

# Reologická charakterizace vysoko plněných polymerních systémů

Bc. Zuzana Spisarová Kautská

---

Diplomová práce  
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2013/2014

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Zuzana Spisarová Kautská**

Osobní číslo: **T12511**

Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**

Studijní obor: **Řízení jakosti**

Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Reologická charakterizace vysoko plněných  
polymerních systémů**

Zásady pro vypracování:

- 1) Vypracujte literární studii na dané téma.
  - 2) Zvolte vhodný typ masterbatche (LLDPE s vysokým obsahem plniva  $\text{CaCO}_3$ ) a ředícího polymeru.
  - 3) Připravte různé koncentrace plniva v polymeru (ředěním masterbatche ředícím polymerem).
  - 4) Ohodnoťte u všech připravených směsí jejich reologické chování a diskutujte výsledky.
-

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1) Macosko, C. W.: Rheology: Principles, Measurements and Applications. New York: VCH, 1994.

2) Collyer, A. A., Clegg, D. W.: Rheological Measurement. London: Elsevier, 1998.

3) Shenoy, A. V.: Rheology of Filled Polymer Systems. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999.

4) M. Mañas, J. Vlček: Aplikovaná reologie. Skripta UTB Zlín, 2001.

5) Rotheron, R. N., Particulate-Filled Polymer Composites. 2nd Ed. Shrewsbury: Rapra Technology Limited, 2003.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jan Musil, Ph.D.**

Datum zadání diplomové práce: **10. února 2014**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2014**

Ve Zlíně dne 10. února 2014

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



  
prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: Spisarová Kautská Zuzana, Bc.

Obor: Řízení jakosti

## 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 29.4.2014

  
.....

<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 vzdělávacího 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 výdělku 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 přihlíádne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá reologickou charakterizací vysoce plněných polymerních systémů složených z lineárního nízkohustotního polyetylenu (LLDPE) jako matrice a jemně mletého vápence jako plniva. V teoretické části práce jsou popsány základy reologie, smykový a elongační tok, reometrie, materiál LLDPE a plnivo  $\text{CaCO}_3$  včetně jeho povrchové úpravy. V praktické části byl vybrán masterbatch (LLDPE s vysokým obsahem vápence) a vhodný ředící polymer. Byly připraveny směsi s různou koncentrací vápence a ředícího polymeru. Tyto směsi byly hodnoceny na kapilárním reometru při různých teplotách a také na laboratorním dvoušnekovém mikrohnětiči. Následně byly lomové plochy vytlačených extrudátů z obou přístrojů zkoumány pomocí SEM mikroskopie. Výsledky experimentů jsou vyhodnoceny a diskutovány.

Klíčová slova: reologie, smyková viskozita, kapilární reometr, lineární nízkohustotní polyetylen, jemně mletý vápenec

## **ABSTRACT**

This master thesis is focused on rheological characterization of highly filled polymer systems composed of linear low density polyethylene (LLDPE) as a matrix and finely milled calcite as a filler. In theoretical part, principles of rheology, shear and extensional flows, rheometry, LLDPE polymer and  $\text{CaCO}_3$  filler also with surface treatment are described. In experimental part, masterbatch (LLDPE with high content of calcite) and suitable diluting polymer have been chosen. Compounds of masterbatch with different content of diluting polymer have been prepared. Evaluation of these compounds on capillary rheometer at different temperatures as well as on laboratory twin-screw microcompounder has been done. Fracture areas of extrudates taken from both devices have been investigated by SEM microscopy. Results of the experiments are evaluated and discussed.

Keywords: rheology, shear viscosity, capillary rheometer, linear low density polyethylene, finely milled calcite.

V prvé řadě bych ráda poděkovala svému vedoucímu diplomové práce Ing. Janu Musilovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, obětavou spolupráci a trpělivost. Dále bych ráda poděkovala svému manželovi za podporu a rodině za pochopení a účast.

Tato diplomová práce vznikla v rámci projektu Technologické agentury ČR (TAČR) „Centrum pokročilých polymerních a kompozitních materiálů“ (TE 01020216).

Motto:

*„Ani jeden veliký objev se nerodil bez smělého odhadu“*

Sir Isaac Newton

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

Ve Zlíně 29.4.2014

Bc. Zuzana Spisarová Kautská

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>12</b>
<b>1 REOLOGIE POLYMERŮ</b> .....	<b>13</b>
1.1 NEWTONSKÁ KAPALINA.....	13
1.2 NENEWTONSKÁ KAPALINA .....	14
1.2.1 Pseudoplastické kapaliny .....	15
1.2.2 Dilatantní kapaliny .....	15
1.2.3 Tixotropní kapaliny .....	16
1.2.4 Reopektické kapaliny .....	16
1.3 SMYKOVÝ A ELONGAČNÍ TOK .....	16
1.3.1 Smykový tok.....	18
1.3.1.1 Unášivý tok .....	20
1.3.1.2 Tlakem řízený tok .....	20
1.3.2 Elongační tok.....	21
1.3.2.1 Jednoosý elongační tok .....	23
1.3.2.2 Planární elongační tok.....	24
1.3.2.3 Biaxiální elongační tok .....	25
<b>2 REOMETRIE</b> .....	<b>26</b>
2.1 ROTAČNÍ REOMETRIE.....	26
2.1.1 Oscilační reometrie .....	26
2.1.2 Geometrie válec – válec .....	28
2.1.3 Geometrie deska – deska.....	28
2.1.4 Geometrie kužel – deska .....	29
2.2 KAPILÁRNÍ REOMETRIE.....	30
2.2.1 Bagleyho korekce .....	31
2.2.2 Rabinowitschova korekce .....	32
2.2.3 Skluz na stěně.....	33
2.3 ELONGAČNÍ REOMETRIE .....	35
2.3.1 Sentmanatův elongační reometr .....	36
2.3.2 Meissnerův reometr.....	37
2.3.3 Münstedtův reometr .....	38
2.3.4 Kapilární reometr .....	39
<b>3 PLNĚNÉ POLYMERNÍ SYSTÉMY</b> .....	<b>41</b>
3.1 NÍZKOHUSTOTNÍ LINEÁRNÍ POLYETYLÉN (LLDPE) .....	41
3.2 MECHANISMUS OXIDACE POLYMERŮ.....	42
3.3 PLNIVA .....	43
3.3.1 Jemně mletý vápenec.....	44
3.3.2 Povrchová úprava vápenec.....	45
<b>4 CÍLE PRÁCE</b> .....	<b>48</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>49</b>



<b>5</b>	<b>MATERIÁLY .....</b>	<b>50</b>
<b>6</b>	<b>PŘÍSTROJE A METODY .....</b>	<b>51</b>
6.1	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETR METTLER TOLEDO DSC 1 .....	51
6.1	ROTAČNÍ REOMETR ANTON PAAR MCR 502.....	52
6.2	KAPILÁRNÍ REOMETR.....	53
6.3	LABORATORNÍ MIKROHNĚTIČ DSM XPLORE 5&15 MICRO COMPOUNDER.....	54
6.4	SEM MIKROSKOP VEGA TESCAN LMU II.....	55
<b>7</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>57</b>
7.1	DSC ANALÝZA .....	57
7.2	REOLOGICKÁ ANALÝZA MATERIÁLŮ LLDPE (ROTAČNÍ REOMETR) .....	57
7.3	REOLOGICKÁ ANALÝZA SMĚSÍ (KAPILÁRNÍ REOMETR).....	58
7.3.1	Závislost smykového napětí na teplotě .....	58
7.3.2	Skluz na stěně.....	59
7.4	ANALÝZA STABILITY SMĚSÍ (MIKROHNĚTIČ).....	60
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>84</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>85</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>91</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>94</b>

## ÚVOD

Reologie zkoumá tok a deformaci hmoty a zjednodušeně se dá tato věda popsat tak, že popisuje vztahy mezi deformací a napět'ovou odezvou zkoumaného materiálu [1]. Deformace může být buď smyková nebo elongační (tahová). Napět'ové odezvy zkoumaného materiálu mohou být buď přímo nebo nepřímo úměrné vyvolané deformaci přes veličinu nazývanou viskozita (smyková nebo elongační), která určuje odpor materiálu proti smykové popř. elongační deformaci. Její stanovení se provádí na speciálních přístrojích, tzv. reometrech. Dva základní typy reometrů jsou rotační a kapilární.

Reologie nachází uplatnění v celé řadě oborů jako je například potravinářský průmysl (reologie těst, sýrů, kečupů, čokolády atd.) [2], kosmetický průmysl (reologie krémů, šamponů, sprchových gelů atd.) [3] nebo třeba průmysl barev (reologie nátěrových barev, barev do tiskáren atd.) [4]. Mimo tyto obory se reologie významně uplatňuje také při výrobě [5] a zpracování [6] polymerů a také při navrhování zpracovatelských zařízení (vytlačovací stroje, vytlačovací hlavy, vstřikovací formy atd.) [7]. Reologie polymerních tavenin se oproti předchozím zmíněným oblastem využití liší především tím, že se měří při výrazně vyšších teplotách a také tím, že se používá především k optimalizaci zpracovatelských procesů. Její přínos je při zpracování polymerů hlavně v odhalování příčin vzniku nejrůznějších tokových nestabilit, které výrazně omezují výrobu [8].

Nejběžněji měřenou reologickou veličinou u polymerních tavenin je smyková viskozita v závislosti na intenzitě toku (rychlosti smykové deformace), kterou je ale většinou nutno měřit v širším rozsahu teplot, aby bylo možno získat informaci i o její závislosti na teplotě, což je při zpracování polymerních tavenin klíčové. V případě polymerních směsí (dva a více polymerů) nebo kompondů (polymerní matrice s plnivem) je nutno mimo teplotní závislost viskozity stanovovat také závislost viskozity na koncentraci jednotlivých složek ve výsledném materiálu. Vysoce plněné polymerní systémy (obsah plniva 40%hm. a více) se měří přednostně na kapilárních reometrech, protože u rotačních reometrů může docházet k významnému skluzu takových materiálů po povrchu měřících geometrií. Při toku vysokoplněných polymerních systémů v kapilárním reometru ovšem nedochází k jeho promíchávání jako je tomu v reálných zpracovatelských procesech, kdy se tyto systémy zpracovávají pomocí jedno nebo dvoušneků. U těchto systémů totiž dochází při míchání v čase k nežádoucí postupné separaci plniva od matrice a také k tvorbě aglomerátů (shluků plni-

va), což výrazně ovlivňuje smykovou viskozitu. Reologická charakterizace vysokoplňných systémů na kapilárním reometru by tedy měla být doplněna o analýzu na laboratorním hnětiči se záznamem síly popř. kroutícího momentu, z jehož průběhu v čase je možno usuzovat na změnu viskozity v čase při míchání. Dále je také možno analyzovat lomové plochy vytlačených extrudátů při různých podmínkách pomocí mikroskopu, aby bylo možno zjistit případnou separaci plniva či aglomeráty, které vznikají buď vlivem silně nehomogenního napěťového pole uvnitř kapiláry při toku za vysokých deformačních rychlostí, nebo vlivem intenzivního míchání.

Cílem této diplomové práce je tedy připravit ředěním zvoleného masterbatche (LLDPE s vysokým obsahem jemně mletého vápence) vhodným ředícím polymerem několik různých compoundů lišících se obsahem vápence a ředícího polymeru. Následně na takto připravených compoundech změřit smykovou viskozitu při různých teplotách a doplnit tuto základní reologickou analýzu u jedné vybrané směsi o měření na laboratorním dvoušnekovém mikrohnětiči s cílem ohodnotit stabilitu směsi při míchání v čase. Pro ohodnocení případných aglomerátů popř. separace plniva při toku bude použita SEM mikroskopická analýza lomových ploch vytlačených extrudátů.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 REOLOGIE POLYMERŮ

Reologie se zabývá tokem a deformací hmoty účinkem vnějších mechanických sil. Reologie polymerů sleduje chování polymerní taveniny v průběhu jejího zpracování a kvantifikuje reakci materiálu na tok.

Při posuzování deformačního chování materiálů je důležité rozhodnutí, zda na ně nahlížet jako na tekutiny či pevné látky, což není vždy úplně jednoznačné rozhodnutí, protože všechny materiály se za určitých podmínek chovají jako tekutiny, tj. tečou. O tom, zda s daným materiálem budeme pracovat jako s tekutinou či pevnou látkou, rozhoduje tzv. Debořino číslo:

$$De = \frac{\lambda}{\theta} \quad (1)$$

kde  $\lambda$  je charakteristický čas materiálu (relaxační čas) vyjadřující schopnost molekulárního přeskupování a  $\theta$  je čas procesu (doba pozorování).

Je-li pro látku s relaxačním časem  $\lambda=1$  doba pozorování  $\theta=\infty$ , pak  $De \rightarrow 0$  a materiál se jeví jako tekutina. Je-li pro materiál s relaxačním časem  $\lambda=1$  doba pozorování  $\theta=0$ , pak  $De \rightarrow \infty$  a materiál se jeví jako pevná látka.

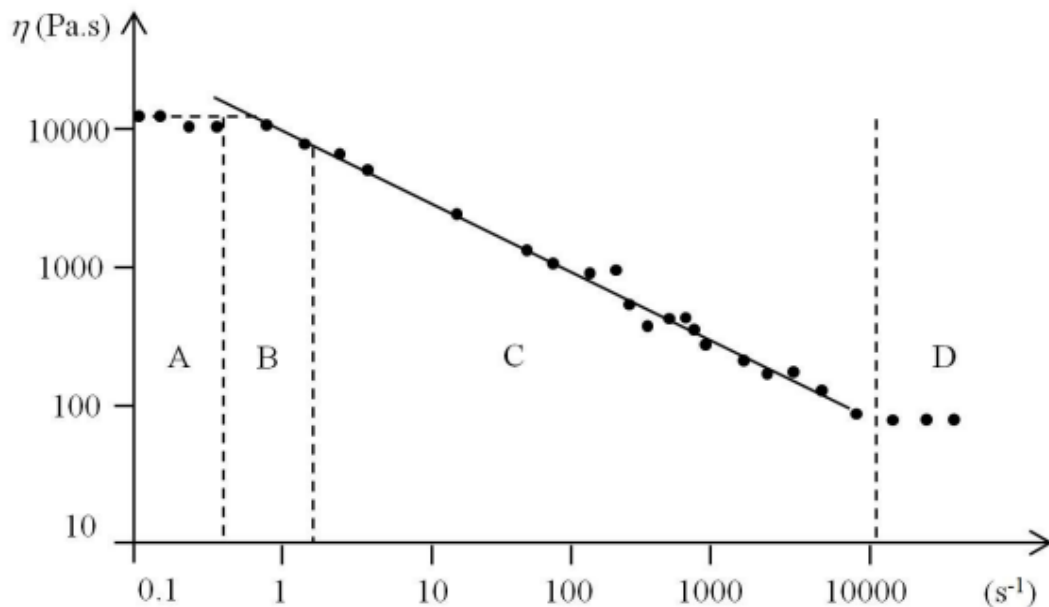
Reologie zkoumá vztahy mezi deformací a napěťovou odezvou kapalin. Obecně může být napěťová odezva buď přímo úměrná deformaci (newtonské kapaliny, kde konstantou úměrnosti je newtonská viskozita) nebo nepřímo úměrná (nenewtonské kapaliny, kde je viskozita funkcí rychlosti deformace popř. času). [9] [10]

### 1.1 Newtonská kapalina

Newtonská kapalina je charakterizována Newtonovým zákonem o viskozitě. Viskozita je míra úměrnosti mezi napětím a rychlostí smykové deformace a má rozměr Pa.s. Pro newtonské kapaliny je viskozita materiálovou konstantou, a je nezávislá na čase a rychlosti smykové deformace. Viskozita se ovšem mění s teplotou, tlakem a závisí na molekulárních parametrech (především na molekulární hmotnosti a její distribuci) zkoumané látky. [11]

## 1.2 Neneutonská kapalina

Většina polymerních látek se během toku chová newtonsky jen při velmi nízkých rychlostech smykové deformace (Obr. 1 – oblast A, tzv. první newtonské plató). Zvyšováním rychlosti smykové deformace přestává být na této proměnné viskozita nezávislá. Buď klesá, což je typické chování pro polymerní taveniny nebo stoupá. Přičemž v tzv. přechodové oblasti (oblast B) se směrnice závislosti mění, postupně se ale ustaluje do konstantní hodnoty, která určuje stupeň neneutonského chování (oblast C). Popis tokové křivky uzavírá poslední oblast (oblast D), tzv. druhé newtonské plató, které je charakterizováno opětovným ustálením viskozity nezávisle na stále se zvyšující rychlosti smykové deformace (takto vysoké rychlosti smykových deformací jsou ovšem velmi obtížně měřitelné).



Obr. 1 Typická toková křivka pro polymerní taveniny [11]

Reologie má za úkol matematicky popsat kompletní závislost zaznamenanou na Obr. 1. Je zřejmé, že oblast A dobře vystihuje Newtonův zákon o viskozitě:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2)$$

kde  $\tau$  je smykové napětí,  $\eta$  je smyková viskozita a  $\dot{\gamma}$  je rychlost smykové deformace.

Oblast C je nejčastěji charakterizována tzv. mocninovým zákonem:

$$\tau = m \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

kde  $m$  je index konzistence ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ ) vyjadřující fluiditu materiálu (vysoká hodnota  $m$  znamená vysokou viskozitu),  $n$  je index neneutonského chování ( $n > 1$  dilatantní;  $n < 1$  pseudoplastické – což je většina polymerních tavenin;  $n = 1$  newtonské).

Velkou předností mocninového zákona je jeho jednoduchost. Je to dvouparametrový model, přičemž oba parametry zjistíme z experimentálních dat.

Použití mocninového zákona je omezeno skutečností, že souhlasí s experimentem jen pro určité rozmezí rychlostí smykové deformace (oblast C). Pro nízké rychlosti smykové deformace predikuje nekonečně vysokou viskozitu. Nepostihuje přechodovou oblast (oblast B), ani oblast tzv. druhého newtonského plátá (oblast D).

Neneutonské kapaliny je možno dále rozdělit podle toho, jaká je závislost jejich napět'ové odezvy na deformaci v čase. V případě, že je deformace nezávislá na čase, pak se může jednat o pseudoplastické nebo dilatantní kapaliny, v případě, že je odezva závislá na čase, pak se může jednat o tixotropní nebo reopektické kapaliny. [11]

### 1.2.1 Pseudoplastické kapaliny

Pseudoplastické kapaliny jsou charakterizovány poklesem smykové viskozity s rostoucí rychlostí smykové deformace (viz. Obr. 1). Mezi pseudoplastické tekutiny patří především polymerní taveniny a polymerní roztoky, ale také třeba jogurt, kečup nebo krev [12]. Pseudoplasticita je ze zpracovatelského hlediska vítanou vlastností, protože snižuje energetickou náročnost při proudění kapalin v potrubí nebo při míchání kapalin.

Důvod, proč k pseudoplasticitě s rostoucí rychlostí smykové deformace dochází je ustalování rovnováhy mezi nesouměrnými částicemi nebo molekulami. V klidovém režimu jsou částice náhodně promíchány, kdežto při pohybu se pozvolna orientují hlavními osami do směru pohybu. Viskozita s rostoucí rychlostí smykové deformace stále klesá až do určité hodnoty, kdy již není možné dokonalejší uspořádání částic. Od této hodnoty je již viskozita konstantní. [13]

### 1.2.2 Dilatantní kapaliny

Reciprokým jevem k pseudoplasticitě je dilatantní chování charakterizované růstem viskozity se vzrůstající rychlostí smykové deformace. Patří sem především suspenze (pevná látka v kapalném fázi) např. kukuřičný škrob rozpuštěný ve vodě.

Důvod k dilatantnímu chování je následující. Za klidu je objem dutin mezi částicemi minimální a kapalina právě dostačuje k vyplnění těchto mezer. Jakmile se začne taková suspenze pohybovat nízkou rychlostí smykové deformace, kapalina působí jako mazivo mezi částicemi a napětí jsou nízká. Při zvýšených rychlostech smykové deformace se těsné uspořádání částic změní ve vrstevnaté, suspenze se mírně protáhne – dilatuje – a mezerovitost (objem dutin) vzroste. V tomto případě nastává nedostatek „mazací kapaliny“ a smykové napětí tedy vzrůstá. Dilatace suspenze způsobuje rychlý vzrůst viskozity s rostoucí rychlostí smykové deformace. O výskytu dilatantních tekutin v technické praxi můžeme říct, že je sporadický. [13]

### 1.2.3 Tixotropní kapaliny

Smyková viskozita nemusí být závislostí jen rychlosti smykové deformace, ale též času. V případě, že se u dané kapaliny viskozita v čase při konstantním namáhání (např. míchání) snižuje, jedná se o tzv. tixotropní kapaliny. V okamžiku, kdy skončí mechanické namáhání, dojde k obnovení původní struktury kapaliny a viskozita se vrátí na původní hodnotu. Tixotropie se uplatňuje především v průmyslu nátěrových barev. Je totiž velmi žádoucí, aby barva při natírání (smykové namáhání) snižovala viskozitu a po rozetření svou viskozitu opět zvýšila. [13]

### 1.2.4 Reopektické kapaliny

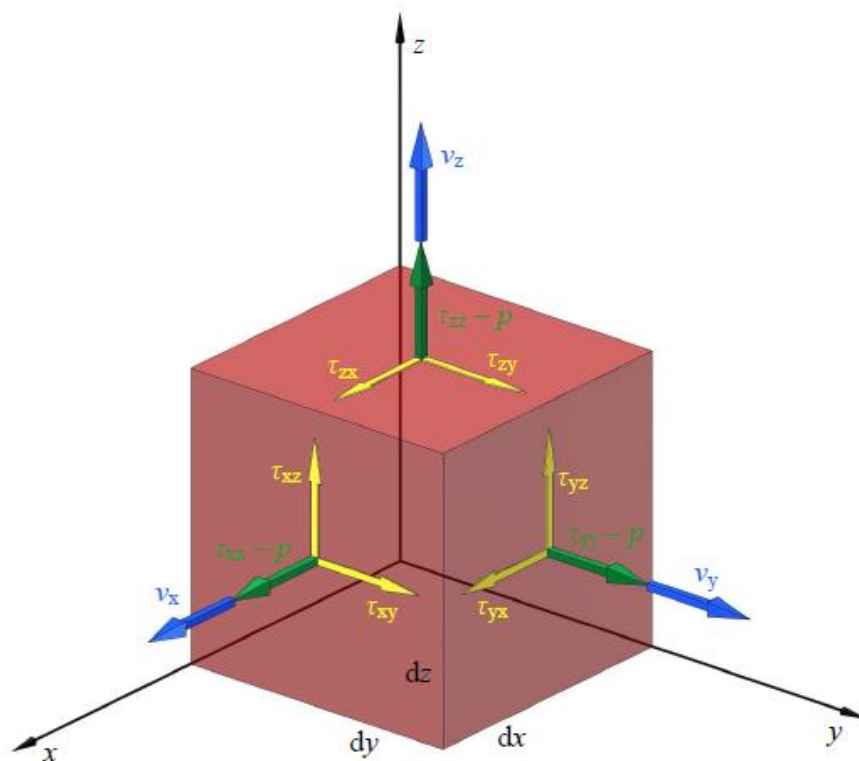
Opakem tixotropní kapalin jsou kapaliny reopektické, které jsou charakteristické tím, že svoji viskozitu při konstantním namáhání v čase zvyšují. Typickými reopektickými kapalinami jsou např. lubrikanty, sádra, beton nebo inkousty. [13]

## 1.3 Smykový a elongační tok

Znalost reologického chování polymerů je velmi důležitá a to jak pro výrobce surovin (polymerů) a zpracovatelských zařízení (konstruktéry), tak i pro samotné zpracovatele (technologie). K charakterizaci reologického chování se využívá smykového a elongačního toku. Vzhledem k tomu, že v každém z toků mají makromolekuly odlišný relativní pohyb, jsou i reakce polymerních tavenin odlišné. Smykový tok je charakterizován různými rychlostmi sousedních vrstev, které leží na sobě a pohybují se. Rychlost se tedy mění pouze v kolmém směru. Elongační tok je naopak charakterizován pohybem sousedních částic se stejnou



rychlostí. Změna rychlosti částice je pouze ve směru jejího pohybu (ve smyku je tato změna nulová). Pro oba toky jsou určující tenzor rychlosti deformace a tenzor napětí.



Obr. 2 Elementární částice polymerní taveniny [14]

S pomocí Obr. 2 můžeme definovat tenzor rychlosti deformace:

$$D_{ij} = \begin{pmatrix} 2 \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} & 2 \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial z} \\ \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} & 2 \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (4)$$

kde  $v_x$ ,  $v_y$  a  $v_z$  jsou rychlosti materiálového elementu v souřadnicích  $x$ ,  $y$  a  $z$ . Složky tenzoru v diagonále představují tahové (elongační) rychlosti deformace, zbylé hodnoty odpovídají smykovým rychlostem deformace.

V případě smykového a elongačního toku mohou být rychlosti deformace buďto závislé nebo nezávislé na čase. V případě ustáleného proudění je rychlost deformace nezávislá na čase. Rychlost deformace je totiž konstantní po tak dlouhou dobu, po níž jsou všechna napětí v kapalině časově nezávislá. Naopak v přechodových (transientních) tocích jsou napětí v tavenině závislá na čase.

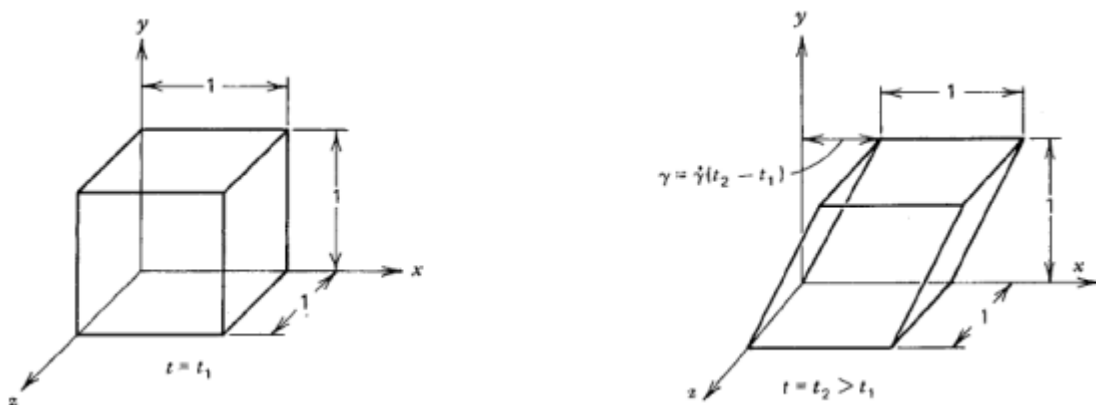
Napěťová odezva polymerní taveniny na zavedenou deformaci (reprezentovanou tenzorem rychlosti deformace) má následující obecný tenzorový zápis:

$$\tau_{ij} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} - p & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} - p & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} - p \end{pmatrix} \quad (5)$$

kde  $p$  je tlak. V tenzorové matematice obvykle první index určuje normálu roviny, ve které působí namáhání, a druhý index označuje směr namáhání. Identifikace složek tenzoru napětí je podobná jako u tenzoru rychlosti deformace. Složky v diagonální úhlopříčce jsou normálová napětí a ostatní složky představují smyková napětí. [14] [15]

### 1.3.1 Smykový tok

Prvním základním typem toku, který se vyskytuje při zpracování polymerů, je smykový tok. Princip smykového toku lze pochopit z Obr. 3.



Obr. 3 Princip smykového toku [16]

Čistě smykový tok vzniká, jestliže má element materiálu konstantní rychlost a mění se rychlost pouze v příčném směru (kolmo na směr toku). Rychlostní pole v jednoduchém smykovém toku je:

$$v_x = \dot{\gamma}y; \quad v_y = 0; \quad v_z = 0 \quad (6)$$

Stav, při kterém je smyková rychlost a smykové napětí konstantní se nazývá ustálený smykový tok. Grafické znázornění závislosti se označuje jako toková křivka nebo reogram. V ustáleném, smykovém toku je vztah počáteční vzdálenosti  $l_0$  a vzdálenosti  $l$  tento:

$$l = l_0 \sqrt{1 + (\dot{\gamma} \Delta t)^2} \approx l_0 \dot{\gamma} \Delta t \quad (7)$$

kde  $\dot{\gamma}$  je rychlost smykové deformace a  $\Delta t$  je časový interval, ve kterém je deformace pozorována.

Relativní smyková deformace elementu materiálu v časovém rozsahu  $t_1$  a  $t_2$  ( $t_2 > t_1$ ) je vyjádřena rovnicí:

$$\gamma = \dot{\gamma}(t_2 - t_1) \quad (8)$$

Tensor rychlosti deformace v případě smykového toku je výrazně zjednodušen:

$$D_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (9)$$

a tenzor napětí má následující podobu:

$$\tau_{ij} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} - p & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} - p & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} - p \end{pmatrix} \quad (10)$$

U nestlačitelných tekutin nelze při měření normálových sil oddělit příspěvek tlaku a normálových napětí. Proto nás u smykového toku zajímá nejen smykové napětí  $\tau_{xy}$ , ale také rozdíly normálových napětí:

$$\text{První rozdíl normálových napětí } (N_1): \quad \tau_{xx} - \tau_{yy}$$

$$\text{Druhý rozdíl normálových napětí } (N_2): \quad \tau_{yy} - \tau_{zz}$$

Podobně jako smykové napětí, tak i první a druhý rozdíl normálových napětí, jsou závislé na rychlosti smykové deformace.

První rozdíl normálových napětí dosahuje několikanásobně vyšších hodnot než druhý rozdíl normálových napětí, proto se měří pouze  $N_1$ . Dle obecné dohody je  $N_2$  záporné a dosahuje hodnot  $(0,1 \div 0,25) N_1$ .

Koeficienty prvního a druhého rozdílu normálových napětí vyjadřující závislost normálových napětí na rychlosti smykové deformace jsou definovány následujícím způsobem:

$$\tau_{xx} - \tau_{yy} = \Psi_1(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2 \quad (11)$$

$$\tau_{yy} - \tau_{zz} = \Psi_2(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2 \quad (12)$$

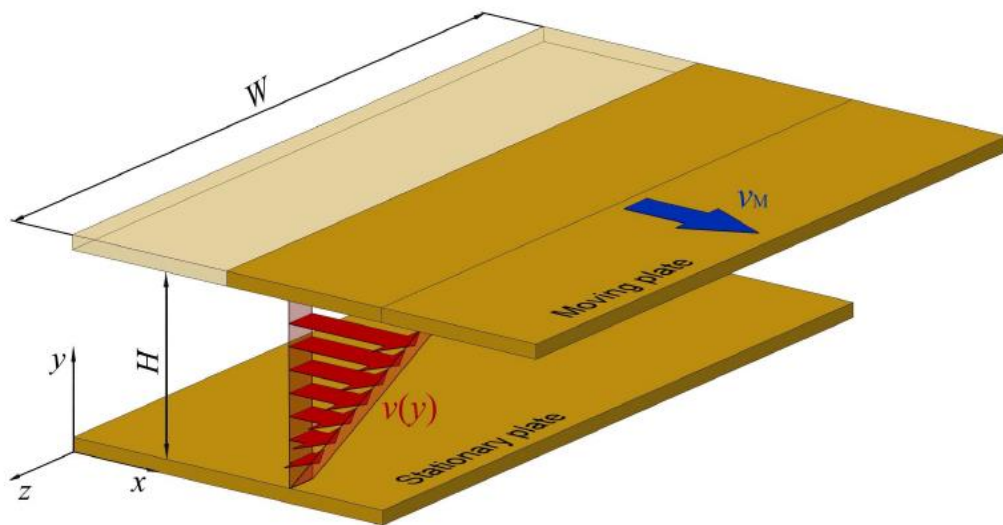
Další důležitou materiálovou funkcí je smyková viskozita v závislosti na rychlosti smykové deformace:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau_{xy}}{\dot{\gamma}} \quad (13)$$

Pro lepší pochopení, jak vzniká smykový tok, budou podrobněji popsány dva základní typy smykových toků a to unášivý tok a tlakem řízený tok. Při zpracovávání polymerů se projevují oba typy a to buď samostatně, nebo kombinovaně. [14] [17]

### 1.3.1.1 Unášivý tok

K unášivému toku, nebo-li Couetteovu proudění, dochází mezi dvěma deskami, oddělenými mezerou, kdy se jedna z desek pohybuje rychlostí  $v_M$ , zatímco druhá deska je stacionární. Z toho vyplývá, že zde nepůsobí žádný tlakový gradient. Jak vidíme na Obr. 4 je rychlostní profil lineární. Tento typ toku se vyskytuje např. při měření na rotačních reometrech. [14] [18]

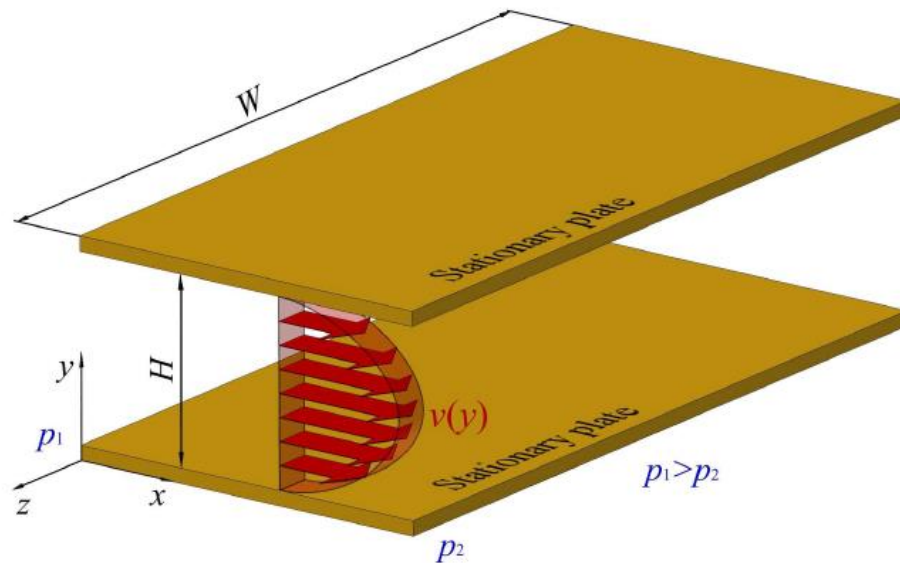


Obr. 4 Princip unášivého toku a jeho rychlostní profil [14]

### 1.3.1.2 Tlakem řízený tok

Tlakem řízený tok nebo-li Poiseuillovo proudění, je viskózní nestlačitelné proudění mezi dvěma rovnoběžnými plochami poháněné ve směru tlakového spádu. Tekutina vždy teče z části vysokotlaké do nízkotlaké. K tlakem řízenému toku dochází nejčastěji v trubce, ale může nastat i v jiných geometriích.

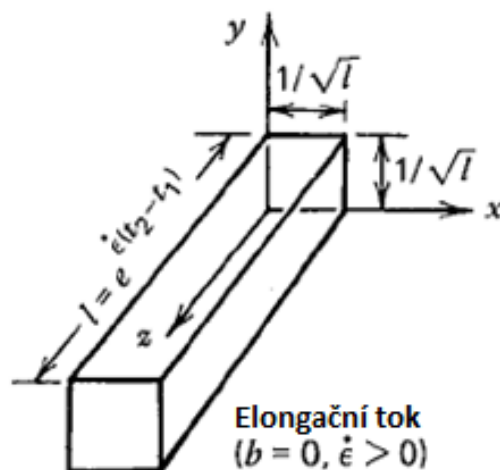
Na Obr. 5 jsou dvě nekonečně široké stacionární paralelní desky, oddělené mezerou  $H$ . Tok tekutiny je způsoben tlakovým rozdílem  $\Delta p$  mezi vstupní a výstupní částí. Rychlost má parabolický profil (v případě Newtonských kapalin). Na stěně je v případě toku bez skluzu nulová rychlost a ve středu proudu je naopak maximální rychlost. Z toho vyplývá, že rychlost smykové deformace je na stěnách maximální a ve středu proudu je minimální. Tento typ toku se vyskytuje např. při měření na kapilárním reometru. [14] [19]



Obr. 5 Princip tlakem řízeného toku a jeho rychlostní profil [14]

### 1.3.2 Elongační tok

Druhým základním typem proudění, který se vyskytuje ve zpracování polymerů je elongační tok. Princip elongačního toku lze pochopit z Obr. 6.



Obr. 6 Princip jednoosého elongačního toku [16]

U elongačního toku se mění rychlost elementu materiálu po proudnici, tzn. že čistý ustálený elongační tok je charakterizován prodloužením ve směru  $x$ , a smrštěním ve směrech  $y$  a  $z$ . Začátek deformace je v čase  $t_1$  a konec deformace je v čase  $t_2$ .

Charakteristickým znakem ustáleného elongačního toku je exponenciální rychlost relativního pohybu elementu materiálu k sousednímu elementu. Na Obr. 6 je původní element o délce  $l_0$  protahován v čase  $\Delta t$  do hodnoty  $l$ . Po čase  $\Delta t$  se tedy počáteční vzdálenost  $l_0$  změní na  $l$  podle vztahu:

$$l = l_0 e^{\dot{\epsilon} \Delta t} \quad (14)$$

Stejným způsobem jako u smykového toku může být relativní elongační deformace  $\epsilon$  z elementu materiálu mezi časy  $t_1$  a  $t_2$  (kde  $t_2 > t_1$ ) stanovena:

$$\epsilon = \dot{\epsilon}(t_2 - t_1) \quad (15)$$

Rychlostní pole základních elongačních toků je definováno pro každý směr:

$$v_x = \frac{1}{2} \dot{\epsilon}(1+b)x; \quad v_y = \frac{1}{2} \dot{\epsilon}(1-b)y; \quad v_z = -\dot{\epsilon}z; \quad (16)$$

kde  $0 \leq b \leq 1$  a  $\dot{\epsilon}$  představují rychlost protažení. Hodnota parametru  $b$  je různá podle typu elongačního toku:

- jednoosý elongační tok:  $b = 0, \dot{\epsilon} > 0$
- planární elongační tok:  $b = 1, \dot{\epsilon} > 0$
- biaxiální elongační tok:  $b = 0, \dot{\epsilon} < 0$

V ustáleném elongačním toku jsou dvě viskozitní funkce, které jsou materiálovými funkcemi, a popisují dva rozdíly normálových napětí:

$$\tau_{xx} - \tau_{yy} = \eta_{E1}(\dot{\epsilon}, b)\dot{\epsilon} \quad (17)$$

$$\tau_{yy} - \tau_{zz} = \eta_{E2}(\dot{\epsilon}, b)\dot{\epsilon} \quad (18)$$

Ve speciálním případě ustáleného elongačního toku, kde parametr  $b = 0$ ,  $\eta_{E2} = 0$  a  $\eta_{E1}$  je rovno elongační (tahové) viskozitě  $\eta_E$ :

$$\eta_E(\dot{\epsilon}, 0) = \frac{\tau_{xx} - \tau_{yy}}{\dot{\epsilon}} \quad (19)$$

Pokud je  $\dot{\epsilon} > 0$  jedná se o jednoosý elongační tok,  $\dot{\epsilon} < 0$  popisuje biaxiální elongační tok.

V planárním elongačním toku jsou stanoveny dvě viskozity. První planární viskozita:

$$\eta_{p1}(\dot{\epsilon}, 1) = \frac{\tau_{xx} - \tau_{zz}}{\dot{\epsilon}} \quad (20)$$

a druhá planární viskozita:

$$\eta_{p2}(\dot{\epsilon}, 1) = \frac{\tau_{yy} - \tau_{zz}}{\dot{\epsilon}} \quad (21)$$

Následující část je věnována popisu jednotlivých elongačních toků, které se vyskytují v řadě zpracovatelských procesů jako je například dloužení vláken, vyfukování a vytlačování tenkých polymerních fólií nebo tvarování. [5] [14]

### 1.3.2.1 Jednoosý elongační tok

U jednoosého elongačního toku je prodloužení v jednom směru (osa x) a smrštění ve směrech os y a z. Schématické znázornění jednoosého elongačního toku je na Obr. 6. [21]

Pro matematické vyjádření jednoosého elongačního toku stanovíme tenzor deformace:

$$D_{ij} = \begin{pmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\dot{\epsilon}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\dot{\epsilon}}{2} \end{pmatrix} \quad (22)$$

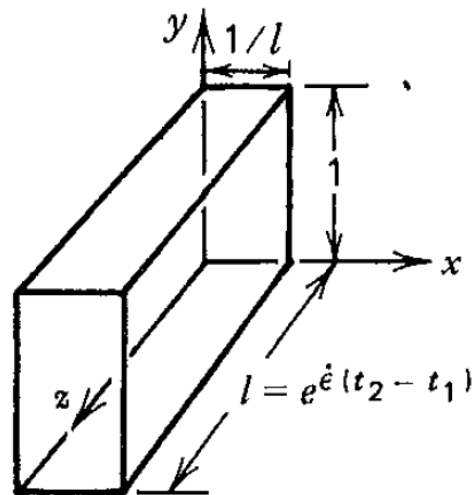
kde hodnota  $\dot{\epsilon}$  vyjadřuje působící sílu a záporné hodnoty  $\frac{\dot{\epsilon}}{2}$  jsou reakcí materiálu. [14]

Tenzor napětí pak bude:

$$\tau_{ij} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} - p & 0 & 0 \\ 0 & \tau_{yy} - p & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} - p \end{pmatrix} \quad (23)$$

### 1.3.2.2 Planární elongační tok

Na Obr. 7 vidíme charakteristiku planárního elongačního toku, kdy je element materiálu v jednom směru (osa x) protahován, ve druhém směru (osa y) sevřen, tedy s nulovým pohybem. A ve třetím směru (osa z) je stlačován.



Obr. 7 Planární elongační tok [16]

Rychlostně-deformační tenzor je v tomto případě zapsán v následujícím tvaru:

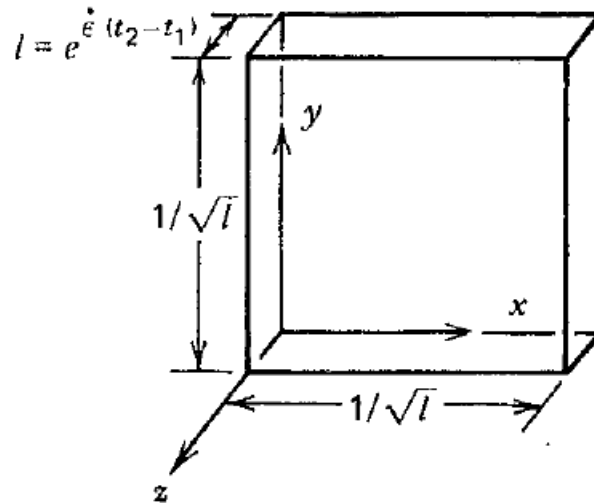
$$D_{ij} = \begin{pmatrix} \dot{\epsilon}_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\epsilon}_p \end{pmatrix} \quad (24)$$

Tenzor napětí v planárním elongačním toku má stejný tvar jako v jednoosém elongačním toku, rov. (23). [14]



### 1.3.2.3 Biaxiální elongační tok

Při biaxiálním elongačním toku dochází k výrazným změnám rozměru elementu materiálu. Ve směru os  $x$  a  $y$  je protahován, ve směru osy  $z$ , je stlačován. Hodnoty protažení mohou být stejné nebo různé. Grafické znázornění biaxiálního elongačního toku je na Obr. 8.



Obr. 8 Biaxiální elongační tok [16]

Rychlostně-deformační tenzor v biaxiálním elongačním toku se stejnými hodnotami protažení v obou směrech je dán vztahem:

$$D_{ij} = \begin{pmatrix} \dot{\epsilon}_B & 0 & 0 \\ 0 & \dot{\epsilon}_B & 0 \\ 0 & 0 & -2\dot{\epsilon}_B \end{pmatrix} \quad (25)$$

Zápis rychlostně-deformačního tenzoru v biaxiálním elongačním toku s různými hodnotami protažení v jednotlivých směrech je:

$$D_{ij} = \begin{pmatrix} \dot{\epsilon}_a & 0 & 0 \\ 0 & \dot{\epsilon}_b & 0 \\ 0 & 0 & -(\dot{\epsilon}_a + \dot{\epsilon}_b) \end{pmatrix} \quad (26)$$

Tenzor napětí v biaxiálním elongačním toku má stejný tvar jako v jednoosém elongačním toku, rov. (23). [14] [20] [22]

## 2 REOMETRIE

Reometrie se zabývá experimentálním stanovením závislosti mezi zavedenou deformací a napěťovou reakcí materiálu. Tokové vlastnosti polymerních systémů se zjišťují na speciálních přístrojích, tzv. reometrech (viskozimetrech).

Rozlišujeme dva základní typy reometrů generující smykový tok:

- rotační – pro měření v nízkých rychlostech smykových deformací ( $10^{-2}$  -  $10^2$  s<sup>-1</sup>)
- kapilární – pro měření v oblasti středních až vysokých rychlostí smykových deformací ( $10^1$  -  $10^3$  s<sup>-1</sup>).

V případě neneutonských kapalin se určují hodnoty rychlosti smykové deformace a napěťové odezvy měřeného materiálu (smykové napětí). U rotačních reometrů jsou tyto hodnoty odvozovány ze závislosti mezi úhlovou rychlostí a kroučícím momentem. U kapilárních reometrů se využívá znalostí tlakového spádu nutného pro protlačení taveniny kapilárou a objemového průtoku taveniny.

Podmínkou správného měření je dobře definovaná geometrie toku a laminárnost proudění v celém rozsahu měření. [23] [24]

### 2.1 Rotační reometrie

Vzorek materiálu je vystavován smyku mezi dvěma kruhovými plochami, z nichž jedna plocha vykonává rotační pohyb a druhá je statická. Vyhodnocuje se chování vzorku při různých rychlostech otáčení.

Podle geometrie se rotační reometry dělí na:

- CS (controlled stress) reometry – smykové napětí je volitelnou veličinou a rychlost deformace se měří.
- CR (controlled rate) reometry – rychlost deformace je volitelnou veličinou a smykové napětí se měří. [25]

#### 2.1.1 Oscilační reometrie

Chování polymerních tavenin je viskoelastické, což znamená, že leží mezi dvěma extrémy – ideální kapalinou a ideální pevnou látkou. Z tohoto pohledu je tedy vhodné určovat kro-

mě smykové viskozity také míru viskoelastického chování dané taveniny. K tomuto účelu se využívá právě oscilační reometrie, která může být aplikována na většině rotačních reometrů se všemi typy geometrií (válec-válec, deska-deska, kužel-deska). Principem tohoto měření je oscilační (ne rotační) pohyb jedné z geometrií okolo nulové polohy. Před samotným měřením je nutné určit oblast lineární viskoelasticity, kde je napětí přímo úměrné deformaci. V této oblasti se pak provádí samotné měření viskoelastických vlastností taveniny [5].

Pro popis oscilačního chování polymerních tavenin je třeba definovat následující veličiny. Jsou to úhlová frekvence  $\omega$ :

$$\omega = 2\pi f \quad (27)$$

kde  $f$  je frekvence. Další veličinou je pak deformace  $\gamma$ :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (28)$$

kde  $\gamma_0$  je amplituda a  $t$  je čas. Veličinami, které určují míru viskoelastického chování, jsou fázový (tzv. elastický) modul  $G'$  a ztrátový (tzv. disipační) modul  $G''$ . Fázový modul představuje vratnou (neboli elastickou) část deformace, naopak ztrátový modul představuje nevratnou část deformace, při níž se mechanická energie mění v tepelnou (vlivem disipace – tření molekul o sebe). Oba moduly se počítají ze změřené napěťové odezvy zkoumaného materiálu, která se při oscilačním pohybu skládá z reálné (fázový modul) a imaginární části (ztrátový modul):

$$\tau = G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t) \quad (29)$$

Vypočítanou hodnotou z obou modulů je pak komplexní viskozita  $\eta^*$ :

$$\eta^* = \sqrt{\left(\frac{G'}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G''}{\omega}\right)^2} \quad (30)$$

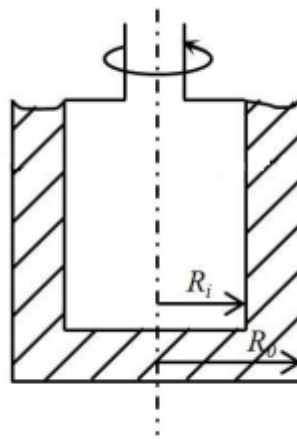
Komplexní viskozitu lze za určitých předpokladů (neplněné systémy) možno uvažovat za smykovou viskozitu vyjádřenou pomocí tzv. Cox-Merz pravidla [26]:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega) \quad (31)$$

### 2.1.2 Geometrie válec – válec

Tento typ viskozimetru se používá pro nízko a středně viskózní kapaliny (džus, krev, polymerní roztoky atd.). V případě měření vysoko viskózních látek je problémem jednak obtížné čištění geometrie po měření a také vliv tzv. Weissenbergova jevu, kdy vlivem nenulového prvního rozdílu normálových napětí dochází ke „šplhání“ kapaliny po vnitřním válci ven z měřeného prostoru.

Testovaná kapalina je vystavena smykovému namáhání mezi dvěma sousými válci. Jeden z válců je stacionární a druhý (většinou vnitřní) se otáčí konstantní úhlovou rychlostí. Hodnota rychlosti smykové deformace je závislá na měnícím se poloměru  $r$ . [24]



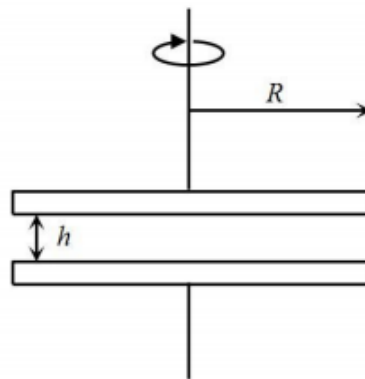
Obr. 9 Schéma rotačního reometru s geometrií válec – válec [24]

### 2.1.3 Geometrie deska – deska

Toto uspořádání reometru je vhodné pro měření malého množství vzorku vysoko viskózních materiálů (polymerní taveniny, pasty, masti, atd.). Problémem je zde, na rozdíl od předchozí geometrie válec – válec, především vytékání měřeného materiálu z prostoru mezi geometriemi. Dalším problémem může být přítomnost skluzu, který se vyskytuje především u vysoce plněných materiálů. Vzorky pro měření se připravují nejčastěji lisováním (desky), ze kterých se následně vysekávají (popř. vyvrtávají) kruhové vzorky o průměru odpovídajícímu průměru geometrie.

U rotačního reometru deska – deska je rychlost smykové deformace závislá na vzdálenosti mezi deskami.

Smykové napětí získáme z kroutícího momentu, který je měřenou veličinou. [24]



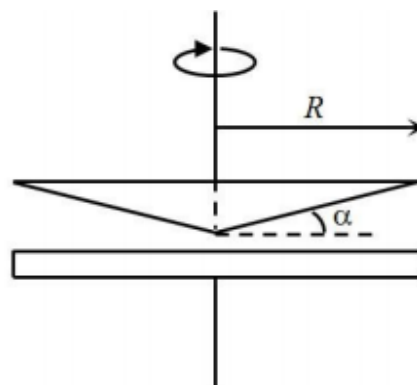
Obr. 10 Schéma rotačního reometru s geometrií deska – deska [24]

#### 2.1.4 Geometrie kužel – deska

Stejně jako předchozí geometrie je i geometrie kužel – deska vhodná pro měření malého množství vzorku a pro vysoko viskózní materiály.

U této geometrie jsou tokové podmínky přesně definovány. Kužel rotuje kolem své osy konstantní úhlovou rychlostí a deska je stacionární. Jestliže je úhel mezi deskou a kuželem malý (řádově jednotky stupňů), jsou hodnoty rychlosti smykové deformace a smykového napětí nezávislé na pozici mezi kuželem a deskou (tokové pole ve vzorku je tedy homogenní).

Snaha způsobená materiálem oddálit od sebe kužel a desku vede k možnosti snímání normálové síly, z níž je možno následně vypočítat první rozdíl normálových napětí. [24]

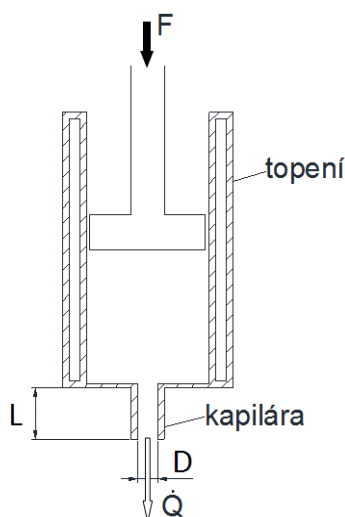


Obr. 11 Schéma rotačního reometru s geometrií kužel – deska [24]

## 2.2 Kapilární reometrie

Kapilární reometr je jednou z nejstarších metod pro měření viskozity. Jeho princip je založený na měření objemového průtoku testované kapaliny protlačované pístem přes kapiláru definovaných rozměrů a současné snímání tlaku čidlem umístěným těsně před vstupem kapaliny do kapiláry.

Nejjednodušším kapilárním reometrem je zařízení na měření indexu toku taveniny (ITT). Toto zařízení je znázorněno na Obr. 12. Postup měření je takový, že se vloží pelety nebo prášek testovaného materiálu do válce, který je temperovaný na odpovídající teplotu. Píst umístěný v horní části válce je stlačován pomocí závaží s volitelnou hodnotou hmotnosti. Stanovuje se objemový průtok polymeru vycházející z kapiláry, který je úměrný viskozitě měřeného materiálu (vysoká viskozita = nízký ITT a naopak). ITT značí množství taveniny (v gramech), které proteče kapilárou s definovaným průměrem (2,095 mm) a délkou (8 mm) za 10 min při definovaném zatížení a teplotě. Z této definice je zřejmé, že ITT značí pouze jeden bod na tokové křivce. Používá se tedy jen pro rychlou orientaci v tokových vlastnostech měřeného materiálu. V praxi je ITT hojně využíván, pro svoji konstrukční jednoduchost a nenáročnost měření na čas. Výrobce polymerních granulátů v materiálovém listu běžně uvádí hodnotu ITT.



Obr. 12 Schéma zařízení pro měření ITT

Pro zjištění celé tokové křivky v oblasti středních a vysokých rychlostí smykové deformace, se využívá kapilárních reometrů, jejichž pohon je konstruován tak, aby umožnil skokovou změnu rychlosti. Pohon je tedy řešen buď mechanicky, pneumaticky nebo hydraulicky.

Objemový průtok je v takovém případě dán znalostí posuvu pístu a geometrií válce a kapiláry. Rychlost smykové deformace je pak dána jako:

$$\dot{\gamma} = \frac{4\dot{Q}}{\pi R^3} \quad (32)$$

kde  $\dot{Q}$  je objemový průtok a  $R$  je poloměr kapiláry.

Napětí v tavenině se pak počítá ze znalosti změřeného tlaku pro každou rychlost smykové deformace.

$$\tau = \frac{\Delta p R}{2L} \quad (33)$$

kde  $\Delta p$  je celkový tlakový spád v kapiláře a  $L$  je délka kapiláry.

Výše zmíněné rovnice není vhodné aplikovat na neneutonské kapaliny bez korekcí, výsledkem jsou totiž pouze zdánlivé hodnoty. Korigovat je nutno jak napětí (tzv. Bagleyho korekce), tak rychlost smykové deformace (tzv. Rabinowitschova korekce). [22] [24]

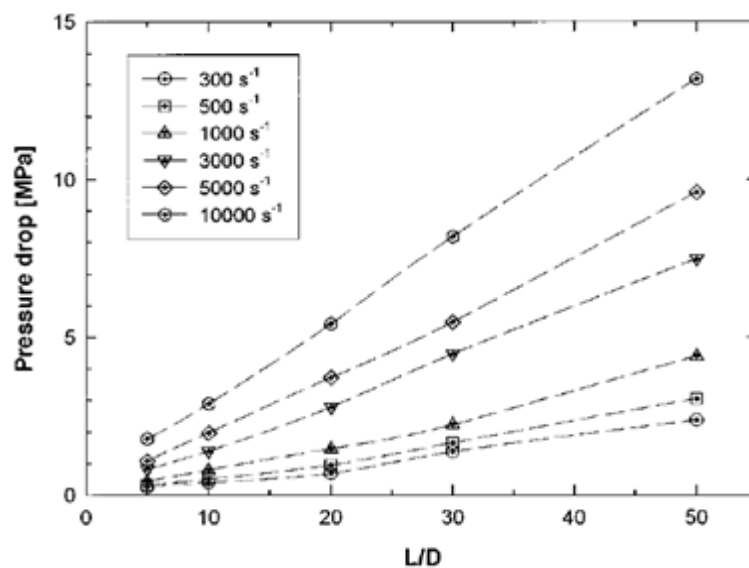
### 2.2.1 Bagleyho korekce

Vzhledem ke konstrukci kapilárního reometru, kdy měření tlaku je možno provádět pouze před vstupem taveniny do kapiláry, zahrnuje v sobě změřený tlak nejen tlakovou ztrátu v kapiláře úměrnou smykové viskozitě, ale též vstupní a výstupní tlakovou ztrátu. Vstupní tlaková ztráta je dána odporem taveniny proti protahování (tahová viskozita) při vtékání taveniny ze širokého válce do úzké kapiláry a výstupní tlaková ztráta je dána elasticitou (prvním a druhým rozdílem normálových napětí) při výstupu taveniny z kapiláry. Vzhledem k tomu, že pro stanovení smykové viskozity je třeba znát tlakovou ztrátu v kapiláře, je nutno zjistit alespoň součet obou zbývajících tlakových ztrát (vstupní a výstupní). Prvním, kdo na tuto skutečnost upozornil, byl Bagley [27] v roce 1957. Stanovení součtu vstupní a výstupní tlakové ztráty je možno dosáhnout dvěma způsoby. Tím prvním je použití kapiláry s téměř nulovou délkou, kde je tlaková ztráta v kapiláře prakticky nulová a změřený tlak nad touto kapilárou je pak dán součtem pouze vstupní a výstupní tlakové ztráty. Korekce smykového napětí pak má následující tvar:

$$\tau_{sk} = \frac{(\Delta p - \Delta p_{end})R}{2L} \quad (34)$$

kde  $\Delta p_{\text{end}}$  je součet vstupní a výstupní tlakové ztráty.

Druhou možností je využít tzv. Bagleyho grafu, který lze sestavit následujícím způsobem. Použijí se nejméně tři kapiláry se stejným průměrem, ale rozdílným poměrem délky k průměru ( $L/D$ ). Měříme tokové chování pro různé rychlosti smykové deformace. Zjištěné hodnoty změřeného tlakového spádu k poměru  $L/D$  kapilár pro různé rychlosti smykové deformace se vynesou do grafu. Body se následně proloží přímkami (popř. parabolami) a aproximují se do hodnoty  $(L/D) = 0$ . Následně se pro každou rychlost smykové deformace odečte hodnota tlaku  $\Delta p_{\text{end}}$  (součet vstupní a výstupní tlakové ztráty).

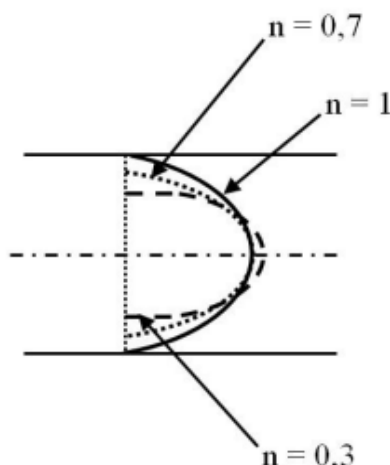


Obr. 13 Bagleyho graf [28]

### 2.2.2 Rabinowitschova korekce

V případě toku newtonské látky kapilárou je rychlostní profil ideálně parabolický. Nicméně pokud kapilárou teče látka neneutonská, pak se tvar rychlostního profilu odchyluje od parabolického tím více, čím více je index neneutonského chování  $n$  rozdílný od 1. Rabinowitschova korekce [29] tedy zahrnuje odchylku od ideálního (newtonského) tvaru rychlostního profilu kapilárou. [24]





Obr. 14 Rychlostní profily polymerních tavenin s různým indexem neneutonského chování v kapiláře [24]

Rabinowitschova korekce má následující tvar:

$$\dot{\gamma}_{sk} = \frac{4\dot{Q}}{\pi R^3} \left( \frac{3n+1}{4n} \right) \quad (35)$$

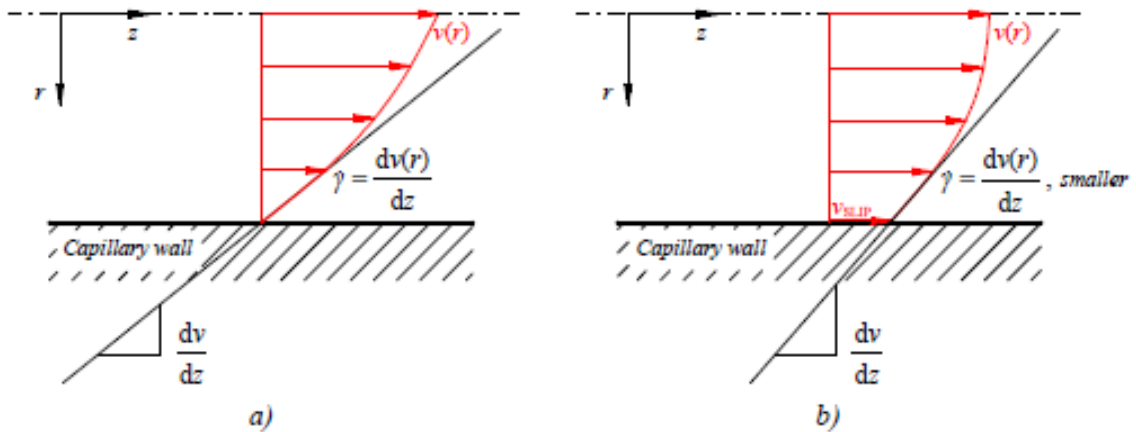
kde  $n$  je index neneutonského chování, vyjádřený jako:

$$n = \frac{d \log(\tau_{sk})}{d \log(\dot{\gamma})} \quad (36)$$

### 2.2.3 Skluz na stěně

Při toku celé řady materiálů dochází při překročení určité kritické hodnoty smykového napětí na stěně ke vzniku tzv. skluzu na stěně. Při tomto jevu dochází ke změně rychlostního profilu, kdy k parabolickému (pro newtonské látky), popř. přibližně parabolickému (pro neneutonské látky), přibývá další obdélníková část (viz. Obr. 15), která je tím větší, čím je skluz na stěně intenzivnější. Tento jev je velmi častý u polymerních roztoků, ale vyskytuje se také u polymerních tavenin (např. u vysoce plněných polymerních směsí, neplněných lineárních polymerů HDPE, LLDPE atd.). Dodnes není zřejmé, co je pravou příčinou skluzu na stěně. Může to být například vylučování nízkomolekulárních podílů popř. plniva díky výrazně nehomogennímu napěťovému poli uvnitř kapiláry [30], ztráta adheze polymerní taveniny s kovovou stěnou kapiláry [31] nebo ztráta koheze polymerní taveniny ve velmi malé vzdálenosti od stěny [32]. Jednotlivé mechanismy, se uplatňují při toku různých materiálů. Přestože byla na tuto problematiku publikována celá řada výzkumných prací, dod-

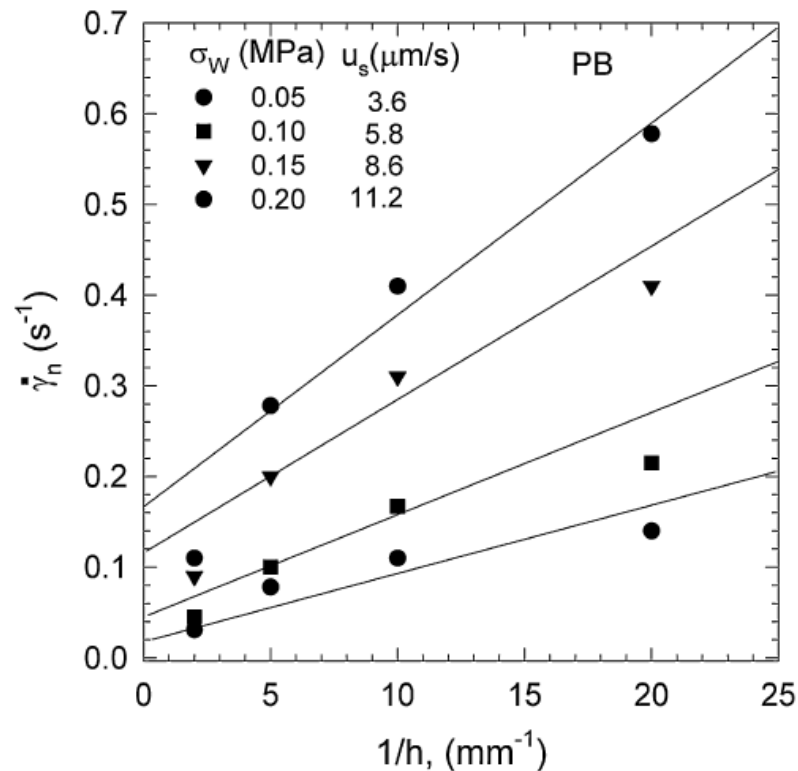
nes zůstává studium rozhraní mezi tekoucí polymerní taveninou a stacionární kovovou stěnou jedním z největších experimentálních problémů. [33]



Obr. 15 Tok polymerní taveniny v kapiláře (a) bez skluzu, (b) se skluzem [14]

Skluz na stěně je z pohledu energetických nároků na zpracování výhodný, protože snižuje tření taveniny po kovovém povrchu, ale většinou je spojen s celou řadou jiných zpracovatelských problémů. Jako je např. die drool (spontánní akumulace vytlačované taveniny na hraně výstupní štěrbin) [33], slip-stick (periodické střídání skluzu a přilnutí taveniny) [31], a další, které výrazně zmenšují zpracovatelskou oblast pro daný materiál.

V případě, že ke skluzu na stěně dojde, je nutno vypočtenou hodnotu rychlosti smykové deformace korigovat nejen na nenewtonské chování (Rabinowitschova korekce – viz. kapitola 2.2.2), ale také na skluz na stěně (tzv. Mooney korekce [34]). Přímé měření skluzu na stěně je velice obtížné, proto se využívá nepřímé metody, kdy se zvolený materiál měří na dvou kapilárách, které mají stejný poměr  $L/D$ , ale různé poloměry  $R$  při různých rychlostech smykové deformace. Následně se vykresluje závislost zdánlivé rychlosti smykové deformace na  $1/R$  (popř. na  $1/h$  v případě obdélníkové geometrie, viz. Obr. 16). V případě, že skluz na stěně není (smykové napětí na stěně je nižší než kritické), pak se rychlosti smykové deformace pro různé poloměry kapilár neliší a jsou konstantní. Po překročení kritické hodnoty smykového napětí se však začnou hodnoty smykových rychlostí lišit, z čehož se dá určit jak kritická hodnota smykového napětí na stěně, kdy ke skluzu začne docházet, tak i hodnota rychlosti na stěně (rychlost smykové deformace je úměrná rychlosti na stěně).



Obr. 16 Závislost zdánlivé rychlosti smykové deformace na  $1/h$  pro různá smyková napětí (tzv. Mooneyho graf) pro materiál PB – polybutylen [31]

### 2.3 Elongační reometrie

Vzhledem k tomu, že se při zpracování polymerních tavenin velmi často vyskytuje nejen smykový, ale také elongační tok, který často způsobuje celou řadu zpracovatelských problémů a nestabilit [8]. Je nutno u polymerních tavenin znát jejich chování nejen ve smyku, ale též v elongaci.

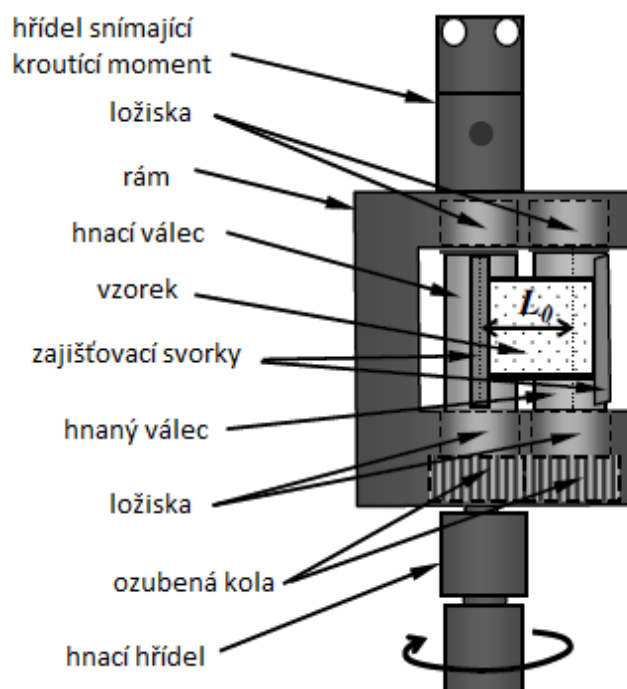
Elongační (tahová) reometrie se zabývá experimentálním stanovováním charakteristik (rychlost elongační deformace a tahové napětí, popř. tahová viskozita) elongačního toku polymerních tavenin. Na rozdíl od smykového toku je v případě elongačního toku mnohem složitější tyto charakteristiky experimentálně stanovit a to především s ohledem na konstrukci přístroje, který by byl schopen vyvodit čistě elongační deformaci taveniny a to pro celou škálu běžně používaných polymerních tavenin. Přes řadu konstrukčních problémů bylo vyvinuto několik typů elongačních reometrů, které budou stručně představeny v následujících kapitolách.

### 2.3.1 Sentmanatův elongační reometr

Sentmanatův elongační reometr (SER) [35] [36] je velmi jednoduché zařízení pro měření odezvy polymerních tavenin a elastomerů na jednoosé protažení. Schéma tohoto reometru je znázorněno na Obr. 17. Největší výhodou tohoto reometru je skutečnost, že je možno jej připevnit jako výměnou geometrii do téměř jakéhokoli rotačního reometru, což z něj činí velmi dostupný nástroj pro stanovování elongačních charakteristik.

Zkušebním vzorkem je malá obdélníková destička, která je upnuta dvěma svorkami ke dvěma válečkům. Jeden z válečků je poháněn přímo motorem reometru, druhý váleček se otáčí za pomoci převodu z ozubených kol. Tahové napětí působící ve vzorku se vypočítá ze změřené hodnoty kroutícího momentu.

Celé zařízení je navrženo tak, aby se vešlo do komory běžného rotačního reometru, která může být vybavena sklem. Na testovaný vzorek pak lze nahlížet a kontrolovat stav jeho deformace online při měření. [5]



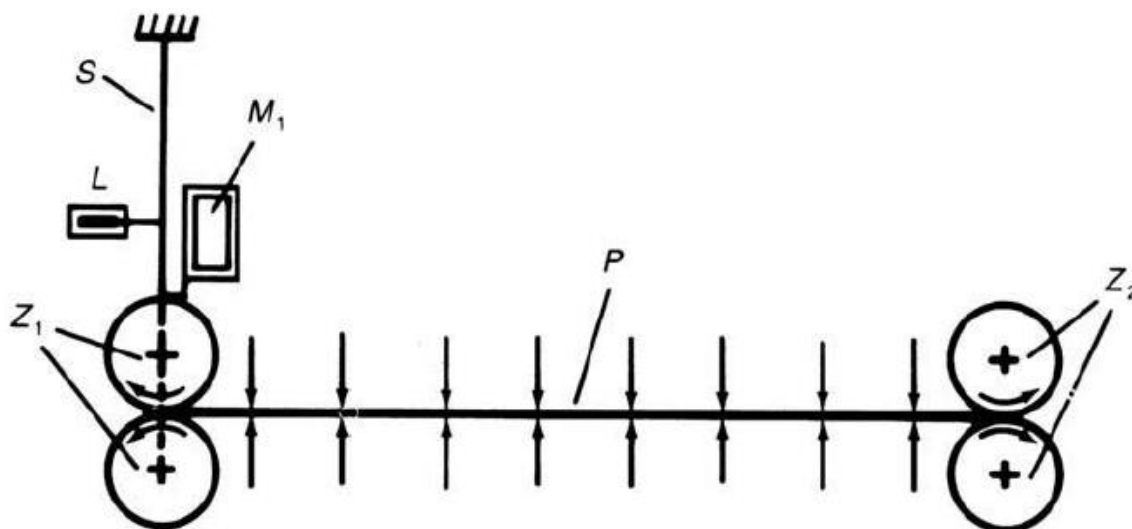
Obr. 17 Schéma Sentmanatova elongačního reometru [5]

### 2.3.2 Meissnerův reometr

První funkční elongační reometr vyvinul profesor Meissner u firmy BASF v roce 1971 [37] a později jej zlepšili Laun a Münstedt [38].

Uchycení a protažení vzorku bylo na tomto přístroji původně řešeno prostřednictvím jedné nebo dvou rotačních svorek. Na Obr. 18 je náčrt otočného upínacího uspořádání. Rotační svorka se skládá ze dvou dvojic ozubených kol otáčejících se v opačných směrech, mezi kterými je válcový vzorek upevněn tak, že rotace kol vytváří konstantní rychlost v místě uchycení. To vytváří konstantní rychlosti deformace v části vzorku mezi jeho sevřenými konci. Za předpokladu nulového prokluzu mezi svorkami je možno tímto uspořádáním vyvodit jednoosý elongační tok. Vzorek testovaného materiálu je ponořen do horkého oleje, aby se předešlo vlivu gravitace a zajistilo se konstantní rozložení teploty.

Tento typ přístroje byl vyvinut především pro měření tahových charakteristik nízkohustotního polyetylénu (LDPE).

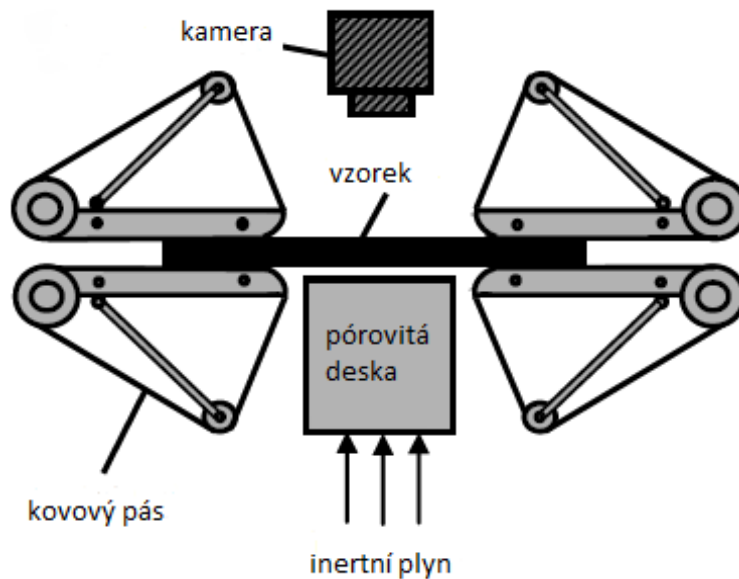


Obr. 18 Schéma prvního návrhu Meissnerova reometru [5]

V zájmu zjednodušení používání a zkrácení doby měření, Meissner později nahradil otočné svorky sadami kovových pásů, které upínají a natahují obdélníkový vzorek materiálu. Na Obr. 19 je náčrt tohoto inovovaného uspořádání přístroje. Deformační rychlost je omezena na cca  $1 \text{ s}^{-1}$ , a díky absenci olejové lázně (vzorek je „podpírán“ inertním plynem), je možno dosáhnout teploty až  $350^\circ\text{C}$ . Navíc je na tomto přístroji možno vyvodit planární popř. biaxiální elongační tok.

Největším úskalím je přesné určení rychlosti deformace. Pokud je počítána pouze z rychlosti pásu, je výsledná rychlost deformace asi o 20% vyšší, než je skutečná rychlost deformace.

U inovovaného typu přístroje je použita kamera pro sledování pohybu částic ve vzorku materiálu ke zjištění skutečné rychlosti deformace. [5]



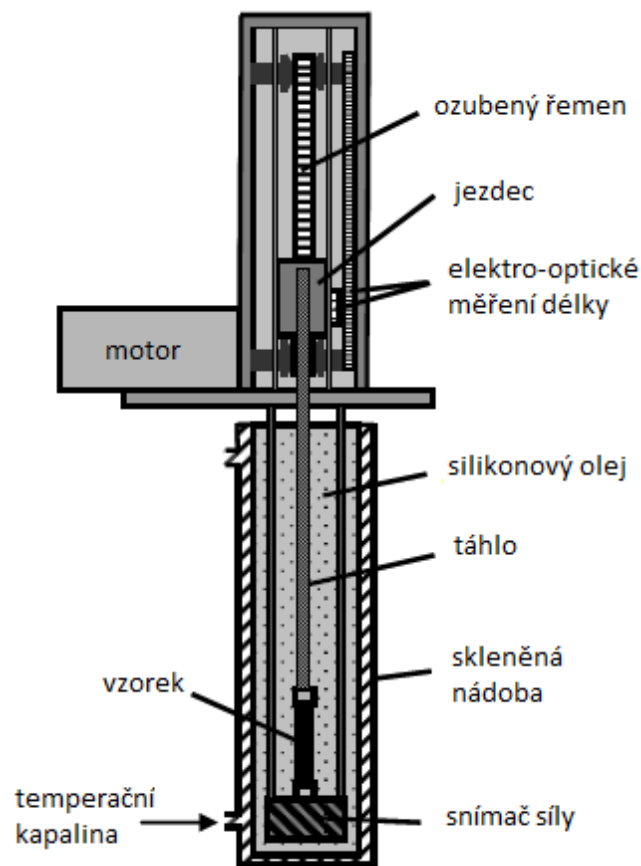
Obr. 19 Inovovaná verze Meissnerova reometru [5]

### 2.3.3 Münstedtův reometr

Tento reometr byl konstruován jako univerzální elongační reometr. Jeho schéma je na Obr. 20.

V Münstedtově tahovém reometru (MTR) [39] je vzorek materiálu protahován ve svislém směru v olejové lázni. Vzorek materiálu ve formě válečku je upevněn pomocí lepidla na dvě malé kovové desky. Jedna destička je připojena ke snímači síly na dně temperovaného válce. Druhá destička je umístěna na táhlu, které je spojeno přes ozubený řemen s motorem a způsobuje tak protahování vzorku.

Maximální rychlost elongační deformace může být  $5 \text{ s}^{-1}$ . MTR bývá používán i pro měření creepu. Omezení využití MTR je v teplotě používaného silikonového oleje, což je asi  $220^\circ\text{C}$ . [5]



Obr. 20 Schéma Münstedtova reometru [5]

#### 2.3.4 Kapilární reometr

Kapilární reometr je možno mimo jeho primárního určení k měření smykové viskozity využít i ke stanovení elongační viskozity. K tomuto účelu se využívá znalost vstupní tlakové ztráty, která se dá určit buď měřením na kapiláře s nulovou délkou nebo pomocí Bagleyho grafu (viz. kapitola 2.2.1). Vstupní tlaková ztráta totiž vyjadřuje odpor taveniny proti protahování (tavenina teče ze širokého válce do úzké kapiláry). Stanovení elongační viskozity je pak možno provést pomocí tří metod (Cogswell [40], Binding [41] nebo Gibson [42]). Jednotlivé metody se liší tím, za jakých předpokladů byly odvozeny řídicí rovnice pro výpočet rychlosti elongační deformace a tahového napětí. Matematicky nejjednodušší je Cogswellův model, jehož rovnice mají analytické řešení. Složitější je Bindingův model a v případě Gibsonova modelu je nutno využít numerického výpočtu. První dva modely (Cogswellův a Bindingův) nepředpovídají správně tzv. Troutonův poměr (vztah mezi smykovou a elongační viskozitou ve velmi nízkých deformačních rychlostech) pro neplněné

materiály, naopak Gibsonův model tento poměr predikuje správně, proto je možno ho využít pro výpočet elongačních charakteristik plněných polymerních systémů.

Velkou výhodou měření elongační reologie na kapilárním reometru je možnost měřit ve vysokých rychlostech elongační deformace (řádově desítky až stovky reciprokových sekund) a také možnost měřit tahové charakteristiky u nízkoviskózních materiálů, což není možné realizovat na žádném jiném typu elongačního reometru.

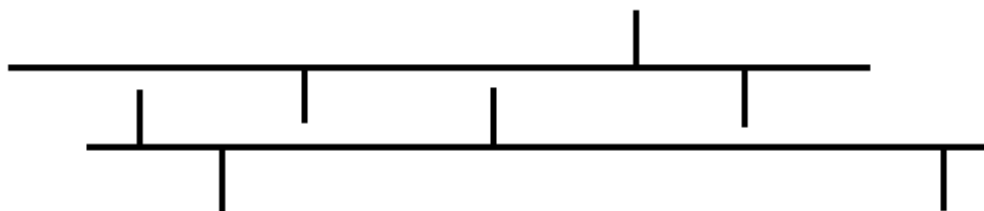


### 3 PLNĚNÉ POLYMERNÍ SYSTÉMY

Polymerní materiály se v praxi používají buď v „čisté“ formě (tedy bez jakéhokoli plniva) nebo se míchají s nejrůznějšími typy plniv (např. skleněná popř. uhlíková vlákna, vápenec atd.) v různé koncentraci. Jedním z nejběžnějších polymerů je polyetylén, který se velmi často používá v „čisté“ (neplněné) formě, ale v řadě aplikací je možno se také setkat s jeho plněnou formou. Nejčastěji se jako plniva používá jemně mletý vápenec a to buď pro snížení ceny výsledného produktu, nebo pro zvýšení užitečných vlastností výsledného výrobku. Typickým příkladem je výroba paropropustných fólií, kde se využívá směsi lineárního nízkohustotního polyetylénu (LLDPE) s jemně mletým vápencem.

#### 3.1 Nízkohustotní lineární polyetylén (LLDPE)

Lineární nízkohustotní polyetylén (LLDPE) je ze všech typů polyetylénů (PE) nejmladší. Strukturou je podobný vysokohustotnímu polyetylénu (HDPE), ale vzhledem k velkému počtu krátkých řetězců má nízkou krystalinitu, tzn. že jeho hustota je obvykle nižší než  $940 \text{ kg/m}^3$ . Krátké větve vznikají v důsledku kopolymerace (roubování), nejčastěji 1-butenem. Stupeň krystalinity je kolem 50% a tvoří sférolity. Teplota tání LLDPE je  $125 \text{ }^\circ\text{C}$ . LLDPE má mez pevnosti 26 MPa, tzn. že je velmi pevný a zachovává si tvar.



Obr. 21 Molekulární struktura LLDPE

LLDPE se vyrábí v roztoku nebo v plynné fázi.

Při výrobě LLDPE v roztoku, je podíl polymeru v reaktoru udržován mezi 10 až 30 % hm. Polymer je v reaktoru rozpouštěn ve směsi komonomer ( $\alpha$ -olefin) a uhlovodíkové rozpouštědlo. Zpracování v roztoku je vhodné pro výrobu kopolymerů na bázi vyšších  $\alpha$ -olefinů (1-hexan a 1-okten). Jako katalyzátory mohou být použity Ziegler-Natta katalyzátory nebo katalyzátory na bázi metalocenů.

Výroba LLDPE v plynné fázi probíhá ve fluidním loži reaktoru, ve kterém jsou polymerní částice v plynném etylénu udržovány recyklačním kompresorem. Plyn opouští reaktor

v horní části, následně je zbavován pevných částic v cyklónu. Reakční teplo je spotřebováno chladičem recyklovaného plynu a plyn je potom zaveden do dna reaktoru. V čistících ložích jsou odstraňovány z etylénu nečistoty (síra, acetylen, atd.). Takto upravený etylén je komprimován na požadovaný tlak a vstupuje na dno reaktoru. Katalyzátor, kokatalyzátory, komonomery a ostatní pomocné látky jsou zaváděny přímo do reaktoru. Typ výrobku se určuje podle zvoleného katalytického systému, reakčních podmínek a komonomerů. Nezareagovaný plynný etylén a práškový polymer jsou odváděny z reaktoru do odplyňovací nádoby, kde expandují na nižší tlak a oddělují se monomery s částicemi polymeru. Monomery jsou proplachováním ve směsi páry a dusíku odstraněny z granulí.

LLDPE se používá především na výrobu vyfukovaných fólií. Dále pak pro výrobu hraček, vík, potrubí, kbelíků a nádob, flexibilních hadic atd. [43] [44] [45]

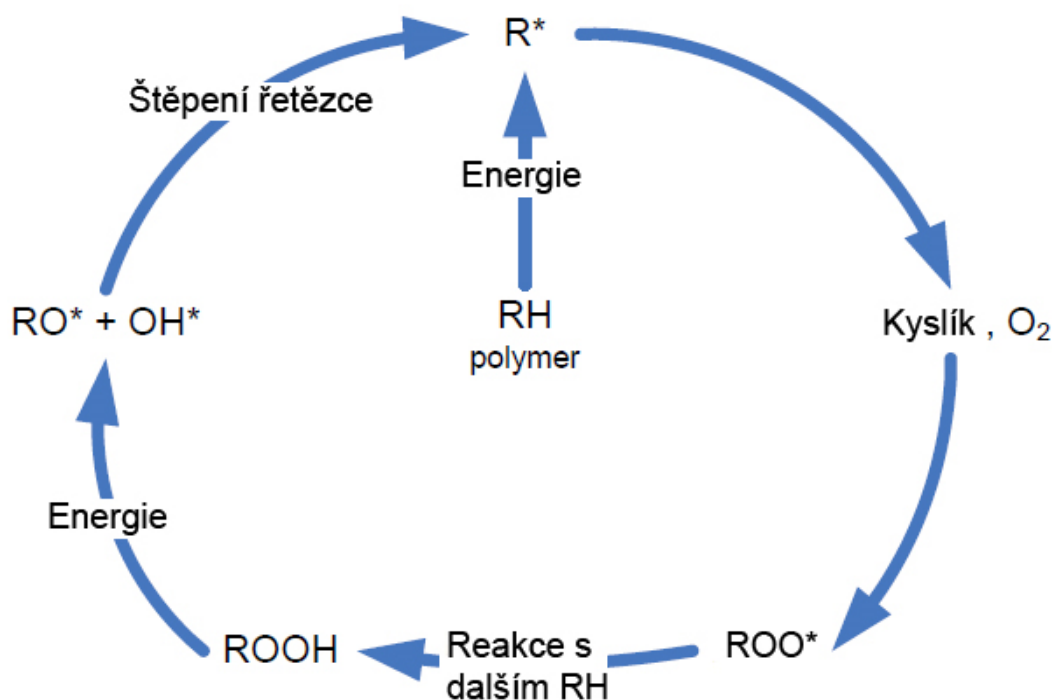
### 3.2 Mechanismus oxidace polymerů

Nasycené uhlovodíky (bez násobných vazeb) jsou termálně stabilní materiály (např. hexadekan je stabilní až do 390°C v inertní atmosféře). Polyolefiny se začínají rozkládat při nižších teplotách, protože obsahují „slabá místa“ (nenasycené skupiny a místa větvení), která snižují energii nutnou pro rozklad primárních C-C vazeb [46] V prostředí, které obsahuje vzdušný kyslík, však všechny polymery podléhají oxidaci popř. termooxidaci (degradace za vyšších teplot).

Jako první se začali studiem oxidace polymerů zabývat Bolland a kol. [47][48]. Jejich myšlenka byla taková, že oxidace polymeru začíná u řetězců autooxidačním mechanismem:



Celý cyklus autooxidačního procesu je pro názornost zobrazen na Obr. 22. Energie ve formě světla, tepla nebo přítomnost reaktivních kovů (např. zbytky katalyzátorů) způsobuje odštěpení vodíkového atomu z polymerního řetězce (RH). Výsledkem je pak polymerní radikál ( $R^*$ ) a volný vodík ( $^*H$ ). Polymerní radikál ( $R^*$ ) reaguje s molekulou kyslíku ( $O_2$ ) a tvoří nestabilní peroxidový radikál ( $ROO^*$ ). Peroxidový radikál poté odštěpuje další vodíkový atom z polymerního řetězce a tvoří nestabilní hydroperoxydy (ROOH), alkoholy (ROH) a nové uhlovodíkové volné radikály ( $R^*$ ). Autooxidace pokračuje neustále, pokud není učiněno protiopatření k jejímu zastavení (přidání antioxidantu).



Obr. 22 Mechanismus autooxidace na molekulární úrovni

Autooxidace popsaná výše je běžná pro většinu uhlovodíků a může mít také za následek degradaci (štěpení) řetězců u zesíťovaných polymerů. V případě degradace polypropylenu polymerní řetězec obsahující volné radikály je rozštěpen do dvou kratších řetězců. Tím dochází ke snižování molekulové hmotnosti, snižuje se viskozita a také zhoršují mechanické vlastnosti výsledného produktu. Naopak u polyetyleny volné radikály častěji způsobují přemístění jednoho řetězce ke druhému, což vede často k síťovacím reakcím. Díky tomu se naopak molekulová hmotnost zvyšuje a s ní se zvyšuje i viskozita.

Degradace polymeru je přírodní jev, který není možno zastavit úplně, je možno jej pouze omezit vlivem přidání určitých látek – antioxidantů.

### 3.3 Plniva

Plniva jsou povětšinou inertní pevné látky používané ve formě prášků nebo krátkých vláken rozptýlené v polymerní matrici, aniž by výrazně ovlivnily molekulární strukturu polymeru. Přidávají se do polymeru z důvodu snížení jeho ceny (neaktivní plniva) anebo ke zlepšení mechanických, elektrických, tepelných nebo zpracovatelských vlastností, zpomalení hoření (funkční plniva). [20] [49]

Další rozdělení plniv:

- a) složení (organická a anorganická)
- b) zdroj (přírodní a syntetická)
- c) afinita plniva k matrici (aktivní a pasivní)
- d) velikost částic (standartní velikost plniva a nanoplنiva)

### 3.3.1 Jemně mletý vápenec

Uhličitan vápenatý ( $\text{CaCO}_3$ ) existuje ve třech krystalických modifikacích: aragonit, vaterit a vápenec. Vápenec je nejrozšířenější minerál na zemi a využívá se v potravinářském, farmaceutickém a papírenském průmyslu, ve stavebnictví, a také je využíván jako plnivo do polymerů.

Charakteristické vlastnosti vápence jsou dobrá dispergovatelnost, vysoká chemická čistota, nízká absorpce změkčovadel. Tyto vlastnosti a snadná dostupnost spolu s nízkou cenou řadí vápenec mezi nejpoužívanější plniva.

Při výrobě vápence jako plniva se používají tři základní technologické postupy: mletí, srážení a nánosování.

Více než z 90% se při zpracování vápence používá mletí. Používají se dvě metody: suchá (větší částice) nebo mokrá (menší částice). Mletí vápence je výhodné pro reprodukovatelnost procesu a dosažení požadované distribuce velikosti částic.

Vápenec se většinou používá jako neaktivní plnivo ke snížení ceny výsledného produktu. Je ale možné nalézt aplikace, kde se jemně mletý vápenec používá jako aktivní plnivo. Jednou z nich je například výroba mikroporézních tenkých polymerních fólií, tzv. paropropustných fólií. Mikropóry vznikají oddělováním polymeru od pevné fáze (vápenec). Mikroporézní fólie propouští vzdušnou vlhkost, ale nepropouští kapalinu. Využití této vlastnosti je např. při výrobě dětských plenek, apod. Paropropustné fólie se vyrábí z vysoce naplněných systémů (obsah plniva cca 50%) vytlačováním přes širokoštěrbínovou hlavu s následným litím na chladicí válec. Následuje jednoosé nebo dvouosé dloužení fólie, při kterém jsou vytvořeny mikropóry. [49][50][51]

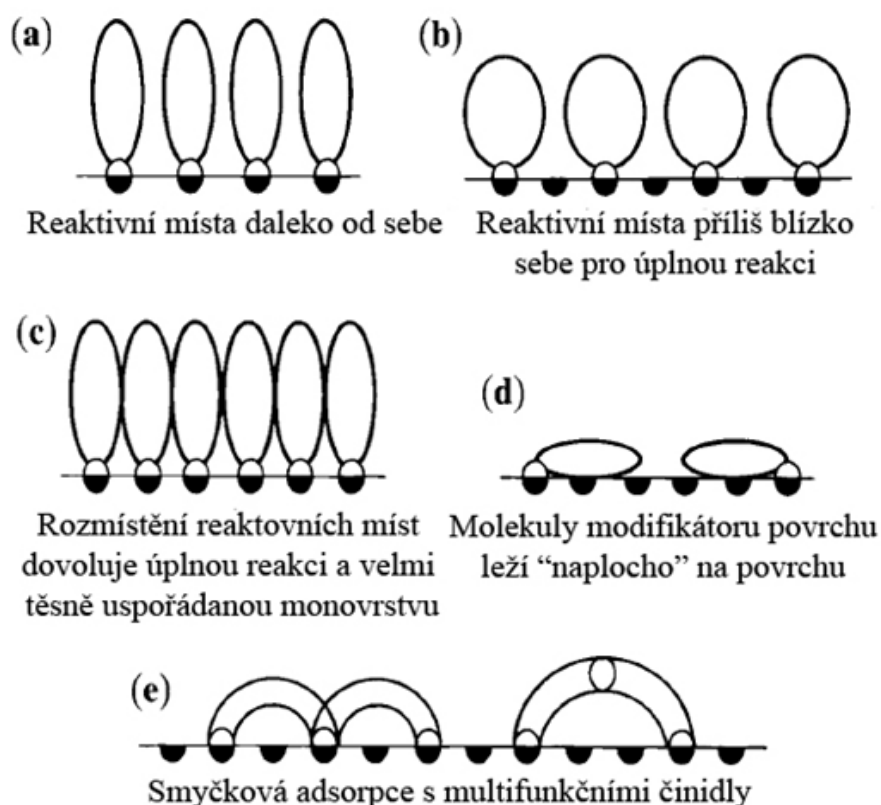
### 3.3.2 Povrchová úprava vápence

Obecně všechny v praxi používané povrchové úpravy plniv, jsou založeny na chemickém vázání organické látky na povrch plniva, čímž zvyšují kompatibilitu anorganického plniva s organickým polymerem. Modifikátory povrchu je možné rozdělit do dvou kategorií. Tou první jsou „nepropojující“ a druhou „propojující“ modifikátory povrchu. V případě „nepropojujících“ modifikátorů (kam patří především nasycené mastné kyseliny) dochází pouze k chemické vazbě mezi povrchem plniva a modifikátorem povrchu. Naopak v případě „propojujících“ modifikátorů dochází jednak k chemické vazbě modifikátoru k povrchu plniva, ale zároveň je takový modifikátor schopen interagovat s polymerní maticí. Tohoto se docílí díky určité chemické funkcionalitě, která zaručuje reakci s polymerem, kdy modifikátor povrchu má dostatečně dlouhé řetězce na to, aby s polymerním řetězcem vytvořil zapleteniny nebo spolukrystalizoval s polymerní maticí [49].

Nekompatibilita hydrofilního vysokoenergetického (povrchové napětí kolem  $210 \text{ mJ/m}^2$ ) povrchu vápence s nízkoenergetickým (povrchové napětí okolo  $35 \text{ mJ/m}^2$ ) povrchem hydrofobních polyolefinů je velkým problémem při použití vápence jako plniva a vede k tvorbě agregátů nebo aglomerátů. Z tohoto, ale i z jiných důvodů je povrch vápence upravován řadou modifikátorů povrchu, jako jsou například mastné kyseliny, fosfáty, silany, titaničitany nebo zirkoničitany. Díky těmto úpravám se snižuje vlhnutí (vápenec se stává více hydrofobním), zlepšuje se dispergovatelnost (zabraňuje se tvorbě aglomerátů) a také se zaručí rovnoměrná prostorová distribuce částic v polymerní maticí. Povlakovaná organická vrstva také zvyšuje „provázání“ anorganického plniva s organickou polymerní taveninou, ale současně umožňuje odtrhnutí plniva od polymerní matrice pod napětím [52] a také snižuje nukleační účinek plniva [53].

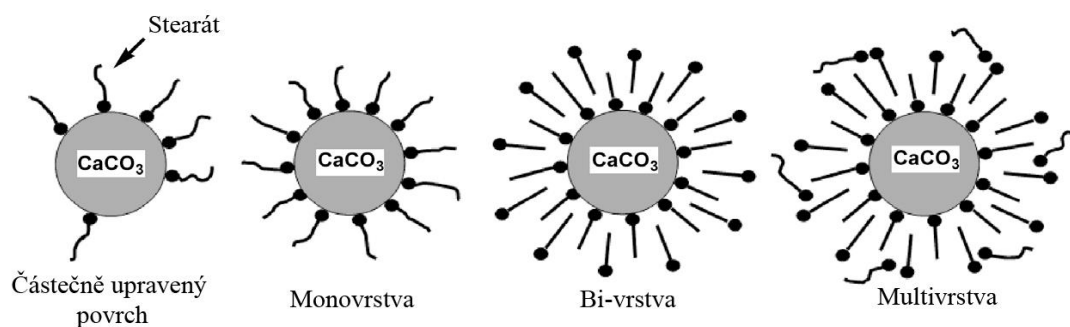
Částice vápence jsou povrchově upravovány mastnými kyselinami (nejčastěji kyselinou stearovou popř. octovou, máselnou, valerovou, kaprinovou, nebo olejovou) nebo sodnými solemi těchto mastných kyselin. Výsledné povrchové napětí plniva a adheze mezi plnivem a polymerní maticí závisí na délce řetězce použitého modifikátoru povrchu [54] [55] [56] [57]. Při povrchové úpravě dochází k vytvoření monovrstvy hydrofobních organických molekul na povrchu minerálního plniva  $\text{CaCO}_3$ . Struktura a vlastnosti této velmi tenké organické vrstvy mají velký vliv na konečné vlastnosti kompaundů, protože tato tenká vrstva představuje fázové rozhraní mezi dvěma složkami heterogenního materiálu. Dále také ovlivňuje vzájemné spolupůsobení mezi částicemi a polymerem a řídí tvorbu mezifáze.

Některé z případů, které mohou nastat na rozhraní plnivo/modifikátor povrchu jsou znázorněny na Obr. 23. Obr. 23c) naznačuje ideální situaci, kdy je povrch plniva hladký a jeho reaktivní místa jsou rozmístěna ve stejných vzdálenostech, jako je šířka molekul modifikátoru povrchu. Tím je zajištěna maximální možná účinnost povrchové úpravy. Této situaci se nejvíce blíží povrchová úprava  $\text{CaCO}_3$  pomocí kyseliny stearové. Obr. 23a) ukazuje situaci, kdy jsou reaktivní místa na povrchu plniva daleko od sebe a napovlakována tak může být pouze část povrchu plniva. Malé molekuly jaké má například voda mohou snadno penetrovat do povrchu. Obr. 23b) ukazuje opačný případ – reaktivní místa jsou příliš blízko sebe a molekuly modifikátoru povrchu jsou příliš velké pro úplnou reakci modifikátoru povrchu s povrchem plniva. Dalším problémem může být špatná orientace molekuly modifikátoru povrchu vůči povrchu plniva, což je znázorněno na Obr. 23d). Takový případ může nastat například při povlakování silany nebo některými karboxylovými kyselinami. Posledním případem může být „smyčková“ adsorpce (naznačena na Obr. 23e)), kdy jsou použity multifunkční činidla (organická činidla, která mají více reaktivních míst v jedné molekule).



Obr. 23 Různé idealizované struktury monovrstev na povrchu plniva [49]

Nadměrné množství kyseliny (za účelem chemické reakce s celým povrchem vápence) vede k multivrstevné adsorbci, při které je pouze jedna monovrstva chemicky vázaná na povrchu vápence a další monovrstvy jsou pouze fyzikálně propojené (propletením řetězců). Takto upravený vápenec pak způsobuje problémy při zpracování a zhoršuje mechanické vlastnosti výsledného výrobku [58] [59] [60]. Dalším faktorem, je pochopitelně také cena modifikátoru povrchu. Malé množství modifikátoru povrchu naopak vede k nedostatečnému pokrytí povrchu plniva a tím k tvorbě aglomerátů při zpracování. Schematicky jsou možné případy vrstev znázorněny na Obr. 24.



Obr. 24 Různé idealizované struktury monovrstev na povrchu plniva [61]

## 4 CÍLE PRÁCE

Cílem této diplomové práce je reologicky charakterizovat vysoce-plněný polymerní systém sestávající z polymerní matrice na bázi LLDPE a jemně mletého vápence jako plniva. Dílčími cíly bude příprava kompondů s různým poměrem polymerní matrice/plnivo ředěním *masterbatche* (30 hm.% LLDPE + 70 hm.% plnivo). A jejich následná reologická charakterizace na kapilárním reometru i na mikrohnětiči, doplněná o analýzu lomových ploch vytlačených extrudátů s cílem hlouběji pochopit tokové chování vysoce plněných polymerních systémů.



## II. PRAKTICKÁ ČÁST

## 5 MATERIÁLY

Pro studium vlivu teploty a stupně plnění na reologické chování vysokoplněných polymerních systémů byly vybrány následující vstupní materiály:

- Lineární nízkohustotní polyetylén *LLDPE 1* (neplněný, tepelně stabilizovaný, určený pro technologii lití, použitý jako matrice pro plněný systém - *masterbatch*) s následujícími základními vlastnostmi (dle materiálových listů):

hustota:  $\rho = 0.919 \text{ g.cm}^{-3}$ , ITT (2.16 kg/190°C) = 6,0 g.10min<sup>-1</sup>

- Metallocenový lineární nízkohustotní polyetylén *LLDPE 2* (neplněný etylenhexenový kopolymer tepelně stabilizovaný, určený pro technologii lití, použitý jako ředící polymer *masterbatch*) s následujícími základními vlastnostmi (dle materiálových listů):

hustota:  $\rho = 0.918 \text{ g.cm}^{-3}$ , ITT (2.16 kg/190°C) = 3,5 g.10min<sup>-1</sup>

- Komerčně dostupný *masterbatch* (70 hm.% plniva CaCO<sub>3</sub> + 30 hm.% *LLDPE 1*)

Z *masterbatche* byly na dvoušnekovém hnětiči Brabender Ketse 20/40 (podmínky míchání: teplota na hlavě 205°C, otáčky 340 ot./min) připraveny následující směsi:

- 100 hm.% *masterbatch* (obsah vápence 70 hm.%)
- 90 hm.% *masterbatch* + 10 hm.% *LLDPE 2* (obsah vápence 63 hm.%)
- 80 hm.% *masterbatch* + 20 hm.% *LLDPE 2* (obsah vápence 56 hm.%)
- 70 hm.% *masterbatch* + 30 hm.% *LLDPE 2* (obsah vápence 49 hm.%)
- 60 hm.% *masterbatch* + 40 hm.% *LLDPE 2* (obsah vápence 42 hm.%)

## 6 PŘÍSTROJE A METODY

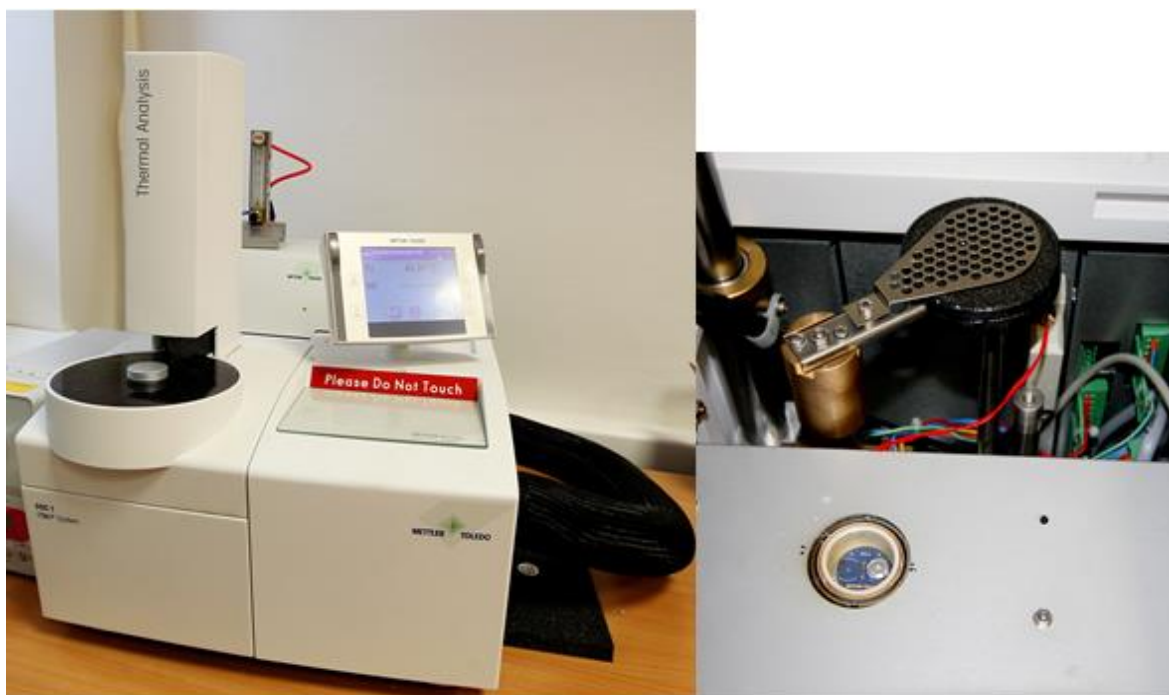
S cílem ohodnotit základní termické vlastnosti (tání a krystalizace) obou typů LLDPE (*LLDPE 1* a *LLDPE 2*), byl zvolen diferenciální skenovací kalorimetr *Mettler Toledo DSC 1*. Reologické chování základních neplněných polymerů (*LLDPE 1* a *LLDPE 2*) bylo provedeno na rotačním reometru *Anton Paar MCR 502*. Pro reologické ohodnocení vysokoplněných kompondů byl zvolen kapilární reometr *Göettfert RG 25-50* a také laboratorní mikrohnětič *DSM Xplore 5&15 Micro Compounder*. Za účelem zkoumání vlivu intenzity toku popř. míchání na distribuci plniva v polymerní matici, byl zvolen rastrovací elektronový mikroskop (SEM) *Vega Tescan LMU II*.

### 6.1 Diferenciální skenovací kalorimetr Mettler Toledo DSC 1

Diferenciální skenovací kalorimetrie (anglicky Differential Scanning Calorimetry, zkráceně DSC) patří mezi termoanalytické techniky (dále sem patří např. termogravimetrická analýza, dilatometrie, dynamická mechanická analýza, termomechanická analýza atd.). DSC metoda je založena na principu měření rozdílu množství dodaného tepla mezi vzorkem a referencí jako funkcí teploty. Oba vzorky (neznámý i referenční) jsou při měření vystaveny stejnému teplotnímu režimu (řízený ohřev, chlazení, výdrž na zvolené teplotě) a v případě, že u neznámého vzorku probíhá teplotně zabarvený jev (endotermická popř. exotermická reakce – u polymerů se jedná o tání, krystalizaci, síťování, degradaci atd.), dochází k odchylce od referenčního vzorku. Což se ve výsledných závislostech projeví jako píky tání nebo krystalizace popř. zlomy (skelný přechod, degradace). Nejčastější teplotní režim je lineární nárůst/pokles teploty s časem.

V této diplomové práci bylo využito zařízení *DSC Mettler Toledo DSC 1* (viz. Obr. 25) s možností měření v atmosféře vzduchu i dusíku. Pomocí DSC analýzy byly stanoveny základní termické vlastnosti obou zkoumaných LLDPE (teploty tání a krystalizace, měrných entalpií tání a krystalizace). Vzorky pro DSC analýzu byly připraveny z granulí polymeru (navážka přibližně 5 – 8 mg). Zvolená metoda byla následující:

1. ohřev: 0°C až 200°C (rychlost 10°C/min)
1. chlazení: 200°C až 0°C (rychlost 10°C/min)
2. ohřev: 0°C až 200°C (rychlost 10°C/min)
2. chlazení: 200°C až 0°C (rychlost 10°C/min)



Obr. 25 Diferenciální skenovací kalorimetr DSC Mettler Toledo DSC 1 – celkový pohled (vlevo), detail měřicího prostoru (vpravo)

### 6.1 Rotační reometr Anton Paar MCR 502

Ohodnocení viskoelastických vlastností neplněných polymerů (*LLDPE 1* a *LLDPE 2*) při různých teplotách (205°C, 220°C a 235°C) bylo provedeno na rotačním reometru *Anton Paar MCR 502* s měřicí celou *CTD 600* (max. měřicí teplota 600°C) vybaveného geometrií deska-deska s průměrem 25 mm (viz. Obr. 26). Vzorky byly připraveny lisováním při teplotě 170°C (tloušťka 1 mm) a následným vyseknutím pomocí kruhového vysekávače. Rozsah použitých deformačních frekvencí byl 0,1-100 rad.s<sup>-1</sup>. Měření bylo prováděno následujícím způsobem. Obě geometrie byly vyhřátý na danou teplotu a poté bylo provedeno nastavení nulové polohy (geometrie sjížděly k sobě a bod doteku byl následně vzat jako nulová poloha). Následně byl mezi geometrie vložen vzorek, přepnuta atmosféra vzduchu na dusík, zavřena měřicí cela a s horní geometrií, bylo postupně sjížděno dolů, až byl zajištěn dotek horní geometrie se vzorkem (plochy horní i dolní geometrie musí plně smáčet vzorek). Doba od založení vzorku do spuštění měření (doba prohřívání vzorku) byla vždy stejná (5 minut).



Obr. 26 Rotační reometr Anton Paar MCR 502 – celkový pohled (vlevo), detail měřící cely (vpravo)

## 6.2 Kapilární reometr

Dvoukapilární hydraulický reometr *Göettfert RG 25-50* (viz. Obr. 27) byl v této diplomové práci použit pro ohodnocení vlivu stupně plnění a teploty všech směsí LLDPE s vápencem ve vysokých rychlostech smykových deformací ( $10 \text{ s}^{-1} - 1000 \text{ s}^{-1}$ , měření vždy probíhalo sestupně, tj. od nejvyšší do nejnižší rychlosti) při třech různých teplotách ( $205^\circ\text{C}$ ,  $220^\circ\text{C}$  a  $235^\circ\text{C}$ ). Dále byl využit také ke stanovení skluzových charakteristik jedné vybrané směsi. Pro standartní měření tokových charakteristik byly použity kapiláry s průměrem  $D = 1 \text{ mm}$  a různými  $L/D$  poměry (dlouhá kapilára:  $L/D = 20/1$  a nulová kapilára:  $L/D = 0,2/1$ ). Pro stanovení skluzových charakteristik byly využity kapiláry s poměrem  $L/D = 10$  a průměry  $D = 1 \text{ mm}$  a  $D = 0,5 \text{ mm}$ . Průměr obou válců byl  $15 \text{ mm}$ . Tlaková čidla měly rozsahy  $1000 \text{ bar}$  ( $100 \text{ MPa}$ , dlouhá kapilára) a  $500 \text{ bar}$  ( $50 \text{ MPa}$ , nulová kapilára) s rozlišovací schop-

ností 0,001 bar (kalibrovány před každým měřením při úplném vyčištění měřicího prostoru čidel). Materiály byly do válců reometru dávkovány ve formě granulí s postupným stlačováním tak, aby bylo zamezeno vzniku vzduchových bublin. Následně byly vzorky při malém zatížení prohřívány 10 minut tak, aby bylo dosaženo roztavení polymeru v celém jeho objemu. Teprve poté byl spuštěn test.



Obr. 27 Kapilární reometr Göttfert RG 25-50

### 6.3 Laboratorní mikrohňetič DSM Xploře 5&15 Micro Compounder

K hodnocení stability vysokoplňných směsí byl využit laboratorní mikrohňetič *DSM Xploře 5&15 Micro Compounder* (viz. Obr. 28) se dvěma souběžně se otáčejícími kuželovými šneky s možností záznamu axiální síly působící v ose šneků. Maximální axiální síla je

8000N. Mikrohnětič je vybaven přepouštěcím kanálem, který umožňuje neustálé kolování taveniny a také vypouštěcím ventilem, kterým je možno taveninu ve formě struny na konci testu vypustit. Hodnocení stability všech směsí v čase bylo prováděno při konstantních otáčkách (50 ot./min) a teplotě 220°C po dobu 120 minut.



Obr. 28 Mikrohnětič DSM Xplores 5&15 Micro compounder – celkový pohled (vlevo), detail míchací komory se šneky (vpravo)

#### 6.4 SEM mikroskop Vega TESCAN LMU II

U skenovací (občas také nazývané rastrovací nebo řádkovací) elektronové mikroskopie (zkráceně SEM) je obraz zkoumaného objektu tvořen pomocí sekundárního signálu – odražených (detektor BSE) nebo sekundárních (detektor SE) elektronů. Z tohoto důvodu je SEM mikroskopie považována za nepřímou metodu. Výhodou této metody v porovnání s klasickou světelnou mikroskopií, je jednak její velká hloubka ostrosti, v jejímž důsledku je možno u dvourozměrných SEM fotografií nalézt určitý trojrozměrný aspekt, a také velká rozlišovací schopnost (až 1,2 nm).

V této diplomové práci bylo využito skenovacího elektronového mikroskopu *Vega Tescan LMU II* (viz. Obr. 29) pro zkoumání lomových ploch vytlačených extrudátů s cílem hlouběji pochopit příčinu skluzu u vysokoplňných polymerních systémů. Extrudáty byly nejdříve ponořeny do kapalného dusíku s cílem snížit jejich teplotu pod teplotu skelného přechodu polymerní matrice a následně zlomeny (tímto postupem se lomová plocha nezneči jako by tomu bylo při prostém uřezání popř. ustříhnutí). Pro lepší odvod generovaného náboje z povrchu vzorku byly všechny vzorky lomových ploch extrudátů před vložením do SEM mikroskopu opatřeny částicemi Au/Pd pomocí naprašovacího zařízení (doba naprašování byla 3 minuty).



Obr. 29 Skenovací elektronový mikroskop Vega Tescan LMU II – celkový pohled (vlevo), detail měřícího prostoru (vpravo)



## 7 VÝSLEDKY A DISKUZE

Experimentální část této diplomové práce je rozdělena do následujících částí. Nejdříve byly oba dva LLDPE materiály charakterizovány pomocí DSC metody a rotační reologie. Následně byly připraveny různé směsi (různá koncentrace polymeru *LLDPE 1*, *LLDPE 2* a plniva – viz. kapitola 5), které byly poté charakterizovány na kapilárním reometru (vliv teploty a koncentrace plniva/ředícího polymeru na tokové chování). Pro jednu vybranou směs (70 hm.% *masterbatch* + 30 hm.% *LLDPE 2*) byl také detailněji analyzován skluz na stěně a to včetně analýzy lomových ploch pomocí SEM mikroskopie. Poslední část této práce je věnována analýze stability všech směsí při míchání v mikrohnětiči s cílem přiblížení se realitě samotného zpracovatelského procesu.

### 7.1 DSC analýza

Výsledky DSC analýzy (prvního chlazení a druhého ohřevu – pro odmazání předchozí tepelné historie) obou základních LLDPE polymerů (*LLDPE 1* a *LLDPE 2*) jsou uvedeny na Obr. 30. Je zřejmé, že materiál *LLDPE 1* má vyšší teplotu tání ( $123,94^{\circ}\text{C}$ ) i měrnou entalpii tání ( $121,56 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ), což svědčí o jeho vyšší krystalinitě než materiál *LLDPE 2* ( $114,49^{\circ}\text{C}$ ,  $108,35 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ). V případě krystalizace platí, že materiál *LLDPE 1* krystalizuje při mírně vyšší teplotě ( $103,59^{\circ}\text{C}$ ) a má vyšší entalpii krystalizace ( $121,96 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ) než materiál *LLDPE 2* ( $100,33^{\circ}\text{C}$ ,  $110,46 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

### 7.2 Reologická analýza materiálů LLDPE (rotační reometr)

S cílem nalezení rozdílů v tokovém chování byly u obou základních LLDPE polymerů (*LLDPE 1* a *LLDPE 2*) stanoveny viskoelastické vlastnosti na rotačním reometru. Nejdříve byla pro oba polymery stanovena oblast lineární viskoelasticity a to u všech teplot ( $205^{\circ}\text{C}$ ,  $220^{\circ}\text{C}$  a  $235^{\circ}\text{C}$ ). Výsledky měření jsou zobrazeny v Obr. 31 (*LLDPE 1*) a v Obr. 32 (*LLDPE 2*). Je vidět, že fázové moduly, ztrátové moduly a komplexní viskozity pro oba materiály při všech teplotách jsou konstantní až do deformace kolem 30%. Pro další měření tak byla zvolena deformace 1%.

Závislost komplexní viskozity na úhlové frekvenci je uvedena na Obr. 33. Je zřejmé, že materiál *LLDPE 1* má nižší komplexní viskozitu než materiál *LLDPE 2*, což koresponduje s údaji ITT uvedenými v materiálových listech a naznačuje nižší molekulovou hmotnost

*LLDPE 1* ve srovnání s *LLDPE 2*. Dále je vidět, že materiál *LLDPE 1* má ve srovnání s *LLDPE 2* kratší newtonské plató, což naznačuje jeho užší distribuci velikosti řetězců. Teplotní závislost viskozit obou materiálů je přibližně stejná.

### 7.3 Reologická analýza směsí (kapilární reometr)

Reologické hodnocení vysokoplňných směsí bylo provedeno na kapilárním reometru, především z důvodu přítomnosti významného skluzu u těchto materiálů a také navození vysokých rychlostí smykových deformací, které se vyskytují při zpracování takových materiálů.

Hodnocení reologie bylo provedeno nejdříve jako závislost tokových křivek na teplotě a poté na koncentraci plniva a ředícího polymeru. Tokové křivky zde uvedené, jsou vynášeny jako závislost korigovaného smykového napětí (změřená data byla korigována Bagleyho korekcí) v závislosti na zdánlivé rychlosti smykové deformace (Rabinowitchova korekce nebyla aplikována z důvodu významného skluzu u všech směsí).

#### 7.3.1 Závislost smykového napětí na teplotě

Závislosti korigovaného smykového napětí na zdánlivé smykové deformaci při třech teplotách (205°C, 220°C a 235°C) pro každou směs jsou uvedeny na Obr. 34 - Obr. 38. Z těchto závislostí vyplývá, že v oblasti kolem 100 s<sup>-1</sup> se objevuje pokles korigovaného smykového napětí, který je dán skluzem měřeného materiálu po stěně kapiláry. Tokové křivky se tak dají rozdělit do tří oblastí. Tou první je oblast nízkých smykových deformací, kde se skluz nevyskytuje a tok je zde ustálený. Druhou oblastí je přechodová oblast, kde se začíná projevovat skluz a třetí oblast ve vysokých rychlostech smykové deformace je oblast tzv. *superflow* režimu, kde materiál teče s plně vyvinutým skluzem. Je zřejmé, že se snižující se koncentrací plniva (vyšší obsah ředícího polymeru *LLDPE 2*) se skluz stává intenzivnějším (větší pokles smykového napětí ve vysokých rychlostech smykové deformace).

Pro vysvětlení tohoto trendu bylo nutné hlouběji analyzovat mechanismus skluzu u těchto směsí. Za tímto účelem byla vybrána jedna směs (70 hm.% *masterbatch* + 30 hm.% *LLDPE 2*) u které byly při měření sbírány vytlačené extrudáty při různých rychlostech smykové deformace (10 s<sup>-1</sup> – oblast bez skluzu, 113 s<sup>-1</sup> – přechodová oblast a 1000 s<sup>-1</sup> – oblast s vysokým skluzem), tyto byly následně zlomeny v kapalném dusíku a lomové plochy byly analyzovány pomocí SEM mikroskopie. Výsledné snímky lomových ploch jsou uvedeny na Obr. 39 - Obr. 41. Vždy je uveden snímek celé lomové plochy (zvětšení 250x),

detail středu lomové plochy (zvětšení 2500x) a pak detaily lomové plochy blízko okraje extrudátu (zvětšení 1000x a 2500x). Ze snímků je patrné, že extrudát vytlačený při rychlosti  $10\text{s}^{-1}$  má homogenní rozložení plniva uvnitř matrice a to jak ve středu, tak blízko povrchu. Toto ovšem neplatí pro extrudáty sbírané při rychlostech smykové deformace  $113\text{ s}^{-1}$  a  $1000\text{ s}^{-1}$ . U těchto extrudátů je vidět, že ve středu je plnivo roz distribuováno rovnoměrně, ale u povrchu je vidět výrazné přerozdělení, kdy je plnivo vytlačeno směrem ke středu a u povrchu tak zbývá pouze polymerní matrice. Toto je možné vysvětlit z energetického hlediska tak, že pro systém polymer + plnivo je při vysokých smykových napětích energeticky výhodnější vytlačit plnivo od stěny, kde je nejvyšší smykové napětí ke středu, kde je smykové napětí nižší. Plnivo totiž „neteče“ a tudíž výrazně zvyšuje viskozitu směsi. Na základě znalosti mechanismu skluzu u vysokoplňných polymerních systémů je možné vysvětlit to, proč se se snižujícím obsahem plniva (zvyšujícím se obsahem ředícího polymeru) zintenzivňuje skluz. Důvodem je to, že s vyšším obsahem polymerní složky může směs při toku kapilárou více přerozdělovat plnivo od stěny kapiláry směrem k jejímu středu. Jinými slovy, čím více je ve směsi plniva, tím menší možnost k přerozdělení složek polymer/plnivo u stěny směs má. Toto samozřejmě platí jen do určité hraniční koncentrace plniva v polymeru, pod kterou již plnivo výrazněji neovlivňuje tok kapilárou. Hledání této hraniční koncentrace, ale nebylo účelem této diplomové práce.

Závislosti smykového napětí na koncentraci plniva a ředícího polymeru jsou uvedeny na Obr. 42 (teplota  $205^{\circ}\text{C}$ ), Obr. 43 (teplota  $220^{\circ}\text{C}$ ) a Obr. 44 (teplota  $235^{\circ}\text{C}$ ). Zde je hezky vidět intenzivnější přechodovou oblast (znamenantující intenzivnější skluz) se snižujícím se obsahem plniva (zvyšujícím se obsahem ředícího polymeru). V oblasti nízkých rychlostí smykové deformace je vidět změnu směrnice tokových křivek, která je dána směsí dvou polymerů s různými viskozitami. Je také zřejmé, že se zvyšující se teplotou se oblast skluzu přesouvá do oblasti vyšších rychlostí smykové deformace, což se dá vysvětlit tím, že má polymerní matrice nižší viskozitu a díky tomu směs jako celek dosáhne kritického smykového napětí, kdy začne přerozdělovat složky (polymer/plnivo) u stěny později (ve vyšších rychlostech smykové deformace).

### 7.3.2 Skluz na stěně

Pro ohodnocení skluzu na stěně byla vybrána opět směs 70 hm.% *masterbatch* + 30 hm.% *LLDPE 2* a zvolena jedna teplota ( $220^{\circ}\text{C}$ ). Nejdříve byl vytvořen tzv. Mooneyho graf

(závislost zdánlivé rychlosti smykové deformace na převrácené hodnotě průměru kapiláry – Obr. 45). K jeho sestrojení je třeba měření na minimálně dvou kapilárách o stejném poměru  $L/D$  a různých průměrech. Z tohoto grafu je možné určit, při kterém napětí materiál začíná klouzat. V případě, že materiál neklouže, je zdánlivá rychlost smykové deformace pro všechny kapiláry konstantní. Jakmile materiál začne klouzat po stěně kapiláry, zdánlivá rychlost smykové deformace již není konstantní, ale lineární (pro menší průměr kapiláry je rychlost smykové deformace vždy vyšší). Pro lepší názornost je ještě přidán jeden graf (Obr. 46), kde je vykreslena přímo závislost skluzové rychlosti na zdánlivém smykovém napětí. Zde je vidět, že daná směs začíná klouzat při hodnotě zdánlivého smykového napětí kolem 80 kPa. Je také zřejmé, že skluzová rychlost se při vzrůstajícím napětí zvyšuje přibližně lineárně až do hodnoty téměř 25 mm/s pro maximální napětí 270 kPa.

#### 7.4 Analýza stability směsí (mikrohnětič)

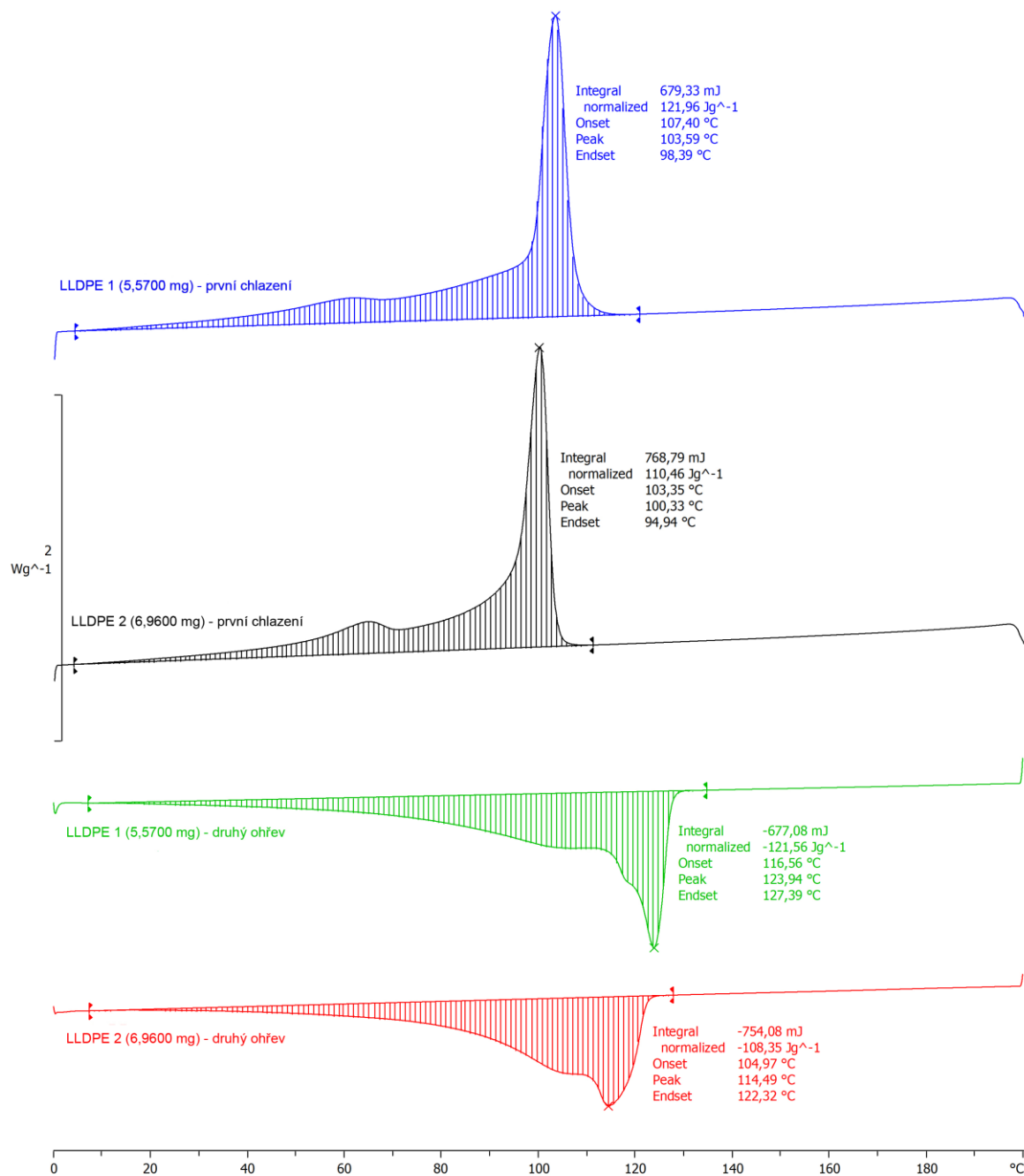
Vzhledem k tomu, že při měření na kapilárním reometru se směsi nepromíchávají jako je tomu u běžného zpracování v jedno- nebo dvoušneku, byla provedena ještě doplňující analýza všech směsí i základních polymerů na mikrohnětiči s cílem ohodnotit jejich stabilitu při namáhání v čase. Jako měřítko stability byla vzata axiální síla působící na šneky, která je úměrná viskozitě směsi (vyšší viskozita = vyšší naměřená síla).

Nejdříve byly analyzovány základní LLDPE polymery (*LLDPE 1* a *LLDPE 2*). Záznamy axiálních sil v čase jsou uvedeny na Obr. 47. Obě křivky mají podobný průběh, tedy nejdříve mírný pokles síly v čase, který je dán prohříváním materiálu (materiál je do komory mikrohnětiče dávkován při pokojové teplotě, tedy s vysokou viskozitou). Následně, ale dochází k nárůstu síly, který je mnohem intenzivnější v případě materiálu *LLDPE 1*. S cílem vysvětlit tento nárůst byly oba materiály po testu vytlačeny přes vypouštěcí kapiláru, přelisovány do formy destičky (teplota lisování 170°C), ze které pak byly vyseknuty kruhové vzorky pro rotační reologii. Výsledky měření komplexních viskozit, jak pro původní materiály, tak pro materiály po 120 minutách míchání jsou uvedeny na Obr. 48. Je vidět výrazný nárůst viskozity především v oblasti nízkých frekvencí, což značí významné zvýšení obsahu vysokomolekulárních podílů. S největší pravděpodobností se jedná o zesíťované struktury (gely). Je také zajímavé, že oba materiály po 120 minutách míchání mají přibližně stejnou viskozitu. Nicméně jejich počáteční viskozita je dosti odlišná (*LLDPE 1* má nižší, *LLDPE 2* má vyšší počáteční viskozitu), takže je možno udělat závěr, že materiál *LLDPE 1*

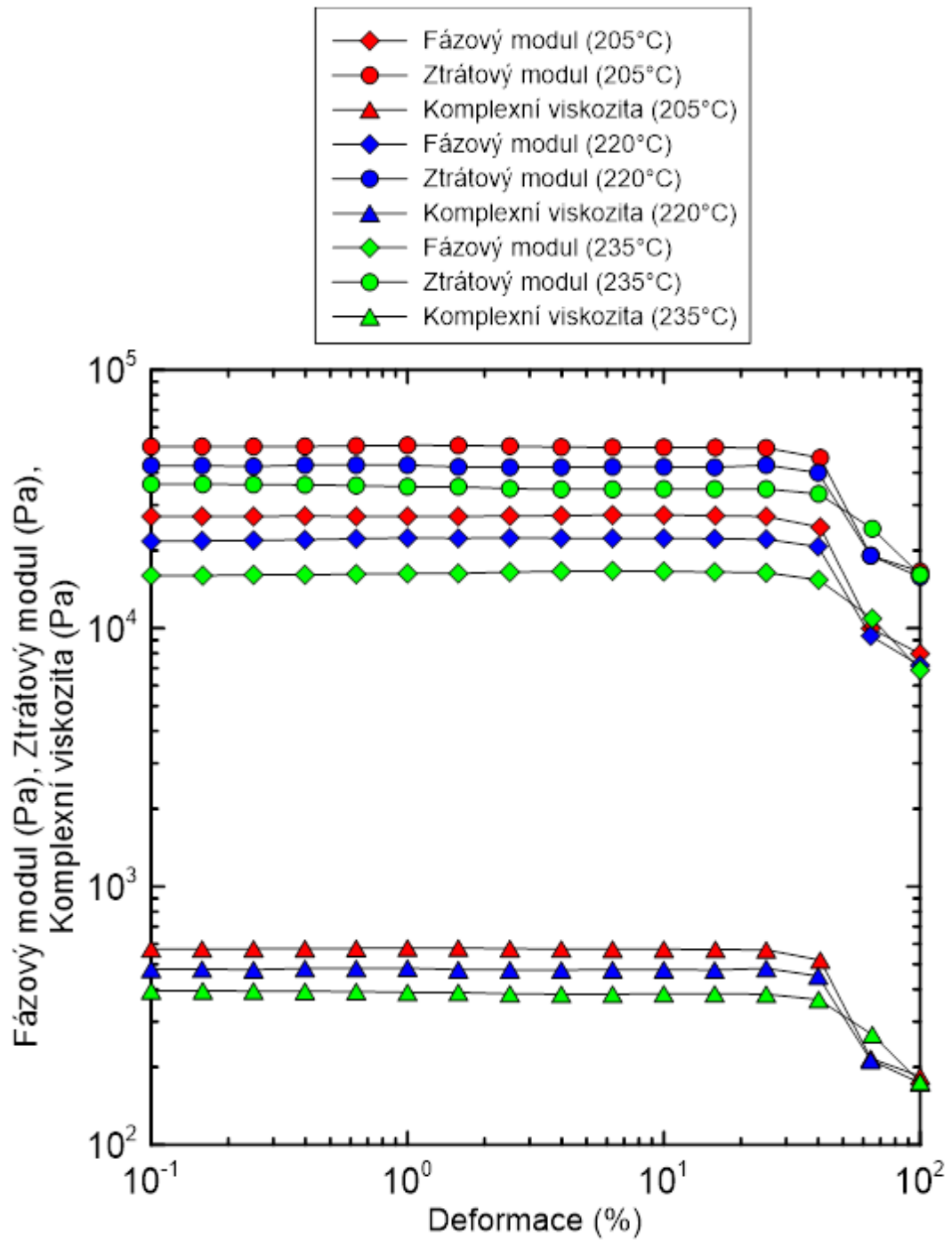
degraduje více než materiál *LLDPE 2*. V tomto trendu jsou i křivky záznamu síly z mikrohnětiče.

Výsledky hodnocení stability všech 5 směsí na mikrohnětiči jsou uvedeny na Obr. 49. S cílem zajistit porovnatelnost měření byly směsi dávkovány objemově (zaplnění komory významně ovlivňuje celkovou naměřenou sílu). Je vidět, že všechny směsi vykazují po určité době nárůst síly (tedy viskozity). Trend je takový, že s nižším obsahem plniva, tedy vyšším obsahem ředícího polymeru je stabilita směsi menší (nárůst síly začíná dříve). S cílem vysvětlit tento trend byly připraveny dva vzorky na SEM mikroskopickou analýzu (oba ze směsi 70 hm.% *masterbatch* + 30 hm.% *LLDPE 2*). Jeden vzorek byl míchán po dobu 10 minut a druhý byl míchán 120 minut. Následně byly vypuštěny přes vypouštěcí kapiláru a struny byly opět zlomeny v kapalném dusíku s cílem hodnotit lomové plochy. Výsledky SEM analýzy jsou uvedeny na Obr. 50 (10 minut míchání) a Obr. 51 (120 minut míchání) a to jak pro střed extrudátu, tak jeho okraj v různých zvětšeních (1000x a 2500x). Ze snímků je zřejmé, že materiál, který byl míchán 10 minut, vykazuje rovnoměrnou distribuci vápence v matrici bez jakýchkoli náznaků aglomerátů popř. zesíťovaných struktur (gelů). Naopak u vzorku míchaného po dobu 120 minut jsou vidět podstatné zesíťované struktury, ve kterých je „zabalený“ vápenec. Nárůst síly je tedy dán především degradací polymerní matrice (zřejmě přestávají fungovat stabilizátory v polymeru) a ne shluky plniva. Tím je také možno vysvětlit trend v Obr. 49 tedy, že síla začíná narůstat nejdříve u směsi s nejnižším obsahem plniva a nejvyšším obsahem ředícího polymeru. Čím vyšší je totiž obsah polymerní složky ve směsi, tím dříve a více polymer degraduje a tvoří zesíťované (gelové) struktury. Z praktického pohledu je tedy při přípravě směsi vždy nutné dbát především na stabilitu polymerní složky, která svou degradací velmi ovlivňuje stabilitu celé směsi. Povrchová úprava plniva zřejmě hraje na stabilitu směsi, namáhané mechanicky v čase při vysoké teplotě, jen minoritní roli.

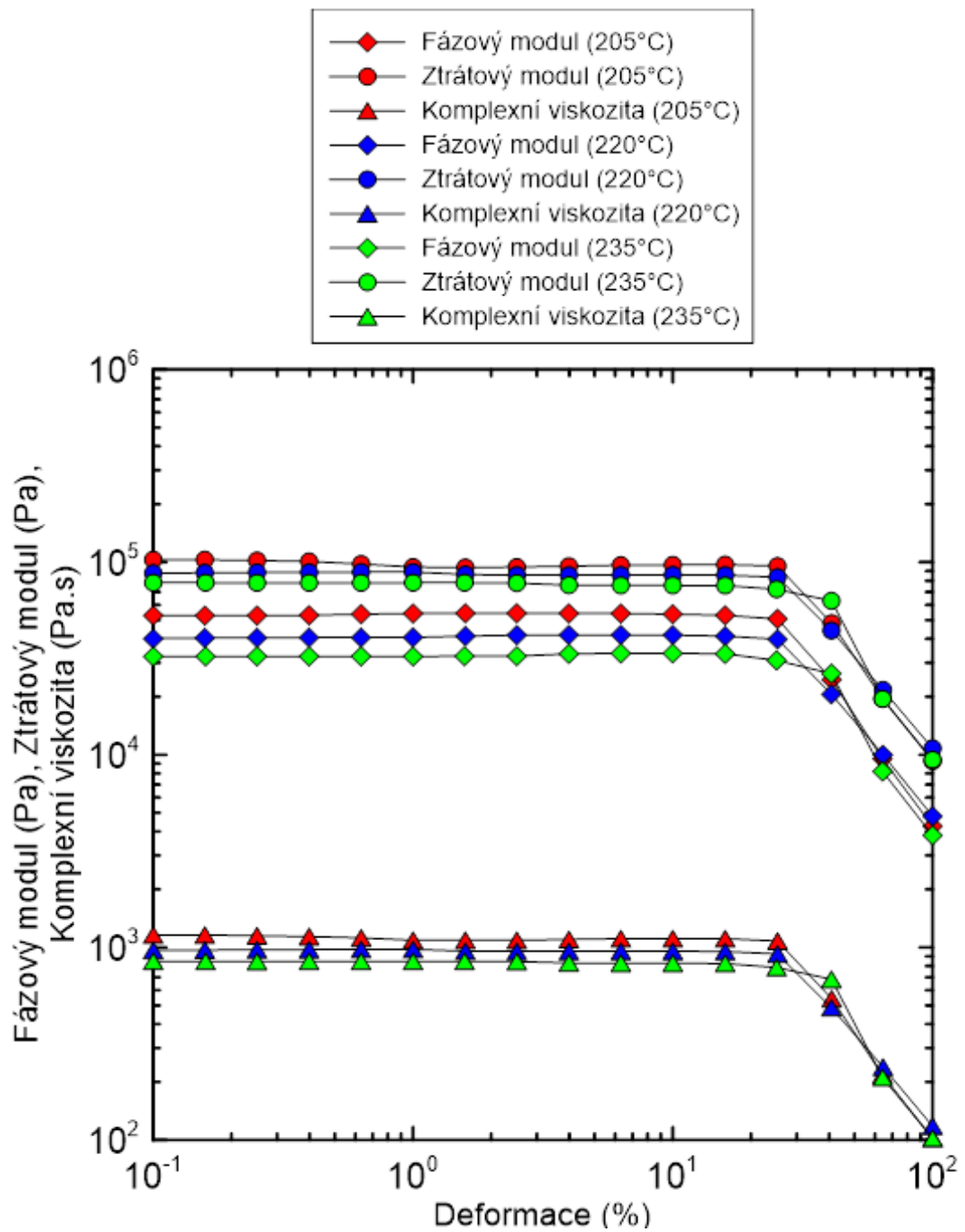
^exo



Obr. 30 DSC křivky pro oba materiály LLDPE (LLDPE 1 a LLDPE 2) – nahoře první chlazení, dole druhé ohřevy

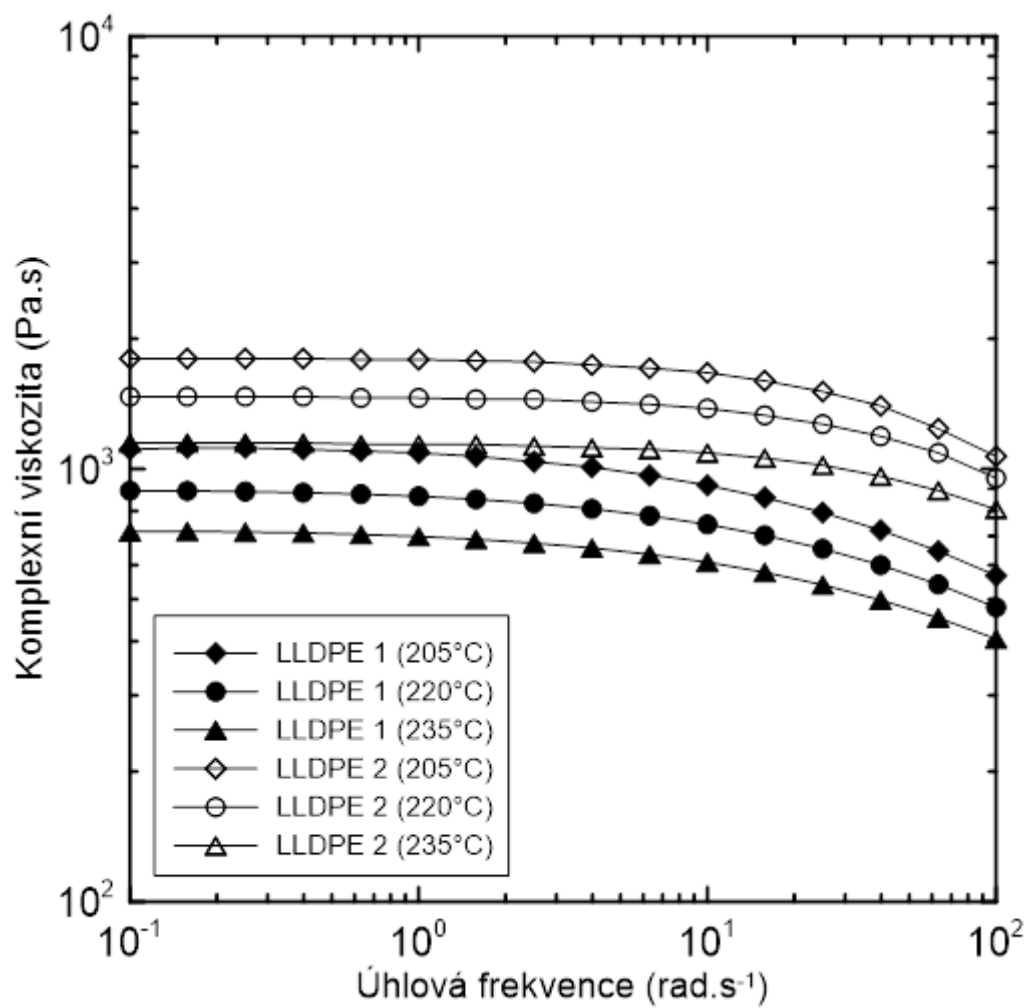


Obr. 31 Závislost fázového modulu, ztrátového modulu a komplexní viskozity na deformaci pro materiál LLDPE 1 při třech teplotách (205°C, 220°C a 235°C)

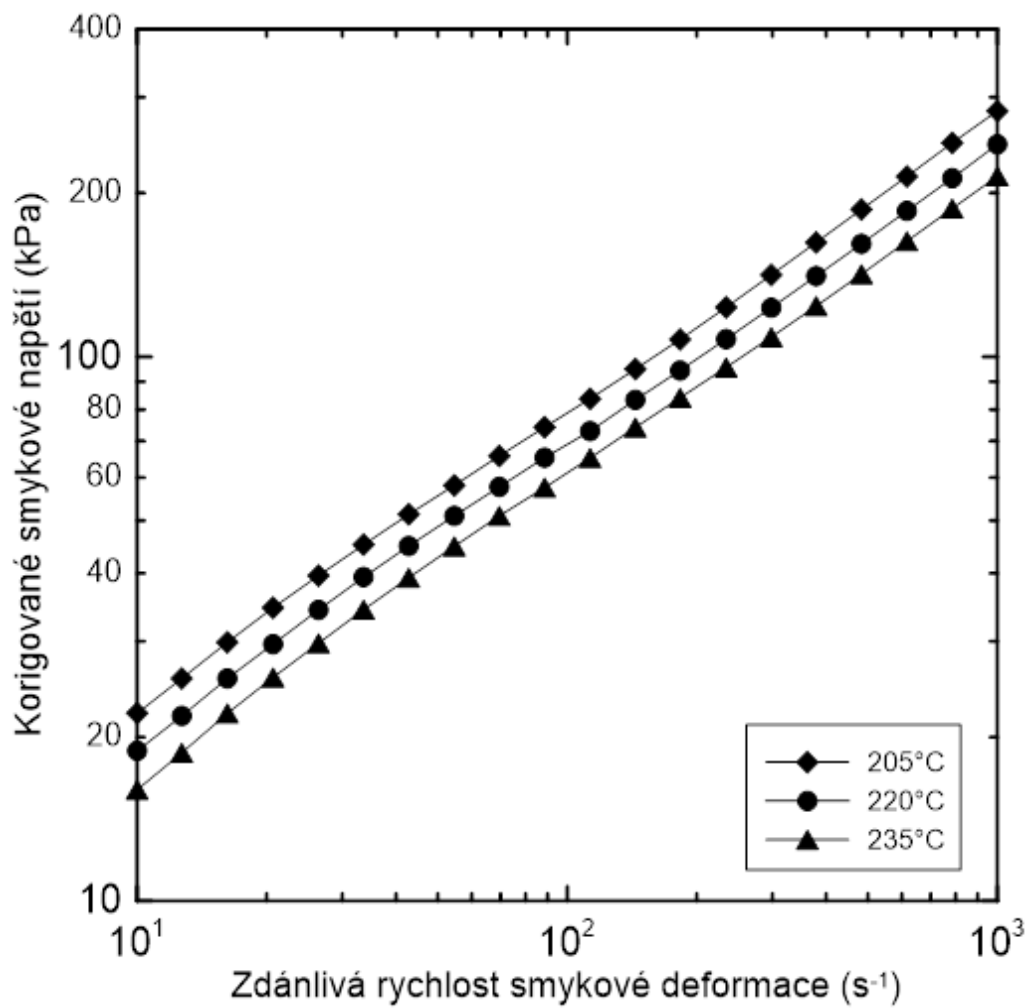


Obr. 32 Závislost fázového modulu, ztrátového modulu a komplexní viskozity na deformaci pro materiál *LLDPE 2* při třech teplotách (205°C, 220°C a 235°C)

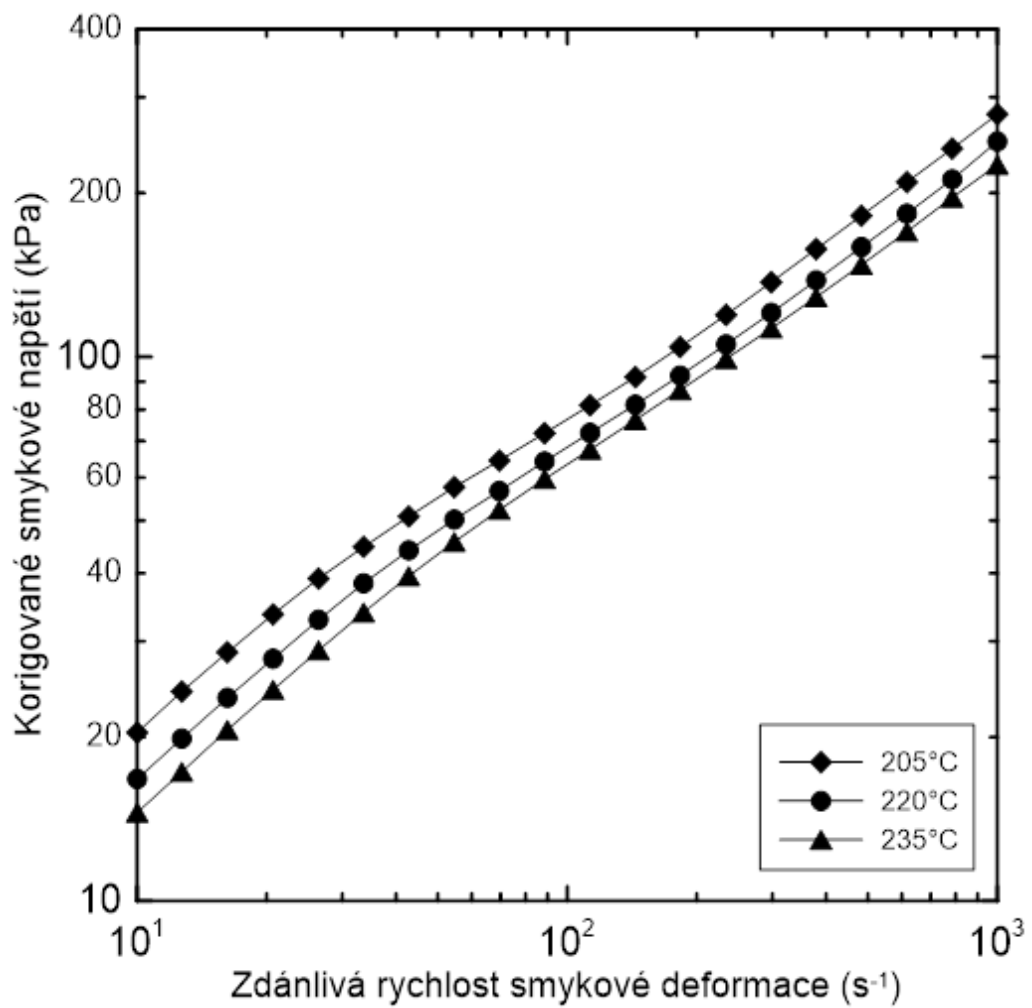




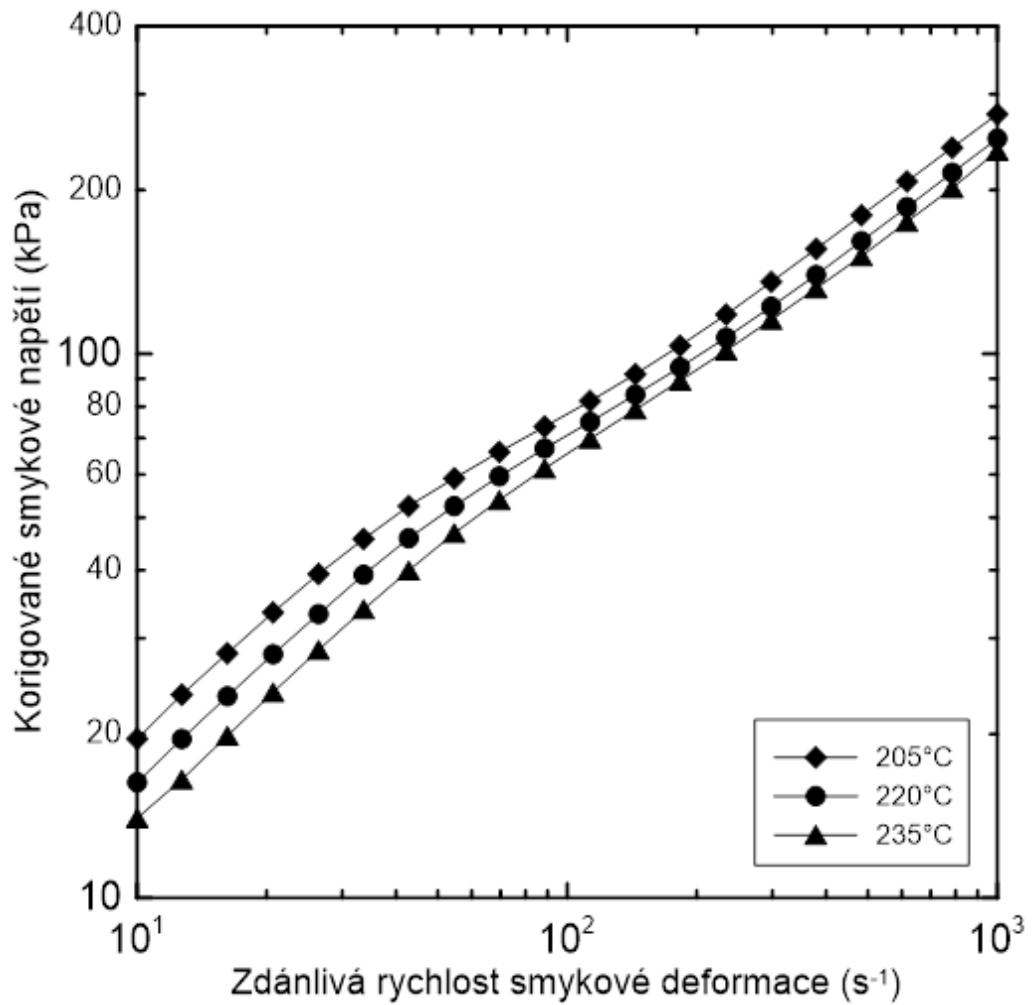
Obr. 33 Závislost komplexní viskozity na úhlové frekvenci pro oba materiály *LLDPE 1* a *LLDPE 2* při třech teplotách (205°C, 220°C a 235°C)



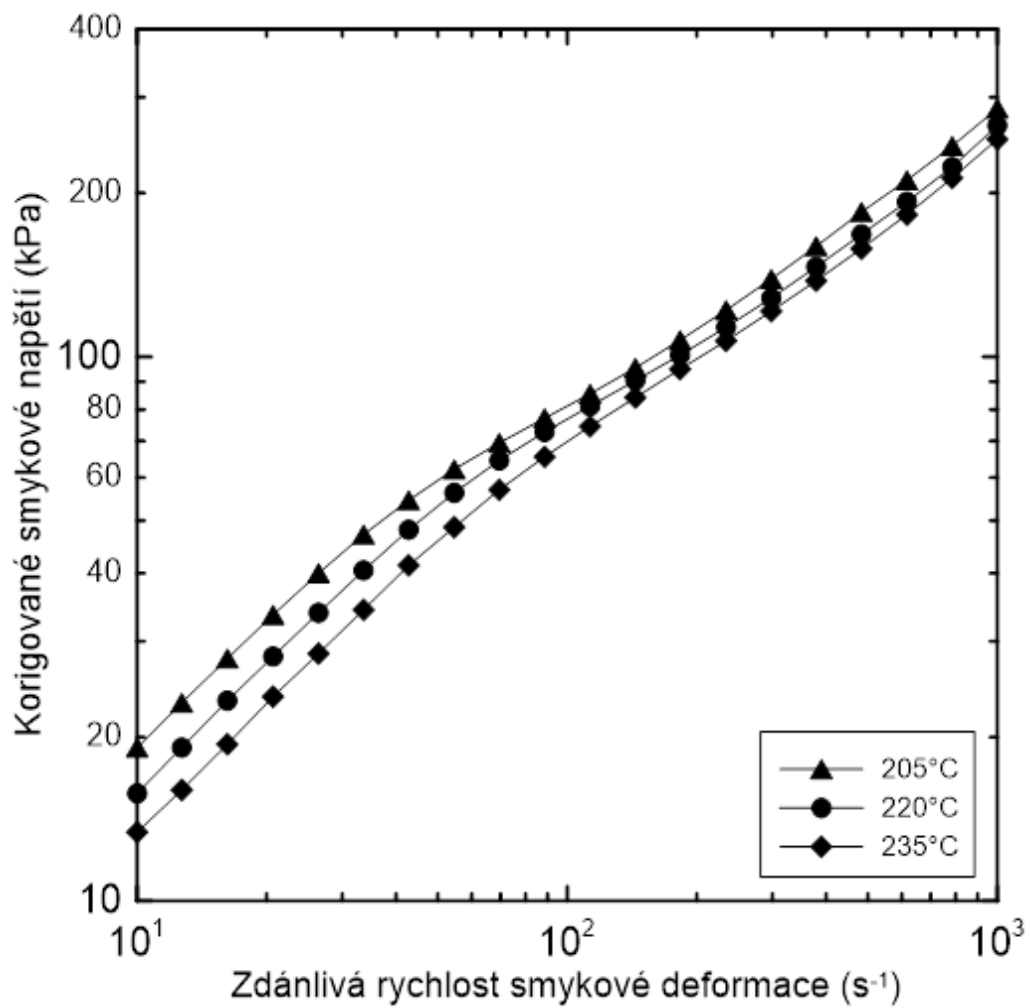
Obr. 34 Závislost korigovaného smykového napětí na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro 100 hm.% *masterbatch* při třech teplotách (205°C, 220°C a 235°C)



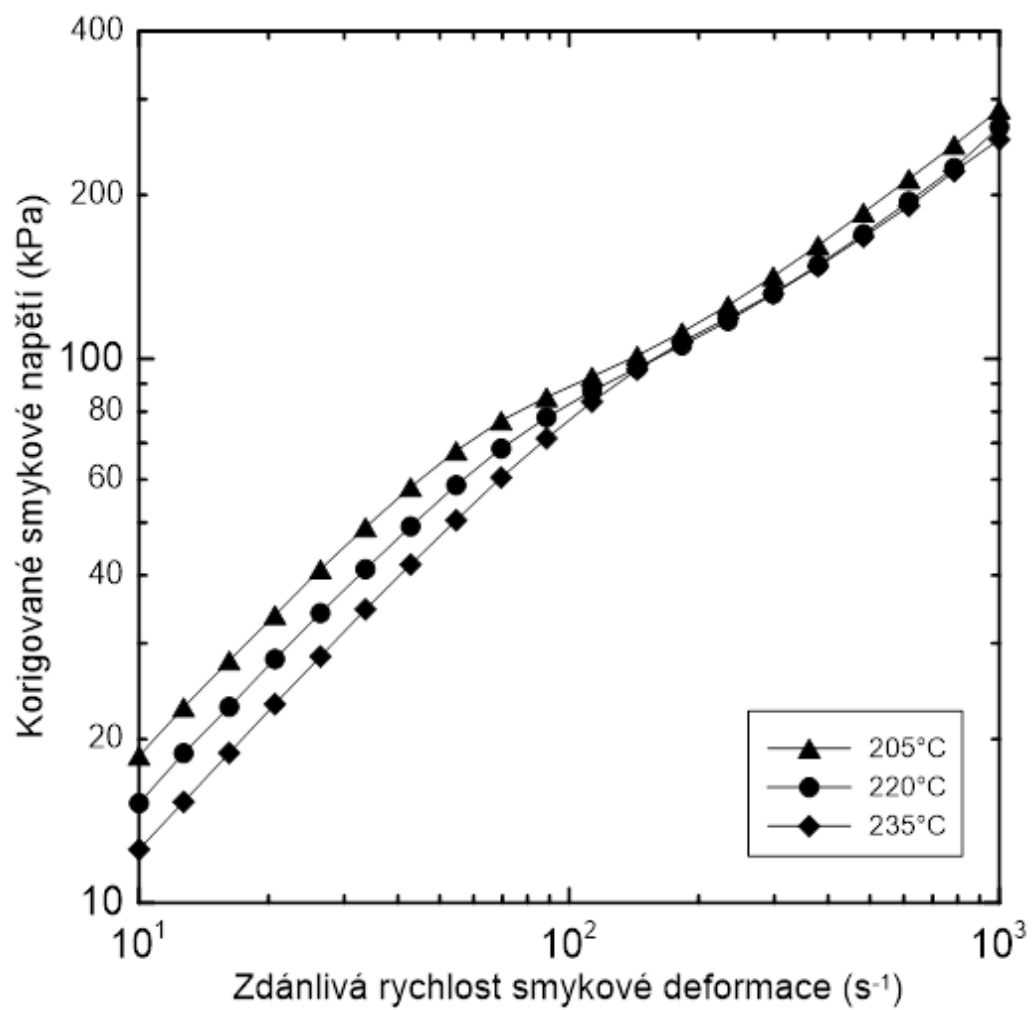
Obr. 35 Závislost korigovaného smykového napětí na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro směs 90 hm.% *masterbatch* + 10 hm.% *LLDPE 2* při třech teplotách (205°C, 220°C a 235°C)



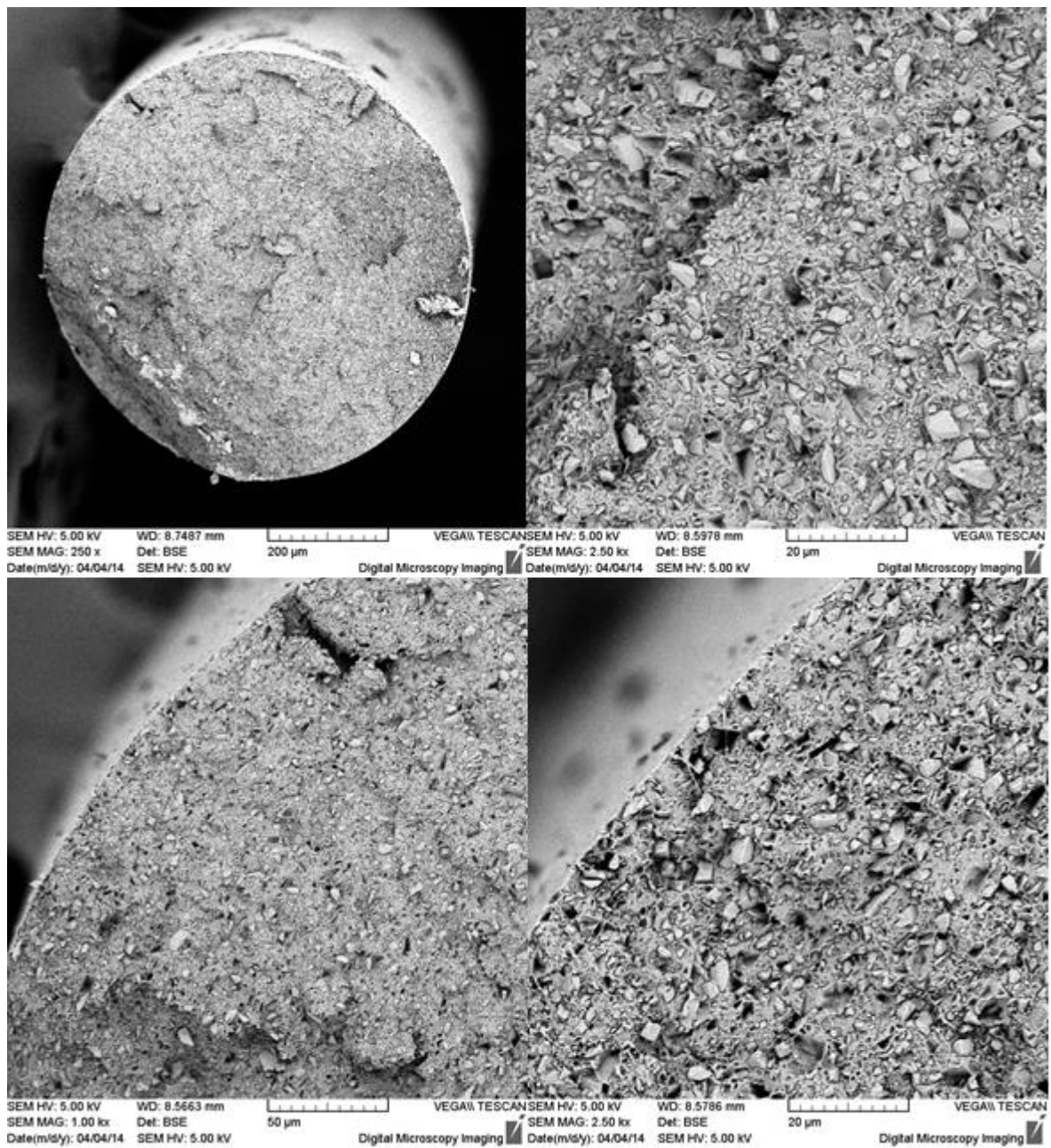
Obr. 36 Závislost korigovaného smykového napětí na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro směs 80 hm.% *masterbatch* + 20 hm.% *LLDPE 2* při třech teplotách (205°C, 220°C a 235°C)



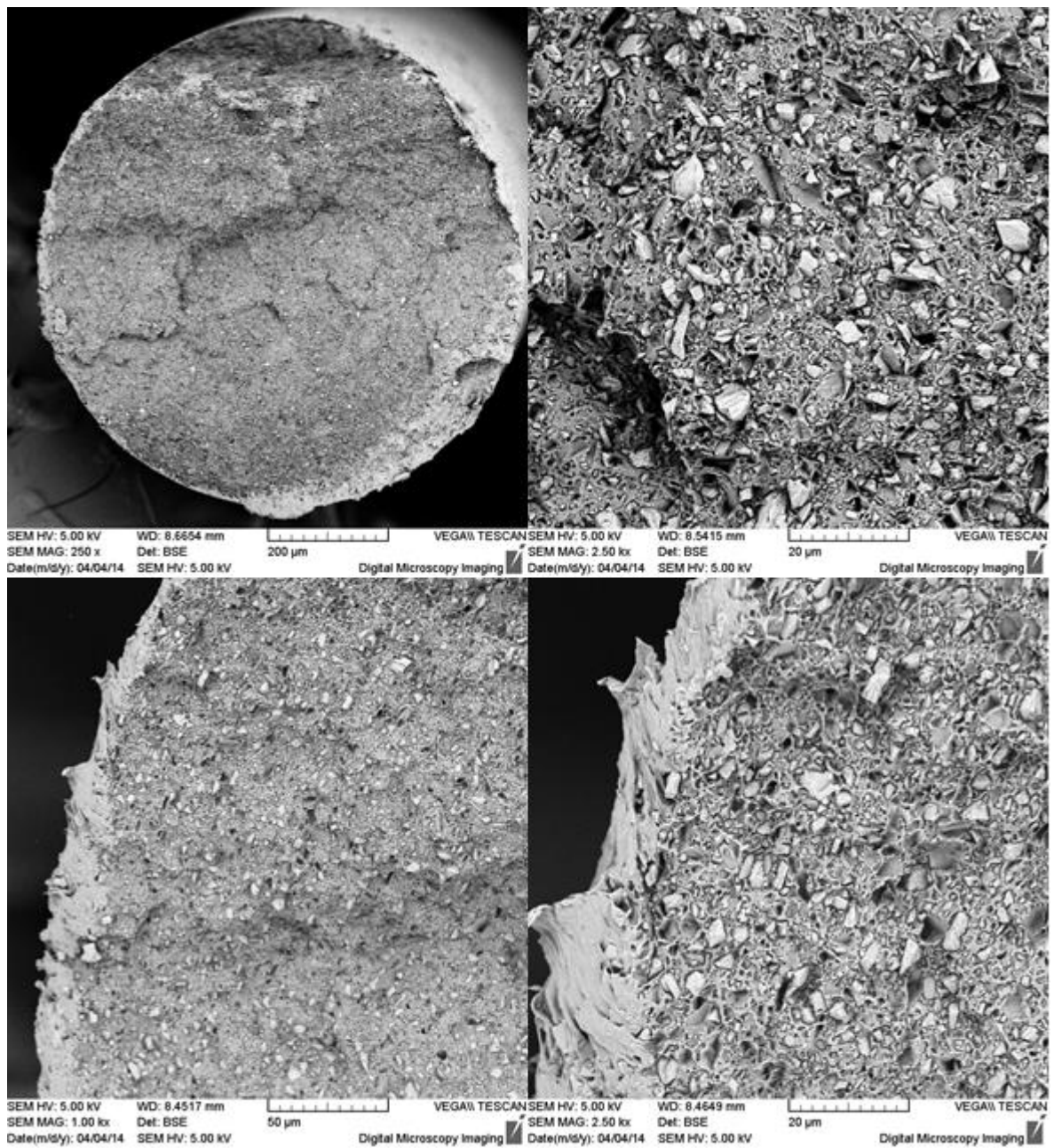
Obr. 37 Závislost korigovaného smykového napětí na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro směs 70 hm.% *masterbatch* + 30 hm.% *LLDPE 2* při třech teplotách (205°C, 220°C a 235°C)



Obr. 38 Závislost korigovaného smykového napětí na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro směs 60 hm.% *masterbatch* + 40 hm.% *LLDPE 2* při třech teplotách (205°C, 220°C a 235°C)

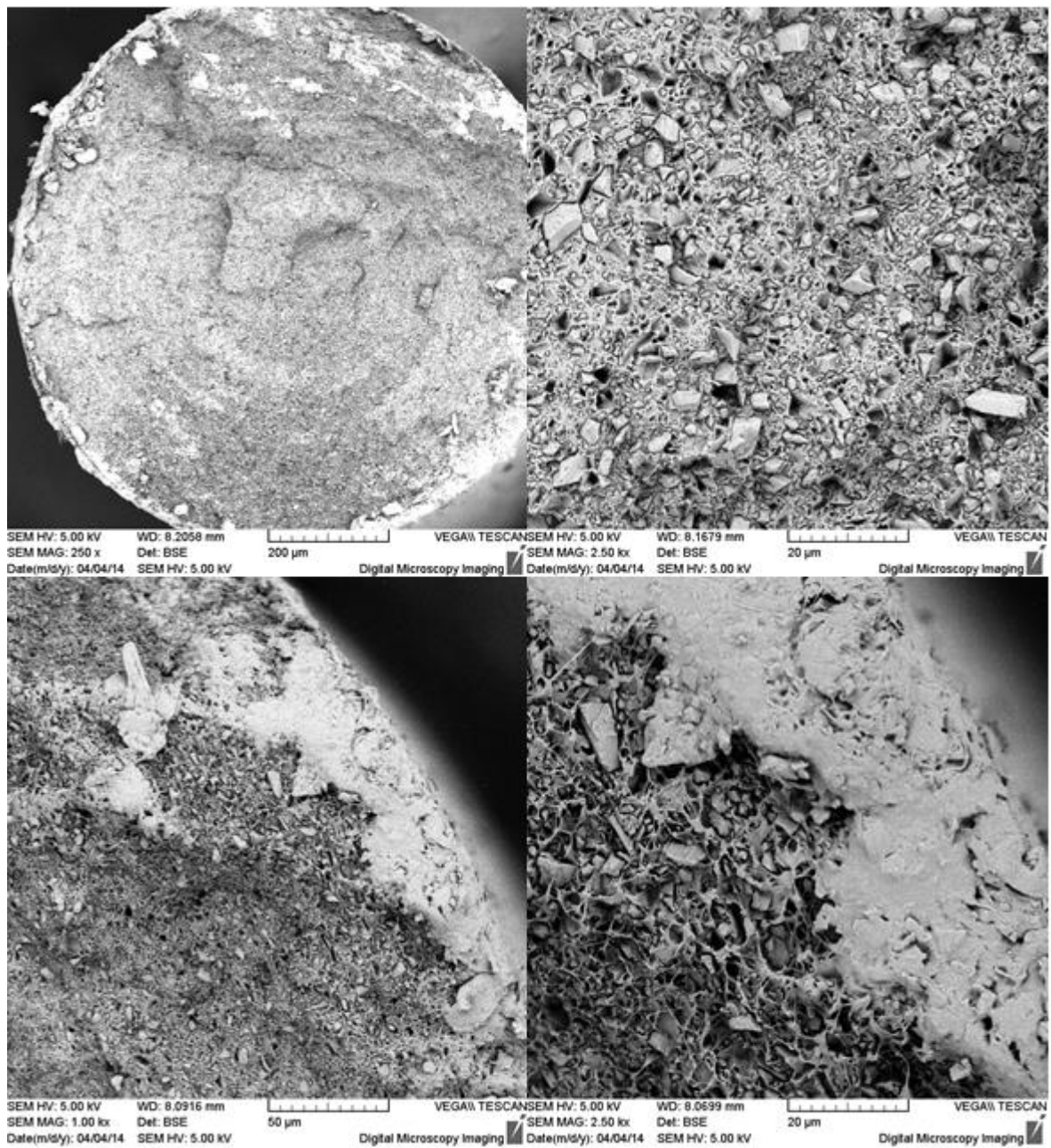


Obr. 39 SEM snímky lomových ploch vytlačených extrudátů (celkový pohled, střed a okraj) na kapilárním reometru (průměr kapiláry 1 mm) směsi 70 hm.% *masterbatch* + 30 hm.% *LLDPE 2* při rychlosti  $10 \text{ s}^{-1}$  a teplotě  $220^\circ\text{C}$ . Zvětšení jsou popsána u jednotlivých snímků.

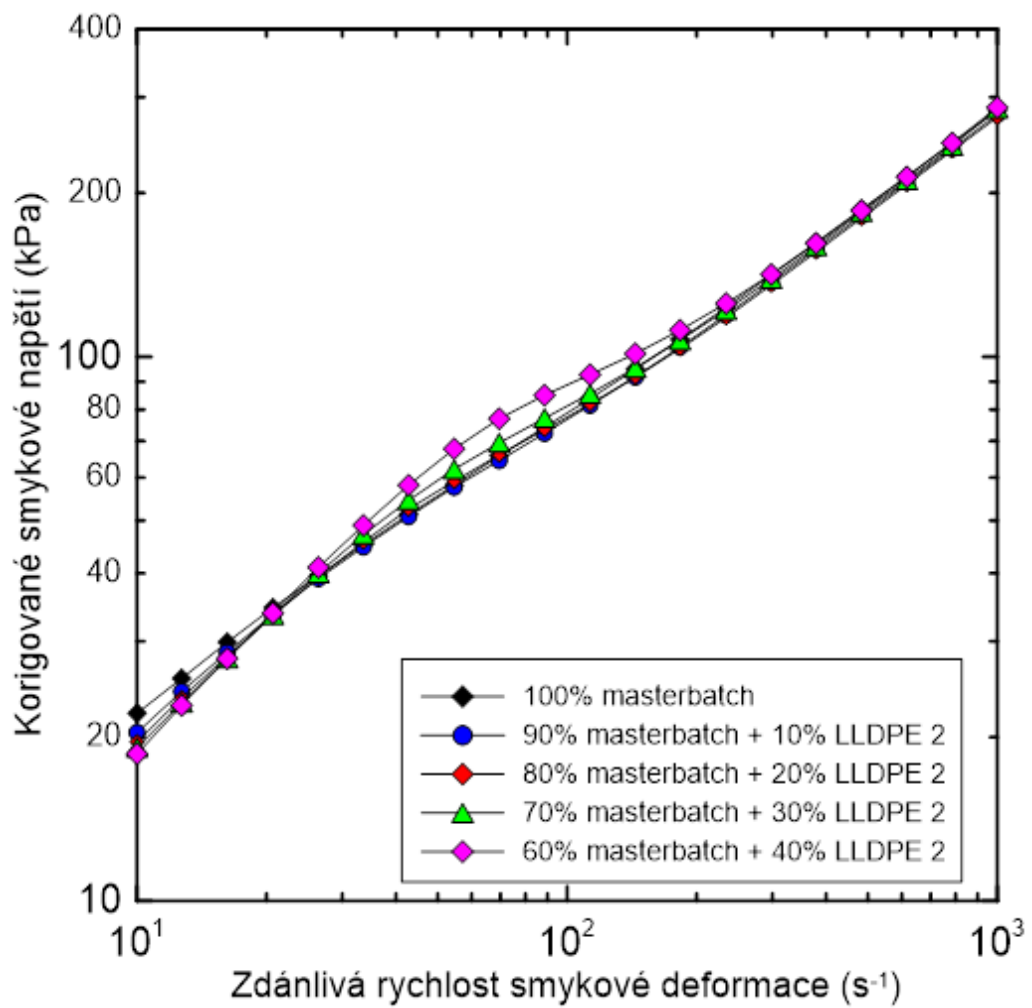


Obr. 40 SEM snímky lomových ploch vytlačených extrudátů (celkový pohled, střed a okraj) na kapilárním reometru (průměr kapiláry 1 mm) směsi 70 hm.% *masterbatch* + 30 hm.% *LLDPE 2* při rychlosti  $113 \text{ s}^{-1}$  a teplotě  $220^\circ\text{C}$ . Zvětšení jsou popsána u jednotlivých snímků.

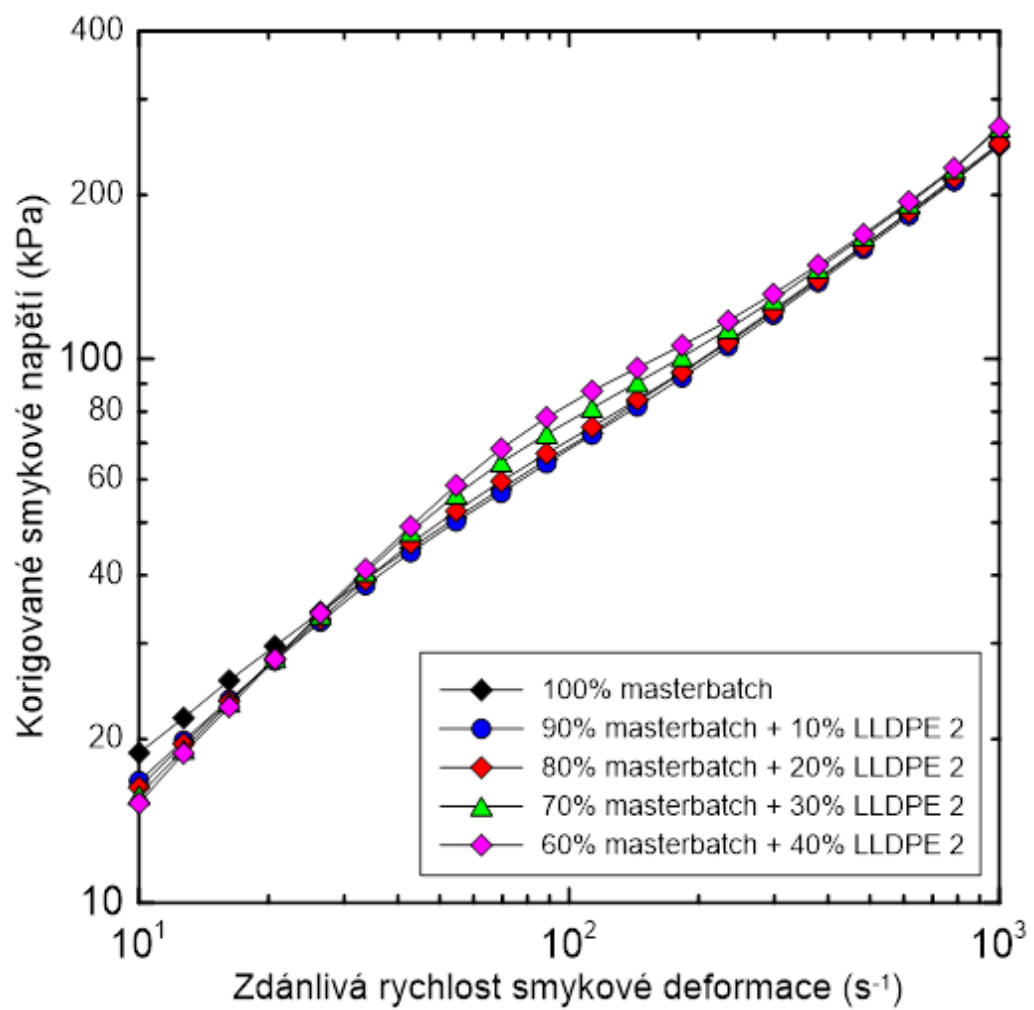




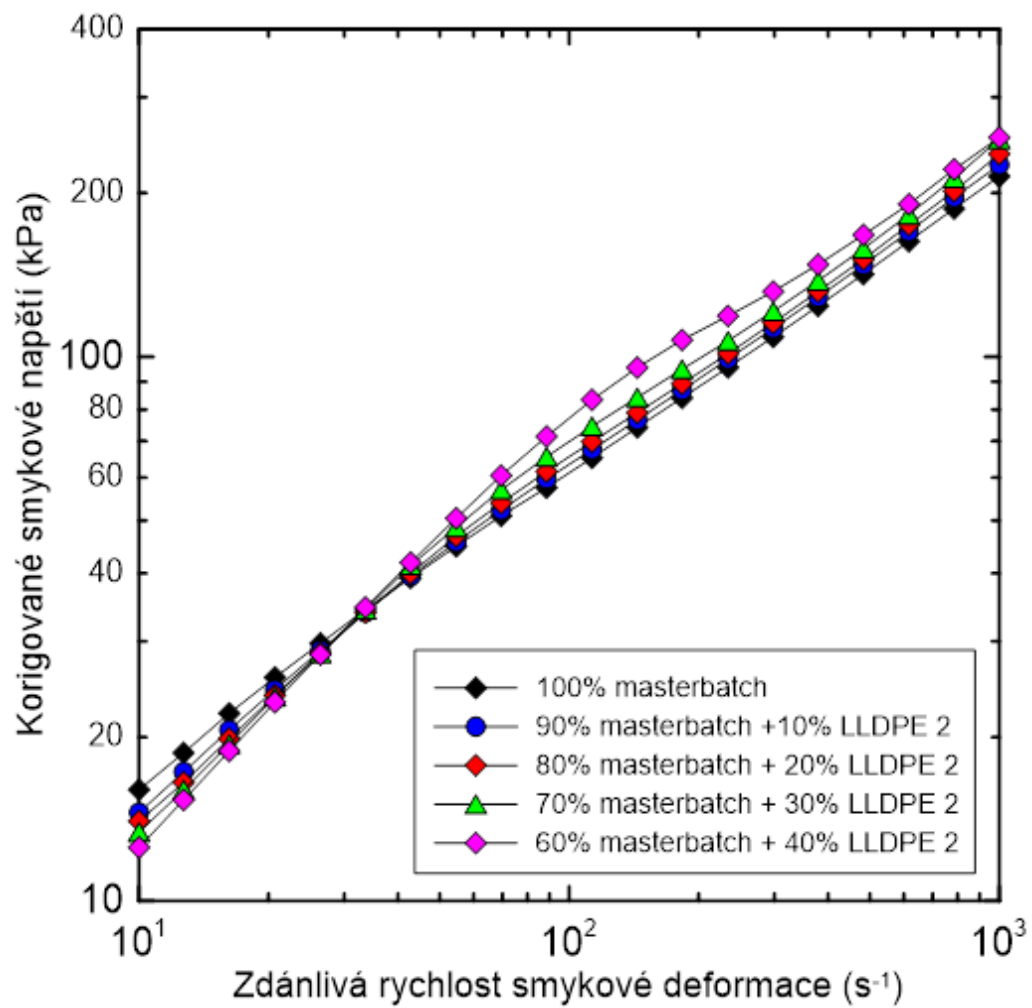
Obr. 41 SEM snímky lomových ploch vytlačených extrudátů (celkový pohled, střed a okraj) na kapilárním reometru (průměr kapiláry 1 mm) směsi 70 hm.% *masterbatch* + 30 hm.% *LLDPE 2* při rychlosti  $1000 \text{ s}^{-1}$  a teplotě  $220^\circ\text{C}$ . Zvětšení jsou popsána u jednotlivých snímků.



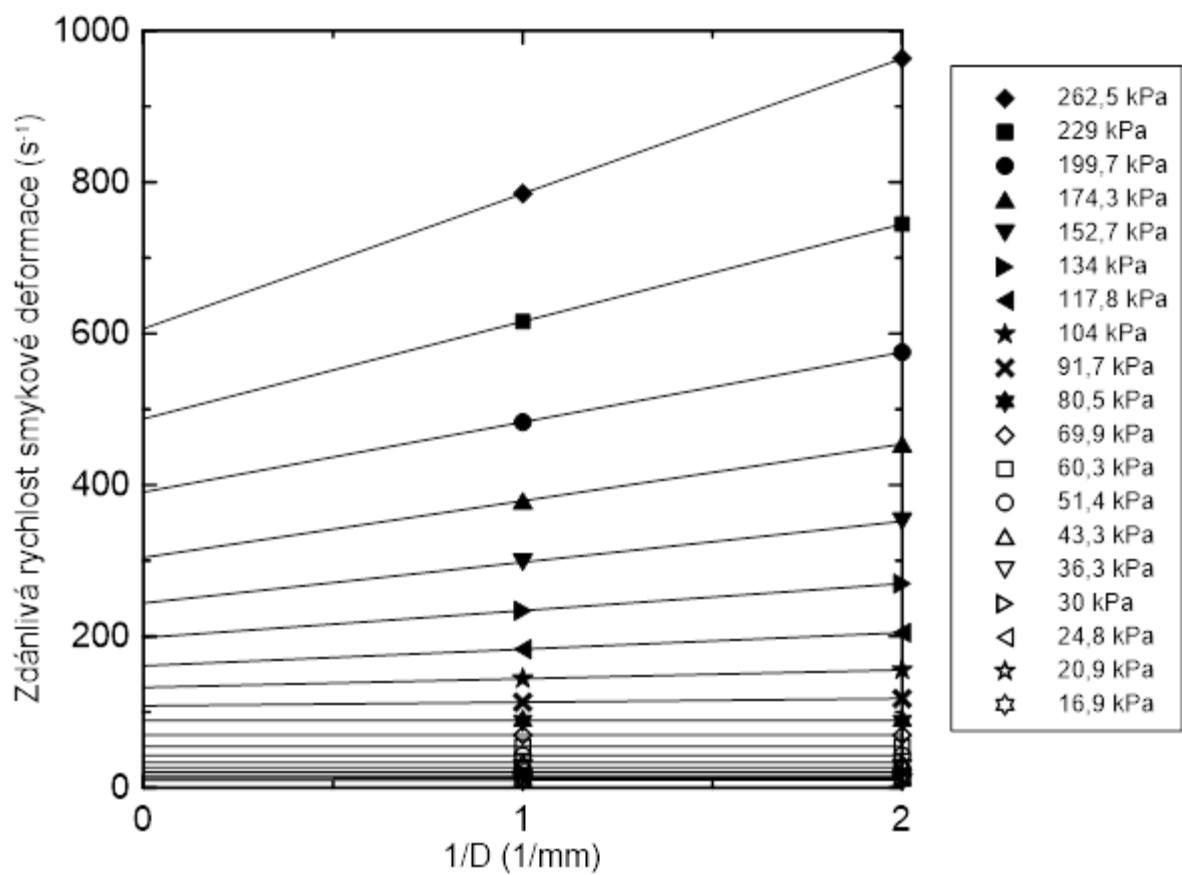
Obr. 42 Závislost korigovaného smykového napětí na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro všechny směsi při teplotě 205°C



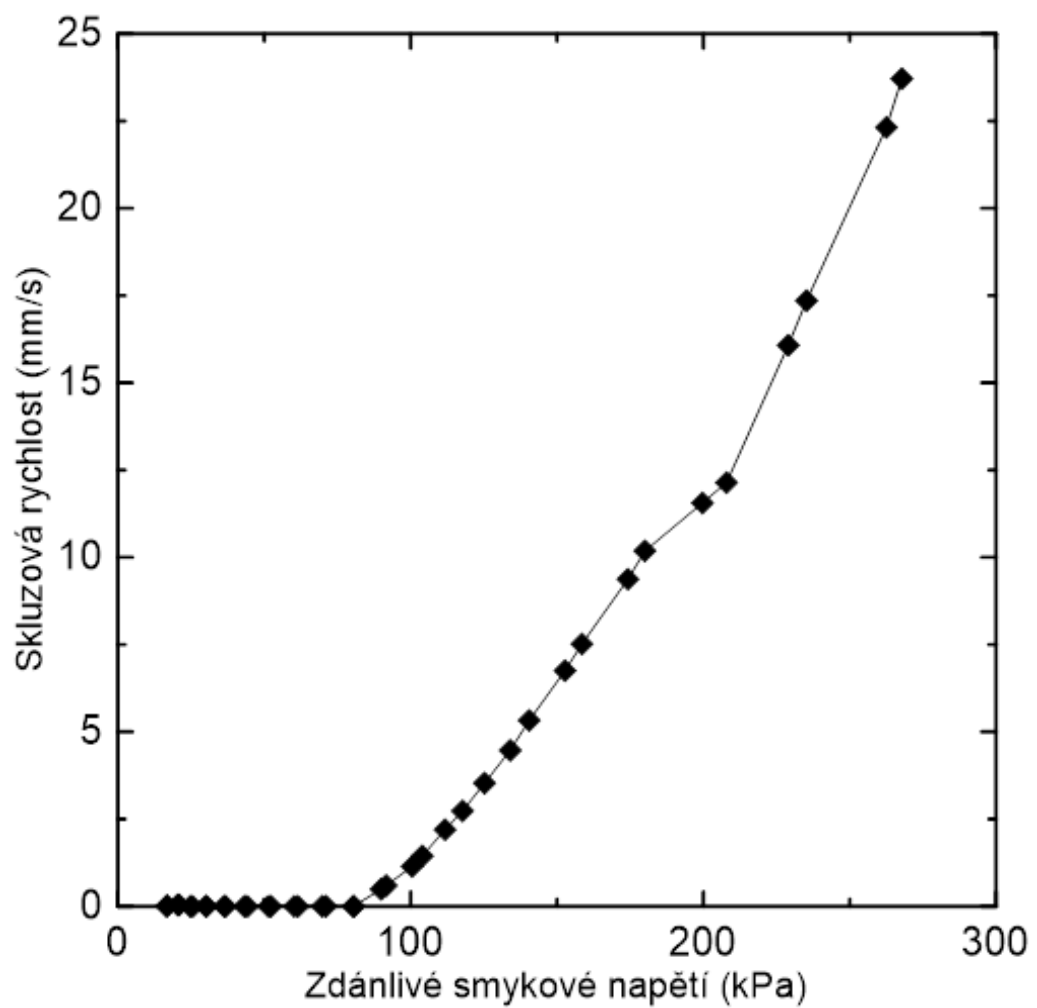
Obr. 43 Závislost korigovaného smykového napětí na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro všechny směsi při teplotě 220°C



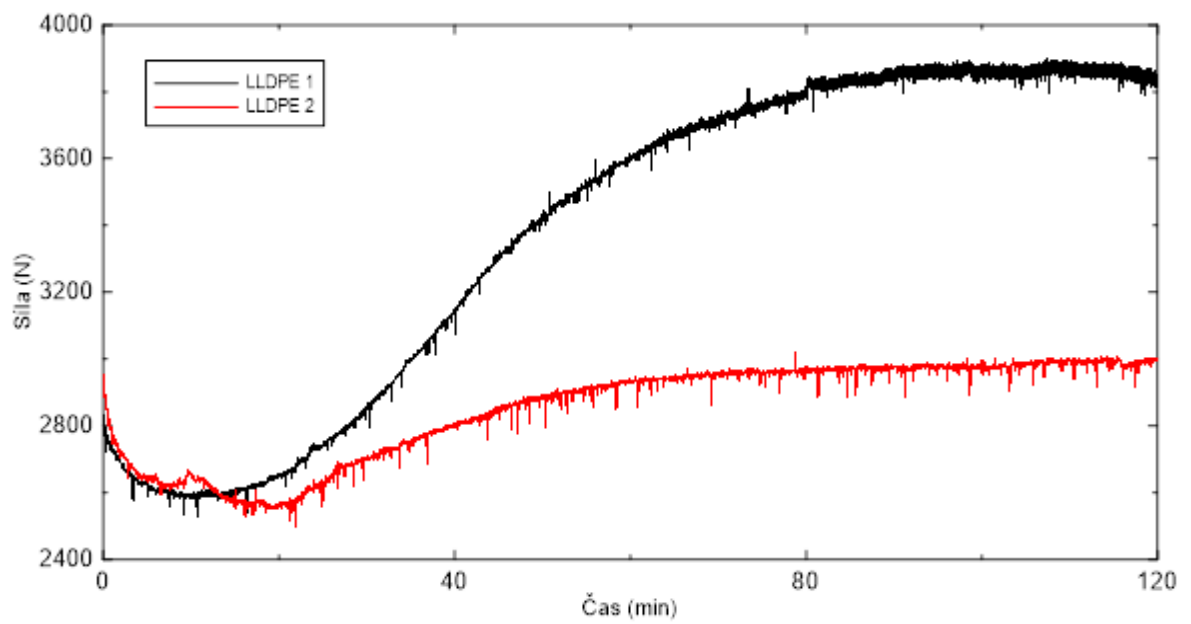
Obr. 44 Závislost korigovaného smykového napětí na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro všechny směsi při teplotě  $235^\circ\text{C}$



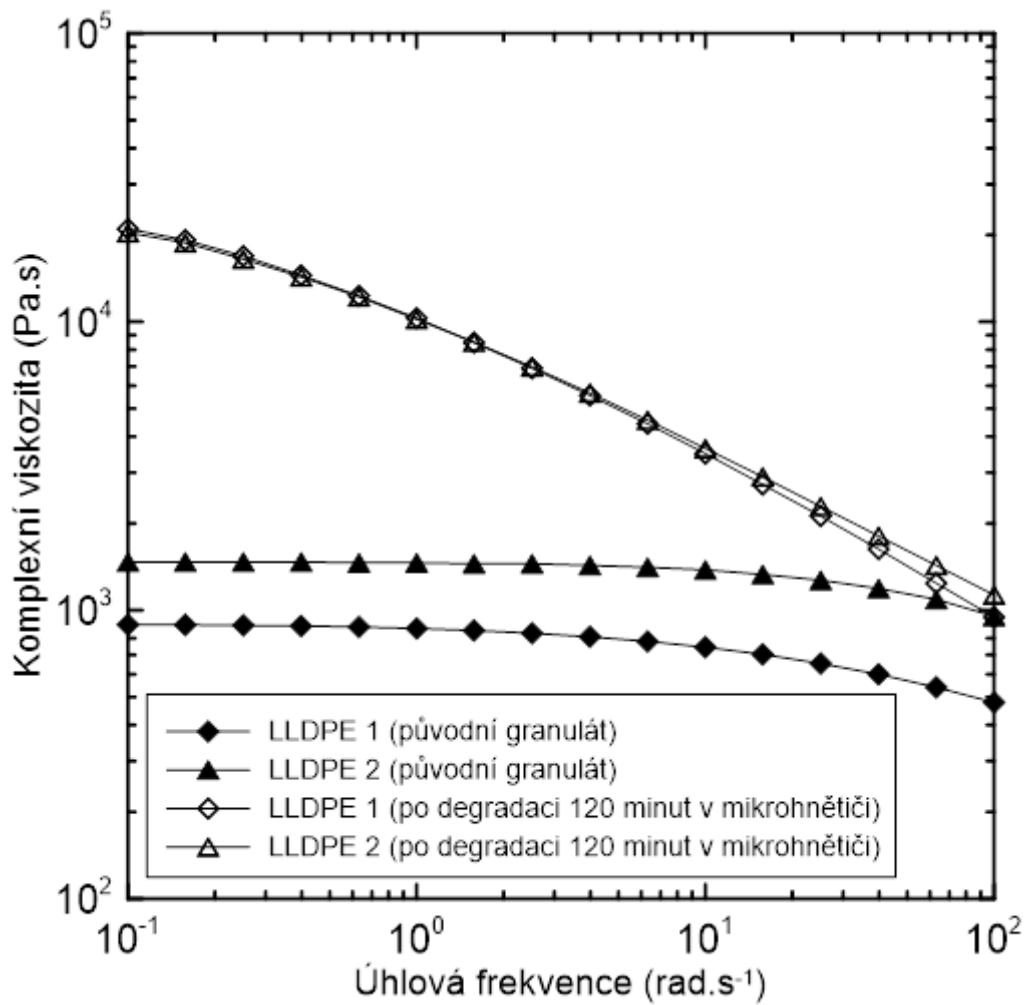
Obr. 45 Mooney graf pro směs 70 hm.% *masterbatch* + 30 hm.% *LLDPE 2* při teplotě 220°C



Obr. 46 Závislost skluzové rychlosti na zdánlivém smykovém napětí pro směs 70 hm.%  
*masterbatch* + 30 hm.% *LLDPE 2* při teplotě 220°C

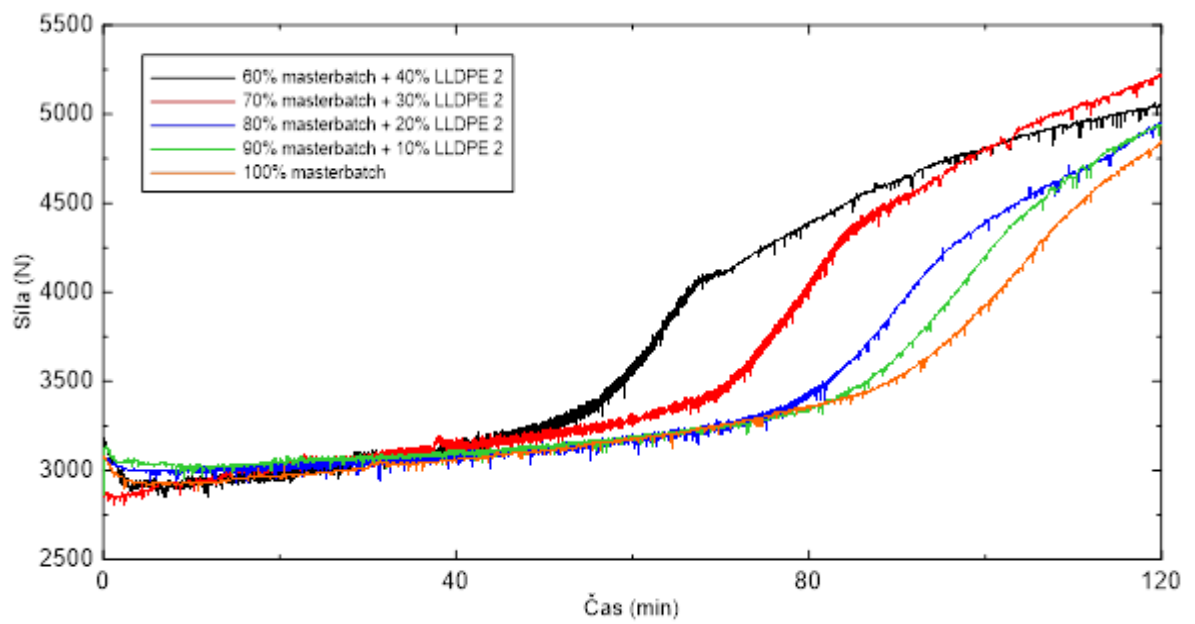


Obr. 47 Závislost síly na čase při míchání materiálů *LLDPE 1* a *LLDPE 2* (podmínky míchání: 50 ot./min, teplota 220°C)

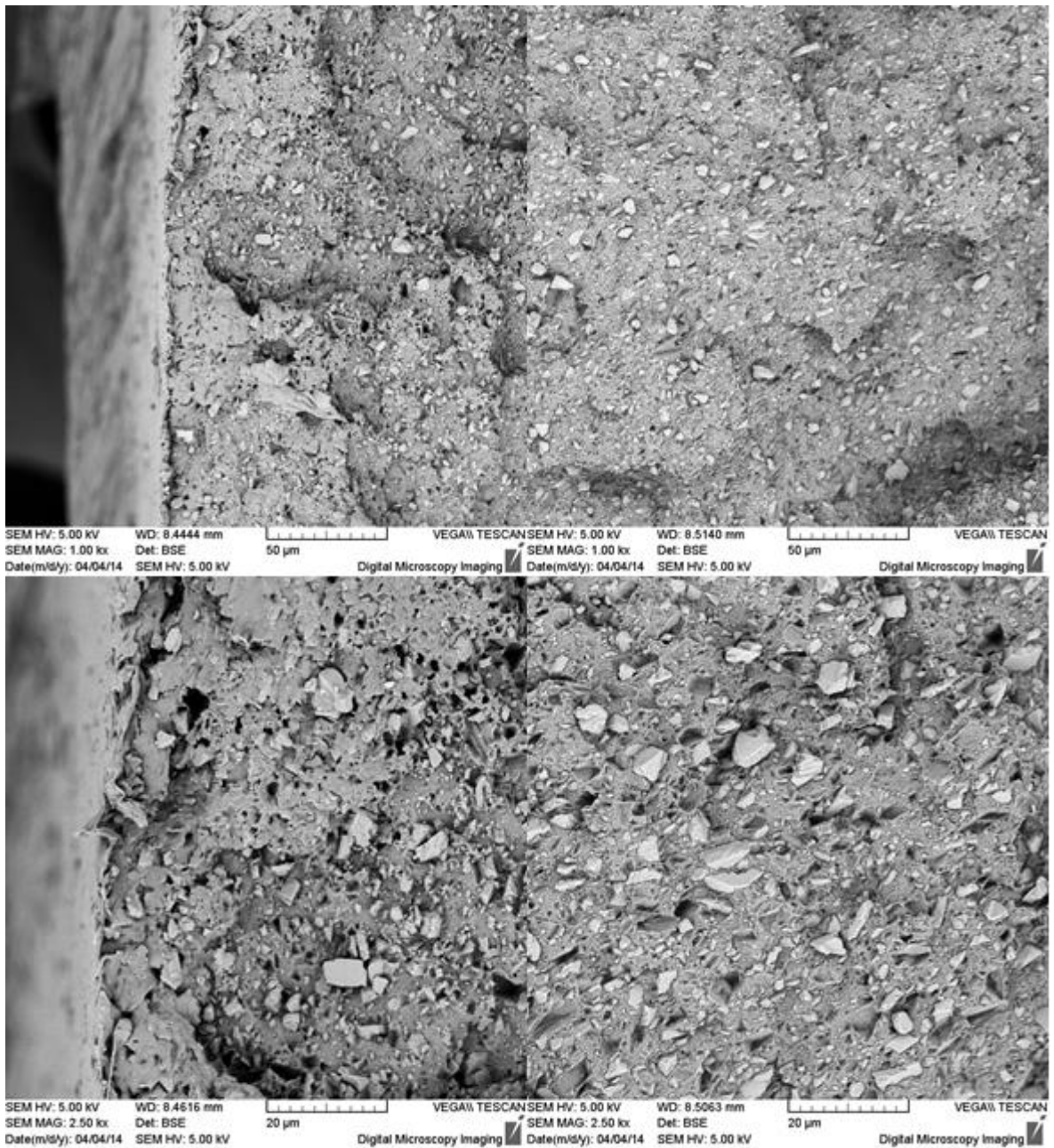


Obr. 48 Závislost komplexní viskozity na úhlové frekvenci pro materiály *LLDPE 1* a *LLDPE 2* před mícháním (původní granulát) a po 120 minutách míchání v mikrohnětiči

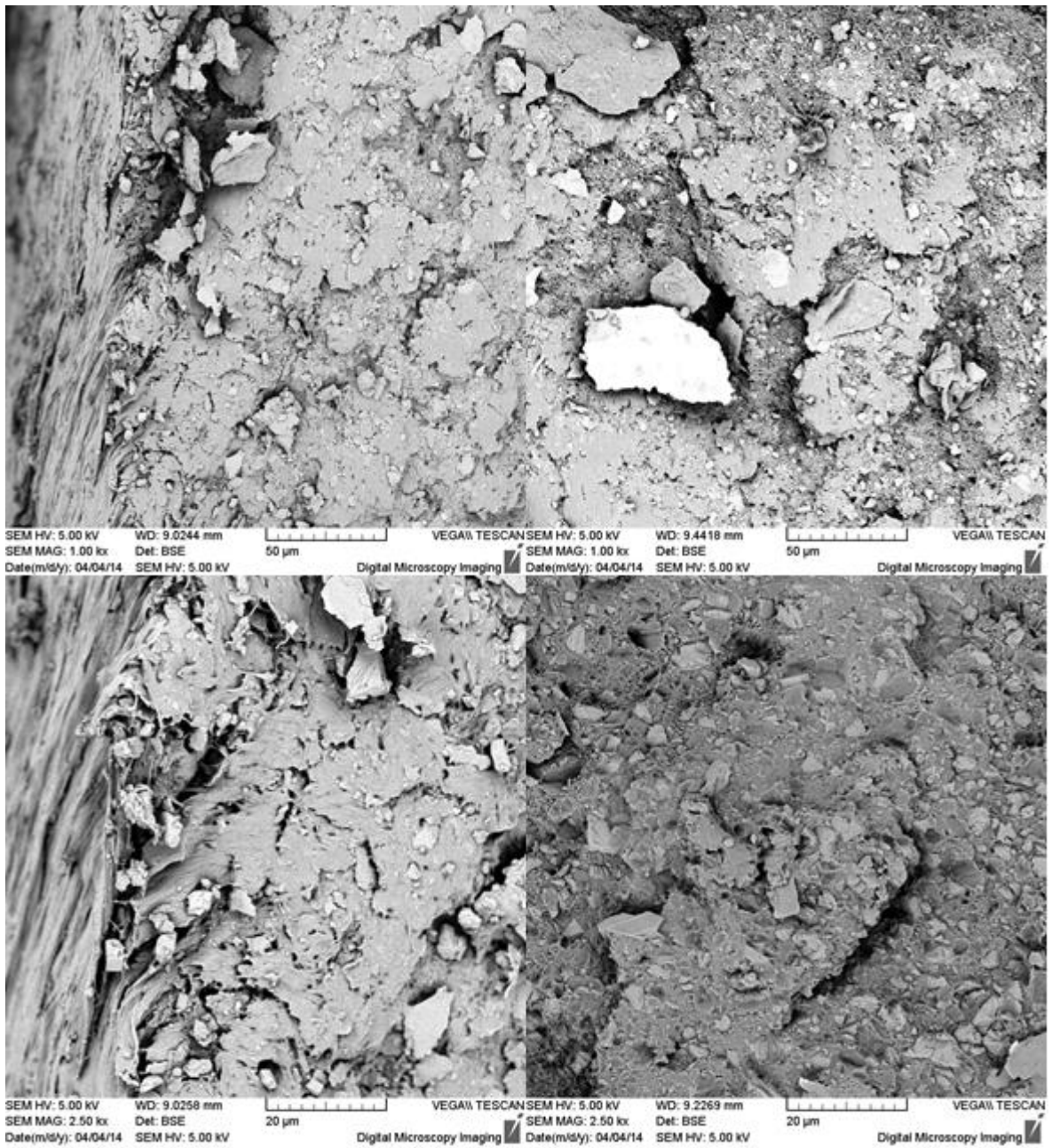




Obr. 49 Závislost síly na čase při míchání směsí obsahujících vápenec (podmínky míchání: 50 ot./min, teplota 220°C)



Obr. 50 SEM snímky lomových ploch vytlačených extrudátů (okraj - vlevo, střed - vpravo) na mikrohnětiči po 10 minutách míchání (podmínky míchání: 50 ot./min, teplota 220°C) směsi 70 hm.% *masterbatch* + 30 hm.% *LLDPE 2*. Zvětšení jsou popsána u jednotlivých snímků.



Obr. 51 SEM snímky lomových ploch vytlačených extrudátů (okraj - vlevo, střed - vpravo) na mikrohnětiči po 120 minutách míchání (podmínky míchání: 50 ot./min, teplota 220°C) směsi 70 hm.% *masterbatch* + 30 hm.% *LLDPE 2*. Zvětšení jsou popsána u jednotlivých snímků.

## ZÁVĚR

Tato diplomová práce byla zaměřena na studium reologického chování vysokoplněných polymerních směsí. Bylo připraveno 5 směsí s různým obsahem základního polymeru/ředícího polymeru/plniva. Následně byly tyto směsi reologicky ohodnoceny na kapilárním reometru ve vysokých smykových rychlostech a to včetně detailní analýzy skluzu Mooneho technikou a SEM mikroskopie vytlačených extrudátů. Také byla stanovena stabilita všech směsí i základních polymerů v čase při míchání na mikrohnětiči.

Nejdůležitější výsledky této práce se dají shrnout následovně:

- 1) Princip skluzu na stěně je u vysoce plněných polymerních systémů založen na přerozdělení plniva a polymeru v tenké vrstvě u stěny (plnivo je vytlačeno směrem ke středu kapiláry, u stěny teče jen polymer).
- 2) Se snižujícím se obsahem plniva (zvyšujícím se obsah polymeru složky) se skluz na stěně stává intenzivnějším.
- 3) Se zvyšující se teplotou se oblast skluzu posouvá do vyšších rychlostí smykové deformace.
- 4) Stabilita zkoumané vysokoplněné polymerní směsi je dána především stabilitou polymeru, který v čase začíná degradovat a zvyšovat svoji viskozitu.
- 5) Se snižujícím se obsahem plniva (zvyšujícím se obsahem polymeru složky) klesá stabilita zkoumané směsi a to z důvodu intenzivnější degradace polymeru matrice.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BINGHAM, E. C. *Editorial. Journal of Rheology*. 1929. 1, 93-95 (1929).
- [2] STEFFE, J. F. *Rheological methods in food process engineering*. 2 edition. East Lansing, United States of America: Freeman press, 1996, 418 s., ISBN 0-9632036-1-4.
- [3] LABA, D. *Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries*. Marcel Dekker: USA, 1993, 431 s., ISBN 0-8247-9090-1.
- [4] LIN, H. W., CHANG, C. P., HWU, W. H. *The rheological behaviors of screen-printing pastes*. J. Mat. Proc. Tec. 197, 284-291 (2008).
- [5] DEALY, John M., LARSON, Ronald G. *Structure and Rheology of Molten Polymers: from structure to flow behavior and back again*. Munich: Hanser Publishers, 2006, xiv, 516 s. ISBN 1-56990-381-0.
- [6] AGASSANT, J. F, AVENAS, P., SERGENT, J. P., CARREAU, P. J. *Polymer processing: principles and modeling*. München, Germany: Hanser Publishers, 1991, 475 s., ISBN 3-446-14584-2.
- [7] OSSWALD, T. A., HERNÁNDEZ-ORTIZ, J. P. *Polymer Processing: Modeling and Simulation*. München, Germany: Hanser Publishers, 2006, 592 s., ISBN 3-446-40381-7.
- [8] HATZIKIRIAKOS, S. V., MIGLER, K. B. *Polymer processing instabilities: Control and Understanding*. New York, United States of America: Marcel Dekker, 2005, 470 s., ISBN 0-8247-5386-0.
- [9] BARTOVSKÁ, Lidmila, ŠIŠKOVÁ, Marie. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav* [elektronická skripta]. Version 1.0. Praha: VŠCHT Praha, 2005, [cit. 2013-11-02]. Plný text je dostupný z <[http://vydavatelství.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-80-7080-579-X/pages-img/136.html](http://vydavatelství.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pages-img/136.html)>
- [10] *Internetový portál ústavu fyziky a materiálového inženýrství, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, fakulta technologická* [online studijní materiály]. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2010, [cit. 2013-11-02]. Plný text je dostupný z <[http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika\\_pol/FP\\_01.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_01.pdf)>

- [11] *Internetový portál ústavu fyziky a materiálového inženýrství, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, fakulta technologická* [online studijní materiály]. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2010, [cit. 2013-11-05]. Plný text je dostupný z <[http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika\\_pol/FP\\_02.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_02.pdf)>
- [12] MACOSCO, C. W. *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*. New York, United States of America: John Willey & Sons, 1993, 550 s., ISBN 0-417-18575-2.
- [13] *Viskozita tekutin a její měření* [elektronická skripta]. Ostrava: VŠB – Technická univerzita, 2010, [cit. 2013-11-05]. Plný text je dostupný z <<http://www.338.vsb.cz/PDF/TEXTviskozitaPDF.pdf>>
- [14] MUSIL, Jan. *Development of Improved Entrance Pressure Drop Technique for Extensional Viscosity Determination*. 2008, 170 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.
- [15] SKÁLA, Tomáš. *Porovnání CAE aplikací pro analýzu vstřikovacího procesu*. 2009, 82 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.
- [16] BIRD, R. B., ARMSTRONG, R. C., HASSAGER, O. *Dynamics of Polymer Liquids (volume 1: Fluid Mechanics)*. New York, United States of America: John Wiley & Sons, 1987, 649 s., ISBN 0-471-80245-X.
- [17] *Internetový portál ústavu fyziky a materiálového inženýrství, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, fakulta technologická* [online studijní materiály]. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2010, [cit. 2013-12-22]. Plný text je dostupný z <[http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika\\_pol/FP\\_04.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_04.pdf)>
- [18] MAŇAS, Miroslav, VLČEK, Jiří. *Aplikovaná reologie*. 1.vyd. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2001, 144 s., ISBN 80-7318-039-1.
- [19] SOIBELMAN, Israel, MEIRON, Daniel I. *Finite-amplitude bifurcations in plane Poiseuille flow: two-dimensional Hopf bifurcation* [online]. California Institute of Technology, Pasadena, USA, 1991, [cit. 2014-1-3]. Plný text je dostupný z <<http://authors.library.caltech.edu/10213/1/SOIjfm91.pdf>>

- [20] SHENOY, Aroon V. *Rheology of filled polymer systems*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999, xi, 475 s., ISBN 0-412-83100-7.
- [21] MALKIN, Aleksandr Jakovlevič. *Rheology fundamentals*. Toronto-Scarborough: ChemTec Publishing, 1994, 2 vydání, 324 s., ISBN 1-895 198-09-7.
- [22] HAN, Chang Dea. *Rheology and processing of polymeric materials*. New York: Oxford University Press, 2007, 2 sv. (707, 577 s.), ISBN 978-0-19-518782-31.
- [23] BĚHÁLEK, Luboš. *Reologie tavenin termoplastů v průmyslové praxi* [online studijní materiály]. Technická univerzita v Liberci, katedra strojírenské technologie, oddělení tváření kovů a plastů, 2008, [cit. 2014-1-18]. Plný text je dostupný z <<http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Reologie.pdf>>
- [24] *Internetový portál ústavu fyziky a materiálového inženýrství, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, fakulta technologická* [online studijní materiály]. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2010, [cit. 2014-1-18]. Plný text je dostupný z <[http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika\\_pol/FP\\_05.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_05.pdf)>
- [25] *Internetový portál ústavu skla a keramiky, Vysoké školy chemicko-technologické v Praze* [online laboratorní cvičení]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006, [cit. 2014-1-18]. Plný text je dostupný z <<http://www.vscht.cz/kot/resources/studijni-materialy/labsvl-001/n111043-g.pdf>>
- [26] COX, W. P., MERZ E. H. *Correlation of Dynamic and Steady Flow Viscosities*, J. Polym. Sci 28 (118), 619-622 (1958).
- [27] BAGLEY, E. B. *End corrections in the capillary flows of polyethylene*, J. Appl. Phys., 28, 624-627 (1957).
- [28] MOLDENAERS, P., VERMANT, J., MEWIS, J. *Origin of nonlinearities in the Bagley plots of thermotropic copolyesters*, J. Rheol. 40(2), 203-219 (1996).
- [29] RABINOWITSCH, B. *Über die Viskosität und Elastizität von Solen*, Phys. Chem., 145, 1-26 (1929).
- [30] MUSIL, J., ZATLOUKAL, M. *Experimental investigation of flow induced molecular weight fractionation phenomenon for two linear HDPE polymer melts having same  $M_n$  and  $M_w$  but different  $M_z$  and  $M_{z+1}$  average molecular weights*. Chem. Eng. Sci. 2012, 81, 146–156.

- [31] HATZIKIRIAKOS, S. G. *Wall slip of molten polymers*. Prog. Polym. Sci 2012, 37, 624-643.
- [32] DENN, M. M. *Extrusion instabilities and wall slip*. 2001, 33, 265-287.
- [33] MUSIL, J., ZATLOUKAL, M. *Historical Review of Die Drool Phenomenon in Plastics Extrusion*. Polymer Reviews 54, 139-184 (2014).
- [34] MOONEY, M. *Explicit formulas for slip and fluidity*. Trans. Soc. Rheol., 2, 210-222 (1931).
- [35] SENTMANAT, M. L. *Miniature universal testing platform: from extensional melt rheology to solid-state deformation behavior*. Rheol. Acta, 43, 657-669 (2004).
- [36] SENTMANAT, M. L., WANG, B. N., MCKINLEY, G. H. *Measuring the transient extensional viscosity of polyethylene melts using the SER universal testing platform*. J. Rheol., 49(3), 585-606 (2005).
- [37] MEISSNER, J. *Dehnungsverhalten von polyäthylen-Schmelzen*. Rheol. Acta (1971) 10, pp. 230-242.
- [38] LAUN, H. M., MÜNSTEDT, H. *Comparison of elongational behavior of a polyethylene melt at constant stress and constant strain rate*. Rheol. Acta (1976) 15, pp. 517-524.
- [39] MÜNSTEDT, H. *New universal extensional rheometer for polymer melts*. J. Rheol., 23, 421-436 (1979).
- [40] COGSWELL, F. N. *Converging flow of polymer melts in extrusion dies*. Polym. Eng. Sci. 12, 64-73, 1972.
- [41] BINDING, D. M. *An approximate analysis for contraction and converging flows*. J. Non-Newtonian Fluid Mech. 27, 173-189, 1988.
- [42] GIBSON, A. G. *Die entry flows of reinforced polymers*. Composites 20, 57-64, 1989.
- [43] PETROLEUM. LLDPE. *Petroleum.cz* [online]. © 2007-2014 [cit. 2014-1-26]. Dostupné z <<http://www.petroleum.cz/vyroby/lldpe.aspx>>



- [44] PETROLEUM. HDPE. *Petroleum.cz* [online]. © 2007-2014 [cit. 2014-1-26] Dostupné z <<http://www.petroleum.cz/vyrobky/hdpe.aspx>>
- [45] *Internetový portál asociace PlasticsEurope* [online]. Brusel: Polyolefins group, PlasticsEurope, 2008, [cit. 2014-1-26]. Dostupné z <[http://www.plasticseurope.org/Documents/Document/20100312112214-FINAL\\_LLDPE\\_270409-20081215-019-EN-v1.pdf](http://www.plasticseurope.org/Documents/Document/20100312112214-FINAL_LLDPE_270409-20081215-019-EN-v1.pdf)>
- [46] HOLMSTRÖM, A., SÖRVIK E. M. *J. Appl. Polym. Sci.* 18, 761 (1974).
- [47] BOLLAND, J. L., GEE, G. *Trans. Faraday Soc.* 42, 236 (1946).
- [48] BOLLAND, J. L. *Quarterly Rev.* 3. 1 (1949).
- [49] ROTHON, R. N. *Particulate-Filled Polymer Composites*. 2.vyd. Shrewsbury: Rapra Technology Limited, 2010, 571 s., ISBN 1-85957-382-7.
- [50] WYPYCH, George. *Handbook of fillers*. 2.vyd. Toronto: Transcontinental printing, 1999, 900 s., ISBN 1-895198-19-4.
- [51] ČAUČÍK, Pavol. *Prísady do plastov*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1985, 480 s.
- [52] SHETH, P. J. *Breathable Films Prepared from Melt Embossed Polyolefin/Filler Precursor Films*. US Patent 4,777,073 (1988).
- [53] LIN, Y., CHEN, H., CHAN, C-M., WU, J. *Nucleating Effect of Calcium Stearate Coated CaCO<sub>3</sub> Nanoparticles on Polypropylene*. *Journal of Colloid Interface Science*, 354, 570-576 – 576 (2011).
- [54] ALLARA, D. L., NUZZO, R. G. *Spontaneously Organized Molecular Assemblies. I. Formation, Dynamics, and Physical Properties of n-Alkanoic Acids Adsorbed from Solution on an Oxidized Aluminum Surface*. *Langmuir*, 1, 45-52 (1985).
- [55] LAIBINIS, P. E., WHITESIDES, G. M., ALLARA, D. L., TAO, Y-T., PARIKH, A. N., NUZZO, R. G. *Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on the Coinage Metal Surfaces, Cu, Ag, Au*. *Journal of American Chemical Society*, 113, 7152-7167 (1991).
- [56] TAO, Y-T. *Structural Comparison of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanoic Acids on the Surfaces of Silver, Copper, and Aluminum*. *Journal of American Chemical Society*, 115, 4350-4358 (1993).

- [57] OSMAN, M. A., ATALLAH, A. *Interfacial Adhesion and Composite Viscoelasticity*. Macromolecular Rapid Communications, 27, 1380-1385 (2006).
- [58] AHSAN, T., TAYLOR, D. A. *The Influence of Surface Energetics of Calcium Carbonate Minerals on Mineral-Polymer Interaction in Polyolefin Composites*. Journal of Adhesion, 67, 69-79 (1998).
- [59] FENTER, P., STURCHIO, N. C. *Structure and Growth of Stearate Monolayers on Calcite: First Results of an in situ X-Ray Reflectivity Study*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, 3145-3152 (1999).
- [60] FEKETE, E., PUKANSZKY, B., TOTH, A., BERTOTI, I. *Surface Modification and Characterization of Particulate Mineral Fillers*. Journal of Colloid and Interface Science, 135, 200-208 (1990).
- [61] LI, Y., ZHAO, Z., LAU, Y-T. R., LIN, Y., CHAN, C. *Preparation and Characterization of Coverage-Controlled CaCO<sub>3</sub> Nanoparticles*. Journal of Colloid and Interface Science, 345, 168-173 (2010).

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

$b$	Parametr elongačního toku [-]
$D_{ij}$	Tenzor rychlosti deformace [ $s^{-1}$ ]
$De$	Debořino číslo [-]
$f$	Frekvence [ $s^{-1}$ ]
$G'$	Fázový modul [Pa]
$G''$	Ztrátový modul [Pa]
$L$	Délka kapiláry [m]
$l$	Vzdálenost [m]
$l_0$	Počáteční vzdálenost [m]
$m$	Index konzistence [ $Pa \cdot s^n$ ]
$n$	Index neneutonského chování [-]
$N_1$	První rozdíl normálových napětí [Pa]
$N_2$	Druhý rozdíl normálových napětí [Pa]
$p$	Tlak [Pa]
$\Delta p$	Celkový tlakový spád v kapiláře [Pa]
$\Delta p_{\text{end}}$	Součet vstupní a výstupní tlakové ztráty [Pa]
$\dot{Q}$	Objemový průtok [ $m^3/s$ ]
$R$	Průměr kapiláry [m]
$t$	Čas [s]
$\Delta t$	Rozdíl dvou časů [s]
$v_x$	Rychlost materiálového elementu v ose x [m/s]
$v_y$	Rychlost materiálového elementu v ose y [m/s]
$v_z$	Rychlost materiálového elementu v ose z [m/s]
$x$	Souřadnice v x-ové ose [m]

$y$	Souřadnice v y-ové ose [m]
$z$	Souřadnice v z-ové ose [m]
$\gamma$	Smyková deformace [-]
$\dot{\gamma}$	Rychlost smykové deformace [ $s^{-1}$ ]
$\gamma_0$	Amplituda [-]
$\varepsilon$	Elongační deformace [Pa]
$\dot{\varepsilon}$	Rychlost protažení [ $s^{-1}$ ]
$\eta$	Smyková viskozita [Pa.s]
$\eta^*$	Komplexní viskozita [Pa.s]
$\theta$	Doba pozorování [s]
$\lambda$	Relaxační čas charakterizující rychlost molekulárního přeskupení [s]
$\tau$	Smykové napětí [Pa]
$\tau_{ij}$	Tenzor napětí [Pa]
$\tau_{xx}$	Normálové napětí kolmé na rovinu x [Pa]
$\tau_{xy}$	Smykové napětí kolmé na rovinu x ve směru roviny y [Pa]
$\tau_{xz}$	Smykové napětí kolmé na rovinu x ve směru roviny z [Pa]
$\tau_{yx}$	Smykové napětí kolmé na rovinu y ve směru roviny x [Pa]
$\tau_{yy}$	Normálové napětí kolmé na rovinu y [Pa]
$\tau_{yz}$	Smykové napětí kolmé na rovinu y ve směru roviny z [Pa]
$\tau_{zx}$	Smykové napětí kolmé na rovinu z ve směru roviny x [Pa]
$\tau_{zy}$	Smykové napětí kolmé na rovinu z ve směru roviny y [Pa]
$\tau_{zz}$	Normálové napětí kolmé na rovinu z [Pa]
$\Psi_1$	Koeficient prvního rozdílu normálových napětí [Pa.s]
$\Psi_2$	Koeficient druhého rozdílu normálových napětí [Pa.s]

---

$\omega$	Úhlová frekvence [ $s^{-1}$ ]
a	Biaxiální ve směru a
b	Biaxiální ve směru b
B	Biaxiální
E	Elongační
p	Planární
p <sub>1</sub>	První planární
p <sub>2</sub>	Druhý planární
sk	Skutečný

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1 Typická toková křivka pro polymerní taveniny [11] .....	14
Obr. 2 Elementární částice polymerní taveniny [14] .....	17
Obr. 3 Princip smykového toku [16].....	18
Obr. 4 Princip unášivého toku a jeho rychlostní profil [14] .....	20
Obr. 5 Princip tlakem řízeného toku a jeho rychlostní profil [14].....	21
Obr. 6 Princip jednoosého elongačního toku [16] .....	21
Obr. 7 Planární elongační tok [16].....	24
Obr. 8 Biaxiální elongační tok [16] .....	25
Obr. 9 Schéma rotačního reometru s geometrií válec – válec [24].....	28
Obr. 10 Schéma rotačního reometru s geometrií deska – deska [24] .....	29
Obr. 11 Schéma rotačního reometru s geometrií kužel – deska [24].....	29
Obr. 12 Schéma zařízení pro měření ITT .....	30
Obr. 13 Bagleyho graf [28] .....	32
Obr. 14 Rychlostní profily polymerních tavenin s různým indexem nenewtonského chování v kapiláře [24].....	33
Obr. 15 Tok polymerní taveniny v kapiláře (a) bez skluzu, (b) se skluzem [14].....	34
Obr. 16 Závislost zdánlivé rychlosti smykové deformace na $1/h$ pro různá smyková napětí (tzv. Mooneyho graf) pro materiál PB – polybutylen [31] .....	35
Obr. 17 Schéma Sentmanatova elongačního reometru [5] .....	36
Obr. 18 Schéma prvního návrhu Meissnerova reometru [5].....	37
Obr. 19 Inovovaná verze Meissnerova reometru [5] .....	38
Obr. 20 Schéma Münstedtova reometru [5].....	39
Obr. 21 Molekulární struktura LLDPE .....	41
Obr. 22 Mechanismus autooxidace na molekulární úrovni .....	43
Obr. 23 Různé idealizované struktury monovrstev na povrchu plniva [49].....	46
Obr. 24 Různé idealizované struktury monovrstev na povrchu plniva [61].....	47
Obr. 25 Diferenciální skenovací kalorimetr DSC Mettler Toledo DSC 1 – celkový pohled (vlevo), detail měřícího prostoru (vpravo) .....	52
Obr. 26 Rotační reometr Anton Paar MCR 502 – celkový pohled (vlevo), detail měřící cely (vpravo).....	53
Obr. 27 Kapilární reometr Göettfert RG 25-50 .....	54

Obr. 28	Mikrohnětič DSM Xplore 5&15Micro compounder – celkový pohled (vlevo), detail míchací komory se šneky (vpravo) .....	55
Obr. 29	Skenovací elektronový mikroskop Vega Tescan LMU II – celkový pohled (vlevo), detail měřicího prostoru (vpravo) .....	56
Obr. 30	DSC křivky pro oba materiály LLDPE ( <i>LLDPE 1</i> a <i>LLDPE 2</i> ) – nahoře první chlazení, dole druhé ohřevy.....	62
Obr. 31	Závislost fázového modulu, ztrátového modulu a komplexní viskozity na deformaci pro materiál <i>LLDPE 1</i> při třech teplotách (205°C, 220°C a 235°C).....	63
Obr. 32	Závislost fázového modulu, ztrátového modulu a komplexní viskozity na deformaci pro materiál <i>LLDPE 2</i> při třech teplotách (205°C, 220°C a 235°C).....	64
Obr. 33	Závislost komplexní viskozity na úhlové frekvenci pro oba materiály <i>LLDPE 1</i> a <i>LLDPE 2</i> při třech teplotách (205°C, 220°C a 235°C).....	65
Obr. 34	Závislost korigovaného smykového napětí na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro 100 hm.% <i>masterbatch</i> při třech teplotách (205°C, 220°C a 235°C) .....	66
Obr. 35	Závislost korigovaného smykového napětí na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro směs 90 hm.% <i>masterbatch</i> + 10 hm.% <i>LLDPE 2</i> při třech teplotách (205°C, 220°C a 235°C) .....	67
Obr. 36	Závislost korigovaného smykového napětí na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro směs 80 hm.% <i>masterbatch</i> + 20 hm.% <i>LLDPE 2</i> při třech teplotách (205°C, 220°C a 235°C) .....	68
Obr. 37	Závislost korigovaného smykového napětí na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro směs 70 hm.% <i>masterbatch</i> + 30 hm.% <i>LLDPE 2</i> při třech teplotách (205°C, 220°C a 235°C) .....	69
Obr. 38	Závislost korigovaného smykového napětí na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro směs 60 hm.% <i>masterbatch</i> + 40 hm.% <i>LLDPE 2</i> při třech teplotách (205°C, 220°C a 235°C) .....	70
Obr. 39	SEM snímky lomových ploch vytlačených extrudátů (celkový pohled, střed a okraj) na kapilárním reometru (průměr kapiláry 1 mm) směsi 70 hm.% <i>masterbatch</i> + 30 hm.% <i>LLDPE 2</i> při rychlosti 10 s <sup>-1</sup> a teplotě 220°C. Zvětšení jsou popsána u jednotlivých snímků.....	71
Obr. 40	SEM snímky lomových ploch vytlačených extrudátů (celkový pohled, střed a okraj) na kapilárním reometru (průměr kapiláry 1 mm) směsi 70 hm.%	

	<i>masterbatch</i> + 30 hm.% <i>LLDPE</i> 2 při rychlosti $113 \text{ s}^{-1}$ a teplotě $220^\circ\text{C}$ . Zvětšení jsou popsána u jednotlivých snímků.....	72
Obr. 41	SEM snímky lomových ploch vytlačených extrudátů (celkový pohled, střed a okraj) na kapilárním reometru (průměr kapiláry 1 mm) směsi 70 hm.% <i>masterbatch</i> + 30 hm.% <i>LLDPE</i> 2 při rychlosti $1000 \text{ s}^{-1}$ a teplotě $220^\circ\text{C}$ . Zvětšení jsou popsána u jednotlivých snímků.....	73
Obr. 42	Závislost korigovaného smykového napětí na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro všechny směsi při teplotě $205^\circ\text{C}$ .....	74
Obr. 43	Závislost korigovaného smykového napětí na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro všechny směsi při teplotě $220^\circ\text{C}$ .....	75
Obr. 44	Závislost korigovaného smykového napětí na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro všechny směsi při teplotě $235^\circ\text{C}$ .....	76
Obr. 45	Mooney graf pro směs 70 hm.% <i>masterbatch</i> + 30 hm.% <i>LLDPE</i> 2 při teplotě $220^\circ\text{C}$ .....	77
Obr. 46	Závislost skluzové rychlosti na zdánlivém smykovém napětí pro směs 70 hm.% <i>masterbatch</i> + 30 hm.% <i>LLDPE</i> 2 při teplotě $220^\circ\text{C}$ .....	78
Obr. 47	Závislost síly na čase při míchání materiálů <i>LLDPE</i> 1 a <i>LLDPE</i> 2 (podmínky míchání: 50 ot./min, teplota $220^\circ\text{C}$ ).....	79
Obr. 48	Závislost komplexní viskozity na úhlové frekvenci pro materiály <i>LLDPE</i> 1 a <i>LLDPE</i> 2 před mícháním (původní granulát) a po 120 minutách míchání v mikrohnětiči.....	80
Obr. 49	Závislost síly na čase při míchání směsí obsahujících vápenec (podmínky míchání: 50 ot./min, teplota $220^\circ\text{C}$ ).....	81
Obr. 50	SEM snímky lomových ploch vytlačených extrudátů (okraj - vlevo, střed - vpravo) na mikrohnětiči po 10 minutách míchání (podmínky míchání: 50 ot./min, teplota $220^\circ\text{C}$ ) směsi 70 hm.% <i>masterbatch</i> + 30 hm.% <i>LLDPE</i> 2. Zvětšení jsou popsána u jednotlivých snímků.....	82
Obr. 51	SEM snímky lomových ploch vytlačených extrudátů (okraj - vlevo, střed - vpravo) na mikrohnětiči po 120 minutách míchání (podmínky míchání: 50 ot./min, teplota $220^\circ\text{C}$ ) směsi 70 hm.% <i>masterbatch</i> + 30 hm.% <i>LLDPE</i> 2. Zvětšení jsou popsána u jednotlivých snímků.....	83