

SEKUNDÁRNÍ KRYSTALIZACE VYFUKOVANÉHO DÍLU Z PET

Bakalářská práce

Studijní program:B2341 – StrojírenstvíStudijní obor:3911R018 – Materiály a technologieAutor práce:Jan Krams

Autor práce: Vedoucí práce: Jan Krams Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI Fakulta strojní

Katedra strojírenské technologie

Studijní rok: 2013/2014

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Studiiní program	R2341 Strojírenství
Studijili program	Liberd, 2005
Studijní obor	3911R018 Materiály a technologie
Zaměření	Tváření kovů a plastů
Ve smyslu zákona č. 111	/1998 Sb. o vysokých školách se Vám určuje bakalářské práce na téma:
Seku	ndární krystalizace vyfukovaného dílu z PET
(uveď te hlav	Zásady pro vypracování: ní cíle bakalářské práce a doporučené metody pro vypracování)
 Charakteristika těles vyfukovár 	polyethylentereftalátu (PET) a popis technologie výroby dutých ním.
2. Popis primární	a sekundární krystalizace polymerů.
 Studium sekund diferenciální sn 	farní krystalizace vyfukovaného dílu z PE1 metodou ímací kalorimetrií v závislosti na místě odběru (dno. stěna.
hrdlo).	
 Studium sekund zvýšené tenloty 	tární krystalizace vyfukovaného dílu z PET po temperaci za metodou diferenciální snímací kalorimetrie
5. Vyhodnocení v	ýsledků a jejich diskuse, závěr.

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Sekundární krystalizace vyfukovaného dílu z PET Cold crystallization blow molded part of PET

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou sekundární (studené) krystalizace a krystalického podílu vyfukovaného dílu z PET před a po temperaci. Pro studium krystalizace byla aplikována metoda diferenční snímací kalorimetrie (DSC). Práce je rozdělena na dvě části, a to na teoretickou a experimentální část. Teoretická část vysvětluje základní pojmy, které se týkají polyethylentereftalátu, výroby PET lahví a krystalizace.

Klíčová slova: Polyethylentereftalát, krystalizace, stupeň krystalinity

Annotation

This thesis deals with secondary (cold) crystallization and the degree of crystallinity of PET bottle before and after the annealing processing step. During analysis of crystallization we applied method Differential scanning calorimetry (DSC). The work is divided into two parts, a theoretical and an experimental part. The theoretical section explains the basic concepts related to Polyethylene terephthalate, production of PET bottles and crystallization.

Key Words: Polyethylene terephthalate, crystallization, degree of crystallinity

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. za odborné rady, poskytnuté materiály a především čas a nesmírné úsilí, které mi při zpracování této bakalářské práce věnoval. Dále můj vřelý dík patří firmě Kofola a.s. za poskytnutí vzorků pro měření a Bc. Stefanu Živanovićovi za vytvoření schémat chemických vzorců. Také bych rád poděkoval svým rodičům za jejich podporu při mém studiu.

Obsah

1	Úvod	. 9
2	Teoretická část	10
2.1	Polyethylentereftalát a výroba PET lahví	10
2.1.1	Historie, vlastnosti a využití PET	10
2.1.2	2 Chemická syntéza polyethylentereftalátu	13
2.1.3	B PET lahev a její druhy	14
2.1.4	4 Výroba PET láhví	16
2.2	Krystalizace polymerů	19
2.2.1	Nadmolekulární struktura plastů	19
2.2.2	2 Primární a sekundární krystalizace	20
2.2.3	3 Vliv orientace makromolekul na strukturu polymeru	24
2.3	Studium krystalizace pomocí DSC	26
3	Experimentální část	29
3.1	Popis realizace experimentálního měření	29
3.2	DSC analýza - příprava vzorků, měření a popis zařízení	32
3.3	Studium krystalizace materiálu DSC metodou	39
4	Vyhodnocení výsledků a jejich diskuze	45
5	Závěr	50
Použ	žitá literatura	52
Přílo	hy	

Seznam použitých zkratek a symbolů

Cp	měrná tepelná kapacita	[J⋅kg⁻¹⋅K⁻¹]
E	kalorimetrická citlivost snímače	$[\mu V \cdot W^{\text{-1}}]$
Et	modul pružnosti v tahu	[MPa]
Gĸ	volná energie krystalické fáze	[J.g ⁻¹]
GL	volná energie amorfní fáze	[J.g ⁻¹]
Η _κ	entalpie krystalické fáze	[J.g ⁻¹]
H _S	entalpie amorfní fáze	[J.g ⁻¹]
K _C	lomová houževnatost	[MPa]
R _{th}	tepelný odpor senzoru	$[K\cdotW^{\text{-1}}]$
S	citlivost senzoru	$[\mu V \cdot K^{-1}]$
S _K	entropie krystalické fáze	[J.K ⁻¹ . g ⁻¹]
S_L	entropie amorfní fáze	[J.K ⁻¹ . g ⁻¹]
т	termodynamická teplota	[°C, K]
T _c	teplota pece	[°C, K]
Tg	teplota skelného přechodu	[°C, K]
T _m	teplota tání	[°C, K]
T _{p,c}	teplota píku krystalizace (určená metodou DSC)	[°C, K]
T _{p,m}	teplota píku tání (určená metodou DSC)	[°C, K]
Tr	teplota reference	[°C, K]
T _{r,max}	teplotní oblast nejrychlejšího růstu krystalitů	[°C, K]
T _s	teplota zkoumaného vzorku	[°C, K]
T _{sc}	teplota sekundární krystalizace (určená metodou DSC)	[°C, K]
U	termoelektrické napětí senzoru	[µV]
X _c	stupeň krystalinity	[%]
α	součinitel délkové teplotní roztažnosti	[%]
β	rychlost ohřevu	$[K \cdot min^{-1}]$
ΔG	změna krystalizační volné energie	[J.g ⁻¹]

ΔG*	změna maximální krystalizační volné energie	[J.g ⁻¹]
ΔH_m	změna entalpie tání	[J·g⁻¹]
ΔH_{sc}	změna entalpie sekundární krystalizace	[J·g⁻¹]
ΔH_{c}	změna entalpie krystalizace	[J·g⁻¹]
ΔΤ	rozdíl teplot	[°C, K]
ΔX_{c}	procentuální nárůst stupně krystalinity	[%]
ΔΦ	rozdíl tepelných toků	[W]
ε _b	poměrné prodloužení při přetržení	[%]
λ	součinitel tepelné vodivosti	[W·m⁻¹·K⁻¹]
ρ	hustota	[kg·m⁻³]
σ_{m}	mez pevnosti v tahu	[MPa]
T _{lag}	časová konstanta	[min]
Φ ₁	tepelný tok dodávaný do vzorku	[W]
Φ _r	tepelný tok dodávaný do reference	[W]

DSC diferenční snímací kalorii

- DTA diferenční termická analýza
- HV tvrdost podle Vickerse
- PBT polybutylentereftalát
- PET polyethyléntereftalát
- PTT polytrimetylentereftalát
- SEM rastrovací elektronový mikroskop
- SM světelná mikroskopie
- SM světelná mikroskopie
- TG termogravimetrie

1 Úvod

Použití nových a inovace již zavedených technologií jsou spolu s hledáním dokonalejších materiálů hlavní hybnou silou, která posouvá průmysl, a tím i naší společnost, kupředu. Široké spektrum materiálů, které jsou v současné době k dispozici, významně ovlivňuje vývoj a tvorbu nových výrobků. Od druhé poloviny 20. století došlo k nebývalému rozvoji polymerních materiálů, které tak začaly zasahovat do všech průmyslových odvětví, a tím ovlivňovat náš každodenní život. Polymery jsou dnes spolu s kovy jednou z nejdůležitějších skupin materiálů, která nachází uplatnění v automobilovém, stavebním, elektrotechnickém, spotřebním, obalovém i jiném průmyslu. Mezi nejvýznamnější polymery patří bezesporu polyethylentereftalát (PET) a zejména v obalovém průmyslu, kde se využívá pro výrobu plastových lahví, má nezastupitelnou roli. Plastové lahve nebo také PET lahve, které v mnohých případech, díky menší hmotnosti a vyšší mechanické odolnosti, nahradily lahve skleněné, jsou zcela jasným příkladem každodenní významnosti polymerů pro lidskou společnost.

Výroba PET lahví technologií vyfukování s dloužením a obecně i jiné metody vyfukování plastových dílů, probíhají v rozmezí teplot, při kterých dochází k významným změnám nadmolekulární struktury polymeru, spojené s krystalizací materiálu a konečnými vlastnostmi výrobku. Podmínky primární krystalizace materiálu, která probíhá při tuhnutí taveniny, významně ovlivní průběh a velikost sekundární (studené) krystalizace, někdy nazývané také jako dokrystalizace. K sekundární krystalizaci může docházet dlouhou dobu po výrobě nebo při následném ohřevu (při teplotách vyšších než teplota skelného přechodu daného materiálu) a výrazně ovlivňuje fyzikální i mechanické vlastnosti vyráběného dílu.

Tato bakalářská práce se zabývá studiem sekundární krystalizace vyfukovaného dílu z PET včetně obsahu krystalického podílu ve struktuře materiálu (stupně krystalinity) v oblasti jeho hrdla, stěny nebo dna. Výrobkem, který byl pro měření použit, byla PET lahev vyrobena technologií vyfukování s dloužením. Pomocí metody diferenční snímací kalorimetrie (DSC) bylo měřeno, zda se průběh sekundární krystalizace a krystalický podíl u vzorků odebraných z PET lahve liší v závislosti na místě jejich odběru a následné temperaci.

2 Teoretická část

Teoretická část bakalářské práce se v souladu se zadáním zabývá charakteristikou polyethylentereftalátu, výrobou PET lahví a problematikou krystalizace polymerů.

2.1 Polyethylentereftalát a výroba PET lahví

2.1.1 Historie, vlastnosti a využití PET

Polykondenzát kyseliny tereftalové a etylenglykolu, známý především jako polyethylentereftalát, je v současné době třetí nejvíce vyráběný polymer. Tvoří asi 18 % světové výroby polymeru a je nejvýznamnějším termoplastickým polyesterem [1]. Podle prognóz světová spotřeba polymerních materiálů poroste a konkrétně u polyethylentereftalátu se očekává největší růst [2]. Aktuální cena polyethylentereftalátu se pohybuje nad hranicí jednoho eura (viz obr. 2.1). Nejčastěji používanou zkratkou pro polyethylentereftalát je PET, označován však bývá také PETE, PETP popř. PET-P. Pro své mechanické a fyzikální vlastnosti (viz tab. 2.1) nachází široké využití např. v obalové technice, textilním i automobilovém průmyslu. Polyethylentereftalát byl vyvinut a vzápětí patentován v britské společnosti Calico Printers, sídlící v Manchesteru, roku 1941 a jeho objeviteli jsou chemici John Rex Whinfield a James Tennant Dickso. Po jeho uvedení do průmyslu byl používán zejména na výrobu polyesterových vláken [3].

Polyethylentereftalát je semikrystalický polymer, který je využíván převážně v amorfní podobě. Ve svém přirozeném stavu je průhledný a bezbarvý. Vyznačuje se vysokou mechanickou pevností, velmi dobrou odolností vůči otěru a velice dobrými kluznými vlastnostmi. Mezi další výhody tohoto materiálu patří především jeho velmi dobrá odolnost proti vlhkosti, plynům a rozpouštědlům a také dobrá zpracovatelnost. Je fyziologicky nezávadný, samozhášivý a hoří jasným žlutým plamenem, za vzniku hustého černého dýmu, přičemž zanechává tuhý uhlíkatý zbytek [4]. Velice nízká nasákavost, která téměř neovlivňuje jeho mechanické a elektrické vlastnosti, je současně s nízkým koeficientem tepelné roztažnosti důvodem vynikající rozměrové stálosti vyráběných dílů. Některé vlastnosti polyethylentereftalátu úzce souvisí s nadmolekulární strukturou. Zatímco PET v amorfní podobě je transparentní, PET, u kterého došlo ke krystalizaci, se jeví jako mléčně zakalený. Tento rozdílný stav ovlivňuje mnoho vlastností, jakými jsou např.



Obr. 2.1 Historie vývoje ceny PET [8]

Tab. 2.1 Fyzikální a mechanické vlastností PET [5], [6], [7]

Fyzikální vlastnosti				
Hustota		1,330 ÷ 1,370	g⋅cm⁻³	
Teplota skelného přechodu	T_{g}	67 ÷ 80	°C	
Teplota tání	T_{m}	250 ÷ 260	°C	
Součinitel tepelné vodivosti	λ	0,138 ÷ 0,151	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	
Měrná tepelná kapacita při konstantním tlaku		1000	J·kg⁻¹·K⁻¹	
Součinitel délkové teplotní roztažnosti		7x10 ⁻⁵	K ⁻¹	
Mechanické vlastnosti				
Mez pevnosti v tahu	σ_{m}	55 ÷ 75	MPa	
Poměrné prodloužení při přetržení	ε _b	30 ÷ 300	%	
Modul pružnosti v tahu		1500 ÷ 3100	MPa	
Tvrdost podle Vickerse	ΗV	17,0 ÷ 18,7	—	
Lomová houževnatost	Kc	4,5 ÷ 5,5	MPa	

Využití polyethylentereftalátu by se dalo rozdělit na tři kategorie. První a největší je použití na výrobu syntetických vláken, na kterou se spotřebovává 65 % veškeré produkce PET [2]. Řeč je o tzv. polyesterových vláknech (viz obr. 2.2), které jsou vyráběny nejen z polyethylentereftalátu, ale i z polybutylentereftalátu (PBT) a z polytrimatylentereftalátu (PTT). Syntetická vlákna z PET se používají v textilním průmyslu na technické tkaniny, plachty pro jachting, lana, k opletání vodičů elektrického proudu

a jako jiné výztuže polymerních materiálů, jako jsou kordy pro pneumatiky a dopravní pásy. Textilní vlákna, vyrábějící se z PET, jsou někdy nesprávně označována zkratkou PES. V porovnání s přírodními materiály, jako je např. vlna, jsou méně mačkavá, méně navlhavá a rychle schnoucí a oproti polyamidovým vláknům mají větší světelnou stálost. Pružností a na omak jsou velmi podobná vlněné střiži a zároveň jsou rezistentní vůči mikroorganismům a plísním. Díky těmto vlastnostem se hojně používají v kombinaci s vlněnou střiží pro výrobu suken, které tak následně získávají prodyšnost vlny a všechny výhodné vlastnosti polyesterových vláken. Takto kombinovat lze polyesterová vlákna s bavlnou, polyakrylonitrilovou a viskózovou střiží [4]. Z polyesterových vláken vzniká také velmi oblíbené sportovních funkční prádlo, používané při aktivitách, které díky nenasákavosti PET nezadržuje pot a odvádí ho dál od pokožky.



Obr. 2.2 Různé typy průřezů polyesterových vláken (SEM) [9]

Polyesterová vlákna se velmi dobře uplatňují také při výrobě lan (viz obr. 2.3). Lana z polyethylentereftalátu vynikají především velmi dobrou pevností, nízkou tažností, otěruvzdorností a odolností vůči chemikáliím a povětrnostním podmínkám, včetně UV záření. Na rozdíl od lan z polyamidu, jsou pružná a měkká i v mokrém stavu, neplavou na hladině a jejich pracovní teplota může být až 150 °C [4].

Druhou významnou kategorií použití, která spotřebovává 5 % celkové produkce polyethylentereftalátu, je výroba fólií vyráběných technologií vytlačování [2]. Fólie z polyethylentereftalátu (viz obr. 2.4) dosahují vysoké mechanické pevnosti a zároveň si zachovávají pružnost až do teplot -70 °C. Jsou opticky čiré, mají výborné elektroizolační vlastnosti a málo propouštějí vlhkost a plyny. Jsou odolné vůči olejům a vyšším teplotám pohybujícím se do 130 °C. Kromě obalového průmyslu se používají např. v elektronice jako izolant při výrobě kondenzátorů nebo při výrobě bezpečnostních skel v automobilovém průmyslu, kde se nalepují na vnitřní stranu čelních skel a v případě nehody nebo jiné situace, kdy dojde k rozbití skla, udržuje jeho celistvost [4].



Obr. 2.3 Lano z polyesterových vláken Obr. 2.4 Využití polyethylentereftalátu [10] pro výrobu folií [11]

Třetí významnou kategorií použití, která spotřebuje 30% veškeré produkce polyethylentereftalátu, je výroba nápojových lahví vyráběných technologií vyfukováním (viz obr. 2.5). Vzhledem k řešené problematice bakalářské práce, o PET lahvích podrobněji pojednává kapitola 2.1.3 a o technologii jejich výroby kapitola 2.1.4. Polyethylentereftalát se zpracovává nejen pro výrobu PET lahví, ale i pro jiné konstrukční aplikace. Ve srovnání s vyfukováním se tak děje v menší míře a pro tyto účely se používá především PET s vyšším podílem krystalické fáze, který se navíc velmi často vyztužuje přídavkem skleněných vláken [4].



Obr. 2.5 Využití polyethylentereftalátu pro výrobu PET lahví [12]

2.1.2 Chemická syntéza polyethylentereftalátu

Výchozími surovinami pro výrobu polyethylentereftalátu jsou buď kyselina tereftalová nebo její dimethylester či ftalanhydrid a etylenglykol. Polyethylentereftalát lze vyrábět dvěma způsoby.

Prvním je Dimethyltereftalátový proces (viz obr. 2.6). Jedná se o postup, při kterém dimethyltereftalát reaguje s nadbytkem ethylenglykolu v tavenině při teplotě 150 °C ÷ 200 °C za bazické katalýzy. Při tomto procesu vzniká metanol, který je následně odstraňován destilací, což posunuje reakční rovnováhu požadovaným směrem. Ve výsledku je nadbytek etylenglykolu odstraněn vakuovou destilací za vyšší teploty. Druhý transesterifikační krok probíhá za teploty 270 °C ÷ 280 °C v atmosféře dusíku s opětovným odstraňováním etylenglykolu [13].



Obr. 2.6 Schéma dimethyltereftalátového procesu

Druhým způsobem výroby polyethylentereftalátu je výroba z kyseliny tereftalátové (viz obr. 2.7). Zde je esterifikace ethylenglykolu a kyseliny tereftalové prováděna přímo při teplotě 220 °C ÷ 260 °C a tlaku 0,27 MPa ÷ 0,55 MPa. Voda (vedlejší produkt), která vznikne, je odstraněna destilací a dojde tak k žádoucímu posunu reakční rovnováhy ve prospěch PET. Výhodami tohoto postupu je vyšší reakční rychlost, odpadá potřeba transesterifikačního katalyzátoru a získává se produkt s vyšší molekulovou hmotností [13].



Obr. 2.7 Schéma výroby PET z kyseliny tereftalátové

2.1.3 PET lahev a její druhy

Polyethylentereftalátové lahve představují v dnešní době nejrozšířenější a také nejčastěji používané nádoby pro plnění nápoji, kosmetikou a dalšími kapalinami. Ačkoli byla první PET lahev vyrobena již v roce 1973, její masové rozšíření započalo až začátkem 80. let a například v České republice přišly

první PET lahve na trh až po roce 1989, přičemž ve většině případů nahradily láhve skleněné [3]. Důvodem byla velmi dobrá odolnost vůči nárazům, vynikající optické vlastnosti a především daleko nižší hmotnost. Pozitivní jsou také nízké výrobní náklady, neboť při výrobě PET lahví se spotřebuje méně energie, než při výrobě skleněných lahví stejného objemu [3]. Většina PET lahví je tepelně stálá do 85 °C (do teploty skelného přechodu) a nad touto teplotou výrazně měknou [4]. Polyethylentereftalátové lahve jsou vyráběny v nepřeberném množství variant, které se liší barvou, objemem, typem uzávěru nebo druhem náplně, pro kterou je konkrétní typ určen. Vzhledem k typu uzávěru jsou nejpoužívanější a nejrozšířenější lahve se závitovým uzávěrem (viz obr. 2.8 a). Lze je plnit jak nesycenými tak i sycenými tekutinami, což z nich dělá velmi univerzální nádoby. Vyráběny jsou v objemech 0,3; 0,33; 0,5; 1; 1,5 a 2 litry. Druhým typem je narážecí uzávěr, který se používá především u lahví plněných oleji (viz obr. 2.8 b). Třetím a velmi zřídka se vyskytujícím typem je uzávěr korunkový (viz obr. 2.8 c) [14].



Obr. 2.8 Typy uzávěrů PET lahví a) závitový, b) narážecí, c) korunkový [15]

Z hlediska barev tvoří velkou část produkce láhve z čirého plastu. Z důvodu ochrany nápojů před světlem jsou lahve vyráběny i z barevného polyethylentereftalátu. Např. zelené lahve na víno nebo hnědé - pivní. Většina ostatních barev je spíše věcí designu a marketingu. Trendem posledních let je snižování hmotnosti PET lahví. Pro porovnání: na výrobu lahve o objemu 2 l bylo dříve používáno 70 g granulátu, dnes hmotnost nepřekročí 50 g [14]. Produkce a spotřeba PET lahví je tak velká, že každý rok dochází k recyklaci přibližně 750 milionů tun polyethylentereftalátu. Ten následně znovu nachází použití zejména ve výrobě textilních vláken [16].

2.1.4 Výroba PET láhví

Výroba PET lahví se skládá ze dvou technologií: vstřikování a vyfukování. Výrobek vzniklý vstřikováním se nazývá preforma (viz obr. 2.9) a je polotovarem pro vyfukování. Preforma se svým tvarem podobá zkumavce se závitem a její výška je několikanásobně menší než finální výška láhve. Výrobek vzniklý vyfukováním je PET lahev.

Na začátku výroby je PET vždy ve formě granulátu, k němuž může být přidáván regranulát z recyklovaných lahví. Množství přidávaného regranulátu má vliv na vlastnosti výrobku, a proto zpravidla nepřekračuje 10 % [17]. Granulát je nasypán do násypky vstřikovacího stroje, z níž je odebírán a posouván šnekem vstřikovacího stroje do tavicí komory, kde dochází za současného ohřevu a tření k plastifikaci materiálu. Tavenina je následně vstřikována do dutiny formy, která má tvar a rozměr preformy. Po vstříknutí taveniny následuje fáze dotlaku pro snížení smrštění a velmi rychlé ochlazení materiálu. Vzhledem k velmi rychlému ochlazení materiálu, nestačí dojít k jeho krystalizaci, a preforma má tedy amorfní strukturu. Zchlazená preforma je z formy vyjmuta a dále je zpracovávána na vyfukovacím stroji, popř. je výstřik – preforma dodávána do jiného závodu, kde se vyfukují PET lahve. Preformy se liší svým tvarem, hmotností a barvou podle toho, na jaký konkrétní typ láhve jsou určeny [18]. Formy na výrobu preforem bývají až stonásobné a díky tomu mohou vstřikovací stroje produkovat až 110 tisíc kusů za hodinu [19].



Obr. 2.9 Preformy určené k vyfukování PET lahví [20]

Průmyslově nejvíce rozšířenou technologií výroby PET lahví je vyfukování s dloužením. Před vyfukováním je preforma vložena do pece s několika topnými zónami. V peci se preforma zahřeje na teplotu pohybující se v rozmezí 90 °C až 95 °C (nad teplotu skelného přechodu) [18]. V dalším kroku je vložena do vyfukovací formy. Při ohřevu a umístění do formy je preforma uchycena za hrdlo, které se tak ohřívá pouze minimálně. Po uzavření formy je do dutiny preformy vsunut tzv. dloužící trn. Následně je přiveden vzduch o menším tlaku (0,8 MPa ÷ 1,2 MPa), který započne výfuk,

a tím zpomalí deformaci. Trn se začne posouvat a prodlužovat tak preformu. Zároveň se při pohybu trnu začne přivádět vzduch o tlaku 2,5 MPa ÷ 4 MPa, jehož působením dojde k vyplnění dutiny formy materiálem. Následuje doba chlazení, po kterou materiál pod tlakem přitisknutý ke stěně dutiny formy tuhne. Po ochlazení je forma otevřena a již hotová PET lahev vyjmuta. Takto se celý proces opakuje [21]. Celý postup vyfukování je znázorněn na obrázku obr. 2.10. Prodlužováním preformy dloužícím trnem dojde k orientaci makromolekul polymeru, které je popsáno v kapitole 2.2.3. Vzhledem k vysoké produktivitě vyfukovacího stroje, která je až 70 tisíc ks · h⁻¹ [22], je technologií vyfukování s dloužením dnes zpracováváno přibližně 80 % celkové produkce PET láhví [14]. Z ekonomických a časových důvodů je vyfukování lahví uskutečňováno přímo ve firmách produkující nápoje. Aby se zamezilo vedlejším pohybům a úkonům, je vyfukovací stroj spojen se stáčecí linkou a hotové vyfouknuté PET lahve tak bez zastavení putují do dalších sekcí, kde jsou naplněny nápojem, uzavřeny a polepeny etiketou.



Obr. 2.10 Postup výroby PET lahví technologií vyfukování s dloužením [22]

V případě kusové výroby je možné vyrábět PET lahve způsobem, kdy se všechny dílčí procesy uskutečňují v rámci jednoho zařízení (viz obr. 2.11). Na takovém stroji je vstřikováním vyrobena preforma, která se místo ochlazení ihned přesune do dutiny vyfukovací formy, popř. je forma přisunuta k preformě. Následuje proces vyfukování, poté ochlazení a vyjmutí hotové lahve z formy. Nevýhodou této technologie je především složité zařízení a potřeba dvou forem. Maximální rychlost linky je limitována její nejpomalejší částí. Tato metoda má velmi omezené a specifické použití. Nejčastěji bývá aplikována na výrobu malých lékařských lahví [18].



vyfukování lahve vstřikování preformy

Obr. 2.11 Výroba vyfukování dutých těles v rámci jednoho zařízení [23]

Výrobu dutých těles lze provést také technologií, při které je polotovar pro vyfukování vytvořen vytlačováním a nazývá se parizon (viz obr. 2.12). Na vytlačovacím stroji je vytlačován materiál do tvaru "trubky", která je po dosažení požadované délky odstřihnuta a vzniká parizon. Parizon je přidržován střižným nástrojem do chvíle, než je umístěn do formy. Uzavřením formy se vylisuje hrdlo a dojde ke svaření dna. Následně je přiveden stlačený vzduch a dojde k vyfouknutí. Po ochlazení a ztuhnutí se odstraní přetoky od svarových ploch. Nevýhodou této technologie je malá přesnost výrobků, vznik svaru a poměrně velký odpad. Výhodou je schopnost vyrábět výrobky velkých objemů. Tato technologie se používá např. pro specifické typy lahví nebo kanystry [18].



Obr. 2.12 Postup vytlačovacího vyfukování [24]

2.2 Krystalizace polymerů

2.2.1 Nadmolekulární struktura plastů

Základní částí struktury polymeru jsou makromolekuly, které vznikají řetězením atomů uhlíku, kyslíku, dusíku a dalších chemických prvků. Atomy v makromolekule jsou vázány kovalentní vazbou, zatímco mezi makromolekulami působí slabší Van der Waalsovy síly. Makromolekuly mohou být v nejjednodušším případě lineární nebo ve zvláštních případech rozvětvené a jejich uspořádání na nadmolekulární úrovni rozděluje polymery na amorfní (neuspořádané) nebo semikrystalické (částečně uspořádané). Uspořádanost v polymerních soustavách společně s jejich chemickým složením významně ovlivňuje konečné vlastnosti polymeru.

V případě amorfních polymerů se jedná o strukturu bez jakékoliv uspořádanosti. Základním morfologickým útvarem amorfní struktury jsou globuly. Globuly mají tvar klubíček a velikost 10 ÷ 30 nm [18]. Jsou vytvořeny z chaoticky stočených makromolekul, které mohou být uspořádány do složitějších útvarů, ve kterých si však každá globula uchovává svoji individuální charakteristiku. Tvar klubka se působením vnější síly snadno mění a tento děj, který je vratný, je jednou z nejpozoruhodnějších vlastností polymeru. Podmiňuje některé jejich vnější projevy, které se u jiných látek nevyskytují. K takovým vlastnostem patří především schopnost velmi velkých vratných deformací při působení malých sil. Za určitých podmínek může docházet k rozvinování klubíček a spojování v tzv. balíčky, které se jeví jako svazky rozvinutých, rovnoběžně uspořádaných makromolekul [18].

Semikrystalická struktura je charakteristická určitým stupněm uspořádanosti. Základním morfologickým útvarem jsou tzv. lamely (viz obr. 2.13), které tvoří pravidelně uspořádané makromolekuly s rovinou skladu (makromolekuly jsou ohýbány o 180 °). Při působení smykového napětí, kdy jeden rozměr lamely převládá nad zbylými dvěma, se hovoří o tzv. fibrilách (viz obr. 2.13). V krystalické struktuře se vlivem těsnějšího uspořádání makromolekul zvětšují soudržné mezimolekulární síly. To má za následek zvyšování pevnosti, tuhosti a tvrdosti polymeru, ale dochází k poklesu houževnatosti [18], [25].



Obr. 2.13 Základní morfologické útvary lamela a fibrila [18]

U reálných výrobků nedosahuje žádný polymer, schopný krystalizace, stoprocentní uspořádanosti. Část polymerního materiálu se krystalizace zúčastní, zatímco zbylá část zůstává v amorfní podobě. Výsledkem je semikrystalická struktura, kde amorfní a krystalická část jsou vzájemně proloženy v prostoru. Amorfní část přispívá k ohebnosti polymeru a jeho krystalická část naopak ke zvýšení pevnosti a tuhosti [18].

V reálných podmínkách se u semikrystalické struktury lamely deformují do spirál a radiálně se skládají, přičemž vychází ze společného centra. Takovéto útvary se nazývají sférolity (viz obr. 2.14 a obr. 2.15). Řetězce v lamelách jsou orientovány kolmo na poloměr sférolitu. Velikost sférolitu je přímo úměrná krystalizační teplotě a závisí též na počtu nukleačních zárodků a rychlosti krystalizace. Obvykle bývá velikost sférolitu 0,5 µm až 100 µm. Při vyšších teplotách a pomalém ochlazování se tvoří větší sférolity. Růst sférolitu započne z jednoho zárodku, který určuje krystalickou strukturu celého sférolitu, složeného jinak z mnoha krystalických oblastí [26].



Obr. 2.14 Sférolit s detailem lamely [27]

Obr. 2.15 Sférolitická struktura krystalizujícího materiálu (SM) [28]

2.2.2 Primární a sekundární krystalizace

Krystalizaci polymerů lze vysvětlit dvěma popisy: micelární a lamelární teorií krystalizace. Starší, a dnes již překonanou, je micelární teorie krystalizace (viz obr. 2.16), někdy nazývaná také modelem roztřepených micel. Tento model pracuje s teorií, kde daný řetězec prochází postupně několika krystalickými a amorfními oblastmi [29]. Tato teorie vychází z předpokladu, že se v tavenině, ochlazením na teplotu krystalizace, začnou vytvářet krystalické oblasti tak, že se úseky napřímených řetězců začnou seskupovat vedle sebe, přičemž okolo těchto oblastí zůstane amorfní fáze. To znamená, že jedna makromolekula může procházet vice krystalickými a amorfními oblastmi. Micelární teorie krystalizace úspěšně interpretovala existenci teplotního intervalu táni, absorpci infračerveného zářeni.

magnetickou rezonanci a řadu mechanických a elektrických vlastností. Naopak nestačila k vysvětlení experimentálních údajů o počtu nukleačních zárodků, jevu agregace amorfních polymerů nebo tvorby složitých prostorových krystalických útvarů – sférolitů [26], [29].

Tato teorie byla považována za jedinou až do 50. let minulého století. Právě v tuto dobu byly objeveny monokrystaly polymerů. Díky přípravě monokrystalů ze zředěných roztoků byla potvrzena lamelární teorie (viz obr. 2.17) [29]. Teorie připouští existenci pouze krystalické fáze, která ale není dokonalá a vykazuje strukturní poruchy. Místa poruch představují amorfní fázi. Důvodem vzniku poruch bývá nepravidelnost v místě ohybu makromolekuly, přesazení konců na sebe navazujících makromolekul, nezaplnění celého prostoru mezi konci dvou sousedících makromolekul apod. [26].



amorfní oblast krystalická struktura

Obr. 2.16 Modelové schéma micelární teorie krystalizace [26]

Obr. 2.17 Modelové schéma lamelární teorie krystalizace [26]

Samotnou krystalizaci lze charakterizovat jako pravidelné ukládání úseků řetězců ve všech třech směrech. Krystalizace polymerů je dvoustupňový proces. Nejprve dochází k tzv. primární krystalizaci, při které proběhne největší část přeměny a ke které dojde při přechodu z kapalného stavu do tuhého stavu, při němž začínají vznikat zárodky (tento jev se nazývá а následně pokračuje růst krystalitů, vytváření lamel nukleace) a zdokonalování krystalických útvarů. Krystalizace však probíhá i v tuhém stavu po zpracování polymeru (v závislosti na technologických podmínkách, zejména průběhu a rychlosti jeho chlazení). V takovém případě se jedná o sekundární krystalizaci, resp. dokrystalizaci části zbylé amorfní fáze. Dokrystalizace (nebo též tzv. studená krystalizace) může probíhat za běžné teploty po delší dobu nebo může být aktivována zvýšením teploty, čímž se doba dokrystalizace podstatně zkracuje. Důsledkem sekundární krystalizace materiálu je zvětšování tloušťky krystalitů, nárůst stupně krystalinity, a tím i výrobního smrštění výrobku, které má za následek tvarovou a rozměrovou nepřesnost dílu [26], [29].

Pokud má ke krystalizaci dojít, musí být děj provázen poklesem změny krystalizační (Gibbsovy) volné energie ΔG . Volná energie krystalické fáze G_{K} musí být menší než volná energie fáze amorfní G_{L} [29]. Změna krystalizační volné energie ΔG je složena z entalpické a entropické části (viz rovnice 2.1).

$$\Delta G = (H_K - H_L) - T(S_K - S_L)$$
(2.1)

kde je:

ΔG	změna krystalizační volné energie [J.g ⁻¹]
$(H_{\rm K}-H_{\rm L})$	rozdíl entalpií krystalické a amorfní fáze [J.g ⁻¹]
$(S_{K} - S_{L})$	rozdíl entropií krystalické a amorfní fáze [J.g ⁻¹ .K ⁻¹]
Т	termodynamická teplota [K]

Jakmile započne ukládání molekul do krystalické mřížky, nastane pokles entalpie ($H_K < H_L$). To zapříčiní uvolnění krystalizačního tepla. Rozdíl entalpií ($H_K - H_L$) je tedy záporný a pro krystalizační podmínku příznivý. Vzniklé teplo je třeba odvést pryč. Čím lépe se v krystalu uplatní ty mezimolekulové interakce, které se neprojevovaly v tavenině, tím bude odvedené teplo větší. Entropie krystalické fáze S_K je menší než entropie amorfní fáze S_L . Zatímco v krystalické mřížce jsou molekuly znehybněny a nějak orientovány, u taveniny soustava nahodilých klubek může nabývat nejrůznějšího vnitřního uspořádání. Krystalizační entropie ($S_K - S_L$) je záporná, což je pro krystalizaci nepříznivé. Pro krystalizaci je tedy příznivý pokles entalpie a zároveň co nejmenší pokles entropie [29].

Krystalizace je závislá na tepelném pohybu částí řetězců. Je ohraničena dvěma teplotami. Zdola je to teplota skelného přechodu T_g a shora je to teplota tání T_m . Pod teplotou skelného přechodu ustává tepelný pohyb segmentů z důvodu převahy mezimolekulárních sil. Nad teplotou tání je pohyb segmentů velmi intenzivní, proto se řetězce neudrží ve stabilní poloze, a tak převládá tepelný pohyb. Teplota, při které polymery znatelně krystalizují, však neleží v celém ohraničeném prostoru, resp. rychlost krystalizace není v ohraničené oblasti stejná. Rychlost krystalizace je nejvyšší přibližně v polovině mezi teplotami T_g a T_m . Důvodem tohoto jevu je povrchová volná energie krystalu. Protože je kladná, přispívá ke změně volné energie u zárodků a malých krystalů, z důvodu jejich velkého měrného povrchu. Jak je patrno z obr. 2.18, má-li vzniknout stabilní krystal, musí nejdříve vzniknout zárodek, který musí překonat oblast kladných hodnot ΔG (na obr. 2.18 oblast A) a přejít tzv. nukleační bariéru ΔG* (na obr. 2.18

oblast B), kde je krystalizační volná energie maximální. Za touto hranicí již zárodek dosáhne kritických rozměrů a*,b*,l*. Zárodek vznikne působením tepelných fluktuací, což jsou místní výkyvy uspořádanosti. Jednoduše řečeno se vratně vytváří a zanikají malé krystalicky uspořádané shluky molekul. Následný růst zárodku je doprovázen zmenšováním Δ G. V další oblasti (na obr. 2.18 oblast C) má zárodek nadkritické rozměry, avšak Δ G je stále ještě kladné. Po překročení do oblasti D (na obr. 2.18 oblast D) je Δ G záporné a zárodek se tak stává malým krystalem a dále roste [29].



Obr. 2.18 Schématické znázornění změny Gibbsovy volné energie jako funkce velikosti zárodku [29]

A – podkritický zárodek, embryo, B – kritický zárodek o rozměrech a ,b ,l ,

C – nadkritický zárodek, D – stabilní zárodek (krystal), ΔG^* – nukleační bariéra

U primární krystalizace lze nukleaci rozdělit na dva základní druhy: homogenní a heterogenní. Při homogenní (termální) nukleaci vznikají zárodky v důsledku termické fluktuace hustoty matečné fáze [30]. Zárodky vznikají lineárně s časem a nahodile v prostoru. Před vznikem zárodků nejsou v tavenině žádné předem vytvořené zárodky ani povrchy cizích těles. Homogenní nukleace nabývá měřitelné rychlosti až při značném podchlazení. Po roztavení a opětovné krystalizaci nebudou stejné útvary na stejných místech [26].

O heterogenní nukleaci (atermální) se jedná tehdy, pokud jsou v soustavě cizí látky. Většinou se jedná o různé nečistoty, zbytky krystalů, které se nestačily rozpustit, zbytky katalyzátorů a především přidávaná nukleační činidla. V tomto případě zárodky začínají růst na povrchu těchto objektů. Heterogenní nukleace má oproti homogenní menší nukleační bariéru a k jejímu spuštění není potřeba tak velké přechlazení amorfní fáze. Hlavní rozdíl obou nukleací je počet zárodků, které se vytvoří. Při nižších teplotách krystalizace vzniká více zárodků než při krystalizaci při vyšších teplotách. Kvůli většímu počtu zárodků nemohou sférolity růst do větších rozměrů,

a proto u krystalizace při nižších teplotách vzniká jemnozrnná struktura. V praxi se tohoto jevu využívá k ovlivnění struktury. Aby se snížila velikost sférolitů, jsou do taveniny přidávána nukleační činidla. Jsou to organické soli, činidla na bázi sorbitolu, benzoly, apod., dosahující rozměrů 1 až 10 µm. Tyto částečky potom fungují jako zárodečná centra. Obsah nukleačních činidel v systému je obvykle 0,5 % [18], [25], [26], [29].

2.2.3 Vliv orientace makromolekul na strukturu polymeru

Struktura polymeru závisí v nemalé míře na technologii zpracování. Krystalizace, vlastnosti a výsledná struktura polymerů, o kterých pojednávala předchozí kapitola, nebrala v úvahu jiné než tepelné působení na polymer. Na výslednou strukturu má však vliv více faktorů. Jedním z nejdůležitějších je orientace makromolekul.

Orientace se určuje orientačním úhlem mezi jednotkou (krystalit nebo segment řetězce) a zvoleným směrem. Všechny jednotky (segmenty) nemají stejnou orientaci, a proto je třeba používat průměrnou hodnotu prostorové orientace. Orientace může být buď jednosměrná nebo biaxiální (viz obr. 2.19) [29].



Obr. 2.19 Orientace makromolekul [29]

Hlavním důvodem, proč se polymery v některých případech vystavují mechanickému působení, při kterém dochází ke změně orientace jejich řetězců, je zlepšení jejich mechanických vlastností (viz tab. 2.2). Proces mechanického působení, při kterém dochází k orientaci makromolekul, se nazývá dloužení. Tento proces lze aplikovat jak na amorfní, tak i na semikrystalické polymery. U semikrystalických polymerů má orientace větší vliv na vlastnosti, než u polymerů amorfních. Orientace probíhá mezi teplotami T_g a T_m (vyfukování preforem probíhá při teplotách nad T_g). Proces změny orientace z části závisí na druhu polymeru. U polyethylentereftalátu probíhá dloužení v kaučukovité oblasti (přibližně 30°C nad T_g) [29].

Vliv dloužícího poměru				
Dloužící poměr	[-]	1	3,5	4,5
Stupeň krystalinity	[%]	3	40	43
Tažnost	[%]	450	27	7

Tab. 2.2 Vliv dloužícího poměru na stupeň krystalinity a tažnost u PET [29]

Dloužení polymeru s sebou nese především strukturní změny. Při protažení dojde k sekundární krystalizaci, která je řádově rychlejší než krystalizace izotropního systému. Protažené řetězce se při krystalizaci zabudují do krystalů, a tím se znehybní. Ochlazením dojde k fixaci úplné změny tvaru. Při vysokém stupni orientace ztrácí protažené sférolity svou identitu a vzniká struktura fibrilární [29]. Ta je tvořena fibrilami. Fibrily mají průměr 10 nm a jsou uloženy s pravidelnou periodicitou (10 nm ÷ 40 nm) v podélném směru. Při krystalizaci z taveniny, při které došlo zároveň k deformaci, vznikají specifické útvary zvané šiš-kebab (viz obr. 2.20). Tyto útvary jsou složeny z fibril, na kterých v místě zárodku narůstají lamely ve směru kolmém vůči směru deformace. Vznikají např. při vyfukování folií nebo v trysce při spřádání vlákna [30].



Obr. 2.20 Šiš kebab [30]

U transparentních polymerů se pro stanovení orientace provádí zjištění tzv. orientačního dvojlomu v polarizovaném světle. Díky němu lze rozpoznat optickou anizotropii výstřiku vyvolanou rozdílnou orientací makromolekul v různých směrech toku taveniny. Často se též znázorňuje pomocí izochromát, což jsou geometrická místa stejného stupně orientace. Čím je řád izochromát vyšší, tím je větší stav anizotropie (neuspořádání makromolekul) [29].

2.3 Studium krystalizace pomocí DSC

Pro studium krystalizace polymerů lze použít řadu vhodných fyzikálních metod: rentgenovou difrakci, metodu hustotního vážení, termografické metody, metody spektroskopie, polarizační nebo elektronovou mikroskopii, ad. Vzhledem k zadání bakalářské práce pojednávají následující odstavce výhradně o aplikaci metody diferenční snímací kalorimetrie pro studium krystalizace polymerů.

Diferenční snímací kalorimetrie (differential scanning calorimetry - DSC) patří v současné době spolu s diferenční termickou analýzou (DTA) a termogravimetrií (TG) mezi nejvýznamnější a nejčastěji používané metody termické analýzy. První uplatnění DSC metody se datuje do roku 1962 [32] a používá se především při zkoumání tepelných vlastností látek a materiálů: polymerů, skla, keramiky, farmaceutik, proteinů a dalších [26], [31].

Na základě tepelných efektů spojených s fyzikálními a chemickými ději ve vzorku se metoda DSC využívá zejména pro zjištění:

- teploty krystalizace,
- teploty tání,
- teploty skelného přechodu,
- typu polymeru,
- stupně krystalinity pomocí změny entalpie tání, ad.

Konstrukce DSC zařízení se dělí podle principu na dva druhy. Prvním je DSC s kompenzací příkonu (viz obr. 2.21). Tento typ, kterému se také přezdívá obrácená DTA, měří elektrický příkon potřebný k udržení stejné teploty na referenčním a zkoumaném vzorku [33].

Základem zařízení jsou dvě stejné kalorimetrické cely. Každá celá má svá topná tělesa. V jedné se nachází referenční a v druhé studovaný vzorek. Oba vzorky jsou zalisovány v hliníkovém kelímku. Vzorek i reference jsou kontinuálně ohřívány nebo ochlazovány konstantní rychlostí podle nastaveného teplotního programu tak, aby teplotní rozdíl mezi měřícími místy studovaného a referenčního vzorku byl nulový. Pokud začne teplota studovaného vzorku zaostávat za teplotou referenčního vzorku, a zároveň i za teplotou teplotního programu, měřicí zařízení vyhodnotí situaci jako endotermní děj. V tu chvíli je do studovaného vzorku zvýšen přísun energie, aby se jeho teplota navýšila na teplotu reference. V opačném případě, kdy je teplota studovaného vzorku vůči referenčnímu vvšší. dochází k exotermickému ději a přístroj zmenší přísun energie do zkoumaného vzorku tak, aby se teploty vyrovnaly. Toto uspořádání umožňuje velmi citlivé a zároveň i velmi rychlé změny teploty [33], [34]. V průběhu měření dochází tedy k řadě entalpických změn, které jsou zapříčiněny fyzikálními a chemickými ději při ohřevu vzorku, resp. při jeho následném chlazení. Tyto entalpické změny vypovídají významně o povaze zkoumaného materiálu a po integraci je možné je kvantifikovat.



Obr. 2.21 DSC s kompenzací příkonu [33]

1 – stanoviště zkušebního vzorku, 2 – referenční stanoviště, 3 – teploměry, 4 – individuální topná tělesa, 5 – měřicí obvod pro T_1 a T_2 , 6 – obvod po vyrovnání měrného tepelného toku, T_1 – teplota stanoviště zkušebního vzorku (T_s), T_2 – teplota referenčního stanoviště (T_r),

Druhým typem zařízení je DSC s tepelným tokem (viz obr. 2.22). Hlavní rozdíl je už v konstrukci samotného zařízení. Hliníkové kelímky se studovaným a referenčním vzorkem jsou umístěny na samostatných teplotních čidlech v jedné kalorimetrické cele a jsou spojeny tepelným mostem. Rozdíly teplot mezi vzorky, vzniklé vlivem exotermických nebo endotermických dějů, jsou zaznamenány jako tepelný tok, který je následně převeden na energetický ekvivalent. Výsledky z obou typů zařízení jsou tak stejné [33], [34].



Obr. 2.22 DSC s tepelným tokem [33]

1 – stanoviště zkušebního vzorku, 2 – referenční stanoviště, 3 – termočlánky, 4 – topné těleso, 5 – měřicí obvod pro T_1 a T_2 a ΔT , 6 – okraj pícky, T_1 – teplota stanoviště zkušebního vzorku (T_s), T_2 – teplota referenčního stanoviště (T_r), ΔT – teplotní rozdíl mezi stanovištěm zkušebního vzorku a referenčním stanovištěm Kelímky pro zkoumaný a referenční vzorek musí být stejné. Používají se kovové (nejčastěji hliník nebo chrom) nebo keramické. Z důvodu zabránění oxidativní degradaci vzorku, se do prostoru kolem měřicí cely, přivádí inertní plyn (např. dusík, nebo argon), který vytváří inertní atmosféru a navíc odvádí plynné produkty vzniklé při zahřívání, které by jinak ovlivnily průběh měření materiálu [33].

Jak již bylo uvedeno, při měření probíhají ve studovaném materiálu fázové přeměny (viz obr. 2.23). Tyto změny mohou být buď endotermní nebo exotermní. U endotermního děje se teplo absorbuje (oblast tání) a u exotermního se teplo uvolňuje (oblast primární krystalizace při chlazení vzorku nebo oblast sekundární krystalizace při ohřevu vzorku). Výstupem diferenční snímací kalorimetrie je množství energie, které se musí do systému, ať už je to zkoumaný nebo referenční vzorek, dodat. Na svislé ose se vynáší tepelný tok a na horizontální ose teplota, popř. čas. Grafickým výstupem měření je DSC termogram s fázovými přeměnami, viz obr. 2.23, které lze po integraci kvantifikovat [33].



Obr. 2.23 Obecný DSC termogram pro PET

3 Experimentální část

Experimentální část bakalářské práce se zabývá studiem krystalizace polyethylentereftalátu. Cílem experimentálního měření je pomocí DSC analýzy:

- studium sekundární (studené) krystalizace vyfukovaného dílu z PET (dále jen PET lahve) v závislosti na místě odběru vzorku, v oblasti hrdla, stěny a dna, pomocí metody DSC,
- studium sekundární (studené) krystalizace PET lahve po expozici (temperaci) v horkovzdušné sušárně v závislosti na místě odběru vzorku,
- stanovení stupně krystalinity PET lahve před a po temperaci.

3.1 Popis realizace experimentálního měření

Pro experimentální měření bylo použito PET lahve "Rajec" výrobce Kofola a.s. Výrobce nabízí více druhů nápojů a pro každý z nich jsou použity jinak zbarvené PET lahve v různých velikostech. V případě experimentu se jednalo o lahev "Rajec" nesycená. Tato lahev, o objemu 1,5 litru, je transparentní zbarvená mírně do modra. Použitý polymer а (polyethylentereftalát) byl z chemického hlediska analyzován pomocí infračervené spektroskopie. Infračervené spektrum materiálu lahve, tedy grafické zobrazení energie, vyjádřené v jednotkách absorbance v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření, resp. vlnočtu, je uvedeno na obr. 3.1 v porovnání s knihovním spektrem polyethylentereftalátu. Na obr. 3.2 a obr. 3.3 je infračervené spektrum materiálu uvedeno v detailech rozhraní vlnočtů, včetně popisu vrcholů absorpčních pásů.



Obr. 3.1 Infračervené spektrum PET lahve v porovnání s knihovním spektrem



Obr. 3.2 Část infračerveného spektra PET lahve pro popis funkčních skupin C-H v porovnání s knihovním spektrem



Obr. 3.3 Část infračerveného spektra PET lahve pro popis deformačních vibrací v porovnání s knihovním spektrem

Spektrální analýza materiálu byla provedena ve spolupráci s Ústavem pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace při Technické univerzitě v Liberci. Měření bylo provedeno odrazovou technikou na zařízení Nicolet iZ10 s DTGS detektorem pomocí metody vícenásobné zeslabené totální (úplné) reflexe záření na fázovém rozhraní vzorku s krystalem germania. Měření bylo provedeno ve spektrálním rozsahu 4000 ÷ 700 cm⁻¹, s 16 skeny, rozlišením 4,0 cm⁻¹ a ATR korekcí (viz obr. 3.1 až obr. 3.3).

Studium sekundární krystalizace a krystalického podílu vyfukovaného dílu z PET pomocí DSC metody bylo rozděleno do třech částí. V první etapě bylo provedeno experimentální měření v různých oblastech vyfukované lahve a to v oblasti hrdla, stěny a jejího dna (viz obr. 3.4). V druhé etapě byl v souladu se zadáním bakalářské práce výrobek temperován za zvýšené

teploty 160 °C po dobu 30 s v horkovzdušné sušárně Venticell s nucenou cirkulací vzduchu. Teplota 160 °C odpovídá teplotní oblasti horní hranice sekundární krystalizace, zjištěné pomocí DSC metody v první části experimentu. Po temperaci a následném ochlazení dílu na teplotu okolí byl materiál dílu opět podroben studiu fázových přeměn a hodnocen průběh sekundární krystalizace a celkový krystalický podíl materiálu. Vlivem tepelného působení došlo u lahve k deformaci a zmenšení objemu. Na délku se lahev zmenšila přibližně o 40 mm a po obvodu o 100 mm. Důležitým jevem byla změna v oblasti hrdla a dna. Tato místa změnila vzhled z transparentního na mléčně zakalený, což potvrzuje poznatky o sekundární (studené) krystalizaci polyethylentereftalátu, u kterého bývá transparentní vzhled znakem amorfního stavu, zatímco mléčně zakalený vykazuje značnou krystalizaci, viz kap. 2.1.1. V třetí etapě experimentálního měření byl pro potřebnou diskusi získaných výsledků podroben analýze také materiál preformy, tj. polotovaru, z něhož je následně vyfukována PET lahev. Ve všech třech etapách byl pro DSC analýzu odebírán vzorek vždy ze shodného místa z oblasti hrdla, stěny a dna (viz obr. 3.4 až obr. 3.6) s označením H0, S0 a D0 pro PET lahev, resp. H30, S30 a D30 pro PET lahev po temperaci a HP, SP a DP pro materiál odebraný z oblasti hrdla (H), stěny (S) a dna (D) preformy (P). Pro přehlednost byly ještě vzorky barevně rozděleny podle místa odběru (viz tab. 3.1).

Tab. 3.1 Barevné rozdělení	vzorků	podle	místa	odběru.
----------------------------	--------	-------	-------	---------

vzorek	místo odběru	barva
H0, H30, HP	hrdlo	
S0, S30, SP	stěna	
D0, D30, DP	dno	



Obr. 3.4 PET lahev s označením míst odběru vzorků



Obr. 3.5 PET lahev vystavená temperaci s označením míst odběru vzorků



Obr. 3.6 Preforma s označením míst odběru vzorků

3.2 DSC analýza - příprava vzorků, měření a popis zařízení

Při DSC analýze se pracuje se vzorky o malé hmotnosti, aby byla zaručena přesnost měření. Optimální hmotnost připravovaných vzorků se odvíjí vždy od očekávaného tepelného efektu a závisí na rozlišení senzoru a typu zařízení. Pro experimentální měření bylo použito vzorků o hmotnosti 10,8 ± 0,2 mg (větší odchylka hmotností vzorků by s ohledem na rešeršní poznatky výsledky zatížila systematickou chybou) [31], [33]. Jak již bylo uvedeno zkušební vzorky z PET lahve a preformy byly odebrány ze tří míst: z hrdla, stěny a dna. Pro přehlednost byly vzorky označeny písmeny podle místa odběru (H, S, D) a indexy (0, 30, P), které měly rozlišit, z kterého výrobku byly odebrány. Záznamy hodnot a DSC termogramy jsou dále rovněž barevně odlišeny podle místa odběru (viz tab. 3.1). Odebrané vzorky byly váženy na laboratorní analytické váze Mettler Toledo XSE 105 Dual

Range s přesností 0,01 mg (viz obr. 3.7) a následně zalisovány do hliníkových kelímků s rovným dnem a víčkem (viz obr. 3.8 a), které se vyznačují velkou tepelnou vodivostí a zároveň jsou fyzikálně i chemicky inertní vůči zkoušenému vzorku za podmínek měření. Při DSC analýze je doporučeno používat tzv. "větrané" kelímky, aby se zabránilo tlakovým změnám v průběhu měření a umožnila se tím výměna plynu s okolním prostředím [33], a proto bylo nutné před zalisováním (viz obr. 3.8 b) vytvořit ve víčku díru (viz obr. 3.8 c). Zalisovaný vzorek byl následně vložen do zásobníku kalorimetru a odtud posléze vkládán pomocí manipulátoru do jeho měřící cely (viz obr. 3.8 d).



Obr. 3.7 Zařízení pro vážení vzorků Mettler Toledo XSE 105 Dual Range [35]



Obr. 3.8 Postup přípravy vzorku pro DSC analýzu

a) kelímek s víčkem, b) zalisování vzorku do kelímku, c) zalisovaný vzorek v kelímku, d) kelímek v kalorimetrické cele

Studium sekundární krystalizace a stanovení stupně krystalinity PET lahve před a po temperaci, včetně preformy, bylo provedeno na přístroji Mettler Toledo DSC 1 (viz obr. 3.9) s připojeným chladícím agregátem (intracoolerem). Jedná se o zařízení DSC s tepelným tokem (viz kap. 2.3). Kalorimetr se skládá z měřící cely a senzoru FRS5, tj. z termoelektrického disku s 56 termočlánky v jedné vrstvě, pracující s teplotním rozsahem od – 80 °C do 700 °C (viz obr. 3.10). Zkoumaný vzorek a reference (referenční vzorek - vzduch, resp. prázdný zalisovaný kelímek) jsou umístěny na samostatných čidlech termoelektrického disku v kalorimetrické cele.



Obr 3.9 Mettler Toledo DSC 1 [36]

Přístroj měří tepelný tok, který teče radiálně skrz tepelný odpor senzoru FRS 5. Tepelný odpor je ve tvaru kruhu a nachází se pod oběma kelímky. Tepelný rozdíl, vzniklý přes tento teplotní odpor, je měřen pomocí radiálně uspořádaných termočlánků. Tepelný tok dodávaný do vzorku je dán rovnicí (3.1) a tepelný tok dodávaný do reference je dán rovnicí (3.2). Z rovnice (3.3) je následně spočítán rozdíl tepelných toků, který odpovídá DSC signálu. Tepelný odpor je díky symetrickému uspořádání identický pro vzorek i pro referenci. Taktéž teplota pece měřená čidlem Pt100, které je tvořeno odporovým drátem z platiny, je pro vzorek i referenci stejná. Rovnice (3.1) a (3.2) jsou proto zjednodušeny do rovnice (3.4). Vzhledem k tomu, že teplotní rozdíly jsou měřeny termočlánky, je stanovena rovnice definující citlivost termočlánků (3.5). Následně je upravena a dosazena do rovnice (3.6).

Teplotní rozdíl ΔT (viz obr. 3.11) je závislý na tepelném odporu a je nezbytný pro tok tepla z pece do referenčního kelímku. Toho je dosaženo zvýšením teploty pece o stejnou hodnotu ΔT . Rozdíl mezi teplotou pece a teplotou reference je roven násobku rychlosti ohřevu β a časové konstantě T_{lag} viz rovnice (3.7). Při zvýšení teploty o ΔT je o tuto hodnotu zvýšena teplota pece, aby teplota reference přesně sledovala teplotní program. Teplota vzorku je tak vypočítána podle rovnice (3.8).

$$\Phi_1 = \frac{T_s - T_c}{R_{th}}$$
(3.1)

kde je:

Φ ₁	tepelný tok dodávaný do vzorku [W]
Ts	teplota zkoumaného vzorku [K]
T _c	teplota pece [K]
R_{th}	tepelný odpor senzoru FRS 5 [K · W ⁻¹]

$$\Phi_{\rm r} = \frac{T_{\rm r} - T_{\rm c}}{R_{\rm th}} \tag{3.2}$$

kde je:

Φ _r	tepelný tok dodávaný do reference [W]
Tr	teplota reference [K]
T _c	teplota pece [K]
R _{th}	tepelný odpor senzoru [K · W ⁻¹]

$$\Delta \Phi = \Phi_1 - \Phi_r \tag{3.3}$$

kde je:	
ΔΦ	rozdíl tepelných toků [W]
Φ ₁	tepelný tok dodávaný do vzorku [W]
Φ _r	tepelný tok dodávaný do reference [W]

$$\Delta \Phi = \frac{T_s - T_r}{R_{th}}$$
(3.4)

kde je:

$$S = \frac{U}{\Delta T}$$
(3.5)

kde je:

S	citlivost senzoru [µV · K ⁻¹]
U	termoelektrické napětí senzoru [µV]
ΔΤ	rozdíl teplot [K]

$$\Delta \Phi = \frac{U}{R_{\rm th} \cdot S} = \frac{U}{E}$$
(3.6)

kde je:

ΔΦ	rozdíl tepelných toků [W]
S	citlivost senzoru [µV · K ⁻¹]
U	termoelektrické napětí senzoru [µV]
R _{th}	tepelný odpor senzoru [K · W ⁻¹]
E	kalorimetrická citlivost snímače [μV · W ⁻¹]

$$\Delta T = \beta \cdot \tau_{\text{lag}} \tag{3.7}$$

kde je:

ΔΤ	rozdíl teplot [K]
β	rychlost ohřevu [K·min¹]
T _{lag}	časová konstanta [min]

$$T_{s} = T_{r} + \Delta \Phi \cdot R_{th} = T_{r} + \Delta \Phi \cdot \frac{E}{S}$$
(3.8)

kde je:

Ts	teplota zkoumaného vzorku [K]
Tr	teplota reference [K]
ΔΦ	rozdíl tepelných toků [W]
R _{th}	tepelný odpor senzoru [K · W ⁻¹]
E	kalorimetrická citlivost snímače [$\mu V \cdot W^{-1}$]
S	citlivost senzoru [µV · K⁻¹]



Obr. 3.10 Schéma přístroje Mettler Toledo DSC 1 [37]



Obr. 3.11 Schématický graf zobrazující rozdíl mezi teplotami T_c , T_r a T_s [37]

V souladu s ČSN EN ISO 11357-1 jsou v technické praxi studované vzorky vystaveny dvěma teplotním cyklům s konstantní rychlostí ohřevu a chlazení (viz obr. 3.12). Výsledky prvního cyklu odráží výchozí stav vzorku, který je ovlivněn tepelnou historií (např. při jeho zpracování) a provádí se do roztavení vzorku, kdy materiál dosáhne rovnovážného stavu. Druhé měření (druhý teplotní cyklus) se provádí po ochlazení vzorku, kdy došlo k odstranění tepelné historie polymeru a umožňuje tak skutečnou charakterizaci fyzikálních vlastností materiálu. S ohledem na cíle bakalářské práce jsou výsledky DSC analýzy hodnoceny z prvního teplotního cyklu, který odráží zpracovatelské podmínky nebo podmínky temperace za zvýšené teploty a umožní stanovení stupně krystalinity výrobku i studium jeho sekundární krystalizace vlivem následného ohřevu.



Obr. 3.12 DSC termogram pro PET

Zalisované zkušební vzorky v hliníkovém kelímku a teplotně inertní standard (reference) byly zahřívány a chlazeny dle teplotního programu (viz tab. 3.2) tak, aby jejich teplota stoupala, resp. po roztavení klesala konstantní rychlostí. Měření DSC termogramů (závislosti tepelného toku na teplotě, popřípadě na čase) bylo provedeno v inertní atmosféře a pro tyto účely byl zajištěn přívod dusíku z tlakové lahve pomocí redukčního ventilu, který cirkuloval kolem měřicí cely. Inertní (proplachovací) plyn zabraňuje oxidační nebo hydrolitické degradaci vzorku během měření [33].

DSC program						
Počáteční teplota ohřevu	25	[°C]				
Konečná teplota ohřevu	280	[°C]				
Rychlost ohřevu	10	[°C ⋅min⁻¹]				
Počáteční teplota ochlazování	280	[°C]				
Konečná teplota ochlazování	25	[°C]				
Rychlost ochlazování	10	[°C · min⁻¹]				
Proplachovací plyn	dusík	—				
Proudící rychlost proplachovacího plynu	40	[ml · min ⁻¹]				

Tab. 3.2 Teplotní DSC program

3.3 Studium krystalizace materiálu DSC metodou

Z naměřeného DSC termogramu (viz obr. 3.13) lze z fáze ohřevu stanovit teplotu zeskelnění T_g, teplotu tání T_{p,m}, která je definována jako teplota, při níž je v rovnováze poslední krystal a tavenina (tomu odpovídá teplota vrcholu maxima), dále teplotu T_{sc} a změnu entalpie sekundární (studené) krystalizace ΔH_{sc} a změnu entalpie tání ΔH_m . Rovněž z fáze chlazení taveniny studovaného vzorku lze v rámci DSC analýzy obdobným způsobem zaznamenat a vyhodnotit průběh primární krystalizace materiálu při teplotě T_{p,c}. Teplota i výsledná hodnota krystalizační změny entalpie ΔH_c jsou odrazem chemického složení, molekulové struktury, fyzikálního stavu materiálu a rychlosti chlazení taveniny v kalorimetru, nikoliv způsobu jeho chlazení při zpracování (v případě preformy při vstřikování nebo PET lahve při vyfukování) či následné temperaci. Z tohoto důvodu nejsou dále v rámci řešení bakalářské práce diskutovány, neboť nabývají ze shora uvedených důvodů vždy stejných hodnot.



Obr. 3.13 DSC termogram s detailem teploty skelného přechodu, změny entalpie sekundární krystalizace a změny entalpie tání

Změna entalpie sekundární krystalizace ΔH_{sc} a entalpie tání ΔH_m se zjistí pomocí plochy úměrné teplotě sekundární krystalizace, resp. teplotě tání a to tak, že se integruje křivka píku sekundární krystalizace, resp. tání, ohraničená inflexními body teplot, při nichž začíná a končí příslušná fázová přeměna. Inflexní body počátku a konce fázových přeměn byly definovány na základě první derivace DSC křivky, která detekuje změny měřeného signálu (viz obr. 3.14) [33]. Stupeň krystalinity výchozího vzorku (preformy a PET lahve před i po temperaci) byl stanoven v souladu s rovnicí (3.9), resp při vzniku endotermního píku odpovídajícího teplotě ca 185 °C (viz např. obr. 3.15) dle rovnice (3.10) a to ze změny entalpie tání vzorku polymeru ΔH_m a ΔH_m^* , změny entalpie sekundární krystalizace ΔH_{sc} a změny entalpie tání dokonale krystalického polymeru ΔH_{m100} . Velikost změny entalpie tání odpovídá hodnotě 140,1 J·g⁻¹ dle odkazu [37].



Obr. 3.14 DSC termogram s první derivací DSC křivky a inflexními body

$$X_{c} = \frac{\Delta H_{m} - \Delta H_{sc}}{\Delta H_{m100}}$$
(3.9)

kde je:

X _c	hmotnostní krystalický podíl (stupeň krystalizace) [%]
ΔH_{m}	změna entalpie tání [J.g ⁻¹]
ΔH_{sc}	změna entalpie sekundární krystalizace [J.g-1]
ΔH_{m100}	změna entalpie tání čistého polymeru [J.g ⁻¹]

$$X_{c} = \frac{\Delta H_{m} + \Delta H_{m^{*}}}{\Delta H_{m100}}$$
(3.10)

kde je:

X _c	hmotnostní krystalický podíl [%]
ΔH_{m}	změna entalpie tání [J.g ⁻¹]
ΔH_m^*	změna entalpie tání (před táním vzniklý endotermní děj) [J.g ⁻¹]
ΔH_{m100}	změna entalpie tání čistého polymeru [J.g ⁻¹]

Naměřené DSC termogramy a vyhodnocené hodnoty fázových přeměn pomocí sotwaru STAR 11 včetně vypočteného stupně krystalinity materiálu PET lahve (před temperací i po temperaci) a preformy jsou uvedeny na obr. 3.15 až obr. 3.17 a v tab. 3.3 až tab. 3.5. Dílčí grafické záznamy z DSC měření jsou pro jednotlivá místa odběru vzorků uvedeny v příloze 1 až příloze 3.



Obr. 3.15 DSC termogramy vzorků PET z oblasti hrdla preformy (HP), lahve před temperancí (H0) a lahve po temperaci (H30)



Obr. 3.16 DSC termogramy vzorků PET z oblasti stěny preformy (SP), lahve před temperací (S0) a lahve po temperaci (S30)



Obr. 3.17 DSC termogramy vzorků PET z oblasti dna preformy (DP), lahve před temperancí (D0) a lahve po temperaci (H30)

Lahev před temperací	Teplota skelného přechodu	Sekur krysta	ndární Ilizace	Tá	Stupeň krystalinity	
	T _g [°C]	T _{p,c} [°C]	∆H _{sc} [J·g ⁻¹]	T _{p,m} [°C]	∆H _m [J·g ⁻¹]	X _c [%]
HO	67,4	129,3	-24,3	251,2	36,1	8,4
S0	70,9	—	—	250,8	41,0	29,3
D0	71,7	128,0	-21,0	249,7	36,5	11,1

Tab. 3.3 Výsledky fázových přeměn vzorků odebraných z PET lahve

Tab. 3.4 Výsledky fázových přeměn vzorků odebraných z preformy

Preforma	Teplota skelného přechodu	Sekundární krystalizace		Tá	Stupeň krystalinity	
	T _g [°C]	T _{p,c} [°C]	∆H _{sc} [J·g ⁻¹]	T _{p,m} [℃]	∆H _m [J·g ⁻¹]	X _c [%]
HP	77,8	132,5	-26,3	250,2	35,2	6,3
SP	78,4	135,5	-22,9	251,3	36,9	10,0
DP	78,0	133,5	-25,0	251,6	35,7	7,6

Tab. 3.5 Výsledky fázových přeměn vzorků odebraných z PET lahve vystavené temperaci

Lahev po temperaci	Teplota skelného přechodu		Stupeň krystalinity			
	T _g [°C]	T _{p,m} * [°C]	∆H _{m*} [J·g ⁻¹]	Т _{р,m} [°С]	∆H _m [J·g ⁻¹]	X _c [%]
H30	81,6	182,6	2,8	250,0	34,8	26,8
S30	—	182,5	3,1	250,2	42,3	32,4
D30	_	183,7	1,2	249,8	37,4	27,5

4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuze

Průběh sekundární krystalizace a hodnoty stupně krystalinity jsou hodnoceny jak v závislosti na místě odběru zkušebních vzorků (oblast hrdla, stěny a dna), tak v závislosti na tepelné historii materiálu, spojené s výrobou konkrétního dílu (preforma, vyfukovaná lahev před a po temperaci). Výsledné hodnoty experimentálního měření jsou přehledně zaznamenány v kap. 3.3 a v příloze 1 až příloze 3.

Z výsledků studia krystalizace PET lahve metodou DSC lze konstatovat, že nejvyššího stupně krystalinity je na vyfukovaném dílu zaznamenáno v oblasti stěny (viz tab. 3.3, resp. tab. 4.1). Tuto odlišnost lze vysvětlit výrobou PET lahví z preforem technologií vyfukování s dloužením (viz kap 2.1.4). Před vyfukováním PET lahve dochází v místě stěny a dna preformy k jejímu ohřevu nad teplotu skelného přechodu (T_a) a následně k dloužení, resp. orientaci makromolekul. Při ohřevu dochází k dodatečné krystalizaci materiálu preformy v oblasti stěny i dna, přičemž v oblasti stěny je dodatečná krystalizace v důsledku dloužení řádově rychlejší (viz rešeršní poznatky v kap. 2.2.3). Výsledky experimentálního měření tak potvrzují předpoklad vyššího stupně krystalinity PET lahve v oblasti stěny než v oblasti dna nebo hrdla. Vyšší obsah krystalického podílu v oblasti dna než oblasti hrdla lze vysvětlit jeho ohřevem, způsobující dokrystalizaci materiálu (hrdlo preformy se nezahřívá). Toto konstatování dokládají změny hodnot stupně krystalinity preformy a PET lahve (viz tab. 3.3 a tab. 3.4, resp. tab. 4.1). Konstatování, že při ohřevu preformy dochází k dokrystalizaci materiálu je zřejmé z experimentálního měření DSC termogramů materiálu odebraného z preformy, neboť při DSC analýze ve všech místech preformy je zaznamenána sekundární krystalizace (změna entalpie ΔH_{sc}) v důsledku jejího rychlého chlazení při vstřikování (viz tab. 3.4 a obr. 4.1). Grafickou závislost procentuální změny stupně krystalinity materiálu preformy a PET lahve znázorňuje obr. 4.2 a je zřejmé, že k nejvyšší změně krystalického podílu o 193 % dochází v oblasti stěny. V místě dna dosahuje změna krystalického podílu 46,1 % a v oblasti hrdla 32,9 %.

	X _c [%]	ΔX _c [%]		X _c [%]	ΔX _c [%]		X _c [%]	ΔX _c [%]
HP	6,3		SP	10	—	DP	7,6	—
H0	8,4	33,3	S0	29,3	193	D0	11,1	46,1
H30	26,8	219	S 30	32,4	10,6	D30	27,5	147,7

Tab. 4.1 Vypočtené hodnoty procentuálního nárůstu stupně krystalinity



v oblasti hrdla (HP), stěny (SP) a dna (DP)



Obr. 4.2 Procentuální nárůst stupně krystalinity v místech odběru vzorků při výrobě PET lahve z preformy

Při analýze sekundární krystalizace vyfukovaného dílu (PET lahve) metodou DSC lze uvést, že v důsledku ohřevu materiálu dochází v místě hrdla a dna lahve v teplotním rozsahu 106 °C až 153 °C k sekundární krystalizaci (viz hodnoty ∆H_{sc} v tab. 3.3 a příloha 1) a to zejména v oblasti hrdla lahve, ve které byl naměřen také nejnižší stupeň krystalinity. V místě stěny lahve k sekundární krystalizaci nedochází (viz obr. 4.3) a tuto skutečnost lze opět vysvětlit dloužením materiálu při výrobě PET lahve, resp. vysokou orientací makromolekul ve stěně vyfukovaného dílu.



Z obr. 4.3 je rovněž patrné, že změna tepelného toku v oblasti teploty zeskelnění je odrazem amorfní struktury materiálu, neboť nejmenší skoková změna byla zaznamenána u materiálu odebraného ze stěny PET lahve, která se vyznačuje nejvyšším stupněm krystalinity.

Pro hodnocení sekundární krystalizace temperovaného dílu z PET byla stejná PET lahev vystavena temperaci za zvýšené teploty 160 °C po dobu 30 s. Teplota 160 °C odpovídá horní hranici teplotní oblasti sekundární krystalizace, zjištěné pomocí DSC metody v první části experimentu. Předpokládalo se, že vlivem temperace dojde k dokrystalizaci v celém výrobku, především v oblastech s nižší krystalinitou, tzn. v místech hrdla a dna a s tím souvisejícímu nárůstu stupně krystalinity, v důsledku vyrovnání rozdílné nadmolekulární struktury zjištěné u PET lahve z prvního měření.

Při pohledu na DSC termogram vzorků hrdla, stěny a dna odebraných z PET lahve vystavené temperaci se ani u jednoho ze vzorků neobjevil průběh sekundární krystalizace (viz obr. 4.4). DSC termogramy všech tří vzorků jsou téměř totožné, což naznačuje vyrovnání rozdílů ve stupni krystalinity v jednotlivých místech PET lahve zjištěných v první etapě experimentálního měření. Na DSC termogramu (viz obr. 4.4) je mezi teplotami 167 °C až 195 °C zaznamenám vznik endotermního děje, který je odrazem temperace PET lahve a potvrzuje poznatky uvedené pod odkazem [38]. Změnu entalpie tohoto endotermního děje označenou jako ΔH_m^* (viz obr. 4.4) bylo nutné zahrnout do výpočtu stupně krystalinity (viz rovnice 3.10). Z tab. 3.5 je patrné, že změna entalpie ΔH_m^* je u vzorků v oblasti hrdla, stěny a dna temperované lahve rozdílná. Největší hodnota změny entalpie ΔH_m je naměřena u vzorku odebraného ze stěny (S30), nepatrně menší

hodnotu vykazuje vzorek z hrdla (H30) a méně jak poloviční hodnota byla naměřena u vzorku odebraného ze dna dílu. Vzhledem k velikosti hodnoty změny ΔH_m^* je možné konstatovat, že tato endotermní změna se na výpočtu stupně krystalinity a rozdílů mezi měřenými místy na díle podílí zanedbatelně. Hodnoty v tab. 3.5 vypovídají o vyrovnání stupně krystalinity v jednotlivých místech temperované lahve. Největší stupeň krystalinity 32,4 % vykazuje stejně jako u prvního měření vzorek odebraný ze stěny lahve, u vzorku odebraného z hrdla byl stanoven stupeň krystalinity 26,8 % a u vzorku ze dna 27,5%. Oproti stupni krystalinity ve stěně dílu jsou hodnoty obsahu krystalického podílu v místě jeho dna a hrdla menší, avšak s výrazně nižším rozdílem než ve stejných místech PET lahve před temperací.



v oblasti hrdla (H30), stěny (S30) a dna (D30)

V důsledku temperace PET lahve, resp. v důsledku dodatečné dokrystalizace materiálu při zvýšené teplotě 160 °C, vykazuje PET lahev po temperaci v místech jejího hrdla, stěny a dna vyšších hodnot stupně krystalinity než ve stejných místech hodnoceného dílu před temperací. Procentuální změna stupně krystalinity mezi místy PET lahve před a po temperaci je graficky znázorněna na obr. 4.5. Z grafické závislosti je patrné, že nejvyšší nárůst hodnoty stupně krystalinity o 219,3 % je v oblasti hrdla a následně také v oblasti dna (o 147,7 %), které se před temperací vyznačovaly nejnižší hodnotou krystalinity na rozdíl od oblasti ve stěně vyfukovaného dílu, kde změna stupně krystalinity je zaznamenána pouze o 10,6 % a potvrzuje tak předpoklad, že k převážné části nárůstu stupně

krystalinity v této oblasti dochází při výrobě PET lahve z preformy a to v důsledku ohřevu a dloužení materiálu.



Obr. 4.5 Procentuální nárůst stupně krystalinity u vzorků z PET lahve vystavené temperaci za zvýšené teploty

V důsledku vyššího stupně krystalinity materiálu PET lahve po temperaci vykazuje tento při fyzikálním studiu DSC metodou nižší změnu tepelného toku v oblasti teploty zeskelnění (viz obr. 4.4), neboť je odrazem amorfní struktury, která se v důsledku dodatečné krystalizace výrazně snížila. Vývoj změny stupně krystalinity preformy, PET lahve před a po temperaci v místech oblasti hrdla, stěny a dna je přehledně znázorněn na obr. 4.6.



Obr. 4.6 Celkové srovnání stupně krystalinity pro jednotlivé výrobky s ohledem na místa odběru vzorků

5 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo studium sekundární krystalizace materiálu vyfukovaného dílu z PET před a po temperaci za zvýšené teploty v závislosti na místě odběru pomocí metody diferenční snímací kalorimetrie (DSC). Sledovanými místy byly: hrdlo, stěna a dno. Teplota temperace odpovídá teplotní oblasti sekundární krystalizace. horní hranici V rámci experimentálního měření byla rovněž sledována změna obsahu krystalického podílu ve struktuře materiálu PET lahve před a po temperaci včetně preformy, tj. polotovaru, z něhož je následně po ohřevu zhotoven konečný produkt technologií vyfukování s dloužením. Podle naměřených hodnot stupně krystalinity lze konstatovat, že výrobní proces, který preformy při vyfukování PET lahve s dloužením podstupují, má výrazný vliv na krystalickou strukturu výrobku. Rovněž průběh sekundární krystalizace materiálu v závislosti na místě jeho odběru je významně ovlivněn ohřevem, dloužením a případně následnou temperací dílu.

Při porovnání výsledků naměřených u vzorků odebraných z PET lahve, lze konstatovat, že s měnícím se místem odběru materiálu je značný rozdíl v průběhu jeho sekundární krystalizace (při ohřevu v důsledku DSC analýzy) i ve stupni krystalinity. V místě stěny lahve, na rozdíl od oblasti jejího hrdla a dna, nebyla v rámci termické analýzy zaznamenána sekundární krystalizace a jak bylo následně potvrzeno DSC analýzou materiálu odebraného z preformy je tato skutečnost odrazem ohřevu preformy a především orientací makromolekul ve stěně výrobku v důsledku dloužení polotovaru v procesu vyfukování, resp. rychlejší krystalizace materiálu v této oblasti. Dále bylo zjištěno, že v celém materiálu PET lahve došlo vlivem výrobní technologie k nárůstu krystalického podílu a to zejména v místě stěny, kde byl zaznamenán nárůst o 193 %.

U temperované lahve nebyl při DSC analýze zaregistrován ani v jednom místě (tj. v oblasti hrdla, stěny a dna lahve) průběh sekundární krystalizace. Výsledky procentuálních nárůstů stupně krystalinity dokládají, že jejich míra byla v jednotlivých místech ovlivněna předchozím stavem materiálu. Zjednodušeně lze říci, že v oblasti PET lahve, ve které došlo při procesu vyfukování z preformy k nejmenšímu procentuálnímu nárůstu stupně krystalinity, bylo po dodatečné temperaci v tomto místě naopak pozorováno nárůstu nejvýraznějšího. Důkazem tohoto tvrzení je oblast hrdla, ve které došlo při vyfukování PET lahve z preformy k procentuálnímu nárůstu stupně krystalinity o 33,3 %, avšak po dodatečné temperaci lahve byl zde zaznamenán nárůst krystalického podílu o 219 %, což byl v oblasti PET lahve největší nárůst vůbec.

V rámci studia krystalizace a teplotních vlastností polyethylentereftalátu vystaveného dodatečné temperaci byla při DSC analýze detekována fázová přeměna v teplotním intervalu 167 °C až 195 °C, která je dle rešeršních

poznatků, avšak bez bližšího vysvětlení, odrazem temperace materiálu. Této fázové přeměně by bylo vhodné věnovat pozornost při dalším studiu struktury polyetyhylenterftalátu.

Použitá literatura

- [1] GOTRO, Jeffrey. PET: From Water Bottles to Polar Fleece, recycling in action!. In: InnoCentrix, Polymerinnovationblog.com [online].
 4.3.2011 [cit. 2014-03-06].Dostupnéz:http://polymerinnovationblog.com/ pet-from-water-bottles-to-polar-fleece-recycling-in-action/
- [2] Výroba plastů ve světě roste. *MM Průmyslové spektrum* [online]. Praha: MM Publishing, 2005, č. 1 [cit. 2014-03-25]. Dostupné z: http://www.mmspektrum.com/clanek/vyroba-plastu-ve-svete-roste.html
- [3] RICHTEROVÁ, Veronika. PET. Veronikarichterova.com [online]. © 2014. [cit. 2014-03-12]. Dostupné z:http://www.veronikarichterova. com/pet/
- [4] BŘESKÁ, Pavla. *Polyestery*, In: Jan Matoušek. Všichni Všem [online].
 21.09.2010. [cit. 2014-03-11] Dostupné z: http://www.vsichnivsem.cz/ vysoka_material-270-polyestery
- [5] BĚHÁLEK, Luboš. Termoplasty: Lineární polyestery (PET,PBT) a Polyéthery (PPO) [online]. Liberec: TU v Liberci, 2008. [cit. 2014-03-03] Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/ vip/p14/polyestery.pdf
- [6] POLLÁK, V., Ústav polymérov SAV. Polyetyléntereftalát (PET). In: http://www.matnet.sav.sk/ [online]. [cit. 2014-03-27]. Dostupné z: http://www.matnet.sav.sk/data/files/695.pdf
- [7] Institut fuer Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. www.dguv.de [online]. [cit. 2014-03-27]. Dostupné z:http://gestisen.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/530566.xml?f=templ ates\$fn=default.htm\$3.0
- [8] ICOSA. *PlasticPortal.eu* [online]. © 2009 2013 [cit. 2014-04-06]. Dostupné z: http://www.plasticportal.cz/cs/ceny-polymeru/lm/7
- [9] Grabmüllerová,Jana., Katedra textilních materiálů. *www.ft.tul.cz* [online]. [cit. 2014-03-21]Dostupné z: http://www.ft.tul.cz/depart/ktm/ ?q=cs/polyester
- [10] The Canadian Outdoor Equipment Co. *www.canadianoutdoorequip ment.com* [online]. [cit. 2014-03-21] Dostupné z: http://www.canadian outdoorequipment.com/store/arteplas-recycled-pet-rope.html
- [11] FOLPET. *www.foltpet.*cz [online]. [cit. 2014-03-22] Dostupné z: http://www.folpet.cz/cs/article/default/15-potravinarske-folie
- [12] Kofola a.s. *www.rajec.com* [online]. [cit. 2014-03-24] Dostupné z: http://www.rajec.com/press-cz
- [13] KÖPNICK, Horst et al. Polyesters. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Polyesters. [online] [cit. 2014-03-01] Dostupné z: http://www.uloz.to/xZYLWMPh/ullmann-s-encyclopedia-of-industrialchemistry-wiley-2007-pdf

- [14] THOMA, Patrik. Plastové lahve PET. Svět tisku [online]. Praha: Svět tisku, 2004. [cit. 2014-03-17]. Dostupné z: http://www.svettisku.cz/ buxus/generate_page.php?page_id=671
- [15] Finn-Korkki Oy. www.finn-korkki.com [online]. [cit. 2014-03-17] Dostupné z: http://www.finn-korkki.com/cms/en/caps-and-closures/ index.php?option=com_phocagallery&view=category&Itemid=141&id=5 &submit=See+Examples
- [16] ŠKUTA, Ctibor. Oblečení z petky. In: Zažij chemii [online]. 8.11.2012 [cit. 2014-03-17]. Dostupné z: http://www.zazijchemii.cz/blog/oble-en-zpetky
- [17] BĚHÁLEK, Luboš. Recyklace polymerů [online]. Liberec: TU v Liberci. [cit. 2014-04-17] Dostupné z: http://www.technomat.cz/data/katedry/ ksp/KSP_TZN_CV_13_CZE_Behalek_Recyklace_plastu.pdf
- [18] LENFELD, Petr. *Technologie II. 2. část (zpracování plastů)*. Liberec: TU v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-467-2
- [19] Husky. *www.husky.co* [online]. [cit. 2014-04-08] Dostupné z: http://www.husky.co/EN-US/HyPET/Features.aspx
- [20] Educational Innovations. www.teachersource.com [online]. [cit. 2014-03-09] Dostupné z: http://www.teachersource.com/product/preformsand-caps/chemistry
- [21] BLAŽEJ, Vojtěch. Optimalizace výrobního procesu vyfukování s dloužením při výrobě PET lahví. Liberec, 2013. Bakalářská práce. TU v Liberci
- [22] KHS Corpoplast. KHS InnoPET Blomax Serie IV Stretch Blow Molding Machine/Streckblasmaschine. In: www.youtube.com [online]. 21.5.2010 [2014-03-22]. Dostupné zde: http://www.youtube.com/watch?v=DMxw uuMp-1M
- [23] Plasticimpex. *www.plasticimpex.com* [online]. [cit. 2014-03-12]Dostupné z:http://www.plasticimpex.com/PlasticMachinery/PETInjectionStretchBlo wMoldingISBMMachinery.htm
- [24] *Mechanicalengineeringblog.com* [online]. [cit. 2014-04-18]. Dostupné z:http://www.mechanicalengineeringblog.com/tag/pet-bottles-manufactu ring/
- [25] KREBS, Josef. *Teorie a technologie zpracování plastů*. Liberec: VŠST v Liberci, 1981. ISBN 55-823-80
- [26] BĚHÁLEK, Luboš. Morfologie polymerů [online]. [cit. 2014-04-14] Liberec: TU v Liberci. Dostupné z: http://www.techno-mat.cz/data/ katedry/ksp/KSP_VIP_PR_04_CZE_Behalek_Morfologie_polymeru.pdf
- [27] Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science. www.doit poms.ac.uk [online]. [cit. 2014-03-30]University of Cambridge. Dostupné z: http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/polymers/spherulites.php
- [28] Polymer Physics: PHYS 755. www.mcmaster.ca [online]. [cit. 2014-03-31]Dostupnéz:http://www.physics.mcmaster.ca/polymer/755/PHYS_75/ Home.html

- [29] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů.* Praha: SNTL v Praze, 1987.
- [30] STOKLASA, Karel. Makromolekulární chemie I. [online]. Zlín: UTB ve Zlíně, 2005. [cit. 2014-04-14]. Dostupné z: https://moodle.fp.tul.cz/nano/ pluginfile.php/939/mod_resource/content/2/Skripta_MMCH_I.pdf
- [31] ŠTARHA, Pavel a Zdeněk TRÁVNÍČEK. Termická analýza. [online] Olomouc: UP v Olomouci, 2011. [cit. 2014-04-19]. Dostupné z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf
- [32] KLOUŽKOVÁ, A., J. KLOUŽEK., P. ZEMENOVÁ a W. PABST. *Termická analýza.* [online]. Praha: VŠCHT v Praze, 2012. [cit. 2014-04-19] Dostupnéz:http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termická%20 analýza.pdf
- [33] ČSN ISO 11357-1. Plasty Diferenční snímací kalorimetrie (DSC) -Část 1: Základní principy. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010. 32 s. Třídicí znak 64 0748.
- [34] BRUSOVÁ, H., B. KRATOCHVÍL, L. KREJČÍK a L. SEILEROVÁ. Využití metod termické analýzy ve výzkumu a vývoji léčiv. Chemické listy. 2012, č. 106, s. 890-895. ISSN 1213-7103.
- [35] Kit Catalogue. https://equipment.lboro.ac.uk/ [online]. [cit. 2014-03-17] Dostupné z: https://equipment.lboro.ac.uk/browse/ou-3-Materials/item/ mettler-toledo-xs-205-dual-range/121
- [36] METTLER TOLEDO Announces New Thermal Analysis Excellence Line. www.prweb.com [online]. [cit. 2014-05-06] Dostupné z: http://www.prweb.com/releases/2007/10/prweb560344.htm
- [37] WAGNER, Matthias. *Thermal Analysis in Practice.* Schwerzenbach: Mettler-Toledo AG, 2013. S. 327.
- [38] SICHINA, W.J. DSC as Problem Solving Tool: Measurement of Percent Crystallinity of Thermoplastics [online]. Norwalk: PerkinElmer Instruments. [cit. 2014-05-11]. Dostupné z: http://www.perkinelmer.com/ Content/applicationnotes/app_thermalcrystallinitythermoplastics.pdf

SEZNAM PŘÍLOH

bakalářské práce

Příloha 1: DSC termogramy vzorků PET lahve Příloha 2: DSC termogramy vzorků PET lahve po temperaci Příloha 3: DSC termogramy vzorků preformy Příloha 1: DSC termogramy vzorků PET lahve



Obr. P1.1 DSC termogram vzorku z oblasti hrdla PET lahve



Obr. P1.2 DSC termogram vzorku z oblasti stěny PET lahve



Obr. P1.3 DSC termogram vzorku z oblasti dna PET lahve

Příloha 2: DSC termogramy vzorků PET lahve po temperaci



Obr. P2.1 DSC termogram vzorku z oblasti hrdla PET lahve po temperaci



Obr. P2.2 DSC termogram vzorku z oblasti stěny PET lahve po temperaci



Obr. P2.3 DSC termogram vzorku z oblasti dna PET lahve po temperaci

Příloha 3: DSC termogramy vzorků preformy



Obr. P3.1 DSC termogram vzorku z oblasti hrdla preformy



Obr. P3. 2 DSC termogram vzorku z oblasti stěny preformy



Obr. P3.3 DSC termogram vzorku z oblasti dna preformy