdobně jako byla pro newtonské látky definována viskozita jako míra úměrnosti mezi smykovým napětím a rychlostí smykové deformace, byl definován také tzv. koeficient prvního rozdílu normálových napětí [3],[22]:

$$\psi_1 = \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} \quad (7)$$

Normálová napětí v závislosti na rychlosti smykové deformace jsou definovány takto:

$$\tau_{xx} - \tau_{yy} = \psi_1(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}^2 \quad (8)$$

$$\tau_{yy} - \tau_{zz} = \psi_2(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}^2 \quad (9)$$



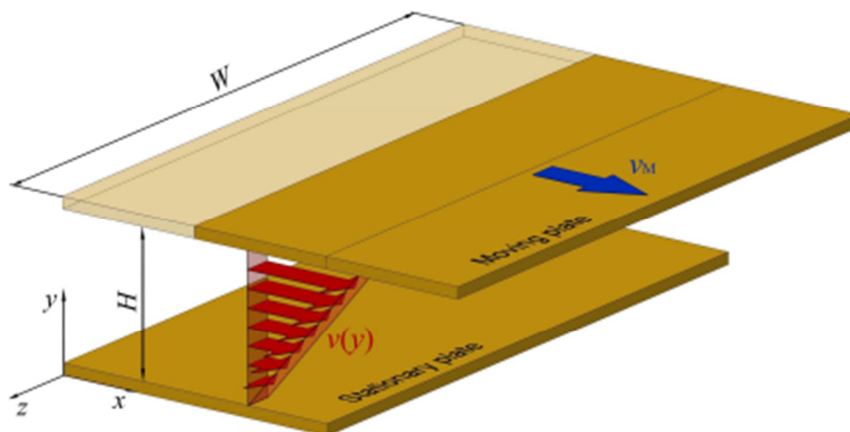
Obr. 4: Závislost koeficientu prvního rozdílu normálových napětí na rychlosti smykové deformace [22].

Rozlišujeme dva základní typy smykového toku:

- Unášivý tok
- Tlakem řízený tok

1.2.1.2 Unášivý tok

Unášivý tok je charakterizován dvěma plochými deskami, z nichž jedna je pevná a druhá pohyblivá. K transportu materiálu dochází tehdy, když se jedna z desek pohybuje rychlostí v_0 , zatímco druhá deska je stacionární. Vzdálenost obou desek H je konstantní. Pro zachování tokového pole není potřeba žádného tlakového spádu. [12],[23] Na tomto principu jsou konstruovány rotační reometry.

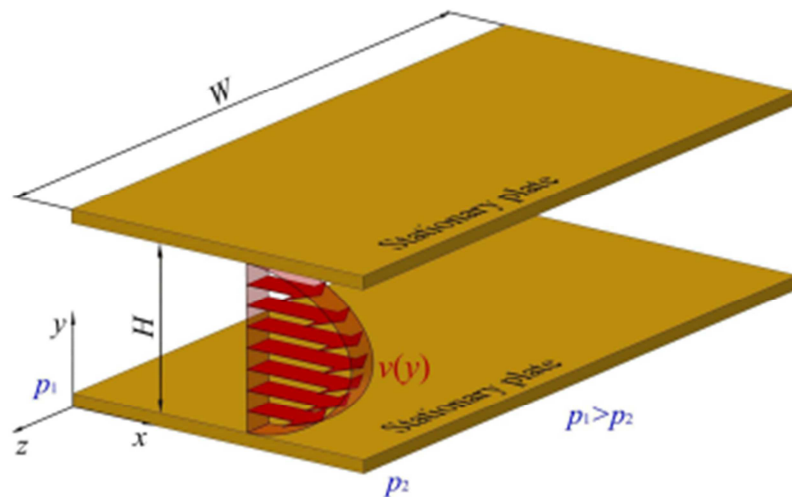


Obr. 5: Princip toku mezi plochými deskami [16].

1.2.1.3 Tlakem řízený tok

Jedná se o tok vyvolaný přítomností tlakového gradientu v kapalině, jinými slovy, lokálními změnami tlaku. Nejběžnějším příkladem tlakového toku je tok vody ve vodovodním potrubí. Pro transport materiálu je tedy nutný tlakový spád. Proudění je pod tlakem a označujeme ho jako tzv. Poiseuilleovo proudění. Pro hlubší vysvětlení je uveden Obr. 6, kde kapalina teče mezi dvěma stacionárními paralelními deskami, které jsou ve vzdálenosti H a tok kapaliny je způsoben rozdílem tlaků na vstupu a výstupu. Rychlostní profil v případě toku newtonských látek má parabolický tvar. V případě toku bez skluzu je rych-

lost na stěně nulová a maximální rychlost je ve středu geometrie. Rychlost smykové deformace na stěnách je pak maximální a ve středové oblasti je naopak minimální. [12],[16],[23] Na tomto principu jsou konstruovány kapilární reometry.



Obr. 6: Princip proudění mezi dvěma deskami [16].

1.2.2 Elongační tok

Elongační tok charakterizuje protahování materiálového elementu v jednom nebo dvou směrech. Změna rychlosti částice je pouze ve směru jejího toku (ve smyku je nulová). Měření elongační viskozity (odporu taveniny proti protahování) je založeno na zjišťování tahové síly, příčného průřezu testovaného vzorku a rychlosti jeho protahování.[12],[24]

$$\eta_E = \frac{\tau_{xx} - \tau_{yy}}{\dot{\epsilon}} \quad (10)$$

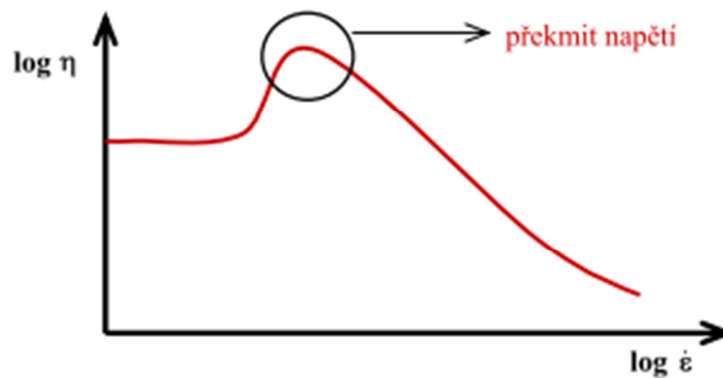
kde:

η_E - elongační viskozita

τ_{xx} , τ_{yy} - normálová napětí [Pa]

$\dot{\epsilon}$ - rychlost elongační deformace [s^{-1}]

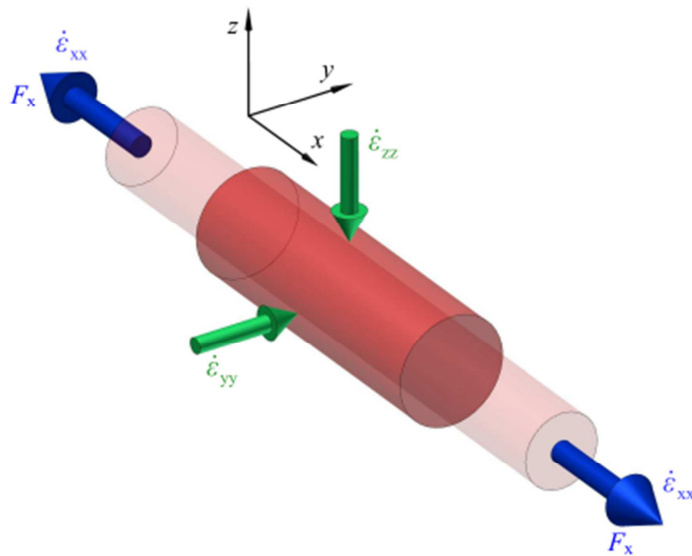
Závislost elongační viskozity na rychlosti elongační deformace nemusí mít vždy monotónní průběh jako je tomu u smykové viskozity. U některých materiálů (např. silně rozvětvených polymerů) může dojít k tzv. „překmitu napětí“ („překmitu viskozity“), což je dáno ustalováním rovnováhy mezi zapleteninami.



Obr. 7: Závislost elongační viskozity na rychlosti elongační deformace s překmitem napětí.

1.2.2.1 Jednoosý elongační tok

Schématiký pohled jednoosého elongačního toku je znázorněn na Obr. 8. Je zřejmé, jak je materiálový element prodlužován v jednom směru (osa x) a v dalších směrech je stlačován (osy y a z).



Obr. 8: Jednoosý elongační tok [16].

Matematicky stanovíme tenzor rychlosti deformace pro jednoosý elongační tok následovně:

$$D_{ij} = \begin{pmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -0,5\dot{\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & -0,5\dot{\epsilon} \end{pmatrix} \quad (11)$$

Tenzor představuje podstatu procesu (a také rovnici kontinuity), kde znaménko plus před $\dot{\epsilon}$ znamená protažení v ose x a mínus před $0,5 \dot{\epsilon}$ udává smrštění v dalších dvou směrech (y a z).

Tenzor napětí jako reakci materiálu vyjádříme následovně:

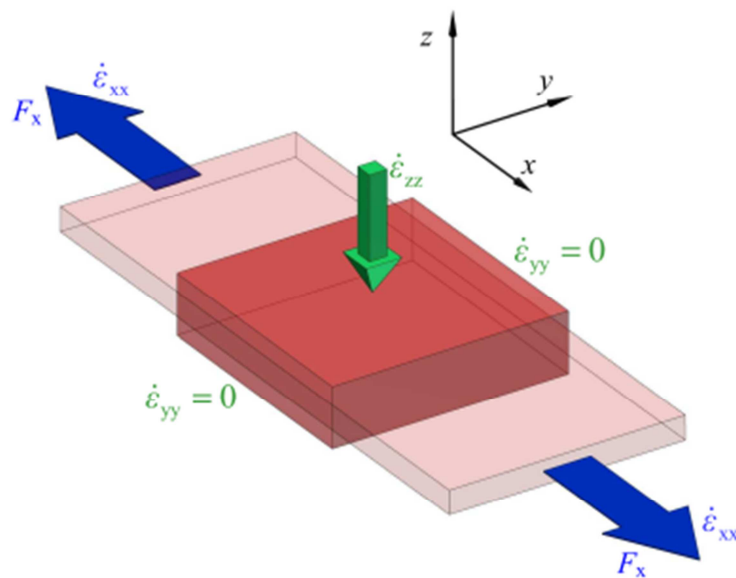
$$\tau_{ij} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} - p & 0 & 0 \\ 0 & \tau_{yy} - p & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} - p \end{pmatrix} \quad (12)$$

1.2.2.2 Planární elongační tok

Při planárním elongačním toku dochází k protahování vzorku v jednom směru, v druhém směru je deformaci zabráněno a ve třetím směru se vzorek smršťuje. Toto je znázorněno na Obr. 9, kde je materiálový element protahován ve směru osy x , ve směru osy y je elementu bráněno v deformaci a ve třetím směru (z) se element smršťuje.

Tenzor rychlosti deformace je v tomto případě zapsán v následujícím tvaru:

$$D_{ij} = \begin{pmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\epsilon} \end{pmatrix} \quad (13)$$

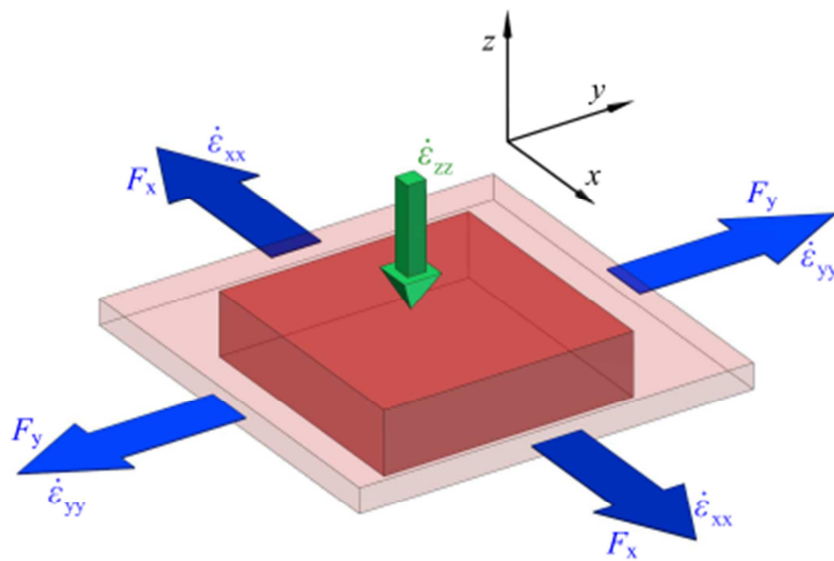


Obr. 9: Planární elongační tok [16].

V tenzoru rychlosti deformace je jasně vidět, že míra protahování/stlačování ve směrech x a z je stejná a nula v pozici y představuje držení vzorku bez možnosti deformace. Tenzor napětí v planárním toku je ve stejné podobě jako v jednoosém elongačním toku. [16],[25],[26]

1.2.2.3 Biaxiální elongační tok

Obr. 10 znázorňuje biaxiální elongační tok, ve kterém je materiálový element protahován ve dvou směrech (osa x a y) a ve třetím směru (osa z) je stlačován. Rychlosti elongační deformace ve směrech x a y mohou být stejné (to je jediný případ, kdy je možno zjistit elongační viskozitu) nebo se mohou lišit. V takovém případě není možno stanovit pouze jednu elongační viskozitu, ale je potřeba stanovit elongační viskozitu pro každý směr.



Obr. 10: Biaxiální elongační tok [16].

Tenzor rychlosti deformace v biaxiálním elongačním toku se stejným protažením v obou směrech (x, y) je dán vztahem:

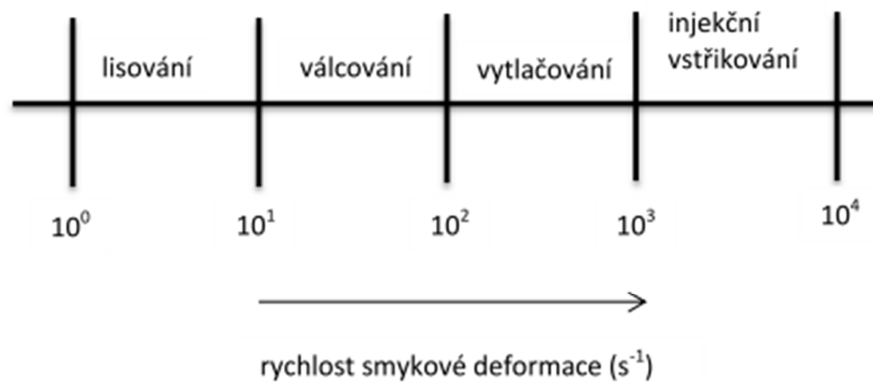
$$D_{ij} = \begin{pmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & \dot{\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & -2\dot{\epsilon} \end{pmatrix} \quad (14)$$

Stejné rychlosti elongační deformace na dvou místech v hlavní diagonále ($\dot{\epsilon}$) představují protahování elementu ve dvou kolmých směrech a třetí pozice ($-2\dot{\epsilon}$) znamená dvojnásobnou rychlost stlačení materiálu ve třetím směru. Tenzor napětí má stejnou podobu jako u jednoosého elongačního toku. [16],[25],[26]

2 REOMETRIE

Úkolem reometrie je experimentální stanovení základních reologických veličin a slouží také k hodnocení materiálů v tekutém stavu [27].

Smykovou viskozitu můžeme měřit několika způsoby, přičemž vždy je nutno stanovit rychlost smykové deformace a napětí v měřeném vzorku. Tyto údaje se získávají z měřících přístrojů, viskozimetrů (reometrů). Můžeme je rozdělit na rotační (kužel - deska, paralelní desky, válec - válec) a kapilární, které dále dělíme na tavné (pro určení ITT) a kapilární reometry.



Obr. 11: Rozmezí rychlostí smykové deformace při běžných zpracovatelských procesech [28].

Rozlišujeme dva základní typy reometrů:

- Rotační – pro měření v nízkých rychlostech smykových deformací ($10^{-2} - 10^2 \text{ s}^{-1}$)
- Kapilární – pro měření v oblasti středních až vysokých rychlostí smykových deformací ($10 - 10^3 \text{ s}^{-1}$). [28]

2.1 Rotační reometrie

Rotační reometry se nejčastěji používají pro nižší hodnoty rychlostí smykových deformací a materiály s vyšší viskozitou. Většinou jsou rotační reometry konstruovány pro měření nejen reologických charakteristik v transientním a ustáleném toku, ale také pro měření viskoelastických charakteristik v oscilačním módu. Principiálně můžeme rotační a oscilační reometry rozdělit na:

- a) podle způsobu měření:

Konstantní smykové napětí určuje výslednou rychlost smykové deformace (tzv. *control stress* reometry).

Konstantní rychlost smykové deformace určuje výsledné smykové napětí (tzv. *control strain* reometry).

- b) podle tvaru geometrie:

Tok mezi paralelními deskami (obdélníková geometrie).

Kužel – deska, deska – deska (kruhová geometrie).

Válec – válec (kruhová geometrie)

V případě měření viskozity na rotačních reometrech je třeba zohlednit vliv volného povrchu zkoumaného materiálu (vliv vytékání měřeného materiálu z prostoru mezi geometriemi).[20]

2.1.1 Oscilační reometrie

Vzhledem k tomu, že se polymerní taveniny chovají viskoelasticky (jejich chování leží mezi dvěma extrémy – ideální kapalinou a ideální pevnou látkou), je žádoucí stanovit mimo smykové viskozity také míru viskoelastického chování zkoumané polymerní taveniny. K tomuto účelu se využívá oscilační reometrie, což je v podstatě dynamická mechanická spektroskopie aplikovaná na polymerní taveniny. Toto měření může být prováděno na většině rotačních reometrů a to na všech typech geometrií (válec-válec, kužel-deska, deska-deska). Na rozdíl od rotační reometrie, kde je vzorek taveniny namáhaný rotačním pohybem jedné z geometrií, u oscilační reometrie jedna z geometrií osciluje okolo nulové polohy. Oscilační reometrie je velmi citlivá na strukturu měřeného polymeru a to jak

v oblasti lineární deformace (oblast, kde je napětí přímo úměrné deformaci), tak především v oblasti nelineární deformace (oblast, kde již napětí není přímo úměrné deformaci). Oblast, ve které bude měření prováděno je dáno amplitudou oscilace (se zvyšující se amplitudou dochází ke zvyšování závislosti napětí na deformaci). [20]

Základními veličinami, které popisují oscilační chování polymerních tavenin je úhlová frekvence ω :

$$\omega = 2\pi f \quad (15)$$

kde f je frekvence. Dále pak deformace γ :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (16)$$

kde γ_0 je amplituda a t je čas. Dalšími důležitými veličinami jsou fázový (tzv. elastický) modul G' a ztrátový (tzv. disipační) modul G'' . Fázový modul charakterizuje vratnou (elastickou) část deformace, naopak ztrátový modul představuje nevratnou část deformace, kdy se mechanická energie změní v tepelnou (disipace). Oba moduly se stanovují ze změřené napěťové odezvy měřeného materiálu, která je při oscilačním pohybu složena z reálné (fázový modul) a imaginární (ztrátový modul) části [20]:

$$\tau = G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t) \quad (17)$$

Vypočítanou hodnotou je pak komplexní viskozita η^* :

$$\eta^* = \sqrt{\left(\frac{G'}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G''}{\omega}\right)^2} \quad (18)$$

Komplexní viskozitu lze za určitých předpokladů (především se musí jednat o neplněné polymerní taveniny) možno uvažovat za smykovou viskozitu vyjádřenou pomocí tzv. Cox-Merz pravidla [29]:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega) \quad (19)$$

2.1.2 Reometr typu válec – válec

Viskozimetr válec – válec je založen na unášivém toku mezi paralelními deskami představující válcovou nádobu o poloměru R_0 , v níž se válec o poloměru R_i ponořený do kapaliny otáčí konstantní úhlovou rychlostí Ω a druhý válec je stacionární. Kapalina je podrobena smykovému namáhání mezi dvěma soustřednými válci. Z důvodu obtížného čištění nádoby a válce není toto zařízení vhodné pro polymerní taveniny, z geometrického uspořádání je vhodné především pro nízkoviskózní materiály (např. polymerní roztoky).

Rychlost smykové deformace se u rotačního reometru mění s polohou (s poloměrem r). [28]

$$\dot{\gamma} = r \frac{d\omega}{dr} \quad (20)$$

Smykové napětí je vyjádřeno vztahem:

$$\tau = \frac{M}{2\pi r^2 L} \quad (21)$$

Kde:

M – kroutící moment

ω – úhlová rychlost na poloměru r .

Pro malou štěrbinu mezi válci lze tyto veličiny vyjádřit přibližnými vztahy:

$$\dot{\gamma} = \frac{R_a \Omega}{R_0 - R_i} \quad (22)$$

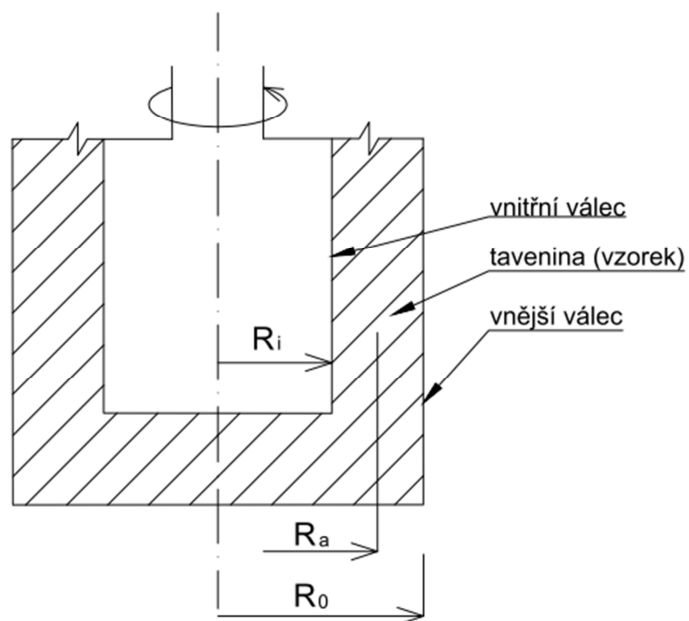
kde:

R_0 – poloměr vnějšího válce

R_i – poloměr vnitřního válce

R_a – střední hodnota poloměru mezi R_0 a R_i

Chyba výpočtu s použitím těchto přibližných vztahů je méně než 1% pro soustavu válců, kde $R_0/R_i = 1,1$. [28]



Obr. 12: Reometr typu válec – válec.

2.1.3 Reometr typu kužel – deska

Viskozimetr typu kužel – deska je založen na unášivém toku ve štěrbině mezi deskou a kuželem s velmi malými úhly α . Kužel s poloměrem R rotuje kolem své osy konstantní úhlovou rychlostí Ω . Testovaný vzorek je umístěn mezi deskou a kuželem. Uspořádání rotačního reometru typu kužel – deska je znázorněno na Obr. 13.

Pomocí tohoto reometru je velmi obtížné měřit vyšší hodnoty rychlosti smykové deformace, protože dochází k vytékání vzorku z prostoru mezi geometriemi. Za předpokladu, že úhel α mezi deskou a kuželem je malý (několik stupňů), lze rychlost smykové deformace odvodit následovně: [17],[28]

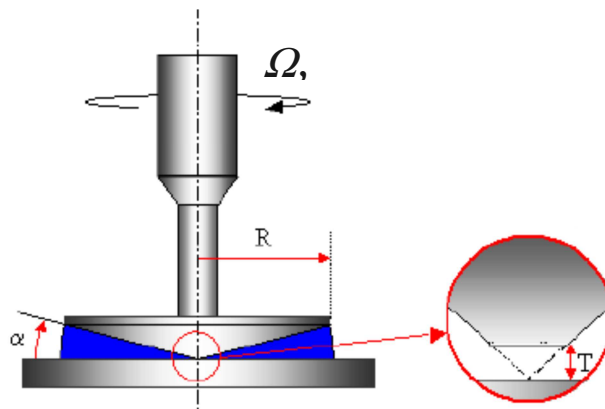
$$\dot{\gamma} = \frac{r \cdot \Omega}{r \cdot \tan \alpha} \approx \frac{\Omega}{\alpha} \quad (23)$$

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (24)$$

Při tomto geometrickém uspořádání jsou rychlost smykové deformace a smykové napětí nezávislé na pozici mezi kuželem a deskou. Na rotačním reometru můžeme také změřit reakci měřeného materiálu v normálovém směru, způsobenou snahou materiálu oddálit od sebe kužel a desku a vypočítat z ní N_1 . První rozdíl normálového napětí:

$$N_1 = \frac{2F}{\pi R^2} \quad (25)$$

Při smykovém namáhání tato reakce v normálovém směru způsobuje oddálení kužele a desky. [28]



Obr. 13: Reometr typu kužel – deska [30].

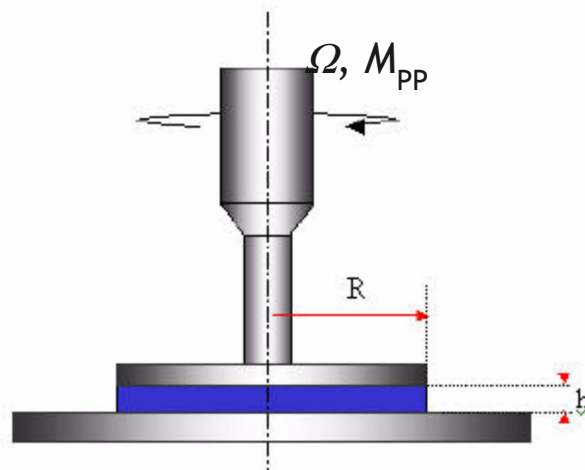
2.1.4 Reometr typu deska – deska

Podstatným rozdílem v geometrickém uspořádání rotačního reometru typu deska – deska (viz. Obr. 14) oproti reometru typu kužel – deska je to, že rychlost smykové deformace je závislá na vzdálenosti mezi deskami h : [28]

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega R}{h} \quad (26)$$

Smykové napětí získáme z měřené veličiny – kroutícího momentu: [28]

$$\tau = \frac{M}{2\pi R^3} \quad (27)$$



Obr. 14: Reometr typu deska – deska [30].

2.2 Kapilární reometrie

Kapilární reometrie je nejstarší a nejrozšířenější metoda měření viskozity [31],[32]. Nejjednodušším typem kapilárního reometru je zařízení, které můžeme vidět na Obr. 15. Je to zařízení pro měření indexu toku taveniny (tzv. tavného indexu) ITT.

ITT udává množství taveniny v gramech, které proteče kapilárou o definovaném průřezu (2,095 mm) a délce (8 mm) za 10 minut při definované teplotě a zatížení. Jedná se o normovanou zkoušku zpracovatelnosti tavenin polymerních materiálů. Hodnotu ITT udává běžně výrobce polymerních granulátů v tzv. materiálovém listu. Z ITT definice je zřejmé, že představuje pouze jeden bod na tokové křivce, slouží proto jen k rychlé orientaci v tokových vlastnostech materiálů. [28]

V případě kapilárního reometru je možno měřit celou tokovou křivku a to především v oblasti vysokých rychlostí smykové deformace ($10^1 - 10^3 \text{ s}^{-1}$). Rychlost smykové deformace a smykové napětí lze pro newtonské materiály vyjádřit vztahy:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} = \frac{4\dot{Q}}{\pi R^3} \quad (28)$$

$$\tau = \frac{\Delta p R}{2L} \quad (29)$$

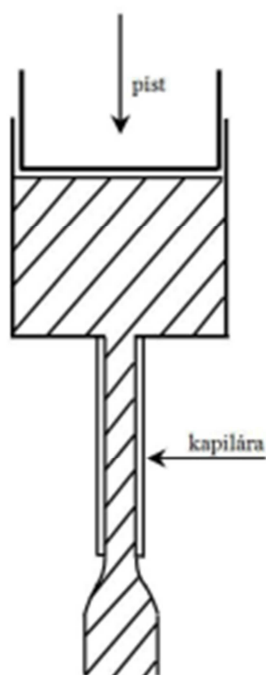
Kde:

Δp – tlakový spád v kapiláře

\dot{Q} – objemový průtok v kapiláře

L – délka kapiláry

R – poloměr kapiláry

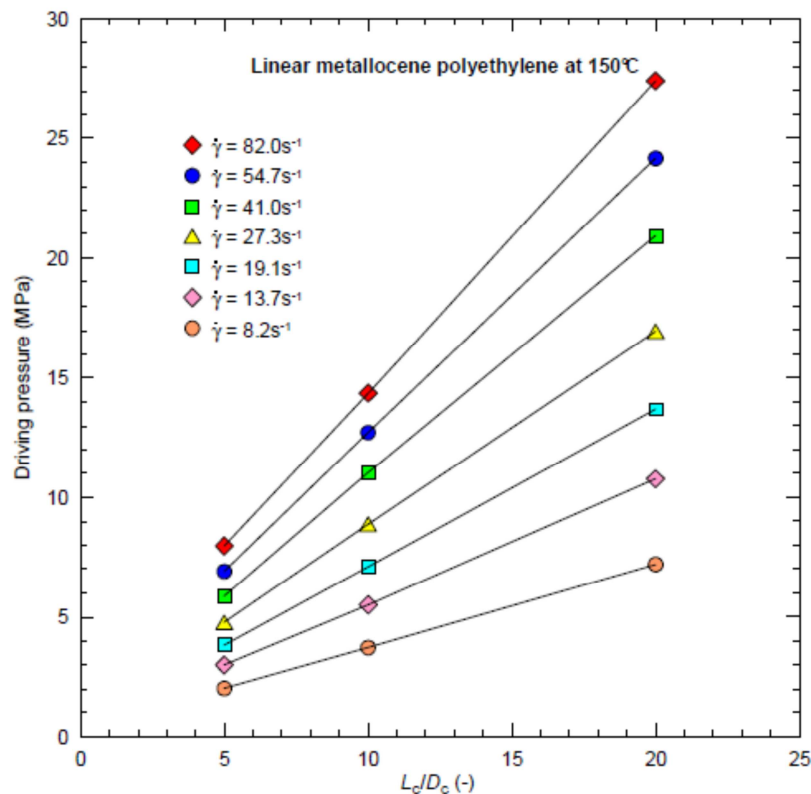


Obr. 15: Schéma kapilárního reometru [28].

Pro neneutonské látky získáme použitím těchto rovnic pouze zdánlivé hodnoty rychlosti smykové deformace i smykového napětí, pro výpočet skutečných hodnot je nutné vztahy korigovat. [28]

2.2.1 Korekce smykového napětí

Hodnoty smykového napětí změřené na kapilárním reometru je nutno korigovat, jelikož vztah $\tau = \Delta p R / 2L$ je odvozen pro situaci, kdy je tlak měřen na vstupu do kapiláry, a tudíž v sobě zahrnuje nejen tlakovou ztrátu v kapiláře, ale i tlakové ztráty při vstupu/výstupu taveniny do/z kapiláry. Jednotlivé tlakové ztráty je možno stanovit dvěma způsoby. Tím prvním je změření tlaku na tzv. „nulové kapiláře“, která má délku téměř rovnu nule (tlaková ztráta v kapiláře je tudíž téměř nulová). Druhým způsobem je využití tzv. „Bagleyho grafu“ [33], kdy se měří tlakové ztráty na kapilárách se stejným průměrem, ale různým poměrem L/D při různých rychlostech smykové deformace a následně se tyto tlaky vynesou do grafu v závislosti na L/D a extrapolují na $L/D = 0$, což pak představuje hodnotu vstupní a výstupní tlakové ztráty. [22]



Obr. 16: Bagleyho graf [16].

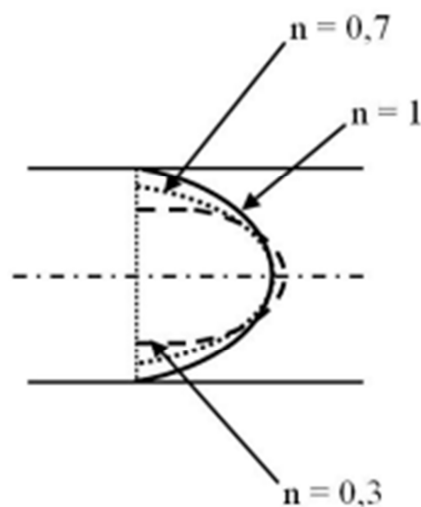
Korekce smykového napětí (tzv. Bagleyho korekce) je pak vyjádřena vztahem:

$$\tau_{sk} = \frac{(\Delta p - \Delta p_{end})R}{2L} \quad (30)$$

kde Δp_{end} je součet vstupní a výstupní tlakové ztráty.

2.2.2 Korekce rychlosti smykové deformace

Korekce rychlosti smykové deformace (tzv. Rabinowitschova korekce [34]) představuje zahrnutí odchylky od ideálního (parabolického) tvaru rychlostního profilu při toku nenewtonského materiálu kapilárou (viz. Obr. 17). [28]



Obr. 17: Rychlostní profily polymerních tavenin s různým indexem nenewtonského chování [28].

Rabinowitschova korekce má následující tvar:

$$\dot{\gamma}_{sk} = \frac{4\dot{Q}}{\pi R^3} \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \quad (31)$$

kde n je index neneutonského chování, vyjádřený jako:

$$n = \frac{d \log(\tau_{sk})}{d \log(\dot{\gamma})} \quad (32)$$

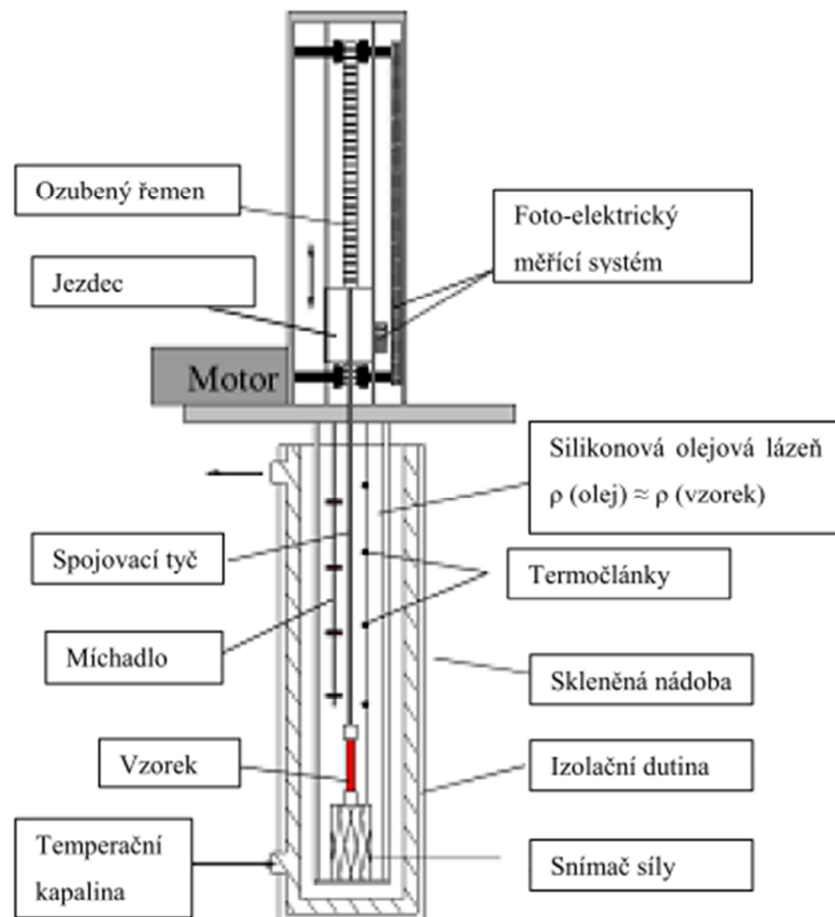
2.3 Elongační reometrie

Řada tokových nestabilit při zpracování polymerních tavenin, které následně způsobují vzhledové vady na výrobcích je způsobena intenzivním elongačním tokem. Z tohoto pohledu je tedy velmi důležité měřit u polymerních tavenin nejen smykové, ale i tahové charakteristiky. Dále je elongační chování na rozdíl od smykového velmi citlivé ke struktuře polymeru (např. stupeň větvení řetězců). Nicméně měření elongačních charakteristik je velice obtížné především z pohledu konstrukce elongačních reometrů. Přes řadu experimentálních obtíží bylo vyvinuto několik metod, kterými je možno určovat ve většině případů jednoosou tahovou viskozitu a v některých případech i planární či biaxiální tahovou viskozitu. Nejvýznamnější z nich budou stručně představeny v následujících podkapitolách.

2.3.1 Münstedtův elongační reometr

Jeden z prvních elongačních reometrů vyvinutý během 70. let 20. století profesorem Münstedtem je schématicky naznačen na Obr. 18 [35]. V tomto reometru je válcový vzorek přilepen na dvě kovové svorky, z nichž jedna je umístěna na snímači síly v dolní části reometru a druhá je připevněna na tyč, která je spojena s jezdcem a přes ozubený pás s motorem způsobujícím protahování vzorku. Po umístění vzorku do prostoru reometru je spodní část naplněna silikonovým olejem, jehož viskozita je podobná jako viskozita tave-

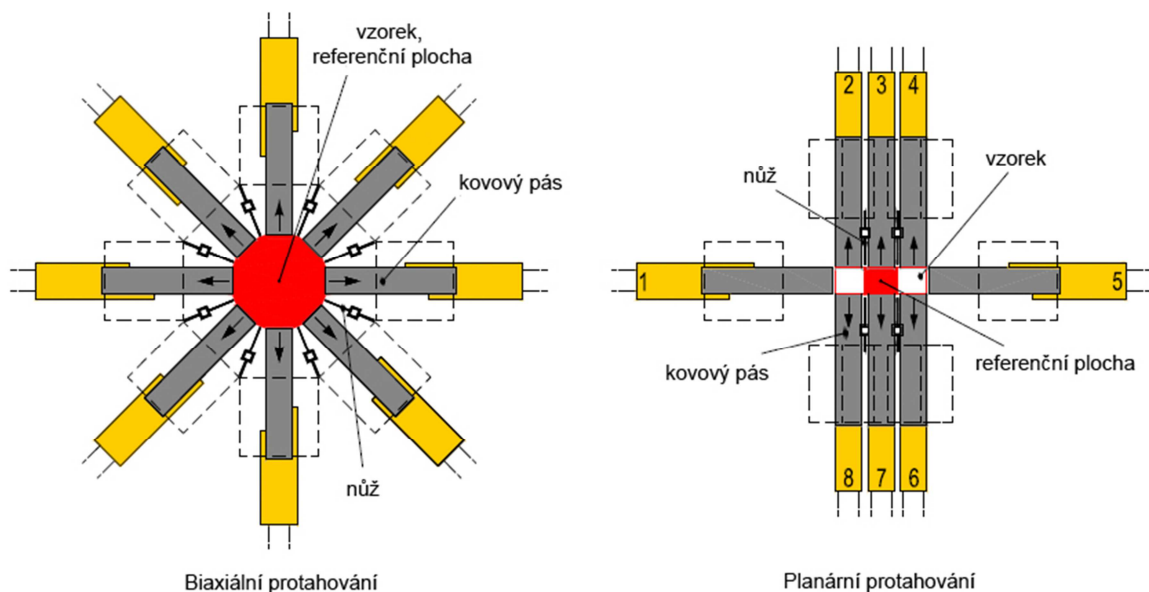
niny (omezení vlivu gravitace a zajištění rovnoměrného teplotního pole kolem vzorku). Pro ideální rozložení teploty je silikonový olej míchán pomocí míchadla a teplota uvnitř měřicího prostoru je snímána několika termočlánky. Elongační viskozita se stanovuje ze znalosti síly a posuvu snímaného fotoelektrickým měřicím systémem. Výhodou tohoto typu reometru je možnost zastavit pohyb svorek v různých stavech deformace a uniformní rozložení teploty. Naopak nevýhodou je zdoluhavá příprava samotného měření.



Obr. 18: Münstedtův elongační reometr (adaptováno z [35]).

2.3.2 Meissnerův elongační reometr

Pro měření biaxiální a planární viskozity vyvinul profesor Meissner následující reometr, jehož schéma je naznačeno na Obr. 19 [36],[37],[38]. V tomto případě je vzorek ve formě tenké polymerní fólie uchycen do osmi kovových pásů, které zaručují uniformní protahování. V případě biaxiálního protahování jsou pásy umístěny v kruhu, v případě planárního protahování jsou umístěny do obdélníku. U biaxiálního protahování se všechny pásy pohybují konstantní rychlostí a způsobují tak uniformní protahování vzorku. V případě planárního protahování dva pásy stojí a zbylých šest protahuje vzorek. Mezi pásy jsou umístěny nože, které rozřezávají vzorek tak, aby referenční plocha byla stále stejná. Kovové pásy jsou situovány uvnitř vyhřívaného prostoru, ale snímače sil a motory jsou umístěny mimo. Během měření musí být vzorek zespoda „podpírán“ inertním plynem (dusíkem) tak, aby se zabránilo vlivu gravitace. Nevýhodou tohoto reometru je především velmi omezený rozsah rychlostí elongační deformace, kterých je možno na něm dosáhnout.



Obr. 19: Schéma Meissnerova elongačního reometru (adaptováno z [39]).

2.3.3 Kapilární reometr

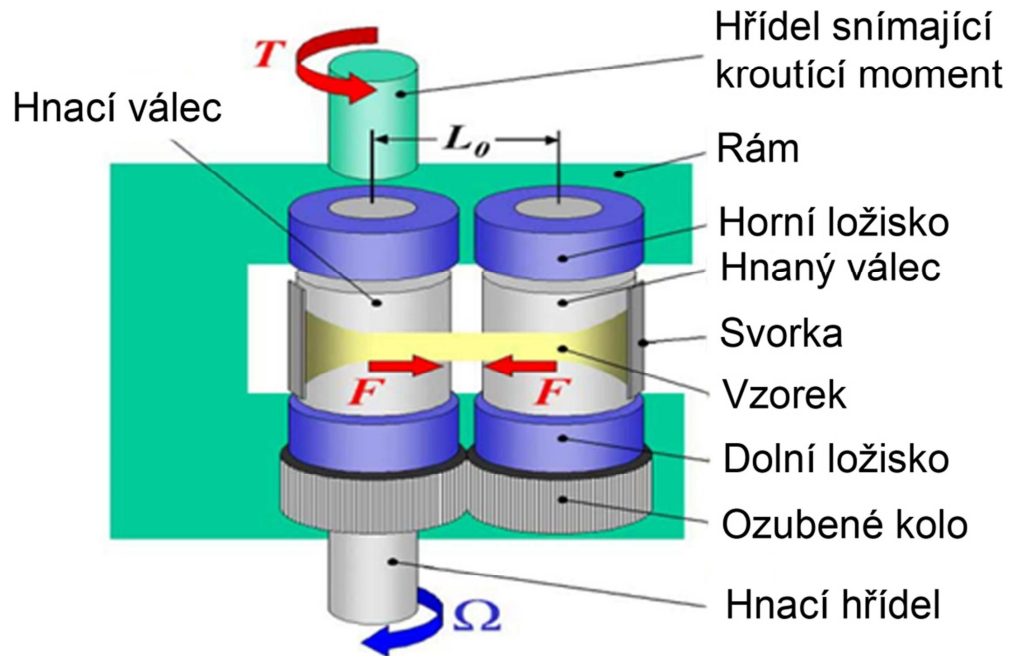
Kapilární reometr je univerzální viskozimetr, který se využívá především ke stanovení smykové viskozity, popř. prvního rozdílů normálových napětí a skluzu na stěně, ale může být využit i ke stanovení elongační viskozity. Ke stanovení elongační viskozity se využívá znalost vstupní tlakové ztráty, která se dá buď změřit přímo pomocí kapiláry s nulovou délkou, nebo se dá určit pomocí Bagleyho grafu (viz. kapitola 2.2.1). Vstupní tlaková ztráta vyjadřuje odpor taveniny proti protahování (tok ze širokého válce do úzké kapiláry). Elongační viskozita se pak následně určuje pomocí jedné ze tří metod (Cogswell [40], Binding [41] nebo Gibson [42]). Jednotlivé metody se liší tím, jaké jsou jejich výchozí předpoklady a tím jsou odlišné také jejich výsledné rovnice pro stanovení elongační viskozity a rychlosti elongační deformace. Obecně se dá napsat, že matematicky nejjednodušší Cogswellův model nejlépe vystihuje elongační chování mírně rozvětvených polymerů, naopak matematicky složitější modely dle Bindinga a Gibsona lépe popisují elongační chování lineárních polymerů [43].

Velkou výhodou kapilárního reometru je především možnost měřit elongační chování nízkoviskózních materiálů jako jsou např. materiály pro technologii zvlákňování s velmi vysokými indexy toku a také možnost měření elongačních charakteristik ve vysokých rychlostech elongační deformace, které se běžně vyskytují ve zpracovatelských procesech, a na jiném typu reometru není možné z konstrukčních důvodů takových rychlostí dosáhnout.

2.3.4 Sentmanatův elongační reometr

Pro měření elongační viskozity u vysokoviskózních polymerních tavenin byl nedávno vyvinut nový univerzální Sentmanatův elongační reometr [44],[45]. Principiálně se jedná o reometr, který je možno umístit jako výměnnou geometrii do téměř každého rotačního reometru, což je jeho největší výhoda. Schéma tohoto reometru je znázorněno na Obr. 20. Hlavními částmi jsou dva válečky, které se otáčejí v ložiscích a jsou umístěny v rámu. Pohon válečků je řešen pomocí motoru rotačního reometru a ozubených kol, která jsou umístěna ve spodní části rámu. Válečky se otáčejí proti sobě a tím způsobují protahování vzorku polymerní taveniny. Odpor proti protahování vzorku následně generuje kroutící moment, který je měřen na horní hřídeli. Ze znalosti rychlosti otáčení, generovaného krou-

tíčího momentu a rozměru vzorku je pak možno pomocí jednoduchých vztahů vypočítat rychlost elongační deformace a také elongační viskozitu.



Obr. 20: Schéma Sentmanatova elongačního reometru [46].

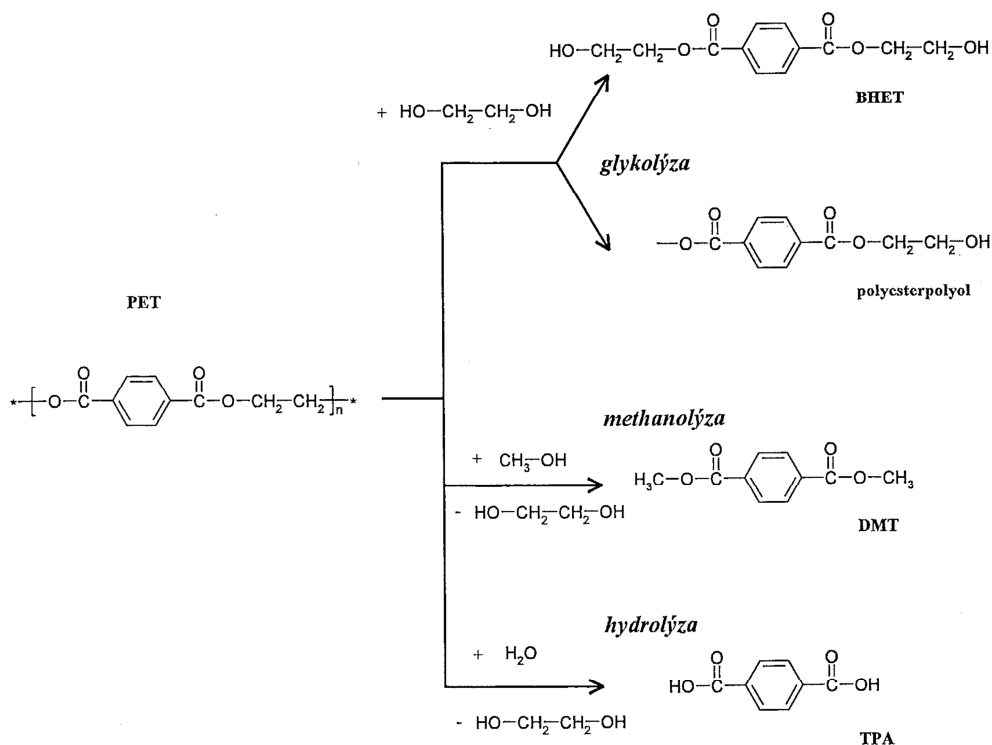
3 POLYETYLEN TEREFTALÁT

Polyetylen tereftalát (PET) patří mezi aromatické polyestery, což jsou polymery, jejichž charakteristickým znakem je přítomnost esterových vazeb a benzenových jader v hlavních řetězcích. PET je nejrozšířenější polyester, je lineární a semikrystalický (krystalizuje až z 40%). [47],[48]

3.1 Výroba

Polykondenzát kyseliny tereftalové a ethylenglykolu neboli polyethylentereftalát je v současné době nejvýznamnějším termoplastickým polyesterem. Výchozími surovinami pro výrobu PET jsou kyselina tereftalová nebo její dimethylester či ftalanhydrid a ethylenglykol. Kyselina tereftalová se získává oxidací naftalenu nebo p-xylenu. Všechny suroviny jsou tedy petrochemického nebo koksochemického původu. Výroba PET se děje pomocí jedno nebo dvoustupňové polykondenzace monomerů (kyselina tereftalová a ethylenglykol). V prvním stupni dochází k polymeraci v tavenině při teplotě okolo 280°C a ve druhém stupni pak polymerace probíhá v tuhé fázi (teplota je jen těsně pod teplotou tání, kde jsou koncové skupiny dostatečně mobilní pro chemickou reakci). Většinou se používá jen jednostupňová polymerace, dvoustupňová se používá pouze tehdy, pokud je potřeba dosáhnout vyšší molekulové hmotnosti (M_w více jak 20 000 g.mol⁻¹).

PET je možné tzv. „depolymerizovat“, tedy získat monomer (nebo oligomer, je-li třeba). Tohoto se využívá například při recyklaci PET, kdy je možné získávat výchozí monomery postupem opačným než polymerace a to tzv. solvolýzou. V úvahu připadají hydrolyza za superkritických podmínek, kysele nebo bazicky katalyzovaná hydrolyza, methanolýza, glykolýza atd. Konečným produktem solvolýzy PET mohou být podle způsobu přípravy oligomery, bis(hydroxyethyl)tereftalát (BHET), dimethyltereftalát (DMT), kyselina tereftalová (TPA) a ethylenglykol.[47],[48],[49]



Obr. 21: Různé způsoby solvolýzy PET [50].

3.2 Sušení

Termoplasty mohou svým povrchem pohlcovat vlhkost obsaženou okolním prostředím. Některé plasty vstřebávají vodu v podobě páry z ovzduší. Dělíme na nenavlhavé plasty a na navlhavé (málo navlhavé, středně navlhavé, silně navlhavé).

- nenavlhavé plasty, např. PE-LD, PE-HD, PP, PS
- navlhavé plasty, např. POM, PMMA, PVC, PET, PA66

Obsah vlhkosti je závislý na následujících faktorech:

- druh plastu
- vlhkost prostředí
- teplota prostředí
- doba vystavení atmosférickému vzduchu

Výše uvedené okolnosti umožňují vysušení materiálu jen pouze do určité vlhkosti, zvané rovnovážná vlhkost.

Sušení plastů probíhá s následující podmínkou:

$$P_{pp} > P_{po} \quad (33)$$

P_{pp} – tlak páry ustavené těsně nad povrchem sušeného materiálu [Pa]

P_{po} – parciální tlak páry okolí [Pa]

Sušení probíhá do okamžiku, kdy se tlak nad povrchem plastu sníží na tlak páry okolí, tj.

$$P_{pp} = P_{po}.$$

Vyjádření obsahu vlhkosti:

- hmotnostními procenty „w“
(udávají počet dílů vody ve 100 dílech vlhkého plastu)
- v kilogramech vody/ kilogram sušiny „c“
(výsledek udává kilogram vody připadající na jeden kilogram absolutně suché látky – sušiny)

Jaké množství vlhkosti absorbuje navlhavý polymer z atmosférického vzduchu, závisí na teplotě polymeru a na relativní vlhkosti vzduchu. Navlhavý polymer vystavený atmosférickému vzduchu bude absorbovat vodní páry až do okamžiku, kdy nastane rovnováha s okolním vzduchem. Tento proces může trvat několik minut, ale také několik dní. Záleží na typu polymeru a na relativní vlhkosti vzduchu. Proces absorbování vlhkosti i proces sušení je vratný a je řízen těmito základními parametry:

- teplota polymeru
- relativní vlhkost vzduchu
- doba sušení v předepsaném prostředí
- cirkulace vzduchu v susárně
- velikost granulátu

3.2.1 Vliv teploty polymeru

Teplota polymeru má největší význam při procesu sušení. Ovlivňuje rychlost difúze molekul vody u navlhavých polymerů nebo-li rychlost ztráty vlhkosti. Jakmile teplota polymeru vzroste, nastane větší pohyb molekul a přitažlivost mezi polymerními řetězci a molekulami vody se sníží. To má za následek uvolnění molekul vody z řetězce polymeru. Obecně platí, čím vyšší teplota sušení, tím rychleji je polymer vysušen, avšak teplota za-

hřívání má své limity. Jestliže je polymer vystaven vysokým teplotám sušení na delší dobu, může dojít k:

- tepelné degradaci materiálu (změna barvy, změna mechanických vlastností, oxidaci)
- chemické degradaci materiálu (vyloučení zbytkového monomeru)
- fyzikální degradaci (prach, menší nepravidelné granule)

3.2.2 Hydrolýza PET

PET je hygroskopický polymer, což znamená, že je schopen absorbovat vodu z okolního prostředí. Jestliže je takový navlhlý polyetylentereftalát zahřátý nad teplotu skelného přechodu (pro PET kolem 70°C) voda jej hydrolyzuje (degradace za přítomnosti vody). Z tohoto důvodu se musí PET před zpracováním vždy sušit. Zbytková vlhkost by neměla přesáhnout 0,005% hm (nadměrné sušení ale může vést k termické nebo termo-oxidativní degradaci). Sušení by mělo trvat minimálně 4 hodiny, protože sušení PET v kratším čase vyžaduje vyšší teploty (160°C a vyšší), při kterých může začít hydrolýza přímo v sušených granulích. Sušení PET je jiné než u jiných sušících procesů, kde je cílem odebrat jen povrchovou vlhkost. U PET je vlhkost vázaná v objemu a difunduje k povrchu během sušení. Kvůli tomu je potřeba volit delší sušící časy. Čas sušení závisí také na velikosti a tvaru granulí. Čím menší velikost, tím rychleji sušení probíhá. PET velmi rychle pohlcuje vodu z okolního vzduchu, proto je nutné jej okamžitě po sušení zpracovávat. Z výše uvedených důvodů je sušení PET klíčovým krokem při jeho zpracování. Špatně vysušený PET je pak velice obtížné zpracovat.

3.3 Použití

Polyetylentereftalát je surovinou hlavně pro výrobu vláken a v menším rozsahu také pro výrobu fólií. Vlákna se zpracovávají na spotřební textil, technické tkaniny a lana, používají se i k opletání vodičů elektrického proudu a jako jiné výztuže polymerních materiálů např. kordy pro pneumatiky dopravní pásy. Fólie se používají v elektrotechnice a jako podložky pro výrobu magnetofonových a video pásek a filmů. Snad nejrozsáhlejší užití PET nalezneme jako obalový materiál ve formě PET lahví při balení kapalin, zvláště nápojů, vyráběné vstříkovacím vyfukováním.[47],[48],[49]

3.4 Fyzikálně-mechanické vlastnosti

Teplota tání:	$T_m = 264 \text{ }^\circ\text{C}$
Teplota skelného přechodu:	$T_g = 80 \text{ }^\circ\text{C}$
Hustota:	1,33—1,38 g/cm ³
Modul pružnosti:	$E = 2\,300 \text{ MPa}$
Mez pevnosti:	60 MPa
Rozsah teplot použití:	-60 až 130 °C

PET se vyznačuje vysokou mechanickou pevností, vynikající rozměrovou stabilitou, velmi dobrou odolností vůči oděru a velice dobrými kluznými vlastnostmi. Kromě toho vykazuje dobré elektrické vlastnosti a chemickou odolnost. Je fyziologicky nezávadný. Velice nízká nasákavost, která téměř neovlivňuje jeho mechanické a elektrické vlastnosti, současně s nízkým koeficientem tepelné roztažnosti je důvodem vynikající rozměrové stálosti.

PET vlákno tažené z taveniny je méně mačkové než vlna, méně navlhá a rychle schne. Má větší stálost na světle než např. polyamid, ale menší než polyakrylonitril. Velmi dobře odolává dlouhodobému zahřívání, i na vzduchu. Je stálý v prostředí zředěných roztoků kyselin a hydroxidů, neodolává koncentrovaným roztokům amoniaku. Obtížně se vybarvuje. U polyesterové stříže se uplatňuje pružnost a omak podobné vlněné stříži a navíc nemačkovatost a rychlé schnutí. To jsou důvody pro výrobu suken na základě kombinace polyethyltereftalové a vlněné stříže, která si zachovává prodyšnost vlny a má všechny výhodné vlastnosti polyethyltereftalátu. Podobné kombinace existují s polyakrylonitrilovou a viskózní stříží anebo bavlnou.

PET fólie získané vytlačováním mají vysokou mechanickou pevnost, zachovávají si pružnost i do velmi nízkých teplot (až -70°C) a odolávají i vyšším teplotám (až $+130^\circ\text{C}$). Jsou odolné proti olejům. Jsou opticky čiré a mají výborné elektroizolační vlastnosti. Málo propouštějí vlhkost a plyny, jsou výborně zpracovatelné. Nevýhodou je jejich poměrně vysoká cena. [47],[48],[49]

3.5 Využití PET

Polyester se zpracovává převážně na vlákna, má velké uplatnění v textilním průmyslu. Vyrábí se z něj čistě syntetické textilie – plachty (jachting, ultralehká letadla, závěsné kluzáky), filtrační tkaniny, průmyslové kordy, záclony, apod., směsné textilní výrobky (v kombinaci s vlnou, bavlnou a jinými polymerními vlákny). Menší část vláken se také zpracovává na lana a popruhy. Další velkou oblastí využití jsou lahve na nápoje a to jak sycené, tak nesycené CO₂ vyráběné vstřikovacím vyfukováním. Pro technické účely se ke vstřikování používá PET s vyšším obsahem krystalické fáze popř. ještě vyztužený skleněnými vlákny. Ve formě fólií se PET využívá v elektrotechnice a elektronice k výrobě kondenzátorů, také při výrobě filmových podložek a magnetofonových pásek. PET fólie se využívá také při výrobě bezpečnostních skel, nalepuje se na vnitřní stranu okenní tabule a udržuje pak celistvost tabule i při jejím rozbití. [47],[48],[49]

3.6 Recyklace

Recyklace, čili opětovné využití, je obecně vzato postup, kterým se dospěje k využití energie a materiálové podstaty výrobku po ukončení jeho životnosti. Z toho vyplývá, že nejvyšší ekonomický efekt přináší recyklace výrobků obsahujících materiály s velkým rozdílem mezi energetickými nároky na jejich výrobu a energetickou náročnost jejich opětovného přepracování. Recyklace odpadních materiálů má také nemalý ekologický význam. PET se recykluje způsobem zvaným solvolýza. Je to proces, který je založen na rozkladu polykondenzátů účinkem vybraných nízkomolekulárních látek. Tímto způsobem je možno recyklovat také materiály na bázi polyamidů nebo polyuretanů. Podstatou solvolytického rozkladu je obrácení polykondenzační reakce směrem k odbourávání monomerních jednotek z řetězců polymeru.

Společností DuPont vyvinutá technologie na bázi metanolýzy (rozklad působením metanolu) označovaná jako PETRETEC umožňuje zpracovávat odpadní PET znečištěný až deseti procenty cizorodých látek na ethylenglykol a metylester tereftalové kyseliny pro následnou polykondenzaci na nový PET. Specializovaný závod na recyklaci PET technologií PETRETEC byl ve státě Tennessee uveden do plného provozu již v roce 1995 [49]. Kromě solvolýzy mohou být lineární polyestery rozkládány také na principu reesterifikace přebytkem příslušného diolu. Výsledkem takového rozkladu je směs oligomerů, jejíž vlast-

nosti (dané střední molární hmotností) je možné poměrně snadno řídit dávkováním diolu do reakční směsi. Prakticky je využíván tento princip při glykolýze PET na oligomerní produkty, které jsou využívány jako surovina pro výrobu polyesterových pryskyřic, nátěrových hmot nebo v polyuretanových lehčených materiálu. Na rozdíl od metanolýzy PET, která snese i poměrně masivní znečištění, je glykolýza PET citlivá na přítomnost cizorodých látek. [47],[49]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍLE PRÁCE

Hlavním cílem této diplomové práce je nalezení vhodné metodiky hodnocení tokových vlastností materiálu PET (polyetylen-tereftalátu). Dílčími cíly je ohodnocení vlivu měřicí atmosféry (vzduch vs. dusík), teploty, posloupnosti aplikovaných deformačních frekvencí (vzestupně vs. sestupně) a podmínek sušení na výsledné tokové chování materiálu PET.

5 MATERIÁLY

Pro studium vlivu měřící atmosféry, teploty, posloupnosti aplikovaných deformačních frekvencí a podmínek sušení na reologické chování PET materiálů byly vybrány následující materiály:

- Poly(etylen tereftalát) *PET 1* (výrobce Novatex Limited): neplněný, určený pro technologii lití s následujícími základními vlastnostmi (dle materiálových listů):
limitní viskozitní číslo: $LVC = 0.635 \text{ dl.g}^{-1}$,
obsah vlhkosti: $\leq 0,4\%$
teplota tání (DSC): 255°C
- Poly(etylen tereftalát) *PET 2* (výrobce Indorama Polymers): neplněný, určený především pro vstřikování s následujícími základními vlastnostmi (dle materiálových listů):
limitní viskozitní číslo: $LVC = 0.800 \text{ dl.g}^{-1}$,
obsah vlhkosti: $\leq 0,3\%$
teplota tání (DSC): 245°C

6 PŘÍSTROJE A METODY

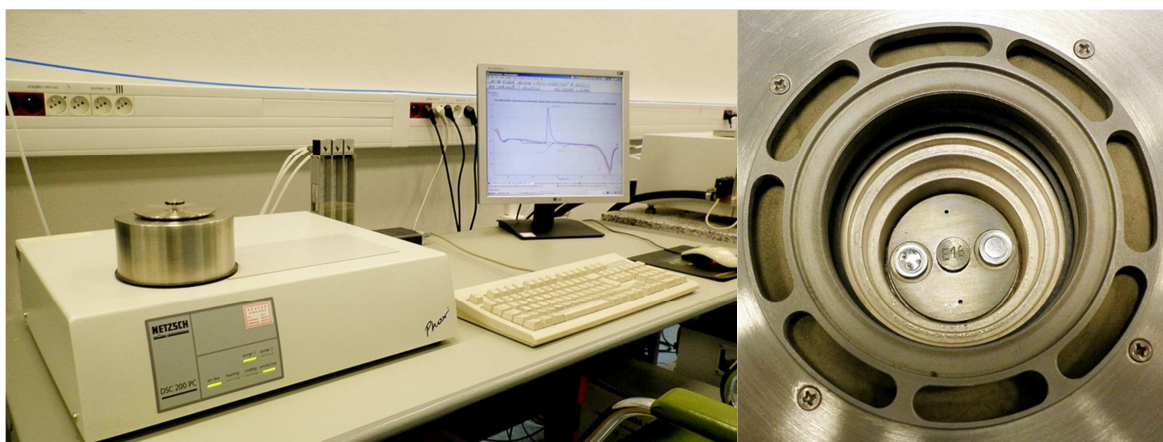
K základní charakterizaci zvolených PET materiálů byly zvoleny následující přístroje. Pro stanovení termických vlastností obou materiálů PET bylo použito diferenciální skenovací kalometrie (přístroj *DSC 200PC Phox NETZSCH*) a ke stanovení sušících křivek byla zvolena termogravimetrická analýza (přístroj *TG209 F1 Libra*) Hodnocení viskoelastických vlastností bylo provedeno na rotačním reometru *Anton Paar MCR 502*.

6.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC 200PC Phox NETZSCH)

Diferenciální skenovací kalorimetrie (anglicky Differential Scanning Calorimetry zkráceně DSC) je termoanalytická technika využívající rozdíl množství dodaného tepla mezi vzorkem a referencí jako funkcí teploty. Vzorek i reference jsou během měření zatěžovány stejným teplotním gradientem a jakýkoli teplotně zabarvený jev (exotermická popř. endotermická reakce, což je v případě polymerů např. tání, krystalizace, síťování, degradace atd.) probíhající v měřeném vzorku způsobuje odchylku od reference, což se následně projeví ve výsledných grafech jako píky (tání, krystalizace) nebo zlomy (skelný přechod, degradace). Obecně je teplotní program pro DSC nastaven jako lineární růst/pokles teploty s časem, ale může být nastaven i např. jako oscilace kolem zadané teploty. DSC se nejčastěji používá ke stanovení teploty tání/krystalizace (semikrystalické materiály), teploty skelného přechodu (amorfní materiály), nástupu a kinetiky síťovacích reakcí (reaktoplasty) popř. degračních procesů v různých měřicích atmosférách (dusík, kyslík, vzduch atd.).

V této diplomové práci bylo využito zařízení *DSC 200PC Phox NETZCH* (viz. Obr. 22) s možností měření v atmosféře vzduchu i dusíku. DSC analýza byla v této práci využita pro stanovení základních termických vlastností obou zkoumaných polymerů (teploty tání, krystalizace, měrných entalpií tání a krystalizace). Vzorky pro DSC analýzu byly připraveny z granulí polymeru (navážka přibližně 17 mg). Zvolená metoda byla následující:

1. ohřev: laboratorní teplota až 300°C (rychlost 10°C/min) – vymazání tepelné historie
2. chlazení: 300°C až -50°C (rychlost 10°C/min)
3. ohřev: -50°C až 300°C (rychlost 10°C/min)
4. chlazení: 300°C až laboratorní teplota (rychlost 10°C/min)



Obr. 22: Diferenciální skenovací kalorimetr DSC 200PC Phox NETSCH - celkový pohled (vlevo), detail měřicího prostoru (vpravo).

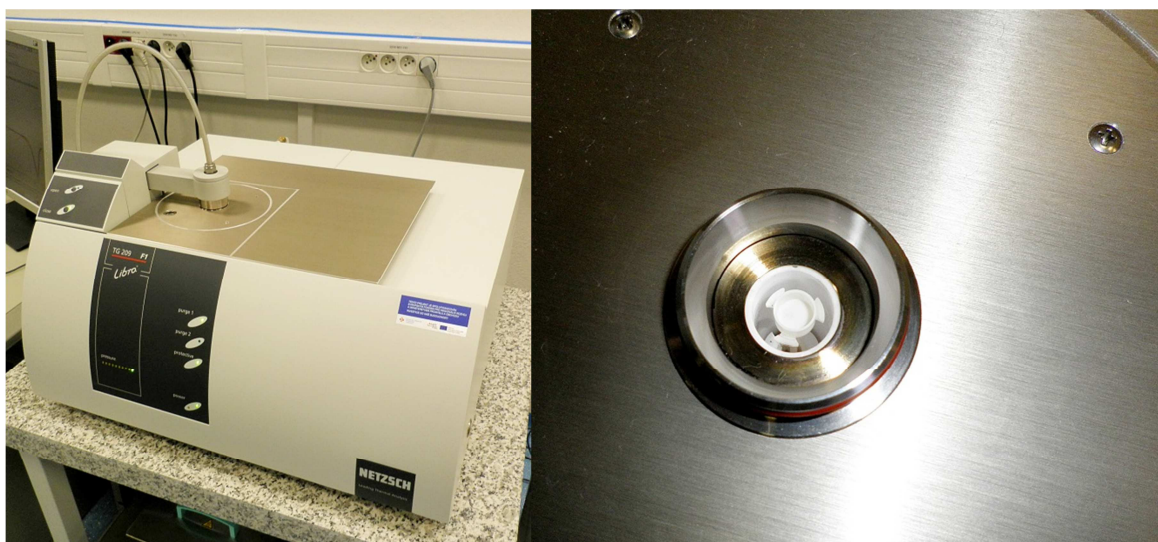
6.2 Termogravimetrická analýza (TG209 F1 Libra)

Termogravimetrická analýza neboli jednoduše termogravimetrie je nejjednodušší metodou termické analýzy. Při této metodě je vzorek (o hmotnosti navážky v miligramech až gramech) vystaven tepelnému namáhání a na citlivých mikrováhách je sledována změna jeho hmotnosti (úbytek materiálu). Stejně jako v případě DSC i zde je možno měřit v různých atmosférách (dusík, argon, vzduch, kyslík atd.) a je tedy možno snadno a rychle stanovit tepelnou nebo tepelně-oxidační stabilitu vzorku (čili to, jakou teplotu materiál „vydrží“ než dojde k jeho nevratné degradaci), pomocí analýzy kroků degradace materiálu je pak možno usuzovat na jeho složení, obsah vlhkosti (sušící křivky), obsah organické/anorganické hmoty. Měřit lze od laboratorní teploty do vysokých teplot (1000 až 1600°C) dle typu přístroje. Novější přístroje umožňují i tzv. vysoce rozlišovací termogravimetrii, při níž je rychlost ohřevu závislá na chování samotného vzorku a umožňuje efektivněji rozlišit případný průběh dvou procesů naráz. Je-li potřeba zjistit, jaké látky se ze vzorku v průběhu tepelného namáhání uvolňují, lze s výhodou použít termogravimetrii kombinovanou např. s hmotnostní nebo infračervenou spektrometrií.

V této diplomové práci bylo využito přístroje *TG209 F1 Libra* (viz. Obr. 23). TGA byla v této práci využita pro stanovení sušících křivek obou zkoumaných polymerů (závislost úbytku vlhkosti na čase). Vzorky pro TGA byly granule obou polymerů (navážka přibližně 17 mg). Zvolené sušící podmínky byly následující:

1. 110°C po dobu 10 hodin
2. 140°C po dobu 10 hodin
3. 170°C po dobu 10 hodin
4. 200°C po dobu 10 hodin

Sušení bylo prováděno v inertní dusíkové atmosféře.



Obr. 23: Termogravimetr TG209 F1 Libra – celkový pohled (vlevo), detail měřícího prostoru (vpravo).

6.3 Rotační reometr Anton Paar MCR 502

Hodnocení viskoelastických vlastností obou neplněných PET polymerů (*PET 1* a *PET 2*) při různých teplotách, měřících atmosférách a sušících podmínkách bylo provedeno na rotačním reometru *Anton Paar MCR 502* s měřící celou *CTD 600* (max. měřící teplota 600°C) vybaveného geometrií deska-deska s průměrem 25 mm (viz. Obr 24). Vzorky pro rotační reometrii byly připraveny lisováním nasušených granulí (sušení: 110°C, 10 hodin). Lisování proběhlo při teplotě 280°C po dobu 15 minut. Následně byly z nalisovaných desek (tloušťka přibližně 1 mm) vysekané jednotlivé kruhové vzorky. Vysekané vzorky byly následně znovu vysušeny (110°C, 10 hodin) k odstranění vlhkosti a následně umístěny do exikátoru (zamezení opětovného navlhnutí). Vzorky, které se využily pro ohodnocení vlivu sušících podmínek na tokové chování PET, byly sušeny při teplotách 140°C, 170°C a 200°C po dobu 10 hodin. Rozsah použitých deformačních frekvencí byl 0,5-500 rad.s⁻¹. Hranice 0,5 rad.s⁻¹ byla zvolena z důvodu obecně velmi dlouhého newtonského platá PET materiálů, takže není nutno měřit do velmi nízkých frekvencí (viskozita se v newtonském

platu nemění). Navíc měření ve velmi nízkých frekvencích trvají velmi dlouho, což vede k degradaci polymeru. Naopak hranice $500 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ byla zvolena pro zachycení přechodu z newtonské oblasti do nenevtonské oblasti, která je obecně u PET až ve vysokých deformačních frekvencích. Vliv teploty na tokové chování obou polymerů byl zkoumán při teplotách 280°C , 290°C a 300°C . Ostatní vlivy (měřicí atmosféra, sekvence měřících frekvencí, sušící podmínky) byly zkoumány jen při jedné teplotě 280°C . Všechna měření byla prováděna následujícím způsobem. Po vytemperování obou geometrií na žádanou teplotu bylo provedeno nastavení nulové polohy (horní geometrie sjela k dolní geometrii a bod doteku byl brán jako nulová poloha), následně byl mezi geometrie vložen vzorek, přepnuta atmosféra vzduchu na dusík, zavřena měřicí cela a s horní geometrií bylo postupně sjížděno dolů, až byl zajištěn dotek horní geometrie se vzorkem (plochy horní i dolní geometrie musí plně smáčet vzorek). Doba od založení vzorku do spuštění měření (prohřátí vzorku a ustálení měřicí teploty) byla vždy stejná a to 5 minut.



Obr. 24: Rotační reometr Anton Paar MCR 502 (vlevo celkový pohled, vpravo detail měřicí cely s geometriemi deska-deska).

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

K naplnění zadaného cíle diplomové práce byly provedeny následující kroky. Jako první byly oba materiály PET (*PET 1* a *PET 2*) analyzovány pomocí DSC metody za účelem zjištění jejich základních termických vlastností. Dále byly pro oba materiály stanoveny sušící křivky metodou TGA při teplotě sušení 110°C. Následně byl na vzorcích obou PET sušených při nejmírnějších podmínkách (110°C, 10 hodin) ohodnocen vliv měřicí atmosféry, teploty a posloupnosti aplikovaných deformačních frekvencí na viskoelastické chování. Jako poslední byl hodnocen vliv sušících podmínek na viskoelastické chování obou polymerů. Za tímto účelem byly nejdříve stanoveny sušící křivky při teplotách 140°C, 170°C a 200°C (doba vždy 10 hodin) a následně byly takto nasušené vzorky reologicky analyzovány.

7.1 DSC analýza

Výsledky DSC analýzy obou zvolených PET jsou uvedeny na Obr. 25 – 27. Na Obr. 25 je výsledek prvního ohřevu. Je zřejmé, že materiál *PET 1* má výraznější oblast skelného přechodu (teplota 77°C, $\Delta c_p = 0,316 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$) než *PET 2* (teplota 75°C, $\Delta c_p = 0,100 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Materiál *PET 1* dále vykazuje velký pík studené krystalizace (teplota 130,9°C, měrná entalpie krystalizace 27,69 J.g⁻¹). Tato studená krystalizace znamená, že při výrobě granulí byl materiál velmi rychle ochlazen a jeho řetězce zatuhly v nezkrystalizovaném stavu. Jejich dokrystalizace je možná až při opětovném zahřátí na teplotu kolem 130°C. Druhý materiál *PET 2* tuto studenou krystalizaci nevykazuje, což svědčí o tom, že jeho chlazení při granulaci bylo pomalejší. Tomuto odpovídaly granule i při vizuálním pohledu (granule materiálu *PET 1* byly čiré tedy spíše amorfni, granule *PET 2* byly mléčně zakalené tedy spíše krystalické).

Na Obr. 26 jsou uvedeny DSC křivky prvního chlazení pro oba PET materiály. Je vidět, že materiál *PET 1* začíná krystalizovat při vyšší teplotě 189,3°C, zatímco *PET 2* při nižší teplotě 166,5°C. Je také zřejmé, že *PET 1* krystalizuje více (měrná entalpie krystalizace je 44,01 J.g⁻¹) než *PET 2* (měrná entalpie krystalizace je 16,95 J.g⁻¹). Ve spojení s Obr. 27 (druhý ohřev), kde je u materiálu *PET 2* vidět studená krystalizace u teploty 164,9°C zatímco materiál *PET 1* studenou krystalizaci nevykazuje je možné udělat závěr, že rychlost chlazení 10°C/min je pro *PET 1* dostatečná k vytvoření krystalické struktury zatímco u *PET 2* by bylo nutno chladit pomaleji, aby měly řetězce dostatek času se poskládat do krystalinitů. Z oblasti tání obou materiálů Obr. 27 je dále vidět, že materiál *PET 1*

má pík tání při teplotě 257,7°C, zatímco *PET 2* při teplotě 248,2°C. Z píků tání je také možno udělat závěr, že distribuce velikosti řetězců je o něco širší v případě *PET 1* (širší pík tání především v oblasti nižších teplot, který odpovídá nízkomolekulárním podílům).

7.2 TGA (sušící křivky)

Sušící křivky pro oba materiály PET při teplotě 110°C jsou uvedeny na Obr. 28. Důvody volby takto nízké teploty sušení byla jednak studená krystalizace u *PET 1* začínající u teploty kolem 120°C - viz. kapitola 7.1 a jednak zamezení odpařování nízkomolekulárních podílů popř. hydrolyzy při vyšších sušících teplotách (dle dostupné literatury [51] se nízkomolekulární podíly mohou začít odpařovat již při teplotě kolem 140°C). Z Obr. 28 je zřejmé, že *PET 1* obsahuje větší množství vlhkosti než *PET 2*, což je v souladu s údaji v materiálových listech obou PET (viz. kapitola 5). Úbytek vlhkosti u *PET 1* je přibližně 0,16%, u *PET 2* přibližně poloviční – 0,08%. Oba materiály jsou v rovnovážném stavu přibližně po 200 minutách. Větší vlhkost u PET 1 je zřejmě dána větším podílem amorfni části (snadná difúze vlhkosti) než u PET 2 (větší podíl krystalické faze, obtížnější difúze vlhkosti).

7.3 Reologická analýza

Reologická analýza obou PET byla provedena následujícím způsobem. Nejdříve byla stanovena oblast lineární viskoelastivity a to pro všechny 3 teploty - 280°C, 290°C a 300°C. Následně byl ohodnocen vliv měřící atmosféry (vzduch vs. dusík), vliv sekvence deformačních frekvencí (vzestupná vs. sestupná), vliv teploty a jako poslední pak vliv sušících podmínek na viskoelastické chování obou PET.

7.3.1 Lineárně viskoelastická oblast

Před každým viskoelastickým měřením je třeba nejdříve určit rozhraní mezi lineární a nelineární viskoelasticitou a to ideálně pro každou měřící teplotu. V lineární viskoelasticitě je totiž změřené napětí přímo úměrné deformační frekvenci, naopak v nelineární oblasti je již napětí nepřímo úměrné deformační frekvenci. Pro základní charakterizaci materiálu je vždy nutné měřit v oblasti lineární viskoelastivity (oblast nelineární viskoelastivity je také využívána, ale vyhodnocování naměřených dat je značně komplikovanější [52]). Stanovení oblasti lineární viscoelastivity pro oba měřené PET materiály je znázorněno na Obr. 29 -*PET 1* a Obr. 30 - *PET 2*. Je zřejmé, že u obou PET materiálů je oblast lineární

viscoelasticity, kde jsou viskoelastické vlastnosti nezávislé na deformaci zhruba do deformace 30% (deformace je definována jako podíl výchylky ve směru deformace ku tloušťce vzorku a je vyjadřována v procentech). Všechna další měření byla prováděna při deformaci 1%.

7.3.2 Vliv měřící atmosféry

Z praktického pohledu měření na rotačním reometru je velmi důležité zjištění jakou atmosféru pro měření daného materiálu použít, zda vzduch nebo inertní plyn (nejčastěji dusík). Například pro polyolefiny při teplotách do 200°C je možno běžně používat jako měřící atmosféru vzduch (nehrozí termooxidativní degradace) [53].

Výsledky srovnání viskoelastických vlastností pro oba měřené PET v různých atmosférách (vzduch a dusík) jsou uvedeny na Obr. 31 - *PET 1* a Obr. 32 - *PET 2*. V obou grafech je vidět podstatný rozdíl mezi viskoelastickými vlastnostmi stanovenými v atmosféře vzduchu a dusíku. V atmosféře vzduchu jsou data vždy níž než v atmosféře dusíku což naznačuje významnou termooxidativní degradaci obou PET spojenou se štěpením (krácením) řetězců, čímž dochází ke vzniku nízkomolekulárních podílů, které následně snižují viskozitu polymeru. Měření materiálů PET tedy musí být vždy prováděno v inertní atmosféře.

7.3.3 Vliv sekvence měřících deformačních frekvencí

Pro zajištění reprodukovatelnosti viskoelastických měření je také důležité vědět, zda je možno měřit v daném rozsahu deformačních frekvencí (v této práci použít rozsah 0,5 až 500 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$) vzestupně (tj. od 0,5 do 500 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$) nebo sestupně (tj. od 500 do 0,5 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$). Běžně se měří vzestupně (od nejnižších frekvencí do nejvyšších) s to především z důvodu možného vytékání měřeného materiálu mimo geometrie při vysokých frekvencích. Při vzestupném měření tato chyba ovlivňuje jen poslední měřené body (nejvyšší frekvence), naopak u sestupného měření by ovlivňovala všechny měřené body.

Měření komplexních viskozit ve vzestupném a sestupném módu deformačních frekvencí pro oba PET materiály je znázorněno na Obr. 33 (vzestupná a následně sestupná sekvence) a Obr. 34 (sestupná a následně vzestupná sekvence). Z porovnání komplexních viskozit pro oba PET materiály v těchto grafech je viditelné, že materiál *PET 1* má nižší viskozitu než *PET 2*, což koresponduje s daty limitních viskozitních čísel (limitní viskozitní číslo je mírou viskozity PET měřené ovšem v roztoku polymeru, ne v tavenině) uvádě-

nými v materiálových listech - viz. kapitola 5. Dále je zřejmé, že materiál *PET 1* má delší newtonské plató (přechod z newtonské do neneutonské oblasti je kolem 100 rad.s^{-1}) než materiál *PET 2* (přechod z newtonské do neneutonské oblasti je kolem 10 rad.s^{-1}). Dalším zajímavým zjištěním je to, že se křivky komplexních viskozit pro oba PET materiály měřené na jednom vzorku nejdříve ve vzestupném a následně sestupném módu (Obr. 33) a sestupném a následně vzestupném módu (Obr. 34), nereprodukuje (neleží na sobě). Důvodem je fakt, že PET materiály jsou při vysokých teplotách a i relativně krátkých časech velmi náchylné k termodegradacím, popř. polykondenzačním reakcím a to i při měření v inertní dusíkové atmosféře, které se mohou projevit buďto nárůstem viskozity v důsledku tvorby vysokomolekulárních podílů (prodlužování řetězců popř. tvorba zesíťovaných struktur) nebo poklesem viskozity (prosté štěpení řetězců) [54]. U obou zkoumaných materiálů dochází v čase k nárůstu viskozity, což svědčí o tvorbě vysokomolekulárních podílů během samotného měření. Jedno měření ($0,5$ až 500 rad.s^{-1} popř. 500 až $0,5 \text{ rad.s}^{-1}$) trvalo přibližně 8 minut, přičemž nejdéle (přibližně 5 minut) trvalo měření nejnižší frekvence ($0,5 \text{ rad.s}^{-1}$) a naopak nejrychlejší (přibližně 10 vteřin) bylo měření nejvyšší frekvence (500 rad.s^{-1}). K tomu je ovšem nutno přičíst ještě 5 minut na předehřev vzorku. Celkově byly tedy materiály při jednom měření (vzestupná nebo sestupná sekvence frekvencí) namáhány 13 minut a při následném měření (sestupná nebo vzestupná sekvence měření) dalších 8 minut, předehřev vzorku již nebyl třeba, test následoval okamžitě po skončení předchozího testu.

Z těchto měření je tedy možno udělat následující závěr. Při měření PET je velmi důležité dodržovat stále stejný postup a to jak při předehřevu vzorku, tak při samotném měření (není možno kombinovat měření v sestupném a vzestupném módu) a také je nutné každé měření provádět s novým vzorkem, není možné jeden vzorek měřit několikrát za sebou, jinak mohou být měřená data silně ovlivněna vnitřními chemickými reakcemi (degradací popř. polykondenzací). Takové výsledky jsou pak mezi sebou neporovnatelné.

7.3.4 Vliv teploty

Při zpracování polymerů je důležité znát viskozitu nejen při jedné teplotě, ale v širším rozsahu teplot, které se během zpracování vyskytují. Nejčastěji se měří viskozita (popř. viskoelastické vlastnosti) při třech teplotách s ekvidistantním krokem tak, aby bylo

možné určit i závislost viskozity (viskoelastických vlastností) na teplotě. Tato znalost je mimo jiné důležitá i při případném matematickém modelování zpracovatelských procesů.

Teplotní závislost u zvolených PET materiálů byla hodnocena při teplotách 280°C, 290°C a 300°C (tj. ekvidistantním kroku 10°C). Teploty pod 280°C by dle DSC křivek mohly vést k nedokonalému roztavení polymeru a naopak teploty nad 300°C byly problematické především z pohledu nízké viskozity obou materiálů (pod 100 Pa.s), což vedlo k vytékání polymeru mimo prostor mezi měřicími geometriemi. Výsledná data jsou uvedena na Obr. 35 - *PET 1* a Obr. 36 - *PET 2*. Z křivek komplexních viskozit je evidentní, že s vyšší teplotou komplexní viskozita klesá, což je dáno tím, že jednotlivé molekuly polymeru jsou při vyšší teplotě více vzdáleny od sebe a tření mezi nimi je menší. Dále je také viditelné, že viskozita materiálu *PET 1* je více závislá na teplotě, křivky jsou od sebe dál, než je tomu u materiálu *PET 2*, křivky jsou blíže sobě. Zajímavé jsou ovšem především naměřené moduly. Ztrátové (disipační) moduly (G'') jsou ve stejném trendu jako komplexní viskozity, tedy s vyšší teplotou ztrátové moduly klesají. Důvodem je opět větší vzdálenost jednotlivých polymerních řetězců od sebe při vyšší teplotě, čímž se snižuje přeměna mechanické energie na tepelnou (disipace). Naopak fázové moduly (G') vykazují výrazně odlišný trend. V nízkých frekvencích jsou ztrátové moduly při vyšší teplotě vyšší a naopak při vysokých frekvencích jsou nižší. Fázové moduly pro jednotlivé teploty se kříží v oblasti kolem 30 rad.s⁻¹ (*PET 1*) a 50 rad.s⁻¹ (*PET 2*). Důvod tohoto nezvyklého chování fázových modulů je následující. Fázový modul je obecně mnohem citlivější ke struktuře polymeru než ztrátový modul, takže se v něm mnohem více projevují všechny změny struktury, které probíhají v daném polymeru během měření. Jak již bylo ukázáno v předchozí části diskuze (kapitola 7.3.3) oba dva PET materiály jsou velmi náchylné k termodegradaci spojené se zvyšováním molekulové hmotnosti (prodlužování řetězců popř. síťování) a tedy i viskozity. S vyšší teplotou tyto změny probíhají intenzivněji, proto dochází při měření ve vzestupném módu od 0,5 rad.s⁻¹ do 500 rad.s⁻¹ v nízkých frekvencích (měření zde trvá nejdéle) k většímu nárůstu fázového modulu (reakce probíhají s vyšší teplotou rychleji). Jinými slovy, doba měření je v podstatě stejná u všech tří teplot, ale s vyšší teplotou probíhají degradační reakce intenzivněji, proto fázový modul roste více u vyšší teploty. To je také vidět na tvaru jednotlivých křivek fázových modulů. Fázové moduly u obou PET materiálů při teplotě 280°C jsou víceméně přímkové a se zvyšující se teplotou se zvětšuje jejich „prohnutí“. Ve vysokých frekvencích, kdy už proběhla většina degradačních reakcí uvnitř polymeru se rozdíl mezi jednotlivými teplotami ztrácí a fázové moduly jsou pak již

v očekávaném trendu, tedy s vyšší teplotou je fázový modul nižší. Zjednodušeně se dá toto napsat následovně. Při nízké teplotě 280°C probíhají degradační reakce určitou rychlostí po celou dobu testu. Při vyšších teplotách 290°C popř. 300°C tyto degradační reakce probíhají velmi rychle především na začátku testu (nízké frekvence, vyšší fázový modul) a ke konci testu (vysoké frekvence, nižší fázový modul) je již rychlost degradačních reakcí velmi pomalá (míst v řetězcích, která jsou schopna se těchto reakcí účastnit je velmi málo).

7.3.5 Vliv sušících podmínek

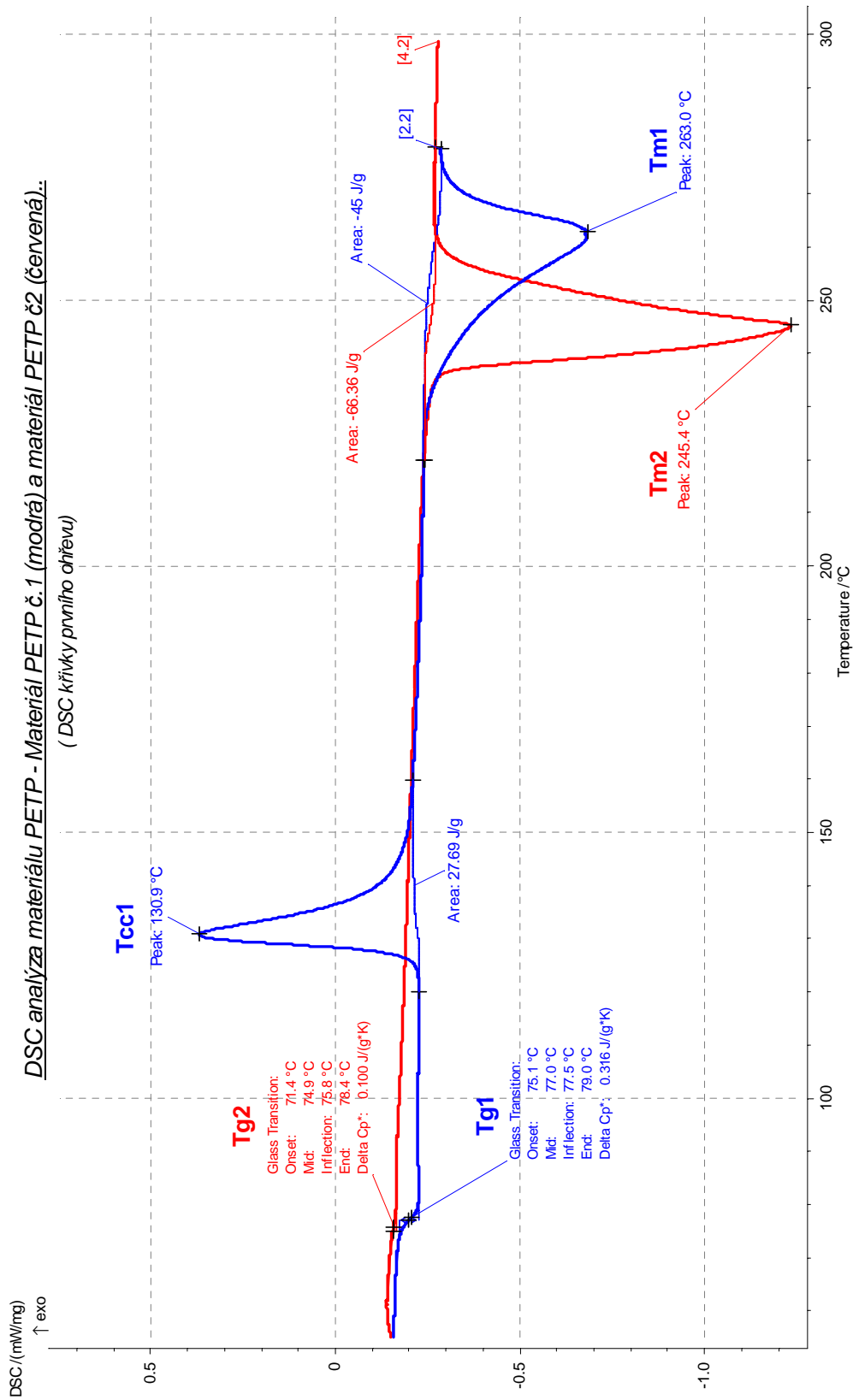
Při zpracování PET je jedním z nejdůležitějších faktorů sušení. Obecně je nutno PET sušit až do hodnoty zbytkové vlhkosti řádově 0,005% [55], jinak dochází při zpracování k problémům s nehomogenitami (voda uvnitř taveniny vře a vytváří bublinky). Samotné vysušení na hodnoty zbytkové vlhkosti 0,005% není tak velkým problémem jako nalezení vhodných sušících podmínek. Sušení je totiž velmi silně ovlivněno např. studenou krystalizací PET (krystalinity zabraňují transportu vlhkosti k povrchu granule), dále je pak velkým problémem také hydrolýza (rozklad PET při vyšší teplotě sušení) nebo třeba odpařování nízkomolekulárních podílů (např. etylenglykol) při vyšších teplotách sušení. Z pohledu zpracování je dobré tyto nízkomolekulární podíly odstranit během sušení, protože mohou způsobovat řadu zpracovatelských problémů (např. tzv. „die lines“ – vizuální defekty ve formě pásů na vytlačných fóliích).

S cílem nalezení vhodných podmínek sušení a vlivu sušení na tokové chování materiálů PET byly provedeny následující kroky. Nejdříve byly stanoveny sušící křivky metodou TGA pro oba materiály PET při 4 různých teplotách (110°C, 140°C, 170°C a 200°C) po dobu 10 hodin. Výsledky jsou uvedeny na Obr. 37 - *PET 1* a Obr. 38 - *PET 2*. Trendy v sušení jsou u obou materiálů stejné, tedy s vyšší teplotou sušení je úbytek hmotnosti větší a také je sušení intenzivnější (směrnice v první části sušící křivky je strmější). Úbytek hmotnosti při teplotách 140°C a 170°C je přibližně stejný. Tento trend lze vysvětlit tím, že s vyšší teplotou se odpařuje nejen vlhkost, ale též nízkomolekulární podíly.

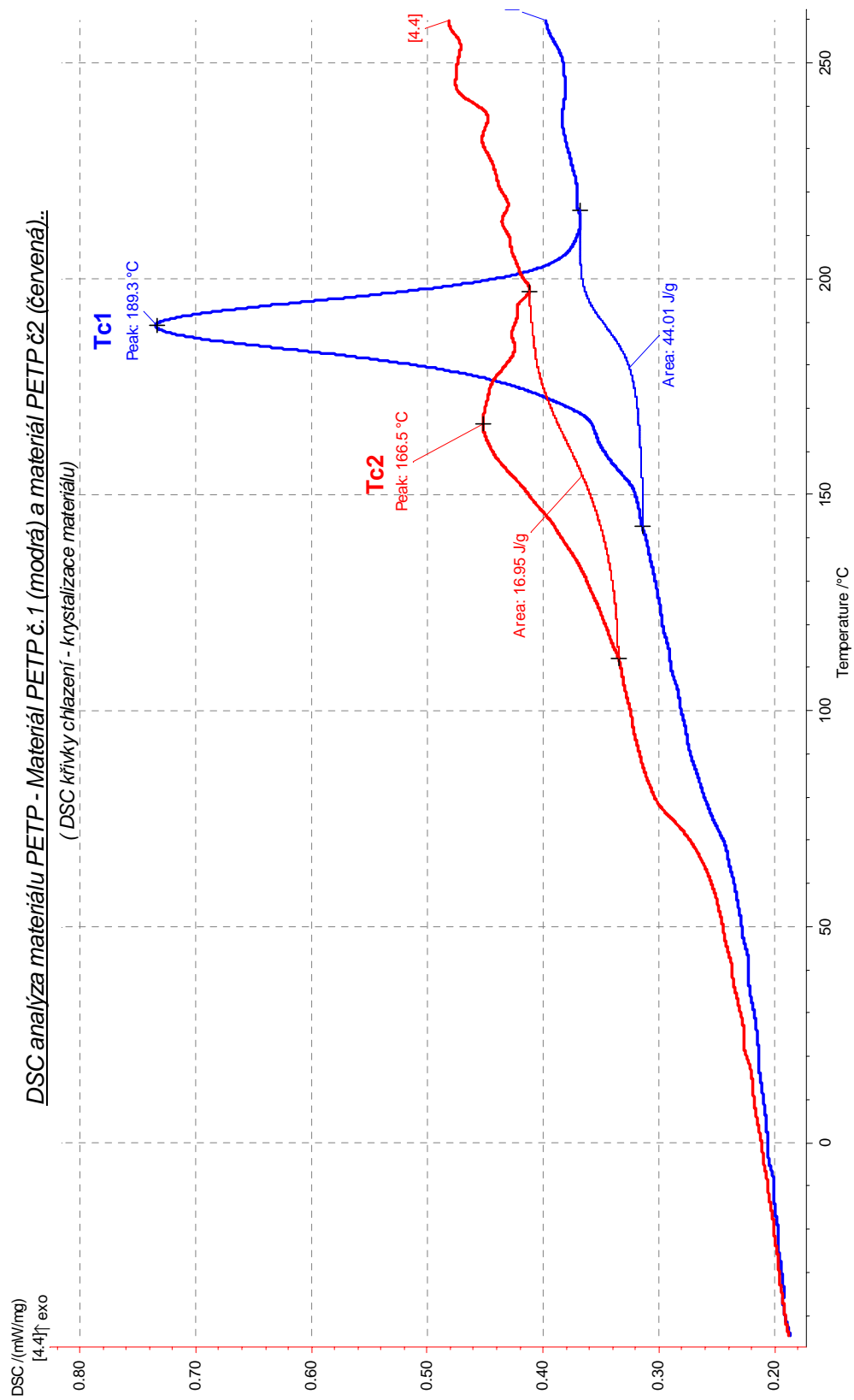
K ohodnocení vlivu sušících podmínek bylo zvoleno měření viskoelastických vlastností, které jsou ke struktuře polymeru velmi citlivé. Výsledky měření jsou uvedeny v Obr. 39 - *PET 1* a Obr. 40 - *PET 2*. Je zřejmé, že trend u obou PET je stejný, tedy s vyšší teplotou sušení jsou viskoelastické vlastnosti (fázový modul, ztrátový modul a komplexní viskozita) vyšší, což je dáno s největší pravděpodobností především úbytkem nízkomolekulárních podílů, které odchází při vyšší teplotě sušení. Při absenci nízkomolekulárních

podílů je pak vyšší tření jednotlivých molekul o sebe (ztrátový modul je vyšší) i elasticita polymeru jako celku je vyšší (fázový modul je vyšší) a tedy i komplexní viskozita je vyšší. Do určité míry se zde může projevit také hydrolyza. Je možné, že při nižších teplotách sušení odchází méně vlhkosti a zbytková vlhkost pak může při měření (vysoká teplota a materiál v tavenině) způsobovat intenzivnější hydrolyzu PET řetězců (hydrolyza je vždy spojená se štěpením řetězců, tedy se snižováním molekulové hmotnosti, což znamená pokles ve viskozitě). Tudíž s nižší teplotou sušení by hydrolyza v tavenině při měření byla intenzivnější. K rozklíčování, který z vlivů odpařování nízkomolekulárních podílů nebo hydrolyza má větší vliv na změnu viskoelastických vlastností, by bylo třeba mít TGA doplněnou o hmotnostní popř. alespoň o infračervenou spektroskopii. Díky těmto zařízením by bylo možno zjistit, jaké látky při daných teplotách sušení odchází popř. i jejich procentuální zastoupení. Nicméně tato experimentální možnost nebyla dostupná.

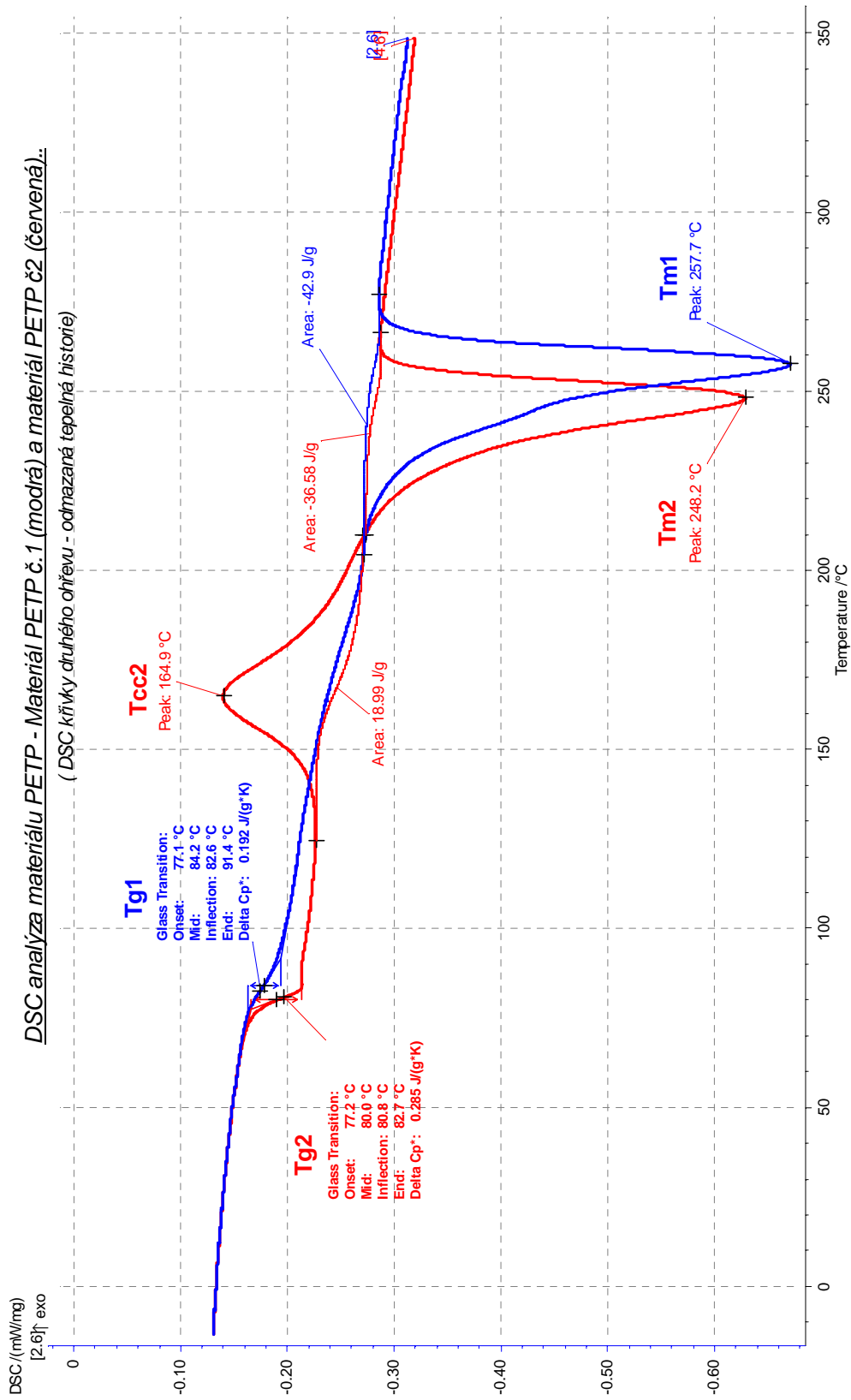
Závěrem je možno napsat, že měření viskoelastických vlastností je velmi vhodná a citlivá metoda hodnocení vlivu sušících podmínek. Dále je také důležité poznamenat, že samotnou přípravou vzorků PET je možno velmi silně ovlivnit výsledky měření, na což je třeba vždy myslet. Pro nalezení nejvhodnějších sušících podmínek je nutno nejdříve stanovit oblast případné studené krystalizace DSC metoda daného materiálu, následně stanovit sušící křivky pomocí TGA metody (ideálně spojené s hmotnostní nebo infračervenou spektroskopií) a následně zvolit nejnižší možnou teplotu sušení tak, aby z PET neodcházely nízkomolekulární podíly, protože jinak je tokové chování významně ovlivněno absencí těchto látek.



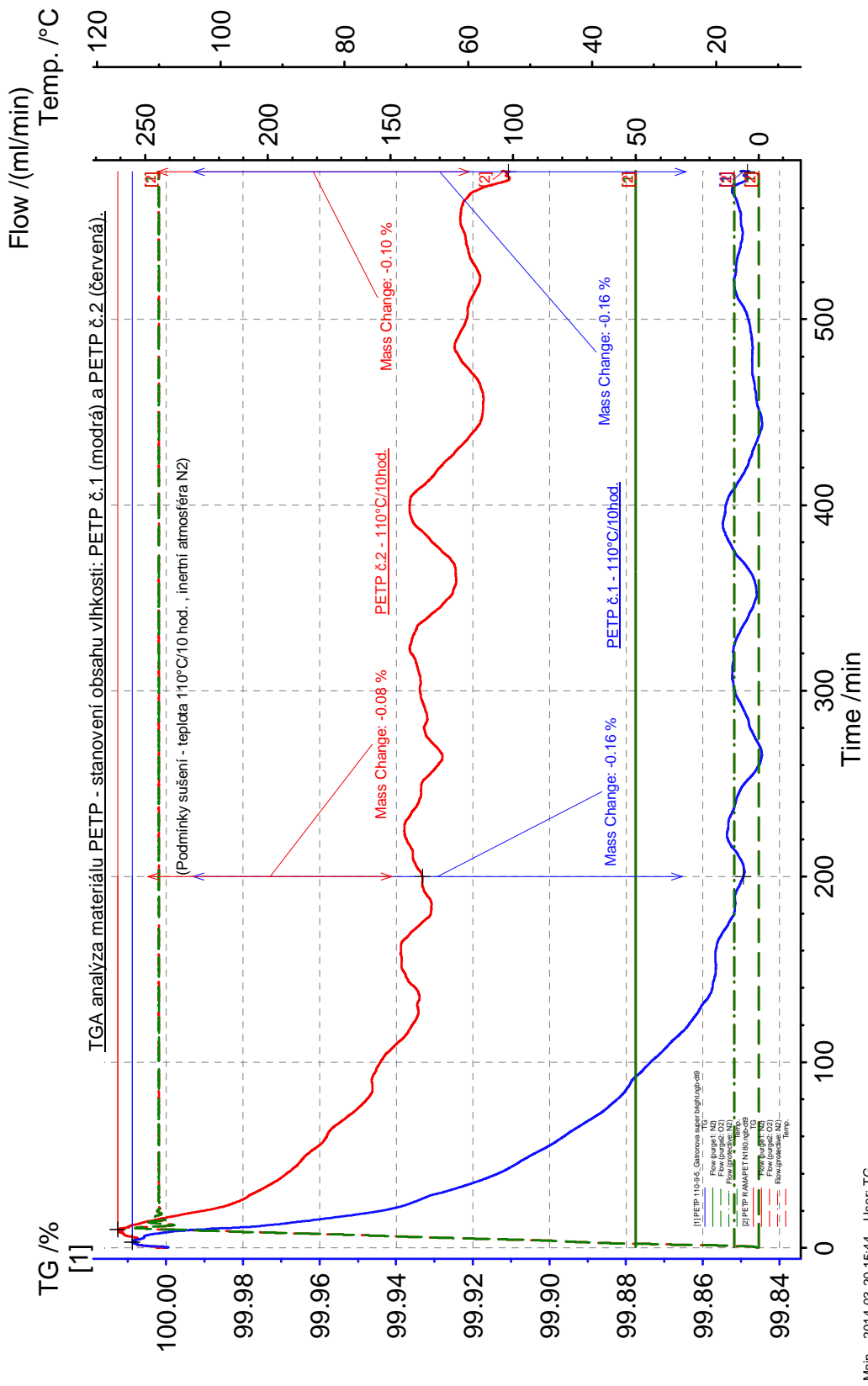
Obr. 25: DSC křivky (první ohřev) pro oba materiály (PET 1 a PET 2).



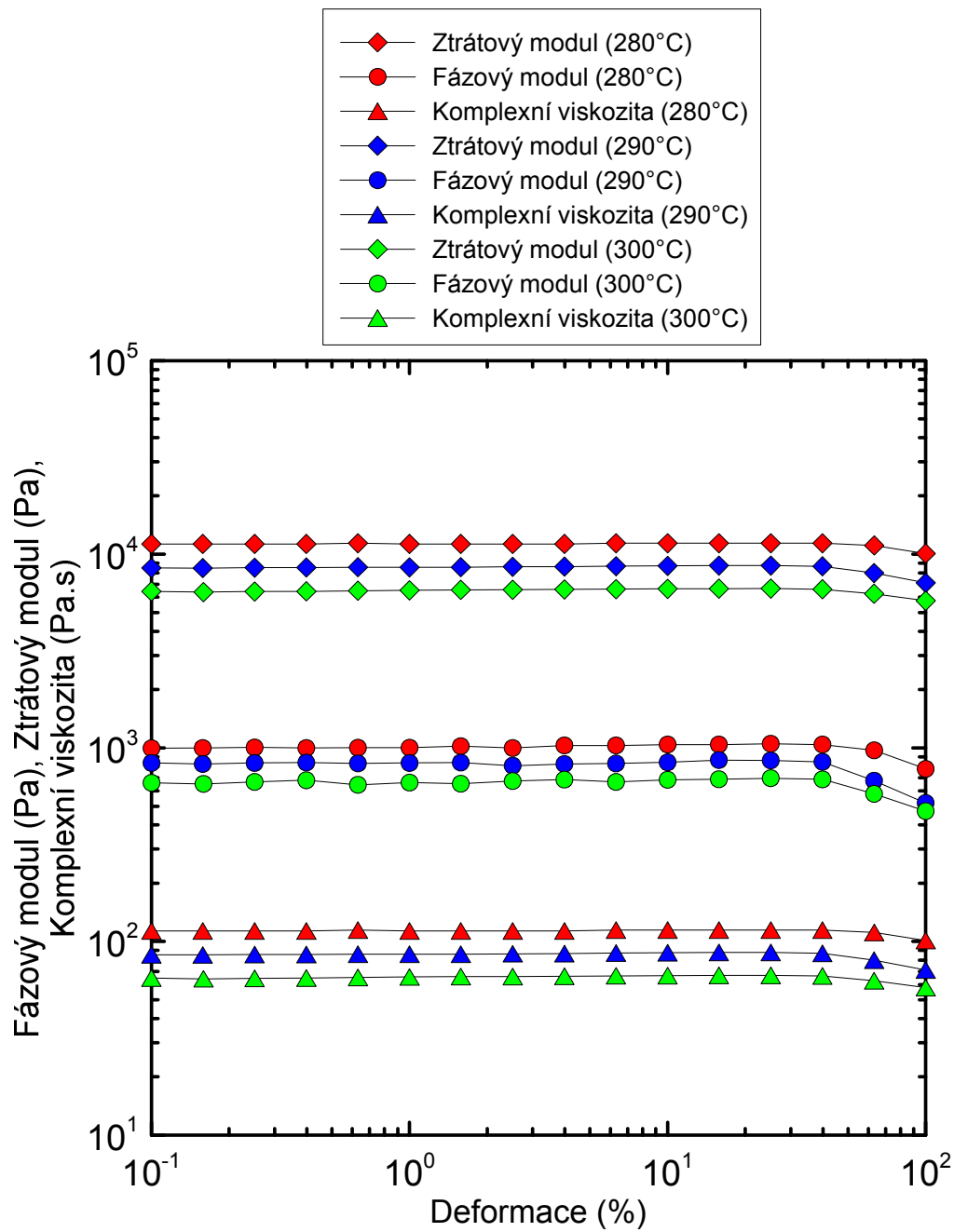
Obr. 26: DSC křivky (první chlazení) pro oba materiály (PET 1 a PET 2).



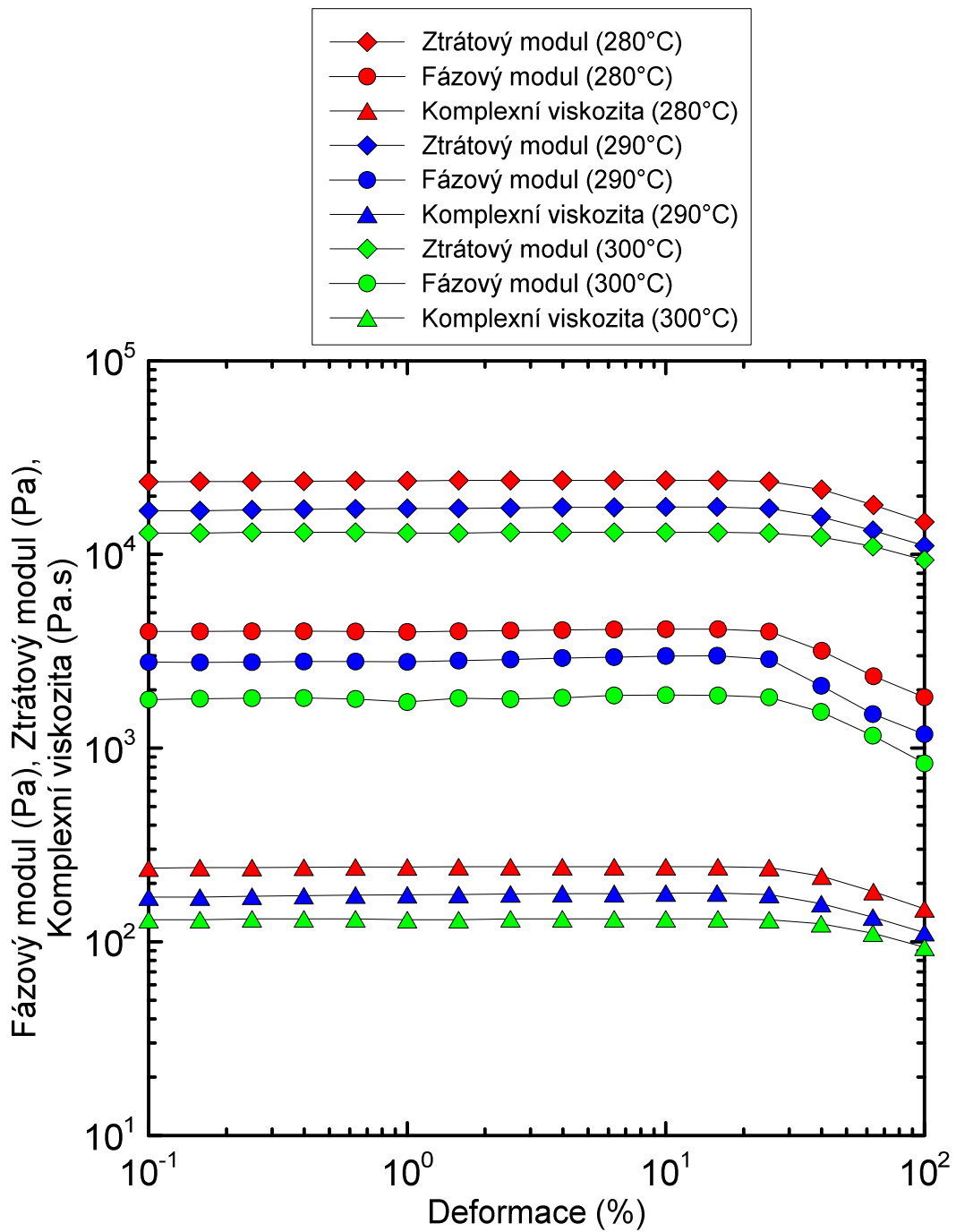
Obr. 27: DSC křivky (druhý ohřev) pro oba materiály (PET 1 a PET 2).



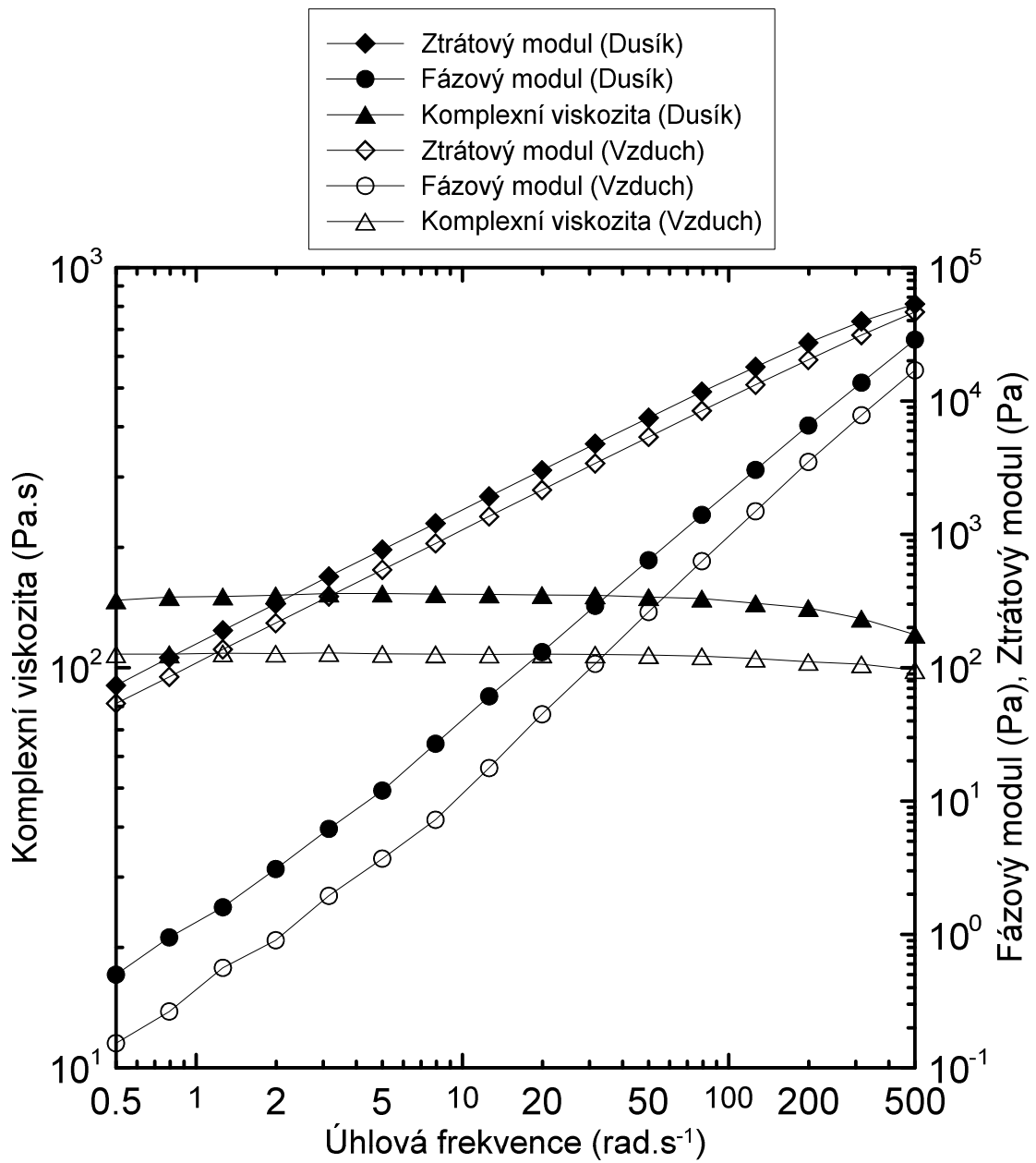
Obr. 28: Sušící křivky (110°C, 10 hodin) pro oba materiály (PET 1 a PET 2).



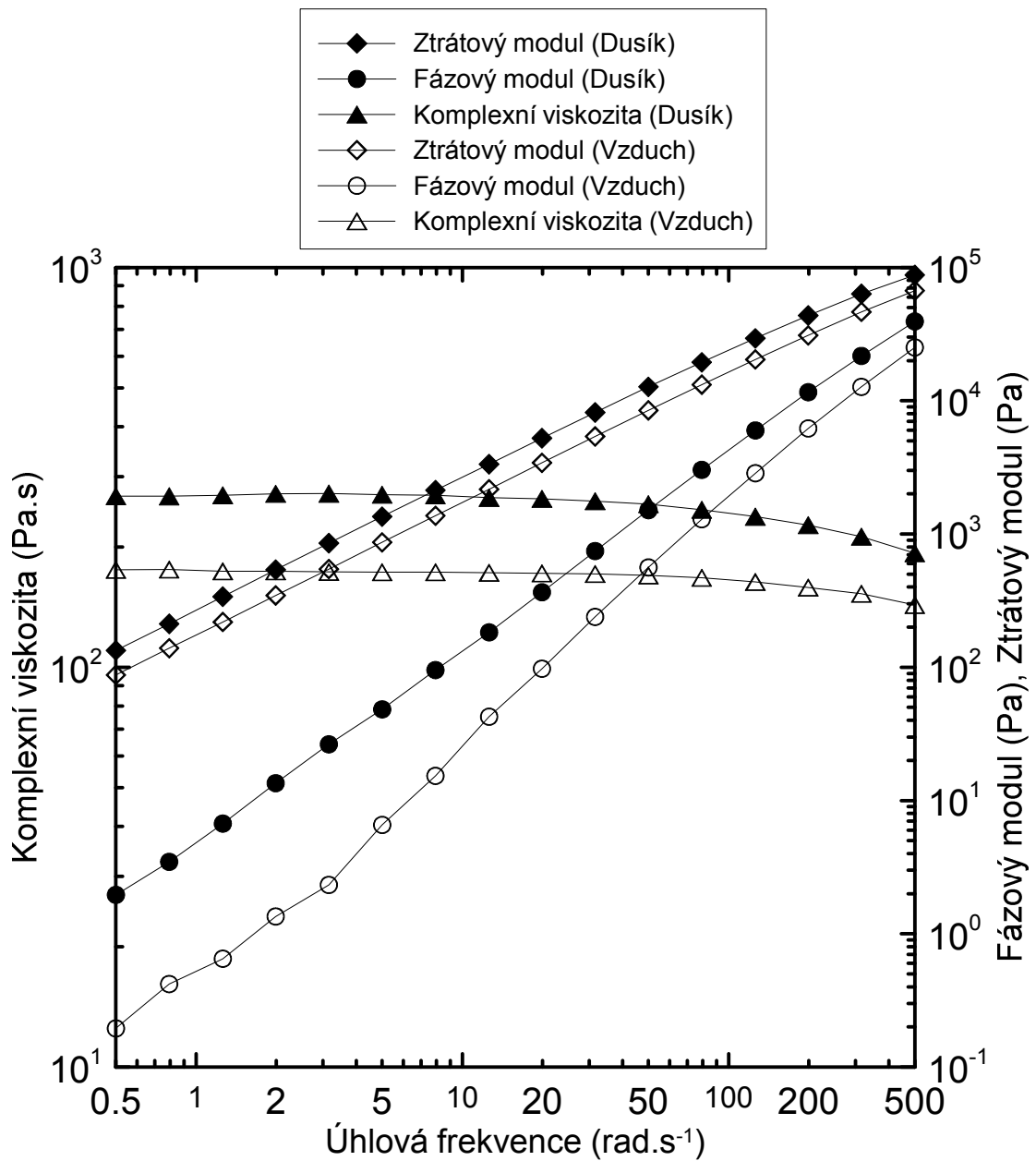
Obr. 29: Závislosti fázového a ztrátového modulu a komplexní viskozity pro materiál PET
1 při teplotách 280°C, 290°C a 300°C (měřící atmosféra: dusík).



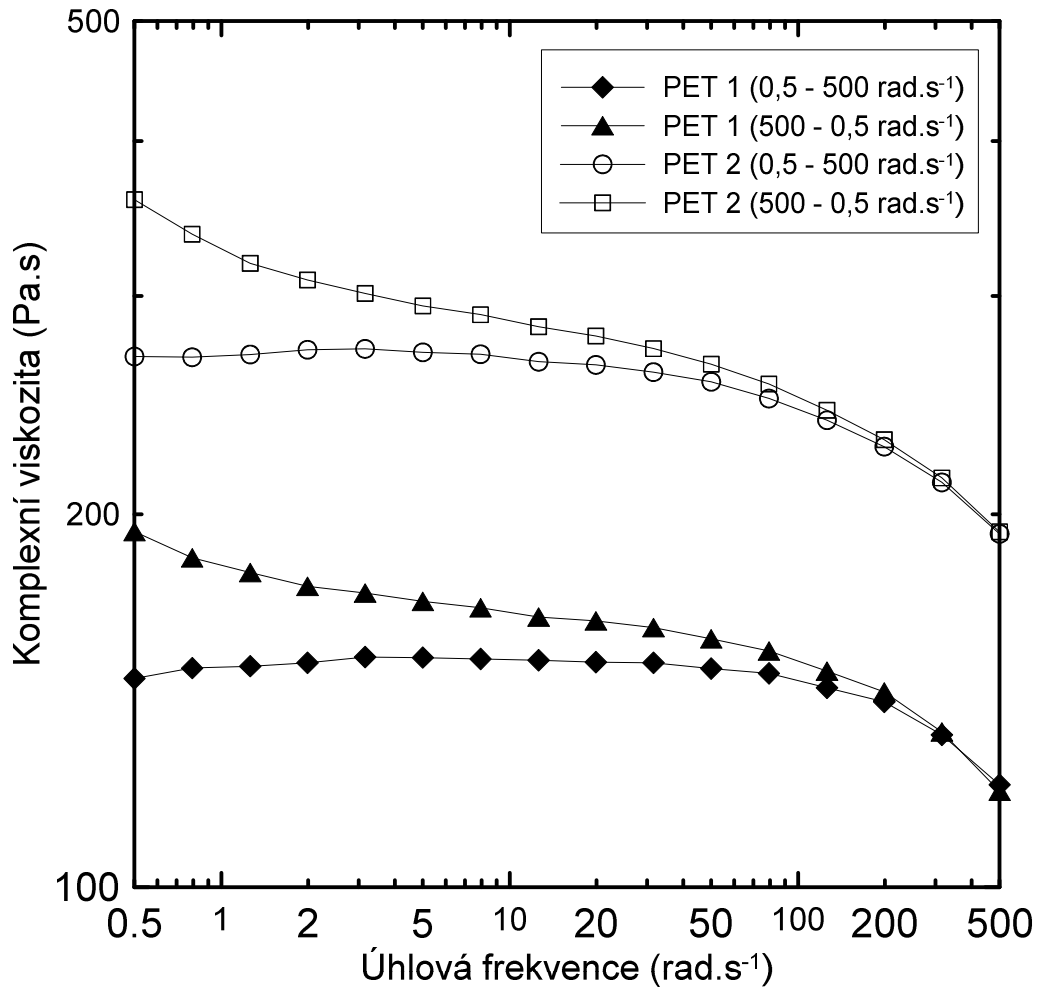
Obr. 30: Závislosti fázového a ztrátového modulu a komplexní viskozity pro materiál PET 2 při teplotách 280°C, 290°C a 300°C (měřící atmosféra: dusík).



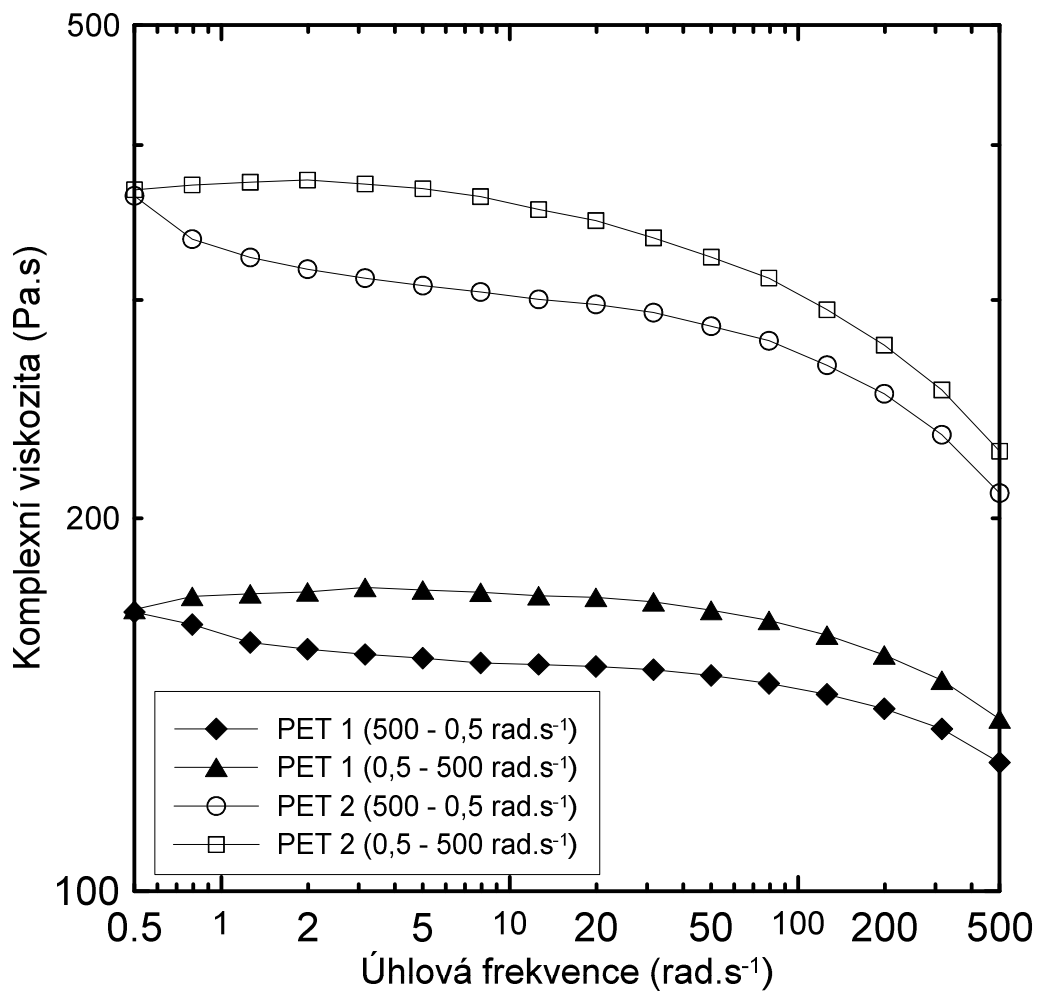
Obr. 31: Závislosti fázového a ztrátového modulu a komplexní viskozity pro materiál PET
 1 při teplotě 280°C v měřící atmosféře vzduchu a dusíku.



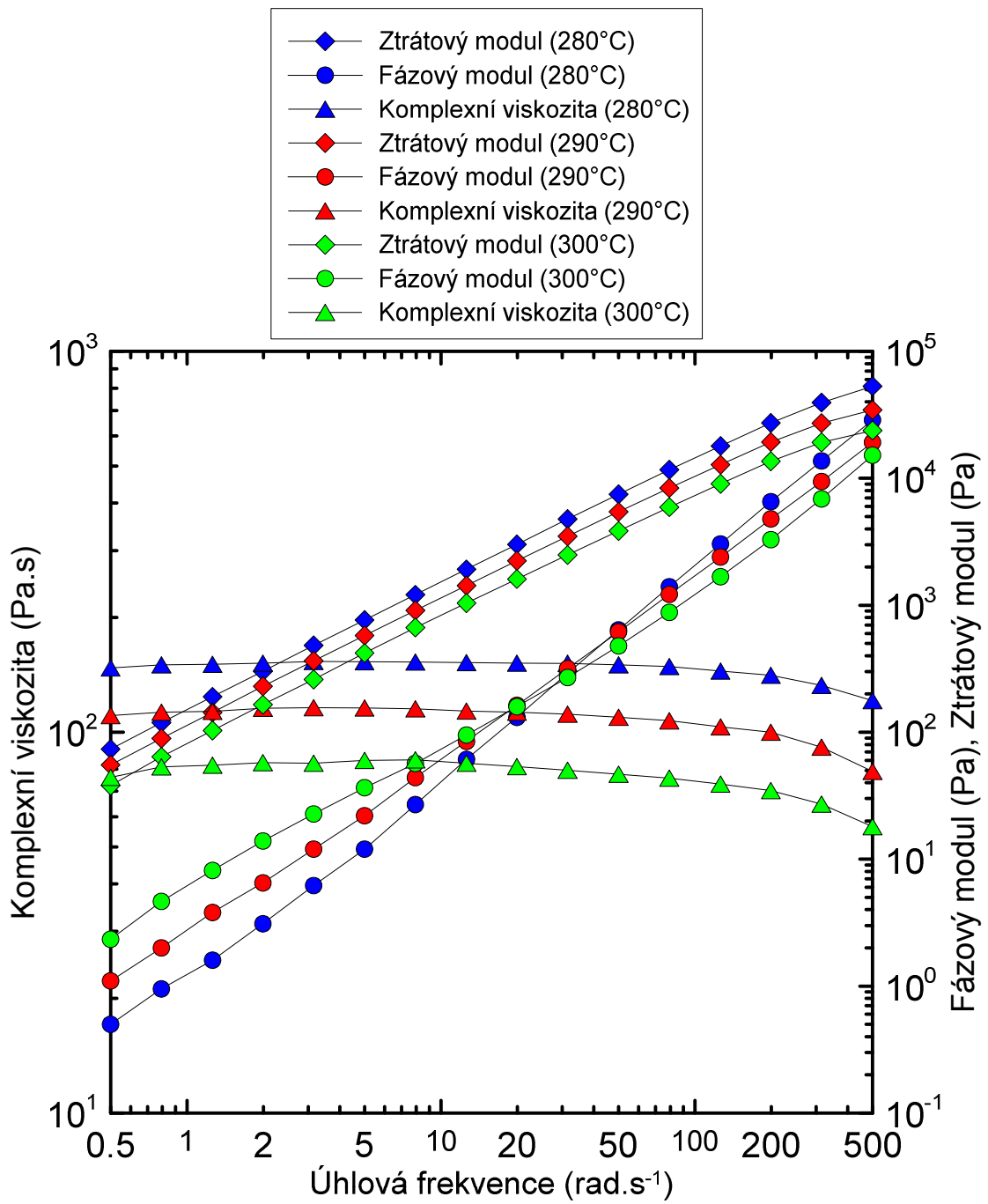
Obr. 32: Závislosti fázového a ztrátového modulu a komplexní viskozity pro materiál PET 2 při teplotě 280°C v měřící atmosféře vzduchu a dusíku.



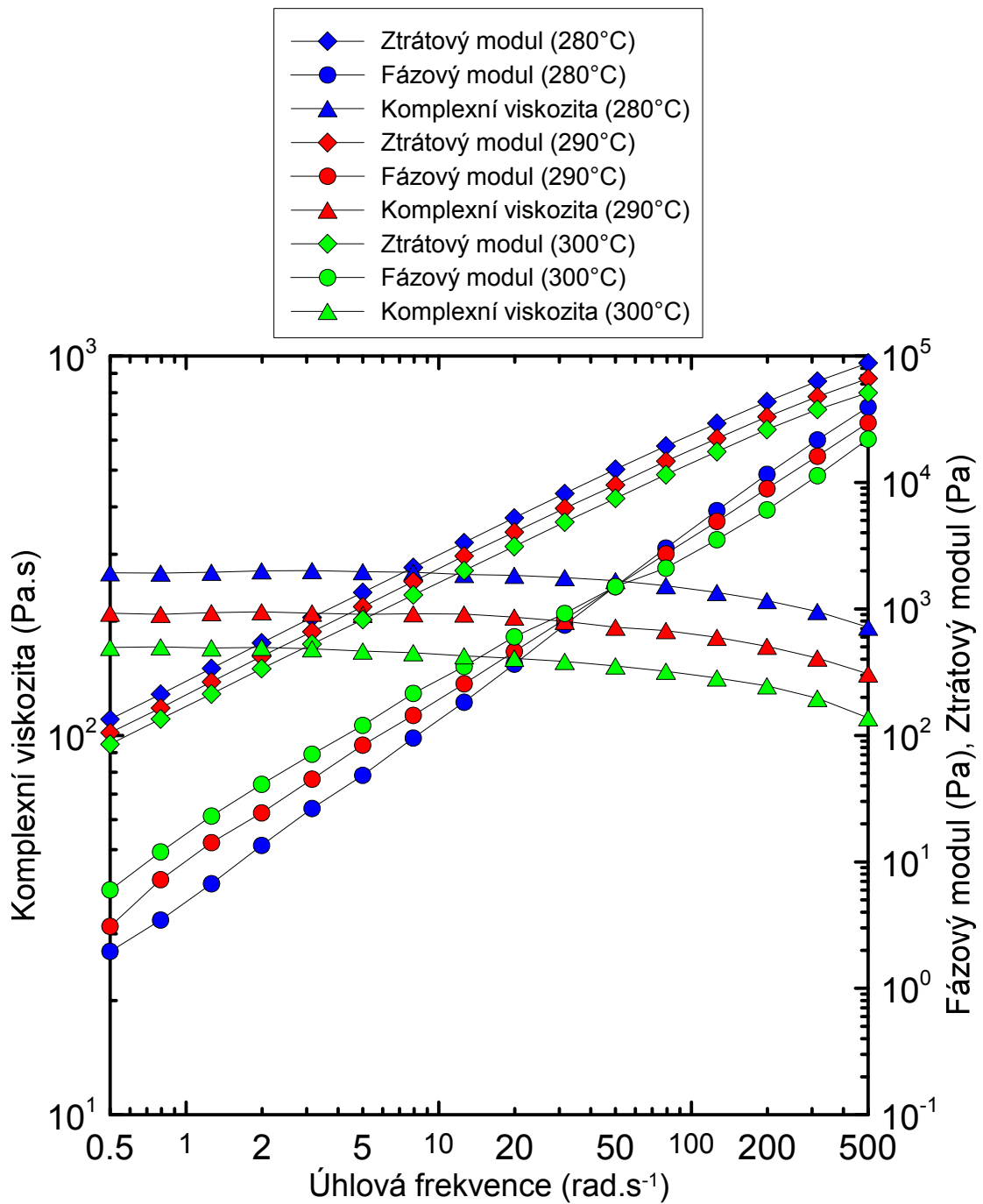
Obr. 33: Závislosti komplexních viskozit pro materiál PET 1 a PET 2 při teplotě 280°C (měřící atmosféra: dusík) pro vzestupnou (0,5 – 500 rad.s⁻¹) a následně sestupnou (500 – 0,5 rad.s⁻¹) sekvenci úhlových frekvencí.



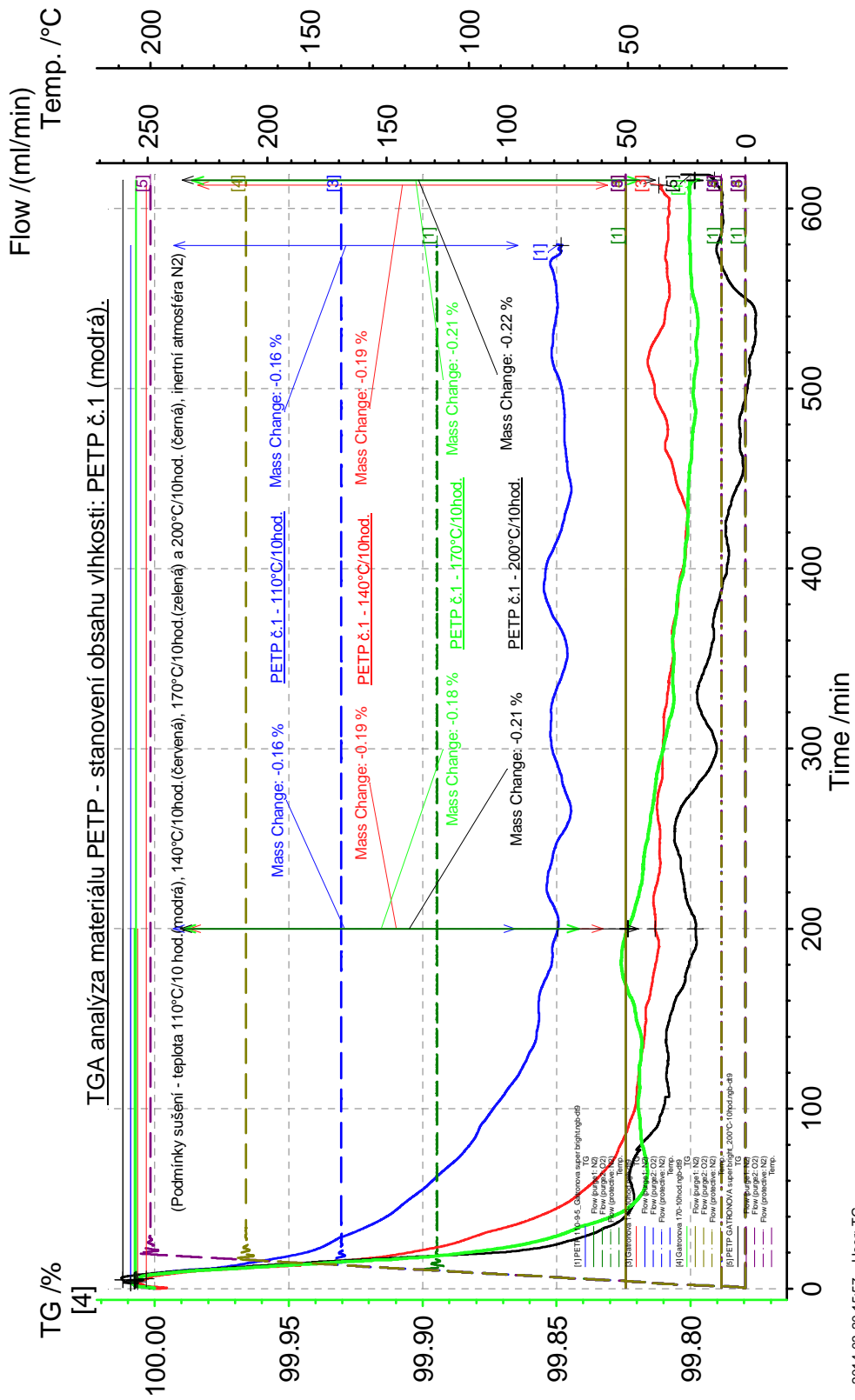
Obr. 34: Závislosti komplexních viskozit pro materiál PET 1 a PET 2 při teplotě 280°C (měřící atmosféra: dusík) pro sestupnou (500 – 0,5 rad.s⁻¹) a následně vzestupnou (0,5 – 500 rad.s⁻¹) sekvenci úhlových frekvencí.



Obr. 35: Závislosti fázového a ztrátového modulu a komplexní viskozity pro materiál PET
 1 při teplotách 280°C, 290°C a 300°C (měřící atmosféra: dusík).

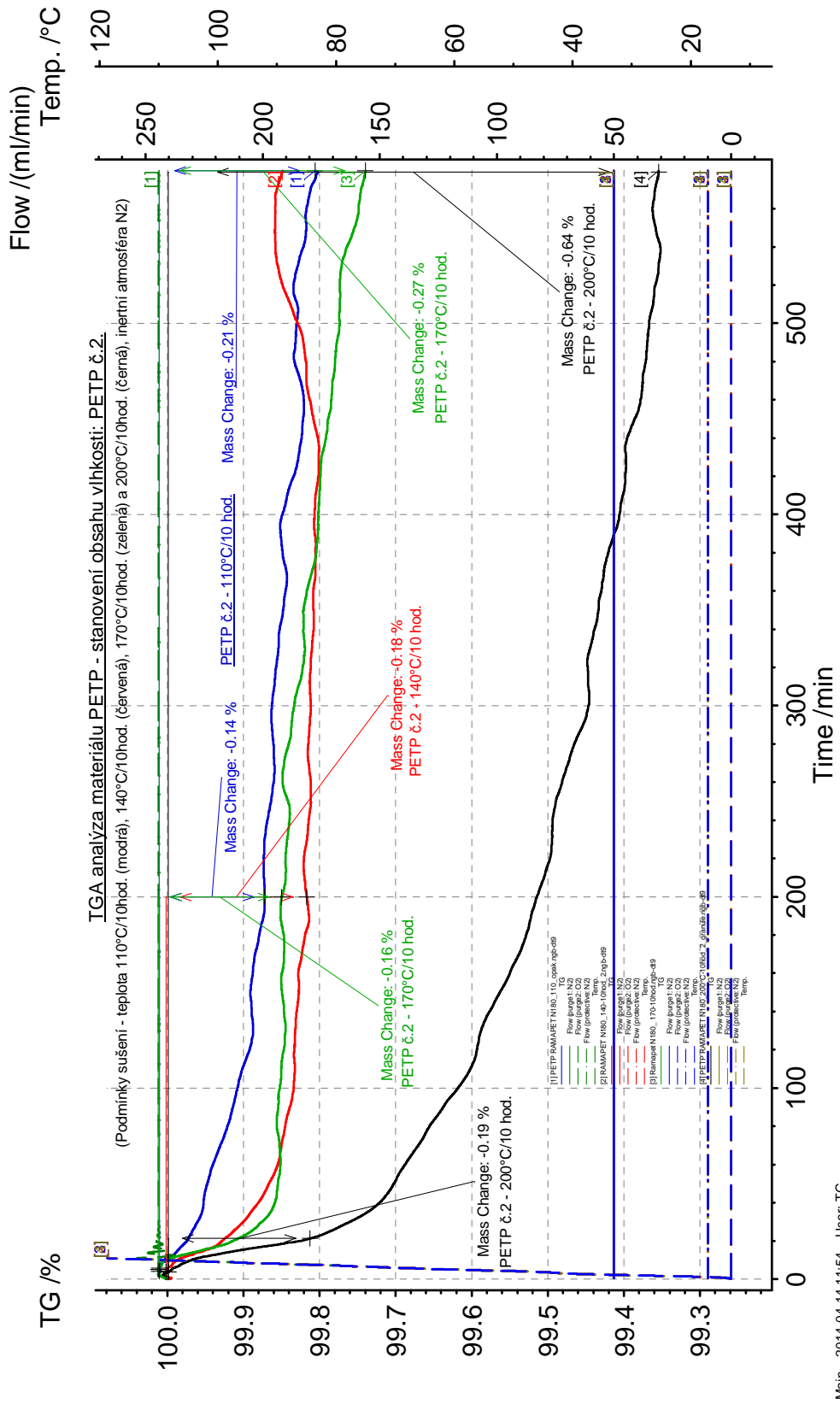


Obr. 36: Závislosti fázového a ztrátového modulu a komplexní viskozity pro materiál PET 2 při teplotách 280°C, 290°C a 300°C (měřící atmosféra: dusík).

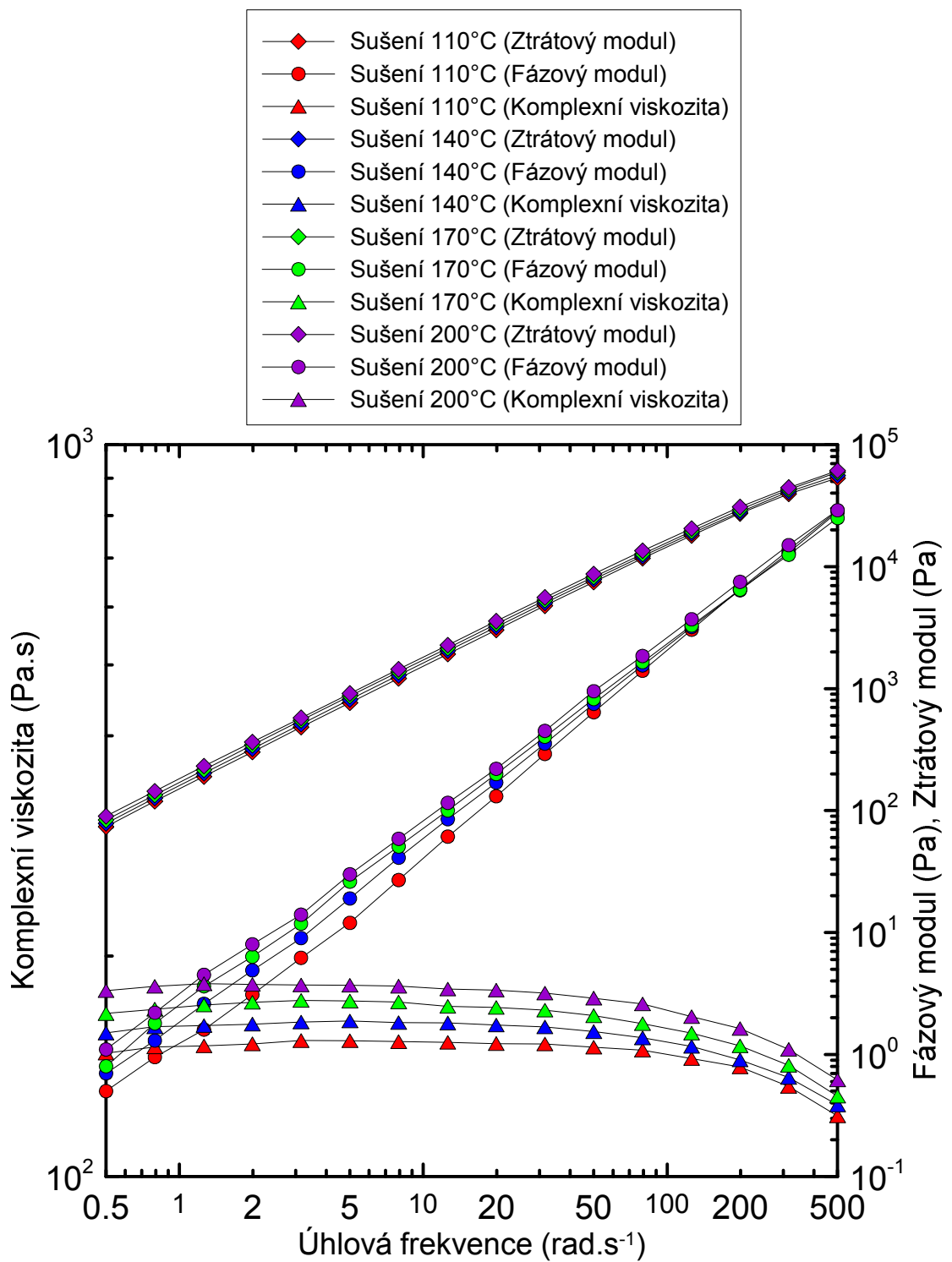


Main 2014-03-20 15:57 User: TG

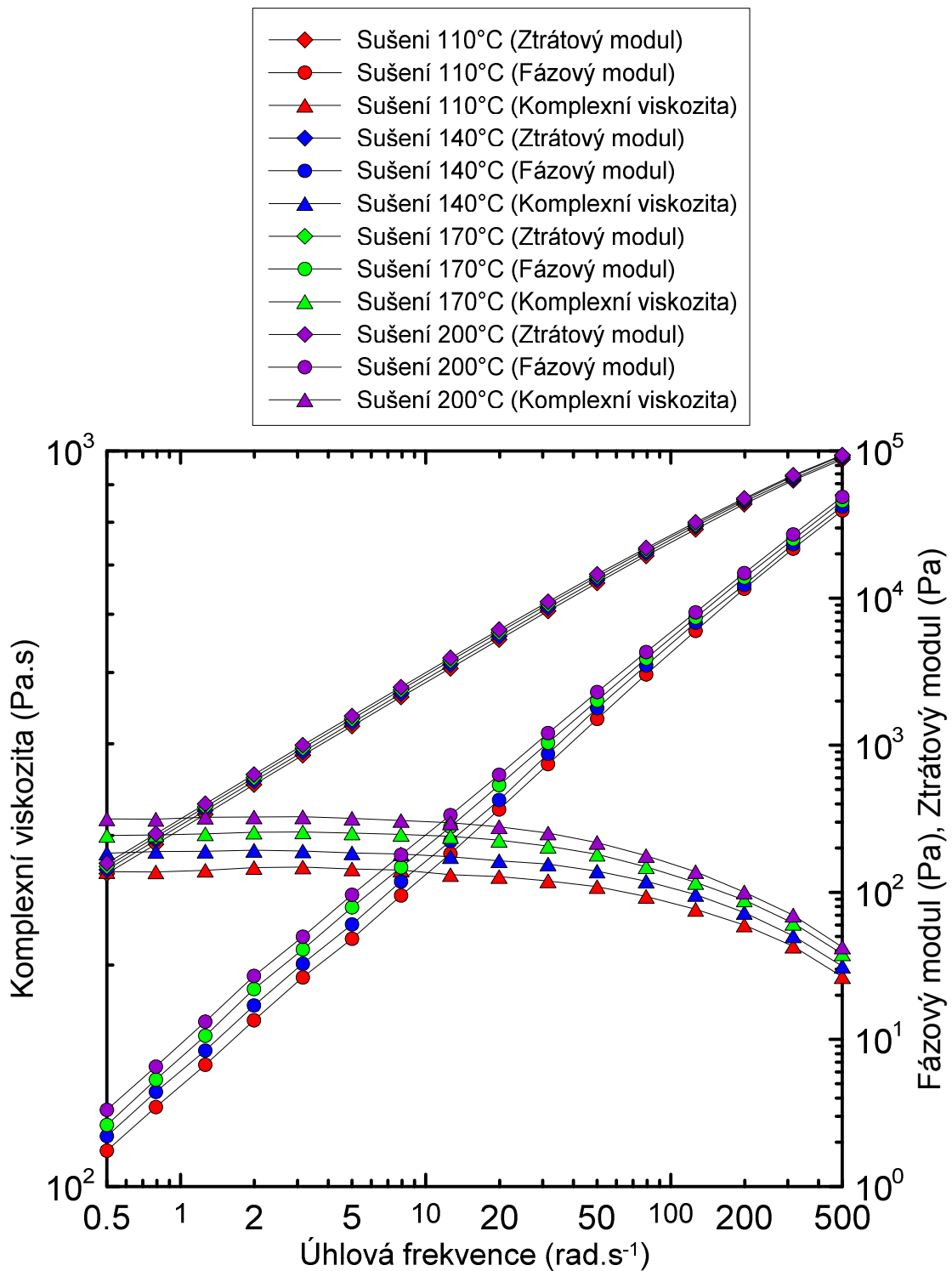
Obr. 37: Sušící křivky (110°C, 140°C, 170°C a 200°C, doba 10 hodin) pro materiál PET 1.



Obr. 38: Sušící křivky (110°C, 140°C, 170°C a 200°C, doba 10 hodin) pro materiál PET 2.



Obr. 39: Závislosti fázového a ztrátového modulu a komplexní viskozity pro materiál PET 1 při teplotě 280°C (měřící atmosféra: dusík) pro různé podmínky sušení (110°C, 140°C, 170°C, 200°C, doba sušení vždy 10 hodin).



Obr. 40: Závislosti fázového a ztrátového modulu a komplexní viskozity pro materiál PET 2 při teplotě 280°C (měřící atmosféra: dusík) pro různé podmínky sušení (110°C, 140°C, 170°C, 200°C, doba sušení vždy 10 hodin).

ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byly u obou zvolených PET materiálů stanoveny základní termické vlastnosti (DSC metoda), sušící křivky (TGA metoda) a především byly ohodnoceny vlivy měřicí atmosféry, posloupnosti aplikovaných deformačních frekvencí, teploty a sušících podmínek na viskoelastické chování.

Z naměřených a vyhodnocených dat je možno shrnout důležité faktory pro správné měření viskoelastických vlastností PET materiálů do následujících několika bodů:

- 1) PET materiály je vždy nutné měřit v inertní (nejčastěji dusíkové) atmosféře, jinak dochází během měření k nekontrolovaným termo-oxidativním reakcím, které výrazně ovlivňují samotné měření.
- 2) Při porovnávání několika PET materiálů mezi sebou je vždy nutné důsledně dodržovat stejný postup měření, tj. stejná doba prohřevu vzorku, měření nejlépe ve vzeštném módu deformačních frekvencí (tj. od nejnižších do nejvyšších frekvencí) a pro každé měření použít nový vzorek.
- 3) Nejdůležitějším krokem při měření je samotná příprava vzorků, především jejich sušení. K nalezení správných podmínek sušení je třeba využít kombinace metod DSC (nalezení oblasti případné studené krystalizace) a TGA (stanovení sušících křivek pro různé teploty). V ideálním případě mít TGA metodu ještě doplněnou o analýzu odcházejících složek (hmotnostní nebo infračervenou spektroskopii) tak, aby bylo možno identifikovat, které složky (voda popř. nízkomolekulární podíly) při dané teplotě odcházejí. V ideálním případě by měla při sušení odcházet pouze voda, pokud odcházejí i nízkomolekulární podíly, jejich absence výrazně ovlivňuje výsledná naměřená data.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BINGHAM, E. C.: *Editorial*, J. Rheol. 1, 93-95 (1929).
- [2] AGASSANT, J. F., AVENAS, P., SERGENT, J. P., CARREAU, P. J.: *Polymer processing: principles and modeling*. München, Germany: Hanser Publishers, 1991, 475 s., ISBN 3-446-14584-2.
- [3] DEALY, J. M., LARSON, R. G.: *Structure and rheology of molten polymers: from structure to flow behavior and back again*. München, Germany: Hanser Publishers, 2006, 492 s., ISBN 3-446-21771-1.
- [4] HERNÁNDEZ-ORTIZ, T. A., LARSON, R. G.: *Polymer processing: modeling and simulation*. München, Germany: Hanser Publishers, 2006, 592 s., ISBN 3-446-40381-7.
- [5] STEFFE, J. F.: *Rheological methods in food process engineering (second edition)*. East Lansing, United States of America: Freeman press, 1996, 418 s., ISBN 0-9632036-1-4.
- [6] LIN, H. W., CHANG, C. P., HWU, W. H.: *The rheological behaviors of screen-printing pastes*. J. Mat. Proc. Tec. 197, 284-291 (2008).
- [7] LABA, D.: *Rheological properties of cosmetics and toiletries*. New York: M. Dekker, 1993, 426 s., ISBN 08-247-9090-1.
- [8] DEALY, J. M., SAUCIER, P.: *Rheology in plastics quality control*, München: Hanser Publishers. ISBN 34-462-1069-5.
- [9] HATZIKIRIAKOS, S. G., MIGLER, K. B.: *Polymer processing instabilities: control and understanding*. New York, United States of America: Marcel Dekker, 2005, 470 s., ISBN 0-8247-5386-0.
- [10] HOOK, R.: *A Description of helioscopes and some other instruments*, London (1676).
- [11] BINGHAM, E. C.: *Some fundamental definitions of rheology*, J. Rheol. 1(5), 507-516 (1930).

- [12] MAŇAS, M., VLČEK, J.: *Aplikovaná reologie*. Vyd. 1. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2001. ISBN 80-731-8039-1.
- [13] MORRISON, F. A.: *Understanding rheology*. New York: Oxford University Press, 2001, 545 s. ISBN 01-951-4166-0.
- [14] SOUDNÍ INŽENÝRSTVÍ. [online]. 2005, roč. 2, č. 16. [cit 2013-11-13]. Dostupné z www: <http://www.sinz.cz/archiv/docs/si-2005-02-83-86.pdf>.
- [15] HAVRÁNEK, A. [online]. [cit 2013-10-30]. Dostupný z www: <http://www.ftvs.cuni.cz/elstudovna/Reologie>
- [16] MUSIL, J.: *Development of improved entrance pressure drop technique for extensional viscosity determination*, 2008, 170 s. Diplomová práce (Ing.). Universita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství.
- [17] MALKIN, A. Y.: *Rheology fundamentals*. Toronto: ChemTec Pub, 1994. ISBN 18-951-9809-7.
- [18] UFMI FT UTB [online]. [cit 2013-11-16]. Dostupný z www: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP2_lab_02.pdf
- [19] BARNES, H. A.: *A handbook of elementary rheology*. Aberystwyth, 2000. ISBN 09-538-0320-1.
- [20] MACOSCO, C. W.: *Rheology: Principles, Measurements and Applications*. New York, United States of America: John Wiley & Sons, 1993, 550 s., ISBN 0-417-18575-2.
- [21] UFMI FT UTB [online]. [cit 2013-11-05]. Dostupný z www: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_10.pdf
- [22] UFMI FT UTB [online]. [cit 2013-11-04]. Dostupný z www: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_04.pdf
- [23] KONTOPOULOU, M.: *Applied polymer rheology: polymeric fluids with industrial applications*. Hoboken, N. J.: Wiley, 2012, 354 s., ISBN 978-111-8140-598.

- [24] MALÁČ, J.: *Gumárenská technologie – 8. Inženýrství* [online]. [cit 2013-11-17]. Dostupný z www: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/text/inzenyrstvi.pdf>
- [25] JAMES L. WHITE, Editors a With contributions from U. Berghaus... [et]. AL. *Screw extrusion: science and technology*. München: Hanser, 2003. ISBN 34-461-9624-2.
- [26] SHEAR FREE- OR ELONGATIONAL FLOWS [online]. [cit 2013-12-14]. Dostupný z www: http://users.encs.concordia.ca/~woodadam/ENGR_6291/7.Ex-tensional_flows_and_material_functions.pdf.
- [27] SHAW, M. T.: *Introduction to Polymer Rheology*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. ISBN 9780470388440.
- [28] UFMI FT UTB [online]. [cit 2013-11-10]. Dostupný z www: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_05.pdf
- [29] COX, W. P., MERZ, E. H.: *Correlation of dynamic and steady flow viscosities*, J. Polym. Sci. 1958, 28 (118), 619-622.
- [30] TROJAN, M.: *Nové metody přípravy protonizovaných aminokyselin a jejich interakce s polyelektrolyty*. Brno, 2012. 67 s. Diplomová práce (Ing.), VUT FCH v Brně.
- [31] HAGEN, G. H. L.: *Über die Bewegung des in engen zylindrischen Rohren*, Pogg. Ann. Phy. Chem., 46, 423-442 (1839).
- [32] POISEUILLE, J. L. M.: *Recherches experimentales sur le mouvement des liquids dans les tubes de tres petits diametres*, Crit. Rev. Acad. Sci. Paris, 11, 961-967, (1840).
- [33] BAGLEY, E. B.: *End corrections in the capillary flows of polyethylene*, J. Appl. Phys., 28, 624-627 (1957).
- [34] RABINOWITSCH, B.: *Über die Viskosität und Elastiziät von Solen*, Phys. Chem., 145, 1-26 (1929).

- [35] MÜNSTEDT, H.: *New universal extensional rheometer for polymer melts. Measuring on a polystyrene Sample*, J. Rheol. 23(4), 421-436 (1979).
- [36] MEISSNER, J., RAIBLE, T., STEPHENSON, S. E.: *Rotary clamp in uniaxial and biaxial extensional rheometry of polymer melts*, J. Rheol. 25(1), 1-28 (1981).
- [37] LAUN, H. M., MÜNSTEDT, H.: *Comparison of elongational behavior of a polyethylene melt at constant stress and constant strain rate*. Rheol. Acta 15, pp. 517-524. (1976).
- [38] MEISSNER, J.: *Dehnungsverhalten von polyäthylen-Schmelzen*. Rheol. Acta (1971) 10, pp. 230-242.
- [39] MUSIL, J.: *The effect of long chain branching on processability of polymer melts*, 2006, 104 s. Bakalářská práce (Bc.), Universita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství.
- [40] COGSWELL, F. N.: *Converging flow of polymer melts in extrusion dies*, Polym. Eng. Sci. 12, 64-73, (1972).
- [41] BINDING, D. M.: *An approximate analysis for contraction and converging flows*, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 27, 173-189, (1988).
- [42] GIBSON, A. G.: *Die entry flows of reinforced polymers*, Composites 20, 57-64, (1989).
- [43] ZATLOUKAL, M., MUSIL, J.: *Analysis of entrance pressure drop method techniques for extensional viscosity determination*, Polymer Testing 28, 843-853, (2009).
- [44] SENTMANAT, M. L.: *Miniature universal testing platform: from extensional melt rheology to solid-state deformation behaviour*, Rheol. Acta 43, 657-669, (2004).
- [45] SENTMANAT, M. L., WANG, B. N., MCKINLEY, G. H.: *Measuring the transient extensional viscosity of polyethylene melts using the SER universal testing platform*, J. Rheol., 49 (3), p. 585-606, 2005.

- [46] JORDAN TALIA - University of Michigan [online]. [cit 2013-12-27]. Dostupný z www: http://www.xpansioninstruments.com/products_principle.htm
- [47] VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ - Technická univerzita Ostrava [online]. [cit 2014-01-12]. Dostupný z www: http://www.vsichnivsem.cz/vysoka_material-270-polyestery
- [48] MLEZIVA, J.: *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-859-2072-7.
- [49] VŠCHT [online]. [cit 2014-01-12]. Dostupný z www: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/088.html
- [50] KUŘITKA, I., SLOBODIAN P., SAHA N.: *Recyklace a zneškodňování tuhých odpadů*. Vyd. 1. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2006, 98 s. ISBN 80-7318-490-7.
- [51] SCHEIRS, J., LONG, T. E.: *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, Hoboken, N. J., Wiley, 2003, 750 s., ISBN 0-471-49856-4.
- [52] HYUN, K a kol.: *A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS)*, Prog. Polym. Sci. 2011, 36(12), 1967-1753.
- [53] MUSIL, J., ZATLOUKAL, M.: *Experimental investigation of flow induced molecular weight fractionation phenomenon for two linear HDPE polymer melts having same M_n and M_w but different M_z and M_{z+1} molecular weights*, Chem. Eng. Sci. 81, 146-156 (2012).
- [54] Kruse, M., Rolón-Garrido V. H., Wagner, M. H.: *Rheological characterization of degradation and polycondensation of poly(ethylene terephthalate) melt in air and in nitrogen*, AIP Conference Proceedings, 1526, 216-229 (2013).
- [55] Saleh, H. El-Din. M., *Polyester*. InTech, 2012, ISBN 978-953-51-0770-5.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symbol	Rozměr v SI	Vysvětlení a definice
D_{ij}	s^{-1}	tenzor rychlosti deformace
E	MPa	modul pružnosti
f	s^{-1}	frekvence
G'	Pa	fázový (elatický) modul
G''	Pa	ztrátový (disipační) modul
h, H	m	vzdálenost mezi dvěma plochými deskami
L	m	délka kapiláry
M	N.m	kroučící moment
M_w	$g.mol^{-1}$	molekulová hmotnost
n	1	index neneutonského chování
N_1	Pa	první rozdíl normálových napětí
N_2	Pa	druhý rozdíl normálových napětí
p	Pa	tlak
p_{pp}	Pa	tlak páry ustavené těsně nad povrchem sušeného materiálu
p_{po}	Pa	parciální tlak páry okolí
\dot{Q}	$m^3.s^{-1}$	objemový průtok v kapiláře
r	m	poloměr
R	m	poloměr kapiláry
R_0, R_1	m	poloměr válce
R_a	m	střední hodnota poloměru mezi R_0 a R_1
t	s	čas
T_g	$^{\circ}C$	teplota skelného přechodu
T_m	$^{\circ}C$	teplota tání

x,y,z	1	kartézské souřadnice
-------	---	----------------------

Řecký symbol	Rozměr v SI	Vysvětlení a definice
α	1	úhel
γ	1	smyková deformace
γ_0	-	amplituda
$\dot{\gamma}$	s^{-1}	rychlost smykové deformace
Δ	1	diference (rozdíl)
Δc_p	$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	molární tepelná kapacita
Δp	Pa	tlakový spád v kapiláře
Δp_{END}	Pa	součet vstupní a výstupní tlakové ztráty
∂	-	parciální derivace
$\dot{\epsilon}$	s^{-1}	rychlost elongační deformace
η	Pa.s	smyková viskozita
η_E	Pa.s	elongační viskozita
η^*	1	komplexní viskozita
π	1	Ludolfovo číslo
τ	Pa.s	smykové napětí
τ_{ij}	Pa	tenzor napětí
τ_{xx}, τ_{yy}	Pa	normálová napětí
\mathbf{v}	$m \cdot s^{-1}$	vektor rychlosti
ψ_1	$Pa \cdot s^2$	$N_1/\dot{\gamma}^2$, koeficienty viskometrických normálových pnutí
ω, Ω	s^{-1}	úhlová rychlost

ZKRATKY

BHET	bis(hydroxyethyl)tereftalát
CO ₂	oxid uhličitý
DMT	dimethyltereftalát
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
LVČ	limitní viskozitní číslo
PET	polyetyltereftalát
TGA	termogravimetrická analýza (termogravimetrie)
TPA	kyselina tereftalová

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1: Logo The Society of Rheology [15].</i>	14
<i>Obr. 2: Pohyb elementárního materiálového prvku v trojrozměrném kartézském souřadném systému [16].</i>	15
<i>Obr. 3: Smykový tok [19].</i>	17
<i>Obr. 4: Závislost koeficientu prvního rozdílu normálových napětí na rychlosti smykové deformace [22].</i>	19
<i>Obr. 5: Princip toku mezi plochými deskami [16].</i>	20
<i>Obr. 6: Princip proudění mezi dvěma deskami [16].</i>	21
<i>Obr. 7: Závislost elongační viskozity na rychlosti elongační deformace s překmitem napětí.</i>	22
<i>Obr. 8: Jednoosý elongační tok [16].</i>	23
<i>Obr. 9: Planární elongační tok [16].</i>	24
<i>Obr. 10: Biaxiální elongační tok [16].</i>	25
<i>Obr. 11: Rozmezí rychlostí smykové deformace při běžných zpracovatelských procesech [28].</i>	27
<i>Obr. 12: Reometr typu válec – válec.</i>	31
<i>Obr. 13: Reometr typu kužel – deska [30].</i>	33
<i>Obr. 14: Reometr typu deska – deska [30].</i>	34
<i>Obr. 15: Schéma kapilárního reometru [28].</i>	35
<i>Obr. 16: Bagleyho graf [16].</i>	36
<i>Obr. 17: Rychlostní profily polymerních tavenin s různým indexem nenewtonského chování [28].</i>	37
<i>Obr. 18: Münstedtův elongační reometr (adaptováno z [35]).</i>	39
<i>Obr. 19: Schéma Meissnerova elongačního reometru (adaptováno z [39]).</i>	40
<i>Obr. 20: Schéma Sentmanatova elongačního reometru [46].</i>	42
<i>Obr. 21: Různé způsoby solvolýzy PET [50].</i>	44
<i>Obr. 22: Diferenciální skenovací kalorimetr DSC 200PC Phox NETSCH - celkový pohled (vlevo), detail měřicího prostoru (vpravo).</i>	54
<i>Obr. 23: Termogravimetr TG209 F1 Libra – celkový pohled (vlevo), detail měřicího prostoru (vpravo).</i>	55
<i>Obr. 24: Rotační reometr Anton Paar MCR 502 (vlevo celkový pohled, vpravo detail měřicí cely s geometriemi deska-deska).</i>	56

Obr. 25: DSC křivky (první ohřev) pro oba materiály (PET 1 a PET 2).	64
Obr. 26: DSC křivky (první chlazení) pro oba materiály (PET 1 a PET 2).	65
Obr. 27: DSC křivky (druhý ohřev) pro oba materiály (PET 1 a PET 2).	66
Obr. 28: Sušící křivky (110°C, 10 hodin) pro oba materiály (PET 1 a PET 2).	67
Obr. 29: Závislosti fázového a ztrátového modulu a komplexní viskozity pro materiál PET 1 při teplotách 280°C, 290°C a 300°C (měřící atmosféra: dusík).	68
Obr. 30: Závislosti fázového a ztrátového modulu a komplexní viskozity pro materiál PET 2 při teplotách 280°C, 290°C a 300°C (měřící atmosféra: dusík).	69
Obr. 31: Závislosti fázového a ztrátového modulu a komplexní viskozity pro materiál PET 1 při teplotě 280°C v měřící atmosféře vzduchu a dusíku.	70
Obr. 32: Závislosti fázového a ztrátového modulu a komplexní viskozity pro materiál PET 2 při teplotě 280°C v měřící atmosféře vzduchu a dusíku.	71
Obr. 33: Závislosti komplexních viskozit pro materiál PET 1 a PET 2 při teplotě 280°C (měřící atmosféra: dusík) pro vzestupnou (0,5 – 500 rad.s ⁻¹) a následně sestupnou (500 – 0,5 rad.s ⁻¹) sekvenci úhlových frekvencí.	72
Obr. 34: Závislosti komplexních viskozit pro materiál PET 1 a PET 2 při teplotě 280°C (měřící atmosféra: dusík) pro sestupnou (500 – 0,5 rad.s ⁻¹) a následně vzestupnou (0,5 – 500 rad.s ⁻¹) sekvenci úhlových frekvencí.	73
Obr. 35: Závislosti fázového a ztrátového modulu a komplexní viskozity pro materiál PET 1 při teplotách 280°C, 290°C a 300°C (měřící atmosféra: dusík).	74
Obr. 36: Závislosti fázového a ztrátového modulu a komplexní viskozity pro materiál PET 2 při teplotách 280°C, 290°C a 300°C (měřící atmosféra: dusík).	75
Obr. 37: Sušící křivky (110°C, 140°C, 170°C a 200°C, doba 10 hodin) pro materiál PET 1.	76
Obr. 38: Sušící křivky (110°C, 140°C, 170°C a 200°C, doba 10 hodin) pro materiál PET 2.	77
Obr. 39: Závislosti fázového a ztrátového modulu a komplexní viskozity pro materiál PET 1 při teplotě 280°C (měřící atmosféra: dusík) pro různé podmínky sušení (110°C, 140°C, 170°C, 200°C, doba sušení vždy 10 hodin).	78
Obr. 40: Závislosti fázového a ztrátového modulu a komplexní viskozity pro materiál PET 2 při teplotě 280°C (měřící atmosféra: dusík) pro různé podmínky sušení (110°C, 140°C, 170°C, 200°C, doba sušení vždy 10 hodin).	79