

# Využití indexu toku taveniny PET k výpočtu logaritmického viskozitního čísla PET

Bc. Jan Šimurda

---

Diplomová práce  
2015

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav výrobního inženýrství  
akademický rok: 2014/2015

## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan Šimurda**  
Osobní číslo: **T13510**  
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**  
Studijní obor: **Konstrukce technologických zařízení**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Využití indexu toku taveniny PET k výpočtu  
logaritmického viskozitního čísla PET**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování literární studie na dané téma.
2. Příprava zkušebních vzorků na experimentální část.
3. Provedení experimentu.
4. Vyhodnocení naměřených hodnot.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

**Dle doporučení vedoucího DP.**

Vedoucí diplomové práce:

**doc. Ing. David Mañas, Ph.D.**

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

**30. ledna 2015**

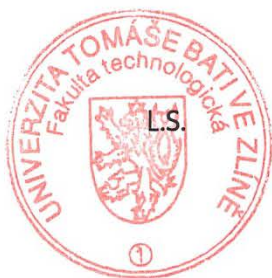
Termín odevzdání diplomové práce:

**13. května 2015**

Ve Zlíně dne 30. ledna 2015

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

Ve Zlíně 7.5.2015

.....  
Šimurda Jan

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

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

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

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

<sup>2)</sup> 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).

<sup>3)</sup> 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 výtěžku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k větší výtěžku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Tato práce popisuje problematiku měření kvality materiálu PET (polyetylenuterftalát) pomocí dvou nejpoužívanějších metod. Těmito metodami je měření limitního viskozitního čísla v roztoku za použití viskosimetru a měření indexu toku taveniny pomocí plastometru. Hlavním cílem práce je zjistit rozdíly vlastností materiálu, který je vícekrát zpracováván.

Klíčová slova: PETP, PET, Dynisco, LMI, ITT, MFR, MVR, Recyklace, LVČ, Limitní viskozitní číslo, Plastometr, IV

## **ABSTRACT**

This thesis describes the issue measuring the quality of material PET (polyethylene terephthalate) by using two most widely used methods. These methods mean intrinsic viscosity measurement in liquid and measurements by using the melt flow index in Melt Flow Indexer. The main reason is find the differences in the material properties which is processed several times.

Keywords: PETP, PET, Dynisco, LMI, ITT, MFR, MVR, Recycling, Intrinsic Viscosity Number, Melt Flow Indexer, IV

Tímto děkuji panu doc. Ing. Davidu Maňasovi, Ph.D a RNDr. Ladislavu Pospíšilovi, CSc. za důležité informace, odborné rady, připomínky a čas, který mi věnovali. Dále paní Gašpaříkové, za její čas a praktické rady při těchto měřeních která mi poskytla zázemí a možnost naměření vzorků v prostorách společnosti. Proto bych rád poděkoval firmě Fatra, a.s. v Chropyni a firmě Azurr-Technology, s.r.o. za poskytnutí přístrojů a podkladů pro měření.

Současně bych chtěl velice poděkovat mé rodině za trpělivost a neustálou podporu, které se mi dostávalo po dobu celého studia i mimo něj.

*Motto:*

*„Jsem přesvědčený o tom, že to co rozlišuje úspěšné lidi od neúspěšných, je jejich vytrvalost.“*

**Steve Jobs**

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>11</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>12</b>
<b>1 CHARAKTERISTIKA POLYMERŮ</b> .....	<b>13</b>
1.1 MONOMER.....	13
1.2 POLYMER .....	13
1.3 OBECNÁ CHARAKTERISTIKA.....	14
1.4 ROZDĚLENÍ POLYMERŮ .....	15
1.5 MAKROMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA .....	15
1.6 ROZDĚLENÍ POLYMERŮ DLE STRUKTURY.....	17
1.7 MOLEKULOVÁ HMOTNOST .....	17
1.8 HOMOPOLYMERY A KOPOLYMERY .....	19
1.9 ZÁKLADNÍ ZPŮSOBY VÝROBY POLYMERŮ .....	20
<b>2 TERMOPLASTY</b> .....	<b>22</b>
2.1 OBECNÁ CHARAKTERISTIKA.....	22
2.2 SEMI-KRYSTALICKÉ TERMOPLASTY.....	23
2.3 AMORFNÍ TERMOPLASTY.....	23
<b>3 REAKTOPLASTY</b> .....	<b>25</b>
3.1 OBECNÁ CHARAKTERISTIKA.....	25
3.2 PŘÍKLADY REAKTOPLASTY.....	25
<b>4 PRODUKCE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ</b> .....	<b>26</b>
4.1 PRODUKCE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ NA CELÉM SVĚTĚ DLE ZEMÍ .....	26
4.2 SPOTŘEBA MATERIÁLŮ V EVROPĚ DLE PRŮMYSLU.....	27
4.3 VYUŽITÍ POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ .....	28
<b>5 POLYESTERY</b> .....	<b>29</b>
5.1 CHARAKTERISTIKA.....	29
5.2 OBECNÉ ROZDĚLENÍ.....	29
<b>6 PET</b> .....	<b>31</b>
6.1 HISTORIE PET .....	31
6.2 VÝROBA PET .....	31
6.2.1 Reesterifikace.....	32
6.2.2 Polykondenzace.....	35
6.3 STRUKTURA PET.....	36
6.4 VLASTNOSTI PET.....	36
6.5 SUŠENÍ PET .....	37
6.6 VNITŘNÍ VIZKOZITA PET.....	38
6.7 NAVLHAVOST A NASÁKAVOST MATERIÁLU.....	38
6.8 VYUŽITÍ .....	40
6.8.1 Folie.....	40
6.8.2 Vlákna .....	40
6.8.3 PET láhve .....	41



<b>7</b>	<b>VISKOZITA .....</b>	<b>42</b>
7.1	VISKOZIMETRICKÉ STANOVENÍ MOLEKULOVÉ VÁHY .....	43
<b>8</b>	<b>KAPILÁRNÍ VISKOZIMETR .....</b>	<b>45</b>
8.1	LIMITNÍ VISKOZITNÍ ČÍSLO.....	45
8.2	ROZPOUŠTĚDLA.....	47
8.3	NORMA ČSN EN ISO 1628-1 .....	47
<b>9</b>	<b>REOLOGIE .....</b>	<b>48</b>
9.1	REOLOGIE POLYMERŮ .....	48
9.2	SMYKOVÝ TOK .....	48
9.2.1	Smyková viskozita .....	48
9.2.2	Smykové napětí.....	49
9.2.3	Smyková deformace.....	49
9.3	TOKOVÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ .....	49
<b>10</b>	<b>VÝTLAČNÝ KAPILÁRNÍ PLASTOMETR .....</b>	<b>52</b>
10.1	INDEX TOKU TAVENINY .....	52
10.2	NORMA ISO 1133 .....	55
<b>II</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>56</b>
<b>11</b>	<b>CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE .....</b>	<b>57</b>
	<b>KAPILÁRNÍ VISKOZIMETR .....</b>	<b>58</b>
11.1	POPIS POUŽITÉHO PŘÍSTROJE .....	58
11.2	POMŮCKY A PŘÍSTROJE POTŘEBNÉ K MĚŘENÍ .....	58
11.3	POUŽITÁ ROZPOUŠTĚDLA A CHEMIKÁLIE.....	59
11.3.1	Aceton .....	59
11.3.2	Chloroform.....	59
11.3.3	Fenol.....	60
11.3.4	1,2-Dichlorbenzen.....	60
11.4	POSTUP MĚŘENÍ.....	61
11.4.1	Výpočet limitního viskozitního čísla .....	65
11.5	NAMĚŘENÁ DATA.....	66
11.5.1	Doba průtoku směsi rozpouštědel .....	66
11.5.2	Hodnoty prvotního PET .....	66
11.5.3	Hodnoty průtoku PET po první extruzi.....	67
11.5.4	Hodnoty průtoku PET po druhé extruzi .....	68
11.6	VÝPOČET LIMITNÍHO VISKOZITNÍHO ČÍSLA .....	68
<b>12</b>	<b>PLASTOMETR.....</b>	<b>71</b>
12.1	POPIS PLASTOMETRU LMI 5000 .....	71
12.2	POMŮCKY A PŘÍSTROJE POTŘEBNÉ K MĚŘENÍ .....	71
12.3	POSTUP MĚŘENÍ.....	72
12.3.1	Zapnutí přístroje .....	73
12.3.2	Vysušení materiálu.....	74
12.3.3	Tvorba programu.....	74
12.3.4	Naplnění komory.....	74
12.3.5	Spuštění testu .....	75
12.3.6	Čištění .....	76

12.4	NAMĚŘENÉ DATA .....	76
<b>13</b>	<b>DISKUSE VÝSLEDKŮ .....</b>	<b>83</b>
13.1	VLIV SUŠENÍ.....	86
13.2	VLIV OPAKOVANÉHO ZPRACOVÁNÍ .....	87
<b>14</b>	<b>POSOUZENÍ METODY ITT.....</b>	<b>88</b>
14.1	VÝHODY ITT.....	88
14.2	NEVÝHODY ITT .....	88
<b>15</b>	<b>POSOUZENÍ METODY LIMITNÍHO VISKOZITNÍHO ČÍSLA.....</b>	<b>89</b>
15.1	VÝHODY LIMITNÍHO VISKOZITNÍHO ČÍSLA .....	89
15.2	NEVÝHODY LIMITNÍHO VISKOZITNÍHO ČÍSLA.....	89
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>90</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>91</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>94</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>95</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>97</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>98</b>

## ÚVOD

Žijeme v době, kdy produkce plastů neustále stoupá. Důvodem proč tomu tak je, může být široká škála vlastností, které plasty nabízejí. A dokud budou plasty nahrazovat běžné výrobky, které byly dříve vyráběny třeba ze dřeva či kovu jejich produkce bude stále stoupat. V dnešní době již neexistuje obor nebo odvětví, kde by výrobky z plastů neměly své místo. A právě proto roste i produkce materiálu PET, ze kterého se vyrábějí kromě láhví i spoustu dalších součástí a výrobků.

Aby bylo možné kvalitu výrobků a součástí kontrolovat, je nezbytné kontrolovat i kvalitu materiálu, ze kterého jsou tyto součásti vyráběny. Kontroly kvality materiálu jsou prováděny ve firemních laboratořích před použitím nové šarže materiálu. Tyto kontroly probíhají dvěma způsoby:

- měření limitního viskozitního čísla v roztoku
- měření indexu toku taveniny

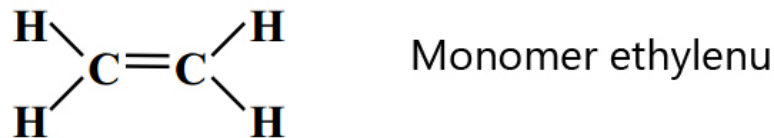
V této diplomové práci bude sledován proces jednotlivých měření na obou zařízeních. Podrobný popis zařízení jejich odlišnosti, výhody a nevýhody. Mimo uvedeného cíle práce bude také okomentován vliv přípravy vzorků a jejich opakované zpracování.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 CHARAKTERISTIKA POLYMERŮ

## 1.1 Monomer

Monomer je nízkomolekulární látka a stavební prvek makromolekul. Jinými slovy je to sloučenina, která je tvořena jednotlivými molekulami přičemž každá z nich může poskytnout jeden nebo celou skupinu atomů. [9]

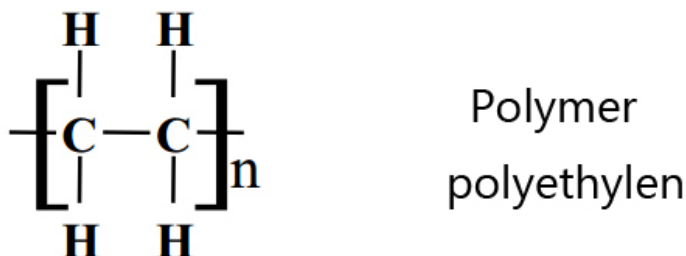


Obr. 1. Strukturální vzorec etylenu[9]

Na obrázku 1. je patrné, jak se z monomeru etylenu prostřednictvím polymerace stane polyetylen. Jedná se o přeskupení molekul monomeru a jejich atomů do polymeru. [9]

## 1.2 Polymer

Polymer můžeme charakterizovat jako látku, jenž je tvořena molekulami resp. makromolekulami, které jsou specifické svou několikanásobnou opakovatelností jednotlivých nebo různých druhů atomů či celých skupin atomů. Tyto makromolekuly jsou tak velké a disponují takovou řadou vlastností, které výrazně neovlivní ani přidáním nebo odstraněním několika skupin těchto atomů. [9]



Obr. 2. Strukturální vzorec polyetylenu [9]

### 1.3 Obecná charakteristika

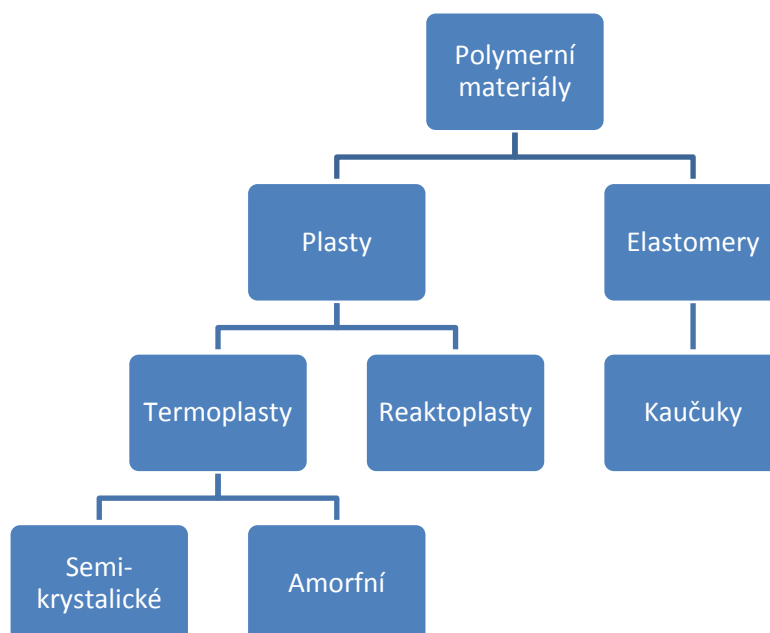
Hlavní charakteristikou polymeru, je skladba z extrémně velkých molekul, jejichž molekulová hmotnost se pohybuje v rozmezí od 10 000 do více než 1 000 000 g/mol. Na rozdíl od "normálních" nízkomolekulárních látek, které jsou obecně v řádech 100 g/mol, polymerní molekuly jsou často dlouhé řetězce, které jsou někdy rozvětvené, někdy chemicky zesíťované tak, že vytvářejí hustou síť, která dává danému polymeru jeho výjimečné vlastnosti. Tyto polymerní látky jsou často plněny potřebnými aditivami, pro získání potřebných vlastností. Při zvýšené teplotě se tyto materiály stávají plastickými a velmi dobře tvárnými - zřejmě i proto jejich produkce rok od roku stoupá.[6]

Polymerní všestrannost spojená s jejich zpracováním je připisována molekulární struktuře. Snadnost, se kterou jsou tyto materiály zpracovávány, z nich dělá pro spoustu aplikací nejvíce vyhledávané materiály v dnešní době. Tyto vlastnosti polymeru určují především chemické složení makromolekul, délka makromolekulárního řetězce, tvar a uspořádání makromolekul a také zpracovatelské podmínky jako jsou teplota, čas a další. Výhodou může být jejich nízká teplota zpracování, jednoduchost skladování a čistota při zpracování oproti jiným materiálům jako jsou například kovy. V posledních letech je čím dál víc patrné, že výrobky, které byly dříve vyráběny ze dřeva, nebo skla nyní plně zastoupily polymerní materiály. [2]

Výhodou plastových výrobků je jejich pevnost, tvárnost, hmotnost, obrobiteľnosť, termoizolační vlastnosti a v některých případech i chemická odolnost. Ve srovnání s kovy, polymerní materiály nepodléhají korozi, což je velkou výhodou obzvláště u výrobků, které jsou konstruovány na dlouhodobější použití. [2]

## 1.4 Rozdělení polymerů

Obecně můžeme polymerní materiály rozdělit na dvě velké skupiny. První z nich je skupina elastomerů, která je charakteristická především díky svým pružným vlastnostem. Druhou skupinou jsou plasty, které dále dělíme na termoplasty a reaktoplasty. Rozdíl mezi těmito dvěma skupinami je především ve způsobu zpracování. Jak již z názvu vyplývá, termoplasty jsou skupinou plastů, která pro své tuhnutí potřebuje pouze změnu teploty (ohřátí a pak ochlazení) na rozdíl od reaktoplastů, které tuhnou díky chemickým reakcím a následně po tuhnutí již nejdou opakovaně zpracovat. [14]

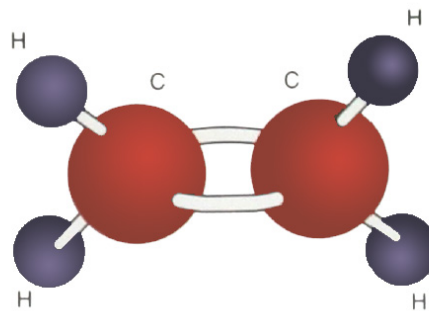


Obr. 3. Schematické rozložení polymerních materiálů

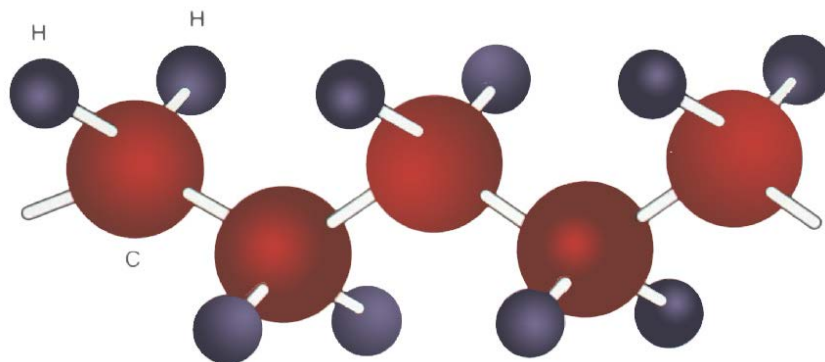
## 1.5 Makromolekulární struktura

Polymery jsou makromolekulární struktury, které vznikly pomocí přírodních procesů nebo syntetickou cestou. Jejich relativní molekulová hmotnost je o mnoho řádů větší než u látek nízkomolekulárních. Proto se pojem polymer často nahrazuje pojmem makromolekulární látka, a proto základním částicím polymeru říkáme makromolekuly. Tyto makromolekuly vznikají spojením molekul nízkomolekulárních látek (monomerů) chemickými vazbami v takovém množství, že odebráním nebo přidáním jedné nebo několika monomerních jednotek se vlastnosti polymeru nezmění. [2,8]

Materiály, které se vyskytují v přírodě s makromolekulární strukturou, jsou bavlna, přírodní kaučuk, hedvábí atd., zatímco přirozené makromolekulární anorganické materiály jsou např. sklo a jiné silikáty. Tyto makromolekuly mohou vzniknout za předpokladu, že obsahují alespoň jednu dvojnou vazbu nebo vznikem z cyklických molekul monomeru. V tom případě dojde k pospojování molekul monomeru v makromolekule zcela jistě. [2,8]



Obr. 4. Schéma monomeru etylenu [2]



Obr. 5. Schéma molekuly polyethylenu [2]



## 1.6 Rozdělení polymerů dle struktury

Makromolekuly polymerů můžeme rozdělit do tří skupin. První z nich jsou polymery, jejichž makromolekuly jsou lineární a jsou tvořeny nerozvětvenými řetězci. Lineární molekuly můžeme taky definovat jako nejjednodušší typ makromolekul, jejichž monomerní jednotka je spojena pouze s dvěma sousedními jednotkami. [8,9]

Rozvětvené neboli větvené makromolekuly jsou tvořeny podobně jako lineární, rozdíl je v postranních řetězcích, které jsou navázány na hlavní řetězce. Tento typ makromolekul může vznikat vedlejšími polyreakcemi dvoj-funkčního monomeru nebo reakcemi troj a více funkčních monomerů. Jejich charakteristickými znaky jsou polymerační stupeň, délka a počet postranních řetězců. [8,9]



Obr. 6. Makromolekulová struktura [9]

Zesíťované makromolekuly tvoří prostorovou síť. Je charakterizován hustotou sítě a délkou řetězců. Tato prostorová síť může vznikat spojováním lineárních nebo větvených molekul nebo polyreakcí funkčních monomerů. [8,9]

## 1.7 Molekulová hmotnost

Polymerní materiály se obvykle skládají z polymerních řetězců, které mají odlišnou délku. Molekulová hmotnost polymerů je důležitá veličina, která ovlivňuje vlastnosti polymerů jako je pevnost, prodloužení, houževnatost atp. a narůstá s délkou makromolekulárního řetězce. Molekulová hmotnost je jedna ze základních charakteristik daného polymeru, která úzce souvisí s chováním polymeru při daných podmínkách. [2,8]

Při hledání optimálních vlastností polymerů je třeba nalézt takovou molekulovou hmotnost, při které má daný polymer požadované vlastnosti a dobře se zpracovává. Polymery jako takové považujeme za polydisperzní, jelikož jsou tvořeny makromolekulami o různé

molární hmotnosti. Z toho důvodu u těchto látek nemůžeme mluvit o molární hmotnosti ve stejném smyslu jako u nízkomolekulárních látek. Lze ale stanovit molární hmotnost pomocí výpočtu střední hodnoty molekulové hmotnosti a vyjádřit jej na distribuční křivce. [2,8]

V praxi se určuje molekulová hmotnost experimentálně; její jednotky jsou g/mol. Průměrná molekulová hmotnost se získává z vybraných veličin, které jsou vícekrát měřeny odlišnými metodami. Jedna z metod je číselný průměr molové hmotnosti  $\bar{M}_n$ , kterou se měří veličiny závislé od počtu makromolekul. Pokud měřená veličina není závislá od počtu makromolekul, stanovuje se hmotnostní průměr molární hmotnosti  $\bar{M}_w$ .

**Výpočet číselného průměru molové hmotnosti  $\bar{M}_n$**  je možné dle rovnice 1:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \frac{W}{\sum_i n_i} \quad (1)$$

Kde  $n$  je počet molů a  $W$  je hmotnost vzorku. Pokud  $\frac{n_i}{\sum_i n_i} = p_i$  je molový zlomek, je možné číselný průměr molekulové hmotnosti vyjádřit jako:

$$\bar{M}_n = \sum_i p_i M_i \quad (2)$$

Kdy číselný průměr mol. hmotnosti se dá vyjádřit jako suma násobku molových hmotností všech částí a jejich molárního zlomku.

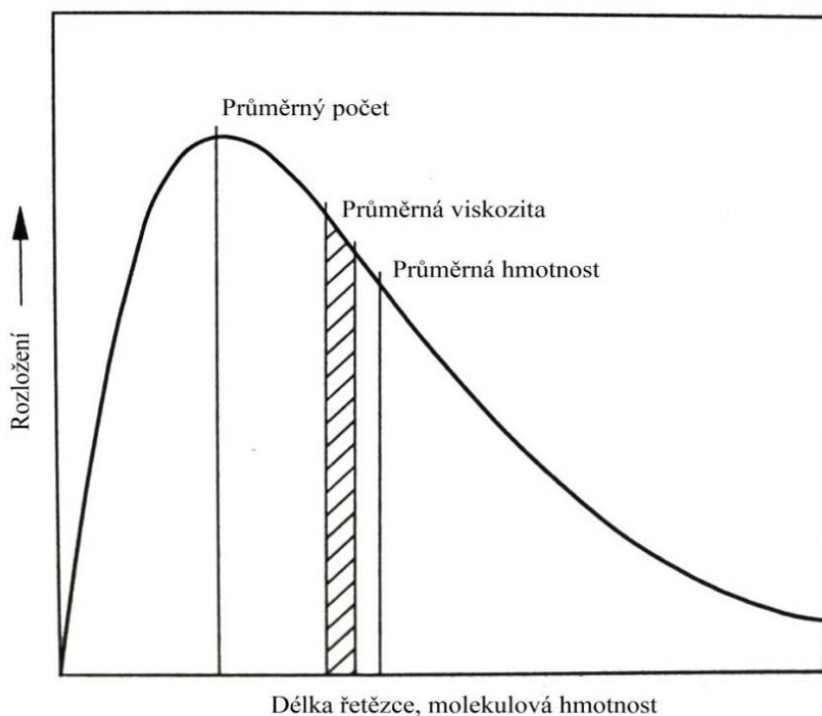
**Výpočet hmotnostního průměru molové hmotnosti  $\bar{M}_w$**  je možný dle rovnice 2:

Výpočet je podobný, jako u molového zlomku, ale dosadí se hmotnostní zlomek:

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad (3)$$

Rovnice na výpočet hmotnostního průměru molové hmotnosti vypadá následovně:

$$\bar{M}_w = \frac{m_1 M_1}{\sum m_i} + \frac{m_2 M_2}{\sum m_i} + \dots = \sum w_i M_i = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (4)$$



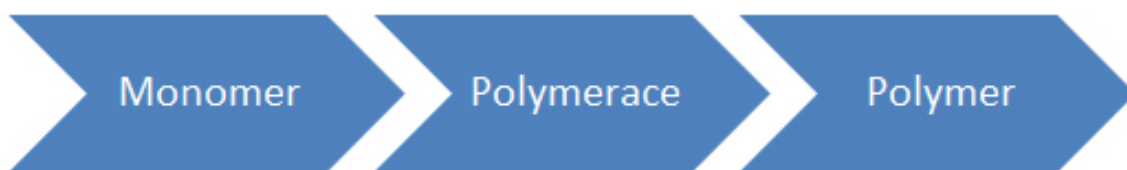
Obr. 7. Distribuční křivka molekulární hmotnosti typického termoplastu [2]

## 1.8 Homopolymery a kopolymery

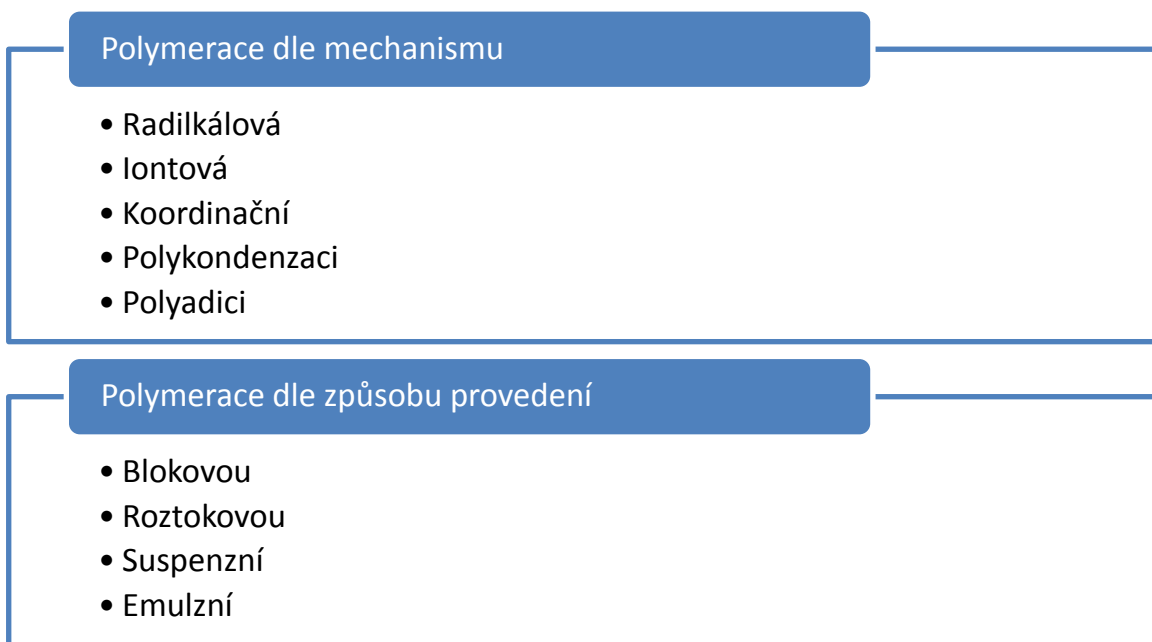
Existují polymery s makromolekulárními řetězci, kterým říkáme homopolymery, můžeme je schematicky značit jako AAAAAAAAAA přičemž značkou “A” označuje mer. Kopolymery označujeme polymery, které fungují jako polymerové řetězce materiálů s jedním nebo více typy monomerů. Kopolymer, který se skládá ze dvou typů monomerů, se nazývá bi-polymer a ten, který vznikne ze tří různých skupin monomerů, se nazývá termopolymer. [8,2]

Záleží na tom, jak jsou různé monomery uspořádány v polymerním řetězci. Polymerní směsi patří do další rodiny polymerních materiálů, které se vyrábějí mícháním nebo mísením dvou nebo více polymerů s cílem vylepšit fyzikální vlastnosti každé jednotlivé složky. Rozdělujeme je do čtyř skupin: [8,2]





Obr. 10. Schematické zobrazení výroby polymeru



Obr. 11. Rozdělení druhů polymerací

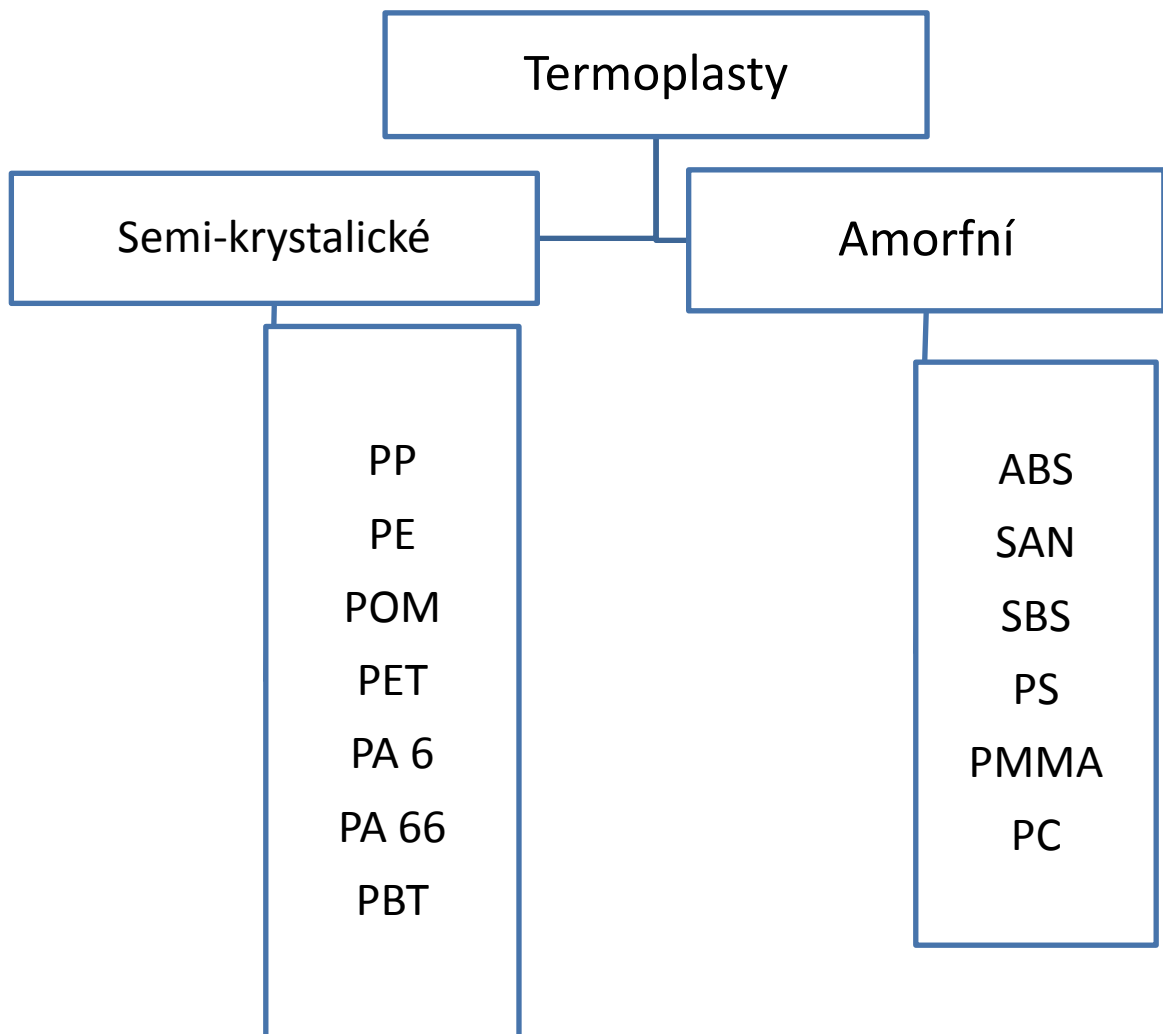
Výsledkem polymerace je makromolekulární řetězec, jenž během velmi krátké doby naroste do své finální délky. V jednom okamžiku tak může nastat, že v polymerním řetězci budou jak makromolekuly polymeru, tak doposud nezreagované molekuly monomeru. Celková doba polymerace se vyvíjí v závislosti na dílčích rychlostech jednotlivých částí polymerace. Polymerační děj se skládá z procesu iniciace (počátek reakce), propagace (nárůstu reakce) a terminace (ukončení polymerace). Proto se každá polymerace od sebe liší, jak odvodem tepla, tak použitými roztoky a postupy. [8,2,11]

## 2 TERMOPLASTY

### 2.1 Obecná charakteristika

Plasty můžeme rozdělit na dvě hlavní skupiny: termoplasty a reaktoplasty. Termoplasty mají možnost opakovatelného roztavení a popřípadě přepracování. Naopak reaktoplasty tuhnou pomocí chemické reakce. Chemická reakce v reaktoplastech způsobí změnu v podobě příčné vazby a tím zamezí opakovatelnému přetavení. [2,8,11]

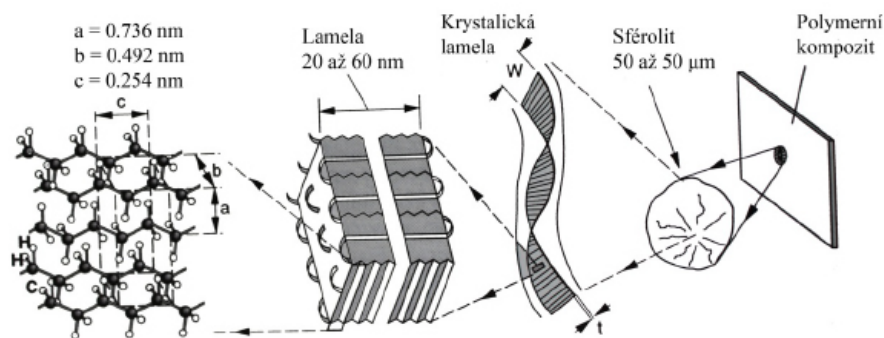
Při tuhnutí dochází u termoplastů ke změně nemolekulární struktury a to buď semi-krytalickou, nebo amorfní podobu. Zjednodušeně to znamená, že amorfní termoplasty resp. jejich molekuly tuhnou v nahodilém uspořádání na rozdíl od semi-krytalických, které tuhnou a vytvářejí tak oblast s trojrozměrným uspořádáním. [2,8]



Obr. 12. Schematické rozdělení termoplastů

## 2.2 Semi-krystalické termoplasty

Obecná charakteristika semi-krystalických polymerů tvrdí, že právě tento typ polymerů je komplikovanější, než u amorfních polymerů. To je způsobeno koexistencí současně dvou fází a to jak krystalické, tak amorfní. Molekuly těchto semi-krystalických látek jsou částečně uspořádány v krystalické struktuře, viz obrázek 1. Skládají se z uspořádaných semi-krystalických oblastí a neuspořádaných amorfních oblastí. Na obrázku níže je zobrazena struktura a uspořádání v semi-krystalických polymerech. Obecně můžeme říct, že u tohoto druhu materiálu se můžeme setkat se stupni hierarchie struktur. Sféroilitická struktura je největší část s charakteristickým uspořádáním, jehož velikost se pohybuje od 50 až 500  $\mu\text{m}$ . Pokud je většina semi-krystalických materiálů průsvitných, důvodem je velikost sféroilitů mnohem větší než vlnová délka spektra viditelného světla. [2,11,12]



Obr. 13. Molekulová struktura semi-krystalických polymerů [2]

Tyto krystalizující polymery jsou v důsledku jen částečně krystalické, a proto jsou označovány jako semi-krystalické. Uspořádané oblasti krystalických polymerů si zachovávají svou pružnost až do teploty tání  $T_m$ . Tato fázová oblast  $T_m$  je vždy vyšší než oblast  $T_g$ . Nad hranicí  $T_m$  může mít semi-krystalický polymer vlastnosti, které se podobají kaučukovým vlastnostem amorfního polymer. Pokud však v polymeru převyšuje podíl krystalické části, tato fáze skelného přechodu se vytrácí. [2,11,12]

## 2.3 Amorfní termoplasty

Amorfní polymery nevykazují známky pravidelného uspořádání v řetězci. Jejich struktura je, z důvodu nemožnosti uspořádání do krystalické mřížky, tvořena vzájemně propletenými klubky.

Struktura a uspořádání amorfních polymerů připomínají špagety; jejich řetězce jsou nahodile, vzájemně propleteny do tvaru klubek. Největší vliv na vznik klubek amorfních polymerů má teplota popřípadě aditiva, jako jsou rozpouštědla, změkčovadla atp. Na jejich tvar a rozměry obzvláště při vyšších teplotách má také vliv mechanické napětí, které na ně působí. Je prokázáno, že vlivem zapletení klubek jednotlivých řetězců dochází v tuhém i plastickém stavu ke změnám jejich vlastností. [2,11,12]



### 3 REAKTOPLASTY

#### 3.1 Obecná charakteristika

Jsou to polymery, které přecházejí vlivem chemické reakce, (jenž je nevratná) ze stavu lineárního do stavu síťovaného. Dochází k vytvoření tzv. příčných vazeb, které mají za následek odolnost daného materiálu teplotám, během kterých by se za normálních okolností stával plastickým. Charakteristickou vlastností je přechod do nerozpustného a netavitelného stavu, do kterého se tyto polymery dostanou po přidání vytvrzovacího prostředku. V tomto okamžiku můžeme konstatovat, že přicházejí o svoje termoplastické vlastnosti. [2,8,14]

#### 3.2 Příklady reaktoplasty

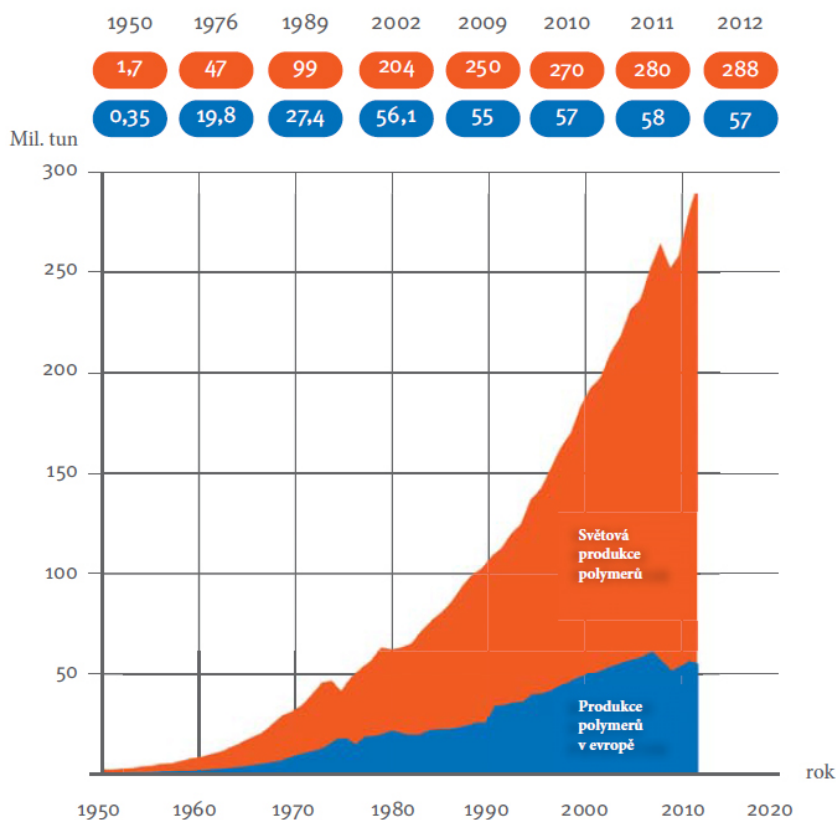
Mezi tyto specifické polymery můžeme zařadit např.:



Obr. 14. Nejpoužívanější reaktoplasty

## 4 PRODUKCE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ

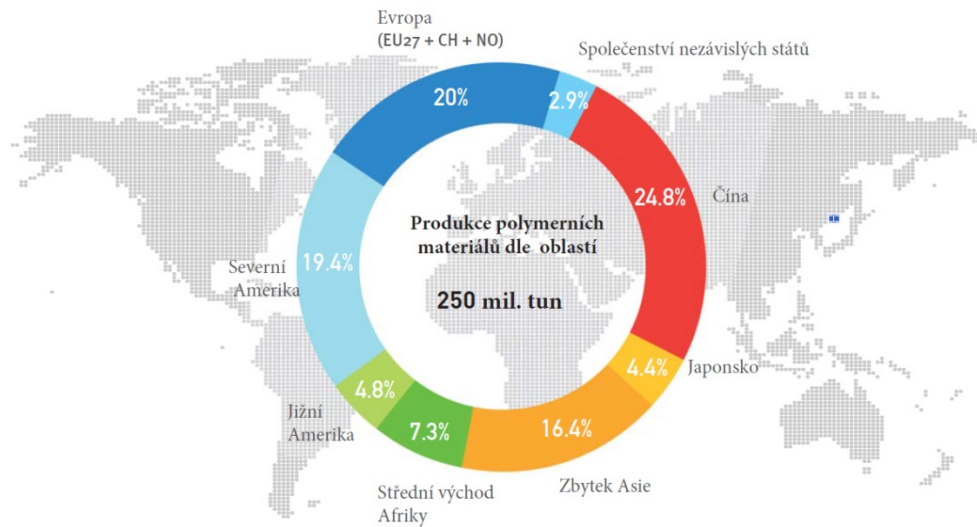
Produkce polymerních materiálů se rok od roku zvyšuje. Dokud budou běžné suroviny jako například kovy, dřevo či sklo nahrazovány polymery, nic se na tomto trendu zřejmě nezmění. Ve srovnání s rokem 1989 kdy se světová produkce polymerů pohybovala okolo 1,7 mil. tun, tak v roce 2012 se světová produkce polymerů pohybuje okolo 288 milionů tun. [7]



Obr. 15. Porovnání světové a evropské produkce polymerů [7]

### 4.1 Produkce polymerních materiálů na celém světě dle zemí

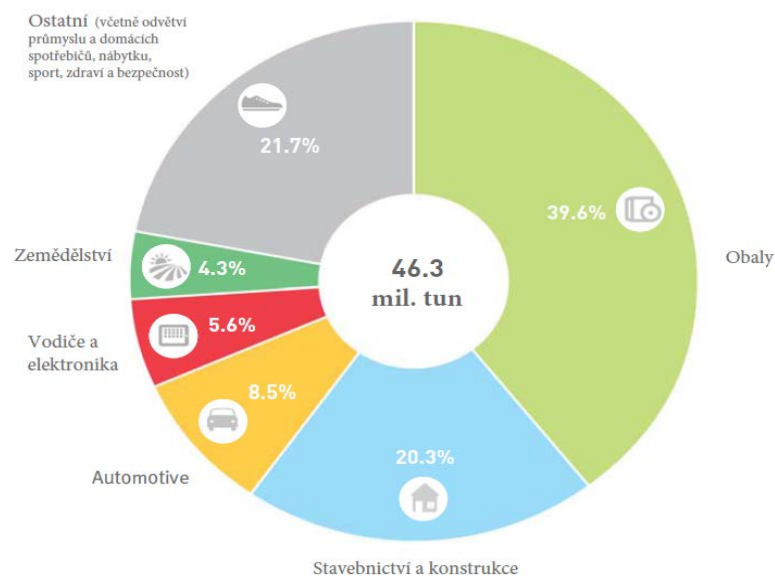
Čína vévodí celosvětovému plastikářskému průmyslu, co se týká produkce pol. materiálů se svými téměř 25% a společně se zbytkem Asie jejich produkce tvoří téměř 42% celosvětové produkce. Na druhé pozici by se umístila Amerika s celkovými 25% a celá Evropa dohromady vyprodukuje cca 20%. [7]



Obr. 16. Produkce polymerních materiálů dle jednotlivých oblastí [7]

## 4.2 Spotřeba materiálů v Evropě dle průmyslu

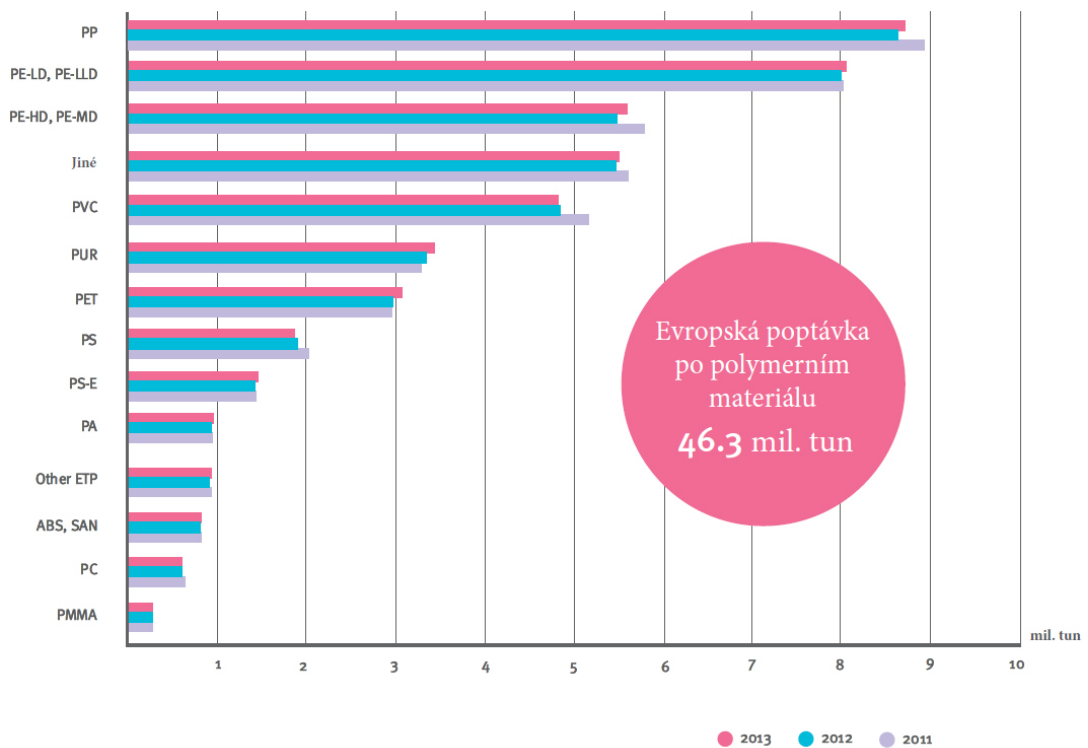
Obalové aplikace jsou největším odvětvím; tyto aplikace představují pro průmysl plastů téměř 40% z celkové poptávky. Stavebnictví je druhým největším odvětvím s 20,3% . Automobilový průmysl je třetí sektor s podílem 8,5% z celkové poptávky. Elektrické a elektronické aplikace představují 5,6% poptávky plastů a zemědělské aplikace, které mají podíl o 4,3%. V sekci ostatní, řadíme výrobky, jako jsou spotřebiče pro domácnost a spotřební zboží, nábytek a zdravotnické výrobky, které mají 21,7% podíl z celkové spotřeby. [7]



Obr. 17. Spotřeba dle oblastí využití [7]

### 4.3 Využití polymerních materiálů

Od roku 2011 se spotřeba jednotlivých druhů polymerních materiálů nijak dramaticky nemění. Nejvíce využívaným typem je polypropylen, který tvoří cca 9 milionů tun ročně. Následně se veliké oblibě těší také obecně polyetylen, jenž dosahuje hranice 8 milionů tun ročně. Evropa celkově vyprodukuje okolo 46 milionů tun polymerních materiálů za rok.



Obr. 18. Spotřeba konkrétních druhů polymerů od roku 2011 do 2013 [7]

## 5 POLYESTERY

### 5.1 Charakteristika

Slovo polyester je synonymem pro reakční produkty vícesytných karbonových kyselin a alkoholů. Stále existují odborníci, kteří se přetahují o to, které materiály do polyesterů zařadit a podle jakých specifikací zjistit, zda se opravdu jedná o polyester. Předpona „poly“ by mohla znamenat vysokomolekulární ester, popřípadě větší počet esterových skupin. Pod pojmem polyester si proto představme vysokomolekulární produkty, které ve svém hlavním řetězci obsahují esterové skupiny. (Mleziva polyestery 162)

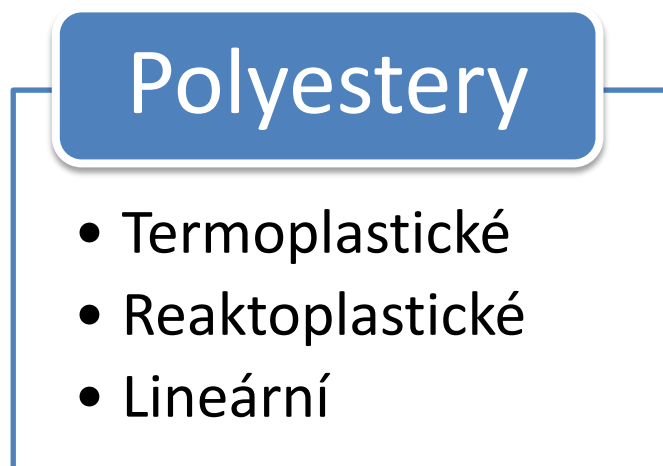
Znalost jednotlivých struktur vláken je podstatná pro předpověď chování jednotlivých polymerů; proto existuje fyzika polymerů, která se touto problematikou zabývá. Pokud srovnáme nízkomolekulární a makromolekulární strukturu, je na první pohled patrná obrovská rozdílnost. I polymery se stejným chemickým složením se chovají odlišně, protože mají odlišné délky řetězce a jeho uspořádání, který dává polymeru specifické vlastnosti. Budeme-li se snažit popsat strukturu polymeru, setkáme se se dvěma oblastmi. Jedna z nich se zabývá molekulární strukturou, tzn. molekulárními řetězci a jejich stavbou a druhá se zabývá amorfními a krystalickými oblastmi a označuje se jako nad molekulární struktura.

U obou těchto případů hraje velkou roli chemické složení daného polymeru. Velký význam v této oblasti mají polyetyléntereftalátové řetězce. V praxi je velmi

(modifikovaná polyesterová vlákna)

### 5.2 Obecné rozdělení

Tyto polyestery můžeme rozdělit na lineární a termoplastické. Produkty nesou stopy kyseliny uhličitě a tereftalové. Dále máme reaktoplastické polyestery rozvětvené a následně zesíťované. [4]



Obr. 19. Rozdělení polyesterů

Termoplastické polyestery můžeme následně rozdělit:

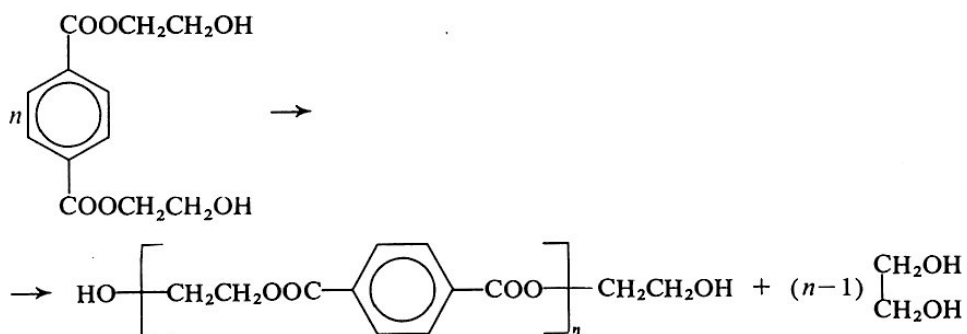
- Polyestery aromatických dikarboxylových kyselin (především ftalové)
- Polyestery kyseliny uhličitě (polykarbonáty)
- Polyestery kyseliny alifatických dikarboxylových kyselin

Reaktoplastické polyestery rozlišujeme:

- Rozvětvené a zesíťované (alkydy jednoduché a modifikované oleji, nenasycené polyesterové pryskyřice a polydialylftaláty) [4]

## 6 PET

PET je nejvýznamnějším lineárním polyesterem v současné době. Konkrétně se jedná o polyester kyseliny tereftalové a ethylenglykolu. Výroba dimethyltereftalátu probíhá ve dvou fázích. [4]



Obr. 20. Schéma reakce PET [4]

### 6.1 Historie PET

K patentování PET došlo v roce 1941 (tiskařskou asociací z Manchesteru v Anglii) Johnem Rexem Whinfieldem a Jamesem Tennantem Dicksonem. V USA to byl E. I. DuPont de Nemours, jenž měl udělen patent v roce 1952 na obchodní značku Mylar. V Sovětském svazu byl PET poprvé vyroben v laboratořích institutu vysoce molekulárních látek na Akademii věd SSSR v roce 1949 a nazýval se „Lavsan“. K patentování plastových lahví tzv. PET lahví došlo v roce 1973 Nathanielem Wyethem [28]

### 6.2 Výroba PET

První metoda výroby se je založena na polyesterifikaci kyseliny tereftalové a ethylenglykolu. Tento zdánlivě snadný postup výroby je spojený s mnohými problémy, které se v dřívějších dobách dlouho nedařilo vyřešit. [4]

Kyselina tereftalová je v ethylenglykolu jen málo rozpustná a z toho důvodu probíhá esterifikace jen velmi pomalu. Aby takto vyrobený polymer dosahoval požadované molekulové hmotnosti, musí být kyselina tereftalová naprosto čistá. V dřívějších dobách však neznali způsob jak toho dosáhnout. Když se ale zjistilo, že PET se dá jednoduše připravit i z DMT (Dimethyl-tereftalát) jenž se čistí vakuovou destilací i krystalizací. V tom okamžiku se tento proces začal používat jako výchozí monomer pro výrobu. [4]

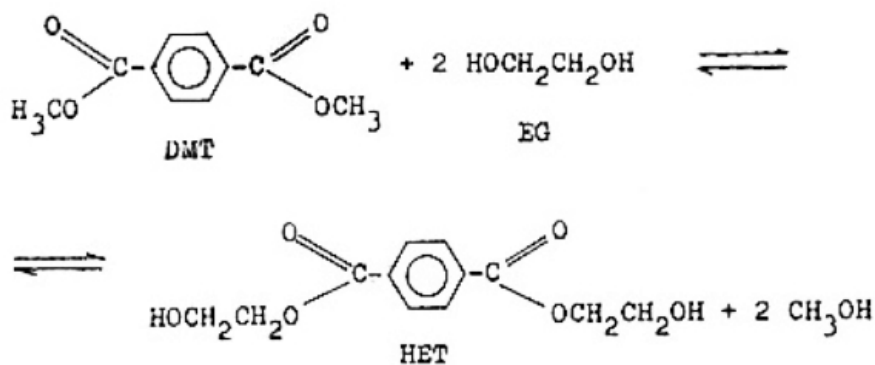
Výroba PET při použití DMT:

1. Reesterifikace DMT etylenglykolem na bis (2,2-hydroxyetyl) tereftalát (HET)
2. Polykondenzací bis(2,2-hydroxyetyl) tereftalátu na PET.

Ve skutečnosti mezi těmito metodami není velký rozdíl, co se reakčního mechanismu týká. První stupně polykondenzace se spouští ještě před skončením přesterifikace. [4]

### 6.2.1 Reesterifikace

Jedná se o reakci molekul esteru – DMT s molekulami EG etylenglykolu, současně dochází k substituci jedné či obou metoxyskupin. [17]

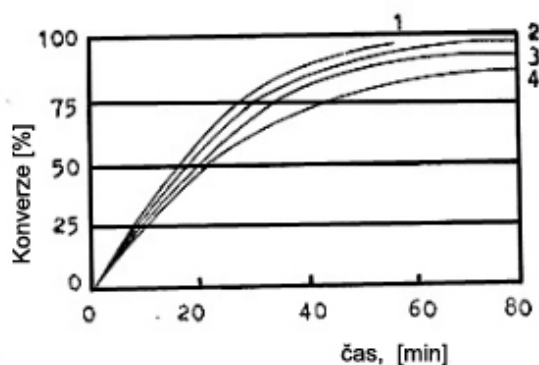


Obr. 21. Schematické znázornění reesterifikační rovnice [4]

Tato reakce je rovnovážná. V reakční směsi dochází k ustalování rovnováhy mezi HET, DMT, metanolem, EG a dalšími skupinami, které vznikají při dané reakci. Z rovnice uvedené výše vyplývá, že na jeden mol DMT je teoreticky potřeba dva moly EG. Princip reakce je dosažen na posunutí rovnováhy, směrem napravo, čehož můžeme dosáhnout:

- a) Reakce s použitím přebytku EG
  - b) Odstraňováním metanolu z reak. směsi
- a) Pokud použijeme více EG v reakční směsi, docílíme tak úplnosti reesterifikace. Na obrázku níže, je patrný vliv množství etylenglykolu na časový průběh reesterifikace při 190°C a použitého katalyzátoru oktanu zinečnatého v koncentraci 10<sup>-3</sup>/mol DMT. [17]



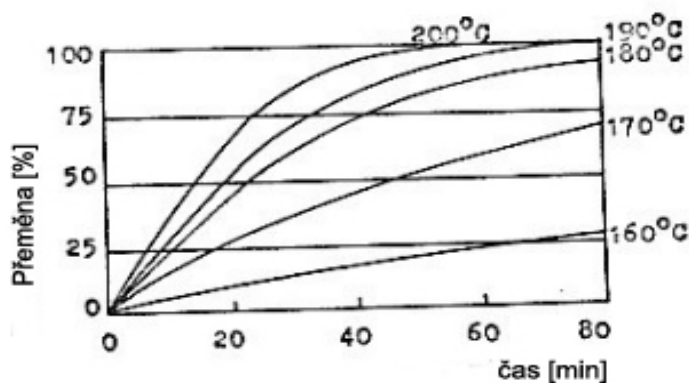


Obr. 22. Počet molů EG na 1 mol DMT

1) 3 EG; 2) 2,5EG; 3) 2EG ; 4) 1,5EG [17]

Z obrázku je také patrné, že pokud je poměr DMT menší než 2 reakce se viditelně zpomaluje a při běžných reak. časech neproběhne vůbec. Cílem je zvolit technologické podmínky tak, aby bylo dosaženo maximální konverze ve správném čase a bez vedlejších reakcí. Tomu odpovídá poměr EG:DMT=2,1 až 2,5. [17]

b) Průběh odstraňování metanolu při podmínkách 160°C - 200°C probíhá automaticky. Při laboratorních reesterifikacích se rychlost odbourávání metanolu zvyšuje probubláváním inertním plynem. Rychlost reakce reesterifikace probíhá za standardních podmínek velmi pomalu, nicméně zvýšením teploty reakční směsi nebo přidáním katalyzátorů. Tím lze tento proces velmi urychlit. [17]



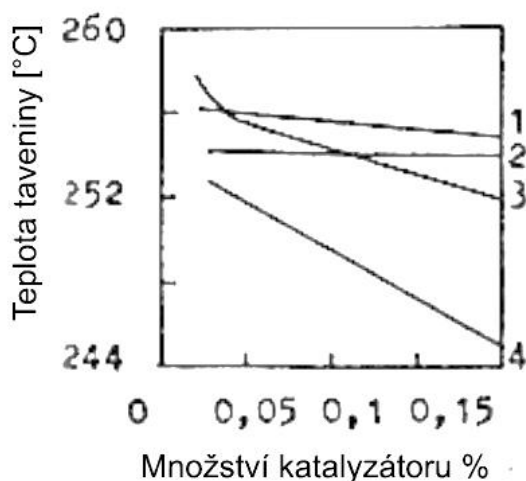
Obr. 23. Časový průběh preesterifikace s odlišnými teplotami [17]

Zdánlivě nejrychlejší možností se jeví reesterifikace při nejvyšší teplotě, to je ale zrádné, protože dochází k velkému úniku. Na obrázku výše je patrné u nižších teplot jako je 160°C je reakční rychlost poměrně nízká. Další variantou jak zrychlit reakční proces je přidání katalyzátoru, ty urychlují jak reakční proces reesterifikace tak polykondenzace, ale současně zvyšují molekulovou hmotnost. Tím, že polykondenzace a reesterifikace jsou

v podstatě reakce stejného druhu lze je katalyzovat stejnými druhy katalyzátorů. Je známo, že katalyzátor jednoho druhu je více účinný pro polykondenzaci než u preesterifikaci a naopak. Proto se u reakcí jednoho druhu používají nejméně dva katalyzátory. [17]

Množství a účinnost jednotlivého katalyzátoru souvisí s jeho rozpustností v reakční směsi. Pokud se jedná o homogenní katalyzátor, bývá rychlost reakce úměrná její koncentraci. Tato poučka však platí jen do určité hodnoty koncentrace a pro běžně používané katalyzátory (0,02 – 0,1%hm. DMT) [17]

Je známo, že katalyzátory podstatně ovlivňují vlastnosti daného polymeru. Například pokud použijeme Co- zbarvení se změní do fialova, Cd- žlutozelený odstín, Pb - směřuje do žluta. Katalyzátory se používají v malém množství, ale i tak existují aplikace, kde mohou být na obtíž. Další vlastností, kterou katalyzátory ovlivňují, je molekulová hmotnost. Použití manganu dokáže zvýšit molekulovou hmotnost polymeru až na 25 000 i více. V neposlední řadě katalyzátory ovlivňují i teplotu tavení, která je patrná na obrázku níže. [17]



Obr. 24. Vliv katalyzátoru a jeho druhu na teplotu taveniny. [17]

1-oktan manganatý+ $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 2-oktan manganatý

3-oktan kobaltnatý+ $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 4- Oktan zinečnatý

### 6.2.2 Polykondenzace

Preesterifikací připravený HET je primární sloučeninou pro polykondenzaci. Existuje několik vzájemných slučování:

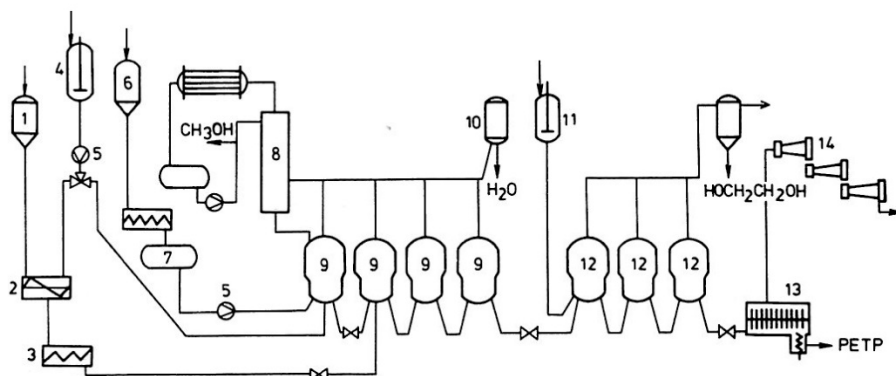
- a) Sloučením dvou molekul HET
- b) Sloučením HET a koncové skupiny dříve vzniklé makromolekuly
- c) Sloučením dvou větších makromolekul

U polykondenzace nezávisí reaktivita koncové skupiny na délce molekul na kterou je vázána,, ale je stejně reaktivní v HET jako ve větších molekulách. V polykondenzaci rozhoduje o typu reakci koncentrace jednotlivých složek (EG, HET, oligomerů a makromolekul). V počátcích probíhá reakce typu sloučení dvou molekul HET vlivem nejvyšší koncentrace HET. Následně se začne projevovat častěji reakce b) a nakonec když je koncentrace nejnižší reagují mezi sebou oligomery a makromolekuly reakcí typu c). [17]

Polykondenzační děj se dá taky charakterizovat jako sled opakujících se reakcí funkčních skupin. Jedná se o reakci, během které reagují stejné i odlišné monomery, které obsahují dvě a víc reakčních skupin a postupně narůstá molekulová hmotnost těchto skupin. [17]

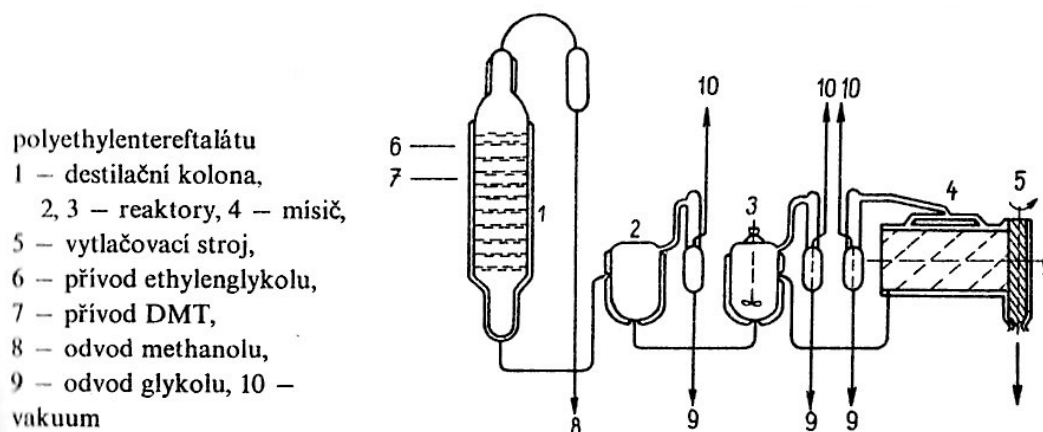
Polykondenzací vznikají molekuly resp. makromolekuly s lineární strukturou. Například polyestery lze syntetizovat z dvojfunkčních monomerů, jenž obsahují obě funkční skupiny v jedné molekule. Během této reakce (polykondenzace) nedochází pouze ke vzniku polymeru, ale současně vzniká nízkomolekulární látka jako amoniak, methanol nebo voda. [9,11]

Mezi nejvýznamnější představitele polykondenzačních reakcí v průmyslové praxi jsou polyestery a polyamidy. V této práci se budu věnovat především polyesterům. Konkrétně se jedná o polyethyltereftalát, známější pod zkratkou PET. Tento polymer je vyráběn procesem, který se nazývá kondenzace. Nejčastěji se používá kondenzace dimethyltereftalátu s ethylenglykolem. Proces výroby je schematicky znázorněn níže. [11]



1 – zásobník na kyselinu tereftalovou, 2 – směšovač, 3 – dávkovací šnek, 4 – zásobník na roztok katalyzátoru v ethylenglykolu, 5 – dávkovač, 6 – zásobník na dimethyltereftalát, 7 – tavič dimethyltereftalátu, 8 – destilační kolona, 9 – reesterifikační reaktory, 10 – kondenzátor, 11 – zásobník matovacího prostředku, 12 – polykondenzační reaktory, 13 – koncový polykondenzační reaktor, 14 – parní vývěvy

Obr. 25. Schéma kontinuální výroby PET v kaskádových reaktorech [4]



polyethyltereftalátu  
1 – destilační kolona,  
2, 3 – reaktory, 4 – mísič,  
5 – vytlačovací stroj,  
6 – přívod ethylenglykolu,  
7 – přívod DMT,  
8 – odvod methanolu,  
9 – odvod glykolu, 10 –  
vakuum

Obr. 26. Schéma kontinuální přípravy [4]

### 6.3 Struktura PET

Tento materiál je tvořen lineárními, nerozvětvenými řetězci s molární hmotností v rozmezí 20 000 až 40 000. Vlastnosti, kterými tento materiál disponuje, jsou způsobeny makromolekulami, ze kterých je složen. PET je materiál, který je pod teplotou skelného přechodu transparentní a nad touto hranicí se přeměňuje v křehký a bílý, netransparentní materiál. [18]

### 6.4 Vlastnosti PET

Využití tohoto materiálu se rok od roku zvyšuje, jak můžete vidět na obrázku 18., který zobrazuje spotřebu jednotlivých druhů materiálu od roku 2011. Tento materiál se těší své oblibě především v obalovém průmyslu. Jedním z důvodů, může být jeho vysoká

mechanická odolnost a na rozdíl od ostatních termoplastů je pružný i za nižších teplot, dobře se zpracovává a díky jeho malé prodyšnosti a propustnosti vzduchu a vody se používá především v obalovém průmyslu. Nejčastěji se z něho vyrábějí láhve, obaly, vlákna a fólie. [16]

Transparentních výrobků je dosahováno rychlým ochlazením pod teplotu skelného přechodu  $T_g$ , čímž dochází ke vzniku amorfni pevné látky. Amorfni PET vzniká podobně jako sklo, když jeho molekuly nemají dostatek času na uspořádání do pravidelné krystalické mřížky. Při pokojové teplotě dochází k zamrznání molekul. Je-li na ně zpětně působeno tepelnou energií, dojde k zahřívání a trvá-li toto tepelné působení až nad hranici  $T_g$ , způsobí opakovaný pohyb molekul jejich vznik a růst krystalů. Tomuto jevu se říká krystalizace v pevné fázi. Pokud ovšem necháme PET zchladit pomalu a poskytneme mu dostatek času, vytvoříme více krystalický materiál. Tento materiál obsahuje sférolity, které při krystalizaci z amorfni pevné látky obsahují více menších krystalků než jeden velký krystal. To je důvodem, proč má procházející světlo tendenci se rozptylovat, když prochází přes hranici mezi krystalickými a amorfni oblastmi. Toto rozptýlení světla má za následek, že krystalický PET je neprůhledný a v mnoha případech je jeho barva čistě bílá. (PET Dok)

## 6.5 Sušení PET

Sušením se z polymeru odstraňuje vlhkost, která je v některých typech polymerů přítomná. U tohoto materiálu se vlastnosti polymeru (díky vlhkosti) velmi mění. PET je materiál, který absorbuje vodu a vlhkost z prostředí, ve kterém se nachází. Pokud je následně zahříván, voda tento materiál hydrolyzuje, čímž se snižuje jeho odolnost. Proto musí být PET před zpracováním v jakémkoliv procesu vysušen. Sušení se provádí před zpracovacím procesem v sušičkách. Sušičky pracují na různých principech, nejčastější případ je ten, že materiál PET se nachází na spodní straně sušičky a horký vzduch přes něj prochází a dochází k odebrání vlhkosti. Následně je ochlazen, z důvodu snadnějšího odstranění vlhkosti ze vzduchu. Tento studený vzduch se opětovně zahřívá a celý cyklus se opakuje. Obvykle se uvádí, že zbytková vlhkost musí být menší než 50 ppm (50 dílu vody na milion hmotnostních dílů polymeru). Doba sušení by neměla být kratší než 4 hodiny a měla by se pohybovat okolo 130-150°C. Pokud by materiál byl v sušičce kratší dobu, musela by se zvýšit teplota nad 160°C, což s sebou nese vysoké riziko hydrolyzy předtím, než by se materiál vysušil. Vlhkost se sušením odstraňuje do míry, kdy již není velikost jejího

obsahu pro polymer podstatná a tepelné zpracování proběhne bez zvýšeného rizika degradace. Odstranění vlhkosti v celém rozsahu není žádoucí, protože nezpůsobují podstatnou degradaci a jejich odstraňování by neúčelně zvětšovalo výrobní náklady. [5,28]

## 6.6 Vnitřní viskozita PET

Jednou z nejdůležitějších charakteristik PET je její vnitřní viskozita (intrinsic viscosity, IV) [3]. Vnitřní viskozita materiálu, zjištěná extrapolací na nulovou koncentraci relativní viskozity, se vztahuje ke koncentraci, která se měří v decilitrech na gram (dl/g). Vnitřní viskozita závisí na délce polymerního řetězce, ale nemá žádné jednotky, protože se stanovuje extrapolací na nulovou koncentraci. Čím delší je polymerní řetězec, tím větší je propletení mezi řetězci, a tedy i vnitřní viskozita. Průměrnou délkou takového řetězce u dané várky lze koordinovat během polykondenzace. [10]

Rozdělení dle IV:

### **Třída vláken:**

0,40 - 0,70 textilní vlákna

0,72 - 0,98 technické tkaniny

### **Třída fólií:**

0,60 - 0,70 BoPET dvouosově orientovaná fólie.

0,70 - 1,00 třída fólie pro tepelné tvarování

### **Třída lahví:**

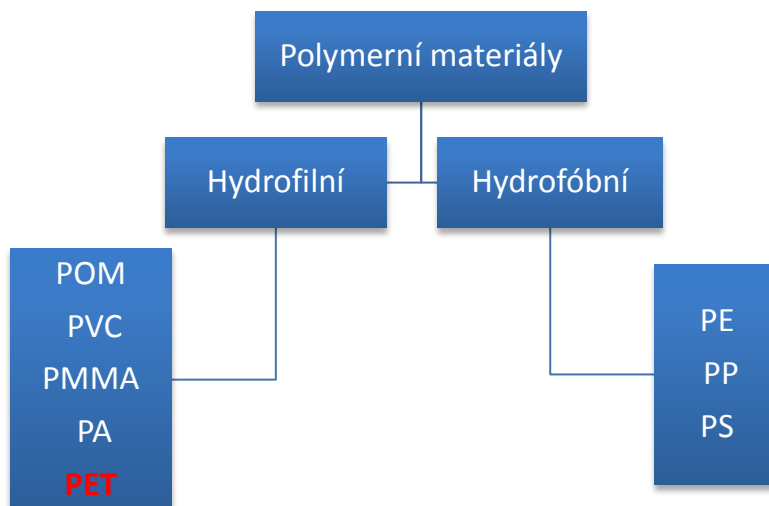
0,70 - 0,78 láhve na vodu

0,78 - 0,85 láhve na sycené nealkoholické nápoje

[10]

## 6.7 Navlhavost a nasákavost materiálu

Některé polymery mohou díky svému povrchu natahovat vlhkost ať už z kapalně nebo plynné fáze. Říkáme, že jsou buď nasákavé (vázaní vody z kapalně fáze) nebo navlhavé (vázaní vody z plynné fáze). A současně můžeme polymerní materiály rozdělit na hydrofobní a hydrofilní. [8]



Obr. 27. Rozdělení polymerů z hlediska navlhavosti

Na druhou stranu i malé množství vlhkosti zmenšují molekulární hmotnost polymeru. Například, pokud dojde při polykondenzačním stupni 100 k rozložení jedné molekuly vody uprostřed molekuly PET a hodnoty budou převedeny na hmot. % dostaneme se k výsledkům, že 0,094% vody zmenšilo molekulovou hmotnost o 50%. A při tepelném zpracování má za následek snížení limitního viskozitního čísla cca o 40%. Což znamená, že vlhkost a kvalita vysušení materiálu má zásadní vliv na výsledky měření. Vliv vlhkosti na změnu molekulové hmotnosti a obsahu karboxylových skupin je uvedena v tabulce níže. [8]

Tabulka 1. Vliv vlhkosti na uvedené parametry při 278°C a po 10 min.

Vlhkost v %	Střední molekulová hmotnost	Obsah karboxylových skupin v %
Vysušený	22200	0,34
0,02	21900	0,34
0,04	21700	0,36
0,06	21000	-----
0,09	20400	0,35
0,14	18000	0,39
0,19	17800	0,44
0,22	16300	0,46
0,30	15800	0,52
0,33	14800	0,58

Hydrofilní materiály jako je PET absorbuje vlhkost ze vzduchu a jedná se tedy o navlhavý polymer. Záleží na konkrétním polymeru jak snadno a za jaký časový úsek dojde k úplnému navlhnutí. K tomuto stavu dochází, nastane-li rovnováha materiálu a vlhkosti okolního prostředí. Tento stav je ovlivnitelný například typem granulátu, jeho velikostí a teplotou popřípadě cirkulací vzduchu a samozřejmě pokud ho sušíme tak sušící teplotou a délkou jeho sušení. Výhodou této problematiky je, že se jedná o vratný proces. [8]

## 6.8 Využití

Polyethyentereftalát byl výchozí polymer se zaměřením především na výrobu vláken a méně k výrobě fólií. Textilie z tohoto materiálu se používají nejčastěji jako spotřební textilie v technických tkaninách a lanech. V některých případech se používají také jako obalová vrstva pro kordy, které jsou následně zakomponovány do pneumatik automobilů a dopravních pásů. [8]

Dříve jak jsem již zmínil, se používaly taky k výrobě folii, ze kterých se vyráběly magnetofonové a video pásy. V dnešní době se s polyetylentereftalátem setkáváme především ve formě vstříkovaných a později vyfukovaných parizonů, ze kterých se vyrábějí láhve. Nesprávné, ale přesto masivně používaná zkratka „PET láhev“, se kterou se setkáváme každý den původně vznikla z odvozeniny PET. Tato zkratka natolik zlidověla, že jen těžce budeme hledat jiného zástupce polymerních materiálů, který by byl rozšířen v takové míře. [8]

### 6.8.1 Folie

K výrobě folií se používá vytlačovací stroj, na jehož konci se nachází štěrbinová (plošná) hlava, která udává finální tvar výrobku. V tomto případě se jedná o fólie, ty jsou charakteristické svou dobrou mechanickou pevností i při malých tloušťkách. Tyto folie, které se vyrábějí z PET, jsou velice odolné vůči olejům, mají výbornou tepelnou stabilitu (60°C -130°C) a mají i elektroizolační vlastnosti. [20,19]

### 6.8.2 Vlákna

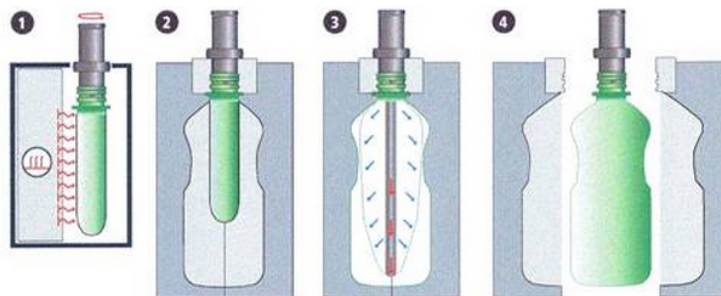
Tato vlákna z polyethyentereftalátu mají také vlastní a odborníky neuznávanou zkratku PES, která s největší pravděpodobností vznikla odvozením od slova polyester. Typ polyethyentereftalátové vlákna jsou v praxi velmi oblíbené a využíváné z důvodu jejich vynikajících a praktických vlastností oproti polyamidovým vláknům.[16]



Výroba vláken probíhá podobně jako u folií, jen s tím rozdílem, že na konci vytlačovacího stroje se místo plošné hlavy nachází zvlákňovací trysky, které díky mnoha vlivům přeměňují malé granule na počátku ve vlákna, jenž se následně navíjejí na klubka. Vlákna jako taková můžeme rozdělit na dloužená a nedloužená. Dloužená vlákna se po vytlačení následně navíjejí a jejich dloužení závisí na rychlosti odtahu v dloužících linkách. Zatímco nedloužená vlákna se navíjí na cívky a dlouží se až v druhém kroku nad teplotou skelného přechodu, která se pohybuje okolo 70°C až 80°C. Touto technikou dochází k snížení pružnosti a zvyšuje se pevnost v tahu. Na konci procesu dochází k vysušení vláken a stříhání. [4,20]

### 6.8.3 PET láhve

PET láhve se vyrábějí se vstřikovacím vyfukováním. Zjednodušeně můžeme říct, že tato metoda je obdobná jako jiné vstřikované výrobky. Na začátku máme vstřikovací stroj a granulát, který se ve vstřikovacím stroji v průběhu cyklického procesu roztaví, homogenizuje a je vstříknut do formy, která mu dá tvar požadovaného výrobku respektive parizonu. Parizon je často označován jako předlisek a tím, že je vstřikován i se závitem, je dosaženo přesných a stabilních rozměrů v oblasti hrdla láhve a závitů. Součástí vstřikovací formy je trn, který nejčastěji obsahuje drobné dírkky, ze kterých po dokončení vstřiku vyjde vzduch a vstřikovaný výrobek shodí z trnu a tím dojde k vyhození výrobku z formy. Následně se parizon vloží do vyhřáté formy, která má tvar budoucího výrobku. Vlivem přivedeného vzduchu se nahřátý parizon roztáhne do tvaru formy a tam opětovně zatuhne. [4,20]



Obr. 28. Princip vyfukování vstřikovaného výrobku [32]

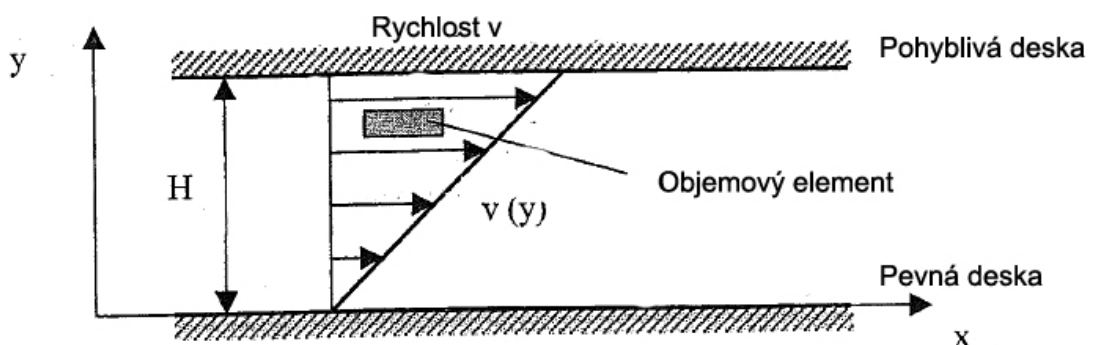
1 – ohřev tvarové části předlisku, 2 – přesun do vyfukovací formy, 3 – vyfukování,  
4 – chlazení, vyhození

## 7 VISKOZITA

Je to velmi důležitá vlastnost, díky které jsme schopni předpokládat chování tečení daného polymeru a tím i reologických vlastností. Je charakterizována jako míra vnitřního odporu při toku. Míra odporu závisí na typu a velikosti makromolekul, molekulové hmotnosti a ostatních parametrech. [22]

Tyto informace jsou klíčové nejen pro výrobce surovin, ale také pro výrobce strojů a jejich zpracovatele. Dodavatelé používají viskozitu jako kontrolní nástroj pro kvalitu a stabilitu provozních parametrů. Od viskozity se také odvíjejí typy vstřikovacích a vytlačovacích strojů. Výrobci těchto strojů využívají viskozitu materiálu pro dané aplikace, ze kterých mimo jiné, počítají sílu uzavírání, vstřikovací sílu a analyzují jak navrhnout tvarovou dutinu, aby pro danou aplikaci polymer dotekl do všech míst pokud možno ve stejném množství a čase. Pokud se jedná o chování polymerních látek, říkáme o nich, že se jedná o látky viskoelastické (chovají se jako kapalina, ale současně jako elastická látka).

Proudění tavenin v plastikářských strojích způsobují tzv. smykové namáhání taveniny. Pokud použijeme dvoudeskový model pro názornost dané problematiky, je mnohem více patrné, že viskozita je spíše odpor vůči smykovému namáhání. Na obrázku níže je zobrazen dvoudeskový model, kdy jedna z těchto desek je pevná a druhá pohyblivá. Tyto desky jsou rovnoběžné a jsou od sebe vzdáleny o určitou hodnotu  $H$ . [22]



Obr. 29. Dvoudeskový model smykového toku [22]

Potřebnou sílu pro pohyb horní (pohyblivé) desky vypočítáme pomocí  $v$ :

$$F = \frac{S \cdot v}{H} \quad (5)$$

Síla, která působí na danou plochu se nazývá smykové napětí a označujeme ho  $\tau$ . Pokud podělíme rychlost  $v$ , výškou  $H$  dostaneme tzv. gradient rychlosti  $dv/dy$ :

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy} \quad (6)$$

$\eta$  představuje smykovou viskozitu s jednotkami Pa.s. Vnitřní viskozita, limitní viskozitní číslo se počítá z následující rovnice:

$$[\eta] = \left[ \frac{\eta_{sp}}{c} \right]_{c \rightarrow 0} \quad (7)$$

Pokud chceme vypočítat vnitřní viskozitu, musíme použít Mark-Houwinkovy rovnice:

$$[\eta] = k M^\alpha \quad (8)$$

Hodnoty  $k$  a  $\alpha$  jsou konstanty, které můžeme najít v různých literaturách pro dané procesy. [22]

## 7.1 Viskozimetrické stanovení molekulové váhy

Pro stanovení molekulové váhy makromolekulárních látek se v průmyslových laboratořích nejčastěji využívá viskozimetrických metod, jenž, byly zavedeny H. Staudingerem. Tato viskozimetrická data nám umožňují zjistit pouze změny molekulové váhy, ale ve většině případů nám i tato informace poskytuje potřebné znalosti o daném materiálu. [26]

Rovnice pro závislost relativní viskozity  $\eta_{rel}$  byla odvozena A. Einsteinem. Představuje závislost roztoku popřípadě disperzi koloidních částic na objemovém zlomku  $\varphi$  rozpuštěné fáze:

$$\eta_{rel} = 1 + 2,5 \varphi \quad (9)$$

Rel. viskozita udává kolikrát je viskozita roztoku  $\eta$  větší než viskozita  $\eta_0$  rozpouštědla ve kterém je polymer rozpuštěn:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (10)$$

Přičemž  $\varphi$  (objemový zlomek) představuje objem, který dané částice rozpuštěné v 1 ml roztoku zabírají:

$$\varphi = \frac{\text{objem rozpuštěných makromolekul}}{\text{objem roztoku}} \quad (11)$$

Dle [26] označíme-li hmotu rozpuštěné makromolekulární látky  $m$  a hustotu prázdného makromolekulárního klubka této látky  $\rho_{ekv}$  pak objem zabírající  $m$  gramy látky ve formě statických klubek v roztoku bude:

$$\varphi = \frac{m}{V\rho_{ekv}} \quad (12)$$

Kde  $V$  představuje celkový objem roztoku. A koncentraci můžeme označit jako  $c$ : je možné ji zapsat jako:

$$\varphi = \frac{c}{\rho_{ekv}[\eta]} \quad (13)$$

$\rho_{ekv}[\eta]$  je hustota ekvivalentních klubek, které by se co do zvýšení viskozity roztoku projevíly právě tak, jako rozpuštěné makromolekuly, jejichž tvar není možné přesně stanovit. Tato hustota není stejná jako hustota polymeru, ale je to tzv. hustota klubka neobsahující rozpouštědla; tato hustota je obvykle několika násobně nižší. [26]

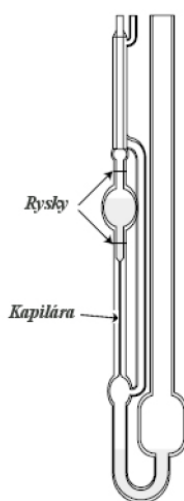
Pokud hodnoty dosadíme do rovnice č. 9, získáme rovnici ve tvaru:

$$\frac{\eta_{rel}-1}{c} = 2,5 \frac{1}{\rho_{ekv}[\eta]} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (14)$$

Rovnice uvedená výše platí pouze tehdy, pokud je vzorek velmi rozředěn a nedochází k vzájemnému ovlivňování částic, musíme naměřené hodnoty  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  vynést proti  $c$  a extrapolovat na nulovou koncentraci. Je velmi pravděpodobné, že závislost viskozity makromolekulárních látek vůči gradientu rychlosti  $G$  bude značný. Gradientem rychlosti je myšlena rychlost toku v použitém přístroji) obzvláště u roztoků látek, s velmi vysokou molekulovou hmotností. Proto je klíčové správné stanovení  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  při různých gradientech rychlosti  $G$  a extrapolovat na  $G=0$ . Takovou naměřenou hodnotou  $\eta$  potom nazýváme vnitřní viskozita. [26]

## 8 KAPILÁRNÍ VISKOZIMETR

Pomocí kapilárního viskozimetru se měří viskozita tekutých materiálů dle Hagen-Poiseuillova principu. Pevné vzorky se rozpouštějí ve směsi fenolu při teplotě 25°C. Limitní viskozitní číslo je veličina vztahující se k molekulové hmotnosti a tím ke zpracovatelnosti polymeru. Podstata zkoušky spočívá v měření doby průtoku rozpouštědla a roztoku polymeru o dané koncentraci. Následně se vypočítá měrná viskozita a ze znalosti koncentrace limitní viskozitní číslo. [22,23,24]



Obr. 30. Ubbelohdeho viskozimetr

### 8.1 Limitní viskozitní číslo

Limitní viskozitní číslo se často označuje zkratkou LVČ, ačkoliv je toto označení obecně používáno, norma ČSN EN ISO 1628-1 toto označení nepoužívá, protože se plete s logaritmickým viskozitním číslem. Často se taky ve spojení s limitním viskozitním číslem hovoří o tzv. vnitřní viskozitě [IV]. Limitní viskozitní číslo je parametr určitého druhu viskozity, jenž je extrapolovaná na nekonečné zředění. Dle podkladů a firemní literatury jsem zjistil, že několik typů rozpouštědel jako je o-chlorfenol a nebo směs fenolu a tetrachlorethanu byla firmou Fatra, a.s. odmítnuta kvůli toxickému vlivu a potenciálním karcinogenním účinkům. [22,23,24]

Nyní se jako rozpouštědlo pro PET používá 1,2-dichlorbenzen smíchaný s fenolem v hmotnostním poměru 1:1. Při výběru rozpouštědel, kromě vlivu na lidský organismus, se zaměřovali i na další aspekty zejména vlivu rozpouštění na limitní viskozitní číslo. Bylo zjištěno, že PET je polymer značně citlivý na hydrolytické štěpení. Protože při jeho rozpouštění je nutno používat vyšších teplot, může hydrolyza ovlivňovat výsledky limitního viskozitního čísla. Eventuální vysušení vzorku před rozpuštěním přitom nepřináší žádné větší výhody, protože jeho krystalizace, ke které dochází při sušení značně zhoršuje jeho rozpustnost a k jeho rozpuštění je pak nutno využít vyšší teploty, která současně zvyšuje riziko hydrolyzy. Proto se v běžné praxi používá při měření limitního viskozitního čísla vzorků nesusušených. [22]

U polymerních materiálů klesá smyková viskozita vlivem zvyšování rychlosti smykového namáhání; tato skutečnost je důsledkem narovnávání molekul a jejich rozplétání. Hodnota, která charakterizuje tyto vlastnosti u polymerů je limitní viskozitní číslo. Pro zjištění bližších informací o chování polymerů se nejčastěji využívá tzv. viskozita roztoku. [21]

Tato metodika znamená rozpuštění daného polymerního materiálu v rozpouštědle a následně se tento roztok změří dle kapilárního viskozimetru. Aby bylo možné tyto výsledky objektivně posoudit je třeba znát viskozitu použitého rozpouštědla a proto se před zahájením takového měření nejdříve změří ve viskozimetru viskozita rozpouštědla. Pro charakterizaci materiálů se využívá podle ČSN EN ISO 1628-1 následujících vztahů: [21]

Kde:  $\eta$  poměr viskozity o dané koncentraci

$\eta_0$  viskozita čistého rozpouštědla

Relativní viskozita:

$$\eta_r = \frac{\eta_{\text{roztoku}}}{\eta_{\text{rozpouštědla}}} \quad (15)$$

Specifická viskozita:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta_{\text{roztok}} - \eta_{\text{rozpouštědlo}}}{\eta_{\text{rozpouštědlo}}} \quad (16)$$

Redukovaná viskozita:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (17)$$

Vlastní viskozita (inherentní viskozita, logaritmické viskozitní číslo) LVČ:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} \quad (18)$$

Vnitřní viskozita (limitní viskozitní číslo) IV pro  $c \rightarrow 0$  :

$$[\eta] = \left[ \frac{\eta_{sp}}{c} \right] \quad (19)$$

Mark-Houwinkova rovnice:

$$[\eta] = k \cdot M^\alpha \quad (20)$$

## 8.2 Rozpouštědla

Tyto látky se používají ve většině laboratorních prací. Až na výjimky, které obsahují více chloru, jsou všechna hořlavá, výbušná (s kombinací se vzduchem) a většina z nich vážně poškozuje zdraví. Na lidské zdraví působí negativně všechny chemikálie a velká většina se do těla dostane vdechnutím výparů a přímým kontaktem s kůží, kterou poškozuje odmašťováním. Většina těchto látek a jejich přemíra v lidském organismu se projevuje závratí, nevolností - a dokonce až stavem bezvědomí. Tam, kde se takové látky používají, je třeba kvalitního odvětrávání všech prostor. [25]

## 8.3 Norma ČSN EN ISO 1628-1

Tato norma popisuje všeobecné podmínky, které slouží pro stanovení viskozitního čísla, vnitřní viskozity (limitního viskozitního čísla) spolu s K-hodnotou zředěných roztoků organických polymerů. Norma popisuje běžné parametry používané při měření viskozity, kterými jsem se řídil i při praktickém měření. Tato norma obsahuje:

- Citované normativní dokumenty
- Definice
- Podstatu zkoušky
- Zkušební zařízení
- Roztoky
- Teplotu měření
- Postup zkoušky
- Vyjádření k výsledkům
- Protokol o zkoušce

Přílohami této normy jsou čištění zkušebního zařízení a poznámky týkající se nejčastějších chyb.

## 9 REOLOGIE

Reologie je věda o deformaci a toku. Principem této vědy je skutečnost, že všechno může téci, je-li dané látce poskytnuto dostatek času. Voda jako taková je považovaná za kapalinu, protože teče bezprostředně. Z reologického hlediska je tekutinou i sklo. Bylo prokázáno, že tloušťka skla v evropských katedrálách na jejich horních částích je mnohem menší než na spodních částech. Z tohoto vyplývá, že sklo také teče; je třeba pozorovat tuto skutečnost mnohem déle než třeba vodu či med. [2,14,21]

### 9.1 Reologie polymerů

Charakteristickým znakem pro reologii polymerů je jednoznačně smykový tok a tahový (elongační) tok. Každý z těchto toků se chová jinak a tímto chováním ovlivňují i chování daného polymeru. V případě plastometru se kterým budu pracovat, se jedná především o smykový tok. [26]

### 9.2 Smykový tok

Smykový tok (dle Brydson,1970) se nejčastěji přirovnává k toku vody po otočení kohoutku. Stejně jako v plastometru tavenina prochází přes trysku, tak stejně prochází voda vodovodním kohoutkem a probíhá tření o stěny trubky. U smykového toku, který je právě charakteristický pro průchod polymeru skrz kapiláru, dochází ke změně tlaku. Tlak na vstupu do kapiláry je větší než tlak, který je na konci kapiláry, kde polymer opouští trysku. [26]

To jak rychle se polymerní tavenina pohybuje v trysce, je mimo jiné dané tlakem před tryskou. Ke smykovému toku dochází tehdy, vyskytnou-li se rozdíly ve směru normály. Kde  $\tau$  je smykové napětí,  $\eta$  smyková viskozita a  $\dot{\gamma}$  rychlostní gradient nebo smyková rychlost daná  $\frac{dv}{dz}$ , kde rychlost pohybu jedné roviny vzhledem k druhé rovině, a  $z$  je souřadnice kolmá k těmto dvěma rovinám. [26]

$$\tau = \eta * \dot{\gamma} \quad (21)$$

#### 9.2.1 Smyková viskozita

Jedná se o charakteristiku, která udává obtížnost tečení daného polymeru. A ve většině literatury je označována jako odpor materiálu vůči smykovému toku. Je dána poměrem smykového napětí a smykové rychlosti:



$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (22)$$

Smyková viskozita je označována řeckým písmenem  $\eta$  a jejími jednotkami je Pa.s. [26]

### 9.2.2 Smykové napětí

Je charakterizováno jako hranice napětí, které je třeba dosáhnout aby došlo ke smykové deformaci. Smykové napětí je síla podělena plochou na kterou působí. Jednotky smykového napětí jsou Pa. [26]

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (23)$$

### 9.2.3 Smyková deformace

Smykovou deformaci označujeme písmenem  $\gamma$ . Jedná se bezrozměrnou hodnotu. Velmi často je zaměněna za smykovou rychlost, která se také označuje  $\dot{\gamma}$  avšak s tečkou. [26]

$$\gamma = \int \dot{\gamma} * dt \quad (24)$$

## 9.3 Tokové vlastnosti polymerů

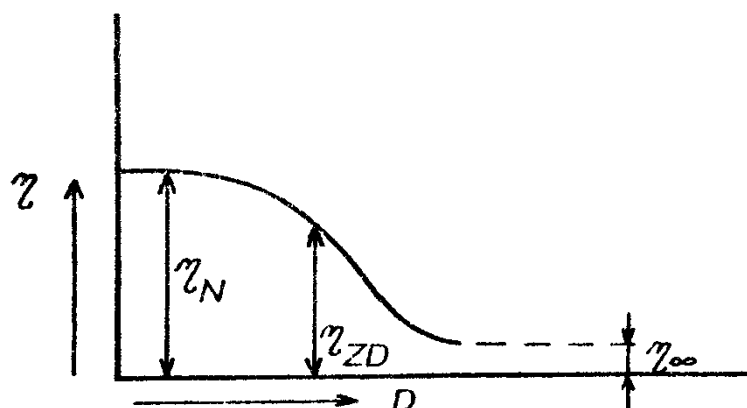
Tokové vlastnosti newtonských kapalin jsou charakterizovány dynamickou viskozitou  $\eta$ . Tato viskozita je funkcí teploty a platí že:

$$\eta = A * e^{\frac{E}{R*T}} \quad (25)$$

Kde  $\eta$  je viskozita při pokojové teplotě, A je konstanta, E je aktivační energie viskozitního roztoku, R je plynová konstanta a T absolutní teplota. [23]

Tato Arrheniova rovnice u polymerních tavenin platí jen částečně, a to ještě za předpokladu teplot vysoko nad teplotou skelného a tavného přechodu. Newtonův zákon platí pro silně zředěné roztoky a pro polymerní taveniny při extrémně nízkých smykových rychlostech. Koncentrovanější roztoky a polymerní taveniny s vyššími smykovými rychlostmi však mají v tomto případě značné odchylky. Důvodem je odlišný mechanismus toku polymerních tavenin od nízkomolekulárních látek. [23]

Proto chování polymerních tavenin nelze při toku popsat Newtonovým zákonem. V tomto případě již není dynamická viskozita konstantou, ale závisí na smykové rychlosti. Tato závislost je možné vyjádřit v širokém rozmezí smyk. rychlostí. [23]



Obr. 31. Závislost dynamické viskozity na polymerní taveniny na gradientu rychlosti[23]

Na křivce jsou patrné tři části. Pokud se jedná o velmi nízký gradient rychlosti ( $10^{-1}$  až  $10^0$  [ $s^{-1}$ ]) můžeme považovat viskozitu za konstantní. Je to tzv. oblast maximální newtonské viskozity označený jako  $\eta_N$ . Pokud dojde ke zvýšení gradientu rychlosti, dostáváme se do oblastí tzv. strukturní viskozity, který je charakteristický poklesem viskozity. Podíl tečného napětí  $\tau$  a gradientu rychlosti  $D$  závisí na okamžitých hodnotách, které označujeme jako zdánlivou viskozitu: [23]

$$\eta_{ZD} = \frac{\tau}{D} \quad (26)$$

Pokud se přeneseme mezi extrémně vysoké gradienty rychlosti označované jako  $\eta_\infty$ , viskozita se stává znovu nezávislou na  $D$  (grad. rychlosti). [23]

Takové chování polymerních materiálu respektive makromolekulárních látek je velmi složité, ale je možné vysvětlit tím, že všechny polymerní taveniny mají amorfní strukturu a makromolekuly jsou přítomné ve formě volných sbalených klubek. Pokud jsou nuceny se pohybovat velmi pomalu, nacházejí se v oblasti  $\eta_N$ , jež je zobrazena na obrázku č. 31 a pohybují se jako celek. Pokud se ovšem tato rychlost zvětší, dochází k rozbalování těchto klubek ve směru toku. Makromolekuly, jež jsou zcela nebo jen částečně rozbaleny se pohybují mnohem snáz než ty zabalené a tento jev se projevuje poklesem zdánlivé viskozity.

V praxi je potřeba počítat s faktem, že reologické chování polymerů pro všechny zpracovatelské oblasti spadá do oblastí strukturní viskozity. [23]

Je možné tento vztah mezi tečným napětím  $\tau$  a gradientem rychlosti  $D$  vyjádřit vztahem:

$$D = \phi * \tau^m \quad (27)$$

Kde  $\phi$  je koeficientem tekutosti a  $m$  konstanta mocninového zákona, jenž je větší než 1 a představuje velikost odchylky od newtonských kapalin. Tokové vlastnosti polymerních tavenin se měřívají na plastometrech. U tohoto přístroje se odvozuje vztah mezi tečným napětím a gradientem rychlosti pomocí stanovení objemové rychlosti vytékající taveniny z tlakového spádu. [23]

## 10 VÝTLAČNÝ KAPILÁRNÍ PLASTOMETR

Je přístroj, který je schopen měřit objemový a hmotnostní index toku taveniny; některé modely dokonce měří i vnitřní viskozitu polymerů. Plastometr se často používá v průmyslu pro charakterizaci polymerní taveniny a jako jednoduchý a rychlý nástroj kontroly kvality. Jedná se o jednobodové měření za použití standardních testovacích podmínek, specifické pro každou třídu polymerů. Standardní postup pro testování průtoku termoplastů pomocí výtláčného plastometru je detailně popsána v normě ISO 1133 včetně dvou dodatků. Podstatou zkoušky je vytlačování taveniny termoplastu kapilárou o daném průměru zkušebního přístroje při přesně definovaných podmínkách teploty a zatížení v průběhu 10 minut. Přístroj na měření indexu toku taveniny neboli ITT je v podstatě jednoduchý kapilární reometr. Píst se pohybuje směrem dolů, vlivem závaží na jeho vrchní části.

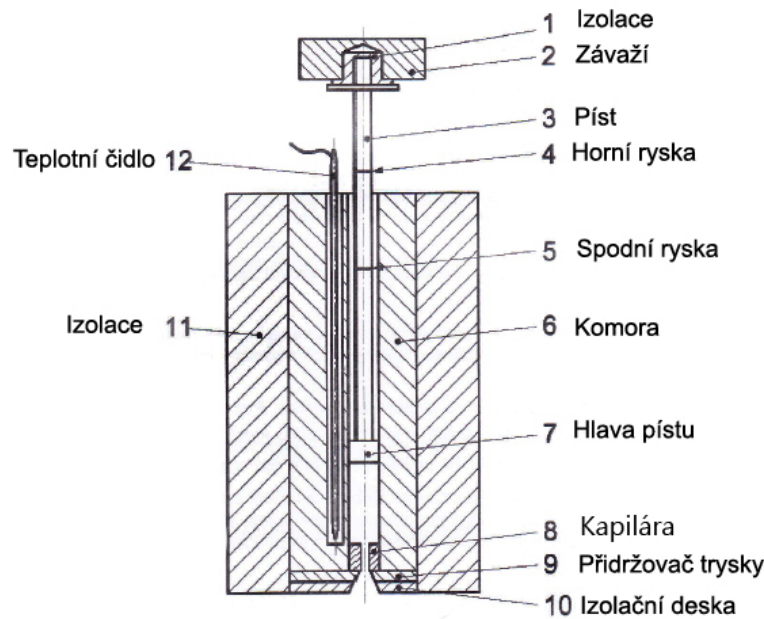
Plastometr je nezbytný pro měření kvality materiálu, v každé plastikářské firmě. Tento přístroj umožňuje ověřit, že stejný materiál (jako v plastometru) se používá v procesu, což vedlo ke zkvalitnění a menší zmetkovosti při výrobě plastových dílů. [2,27]

### 10.1 Index toku taveniny

Index toku taveniny, ve starších literaturách označován jako tavný index, je definován jako množství vytlačeného materiálu výtláčným kapilárním viskozimetrem (často označovaným jako plastometr) za určitý časový úsek. Dle normy ČSN EN ISO 1133 se jedná o 10 minut při předepsaných podmínkách; těmi jsou:

- Tlak (závaží)
- Teplota
- Rozměry kapiláry (tryska)

Měřený materiál se do přístroje dá napěchovat v nejrůznější podobě – mohou to být granule, prášek, tablety, fólie, struny. Ve všech případech je třeba materiál důkladně upěchovat, aby nedocházelo k tvorbě takzvaných bublin, což jsou vzduchové lóže mezi tavícím se materiálem uvnitř komory. [23]



Obr. 32. Schématický řez plastometrem

Jak je patrné z obrázku č. 32 kapilární vytlačovací viskozimetr (plastometr) je složen z elektricky vyhřívaného ocelového válce (komora), která je nainstalována ve vertikální poloze. Komora je opatřena izolací, která umožňuje stabilizaci teploty až do 500°C. Uvnitř komory je vytvořený otvor, na jehož dno se vkládá kapilára, a po vytemperování na požadovanou teplotu se následně naplní komora materiálem a vloží se píst. Na píst se následně dle typu materiálu vloží závaží, které je specifikováno normou ČSN EN ISO 1133. [23]

Norma ČSN EN ISO 1133 také přesně definuje čas (300s), po který materiál setrvá uvnitř vytemperované komory. Po této době sledujeme značku, která je na pístu zhotovena. Jakmile tato značka dosáhne horního okraje komory, zaznamenáváme čas a současně se odřeže vytlačený materiál. Vytlačený materiál (odřezky) se odebírají po určitých předem stanovených intervalech. Délka vzorku je závislá na množství materiálu v komoře, jeho viskozitě a počtu odebíraných vzorků. Test je ukončen, jakmile se horní značka pístu protne s horním okrajem válce (komory). Jakmile vzorky vychladnou, zvaží se s přesností na 0,001g a vypočítá se průměrná hmotnost. Index toku tavenin se získá dle vzorce: [23]

$$IT_{(TP)} = \frac{s \cdot m}{t} \quad (28)$$

Kde T je teplota zkoušky [K]

P zatížení v [N]

S je čas odřezku (interval odběru vzorku)[s]

$m$  je průměrná hmotnost odřezků [g]

$t$  je čas mezi dvěma odřezávanými vzorky materiálu [s]

Z naměřených hodnot je možné vysledovat, že hodnota s vyšším indexem toku označuje materiál s vyšší tekutostí. Index toku taveniny je velmi cennou veličinou pro všechny zpracovatele polymerních materiálů. [23]

V tomto případě hovoříme o hmotnostním indexu toku taveniny MFR (Melt Flow Rate). Norma ČSN EN ISO 1133 definuje také objemový index toku taveniny MVR (Melt Volume Rate), který se v poslední době začíná častěji a častěji používat. Tento objemový index představuje vytlačený objem polymeru v  $\text{cm}^3$  za 10 minut. [23]

Index toku taveniny nepopisuje tokové vlastnosti daného polymeru v celé šířce smykových rychlostí. Představuje pouze jeden bod na tokové křivce. Největší výhodou této metody je její rychlost a jednoduchost měření. Tato metoda je používána zejména pro ověření shody s materiálovým listem poskytovaného výrobcem granulátu. [27]

Pokud je hodnota ITT vyšší je to známka, že za 10 minut protéklo více polymerní taveniny a to indikuje nízkou viskozitu. Pokud je hmotnost menší, znamená to vysokou viskozitu a materiálu nestačilo za dobu 10 minut protéci tolik jako s nízkou viskozitou. Díky těmto výsledkům jsme schopni jednotlivé materiály přiřadit na jednotlivé zpracovatelské technologie. Například pokud máme materiál s vysokým ITT, používáme ho především na vstřikování a naopak s nižším indexem toku použijeme na vytlačování. [23]

## 10.2 Norma ISO 1133

Předmětem normy je specifikace dvou metod stanovení indexu toku taveniny. Jedná se o stanovení hmotnostního indexu toku taveniny MFR a objemového indexu toku MVR.

Existují 3 metody měření: [29]

- Metoda A- měření hmotnosti
- Metoda B- měření posuvu pístu
- Metoda A/B – kombinace předešlých metod

Podmínky pro stanovení ITT jsou obsaženy v normě pro daný materiál s odkazem na tuto normu popisující metodiku měření. Objemový index toku MVR je vhodný pro srovnávání materiálů s odlišnými plnivými a pro srovnání plněných a neplněných materiálů. MFR lze stanovit za předpokladu znalosti tavné hustoty materiálu, která bývá uvedena v materiálovém listu. Tavnou hustotu lze vypočítat jako podíl MFR/MVR . [29]

$$MFR_{(T,m_{nom})} = \frac{S \cdot t_{ref} \cdot I \cdot \rho}{t} \quad [\text{g}/10\text{min}] \quad (29)$$

$$MVR_{(T,m_{nom})} = \frac{S \cdot t_{ref} \cdot I}{t} \quad [\text{cm}^3/10\text{min}] \quad (30)$$

$$\rho = \frac{m}{S \cdot l} \quad (31)$$

Kde

T zkušební teplota taveniny [°C]

$m_{nom}$  nominální zatížení [Kg]

S průměrný průřez pístu a válce [cm<sup>2</sup>]

$t_{ref}$  referenční čas [s]

t stanovený čas měření, nebo průměrná hodnota jednotlivých měření času [s]

l stanovená vzdálenost, kterou urazí píst [cm]

$\rho$  hustota taveniny při zkušební teplotě [g/cm<sup>3</sup>]

m hmotnost vytlačeného vzorku [g] [32]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**



## 11 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo objasnit problematiku, která je spojena s měřením vnitřní viskozity a limitního viskozitního čísla u materiálu PET.

Práce bude obsahovat následující problematiku:

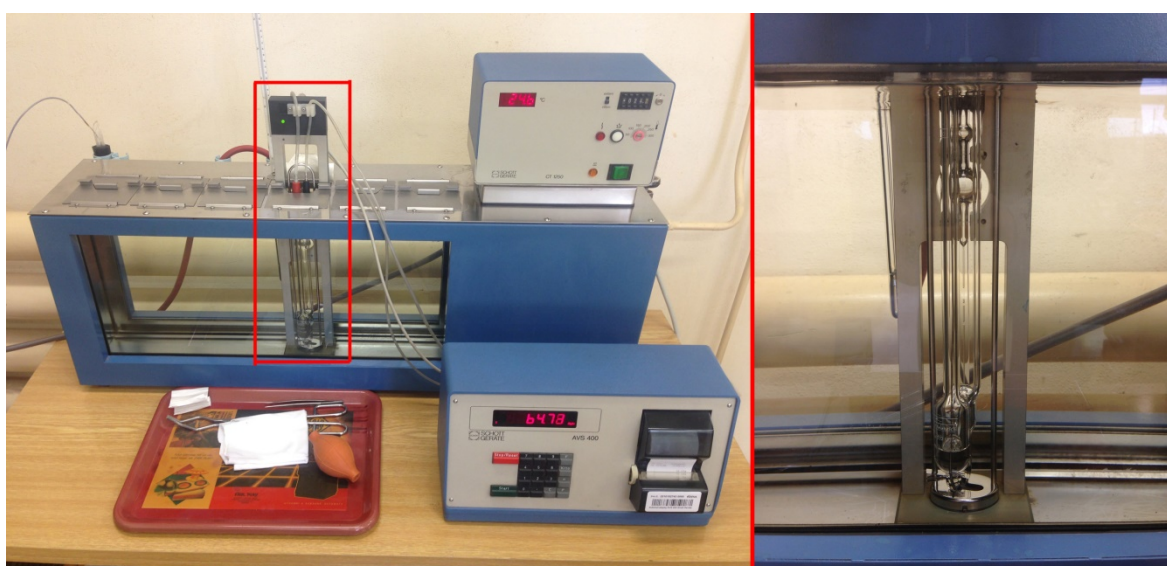
- Výběr vhodného typu polymeru
- Výběr metody a zařízení
- Realizace experimentu a vyhodnocení naměřených hodnot
- Diskuze výsledků

## KAPILÁRNÍ VISKOZIMETR

Pro studium tokového chování studovaného polymeru byl použit Ubbelohdeho viskozimetr typu Ic se zapisovacím zařízením AVS 400 od výrobce Schott Gaerete.

### 11.1 Popis použitého přístroje

Na obrázku 33 je detail takového viskozimetru, který se skládá ze skleněného těla o přesně stanovených rozměrech. Tyto rozměry charakterizují typ viskozimetru, především se jedná o rozměry kapiláry, kterou vzorky prochází.



Obr. 33 Kapilární viskozimetr v temperační lázni

### 11.2 Pomůcky a přístroje potřebné k měření

- Ubbelohdeho kapilární viskozimetr (průměr kapiláry 0,84mm/Ic)
- Termostat s vodní lázní (temperovanou na  $25^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ )
- Erlenmayerovy baňky  $100\text{ cm}^3$  se zábrusem
- Filtrační kelímek s fritou P 100 (pórovitost 40 až  $100\ \mu\text{m}$ )
- Analytické váhy s přesností vážení na  $0,0002\text{g}$
- Byreta se zásobní láhví z tmavého skla
- Duralový blok s kontrolovanou teplotou od  $130^{\circ}\text{C}$  do  $135^{\circ}\text{C}$
- Vyhřívaná magnetická míchačka k míchání roztoků v Erlenmayerově baňce
- Kádinky  $50\text{cm}^3$
- Zařízení pro automatické nasávání kapaliny do měrné trubice viskozimetru, příp. balónek

- Automatický přístroj pro registraci výtokových časů s tiskárnou příp. stopky dělené po 0,1 s
- Vodní vývěva
- Odsávací láhev se zátkou a kapilárou
- Stativ pro upevnění viskozimetru ve vodní lázni
- Skleněné filtry P 160 (průměr póru až 160  $\mu\text{m}$ ) zatavené ve skleněných trubicích
- Předvážky

## 11.3 Použitá rozpouštědla a chemikálie

### 11.3.1 Aceton

Jedná se o laboratorní chemikálii konkrétně rozpouštědlo v kapalně formě, které je velmi hořlavé a nebezpečné. Může způsobovat vážné podráždění očí, ospalost a závratě. Pokud přijde do kontaktu s pokožkou může docházet k vysušení, praskání kůže, dermatitidy způsobené odmašťujícím účinkem. Je popisován jako kapalná, bezbarvá látka s charakteristickým zápachem. Aceton taje při teplotě 94,7°C a dosahuje varu mezi teplotami 55°C až 57°C.

- Cena se v průměru pohybuje okolo 900 Kč za 1000 ml

### 11.3.2 Chloroform

Chloroform je laboratorní chemikálie pro průmyslové použití. Stejně jako aceton i chloroform je velmi nebezpečný pro lidský organismus a zdraví. Zaměstnanci, kteří s chloroformem pracují denně, mají zvýšené riziko vzniku rakoviny, může mít negativní vliv na těhotné ženy a může poškodit plod matky. Při dlouhodobém vystavení lidskému organismu má negativní vliv na lidské orgány. V bezpečnostním listu této chemikálie se píše o škodlivosti při vdechnutí a samozřejmě při požití. Současně dráždí kůži, způsobuje vážné podráždění očí a stejně jako aceton způsobuje ospalost a závratě. Je popisován jako bezbarvá kapalina bez charakteristického zápachu. Tání chloroformu se pohybuje okolo -63°C a teplota varu je specifikována výrobcem při 62°C. Tato chemikálie není výbušná.

- Cena se v průměru pohybuje okolo 500 Kč za 1000 ml

### 11.3.3 Fenol

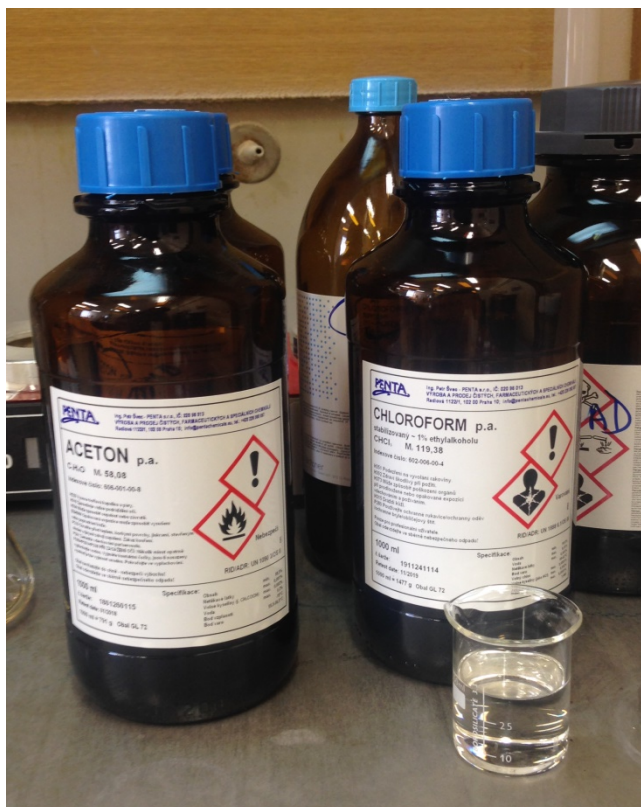
Je jedovatá, krystalická bezbarvá látka s charakteristickým zápachem. Její molární hmotnost 94,11g/mol. Teplota varu se pohybuje okolo 182°C a bod tání je na hranici 40°C. Fenol jako takový je charakteristický svými leptavými účinky na všechny tělesné tkáně. Rychle se vstřebává do těla všemi cestami (i pokožkou). Tato látka působí obzvláště agresivně na játra a ledviny a projevuje se bolestí hlavy, závratěmi a srdeční arytmii, dokonce i může navodit stav bezvědomí.

- Cena se v průměru pohybuje okolo 1693 Kč za 100 g

### 11.3.4 1,2-Dichlorbenzen

Jedná se o kapalnou, bezbarvou látku s charakteristickým zápachem. Rozmezí varu se pohybuje okolo 178°C a 180°C Bod tání (tuhnutí) je -17°C. Tato látka je toxická a je proto nutné zabezpečit odvětrávání v místnosti. Při práci s ním je třeba mít kompletní ochranné pomůcky Dráždí kůži, oči a dýchací cesty, je vysoce toxický pro vodní organismy s dlouhodobými účinky.

- Cena se v průměru pohybuje okolo 1693 Kč za 100 g



Obr. 34. Používané chemikálie (aceton, chloroform)

## 11.4 Postup měření

Byla připravena navážka prvních dvou vzorků čistého materiálu PET o hmotnosti  $m=0,1$  až  $0,12\text{g}$ . Navážka byla provedena na digitálních vahách výrobce KERN modelu ABS-N.



Obr. 35. Analytická váha

Dle informací, které mi byly poskytnuty zaměstnanci firmy Fatra Chropyně, se ideální navážka pohybuje kolem 0,1050g. Následně se přidá rozpouštědlo v objemu  $V$  (s přesností na  $0,01\text{cm}^3$ ). Potřebné množství rozpouštědla se stanoví ze vztahu (32)

$$V = 200 \left( \frac{1-x}{100} \right) * m \quad [\text{cm}^3] \quad (32)$$

kde

$x$ ... obsah anorganických látek (popel) [%]

$m$ .. hmotnost vzorku [g]



Obr. 36. Dávkovací zařízení s lahví rozpouštědla

Následně byly tyto vzorky uzavřeny a vloženy na duralový blok s temperací a přednastavenou teplotou 130 až 135°C. Zde se vzorky míchaly a ohřívaly do úplného rozpuštění. Maximální doba rozpouštění je 0,5h. Koncentrace  $c$  připraveného vzorku se určí ze vztahu (33).

$$c = \frac{m(1-x/100)}{100,68} \quad (33)$$

kde

$x$ ... obsah anorganických látek (popel) [%]

$m$ .. hmotnost vzorku [g]





Obr. 37. Duralový vyhřívavý blok s termoregulací

Po rozpuštění vzorku se kádinky přemístily na magnetickou míchačku, kde se míchaly do doby, než vzorky vychladly na pokojovou teplotu a bylo je možné vložit do viskozimetru. Roztoky i rozpouštědla se před vlastním měřením filtrují přes fritu P100, následně se pomocí pipety odměří 15 ml a vzorek se přemístí do viskozimetru.



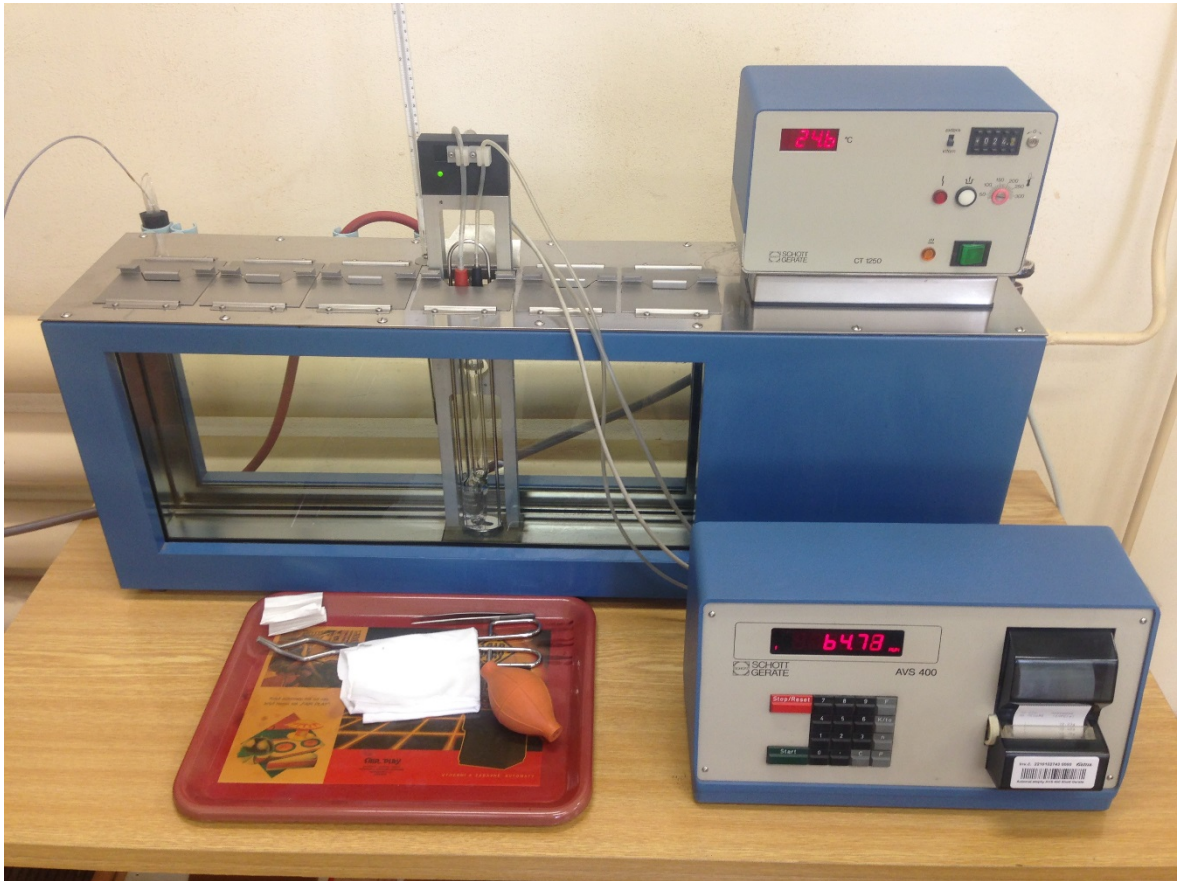
Obr. 38. Magnetická míchačka s kádinky obsahující vzorky PET

Viskozimetr se naplní roztokem nebo rozpouštědlem a jeho hladina musí být mezi značkami pro plnění, které jsou na viskozimetru znázorněny. Takto naplněný viskozimetr se vloží do temperační lázně o teplotě  $25^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$  po dobu 20 minut. Zařízení pro nasávání kapaliny se propojí hadičkami s viskozimetrem a po vytemperování se odsávání zapne. Jakmile se kapalina (rozpouštědlo nebo roztok) přetlačí do měrné trubice a dosáhne horní hranice, kde je umístěno horní čidlo, tak se nasávání přeruší a dojde ke spuštění měření. Sleduje se doba průtoku vzorku mezi horním a spodním optickým čidlem.

První měření na viskozimetru proběhlo s 15 ml čistého fenolu. Nejdříve je nutné naměřit hodnoty čistého fenolu, které jsou potřebné k výpočtu limitního viskozitního čísla. Následně se z viskozimetru pomocí úzké kapiláry a vodního podtlaku odsaje obsah viskozimetru a pomocí pipety do odpadní nádoby s fenolem a nasaje obsah prvního vzorku o objemu 15 ml. Tento obsah se po sundání balonku z pipety vloží do viskozimetru a na přístroji, který poloautomaticky pracuje s viskozimetrem, a nastaví se počet měření. Po dokončení tohoto měření se proces opakuje s dalším vzorkem. Po dokončení všech testů přístroj vytiskne protokol s daty všech měření. Doba průtoku vzorku se měří nejméně čtyřikrát. Pro výpočet se používají poslední čtyři po sobě jdoucí hodnoty, pohybující se v rozpětí 0,15%. Pokud dojde k překročení této hodnoty, je třeba viskozimetr vyčistit a měření opakovat.

Na obrázku č.39 je pracovní sestava viskozimetru, který je ponořený ve vytemperované lázni o teplotě  $25^{\circ}\text{C}$  společně s regulátorem teploty a zapisovacím zařízením.





Obr. 39. Viskozimetr se zaznamenávacím zařízením

Nová měření lze provádět po důkladném vyčištění všech použitých zařízení

#### 11.4.1 Výpočet limitního viskozitního čísla

Limitní viskozitní číslo  $[\eta]$  se vypočítá z naměřených hodnot dle rovnice č. 35. Pro její výpočet potřebujeme nejprve zjistit měrnou viskozitu  $\eta_{SP}$  dle rovnice č. 36

$$[\eta] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K_H * \eta_{SP}}}{2K_H * c} * 100 \quad [cm^3/g] \quad (34)$$

$$\eta_{SP} = \frac{t_1 - t_0}{t_0} \quad (35)$$

$K_H$ ... Hugginsova konstanta (pro PET při 25°C je  $K_H=0,34$ )

$c$ ... 0,005g/cm<sup>3</sup>

$t_0$ ... průtoková doba rozpouštědla

$t_1$ ... průtoková doba roztoku

## 11.5 Naměřená data

### 11.5.1 Doba průtoku směsi rozpouštědel

Prvním naměřeným vzorkem je směs 1,2-dichlorbenzenu a fenolu 1:1, který je nutno naměřit kvůli pozdějším výpočtům limitního viskozitního čísla.

Tabulka 2. Doba průtoku směsi rozpouštědel [ $\eta_0$ ]

Číslo měření	čas [s]
1	90,1
2	90,1
3	90,1
4	90,1
5	90,1
6	90,2
7	90,1
8	90,1
9	90,1
10	90,1
Průměr	90,1

Jak je z naměřených hodnot čistého fenolu patrné, průměrná hodnota rozpouštědla je 90,104 sekund. Před tímto měřením byl vzorek přefiltrován přes kelímek s fritou, aby nedošlo k ucpání kapiláry viskozimetru nebo k jinému ovlivnění přesnosti výsledků. Tyto naměřené hodnoty slouží pro výpočet limitního viskozitního čísla.

### 11.5.2 Hodnoty prvotního PET

Tabulka níže zobrazuje hodnoty vysušeného PET, který nebyl nikdy dříve zpracováván. Jedná se o tzv. „virgin PET“, který byl rozpuštěn ve směsi fenolu a 1,2dichlorbenzenu v poměru 1:1.

Tabulka 3. Hodnoty průtoku prvnotního PET

	PET (I navážka)	PET (II navážka)
Číslo měření	čas [s]	čas [s]
1	121,6	122,1
2	121,9	122,2
3	122,1	122,2
4	122,0	122,2
5	122,0	122,3
6	122,0	122,1
7	121,9	122,2
8	121,9	122,2
9	122,0	122,1
10	121,9	122,2
Průměr	122,0	122,2

Je patrné, že čas, který je potřebný na protečení vzorku přes kapiláru je oproti směsi rozpouštědla delší. Čas první navážky PET se pohybuje na hranici 121 a 122 sekund na každý vzorek. U druhé navážky téhož materiálu jsou výsledky velmi obdobné. Tím byla potvrzena shoda a správnost naměřených dat.

### 11.5.3 Hodnoty průtoku PET po první extruzi

Tyto naměřené hodnoty se týkají materiálu PET, který je již jednou zpracován a naměřen a tudíž je označen jako PET extruze I. Stejně jako v předešlých případech i tyto vzorky byly rozpuštěny ve směsi fenolu a 1,2-dichlorbenzenu v poměru 1:1. Pro přesnost tohoto měření byly naměřeny dvě navážky.

Tabulka 4. Hodnoty průtoku PET po první extruzi

	PET EXTR. (I navážka)	ETP EXTR. I (II navážka)
Číslo měření	čas [s]	čas [s]
1	120,2	120,9
2	122,2	120,7
3	120,5	120,8
4	120,6	120,9
5	122	120,8
6	120,5	120,8
7	120,5	120,8
8	120,6	120,9
9	120,5	120,8
10	120,6	120,9
Průměr	120,82	120,83

Z hodnot uvedených v tabulce 5 je vidět, že opakované zpracování má vliv na viskozitu daného materiálu. Na první pohled je patrná změna potřebného času, za kterou vzorek protéká kapilárou.

#### 11.5.4 Hodnoty průtoku PET po druhé extruzi

Pokud porovnáme jednotlivé naměřené hodnoty daného materiálu, dospějeme k výsledkům, že viskozita se s opakovaným zpracováním neustále snižuje a z toho důvodů dochází ke zkracování času pro jednotlivé vzorky.

Tabulka 5. Hodnoty průtoku PET po druhé extruzi

	PET EXTR. I (I. navážka)	ETP EXTR. I (II. navážka)
Číslo měření	čas [s]	čas [s]
1	116,9	118,2
2	116,8	116,9
3	116,9	116,6
4	117,0	116,6
5	116,9	116,7
6	116,8	116,7
7	116,9	116,7
8	116,9	116,8
9	117,1	116,7
10	117,0	116,7
Průměr	116,92	116,86

#### 11.6 Výpočet limitního viskozitního čísla

Pro výpočet je za potřebí několika vztahů. Nejprve bylo zapotřebí zprůměrovat poslední 3-4 hodnoty časových úseků. Následně byla použita Hagenbachova korekční tabulka, jejíž korekční hodnoty se odvíjejí od časových intervalů.

Tabulka 6. Hagenbachova korekční tabulka

UBBELOHDE-VISKOSIMETER. ISO3105. ASTM D2515					
Doba průtoku [s]	Typ kapiláry				
	0	0b	0c	I	Ic
50	-	5,06	6,69	2,45	0,41
75	-	2,25	2,98	1,09	0,18
100	3,69	1,26	1,67	0,61	0,1
125	2,36	0,81	1,07	0,39	0,07
150	1,64	0,56	0,74	0,27	0,05
175	1,21	0,41	0,55	0,2	0,03
200	0,92	0,32	0,42	0,15	0,03
225	0,73	0,25	0,33	0,12	0,02
250	0,59	0,2	0,27	0,1	-
275	0,49	0,17	0,22	0,08	-
300	0,41	0,14	0,19	0,07	-
325	0,35	0,12	0,16	0,06	-
350	0,3	0,1	0,14	0,05	-
375	0,26	0,09	0,12	0,04	-
400	0,23	0,08	0,11	-	-
425	0,2	0,07	0,09	-	-
450	0,18	0,06	0,08	-	-
475	0,16	0,06	0,07	-	-
500	0,15	0,05	-	-	-

Průměry čistého fenolu lze označit jako  $t_0$ , hodnoty roztoku označíme jako  $t_1$  a použijeme vzorec 36 pro měrnou viskozitu  $\eta_{SP}$  a vztah 35 pro výpočet limitního viskozitního čísla  $[\eta]$

$$\eta_{SP} = \frac{t_1 - t_0}{t_0} = \frac{121,81 - 89,9}{89,9} = 0,3549$$

$$\eta = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K_H * \eta_{SP}}}{2K_H * c} * 100 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 * 0,34 * 0,3549}}{2 * 0,34 * 0,005} * 100 = 0,6401 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Tabulka 7. Vypočítané hodnoty měrné a vnitřní viskozity

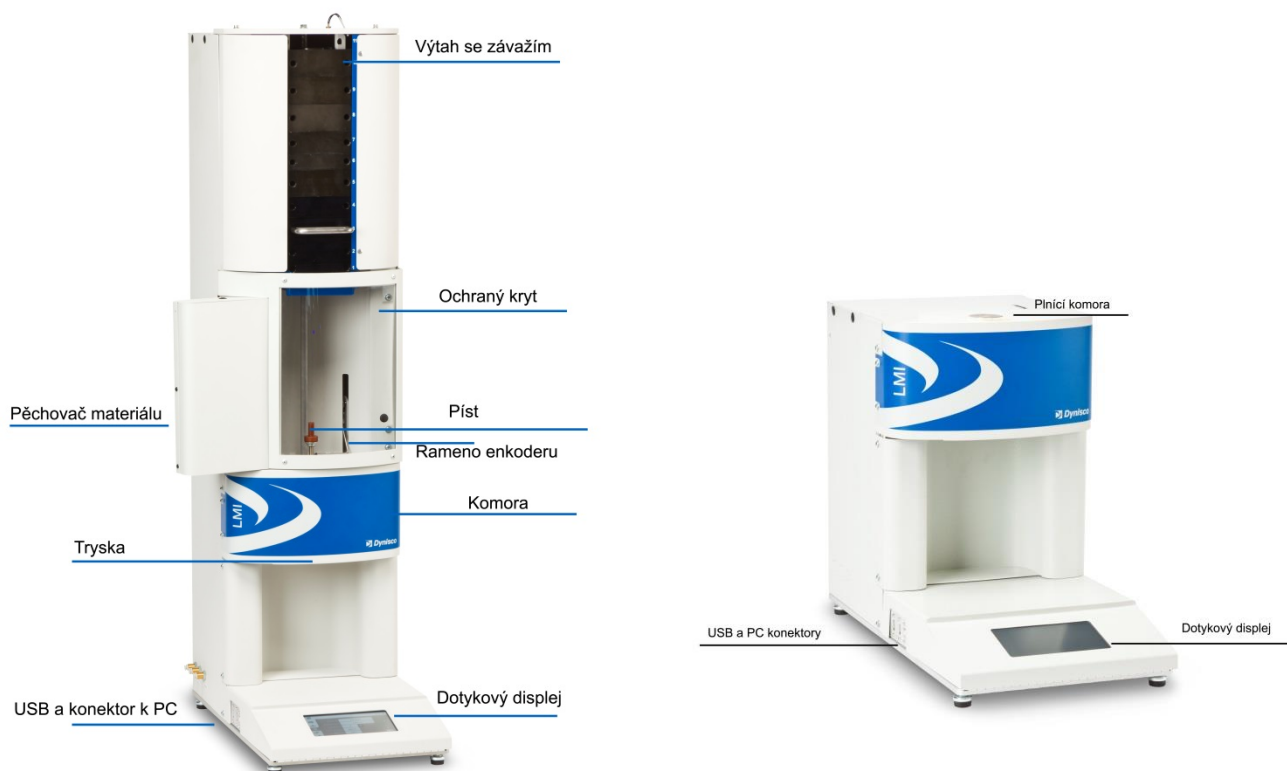
	Prvotní PET		První extruze		Druhá extruze	
Měrná viskozita $\eta_{SP}$	0,3549	0,3572	0,3419	0,3453	0,3019	0,2994
Vnitřní viskozita $\eta \text{ [cm}^3/\text{g]}$	0,6401	0,6439	0,6186	0,6243	0,5519	0,5478

Dle uvedených hodnot na kapilárním viskozimetru, zobrazených v tabulce 6. je patrné, že viskozita se postupně s počtem zpracování klesá. Tento trend se pokusím ověřit i na výtlačném kapilárním plastometru.

## 12 PLASTOMETR

### 12.1 Popis plastometru LMI 5000

Jak je vidět na obrázku č. 41, jedná se o dva modely stejného přístroje, které jsem měl k dispozici. Vlevo se nachází model s výtahem závaží a pýchovaček materiálu, se kterým se mi velmi dobře pracovalo. Na druhé straně je naprosto základní model téhož přístroje, který je snadno ovladatelný, ale již méně automatický. Při porovnávání hodnot se data lišila jen nepatrně a tyto odchylky jsem přisuzoval své nepřesnosti v měření.



Obr. 40. Plastometr LMI 5000 Dynisco (vlevo model s výtahem závaží a pýchovačem materiálu a vpravo základní model)

### 12.2 Pomůcky a přístroje potřebné k měření

- Píst
- Kapilára
- Pýchovací píst
- Vyndavací píst kapiláry

- Čistící píst
- Šroubovák na čištění vnitřní části kapiláry
- Píst s měděným kartáčkem
- Závaží
- Odměrka
- Trychtýř pro plnění
- Analytické váhy (s přesností na 0,000 g)
- Sušička (v případě navlhavého polymeru)



Obr. 41. Příslušenství pro měření s plastometrem

### 12.3 Postup měření

Prvním krokem je příprava vzorku. Pokud je materiál, který zpracovávám nasákvavý nebo navlhavý jako PET - je naprosto klíčové, aby byl materiál před měřením důkladně vysušen. Následně se zkoušený materiál naplní do vyhřáté komory, kde se upěchuje. Do komory následně vložíme píst. V normě ČSN EN ISO 1133-1 je záznam o typech materiálu a jejich podmínkách měření. V této normě jsem zjistil podmínky měření pro PET.



Tabulka 8. Podmínky měření PET

Název	Norma	Teplota	Závaží	Sušení
PET	ČSN EN ISO 15348 ČSN EN ISO 1133	285°C	2,16 Kg	4 hodiny 130°C - 150°C

Postup měření se odvíjí od typu zvolené metody:

**Metoda A** – Manuální metoda (MFR)

**Metoda A/B** -Poloautomatická metoda (MFR,MVR, tavná hustota, vnitřní viskozita)

**Metoda B** - Plně automatická metoda (MFR, MVR, vnitřní viskozita)

U metody A se jedná o ruční (manuální) měření, kdy je třeba odřezávání vzorků. Metoda A/B je založená na kombinaci manuální metody A a plně automatické metody B. Nejčastěji se tato metoda používá ke zjištění tavné hustoty, která je odlišná od hustoty uváděné v materiálovém listě, která se týká hustoty pevné látky. Po naměření metody A/B dojde ke zjištění hodnoty tavné hustoty a je možno (již bez odřezávání a tudíž bezchybně) naměřit nejpřesnější výsledky, které daný plastometr nabízí. Použitím metody B je odstraněna chybovost vlivem lidského faktoru a faktu, že každý člověk má jinou reakční dobu. Tato metoda je v praxi nejvíce využívána zřejmě pro její snadnost a nenáročnost.

### 12.3.1 Zapnutí přístroje



Obr. 42. Úvodní obrazovka s kalibrační hláškou enkodéru

### 12.3.2 Vysušení materiálu

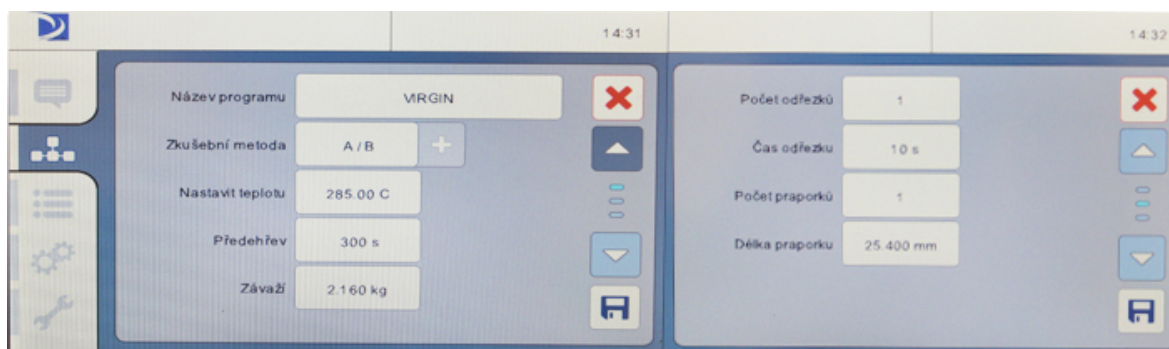
Jak již bylo uvedeno v kapitole 6.5., pro měření materiálu jako je PET na kapilárním plastometru se dosáhne kvalitních výsledků jen za předpokladu, že tento materiál bude řádně vysušen. Všeobecně se v normách, firemních specifikacích a materiálových listech mluví o 4 hodinách sušení okolo 130-150°C. Pro mé měření jsem materiál sušil čtyři hodiny při 145°C v horkovzdušné sušičce. Jakmile je materiál vysušen je prvním krokem nastavení parametrů plastometru závislých na daném typu materiálu a metodě měření.

### 12.3.3 Tvorba programu

Tvorba programu na plastometru, který jsem díky firmě Dynisco k dispozici, byla intuitivní a programování nebylo nikterak složité. Potřebné údaje k naprogramování:

- |                     |           |                     |            |
|---------------------|-----------|---------------------|------------|
| • Zkušební metoda   | A/B       | • Zkušební metoda   | B          |
| • Nastavení teploty | 285°C     | • Nastavení teploty | 285°C      |
| • Předehřev         | 300 s     | • Předehřev         | 300 s      |
| • Závaží            | 2,16 Kg   | • Závaží            | 2,16 Kg    |
| • Počet odřezků     | 1         | • Tavná hustota     | 1.169 g/cc |
| • Čas odřezků       | 10 s      | • Počet praporků    | 5          |
| • Počet praporků    | 1         | • Délka praporku    | 5,00 mm    |
| • Délka praporku    | 25,400 mm |                     |            |

Tyto hodnoty jsem získal z firemních podkladů Azurr-Technology, s.r.o.



Obr. 43. Nastavení metody A/B u prvotního materiálu PET

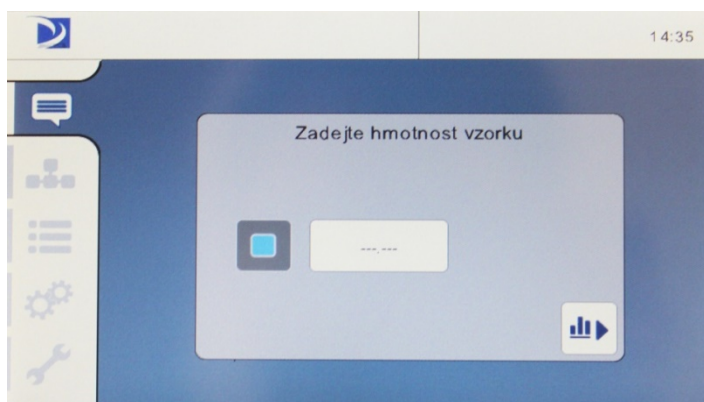
### 12.3.4 Naplnění komory

Jakmile se komora zahřála na požadovanou teplotu, bylo nezbytné, co možná nejrychleji, do komory ve které je vložena kapilára napěchovat materiál. Tento materiál je nutné vyjmout ze sušičky co nejrychleji a pouze v požadovaném množství, neboť materiál již po

chvilce v pokojové teplotě nabírá vlhkost ze vzduchu a výsledky by z největší pravděpodobnosti byly zkreslené. Proto byl plastometr umístěn co možná nejbližně sušičce.

### 12.3.5 Spuštění testu

Po upěchování materiálu do komory následovalo vložení pístu, zvednutí enkodéru a spuštění předehřevu, který je ve vytvořeném programu předdefinován dle normy ČSN EN ISO 1133. Po uplynutí předhřevu (300s) se na píst položí požadované závaží. Polymerní tavenina uvnitř komory prochází vlivem zatížení závaží skrz trysku o délce  $8,00 \pm 0,25$  mm a průměru  $2,095 \pm 0,25$  mm. Pokud se jedná o metodu B, není již potřeba nic dělat. Vzorek proteče a plastometr vyhodnotí data. Jakmile začne tavenina vytékat, sledujeme rysky na pístu. Pokud jsme si zvolili manuální metodu (A) začneme odebírat vzorky průchodem první rysky okružím. Po zaznění zvukového signálu je potřeba vzorek co možná nejrychleji odříznout a současně zmáčknout tlačítko na displeji plastometru, poté odložit naměřený vzorek stranou aby nedošlo ke smíchání naměřených vzorků. Po odebrání vzorků je necháme schládnout a zvážíme je. Hmotnost taveniny, se zadá do plastometru a ten následně vyhodnotí námi požadované informace.



Obr. 44. Zadávání hmotnosti vzorku

Následně přístroj vyhodnotí naměřená data v podobě dvou až tří stránek v závislosti na použité metodě. Náhled vyhodnocených výsledků je uveden níže.



Obr. 45. Vzorové zobrazení naměřených výsledků

### 12.3.6 Čištění

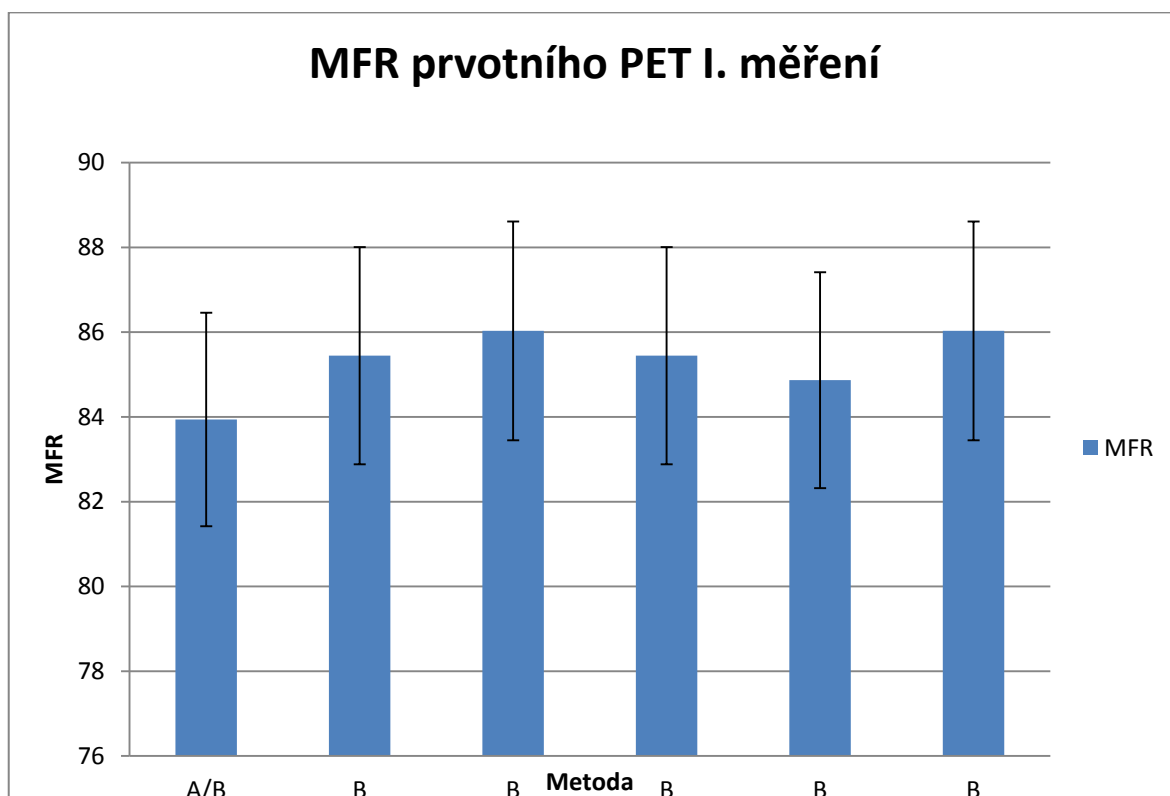
Vyčištění všech použitých částí přístrojů od zbytků polymerních tavenin je velmi důležité pro přesnost dalších měření. Obzvláště uvnitř vyhřívací komory a trysky, kterou materiál prochází. Pokud by tyto díly nebyly správně vyčištěny, zcela jistě by došlo k degradaci a tím k ovlivnění příštího měření. Proto je důležité nejprve pomocí pístu vytáhnout kapiláru a tu pomocí malého vrtáku pročistit zevnitř a následně pomocí odřezávacího nožíku odstranit povrchové zbytky polymeru. Dalším krokem je vyčištění vyhřívací komory pomocí čistícího pístu, na který se umístí bavlněné ubrousky a pomocí pístu vertikálními pohyby pročistí komoru. Finálním krokem je očištění pístu, na kterém je umístěno závaží a který je v přímém kontaktu s měřicím se polymerem. Po vyčištění je možné připravit další měření.

### 12.4 Naměřené data

Každý materiál byl naměřen nejprve metodou A/B, díky které byla zjištěna tavná hustota materiálu. Následně byly provedeny další dva testy pomocí metody B. U této metody je výhoda eliminace chybovosti v podobě reakční doby operátora.

Tabulka 9. Hodnoty prvotního PET první měření

Prvotní PET					
Metoda	Teplota [°C]	MFR [g/10 min]	MVR [cm <sup>3</sup> /10 min]	Tavná hustota [g/cc]	Vnitřní viskozita [dl/g]
A/B	285	83,94	71,781	1,169	0,604
B	285	85,445	73,092	1,169	0,602
B	285	86,03	73,593	1,169	0,601
B	285	85,445	73,092	1,169	0,602
B	285	84,867	72,598	1,169	0,603
B	285	86,03	73,593	1,169	0,601
Průměrné hodnoty		85,292	72,958	1,169	0,602

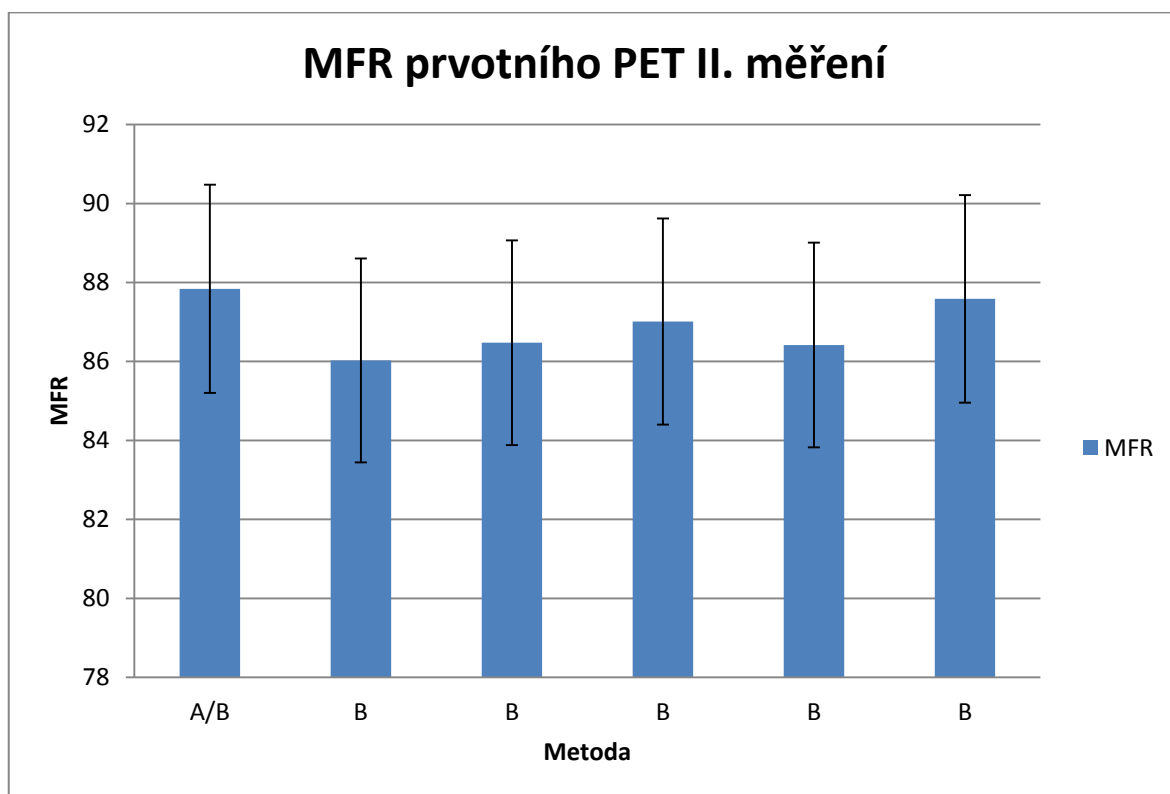


Obr. 46. Graf naměřených hodnot MFR pro prvotní PET I. měření

Nejnižší hodnota MFR se pohybuje okolo 84g/10 minut, tuto hodnotu zastupuje hodnota A/B. A nejvyšší hodnotou je poslední naměřený výsledek s 86g/10 minut.

Tabulka 10. Hodnoty prvotního PET druhé měření

Prvotní PET					
Metoda	Teplota [°C]	MFR [g/10 min]	MVR [cm <sup>3</sup> /10 min]	Tavná hustota [g/cc]	Vnitřní viskozita [dl/g]
B	285	87,84	70,983	1,237	0,598
B	285	86,026	69,544	1,237	0,601
B	285	86,474	69,906	1,237	0,6
B	285	87,011	70,341	1,237	0,599
B	285	86,417	69,86	1,237	0,6
B	285	87,585	70,804	1,237	0,598
Průměrné hodnoty		86,892	70,239	1,237	0,599

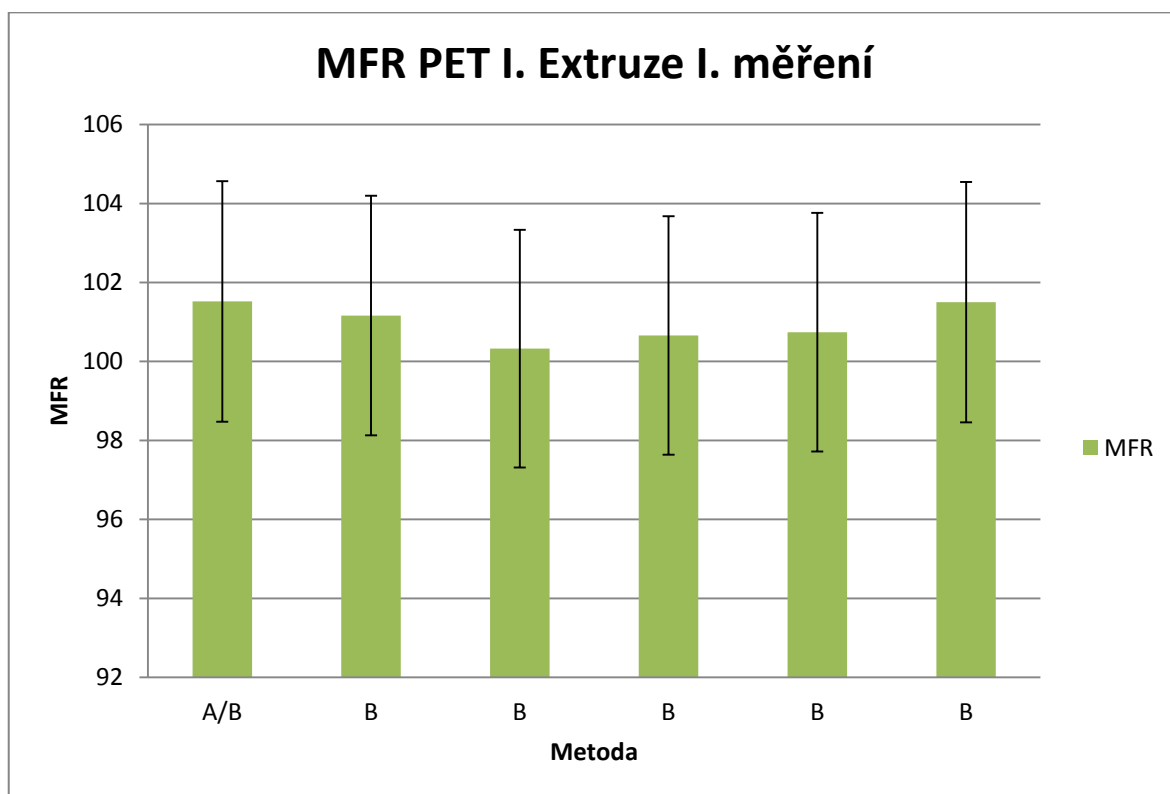


Obr. 47. Graf naměřených hodnot MFR pro prvotní PET I. měření

Nejnižší hodnota se pohybuje okolo 86g/10 minut, tato hodnota byla naměřena metodou B. A zástupcem nejvyšší hodnoty je metoda A/B s necelými 88g/10minut.

Tabulka 11. Hodnoty první extruze PET první měření

První extruze PET					
Metoda	Teplota [°C]	MFR [g/10 min]	MVR [cm <sup>3</sup> /10 min]	Tavná hustota [g/cc]	Vnitřní viskozita [dl/g]
A/B	285	101,52	96,906	1,048	0,577
B	285	101,162	89,762	1,048	0,578
B	285	100,324	89,019	1,048	0,578
B	285	100,658	89,315	1,048	0,578
B	285	100,741	89,389	1,048	0,578
B	285	101,501	90,063	1,048	0,577
Průměrné hodnoty		100,984	90,742	1,048	0,577

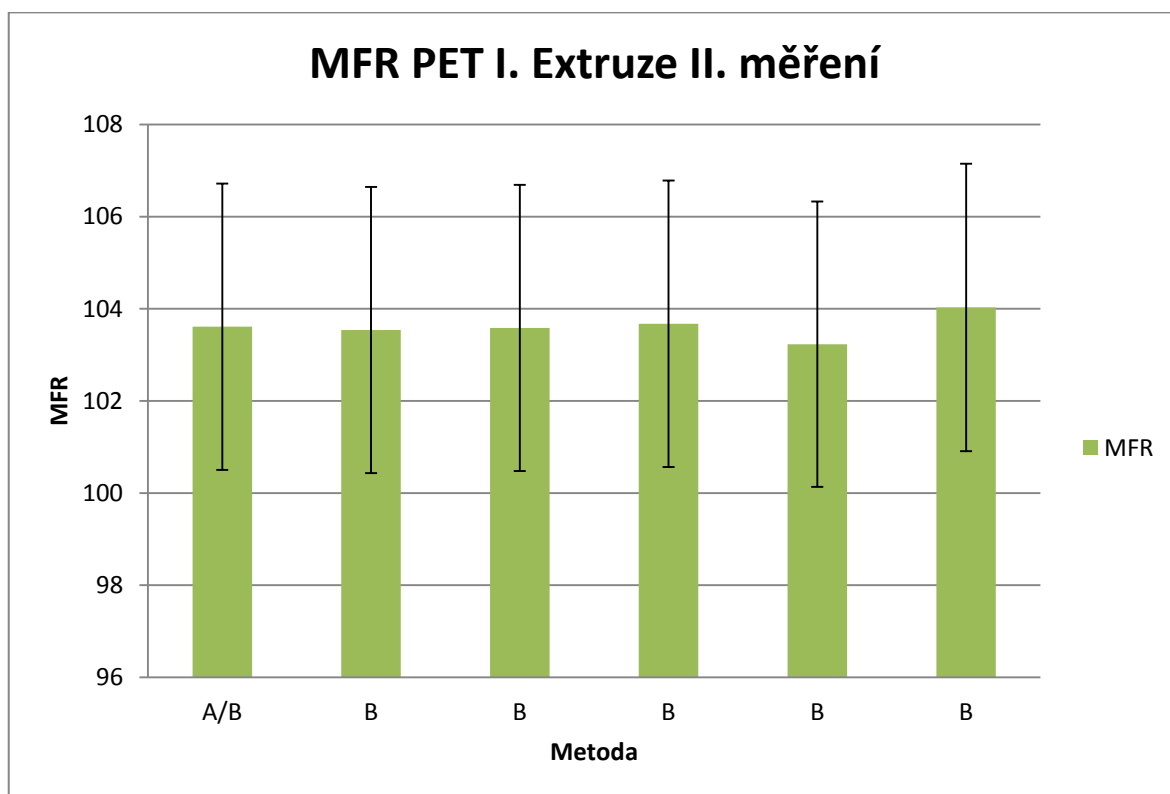


Obr. 48. Graf naměřených hodnot MFR po I. extruzi PET první měření

Nejvyšší hodnotou je vzorek s necelými 102g/10minut a nejnižší variantou je vzorek přesahující 100 g/10 minut, jak je patrné z obrázku 48.

Tabulka 12. Hodnoty první extruze PET druhé měření

První extruze PET					
Metoda	Teplota [°C]	MFR [g/10 min]	MVR [cm <sup>3</sup> /10 min]	Tavná hustota [g/cc]	Vnitřní viskozita [dl/g]
B	285	103,612	91,936	1,048	0,574
B	285	103,541	91,873	1,048	0,574
B	285	103,585	91,912	1,048	0,574
B	285	103,674	91,991	1,048	0,574
B	285	103,232	91,599	1,048	0,574
B	285	104,03	92,307	1,048	0,573
Průměrné hodnoty		103,612	91,936	1,048	0,573



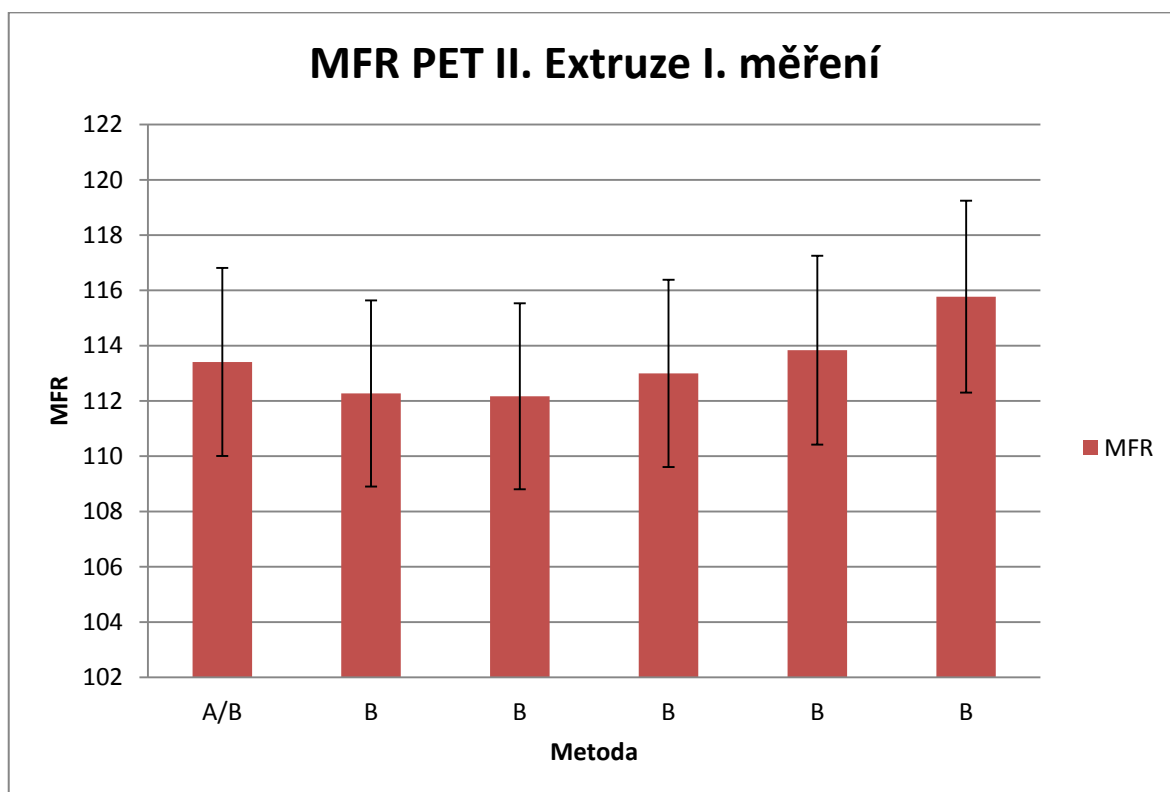
Obr. 49. Graf naměřených hodnot MFR po I. extruzi PET druhé měření

Hodnoty se v tomto grafu liší jen mírně, nejnižší hodnotou je vzorek se 103g/10 minut a nejvyšší hodnotou je poslední vzorek naměřený metodou B se 104g/10 minut, jak je patrné z obrázku 49.



Tabulka 13. Hodnoty druhé extruze PET první měření

Druhá extruze PET					
Metoda	Teplota [°C]	MFR [g/10 min]	MVR [cc/10 min]	Tavná hustota [g/cc]	Vnitřní viskozita [dl/g]
A/B	285	123	97,87	1,257	0,551
B	285	112,271	98,483	1,257	0,563
B	285	112,168	98,393	1,257	0,563
B	285	112,996	99,119	1,257	0,562
B	285	113,836	99,856	1,257	0,561
B	285	115,773	101,555	1,257	0,558
Průměrné hodnoty		115,0073333	99,21266667	1,257	0,559666667

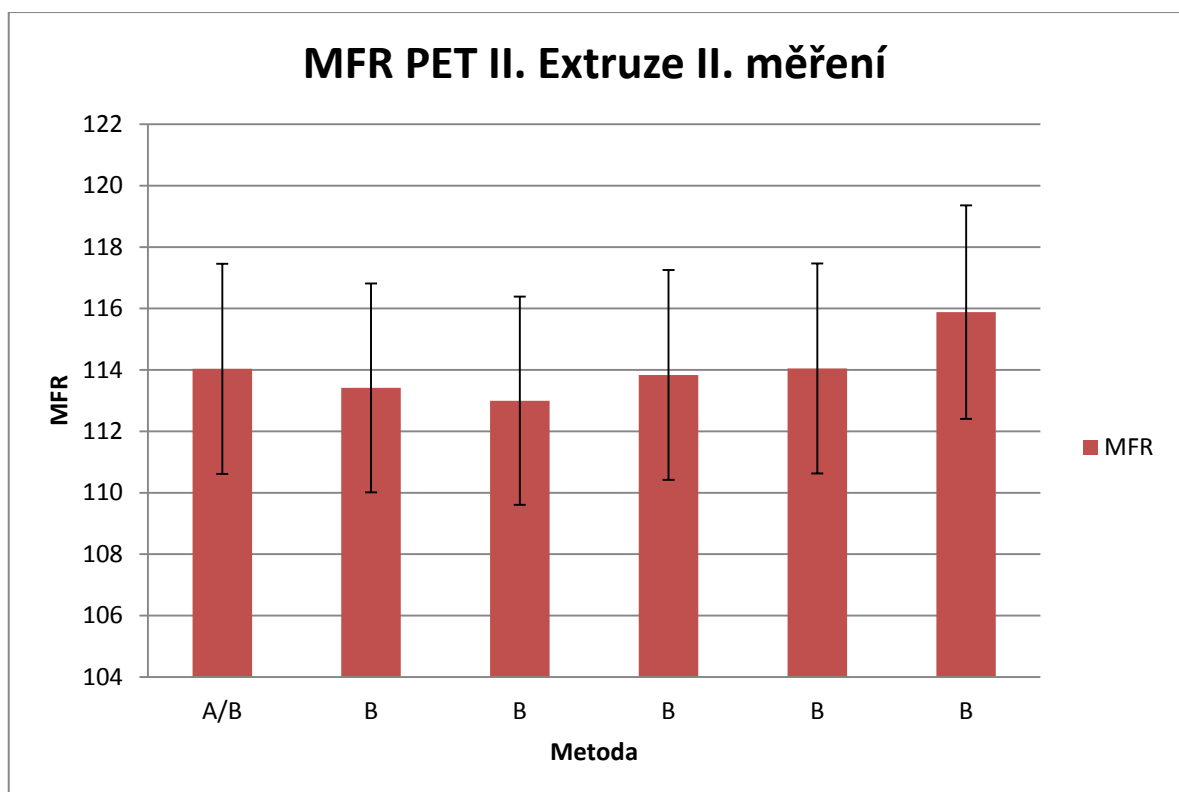


Obr. 50. Graf naměřených hodnot MFR po II. extruzi PET první měření

Nejvyšší hodnotu zobrazenou na obr. 50, představuje vzorek B s necelými 116g vytlačnými za 10 minut. Naopak nejnižší vzorek se pohybuje okolo 112g/10 minut.

Tabulka 14. Hodnoty druhé extruze PET druhé měření

Metoda	Teplota [°C]	MFR [g/10 min]	MVR [cm <sup>3</sup> /10 min]	Tavná hustota [g/cc]	Vnitřní viskozita [dl/g]
B	285	114,036	100,031	1,257	0,561
B	285	113,415	99,486	1,257	0,561
B	285	112,996	99,119	1,257	0,562
B	285	113,836	99,856	1,257	0,561
B	285	114,048	100,042	1,257	0,561
B	285	115,882	100,651	1,257	0,558
Průměrné hodnoty		114,0355	99,86416667	1,257	0,560666667

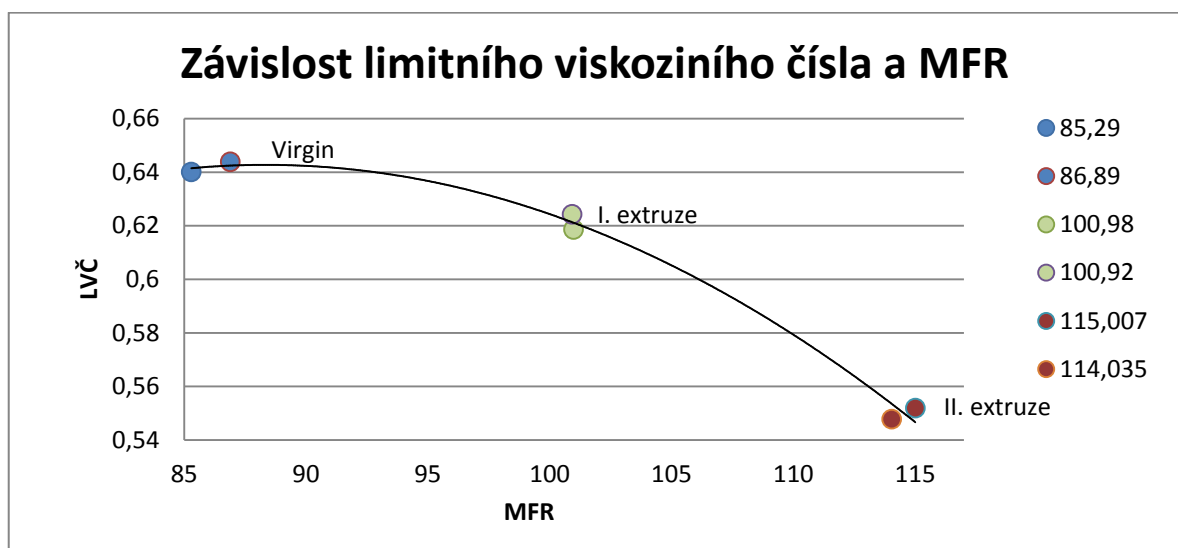


Obr. 51. Graf naměřených hodnot MFR po II. extruzi PET druhé měření

Nejmenší hodnotou je vzorek B pohybující se okolo 112 g/10 minut a nejvyšší hodnotou je také vzorek měřený metodou B s téměř 116g/10min.

### 13 DISKUSE VÝSLEDKŮ

Pokud porovnáme výsledky naměřené na kapilárním viskozimetru s výsledky z kapilárního plastometru dojdeme k závěru, že s opakovaným zpracováváním se vnitřní viskozita materiálu PET snižuje. Tento jev je patrný i z naměřených hodnot v tabulkách. Velmi přehledné chování ukazuje graf závislosti limitního viskozitního čísla na MFR. Zde je vidět, že hodnoty naměřené vnitřní viskozity se pohybují okolo hodnoty 0,64, tento bod je zobrazen bodrou barvou. Při opakovaném měření konkrétně při první extruzi se tyto hodnoty velmi snížily, tento jev byl patrný již z časů, které byly naměřeny na viskozimetru. U nezpracovávaného materiálu se čas potřebný na protečení viskozimetrem pohyboval okolo 122 sekund u materiálu, jenž byl již jedenkrát extrudován se tyto hodnoty snížily v průměru o dvě sekundy a stejný trend jsem zaznamenal i u poslední extruze tam se čas potřebný na protečení ustálil na 118 sekundách.

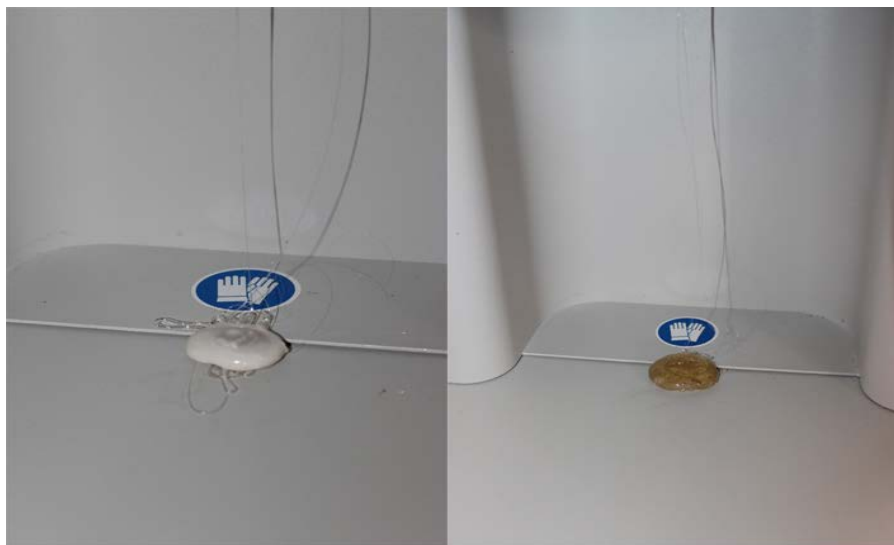


Obr. 52. Graf závislosti limitní viskozitního čísla a MFR

Hodnoty MFR se u tohoto materiálu chovaly podobně jako u limitního viskozitního čísla. Již v průběhu měření bylo patrné, že materiál, který se zpracovával vícekrát, bylo obtížnější naměřit, protože jeho index toku byl větší než u nezpracovávaného materiálu. Například u prvotního materiálu (virgin) se hodnoty MFR pohybovaly okolo 83-85 g/10 minut, pokud porovnáme, tyto hodnoty s hodnotami druhé extruze zjistíme, hodnota hmotnostního indexu toku vzrostla o více než 30 g/10 minut, tzn že hodnoty MFR se pohybovaly okolo 115 g/10 minut.

Z těchto hodnot jsem zjistil, že pokud se daný materiál zpracovával vícekrát s každým dalším zpracováním se hodnoty limitního viskozitního čísla (vnitřní viskozita) snižují a

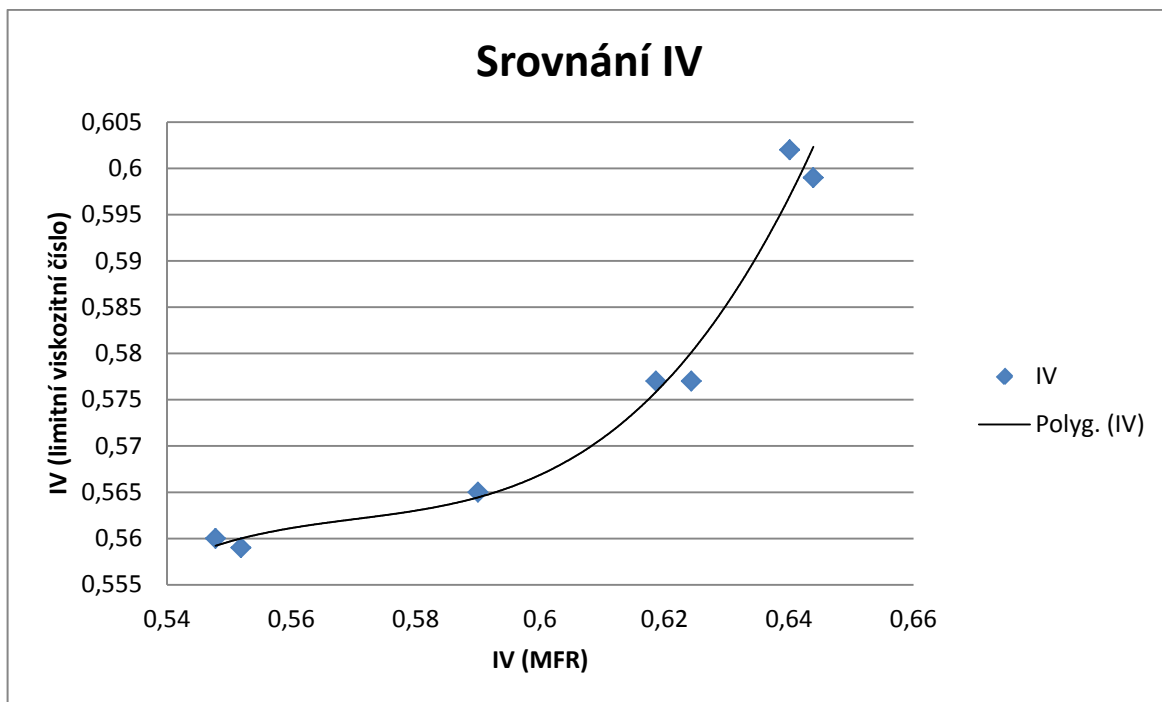
hodnoty hmotnostního indexu rostou. Tento jev je možné odůvodnit tím, že při každém dalším zpracování se musel materiál rozsekát na drobné granulky a tím došlo k poškození vazem a tím materiál rychleji tekla, proto se MFR, zvětšuje se vnitřní viskozita snižovala. Proto za stejnou dobu nateklo více materiálu. Dalším aspektem, jenž mohl mít vliv na takové chování je degradace materiálu. Již během měření na plastometru byla u hodnot první extruze byla patrná změna barvy. Barva se od prvotního materiálu, který byl čistě bílý lišila dosti výrazně a materiál byl hnědý, což dokazují i obrázky níže. Pravděpodobnou příčinou barevných změn je termooxidace PET v důsledku dalších zpracovatelských pochodů.



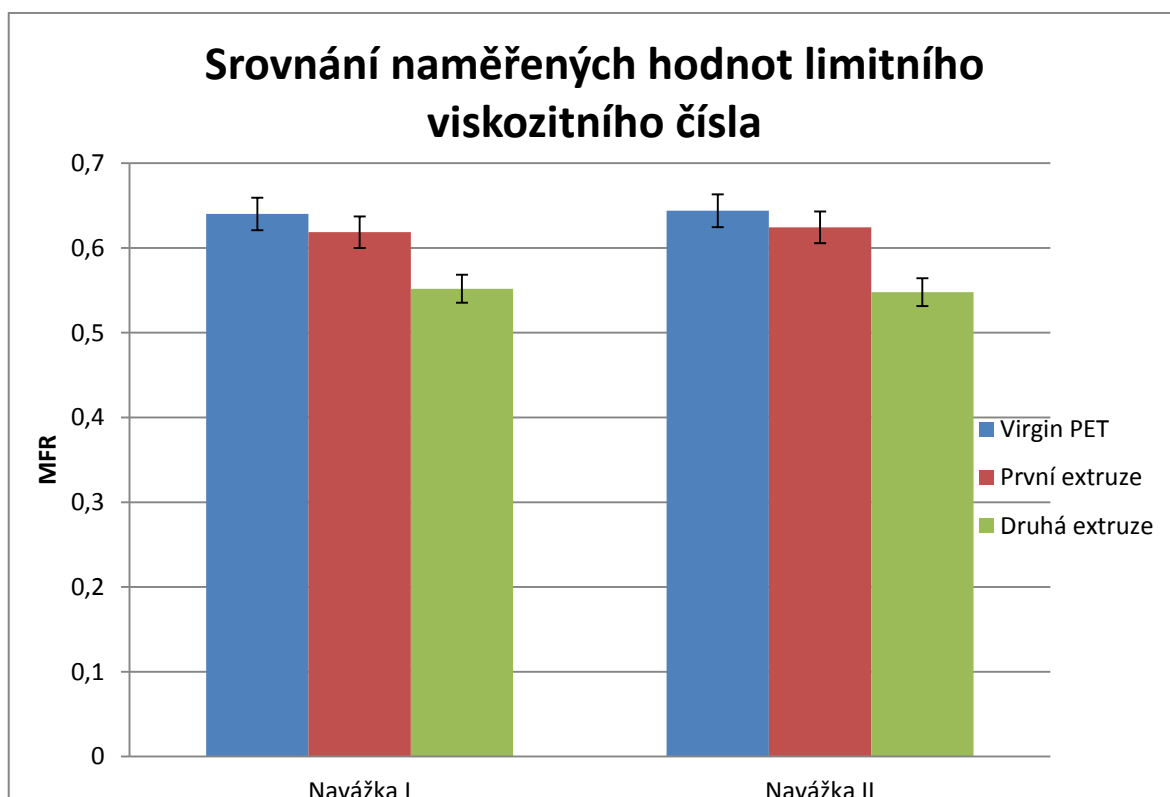
Obr. 53. Vliv degradace mezi prvotním materiálem a II. extruzí

Na obrázku vlevo je prvotní materiál (nezpracovávaný) na obrázku vpravo je materiál 2x zpracovávaný (materiál po II. extruzi). Tento rozdíl je patrný jak v barvě tak i rychlosti tečení během měření. Je třeba zmínit, že materiál PET se kterým jsem pracoval, je na degradaci velmi náchylný a již během měření můžeme pozorovat, degradační chování v podobě zvyšování MFR.

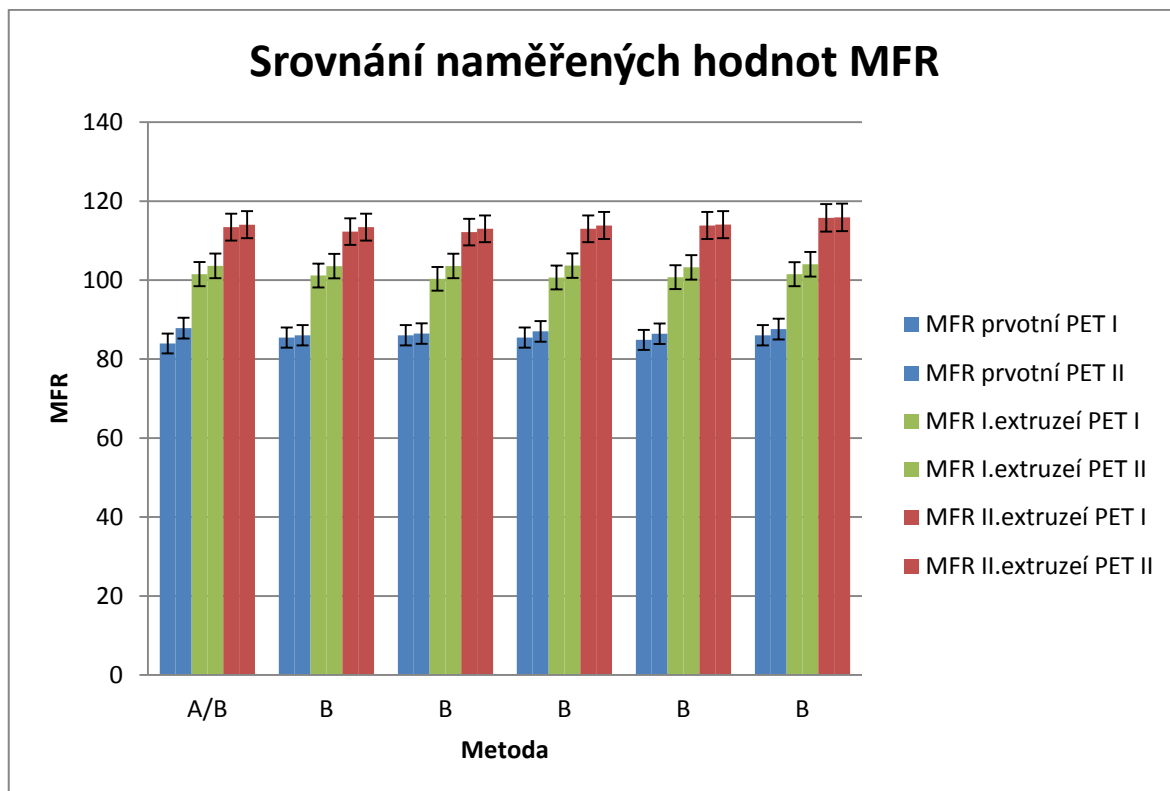
V Grafu, který je zobrazen na obrázku č.48 jsou hodnoty vnitřní viskozity naměřené na kapilárním viskozimetru a vypočítané hodnoty vnitřní viskozity z MFR. Jedním z cílů této práce bylo porovnání hodnot z kapilárního viskozimetru a výtlačného plastometru. Z těchto hodnot je patrné, že rozdíly v naměřených výsledcích jsou minimální. A tudíž je pro tyto účely možné využít obou metod.



Obr. 54. Srovnání hodnot vnitřních viskozit



Obr. 55. Graf srovnání naměřených hodnot limitního viskozitního čísla



Obr. 56 Graf naměřených hodnot MFR (srovnání všech hodnot)

Při srovnání těchto hodnot jsou patrné drobné odchylky, které by mohly být způsobeny nepřesností měření, které mohou ovlivnit pouze výsledky měřené metodou A/B. Pokud porovnáme hodnoty naměřené metodou B, je patrné že hodnoty MFR stoupají přibližně o 20% při každém dalším zpracování. Tento jev je možné přisoudit teplotním změnám, kterými si materiál při každém dalším zpracování musí projít. Obr. 54 poukazuje na klesající trend vnitřní viskozity v porovnání s MFR, který je patrný na Obr. 56 a pokud porovnáme MFR a naměřené hodnoty limitního viskozitního čísla (Obr. 55), dospějeme k názoru, že tyto hodnoty s opakovaným zpracováním klesají. Tento klesající trend ovšem není tak veliký jako stoupající trend s opakovaným měřením u MFR.

### 13.1 Vliv sušení

Důležitým faktorem při měření na kapilárním platometru byla vlhkost materiálu a jeho sušení. Nedostatečně vysušený materiál způsoboval velké odchylky od očekávaných hodnot. Stejně jako nedostatečné sušení je i sušení při extrémně krátkých časech a vysokých teplotách nevhodné. V takových případech dochází k hydrolyze, kdy se materiál PET rozkládá vlivem vysokých teplot sušení.

### **13.2 Vliv opakovaného zpracování**

V průběhu měření bylo zřejmé, že naměřené hodnoty vnitřní viskozity vlivem opakovaného zpracování klesají. Tato skutečnost může být způsobena štěpením esterových vazeb v hlavním řetězci a z tohoto důvodu dochází k nárůstu hodnot indexu toku taveniny v podobě MFR.

## 14 POSOUZENÍ METODY ITT

Jedná se o velmi snadnou a nenáročnou metodu měření. Pokud pomineme sušící proces, který je potřebný jen u některých polymerů, tak nespornou výhodou této metody je její rychlost. Od naplnění po vyčištění komory tento proces v některých případech nepřekročí dobu 10 minut. Model plastometru, který jsem měl k dispozici byl schopen měřit čtyřmi metodami. Jedná se o metodu manuální v teoretické části označovanou jako „A“ dle normy, dále A/B, B a poměrovou metodu. Poslední metodu jsem nevyužíval, ale jedná se o měření s různými závažími. Po ukončení měření tento plastometr poskytoval výsledky v podobě hodnot MFR, MVR, tavné hustoty a vnitřní viskozity. Tyto všechny údaje jsou pro zpracovatele velmi důležité a časový interval, za který je přístroj schopný poskytnout tyto údaje je nesrovnatelný s ostatními způsoby měření. Díky tomu jsem byl schopen naměřit spoustu hodnot a tím eliminovat chybovost měření. Práce s tímto přístrojem byla snadná především díky intuitivní dotykové obrazovce.

### 14.1 Výhody ITT

- Jednoduché a intuitivní ovládání
- Použitelnost v širokém rozsahu
- Skladnost přístroje
- Rychlost a přesnost měření
- Ekologické měření
- Vyhodnocení výsledků v podobě vnitřní viskozity

### 14.2 Nevýhody ITT

- Výsledkem je jeden bod na tokové křivce
- V případě potřeby popisu tokové křivky je třeba udělat více měření
- Případné sušení materiálu (dle typu polymeru)



## 15 POSOUZENÍ METODY LIMITNÍHO VISKOZITNÍHO ČÍSLA

Měření limitního viskozitního čísla je velmi časově náročná metoda, která vyžaduje vysokou přesnost operátora. Pokud v tepelné lázni není společně s viskozimetrem zařízení, které je schopno měřit pozici hladiny vzorku pomocí čidel je toto měření i velice náchylné na nepřesnosti v podobě reakční doby pozorovatele. Pro rozpuštění polymerních materiálů je potřeba rozpouštědel. Tyto rozpouštědla jsou ve většině případů velmi nebezpečná jak pro operátora, tak pro životní prostředí. Nevýhodou této metody je, že se s těmito chemikáliemi operátor potýká v celém procesu měření a následně i při čištění.

Během měření je nutné manipulovat se skleněnými baňkami a pipetami, které jsou křehké a jejich obsahem je rozpouštědlo a vzorek polymeru. Pro ověření výsledků měření se pro daný materiál zhotovují vždy dvě navážky, což znamená duplicitní měření jednoho vzorku. Je třeba si představit, že u každého typu vzorku je nutností naměřit nejprve samotné rozpouštědla, v němž se polymer rozpouští a teprve potom je možné naměřit rozpuštěný polymer. Pokud vynechám temperaci lázně viskozimetru, trvá každé měření přibližně 60-90 minut, kdy tato doba neobsahuje dobu potřebnou na čištění použitého laboratorního příslušenství. Takto použité příslušenství je třeba nejdříve umýt chloroformem následně acetonem, vodou se smáčedlem, destilovanou vodou a následně se dá toto příslušenství vysušit. Doba potřebná pro čištění závisí na zkušenostech operátora (mě zabrala tato doba přibližně 20 minut). Po dokončení a vyčištění příslušenství potřebných pro měření bylo možné zpracovat výsledky, které je třeba dopočítat, protože výsledkem viskozimetru je pouze stanovení doby průtoku daného vzorku.

### 15.1 Výhody limitního viskozitního čísla

- Přesnost výsledků
- Není třeba sušení vzorků

### 15.2 Nevýhody limitního viskozitního čísla

- Práce s nebezpečnými chemikáliemi
- Nutnost naměření hodnot samotného rozpouštědla
- Náročná na čas
- Náročná na přesnost
- Následné výpočty výsledků

## ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo objasnit problematiku, která je spojena s měřením vnitřní viskozity a limitního viskozitního čísla u materiálu PET. Měření probíhalo na kapilárním viskozimetru a výtlačném plastometru, které se v praxi používají ke kontrole v plastikářském průmyslu.

Praktická část je zaměřena na postupy s jednotlivými přístroji, prezentaci dat, která byla následně porovnána a vyhodnocena. V praktické byly měřeny hodnoty pomocí kapilárního viskozimetru a plastometru Dynisco. Nedílnou součástí mé práce bylo také hodnocení časové a technické náročnosti obou měření a potřebných doplňků.

Z výsledků měření vyšlo najevo, že rozdíly v přesnosti naměřených hodnot jsou v praxi akceptovatelné a pomocí obou metod je možné dnes často používaný materiál PET dobře měřit a kontrolovat. Odlišnost jednotlivých přístrojů je zásadní v náročnosti měření a manipulaci s nimi. Práce s kapilárním viskozimetrem je ve srovnání s výtlačným plastometrem mnohem náročnější a vyžaduje příslušenství a chemikálie, které nelze běžně používat bez speciálních laboratorních prostorů. Naměřené hodnoty se limitního viskozitního čísla se nepatrně lišily od hodnot vnitřní viskozity vypočítaných z hodnot MFR. Tyto hodnoty byly znázorněny v grafech a osazeny chybovou úsečkou, která znázorňuje rozptyl naměřených hodnot.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] SCHEIRS, John a Timothy E LONG. *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, c2003, xxxi, 750 p. ISBN 0471498564.
- [2] OSSWALD, Tim A. *Understanding polymer processing: processes and governing equations*. Cincinnati: Hanser Publications, c2011, xiv, 286 p. ISBN 1569904723.
- [3] (ED)], [Ulrich K. Thiele)]. *Polyester bottle resins: [production, processing, properties and recycling]*. Heidelberg: Heidelberg Business Media, 2007. ISBN 9783980749749.
- [4] MLEZIVA, Josef. *Polyestery, jejich výroba a zpracování. 2.*, přeprac. a rozš. vyd. Praha: SNTL, 1978, 503 p.
- [5] LACKO, Vladimír. *Výroba a vlastnosti polyesterových vláken. 1. vyd.* Bratislava: Alfa, t. Polygraf. záv. 01, 1968, 307, [1] p.
- [6] DEOPURA, Ed. by B. L. *Polyesters and polyamides. 1. publ.* Cambridge [u.a.]: Woodhead [u.a.], 2008. ISBN 9781845692988.
- [7] *Plastics – the Facts 2013*. In: *Plastics Europe* [online]. 2015. vyd. [cit. 2015-03-05]. Dostupné z: <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-20142015.aspx?FolID=2>
- [8] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2011, 276 s. ISBN 9788070807880.
- [9] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007, ISBN 9788070806623.
- [10] FAKIROV, Stoyko. *Handbook of thermoplastic polyesters: homopolymers, copolymers, blends, and composites*. Weinheim: Wiley-VCH, c2002, 2 v. (xxxvi, 1377 p.). ISBN 3527301135-.
- [11] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů* [online]. Vyd. 1. Praha: VŠCHT, 2005, s. 77-78 [cit. 2015-03-16]. ISBN 80-7080-568-4. Dostupné z: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/uid\\_isbn-80-7080-568-4/anotace/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/uid_isbn-80-7080-568-4/anotace/)

- [12] MACHÁČEK, L.: *Struktura a vlastnosti polymerů I.*, Ediční středisko VUT Brno, 1990.
- [13] MEISSNER, B., ZILVAR, V.: *Fyzika polymerů*, SNTL Praha 1987.
- [14] OSSWALD, Tim A. *Polymer processing fundamentals*. Cincinnati: Hanser/Gardner Publications, c1998, xv, 229 p. ISBN 1569902623.
- [15] BOŘUTA, Roman. *Objemová recyklace PET v oblasti teploty skelného přechodu*. Zlín, 2005. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce ing. Petr Slobodián, Ph.D.
- [16] ŠTĚPEK, Jiří a kolektiv. *Polymery v obalové technice*. 1. vydání. SNTL. Praha 1981. 532 s. a ŠTĚPEK, Jiří a kolektiv. *Technologie zpracování a vlastností plastů*. 1. vydání. SNTL. Praha 1989. 638 s.
- [17] KRIŠTOFIČ, Michal. *Laboratórium odboru I: syntéza a vlastnosti vláknovitých polymerů*. 1. vyd. Bratislava: Slovenská vysoká škola technická, 1989,
- [18] KOVAČIČ, Ludomír a Jaroslav BÍNA. *Plasty: vlastnosti, spracovanie, využitie*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1974, 339 s. Edícia chemickej literatúry (Alfa).
- [19] KRÁLOVÁ, A. KLIMÁNEK, L. *Zpracování polymerů pro 3. a 4. ročník SPŠ chemických*. 1. vydání. SNTL. Praha 1986. 272 s.
- [20] MLEZIVA, J. ŠŇUPÁREK, J. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. vydání. Nakladatelství Sobotáles. Praha 2000. 544 s.
- [21] MAŇAS, Miroslav a Jiří VLČEK. *Aplikovaná reologie*. Vyd. 1. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2001, 144 s. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-7318-039-1.
- [22] *Zkušební metody*. Výzkumný ústav gumárenské a plastikářské technologie státní podnik, Zlín 1990, E.č. 1402
- [23] JARUŠEK, Jaroslav. *Metody zkoumání polymerů*. 1. vyd. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1984, 105 s.
- [24] VOLLMERT, Bruno. *Základy makromolekulární chemie: Vysokoškolská učebnice*. 1. vyd. Praha: Academia, 1970, 773 s.
- [25] HAGEN, Vladislav a Zdeněk ZÁMORSKÝ. *Základy makromolekulární chemie - Polymerní materiály: laboratorní cvičení*. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické, 2000, 96 s. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-1555-x

- [26] BRYDSON, J. *Flow properties of polymer melts*. 2nd ed. London: Godwin in association with the Plastics and Rubber Institute, 1981, xi, 226 p. ISBN 071145681x.
- [27] Náplava, Antonín; Jahnátek, Ľubomír; Grom, Ján. *Metrológia a skúšanie nekovo-  
vých materiálov*. (skriptum). Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2006. 143 s. ISBN 80-227-2378-9
- [28] Polyethylene terephthalate. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. 2015. vyd. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2015 [cit. 2015-04-27].  
Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene%20terephthalate?oldid=656143680%20Contributors:%20Kpjas>,
- [29] ČSN EN ISO 1133. *Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastů*. 2006. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2006.
- [30] ČSN EN ISO 1628-1. *Stanovení viskozity polymeru ve zředěných roztocích kapilárním viskozimetrem*. 2012. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2012.
- [31] Bezpečnostní list: 1,2 Dichlorbenzen. *Katedra chemie* [online]. 2011 [cit. 2015-04-28]. Dostupné z: <http://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/dichlorbenzen.pdf>
- [32] BĚHÁLEK, Ing. Luboš. Reologie tavenin termoplastů v průmyslové praxi. In: *Technická univerzita v Liberci: Katedry strojírenské technologie* [online]. 2006 [cit. 2015-04-28]. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Reologie.pdf>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

ITT	Index toku taveniny.
LVČ	Logaritmické viskozitní číslo
PET	Polyetyltereftalát.
IV	Vnitřní viskozita limitního viskozitního čísla
MFR	Hmotnostní index tokou taveniny
MVR	Objemový index toku taveniny
IV z MFR	Vnitřní viskozita vypočtena z hmotnostního indexu toku taveniny

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Strukturální vzorec etylenu[9].....	13
Obr. 2. Strukturální vzorec polyethylénu [9].....	13
Obr. 3. Schematické rozložení polymerních materiálů.....	15
Obr. 4. Schéma monomeru etylenu [2].....	16
Obr. 5. Schéma molekuly polyethylénu [2].....	16
Obr. 6. Makromolekulová struktura [9].....	17
Obr. 7. Distribuční křivka molekulární hmotnosti typického termoplastu [2] .....	19
Obr. 8. Schematické rozdělení kopolymerů.....	20
Obr. 9. Schéma zobrazující 1) statistické, 2) alternující, 3) blokové, 4) roubované kopolymery.....	20
Obr. 10. Schematické zobrazení výroby polymeru.....	21
Obr. 11. Rozdělení druhů polymerací.....	21
Obr. 12. Schematické rozdělení termoplastů .....	22
Obr. 13. Molekulová struktura semi-krystalických polymerů [2] .....	23
Obr. 14. Nejpoužívanější reaktoplasty.....	25
Obr. 15. Porovnání světové a evropské produkce polymerů [7] .....	26
Obr. 16. Produkce polymerních materiálů dle jednotlivých oblastí [7].....	27
Obr. 17. Spotřeba dle oblasti využití [7].....	27
Obr. 18. Spotřeba konkrétních druhů polymerů od roku 2011 do 2013 [7] .....	28
Obr. 19. Rozdělení polyesterů .....	30
Obr. 20. Schéma reakce PET [4] .....	31
Obr. 21. Schematické znázornění reesterifikační rovnice [4].....	32
Obr. 22. Počet molů EG na 1 mol DMT 1) 3 EG; 2) 2,5EG; 3) 2EG ; 4) 1,5EG [17] .....	33
Obr. 23. Časový průběh preesterifikace s odlišnými teplotami [17] .....	33
Obr. 24. Vliv katalyzátoru a jeho druhu na teplotu taveniny. [17] 1-oktan manganatý+Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2-oktan manganatý 3-oktan kobaltnatý+Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4- Oktan zinečnatý.....	34
Obr. 25. Schéma kontinuální výroby PET v kaskádových reaktorech [4] .....	36
Obr. 26. Schéma kontinuální přípravy [4] .....	36
Obr. 27. Rozdělení polymerů z hlediska navlhavosti .....	39

Obr. 28. Princip vyfukování vstřikovaného výrobku [32] 1 – ohřev tvarové části předlisku, 2 – přesun do vyfukovací formy, 3 – vyfukování, 4 – chlazení, vyhození.....	41
Obr. 29. Dvoudeskový model smykového toku [22].....	42
Obr. 30. Ubbelohdeho viskozimetr.....	45
Obr. 31. Závislost dynamické viskozity na polymerní.....	50
Obr. 32. Schématický řez plastometrem.....	53
Obr. 33 Kapilární viskozimetr v temperační lázni.....	58
Obr. 34. Používané chemikálie (aceton, chloroform).....	61
Obr. 35. Analytická váha.....	61
Obr. 36. Dávkovací zařízení s lahví rozpouštědla.....	62
Obr. 37. Duralový vyhřívaný blok s termoregulací.....	63
Obr. 38. Magnetická míchačka s kádinky obsahující.....	63
Obr. 39. Viskozimetr se zaznamenávacím zařízením.....	65
Obr. 40. Plastometr LMI 5000 Dynisco (vlevo model s výtahem závaží a přechovačem materiálu a vpravo základní model).....	71
Obr. 41. Příslušenství pro měření s plastometrem.....	72
Obr. 42. Úvodní obrazovka s kalibrační hláškou enkodéru.....	73
Obr. 43. Nastavení metody A/B u prvotního materiálu PET.....	74
Obr. 44. Zadávání hmotnosti vzorku.....	75
Obr. 45. Vzorové zobrazení naměřených výsledků.....	76
Obr. 46. Graf naměřených hodnot MFR pro prvotní PET I. měření.....	77
Obr. 47. Graf naměřených hodnot MFR pro prvotní PET I. měření.....	78
Obr. 48. Graf naměřených hodnot MFR po I. extruzi PET první měření.....	79
Obr. 49. Graf naměřených hodnot MFR po I. extruzi PET druhé měření.....	80
Obr. 50. Graf naměřených hodnot MFR po II. extruzi PET první měření.....	81
Obr. 51. Graf naměřených hodnot MFR po II. extruzi PET druhé měření.....	82
Obr. 52. Graf závislosti limitní viskozitního čísla a MFR.....	83
Obr. 53. Vliv degradace mezi prvotním materiálem a II. extruzí.....	84
Obr. 54. Srovnání hodnot vnitřních viskozit.....	85
Obr. 55. Graf srovnání naměřených hodnot limitního viskozitního čísla.....	85
Obr. 56 Graf naměřených hodnot MFR (srovnání všech hodnot).....	86



**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1. Vliv vlhkosti na uvedené parametry při 278°C a po 10 min. ....	39
Tabulka 2. Doba průtoku směsi rozpouštědel [ $\eta_0$ ].....	66
Tabulka 3. Hodnoty průtoku prvotního PET .....	67
Tabulka 4. Hodnoty průtoku PET po první extruzi .....	67
Tabulka 5. Hodnoty průtoku PET po druhé extruzi.....	68
Tabulka 6. Hagenbachova korekční tabulka.....	69
Tabulka 7. Vypočítané hodnoty měrné a vnitřní viskozity.....	69
Tabulka 8. Podmínky měření PET.....	73
Tabulka 9. Hodnoty prvotního PET první měření .....	77
Tabulka 10. Hodnoty prvotního PET druhé měření .....	78
Tabulka 11. Hodnoty první extruze PET první měření .....	79
Tabulka 12. Hodnoty první extruze PET druhé měření.....	80
Tabulka 13. Hodnoty druhé extruze PET první měření.....	81
Tabulka 14. Hodnoty druhé extruze PET druhé měření .....	82

## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha PI: Materiálový list PET GATRONOVA

Příloha PII: Termální analýza PET DSC

## PŘÍLOHA PI: MATERIÁLOVÝ LIST PET GATRONOVA

# Novatex Limited



HEAD OFFICE. : 4<sup>TH</sup> FLOOR, TEXTILE PLAZA, M. A. JINNAH / DUNOLLY ROAD  
KARACHI – 74000, PAKISTAN  
HEAD OFFICE. : Tel. #: (92-21) 2417171-3. Fax #: (92-21) 2400476, 2416532  
FACTORY. : 117-83, Railway Siding Off. Export Processing Zone Road,  
Near Wheat Godown, Landhi, Karachi – 75160, Pakistan.  
FACTORY. : Tel. #: (021) 5017484 to 85 Fax: (021) 5017750  
E-MAIL : [novafic@novatex.com](mailto:novafic@novatex.com) WEBSITE: [www.gatronova.com](http://www.gatronova.com)



## GATRONOVA PET

### Standard Specifications of Gatronova Film Grade Chips-homopolymer

Description	Novatex Specifications	Unit	Test Method
Intrinsic viscosity (IV)	0.635 ± 0.015 <sup>a</sup>	[dl/g]	PV-7040.5 <sup>a</sup>
Carboxylic End Group (CEG)	38 Max	Millimole/kg	PV-07090.6
Acetaldehyde (AA)	60 Max	ppm	Cobarr 201/A <sup>1</sup>
DEG Content	1.2 Max	%	PV-09040
Moisture Content	0.4	%	PV-07109.5
Melting Point (DSC)	255 ± 2	[°C]	PV-07089.2
Color No. Hunter Lab	75 Min	L Value	PV-07110.5
Color No. Hunter Lab	+1.0 ± 1.0	b Value	PV-07110.5
Number of Chips per gram	33 ± 3	#	Manual

Specifications as per zimmer test methods. Details of method can be provided upon request.

<sup>1</sup> As per Sinco method

<sup>a</sup> IV is done according to PV-7040.5- Solvent is Phenol/Dicholobenzene using ubbelohde type 1(c) capillary viscometer at 25°C

The information and the data contained here is believed to be correct and there are FDA/EEC compliance certifications and other major food grade approvals available and can be provided upon request.

#### Please direct all you inquiries to:

Gatronova Marketing and Exports Department

8th floor, Textile Plaza, M.A. Jinnah Road, Karachi, Pakistan

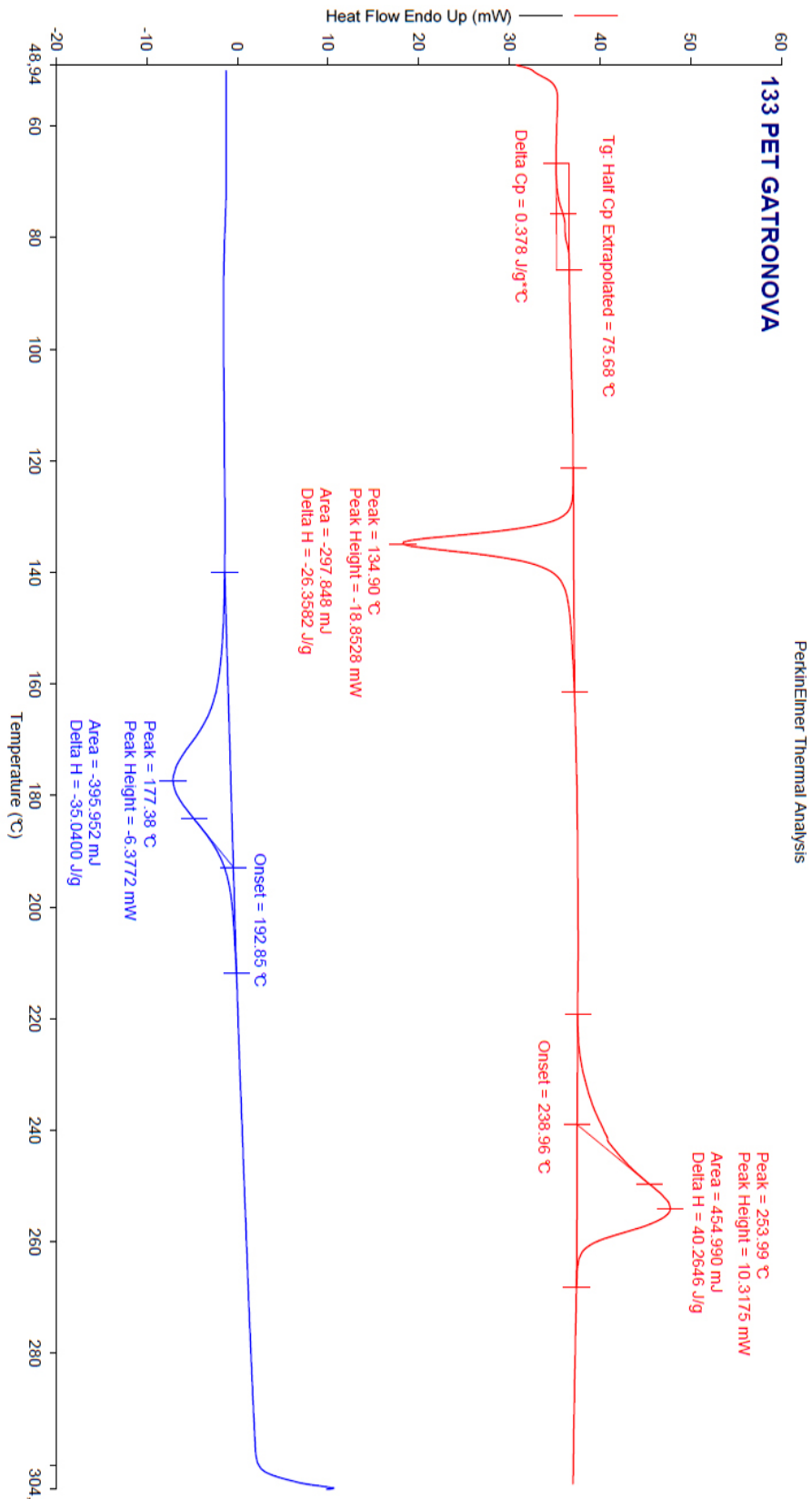
Email: [marketing@gatronova.com](mailto:marketing@gatronova.com)

Phone: (92-21)2417171-3

Fax: (92-21)2416532

**PŘÍLOHA PII: TERMÁLNÍ ANALÝZA DSC PET**

Filename: C:\Program Files...\133 PET GATRONOVA.ppid  
 Operator ID: PET GATRONOVA  
 Sample ID: PET GATRONOVA  
 Sample Weight: 11.300 mg  
 Comment:



- 1) Hold for 1.0 min at 50.00°C
- 2) Heat from 50.00°C to 300.00°C at 20.00°C/min
- 3) Hold for 6.0 min at 300.00°C
- 4) Cool from 300.00°C to 50.00°C at 20.00°C/min

28.4.2015 11:37:17