

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní

HABILITAČNÍ PRÁCE

2002

RNDr. Jiří Vaníček, CSc

TECHNICKÁ UNIVERSITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ

TERMICKÁ ANALÝZA POLYESTEROVÝCH VLÁKEN

Docentská habilitační práce

Souhrn uveřejněných vědeckých prací doplněný komentářem

RNDr. Jiří VANÍČEK, CSc

UNIVERZITNÍ KNIHOVNA
TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI



3146073555

OBSAH

A. SOUHRN UVEŘEJNĚNÝCH VĚDECKÝCH A TECHNICKÝCH PRACÍ (3)

B. KOMENTÁŘ K PUBLIKACÍM (15)

B1 ÚVOD (15)

B2 TERMICKÁ ANALÝZA A IZOTERMNÍ OHŘEV POLYESTEROVÝCH VLÁKEN (16)

B2.1. TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU A IZOTERMNÍ OHŘEV POD T_g (16)

B2.2. KRYSTALIZACE AMORFNÍHO VLÁKNA, KINETIKA KRYSTALIZACE (17)

B2.3. TEPLOTA REKRYSTALIZACE ORIENTOVANÉHO I NEORIENTOVANÉHO PET (17)

B2.4. VÍCENÁSOBNÉ TÁNÍ A ROVNOVÁŽNÁ TEPLOTA TÁNÍ (19)

B2.5. VÝMĚNNÉ REAKCE V TAVENINĚ (20)

B2.6. TERMICKÁ A TERMOOXIDATIVNÍ DEGRADACE (21)

B3 DISKUSE (21)

B4 ZÁVĚR (22)

B5 PODĚKOVÁNÍ (22)

B6 LITERATURA (22)

B7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A POJMŮ (23)

C. SOUHRN (24)

D. ABSTRACT (25)

E. PŘÍLOHY (26 a další)

A. SOUHRN UVEŘEJNĚNÝCH VĚDECKÝCH A TECHNICKÝCH PRACÍ

Vědecké práce v mezinárodních časopisech s recenzním řízením

a) týkající se problematiky habilitační práce

1. **Vaníček J., Janáček J.:** Differences in the mechanical and optical behavior of a physical network of amorphous poly(ethylene terephthalate) as a result of annealing **J.Polymer Sci., Polymer Symposia No. 53, 325 (1975)**
2. **Koukol L., Vaníček J.:** Mikroskopische Untersuchung des Reokens amorpher Polyäthylenterephthalatfäden. **Faserforschung und Textiltechnik 27(12), 655 (1976)**
3. **Vaníček J., Jansa J.:** Beitrag zur Auswertung des natürlichen Verstreckungsverhältnisses amorpher Polyäthylenterephthalatäden **Faserforschung und Textiltechnik 29(8), 544 (1978)**
4. **Budín J., Vaníček J.:** DSC Investigation on Interchange Reaction in the Melt of Different Polyesters. **Thermochimica Acta 28, 15 – 21 (1979)**
5. **Vaníček J.:** DSC Investigation of an Isothermal Crystallize polyethylene terephthalate **Thermochimica Acta 30, 1 – 7 (1979)**
6. **Vaníček J., Budín J., Berka M.:** Isothermal crystallization measurements on copolyesters by differential scanning calorimetry. **J.Thermal Analysis 12, 83 (1977)**
7. **Militký J., Vaníček J., Dostál J., Jansa J., Čáp J.:** Influence of diethyleneglycole content on behavior of poly ethylene terephthalate) fibres. **J. Appl. Polym. Sci. 25, 1195 (1980)**
8. **Vaníček J., Militký J., Šittler E.:** Influence of chemical modification on the structure and properties of poly(ethylene terephthalate) fibres. **Acta Polymerica 31,546 (1980)**
- b) ostatní práce
9. **Klímek M., Vaníček J.:** Calculation of DNA synthesis in UV irradiated mammalian cells. The role of pyrimidine dimmers and of the by-pass mechanism. **Studia biophysica 12, 83 – 90 (1968)**
10. **Klímek M., Vaníček J.:** The role of pyrimidine dimmers in the inhibition of DNA synthesis in mammalian cells after ultraviolet irradiation. The mathematical interpretation of results. **Mathematical Bioscience 9, 165-177 (1970)**
11. **Vaníček J., Klímek M.:** A mathematical model of the course of the DNA synthesis in mammalian cells after ultraviolet irradiation and its use in the determination of the length of the replicon. **Currents in Modern Biology 3, 347- 352 (1971)**
12. **Kolařík J., Vaníček J., Migliaresi C.:** Preparation and strength of poly (ethylene terephthalate) fiber bundles for model synthetic tendons. **J.Biomed.Mater.Res. 18, 115-121(1984)**

Vědecké práce v národních časopisech

a) týkající se problematiky habilitační práce

13. **Vaniček J., Vondráková J.:** *Vznik defektů při kabelovém nebo kabílkovém dloužení polyesterových vláken.* *Textil* 24 (5), 168 – 172 (1974)
 14. **Vaniček J., Berka M.:** *Vliv tepelné historie nedlouženého polyetylentereftalátového vlákna na předorientaci a dloužení.* *Chemické vlákna* 24 (4), 95 – 104 (1974)
 15. **Vaniček J.:** *Stanovení rovnovážné teploty tání a skelného přechodu u polyetylentereftalátového vlákna na DSC.* *Chemický průmysl* 25(8), 423 (1975)
 16. **Budín J., Vaniček J.:** *Termooxidační degradace modifikovaného polyesteru.* *Chemický průmysl* 27(1), 14 (1977)
 17. **Vaniček J.:** *Studium anizotropie nedlouženého amorfního vlákna z polyetylentereftalátu.* *Chemické vlákna*, 25(6), 211 (1975)
 18. **Vaniček J.:** *Sledování tepelné fixace polyesterových vláken pomocí termické analýzy.* *Textil* 30(9), 328 (1975)
 19. **Šittlerová H., Vaniček J., Jalovecký J.:** *Vliv vícefunkčních komonomerů na vlastnosti vláknotvorného polyesteru.* *Chemické vlákna* 28(6), 181 (1978)
 20. **Vaniček J., Berka M.:** *Některé aplikace termické analýzy při hodnocení tepelných vlivů na polyesterová a polyamidová vlákna a textilie.* *Textil* 33(10), 368 (1978)
- ### b) ostatní práce
21. **Šittler E., Vaniček J.:** *Nové postupy modifikace polyesterových střížových vláken.* *Chemické vlákna* 27(2-4), 165 (1977)
 22. **Vaniček J., Budín J., Filip J.:** *Vliv chemické a fyzikální modifikace na vlastnosti a strukturu polyesterových vláken. I. Obecné úvahy. Vláknem se zlepšenou vybavitelností a sníženým sklonem ke žmolování.* *Textil* 33(1), 3 (1978)
 23. **Budín J., Vaniček J., Filip J.:** *Vliv chemické a fyzikální modifikace na vlastnosti a strukturu polyesterových vláken. II. Vláknem srážlivá, nehořlavá a antistatická* *Textil* 33(2), 43 (1978)
 24. **Filip J., Vaniček J., Budín J.:** *Vliv chemické a fyzikální modifikace na vlastnosti a strukturu polyesterových vláken. III. Polyesterová vlákna pro progresivní textilní technologie* *Textil* 33(3), 84 (1978)
 25. **Filip J., Pečman V., Vaniček J., Vondráková J.:** *Příspěvek k měření ohybových vlastností a možnosti jejich ovlivnění v procesu výroby PES vláken.* *Textil* 34(4), 125 (1979)
 26. **Vaniček J., Koukol L., Berka M.:** *Vliv fyzikálních podmínek přípravy polyesterových vláken na jejich odolnost v ohybu.* *Chemické vlákna* 29(1-2), 37 (1979)

Monografie, učebnice

27. **Militký J., Vaníček J., Kryštůfek J., Hartych V.:** *Modifikovaná polyesterová vlákna*, **SNTL Praha 1984** – monografie, podíl 40 %
28. **Militký J., Vaníček J., Kryštůfek J., Hartych V.:** *Modified Polyester Fibres*, **Elsevier 1989** – rozšířená a upravená monografie v angličtině, podíl 40%

Vědecké práce ve sbornících (doma i v zahraničí)

a) týkající se problematiky habilitační práce

29. **Vaníček J.:** *Some Application of DSC in Polyester Fiber Production*, **Thermal Analysis, Vol.3., Akadémiai Kiadó, (E.Buzás,Ed), Budapest 1975, p.379-388**
30. **Vaníček J.:** *Využití termické analýzy ve výzkumu a výrobě polyesterových vláken. X.aktiv vláknářů, České Budějovice, září 1972, Sborník přednášek II. díl, referát č. 37*
31. **Vaníček J., Berka M.:** *Vliv tepelné historie nedlouženého polyetylentereftalátového vlákna na předorientaci a dlužení. XI. Aktiv vláknářů, České Budějovice, květen 1974, Sborník přednášek, referát č.6*
32. **Vaníček J., Budín J., Berka M.:** *Sledování kinetiky krystalizace polyesterů pomocí diferenciální snímací kalorimetrie. VII. celoštátní konference o termické analýze, THERMANAL 76, Vysoké Tatry, říjen 76, Sborník přednášek, sekce O, str. 53*
33. **Budín J., Kvízová M., Vaníček J.:** *Studium výměnných reakcí při přípravě modifikovaného polyetylentereftalátu kyselinou isoftálovou. XII. Aktiv vláknářů, referát č. 5, České Budějovice, 1976*
34. **Vaníček J., Sedláček P., Koukol L.:** *Změny struktury a vlastností vláken při smrštění. XII. Aktiv vláknářů, referát č. 9, České Budějovice, 1976*
35. **Vaníček J., Sedláček P., Koukol L.:** *Chování polyesterových vláken v průběhu smrštění – struktura a vlastnosti. Mezinárodní sympozium o chemických vláknech, Kalinin 1976, SSSR, Sborník přednášek, svazek 1, str.247 – 252*
36. **Budín J., Vaníček J.:** *DSC Investigation on Interchange Reaction in the Melt of Different Polyesters. Proceedings of the 1st European Symposium on Thermal Analysis (D.Dollimore, Ed.) HEYDEN, London, 1977*
37. **Berka M., Vaníček J.:** *Sledování kinetiky krystalizace polyesterů pomocí DSC a hustotního gradientu a vzájemné srovnání obou metod. Konference Makrotest 1978, Sborník s. 179, Pardubice 1978*
38. **Berka M., Vaníček J.:** *Metodické problémy stanovení teploty skelného přechodu polyetylentereftalátu. Zborník VII.Celoštátní konference o termické analýze. Vysoké Tatry 2-5.10.1979. THERMANAL '79, str. 239-42*
39. **Vaníček J., Berka M.:** *Rozdíly v termickém chování různě orientovaných polyamidových a polyesterových vláken. Zborník VII.Celoštátní konference o termické analýze. Vysoké Tatry 2-5.10.1979. THERMANAL '79, str. 223-26*

40. Vaníček J. Berka M.: DSC Behaviour of Isothermally Annealed Fibres. *Thermal Analysis Vol.2.,415-420 (W.Hemminger,Ed), Proceedings of 6th International Conference on Thermal Analysis, Bayreuth, July 6-12,1980*

41. Militký J., Vaníček J., Berka M.: Využití metody molárních příspěvků pro predikaci vybraných charakteristik kopolyesterových vláken, *Sborník přednášek, str. 15 „Vědecká konference SVŠT“ Bratislava, září 1982*

b) ostatní práce

42. Klímeck M., Vaníček J.: Úloha pyrimidinových dimerů v inhibici syntézy DNK v L buňkách a „reparační“ efekt „by-pass“ mechanismu. *Radiobiologická konference, Brno 1968, Souhrn referátů s.27.*

43. Blažek J., Vaníček J., Franta J.: Účinky ultrazvuku na polyesterové vlákno v průběhu jeho výroby. *Konference „Využití ultrazvuku v chemickém průmysle“, Trenčín, červen 1975. Sborník přednášek s.34-37, Dům techniky SVTS, Bratislava 1975*

44. Vaníček J., Sedláček P., Jansa: Reologie smrštění polyesterových vláken, *41. Zasedání ČSCH, odborná skupina reologie , Dvůr Králové n.L., Sborník str. 4, 1977*

45. Vaníček J., Hylena J.: Některé poznatky z přípravy a zpracování srážlivých polyesterových vláken se zlepšenou barvitelností. *XIII. aktiv vláknařů, Sborník s.106, České Budějovice 1978*

46. Vaníček J., Budín J., Pečman V.: Měření specifické tuhosti polyamidových monofilů na dynamometru Instron. *Konference Polyamidy 78, Sborník s. 20, DT Pardubice, Chlum u Třeboně 1978*

47. Militký J., Jansa J., Vaníček J., Čáp J.: Influence of modifying component on stress-strain behavior of PET, *Proceedings 5th Int.Conf. „Modified Polymers“, Bratislava , July 1979*

48. Militký J., Dostál J., Vaníček J.: Beziehungen zwischen der Färbestärke und den technologischen Parametern bei der Herstellung von PE-Faser , *INTERCOLOR 79, Drážďany, 1979, Sborník ref.č.V*

49. Militký J., Vaníček J., Dostál J.: Relation between sorptive and mechanical behavior of PET. *Proceedings 26th Symposium on Macromolecules IUPAC, Mainz, September 1979*

50. Jansa J., Kudrna M., Militký J., Vaníček J.: Acoustic Derivative Methods for Studying Deformation of Fibres, *Proceedings 26th Symposium on Macromolecules IUPAC, Mainz, September 1979*

51. Militký J., Jansa J., Dostál J., Vaníček J.: Vztah mezi akustickými a mechanickými charakteristikami kopolyesteru. *Sborník přednášek, Konference FIBRICHEM 80, Bratislava, červen 1980*

52. Militký J., Čáp J., Vaníček J.: Influence of Co-monomer on Dyeability of PET. *Proceedings 12th Congress IFATCC, Budapest 1981*

53. Militký J., Jansa J., Vaníček J.: Vliv rychlostního zvláknění na strukturu POY vláken. *Sborník přednášek, Mezinárodní konference „Vláknotvorné polymery“, Štrbské Pleso, květen 1981.*

54. Militký J., Vaníček J.: Vztahy mezi strukturou PES vláken a jejich sorpčními chováním. *Sborník přednášek, XV.konference „Vláknotvorné polymery“, Štrbské Pleso, květen 1982*

Referátové a přehledné články

a) týkající se problematiky habilitační práce

55. Vaníček J.: Kvantitativní určení fázových přechodů polyesterů pomocí DSC. *Seminář Mikrokolorimetrie makromolekul, ÚMCH ČSAV, Praha, květen 1976*

56. Vaníček J. Berka M: DSC Behaviour of Polyamide and Polyester Having Been Annealed in Water or in Hot Air Respectively. *20th Prague Microsymposium on Macromolecules „Microcalorimetry of Macromolecules“, Prague, July 16-19, 1979, Ref.No., 21*

b) ostatní práce

57. Vaníček J. : Stanovení střední délky replikonu v chromosomu savčích L-buněk. *Studentská vědecká konference přírodovědecká fakulty UJEP Brno, 1969 (nejlepší studentská práce)*

58. Vaníček J.: Dloužení amorfního polymeru za studena. *33.zasedání Československé společnosti chemické, odborné skupiny reologie, Planá nad Lužnicí, duben 1975*

59. Vaníček J., Koukol L.: Relation between cold drawing and crazing of amorphous polyethylene terephthalate. *5th International Symposium „Polymers 75“ Varna 1975*

60. Sedláček P., Vaníček J., Filip J., Baldrián J: Působení textilního předení na strukturu a vlastnosti polyesterových střížových vláken. *XIII. aktiv vláknářů, Sborník s.134, České Budějovice 1978*

61. Jansa J., Kudrna M., Militký J., Vaníček J.: Reo-optické a akustické metody studia deformačního procesu textilních vláken. *XIII. aktiv vláknářů, Sborník s.75, České Budějovice 1978*

62. Vaníček J. : Fyzikální struktura syntetických vláken, *Vesmír, 59(5), 133-7 (1980)*

63. Militký J., Vaníček J., Dostál.: Vliv struktury PES vláken na jejich barvitelnost dispersními barvivy. *Zajímavosti SVÚT, No 5, 151-186 (1978)*

Přednášky a postery na mezinárodních konferencích

a) týkající se problematiky habilitační práce

64. Vaníček J., Janáček J.: Differences in the mechanical and optical behavior of a physical network of amorphous poly (ethylene terephthalate) as a result of annealing. *14th Prague Microsymposia on Macromolecules „Crosslinking and Networks“, Prague 1974 Abstract G3*

65. Vaníček J : Some Application of DSC in Polyester Fiber Production , *4th International Conference on Thermal Analysis, Budapest, 1974*

66. Šittler E., Vaníček J.: *Nové postupy modifikace polyesterových střížových vláken. III. Kongres FIBRICHEM 77, Bratislava 1977*

67. Vaníček J.: *Secondary Transition of Crystalline Poly (ethylene terephthalate) by DSC. Proceedings 1st Czechoslovak Conference on Calorimetry, ref. No .A 11,Liblice 1977*

68. Militký J., Vaníček J., Dostál J.: *Relation between structure and sorption behavior of poly(ethylene terephthalate) fibers. International Symposium on Macromolecular Chemistry, Abstracts of short communications, Vol. 5 (poster paper No. 237), Taškent, SSSR, 1978*

69. Vaníček J., Militký J., Čáp.: *Differentially shrinkable copolyesters fibres – structure and properties. Int. Conf. „Chemical Fibres“, Varna , říjen 1982*

70. Militký J., Vaníček J.: *Využití metod termické analýzy pro hodnocení sorpčních vlastností modifikovaných PES vláken. Proceedings Conference INTERCOLOR 87, Rumunsko, září 1987*

b) ostatní práce

71. Klímek M., Vaníček J.: *Calculation of DNA synthesis in UV irradiated mammalian cells. The role of pyrimidine dimmers and of the by-pass mechanism. Sixth Annual Meeting of the European Society for Radiation Biology. Interlaken, Švýcarsko, July 1968.*

72. Vaníček J.: *Theory of cold drawing of amorphous polymers. Proceedings of the VIIth International Congress on Rheology, p.419-21, (C.Klason, J.Kubát, Eds.), Gothenburg, 1976*

73. Militký J., Jansa J., Vaníček.: *Investigation of Structural Changes in PET During Tensile Deformation. Proceedings Int. Symp. On Macromolecules IUPAC, Napoli, September 1980*

74. Militký J., Vaníček J., Čáp J.: *Some methods for improving dyeability of PET fibres. Int. Conf. „Chemical Fibres“, Varna , říjen 1982*

75. Vaníček J., Šrůta F., Bandžuch J.: *Water Sorption in the System Fibre Finishing Agent Int. Conf. „Chemical Fibres“, Varna , October 1982*

76. Militký J., Vaníček J., Vaváček M., Čáp J.: *Ultimate Mechanical Properties of Modified PET Fibres, Proceedings IVth Int. Symp. On Man Made Fibres, Kalinin, May 1968*

77. Militký J., Vaníček J., Vaváček M., Hes L.: *Influence of Co-monomer Content on Viscoelastic Properties of Modified PET Fibres, Proceedings IVth Int. Symp. On Man Made Fibres, Kalinin , May 1968*

78. Vaníček J., Militký J.: *Ultimate strength of PET fibres and its relation to thermal and mechanical history. Symposium „Zeitässe Technologien für Herstellung und Verarbeitung der Polyesterseide...“. Dimitrograd , říjen 1986*

79. Militký J., Vaníček J.: *Dyeability of modified PET fibres. . Symposium „Zeitässe Technologien für Herstellung und Verarbeitung der Polyesterseide...“. Dimitrograd , October 1986*

80. **Militký J., Vaníček J.:** *Influence of Forming Conditions on Mechanical Properties of Modified PET Fibres. Int.Symp. on Polymer Processing, Orlando, USA, May 1988*

81. **Vaníček J.:** *The Association of Czech, Moravian and Silesian Historic Towns and Cities, Proceedings European Historic Towns and Their Associations, Valletta (Malta), 1-3 October 1998, Studies and texts, No.60, Council of Europe Publishing, August 2000*

82. **Vaníček J.:** *Financing of Local and Regional Cultural Activities in the Czech Republic. Conference "Cities and Regions: Cultural Diversity – A Precondition for a United Europe", Innsbruck, 11-12 December 2000*

83. **Vaníček J.:** „Evropská konvence o krajině“ *Mezinárodní konference EKOTREND-trvale udržitelný rozvoj, České Budějovice 28.3.2001*

84. **Vaníček J., Hasman M.:** „Přeshraniční cestovní ruch v jižních Čechách“ *Mezinárodní vědecká konference Ekonomická teória a prax - dnes a zajtra, Banská Bystrica 7.-8.2.2002*

Přednášky a postery na národních konferencích (i se zahraniční účastí)

a) týkající se problematiky habilitační práce

85. **Šittlerová H., Vaníček J., Jalovecký J.:** *Vliv vícefunkčních komonomerů na vlastnosti vláknitvorného polyesteru. Konference „Záměrné přeměny vláknitvorných polymerů a chemických vláken“, Bratislava 1977*

86. **Militký J., Vaníček J.:** *Interpretace teplotní závislosti relaxace napětí PET vláken. V. mezinárodní kongres FIBRICHEM 83, Bratislava, červen 1983*

87. **Militký J., Vaníček J.:** *Termické vlastnosti modifikovaných PET vláken. Mezinárodní konference „Vláknitvorné polymery“, Štrbské Pleso 1985*

88. **Militký J., Vaníček J.:** *Vztah mezi barvitelností modifikovaných PET vláken a jejich teplotami zesklnění. Mezinárodní konference textilních chemiků, Žilina, červen 1986*

89. **Vaníček J., Pohořelský L.:** *Příprava srážlivých vláken fyzikální modifikací. VI. konference „Nekonečný polyesterový hodváb“ Senice nad Myjavou, říjen 1987*

90. **Vaníček J., Koukol L., Militký J.:** *Vliv fyzikálních podmínek přípravy na strukturu a vlastnosti kopolyesteru. XII. Mezinárodní konference „Vláknitvorné polymery“, Štrbské Pleso, květen 1979*

b) ostatní práce

91. **Militký J., Vaníček J., Jahn V.:** *Ultimativní mechanické charakteristiky PET vláken. Mezinárodní kongres FIBRICHEM 86, Bratislava, červen 1986*

92. **Militký J., Kryštůfek J., Vaníček J.:** *Příspěvek ke kinetice barvení A-PES vláken. Mezinárodní konference textilních chemiků, Žilina, červen 1986*

93. **Militký J., Jansa J., Vaníček J.:** *Vliv typu kopolymeru na mechanické vlastnosti PET vláken. Konference MAKROTEST 80, Pardubice, červen 19780*
94. **Vaníček J., Militký J., Berka M., Jalovecký.:** *Vliv komonomeru na chování vláken.I.Struktura. XIV.aktiv vláknařů, Tábor, květen1981*
95. **Militký J., Jansa J., Vaníček J.:** *Vliv komonomeru na chování vláken.II.Mechanické vlastnosti. XIV.aktiv vláknařů, Tábor, květen1981*
96. **Militký J., Vaníček J., Dostál J.:** *Vliv komonomeru na chování vláken. III.Sorpční vlastnosti. XIV.aktiv vláknařů, Tábor, květen1981*
97. **Militký J., Vaníček J.:** *Vliv typu a obsahu komonomeru na vlastnosti modifikovaných vláken. X.konference „Polyamidový hodváb“, Humenné, září 1981*
98. **Militký J., Vaníček J.:** *Ultimativní pevnost PES vláken a její souvislost s podmínkami přípravy.XV. Aktiv vláknařů, Tábor 1984*
99. **Militký J., Vaníček J.:** *Zotavovací schopnost modifikovaných PES vláken. 4. Celostátní setkání chemiků 85, sekce Textil, říjen 1985*
100. **Militký J.,Vaníček J.:** *Korelace mezi sorpčními vlastnostmi a teplotami zesklenní PET vláken, Konference MAKROTEST 86, Pardubice, červen 86*
101. **Militký J. Vaníček J.:***Statistická analýza pevnosti modifikovaných polyesterových vláken. XVI. Aktiv vláknařů, Tábor, květen 1987*
102. **Militký J., Vaníček J.:** *Vliv obsahu sodné soli kyseliny 5-sulfoisofthalové na mechanické vlastnosti modifikovaných PES vláken. XVII. Konference „Vláknotvorné polymery a ich využitie“, Štrbské Pleso, květen 1988*
103. **Militký J., Vaníček J.,Komendová I.:** *Vývojové tendence v oblasti modifikovaných PES vláken. V. celostátní konference textilního zkušebnictví, Hradec Králové, září 1988*
104. **Vaníček J., Hasman M.,Šíp J.:** *„Profil návštěvníka jižních Čech především z pohledu dopravy,ubytování a místa bydliště“ seminář Aktuální problémy cestovního ruchu, Dopravní fakulty Jana Pernera University Pardubice, Pardubicích, 27..11. 2001*
105. **Vaníček J., Skořepa L.,Šíp J.:** *„Některé poznatky z marketingového výzkumu cestovního ruchu v Českých Budějovicích a jejich uplatnění při výuce obchodně podnikatelského studia na zemědělské fakultě jihočeské university“ 6. Mezinárodní konference „Cestovní ruch, regionální rozvoj a školství“, Tábor 28.3.2001*

Patenty

106. **Vaníček J.,Koukol L.,Sedláček P.,Šittler E.:** *Způsob přípravy kopolyesterového vlákna ,AO 185 545*
107. **Vaníček J., Koukol L.:** *Způsob přípravy srážlivého kopolyesterového vlákna, AO 194 404*

108. **Filip J., Vaníček J.:** *Směs vláken pro výrobu objemných vláknitých útvarů, AO 200 664*
109. **Filip J., Hartych V., Hylena J., Kryštůfek J., Vaníček J., Voborníková E.:** *Způsob láznového barvení polyesterových modifikovaných vláken, AO 198 495*
110. **Filip J., Kvíz M., Němec J., Vaníček J.:** *Směs vláken pro výrobu objemných vláknitých útvarů, AO 187 543*
111. **Filip J., Vaníček J., Morava J., Voborník V.:** *Způsob barvení nedlouženého polyesterového vlákna, AO 200 304*
112. **Vaníček J., Koukol L., Franta J.:** *Způsob přípravy polyesterových a kopolyesterových kabelů, AO 198 616*
113. **Vaníček J., Koukol L.:** *Způsob výroby nesrážlivého kopolyesterového vlákna barvitelného do 100° C bez použití přenašečů, AO 197 955*
114. **Vaníček J., Kolařík J., Berka M.:** *Úprava vlastností tvarovaného polyesterového a polyamidového vlákna, AO 203 822*
115. **Koukol L., Vaníček J., Smolová L., Horáček J.:** *Způsob přípravy objemných vláknitých útvarů, AO 210 161*
116. **Jansová I., Jansa J., Marek J., Budín J., Vaníček J.:** *Způsob čištění odpadních vod z bareven a prádelen, AO 215 256*
117. **Jansová I., Jansa J., Marek J., Budín J., Vaníček J.:** *Způsob čištění odpadních vod z bareven a prádelen, AO 217 561*
118. **Jansová I., Jansa J., Marek J., Budín J., Vaníček J.:** *Způsob čištění odpadních vod z bareven a prádelen, AO 217 562*
119. **Jansová I., Jansa J., Marek J., Budín J., Vaníček J.:** *Způsob čištění odpadních vod z bareven a prádelen, AO 217 563*
120. **Marek J., Těmín J., Budín J., Vaníček J.:** *Způsob regenerace polymerních sorpčních materiálů s obsahem aniontových a dispersních barviv a barvářských meziproduktů, AO 212 930*
121. **Vaníček J., Blažek J., Hynek Z., Konopík B.:** *Způsob vytváření orientované a krystalizací stabilizované struktury syntetických vláken, AO 217 144.*
122. **Filip J., Kvíz M., Vaníček J., Kazda J.:** *Způsob přípravy polyesterových kabelů, AO 214 227*
123. **Šrůta F., Vaníček J.:** *Vodný přípravek pro preparování syntetických vláken především polyesterových a polyakrylových, AO 218 364*
124. **Šrůta F., Vaníček J., Hradecká J.:** *Způsob preparování polyesterových vláken, AO 218 381*

125. **Blažek J., Hynek Z., Konopík B., Vaníček J.** : *Zařízení pro nepřetržitý ohřev opásaných plošných útvarů, AO 219 044*
126. **Vaníček J., Šrůta F., Prokeš K.** : *Způsob měření vlhkosti granulovaných materiálů a zařízení k provádění tohoto způsobu, AO 226 527*
127. **Šrůta F., Hemer F., Vaníček J.** : *Způsob preparování multifilních syntetických vláken zvlákňovaných z taveniny, AO 237 051*
128. **Vaníček J., Prokeš K.** : *Zařízení pro testování životnosti svazku vláken, AO 228 295*
129. **Šrůta F., Mrázek V., Vaníček J.** : *Zařízení pro nanášení preparačního roztoku, vypírání a odmačkávání svazku syntetických vláken, AO 230 363*
130. **Blažek J., Kvízová M., Süsser O., Svoboda J., Vaníček J.** : *Způsob nepřetržité přípravy chemicky modifikovaných polyesterových vláken, AO 234 505*
131. **Vaníček J., Süsser O., Svoboda J., Blažek J.** : *Způsob nepřetržité přípravy modifikovaných polyesterových vláken, AO 232 936*
132. **Šrůta F., Vaníček J., Kvízová M.** : *Polyesterová vlákna s regulovatelnými povrchovými vlastnostmi, AO 226 275*
133. **Šrůta F., Prokeš K., Vaníček J.** : *Způsob kontroly a řízení technologie preparování syntetických vláken a zařízení k jeho provádění, AO 223 610*
134. **Šrůta F., Mrázek V., Vaníček J.** : *Způsob ohřevu a preparování svazku syntetických vláken, AO 237 910*
135. **Bartušek T., Vaníček J., Marek V.** : *Způsob výroby psacích vláknových hrotů, AO 233 541*
136. **Blažek J., Kvízová M., Süsser O., Svoboda J., Vaníček J.** : *Způsob přípravy chemicky modifikovaného vláknotvorného polyetylentereftalátu, AO 238 936*
137. **Sedláček P., Jalovecký J., Vaníček J., Blažek J., Kučera I.** : *Způsob přípravy modifikovaných polyesterů, AO 244 359*
138. **Filipů P., Vaníček J.** : *Způsob stanovení rovnoměrnosti naneseného avivážního prostředku, AO 236 248*
139. **Vaníček J., Blažek J., Konopík B., Prchlík V.** : *Způsob vedení a sdružování svazku vláken na kabelových linkách, AO 245 218*
140. **Sedláček P., Vaníček J., Prchlík V.** : *Způsob vyrovnávání vlastností nedloužených polyesterových vláken, AO 249 997*
141. **Vaníček J., Blažek J.** : *Způsob zvlákňování, dloužení a fixace svazku vláken, AO 251 608*
142. **Blažek J., Vaníček J., Prchlík V., Konopík B., Hynek Z.** : *Způsob krčkového dloužení syntetických vláken, AO 251 315*

143. **Blažek J., Konopík B., Hynek Z., Vaníček J.** : *Zařízení pro navádění pásů vláken do zpracovatelských linek*, **AO 237 935**

144. **Blažek J., Vaníček J., Prchlík V., Hynek Z., Konopík B.** : *Způsob ohřevu svazku polyesterových vláken při nehomogenním krčkovém dloužení*, **AO 251 258**

145. **Vaníček J., Blažek J., Hofman Z.** : *Způsob výroby polyetylentereftalátu a nebo jeho kopolyesteru*, **AO 258 331**

146. **Vaníček J., Heran J., Prchlík V., Pecka J.** : *Rounové textilie a způsob jejich přípravy*, **AO 255 212**

147. **Šrůta F., Kvízová M., Vaníček J.** : *Způsob úpravy polyesterových vláken*, **AO 252 130**

148. **Bartušek T., Sloboda J., Vaníček J.** : *Způsob výroby psacích vláknitých hrotů z polyesterových vláken*, **AO 251 861**

149. **Kvízová M., Šrůta F., Vaníček J., Heran J.** : *Způsob přípravy polyesterových vláken*, **AO 269 812**

150. **Blažek J., Vaníček J., Konopík B.** : *Způsob dloužení svazku polyesterových vláken*, **AO 252 110**

151. **Pohořelský L., Homoláčová J., Vaníček J.** : *Způsob stanovení obsahu povrchově aktivních látek nanesených na vláknitý materiál*, **AO 268 470**

152. **Vaníček J., Sedláček P., Pohořelský L.** : *Srážlivé kopolyesterové vlákno a způsob jeho přípravy*, **AO 273 123**

153. **Bartušek T., Vaníček J., Maixner V., Vdovcová Z.** : *Vláknový zásobník psací tekutiny*, **AO 262 965**

Přehled nejvýznamnějších realizovaných technických děl

154. **Vaníček J., Šrůta F., Prokeš K.** : *Způsob měření vlhkosti granulovaných materiálů a zařízení k provádění tohoto způsobu*, **AO 226 527**. Realizován v roce 1981, společenský prospěch vynálezu **50 000 Kč/rok**

155. **Bartušek T., Vaníček J., Marek V.** : *Způsob výroby psacích vláknových hrotů*, **AO 233 541**. Realizován v roce 1983, společenský prospěch vynálezu **300 000 Kč/rok**

156. **Filipů P., Vaníček J.** : *Způsob stanovení rovnoměrnosti naneseného avivážního prostředku*, **AO 236 248**. Realizován v roce 1983, společenský prospěch vynález **52 800 Kč/rok**

157. **Vaníček J., Pohořelský L., Prokeš K., Pecka J.** : *Měření teploty v balu vláken*, **PV 782/84**, Realizováno jako zlepšovací návrh v pěti organizacích. Společenský prospěch **50 000 Kč/rok**

158. **Vaníček J., Blažek J., Hynek Z., Konopík B.** : *Způsob vytváření orientované a krystalizací stabilizované struktury syntetických vláken*. **AO 217 144**. Realizován v roce 1984, společenský prospěch vynálezu **1 332 558 Kč/rok**

159. **Sedláček P., Jalovecký J., Vaníček J., Blažek J., Kučera I.** : Způsob přípravy modifikovaných polyesterů. **AO 244 359**. Realizován v roce 1985, společenský prospěch vynález je **3 883 372 Kč/rok**
160. **Vaníček J., Blažek J., Konopík B., Prchlík V.** : Způsob vedení a sdružování svazku vláken na kabelových linkách, **AO 245 218**. Realizován v roce 1988, společenský prospěch vynález **16 000 Kč**.
161. **Vaníček J., Blažek J., Konopík B., Prchlík V.** : Způsob vedení a sdružování svazku vláken na kabelových linkách, **AO 245 218**. Realizován v roce 1985, společenský prospěch vynálezu je **813 406 Kč/rok**.
162. **Blažek J., Konopík B., Hynek Z., Vaníček J.** : Zařízení pro navádění pásů vláken do zpracovatelských linek, **AO 237 935**. Realizován v roce 1984, společenský prospěch vynálezu je **20 000 Kč**
163. **Vaníček J., Blažek J., Hofman Z.** : Způsob výroby polyetylentereftalátu a nebo jeho kopolyesteru, **AO 258 331**. Realizován v roce 1989, společenský prospěch vynálezu je **348 684 Kč/rok**
164. **Blažek J., Hynek Z., Konopík B., Vaníček J.** : Zařízení pro nepřetržitý ohřev opásaných plošných útvarů, **AO 219 044**. Realizován v roce 1985, společenský prospěch vynálezu je **192 818 Kč/rok**.
165. **Vaníček J., Sedláček P., Pohořelský L.** : Srážlivé kopolyesterové vlákno a způsob jeho přípravy, **AO 273 123**. Realizován v roce 1991, společenský prospěch vynálezu je **60 000 Kč/rok**.
166. **Sedláček P., Vaníček J., Smolová L., Blažek J., Miklas P.** : Způsob přípravy modifikovaných polyesterů. **PV 5736/88** (závislé na AO 244 359). Realizováno v roce 1990. Společenský prospěch **64 445 Kč/rok**.
167. **Vaníček J., Pecka J., Vančura V.** : Rounové textilie zpevněné jehlením a chemickým pojením. **PV 6675/89E**. Realizován v roce 1990. Společenský prospěch **3 440 009 Kč/rok**.
168. **Vaníček J. a další**: Zlepšovací návrhy v počtu asi 12 v letech 1970 až 1990 se společenským prospěchem asi **1 mil. Kč/rok**. Celkový společenský prospěch z vynálezů a zlepšovacích návrhů, které byly realizovány v letech 1970 až 1990 činil v tehdejších cenách asi **12 mil. Kč/rok**. Vzhledem k tomu, že šlo o úspory energie, surovin atd., lze odhadnout, že v současných cenách by činil společenský prospěch částku **50 až 70 mil. Kč/rok**.

B. KOMENTÁŘ K PUBLIKACÍM

B1. ÚVOD

V kapitole A je uveden přehled všech publikací a technických řešení, jejichž je autor této práce hlavním autorem nebo spoluautorem. Tento přehled zahrnuje

- 12 publikací v mezinárodních časopisech
- 14 publikací v domácích časopisech
- 2 monografie, z nichž jedna byla publikována mezinárodním nakladatelstvím v angličtině
- 26 publikací ve sbornících z konferencí
- 9 referátových a přehledných článků
- 21 přednášek na mezinárodních a zahraničních konferencích
- 21 přednášek na tuzemských konferencích a seminářích
- 48 udělených autorských osvědčení na vynález
- 15 realizovaných technických řešení, převážně na základě vlastních vynálezů s odhadnutým přínosem v dnešních cenách 50 až 60 mil.Kč/rok.

Z hlediska tématického zaměření lze rozdělit práce do následujících oblastí:

- (a) Studium vlivu ultrafialového záření na redukci syntézy DNA v důsledku tvorby dimerů thyminu. Byl odvozen matematický model syntézy DNA v závislosti na dávce záření. Model umožnil stanovit střední délku replikonu, to jest úseku řetězce DNA, který se replikuje nezávisle na dalších částech řetězce. Délka byla stanovena na 15 mikronů, což bylo později potvrzeno přímým měřením na elektronovém mikroskopu.
- (b) Studium deformačního chování nedloužených polyesterových vláken, s dominantním postavením prací, které se zabývají teorií tzv.dloužení za studena nebo krčkové dloužení. Podstata tohoto procesu spočívá v lokalizované plastické deformaci neorientovaného nebo málo orientovaného polymerního útvaru, při kterém probíhá výrazná orientace ve směru deformační síly. Byl vytvořen teoretický model tohoto procesu, který je iniciován lomem na povrchu polymerního útvaru (vlákna, válce, destičky, folie atd.). Lom je však zabrzděn plastickou deformací uvnitř trhliny až se vývoj trhliny úplně zastaví a přemění v lokální krčkové dloužení.
- (c) Studium deformačního chování orientovaných polyesterových vláken a to jak ultimativní deformační chování, tak i omezená jednorázová nebo cyklická deformace vláken. Byl studován vztah mezi tvarem deformační křivky, případně její derivací, a technologickými podmínkami přípravy vlákna. Byly studovány změny vlastností a struktury polyesterového vlákna v průběhu jeho textilního zpracování. Výsledky v této oblasti se staly předmětem patentové ochrany, především z hlediska procesu dloužení a fixace polyesterových vláken.
- (d) Byl sledován vliv chemické a fyzikální modifikace polyesterových vláken na jejich vlastnosti. Pozornost byla zaměřena na přípravu vláken se sníženým sklonem ke žmolkování, dále vláken se zlepšenou barvitelností a vláken srážlivých. Tyto výzkumy byly předmětem řady vynálezu, včetně jejich praktické realizace.
- (e) Autor se zabýval i řešením řady inženýrských problémů ohřevu vláken, nanášení aviváže, dloužení a fixace vláken. Předmětem řady vynálezů je i problematika dalšího zpracování vláken, především výroby některých typů netkaných textilií.
- (f) V posledním období publikoval autor několik prací z oblasti marketingového výzkumu.
- (g) Práce, které se týkají termického chování polyesterových a kopolyesterových vláken jsou předmětem této habilitační práce. Do tohoto tématického celku lze zahrnout 47 publikací. V příloze jsou uvedeny kopie stěžejních prací v této oblasti, které přinášejí zásadní poznatky z této oblasti a mohou prezentovat nová fakta a přínos autora pro tuto oblast vědeckého bádání. Terminologie byla upravena podle práce⁵.

B2 TERMICKÁ ANALÝZA A IZOTERMNÍ OHŘEV POLYESTEROVÝCH VLÁKEN

(přehled metod je uveden v příloze 9)

B2.1 Teplota skelného přechodu a izotermní ohřev pod T_g (práce v příloze č.1 a 2)

Při prudkém ochlazení amorfního nedlouženého PET vlákna v průběhu zvlákňování (tzv. quenching) se vytvoří v nedlouženém vlákne z hlediska termodynamického i strukturálního nerovnovážený stav. I pod teplotou zesklenní probíhají ve vlákne procesy, které jsou v technologické praxi známy pod pojmem „stárnutí nedlouženého vlákna“. Lze předpokládat, že tyto procesy budou probíhat tím rychleji, čím bude teplota blíží T_g . Uvedené práce se zabývají izotermním ohřevem nedloužených vláken při teplotách pod T_g , ale i nad T_g , ale pouze do teplot, kdy nedochází zjevně ke krystalizaci nedlouženého vlákna. Navíc byly voleny dva režimy temperace: za konstantní délky, tedy bez možnosti smrštění vlákna v průběhu izotermního ohřevu i ve volném stavu, kdy při teplotách nad T_g již dochází ke smrštění vlákna. Při izotermním ohřevu za konstantní délky byla navíc měřena tzv. smršťovací síla, tedy napětí, které se ve vlákne indukovalo při zahřátí na zvolenou teplotu. K jakým změnám při zahřívání docházelo?

- Při deformaci nedloužených vláken probíhá tzv. dloužení za studena (cold drawing), nebo tzv. krčkové dloužení (necking drawing). S rostoucí teplotou a dobou temperace rostl podíl vláken, u kterých došlo ještě před dosažením meze kluzu ke křehkému lomu vlákna anebo po vytvoření krčku nastal krčkový lom. Ukázalo se, že počáteční nerovnovážený stav, který je příznivější pro dloužení za studena, lze „obnovit“ tak, že vlákno je krátkodobě zahřáno nad T_g a prudce ochlazen.
- V tepelně exponovaném vlákne i za konstantní délky docházelo k poklesu předorientace zjišťované měřením dvojlomu.
- Na druhé straně se při izotermním ohřevu neměnilo následně měřené smrštění vlákna.
- Další metodou, která charakterizuje předorientaci nedlouženého PET vlákna, je přirozený dloužící poměr. Ale ani ten se po zahřívání až do 80°C neměnil.
- Zatímco pro nedloužené vlákno s různou předorientací platí lineární vztah mezi dvojlomem a hodnotou smrštění vyjádřenou vztahem vyplývajícím z teorie kaučukovitěho chování sítí, tedy výrazem $[1/(1-S)^2 - (1-S)]$, pro temperovaná vlákna již tento vztah neplatí.
- S rostoucí dobou temperace i při teplotách pod T_g se na termoanalytické křivce v oblasti skelného přechodu vytváří stále výraznější endotermní pik a jeho poloha se posunuje k vyšším teplotám.

Existují čtyři modely struktury amorfního polymeru. Všechny mají tyto společné rysy:

- molekuly amorfního polymeru mají tendenci vytvářet oblasti s paralelně uspořádanými řetězci
- v žádném z těchto modelů se nepředpokládá existence napřímených řetězců pouze „trans“ konformace, které jsou v krystalickém polymeru

K popisu nejlépe vyhovuje model Yeha a Geila¹, tzv. nodulární model. Podle tohoto modelu je amorfní polymer tvořen tzv. noduly (dominii, chomáčky), ve kterých převládá paralelní uspořádání řetězců. V jejich okolí je zcela neuspořádaná amorfní fáze. Při zahřátí polymeru i při teplotách pod T_g dochází ke zvýraznění nodulární struktury, tedy k jakési agregaci. Amorfní fáze v okolí nodulu je nositelem volného objemu, ale také zapletenin fyzikální sítě (physical network of entanglements). Podle Pinnocka a Warda² si lze představit vznik předorientace v amorfním PET vlákne při zvlákňování jako důsledek deformace tuhnoucího polymerního proudu v oblasti jeho kaučukovitěho chování. Při dalších ochlazování pod T_g dojde k „zamrznutí“ deformované fyzikální sítě zapletenin. Proto při zahřátí nad T_g se vlákno smršťuje. Ohřevem amorfního polymeru i při teplotách pod T_g dochází k další paralelizaci řetězců v nodulech a tím se mění poměr mezi optickou a mechanickou anizotropií (pokles dvojlomu je rychlejší než pokles mechanické anizotropie) a zvyšuje se rozdíl mezi hustotou nodulů a volného objemu v okolí.

Takto upravené vlákno má pak větší tendenci ke vzniku mikrotrhlin a v důsledku toho roste pravděpodobnost křehkého nebo krčkového lomu. Lepší uspořádání řetězců v nodulech při stárnutí vlákna za pokojové teploty a ve vlhkém stavu nebo při zahřátí na teplotu blízkou T_g s sebou nese lepší uspořádání v nodulech a při odskelnění je nutno překonat větší interakční a kohezní síly, což se projeví malým endotermním píkem v oblasti skelného přechodu. Na druhé straně lze této skutečnosti využít k přesnému měření teploty skelného přechodu. Zahřátí amorfního vlákna těsně nad T_g a následně definované pomalé chlazení vede k vytvoření přesně definovaného endotermního píku, jehož polohu můžeme určit s přesností 0,2 K. To umožňuje přesněji stanovit T_g , než při odečítání teploty z ohybu křivky³.

B2.2 Krystalizace amorfního vlákna, kinetika krystalizace (práce v příloze č.3)

Při dynamickém ohřevu nedlouženého amorfního vlákna se mezi T_g a T_m objeví exotermický pík tzv. „studené krystalizace“, jehož vrchol je označován T_c . Poloha a plocha tohoto píku je výrazně závislá na podmínkách ohřevu, především na rychlosti ohřevu. Je to způsobeno tím, že konečný tvar je opět výsledkem dvou protichůdných procesů:

- s rostoucí teplotou roste až do středu intervalu mezi T_g a T_m rychlost krystalizace;
- s probíhajícím procesem krystalizace a rostoucím stupněm krystalinity rychlost krystalizace klesá.

Měření velikosti plochy exotermního píku krystalizace lze využít i ke měření kinetiky isotermní krystalizace při teplotách asi do 30 K nad T_g , neboť při isotermním ohřevu vzorku v uvedeném intervalu se následná plocha píku „studené krystalizace“ zmenšuje. Úbytek plochy je úměrný průběhu předchozí isotermní krystalizace. Výsledky dobře korelují s měřením kinetiky krystalizace pomocí měření hustoty temperovaných vzorků na hustotní gradientové koloně.

Zatímco měření rychlosti krystalizace pro nemodifikovaný PET i pro různé molekulové hmotnosti (vyjádřené např. limitním viskozitním číslem) vyhovuje Avramiho rovnici

$$1 - \Theta = \exp(-kt^a)$$

Kde Θ je krystalický podíl, k je rychlostní konstanta a je Avramiho koeficient, pro kopolymery tato závislost není lineární. K popisu by bylo nutno použít složitějšího teoretického modelu, neboť krystalizace je „rušena“ přítomností komonomerních jednotek, které se do krystalizačních lamel nezabudovávají anebo tvoří v krystalické struktuře defekty.

B2.3. Teplota rekrystalizace orientovaného i neorientovaného PET (práce v příloze č. 4 a 5)

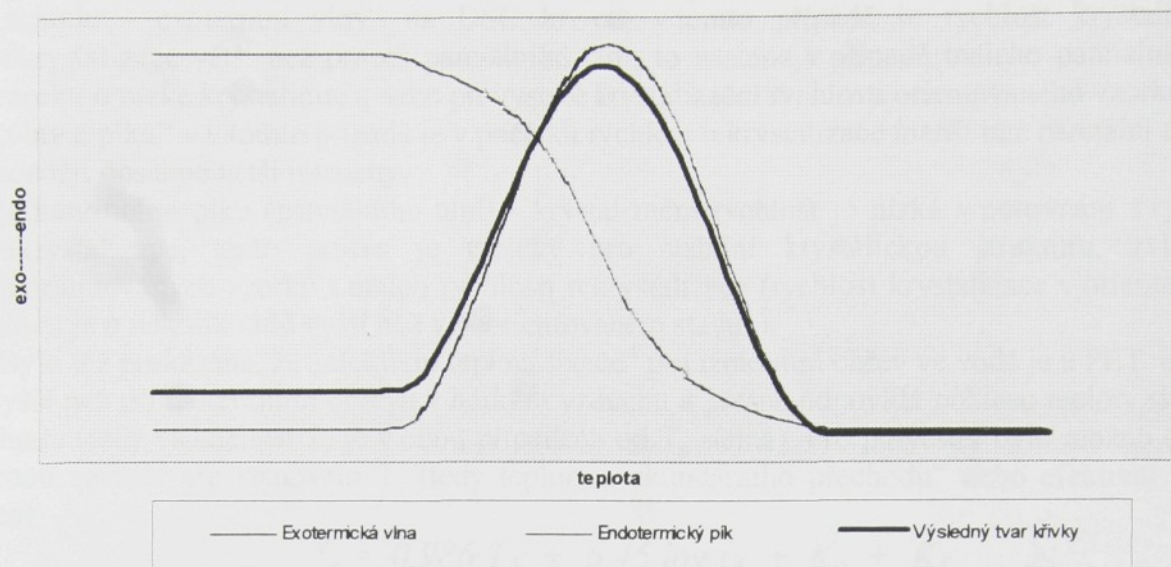
Řada prací byla věnována studiu procesu tzv. rekrystalizace (T_{rc}) nebo někdy označovaného jako „sekundárního fázového přechod“ (T_s). Jde o exotermicko-endotermický proces na dynamické křivce DSC v oblasti mezi teplotou skelného přechodu (T_g) a teplotou tání (T_m). Protože poloha tohoto procesu je závislá především na předchozí teplotě fixace (izotermním ohřevu) je též někdy nazývána jako „efektivní teplota fixace“ vlákna. Poznatky ze studia lze shrnout následovně:

- Teplota T_s závisí především na teplotě izotermního ohřevu.
- S rostoucí dobou izotermního ohřevu teplota T_s mírně roste a to jen s logaritmem času.
- Hodnota T_s je vždycky vyšší pro orientovaný vzorek za jinak stejných podmínek.
- Endotermický pík pro T_s je typický pro vyšší teploty a delší doby isotermního ohřevu.
- Pík je častěji pozorován u neorientovaného vzorku vlákna.
- Sekundární přechod T_s má tvar „schodu (exotermní vlny)“ pro méně krystalický vzorek (nižší teplota, kratší čas). Častěji je pozorován u orientovaných vzorků.

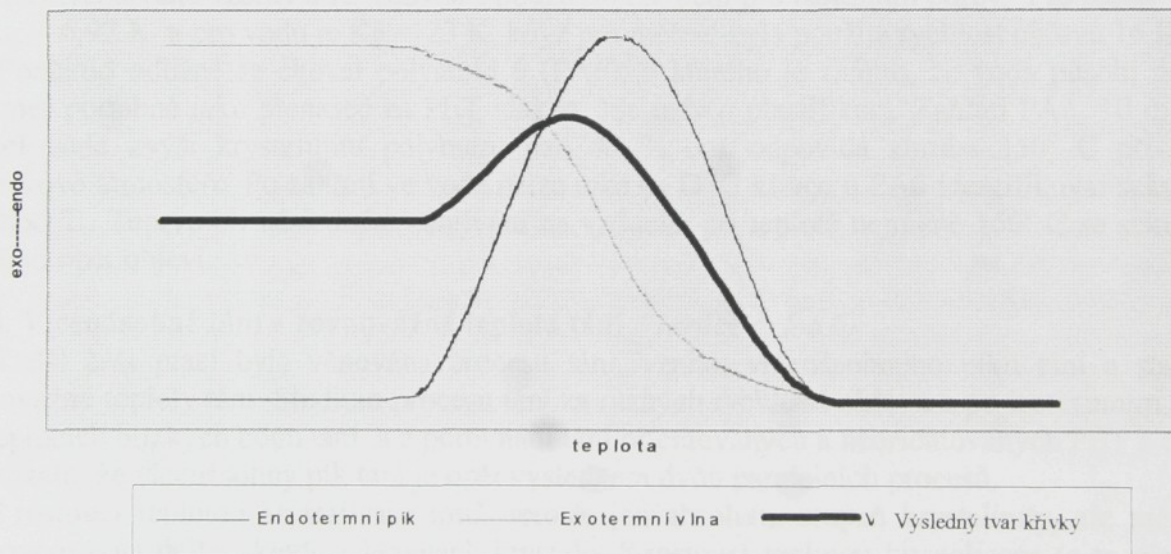
Na základě řady studií byla vypracována teorie tohoto procesu, jako paralelní průběh dvou vzájemně se podmiňujících procesů:

- exotermní krystalizace a rekrystalizace
- endotermní parciální tání nedokonalých a méně stabilních krystalů.

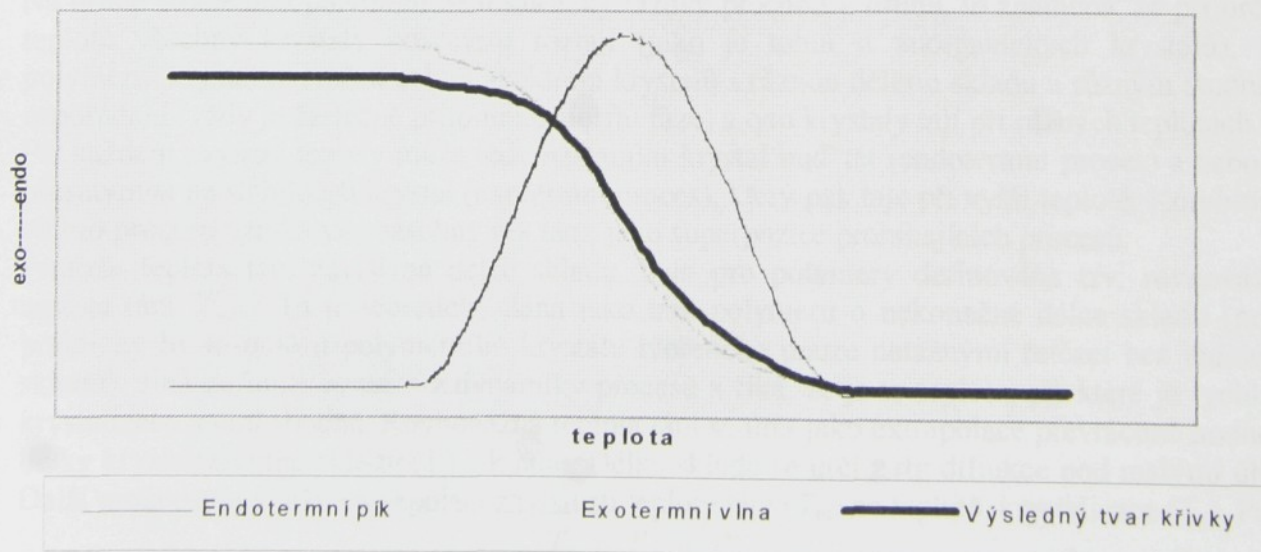
Převládá endotermní tání nestabilních krystalů



Parciální tání a rekrystalizace jsou v rovnováze



Převládá exotermní rekrystalizace



Díky tomu může mít tento proces tvar

- „schodu - exotermní vlny“ na DSC křivce, v tomto případě je rychlost krystalizace a rekystalizace větší než proces parciálního tání, to nastane v případě malého parciálního tání vzorku o nízké krystalinitě a nebo při vysoké krystalizační rychlosti orientovaného vzorku,
- „vlny a píku“ – v tomto případě je v počátku rychlost rekystalizace menší než parciální tání, ale později dosáhne větší intenzity,
- endotermního píku (parciálního tání) - krystalizační rychlost je nízká v porovnání s rychlostí rekystalizace; tento proces je typický pro stabilní krystalickou strukturu, zvláště u neorientovaných vzorků s malou rychlostí rekystalizace (rychlost krystalizace v orientovaném stavu je o několik řádů vyšší než v neorientovaném stavu⁴).

Bylo též prokázáno, že „efektivní teplota fixace“ pro izotermní ohřev ve vodě je u PET asi o 16 K vyšší než při izotermním ohřevu v horkém vzduchu a přesně odpovídá poklesu teploty skelného přechodu (tedy vzdálenost T_s je v obou případech od T_g stejná). Pro polyester bylo možno odvodit obecnou rovnici pro stanovení T_s (tedy teploty „sekundárního přechodu“ nebo efektivní teploty fixace):

$$T_s = 0,986 T_A + 6,46 \log t_A + K_o + K_E$$

Kde T_A je teplota izotermního ohřevu, t_A je doba izotermního ohřevu v minutách, K_o je konstanta vztahující se k orientaci vzorku a $K_o = 0$ pro neorientovaný vzorek a je rovno 5 K pro vysoce orientované vzorky a K_E souvisí s použitým médiem pro izotermní ohřev. Pro suchý vzduch je $K_E \sim 6,92$ K a pro vodu je $K_E \sim 23$ K, když pro měření byla použita rychlost ohřevu 16 K/min.

Poněkud odlišně se choval polyamid 6 (PA6), u kterého je známo, že voda působí na tento polymer podobně jako přenašeč na PET vlákna. Jde tedy o plastifikaci. Zahřátí PA6 10 minut ve vroucí vodě zvýší krystalinitu polymeru nad 40 % což odpovídá zhruba 150° C při ohřevu v dusíkové atmosféře. Po zahřátí ve vodě nelze také na DSC křivce u PA6 identifikovat sekundární přechod T_s . Teprve při následném zahřívání na vzduchu při teplotě nejméně 150° C se sekundární přechod opět objeví.

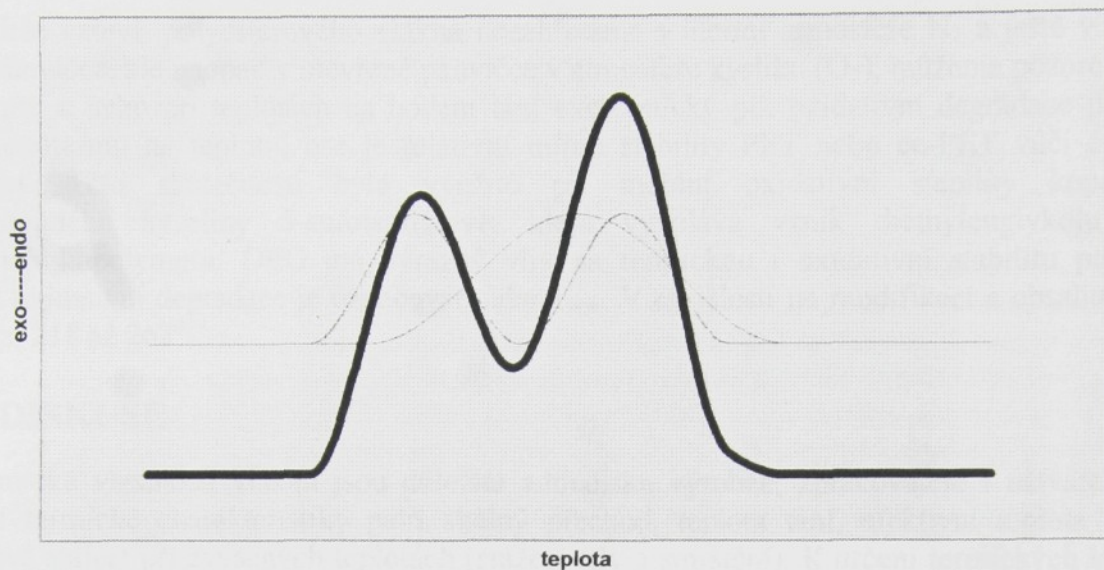
B2.4. Vícenásobné tání a rovnovážná teplota tání (práce č. 5 a 6)

Další část prací byla věnována procesu tání, vzniku vícenásobného píku tání a stanovení rovnovážné teploty tání. Studium procesu tání za různých rychlostí ohřevu a po izotermním ohřevu při teplotách blízkých bodu tání a z porovnání tání orientovaných a neorientovaných PET a co-PET se ukázalo, že vícenásobný pík tání je opět výsledkem dvou paralelních procesů.

- S rostoucí teplotou krystalizace totiž neroste jen absolutní stupeň krystalinity, ale mění se i rovnovážná délka skladu v lamelách krystalu. S rostoucí teplotou krystalizace (a to platí i při ohřevu na DSC) dochází ke přestavbě krystalů, tedy rekystalizaci, což je proces exotermický.
- Na druhé straně tání polymeru není klasický fázový přechod I. druhu, to znamená, že při určité teplotě všechny krystaly polymeru roztají (jako je tomu u anorganických krystalů), ale polymerní krystal je tvořen celým spektrem krystalů s různou délkou skladu a různým stupněm uspořádání (vždy je částečně přítomna amorfní fáze) a tyto krystaly tají při různých teplotách.
- Při každém zvýšení teploty může tedy nestabilní krystal buď tát (endotermní proces) a nebo se přestavovat na stabilnější krystal (exotermní proces), který pak taje při vyšší teplotě. Kombinací těchto procesů vzniká vícenásobný pík tání, jako superpozice probíhajících procesů.
- Protože teplota tání závisí na délce skladu, byla pro polymery definována tzv. rovnovážná teplota tání T_m^0 . Ta je teoreticky dána jako tání polymeru o nekonečné délce skladu (nebo prakticky by to bylo u polymerního krystalu tvořeného pouze netažnými řetězci bez jediného skladu). Jiná definice vychází z dynamiky procesu a říká, že je to teplota, při které je rychlost krystalizace a tání shodná. Rovnovážná teplota tání se určí jako extrapolace převrácené hodnoty délky krystalizačního skladu ($1/L$) k nule. Délka skladu se určí z rtg difrakce pod malými úhly. Další možnost je využít extrapolaci závislosti teploty tání (T_m) na teplotě krystalizace (T_c). Pak

$$T_c = T_m = T_m^0.$$

Model vícenásobného píku tání



B2.5. Výměnné reakce v tavenině (práce č. 7)

Pod pojmem výměnné reakce rozumíme proces, který probíhá při smíchání dvou různých polyesterů, kdy vlivem těchto výměnných reakcí směs dvou polymeru mění na jeden blokový kopolyester až po zcela statisticky náhodně rozdělené monomerní jednotky jednoho polymeru v řetězci kopolyesteru. Změnou stupně „randomizace“, tedy postupného vytváření statistického kopolyesteru se mění termické charakteristiky, tedy T_g , T_c a T_m . Proces vzniku statistického kopolyesteru byl sledován po vytvoření směsi tavenin PET s polyetylenisofthalátem (PEI), poly(2,2-dimethylpropylentereftalátem) (PNT) a poly(tetrametylentereftalátem) (PBT). V určitých časových intervalech byla směs polymeru prudce ochlazena a byly stanoveny termické charakteristiky.

Bylo zjištěno, že s přibývajícím časem „randomizační“ reakce T_g nejdříve klesá a později roste, T_c pro většinu směsí roste, pouze pro PET/PBT nejdříve klesá a později mírně roste. Tento průběh je výsledkem dvou procesů: (a) postupné vytváření statistického kopolyesteru a (b) změny molekulové hmotnosti, které ovlivňují jak T_g , tak i rychlost krystalizace. Pro stanovení bodu tání je ideální zjištění rovnovážné teploty tání T_m^0 , což je náročné měření. Lze ho však nahradit jediným měřením bodu tání po dlouhodobé temperaci (izotermním ohřevu) polymeru za teplot nad 200°C , neboť definované teplotě krystalizace odpovídá definovaná teplota tání stabilních krystalů.

Takto stanovený bod tání s časem klesá, neboť bod tání homopolymerů je vždy vyšší než tání statistického kopolymeru. Z časového průběhu T_m je patrné, že smícháním dvou homopolymerů se vytvoří statistický kopolymer asi za padesát minut.

Z těchto experimentů plyne, že modifikovaných kopolyester je možno vyrábět dvojím způsobem:

- smícháme dva monomery před polykondensací, anebo
- použijeme k reakci „master batch“ (nebo také označovaný jako koncentrát) modifikační složky, který se mísí v koncovém reaktoru s majoritním homopolymerem.

B2.6. Termická a termooxidační degradace (práce č. 8)

Jestliže vzorek polyesterového vlákna nezahříváme v inertní atmosféře N_2 a ještě v uzavřené měřicí pánvičce, ale naopak v otevřené pánvičce v atmosféře kyslíku (O_2), můžeme pozorovat těsně před táním a nebo při teplotách na bodem tání exotermický pík oxidativní degradace polymeru. Poloha exotermu na teplotní ose je relativní mírou stability PET nebo co-PET vůči oxidativní degradaci. Této skutečnosti bylo využito při měření oxidativní stability kopolyesteru modifikovaného kyseliny 5-sufoisofthalové, která vyvolává vznik diethylenglykolu (DEG) v řetězcích kopolymeru. DEG má výrazný vliv na termickou i oxidativní stabilitu polyesteru. Počátek oxidativní degradace je označován jako T_{box} . V závislosti na modifikaci a obsahu DEG je T_{box} mezi 218 až 262°C.

B3. DISKUSE

Termické vlastnosti vláken jsou důležité z hlediska výrobce, zpracovatele i uživatele. Mezi základní termické charakteristiky patří skelný přechod, teplota tání, efektivní teplota fixace a rozměrová stálost při zvýšených teplotách (srážecí síly a smrštění). K určení termických vlastností se v posledních letech s výhodou používají metody termické analýzy. Nejdůležitější je diferenční termická analýza (DTA), diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) a termická mechanická analýza (TMA). V naší práci se zabýváme metodou DSC.

DSC umožňuje v závislosti na teplotě (při konstantní rychlosti ohřevu) nebo v závislosti na čase (při konstantní teplotě) sledovat průběh tepelně zabarvených procesů (endotermických a exotermických). Vzorek polymeru je zahříván spolu se standardem. Standard je tepelně inertní, to znamená, že v používaném teplotním intervalu v něm neprobíhají žádné tepelné procesy. Měří se rozdíl v teplotním příkonu k udržení stejné teploty obou vzorků.

U vláken se v současnosti využívá i termické mechanické analýzy. Ta umožňuje sledovat změny délky při konstantním napětí a nebo změny napětí při konstantní délce a to v závislosti na čase při konstantní teplotě a nebo v závislosti na teplotě při konstantní rychlosti ohřevu. Touto metodou lze v podstatě určit podobné parametry jako pomocí DSC (T_g , T_s a T_m). Obě metody se vzájemně doplňují. Např. TMA umožňuje stanovit T_g i u semikrystalických polymerů. TMA umožňuje i použití penetrace do blokového vzorku a použití dynamického namáhání vzorku.

Zjištěná data z termické analýzy můžeme posuzovat buď z kvalitativního hlediska nebo kvantitativního hlediska.

Kvantitativní metody umožní za předem stanovených standardizovaných podmínek stanovit přesně polohu (tedy teplotu) nějakého procesu (stanovujeme počátek procesu, polohu vrcholu nebo šířku píku apod.) anebo z plochy pod píkem stanovit entalpii daného procesu.

Kvalitativní analýza nám naopak může umožnit zjistit tepelnou historii použitého vzorku a nebo jen obecně stanovit v kombinaci s dalšími metodami typ použitého vlákna.

Je třeba si uvědomit, že termická analýza je metoda invazní, tedy že podstata vzorku se v průběhu měření mění, že v průběhu ohřevu probíhají ve vzorku změny tvaru, nadmolekulární i molekulární struktury vzorku. Jednou použitý vzorek (narozdíl od měření hustoty, rtg , dvojtlomu atd.) nelze použít k reprodukci měření.

Vzhledem k tomu, že při vlastním měření jde o převod tepla z měřicí cely do vzorku, ovlivňuje výsledek měření i použitý tvar vzorku, jeho umístění v měřící cele, velikost povrchu atd. Z tohoto hlediska je použití nastříhaných jemných vláken jeden z nejlépe reprodukovatelných tvarů vzorku.

B4. ZÁVĚR

Ze získaných výsledků lze formulovat tyto nejdůležitější závěry pro teorii i praxi termické analýzy (DSC) při hodnocení polyesterových vláken.

- ⇒ Tvar křivky v oblasti skelného přechodu je závislý na tepelné historii amorfního polyesterového vlákna, která ovlivňuje nadmolekulárního uspořádání amorfního polymeru a následně ovlivňuje i deformační chování amorfního PET. Z tvaru T_g lze usuzovat i na proces stárnutí nedlouženého vlákna.
- ⇒ Ve vodě se hodnota T_g snižuje asi o 16 K. I při poměrně nízké navlhavosti PET se projevuje plastifikační účinek vody. Snižením T_g lze vysvětlit řadu vlastností nedlouženého vlákna ve vodě (např. vyšší smrštění vlákna ve vodě než za stejné teploty v horkém vzduchu, zlepšenou barvitelnost některých modifikovaných co-PET, vyšší efektivní teplotu fixace při izotermním ohřevu vlákna ve vodě v porovnání se stejně teplým vzduchem).
- ⇒ Změny plochy endotermního píku tzv. studené krystalizace (T_c) po isotermním ohřevu vlákna lze využít k měření kinetiky isotermní krystalizace.
- ⇒ „Sekundární přechod“ (T_s) nebo „efektivní teplotu fixace“ (T_{fc}) lze popsat jako superpozici dvou paralelně probíhajících dějů:
 - (a) exotermní krystalizace a rekrystalizace,
 - (b) endotermní parciální tání nedokonalých a méně stabilních krystalů.
- ⇒ Při každém zvýšení teploty v oblasti tání může nestabilní krystal buď tát (endotermní proces) anebo se přestavovat na stabilnější krystal (exotermní proces), který pak taje při vyšší teplotě. Kombinací těchto procesů vzniká vícenásobný pík tání, jako superpozice probíhajících procesů. Ke stanovení fyzikální charakteristiky polymeru nebo kopolymeru je nutné použít stanovení rovnovážné teploty tání
- ⇒ DSC lze využít při hodnocení degradace a sledování výměnných reakcí v kopolyesterech. Při výměnných reakcích dvou homopolymerů dochází postupně ke vzniku blokového kopolymeru až v konečné fázi vznikne statistický kopolyester.

B5. PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěl poděkovat všem spoluautorům prací, které jsem prezentoval jako součást habilitační práce. Čestně prohlašuji, že jsem měl ve všech případech rozhodující podíl na přípravě, realizaci práce i interpretaci výsledků. Dále bych chtěl poděkovat prof. Ing. Jiřímu Militkému, CSc., vedoucímu katedry textilních materiálů, za to že vybral pro mou habilitační práci právě toto téma, ve kterém mohu prokázat řadu nových poznatků v oblasti tepelného chování PET.

B6. LITERATURA

1. Yeh, G.S.Y., Geil, P.H., J. Macromol.Sci./Phys./ B, **1**, 235 (1967) and Pure and Appl.Chem., **31**, 65 (1972)
2. Pinnock, P.B., Ward, I.M., Trans. Faraday Soc., **62**, 1308 (1966)
3. Vaniček J., Stanovení rovnovážné teploty tání a skelného přechodu u polyesterových vláken. Chemický průmysl 25/50, **8**, (1975)
4. Smith F.S. and Steward R.D., Polymer **15**, 283 (1974)
5. Šesták J., Holba P., Fajnor Š.V.: Chemické listy. **77**, 1292 (1983)

B7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A POJMŮ

amorfní.....	neuspořádaný, opak krystalického polymeru
co-PET.....	kopolymer polyetylentereftalátu (modifikovaný PET)
DEG.....	dietylenglykol
degradace.....	rozklad polymerních (makromolekulárních) řetězců na kratší úseky (oligomery nebo až monomery) hydrolytická..... rozklad vlivem vody oxidativní..... rozklad působením vzdušného kyslíku termická..... rozklad řetězců pouze působením vysoké teploty
DNA.....	deoxyribonukleová kyselina (tvoří genetický kód živých organismů)
DSC.....	diferenční kompenzační kalorimetrie (differential scanning calorimeter), podle práce ⁵ se nedoporučuje používat diferenční snímací kalorimetrie, diferenční skanovací nebo skanovací kalorimetrie
DTA.....	diferenční termická analýza (differential thermal analysis)
dynamický ohřev.....	zahřívání polymerního vzorku konstantní rychlostí ohřevu (v K/min)
izotermní ohřev.....	znamená ohřev vzorku za konstantní teploty
K.....	teplota ve stupních Kelvina nebo rozdíl teplot ve stupních Kelvina nebo Celsia
krystalinita.....	procentní zastoupení polymerních řetězců v krystalech
lamela.....	je vrstva polymerních řetězců složených v krystalu, tloušťka krystalu
monomer.....	základní stavební jednotka polymerního řetězce
PA6.....	polyamid 6
PBT.....	polytetrametylentereftalát (nebo polybutylentereftalát)
PEI.....	polyetylenisofthalát
PNT.....	poly(2,2-dimetylpropylentereftalát)
PET.....	polyetylentereftalát
předorientace.....	celková orientace řetězců v nedlouženém vlákne
přechod I.druhu.....	fázový přechod pevná fáze-kapalina nebo kapalina-plyne
přechod II.druhu.....	u anorganických krystalů je to přechod mezi dvěma krystalickými modifikacemi
quenching.....	prudké ochlazení vzorku, zde se především myslí pod T_g
randomizační.....	reakce polymerních řetězců při které se vytvoří statistická distribuce komonomeru
rekrytalizace.....	je exotermní přestavba nestabilních krystalů na krystaly stabilnější
rtg difrakce.....	difrakce rentgenových paprsků na nadmolekulárních útvarech polymeru
struktura.....	uspořádání řetězců v prostoru molekulární..... uspořádání monomerních jednotek v řetězci nadmolekulární vzájemné uspořádání řetězců makromolekul nachází celé spektrum útvarů od amorfni až po plně krystalickou strukturu orientaci
T_c	teplota odpovídající vrcholu píku „studené krystalizace“
temperace.....	ohřev
T_{box}	teplota počátku oxidativní degradace
T_g	teplota skelného přechodu (glass transition)
T_m	teplota tání (melting point)
TMA.....	termická mechanická analýza (thermal mechanical analysis)
T_m^o	rovnovážná teplota tání
T_{rc}	teplota počátku rekrytalizace nebo „efektivní teplota fixace“
T_s	teplota „sekundárního přechodu“, $T_{rc} \div T_s$

C. SOUHRN

Byly studovány procesy, které nastávají u vláken z polyetyltereftalátu (PET) nebo jeho kopolymeru (co-PET) působením konstantní teploty (izotermním ohřev) a nebo při dynamickém ohřevu s využitím metod termické analýzy, především diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC). Často jsou zkoumány změny chování PET nebo co-PET po izotermním ohřevu při následném dynamickém ohřevu na DSC. Tyto vlastnosti byly zkoumány jak u orientovaného tak i neorientovaného PET nebo co-PET. Práce se též zabývá využitím metod termické analýzy pro sledování některých vlastností taveniny PET, jako je termooxidativní degradace nebo výměnné (randomizační) reakce v co-PET.

Kombinací izotermního ohřevu a dynamického ohřevu na DSC bylo prokázáno, že v amorfním PET dochází ke změnám nadmolekulární struktury již při teplotách pod teplotou skelného přechodu (T_g). Protože odskelnění při dynamickém ohřevu (myslí se tím konstantní rychlost zahřívání v K/min) je proces nerovnovážný, byla navržena metoda měření T_g , která vylučuje vliv tepelné historie na naměřenou hodnotu skelného přechodu. Dále bylo zjištěno, že u PET a co-PET (ale i u polyamidu 6 – PA6) má voda plastifikační účinek, který se projevuje u PET snížením teploty skelného přechodu asi o 16 K. Změny nadmolekulární struktury při izotermním ohřevu pod T_g byly studovány především na základě změn orientace měřením dvojlomu dále měřením srážlivých vlastností nedlouženého vlákna a změny jeho chování při plastické deformaci (dloužení za studena).

Rada prací byla věnována studiu procesu tzv. rekrytalizace (T_{re}) nebo někdy označovaného jako „sekundárního fázového procesu“ (T_s). Jde o exotermicko-endotermický proces na dynamické křivce DSC v oblasti mezi teplotou skelného přechodu (T_g) a teplotou tání (T_m). Protože poloha tohoto procesu je závislá především na předchozí teplotě fixace je též někdy nazývána jako „efektivní teplota fixace“ vlákna. Na základě řady studií byla vypracována teorie tohoto procesu, jako paralelní průběh dvou vzájemně se podmiňujících procesů: (a) exotermní krystalizace a rekrytalizace, (b) endotermní parciální tání nedokonalých a méně stabilních krystalů. Bylo též prokázáno, že „efektivní teplota fixace“ pro izotermní ohřev ve vodě je o asi o 16 K vyšší než při izotermním ohřevu v horkém vzduchu a přesně odpovídá poklesu teploty skelného přechodu.

Při dynamickém ohřevu nedlouženého amorfního vlákna se mezi T_g a T_m objeví exotermický pík tzv. „studené krystalizace“, jeho vrchol je označován T_c . Poloha a plocha tohoto píku je výrazně závislá na podmínkách ohřevu, především na rychlosti ohřevu. Je to způsobeno tím, že výsledný tvar je opět výsledkem dvou protichůdných procesů: (a) s rostoucí teplotou roste rychlost krystalizace (b) s probíhajícím procesem krystalizace a rostoucím stupněm krystalinity rychlost krystalizace klesá. Měření velikosti plochy exotermního píku krystalizace lze využít i ke měření kinetiky isotermní krystalizace při teplotách asi do 30 K nad T_g . Úbytek plochy je úměrný průběhu předchozí isotermní krystalizace.

Další část prací byla věnována procesu tání, vzniku vícenásobného píku tání. Studium procesu tání za různých rychlostí ohřevu a po izotermním ohřevu při teplotách blízkých bodu tání a z porovnání tání orientovaných a neorientovaných PET a co-PET se ukázalo, že vícenásobný pík tání je opět výsledkem dvou paralelních procesů. S rostoucí teplotou krystalizace neroste pouze stupeň krystalinity, ale roste i rovnovážná délka skladu v lamelách krystalu. S rostoucí teplotou krystalizace (a to platí i při dynamickém ohřevu na DSC) dochází ke přestavbě krystalů, tedy rekrytalizaci, což je proces exotermický. Na druhé straně tání polymeru není klasický fázový přechod I. druhu, to znamená, že při určité teplotě všechny krystaly polymeru roztají (jako je tomu u anorganických krystalů), ale polymerní krystal je tvořen celým spektrem krystalů s různou délkou skladu a různým stupněm uspořádání a tyto krystaly tají při různých teplotách. Při každém zvýšení teploty může tedy nestabilní krystal buď tát (endotermní proces) a nebo se přestavovat na stabilnější krystal (exotermní proces), který pak taje při vyšší teplotě. Kombinací těchto procesů vzniká vícenásobný pík tání, jako superpozice probíhajících procesů.

Protože teplota tání závisí na délce skladu, byla pro polymery definována tzv. rovnovážná teplota tání T_m^0 . Ta je teoreticky dána jako tání polymeru o nekonečné délce skladu (nebo prakticky by to bylo u polymerního krystalu tvořeného pouze netažnými řetězci bez jediného skladu). Jiná definice vychází z dynamiky procesu a říká, že je to teplota, při které je rychlost krystalizace a tání shodná. Rovnovážná teplota tání se určí jako extrapolace převrácené hodnoty délky krystalizačního skladu ($1/L$) k nule. Délka skladu se určí s rtg difrakce. Další možnost je využít extrapolaci závislosti teploty tání (T_m) na teplotě krystalizace nebo rekrystalizace (T_c). Pro $T_c = T_m = T_m^0$.

Termická analýza se ukázala jako efektivní metoda sledování tepelných procesů nad teplotou tání, tedy především termické a oxidativní degradace. Termická analýza nám umožnila sledovat i průběh výměnných reakcí při smíchání dvou co-PET. Smícháme-li totiž dva co-PET s různým obsahem komonomeru nebo dokonce dva různé polyestery, pak v tavenině dochází k výměnným reakcím mezi makromolekulárními řetězci. Na konci tohoto procesu je pak kopolymer se statistickým rozložením komonomeru.

Vedle těchto kvantitativních nebo semi-kvantitativních metod je možno použít termickou analýzu jako metodu kvalitativní. Každý typ polymerního vlákna má charakteristické znaky termoanalytické křivky získaného z diferenční termické analýzy (DTA) nebo termomechanické analýzy (TMA) a konečně z DSC. Tyto termické křivky jsou dnes obsahem různých atlasů a přehledů a při kombinaci se spektrálními metodami umožňují identifikovat typ použitého přírodního, regenerovaného nebo syntetického vlákna.

D. ABSTRACT

We studied processes which occur when poly (ethylene terephthalate) fibres (PET) or its copolymer (co-PET) are exposed to a constant temperature (annealing) or to dynamic heating using methods of thermal analysis especially the differential scanning calorimeter (DSC). Changes of behaviour of PET and co-PET after annealing during subsequent dynamic heating on the DSC were often observed. These qualities were studied for both oriented and non-oriented PET and co-PET. The work also deals with use of methods of thermal analysis for observation of some qualities of PET melt, such as thermooxidative degradation or exchanging reactions in co-PET.

When annealing and dynamic heating on the DSC were combined, it was proved that amorphous PET is subject to changes of supramolecular structure at temperatures lower than the temperature of glass transition (T_g). Moreover, it was found out that water has plasticizing effect on PET and co-PET which becomes apparent by lowering of T_g by approximately 16K in PET. Changes of supramolecular structure during annealing under T_g were studied primarily on the basis of changes of orientation measured by means of birefringence and also by measuring of contractible qualities of non-stretched fibre and changes of its behaviour during cold drawing.

Many works focused on studying the process of so-called re-crystallization (T_{rc}) sometimes also called "secondary phase transition" (T_s). Since the position of this process depends especially on the previous temperature of setting (annealing), it is sometimes also called an "effective setting temperature" of fibre. Based on a number of studies a theory of this process was made as a parallel course of two mutually conditioning processes: (a) exothermal crystallization and re-crystallization, (b) endothermic partial melting of imperfect and less stable crystals.

During dynamic heating of non-stretched amorphous fibre on the DSC an exothermal peak of so-called "cold crystallization" appears between T_g and T_m ; its peak is marked T_c . Position and area of this peak depends on the conditions of heating substantially, especially on the speed of heating. Measuring of the area of the exothermal peak of crystallization can also be used for measuring of kinetics of isothermal crystallization at temperatures up to appr. 30K above T_g .

The next part of the works focused on the melting process. Having studied the melting process at various heating speeds and after annealing at temperatures close to the melting point and having observed melting of oriented and non-oriented PET and co-PET, we discovered that a multiple melting peak is a result of two parallel processes again. Growing crystallization

temperature not only causes increase of a crystallinity degree but also increase crystallite thickness. When the crystallization temperature grows, crystals become restructured, or re-crystallized, which is an exothermal process. On the other hand, melting of polymer is not a the classic first phase transition of, during which all crystals melt at a certain temperature. But a polymer crystal consists of a number of crystals of a various thickness and a various level of organization and these crystals melt at various temperatures. An unstable crystal can either melt (endothermic process) or restructure itself to a more stable crystal (exothermal process) when temperature increases. By combination of these two processes a multiple melting peak is created as a superposition of ongoing processes.

Since the melting point depends on crystallite thickness, a so-called equilibrium melting temperature T_m^0 was defined for polymers. It is theoretically defined for an infinitely thick crystal. Another definition is based on the dynamics of the process and says that it is a temperature at which the speed of re-crystallization and melting is equal.

Thermal analysis proved itself to be an effective method of observing thermal processes above the melting point, which means of thermal and oxidative degradation. Thermal analysis enabled us to observe the process of exchanging reactions when two co-PET are melted.

E. PŘÍLOHY (Kopie prací 1-10)

1. Vaníček J., Janáček J.: Differences in the mechanical and optical behaviour of a physical network of amorphous poly (ethylene terephthalate) as a result of annealing. *14th Prague Microsymposia on Macromolecules „Crosslinking and Networks“, Prague 1974 Abstract , J.Polymer Sci., Polymer Symposia No. 53 , 325 (1975)*
2. Vaníček J., Berka M.: Vliv tepelné historie nedlouženého polyetylentereftalátového vlákna na předorientaci a dloužení. *XI. Aktiv vláknářů, České Budějovice, květen 1974, Sborník přednášek, referát č.6 ,Chemická vlákna 24 (4) ,95 – 104 (1974)*
3. Vaníček J., Budín J., Berka M.: Isothermal crystallization measurements on copolyesters by differential scanning calorimetry. *J.Thermal Analysis 12, 83 (1977)*
4. Vaníček J.: DSC Investigation of an Isothermal Crystallized poly(ethylene terephthalate) *Thermochimica Acta 30, 1 – 7 (1979)*
5. Vaníček J., Berka M.: DSC Behaviour of Polyamides and Polyesters Annealed Respectively in Water or Hot Air. *Thermochimica Acta 40, 327-31 (1980)*
6. Vaníček J., Stanovení rovnovážné teploty tání a skelného přechodu u polyesterových vláken. *Chemický průmysl 25/50, 8, (1975)*
7. Budín J., Vaníček J.: DSC Investigation on Interchange Reaction in the Melt of Different Polyesters. *Thermochimica Acta 28, 15 – 21 (1979) or Proceedings of the 1st European Symposium on Thermal Analysis HEYDEN, London, 1977*
8. Budín J., Vaníček J.: Termooxidační degradace modifikovaného polyesteru. *Chemický průmysl 27(1) , 14 (1977)*
9. Vaníček J : Some Application of DSC in Polyester Fiber Production , *Thermal Analysis, Vol.3., Akadémiai Kiadó, (E.Buzás,Ed),Budapest 1975,p.379-388*
10. Vaníček J., Sedláček P., Pohořelský P.: Srážlivá kopolyesterová vlákna a způsob jejich přípravy. *Autorské osvědčení č. 273123 (1992). Příklad jednoho autorského osvědčení, která využívá teoretických poznatků v průmyslové praxi.*

DIFFERENCES IN THE MECHANICAL AND OPTICAL BEHAVIOUR OF THE PHYSICAL NETWORK OF AMORPHOUS POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) AS A RESULT OF ANNEALING

1. Vaniček J., Janáček J.: Differences in the mechanical and optical behaviour of a physical network of amorphous poly(ethylene terephthalate) as a result of annealing. 14th Prague Microsymposia on Macromolecules „Crosslinking and Networks“, Prague 1974 Abstract, J. Polymer Sci., Polymer Symposia No. 53, 325 (1975)

Institute of Macromolecular Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, 162 06 Prague 6, Czechoslovakia

SYNOPSIS

The properties of amorphous poly(ethylene terephthalate) were investigated after annealing at different temperatures. The changes in mechanical and optical properties were studied as a function of annealing temperature. The changes in mechanical properties were studied by means of dynamic mechanical analysis (DMA) and the changes in optical properties were studied by means of optical birefringence measurements. The results show that the mechanical properties of the polymer change significantly after annealing. The changes in optical properties are also significant. The results suggest that the physical network of the polymer is affected by annealing. The changes in mechanical and optical properties are discussed in terms of the physical network of the polymer.

INTRODUCTION

The physical network of amorphous poly(ethylene terephthalate) (PET) has been studied by a number of authors. The results show that the physical network of the polymer is affected by annealing. The changes in mechanical and optical properties are discussed in terms of the physical network of the polymer. The results suggest that the physical network of the polymer is affected by annealing. The changes in mechanical and optical properties are discussed in terms of the physical network of the polymer.

DIFFERENCES IN THE MECHANICAL AND OPTICAL BEHAVIOR OF THE PHYSICAL NETWORK OF AMORPHOUS POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) AS A RESULT OF ANNEALING

J. VANÍČEK

SILON n.p., Planá nad Luznici, Czechoslovakia

J. JANÁČEK

Institute of Macromolecular Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, 162 06 Prague 6, Czechoslovakia

SYNOPSIS

The properties of undrawn amorphous poly(ethylene terephthalate) fibers where the optical anisotropy had a of magnitude of 10^{-3} were investigated. The fibers behave as a deformed frozen network of entanglements formed in the process of spinning. The shrinking of the fibers is observed when heating them to a temperature above T_g . It was found that the annealing of fibers at a constant length at temperatures near T_g results in a decrease of their birefringence, but that shrinking and the retractive force changed only negligibly. The results obtained can be explained by means of Yeh's model of amorphous polymers. It can be assumed that annealing leads to conformational changes inside the nodules, with a predominantly parallel order of the chains, probably without involving any changes in the network of entanglements. As a consequence, annealing results in a decrease in the stress-optical coefficient. Annealing does not produce any changes in the natural drawing ratio of the fibers which seems to indicate that its value is not directly related with the birefringence, as has been assumed up to now but that it has a relation to the network of entanglements.

INTRODUCTION

The relation between the orientation and drawing of the poly(ethylene terephthalate) (PET) fibers has been studied by a number of authors.¹⁻¹⁰ The effect of the drawing ratio on the resulting fiber anisotropy,^{1,4,5,8,9} and properties of the undrawn fiber and their influence on drawing^{1,4-8,10} have been examined. Ward et al.² explain the origin of anisotropy of a PET fiber during spinning as a deformation of a network consisting of entanglements and formed during solidification of the fiber. An analysis of the behavior of this

force. The course of the retractive force in the fiber as a function of time is shown schematically in Figure 1.

In addition to the above, the natural drawing ratio was determined for all fibers, defined as the ratio of the fiber length after completion of inhomogeneous neck drawing, to the original fiber length before drawing. The measurement was performed with an Instron dynamometer; the length of the samples between the clamps was 3 cm and the crosshead speed was 1 cm/min; the natural drawing ratio was read off from the graph.

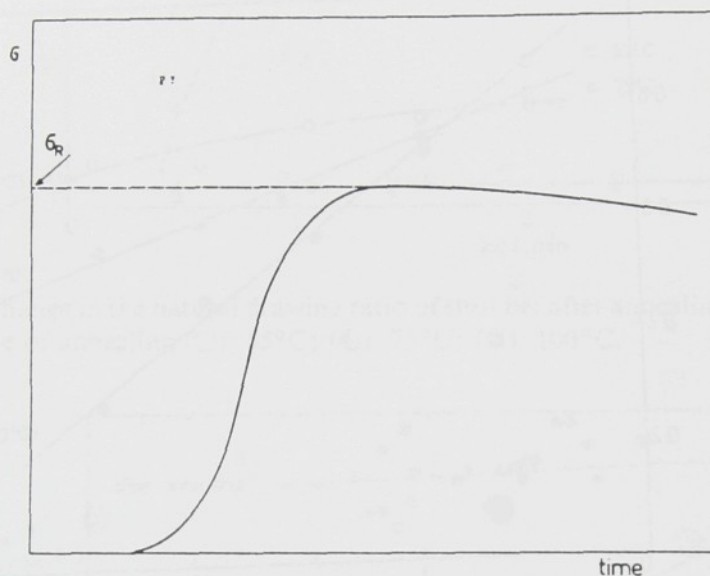


FIG. 1. Schematic course of the retractive force in the fiber at 66°C. Method of determination of the retractive force, σ_R , can be seen in the figure.

Annealing of Fibers

The fibers were fixed in the clamps of a stand, and then exposed to an elevated temperature in a hot-air circulation drying-box for the time required. The fixed fibers were then immersed into a water-ice mixture, and on removal, left at room temperature. The birefringence, shrinking, retractive force, and natural drawing ratio were also determined for the fibers by using the procedure described above.

In order to interpret the results, one has to bear in mind that the glass transition temperature (T_g) of PET in water is about 48°C, while in air it is about 67°C (cf. e.g., ref. 2). Annealing of the fibers, if carried out at 60–80°C, took place near T_g , while the shrinking and retractive force when measured in water at 66°C were about 18°C above T_g . Such a procedure was chosen because the temperature homogeneity, and thus also reproducible values, are much more readily reached in water than in other media.

RESULTS

The change in the fiber birefringence with the time of thermal exposure for various temperatures of annealing is shown in Figure 2. The birefringence

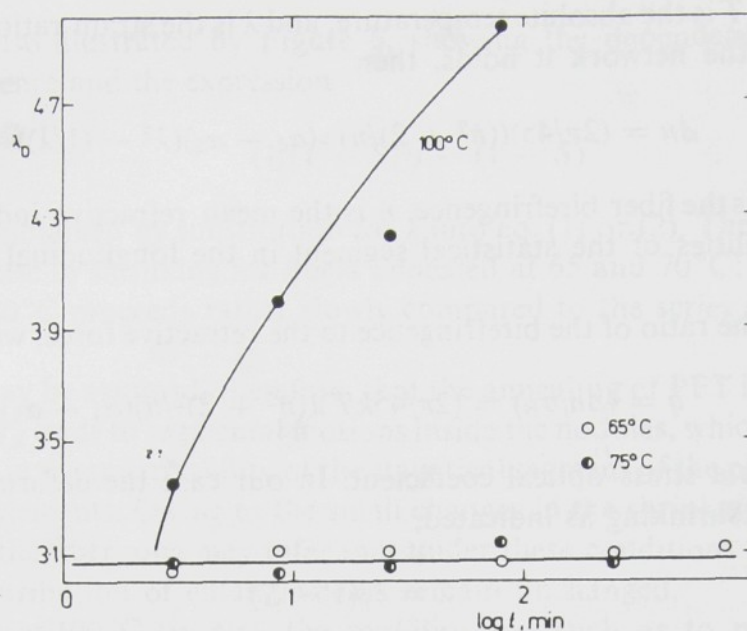


FIG. 4. Change in the natural drawing ratio of the fiber after annealing at constant length. Temperature of annealing (○) 65°C; (◐) 75°C; (●) 100°C.

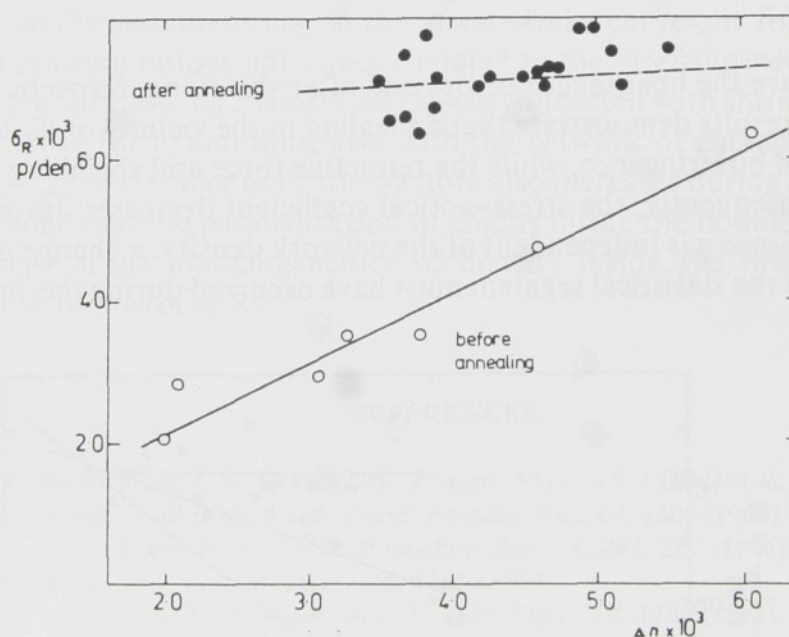


FIG. 5. Relation between the retractive force of the fiber and birefringence for non-annealed (○) fibers and for fibers annealed at temperatures between 65 to 80°C at constant length (●).

DISCUSSION

To verify experimentally the properties of the physical network of a PET fiber, Pinnock and Ward² used the classical theory of rubber-like elasticity¹⁶

$$\sigma_R = \nu k T (\lambda^2 - 1/\lambda) \quad (1)$$

where σ_R is the retractive force, ν is the network density, k is Boltzmann's

This is also illustrated by Figure 6, showing the dependence between the birefringence and the expression

$$(1/(1 - S)^2) - (1 - S)$$

which is obtained by substitution for λ into eq. (1) or (2). There is practically no decrease in shrinking for fibers annealed at 65 and 70°C; the decrease at 75 and 80°C proceeds rather slowly compared to the series of nonannealed fibers.

It may be assumed, therefore, that the annealing of PET in the neighborhood of T_g leads to segmental motions inside the nodules, which in turn causes a change in the polarizability of the statistical segment of the physical network of entanglements. Owing to the small changes in the shrinking and retractive force of the fiber, one may infer that under these conditions the density and space distribution of entanglements remain unchanged.

Only at 100°C (in air), the mobility was such as to produce both a decrease in the birefringence and a decrease in the shrinking and retractive force. Moreover, at this temperature the crystallization of the fiber already takes place.

From the measurements of the stress-strain curves, it follows that the natural drawing ratio is not directly related to the birefringence, as has been assumed until now. Its changes are closely connected with shrinking and with the retractive force, and thus, also with the network of entanglements. Since the tendency of the fiber to brittle fracture also increases during annealing, one may assume that the parallelization of chains inside the nodules also leads to an increase of the inhomogeneities of density inside the fiber, and to the formation of microcracks.¹⁷

REFERENCES

1. P. R. Pinnock and I. M. Ward, *Brit. J. Appl. Phys.*, **15**, 1559 (1964).
2. P. R. Pinnock and I. M. Ward, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1308 (1966).
3. P. R. Pinnock and I. M. Ward, *Proc. Roy. Soc., A*, **291**, 267 (1966).
4. I. M. Ward, *Brit. J. Appl. Phys.*, **18**, 1165 (1967).
5. S. W. Allison and I. M. Ward, *Brit. J. Appl. Phys.*, **18**, 1165 (1967).
6. S. W. Allison, P. R. Pinnock, and I. M. Ward, *Polymer*, **7**, 66 (1966).
7. H. Sattler, *Kolloid. Z.*, **187**, 12 (1963).
8. S. Kobayashi, *Sen I Gakkaishi*, **28**, 197 (1972).
9. H. DeVrees, *J. Polym. Sci.*, **34**, 761 (1959).
10. I. Marshall and A. B. Thompson, *Proc. Roy. Soc., A*, **211**, 541 (1954).
11. A. Ziabicki and K. Kedzierska, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 111 (1962).
12. G. S. Y. Yeh and P. H. Geil, *J. Macromol. Sci.*, **B1**, 505 (1971).
13. G. S. Y. Yeh, *J. Macromol. Sci.*, **B6**, 465 (1972).
14. R. E. Mehta and J. P. Bell, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **11**, 1793 (1973).
15. K. H. Illers and H. Breuer, *J. Colloid. Sci.*, **18**, 1 (1963).
16. W. Kuhn and F. Grün, *Kolloid. Z.*, **101**, 248 (1942).
17. J. Vaniček and M. Berka, *Chem. vlákna*, **24**, 95 (1974).

2. Vaníček J., Berka M.: Vliv tepelné historie nedlouženého polyetylentereftalátového vlákna na předorientaci a dloužení. XI. Aktiv vláknařů, České Budějovice, květen 1974, Sborník přednášek, referát č.6 ,Chemická vlákna 24 (4) ,95 – 104 (1974)

677.494.674.021.97 : 621.367

Vliv tepelné historie nedlouženého polyetyléntereftalátového vlákna na předorientaci a dloužení

V a n í č e k Jiří, B e r k a Marian

Silon, národní podnik, 391 11 Planá nad Lužnicí,
pošta Sezimovo Ústí 2, ČSSR

Byl sledován vliv tepelné historie nedlouženého PET vlákna na předorientaci a dloužitelnost. Výsledky byly interpretovány pomocí modulárního modelu amorfního polymeru podle Yeha a Geila. Zřejmě v průběhu tepelné expozice dochází ke konformačním změnám uvnitř nodulů, které vedou jednak k rychlejšímu poklesu optické anizotropie ve srovnání s mechanickou a současně roste fluktuace hustoty ve vlákne, která zvyšuje sklon vlákna ke křehkému lomu.

Было исследовано влияние тепловой истории невытянутого полиэфирного волокна на предориентацию и вытягиваемость. Результаты были интерпретированы при помощи нодулярной модели аморфного полимера по Йеге и Гейле. Очевидно в ходе теплового изложения приходит к конформационным изменениям внутри нодулей, которые приводят во-первых к более скорому понижению оптической анизотропии в сравнении с механической и во-вторых растет флуктуация удельного веса в волокне, которая повышает наклонность волокна к хрупковой ломке.

The effects have been studied of the thermal history of as-spun polyethylene terephthalate fibre on its pre-orientation and drawing ability. The results were interpreted in terms of the nodular model of the amorphous polymer according to Jeh and Geil. Apparently, during the thermal exposition conformation changes occur inside the nodules which lead both to quicker decrease in the optical anisotropy as compared with the mechanical anisotropy and increase in the density fluctuations, enhancing the liability to brittle breaks in the fibre.

1. Úvod

Z technologické praxe je známo, že s časem se mění vlastnosti nedlouženého polyesterového vlákna. Jen velmi obtížně lze vydloužit polyesterové vlákno v prvních hodinách po zvláknění. V určitém časovém intervalu je jeho dloužitelnost optimální a později se opět zhoršuje. Celý proces, nazývaný stárnutí nedlouženého vlákna, je významný zvláště u některých kopolymerů a ztěžuje technologii dloužení vlákna. Proces stárnutí je ovlivněn pře-

devším působením teploty, vlhkosti, molekulové váhy a stupně předorientace.

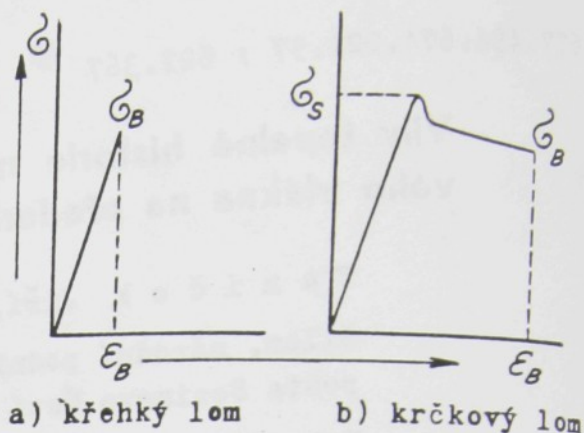
Výsledky studia stárnutí nedlouženého vlákna jsou u různých autorů různé, často i protichůdné¹⁻⁵. Zhruba se dá říci, že v procesu stárnutí se zvyšuje přirozený dloužicí poměr vlákna, roste dloužicí napětí, zpomaluje se creep vlákna a roste hustota a počáteční modul vlákna. Jednotliví autoři uvádí různou kinetiku těchto změn. To souvisí zřejmě s relativně malou změnou uvede-

ných parametrů při stárnutí a s otázkou přesnosti metod a nerovnoměrností provozně vyráběného vlákna.

Cílem této práce bylo sledovat vliv zvýšené teploty na změnu vlastností vlákna. I když za provozních podmínek není vlákno vystaveno zvýšené teplotě, umožnily nám zjištěné výsledky určit trend změn vlastností a tyto změny interpretovat na základě současných názorů na strukturu amorfního polymeru a fyzikální podstatu předorientace nedlouženého PET /polyetylentereftalátového/ vlákna. V důsledku kopolymerace a nebo botnadla se snižuje T_g /teplota skelného přechodu/ a proto rychlost změn v článku uvedených může být významná i za pokojové teploty.

2. Vliv tepelné expozice na deformovatelnost vlákna

Při deformaci nedlouženého vlákna za konstantní rychlosti jsme za různých podmínek tepelné expozice pozorovali tyto tři typy deformačních procesů /obr. 1/: křehký lom, krčkový lom a dloužení za studena. Křehký lom materiálu je charakterisován tím, že k lomu dojde dřív než bylo dosaženo meze kluzu. Tedy podmínkou pro vznik dloužení za studena je dosažení meze kluzu materiálu⁶. Ale i po dosažení této meze nemusí dojít vždy ke vzniku krčku a v materiálu probíhá tažný lom. Ten jsme u vlákna za daných experimentálních podmínek nepozorovali. Při krčkovém lomu dojde sice ke stabilizaci krčku, lom materiálu však nastane ještě před dosažením meze zpevnění. Z technologického hlediska je nežádoucí jak křehký, tak i krčkový lom vlákna.



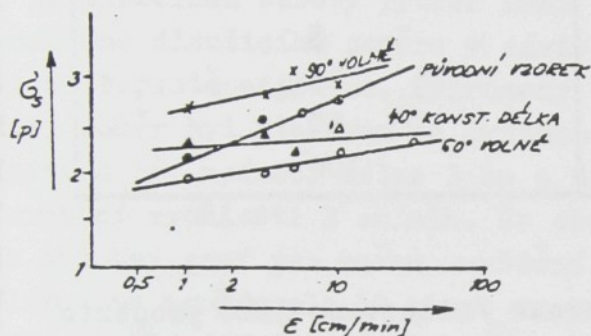
c) dloužení za studena

Obr. 1 Různé tvary deformačních křivek PET vláken.

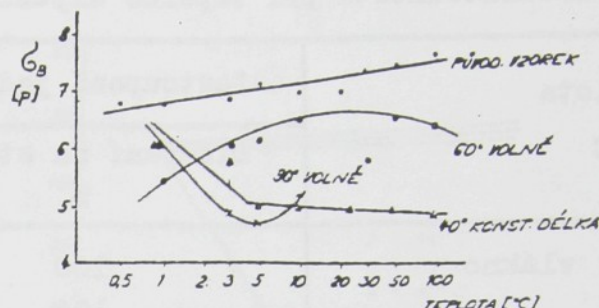
Nedloužené amorfnní PET vlákno /titr 5,1 den, limitní viskozitní číslo 0,646, dvojlom 6,32/ bylo vystaveno tepelné expozici 10 minut při teplotách 40 až 90 °C v cirkulační horkovzdušné sušárně. Po vyjmutí bylo ochlazeno v ledové lázni /0 °C/. Vlákno bylo tepelně expónováno buď ve volném stavu /s možností se smršťovat/ a nebo při konstantní délce. Toto vlákno pak bylo v intervalu 1 až 8 hodin po tepelné expozici deformováno na dynamometru Instron při upínací délce 3 cm. Každý vzorek byl deformován nejméně dvacetkrát a bylo hodnoceno procentuelní zastoupení jednotlivých typů deformačních křivek. U vláken,

která se dlužila za studena, bylo hodnoceno /viz obr. 1c/: kluzové napětí δ_S , dloužicí napětí δ_D a napětí při přetrhu δ_B .

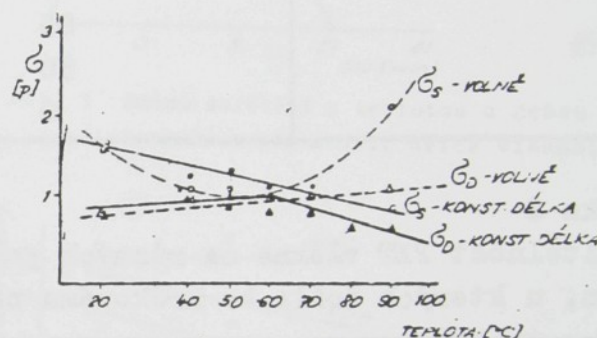
Na obr. 2 je vynesena závislost kluzového napětí na logaritmu rychlosti deformace vlákna u několika exponovaných vzorků.



Obr. 2 Závislost kluzového napětí na rychlosti deformace pro vlákna s různou tepelnou historií.



Obr. 4 Vliv tepelné sitorie na napětí při přetrhu vlákna.



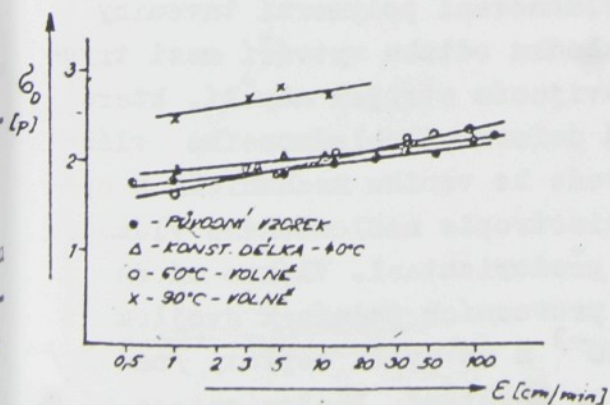
Obr. 5 Závislost kluzového a dloužicího napětí na teplotě při různých podmínkách teploty.

Stejná závislost pro dloužicí napětí je pak na obr. 3 a pro napětí při přetrhu na obr. 4. Změna dloužicího a kluzového napětí s teplotou teploty u vlákna deformovaného rychlostí 5 cm/min je pak znázorněna na obrázku 5.

Z naměřených výsledků plyne, že závislost kluzového a dloužicího napětí na rychlosti deformace vyhovuje v podstatě Lazurkinově¹⁹ nebo Lohrově²⁰ rovnici typu

$$\delta_B = A + B \log \dot{\epsilon} \quad /1/$$

S podmínkami teploty se však mění hodnoty konstanty A a B. Mnohem výraznější je vliv tepelné expozice na hodnotu kluzového napětí, které v podstatě klesá. Pouze při expozici za vyšších teplot s možností vlákna se smrštít roste. V oblasti 50 až 60 °C se hodnota kluzového napětí téměř blíží dloužicímu napětí. Napětí při přetrhu δ_B se při všech podmínkách teploty snižuje ve srovnání s celkovou tažností původního vlákna.



Obr. 3 Závislost dloužicího napětí na rychlosti deformace pro vlákna s různou tepelnou historií.

Tabulka 1
změny dloužitelnosti při tepelné expozici vlákna ve volném stavu

Teplota °C	Zastoupení jednotlivých typů deformace	
	Dloužení za studena %	Křehký a krčkový lom %
pův. vlákno	100	0
40	100	0
50	100	0
60	95	5
70	85	15
80	50	50
90	0	100

Tabulka 2

Dloužitelnost PET vlákna za různých podmínek temperace /stanoveno jako procento vláken, u kterých došlo ke krčkovému nebo křehkému lomu/

Tepelná historie vlákna	% lomu
Původní vlákno	0
50 °C, 1 hod., ve volném stavu	0
50 °C, 1 hod., konst. délka vlákna	61
50 °C, 1 hod., konst. délka +	první min. po ochl. 0
+ 80 °C, 3 min a rychle ochlazeno	
	30 min. po ochlaz. 100

V tabulce 1 jsou uvedeny změny dloužitelnosti vlákna s teplotou expozice při použití deformační rychlosti 100 cm/min. S růstem teploty dloužitelnost vlákna klesá a to při teplotách, kdy ještě neprobíhá v amorfním PET krystalizace¹⁴. Změny dloužitelnosti za různých podmínek tepelné expozice jsou uvedeny v tabulce 2. Z ní je možno zjistit, že sklon k lomu materiálu je větší při temperaci za konstantní délky vlákna. Při zahřívání vlákna nad T_g a rychlém ochlazení lze dosáhnout po určité době zlepšení dloužitelnosti vlákna.

3. Změna předorientace a dloužicého poměru vlákna s podmínkami temperace

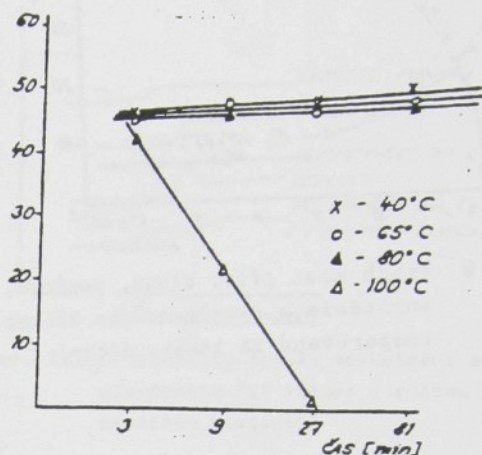
Při zvláknování polymerní taveniny se v důsledku odtahu vytváří mezi tryskou a navijecím strojem napětí, které vyvolává deformaci chladnoucího vlákna. To vede ke vzniku mechanické a optické anizotropie nedlouženého vlákna, k t.zv. předorientaci. Vlákno má za běžných provozních podmínek dvojlom řádově 10^{-3} a za vyšší teploty /nad T_g / dochází ke smrštění. Předorientace má také výrazný vliv na velikost přirozeného dloužicého poměru, který bývá definován buď jako protažení na mezi zpevnění ϵ_D /v %/ /viz obr. 1c/ a ne-

bo jako deformační poměr na mezi zpevnění λ_D . Pak platí, že

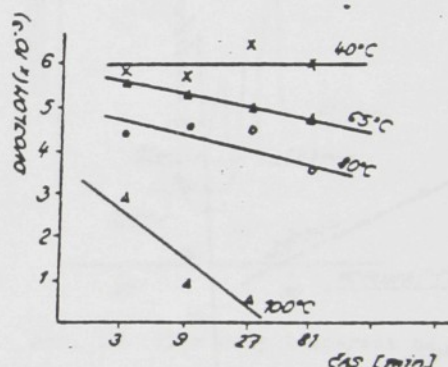
$$\lambda_D = \frac{\epsilon_D}{100} + 1.$$

Sledovali jsme časový průběh změn přirozeného dlužicího poměru, smrštění a dvojlomu při různých teplotách a za konstantní délky vlákna. Na obr. 6 je znázorněn časový průběh změn přirozeného dlužicího poměru v závislosti na teplotě expozice. Přirozený dlužicí poměr byl stanoven na dynamometru Instron při upínací délce 3 cm a deformační rychlosti 1 cm/min. Na obr. 7 je obdobný graf pro změnu smrštění.

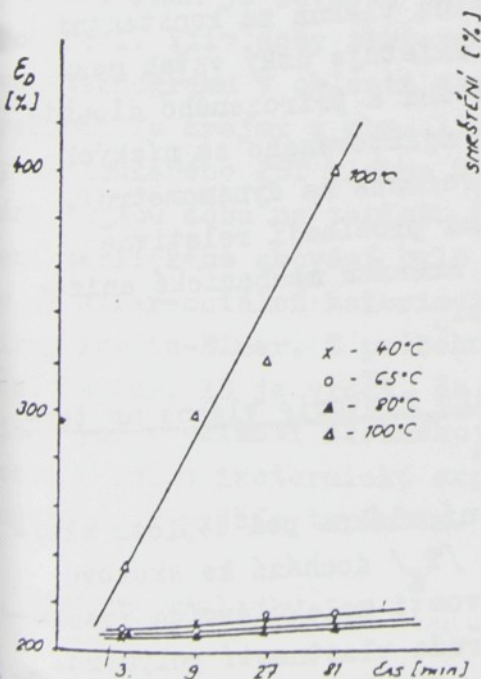
Vlákno se smršťovalo 10 minut ve vroucí vodě. Z následujícího obrázku 8 je patrné, že změny dvojlomu jsou významné i za nižších teplot. Dvojlom byl zjišťován na polarizačním mikroskopu s použitím Berekova kompensátoru.



Obr. 7 Změnu smrštění s teplotou a dobou expozice při konst. délce vlákna.



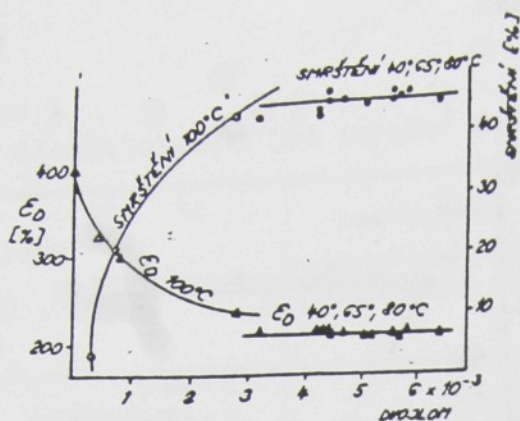
Obr. 8 Změna dvojlomu s podmínkami teploty a doby expozice při konst. délce vlákna.



Obr. 6 Změna přir. dluž. poměru s teplotou a dobou expozice při konstantní délce vlákna.

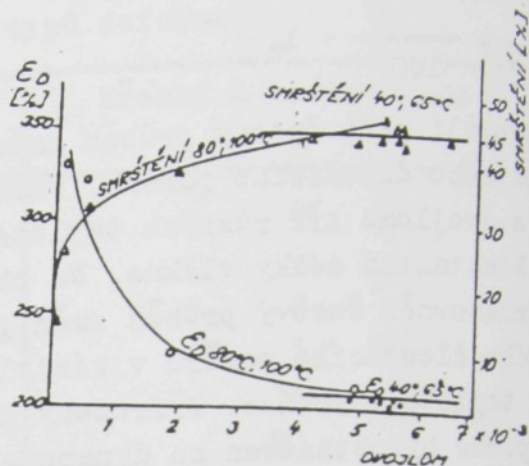
Tedy při nižších teplotách dochází při temperaci vlákna za konstantní délky především ke změně dvojlomu a jen k malým změnám smrštění a přirozeného dlužicího poměru. Teprve při 100 °C klesá současně dvojlom i smrštění vlákna a roste přirozený dlužicí poměr. Je to dobře patrné z následujícího obrázku 9, kde je uveden vztah mezi smrštěním, přirozeným dlužicím poměrem a dvojlomem. Při této teplotě však již probíhá krystalizace vlákna.

Kvalitativně stejné výsledky byly dosaženy při temperaci vlákna ve volném stavu. Současný pokles mechanické a optické anizotropie se projevuje

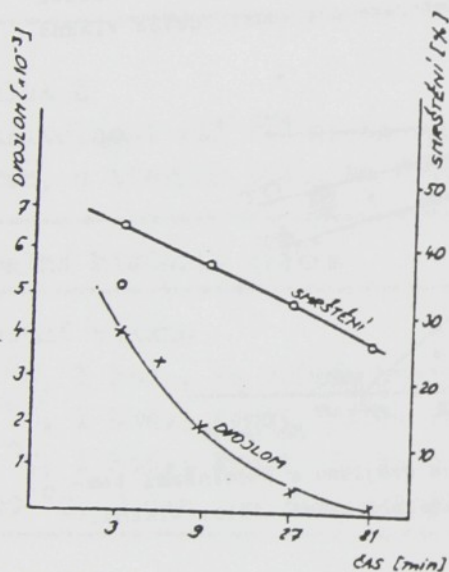


Obr. 9 Vztah mezi přír. dlouž. poměrem, smrštěním a dvojlomem pro vlákno temperované za konst. délky.

/srov. obr. 9 a 11/.



Obr. 11 Vztah mezi přír. dlouž. poměrem, smrštěním a dvojlomem pro vlákno temperované ve volném stavu.



Obr. 10 Změna optické a mechanické anizotropie vlákna při tepelné expozici ve volném stavu a teplotě 80 °C.

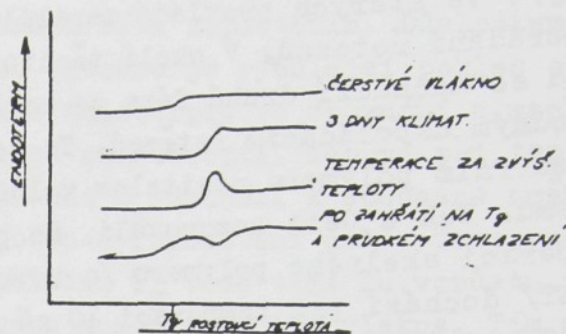
Výsledky této kapitoly lze shrnout asi takto: Při temperaci vlákna dochází k poklesu optické a mechanické anizotropie vlákna. Pokles dvojlomu je rychlejší než pokles mechanické anizotropie. Tato disproporce je výraznější při expozici vlákna za konstantní délky. Tedy existuje úzký vztah mezi změnami smrštění a přirozeného dloužicího poměru /zjišťovaného za nízkých rychlostí deformace na dynamometru/. Změny dvojlomu probíhají relativně nezávisle na změnách mechanické anizotropie vlákna.

4. Vliv tepelné historie vlákna na termické chování

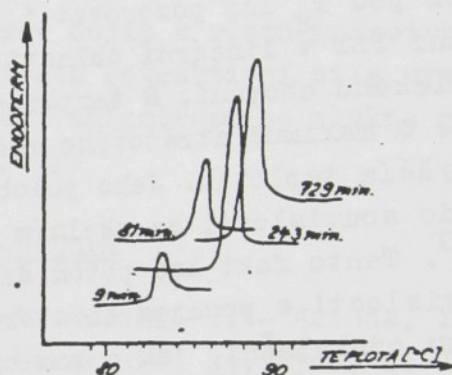
již při 80 °C. To je patrné z poklesu smrštění a dvojlomu pro vlákno exponované při 80 °C ve volném stavu /obr. 10/. Ale i za těchto podmínek probíhá ztráta optické anizotropie rychleji než pokles smrštění. Na obr. 11 je uveden vztah mezi dvojlomem, přirozeným dloužicím poměrem a smrštěním pro teploty expozice 40 a 65 °C a dále 80 a 100 °C. Zjištěné vztahy jsou analogické výsledkům temperace za konstantní délky vlákna

Při ochlazení vlákna pod teplotu skelného přechodu T_g dochází ke skokové změně pohyblivosti molekulárních řetězců a mění se řada vlastností polymeru. Z termodynamického hlediska je zesklenní polymeru nerovnovážný proces, který je doprovázen změnou tepelné kapacity polymeru. Tvar odsklenní při následujícím zahřívání vlákna je závislý na podmínkách chladnutí a na tepelné histo-

rii polymeru ve skelném stavu⁷. Při zahřívání vlákna konstantní rychlostí na přístrojích diferenciální termické analýzy anebo diferenciální kalorimetrie /DSC/ lze pozorovat na termogramu skokovou změnu základní linky v důsledku změny tepelné kapacity polymeru. Pomalým ochlazováním a nebo temperací vzorku při teplotách blízko T_g se při následujícím odskelnění objeví na termogramu endoterm. Tento termografický endoterm je vysvětlován jako důsledek dokonalejšího uspořádání řetězců ve skelném polymeru. Při zahřívání je pak nutno překonat interakční síly mezi řetězci⁷.



Obr. 12. Schematický průběh odskelnění nedlouženého PET vlákna s různou tepelnou historií.



Obr. 13. Vliv doby temperace na tvar termogramu v oblasti skelného přechodu při teplotě temperace 65°C.

Na obr. 12 je znázorněn průběh odskelnění nedlouženého vlákna s různou tepelnou historií. Z tvaru termogramů je patrné, že i za pokojové teploty a v přítomnosti vlhkosti dochází ve vláknech ke konformačním změnám. Rychlost změn je závislá na teplotě prostředí. Vliv doby temperace na tvar termogramu v oblasti skelného přechodu je zřejmý z obr. 13. Vzorky nedlouženého PET vlákna byly zahřívány různou dobu na teplotu 65 °C. Měření termického chování bylo prováděno na diferenciální kalorimetru DSC-1B firmy Perkin-Elmer. Z průběhu odskelnění na obr. 13 je vidět, že endotermický pík v oblasti skelného přechodu roste s dobou izotermické expozice a posunuje se k vyšším teplotám.

5. Diskuse výsledků

Při interpretaci výsledků nutno vycházet ze současných názorů na strukturu amorfního polymeru a na fyzikální podstatu předorientace.

Současné názory na strukturu amorfního polymeru shrnul ve své práci Yeh⁸.

V poslední době byly na základě studia struktury a vlastností amorfních polymerů navrženy čtyři modely struktury. Všechny mají tyto společné rysy:

1. Molekuly amorfního polymeru mají tendenci vytvářet oblasti s paralelně uspořádanými řetězci.
2. V žádném z těchto modelů se nepředpokládá existence napřímených řetězců pouze trans konformace, které jsou charakteristické pro krystalické polymery.

Nejlépe propracovaný a také experimentálně nejvíce podložený je model Yeha a Geila⁹, t.zv. nodulární model, který byl navržen na základě studia elektronové mikroskopie řady amorfních polymerů. Podle jejich představ je struktura

amorfního polymeru tvořena dominií /nodul/, ve kterých převládá paralelní uspořádání řetězců. V okolí těchto nodulů se nachází druhá fáze ze zcela náhodným uspořádáním řetězců. Ta je pak v amorfním polymeru nositelem volného objemu. Yeh a Geil pozorovali, že při teplotě skelného polymeru /a rovněž u PET/ dochází při teplotě 10 až 20 °C pod T_g ke zvýraznění nodulární struktury. Probíhá agregace nodulů a ty pak dosahují velikosti 500 až 1000 Å.

Teplotou pod T_g lze pozorovat i změny v chování PET v lineární oblasti viskoelastického chování. S teplotou se posunuje α maximum ztrátového modulu E'' k vyšším teplotám. Jeho poloha je dávana do souvislosti se skelným přechodem¹⁰. Tento fakt lze potom dávat do souvislosti s posunem endotermického píku odskelnění, jak o tom bylo pojednáno v kapitole 4. Podle posledních prací má β maximum ztrátového modulu, které se nachází při -50 °C, souvislost s pohyby řetězců v neregulárních skladech nodulární struktury. β maximum není pozorováno při prudkém ochlazení polymerní taveniny a roste s dobou teploty v oblasti skelného přechodu¹¹.

Podle Pinnocka a Warda¹² si lze představit vznik předorientace v amorfním PET vlákne při zvláknění jako důsledek deformace tuhneícího polymerního proudu v oblasti jeho kaučukovitého chování. Polymer je však dále ochlazován na ještě nižší teplotu, takže při poklesu teploty pod T_g dojde k "zamrznutí" deformované fyzikální sítě lineárního amorfního PET. Při zahřátí vlákna na teplotu vyšší než T_g dojde k retrakci této sítě a tudíž ke smrštění. Fyzikální síť vlákna je tvořena pouze zaplete-

ninami a proto se jejich počet za vyšší teploty při dostatečné pohyblivosti řetězců mění. Bylo ukázáno¹², že pro vztah smrštění a dvojlomu lze použít klasickou teorii kaučukovité elasticity. Aharoni¹³ předpokládá, že se při deformaci uplatňují jen ty zapleteniny, které jsou na povrchu nodulů.

Na základě uvedených poznatků si lze vysvětlit změny vlastností nedlouženého PET vlákna s podmínkami teploty následovně: U čerstvého vlákna již existují pravděpodobně zárodky nodulární struktury, neboť je známo, že již v tavenině PET lze pozorovat tendenci k paralelizaci řetězců /srovnej¹⁵/. Po rychlém ztuhnutí taveniny však je v polymeru ještě velké množství volného objemu. Při tepelné expozici dochází jednak k poklesu specifického objemu a k další paralelizaci řetězců uvnitř nodulů. Tyto změny vedou k růstu fluktuace hustoty, zvyšují se rozdíly mezi hustotou nodulu a jeho okolím. To může vést až ke vzniku mikrotrhlin. V průběhu paralelizace řetězců uvnitř nodulů dochází ke změně polarizovatelnosti statického segmentu řetězce. Tím se mění poměr optické a mechanické anizotropie vlákna¹⁶. Pokles dvojlomu je rychlejší než pokles mechanické anizotropie.

Při teplotě vlákna za konstantní délky dochází ke vzniku retraktivní síly. Za nižších teplot /pod T_g / je pohyblivost řetězců tak malá, že v polymeru probíhají konformační změny pouze mezi uzly fyzikální sítě zapleteniny umístěných na povrchu nodulů. V důsledku retraktivní síly vyvolané teplotou za konstantní délky vlákna, dochází k růstu mikrotrhlin. Za určitých podmínek lze pozorovat přerušování některých fibril již v průběhu tepelné expozice.

V důsledku těchto změn lze pak pozorovat pokles kluzového napětí a současně i větší sklon ke křehkému lomu, jako důsledek fluktuace hustoty ve vlákne. Vyšší hodnota kluzového napětí při tepelné expozici ve volném stavu nad T_g je zřejmě důsledek smrštění vlákna a růstu titru. Napětí při přetrhu vlákna ve všech případech klesá /obr. 4/. To je zřejmě důsledek přítomnosti mikrotrhlin, které se vytváří v průběhu teploty nedlouženého vlákna i v průběhu zhoršeného dloužení. Vznik mikrotrhlin v nedlouženém vlákně byl prokázán i pomocí elektronové mikroskopie¹⁷, když na ultratenkém řezu vlákna temperovaného při 80 °C za konstantní délky bylo možno pozorovat dutiny velikosti 10^{-7} m.

Změny termického chování v oblasti skelného přechodu jako důsledek různé historie sledovala již řada autorů /srovnej např. 7, 18/. Zjištěné výsledky jsou v souladu s dříve publikovanými. Z termického chování se dá usuzovat, že v procesu stárnutí dochází k růstu mezimolekulárních sil /zřejmě v důsledku paralelizace řetězců/ a proto je pak odskelnění charakterisováno endotermickým píkem.

Souhrn

Byl sledován vliv tepelné expozice na změnu předorientace a deformovatelnosti amorfního nedlouženého PET vlákna. Ukazuje se, že je možno změnu vlastností vlákna interpretovat na základě představ o dvoufázovém nodulárním modelu amorfního polymeru⁹. Skelný polymer je tvořen dominií s vyšším stupněm a okolím s nižším stupněm uspořádání. Při teplotě za nižších teplot dochází pouze ke konformačním změnám uvnitř nodulů. Tato teplota nevyvo-

lává podstatné změny v topologii fyzikální sítě zapletenin. Důsledkem tohoto procesu je rychlejší pokles optické anizotropie ve srovnání s mechanickou anizotropií. Teprve při teplotách nad T_g dochází k současné změně v počtu a rozmístění uzlů. Teplota v oblasti T_g vede také ke vzrůstu fluktuace hustoty uvnitř vlákna. Tím roste pravděpodobnost vzniku mikrotrhlin, které mohou vést ke křehkému lomu při deformaci. Při tepelné expozici za konstantní délky může v průběhu teploty dojít k růstu mikrotrhlin, jako důsledek retraktivní síly vyvolané teplotní anizotropií vlákna za vyšší teploty.

Literatura

1. Mitsuishi, Y. - Kuroda, Y. - Sení Gakkavski, 24, 1968, s. 11.
2. Seyfarth, H. E., -Faserforsch. u. Textiltechn., 21, 1970, s. 176.
3. Skraga, J., a j., Polimery /Warsawa/, 12, 1967, s. 425.
4. Solovec, G. M. - Ajzenštejn, E. M. - Petuchov, B. V., Chimičeskije volokna, 1, 1971, s. 20.
5. Knížek, Č.: Stárnutí nedlouženého PET vlákna /Dílčí výzkumná zpráva/, Planá nad Lužnicí, Silon n.p., 1972.
6. Ward, I. M.: Mechanical Properties of Solid Polymers, London, Wiley-Interscience, 1971.
7. Vaníček, J. - Faktorová, M.: Termická analýza PET II, /Dílčí výzkumná zpráva/, Planá nad Lužnicí, Silon n.p., 1972.
8. Yeh, G. S. Y., Critical Reviews in Macromolecular Science, 1, 1972, s. 173.

9. Yeh, G. S. Y. - Geil, P. H.,
J. Macromol. Sci. /Phys./ B, 1,
1967, s. 235.
10. Illers, K. H. - Breuer, H., J.
Colloid. Sci., 18, 1963, s. 1.
11. Mehta, K. E. - Bell, J. P., J.
Polym. Sci. /Phys. Ed./, 11,
1973, s. 1973.
12. Pincock, P. R. - Ward, I. M.,
Trans. Faraday Soc., 62, 1966,
s. 1308.
13. Aharoni, S. M., J. Macromol. Sci
/Phys./ B, 7, 1973, s. 73.
14. Maykan, K. G. - James, W. J. -
Bosch, W., J. Appl. Polym. Sci.,
9, 1965, s. 3605.
15. Yeh, G. S. Y., Pure and Appl.
Chem., 31, 1972, s. 65.
16. Vaníček, J. - Janáček, J., bude
publikováno.
17. Mareš, J.: Vliv tepelné expozice
na některé vlastnosti nedloužená-
ho vlákna PET v napnutém stavu,
/Diplomová práce/, Pardubice
1973, VŠCHT Pardubice.
18. Matsuoka, S., - Aloisio, C. J. -
- Bair, H. I., J. Appl. Phys., 44,
1973, s. 4265.
19. Lazurkin, J. S., J. Polym. Sci.,
30, 1958, s. 595.
20. Lohr, J. J., Trans, Soc. Rheol.,
9, 1965, s. 65.

3. Vaníček, J.
copolym.
(1973)

3. Vaníček J., Budín J., Berka, M.: Isothermal crystallization measurements on copolyesters by differential scanning calorimetry. *J. Thermal Analysis* **12**, 83 (1977)

ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION MEASUREMENTS ON COPOLY-ESTERS BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

J. VANÍČEK, J. BUDÍN and M. BERKA

Chemopetrol-Silon Combine, Research Department, Planá nad Luznici, 391 02 Sezimovo Ústí, Czechoslovakia

(Received December 7, 1976)

Miller's method for isothermal crystallization measurement was used to determine the progress of crystallization of copoly(ethylene terephthalate/isophthalate) and copoly(ethylene terephthalate/5-methoxyisophthalate) by DSC. The evaluation of kinetic parameters is too complicated for higher contents of comonomer and higher values of molecular mass of copolyesters. On the other hand, the experimental results interpreted by the simplified equation well characterized the differences in the rates of crystallization of different copolyesters.

Some changes of physical properties of polymers during the transition from an amorphous state to a crystalline one have been used for kinetic investigations of crystallization. The classical methods employ measurement of volume or density changes of a polymer. Kolb and Izard [1] first measured the density changes of poly(ethylene terephthalate) (*PET*), while Rybníkář [2] used dilatometry for kinetic measurements. Crystallization measurements can also be investigated in this way when annealed *PET* samples are cooled below the glass transition temperature (T_g) in various time intervals and the density is then measured in a gradient column [3]. As regards measurement of density changes, there are some exceptions to this method since the density of non-crystalline regions can vary [4]. As non-oriented polymers crystallize in the form of spherulites, the progress of crystallization can be determined by measuring the rate of spherulites growth [5, 6]. Crystalline formations show some birefringence and this fact is used for perceiving the changes of light polarization during the crystallization process [7, 9]. Furthermore, infrared spectroscopy has been used for this purpose [10].

Even differential scanning calorimetry (DSC) is generally suitable for isothermal crystallization measurements, though its employment is not conventional in this sphere [11, 12]. Differential thermal analysis is not applicable at all [13]. This is evidently connected with the fact that DSC is not very suitable for isothermal measurements. For example, stabilization of the required isothermal temperature lasts 2 minutes, using a Perkin-Elmer DSC-1B. Classical calorimetry is more advantageous for isothermal measurements [14].

Miller's method [15] is the only one using DSC for isothermal crystallization measurements on *PET*. This method enables one to measure a rate of *PET* isothermal crystallization in the range from 100 to 115°. Thus, the sample is annealed

for a varying time period at constant temperature and then the change in area of the cold crystallization peak is observed during the successive heating. In our work, too, this method has been used for the determination of the progress of crystallization of copolyesters.

Experimental

Copolyesters were prepared by transesterification of dimethylterephthalate and dimethylisophthalate or dimethyl-5-methoxyisophthalate with ethylene glycol and by successive polycondensation in the melt at 280° and under a pressure of 113 Pa. $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.025 mole %) and $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (0.036 mole %) were used as catalysts. H_3PO_4 (0.03 mole %) was used as stabilizer.

The list of polyesters used, as well as intrinsic viscosity values are given in Table 1.

Table 1

The samples of polyesters used and their crystallization data at the crystallization temperature 109.7°

Sample	Kind of copolyester	$[\eta]^{xx}$, ml/g	Half-time of crystallization, $t_{1/2}$ min	Rate constant $k \times 10^3 \text{ min}^{-1}$
1	unmodified PET	75.0	122.0	5.7
2	unmodified PET	65.2	29.5	23.5
3	3 mole % EM***	70.0	374.0	1.9
4	3 mole % EM	54.8	274.7	1.9
5	5 mole % EM	67.2	—*	—
6	8 mole % EM	54.8	—	—
7	8 mole % EM	69.2	385.1	1.8
8	8 mole % EI**	72.8	—	—
9	8 mole % EI	57.2	207.9	3.3

Notes: * The relationship is non-linear in Fig. 4, and hence $t_{1/2}$ and k cannot be calculated

** EI — ethyleneisophthalic structural units

*** EM — ethylene-5-methoxyisophthalic structural units

xx Intrinsic viscosity $[\eta]$ was determined from the extrapolation of reduced viscosity $\eta_{\text{red}} = (\eta_{\text{rel}} - 1/c)$ of copolyester at five concentrations to infinite dilution. Relative viscosity η_{rel} was measured in the mixture of phenol-tetrachloroethane (1 : 3) at 30°.

After extrusion, the copolyester melt from a laboratory polycondensation equipment was quenched in the form of a foil. A sample was inserted into a sample pan and closed. The weight of a sample was 8–12 mg. A Perkin-Elmer DSC-1B was used for the measurement.

Miller's method [15] is based on the following assumptions: if the amorphous polyester is heated from a temperature lower than T_g , an exothermic peak of cold

crystallization appears on the trace in the region above this temperature. On the other hand, if isothermal annealing is performed at a temperature higher than T_g but lower than the mentioned temperature of the exothermic peak, then the area of the exothermic peak is smaller. The difference between the two exothermic peak areas is proportional to the crystalline part formed by isothermal crystallization at the temperature of annealing (Fig. 1).

The temperature 109.7° was established for isothermal crystallization of amorphous copolyesters. A series of 5–7 samples was prepared and these were annealed at the said temperature for different time periods. The first sample was not annealed ($t = 0$ min). The subsequent time intervals were chosen tentatively according to

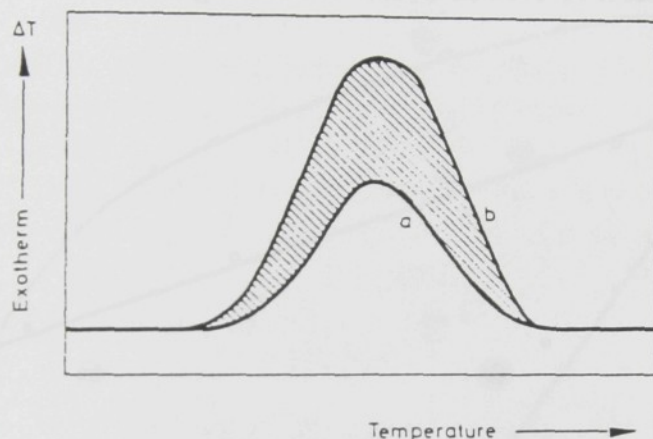


Fig. 1. DSC curve taken according to Miller's method [15] of isothermal crystallization measurements. The hatched area is proportional to the heat released during isothermal crystallization. a, peak of cold crystallization after annealing; b, peak of cold crystallization of amorphous sample

the rate of crystallization of the given sample. The heating rate was 16 K/min, and the ordinate sensitivity was $33.5 \times 10^{-6} \text{ Js}^{-1}$ full scale. The areas of cold crystallization peaks were measured with a planimeter. The enthalpy of cold crystallization was calculated from the sample weight and the calibration constant. The difference between the enthalpies of an original sample and a sample crystallized at 109.7° for a time t is proportional to the crystalline part formed during isothermal crystallization at 109.7° . In some cases the temperature of the maximum of the exothermic peak (T_c) was read from the chart.

Results and discussion

The total rate of crystallization can be described by the empirical Avrami's equation

$$1 - \Theta = \exp(-kt^n) \quad (1)$$

where: Θ = the crystalline part of polymer

k = rate constant

n = Avrami's exponent

The crystallization rate is to be characterized either by a rate constant k which does not consider the influence of nucleation, or by a crystallization half-time ($t_{1/2}$) according to [16]

$$(t_{1/2} = (\ln 2/k)^{1/n} \quad (2)$$

Mayhan et al. [17] calculated the rate constant and the crystallization half-time according to the functions

$$\ln(1 - \Theta) = -kt; \quad (3)$$

$$t_{1/2} = \ln 2/k$$

using $n = 1$, seeing that $n = 1.14$ at 110.0° according to their measurements [17].

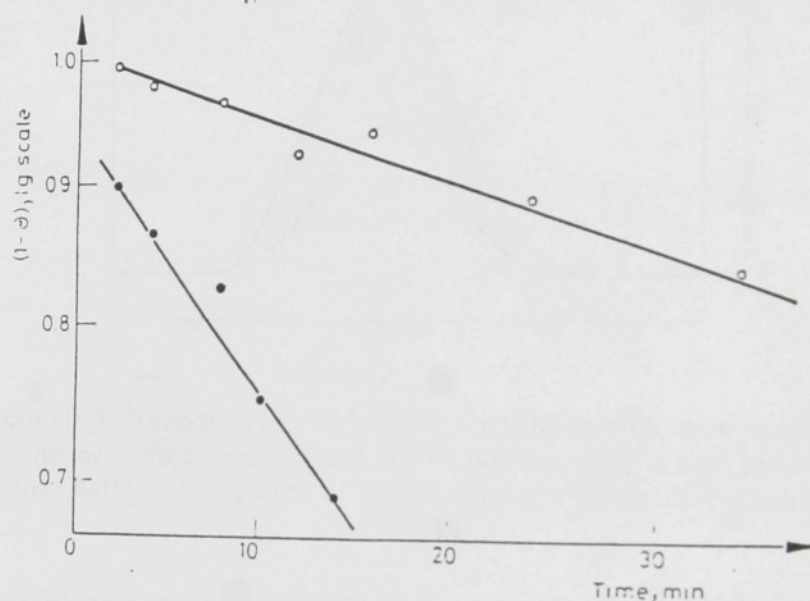


Fig. 2. Logarithm of non-crystalline fraction as a function of time for two samples of PET with different molecular weights. ●: $[\eta] = 0.62$; ○: $[\eta] = 0.750$

Figure 2 includes the kinetic data of PET samples with various molecular weights (characterized by $[\eta]$). A function of $\ln(1 - \Theta)$ against t is linear and a higher crystallization rate is to be observed at lower molecular weight. It is also possible to use the maximum of the crystallization peak (T_c) for relative estimation of the crystallization rate.

The relation between molecular weight and T_c is shown in Fig. 3. This relative comparison is to be used for the samples of an identical polymer. There is a little more complicated situation for copolyesters. The course of the crystallization is shown in Fig. 4. In this case, no unambiguous relation was found, such as the temperature T_c increasing with decreasing crystallization rate under isothermal conditions at 109.7° .

This phenomenon can be explained in the following way: Any variation in molecular weight conduces to a variation of crystallization rate at all temperatures.

On the other hand, the temperature of the minimum crystallization half-time ($t_{1/2}$), which is situated between T_g and the melting temperature T_m , remains constant. In the case of copolymers, both T_g and T_m are changed in comparison with the homopolymer. Consequently, the temperature of minimum $t_{1/2}$ is changed, too.

Kinetic data on crystallization of various copolyesters are given in Fig. 4. They are copoly(ethylene terephthalate/isophthalate) and copoly(ethylene terephthalate/methoxyisophthalate). As is clear from both Fig. 4 and Table 1, the relations [3] cannot be used for evaluation of kinetic data when both the content of the modifying component and the molecular weight are higher. The relations are not

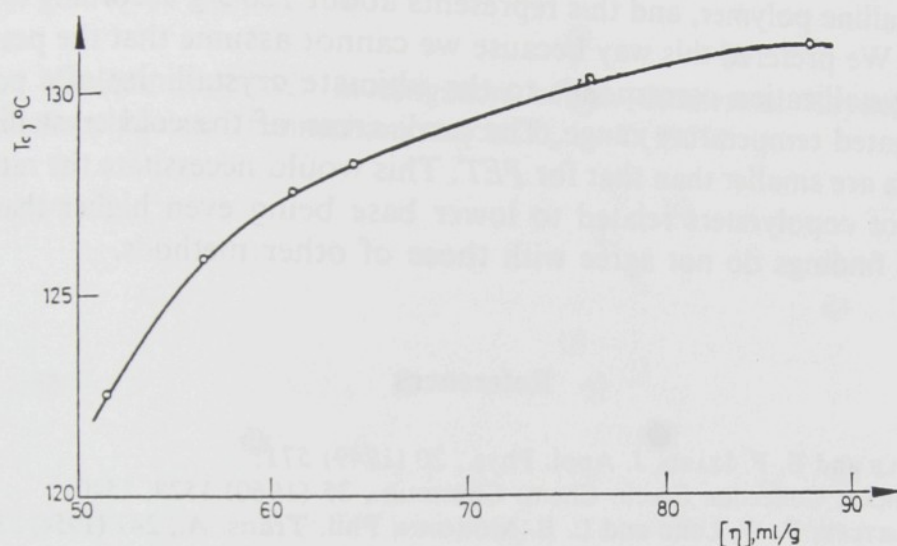


Fig. 3. T_c vs. the intrinsic viscosity of PET.

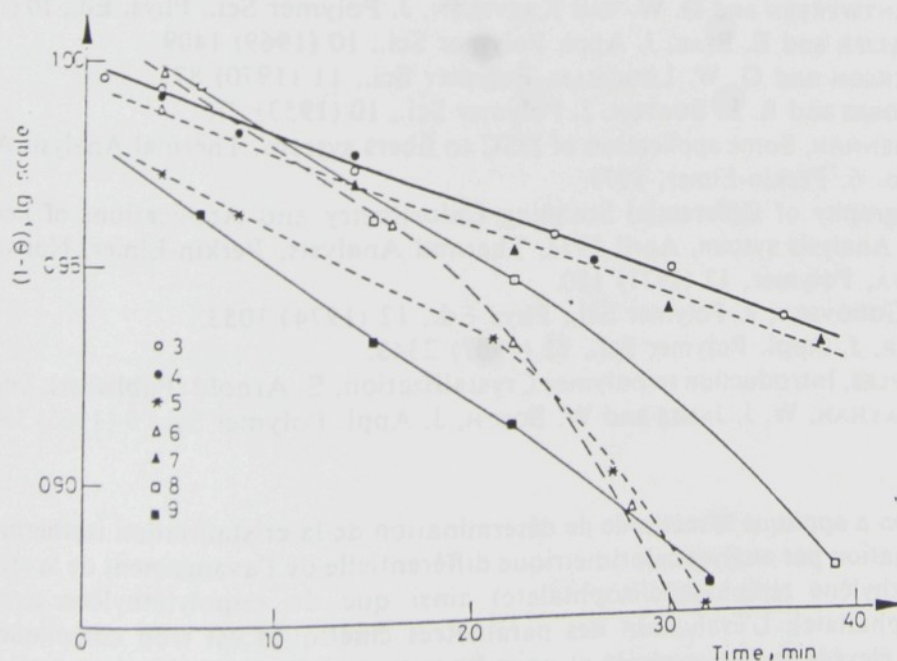


Fig. 4. Logarithm of non-crystalline fraction as a function of time for copolyesters.

linear in such cases. It would be necessary to use more general equations than (1) and (2).

Our experiments show that Miller's method [15] is applicable to many different polyesters. Nevertheless, the half-times calculated for *PET* from Fig. 2 are greater than those calculated by Miller. This may be connected with the value used for the *PET* molecular weight. There is probably some difference in calculation. In our case, the peak of cold crystallization represents an exothermic reaction with a thermal effect of about 40 J/g. This value represents about 30% crystallinity. The same value was obtained by Miller [15]. He related the degree of crystallinity of *PET* to this value (40 J/g). In our case we related the degree of crystallinity to the 100% crystalline polymer, and this represents about 120 J/g according to the literature data. We preferred this way because we cannot assume that the peak area of the cold crystallization corresponds to the ultimate crystallinity of a polymer in the investigated temperature range. The peak areas of the cold crystallization of copolyesters are smaller than that for *PET*. This would necessitate the rate of crystallization of copolyesters related to lower base being even higher than that of *PET*. Such findings do not agree with those of other methods.

References

1. H. J. KOLB and E. F. IZARD, *J. Appl. Phys.*, 20 (1949) 571.
2. F. RYBNÍKÁR, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 25 (1960) 1529, 1540.
3. F. D. HARTLEY, F. W. LORD and L. B. MORGAN, *Phil. Trans. A.*, 247 (1954) 23.
4. W. L. LINDER, *Polymer*, 14 (1973) 9.
5. W. PRZYGOCKI, *Przegl. Włok.*, 27 (1973) 138.
6. R. S. STEIN and A. MISRA, *J. Polymer Sci., Phys. Ed.*, 11 (1973) 109.
7. F. VAN ANTWERPEN and D. W. VAN KREVELEN, *J. Polymer Sci., Phys. Ed.*, 10 (1972) 2423.
8. J. R. COLLIER and E. BEAR, *J. Appl. Polymer Sci.*, 10 (1969) 1409.
9. J. B. JACKSON and G. W. LONGMAN, *Polymer Sci.*, 11 (1970) 873.
10. W. H. COBBS and R. L. BURTON, *J. Polymer Sci.*, 10 (1953) 275.
11. W. P. BRENNAN, Some application of DSC to fibers system. *Thermal Analysis Application Study No. 6*, Perkin-Elmer, 1973.
12. A Bibliography of Differential Scanning Calorimetry and Applications of Perkin-Elmer Thermal Analysis system, April 1973, *Thermal Analysis*, Perkin-Elmer, Norwalk, Conn.
13. T. OZAWA, *Polymer*, 12 (1971) 150.
14. YU. K. GODOVSKY, *J. Polymer Sci., Phys. Ed.*, 12 (1974) 1053.
15. S. MILLER, *J. Appl. Polymer Sci.*, 11 (1967) 2343.
16. A. SHARPLES, *Introduction to polymer Crystallization*, E. Arnold (Publisher), London 1966.
17. K. G. MAYHAN, W. J. JAMES and W. BOSCH, *J. Appl. Polymer Sci.*, 9 (1965) 3605.

RÉSUMÉ — On a appliqué la méthode de détermination de la cristallisation isotherme de Miller à la détermination par analyse calorimétrique différentielle de l'avancement de la cristallisation du copoly(éthylène téréphtalate/isophtalate) ainsi que du copoly(éthylène téréphtalate/5-méthoxy-isophtalate). L'évaluation des paramètres cinétiques est trop compliquée pour les teneurs plus élevées en comonomère et pour les valeurs plus élevées de la masse molaire des copolyesters. D'autre part, les résultats d'expériences interprétés par l'équation simplifiée ont bien caractérisé les différences de vitesses de cristallisation des divers copolyesters.

4. Vaniček J.: DSC Investigation of an Isothermal Crystallization of polyethylene terephthalate *Thermochimica Acta* 30, 1 – 7 (1979)

DSC INVESTIGATION OF AN ISOTHERMAL CRYSTALLIZED POLY-(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

JIRÍ VANÍČEK

Chemopetrol-Silon Combine, Research Department, Planá nad Lužnicí, P.O. 391 02, Sezimovo Ústí (Czechoslovakia)

(Received 6 March 1978)

ABSTRACT

Two samples of poly(ethylene terephthalate), oriented and unoriented (annealed for several times and temperatures), were scanned by DSC. The density of the samples was also determined. A thermal process was observed in the region between the glass transition and the melting temperature. The position of this thermal process is related to the annealing temperature. The model of the process was proposed as a simultaneous partial melting and recrystallization. The shape of the heating curve depends on the rate of both processes.

INTRODUCTION

A number of authors have been engaged in the thermal analysis of poly(ethylene terephthalate) (PET). Recently, a paper was published by Berndt and Bossmann¹. In the case of an unoriented amorphous PET either a step or a peak is observed in the region of a glass transition on the DSC curve, then an outstanding peak of a cold crystallization and either a simple or multiple melting peak. When measuring a crystalline sample, a peak of another thermal process is observed and its position depends on both the temperature and time of crystallization to which the sample was exposed before DTA scanning^{1, 3-7}. However, the interpretation of this is not uniform. According to some authors there is an endothermic process³⁻⁵, whereas according to others the process is exothermic^{6, 7}. However, one group of investigators do not attach any weight to this process although it is perceptible on the heating curve². Generally, the process has a relatively small thermal effect.

The aim of the present study was to decide if the above process was exothermic and if so under what conditions an endothermic peak might be produced. According to our hypothesis this process is caused by a recrystallization (or by a partial melting and a subsequent crystallization) so samples were selected in which it was possible to assume that there was a different rate for both these partial processes. Some results of this work have already been published in a preliminary paper¹⁰.

TABLE 1

SOME PROPERTIES OF THE SAMPLES

Sample	Fibre diam. (μm)	Birefringence	R.T.G. crystallinity	Density (g cm^{-3})
1	38.4	0.0048	0	1.3336
2	21.8	0.1673	0	1.3473

EXPERIMENTAL

Materials

An undrawn PET yarn having the intrinsic viscosity 72.2 ml g^{-1} (measured in a mixture of phenol/tetrachlorethane 1:3 at 30°C) was used for measuring on DSC. The fibre was selected from the routine production. Using this material, another sample was prepared by drawing this undrawn yarn on the Instron dynamometer (deformation rate 100 mm min^{-1} , test length 40 mm). During the deformation, a neck arose on the fibre and the deformation was increasing to the natural draw ratio value (i.e. to the disappearance of the neck). The amorphous highly drawn oriented fibre was thus prepared. The amorphous character of these fibre samples was checked by using wide and small angle X-ray techniques. The properties of the samples are listed in Table 1. Both the fibre diameter and the birefringence were measured by a microscope, the birefringence was measured by means of a Berek's compensator.

Methods

Annealing of samples. Both samples were annealed for 10, 10^2 and 10^3 min at 90, 130, 180 and 220°C , respectively, in a nitrogen atmosphere. In order to prevent undesirable deformation of crystallized samples, they were formed, before annealing, to the shape required for DSC and density gradient column measurement.

Density measurements. The density measurements were carried out by using a density gradient column in a *n*-heptane/ CCl_4 system at 30°C , the stated values are the averages of five samples.

Thermal analysis. The thermal analysis was carried out on the Differential Scanning Calorimeter DSC-1B (Perkin-Elmer). In most cases a scanning rate of 16 K min^{-1} was used during the measurements. Each measurement was repeated three times. The character of the partial thermal processes was well reproducible, especially with regard to the shape and position of the peaks. The polymer sample was 10 mg, the measurement range was $33.5 \times 10^{-6} \text{ J sec}^{-1}$.

RESULTS AND DISCUSSION

The density changes

The results obtained show the difference in behaviour between the oriented

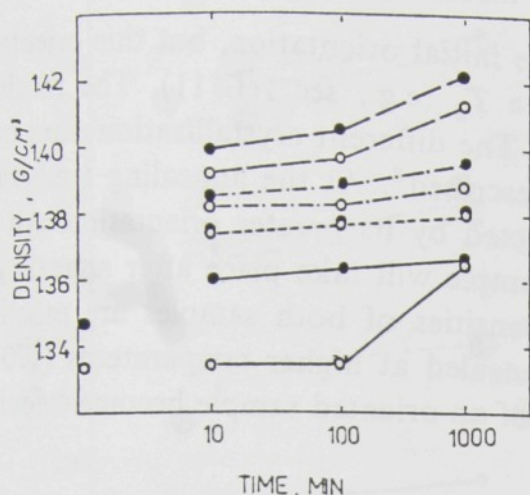


Fig. 1. The density changes of an oriented (●) and unoriented (○) PET sample depending on the annealing time at various temperatures: 90°C (—), 130°C (-----), 170°C (—.—.—) and 220°C (——). The densities of the original samples are also plotted.

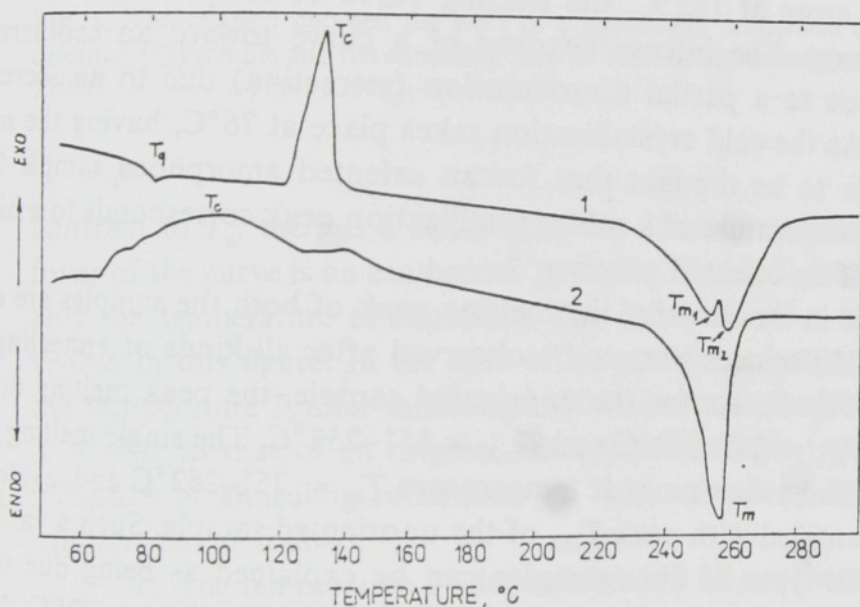


Fig. 2. The DSC trace of an original unoriented (1) and oriented (2) PET sample.

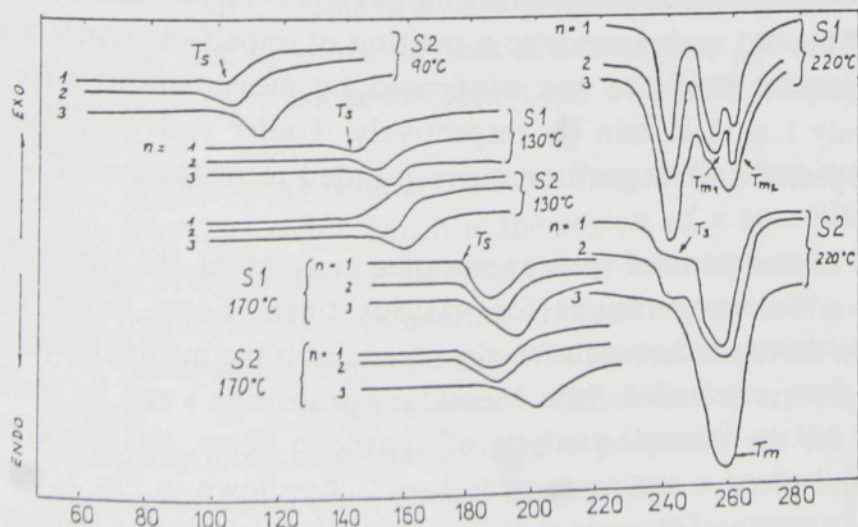


Fig. 3. The DSC heating curve in the region of a secondary transition (T_s) after annealing at various temperatures for 10^n min ($n = 1, 2, 3$) of an unoriented (S1) oriented (S2) sample.

and unoriented samples. Sample 1 has some initial orientation, but this orientation immediately disappears after heating above T_g (e.g., see ref. 11). The results of density measurements are plotted in Fig. 1. The different crystallization rates of the oriented and unoriented PET have been described⁸. At the annealing temperature 90°C, a higher density of sample 2 is affected by its greater orientation. An outstanding crystallization of an unoriented sample will take place after annealing for 10^3 min. After annealing at 130°C, the densities of both samples are practically the same. Only when the samples were annealed at higher temperatures (170 and 220°C), did the greater crystallization rate of an oriented sample become evident.

The thermal behaviour

The heating curves of samples 1 and 2 are plotted in Fig. 2. Whilst a glass transition temperature T_g of an unoriented sample was as high as 82°C and the cold crystallization peak arose at 132°C, the heating curve of sample 2 shows a quite unrepresentative course. The intense bending of a curve toward an exotherm at 67°C is evidently due to a partial disorientation (retraction) due to an increased mobility of chains. As the cold crystallization takes place at 76°C, having the maximum at 97°C, it is to be thought that for an oriented amorphous sample T_g is decreased. A lower temperature of a cold crystallization peak corresponds to a higher crystallization rate of an oriented polymer¹⁴.

The differences in the shape of the melting peak of both the samples are quite characteristic. Such differences were to be observed after all kinds of annealing, up to 220°C (see also Fig. 3). As for the unoriented sample, the peak melting double had a maximum at $T_{m1} = 248-249^\circ\text{C}$ and $T_{m2} = 251-253^\circ\text{C}$. The single melting peak of oriented samples had a maximum at temperature $T_m = 251-252^\circ\text{C}$ and, evidently, this peak is to be identified with peak T_{m2} of the unoriented sample. Such a variation in behaviour of both types of fibre samples can be explained as being due to the influence of the different recrystallization rate during the heating on DSC. When measuring unoriented samples, the double melting peak is evidently due to the lower crystallization rate. Thus T_{m1} corresponds to a melting of imperfect crystals originating at lower temperatures. This fact was confirmed by measurements made using scanning rates of only 1 or 2 K min⁻¹, respectively. Under such conditions only one melting peak appeared and its position corresponded to temperature T_{m2} or T_m , respectively.

In Fig. 3 the related parts of various samples are plotted, the samples having been annealed at various temperatures for various times. Some further thermal process is observed in the region between the glass transition and melting temperatures. In this paper this process is called "the secondary transition" and its position is indicated as T_s . As for the thermal analysis of synthetic fibres, this temperature is sometimes called "the effective setting temperature". As shown in Fig. 3, the shape of a DSC curve in the region of T_s varies according to fibre orientation and annealing conditions, i.e. the temperature and time of annealing. The shape of the curve can be compared with "a step" and is characteristic of a second order transition. In

Fig. 4. The oriented (O) 170°C (—)

contrast to form of the and the ter visible in the the tempera is similar to influence of summarized (a) T (b) T_g (c) T (d) Th trace of sam times. (e) Th (f) "T the case of less more frequ Accord melting². + c exothermic m Holdsworth a whole heating recrystallizati

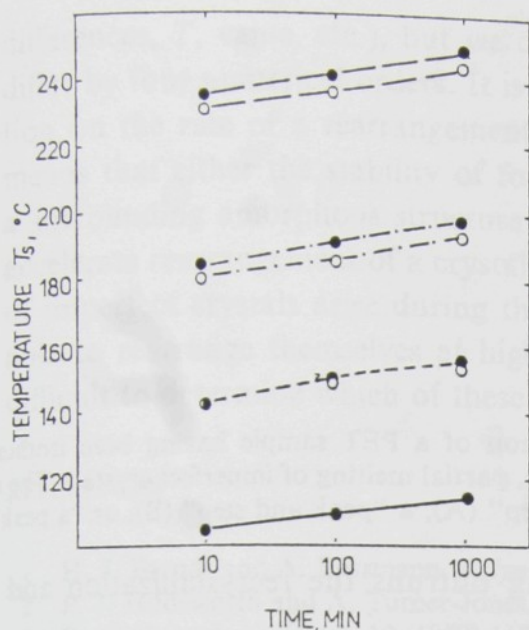


Fig. 4. The relation between the start of a secondary transition (T_s) of an oriented (●) and unoriented (○) sample and the annealing time at various temperatures: 90°C (—), 130°C (---), 170°C (-.-.-) and 220°C (.....).

contrast to T_g , there is a bending in the direction of an exotherm. Another typical form of the curve is an exothermic peak. In Fig. 4, T_s is plotted as a function of time and the temperature of annealing. The influence of a molecular orientation is also visible in this figure. In the case of an unoriented sample it is not possible to read the temperature T_s after annealing at 90°C because the heating curve of such a sample is similar to that of an original amorphous sample (see Fig. 2, curve 1). As for the influence of annealing conditions on this secondary transition, the results can be summarized as follows.

- (a) The temperature T_s depends above all on the annealing temperature.
- (b) T_s is slightly increased by an increase in annealing time.
- (c) The T_s value is always greater for an oriented sample.
- (d) The endothermic peak of a secondary transition is a typical form of a DSC trace of samples under the conditions of higher temperatures and longer annealing times.
- (e) The peak is observed more frequently when measuring unoriented samples.
- (f) "The step", which is the region of a secondary transition, is observed in the case of less crystalline samples (lower temperature and shorter time). It is observed more frequently when measuring oriented samples.

According to some authors, the secondary transition process is due to a partial melting^{3, 4} or a cohesive force⁵. Other authors prefer a recrystallization⁶ or an exothermic molecular relaxation of a polymer⁷ as the source of this phenomenon. Holdsworth and Turner-Jones² assume that a recrystallization takes place over the whole heating region. Brendt and Bossmann¹ supposed that both processes, i.e. the recrystallization together with the partial melting, take place simultaneously. At

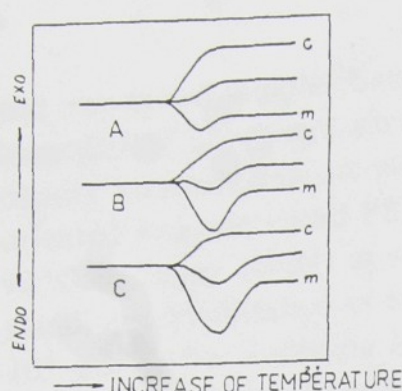


Fig. 5. A probable model of a secondary transition of a PET sample having been isothermally annealed. c, Crystallization and recrystallization; m, partial melting of imperfect crystals. The resulting central heating curve is then shaped like "a step" (A), a "peak and step" (B), or "a peak" (C).

the higher heating rate, the partial melting outruns the recrystallization and thus an endothermic peak will occur.

From our results, we proposed a model of the stated process. At the same temperature, we suppose the synchronous initiation of both processes, i.e. partial melting and recrystallization. The difference in shape of a heating curve is only a result of different forms of the DSC traces and also different intensities of both elementary processes. The three possible events are shown in Fig. 5.

(A) The crystallization rate is greater than the partial melting rate in the whole range of a process. The resulting DSC curve is step-shaped in an exotherm direction. This is so in the case of a low partial melting rate of samples of poor crystallinity or of a large crystallization rate of an oriented sample.

(B) In the first step of a process, the recrystallization rate is less than the partial melting rate but it will reach a greater intensity later. In such cases, the resulting heating curve has a "peak and a step". In fact, it is a continuous change between both variants A and C.

(C) The crystallization rate is smaller than the partial melting rate. The resulting trace of the thermal process has an endothermic peak. Such a course is typical for a more stable crystalline structure, especially for unoriented samples with a poor recrystallization rate.

Furthermore, one other conclusion can be made from the results of this work. Namely, the crystallization rate of an oriented sample is higher than in the unoriented state. A number of authors^{9, 12-14} studied the relations between orientation and the rate of crystallization. The crystallization rate of a highly oriented amorphous PET is very high and it increases up to ordinary values of about 10^4 . For instance, the orientation of PET having a birefringence 0.08 (in contrast to an anisotropic polymer) provoked the decrease in the crystallization half-time from 660 sec down to values lower than 0.01 sec¹⁴. Above all, the influence of such an orientation can be explained by some shortening of an induction period. This is also evident from our results when considering the increasing density of an oriented and unoriented sample at 90°C (see Fig. 1). Even the influence of the orientation on the increase of a recrystallization rate is visible from these results (see, for instance, the density

different
differ by
tion on
means t
a surrou
accelerat
of imper
able to r
difficult t

REFERENCE

- 1 H. J. E.
- 2 P. J. H.
- 3 R. C. I.
- 4 E. L. L.
- 5 E. Wie
- 6 J. Van
- Budape
- 7 W. P. I.
- No. 6, I
- 8 F. S. S.
- 9 M. P. V.
- 10 J. Van
- 1977.
- 11 J. Van
- 12 J. Spru
- 13 K. Nak
- 14 F. S. S.

differences, T_g value, etc.), but we cannot suppose that the crystallization rate will differ by four numerical orders. It is also difficult to explain the influence of orientation on the rate of a rearrangement of a crystalline structure once it is formed. It means that either the stability of formed crystals is affected by an interaction with a surrounding amorphous structure and then the oriented amorphous fraction will accelerate rearrangement of a crystalline structure already formed, or a great number of imperfect crystals arise during the oriented crystallization and these crystals are able to rearrange themselves at higher temperatures. From these results, it is very difficult to determine which of these hypotheses is acceptable.

REFERENCES

- 1 H. J. Berndt and A. Bossmann, *Polymer*, 17 (1976) 241.
- 2 P. J. Hodsworth and A. Turner-Jones, *Polymer*, 12 (1971) 195.
- 3 R. C. Roberts, *Polymer*, 10 (1969) 117.
- 4 E. L. Lawton and D. M. Cates, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 9 (1968) 851.
- 5 E. Wiesner, *Faserforsch. Textiltech.*, 19 (1968) 235, 310.
- 6 J. Vaniček, in I. Buzás (Ed.), *Thermal Analysis, Vol. 3, Proc. 4th ICTA*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975, p. 379.
- 7 W. P. Brennan, *Some Applications of DSC Fiber System, Thermal Analysis Application Study No. 6*, Perkin Elmer, Norwalk, 1973.
- 8 F. S. Smith and R. D. Steward, *Polymer*, 15 (1974) 283.
- 9 M. P. Wilson, *Polymer*, 15 (1974) 227.
- 10 J. Vaniček, *Short Communication A 11, First Czechoslovak Conference on Calorimetry*, Liblice, 1977.
- 11 J. Vaniček and J. Janáček, *J. Polym. Sci., Symp. No. 55*, 1975, p. 325.
- 12 J. Spruiel, D. E. McCord and B. A. Beuerlein, *Trans. Soc. Rheol.*, 16 (1972) 535.
- 13 K. Nakamura, T. Watambe and K. Kobayama, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16 (1972) 1077.
- 14 F. S. Smith and R. D. Steward, *Polymer*, 15 (1974) 283.

5. Vaníček J., Berka M.: DSC Behaviour of Polyamides and Polyesters Annealed Respectively in Water or Hot Air. *Thermochimica Acta* **40**, 327-31 (1980)

Note

DSC BEHAVIOUR OF POLYAMIDES AND POLYESTERS ANNEALED RESPECTIVELY IN WATER OR HOT AIR

J. VANÍČEK and M. BERKA

Chemopetrol-Silon Combine, Planá nad Lužnicí, Research Department, P.O. 391 02
Sezimovo Ústí (Czechoslovakia)

(Received 20 February 1980)

The same thermal process close to the melting point, T_m , is observed during DSC or DTA scans of semicrystalline poly(ethylene terephthalate) (PET) after it has been annealed under isothermal conditions. The position of the process on the DSC curve depends on the prior annealing of the sample. It has been observed by many authors [1–6], but its interpretation has not been agreed and is ambiguous. It is possible to use the position of this process on the DSC curve to specify the so-called “effective setting temperature” of the fibres [7]. The process is not associated with the oriented polymer structure only; it also occurs in the unoriented polymer [8]. The process is “the secondary transition”, T_s , and the shape of a DSC curve has the form of an exothermic step or an endothermic peak (Fig. 1). It is suggested that the process is the result of two simultaneous processes, viz. par-

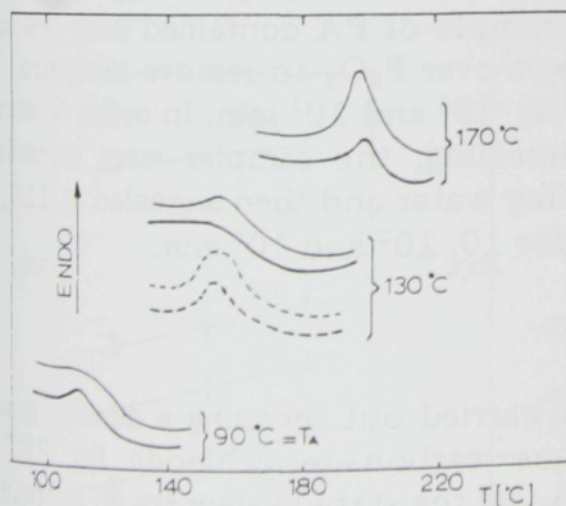


Fig. 1. The shape of the DSC curves in the region of the secondary transition at various annealing temperatures. Heavy line, PET; thin line, PA; full line, oriented sample; broken line, unoriented sample.

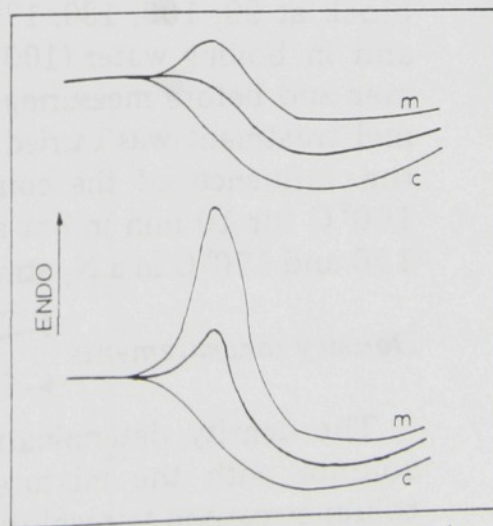


Fig. 2. Probable model of a secondary transition of a sample of isothermally annealed PA or PET. The resulting shape of the DSC curve can be considered as a total of two following partial processes: c, crystallization and recrystallization; m, partial melting of imperfect crystals.

tial melting and recrystallization (Fig. 2). The shape of the DSC curve depends on the ratio of the two processes. The aim of this paper is to compare the behaviour of PET and polyamide-6 (PA) from the point of view of such a "secondary transition". The influence of orientation, annealing in water and a combined annealing (boiling water and dry air at higher temperature) have been examined.

EXPERIMENTAL

Materials

Undrawn PA and PET fibres were used. They were routine production fibres with relative viscosities of 1.82 for PET and 1.56 for PA measured in a 1 : 3 phenol-tetrachlorethane solvent mixture. The oriented sample was prepared by drawing fibres using an Instron dynamometer. The test length was 40 mm and the deformation rate was as high as 100 mm min^{-1} . In such a deformation of fibres, the neck was formed and the orientation took place locally until drawing of the total sample was complete. Under such conditions, the drawn PET sample was completely amorphous as tested by X-ray analysis. The PA sample was partially crystalline before drawing because PA-6 is able to crystallise at room temperature. The birefringence of an oriented PA sample was as high as 0.045 and that of the PET sample was 0.160.

The thermal treatment

Both the samples were annealed in a nitrogen atmosphere in an annealing block at 90, 100, 130, 170 and 220°C (the last temperature for PET only), and in boiling water (100°C). The sample of PA contained only 3% monomer and before measuring it was kept over P_2O_5 to remove moisture. Thermal treatment was carried out for 10, 10^2 and 10^3 min. In order to consider the influence of the combined annealing, the samples were annealed at 100°C for 10 min in hot air or boiling water and then annealed at 110, 130, 150 and 170°C in a N_2 atmosphere for 10, 10^2 and 10^3 min.

Density measurements

The density determinations were carried out by using a density gradient column with the mixture *n*-heptane-carbon tetrachloride for PET and toluene-carbon tetrachloride for PA. All the stated values are an average of 5 parallel results. The fraction of crystals, β , was calculated assuming that the density of the amorphous polymer is 1335 and 1084 kg m^{-3} and that of the crystalline polymer is 1460 and 1230 for PET or PA, respectively.

DSC measurements

DSC measurements were performed with a Perkin-Elmer differential scanning calorimeter Model DSC-1B. A heating rate of 16 K min^{-1} was chosen

and every measurement was repeated three times. A good reproducibility at all points of the thermal process was obtained. A sample weight of 10 mg was used at a calorimetric sensitivity of $33.5 \times 10^{-6} \text{ J s}^{-1}$. The T_s value was read on the DSC thermogram either as the position of a curve flexure, in the case of "step", or as the position of an endothermic peak maximum.

RESULTS AND DISCUSSION

The relation between T_s and temperature, T_A , and time, t_A , of annealing is plotted in Fig. 3 for oriented PET and PA fibres. It is very interesting that the T_s value seems to be almost the same for both polymers if the same thermal treatment conditions have been used. The plots of T_s vs. t_A have almost the same slope at all the annealing temperatures used for both PA and PET.

When annealed in water, the polymers show a very different behaviour. While in the case of a polyester, an increase in T_s of about 16 K occurs after annealing for the arbitrary time range studied [see Fig. 3 (a)], in the case of polyamide-6, the secondary transition does not occur at all after annealing in water at temperatures up to the melting temperature. In the case of PET, the increase in T_s of about 16 K was also noted when samples had been annealed in water at 110°C or 130°C under pressure.

Even when the thermal treatment is the same, we obtain different values of T_s and also a different shape of thermogram for the oriented and the unoriented samples. The values of T_s are always lower in the case of an unoriented sample. As has been stated [8] and can be seen from Fig. 1, the DSC curve of an oriented sample has a characteristic shape of exothermic step. This fact is connected with the greater rate of an exothermic recrystallization in an oriented state [8].

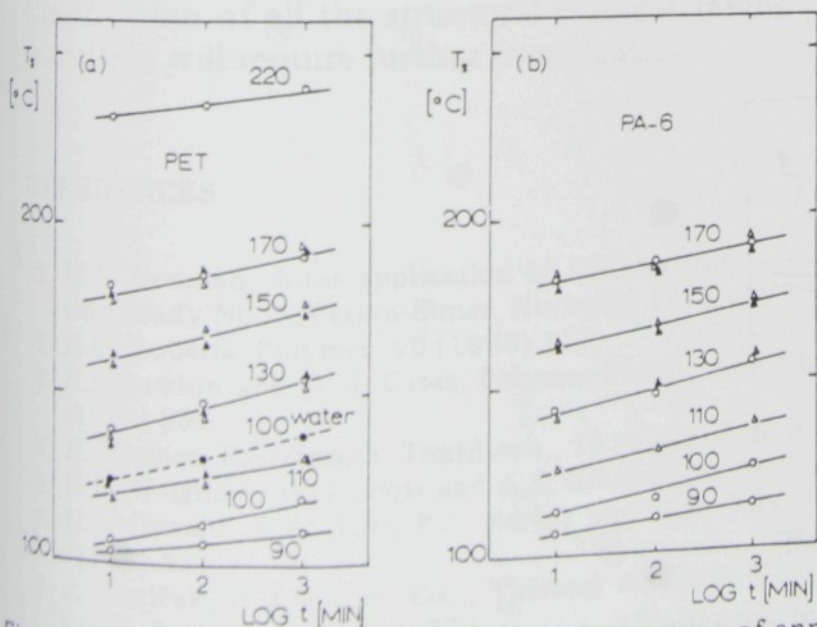


Fig. 3. The dependence on the time and temperature of annealing in a N_2 atmosphere of the secondary transition temperature (T_s) of (a) oriented PET and (b) oriented PA-6 exposed to initial annealing at 100°C for 10 min in air (Δ) or water ($\blacktriangle$) or with no initial annealing treatment ($\circ$).

Based on the reported results, it is possible to derive the equation

$$T_s = 0.986 T_A + 6.46 \log t_A + K_0 + K_E$$

where K_0 is connected with the sample orientation (with a value of zero for an unoriented sample, increasing in such a manner that it can have an average value of 5 K for a highly oriented sample) and K_E is a constant connected with the annealing medium (for dry air, K_E is 6.92 K and for water 23 K in the case of PET). This equation is true for the DSC-1B calorimeter and for a rate of 16 K min⁻¹ only.

In order to find the permanent effect of an annealing treatment (in boiling water) on the DSC behaviour of PA and PET, the samples were exposed to a combined annealing in two stages: (a) annealing in water or air at 100°C for 10 min, and (b) subsequent annealing in air at 110, 130, 150 and 170°C. The measured T_s value of the annealed samples are shown in Fig. 3. It can be seen that the influence of subsequent thermal treatment at 110°C for 10 and 100 min is less marked than the initial influence of annealing in boiling water for PET fibres only. In the case of PA, the secondary transition does not appear after thermal treatment in boiling water [see Fig. 3(b)] nor after subsequent annealing in hot air at 110 and 130°C. The behaviour of samples of PA and PET becomes analogous only if the subsequent thermal treatment has been carried out at 150°C in N₂ atmosphere. In this case, the effects of previous thermal treatments do not manifest themselves. But the densities of samples do not correspond to a thermal behaviour (Fig. 4). While the density of an oriented sample of PET after a previous annealing treatment in boiling water has an even lower value (disorientation), the density of PA increases markedly during annealing in boiling water and only slowly during subsequent treatment in N₂.

We reached a conclusion in our previous paper [8] that the secondary transition is the result of two processes which depend on time and tempera-

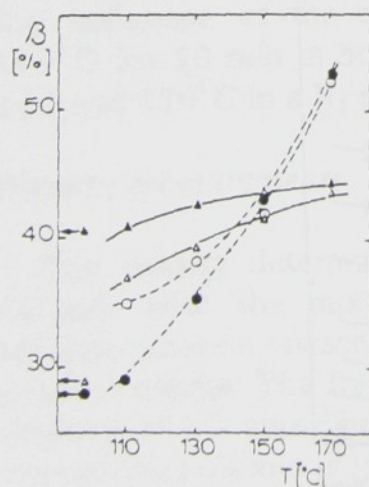


Fig. 4. The influence of annealing temperature (100 min in a N₂ atmosphere) on the crystallinity (β) in samples of PET ($\circ$, $\bullet$) and PA ($\triangle$, $\blacktriangle$) having been annealed previously in air ($\circ$, $\triangle$) or in water, ($\bullet$, $\blacktriangle$) at 100°C for 10 min. The crystallinity of samples after this previous annealing only are indicated by arrows. The PET sample annealed in air at 100°C for 10 min had a crystallinity of 8%.

ture, namely partial melting and recrystallization (Fig. 2). While the course of the partial melting is analogous to an endothermic melting peak shape, the recrystallization occurs continuously over the whole DSC heating range [9]. The resulting shape of the secondary transition DSC curve depends on the ratio of these two processes.

The structural interpretation was also attempted by Oswald et al. [6] who designated this transition as the middle endotherm peak (MEP) and assumed that its inception was a result of melting of nuclei in the highly strained oriented amorphous domains which persist after the thermal treatment of a fibre or film.

According to Holfeld and Shepard [10], the influence of water on PA properties is considered similar to an influence of a carrier on polyester fibres. That is to say, the chains are removed, the physical bonds are broken and a better passage of dyestuff is enabled in such a way. The bonds between molecules of water and PA chains are formed [10]. This bound water is removed only by annealing at 150°C. It should follow that, by a thermal treatment in boiling water, nuclei of an amorphous region of a fibre would be impaired according to the structural idea of Oswald et al. [6]. This is why it is not possible to find the secondary transition (T_s or MEP). One observation is not in keeping with this idea, viz. that the inception of T_s (or MEP) is not confined to an oriented structure but also occurs in an unoriented state but it follows from this and also from the preceding papers [8]. It is also possible to explain the DSC behaviour of PA-6 after annealing in water by using our model. After boiling in water, the highly crystalline structure corresponding to a thermal treatment in air at 200°C is formed. In such a way, partial melting is practically prevented during heating, and limited recrystallization takes place from room temperature due to the hydration bonds. Indeed, the density of a sample annealed in boiling water and then thermally treated in a N_2 atmosphere increases continuously (see Fig. 4). Clarification of all the structural changes taking place during the secondary transition will require further investigation.

REFERENCES

- 1 W.P. Brennan, Some application of DSC to fibre systems, Thermal Analysis Application Study No. 6, Perkin-Elmer, Norwalk, 1973.
- 2 R.C. Roberts, Polymer, 10 (1969) 117.
- 3 E.I. Lawton and D.M. Cates, Polymer Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 9 (1968) 851.
- 4 E. Wiesner, Faserforsch. Textiltech., 19 (1968) 235, 310.
- 5 H.D. Weigman, M.G. Scott and A.S. Ribnick, Text. Res. J., 47 (1977) 761.
- 6 H.J. Oswald, E.A. Turi, P.J. Harget and Y.P. Khanna, J. Macromol. Sci., Phys., 13 (1977) 231.
- 7 J. Vaníček, in I. Buzás (Ed.), Thermal Analysis, Vol. 3, Proc. 4th ICTA, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975, p. 379.
- 8 J. Vaníček, Thermochim. Acta, 30 (1979) 1.
- 9 P.J. Holdsworth and A. Turner-Jones, Polymer, 12 (1971) 195.
- 10 W. Holfeld and M.S. Shepard, Text. Chem. Color., 10 (1978) 18/26.

6. Vaníček J., Stanovení rovnovážné teploty tání a skelného přechodu u polyesterových vláken. Chemický průmysl 25/50, 8, (1975)



Obraz 1. Závislost teploty tání a skelného přechodu na teplotě pro polyesterové vlákna.

akrolein — metylmetakrylát	$r_1 = 0,58, r_2 = 0,07$
akrolein — butylakrylát	$r_1 = 0,70, r_2 = 0,05$
akrolein — vinylacetát	$r_1 = 1,60, r_2 = 0,30$
akrolein — vinylchlorid	$r_1 = 775, r_2 = 0,055$

Dále byly korelovány body tání a rozpustnost produktů v závislosti na obsahu akroleinu ve vzniklém kopolymeru.

Stanovení rovnovážné teploty tání a skelného přechodu u polyesterových vláken

Jiří Vaniček,

Chemopetrol — k. p., Šílon, Planá nad Lužnicí

Redakci došlo 15. 8. 1974

877.494.674
878.01:538

Autor studoval pomocí diferenciálního kalorimetru fyzikální chemické vlastnosti polyesterových vláken: rovnovážnou teplotou tání a skelný přechod u nedlouhých vláken.

Úvod

Význam termické analýzy v polymerní chemii je především v kvalitativním posouzení rozdílů termického chování různých polymerů. Tvar termogramu je ovlivněn řadou faktorů, jako je tvar a velikost vzorku, rozložení vzorku v měřicí cele, velikost styčné plochy mezi vzorkem a ohřevným elementem atd. Dále jsou to podmínky měření, tedy rychlost ohřevu nebo chlazení vzorku, zvolená citlivost přístroje, průtok plynů v okolí měřicí cely apod. Uplatňuje se i tepelná historie vzorku, jeho počáteční struktura.

Přesto však lze za určitých okolností tyto vlivy eliminovat a dosáhnout reprodukovatelných a kvantitativních výsledků vhodných pro posouzení fyzikální chemických vlastností polymeru a vláken. Cílem této práce je ukázat některé takové aplikace.

Pokusná část

Pro všechna měření jsme používali diferenciální kalorimetr DSC-1B (Perkin-Elmer Corporation) a měřili běžná provozní vlákna. Před měřením jsme vlákno dvakrát vyprali v metanolu, aby se odstranila povrchová preparace. Vlákna jsme nechali oschnout za laboratorní teploty a nastříhali jsme z nich kousky 1 až 2 mm dlouhé. Vzorky o hmotnosti $10 \pm 0,1$ mg jsme vložili do netlakových hliníkových pánviček s víčkem. Průtok dusíku byl 15 ml/min. Citlivost přístroje byla $33,5 \mu\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$ [$8 \mu\text{cal} \cdot \text{s}^{-1}$]. Citlivost zapisovače byla volena podle charakteru a teplotního zabarvení sledovaného procesu. Pokud v textu není uvedeno jinak, měřili jsme při rychlosti 16 K/min. Poměrně vysoká rychlost měření je volena ve snaze zkrátit čas jednotlivých měření na minimum.

Výsledky a diskuse

Rovnovážná teplota tání

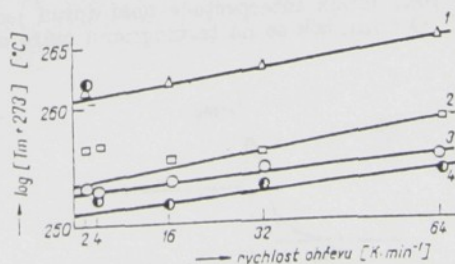
Tání krystalických polymerů neprobíhá při definované teplotě, ale v určitém teplotním intervalu a často i v průběhu vlastního tání dochází k rekrystalizaci, která ovlivňuje výslednou hodnotu i tvar tavného píku. Často se vyskytuje i vícenásobný bod tání^{1,2}. Bod tání je ovlivněn i počáteční strukturou vlákna. Lze např. pozorovat, že bod tání nedlouženého vlákna je v průměru o deset stupňů vyšší než bod tání téhož vlákna po vyloužení na dynamometru.

Chceme-li tedy vyloučit vliv nadmolekulární struktury polymeru, je nutno stanovit tzv. rovnovážnou teplotu tání (T_m^0). Při stanovení T_m^0 vycházíme z Floryho teorie tání polymerů³. Tato teorie je rozpracována v pracích Fischera⁴, Mendelkerna⁵ a Wunderlicha⁶. Z teorie plyne, že rovnovážnou teplotu tání lze stanovit ze závislosti bodu tání na reciproké hodnotě dlouhé periody $1/L$ pro $L \rightarrow \infty$. Vzhledem k tomu, že určité krystalizační teplotě odpovídá určitá dlouhá perioda, lze rovnovážnou teplotu tání stanovit také ze závislosti bodu tání na teplotě krystalizace (T_c). Potom platí pro průsečík této závislosti s přímkou $T_m = T_c$, že $T_m = T_m^0$.

Při stanovení T_m^0 jsme postupovali tak, že jsme vlákno tavili 10 minut při 290 °C a pak prudce ochladili na krystalizační teplotu T_c . Vzorek krystaloval po dobu, která odpovídala dvěma až třem poločasům krystalizace. Vzhledem k tomu, že byly sledovány i kopolymery, kde nejsou známy ani přibližné hodnoty poločasů krystalizace, bylo postupováno tak, že doba krystalizace byla odhadnuta a „stálost“ krystalického uspořádání byla kontrolována tak, že doba krystalizace se postupně prodlužovala o 1 až 2 hodiny. Pokud se nelišila hodnota bodu tání při dvou následujících časech temperace při rychlosti měření 64 K/min, byla tato doba krystalizace považována za dostatečnou.

Pro každou krystalizační teplotu byla stanovena závislost bodu tání na rychlosti ohřevu (po korekci na tepelnou setrvačnost při různých rychlostech ohřevu). Byla sestavena závislost $\log T_m$ na rychlosti ohřevu [podle Strelly⁷].

Jak plyne z obrázku 1, obecně má tato závislost minimum. Vzrůst bodu tání za nízkých rychlostí ohřevu je zřejmě důsledkem rekrystalizace, vzrůst za vysokých rychlostí ohřevu souvisí zřejmě s přehříváním. Extrapolací pravé části závislosti na nulovou rychlost ohřevu byla získána teplota tání polymeru pro danou krystalizační teplotu. Na obrázku 2 je uvedena závislost takto extrapolovaných bodů tání na krystalizační teplotě.



Obr. 1. Závislost bodu tání (T_m) izotermicky krystalizovaného polyethylentereftalátu při různých krystalizačních teplotách (T_c) na rychlosti ohřevu. Extrapolace T_m na nulovou rychlost ohřevu

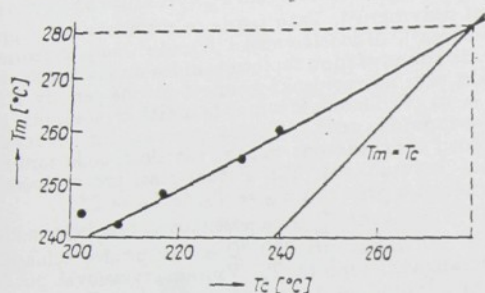
1 - 242 °C; 2 - 231,8 °C; 3 - 216,8 °C; 4 - 207,5 °C

Tabulka I

Hodnoty rovnovážné teploty tání kopolyesterů
(PET + kyselina 5-sulfoizoftalová)

vzorek	A	B	C	D
kyselina 5-sulfoizoftalová [% mol.]	0,0	2,0	2,0	2,0
DEG [% mol.]	3,29	4,48	2,35	5,75
zjištěná hodnota T_m^0 [°C]	278,8	276,0	278,0	273,5
korigovaná hodnota T_m^0 [°C]	282,8	283,8	283,2	282,8

V tabulce I je uvedena hodnota T_m^0 stanovená pro několik kopolyesterů modifikovaných 2 % mol. kyseliny 5-sulfoizoftalové. V polymeru je přítomno také určité množství diethylglykolových jednotek (DEG). V posledním řádku tabulky I je uvedena hodnota T_m^0 korigovaná na depresi bodu tání vlivem modifikovaných monomerních jednotek za předpokladu, že 1 % mol. modifikovaných monomerních jednotek snižuje bod tání o 1,2 °C.

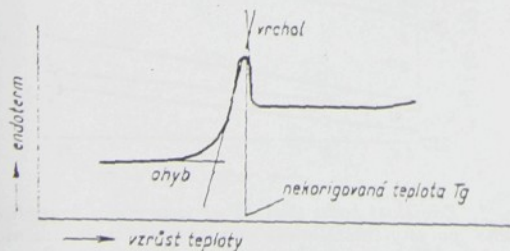


Obr. 2. Určení rovnovážné teploty tání (T_m^0) ze závislosti T_m proti T_c . Rovnovážná teplota tání se určí z průsečíku této závislosti s přímkou $T_m = T_c$.

Lze tedy usuzovat, že rovnovážná teplota tání čistého polyethyltereftalátu (PET) by byla asi 283 °C. Zjištěné hodnoty jsou v dobrém souhlasu s výsledky Wlochowicze a Przigočského⁹⁾, kteří na běžném PET (bez udání obsahu DEG) naměřili extrapolací závislosti T_m na 1/L hodnotu $T_m^0 = 278 \pm 2$ °C. V této práci uvedené výsledky byly naměřeny v naší laboratoři již v roce 1972⁹⁾.

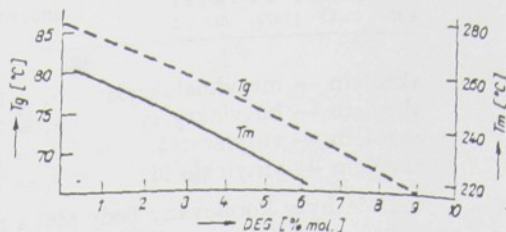
Stanovení skelného přechodu u nedlouhých vláken

Skelný přechod se projevuje na termogramu jako zvýšení tepelné kapacity polymeru v důsledku uvolnění rovnováhy pohybu molekul. V závislosti na tepelné historii se může v oblasti skelného přechodu objevit endotermický pík, jehož interpretace není dosud jednotná, např.^{10,11)}. O tom, jak se na termogramu může projevit



Obr. 3. Průběh odskelnění amorfního vlákna PET po chlazení rychlostí 4 K/min a při následujícím ohřívání rychlostí 16 K/min

Termogramu je uveden způsob vyhodnocení polohy píku a polohy ohybu v oblasti skelného přechodu



Obr. 4. Závislost teploty skelného přechodu (T_g) a teploty tání (T_m) na obsahu diethylglykolových jednotek v řetězci polyethyltereftalátu

tepelná historie amorfního PET vlákna, jsme již referovali dříve¹²⁾.

Pro sledování skelného přechodu bylo používáno amorfni nedloužené vlákno, které vykazovalo dvojnásobnou rychlost 10⁻³. Při temperaci vlákna v blízkosti T_g se objevuje na termogramu endotermický pík, který je tím výraznější, čím delší byla doba tepelné expozice. Pík se vytváří i v případě, že vlákno zahřejeme na 80 °C a pak ochlazujeme definovanou rychlostí. Čím pomalejší je následující ochlazování vlákna zpět na laboratorní teplotu, tím výraznější je endotermický pík při následujícím ohřevu. Velikost píku je závislá také na rychlosti ohřevu. Obecně se dá říci, že endotermický pík v oblasti skelného přechodu je tím výraznější, čím pomalejší je rychlost chlazení a čím větší je následující rychlost ohřevu. Je-li rychlost chlazení větší než následující rychlost ohřevu, endotermický pík v oblasti skelného přechodu se neobjeví.

Abychom eliminovali vliv tepelné historie vlákna, běžně měříme skelný přechod tak, že vlákno zahřejeme na 80 °C a pak ochlazujeme rychlostí 4 K/min. Po ochlazení na laboratorní teplotu měříme skelný přechod při rychlosti 16 K/min. Způsob hodnocení termogramu je patrný z obrázku 3. Hodnotíme polohu maxima endotermického píku na teplotní stupnici. Poloha tohoto vrcholu má daleko největší reprodukovatelnost v porovnání s ostatními charakteristickými body na termogramu. Tímto způsobem lze určit skelný přechod s přesností 0,2 °C. Získaná hodnota nezávisí na stáří vlákna ani na jeho orientaci (dvojnásobná vlákna se mění v intervalu 2 až 6. 10⁻³).

Měření T_g je vhodné především k relativnímu srovnání polymerů s různým obsahem modifikační složky. Zjištěné hodnoty T_g jsou poněkud vyšší, než je tomu při stanovení T_g jinými metodami (kolem 80 °C). Jestliže však extrapolujeme takto zjištěné hodnoty na nulovou rychlost ohřevu a nulovou navážku vzorku, a uvážíme, že průměrná vzdálenost mezi polohou píku a ohybem na křivce, který je častěji považován za skelný přechod, je 6,0 °C, pak takto korigovaná hodnota skelného přechodu je srovnatelná s výsledky jiných metod (kolem 65 až 70 °C).

Na obrázku 4 je vynesena závislost teploty skelného přechodu (T_g) na obsahu DEG v PET. Pro úplnost je uvedena v grafu také závislost bodu tání (T_m) na obsahu DEG. (Bod tání byl stanoven u vlákna po přetavení při 290 °C po 10 minut a po definovaném chlazení a krystalizaci při rychlosti 16 K/min.) Srovnání směrnic obou závislostí a reprodukovatelnosti obou měření ukazuje, že přesnost stanovení DEG z hodnoty T_g je asi dvakrát až třikrát přesnější než z hodnoty T_m a je srovnatelná s přesností dosaženou pomocí plynové chromatografie. Přitom stanovení trvá 20 minut a se stejným vzorkem lze měření několikrát opakovat, zatímco u plynové chromatografie je výsledek znám až za několik hodin. Z obrázku 4 plyne, že při nulovém obsahu DEG by měl PET $T_g = 86$ °C. Po korekci na nulovou rychlost a navážku a po korekci na vzdálenost píku a ohybu je to asi 73 °C.

Závěr

V práci je uveden způsob stanovení rovnovážné teploty tání vlákna z polyethyltereftalátu a modifi-

ovaného polyesteru ze závislosti teploty krystalizace teploty tání. Bylo zjištěno, že jedno molární procento modifikovaných monomerních jednotek snižuje hodnotu rovnovážné teploty tání asi o 1,2 °C. Čistý poly-
tylén tereftalát by měl rovnovážnou teplotu asi 83 °C. Dále je uveden způsob stanovení teploty skelného přechodu u nedlouženého polyesterového vlákna vysokou přesností, což umožňuje stanovit obsah di-
tylén glykolových jednotek v řetězci s přesností, která je srovnatelná s výsledky získanými plynovou chromatografií.

Seznam symbolů

- dlouhá perioda skládaných krystalů
- bod tání
- rovnovážná teplota tání
- teplota krystalizace

T_g — teplota skelného přechodu
DSC — diferenciální snímací kalorimetrie

Literatura

1. Fischer, E. W.: Macromolecular Microsymposia VIII and IX. (B. Sedláček Edit.), London, Butterworths, 1972, s. 113. —
2. Flory, P. J.: Chem. Phys. 17, 223 (1949). — 3. Fischer, E. W.: Kolloid. Z. 231, 458 (1969). — 4. Mandelkern, L.: Rubber Chem. Tech. 32, 1392 (1959). — 5. Wunderlich, B.: Polymer 5, 611 (1964). — 6. Strella S.: J. Appl. Polymer Sci. 7, 1281 (1963). —
7. Wlochowicz A., Przygocki, W.: J. Appl. Polymer Sci. 17, 1197 (1973). — 8. Miller, G. W.: Thermochimica Acta 8, 129 (1974). —
9. Vaníček, J., Faktorová, M.: Termická analýza PET II (Důležitá výzkumná zpráva), Silon, n. p., Planá nad Lužnicí 1972. —
10. Wunderlich, B., Weitz, A.: Thermal analysis of polymeric glasses at elevated pressure, 4th International Conference on Thermal Analysis, Budapest 8.—13. Julý 1974, Section 2. —
11. Panke, P., Wunderlich, W.: Relaxation phenomena in PMMA above the glass transition temperature, ibid., Section 5. —
12. Vaníček, J., Berka M.: Chemické vlákna, 24, 95 (1974).

DSC INVESTIGATION ON INTERCHANGE REACTIONS IN THE MELT OF DIFFERENT POLYESTERS

J. BUDÍN, J. VANÍČEK

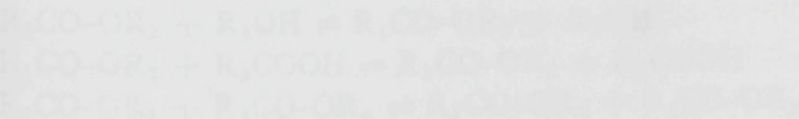
Chemical Research, Research Department, Plant and Lumber, 201 01 Zlín - City (Czechoslovakia)
Received March 10, 1979

7. Budín J., Vaníček J.: DSC Investigation on Interchange Reaction in the Melt of Different Polyesters. *Thermochimica Acta* **28**, 15 – 21 (1979) or Proceedings of the 1st European Symposium on Thermal Analysis HEYDEN, London, 1977

The course of a randomization process in the melt of poly(ethylene terephthalate) and other polyesters has been investigated by determining changes in T_g , T_m and T_c measured by DSC. The results show that randomization is a complex process. On the other hand, T_g and T_m changes indicate further processes taking place during the randomization of the melt of polyesters, e.g. the change of molecular mass and other factors.

INTRODUCTION

The melt of polyesters is a complex system. The randomization process is a complex process. The randomization process is a complex process. The randomization process is a complex process.



These reactions are reversible. The randomization process is a complex process. The randomization process is a complex process. The randomization process is a complex process.

DSC INVESTIGATION OF INTERCHANGE REACTIONS IN THE MELT OF DIFFERENT POLYESTERS

J. BUDÍN AND J. VANÍČEK

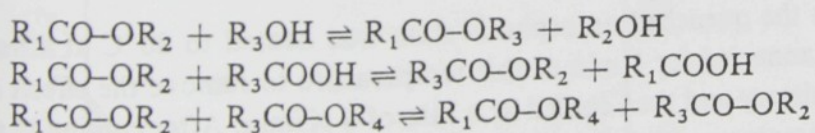
Chemopetrol-Silon, Research Department, Planá nad Lužnicí, 391 02 Sezimovo Ústí (Czechoslovakia)
(Received 14 December 1977)

ABSTRACT

The course of a randomization process in the melt of poly(ethylene terephthalate) and other polyesters during melt-blending was observed by determining changes in T_g , T_c and T_m measured by DSC. The melting point of isothermic annealed copolyesters is the most advantageous criterion for determining the degree of randomization process. On the other hand, T_g and T_c are influenced by further processes taking place during the melt-blending of two kinds of homopolyesters, e.g. the changes of molecular mass and molecular mass distribution etc.

INTRODUCTION

The ester links of poly(ethylene terephthalate) (PET) formed during polycondensation are still reactive and the molecules of different sizes can continue to react together in different ways. Ester interchange reactions also take place in the melt of PET and other polyesters^{1, 2}



Three types of interchange reactions are possible, but the concentration of the end-groups is 400 times lower than that of ester groups for the polyester, $\bar{P}_n = 100$. Owing to these interchange reactions, block copolyesters formed at the first stage of melt-blending undergo randomization. When the interchange reaction is allowed to proceed to completion, random copolymer is produced identical with that prepared from the corresponding monomers by melt polycondensation. The course of the randomization process was followed by measuring the melting point of copolyesters (by penetrometer¹, by using a Kofler block² or by NMR³). Most of these studies are concerned with a modification of PET to obtain improvements in certain textile PET fibre properties. Recommended concentrations of modifying component are from 5 to 10 mole%.

In the present work, we have made an attempt to determine the course of the randomization process in the melt of PET and poly(ethylene isophthalate) (PEI), poly(2,2-dimethylpropylene terephthalate) (PNT) or poly(tetramethylene terephthalate) (PBT), respectively, observing the changes in T_g , T_c and T_m measured by DSC (Perkin-Elmer 1B).

EXPERIMENTAL

The above polyesters were prepared by normal methods from the respective dimethylesters of dicarboxylic acids and diols using $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ as catalysts and H_3PO_4 as a stabilizer of the thermal degradation. A desired amount of dried polyester chips was added to a PET melt after a polycondensation so that the concentration of modifying component was 8 mole %. The contents of the reaction vessel were stirred under N_2 at 280°C and the samples taken in a form of a quenched amorphous foil. It was possible to carry out the melt-blending reaction under vacuum (113 Pa). The amount of the comonomer in the samples was checked by IR spectroscopy (isophthalic acid) and gas chromatography (2,2-dimethylpropylene glycol and tetramethylene glycol) and it was 8 mole % (related to the structural units) in all cases.

Specific viscosities of the samples taken during melt-blending were determined in the phenol-tetrachlorethane (1 : 3) mixture at 30°C , $c = 1 \text{ g}/100 \text{ ml}$. The amount of diethylene glycol (DEG) in PET ranged from 0.7 to 0.8 wt. %.

DSC measurements were carried out on a DSC-1B instrument (Perkin-Elmer). The weight of polymer sample was 10 mg and the sensitivity of the measurement on DSC was 33.4 mJ s^{-1} full scale. The characteristic temperatures of transitions were determined as follows.

Glass transition temperature, T_g (ref. 4)

A sample in the quenched amorphous state was heated to 80°C at a heating rate of 16 K/min, annealed for 1 min at this temperature to remove the effects of its previous thermal history and then cooled at a rate of 4 K/min. After cooling to room temperature, the sample was again heated to 80°C at a heating rate of 16 K/min. The temperature of the maximum of the endothermic peak was read from the chart. This value was extrapolated to zero heating rate and zero weight of sample. This procedure ensures good reproducibility of the measurement.

Cold crystallization temperature, T_c (ref. 5)

An amorphous sample was heated to 160°C at a heating rate of 4 K/min. The temperature of the maximum of an exothermic peak (T_c) was read from the chart.

Melting point, T_m

The melting point of the reaction product after melt-blending was determined after isothermal crystallization of a sample at 200°C for 8 h under dry nitrogen. A rate

of heating of 16 K/min was used for the measurement of melting points. Under these conditions, two endothermic melting peaks T_{m1} and T_{m2} appear on the chart. To find the reason for the double melting peak, the sample was annealed for varying times and was then scanned at various heating rates. The value of T_m at different heating rates was corrected for thermal delay on the basis of the shifts in melting points of standard metals at different heating rates.

RESULTS AND DISCUSSION

The considerable fall in T_g (Fig. 1) after the mixing of polyester melts is characteristic of this system. As is evident, two separate T_g values are not observed but the addition of a polyester acts as a plasticizer. T_g again increases as randomization proceeds and it next reaches the value determined for the corresponding statistical copolyester.

The temperature of cold crystallization, T_c , is the temperature of the maximum of the exothermic peak of the crystallization of an amorphous sample. A value of T_c can be affected by many factors including the molecular mass of a polymer, the orientation of molecules, the presence of nuclei of crystallization, the chemical and structural type of the comonomer and its distribution along the polymer chain. Generally, T_c increases with increasing value of molecular mass (η_{spec}) for a given type of polymer⁵.

At the initial part of the reaction, T_c decreases (Fig. 2), especially in the case of melt-blending PET and PBT, due to the decrease of specific viscosity (Fig. 3) and the higher rate of crystallization of PBT in comparison with PET. An increase of T_c at the further stage of the melt-blending can be ascribed to the formation of a random

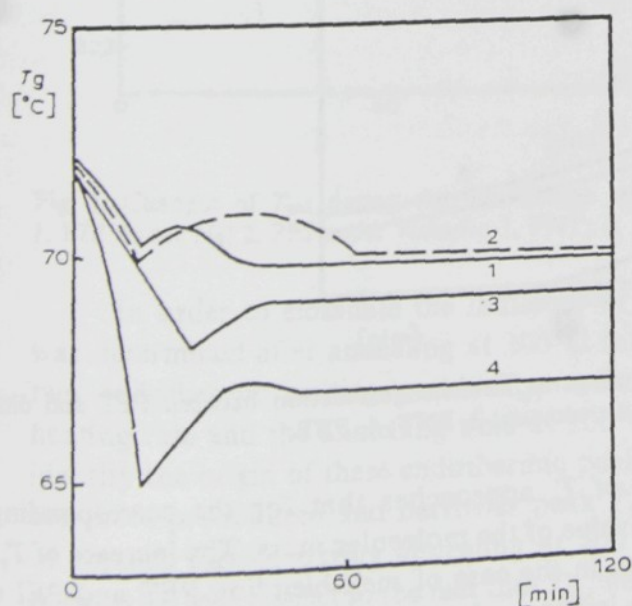


Fig. 1. Changes in T_g during the interchange reaction between PET and different polyesters 1, PEI under N_2 ; 2, PEI under vacuum; 3, PNT; 4, PBT.

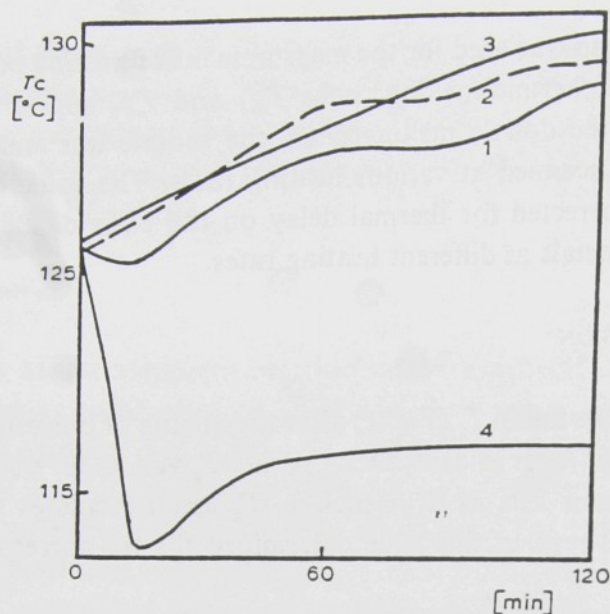


Fig. 2. Changes in T_g during the interchange reaction between PET and different polyesters. 1, PEI under N_2 ; 2, PEI under vacuum; 3, PNT; 4, PBT.

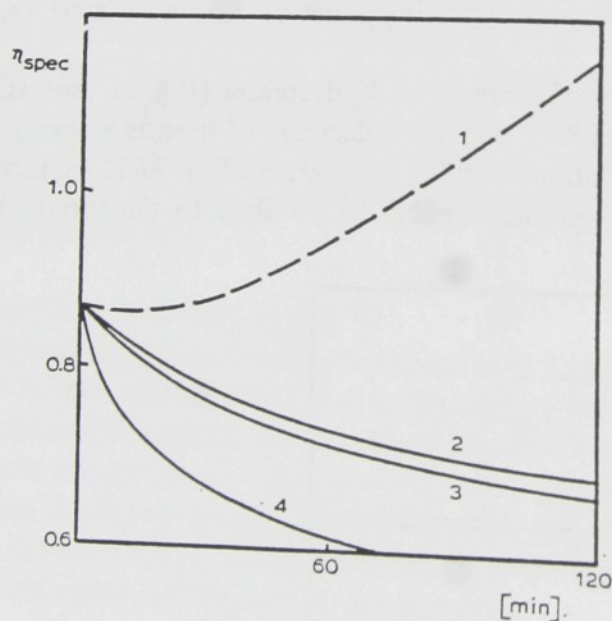


Fig. 3. Changes of η_{spec} during the interchange reaction between PET and different polyesters. 1, PEI under N_2 ; 2, PEI under vacuum; 3, PNT; 4, PBT.

copolyester. The value of T_g approaches that for the corresponding random copolyester with the same value of the molecular mass. The increase of T_g from the very beginning of the reaction in the case of melt-blending PET and PEI under vacuum can be attributed to the increase of η_{spec} due to a polycondensation reaction taking place under these conditions.

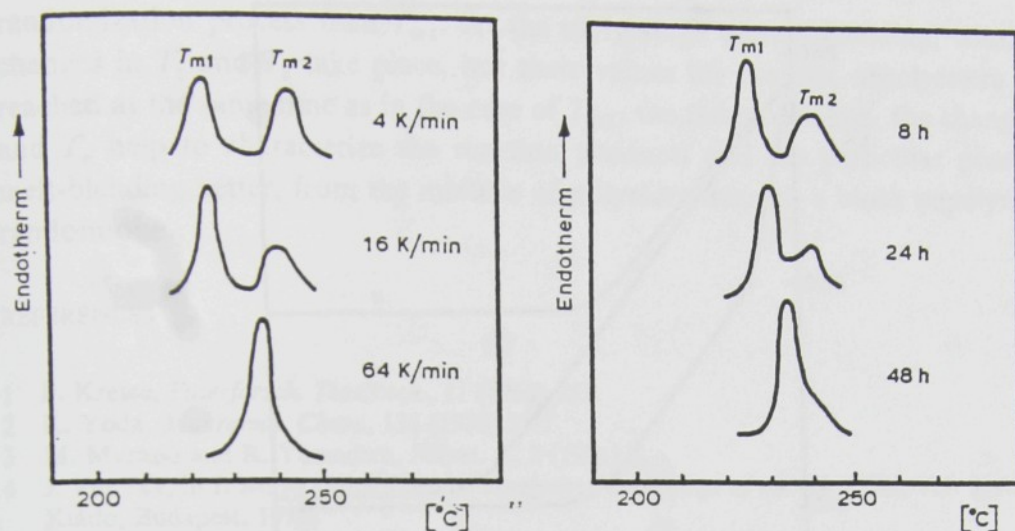


Fig. 4. The effect of the heating rate and time of isothermal annealing at 200°C on the heating curve random copoly(ethylene terephthalate/isophthalate) (92/8). (a) Annealing time 8 h; (b) heating rate 8 K/min.

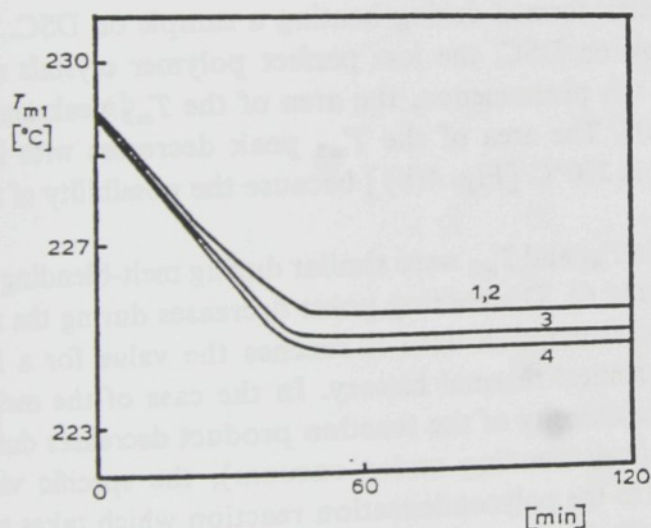


Fig. 5. Changes of T_{m1} during the interchange reaction between PET and different polyesters. 1, PEI under N_2 ; 2, PEI under vacuum; 3, PNT; 4, PBT.

In order to eliminate the influence of recrystallization⁶ on melting point, T_m was determined after annealing at 200°C for 8 h. Under these conditions, there are two endothermic melting peaks, T_{m1} and T_{m2} . We investigated the effect of the heating rate and the annealing time at 200°C on the course of melting, in order to identify the origin of these endothermic peaks (Fig. 4). As the experiments indicate, the more pronounced and narrower peak T_{m1} evidently corresponds to the melting of crystals formed during annealing at 200°C. This assumption seems to be quite reasonable with respect to the fact that T_{m1} becomes more pronounced with increasing annealing time at 200°C [Fig. 4(b)] and that overheating becomes greater by using the higher heating rate on DSC [Fig. 4(a)]. The other peak, T_{m2} , can be ascribed to

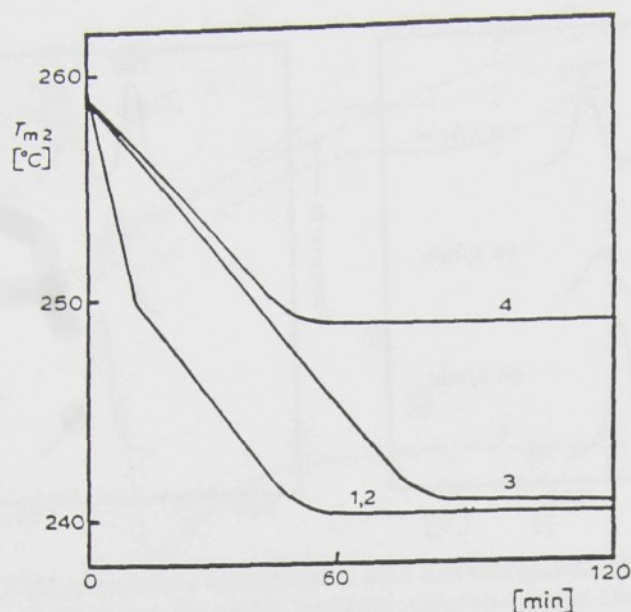


Fig. 6. Changes of T_{m2} under the same conditions used in Fig. 5.

the melting of crystals formed during heating a sample on DSC. The higher rate of heating of a sample on DSC, the less perfect polymer crystals are formed during heating. Owing to this phenomenon, the area of the T_{m2} peak and the value of T_{m2} decrease [Fig. 4(a)]. The area of the T_{m2} peak decreases with increasing time of previous annealing at 200°C [Fig. 4(b)] because the possibility of recrystallization is reduced.

The changes in T_{m1} and T_{m2} were similar during melt-blending of PET and other polyesters (Figs. 5 and 6). The melting point decreases during the reaction in agreement with theoretic assumption until it reaches the value for a fully random copolyester with an identical thermal history. In the case of the melt-blending under nitrogen, the specific viscosity of the reaction product decreases during the reaction. In the other case (melt-blending under vacuum), the specific viscosity increases during reaction due to the polycondensation reaction which takes place under these conditions (Fig. 3). The changes of molecular mass (specific viscosity) during melt-blending did not influence the course of the randomization reaction characterized by the fall in T_{m1} and T_{m2} . This is in agreement with the theoretical expression for the melting point of polymers⁷.

To summarize the results obtained, the melting point of isothermally annealed copolyesters is the most advantageous criterion for determining the degree of the randomization process. The melting point decreases during the reaction until it reaches the value of a random copolyester with the same thermal history. On the other hand, T_g and T_c are influenced by further processes taking place during the melt-blending of two kinds of homopolyesters, e.g. the changes of molecular mass, the molecular mass distribution, etc.

As was mentioned above, T_{m2} is influenced by recrystallization during measurement on DSC and is therefore less suitable for the determination of the course of the

randomization process than T_{m1} . At the early stage of melt-blending, considerable changes in T_g and T_c take place, but their values for random copolyesters are not reached at the same time as in the case of T_{m1} . On the other hand, the changes in T_g and T_c help to characterize the reaction products and the particular phases of a melt-blending better, from the mixture of polymers through a block copolymer to a random one.

REFERENCES

- 1 P. Kresse, *Faserforsch. Textiltech.*, 11 (1960) 353.
- 2 K. Yoda, *Makromol. Chem.*, 136 (1970) 311.
- 3 M. Murano and R. Yamadera, *Polym. J.*, 2 (1971) 8.
- 4 J. Vaníček, in I. Buzas (Ed.), *Thermal Analysis: Proceedings of the 4th ICTA*, Vol. 3, Akademiai Kiado, Budapest, 1975.
- 5 J. Vaníček, J. Budín and M. Berka, *J. Therm. Anal.*, 12 (1977) 83.
- 6 P. J. Holdsworth and A. Turner-Jones, *Polymer*, 12 (1971) 195.
- 7 L. Mandelkern, *Crystallization of Polymers*, McGraw-Hill, New York, 1964.

8. Budín J., Vaníček J.: Termooxidační degradace modifikovaného polyesteru. Chemický průmysl 27(1), 14 (1977)

1 mol.%
ňována
s teplo-
do
ikny,
nosti
n byly

aný
s při-
285 °C
h
i te-

mol.%
m

ší
.
kol,

sné
;

Termooxidativní degradace modifikovaného polyetylentereftalátu

B u d í n Jiří, V a n í č e k Jiří

Závodní výzkum n.p. Silon, Planá nad Lužnicí

Byla sledována termooxidační stabilita polyetylentereftalátu /PET/ modifikovaného Na solí 5-sulfoisofthalové kyseliny /NaSIP/ při různém obsahu diethylenglykolu /DEG/ na přístroji DSC. Se vzrůstajícím obsahem DEG dochází ke snížení termooxidační stability modifikovaného PET.

Исследования была устойчивость к термоокислению полиэтилентерефталата /ПЭТФ/, модифицированного Na -солью 5-сульфоизофталевой кислоты при разном содержании диэтиленгликоля на установке ДСЦ. С повышающимся содержанием диэтиленгликоля доходит к понижению устойчивости к термоокислению модифицированного ПЭТФ.

A thermooxidative stability of polyethyleneterephthalate /PET/ modified by Na salt of 5-sulfoisophthalic acid has been investigated, with different diethylene-glycol content by means of apparatus DSC. Decrease of thermooxidative stability of modified PET is effected with increasing DEG content.

textilním zpracování nebo při praktickém používání a je často limitujícím faktorem jejich praktické použitelnosti. Tak např. atraktivní modifikace PET polyglykoly za účelem snížení elektrostatického náboje, zvýšení navlhavosti, zvýšení barvitelnosti disperzími barviv a snížení sklonu ke žmolkování dosud nenašla širšího uplatnění v důsledku, že jejich malé termooxidační stability a rychlého procesu stárnutí².

Příčinou toho jsou etherické vazby polyglykolových segmentů, které se snadno štěpí za podmínek termooxidační degradace při relativně nízkých teplotách

esterifikace je bezesporu nej-
ejším postupem při přípravě mo-
ných polyesterových vláken¹.

ou kopolyesterifikační kompo-
n aktivní skupinou je Na sůl
y 5-sulfoisofthalové /NaSIP/.

vybývá afinitu vláken k ba-
barvivům /Tesil 31, Trevira
ermooxidační degradaci v pro-

ípravy polyesteru lze vyložit
ým zabráněním pronikání vaku-
polykondenzačního zařízení.

idační stabilita modifikovaných
vůlek nabývá na významu při jejich

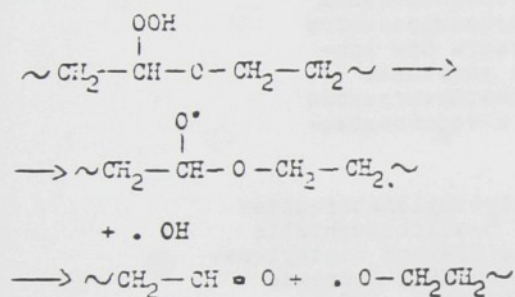
1 mol. %
ňována
s teplo-
do
ákný,
nosti
en byly

aný
s při-
285 °C
h
i te-

mol. %
m
ší
kol,

né

nebo za působení UV záření. Počáteční krok termooxidační degradace etherové vazby zahrnuje tvorbu hydroperoxidu na α uhlíku. Hydroperoxydy pak podléhají homolytickému štěpení za vzniku hydroxylového a alkoxylového radikálu jehož přeskupení vede ke štěpení etherové vazby.



Podobně snižují termooxidační stabilitu PET diethylenglykolové jednotky v polyesterovém řetězci, které jsou produktem vedlejších reakcí při přípravě PET. Vznik DEG podporují především kopolyesterifikační komponenty obsahující sulfoskupinu³. V důsledku toho takto modifikovaného vlákna vykazují většinou zvýšený obsah DEG ve srovnání s nemoifikovaným PET.

Zimmermann⁴ studoval termooxidační stabilitu PET modifikované kyselinou sebakovou, NaSIP, diethylenglykolem /DEG/ metodou DTA. Přítomnost modifikační komponenty se projevila snížením termooxidační stability polyesteru. Termooxidační stabilita modifikovaného PET⁵ /DTA/ při použití kyseliny isoftalové, K sul 5-sulfoisoftalové, 5-hydroxyisoftalové jako kopolyesterifikační komponenty byla nižší než u nemoifikovaného PET a se vzrůstajícím obsahem modifikační složky se snižovala. PET modifikovaný 5-nitroisoftalovou kyselinou vykazuje značnou odolnost vůči termooxidační degradaci⁵.

V této práci byla sledována termooxidační stabilita PET modifikovaného NaSIP při různém obsahu DEG na přístroji DSC Perkin Elmer 1B.

Experimentální část

Příprava polymeru

PET s různým obsahem DEG byl připraven v laboratorním polykondenzačním zařízení ve formě granulátu. Před začátkem reesterifikace dimethyltereftalátu ethylenglykolem byl přidán k reakční směsi DEG v množství o 1,5 hm. % /vztaženo na hmotnost polymeru/ nižší než požadovaný konečný obsah DEG v polyesteru. Po skončené reesterifikaci /220 °C/ byl přidán stabilizátor a katalyzátor polykondenzace, resp. modifikační složka ve formě 30 % roztoku sodné soli bis/2-hydroxyethyl-5-sulfoisoftalátu/ v ethylenglykolu. Polykondenzace probíhala při teplotě 280 °C a tlaku 133 Pa. Vlákně bylo připraveno na laboratorním zvláknovacím a dlužicím zařízení. Obsah DEG v polyesteru stanoven plynovou chromatografií po hydracinnolýze polymeru.

Měření termooxidační stability

Dlouhé vlákno /4,4 dtex/ bylo vypráno v methylalkoholu za účelem odstranění preparace a temperováno při 180 °C v sušárně po dobu 30 minut. Pak bylo vlákno nastříháno na délku cca 1 mm. Do měřicí pánvičky přístroje DSC Perkin Elmer 1 B bylo naváženo 4 mg takto připraveného vzorku. Měření bylo prováděno v otevřených měřicích pánvičkách v atmosféře kyslíku, jehož průtok byl 20 ml/s. Měřicí hlava přístroje byla upravena tak, že kyslík a plynné degradační produkty odcházely přímo do atmosféry. Rychlost zahřívání 16 °C/min.

Diskuse

Pro studium polyesterů DTA a TG. často používají speciálních kolikanásoch vysvětlování, které se přechodem následkem tání⁶, jiné existenci různých bodů přechodu a lizace v desintegraci obsahující namerané exotermické měření je výrazně PET^{9, 10}, začíná pro bodem tání nického přechodu s tání piku je dána v oblasti při roztavení vhodné kritéria vzorků polykondenzace termooxidační intenzivní

V literatuře se umožňuje bilitu PET přístroji DSC měření než upraveno díky měření 11, 12.

Na základě měření termooxidační stability

Diskuse

Pro studium termooxidační degradace polyesterů se používá především metody DTA a TG. V oblasti tání polymeru lze často pozorovat při použití diferenčních termooxidačních metod i několik násobný pík, což je v literatuře vysvětlováno různými způsoby. Tak u vláken se předpokládalo, že dvojitý pík je důsledkem ztráty orientace v oblasti tání⁶, jiná skupina prací předpokládá existenci dvou krystalických forem s odlišným bodem tání⁷. Nejpravděpodobnější příčinou násobného bodu tání je krystalizace v procesu tání⁸. Při měření jemně desintegrovaného vzorku PET v atmosféře obsahující kyslík byl na DTA křivce zaznamenán exotermický pík, který při srovnávacím měření nebyl pozorován. Tento pík je výrazem termooxidační degradace PET^{9, 10, 11}. Protože oxidace vzorku začíná probíhat již v pevné fázi před bodem tání polyesteru je plocha exotermického píku podstatně ovlivněna velikostí a tvarem vzorku. Velikost a tvar píku je dále ovlivňován rekrytalizací v oblasti bodu tání a změnou povrchu při roztavení vzorku. Jako zvlášť vhodné kritérium pro posouzení různých vzorků polyesterů z hlediska termooxidační stability se jeví teplota počátku termooxidativního píku T_{box} - počátek intenzivní oxidace.

V literatuře není dosud popsána metoda umožňující určit termooxidační stabilitu PET pomocí přístroje DSC. Přístroj DSC pracuje na poněkud jiném principu než přístroje DTA a bylo tedy nutno upravit již dříve vypracovanou metodu měření termooxidační degradace^{10, 11, 12}.

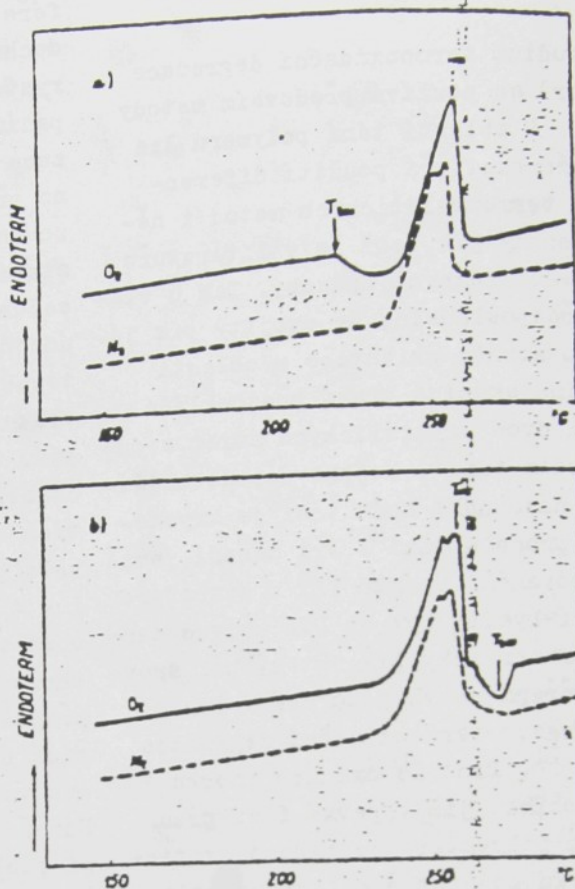
Na základě zkušeností získaných při měření termického chování PET v atmosféře

dusíku lze předpokládat, že bude docházet i v atmosféře kyslíku k rekrytalizací, která se projeví rozštěpením vrcholu tání¹³. Aby rekrytalizace byla snížena na minimum, bylo vlákně před měřením temperováno /krystalizováno/, aby se tím zaručil více méně stabilní průběh tání. Jak vyplývá z dosažených výsledků, tak i literárních údajů^{2,4} vhodným kritériem pro určení termooxidační stability polyesterových vláken je teplota počátku exotermního píku termooxidace T_{box} /obr. 1/. Reprodukovatelnost měření T_{box} se za použitých experimentálních podmínek pohybovala podle druhu polyesteru v rozmezí 1 - 4 °C. Dosažená malá reprodukovatelnost velikostí plochy exotermního píku termooxidační degradace $\pm 50\%$ je zřejmě způsobena uložením vzorku na měřicí pánvičce, které nezaručuje reprodukovatelnou velikost plochy vzorku. Naměřené hodnoty nelze srovnávat s údaji publikovanými pro DTA^{2,4}, neboť měření je v tomto případě prováděno za odlišných podmínek. Použitá metoda podává pouze relativní údaje /stejně jako DTA/ a je vhodná pro posouzení termooxidační stability řady polyesterových vláken. Podobně uvedená hodnota bodu tání T_m odečtená z termogramu při měření v atmosféře kyslíku neodpovídá bodu tání měřeného v atmosféře dusíku. Tvar endotermu tání je v tomto případě deformován současně probíhající exotermní termooxidační reakcí, především v případě, kdy termooxidace probíhá před bodem tání.

Z dosažených výsledků vyplývá, že rozhodujícím kritériem pro termooxidační stabilitu PET vláken vedle druhu a koncentrace katalyzátoru a stabilizátoru je obsah DEG a to jak u modifikovaného tak i nemodifikovaného PET. S rostoucím

obsahem DEG ve vlákne a to jak u modifikovaného PET tak i PET modifikovaného NaSIP se hodnota T_{box} posunuje k nižším hodnotám. Tedy se vzrůstem obsahu DEG se snižuje termooxidační stabilita polyesteru /tab. I./. Dříve publikované údaje o nižší termooxidační stabilitě PET modifikovaného NaSIP⁴ je nutno přičíst zvýšenému obsahu DEG než přítomnosti modifikační komponenty NaSIP v polyesterovém řetězci. Modifikované polyesterové vlákno o nízkém obsahu DEG má srovnatelnou termooxidační stabilitu s nemodifikovaným při použití stejného katalyzátoru přesterifikace $Mn/CH_3COO/2$ 0,03 mol %, polykondenzace $Sb/CH_3OO/3$ 0,036 mol % a stabilizátoru /tab. I., polyester 6,8/. Se vzrůstající koncentrací modifikační složky NaSIP nedochází ke snížení termooxidační stability modifikovaného polyesterového vlákna /tab. I., polyester 9, 11, 12/.

Termooxidační degradace PET probíhá radikálovým mechanismem a je urychlována katalyzátory přesterifikace dimethyltereftalátu ethylenglykolem. T_{box} nestabilizovaného PET je o 36 °C nižší než u PET stabilizovaného 0,55 mol % trionylfenylfosfitu /TNPP/ /tab. I., polyester 1,7/. Jejich negativní účinek lze do určité míry eliminovat přidávkou stabilizátorů na bázi tří nebo pětivalentního fosforu, které převádějí kationy přesterifikačních katalyzátorů na neaktivní fosfity nebo fosfáty /tab. I., polyester 1,6,7/. TNPP vykazuje vedle toho i antioxidační účinky, což se příznivě projeví na termooxidační stabilitě polyesteru¹⁴. U PET s nízkým obsahem DEG stabilizovaný TNPP termooxidační reakce za použitých experimentálních podmínek měření nastává



Obr. 1 Schematický tvar termogramu dlouženého temperovaného vlákna při zahřívání rychlostí 16 °C/min v atmosféře kyslíku a dusíku na přístroji DSC-1B. Na obrázku je vyznačen způsob hodnocení počátku termooxidační degradace T_{box} a bodu tání T_m' .
/a/ degradace se projeví ještě před bodem tání
/b/ degradace začne probíhat až za bodem tání

až nad teplotou tání polyesteru /tab. I., polyester 1, 6, obr. 1b/. Při posuzování termooxidační stability polymeru v pevné fázi je nutno vzít v úvahu změny krystalické fáze způsobené kopolymerizací. Se vzrůstajícím obsahem modifikační složky dochází ke zvýšení obsahu amorfní fáze a tím i ke zvýšení difuze kyslíku k reakčním centrálním¹⁵.

Tabulka I.

Polyester	DEG hm. %	NaSIP mol %	T _{box} °C	T _m °C	Stabilizátor 0,03 mol %
1	0,7	-	262	255,8	TNPP
2	2,0	-	240	252,1	TNPP
3	4,2	-	220	248,2	TNPP
4	9,9	-	220	234,6	TNPP
5	18,0	-	218	226,5	TNPP
6	0,8	-	248	257,1	H ₃ PO ₄
7	1,1	-	226	254,1	-
8	0,7	2	251	254,7	H ₃ PO ₄
9	1,5	2	236	251,7	H ₃ PO ₄
10	3,4	2	222	246,2	H ₃ PO ₄
11	1,4	4	236	250,2	H ₃ PO ₄
12	1,8	6	231	253,3	H ₃ PO ₄

Z analogie termooxidačního chování ostatních polymerů lze předpokládat, že se snižováním obsahu krystalické fáze, bude se snižovat i termooxidační stabilita polyesteru 15, 16. To se bude především projevovat při vyšších koncentracích modifikační složky / > 10 %/.

Literatura

1. Lacko V.: Výroba a vlastnosti polyesterových vláken. Alfa, Bratislava 1968
2. Zimmermann H., Becker D., Dao Duy Chu. XI. Aktiv vláknářů, České Budějovice 1974
3. Lacko V., Kristian P.: XI. Aktiv vláknářů, České Budějovice 1974
4. Zimmermann H., Becker D.: Faserforsch. u. Textiltech. 24, 1973, s. 479
5. Zlatev V. B., Konkin A. A., Djurbaum V. S.: Chim. volokna 14, 1972, č. 5, s. 17
6. White T. R.: Nature 175, 1955, s. 895
7. Bell J., Slade O.E., Dumbleton J.H.: J. Pol. Sci., A-2, 6, 1968, c. 1773
8. Fischer E.W.: Pure and Applied Chemistry, 31, 1972, č. 1-2
9. Naiki H., Kato T., Kogyo Kagaku Zasshi 69, 1966, s. 1816
10. Wiesener E.: Faserforsch. u. Textiltech. 19, 1968, s. 235
11. Šimo R., Diačík I.: Věda a výzkum v textilním průmyslu 10, 1969, s. 13
12. Šimo R.: Chem. vlákna 12, 1962, s. 101
13. Vaníček J.: X. Aktiv vláknářů, České Budějovice 1972
14. Kuzminskii A.S.: The Ageing and Stabilization of Polymers, Elsevier Publishing Company 1971
15. Reich L., Stivala S.S.: Elements of Polymer Degradation, Mc Graw - Hill Book Comp. 1971
16. Conley R.T.: Thermal Stability of Polymers, Marcel Dekker, 1970

9. Vaníček J : Some Application of DSC in Polyester Fiber Production , Thermal Analysis, Vol.3., Akadémiai Kiadó, (E.Buzás,Ed),Budapest 1975,p.379-388

SOME APPLICATIONS OF DSC IN POLYESTER FIBER PRODUCTION

J. Vaníček

Silon N.C., Research Department, Planá n. Luž.
391 02 Sezimovo Ústí, Czechoslovakia

ABSTRACT

Some applications of DSC in polyester fibers estimation have been given in presented paper. The process of glass transition temperature T_g measuring has been described, by means of which it is possible to state the content of diethylene glycol units in polyethylene terephthalate /PET/ with an accuracy comparable with the gas chromatography one. T_g of pure PET has been found in the neighbourhood of 73°C . Furthermore, the equilibrium melting temperature T_m^0 has been estimated for PET and a polyester modified by 2 moles % of 5-sulfoisophthalic acid. For pure PET, the T_m^0 is about 283°C . In the next part of presented paper, the relation has been given between the initial recrystallization temperature T_{rc} and fiber setting /or annealing/ conditions.

INTRODUCTION

The processes taking part in fiber preparation from polymer melt are of two different kinds in principle: the reological processes and the thermodynamic ones. As far thermodynamic, the transitions are here first of all, such as melting, crystallization and glass transition. The differential scanning calorimetry /DSC/ appears to be suitable for investigation of all these processes. The heating curves or cooling ones under suitable experimental conditions can give us a lot of valuable informations about these transitions in a polymer. First of all, it is suitable for relative judgment of behaviour changes of two polymers or copolymers respectively, or eventually for some samples judging of polymer with different thermal history. In our laboratory we have used the DSC in order to investigate following processes and constants: glass transition temperature, amorphous polymer behaviour, relative or absolute rate of crystallizations, recrystallization, heat and/or temperature of melting, thermal or oxidative degradation. In this paper, some these applications are described.

EXPERIMENTAL

All measuring have been made by using the differential calorimeter DSC-1B /Perkin -Elmer Corporation, USA/. The fibers of a routine production were used for said measuring. Before measuring, the fiber was washed two times in methanol in order to remove the finish oil or lubrication on the fiber surface. The fiber being dried at the room temperature, it was consequently cut in the pieces of 1 - 2 mm length. During all measurings, the sample weight was as high as 10 ± 0.1 mg. The measurings were made under atmospheric pressure in aluminous pans with covers by using nitrogen through flow 15 ml/min. The measuring range was 8 microcalories per minute. The sensitivity of recorder was elected according to the character and thermal intensity of investigated process. Usually, the measuring was made at the rate of 16 deg/min, as far as other conditions are not described in the further text of this paper. The relative high rate of heating has been elected in order to shorten the time necessary for measuring to the minimum.

RESULTS AND DISCUSSION

Glass Transition

The glass transition shows itself on the heating curves by increasing of polymer thermal capacity as a result of molecules Brownian motion loosening. Being dependent on the thermal history, the endothermic peak can appear in the region of glass transition, the explanation of which has not yet been having but one meaning. This peak becomes the more outstanding the slower the polymer is cooled after heating over glass transition temperature T_g or the longer an annealing of glass polymer near T_g is lasting.

In order to investigate the glass transition, the amorphous undrawn fiber has been used, the birefringence of which has appeared an order of 10^{-3} . In the Fig.1, we can observe the influence of amorphous fiber thermal history upon the heating curve shape in the region of glass transition. The polymer being annealed near T_g , the endothermic peak becomes more outstanding according to an annealing time. The peak will occur also in such case, the fiber will be heated to 80°C and then cooled by the defined rate. As it follows from the Fig.2, the peak is the more outstanding in the region of glass transition the slower the fiber has been cooled. If the rate of cooling is greater or equal to consequent heating rate at the T_g measuring, the peak does not occur and the glass transition obtains a character of second order transition.

In order to eliminate the influence of fiber thermal history, we are making the routine measuring of glass transition in such way that the fiber will be heated up to 80°C and then cooled by the rate 4 deg.

per min. After cooling to room temperature, we measure the glass transition by using the rate of 16 deg/min. We measure the maximum temperature value of endothermic peak. The reproducibility of thus stated value was not more than 0.2°C and this value was independent on the fiber age and on its orientation /the birefringence was changing its value from 2 to 6×10^{-3} /. Measured T_g is suitable to relative comparison of polymers with varying content of modifying agent. The found values of T_g have been rather higher being compared with T_g values measured by using of other methods /about 80°C /. If we extrapolate to zero weight and zero rate, the results are comparable with ones obtained by other methods /about $65 - 70^{\circ}\text{C}$ /. The relation between glass transition temperature and diethylene glycol units /DEG/ in PET is plotted in Figure 3. /The melting point was measured after fiber overmelting at 290°C and 10 minutes and then it was crystallized under defined conditions using the cooling rate 16 deg per min/. The comparison of slopes of both relations and reproducibilities of both measurements shows that the accuracy of DEG estimation is about two times better than compared with the same value obtained from T_m value, and it is the same one as obtained by gas chromatography. Besides, the measurement has been lasting 20 minutes only and it is to repeat several times by using the same sample, whilst the result is known after several hours using the gas chromatography.

From Figure 3 follows that PET would have $T_g = 86^{\circ}\text{C}$ at zero content of DEG. /After correction to zero rate and weight, it would be about 73°C /.

Equilibrium Melting Temperature

The melting of crystalline polymer does not take place at the defined temperature but in a certain temperature range, and the recrystallization influencing the resulting value and the shape of melting peak takes often place during the melting /1/. The multiple melting point takes often place, too. The melting point is also influenced by original fiber structure. Thus for instance, it was 10°C higher in the case of the undrawn fiber compared to the same one after the cold drawing.

If we want to eliminate the influence of polymer's supermolecular structure, we are to estimate so called equilibrium melting temperature T_m^0 /. In T_m^0 measuring, we get out of the Flory's polymer melting theory /2/. This theory has been developed in the letters of Fischer /3/, Mendelkern /4/ and Wunderlich /5/. There is following from this theory that it is possible to estimate the equilibrium melting temperature from the relation of melting point on the reciprocal value of long period $1/L$ for $L \rightarrow \infty$. With respect to the fact, certain long period length is up to certain crystallization temperature, it is possible to estimate the equilibrium melting temperature from the relation between melting point and

crystallization temperature $/T_c/$. T_m^0 is the crossing point of mentioned function with the straight line $T_m = T_c$.

Measuring T_m^0 , we went in such way that the fiber was melted 10 minutes at 290°C and then it was rapidly cooled to crystallization temperature T_c . The time of sample crystallization was up to two or three crystallization half-times. The dependence of melting point on heating rate was stated for every crystallization temperature /being corrected to thermal delay at different heating rates/. The dependence of $\log T_m$ on the heating rate was constructed as recommended by Strella /6/.

As it follows from Figure 4, this relation shows the minimum generally. Evidently, the melting point increasing at low heating rates is the result of a recrystallization, the increasing at high heating rates is connected with superheating. By extrapolation of right-hand part of function to zero rate, the polymer melting temperature for the given crystallization temperature was found. In Figure 5, the relation of this extrapolated melting points with the crystallization temperature is shown.

Table 1 contains the T_m^0 values estimated for several copolyesters modified by 2 moles % of 5-sulfoisophthalic acid. In the polymer, the certain amount of DEG is present. In the last line of Table 1, the value T_m^0 is given which is corrected to melting point depression by modified monomeric units will decrease the equilibrium melting temperature as much as 1.2°C . Consequently, it is to deduce, the equilibrium melting temperature would be as high as about 283°C . The found values are in good consent with the result of Wlochowicz and Przigocki /7/ who measured by extrapolation of T_m dependence on $1/L$ values, the value $T_m^0 = 278 \pm 2^\circ\text{C}$ by using of current PET /not quoting the DEG content/.

Recrystallization in the Annealed Fibres

The fibers made from polyester or polyamide do not contain so great amount of fold-chain crystals, compared to polyethylene or polypropylene. Polyester has a great quantity of regions containing the irregular fold-chain crystals /8/. A thermal setting /or annealing/ influences the increasing of crystallinity, density, long period intensity, number of fold-chain crystals /8/. The recrystallization, which takes place in a fiber, makes the system stable and that is why the stability of dimensions and structure exist here up to certain temperature. Wiesner /9/ reports, the endothermic peak is to be observed at the temperature $10 - 15^\circ\text{C}$ higher than temperature of annealing. In the next paper, he interprets this peak as such temperature at which cohesion powers loosening takes place /11/. According to the results of our measurements at the rate $16^\circ\text{C}/\text{min}$ by DSC a deflection of base line in the direction of exotherm will occur at the temperature higher than setting or annealing one

as follows when comparing the heating curve in the glass transition region and in the region over the setting temperature /see Fig. 6/. We marked the deflection of the base line as T_{rc} and have supposed the recrystallization will take place in a fiber at this temperature. In Figure 7, T_{rc} as a function of annealing time t_A is plotted at different temperatures of annealing T_A . The setting was made without tension /see Fig. 7a/ and therefore the shrinkage will take place during the setting, or at the constant length /see Fig. 7b/. The thermal history of polyester fiber would be estimated from measured T_{rc} value and this way appears to be more suitable than measuring the sorption fiber properties because it is less dependent on eventual presence of modifying component.

REFERENCES

1. E.W. Fischer, "Macromolecular Microsymposia VIII and IX", /B. Sedláček Ed./, Butterworths, London, 1972, p.113.
2. P.J. Flory, Chem. Phys. 17, 223 /1949/
3. E.W. Fischer, Kolloid. Z. 231, 458 /1969/
4. L. Mandelkern, Rubber Chem. Tech. 32, 1392 /1959/
5. B. Wunderlich, Polymer 5, 611 /1964/
6. S. Strella, J. Appl. Polymer Sci. 7, 1281 /1963/
7. A. Wlochowicz, W. Przygocki, J. Appl. Polymer Sci. 17, 1197 /1973/
8. W.O. Statton, Polymer Science Symposia 32, 219 /1971/
9. W. Wiesner, Faserforsch.u.Textiltech. 19, 235 /1968/
10. W. Wiesner, Faserforsch.u.Textiltech. 19, 310 /1968/

TABLE 1

The values of copolyesters equilibrium melting temperature
/PET + 5-sulfoisophthalic acid/

Sample	A	B	C	D
Content of 5-sulfoisophthalic acid in moles %	0.0	2.0	2.0	2.0
Content of DEG in moles %	3.29	4.48	2.35	5.75
Experimental T_m^0 value in $^{\circ}\text{C}$	278.8	276.0	278.0	273.5
Corrected T_m^0 value in $^{\circ}\text{C}$	282.8	283.8	283.2	282.8

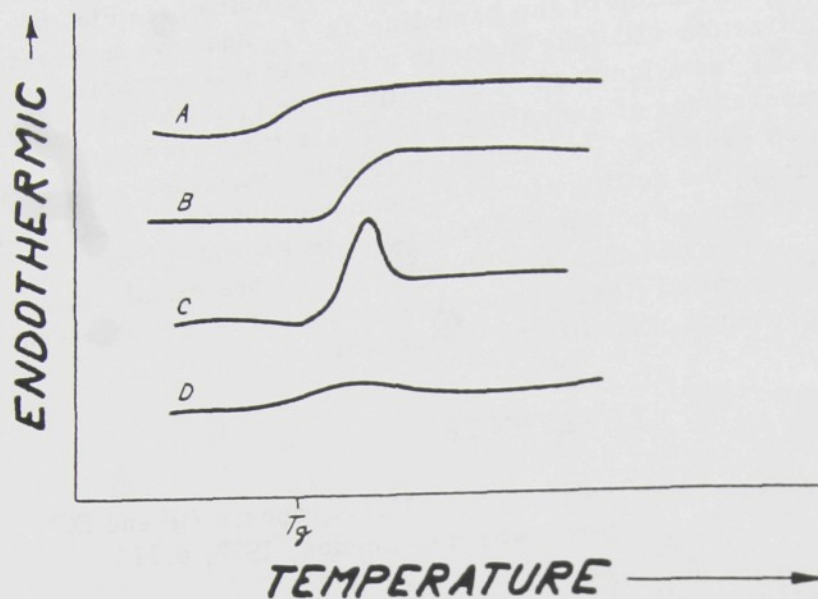


Fig. 1 Influence of amorphous PET fiber thermal history on heating curve in the glass transition region /schematic course/

- A - fiber immediately after spinning
- B - fiber after 3 days at room temperature
- C - fiber annealed at higher temperature near to T_g
- D - fiber thrown in the water for one day at 20°C

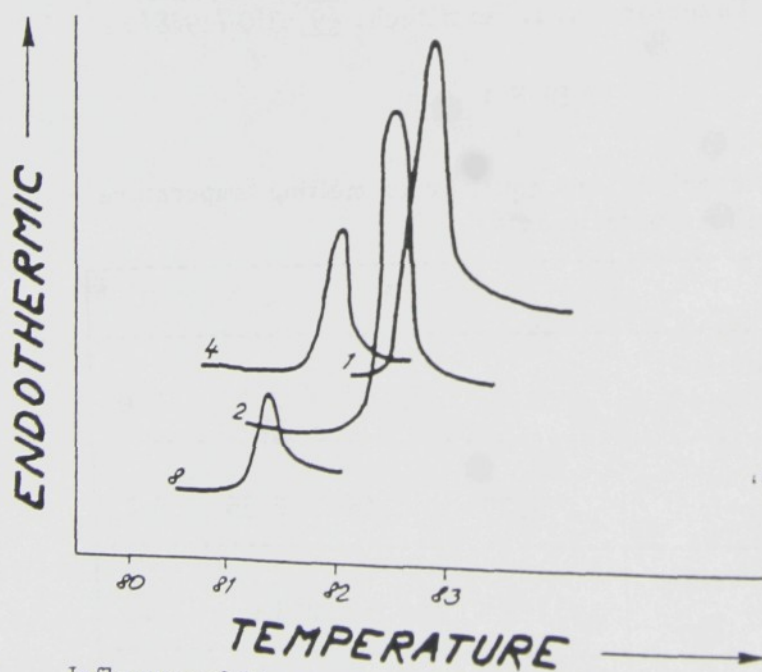


Fig. 2 Influence of fiber cooling rate after heating up to 80°C on the endothermic peak shape in the glass transition region.
Parameter: cooling rate in $^\circ\text{C}/\text{min}$.

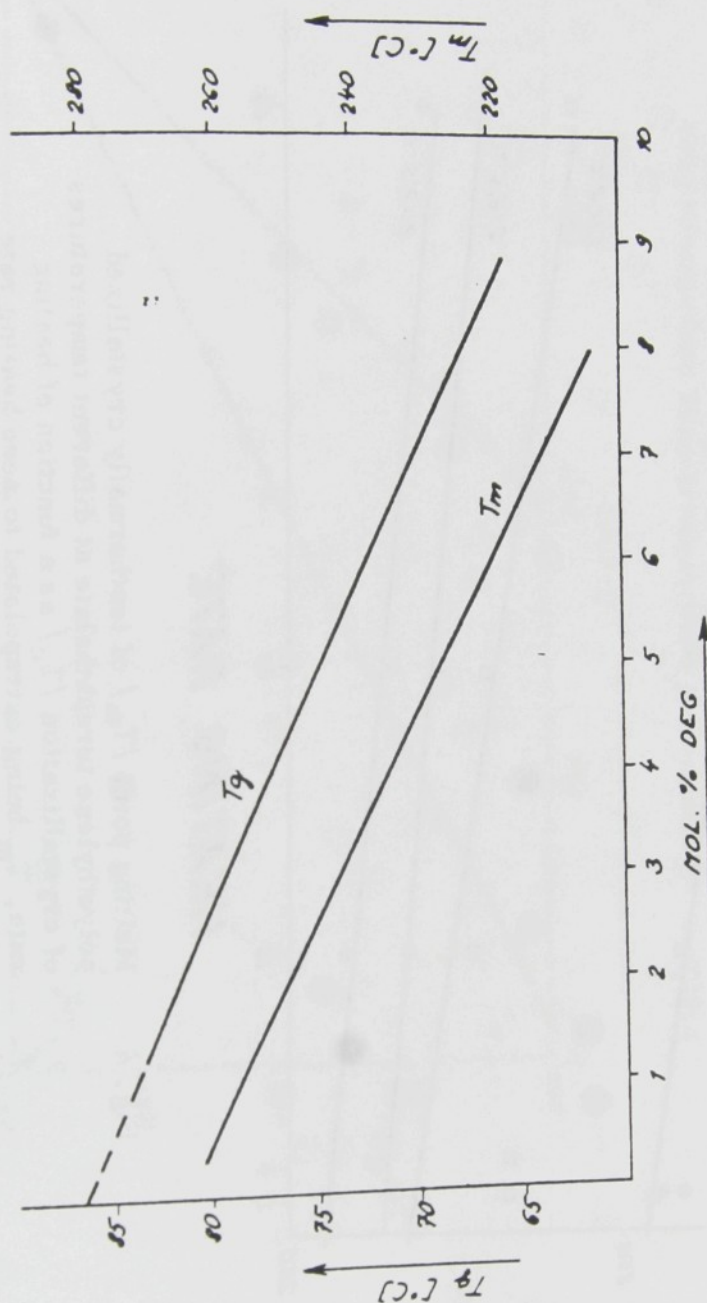


Fig. 3 Glass transition temperature T_g and melting temperature T_m as a function of diethylene glycol content in polyethylene terephthalate

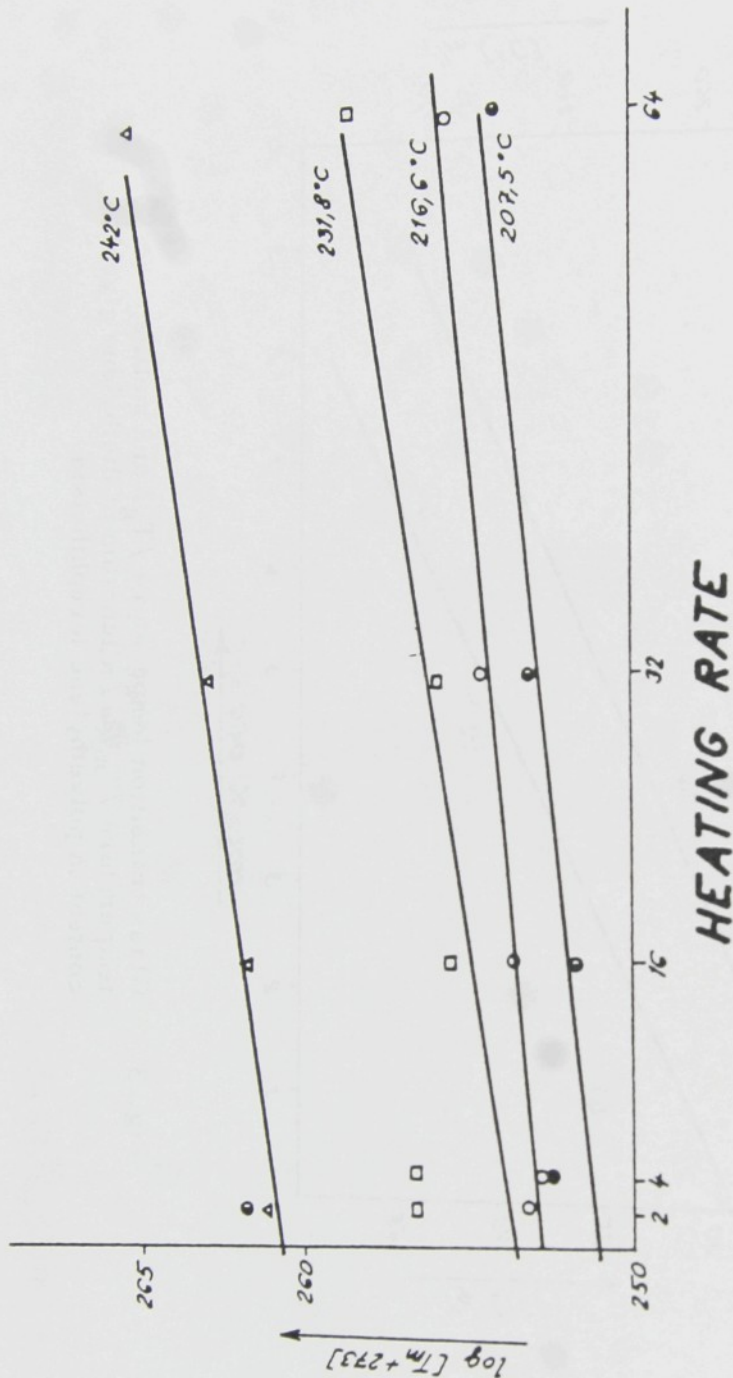


Fig. 4 Melting point T_m of isothermally crystallized polyethylene terephthalate at different temperatures of crystallization T_c as a function of heating rate, T_m being extrapolated to zero heating rate

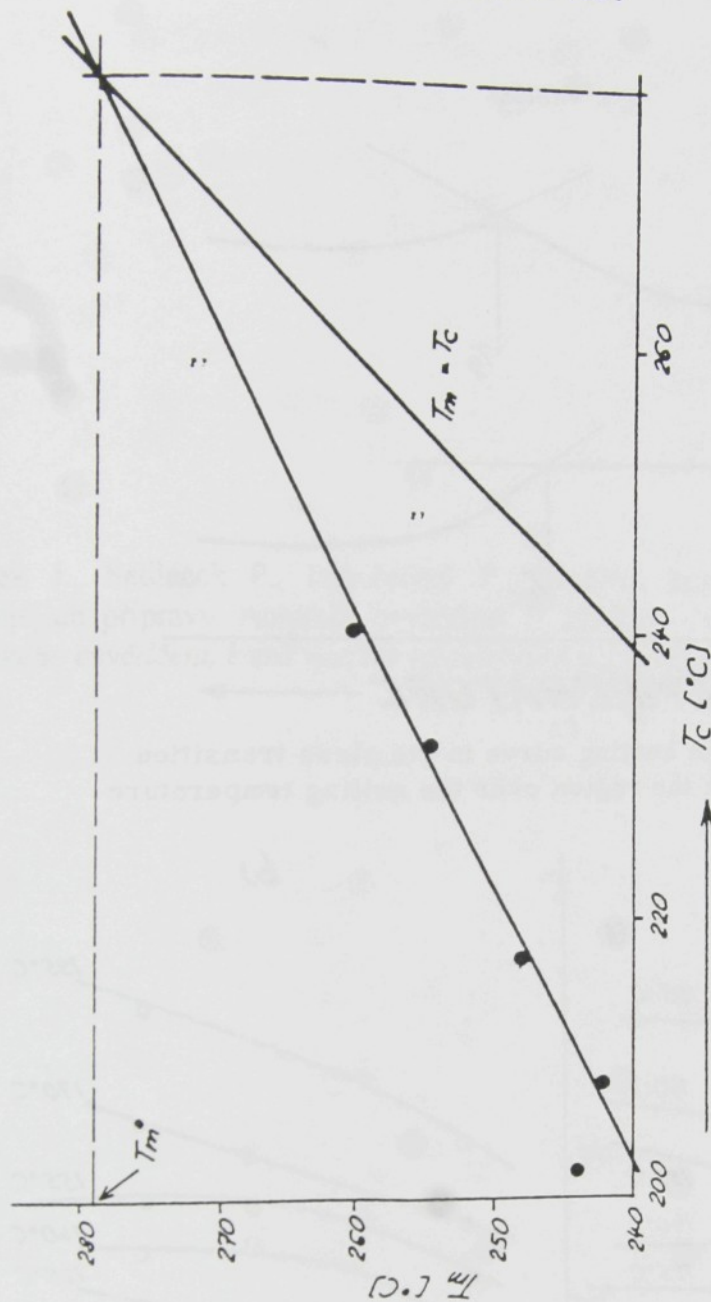


Fig.5 Estimation of equilibrium melting temperature from the function T_m versus T_c . The equilibrium melting temperature will be estimated from crossing point of this function with the straight line $T_m = T_c$

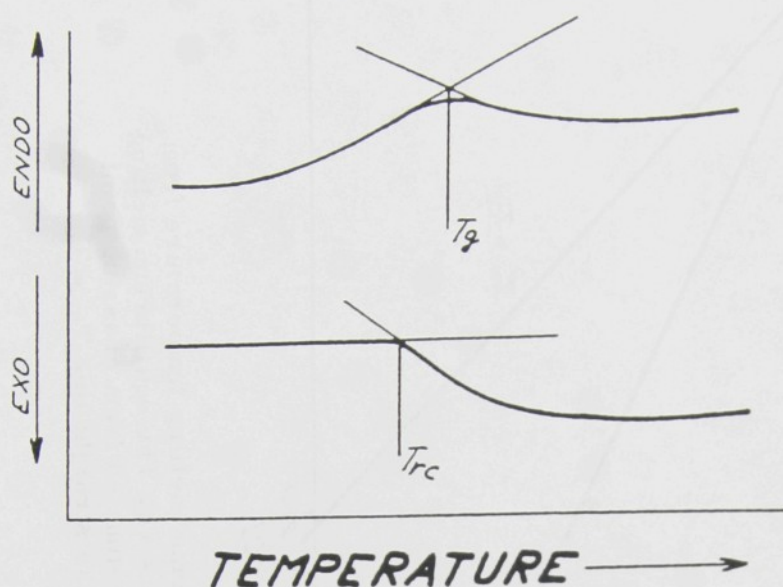


Fig. 6 Comparing the heating curve in the glass transition region and in the region over the setting temperature

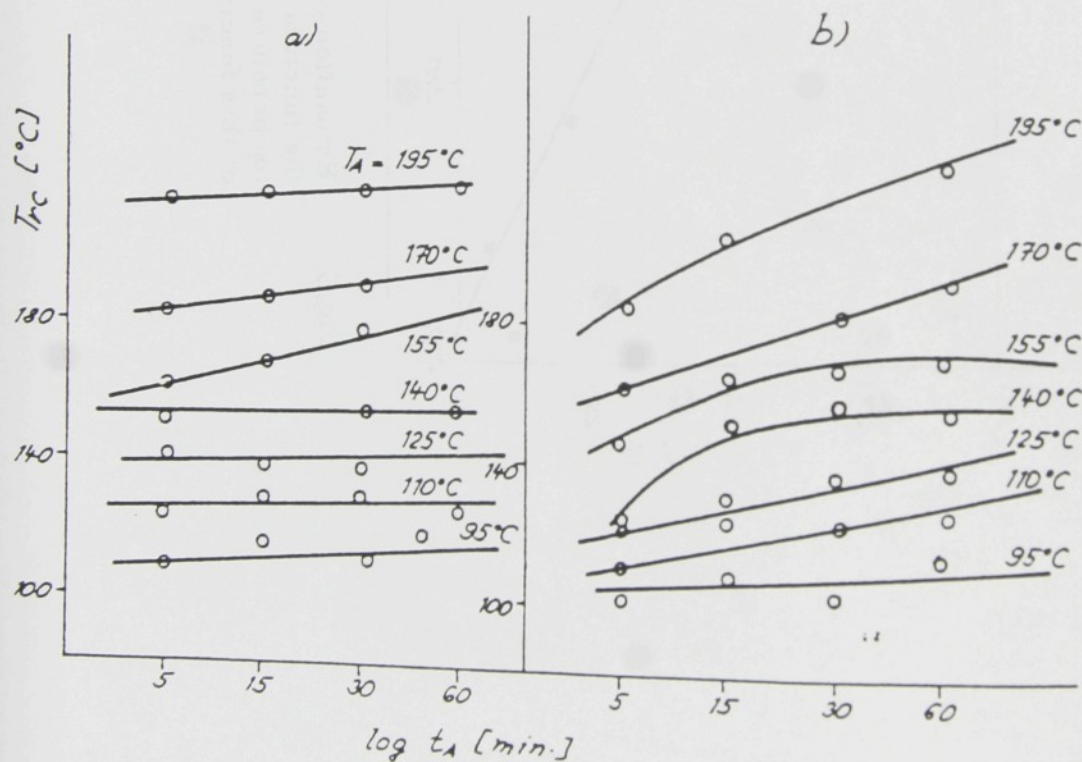


Fig. 7 Relation between initial temperature of drawn set fiber recrystallization T_{rc} . Parameter is temperature of setting.
 a/ Fiber setting without tension
 b/ Fiber setting with constant length (under tension)

l mol. %
ňována
s teplo-
do
ákny,
nosti
en byly

vaný
s pří-
285 °C
h
i te-

0. Vaníček J., Sedláček P., Pohořelský P.: Srážlivá kopolyesterová vlákna a způsob jejich přípravy. Autorské osvědčení č. 273123 (1992). *Příklad jednoho autorského osvědčení, která využívá teoretických poznatků v průmyslové praxi.*

mol. %
m
ší
kol,
né



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 123

(11)

(13) 81

(51) Int. Cl.⁵
D 01 F 6/84

(21) PV 6223-87.H
(22) Přihlášeno 26 08 87

(40) Zveřejněno 12 07 90
(45) Vydáno 30 12 91

(75) Autor vynálezu VANÍČEK JIŘÍ RNDr.CSc., TÁBOR,
SEDLÁČEK PAVEL ing.CSc.,
POHOŘELSKÝ LUDĚK ing., SEZIMOVO ÚSTÍ

(54) Srážlivá kopolyesterová vlákna a způsob
jejich přípravy

(57) Srážlivá kopolyesterová vlákna s nízkým obsahem komonomeru při dosažení vysokých srážlivých sil s dobrými srážlivými vlastnostmi lze získat i při nízkém obsahu komonomeru do 3,9 mol.%, pokud jsou polymerní řetězce současně větveny přidavkem 0,05 až 1,0 mol.% troj nebo vícefunkčních alkoholů. U tohoto typu vlákna se podstatně nesnižuje teplota tání ani tepelná odolnost a zlepšují se zotavovací vlastnosti vláken. K větvení lze s výhodou použít technický pentaerythritol s obsahem monopentaerythritolu nad hmotnostně 70 %.

Vynález se týká přípravy srážlivých polyesterových vláken určených pro relaxační objemování, která mají zvýšené srážlivé síly.

Postup výroby srážlivých polyesterových vláken je chráněn například čs. autorským osvědčením č. 105 653 a 117 159, kde dobrých relaxačních vlastností je dosaženo vysokým přidavkem komonomeru. Nevýhodou tohoto postupu je skutečnost, že vlákna modifikovaná obsahem komonomeru nad 4 %, obvykle však 8 až 12 %, mají sníženou teplotu tání a zhoršené zotavovací vlastnosti a navíc jsou méně odolná termické a hydrolytické degradaci než nemodifikovaný typ polyesterového vlákna. Je to přirozené, protože přítomností komonomeru je poškozen typ polyesterového vlákna. Je to přirozené, protože přítomností komonomeru je porušena regularita polymerních řetězců a po objemování je u těchto vláken nižší krystalinita. Je známo, že srážlivá vlákna lze připravit i z vláken s nižším nebo nulovým obsahem komonomeru, avšak tato vlákna mají sice vyhovující srážlivost, avšak srážlivé síly jsou nedostatečné k dosažení objemovacího efektu. Čs. autorské osvědčení č. 239 183 řeší zvýšení srážlivých sil přidavkem troj nebo vícefunkčních sloučenin, jako je glycerin, trimethylolpropán, trimethyltrimezinát a pentaerythritol, a to opět u polyesterových vláken s vysokým obsahem modifikační složky. V uvedeném vynálezu je zvýšení srážlivých sil podmiňováno synergickým účinkem molové 4 až 15 % kyseliny isoftálové jako komonomeru. Znamená to, že za těchto podmínek se sice dosáhne zvýšení srážlivých sil, ale všechny negativní dopady vysokého obsahu kyseliny isoftálové jako modifikační komponenty zůstávají. Vedle snížení teploty tání a zhoršení zotavovacích vlastností vláken a zhoršení tepelné stability jsou to problémy s přípravou takového kopolyesteru, zvláště při kontinuálním způsobu výroby. Modifikační složku je obvykle nutno připravovat samostatně a je nutno ji přivést například ve formě glykolového roztoku v některé fázi přípravy polymeru k reakční směsi. Čím je požadován vyšší obsah modifikační složky, tím jsou vyšší nároky na pracnost, energii, zhoršuje se zvláknitelnost kopolymeru a podobně.

Na rozdíl od dosavadního stavu jsou srážlivá kopolyesterová vlákna podle tohoto vynálezu připravena tak, že polymerní řetězce obsahují vedle základních jednotek pouze 0 až 3,9 % modifikovaných strukturních jednotek, kde strukturní jednotky mohou být modifikovány jak v glykolové, tak i v tereftálové části makromolekul. Současně s nimi je do řetězců zabudováno molové 0,05 až 1,0 %, vztaženo na etylenglykolové jednotky, troj nebo vícefunkčních alkoholů, které způsobují větvení řetězců. Zvláště vhodné je použití kyseliny 5-sulfoisoftálové o obsahu molové 1,6 až 2,5 % jako modifikační složky, která zlepšuje barvitelnost a současně snižuje žmolkovitost. Požadované srážlivosti těchto vláken je dosaženo zvlákněním při teplotě 5 až 40 °C nad teplotou tání při odtahové rychlosti 300 až 1 500 m/min a při dlužení v jednom až třech stupních. Dloužicí poměr se volí tak, aby tažnost byla menší než 90 % a v průběhu dlužení a sušení nesmí být vlákno vystaveno vyšší teplotě než je 65 °C.

Ukazuje se, že zvýšení srážlivých sil je u vláken vyrobených podle tohoto vynálezu dosaženo vhodnou volbou obsahu vícefunkčních sloučenin, střední molekulové hmotnosti kopolyesteru a podmínek jejich dlužení. Další modifikační složky jsou přidávány pro zlepšení jiných vlastností, jako je barvitelnost, snížení žmolkovitosti atd. Při nízkém, nebo dokonce nulovém obsahu dvojfunkčních komonomerů jsou potlačeny všechny negativní důsledky kopolyesteru s vysokým obsahem komonomeru, jako je snížení tepelné a chemické odolnosti, zhoršení zotavovacích vlastností a podobně. Zlepšení těchto vlastností oproti současnému stavu výroby je oceněno především při použití srážlivých vláken pro výrobu netkaných textilií, které jsou použity pro technické účely a jsou vystaveny zvýšeným teplotám, agresivnímu prostředí a podobně. U výrobce vláken potom přináší tento vynález zjednodušení a zlevnění výrobního postupu. Výhoda je, že bez změny složení kopolyesteru lze jen úpravou molekulové hmotnosti nebo dokonce jen úpravou podmínek dlužení při použití stejného nedlouženého vlákna získat srážlivé vlákno. To navíc umožňuje používat do různých manipulací vlákna o stejném chemickém složení ve srážlivém i nesrážlivém provedení a obě komponenty potom zde mají shodné užité vlastnosti, jako jsou barvitelnost, žmolkovitost, tvarová stálost a podobně.

Podstata vynálezu je vysvětlena na následujících příkladech.

Příklady

1. Kopolyesterová vlákna s obsahem 2 mol.% kyseliny 5-sulfoisoftálové a o obsahu 0,1 mol.% technického pentaerythritolu, který vyvolal částečné větvení řetězců, byla zvlákňována při teplotě 280 °C a odtahové rychlosti 970 m/min. Po dloužení ve dvou stupních s teplotou vodních lázní 60 °C a na celkový dloužicí poměr 3,89 byla sušena při teplotě do 50 °C. Takto byla získána vlákna se srážlivou silou 14,7 mN/tex v porovnání s vlákny, která byla připravena o stejném složení a za stejných podmínek, avšak bez přítomnosti pentaerythritolu a vykazovala srážlivé síly 10,1 mN/tex. Ostatní vlastnosti vláken byly srovnatelné, tažnost okolo 45 %, jemnost 4,2 dtex a pevnost asi 3,8 cN/dtex.
2. Byla vedle sebe vyrobena dvě polyesterová vlákna. První bylo základní nemodifikovaný polyetyltereftalát s obsahem dietylenglykolu kolem 2,2 mol.% a druhé polyester s přísadkou 0,15 mol.% pentaerythritolu navíc. Obě vlákna byla zvlákňována při teplotě 285 °C při odtahové rychlosti 720 m/min. Dloužení ve dvou stupních proběhlo při teplotách lázní pro nemodifikovaný polyester 57 a 50 °C a pro kopolyester podle vynálezu při teplotě obou lázní 55 °C. Sušení stříže proběhlo opět do teploty 50 °C.

Některé vlastnosti obou uvedených vláken jsou uvedeny v tabulce.

	Nemodifikovaný polyester	Polyester podle vynálezu
Jemnost (dtex)	3,63	2,93
Pevnost (cN/dtex)	3,68	3,37
Tažnost (%)	66	62
Smrštění voda 100 °C (%)	21	22
Smrštění vzduch 160 °C (%)	23	24
Smršťivá síla (mN/tex)	10,0	16,7

Rozdílné chování obou vláken bylo potvrzeno i aplikačními vlastnostmi při výrobě netkaných textilií.

3. Kopolyesterová srážlivá vlákna s obsahem 3 mol.% kyseliny isoftálové a o obsahu 0,5 mol.% glycerolu vykazovala stejně velké srážlivé síly, jako vlákno bez glycerolu s obsahem 10 mol.% kyseliny isoftálové při srovnatelné srážlivosti kolem 23 %. Při tom rozdíl v teplotě tání byl 16 °C. Vlákno podle vynálezu vykazovalo vyšší teplotu tání a lepší tepelnou stálost při použití zobjemněné netkané textilie pro filtraci horkých plynů.
4. Kopolyesterová srážlivá vlákna s obsahem 3 mol.% směsné modifikační složky (polyglykol, $\bar{M}_n = 1\,550$: kyselina 5-sulfoisoftálová 1:2) a o obsahu 0,4 mol.% trimetylolpropanu vykazovala srovnatelné srážlivé síly s vlákny obsahujícími 9 mol.% výše uvedené směsné modifikační složky. Vlákna měla srovnatelnou srážlivost kolem 30 % za varu, srážlivé síly při 160 °C na vzduchu byly kolem 20 mN/tex.
5. Podobných výsledků jako v příkladu 4 bylo dosaženo při použití 3 a 9 mol.% neopentylglykolu. Vlákna však vykazovala srážlivost kolem 25 % a srážlivá síla byla kolem 15 mN/tex.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Srážlivá kopolyesterová vlákna určená k objemování na vzduchu nebo ve vodě, popřípadě ve vodní páře při teplotě 100 až 210 °C, se srážlivostí za podmínek objemování nad 15 %, se středním počtem strukturních jednotek vyšším molově než 50 a s obsahem diethylglykolových jednotek menších než 4 %, vztaženo na etylenglykolové jednotky, vyznačující se tím, že kopolyesterové řetězce jsou tvořeny molově z 99,95 až 95,1 % základními strukturními jednotkami, až 3,9 % modifikovanými strukturními jednotkami, kde kyselinová a/nebo glykolová část základní strukturní jednotky je nahrazena jinou dikarbolovou kyselinou a/nebo jiným dvojfunkčním alkoholem a z 0,05 až 1 % modifikovanými strukturními jednotkami, kde glykolová část je nahrazena troj nebo vícefunkčními alkoholy.
2. Srážlivá kopolyesterová vlákna podle bodu 1, vyznačující se tím, že modifikované tereftálové strukturní jednotky jsou tvořeny kyselinou isoftálovou, kyselinou metoxyisofálovou, kyselinou adipovou, kyselinou sebakovou a Na nebo K solí kyseliny sulfoisofálové.
3. Srážlivá kopolyesterová vlákna podle bodu 1, vyznačující se tím, že modifikované glykolové strukturní jednotky jsou tvořeny neopentylglykolem, lineárním dihydroxyalkylem o počtu -CH₂- skupin 3 až 6 nebo polyglykolem o střední molekulové hmotnosti 300 až 5 000.
4. Srážlivá kopolyesterová vlákna podle bodu 1, vyznačující se tím, že modifikované strukturní jednotky jsou tvořeny sodnou solí kyseliny 5-sulfoisofálové o obsahu molově 1,0 až 2,5 % a vícefunkčním alkoholem o koncentraci molově 0,09 až 0,25 % je technický pentaerythritol s obsahem nejméně hmotnostně 70 % monopentaerythritolu,
5. Srážlivá kopolyesterová vlákna podle bodu 1, vyznačující se tím, že kopolyester obsahuje pouze molově 0,12 až 0,25 %, vztaženo na etylenglykolové jednotky, technického pentaerythritolu s obsahem nejméně hmotnostně 70 % monopentaerythritolu a/nebo molově 0,1 až 0,75 % glacerolu nebo trimetylolpropanu.
6. Způsob výroby srážlivých kopolyesterových vláken podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že kopolyester je zvlákněn při teplotě o 5 až 40 °C vyšší než je teplota tání a při odtahové rychlosti 300 až 1 500 m/min a dluží se v jednom až třech stupních na tažnost vlákna menší než 90 % přičemž teplota vlákna při dlužení a sušení je nejvýše 65 °C.

INFORMAČNÍ ZÁZNAM O VÝZKUMNÉ ZPRÁVĚ - DISERTACI

Zašlete do třiceti dnů po oponentuře nebo schválení zprávy na adresu
Státní technická knihovna, Mariánské náměstí 5, Praha 1

P1	P2	P5	Zpracovatelské číslo záznamu		P7	Zpracovatelská instituce		P8	Druh dokumentu		P9	453	
2	VZ DI										P1	2	
1	1 Druh plánu výzkumu (zatrhněte) TR - státní - resortní - oborový (podnikový)				2 Datum oponentního jednání obhajoby				3 Číslo vědního oboru disertace				
11	SPZV		SPEV		58J		58F		50J				
4	4 Plánovací úroveň výzkumného úkolu (zatrhněte) úkol dílčí úkol (DU) hlavní úkol (HU) kontrolovaná etapa (EU)				5 Lze zprávu zařadit do (zatrhněte) MSIS VVP				6 Práce se poskytuje (zatrhněte) zdarma (A) za úplatu (B)				
13					54		ano (1) ne (0)		50Z				
7	7 Číslo výzkumného úkolu								8 Koordináční orgán				
59									512				
9	9 Název výzkumného úkolu (hlavního úkolu)												
8S													
10	10 Koordináční (řešitelské) pracoviště úkolu název TÚ Liberec, Textilní fakulta,				pracoviště obhajoby disertace adresa Háčkova 6, 461017 Liberec				11 Nadřízený ústřední orgán				
4K	5AH	Katedra textilních materiálů				54J				5AE			
12	12 Název v angličtině Thermal analysis of polyester fibres												
6H													
13	13 Odpovědný řešitel jméno				14 Pracoviště odpovědného řešitele název adresa				15 Nadřízený ústřední orgán				
2I					52K				52J				
16	16 Název výzkumné zprávy disertace Termická analýza polyesterových vláken								Druh výzkumné zprávy disertace				
61													
17	17 Autor zprávy disertace jméno doc.RNDr. Jiří Vaniček,CSc				18 Pracoviště autorů název adresa Jihočeská univerzita Vančurova 2904 pracoviště Tábor 390 01 Tábor				19 Nadřízený ústřední orgán				
2					51H				51G				
20	20 Místo vydání zprávy Liberec				21 Vydavatel Textilní fakulta, TÚ Liberec				22 Rok vydání 2002		23 Počet stran 120		
A1					59F				2AZ		2AS		

Od: vanicek@kcr.zf.jcu.cz
Organizace: University of South Bohemia
Komu: jirina.cechova@vslib.cz
Datum odeslání: Fri, 10 Dec 2004 09:44:02 +0100
Věc: Zaslání informačního záznamu a souhrnu
Priorita: normal
Poštovní prog.: Pegasus Mail for Win32 (v3.12cCS)

č.č. 5225
p. Skanová

Vážena pani Cechova
v příloze zasílám Informační záznam a souhrn habilitační práce. Vlastní práci jsem ponechal na katedře textilních materiálů. Pokud bude vše v pořádku, požadujte katedru, zda Vám práci doručí.
Děkuji
Vanicek

Od: vanicek@kcr.zf.jcu.cz
Organizace: University of South Bohemia
Komu: jirina.cechova@vslib.cz
Datum odeslání: Fri, 10 Dec 2004 09:44:02 +0100
Věc: Zaslání informačního záznamu a souhrnu
Priorita: normal
Poštovní prog.: Pegasus Mail for Win32 (v3.12cCS)

N=E1sleduj=EDc=ED odd=EDI obsahuje soubor, kter=FD byl pro p=F8enos upraven do form=E1tu MIME.

The following section of this message contains a file attachment prepared for transmission using the Internet MIME message format.

---- File information -----

File: Souhrn a Klíčová slova.doc

Date: 10 Dec 2004, 9:39

Size: 27136 bytes.

Type: Neznámý

Termická analýza polyesterových vláken

Thermal analysis of polyester fibres

doc. RNDr. Jiří Vaniček, CSc

Souhrn

Byly studovány procesy, které nastávají u vláken z polyetylentereftalátu (PET) nebo jeho kopolymeru (co-PET) působením konstantní teploty (izotermním ohřev) a nebo při dynamickém ohřevu s využitím metod termické analýzy, především diferenční kompensací kalorimetrie (DSC). Často jsou zkoumány změny chování PET nebo co-PET po izotermním ohřevu při následném dynamickém ohřevu na DSC. Tyto vlastnosti byly zkoumány jak u orientovaného tak i neorientovaného PET nebo co-PET. Práce se též zabývá využitím metod termické analýzy pro sledování některých vlastností taveniny PET, jako je termooxidativní degradace nebo výměnné (randomizační) reakce v co-PET.

Klíčová slova: termická analýza, polyetylentereftalát (PET), vlákna, izotermní ohřev, dynamický ohřev

Summary

We studied processes which occur when poly (ethylene terephthalate) fibres (PET) or its co-polymer (co-PET) are exposed to a constant temperature (annealing) or to dynamic heating using methods of thermal analysis especially the differential scanning calorimeter (DSC). Changes of behaviour of PET and co-PET after annealing during subsequent dynamic heating on the DSC were often observed. These qualities were studied for both oriented and non-oriented PET and co-PET. The work also deals with use of methods of thermal analysis for observation of some qualities of PET melt, such as thermooxidative degradation or exchanging reactions in co-PET.

Key words: Thermal analysis, poly(ethylene terephthalate) fibres (PET), annealing, dynamic heating.

24 Rešitelské pracoviště na úrovni výzkumné zprávy název: <i>do STK modul. - pouze 1 výtisk - 10</i>		adresa:		25 Načtený ústřední orgán	
				54E	
26 Pracoviště zpřístupňující zprávu - disertaci název: adresa:		27 Signatura výzkumné zprávy - disertace <i>V 395 T</i>		28 Ústřední orgán pracoviště zpřístupňujícího zprávu - disertaci	
		5F		5EL	
29 Anotace Byly studovány procesy, které nastávají u vláken z polyethylentereftalátu (PET) nebo jeho kopolymeru (co-PET) působením konstantní teploty (izotermním ohřev) a nebo při dynamickém ohřevu s využitím metod termické analýzy, především diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC). Často jsou zkoumány změny chování PET nebo co-PET po izotermním ohřevu při následném dynamickém ohřevu na DSC. Tyto vlastnosti byly zkoumány jak u orientovaného tak i neorientovaného PET nebo co-PET. Práce se též zabývá využitím metod termické analýzy pro sledování některých vlastností taveniny PET, jako je termooxidativní degradace nebo výměnné (randomizační) reakce v co-PET.					
A					
matické řady					
IF					
matické skupiny					
Y					
ematické deskriptory					
X					
30 Předpokládaný způsob realizace				Realizováno (zatrhnete) ano ne	
M					
31 Navrženo k (zatrhnete)		Realizováno:		Země:	
prodej licence		ano <u>ne</u>			
patentování		ano <u>ne</u>			
4					
32 Charakteristika realizačního výstupu (zatrhnete)					
1 - nový stroj, přístroj nebo zařízení (případně jeho součást)		4 - nehmotný realizační výstup			
2 - nová technologie		5 - automatizované systémy řízení (kromě ASŘ technologických procesů)			
3 - nový materiál		6 - ASŘ technologických procesů			
L					
33 Orgán, který organizuje oponentní řízení				34 Místo konání oponentního řízení	
				SIP	
V					