



# Reologie tavenin polystyrenových plastů

Závěrečná práce LS Pythagoras

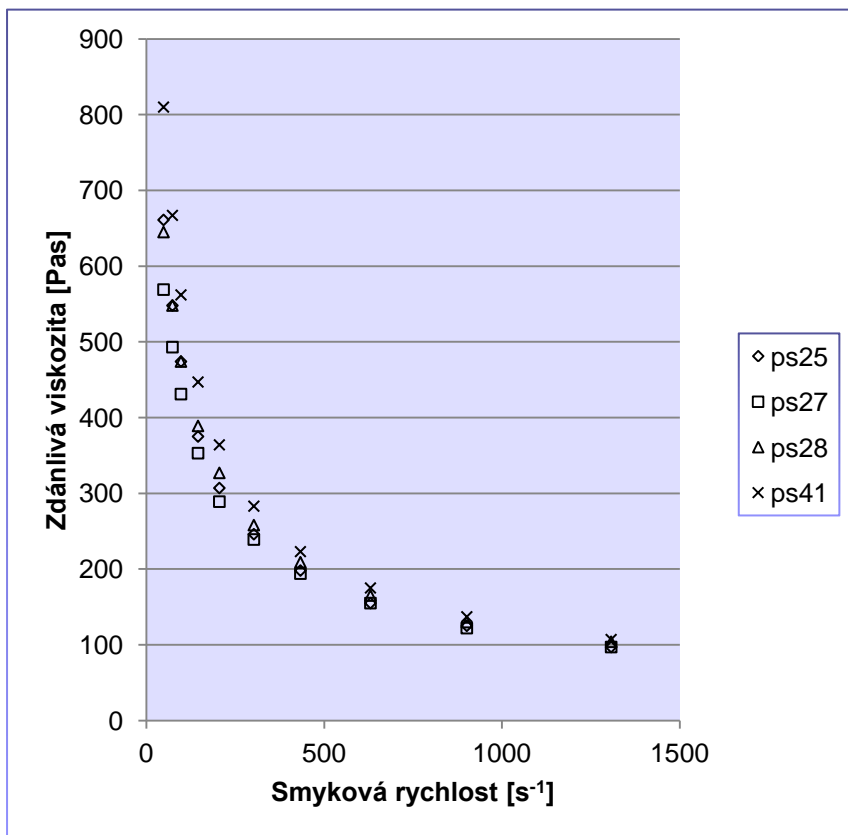
# Úvod, cíl práce

- Reologické vlastnosti taveniny PS plastů jsou důležitou informací při jejich zpracování vytlačováním nebo vstřikováním a v chemicko-inženýrských výpočtech při konstrukci zpracovatelských strojů.
- Rozmanitost aplikací polystyrenových (PS) plastů vyžaduje určené tokové vlastnosti taveniny v širokém rozmezí zpracovatelských teplot ( $T$ ) a rychlostí smykových deformací ( $D$ ).
- V této práci byla reologická data naměřena při  $T=180-260^{\circ}\text{C}$  a smykových rychlostech v rozmezí  $48-1307\text{ s}^{-1}$  pro čtyři PS plasty s různými molárními charakteristikami kapilárním viskozimetrem Kayeness Galaxy V6000.
- Dosažené výsledky, zpravidla ve formě tokových křivek (reogramů), bývají prezentovány výpočtem aktivačních energií ( $E$ ) a tokových exponentů ( $n$ ) při stanovených smykových rychlostech a teplotách.
- Cílem práce je najít reologický model, jehož parametry by charakterizovaly dané polymerní materiály v určeném rozmezí experimentálních podmínek.

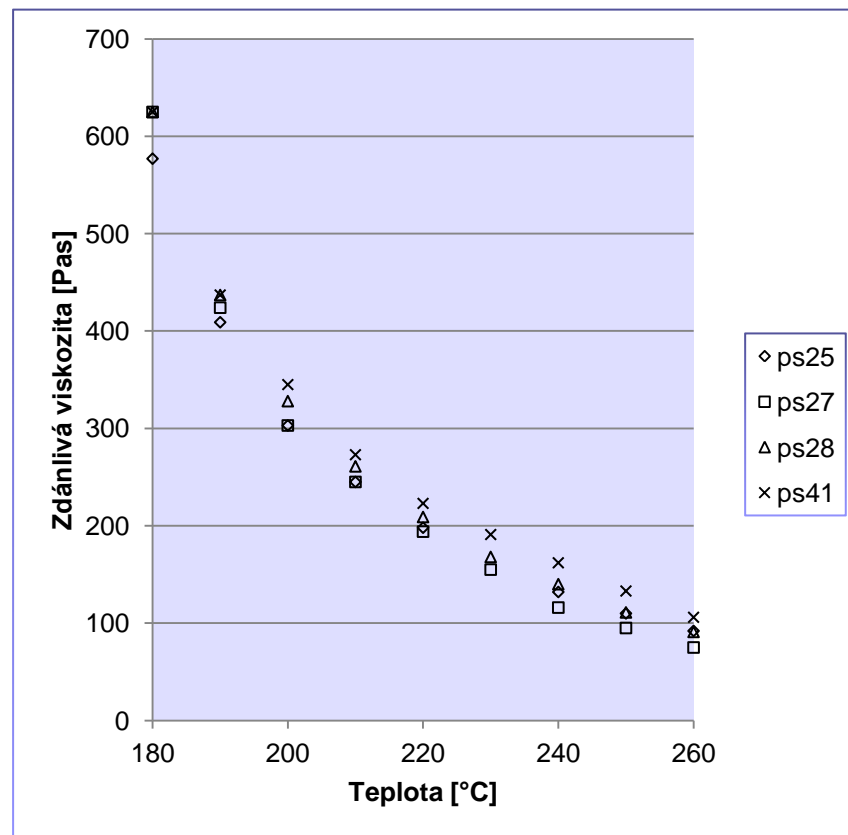
# Naměřená data 4 PS plastů

(Příklady)

$\eta_A = f(D)$  při  $T = 220^\circ\text{C}$



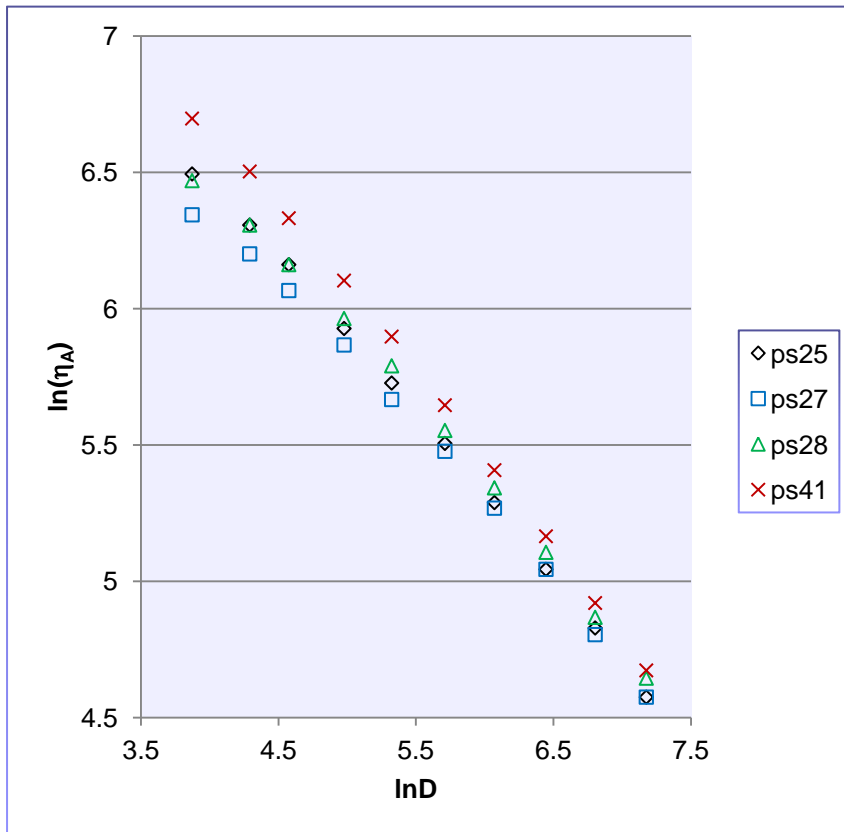
$\eta_A = f(T)$  při  $D = 433 \text{ s}^{-1}$



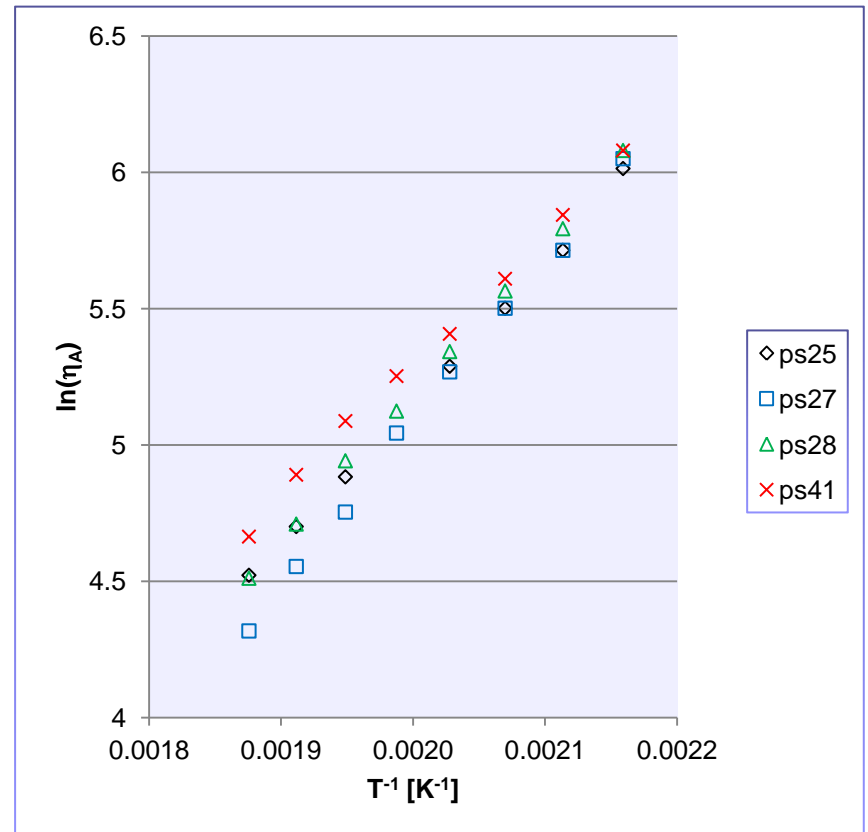
# Transformovaná data 4 PS plastů

(Příklady)

$\ln(\eta_A) = f(\ln D)$  při  $T = 220^\circ\text{C}$



$\ln(\eta_A) = f(1/T)$  při  $D = 433 \text{ s}^{-1}$



# Přehled původních výsledků

## (Příklad)

Položka	M.J.	PS25	PS27	PS28	PS41
Molární hmotnost $M_w$	kg/mol	206	173	189	243
Index polydisperzity $M_w/M_n$		2,9	2,4	2,4	2,4
Tavný index (5kg/200°C)	g/10 min	12,0	17,0	12,8	8,4
ETA 100/ETA 1000      180°C	Pa.s	1470 / 342	1535 / 361	1610 / 358	1805 / 355
ETA 100/ETA 1000      220°C	Pa.s	470 / 117	431 / 116	479 / 123	565 / 129
ETA 100/ETA 1000      260°C	Pa.s	174 / 58	128 / 55	164 / 60	221 / 67
Tokový exponent, 180 °C (ETA100/ETA900)		0,36 / 0,36	0,38 / 0,30	0,37 / 0,27	0,30 / 0,29
Tokový exponent, 220 °C (ETA100/ETA900)		0,43 / 0,37	0,48 / 0,36	0,48 / 0,35	0,40 / 0,32
Tokový exponent, 260 °C (ETA100/ETA900)		0,65 / 0,45	0,69 / 0,58	0,65 / 0,47	0,56 / 0,40
Akt.energie 180-190 °C (ETA100/ETA1000)	kJ/mol.K	56 / 64	61 / 66	66 / 62	65 / 64
Akt.energie 190-200 °C (ETA100/ETA1000)	kJ/mol.K	55 / 47	58 / 52	51 / 48	54 / 46
Akt.energie 200-210 °C (ETA100/ETA1000)	kJ/mol.K	49 / 47	56 / 47	57 / 40	47 / 38
Akt.energie 210-220 °C (ETA100/ETA1000)	kJ/mol.K	50 / 56	61 / 44	51 / 47	49 / 38
Akt.energie 220-230 °C (ETA100/ETA1000)	kJ/mol.K	50 / 35	66 / 41	55 / 39	44 / 27
Akt.energie 230-240 °C (ETA100/ETA1000)	kJ/mol.K	59 / 38	72 / 48	59 / 37	47 / 35
Akt.energie 240-250 °C (ETA100/ETA1000)	kJ/mol.K	58 / 48	75 / 46	62 / 43	61 / 35
Akt.energie 250-260 °C (ETA100/ETA1000)	kJ/mol.K	50 / 34	59 / 28	58 / 39	54 / 47

# Reologické modely-I

- Reologie řeší vztah mezi napětím, deformací a časem, s cílem porozumět chování polymeru při jeho zpracování a kvantifikovat reakci materiálu na tok.
- K popisu tokového chování se používá více druhů reologických modelů. Základním modelem, který popisuje reologické chování během smykového namáhání, je Newtonův zákon:

$$\tau = \eta_0 * D$$

- kde:  $\tau$ -smykové napětí,  $\eta_0$ -newtonská (limitní) viskozita,  $D$ -rychlost smykové deformace
- Viskozita *newtonských* látek je materiálovou konstantou, nezávislou na čase a smykové rychlosti. Mění se pouze s teplotou, tlakem a závisí na molekulárních parametrech polymerní látky.

# Reologické modely-II

- Chování *neneutonských* látek je nejčastěji popisováno tzv. mocninovým zákonem (Ostwald-de Waele):

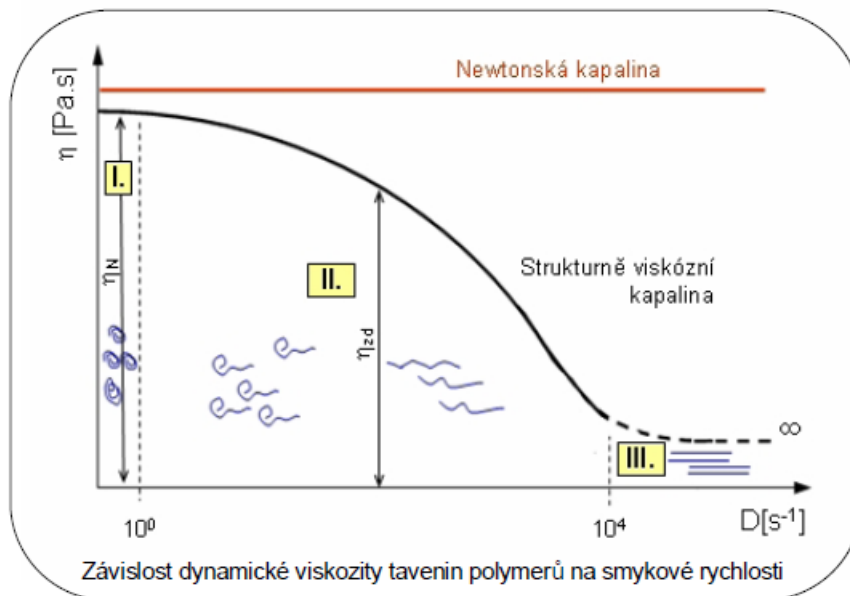
$$\tau = K \cdot D^n$$

- kde: K-konzistence, tj. fluidita materiálu při dané teplotě, n-tokový exponent resp. index neneutonského chování (n>1 dilatantní, n<1 pseudoplastické, n=1 newtonské)
- Spojení obou zákonů dostaneme rovnici viskozitní křivky, tj. závislosti zdánlivé viskozity na smykové rychlosti:

$$\eta_A = K \cdot D^{n-1}$$

Tento vztah platí v oblasti smykových rychlostí  $10^0$ - $10^4$  s<sup>-1</sup>.

## TOKOVÉHO CHOVÁNÍ TAVENIN POLYMERŮ – molekulární hledisko



### **III. Oblast nekonečného smyku**

Při extrémně vysokých smykových rychlostech se viskozita opět stává nezávislou na smykové rychlosti a je označována jako viskozita při nekonečném smyku. Jedná se o případ, kdy by došlo k dokonalému rozbalení makromolekul. Tohoto stádia však v praxi nelze u tavenin polymerů dosáhnout.

### **I. Oblast maximální newtonské viskozity**

Při nízkých smykových rychlostech (asi do  $10^{-1}$  až  $10^0$   $s^{-1}$ ) lze považovat viskozitu za konstantní, rovnu maximální newtonské viskozitě. Taveniny polymerů mají amorfni strukturu a makromolekuly zaujímají tvar příslušející max. entropii systému –volně sbalená klubička. Při toku jsou tato přemísťována jako celek.

### **II. Oblast strukturní viskozity**

Při vyšších smykových rychlostech dochází k poklesu viskozity a označujeme ji jako zdánlivou, jejíž hodnota závisí na okamžitých hodnotách smykového napětí a smykové rychlosti. Pokles viskozity lze vysvětlit rozbalováním klubiček makromolekul do směru toku. Takto více či méně rozvinuté makromolekuly se pohybují snadněji a to se projevuje poklesem viskozity.



# Viskozita vs. smyková rychlost-I

- Vycházelo se z rovnice:

$$\eta_A = k_T * D^m \quad (1)$$

- Logaritmickou transformací dostaneme model přímky

$$\ln(\eta_A) = \ln(k_T) + m * \ln(D) \quad (2)$$

- jenž byl rozšířen na polynomický model 2. stupně:

$$\ln(\eta_A) = A_0 + A_1 * \ln(D) + A_2 * (\ln(D))^2 \quad (3)$$

- Při statistické analýze byly modely (2) a (3) použity ve tvarech:

$$y = b_{01} + b_{11} * x \quad (2a)$$

$$y = b_{02} + b_{12} * x + b_{22} * x^2 \quad (3a)$$

- kde:

$y = \ln(\eta_A)$ ,  $x = \ln(D)$ ,  $b_{ij}$  – odhady regresních parametrů

$m = n-1$  ( $n$  - tokový exponent)

$k_T$  – parametr odpovídající dané teplotě

$A_0, A_1, A_2$  – materiálové parametry při dané teplotě

# Viskozita vs. smyková rychlost-II

- Experimentální data závislosti  $\ln(\eta_A) = f(\ln D)$  byla pro 9 teplotních úrovní v intervalu 180-260°C zpracována pomocí lineární regrese navržených modelů (2a) a (3a).
- Vypočítané regresní charakteristiky, a to vícenásobný korelační koeficient  $R$ , koeficient determinace  $R^2$ , predikovaný korelační koeficient  $R_p^2$ , střední kvadratická chyba predikce MEP a Akaikeho informační kritérium AIC, byly podkladem pro určení lepšího z nich.
- Z výsledků v tabulce je vidět, že model přímky logaritmicky transformované závislosti viskozity a smykové rychlosti je statisticky významným pouze pro PS25 a PS41, a to jenom u nízkých teplot. Mimo nich je v naprosté většině statisticky významným modelem polynom 2. stupně.

Položka	PS25	PS27	PS28	PS41
Přímka (model 2a)	180°C	-	-	180-190°C
Polynom 2.st. (model 3a)	≥ 190°C	180-260°C	180-260°C	≥ 200°C

# Viskozita vs. teplota-I

- Vycházelo se z obdoby Arrheniovy rovnice:

$$\eta_A = k_D * e^{M/T} \quad (4)$$

- Logaritmickou transformací jsme dostaly model přímky

$$\ln(\eta_A) = \ln(k_D) + M*(1/T) \quad (5)$$

- jenž byl rozšířen na polynomické modely 2. a 3. stupně:

$$\ln(\eta_A) = B_0 + B_1*(1/T) + B_2*(1/T)^2 \quad (6)$$

$$\ln(\eta_A) = C_0 + C_1*(1/T) + C_2*(1/T)^2 + C_3*(1/T)^3 \quad (7)$$

- Při statistické analýze byly modely (5 – 7) použity ve tvarech:

$$y = b_{01} + b_{11} * x \quad (5a)$$

$$y = b_{02} + b_{12} * x + b_{22} * x^2 \quad (6a)$$

$$y = b_{03} + b_{13} * x + b_{23} * x^2 + b_{33} * x^3 \quad (7a)$$

- kde:

$y = \ln(\eta_A)$ ,  $x = 1/T$ ,  $T$  – teplota [K],  $b_{ij}$  – odhady regresních parametrů

$M = E/R$  ( $E$  – aktivační energie [J/mol],  $R$  – plynová konstanta [J/mol.K])

$k_D$  – parametr odpovídající dané smykové rychlosti

$B_0, B_1, B_2; C_0, C_1, C_2, C_3$  – materiálové parametry při dané smykové rychlosti

# Viskozita vs. teplota-II

- Experimentální data závislosti  $\ln(\eta_A) = f(1/T)$  byla pro 10 úrovní smykové rychlosti v intervalu 48-1307 s<sup>-1</sup> zpracována pomocí lineární regrese navržených modelů (5a), (6a) a (7a).
- Vypočítané základní regresní charakteristiky byly opět podkladem pro určení nejlepšího modelu. Optimální model by měl mít nejlepší všechny použité statistické charakteristiky. V případech, kdy tomu tak nebylo, rozhodovala hodnota střední kvadratické chyby predikce MEP.
- Z výsledků v tabulce se dá říct, že běžně používaný přímkový model logaritmicky transformované závislosti viskozity na teplotě odpovídá naměřeným datům všech zkoumaných materiálů pouze výjimečně, a to především a pouze v oblasti nižších smykových rychlostí. U smykových rychlostí nad 300 s<sup>-1</sup> jsou významné již pouze polynomické modely.

Položka	PS25	PS27	PS28	PS41
Přímka (model 5a)	48-97 mep	145-302 mep	97-205 mep	48 mep
Polynom 2.st. (model 6a)	145-302, 1307 mep	73,901 mep 48,97 all	48 mep	-
Polynom 3.st. (model 7a)	433-901 all	433-630, 1307 all	73,302-1307 all	73-1307 all

# Viskozita vs. smyková rychlost a teplota

- Vycházelo se z rovnice:

$$\eta_A = k_A \cdot e^{M/T} \cdot D^m \quad (8)$$

- Logaritmickeou transformací dostaneme lineární dvojrozměrný model:

$$\ln(\eta_A) = \ln(k_A) + M \cdot (1/T) + m \cdot \ln(D) \quad (9)$$

- Při statistické analýze byly modely (8) a (9) použity ve tvarech:

$$z = p_1 \cdot \exp(p_2 / (u_1 + 273,16)) \cdot u_2^{p_3} \quad (8a)$$

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 \quad (9a)$$

- kde:  $k_A$  – parametr,  $z = \eta_A$ ,  $u_1 = t$  [°C],  $u_2 = D$ ,  $y = \ln(\eta_A)$ ,  $x_1 = 1/T$ ,  $x_2 = \ln D$
- Nejdřív byl řešen model (9a), kde pomocí *vícerozměrné lineární regresní analýzy* byly odhadnuty regresní parametry  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ . Jejich hodnoty byly použity jako nulté odhady ve *vícerozměrné nelineární analýze* modelu (8a).
- Z odhadnutých regresních parametrů  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$ , a také  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  byly vypočteny fyzikální parametry  $k_A$ , aktivační energie  $E$  a tokové exponenty  $n$  u všech čtyř PS materiálů.

# Viskozita vs. smyková rychlost a teplota – statistiky lineární regrese

AD/QCE	Položky	PS25	PS27	PS28	PS41
Vlivné body	počet	2	2	2	0
Párové korelace	$y-x_1$	-6,97E-01	-6,38E-01	-6,86E-01	-7,29E-01
	$y-x_2$	7,49E-01	7,93E-01	7,55E-01	6,76E-01
	$x_1-x_2$	-5,54E-02	-4,92E-02	-4,92E-02	7,64E-18
Podmíněnost	K	1,12E+00	1,10E+00	1,10E+00	1,00E+00
Momenty tvaru	šikmost (AD)	-4,50E-01	-5,75E-01	-3,88E-01	-3,80E-01
	šikmost (QCE)	2,03E-01	3,30E-01	1,51E-01	1,44E-01
	špičatost	3,19E+00	3,20E+00	2,83E+00	3,51E+00
Charakteristiky regrese	R	9,96E-01	9,94E-01	9,95E-01	9,94E-01
	R <sup>2</sup>	9,93E-01	9,88E-01	9,91E-01	9,89E-01
	R <sub>p</sub>	9,84E-01	9,74E-01	9,80E-01	9,75E-01
	MEP	6,79E-03	1,09E-02	8,05E-03	9,72E-03
	AIC	-3,92E+02	-4,00E+02	-4,27E+02	-4,20E+02
kde: $y=\ln(\eta_A)$ , $x_1=\ln D$ , $x_2=1/T$					

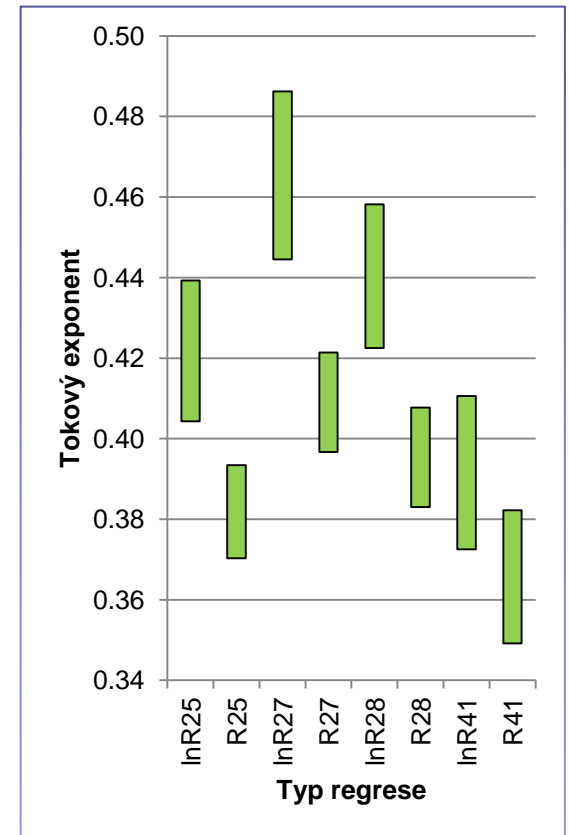
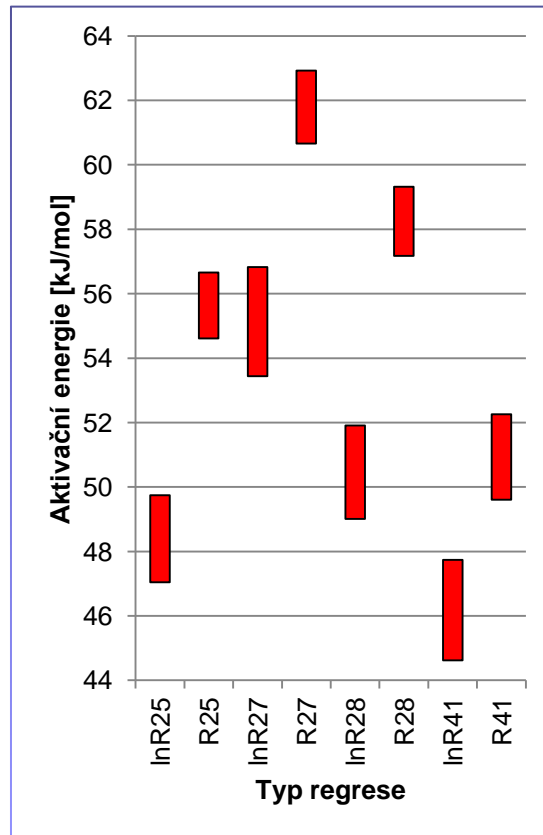
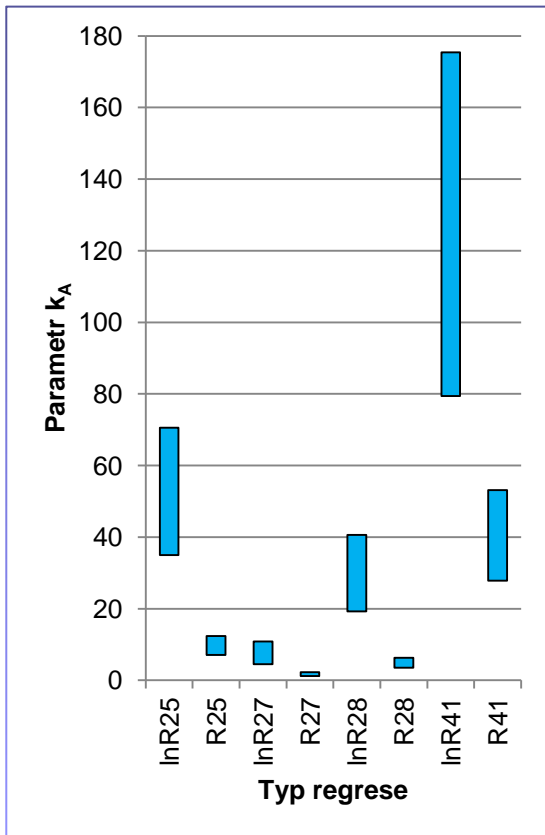
# Viskozita vs. smyková rychlost a teplota–statistiky nelineární regrese

AD/QCE	Položky	PS25	PS27	PS28	PS41
Vlivné body	počet	0	0	0	5
Relat. vychýlení	$p_1$ [%]	2,78E-03	3,29E-03	3,22E-03	4,66E-03
	$p_2$ [%]	2,31E-03	2,39E-03	2,31E-03	3,53E-03
	$p_3$ [%]	8,94E-01	1,11E+00	9,90E-01	1,17E+00
Korelace parametrů	$p_1-p_2$ (AD)	1,10E-09	-4,64E-11	-1,49E-10	-3,65E-01
	$p_1-p_2$ (QCE)	1,42E-03	1,64E-03	1,56E-03	-3,64E-01
	$p_1-p_3$ (AD)	-1,91E-01	-1,84E-01	-1,95E-01	1,56E-01
	$p_1-p_3$ (QCE)	-1,93E-01	-1,86E-01	-1,96E-01	1,55E-01
	$p_2-p_3$	-9,81E-01	-9,82E-01	-9,80E-01	-9,76E-01
Momenty tvaru	šikmost (AD)	-6,16E-01	-9,90E-01	-7,39E-01	-7,66E-01
	šikmost (QCE)	3,42E-03	2,77E-01	2,48E-03	1,35E-01
	špičatost (AD)	3,28E+00	3,29E+00	2,53E+00	2,87E+00
	špičatost (QCE)	2,76E+00	2,66E+00	1,97E+00	2,49E+00
Charakteristiky regrese	R	9,99E-01	9,98E-01	9,98E-01	9,97E-01
	$R^2$	9,98E-01	9,97E-01	9,97E-01	9,94E-01
	$R_p$	9,97E-01	9,97E-01	9,96E-01	9,93E-01
	MEP	5,72E+02	6,40E+02	7,29E+02	7,45E+02
	AIC	5,00E+02	5,81E+02	5,89E+02	5,58E+02

kde:  $p_1=m$ ,  $p_2=M$ ,  $p_3=k_A$

# Porovnání výsledků regrese

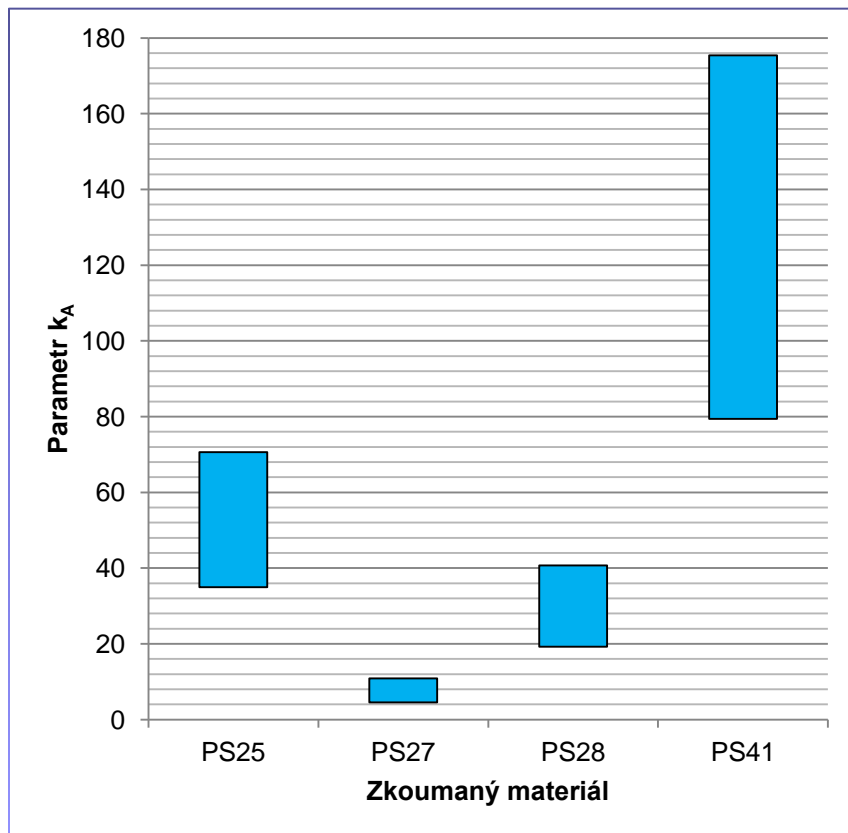
\*lineární (lnR) a nelineární (R)\*



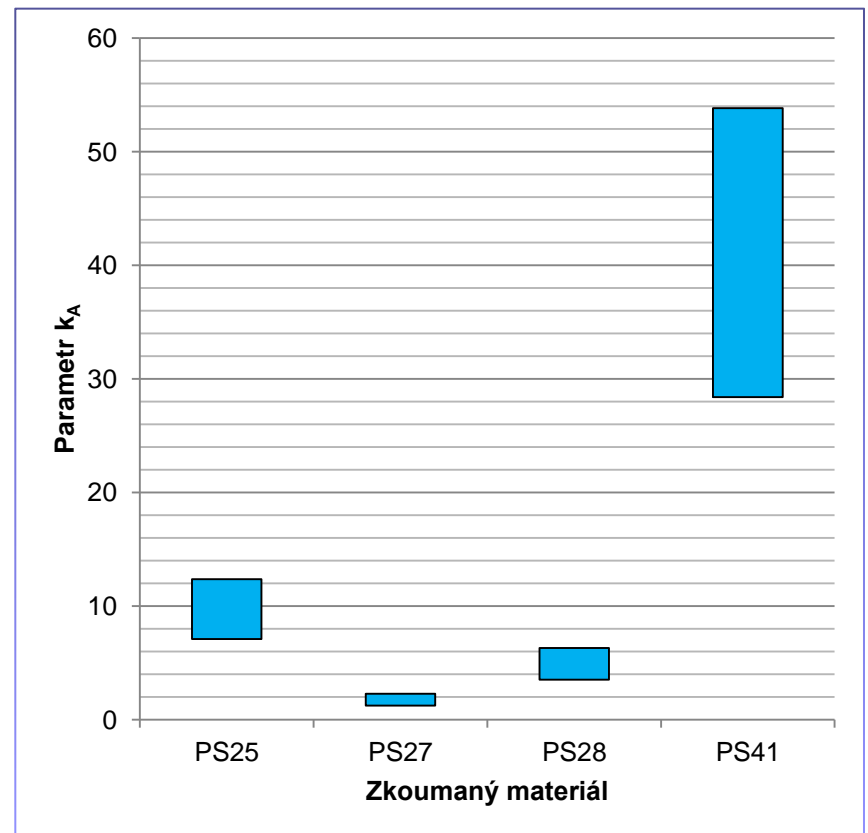


# Porovnání materiálů podle \*parametru $k_A$ \*

## Lineární regrese

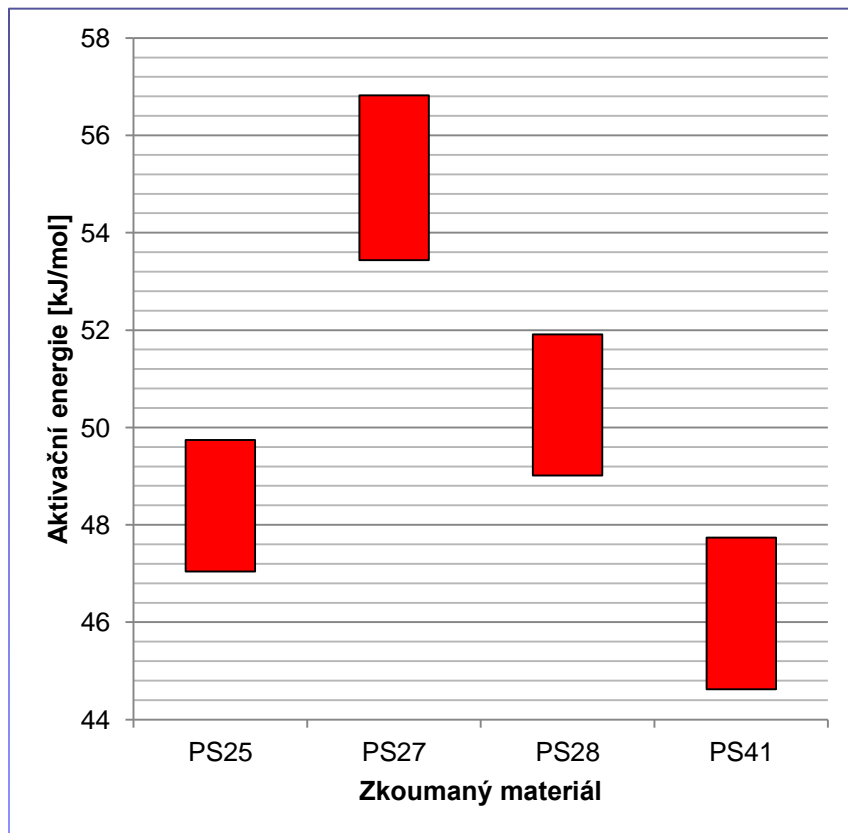


## Nelineární regrese

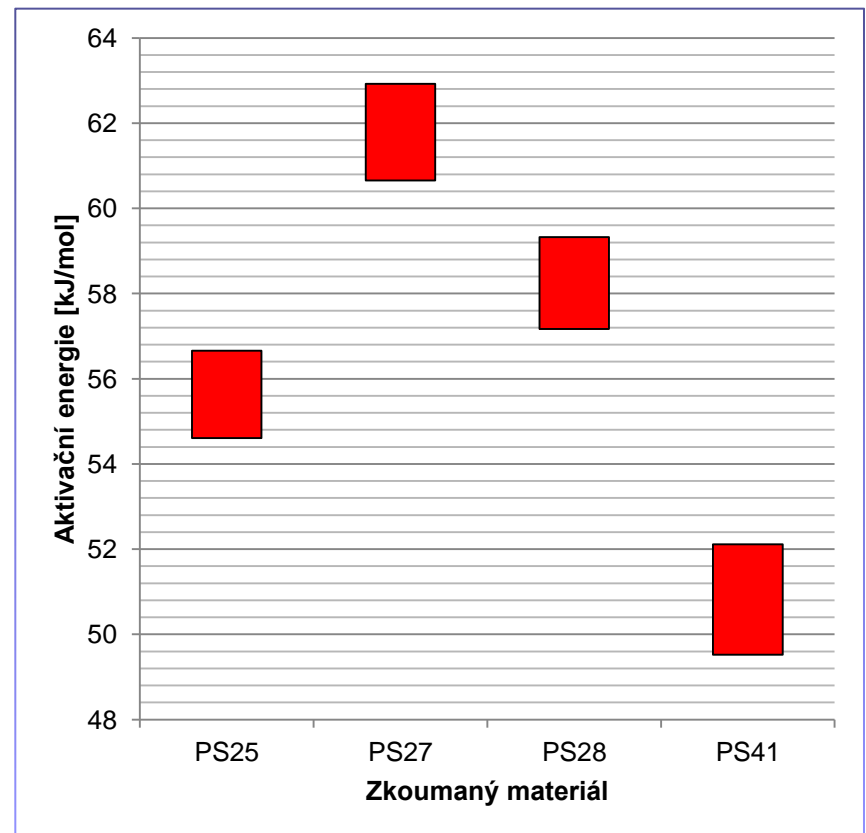


# Porovnání materiálů podle \*aktivační energie\*

## Lineární regrese

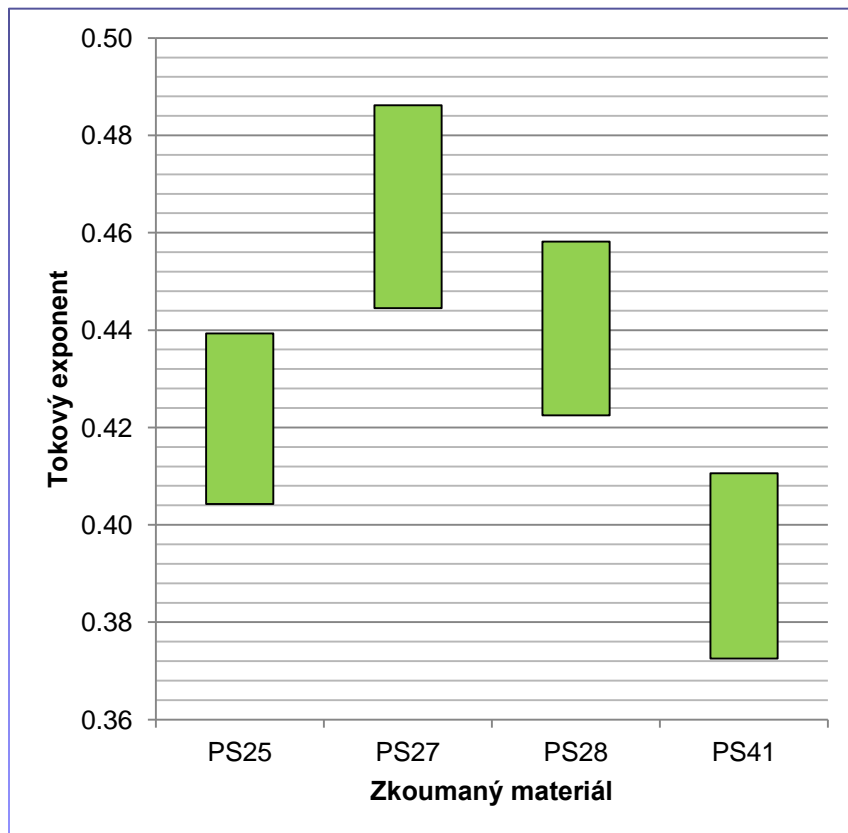


## Nelineární regrese

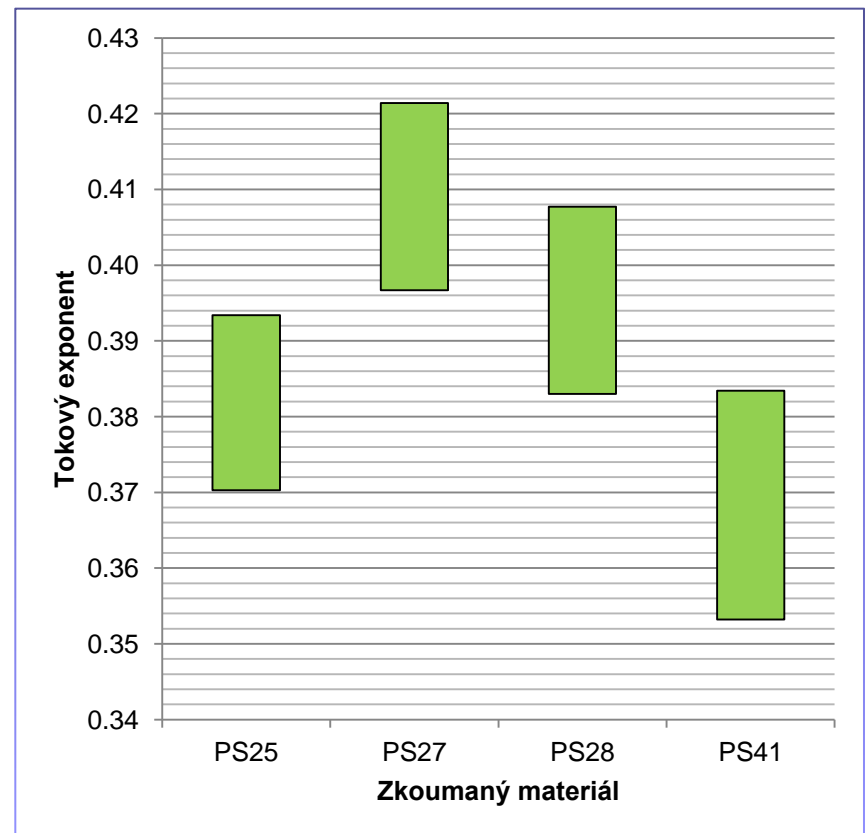


# Porovnání materiálů podle \*tokového exponentu\*

## Lineární regrese



## Nelineární regrese



# Závěry

- 1. Pomocí lineární regrese jednorozměrných modelů dílčích závislostí viskozity na smykové rychlosti nebo teplotě byla potvrzena neadekvátnost použití linearizovaných modelů k výpočtu reologických parametrů taveniny všech čtyř PS plastů v daném rozsahu experimentálních podmínek.
- 2. Pro logaritmicky transformovanou závislost viskozity na
  - *smykové rychlosti* je statisticky významným modelem polynom 2. stupně,
  - *teplotě* jsou statisticky významnými modely polynomy 2. a 3. stupně.
- 3. Parametry uvedených *dílčích* závislostí se mění s podmínkami měření, tudíž nejsou charakteristikami daných PS materiálů.
- 4. Pomocí metod lineární a nelineární regrese byl nalezen dvojrozměrný tříparametrový model závislosti viskozity na smykové rychlosti a teplotě v celém rozsahu experimentálních podmínek pro jednotlivé PS plasty.
- 5. Parametry tohoto modelu lze považovat za materiálové charakteristiky.
- 6. Vypočítané intervalové odhady aktivačních energií ( $E$ ) a tokových exponentů ( $n$ ) umožňují diskutovat fyzikální rozdíly mezi danými polymery.



Děkuji vám