

# Reologické chování a vytlačování poly(1-butenů).

Bc. Tomáš Navrátil

---

Diplomová práce  
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2011/2012

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš NAVRÁTIL**

Osobní číslo: **T10502**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Reologické chování a vytlačování poly(1-butenů).**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování literární rešerše na zadané téma, kde bude popsána reologická charakterizace polymerních tavenin, vliv teploty na reologické vlastnosti, procesní podmínky vytlačování a materiál.
2. Experimentální část bude obsahovat popis zvolené metody a procesu. Reologické chování bude měřeno při několika teplotách, aby se zjistila citlivost materiálu na teplotu při následném vytlačování a nalezení vhodných procesních parametrů pro vytlačovací stroj.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. GILES, Jr. H. F., WAGNER, Jr. J. R., MOUNT III E. M. **Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook**. New York: William Andrew, 2005. ISBN 0 8155 1473 5.
2. MACOSKO, CH. W. **RHEOLOGY: Principles, Measurements, and Applications**. New York: Wiley-VCH, 1994. ISBN 1 56081 579 5.
3. MALKIN, A. Y., ISAYEV, A. I. **Rheology: Concepts, Methods, & Applications**. Toronto: ChemTec Publishing, 2006. ISBN 1 895198 33 X.

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

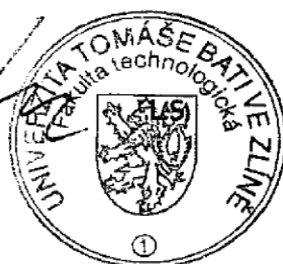
**10. února 2012**


Termín odevzdání diplomové práce:

**14. května 2012**

Ve Zlíně dne 10. února 2012

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
děkan



  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Navrátil Tomáš

Obor: Inženýrství polymerů

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 14. 5. 2012



.....

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

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

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

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

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

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

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

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

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

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

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce je zaměřena na reologické chování poly(1-butenu) při zpracovatelských podmínkách používaných při vytlačování.

Izotaktický poly(1-buten) je polymorfní polyolefin a v závislosti na krystalizačních podmínkách se vyskytuje v pěti krystalických formách.

Pro hodnocení reologických vlastností byl použit kapilární viskozimetr, provedeny potřebné korekce a sestaveny tokové a viskozitní křivky. Po vyhodnocení výsledků byl materiál následně zpracován na vytlačovacím stroji.

V diplomové práci byly hodnoceny dva homopolymery s označením PB 0110M a PB 0300M.

Klíčová slova: vytlačování, kapilární reologie, Bagleyho korekce, toková křivka, viskozitní křivka, poly(1-buten)

## **ABSTRACT**

This thesis is focused on the rheological behavior of poly(1-butene) at the processing conditions applied during extrusion.

Isotactic poly(1-butene) is polymorphic polyolefin and depending on the conditions of crystallization occurs in five crystalline forms.

For the evaluation of rheological properties the capillary viscometer was used, all the necessary corrections were made and flow and viscosity curves compiled. Upon evaluation of the results the material was processed on extrusion machine.

In this thesis two homopolymers labeled PB 0110M and PB 0300M were evaluated.

Keywords: extrusion, capillary rheology, Bagley Correction, flow curve, viscosity curve, poly(1-butene)

Děkuji, Ing. Lubomíru Beníčkoví, Ph.D., za odbornou pomoc, cenné rady a připomínky při vedení mé diplomové práce.

Rád bych také poděkoval Jitce za podporu během studia a dětem, Danielovi s Jáchymem, za radosti všedních dní.

Prohlašuji, že diplomovou práci jsem vypracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

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

Otrokovice, 14. 5. 2012.

Tomáš Navrátil

# OBSAH

|  |           |
|--|-----------|
| <b>ÚVOD</b> .....  | <b>7</b>  |
| <b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....                                 | <b>8</b>  |
| <b>1 REOLOGIE POLYMERNÍCH TAVENIN</b> .....                    | <b>9</b>  |
| 1.1 HISTORIE.....  | 9         |
| 1.2 ZÁKLADNÍ PRINCIPY.....                                     | 9         |
| 1.2.1 Smykové napětí.....                                      | 9         |
| 1.2.2 Rychlost smykové deformace.....                          | 10        |
| 1.2.3 Newtonská kapalina.....                                  | 10        |
| 1.2.4 Neneutonská kapalina.....                                | 12        |
| 1.2.5 Rovnice WLF.....   | 14        |
| 1.2.6 Reologické modely.....                                   | 15        |
| 1.3 ZPŮSOBY MĚŘENÍ VIZKOZITY.....                              | 20        |
| 1.3.1 Rotační a oscilační viskozimetr.....                     | 20        |
| 1.3.2 Pádový (tělískový) viskozimetr.....                      | 21        |
| 1.3.3 Kapilární viskozimetr.....                               | 21        |
| 1.4 VLIV TEPLoty.....  | 24        |
| 1.4.1 Princip superpozice (čas - teplota).....                 | 24        |
| 1.4.2 Aktivační energie toku.....                              | 24        |
| <b>2 VYTLAČOVÁNÍ A DALŠÍ ZPŮSOBY ZPRACOVÁNÍ POLYMERŮ</b> ..... | <b>26</b> |
| 2.1 VYTLAČOVÁNÍ.....   | 27        |
| 2.1.1 Jednošnekové vytlačovací stroje.....                     | 28        |
| 2.1.2 Dvoušnekové vytlačovací stroje.....                      | 29        |
| 2.2 REOLOGIE PŘI VYTLAČOVÁNÍ.....                              | 30        |
| 2.2.1 Jednošnekové stroje.....                                 | 30        |
| 2.2.2 Dvoušnekové stroje.....                                  | 31        |
| 2.3 DEFEKTY PŘI VYTLAČOVÁNÍ.....                               | 32        |
| <b>3 POLY(1-BUTEN)</b> .....                                   | <b>34</b> |
| 3.1 HISTORIE.....  | 34        |
| 3.2 MOLEKULÁRNÍ STRUKTURA.....                                 | 34        |
| 3.3 ZPRACOVÁNÍ, VLASTNOSTI, POUŽITÍ.....                       | 35        |
| <b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....                                 | <b>36</b> |
| <b>4 METODY K HODNOCENÍ REOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ</b> .....      | <b>37</b> |
| 4.1 ZKOUŠENÉ MATERIÁLY.....                                    | 37        |
| 4.1.1 Materiál PB 0110M.....                                   | 37        |
| 4.1.2 Materiál PB 0300M.....                                   | 37        |
| 4.2 MĚŘENÍ REOLOGICKÝCH VELIČIN.....                           | 38        |
| 4.2.1 Podmínky měření.....                                     | 38        |
| 4.2.2 Postup měření.....                                       | 38        |
| 4.2.3 Výsledky měření.....                                     | 39        |
| 4.2.3.1 Materiál PB 0110M.....                                 | 39        |
| 4.2.3.2 Materiál PB 0300M.....                                 | 46        |



|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 4.3      | VYHODNOCENÍ REOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ.....       | 53        |
| <b>5</b> | <b>VYTLAČOVACÍ PROCES.....</b>                 | <b>54</b> |
| 5.1      | NÁVRH PROCESNÍCH PODMÍNEK .....                | 54        |
| 5.1.1    | Postup měření.....                             | 54        |
| 5.1.2    | Výsledky měření .....                          | 55        |
| 5.2      | VYHODNOCENÍ A DISKUZE .....                    | 61        |
|          | <b>ZÁVĚR .....</b>                             | <b>65</b> |
|          | <b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>          | <b>66</b> |
|          | <b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b> | <b>69</b> |
|          | <b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>                    | <b>72</b> |
|          | <b>SEZNAM GRAFŮ .....</b>                      | <b>73</b> |
|          | <b>SEZNAM TABULEK.....</b>                     | <b>74</b> |

## ÚVOD

Reologie se jako samostatný vědní obor prosadila koncem dvacátých let minulého století. Vývoj dále pokračoval pod vlivem zvyšujících se požadavků trhu zejména na zpracování a rozšiřování aplikačních možností polymerních materiálů. V současné době jsou plasty jedním z nejpoužívanějších výrobních materiálů a jejich význam dále stoupá.

Reologické vlastnosti polymerních materiálů mají při návrhu budoucího výrobku a návrhu zpracovatelských podmínek nezastupitelnou úlohu. Návrh každého výrobního procesu se neobejde bez stanovení reologických charakteristik daného materiálu. Vzhledem k neustále rostoucí tendenci využívání polymerních materiálů ve stále širším spektru aplikací je nezbytné, aby popis tokových vlastností polymerů jednoznačně určil aplikační možnosti a způsob zpracování zkoušeného materiálu.

Tato práce se zaměřuje zejména na tokové vlastnosti polymerů v tavenině a cílem je stanovit vhodné zpracovatelské podmínky při vytlačování. Hodnoceným materiálem jsou dva homopolymery poly(1-butenu) s rozdílnými indexy toku taveniny.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 REOLOGIE POLYMERNÍCH TAVENIN

Reologie je relativně mladé odvětví přírodních věd, které se zabývá vztahy mezi napětím a deformací materiálů. Popisuje tokové vlastnosti polymerů v roztoku, v tavenině i v pevném stavu v závislosti na mechanickém namáhání materiálu. Většina polymerních materiálů vykazuje kombinaci vlastností kapalných a pevných látek, takzvané viskoelastické chování, které je dáno viskozitou kapalně složky a pružností složky pevné. Reologie polymerních tavenin popisuje tokové chování polymerů za teploty vyšší než  $T_g$  u amorfních polymerů a nad  $T_m$  u polymerů krystalických. [1]

## 1.1 Historie

Reologie jako samostatná vědní disciplína má počátky v roce 1929, kdy proběhlo první oficiální setkání Society of Rheology. Teoretické základy však byly položeny daleko dříve. V roce 1676 to byl Hookův zákon, v roce 1687 Newtonův zákon viskozity. Dalším důležitým milníkem byla Boltzmannova teorie lineárně viskoelastické hmoty v roce 1874 a nakonec v roce 1916 Binghamův model viskoplastických látek. [1]

## 1.2 Základní principy

Studie viskoelastivity polymerů pojednává o vzájemných vztazích mezi pružností, tokem a molekulárním pohybem. Viskoelastické chování polymerních materiálů vyplývá z povahy dlouhých řetězců makromolekul. To platí zejména, když je čas relaxace přibližně stejný jako čas mechanického zatěžování. [2]

### 1.2.1 Smykové napětí

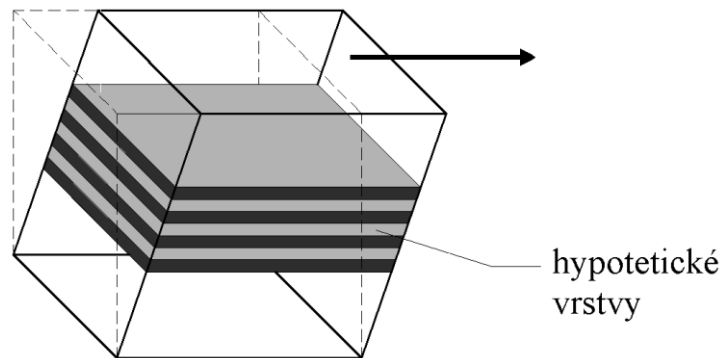
Jednoduchý smykový tok je kontinuální pohyb částic přes, nebo kolem sebe, zatímco elongační tok je pohyb částic od sebe nebo k sobě. Pro ilustraci si na obrázku Obr. 1 můžeme smykový tok zobrazit jako pohyb hypotetických desek, které se po sobě posouvají. Smykové napětí se matematicky popisuje Newtonovým zákonem. [3]

$$\tau = \eta_0 * \dot{\gamma} \quad (1)$$

Kde  $\tau$  je smykové napětí,

$\eta_0$  je newtonská viskozita,

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



Obr. 1 Smykový tok [3]

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

- Tok mezi dvěma paralelními plochými deskami, kdy se jedna deska pohybuje a druhá je stacionární.
- Tok v mezikruží mezi dvěma soustřednými válci, kdy se jeden válec otáčí a druhý je stacionární.
- Tok kapilárou, kdy je testovaný vzorek vytlačován kapilárou pomocí pístu.
- Tok mezi dvěma paralelními deskami nebo mezi deskou a kuželem, rotační viskozimetry. [4]

### 1.2.2 Rychlost smykové deformace

Rychlost smykové deformace je rozdíl rychlostí dvou rovnoběžných vrstev kapaliny, vztažený na jednotku délky jejich kolmé vzdálenosti. Charakterizuje rychlost tvarové změny pomyslných vrstev kapaliny. Značí se řeckým písmenem  $\gamma$  (1/s). [2]

### 1.2.3 Newtonská kapalina

Newtonská kapalina je taková látka, u které je viskozita nezávislá na rychlosti smykové deformace. Ve skutečnosti žádná kapalina nevykazuje čistě Newtonskou viskozitu a žádná pevná látka nevykazuje čistě elastické chování. V některých ideálních zjednodušených případech je však výhodné takové chování předpokládat. Naproti tomu všechny deformace reálných těles vykazují elastickou i viskózní složku deformace. [2]

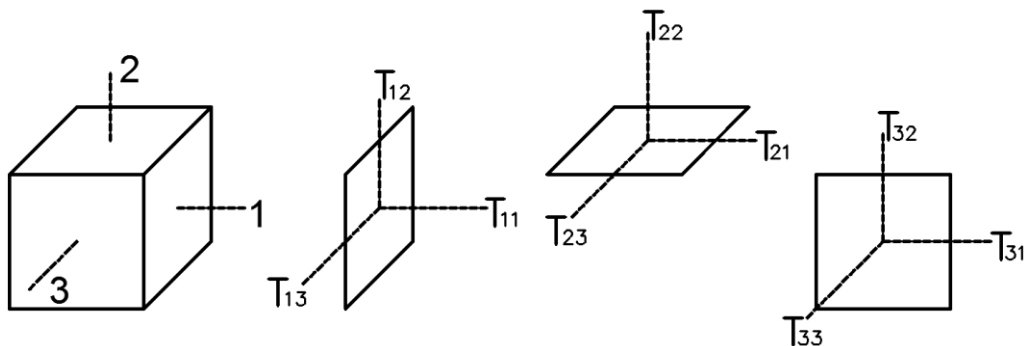
Devět různých smykových napětí  $\tau$  může být přiřazeno k trojrozměrnému tělesu. Tři souběžné v třech prostorových směrech ( $\tau_{11}$ ,  $\tau_{22}$ ,  $\tau_{33}$ ) a šest na ně kolmých ( $\tau_{12}$ ,  $\tau_{13}$ , atd.), viz Obr. 2 Definice smykových napětí. Těleso je podle definice namáháno smykem ve směru 2 - 1. Poměr mezi posouvající silou  $F$  a plochou  $A_1$ , na kterou daná síla působí je smykové napětí  $\tau_{21} = \tau = F/A_1$ . Důsledkem smykového napětí je smykové přetvoření  $\gamma$ . Poměr  $G = \tau_{21}/\gamma$  je smykový modul. Vrstvy ve vzdálenosti  $y$  se mezi sebou vzájemně paralelně pohybují různou rychlostí, rychlost smykové deformace  $\gamma = dv/dy$ . Poměrem mezi smykovým napětím  $\tau_{21}$  a rychlostí smykové deformace  $\gamma$  dostaneme dynamickou viskozitu  $\eta$ . [5]

$$\eta = \frac{\tau_{21}}{\dot{\gamma}} \quad (2)$$

Kde  $\tau_{21}$  je smykové napětí ve směru 2 -1,

$\eta$  je smyková viskozita,

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



Obr. 2 Definice smykových napětí

Převrácená hodnota viskozity je tekutost,  $1/\eta$ . Viskozita v závislosti na hustotě je kinematická viskozita, matematicky vyjádřeno jako:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (3)$$

Kde  $\nu$  je kinematická viskozita,

$\eta$  je smyková viskozita, [5]

$\rho$  je hustota.

Při dostatečně nízkých rychlostech smykových deformací je dynamická viskozita, podle vztahu (2), nezávislá na rychlosti smykové deformace (Newtonův zákon); kapalina se chová jako Newtonská a dynamická viskozita se značí jako Newtonská viskozita,  $\eta_0$ . Příkladem může být voda ve velmi širokém rozsahu smykových rychlostí a polymerní taveniny při velmi nízkých smykových rychlostech, zpravidla nižších než 0,01 1/s. Newtonská dynamická viskozita  $\eta_0$ , polymerních tavenin vzrůstá se zvyšující se hmotnostně průměrnou molární hmotností  $M_w$ , podle vztahu:

$$\eta_0 = K_n * M_w \quad (4)$$

Kde  $K_n$  je materiálová konstanta,

$M_w$  je průměrná molární hmotnost. [5]

#### 1.2.4 Neneutonská kapalina

Studiem tokového chování polymerů bylo zjištěno, že viskozita není konstantní, ale mění se v závislosti na tokových podmínkách. Chování takových kapalin nazýváme jako Neneutonské. Na obrázku Obr. 3 je zobrazen vztah mezi smykovým napětím a rychlostí smykové deformace (tzv. tokové křivky). Newtonská kapalina je zobrazena jako přímka 1, která začíná v počátku souřadnic a popisuje Newtonské chování, viskozita je přímo úměrná smykové rychlosti. Křivka 2 popisuje pseudoplastické chování, viskozita klesá s rostoucí smykovou rychlostí. Křivka 3 popisuje dilatantní chování, viskozita roste s rostoucí smykovou rychlostí. Přímka 4 popisuje chování Binghamské kapaliny, kdy přímka nezačíná v počátku souřadnic, ale tok se projeví až při napětím vyšším než je  $\tau_0$ . Pro popis chování všech Neneutonských kapalin není možné použít jeden matematický vztah. Jedním z nejpoužívanějších vztahů, pro popis tokového chování je mocninový zákon, který popisuje tokový přímkou pomocí logaritmických souřadnic. [1]

$$\tau = K * \dot{\gamma}^n \quad (5)$$

Kde  $\tau$  je smykové napětí,

$K$  je konzistentní index, [2]

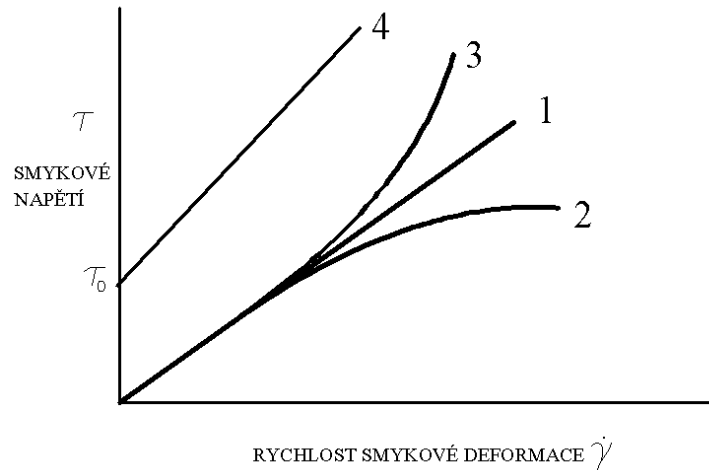
$\dot{\gamma}$  je rychlost smykové deformace,

$n$  je neneutonský index.

$n < 1$  pseudoplastické chování

$n = 1$  newtonské chování

$n > 1$  dilatantní chování



Obr. 3 Obecné tokové křivky [2]

Smykové napětí  $\tau_{21}$  je přímo úměrné rychlosti smykové deformace pro newtonovské kapaliny, dle vztahu (2) a proto je viskozita nezávislá na délce měření. Oproti tomu je Nenevtonská viskozita závislá na rychlosti smykové deformace a někdy dokonce i na čase. Polymery můžou být při zpracování vystaveny vysokým smykovým silám, například více než 20.000 1/s při natírání a více než 70.000 1/s při vstřikování polykarbonátu pro výrobu kompaktních disků. Při nulové rychlosti smykové deformace je smykové napětí nulové pro Newtonské kapaliny a také pro spoustu Nenevtonských kapalin. Tyto kapaliny se obecně nazývají jako Binghamské tělesa, nicméně při nekonečně malých smykových rychlostech vykazují i nenulové smykové napětí. [5] Je třeba zdůraznit, že Binghamské kapaliny patří mezi Nenevtonské kapaliny. Dokázat to můžeme podle vztahu (6) výpočtem takzvané zdánlivé viskozity  $\mu$ , která je definována jako poměr mezi smykovým napětím a rychlostí smykové deformace.

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (6)$$

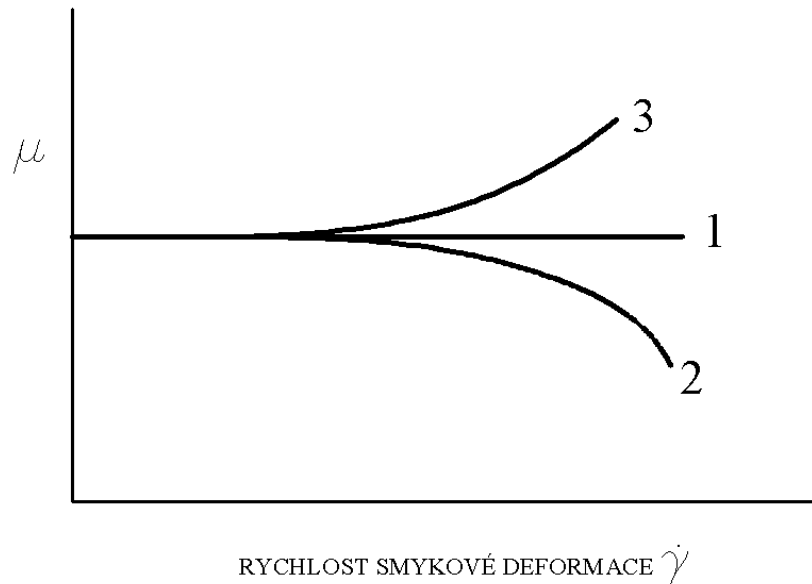
Kde  $\tau$  je smykové napětí, [1]

$\mu$  je zdánlivá smyková viskozita,

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



Na obrázku Obr. 4 přímka 1 zobrazuje Newtonské chování kapaliny (konstantní viskozita), křivka 2 zobrazuje Binghamskou pseudoplastickou kapalinu (viskozita klesá) a křivka 3 zobrazuje Binghamskou dilatantní kapalinu (viskozita roste). [1]



Obr. 4 Zdánlivá viskozita kapalin [1]

### 1.2.5 Rovnice WLF

Polymery při teplotě blízké teplotě skelného přechodu  $T_g$  měknou a nad  $T_g$  tečou. Tok je pohyb molekul a je podmíněn kritickým množstvím volného objemu. Vztahy mezi viskozitou polymerní taveniny a volným objemem se zabývá WLF rovnice (Williams - Landel - Ferry).

$$\ln A_T = \frac{(B/f_0)(T - T_0)}{f_0/\alpha_f + (T - T_0)}$$

(7)

Kde  $A_T$  je redukovaný posuvný faktor,

$B$  je materiálová konstanta,

$f_0$  je frakční volný objem,

$\alpha_f$  je expanzní koeficient volného objemu. [2]

Rovnice WLF je založena na teorii volného objemu, která byla navržena jako empirické vyjádření posuvného faktoru. Posuvný faktor byl často využíván pro modelování teplotní závislosti různých polymerních materiálů. Teplotní rozsah platnosti rovnice WLF se

pohybuje mezi teplotou skelného přechodu  $T_g$  až  $T_g + 100^\circ \text{C}$  zkoumaného materiálu. Při teplotách hluboko pod  $T_g$  se projevují fyzikální vlastnosti polymerů jako je kríp, tečení a rovnice WLF vykazuje nepřesnosti. [6]

### 1.2.6 Reologické modely

Pro lepší pochopení teoretických předpokladů viskoelastického chování polymerních materiálů používáme mechanické modely.

#### a) Jednoduché modely

Nejjednodušším modelem popisující viskózní chování materiálu je Newtonův model, pohybující se píst v uzavřeném válci naplněný kapalinou, zobrazený na obrázku Obr. 5a. Předpokládá se, že rychlost pohybu pístu,  $V = dX/dt$ , je přímo úměrná působící síle  $F$ .

$$F = \eta * V \quad (8)$$

Kde  $X$  je posun,

$t$  je čas,

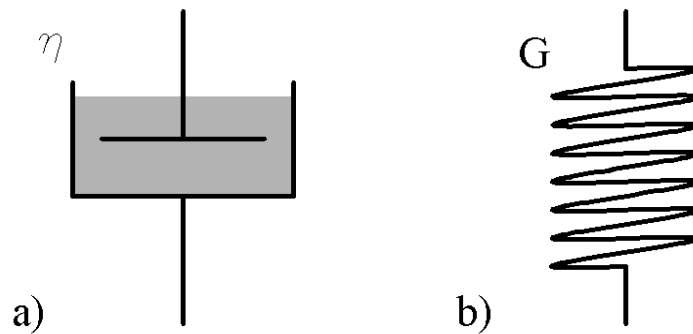
$\eta$  je koeficient úměrnosti.

Tato rovnice je analogickým vyjádřením základní rovnice pro Newtonské kapaliny, kdy předpokládáme, že rychlost je obdoba rychlosti deformace, síla  $F$  je obdoba napětí a koeficient úměrnosti je obdoba viskozity.

Nejjednodušším modelem popisující elastické chování materiálu je Hookův model, pružina, zobrazená na obrázku Obr. 5b. Posuv  $X$  je úměrný působící síle  $F$ .

$$X = \frac{F}{G} \quad (9)$$

Pro možnost srovnání této rovnice s formulací Hookova zákona považujeme  $X$  za relativní deformaci,  $F$  za napětí a  $G$  za modul pružnosti. [5]



Obr. 5 Mechanické modely

a) Newtonův model, b) Hookův model

Obě rovnice jsou jednoduché a nepřinášejí žádné nové poznatky do teorie toku viskózních kapalin a elastických materiálů. Popis těchto mechanických modelů je však důležitý pro další způsoby zapojení, při kterém zapojujeme více jednoduchých modelů společně.

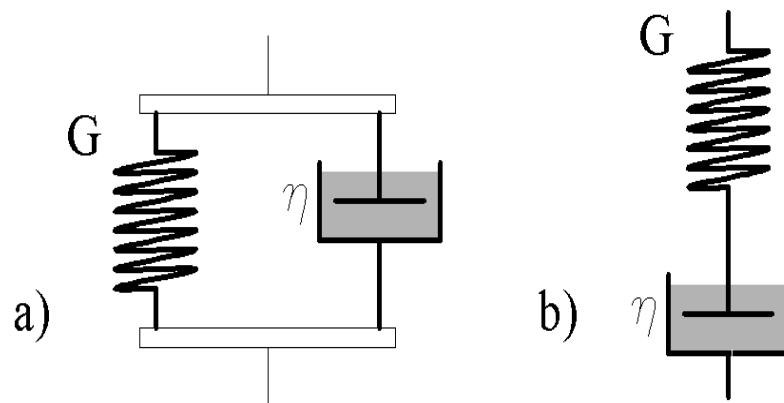
b) Dvouparametrové modely.

V prvním případě se jedná o paralelní zapojení pružiny a pístu, zobrazené na obrázku Obr. 6a. [5]

Toto zapojení (Kelvin - Voightův model) popisuje chování, při kterém se po vložení zatížení začne píst pohybovat a současně se natahuje pružina až do dosažení rovnovážného stavu. Po odtížení se pružina vrací do původní polohy, ale přitom musí překonávat odpor pístu. Kelvin-Voightův model popisuje kríp polymerních materiálů. [1]

V druhém případě se jedná o sériové zapojení pružiny a pístu, zobrazené na obrázku Obr. 6b. [5]

Toto zapojení (Maxwellův model) popisuje chování, při kterém se po vložení zatížení pružina okamžitě protahuje až do rovnovážného stavu, následně se píst začne pohybovat až do doby, kdy pružina i píst vykazují stejnou deformaci. Po odtížení se pružina okamžitě vrací do původní polohy a píst zůstává v poloze největšího zatížení. Maxwellův model se používá pro popis relaxačního chování polymerních materiálů. [1]



Obr. 6 Mechanické modely

a) Kelvin-Voightův model, b) Maxwellův model

Parametry Kelvin-Voightova modelu jsou následující:

$$\text{Retardační čas } \lambda = \frac{\eta}{G}$$

$$\text{Relaxační čas } \Theta = \infty$$

Parametry Maxwellova modelu jsou následující:

$$\text{Retardační čas } \lambda = 0$$

$$\text{Relaxační čas } \Theta = \frac{\eta}{G}$$

Použití mechanických analogových modelů popisuje chování polymerních materiálů při různých typech deformací. Srovnání výše uvedených výsledků ukazuje, že Kelvin-Voightův a Maxwellův model předpokládají odlišné chování materiálu a jejich retardačních a relaxačních časů.

c) Víceparametrové modely.

Pro přesnější popis deformace materiálu lze využít složitější modely složené z více jednotlivých Kelvin-Voightův nebo Maxwellových modelů. Kombinace několika Kelvin-Voightových nebo Maxwellových modelů lze vyjádřit jako součty jednotlivých rovnic platných u jednoduchých modelů podle následujících vztahů.

Rovnice (10) a (11) jsou platné pro složené Kelvin-Voightovy modely, rovnice (12) a (13) platí pro složené Maxwellovy modely. [5]

$$J'(\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{G_i} \cdot \frac{1}{1+(\omega.\lambda_i)^2} \quad (10)$$

$$J''(\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{G_i} \cdot \frac{(\omega.\lambda_i)}{1+(\omega.\lambda_i)^2} \quad (11)$$

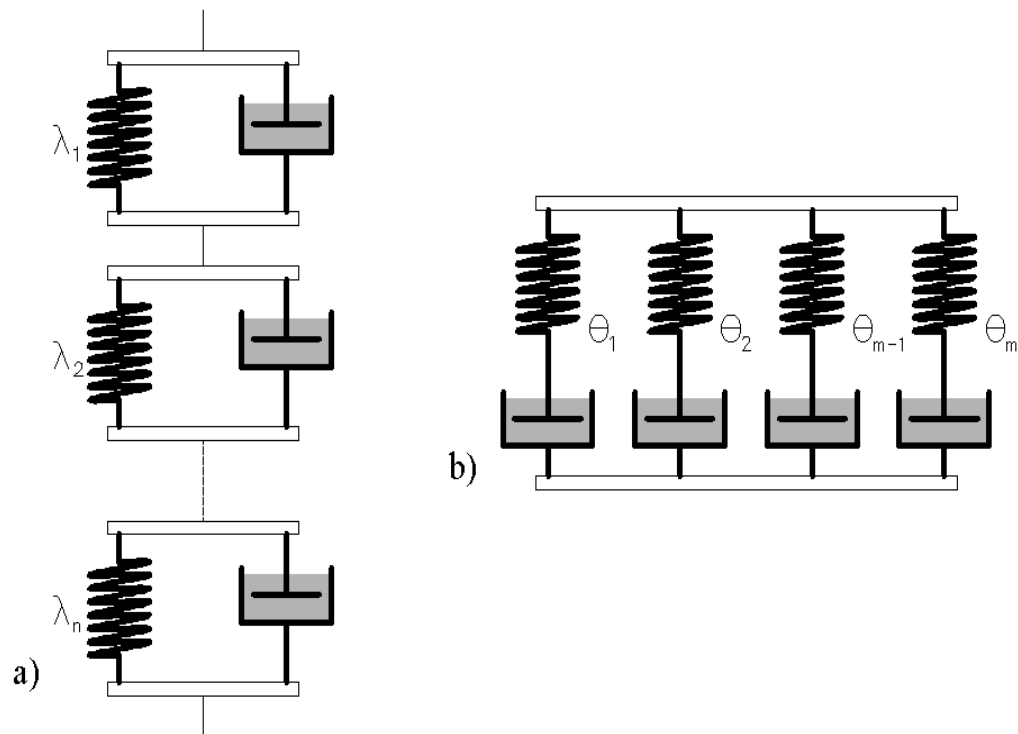
Kde  $N$  je počet elementů v modelu.

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^M G_i \cdot \frac{(\omega.\theta_i)^2}{1+(\omega.\theta_i)^2} \quad (12)$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^M G_i \cdot \frac{(\omega.\theta_i)}{1+(\omega.\theta_i)^2} \quad (13)$$

Kde  $M$  je počet elementů v modelu.

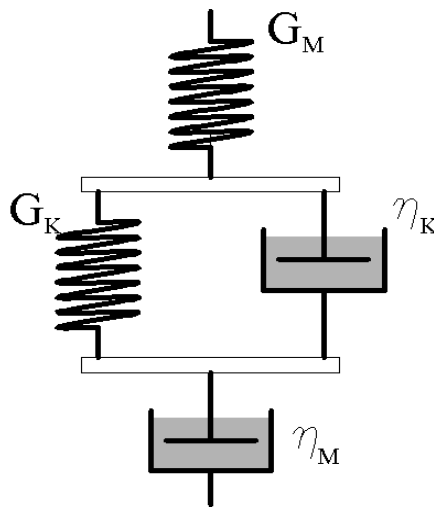
Použití těchto modelů umožňuje analýzu chování materiálu a jeho vlastností při různých deformačních zkouškách. Schematické zobrazení víceparametrových modelů je na obrázku Obr. 7a, b. [5]



Obr. 7 Víceparametrové modely [5]

## d) Složité mechanické modely

Maxwellovy a Kelvin-Voightovy modely můžou být spojovány paralelně, sériově nebo v kombinaci mezi sebou. Kombinace Maxwellova a Kelvin-Voightova modelu spojené do série (také nazývané jako Burgerův model) je ukázána na obrázku Obr. 8. Tato kombinace představuje kvantitativní model chování polymerních materiálů. Tímto modelem můžeme sledovat kombinaci relaxačního a retardačního spektra v jednom materiálu.



Obr. 8 Burgerův model [5]

### 1.3 Způsoby měření viskozity

Viskozitu můžeme měřit několika způsoby pomocí údajů o smykové rychlosti, které získáváme z měřících přístrojů, viskozimetrů nebo reometrů. Můžeme je rozdělit na rotační (kužel - deska, paralelní desky, válec - válec) a kapilární, které dále dělíme na tavné (pro určení ITT) a kapilární reometry. Příklady hodnot viskozity, kterých nabývají běžné látky, jsou uvedeny v tabulce Tab. 1. [7]

Tab. 1 Viskozita běžných látek [8]

| <b>Materiál</b>    | <b>Viskozita (Pa.s)</b> |
|--------------------|-------------------------|
| Vzduch             | $10^{-5}$               |
| Voda               | $10^{-3}$               |
| Latex              | $10^{-2}$               |
| Olivový olej       | $10^{-1}$               |
| Glycerin           | 1                       |
| Polymerní tavenina | $10^2 - 10^6$           |
| Dehet              | $10^9$                  |
| Plasty             | $10^{12}$               |
| Sklo               | $10^{21}$               |

#### 1.3.1 Rotační a oscilační viskozimetr

Nejčastěji se používají pro nižší hodnoty rychlosti smykové deformace a materiály s vyšší viskozitou. Principiálně můžeme rotační a oscilační reometry rozdělit

- a) podle způsobu měření,

Konstantní smykové napětí určuje výslednou smykovou rychlost.

Konstantní smyková rychlost určuje výsledné smykové napětí.

- b) podle tvaru.

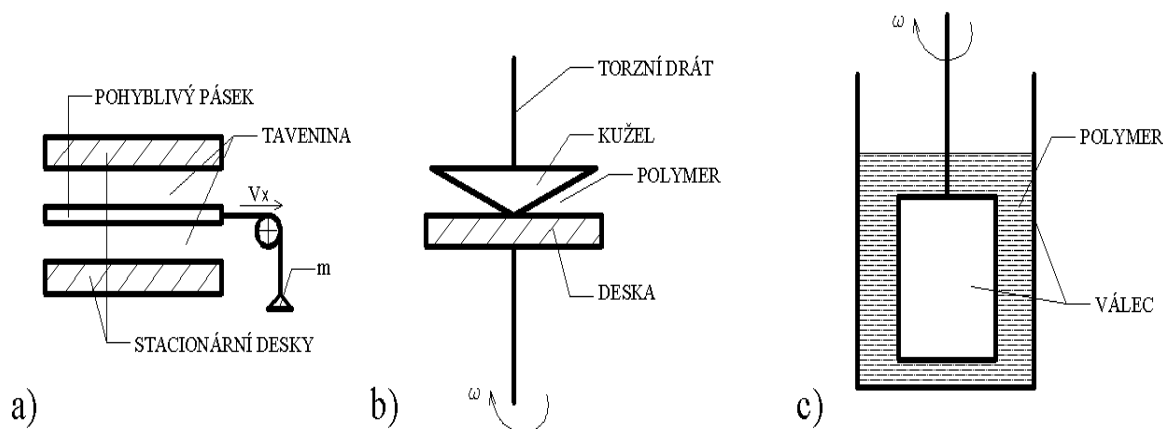
Tok mezi paralelními deskami.

Kužel - deska (Deska - deska).

Válec - válec [4]

V případě měření viskozity touto metodou je nutné zohlednit vliv volného povrchu zkoumaného materiálu. Analýzy uvádí, že mírné odchylky tvaru volného povrchu od kulové plochy mohou vést k chybám v řádu 10 % naměřených hodnot prvního rozdílu

normálového napětí  $N1$  a poměru prvních a druhých rozdílů normálových napětí  $N1/N2$ . [10]



Obr. 9 Viskozimetry a) páskový, b) kužel - deska, c) válec - válec [9]

### 1.3.2 Pádový (tělískový) viskozimetr

Pádové viskozimetry se používají pro měření kapalin s relativně nízkou viskozitou. Princip měření viskozity je založen na měření rychlosti pádu tělíška (koule, kužel) v kapalině o známé hustotě. [4]

### 1.3.3 Kapilární viskozimetr

Kapilární reometry se používají pro měření viskozity polymerních tavenin při vysokých smykových rychlostech, obvykle od 10 do 10.000 1/s. [11]

Měření viskozity kapilárním reometrem je osvědčený způsob pro definování procesních podmínek při vytlačování polymerních materiálů. Tavenina polymeru za dané teploty je působením pístu vytlačována přes kapiláru definovaných rozměrů. Reologické charakteristiky materiálu můžeme následně vypočítat ze známé rychlosti posuvu pístu a tlaku. Smyková viskozita je stanovena z měření poklesu tlaku v kapiláře a z objemového průtoku polymeru. Smykové napětí je vypočítáno z poklesu tlaku a délky kapiláry; rychlost smykové deformace z objemového průtoku a geometrie kapiláry. Smyková viskozita je důležitým parametrem pro určení chování polymeru při toku. [12]

Hlavním předpokladem je měření ustáleného toku Nenevtonských kapalin (polymerních tavenin nebo roztoků). Zatímco vlastní měření je relativně jednoduché, analýza dat je složitější. Problém je způsoben tím, že smykové napětí, ani rychlost smykové deformace neměříme přímo, ale jejich výsledná hodnota je přepočítána z měření objemového průtoku



a tlaku. Analýza hodnot závisí na geometrii kapiláry. Nejpoužívanější jsou kapiláry s kruhovým průřezem (poloměr  $R$ , plocha  $\pi \cdot R^2$ ) a kapiláry s obdélníkovým průřezem (štěrbínové, výška  $H$ , šířka  $W$  a plocha  $H \cdot W$ ).

- a) Smykové napětí. Smykové napětí ve zcela zaplněném průřezu kapiláry lineárně roste se vzdáleností od středu kapiláry ( $r=0$ ,  $y=0$ ) do maximální hodnoty smykového napětí na stěně kapiláry  $\tau_w$ . [11]

Kruhový průřez

$$\tau(r) = \tau_w \cdot \frac{r}{R}, \text{ pro } \tau_w = -\frac{R}{2} \cdot p' \quad (14)$$

Štěrbina

$$\tau(y) = \tau_w \cdot 2y/H, \text{ pro } \tau_w = -\frac{H}{2} \cdot p' \quad (15)$$

Z toho vyplývá, že předtím než budeme moci zjistit distribuci smykového napětí, potřebujeme změřit tlakový gradient  $p'$  v kapiláře. Tlakový gradient můžeme aproximovat naměřenou tlakovou ztrátou v kapiláře  $\Delta p$  podle rovnice (16).

$$p' = -\frac{\Delta p}{L} \quad (16)$$

Tato přibližná hodnota však navyšuje skutečný tlakový gradient o tlakové ztráty na vstupu a výstupu z kapiláry. Tuto chybu je možné odstranit opakovaným měřením stejného objemového průtoku s kapilárou o jiné délce a následnou aplikací Bagleyho korekce. [11]

- b) Smyková rychlost. Smyková rychlost ve zcela zaplněném průřezu kapiláry prudce roste se vzdáleností od středu kapiláry. Distribuce smykové rychlosti je charakteristická vlastnost zkušebního vzorku a nelze ji dopředu předvídat. Smykovou rychlost na stěně můžeme stanovit kombinací několika měření různých objemových průtoků a určit sklon křivky  $Q$  ( $p'$ ) pro každou hodnotu smykové rychlosti. Z těchto údajů můžeme vypočítat smykovou rychlost na stěně kapiláry podle následujících vztahů. [11]

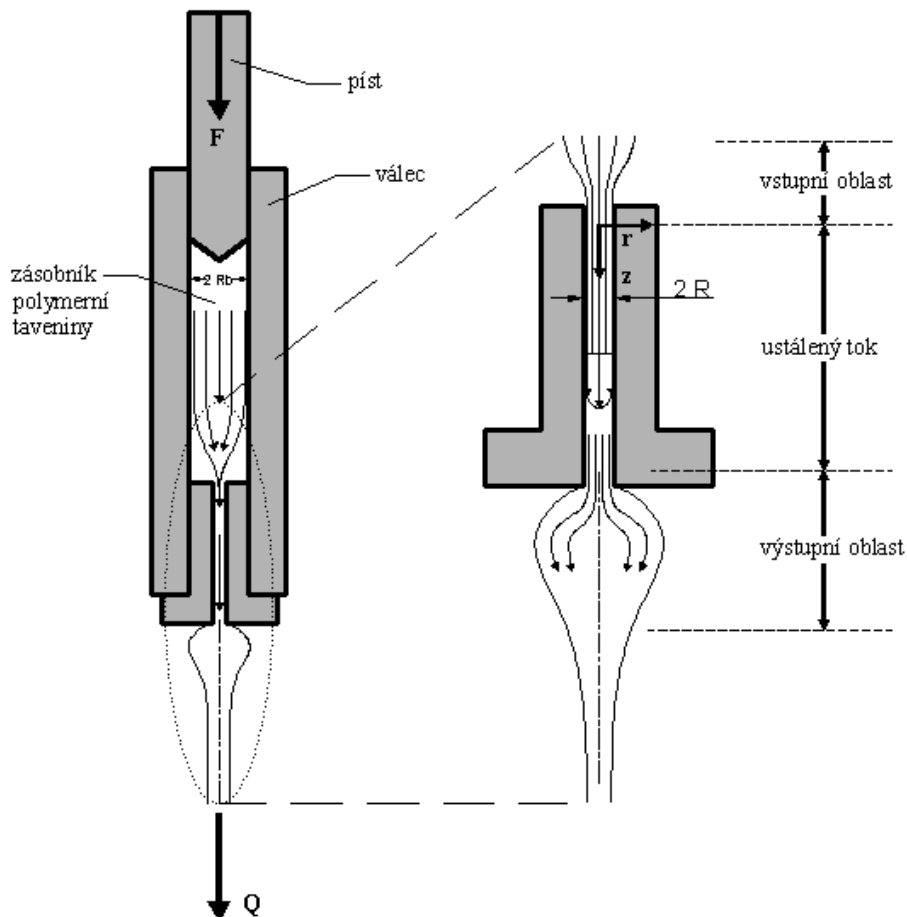
Kruhový průřez

$$\dot{\gamma}_w = \frac{Q}{\pi R^3} \cdot \left( 3 + \frac{p'}{Q} \cdot \frac{\delta Q}{\delta p'} \right) \quad (17)$$

Štěrbina

$$\dot{\gamma}_w = \frac{2Q}{W.H^2} \cdot \left(2 + \frac{p'}{Q} \cdot \frac{\delta Q}{\delta p'}\right) \quad (18)$$

Tyto rovnice jsou nazývány jako Rabinowichova korekce. Jednoduché schéma kapilárního reometru můžeme vidět na obrázku Obr. 10. [11]



Obr. 10 Kapilární reometr [13]

Pro získání hodnot viskozity musíme převést naměřené hodnoty smykových rychlostí a tlaků z kapilárního reometru pomocí následujících korekcí.

Bagleyho korekce, je korekce vstupní a výstupní tlakové ztráty.

Mooneyho analýza, je korekce skluzu na stěně.

Weissenbeg - Rabinowitschova korekce, je korekce smykové rychlosti taveniny protékající průřezem kapiláry. [13]

## 1.4 Vliv teploty

Měření viskozity se pokud možno provádí za izotermických podmínek. Teplota je stejná v celém vzorku a měření se opakuje za různých teplot. Měření za izotermických podmínek však není možné při vysokých smykových rychlostech, protože velká část tokové energie se přeměňuje na vnitřní energii vlastního vzorku. Tento efekt se nazývá viskózní disipace a při měření kapilárními reometry je možné ho minimalizovat použitím velmi úzkých kapilár. [11]

### 1.4.1 Princip superpozice (čas - teplota)

Teplota je mírou molekulárního pohybu. Rovnice WLF (X) popisuje vztahy mezi časem a teplotou. Na základě těchto předpokladů je založen princip superpozice čas - teplota, kdy uvažujeme, že hodnoty teploty jedné křivky můžeme překrýt hodnotami teplot druhé křivky posuvem křivky po časové ose. Význam této úvahy je zřejmý, když si uvědomíme, že takto můžeme získat hodnoty v širokém rozsahu od 1 do  $10^5$  1/s. [2]

Princip superpozice čas - teplota je platný pro mnoho materiálů. Pro polymerní materiály lze teplotní závislost viskozity vysvětlit následujícím vztahem (19), kdy se referenční viskozita při teplotě  $T_0$  posune do nové teploty  $T$  použitím posuvného horizontálního faktoru  $a_T(T; T_0)$  a vertikálního faktoru  $b_T(T; T_0)$ .

$$\eta(\dot{\gamma}, \tau) = \eta(\dot{\gamma}, T_0) \cdot \frac{a_T(T; T_0)}{b_T(T; T_0)} \quad (19)$$

Teplotní posuvné faktory jsou definovány podle následujících vztahů (20) a (21),

$$a_T(T; T_0) = \exp\left\{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T - T_v} - \frac{1}{T_0 - T_v}\right)\right\} \quad (20)$$

$$b_T(T; T_0) = \frac{T_0 \cdot \rho(T_0)}{T \cdot \rho(T)} \quad (21)$$

s parametry  $E/R$ ,  $T_v$ ,  $\rho(T)$ ,  $\rho(T_0)$  a referenční teplotou  $T_0$ . [11]

### 1.4.2 Aktivační energie toku

Pouze v případě jednoduchých kapalin se může koeficient viskozity  $\eta$  jevit jako závislý pouze na teplotě. Tato závislost je popsána Arrheniovou rovnicí (22). [1]

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (22)$$

Ze vztahu je zřejmé, že viskozita exponenciálně klesá s rostoucí teplotou. Aktivační energie toku  $E$  je reologický parametr a jeho velikost určuje citlivost materiálu na změnu teploty. [1]

Zároveň je hodnota aktivační energie toku závislá na přítomnost větvení makromolekul. [5]

## 2 VYTLAČOVÁNÍ A DALŠÍ ZPŮSOBY ZPRACOVÁNÍ POLYMERŮ

Vytlačování patří mezi tvářecí technologické operace. Slouží k přípravě materiálu pro další zpracování a k výrobě polotovarů i finálních výrobků.

V tabulce Tab. 2 jsou uvedeny smykové rychlosti, kterých se dosahuje při zpracování polymerů běžnými dokončovacími technologiemi. [14]

Tab. 2 Smykové rychlosti dokončovacích technologií [19]

| Zpracovatelská technologie | Smyková rychlost (1/s) |
|----------------------------|------------------------|
| Lisování                   | 1 - 10                 |
| Válcování                  | 10 - 100               |
| Vytlačování                | 100 - 1.000            |
| Vstřikování                | 1.000 - 10.000         |

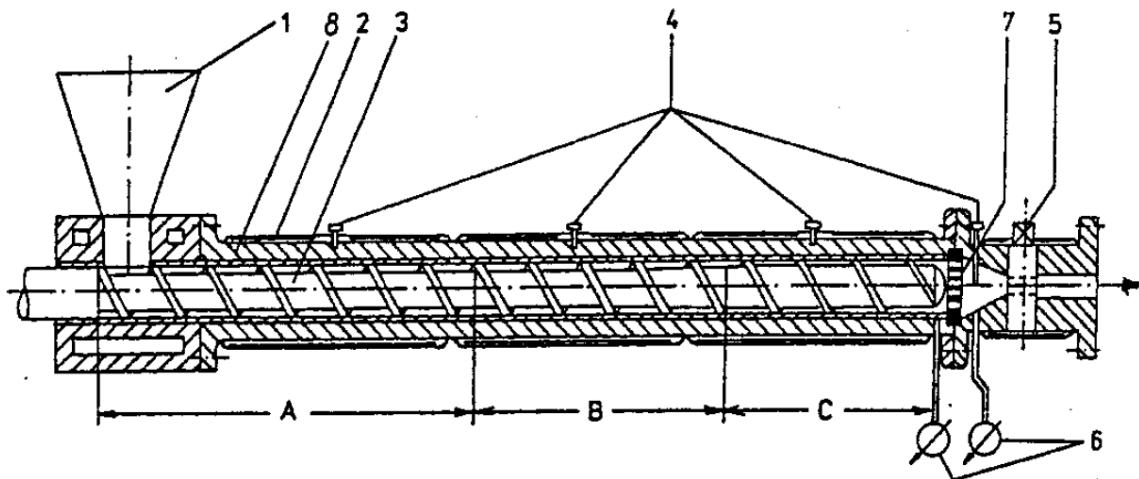
- a) Vytlačování. Vytlačování je technologická operace, při níž je hmota v plastickém stavu vytlačována tvarovacím nástrojem (vytlačovací hlavou) do volného prostoru. K tomu jsou v menší míře využívány pístové vytlačovací stroje a většinou šnekové vytlačovací stroje. Tomuto tématu se podrobněji věnuje kapitola 2.2. Vytlačování.
- b) Válcování. V plastikářském a gumárenském průmyslu se kalandrování používá k přípravě fólií (především z tvrdého a měkčeného PVC) a podlahovin a k nanášení polymerů na textilní podložky (např. kaučukových směsí na kord). Základním strojem je víceválcový stroj zvaný kalandr, který je zařazen do výrobní linky.
- c) Lisovací technologie. Základem lisovacích technologií je tváření polymerní taveniny pod tlakem v dutině formy. Mezi tyto technologie patří lisování, přetlačování a vstřikování. Výrobky získané těmito technologiemi se obecně nazývají výlisky, výrobky připravené vstřikováním se někdy označují jako výstřiky.
- d) Tvarování a vyfukování. Plast ve formě polotovaru přehřátého na teplotu odpovídající kaučukovitému stavu je vhodným způsobem za pomoci formy tvarován a po dosažení definitivního tvaru je ochlazen. Konečného tvaru výrobku není dosahováno prokazatelným tokem materiálu, nejedná se tedy o tváření, ale o tvarování. Tvarováním za tepla je možné zpracovávat pouze termoplasty.
- e) Zpracování polymerních kapalin a tavenin. Základem všech níže uvedených technologií je převedení polymerů do tekutého stavu. [14]

- Máčení; princip spočívá v namočení předmětu nebo formy požadovaného tvaru do roztoku, latexu, pasty nebo nízkoviskózní taveniny vysokomolekulární látky.
- Natírání; princip spočívá v rovnoměrném rozprostření kapalné hmoty po povrchu plochého podložního materiálu (např. textilu nebo papíru).
- Odlévání a lití. Odléváním se vytvářejí plné nebo duté předměty požadovaného tvaru uvnitř formy přetržitým postupem. Litím se rozumí spíše nepřetržité technologické postupy, kterými se vyrábějí např. fólie z roztoků.
- Doplnkové technologie. Mezi doplnkové technologie můžeme zařadit lepení, svařování, povrchové úpravy a obrábění plastů. Tyto operace slouží zejména k finální úpravě tvaru a povrchu budoucího výrobku. [14]

## 2.1 Vytlačování

Vytlačování polymerních materiálů k výrobě finálního výrobku pro průmyslové a spotřební aplikace je integrovaný proces, kde vytlačovací stroj tvoří jednu část z celé řady procesních úkonů. Vytlačovací linky pro výrobu některých produktů jsou složité a je třeba provést větší počet operací k realizaci jakostního výrobku. Pokud je špatně nastavený jeden parametr z vytlačovací linky (teplotní profil vytlačovacího stroje, receptura směsi, chlazení pod násypkou, teplota vytlačovací hlavy, teplota chladicího média, a další) výrobek nebude splňovat požadavky zákazníka. [15]

Vytlačovací stroje můžeme rozdělit na kontinuální jednošnekové a vícešnekové stroje, kontinuální diskové nebo spirálové a diskontinuální pístové vytlačovací stroje. Nejpoužívanější vytlačovací stroje jsou kontinuální jednošnekové a dvoušnekové. Vzhledem k omezenému použití pístových, diskových a spirálových vytlačovacích strojů se tato práce zaměřuje pouze na stroje šnekové. [16]



Obr. 11 Schéma konvekčního vytlačovacího stroje. 1 - násypka, 2 - elektrické odporové topení, 3 - šnek, 4 - termočlánky, 5 - regulační ventil tlaku, 6 - snímače tlaku, 7 - lamač, 8 - pouzdro, A - vstupní část, B - přechodové pásmo, C - výstupní pásmo. [14]

### 2.1.1 Jednošnekové vytlačovací stroje

Pro dosažení kvalitních výsledků vytlačovacího procesu je nutné zajistit následujících pět podmínek:

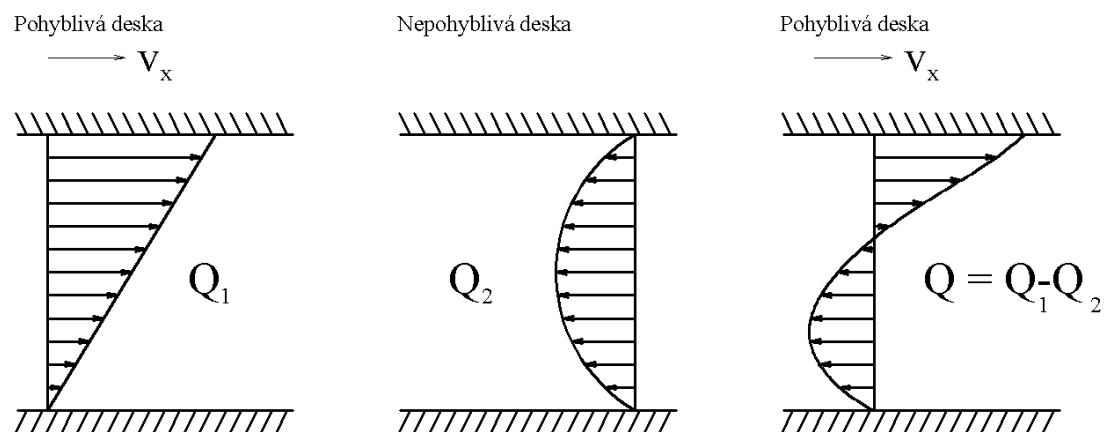
- Správná teplota polymerní taveniny.
- Konstantní teplota taveniny.
- Správný tlak taveniny ve vytlačovací hubici.
- Konstantní tlak taveniny v hubici.
- Homogenní směs. [15]

Základním předpokladem vytlačování je interakce mezi šnekem a stěnou pouzdra šneku. Pro posuv polymerního materiálu platí, že tření mezi materiálem a povrchem šneku musí být nízké a tření mezi materiálem a stěnou pouzdra musí být vyšší. Pokud není tohle základní kritérium splněno, materiál bude rotovat společně se šnekem a nebude zajištěn pohyb vpřed. [16]

Šnek se rozděluje na tři základní zóny, viz Obr. 11.

- a) Vstupní zóna. Materiál se zde násypkou dostává do stroje ve formě granulí nebo prášku. Pohybem šneku je materiál stlačován, zahřívá se teplem vzniklým třením a posouvá se do tavicí zóny. Prostor pod násypkou je obvykle chlazený. [14]

- b) Tavicí zóna. Materiál se z tuhého stavu vlivem zvýšené teploty převádí do taveniny. Teplo se vytváří třením mezi stěnou pouzdra s materiálem a vlastním vyhříváním pouzdra. Polymer se natavuje na stěně pouzdra a postupně se promíchává s neroztaveným materiálem. Tavení materiálu závisí na více faktorech, zejména na hloubce šnekového profilu, adhezním poměrům apod.
- c) Vytlačovací zóna. Při správně navržených technologických podmínkách obsahuje vytlačovací zóna pouze taveninu polymeru. Tok taveniny v této zóně je uskutečňován působením sil viskózního tření. Pro zjednodušení popisu je výsledný tok rozložen do několika toků, Obr. 12. [14]



Obr. 12 Rychlostní profil výtlačného toku  $Q_1$ , tlakového toku  $Q_2$  a výsledného toku  $Q$  u dvoudeskového modelu. [14]

### 2.1.2 Dvoušnekové vytlačovací stroje

Dvoušnekový vytlačovací stroj je nejpoužívanější z vícešnekových strojů. Hlavní výhody dvoušnekových vytlačovacích strojů ve srovnání s jednošnekovými jsou tyto:

- nucená doprava materiálu dává vytlačovací výkonnost nezávislou na typu polymeru,
- rychlejší a dokonalejší tavení polymeru umožňuje použití strojů s kratšími šneky při dokonalejším míchání,
- šneky jsou samočisticí, což zabraňuje uváznutí materiálu ve stroji.

Šneky dvoušnekových vytlačovacích strojů do sebe většinou zasahují. Vzniká tím řada komor vytvořených profilem jednoho šneku a závitěm druhého. Při otáčení šneků se tyto komory posouvají a materiál je tak nuceně dopravován k hlavě. Hnětací a míchací [14]



účinek dvoušnekového vytlačovacího stroje závisí na směru otáčení šneků a vůli mezi závitem jednoho šneku a profilem druhého šneku. [14]

## 2.2 Reologie při vytlačování

Kapitola reologie při vytlačování se v první části věnuje výpočtům reologických charakteristik pro jednošnekové vytlačovací stroje a v části druhé výpočtům reologických charakteristik strojů dvoušnekových.

### 2.2.1 Jednošnekové stroje

#### a) Smykové napětí

*V pouzdře šneku*

$$\gamma(\text{pouzdře šneku}) = \frac{\pi \cdot D \cdot N_1}{h} \quad (24)$$

Kde  $\gamma$  je smyková rychlost v pouzdře šneku,

$D$  je průměr šneku,

$N_1$  je rychlost šneku,

$h$  je hloubka pouzdra.

*Mezi závitem šneku a stěnou pouzdra*, výpočet je stejný jako u rovnice (24), pouze  $h$  je vzdálenost mezi závitem šneku a stěnou pouzdra.

*Ve vytlačovací hlavě*, výpočet závisí na geometrii vytlačovací hubice.

$$\gamma(\text{kruhový kanál}) = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot R^3} \quad (25)$$

Kde  $\gamma$  je smyková rychlost v kruhovém kanále,

$Q$  je objemový průtok,

$R$  je poloměr kanálu. [15]

#### b) Objemový průtok kruhového kanálu

$$Q(\text{kruhový kanál}) = k_1 \cdot \frac{\Delta P}{\eta} = \frac{\pi \cdot R^4}{8 \cdot L} \cdot \frac{\Delta P}{\eta} \quad (26)$$

Kde  $k_1$  je faktor odporu,

$R$  je poloměr kanálu,

$\Delta P$  je tlaková ztráta v kanále,

$L$  je délka kanálu,

$\eta$  je viskozita polymeru.

- c) Tlaková ztráta v pouzdře šneku

$$\Delta P = 2 \cdot \tau \cdot \frac{L}{R} \quad (27)$$

Kde  $\tau$  je smykové napětí (F/A). [15]

### 2.2.2 Dvoušnekové stroje

- a) Smykové napětí

*V pouzdře šneku*

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi \cdot D \cdot N_1}{60 \cdot h} \quad (28)$$

Kde  $\dot{\gamma}$  je smyková rychlost v pouzdře šneku,

$D$  je průměr šneku,

$N_1$  je rychlost šneku,

$h$  je hloubka pouzdra.

*Mezi závitem šneku a stěnou pouzdra, výpočet je stejný jako u rovnice (28), pouze  $h$  je vzdálenost mezi závitem šneku a stěnou pouzdra. [15]*

*Ve vytlačovací hlavě, výpočet závisí na geometrii vytlačovací hubice.*

$$\dot{\gamma} = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot R^3} \quad (29)$$

Kde  $\dot{\gamma}$  je smyková rychlost v kruhovém kanále,

$Q$  je objemový průtok,

$R$  je poloměr kanálu.

- b) Objemový průtok kruhového kanálu

$$Q = k_1 \cdot \frac{\Delta P}{\eta} = \frac{\pi \cdot R^4}{8 \cdot L} \cdot \frac{\Delta P}{\eta} \quad (30)$$

Kde  $k_1$  je faktor odporu,

$R$  je poloměr kanálu,

$\Delta P$  je tlaková ztráta v kanále,

$L$  je délka kanálu,

$\eta$  je viskozita polymeru.

c) Tlaková ztráta v pouzdře šneku

$$\Delta P = 2 \cdot \tau \cdot \frac{L}{R} \quad (27)$$

Kde  $\tau$  je smykové napětí ( $F/A$ ). [15]

### 2.3 Defekty při vytlačování

V koncentrovaných roztocích a taveninách polymerů se projevují nestability toku, které nejsou způsobeny turbulentním prouděním. Jejich viskozita je příliš vysoká a při dosazení do rovnice (31) pro výpočet Reynoldsova čísla dostáváme výsledky, které neodpovídají kritickým hodnotám. [5]

$$Re = \frac{v_s \cdot d}{\nu} \quad (31)$$

Kde  $d$  je vnitřní průměr trubice,

$v_s$  je střední hodnota rychlosti proudění kapaliny v daném průřezu,

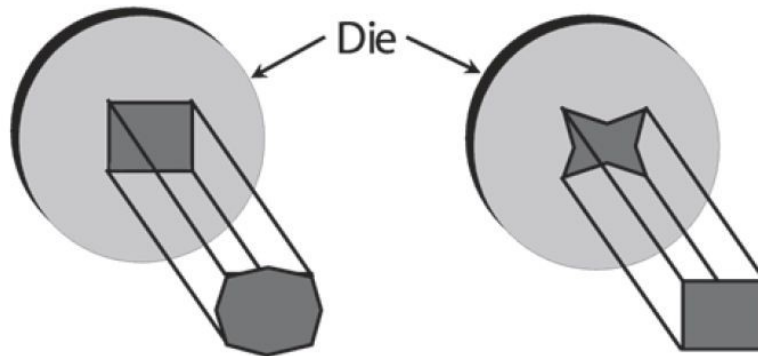
$\nu$  je kinematická viskozita.

Nestability při toku jsou způsobeny viskoelastickým chováním polymerních materiálů. [5] Negativní jevy můžeme rozdělit na migraci částic na povrch (fisheyes), ulpívání materiálu na vytlačovací hubici (die lips) a nestability toku (melt instabilities). Migrace částic se nejčastěji projevuje při vytlačování fólií a desek a je způsobena nečistotami z výroby nebo uvolňováním materiálu z „mrtvých“ zón vytlačovacího stroje. Ulpívání materiálu na vytlačovací hubici se projevuje u vytlačování nízkomolekulárních polymerů nebo migrací přísad na povrch profilu. Materiál se zachytává na hubici a způsobuje tzv. špinění profilu. [15]

Nestability toku dělíme na sharkskin, narůstání (die swell) a elastickou turbulenci.

- Sharkskin. Jedná se o povrchovou vadu, která se projevuje malými pravidelnými defekty ve tvaru šroubovice nebo vlákna (zvrásnění) na povrchu vytlačeného profilu. Tato nestabilita vzniká na výstupu materiálu z trubice vytlačovací hlavy a je způsobena geometrií vytlačovací hlavy, případně je za původ této nestability označován cyklický skluz vznikající pulsací polymerní taveniny na stěně. Eliminace tohoto jevu je možná zvýšením teploty hubice vytlačovací hlavy, snížením vytlačovací rychlosti nebo přidávkem vhodného aditiva (lubrikantu) do polymerní směsi. [5]

- Narůstání (die swell). Jde o vlastnost polymerního materiálu. Vlivem orientace makromolekul po směru toku ve vytlačovací hlavě a následné relaxaci dochází za hubicí k nárůstu a zaoblení hran vytlačeného profilu. Tento jev je možné ovlivnit geometrií hubice, smykovou rychlostí v hubici, teplotou taveniny, délkou hubice. [15]



Obr. 13 Narůstání za hubicí

- Elastická turbulence. Oproti sharkskin efektu se nejedná o povrchovou nestabilitu, ale defekt v celém průřezu vytlačovaného profilu. Povrch může být hladký, ale profil je deformovaný, v určitých případech (překročení kritické vytlačovací rychlosti) může docházet až k lomu v toku a profil je jen částečně nebo vůbec spojený. Eliminace tohoto jevu je možná úpravou hubice vytlačovací hlavy, snížení vytlačovací rychlosti, snížení viskozity taveniny, zvýšením teploty hubice vytlačovací hlavy, zvětšení průřezu vytlačovací hlavy nebo přidávkem vhodného aditiva (lubrikantu) do polymerní směsi. [15]

### 3 POLY(1-BUTEN)

#### 3.1 Historie

Poly(1-buten), dále jen PB-1, byl poprvé syntetizován Nattou a jeho spolupracovníky v roce 1954, měl vynikající mechanické vlastnosti a tím se odlišoval od ostatních polyolefinů. Přestože PB-1 má velký potenciál jeho širšímu využití brání vedle vyšší ceny monomeru hlavně zvláštní charakter krystalizace. [17] Výroba PB-1 pod označením Vestolen BT byla zavedena v SRN v roce 1960 (firma Chem. Werke Hüls). [18]

V roce 1973 byl tento výrobek kvůli výrobním problémům stažen z výroby. V roce 1968 americká firma Mobil Oil, postavila průmyslový závod na výrobu PB-1 v Luisianě ve městě Taft. Tento závod na počátku 70. let převzala a provozuje firma Witco Chemical Corporation. [19]

Polymerace probíhá v rozpouštědle za přítomnosti Ziegler-Nattových katalyzátorů. Vzniká převážně izotaktický polymer. [18]

V roce 2004 firma Basell Polyolefins, největší výrobce polyolefinů otevřel nový výrobní závod na výrobu PB-1 v Moerdijku v Nizozemí za použití nově vyvinuté technologie katalýzy polymerace. Nová technologie umožnila firmě Basell zlepšit vlastnosti PB-1 tak, že získala materiál nové generace. [20]

#### 3.2 Molekulární struktura

Izotaktický PB-1, stejně jako další polyolefiny je polymorfní a vykazuje různé morfologie v závislosti na tepelném a mechanickém zpracování. PB-1 existuje v pěti krystalických formách, dvě formy I a I' hexagonální, dvě formy II a II' tetragonální a poslední forma III ortorombická. Ochlazením taveniny při atmosférickém tlaku vzniká nestabilní forma II, která následně přechází do formy I. Tato transformace probíhá během několika dnů či týdnů při pokojové teplotě za změny hustoty a mechanických vlastností PB-1 (forma II je transparentní, měkká a nemá dobré mechanické vlastnosti, zatímco stabilní forma I je průsvitná, tuhá s dobrými mechanickými vlastnostmi. Formu I' a II' získáváme při krystalizaci za vysokého tlaku, formu III získáváme při krystalizaci z roztoku. [17] [21]

Při transformaci dochází ke změně hustoty a bodu tání z původní hodnoty  $0,89 \text{ g.cm}^{-3}$ , resp.  $124 \text{ }^\circ\text{C}$  na  $0,915 \text{ g.cm}^{-3}$ , resp.  $135 \text{ }^\circ\text{C}$ . [18]

Po 10 dnech skladování bývá stupeň krystalinity kolem 50 %. Technické produkty tají při teplotách 125 až 130 °C, mají hustotu 0,915 g.cm<sup>-3</sup> a T<sub>g</sub> = -20°C. [18]

### 3.3 Zpracování, vlastnosti, použití

Mimořádně vysoká molekulová hmotnost ve spojení s krystalinitou je příčinou mimořádné odolnosti PB-1 proti korozi za napětí a tečení. To umožňuje ve srovnání s PE a PP zmenšit tloušťku stěn trubek z tohoto materiálu. Filmy z PB-1 mají vysokou odolnost proti přetržení (PB-1 je houževnatější než PP, pod teplotou 0 °C je však méně houževnatý než PE). Pod zatížením odolává dlouhodobě teplotě asi do 93 °C. Chemické a elektroizolační vlastnosti jsou podobné jako u ostatních polyolefinů. PB-1 snese větší plnění než PE a PP, aniž by došlo k jeho křehnutí. Je snášenlivý s PP ve všech poměrech, snášenlivost s PE má omezenou. Zpracovává se obdobně jako ostatní polyolefiny při teplotě 190 až 280 °C. [18]

Hlavní použití PB-1 je v potrubních systémech, hlavně pro studenou a teplou vodu, kde vyniká pružností materiálu. Další uplatnění PB-1 se nachází v potravinářství při výrobě obalů. Vyhovují zejména u spotřebních obalů potravin pro balení chlazeného masa a sýrů nebo jako obaly pro léčiva. Často se používá jako složka tavných lepidel, díky své kompatibilitě s širokou škálou pryskyřic. Díky pomalé kinetice krystalizace prodlužuje čas lepení. Významnou vlastností PB-1 je odolnost proti korozi za napětí, Environmental Stress Cracking (ESCR), z těchto důvodů se PB-1 používá jako aditivum polymerních směsí (2 - 5 %) pro zlepšení ESCR některých PE. [22]

Reologické chování PB-1 můžeme stejně jako u většiny ostatních polymerů charakterizovat Nenevtonským chováním. To znamená, že viskozita taveniny polymeru bude silně závislá na smykovém napětí při vlastním zpracování. Navíc je PB-1 oproti ostatním polyolefinům citlivější na smykové namáhání. Praktickým důsledkem tohoto chování je, že při vytlačování potřebujeme méně výkonné pohony vytlačovacích strojů. Doporučené zpracovatelské teploty při vytlačování potrubí jsou podobné jako u ostatních polyolefinů, zejména jako pro nízko a středně hustotní polyetylen a pohybují se mezi 180 až 200 °C. Nižší teploty mohou vést k nadměrné orientaci makromolekul v podélném směru a tím ke zhoršení mechanických vlastností, vyšší než doporučené teploty mají za následek slepování vytlačovaného profilu a ulpívání materiálu na vytlačovací hubici. [23]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 METODY K HODNOCENÍ REOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ

Reologické vlastnosti zkoušených materiálů byly hodnoceny pomocí kapilárního reometru. K hodnocení reologických vlastností byly vybrány dva homopolymery PB-1, vyráběné firmou LyondellBassell, u kterých lze podle ITT předpokládat vhodné vlastnosti pro vytlačování. Obchodní označení vybraných polymerů je PB 0110M a PB 0300M, dodány byly v pytlích po 25 kg jako granulát.

### 4.1 Zkoušené materiály

#### 4.1.1 Materiál PB 0110M

Jedná se o semikrystalický homopolymer, který se používá pro aplikace, kde potřebujeme zajistit zvýšenou odolnost proti korozi za napětí, krípu a zvýšeným teplotám. Tento polymer je vysoce kompatibilní s PP a jeho přidávkem dochází ke zlepšení mechanických vlastností směsi za zvýšených teplot. Další využití je ve směsi s PE pro obalové aplikace. Základní vlastnosti jsou uvedeny v tabulce Tab. 3. [24]

#### 4.1.2 Materiál PB 0300M

Jedná se o semikrystalický homopolymer, který se stejně jako PB 0110M používá pro aplikace, kde potřebujeme zajistit zvýšenou odolnost proti korozi za napětí, krípu a zvýšeným teplotám. Kompatibilita ve směsi s PP a PE je podobná jako u PB 0110M a stejně tak se využívá pro zlepšení mechanických vlastností za zvýšených teplot a pro obalové aplikace. Základní vlastnosti jsou uvedeny v tabulce Tab. 3. [25]

Tab. 3 Vlastnosti PB 0110M a PB 0300M

| Materiál                       | PB 0110M                         | PB 0300M                       |
|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Hustota                        | 0,914 g/cm <sup>3</sup>          | 0,915 g/cm <sup>3</sup>        |
| Hmotnostní index toku taveniny | 12 g/10 min<br>(190 °C/10 kg)    | 70 g/10 min<br>(190 °C/10 kg)  |
| Hmotnostní index toku taveniny | 0,4 g/10 min<br>(190 °C/2,16 kg) | 4 g/10 min<br>(190 °C/2,16 kg) |
| Modul v ohybu                  | 450 MPa                          | 450 MPa                        |
| Teplota tání                   | 117 °C                           | 116 °C                         |
| Mez kluzu                      | 19,5 MPa                         | 19,5 MPa                       |
| Pevnost v tahu při přetržení   | 35 MPa                           | 35 MPa                         |
| Prodloužení při přetržení      | 300 %                            | 300 %                          |



## 4.2 Měření reologických veličin

Měření bylo prováděno na kapilárním viskozimetru SWQ - Rheoflixa s tlakovým čidlem HAAKE pro tlakový rozsah 0-50 MPa.

Princip měření tohoto přístroje je založen na udržení konstantní smykové rychlosti a měření tlaku. [26]

Pro získání skutečných hodnot viskozity a smykové rychlosti musíme aplikovat korekce naměřených hodnot. Problém je způsoben tím, že smykové napětí, ani rychlost smykové deformace neměříme přímo, ale jejich výsledná hodnota je přepočítána z měření objemového průtoku a tlaku, viz kapitola 1.3.3 Kapilární viskozimetr.

### 4.2.1 Podmínky měření

Korekce na skutečné hodnoty byly provedeny opakovaným měřením se třemi kapilárami stejného průměru (1 mm) a různých délek a to 10, 20 a 30 mm. Měření bylo provedeno při různých teplotách. Pro materiál PB 0110M i pro materiál PB 0300M byly zvoleny teploty měření na 190, 210 a 230 °C.

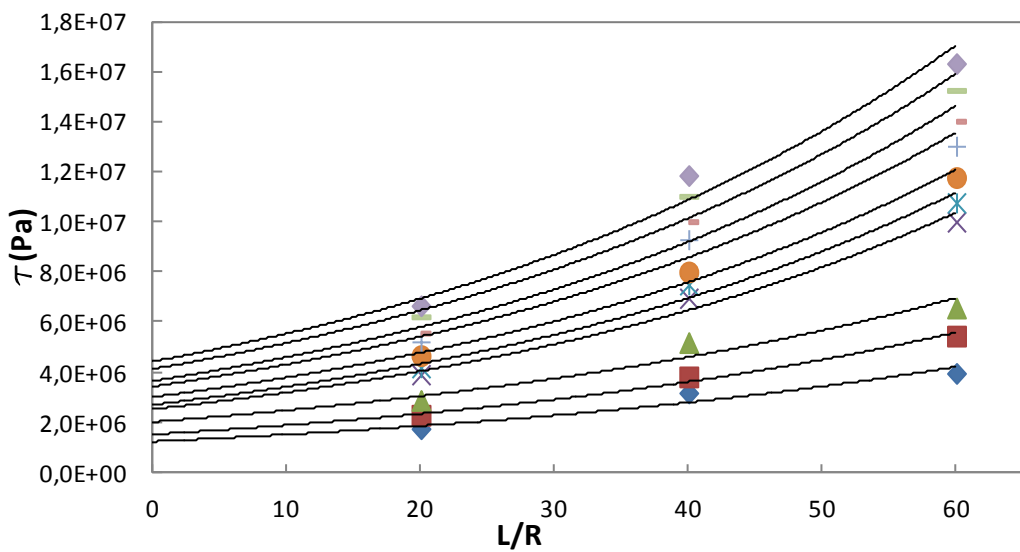
### 4.2.2 Postup měření

- Na přístroji Rheoflixa byla instalována požadovaná kapilára a nastaveny žádané teploty podle zkoušeného materiálu. Zároveň byly navoleny příslušné smykové rychlosti (stejně pro všechny materiály i teploty).
- Po dosažení potřebné teploty byl granulát zkoušeného materiálu napěchován do zásobníku a spuštěn chod stroje.
- Píst stlačil granulát a vlivem zvýšené teploty v zásobníku byl granulát roztaven (doba předehřevu dvě minuty), následně došlo ke kompresi materiálu (jedna minuta), dekompresi materiálu (jedna minuta) a vlastnímu měření.
- Píst stlačoval taveninu polymeru rychlostí potřebnou k dosažení nastavené smykové rychlosti.
- Následně byly odečteny hodnoty smykového napětí a celý postup se opakoval pro kapiláru jiné délky, při jiné teplotě a oba homopolymery. Celkem bylo provedeno 18 měření.

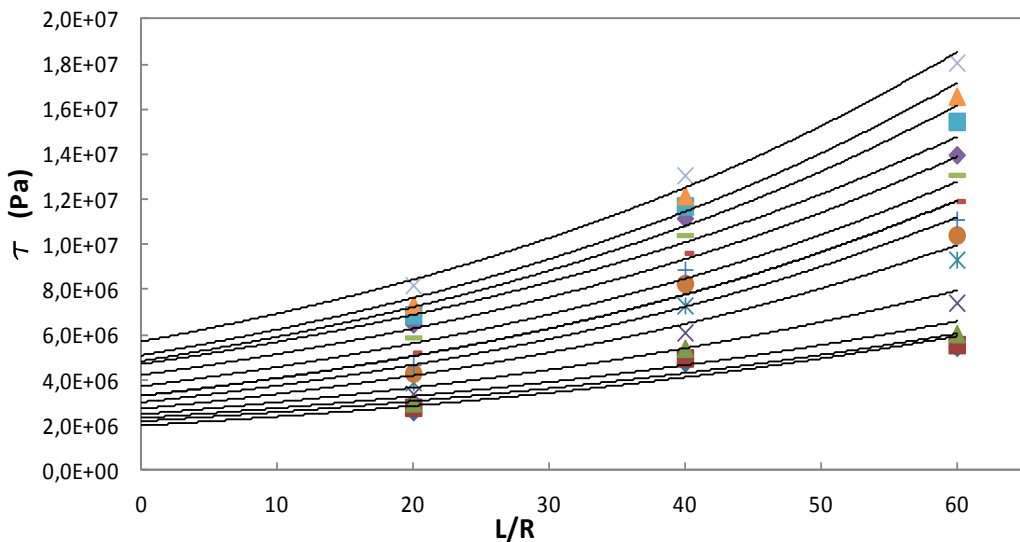
### 4.2.3 Výsledky měření

#### 4.2.3.1 Materiál PB 0110M

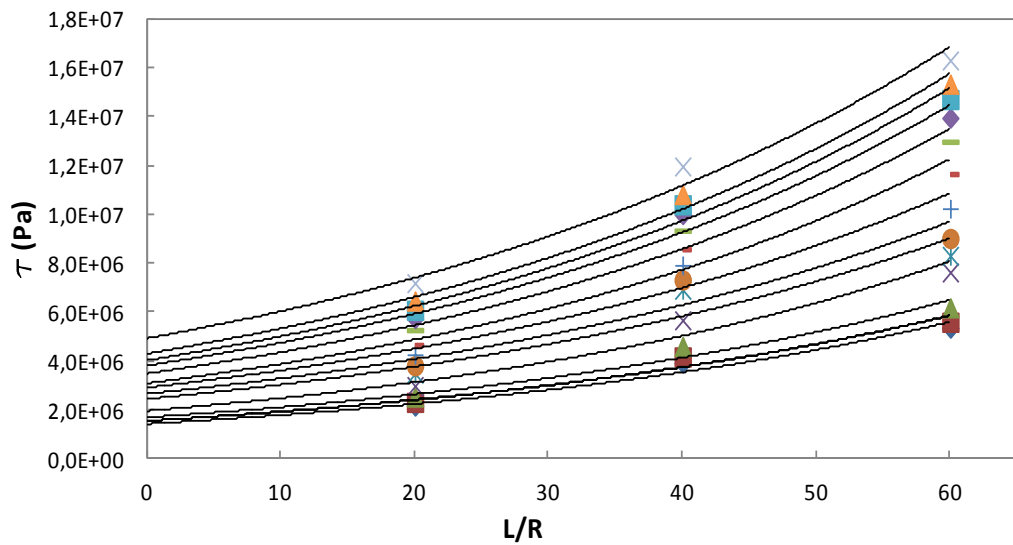
*Bagleyho korekce.* Skutečné smykové napětí vypočítáme podle rovnice Rov. (27). Hodnotu tlakového gradientu získáme odečtením naměřeného tlaku od korekční hodnoty tlaku z grafů Bagleyho přímek. Exponenciální funkce byla zvolena pro větší hodnotu spolehlivosti a zároveň, aby bylo dosaženo nezáporných hodnot korekce tlaku, které by při lineárním proložení vyšly záporně, čemuž tak ve skutečnosti není.



Graf 1 Bagleyho křivky PB 0110M, 190°C



Graf 2 Bagleyho křivky PB 0110M, 210°C



Graf 3 Bagleyho křivky PB 0110M, 230°C

*Weissenbeg - Rabinowitschova korekce.* Jedná se o korekci smykové rychlosti taveniny protékané průřezem kapiláry na stěně kapiláry. Skutečnou smykovou rychlost můžeme vypočítat podle rovnice Rov. 32.

$$\dot{\gamma}_{sk} = \frac{\gamma_z \cdot (3 \cdot N_2 + 1)}{4 \cdot N_2} \quad (32)$$

Kde  $\gamma_z$  je zdánlivá smyková rychlost,

$N_2$  je směrnice přímky z grafu závislosti skutečného tlakového gradientu  $\Delta p$  a zdánlivé smykové rychlosti  $\gamma_z$ .

Hodnoty  $N_2$  materiálu PB 0110M jsou uvedeny tabulce Tab. 4 Index  $N_2$ .

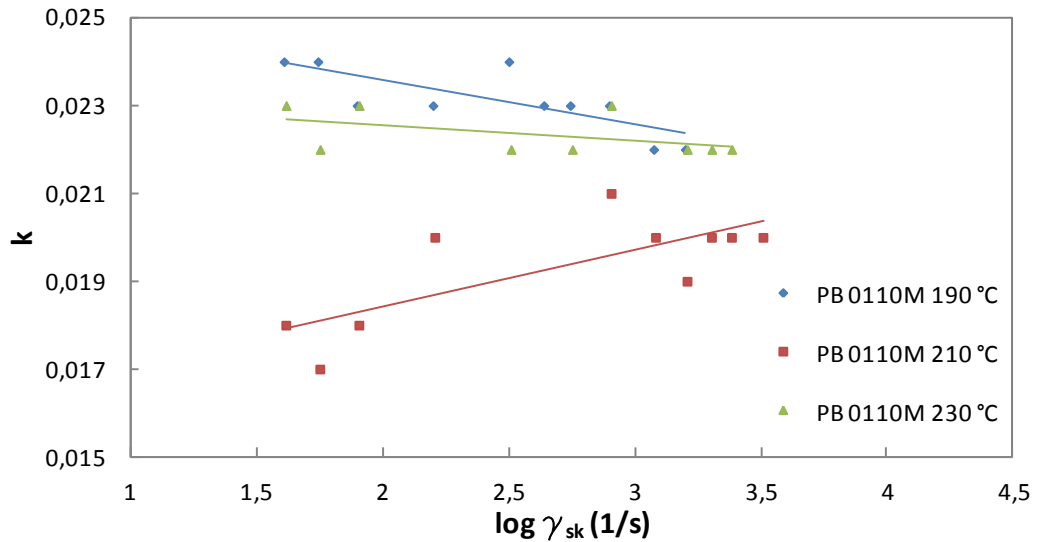
Tab. 4 Index  $N_2$ 

| Teplota     | 190 °C | 210 °C | 230 °C |
|-------------|--------|--------|--------|
| Index $N_2$ | 5,3816 | 4,1986 | 4,0242 |

Graf 4 zobrazuje hodnoty  $k$ , které byly odečteny z grafů Bagleyho přímek z rovnice exponenciály Rov. 33. Udávají, jak se liší zakřivení exponenciály v závislosti na zdánlivé smykové rychlosti a je to možné brát jako ukazatel vlivu disipace tepelné energie v závislosti na smykové rychlosti. Jak je z grafu vidět, tak hodnoty koeficientu  $k$  nemají stejný rostoucí trend, jak by se dalo předpokládat a může to být způsobeno kolísající teplotou vytápění válce reometru, nebo i nepřesností měření.

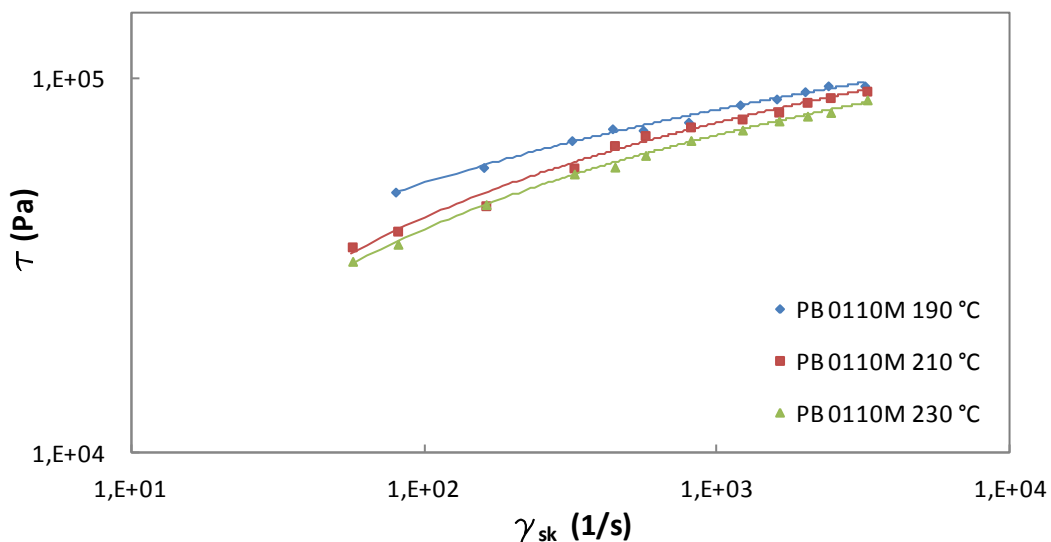
$$y = q \cdot \exp(kx) \quad (33)$$

Kde  $k$  je koeficient, který nám udává odchylku od lineární závislosti.



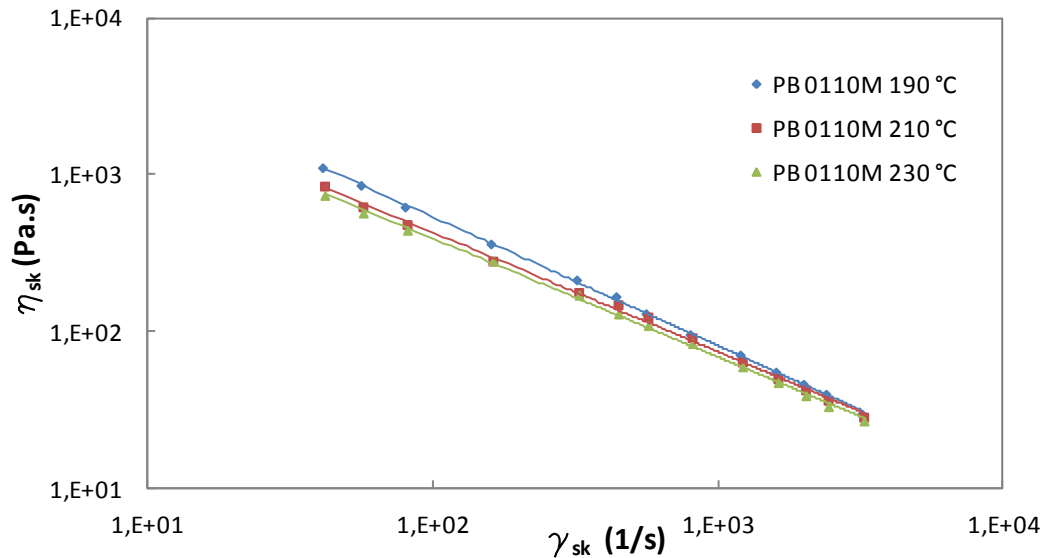
Graf 4 Závislost exponentu  $k$  na  $\log \gamma_{sk}$

Graf skutečné tokové křivky (Graf 5) zobrazuje závislost smykového napětí na smykové rychlosti, po aplikaci potřebných korekcí. Z grafu vyplývá, že za vyšší teploty zpracování bude při stejné smykové rychlosti smykové napětí klesat. Pokles nebo růst smykového napětí je řádově shodný pro pokles nebo růst teploty, která se změní o stejnou hodnotu směrem nahoru nebo dolů.



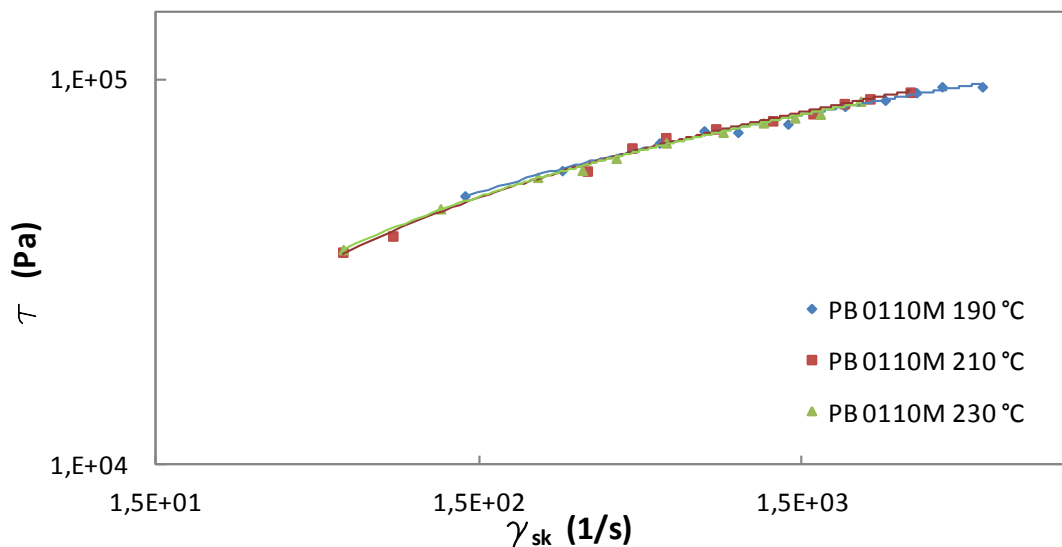
Graf 5 Skutečná toková křivka

Graf 6 popisuje závislost viskozity na smykové rychlosti a teplotě. S rostoucí teplotou a smykovou rychlostí klesá viskozita. Závislost je lineárně stejná pro všechny zkoušené teploty, to znamená, že každé hodnotě smykové rychlosti při různé teplotě odpovídá vždy jiná hodnota smykové viskozity.



Graf 6 Skutečná viskozitní křivka

Na dalším grafu je provedena superpozice čas - teplota pro teplotu 210 °C. Superpozice byla provedena pouze graficky, v tabulce Tab. 5 jsou zobrazeny koeficienty posuvu ve směru osy x, koeficient  $a_t$ . Ve směru osy y, koeficient  $b_t$ , nebyl posuv proveden kvůli dostatečné přesnosti dané posuvem  $a_t$ .

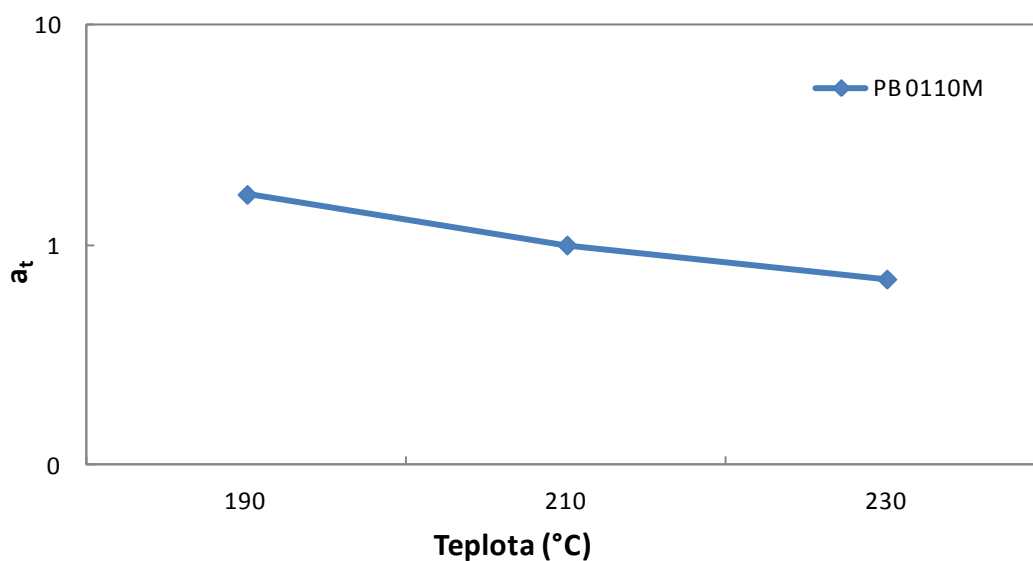


Graf 7 Superpozice čas - teplota, 210 °C

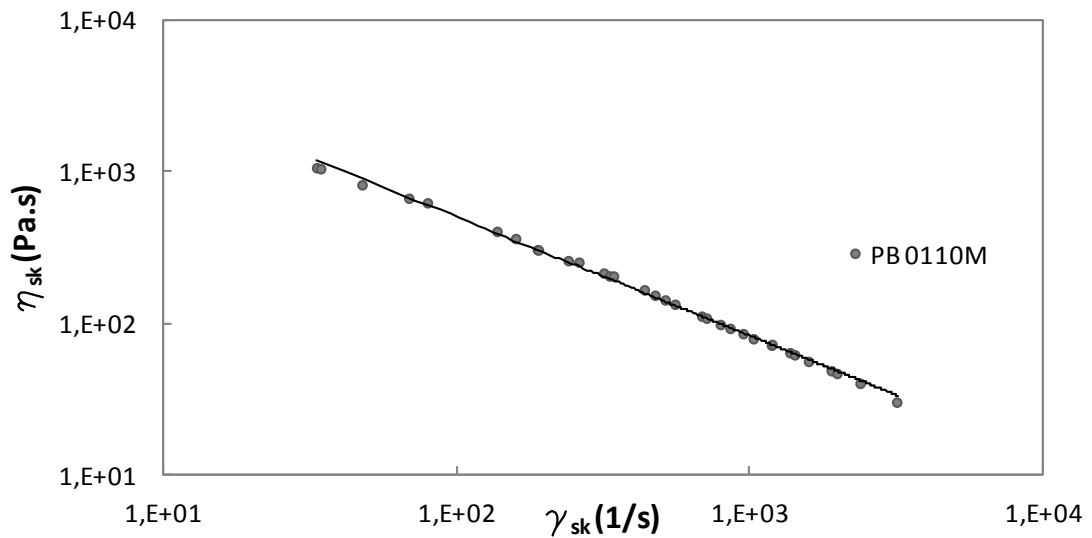
Tab. 5 Koeficient  $a_t$ 

| Teplota | Koeficient $a_t$ | Koeficient $b_t$ |
|---------|------------------|------------------|
| 190 °C  | 1,7              | 1                |
| 210 °C  | 1                | 1                |
| 230 °C  | 0,7              | 1                |

V grafu Graf 8 je zobrazena závislost faktoru posuvu  $a_t$  na teplotě, která popisuje posun tokových křivek v ose  $x$  sestrojených při různých teplotách a následně superponovaných pro jednu teplotu.

Graf 8 Faktor posuvu  $a_t$ 

V následujícím grafu, Graf 9 je zobrazena superponovaná skutečná viskozitní křivka při teplotě 210 °C pro PB 0110M, která popisuje viskozitu materiálu v širším rozsahu smykových rychlostí od 50 1/s do 5400 1/s. V tomto rozsahu smykových rychlostí se smyková viskozita PB 0110M mění o řád, od 628 Pa.s při 50 1/s do 18 Pa.s při 5400 1/s.



Graf 9 Superponovaná skutečná viskozitní křivka při 210 °C

Posledním grafem je Graf 10, pomocí kterého byly stanoveny hodnoty aktivační energie toku pro čtyři vybrané skutečné smykové rychlosti. Stanovené hodnoty aktivační energie jsou uvedeny v tabulce Tab. 6. Z grafu je vidět, že větší sklon má přímka pro nižší smykovou rychlost, a naopak pro vyšší rychlosti je sklon menší. Velikost sklonu nám udává, jak moc je materiál teplotně citlivý na změnu teploty a pro tento materiál PB 0110M můžeme tvrdit, že je ve vyšších smykových rychlostech méně citlivý na teplotě. Následně z Tab. 6 je vidět, jak aktivační energie klesá se zvyšující se smykovou rychlostí.

Výpočet aktivační energie toku vycházel ze zlogaritmované Arrheniovy rovnice Rov. 34.

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (34)$$

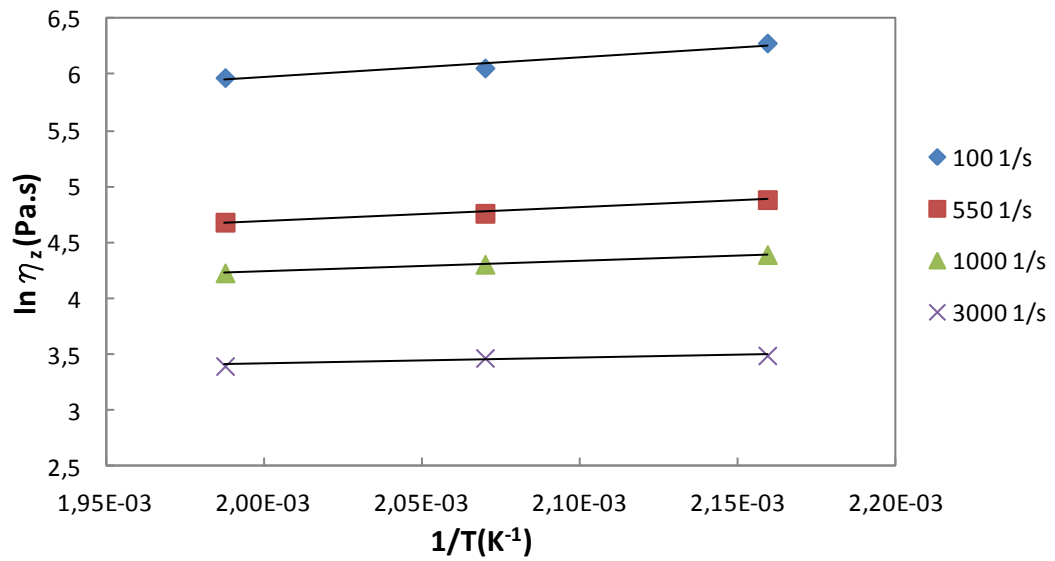
Kde  $k$  je směrnice přímky pro danou smykovou rychlost,

$E_a$  je aktivační energie,

$R$  je molární plynová konstanta,

$T$  je teplota taveniny,

$\ln A$  je koeficient  $q$  z rovnice přímky pro danou smykovou rychlost z grafu Graf 19.



Graf 10 Stanovení aktivační energie toku pro 190 °C

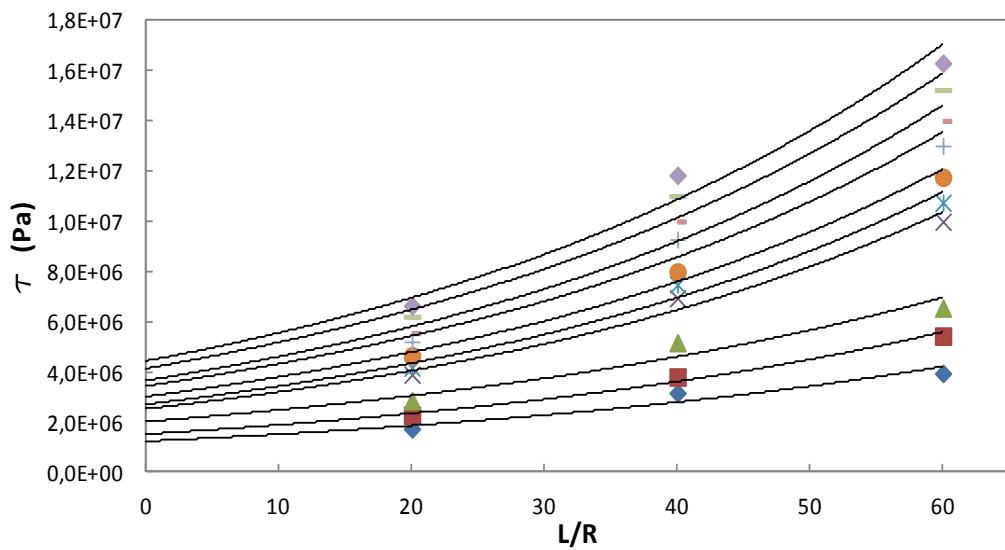
Tab. 6 Aktivační energie toku PB 0110M, 190 °C

| Smyková rychlost $\gamma_{sk}$ (1/s) | Aktivační energie $E$ (J/mol) |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| 100                                  | 11 363                        |
| 550                                  | 7 514                         |
| 1000                                 | 6 577                         |
| 3000                                 | 4 120                         |

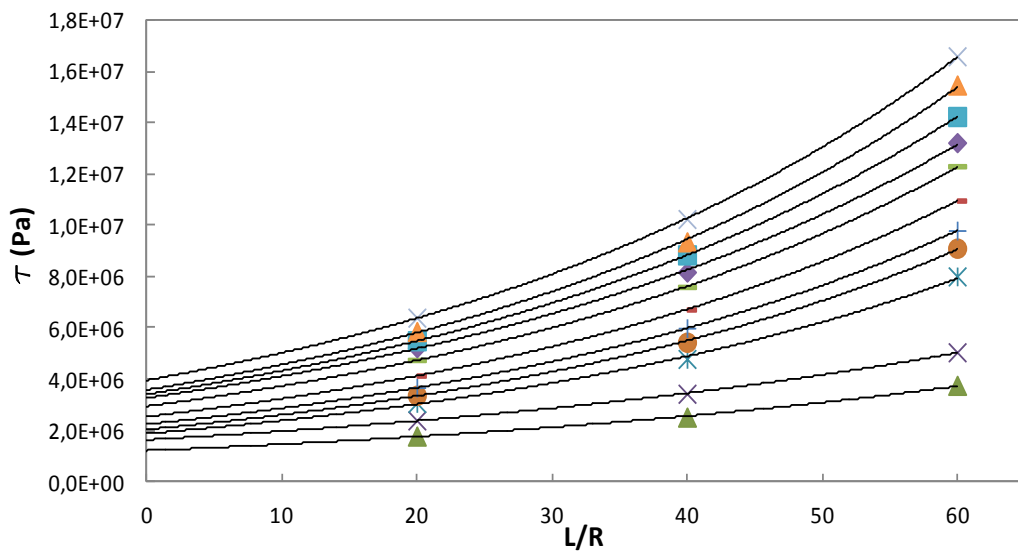


#### 4.2.3.2 Materiál PB 0300M

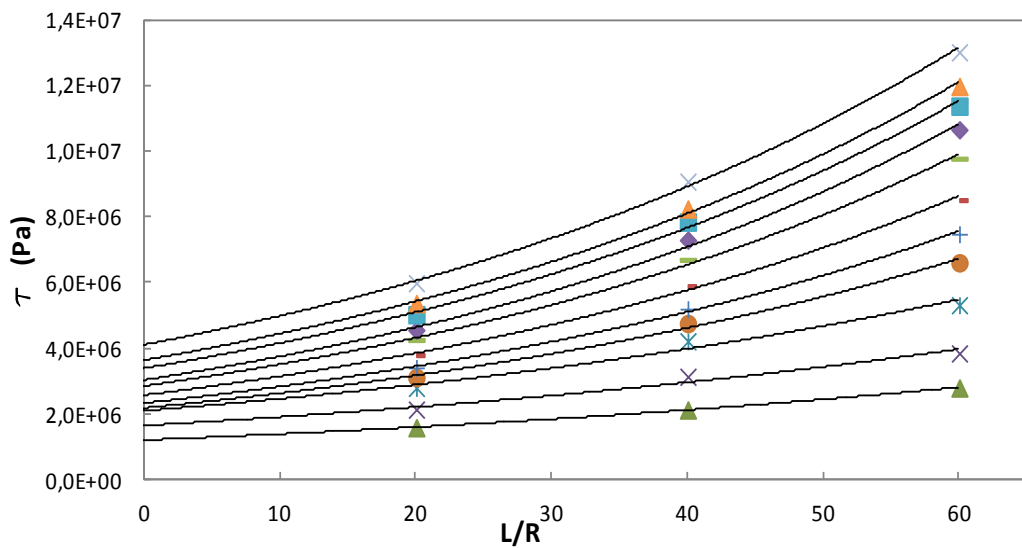
Bagleyho korekce u materiálu PB 0300M byly stanoveny stejným způsobem jako pro materiál PB 0110M. Pro odečet tlakového gradientu byly použity následující grafy (11, 12, 13). Exponenciální funkce byla zvolena pro větší hodnotu spolehlivosti a zároveň, aby bylo dosaženo nezáporných hodnot korekce tlaku, které by při lineárním proložení vyšly záporně, čemuž tak ve skutečnosti není.



Graf 11 Bagleyho křivky PB 0300M, 190°C



Graf 12 Bagleyho křivky PB 0300M, 210°C



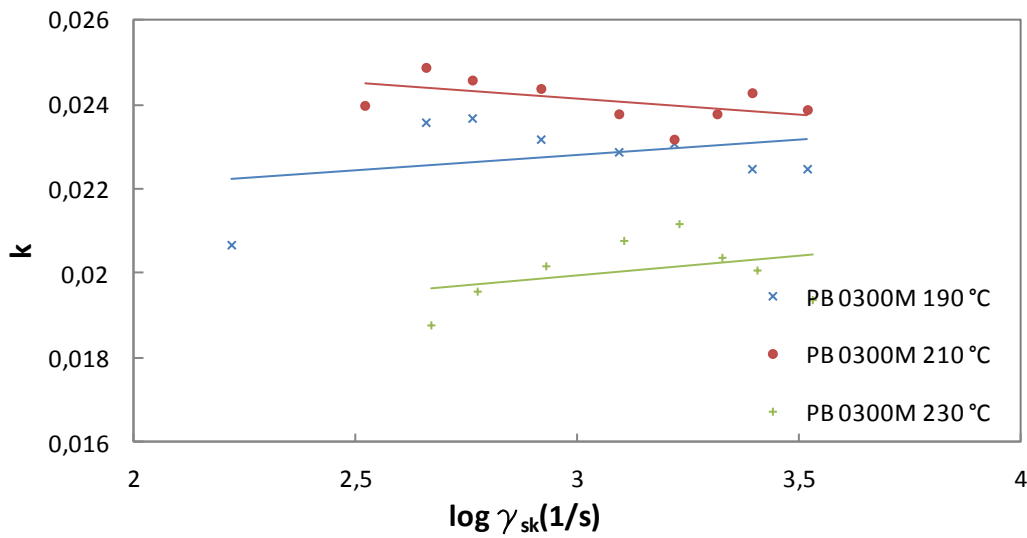
Graf 13 Bagleyho křivky PB 0300M, 230°C

Weissenberg - Rabinowitschova korekce byly stanoveny stejným způsobem jako pro materiál PB 0110M. Výpočet skutečné smykové rychlosti byl proveden podle rovnice Rov. 32. Hodnoty  $N_2$  materiálu PB 0300M jsou uvedeny v tabulce Tab. 7 Index  $N_2$ .

Tab. 7 Index  $N_2$ 

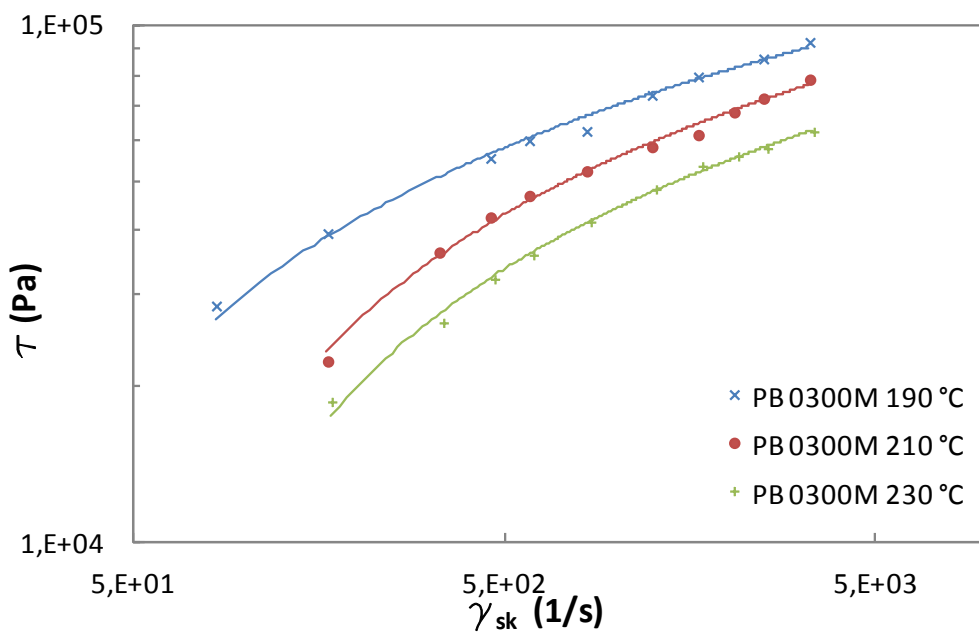
| Teplota     | 190 °C | 210 °C | 230 °C |
|-------------|--------|--------|--------|
| Index $N_2$ | 3,1456 | 3,1241 | 2,4585 |

Graf 14 zobrazuje hodnoty  $k$ , které byly odečteny z grafů Bagleyho přímek z rovnice exponenciály Rov. 33. Udávají, jak se liší zakřivení exponenciály v závislosti na zdánlivé smykové rychlosti a je to možné brát jako ukazatel vlivu disipace tepelné energie v závislosti na smykové rychlosti. Jak je z grafu vidět, tak hodnoty koeficientu  $k$  nemají stejný rostoucí trend, jak by se dalo předpokládat a může to být způsobeno kolísající teplotou vytápění válce reometru, nebo i nepřesností měření.



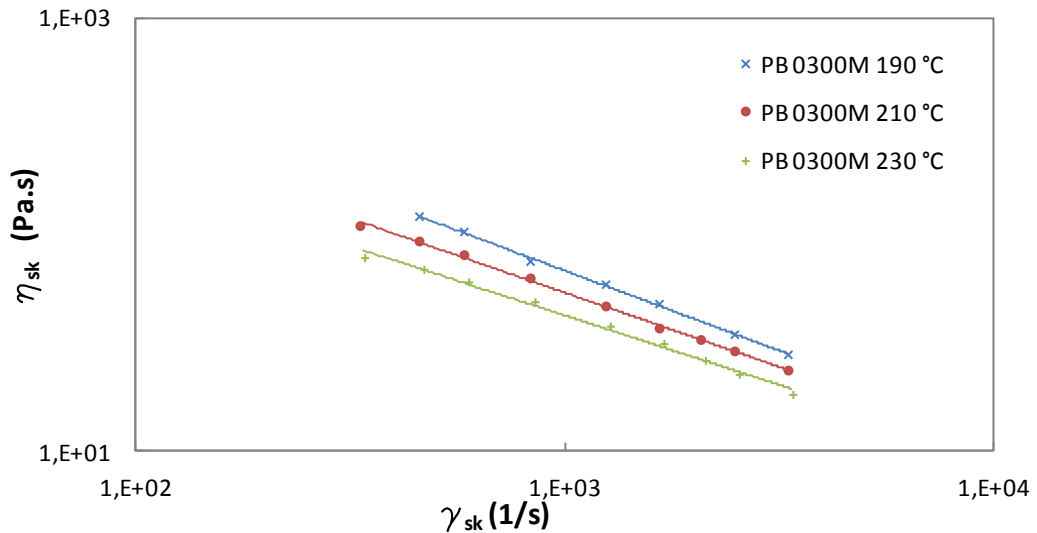
Graf 14 Závislost exponentu k na  $\log \gamma_{sk}$

Graf skutečné tokové křivky (Graf 15) zobrazuje závislost smykového napětí na smykové rychlosti, po aplikaci potřebných korekcí. Z grafu vyplývá, že za vyšší teploty zpracování bude při stejné smykové rychlosti smykové napětí klesat. Pokles nebo růst smykového napětí je řádově shodný pro pokles nebo růst teploty, která se změní o stejnou hodnotu směrem nahoru nebo dolů.



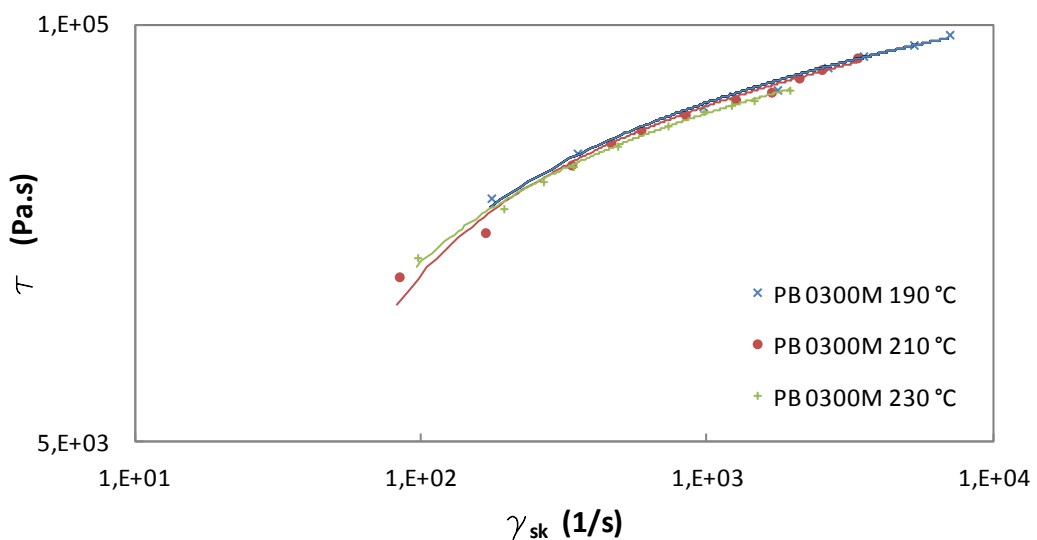
Graf 15 Skutečná toková křivka

Graf 16 popisuje závislost viskozity na smykové rychlosti a teplotě. S rostoucí teplotou a smykovou rychlostí klesá viskozita. Závislost je lineárně stejná pro všechny zkoušené teploty, to znamená, že každé hodnotě smykové rychlosti při různé teplotě odpovídá vždy jiná hodnota smykové viskozity.



Graf 16 Skutečná viskozitní křivka

Na dalším grafu je provedena superpozice čas - teplota pro teplotu 210 °C. Superpozice byla provedena pouze graficky, v tabulce Tab. 8 jsou zobrazeny koeficienty posuvu ve směru osy x, koeficient  $a_t$ . Ve směru osy y, koeficient  $b_t$ , nebyl posuv proveden kvůli dostatečné přesnosti dané posuvem  $a_t$ .

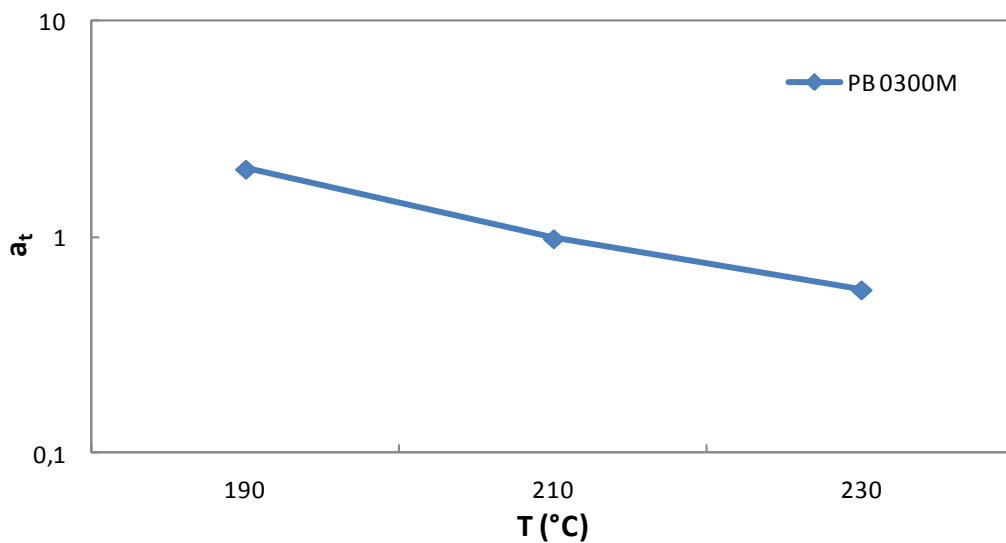


Graf 17 Superpozice čas - teplota, 210 °C

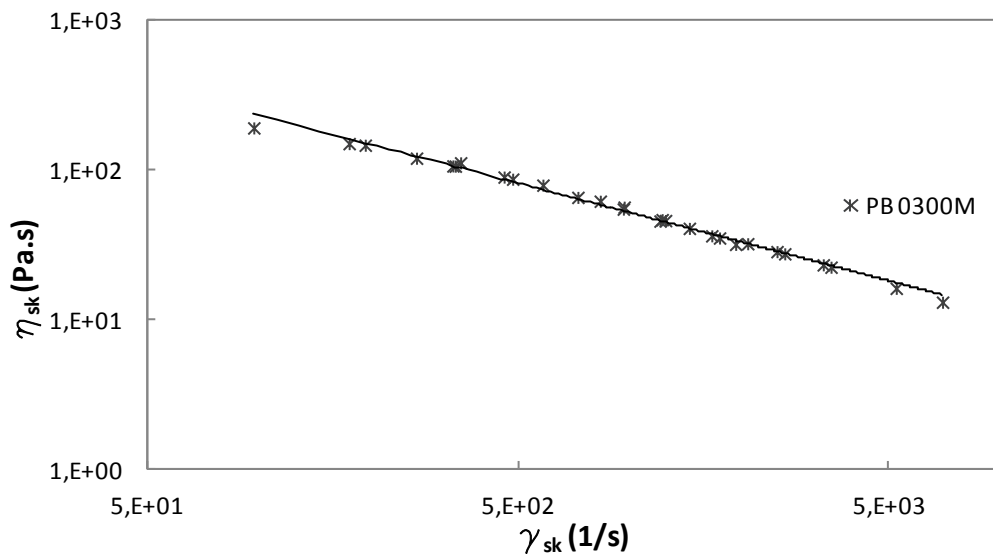
Tab. 8 Koeficient  $a_t$ 

| Teplota | Koeficient $a_t$ | Koeficient $b_t$ |
|---------|------------------|------------------|
| 190 °C  | 2,1              | 1                |
| 210 °C  | 1                | 1                |
| 230 °C  | 0,58             | 1                |

V grafu Graf 18 je zobrazena závislost faktoru posuvu  $a_t$  na teplotě, která popisuje posun tokových křivek v ose  $x$  sestrojených při různých teplotách a následně superponovaných pro jednu teplotu.

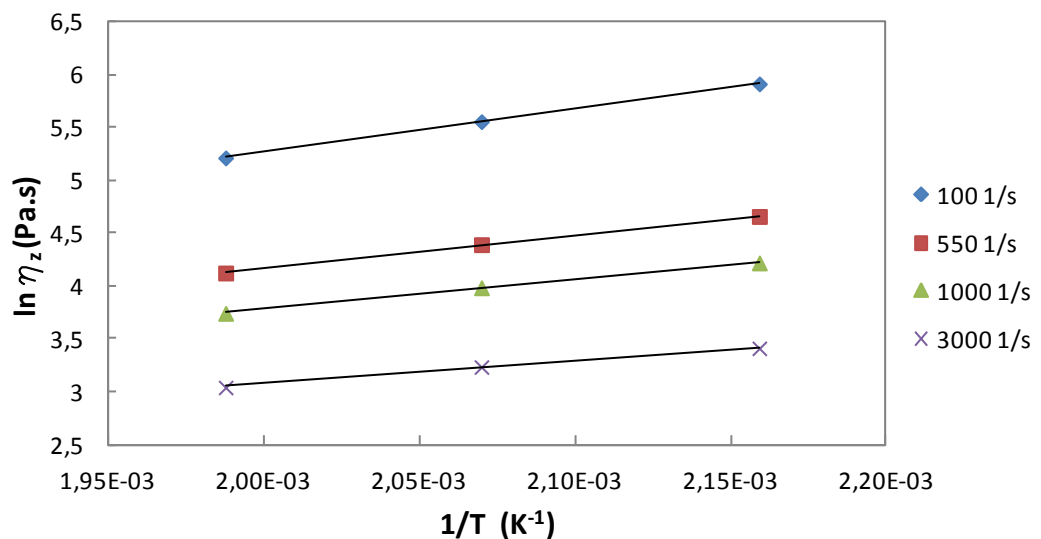
Graf 18 Faktor posuvu  $a_t$ 

V následujícím grafu, Graf 19 je zobrazena superponovaná skutečná viskozitní křivka při teplotě 210 °C pro PB 0300M, která popisuje viskozitu materiálu v širším rozsahu smykových rychlostí od 50 1/s do 7000 1/s. V tomto rozsahu smykových rychlostí se smyková viskozita PB 0300M mění o řád, od 240 Pa.s při 50 1/s do 13 Pa.s při 7000 1/s. Při srovnání s materiálem PB 0110M je patrné, že se materiály významně liší svou viskozitou.



Graf 19 Superponovaná skutečná viskozitní křivka při 210 °C

Posledním grafem je Graf 20, pomocí kterého byly stanoveny hodnoty aktivační energie toku pro čtyři vybrané skutečné smykové rychlosti. Stanovené hodnoty aktivační energie jsou uvedeny v tabulce Tab. 9. Výpočet aktivační energie toku se počítal stejným způsobem jako u materiálu PB 0110M ze zlogaritmované Arrheniovy rovnice Rov. 34.



Graf 20 Stanovení aktivační energie toku pro 190 °C

Z grafu je vidět, že sklony přímek jsou větší než u materiálu PB 0110M a tudíž můžeme tvrdit, že citlivost materiálu PB 0300M je na teplotě vyšší. Sklony přímek se zvyšující se

smykovou rychlostí viditelně nemění. V Tab. 9. je vyčíslena aktivační energie, která má klesající trend pro uvedené smykové rychlosti.

Tab. 9 Aktivační energie toku PB 0300M, 190 °C

| Smyková rychlost $\gamma_{sk}$ (1/s) | Aktivační energie $E$ (J/mol) |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| 100                                  | 33 912                        |
| 550                                  | 25 892                        |
| 1000                                 | 23 079                        |
| 3000                                 | 17 910                        |

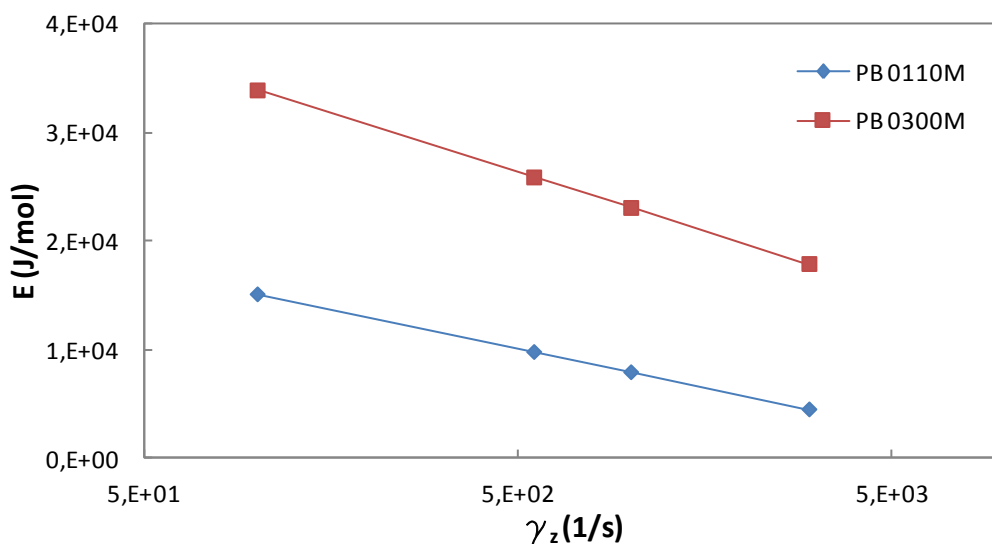
### 4.3 Vyhodnocení reologických vlastností

Z výsledků měření je zřejmé, že skutečná hodnota viskozity při zvýšené teplotě je vyšší u homopolymeru PB 0110M. Při teplotě 210 °C a rychlosti smykové deformace 50 1/s je hodnota skutečné smykové viskozity PB 0110M 628 Pa.s. Hodnota skutečné smykové viskozity homopolymeru PB 0300M za stejných procesních podmínek je 240 Pa.s.

Z tabulek faktoru posuvu (5, 8) můžeme určit citlivost jednotlivých homopolymerů na změnu teploty. Superpozice byla provedena na teplotu 210 °C ze třech tokových křivek pro 190, 210 a 230 °C. Homopolymer PB 0110M vykazoval následující posuvy pro teplotu 190 °C  $a_{t190}=1,7$  a pro teplotu 230 °C  $a_{t230}=0,7$ . Homopolymer PB 0300M vykazoval posuvy pro teplotu 190 °C  $a_{t190}=2,1$  a pro teplotu 230 °C  $a_{t230}=0,58$ . Z těchto výsledků plyne, že homopolymer PB 0110M vykazuje nižší citlivost na změnu teploty než homopolymer PB 0300M.

Tento závěr potvrzují i přímky závislosti smykových rychlostí na teplotě, kde větší sklon byl u materiálu PB 0300M.

Graf 21 zobrazuje hodnoty aktivační energie toku při smykových rychlostech 100, 550, 1000 a 3000 1/s a teplotě 190 °C, můžeme si všimnout, že sklon pro materiál PB 0300M je evidentně vyšší což je důsledek vyšší citlivosti na změnu smykové rychlosti.



Graf 21 Aktivační energie toku



## 5 VYTLAČOVACÍ PROCES

### 5.1 Návrh procesních podmínek

Měření bylo prováděno na jednošnekovém vytlačovacím stroji Collin E 20 P, pomocí vytlačovací hubice o průměru 2 mm a délce 25 mm, průměr šneku 20 mm. Teploty byly zvoleny podle měření z kapilárního viskozimetru, pro materiál PB 0110M teploty 210 a 230 °C, pro materiál PB 0300M teploty 190 a 210 °C. Dále byly zvoleny pro oba materiály stejné otáčky v rozsahu 2 - 160 ot/min. V tabulce Tab. 10 jsou uvedeny teplotní režimy, které byly nastaveny na vytlačovacím stroji pro jednotlivé materiály a požadované teploty.

Tab. 10 Teplotní režimy

| Materiál | Zóna 1 | Zóna 2 | Zóna 3 | Zóna 4 | Teplota kapiláry |
|----------|--------|--------|--------|--------|------------------|
| PB 0110M | 190 °C | 195 °C | 205 °C | 210 °C | 210 °C           |
|          | 215 °C | 220 °C | 225 °C | 230 °C | 230 °C           |
| PB 0300M | 175 °C | 180 °C | 185 °C | 190 °C | 190 °C           |
|          | 190 °C | 195 °C | 205 °C | 210 °C | 210 °C           |

#### 5.1.1 Postup měření

- Na přístroji Collin E 20 P byly nastaveny příslušné teplotní režimy.
- Do násypky stroje bylo nasypáno potřebné množství granulátu zkoušeného materiálu.
- Po zahřátí stroje bylo provedeno vlastní měření, kdy se při jednotlivých hodnotách otáček šneku v pravidelných časových intervalech odřezalo deset vzorků z vytlačované struny.
- Po odebrání potřebného množství vzorků se tento postup opakoval pro stejný materiál při jiné teplotě a následně znovu pro druhý materiál při určených teplotách.
- Po ochlazení vzorků na pokojovou teplotu byly všechny vzorky zváženy, vypočítán aritmetický průměr a směrodatná odchylka. Poté byly získané hodnoty použity pro výpočet potřebných veličin.

### 5.1.2 Výsledky měření

Pro přehlednost jsou výsledky zpracovány v tabulkách. Výpočty byly prováděny podle následujících rovnic:

*Výpočet hmotnostního průtoku*

$$M_x = \frac{m}{t} \quad (35)$$

Kde  $m$  je průměrná hmotnost odřezávaného vzorku,

$t$  je interval odřezávání.

*Výpočet objemového průtoku*

$$Q = \frac{M_x}{H} \quad (36)$$

Kde  $H$  je hustota vzorku při teplotě vytlačování.

Hustotu  $H$  při teplotě vytlačování jsem odvodil z pVT diagramu, kdy každých 13 °C, nad 50 °C, klesne hustota o 1 %. Tato závislost vychází z hodnot pro tlak 20 MPa. Hodnoty hustoty při teplotách měření jsou uvedeny v tabulce Tab. 11.

Tab. 11 Hustota polymeru při teplotě vytlačování

| Teplota          | 190 °C                | 210 °C                | 230 °C                |
|------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Hustota PB 0110M | -                     | 802 kg/m <sup>3</sup> | 787 kg/m <sup>3</sup> |
| Hustota PB 0300M | 816 kg/m <sup>3</sup> | 802 kg/m <sup>3</sup> | -                     |

*Výpočet smykové rychlosti ve vytlačovací hubici*

$$\gamma = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot R^3} \quad (25)$$

Kde  $Q$  je objemový průtok,

$R$  je průměr vytlačovací hubice.

V následujících tabulkách (Tab. 12, Tab. 13, Tab. 14 a Tab. 15) jsou uvedeny naměřené a vypočítané hodnoty, kterých bylo dosaženo při vytlačování jednotlivých homopolymerů. Dále byl do tabulek zaznamenán počátek tokových nestabilit při vytlačování.

Tab. 12 Vytlačování PB 0110M při teplotě 210 °C

| Otáčky  | Průměrná hmotnost | Směrodatná odchylka | Smykové napětí | Rychlost smykové deformace | Objemový průtok      | Tokové nestability |
|---------|-------------------|---------------------|----------------|----------------------------|----------------------|--------------------|
| (1/min) | $\Phi_{10}$ (g)   |                     | (Pa)           | (1/s)                      | (cm <sup>3</sup> /s) |                    |
| 2       | 0,1821            | 0,0090              | 2,6E+06        | 29                         | 2,27E-02             | Ne                 |
| 4       | 0,3650            | 0,0078              | 2,8E+06        | 58                         | 4,55E-02             | Ne                 |
| 8       | 0,7672            | 0,0198              | 3,5E+06        | 122                        | 9,57E-02             | Ne                 |
| 16      | 1,4979            | 0,0691              | 4,0E+06        | 239                        | 1,87E-01             | Ano                |
| 32      | 0,6658            | 0,0443              | 4,7E+06        | 529                        | 4,15E-01             | Ano                |
| 48      | 0,9072            | 0,0363              | 5,3E+06        | 721                        | 5,66E-01             | Ano                |
| 64      | 1,0679            | 0,0733              | 6,1E+06        | 848                        | 6,66E-01             | Ano                |
| 96      | 1,5946            | 0,0711              | 6,5E+06        | 1270                       | 9,94E-01             | Ano                |
| 128     | 1,9286            | 0,0833              | 7,3E+06        | 1530                       | 1,20E+00             | Ano                |
| 160     | 1,2550            | 0,0687              | 7,8E+06        | 1990                       | 1,56E+00             | Ano                |

Tab. 13 Vytlačování PB 0110M při teplotě 230 °C

| Otáčky  | Průměrná hmotnost | Směrodatná odchylka | Smykové napětí | Rychlost smykové deformace | Objemový průtok      | Tokové nestability |
|---------|-------------------|---------------------|----------------|----------------------------|----------------------|--------------------|
| (1/min) | $\Phi_{10}$ (g)   |                     | (Pa)           | (1/s)                      | (cm <sup>3</sup> /s) |                    |
| 2       | 0,1879            | 0,0046              | 1,8E+06        | 30                         | 2,34E-02             | Ne                 |
| 4       | 0,3744            | 0,0139              | 1,9E+06        | 61                         | 4,67E-02             | Ne                 |
| 8       | 0,7350            | 0,0134              | 2,4E+06        | 119                        | 9,16E-02             | Ne                 |
| 16      | 0,4494            | 0,0385              | 2,7E+06        | 242                        | 1,87E-01             | Ne                 |
| 32      | 0,8357            | 0,0377              | 3,4E+06        | 450                        | 3,47E-01             | Ano                |
| 48      | 0,8791            | 0,0815              | 4,8E+06        | 711                        | 5,48E-01             | Ano                |
| 64      | 1,0820            | 0,0748              | 5,2E+06        | 875                        | 6,75E-01             | Ano                |
| 96      | 1,4829            | 0,0737              | 6,1E+06        | 1200                       | 9,25E-01             | Ano                |
| 128     | 1,0877            | 0,0874              | 6,5E+06        | 1760                       | 1,36E+00             | Ano                |
| 160     | 1,1422            | 0,0628              | 7,0E+06        | 1850                       | 1,42E+00             | Ano                |

Tokové nestability se projevily zpočátku mírným řetízkováním, zvýšením otáček bylo řetízkování výrazné a dalším zvyšováním otáček se nestabilita toku dále zhoršovala. Z tabulek je zřejmé, že vytlačování PB 0110M při teplotách 210 a 230 °C není efektivní, protože tokové nestability se projevují již při nízkých smykových rychlostech. Použití nízkých smykových rychlostí znamená, že za určitý časový úsek vytlačíme pouze malé množství taveniny.

Tab. 14 Vytlačování PB 0300M při teplotě 190 °C

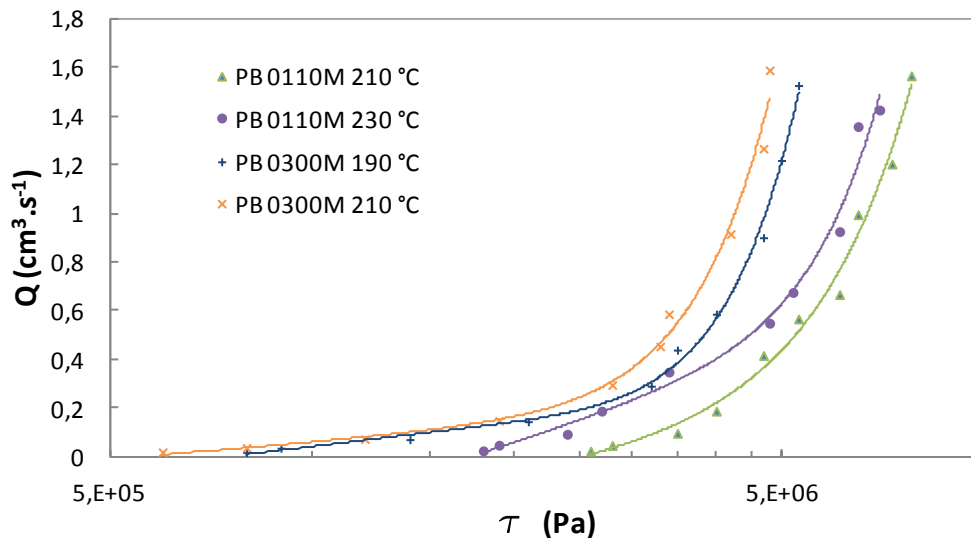
| Otáčky  | Průměrná hmotnost | Směrodatná odchylka | Smykové napětí | Rychlost smykové deformace | Objemový průtok      | Tokové nestability |
|---------|-------------------|---------------------|----------------|----------------------------|----------------------|--------------------|
| (1/min) | $\Phi_{10}$ (g)   |                     | (Pa)           | (1/s)                      | (cm <sup>3</sup> /s) |                    |
| 2       | 0,1354            | 0,0026              | 8,0E+05        | 21                         | 1,69E-02             | Ne                 |
| 4       | 0,2763            | 0,0081              | 9,0E+05        | 43                         | 3,44E-02             | Ne                 |
| 8       | 0,5590            | 0,0110              | 1,4E+05        | 87                         | 6,97E-02             | Ne                 |
| 16      | 1,1501            | 0,0177              | 2,1E+06        | 180                        | 1,43E-01             | Ne                 |
| 32      | 1,1603            | 0,0762              | 3,2E+06        | 362                        | 2,89E-01             | Ne                 |
| 48      | 1,7556            | 0,0780              | 3,5E+06        | 548                        | 4,38E-01             | Ne                 |
| 64      | 2,3470            | 0,0794              | 4,0E+06        | 732                        | 5,85E-01             | Ne                 |
| 96      | 2,1642            | 0,0529              | 4,7E+06        | 1130                       | 8,99E-01             | Ne                 |
| 128     | 1,9518            | 0,0802              | 5,0E+06        | 1520                       | 1,22E+00             | Ano                |
| 160     | 1,2231            | 0,0721              | 5,3E+06        | 1910                       | 1,53E+00             | Ano                |

Tab. 15 Vytlačování PB 0300M při teplotě 210 °C

| Otáčky  | Průměrná hmotnost | Směrodatná odchylka | Smykové napětí | Rychlost smykové deformace | Objemový průtok      | Tokové nestability |
|---------|-------------------|---------------------|----------------|----------------------------|----------------------|--------------------|
| (1/min) | $\Phi_{10}$ (g)   |                     | (Pa)           | (1/s)                      | (cm <sup>3</sup> /s) |                    |
| 2       | 0,1413            | 0,0049              | 6,0E+05        | 22                         | 1,76E-02             | Ne                 |
| 4       | 0,2856            | 0,0064              | 8,0E+05        | 45                         | 3,56E-02             | Ne                 |
| 8       | 0,5745            | 0,0103              | 1,2E+06        | 91                         | 7,16E-02             | Ne                 |
| 16      | 1,1770            | 0,0265              | 1,9E+06        | 187                        | 1,47E-01             | Ne                 |
| 32      | 2,3581            | 0,0451              | 2,8E+06        | 375                        | 2,94E-01             | Ne                 |
| 48      | 1,8142            | 0,0646              | 3,3E+06        | 576                        | 4,52E-01             | Ne                 |
| 64      | 2,3448            | 0,0870              | 3,4E+06        | 745                        | 5,85E-01             | Ne                 |
| 96      | 2,2001            | 0,0877              | 4,2E+06        | 1170                       | 9,14E-01             | Ne                 |
| 128     | 2,0298            | 0,0848              | 4,7E+06        | 1610                       | 1,27E+00             | Ne                 |
| 160     | 1,2731            | 0,0575              | 4,8E+06        | 2020                       | 1,59E000             | Ne                 |

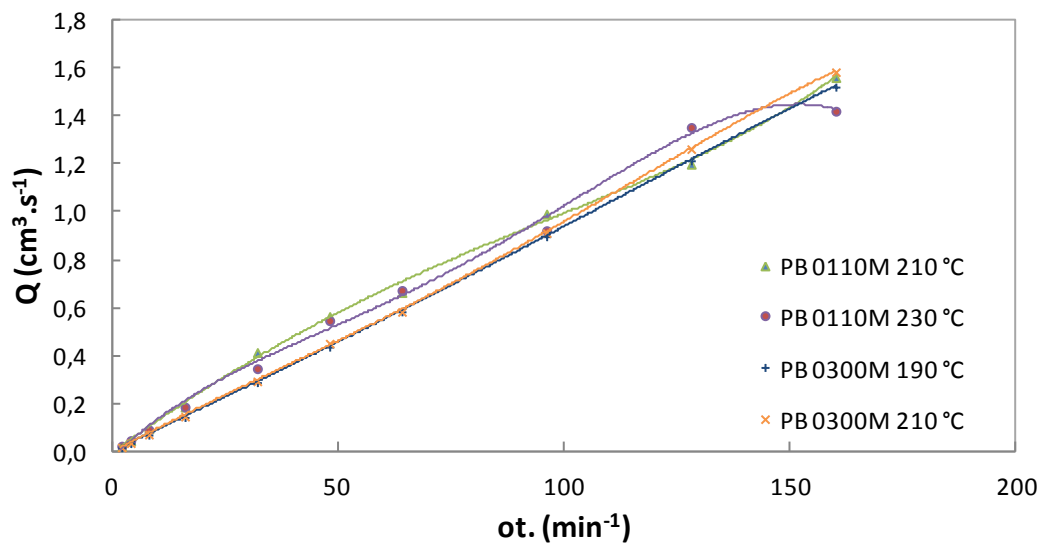
Tokové nestability se projevily pouze mírným řetzkováním při teplotě 190 °C a otáčkách 128 až 160 ot/min, při teplotě 210 °C se nestability toku neprojevily ani při nejvyšších smykových rychlostech. Z tabulek je zřejmé, že vytlačování PB 0300M při teplotách 190 a 210 °C je možné v širokém rozsahu smykových rychlostí.

Graf 22 zobrazuje závislost objemového průtoku homopolymeru PB 0110M a PB 0300M na hodnotě smykového napětí a teplotě. Pro materiál PB 0110M je při nízkých smykových napětích vliv teploty na objemový průtok nejvýraznější. S rostoucím smykovým napětím tato závislost klesá vlivem zvyšující se disipace energie při toku. U materiálu PB 0300M není vliv teploty na hmotnostní průtok tak významný jako u PB 0110M, ale s rostoucím smykovým napětím roste.



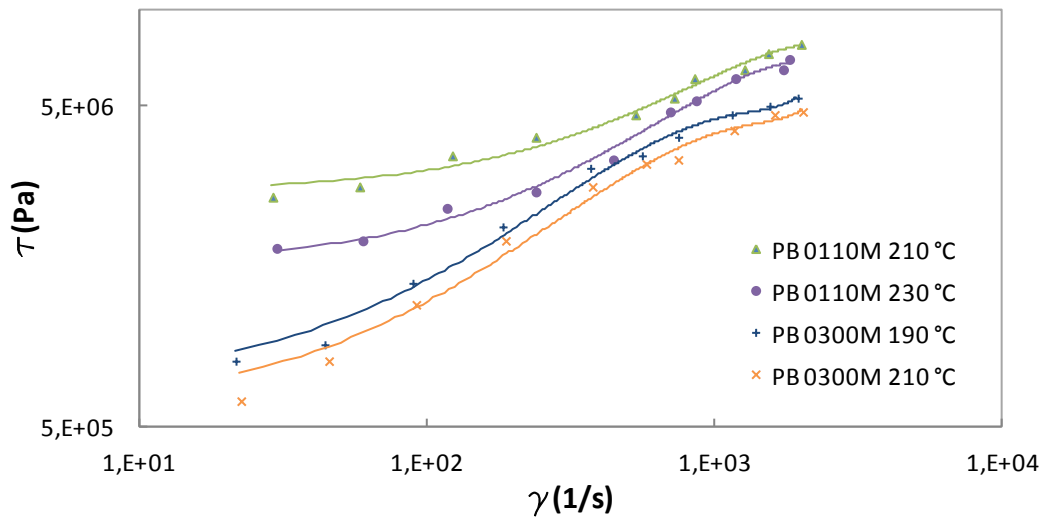
Graf 22 Závislost objemového průtoku  
PB 0110M a PB 0300M na smykovém napětí

Dalším grafem je Graf 23 Závislost objemového průtoku na otáčkách. Z grafu vyplývá lineární závislost bez patrného vlivu teploty pro oba homopolymery. To znamená, že objemový průtok roste se zvyšujícími se otáčkami lineárně pro všechny teploty stejně a zvýšení teploty (210 °C na 230 °C pro homopolymer PB 0110M a 190 °C na 210 °C pro homopolymer PB 0300M) má pouze minimální vliv na množství a rychlost vytlačeného materiálu.



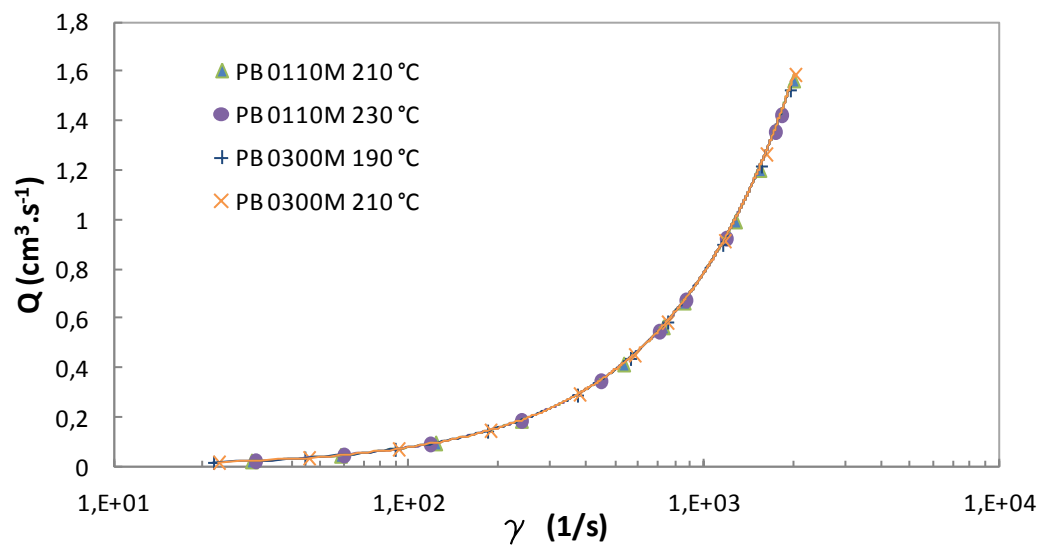
Graf 23 Závislost objemového průtoku na otáčkách

V grafu 24 je znázorněna závislost smykového napětí PB 0110M a PB 0300M na smykové rychlosti. Pro homopolymer PB 0110M platí, že při nízkých smykových rychlostech je vliv teploty na smykové napětí nejvýraznější a se zvyšující se smykovou rychlostí vliv teploty postupně klesá. Homopolymer PB 0300M vykazuje při různých teplotách a stejné smykové rychlosti konstantní závislost, která se nemění v širokém rozsahu smykových rychlostí.



Graf 24 Závislost smykového napětí na smykové rychlosti

V grafu 25 je zobrazena závislost vytlačeného množství na smykové rychlosti, ze kterého je patrné, že závislost roste exponenciálně a přibližně od hodnoty 1000 1/s je neefektivní zvyšovat smykovou rychlost.



Graf 25 Závislost objemového průtoku na smykové rychlosti

## 5.2 Vyhodnocení a diskuze

Výsledky zkoušek pro homopolymer PB 0110M nám ukazují, že navržené zpracovatelské teploty jsou nízké a neumožňují nám vytlačovat vyšší smykovou rychlostí než 240 1/s při teplotě 230 °C. Homopolymer PB 0300M bylo možné vytlačovat bez nestabilit toku při teplotě 210 °C smykovou rychlostí až 2000 1/s.

Objemový průtok je při stejné hodnotě smykového napětí vyšší pro materiál PB 0300M (teplota vytlačování 190 °C), než pro materiál PB 0110M (teplota vytlačování 230 °C). To je způsobeno rozdílnou viskozitou jednotlivých homopolymerů.

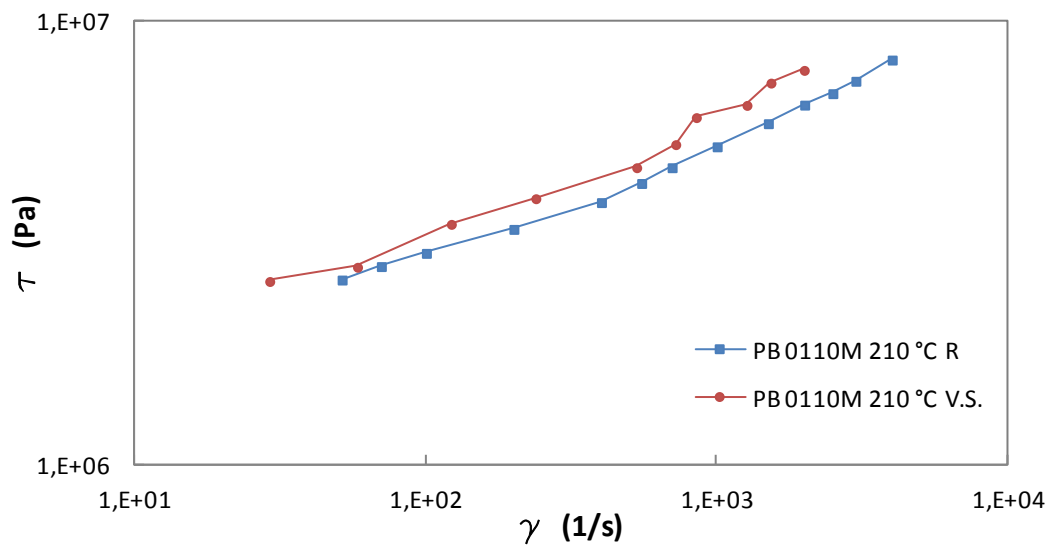
Závislost objemového průtoku na otáčkách šneku je lineární a pro oba homopolymery stejná. Zvolený rozsah teplot (190, 210, 230 °C) nemá zásadní vliv na množství vytlačeného materiálu zvyšováním otáček stroje.

Smykové napětí PB 0110M je v celém rozsahu smykových rychlostí používaných při vytlačování (100 - 1000 1/s) výrazně vyšší než smykové napětí homopolymeru PB 0300M. To je způsobeno rozdílnou viskozitou jednotlivých homopolymerů.

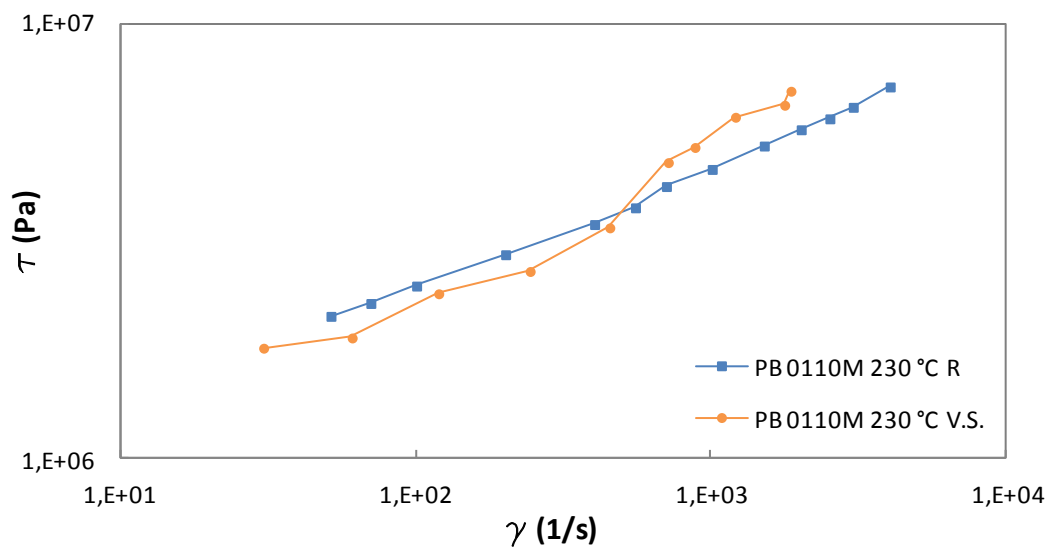
Závislost objemového průtoku na smykové rychlosti má pro oba homopolymery a všechny teploty shodný exponenciální průběh. Z toho plyne, že změna teploty ve zvoleném rozsahu nemá žádný vliv na množství vytlačeného materiálu při určité smykové rychlosti.

Pro srovnání tokových charakteristik získaných z vytlačovacího stroje a kapilárního reometru byly sestaveny grafy závislosti smykového napětí a smykové rychlosti. Data pro kapilární reometr byla použita z kapiláry 1/10, protože poměr hubice vytlačovacího stroje je 2/25 (tedy 1/12,5). Z grafů je patrné, že data z vytlačovacího stroje odpovídají naměřeným hodnotám z kapilárního reometru. Vzhledem k tomu, že pro vytlačovací stroj nebyly provedeny potřebné korekce, jsou hodnoty smykových rychlostí dosazovány jako zdánlivé. Z grafů je zřejmé, že data získané z kapilárního reometru i vytlačovacího stroje jsou srovnatelná a poměrně dobře se shodují. Nepřesnosti jsou způsobené jiným poměrem použité kapiláry (1/10) a hubice vytlačovacího stroje (1/12,5) a také lidskou chybou při měření na kapilárním reometru a vytlačovacím stroji.

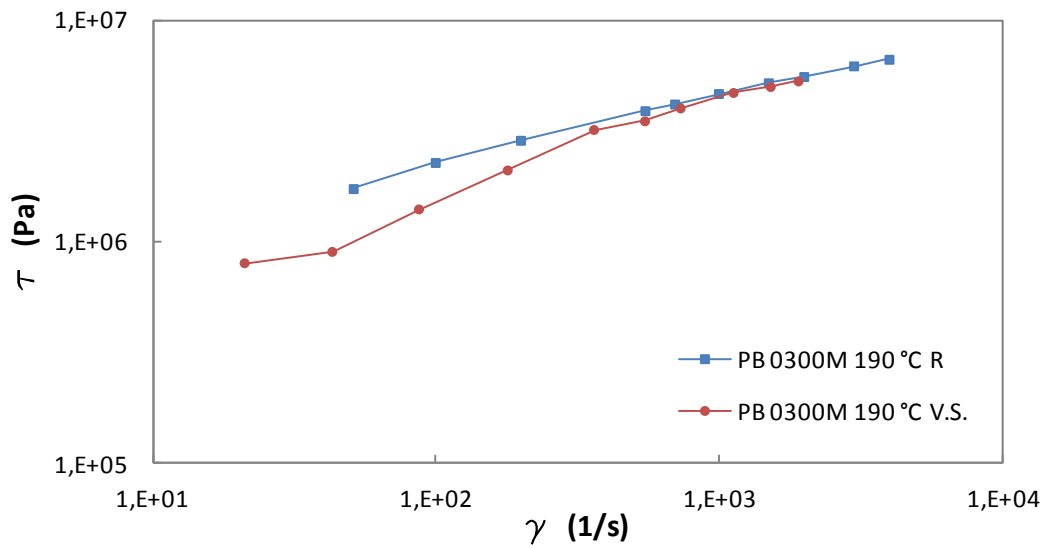




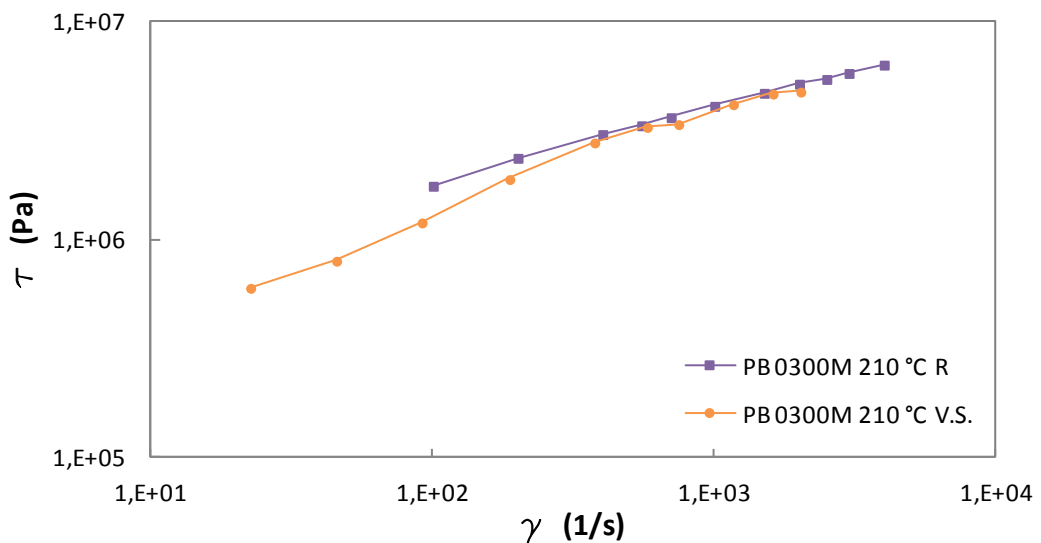
Graf 26 Srovnání tokových charakteristik PB 0110M při 210 °C



Graf 27 Srovnání tokových charakteristik PB 0110M při 230 °C



Graf 28 Srovnání tokových charakteristik PB 0300M



Graf 29 Srovnání tokových charakteristik PB 0300M

Projevy tokových nestabilit při vytlačování jsou na obrázku Obr. 14. Na obrázku vlevo je vzorek PB 0300M vytlačený při 730 1/s a teplotě 190 °C po zvažení, který nevykazuje žádné tokové nestability. Povrch je hladký bez zvrásnění. Prostřední vzorek je PB 0110M vytlačený při smykové rychlosti 720 1/s a teplotě 210 °C, kde je viditelná toková nestabilita vytlačeného profilu, elastická turbulence. Posledním vzorkem je PB 0110M vytlačený při smykové rychlosti 1800 1/s a teplotě 230 °C. Při této smykové rychlosti dochází k lomu toku.



Obr. 14 Vytlačené vzorky.

## ZÁVĚR

Stanovení vhodných procesních podmínek pro vytlačování PB-1 je pro jednotlivé homopolymery ovlivněno hodnotou smykové viskozity. Ta je pro PB 0110M a PB 0300M různá, z tohoto důvodu se procesní podmínky a možnosti použití liší.

Zpracování PB 0110M, bez tokových nestabilit, je vhodné při teplotě 230 °C, smykovou rychlostí až 240 1/s. Vytlačování probíhá při výrazně vyšších hodnotách smykového napětí než u PB 0300M, to je dáno právě vyšší viskozitou homopolymeru PB 0110M. Vyšší viskozita má za následek také vznik nestabilit toku při nižších smykových rychlostech. Rychlost vytlačování je možné zvýšit úpravou geometrie vytlačovací hubice, zvýšením teploty, případně přidávkem lubrikantu do vytlačované směsi. Vhodnou úpravou procesních podmínek je PB 0110M materiál vhodný pro vytlačování silnostěnných profilů, a tam kde se pohybujeme v nižších rychlostech smykových deformací.

Zpracování PB 0300M, bez tokových nestabilit, je vhodné při teplotě 190 °C, smykovou rychlostí do 1000 1/s. Vytlačování při vyšších teplotách nemá příliš velký smysl, protože objemový průtok se zvýšením teploty výrazně nezmění a vynaložená energie na ohřev materiálu je vynaložena neúčelně. Materiál PB 0300M je vhodný pro vytlačování tenkých profilů, a tam kde se pohybujeme ve vyšších rychlostech smykových deformací.

Dalším zjištěním bylo, že data získaná z kapilárního reometru a vytlačovacího stroje se velmi dobře shodují a použitím více vytlačovacích hubic o různé délce by bylo možné provést potřebné korekce a vytlačovací stroj použit ke stanovení reologických charakteristik polymerních tavenin. V podstatě lze takový závěr předpokládat, pokud si uvědomíme princip funkce kapilárního reometru a vytlačovacího stroje, vždy se jedná o tok taveniny průřezem o dané délce. Způsob vyvození síly nutné k vytlačování taveniny není podstatný, takže píst (posunem) nebo šnek (otáčením) vytváří potřebnou smykovou rychlost a měřením tlaku a průtoku získáme fyzikální veličiny k výpočtům reologických charakteristik.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] RAM, A. *Fundamentals of Polymer Engineering*. New York: Plenum Press, 1997. ISBN 0 306 45726 1.
- [2] SPERLING, L., H. *Introduction to Physical Polymer Science*. Vyd. 4. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. ISBN 978 0 471 70606 9.
- [3] BARNES, A., H. *A Handbook of Elementary Rheology*. Aberystwyth: University of Wales, 2000. ISBN 0 9538032 0 1.
- [4] SCHRAMM, G. *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*. Vyd. 2. Karlsruhe: Gebrueder HAAKE GmbH, 2000. 0.0.010.2–1998 II.
- [5] MALKIN, A., Y., ISAYEV, A., I. *Rheology: Concepts, Methods, & Applications*. Toronto: ChemTec Publishing, 2006. ISBN 1 895198 33 X.
- [6] FAN, B., KAZMER, D., *Effect of Low Temperature Shift Factor Modeling on Predicted Part Quality*. [online]. 2003, poslední revize 22. 3. 2012. Dostupné z: <[http://kazmer.uml.edu/Staff/Archive/2003ANTEC\\_Low\\_Temp\\_Shift\\_Factor.pdf](http://kazmer.uml.edu/Staff/Archive/2003ANTEC_Low_Temp_Shift_Factor.pdf)>
- [7] BURKE, CH. T., KAZMER, D. O., *Experimental Comparison of State of the Art High Shear Rate Polymer Rheological Characterization Techniques* [online]. 1994, poslední revize 22. 3. 2012. Dostupné z: <[http://kazmer.uml.edu/staff/Archive/1994\\_ANTEC\\_Online\\_Rheology.pdf](http://kazmer.uml.edu/staff/Archive/1994_ANTEC_Online_Rheology.pdf)>
- [8] HARPER, CH., A. *Handbook of Plastics Technologies: The Complete Guide to Properties and Performance*. New York: McGraw-Hill, 2006. ISBN 0 07 149186 4.
- [9] MEISSNER, B., ZILVAR, V. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha: SNTL, 1987. ISBN 04 634 87.
- [10] VENERUS, D., C. Free Surface Effects on Normal Stress Measurements in Cone and Plate Flow. *Applied Rheology*, 2007, vol. 17, no. 3, 36494.
- [11] WINTER, H., H. *Capillary Rheometry* [online]. 2008, poslední revize 22. 3. 2012. Dostupné z: <<http://rheology.tripod.com/z02.21.pdf>>
- [12] FLEMING, D., CARRINGTON, S. Using Rheological Data in the Development of Coextrusion Processes. *British Plastics & Rubber*, february 2010, s. 8 - 10.

- [13] MORRISON, F., A. *Shear Viscosity Measurement in a Capillary Rheometer* [online]. 2011, poslední revize 22. 3. 2012. Dostupné z: <[http://www.chem.mtu.edu/~fmorriso/cm4655/lecture\\_2\\_cm4655.pdf](http://www.chem.mtu.edu/~fmorriso/cm4655/lecture_2_cm4655.pdf)>
- [14] KUTA, A. *Technologie a zařízení pro zpracování kaučuků a plastů*. Praha: VŠCHT, 1999. ISBN 80 7080 367 3.
- [15] GILES Jr., H., F., WAGNER Jr., J., R., MOUNT III, E., M., *Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook*. New York: William Andrew, 2005. ISBN 0 8155 1473 5.
- [16] ROSATO, D., V. *Extruding Plastics - A Practical Processing Handbook*. Londýn: Chapman & Hall, 1998. ISBN 0 412 82810 3.
- [17] IERVOLINO, R. *Rheology and Morphology of the Flow-Induced Crystallization in Polymers*. Salerno: Università degli studi di Salerno. Department of Chemical and Food Engineering. Ph.D. Course in Chemical Engineering. 2009. 245 s., Vedoucí disertační práce Prof. Paolo Ciambelli.
- [18] MLEZIVA, J. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 1993. ISBN 80 901570 4 1.
- [19] *Basell Polyolefins: Polybutene-1* [online]. 2008, poslední revize 22. 3. 2012. Dostupný z: <<http://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Polymers/Polybutene1.aspx>>
- [20] GRASMEDER, J., R. *Polybutene-1: The Fastest-Growing Polymer Material Used in Plastic Pipes?* [online]. 2005, poslední revize 22. 3. 2012. Dostupné z: <<http://www.pbpsa.com/cms/dynimages/mb/files/PB-1fastestgrowing.pdf>>
- [21] BAERT, J., PUYVELDE, P., LANGOUCHE, F. Flow-Induced Crystallization of PB-1: From the Low Shear Rate Region up to Processing Rates. *Macromolecules*, 39, 2006, s. 9215-9222.
- [22] SCHEMM, F., GRASMEDER, J., KÖNNECKE, K., VAN DE VLIET, F., *Polybutene-1 Piping Systems: Material-specific Properties and Typical Applications* [online]. 2002, poslední revize 22. 3. 2012. Dostupné z: <<http://www.pbpsa.com/cms/dynimages/mb/files/conf-wiesbadener2002.pdf>>
- [23] BASELL POLYOLEFINS. *Polybutene-1 - Pipe Extrusion Guide.2003*. LyondellBasell.

[24] BURKE, CH., T., KAZMER, D., O. *An Experimental Comparison of State of the Art High Shear Rate Polymer Rheological Characterization Techniques* [online]. 1994, poslední revize 22. 3. 2012. Dostupné z: <[http://kazmer.uml.edu/staff/Archive/1994\\_ANTEC\\_Online\\_Rheology.pdf](http://kazmer.uml.edu/staff/Archive/1994_ANTEC_Online_Rheology.pdf)>

[25] LYONDELLBASELL POLYMERS. *Product Data and Technical Informations* [online]. 2008, poslední revize 22. 3. 2012. Dostupné z: <[https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/template.PAGE/menuitem.f1ff80c98625adef62e408fde5548a0c/?VCMChannelID=2daf473032095110VgnVCM100000646f3c14\\_\\_\\_&javax.portlet.tpst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341&javax.portlet.pst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341\\_ws\\_MX&javax.portlet.prp\\_7bc706488cd9f36418c3691026f6c341\\_viewID=single\\_product\\_grade&VCMContentID=6228b5e7a5807010VgnVCM100000646f3c14RCRD](https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/template.PAGE/menuitem.f1ff80c98625adef62e408fde5548a0c/?VCMChannelID=2daf473032095110VgnVCM100000646f3c14___&javax.portlet.tpst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341&javax.portlet.pst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341_ws_MX&javax.portlet.prp_7bc706488cd9f36418c3691026f6c341_viewID=single_product_grade&VCMContentID=6228b5e7a5807010VgnVCM100000646f3c14RCRD)>

[26] LYONDELLBASELL POLYMERS. *Product Data and Technical Informations* [online]. 2008, poslední revize 22. 3. 2012. Dostupné z: <[https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/template.PAGE/menuitem.f1ff80c98625adef62e408fde5548a0c/?VCMChannelID=2daf473032095110VgnVCM100000646f3c14\\_\\_\\_&javax.portlet.tpst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341&javax.portlet.pst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341\\_ws\\_MX&javax.portlet.prp\\_7bc706488cd9f36418c3691026f6c341\\_viewID=single\\_product\\_grade&VCMContentID=27d684b40c337010VgnVCM100000646f3c14RCRD](https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/template.PAGE/menuitem.f1ff80c98625adef62e408fde5548a0c/?VCMChannelID=2daf473032095110VgnVCM100000646f3c14___&javax.portlet.tpst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341&javax.portlet.pst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341_ws_MX&javax.portlet.prp_7bc706488cd9f36418c3691026f6c341_viewID=single_product_grade&VCMContentID=27d684b40c337010VgnVCM100000646f3c14RCRD)>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

|       |                     |   |
|-------|---------------------|---|
| $a_f$ |                     | Expanzní koeficient volného objemu.         |
| $a_T$ |                     | Horizontální posuvný faktor.                |
| $A$   |                     | Frekvenční faktor.                          |
| $A_l$ | $m^2$               | Plocha.                                     |
| $A_T$ |                     | Redukovaný posuvný faktor.                  |
| $b_T$ |                     | Vertikální posuvný faktor.                  |
| $B$   |                     | Materiálová konstanta.                      |
| $D$   | $m$                 | Průměr šneku.                               |
| $E$   | $J \cdot mol^{-1}$  | Aktivační energie.                          |
| ESCR  |                     | Environmental Stress Cracking.              |
| $f_0$ | $m^3$               | Frakční volný objem.                        |
| $F$   | $N$                 | Síla.                                       |
| $G$   | $Pa$                | Smykový modul.                              |
| $h$   | $m$                 | Vzdálenost mezi závitem šneku a pouzdra.    |
| $H$   | $m$                 | Výška kapiláry.                             |
| $ITT$ | $g/10 \text{ min}$  | Index toku taveniny.                        |
| $J$   | $N \cdot m^{-1}$    | Poddajnost.                                 |
| $k$   |                     | Koeficient odchylky od lineární závislosti. |
| $k_l$ |                     | Faktor odporu.                              |
| $K$   |                     | Konzistentní index.                         |
| $K_n$ |                     | Materiálová konstanta.                      |
| $L$   | $m$                 | Délka kanálu.                               |
| $M$   |                     | Počet elementů v modelu.                    |
| $M_w$ | $kg \cdot mol^{-1}$ | Průměrná molární hmotnost.                  |



|            |  |  |
|------------|--|--|
| $n$        |  | Nenewtonský index.   |
| $N$        |  | Počet elementů v modelu.                                     |
| $N_1$      | $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$                     | Rychlost šneku.  |
| $N_2$      |  | Směrnice přímky tlakového gradientu a smykové rychlosti.     |
| $N1$       | Pa   | První rozdíl normálových napětí.                             |
| $N2$       | Pa   | Druhý rozdíl normálových napětí.                             |
| $\Delta p$ | Pa   | Tlaková ztráta v kapiláře.                                   |
| $p'$       | Pa   | Tlakový gradient v kapiláře.                                 |
| PB-1       |  | Poly(1-buten).   |
| PE         |  | Polyethylen.   |
| PP         |  | Polypropylen.  |
| PVC        |  | Polyvinylchlorid.  |
| $Q$        | $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$                   | Objemový průtok.   |
| $r$        | m  | Poloměr kruhu.   |
| $R$        | $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ | Molární plynová konstanta.                                   |
| $Re$       |  | Reynoldsova číslo.   |
| $t$        | s  | Čas.   |
| $T$        | K  | Teplota.   |
| $T_0$      | K  | Referenční teplota.  |
| $T_g$      | K  | Teplota skelného přechodu.                                   |
| $T_m$      | K  | Teplota tání.  |
| $v_s$      | $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$                     | Střední hodnota rychlosti proudění kapaliny v daném průřezu. |
| $V$        | $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$                     | Rychlost pohybu pístu.                                       |
| $W$        | m  | Šířka kapiláry.  |
| WLF        |  | Williams - Landel - Ferry.                                   |

---

|                |                                 |                                   |
|----------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| $X$            | m                               | Posun pístu.                      |
| $\dot{\gamma}$ | 1/s                             | Rychlost smykové deformace.       |
| $\eta$         | Pa.s                            | Dynamická viskozita.              |
| $\eta_0$       | Pa.s                            | Newtonská viskozita.              |
| $\lambda$      | K                               | Retardační čas.                   |
| $\mu$          | Pa.s                            | Zdánlivá smyková viskozita.       |
| $\rho$         | kg.m <sup>-3</sup>              | Hustota.                          |
| $\tau$         | Pa                              | Smykové napětí.                   |
| $\tau_w$       | Pa                              | Smykové napětí na stěně kapiláry. |
| $\nu$          | m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> | Kinematická viskozita.            |
| $\Theta$       | s                               | Relaxační čas.                    |

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

|  |    |
|--|----|
| Obr. 1 Smykový tok .....                             | 10 |
| Obr. 2 Definice smykových napětí .....               | 11 |
| Obr. 3 Obecné tokové křivky .....                    | 13 |
| Obr. 4 Zdánlivá viskozita kapalin .....              | 14 |
| Obr. 5 Mechanické modely.....                        | 16 |
| Obr. 6 Mechanické modely.....                        | 17 |
| Obr. 7 Víceparametrové modely .....                  | 18 |
| Obr. 8 Burgerův model .....                          | 19 |
| Obr. 9 Viskozimetry .....                            | 21 |
| Obr. 10 Kapilární reometr .....                      | 23 |
| Obr. 11 Schéma konvekčního vytlačovacího stroje..... | 28 |
| Obr. 12 Rychlostní profil výtlačného toku .....      | 29 |
| Obr. 13 Narůstání za hubicí .....                    | 33 |
| Obr. 14 Vytlačené vzorky.....                        | 64 |

## SEZNAM GRAFŮ

|   |    |
|---|----|
| Graf 1 Bagleyho křivky PB 0110M, 190°C.....                       | 39 |
| Graf 2 Bagleyho křivky PB 0110M, 210°C.....                       | 39 |
| Graf 3 Bagleyho křivky PB 0110M, 230°C.....                       | 40 |
| Graf 4 Závislost exponentu $k$ na $\log \gamma_{sk}$ .....        | 41 |
| Graf 5 Skutečná toková křivka .....                               | 41 |
| Graf 6 Skutečná viskozitní křivka .....                           | 42 |
| Graf 7 Superpozice čas - teplota, 210 °C.....                     | 42 |
| Graf 8 Faktor posuvu $a_t$ .....                                  | 43 |
| Graf 9 Superponovaná skutečná viskozitní křivka při 210 °C.....   | 44 |
| Graf 10 Stanovení aktivační energie toku pro 190 °C .....         | 45 |
| Graf 11 Bagleyho křivky PB 0300M, 190°C.....                      | 46 |
| Graf 12 Bagleyho křivky PB 0300M, 210°C.....                      | 46 |
| Graf 13 Bagleyho křivky PB 0300M, 230°C.....                      | 47 |
| Graf 14 Závislost exponentu $k$ na $\log \gamma_{sk}$ .....       | 48 |
| Graf 15 Skutečná toková křivka .....                              | 48 |
| Graf 16 Skutečná viskozitní křivka .....                          | 49 |
| Graf 17 Superpozice čas - teplota, 210 °C.....                    | 49 |
| Graf 18 Faktor posuvu $a_t$ .....                                 | 50 |
| Graf 19 Superponovaná skutečná viskozitní křivka při 210 °C.....  | 51 |
| Graf 20 Stanovení aktivační energie toku pro 190 °C .....         | 51 |
| Graf 21 Aktivační energie toku .....                              | 53 |
| Graf 22 Závislost objemového průtoku .....                        | 58 |
| Graf 23 Závislost objemového průtoku na otáčkách .....            | 59 |
| Graf 24 Závislost smykového napětí na smykové rychlosti .....     | 59 |
| Graf 25 Závislost objemového průtoku na smykové rychlosti.....    | 60 |
| Graf 26 Srovnání tokových charakteristik PB 0110M při 210 °C..... | 62 |
| Graf 27 Srovnání tokových charakteristik PB 0110M při 230 °C..... | 62 |
| Graf 28 Srovnání tokových charakteristik PB 0300M.....            | 63 |
| Graf 29 Srovnání tokových charakteristik PB 0300M.....            | 63 |

**SEZNAM TABULEK**

|  |    |
|--|----|
| Tab. 1 Viskozita běžných látek .....                     | 20 |
| Tab. 2 Smykové rychlosti dokončovacích technologií ..... | 26 |
| Tab. 3 Vlastnosti PB 0110M a PB 0300M .....              | 37 |
| Tab. 4 Index $N_2$ .....                                 | 40 |
| Tab. 5 Koeficient $a_t$ .....                            | 43 |
| Tab. 6 Aktivační energie toku PB 0110M, 190 °C .....     | 45 |
| Tab. 7 Index $N_2$ .....                                 | 47 |
| Tab. 8 Koeficient $a_t$ .....                            | 50 |
| Tab. 9 Aktivační energie toku PB 0300M, 190 °C .....     | 52 |
| Tab. 10 Teplotní režimy .....                            | 54 |
| Tab. 11 Hustota polymeru při teplotě vytlačování .....   | 55 |
| Tab. 12 Vytlačování PB 0110M při teplotě 210 °C .....    | 56 |
| Tab. 13 Vytlačování PB 0110M při teplotě 230 °C .....    | 56 |
| Tab. 14 Vytlačování PB 0300M při teplotě 190 °C .....    | 57 |
| Tab. 15 Vytlačování PB 0300M při teplotě 210 °C .....    | 57 |

