

Visko-elastické chování a charakterizace mechanických vlastností vysoce plněných směsí termoplastického elastomeru

Natália Pšenková

Diplomová práce
2019

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Natálie Pšenková**

Osobní číslo: **T17604**

Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Visko-elastické chování a charakterizace mechanických vlastností vysoce plněných směsí termoplastického elastomeru**

Zásady pro vypracování:

Diplomová práce bude zaměřena na charakterizaci visko-elastického chování směsí termoplastického elastomeru na bázi polypropylenu s různými typy bez halogenových retardérů hoření na bázi hydroxidu hořečnatého. Dále bude práce zaměřena na charakterizaci mechanických a retardačních vlastností systémů.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Shenoy A., V. Rheology of Filled Polymer Systems, Springer Science & Business Media, stran 475, rok 1999. ISBN 978-90-481-4029-9

2. Han Ch., D. Rheology and Processing of Polymeric Materials: Volume 1: Polymer Rheology: Volume 1: Polymer Rheology. Oxford University Press, USA, stran 736, rok 2007. ISBN: 978-0-19-51882-3

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Pavel Bažant, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

2. ledna 2019

Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2019

Ve Zlíně dne 18. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

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;¹⁾
- → 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;²⁾
- → beru na vědomí, že podle § 60 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 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

¹⁾ 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 nevydávalečně 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.

²⁾ 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, užíje-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). ¶

²¹ 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 užit 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 přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1. ¶

¶
¶

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá charakterizací směsí při ustáleném toku, mechanickém zatížení a při zkoušce hořlavosti. Předmětem zkoušek byly směsi termoplastického elastomeru s různým podílem statistického kopolymeru PP a směsi termoplastického elastomeru, kopolymeru a hydroxidu hořečnatého jako retardéru hoření. V teoretické části je stručně rozebráno viskoelastické chování polymerů, rozdělení termoplastických elastomerů a retardace hoření s důrazem na retardační účinek hydroxidu hořečnatého. V experimentální části jsou prováděny zkoušky sloužící k charakterizaci viskoelastického chování (smyková viskozita, narůstání extrudátu, elongační viskozita), mechanické vlastnosti (tahová zkouška) a zkouška hořlavosti (konický kalorimetr) se zřetelem na podíl retardéru hoření zkoumaných směsí.

Klíčová slova: Termoplastický elastomer, retardér hoření, hydroxid hořečnatý, viskoelastické vlastnosti

ABSTRACT

Diploma thesis deals with characteristic of blends during the polymer melt flow pull of the mechanical load and flame. During the experiments were used blends of thermoplastic elastomer with random PP copolymer and blend of thermoplastic elastomer, copolymer and magnesium dihydroxide as flame retardant. Theoretical part offers basic overview of viscoelastic properties of molten polymers, thermoplastic elastomers and fire retardation with focus to magnesium dihydroxide. In experimental part there are made exams for characteristic of viscoelastic behaviour (shear viscosity, die swell, elongational viscosity), mechanical properties and flammability, with regards to proportion of magnesium dihydroxid in examined blends.

Keywords: thermoplastic elastomer, flame retardant, magnesium dihydroxide, viscoelastic behaviour of molten polymers

Ráda bych poděkovala vedoucímu práce Ing. Pavlu Bažantovi, Ph.D. za čas, pomoc a vstřícné jednání při tvorbě diplomové práce a Ing. Romanovi Kolaříkovi, Ph.D. za názorné školení používání přístrojů v laboratoři reologie a cenné rady. Dále Centru polymerních systémů za možnost využití přístrojového vybavení a poskytnutí materiálu.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1. VISKOELASTICKÉ CHOVÁNÍ POLYMERŮ	12
1.1 SMYKOVÁ DEFORMACE	12
1.1.1 Kříp a relaxace napětí.....	13
1.1.2 Komplexní dynamický modul pružnosti.....	18
1.1.3 Normálová napětí	20
1.1.4 Projevy normálových napětí	21
Tokové nestability	27
1.2 TAHOVÁ DEFORMACE.....	28
2. TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY	36
2.1 SYNTÉZA	36
2.2 VLASTNOSTI.....	38
2.3 STRUKTURA A DĚLENÍ	40
3. RETARDÉRY HOŘENÍ	44
II PRAKTICKÁ ČÁST	51
4. MATERIÁL A EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ	52
4.1 CÍL	52
4.2 MATERIÁL	52
4.3 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	53
4.4 POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ A METODY	55
4.4.1 Měření smykové viskozity	55
4.3.2. Měření elongační viskozity	55
4.3.3. Měření narůstání extrudátu	58
4.3.4. Měření hořlavosti konickým kalorimetrem.....	59
5. NAMĚŘENÉ VÝSLEDKY A DISKUSE	60
5.1. CHARAKTERIZACE CHOVÁNÍ SMĚSÍ PŘI USTÁLENÉM SMYKOVÉM TOKU.....	60
5.1.1. Charakterizace smykové viskozity.....	60
5.1.2. Tokové nestability směsí při ustáleném smykovém toku	63
5.1.3. Charakterizace narůstání extrudátu v ustáleném smykovém toku	64
5.1.4. Charakterizace elongační viskozity.....	66
5.2. TESTY MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ.....	72
5.3. ZKOUŠKY HOŘLAVOSTI	73
ZÁVĚR	75
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	77
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	81
SEZNAM OBRÁZKŮ	83

SEZNAM TABULEK.....	85
SEZNAM ROVNIC	86
SEZNAM PŘÍLOH.....	88

ÚVOD

Objev termoplastických elastomerů je spjat s vynálezem měkčeného PVC a společností BF Goodrich začátkem třicátých let minulého století. Tento objev vzbudil vlnu zájmu o polymery a směsi s elastickými vlastnostmi a myšlenku syntézy PVC/NBR směsí, který může být považovaný za prekurzor termoplastického elastomeru, jak jej známe teď.

Vývoj termoplastických polyolefinů byl zaznamenán až později, v šedesátých letech minulého století. Je spjat se společností Hercules Inc., která patentovala směs PP a etylén-propylen kopolymeru. Dále se vývoj ubíral CSC katalyzované polymeraci, která byla použita i pro výrobu polymerní matrice směsí testovaných v této diplomové práci

Termoplastické olefiny nabízí nepřeberné množství vlastností, které jsou vyhledávány pro schopnost vyhovět specifickým požadavkům kladeným na vlastnosti i procesní zpracování jako vhodná náhrada za měkčené PVC nebo SBC v různých aplikacích. Nabízí středně vysoký tok taveniny s odpovídající tuhostí a rázové houževnatosti výrobků.

V Evropě jsou široce používána v automobilovém průmyslu a světově taky k produkci jednovrstvých střešních fólií s obsahem retardérů hoření. Ty mají řadu výhod při zpracování, instalaci, UV a chemickou odolnost a v neposlední radě i nesporný environmentální potenciál.

Výše uvedený trend byl motivací k rozšíření již existující diplomové práce „Příprava a charakterizace směsí na bázi termoplastického elastomeru s použitím bezhalogenového retardéru hoření pro výrobu hydroizolačních fólií“, z roku 201, kterou doplňuje o viskoelastické a mechanické vlastnosti a měření hořlavosti konickým kalorimetrem, pro prohloubení znalostí pro případné komerční využití testovaných směsí.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1. VISKOELASTICKÉ CHOVÁNÍ POLYMERŮ

1.1 Smyková deformace

Látky, jako např. skla, syntetické i přírodní polymery a kaučuky vykazují složitější molekulární strukturu nemající ostrý přechod mezi pevnou a kapalinou fází, chovají se viskoelasticky. Viskoelasticita je výsledkem difúze atomů nebo molekul uvnitř struktury materiálu a je taky spjata s reologií, s kterou se předměty jejich studia v řadě případů prolínají [2, 20].

Při deformaci dochází k orientaci polymerních segmentů ve směru působení síly díky jejich rotaci kolem jednoduchých sigma vazeb. Po oddálení deformační síly se vrací polymerní řetězec do výchozího stavu, který je termodynamicky výhodnější. Polymer, ale není možné definovat jako tuhou látku protože při deformaci dochází k nevratnému toku, který je charakteristický pro kapalné látky [21].

Pro popis polymerů je tedy nutno zavést modely kombinující vlastnosti newtonovské viskózní kapaliny a hookovské elastické látky. Každému modelu odpovídá reologická rovnice určující časovou závislost vztahu mezi napětím a deformací [1].

Hookovský model je přímá úměrnost mezi napětím a deformací. Hookovskou látku popisuje vztah mezi silou protahující pružinu a relativním prodloužením pružiny [1]. Pružina se při působení napětí okamžitě deformuje a přitom si „pamatuje“ svoje původní uspořádání (1.1). Po odstranění působení napětí se vrací do původního stavu. Je obvykle výsledkem vazeb v krystalické mřížce [2].

$$\gamma = \frac{1}{G} \tau \quad (1.1)$$

Newtonovský model je přímá úměrnost mezi časovou derivací a napětím (1.2). Tedy stálé deformaci odpovídá nulové napětí a stálému napětí odpovídá deformace zvětšující se konstantní rychlostí [1]. Chování newtonovské látky se popisuje pístem pohybujícím se ve viskózní kapalině. Viskózní látka vykazuje chování závislé na čase. Při působení napětí se deformuje s konstantní rychlostí, s časovým zpožděním. Po odstranění napětí, látka „zapomíná“ své původní uspořádání a zůstává v deformovaném stavu.

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\eta} \tau \quad (1.2)$$

Viskoelasticita vybudovaná na základě Hookovho a Newtonovho modelu, popisuje lineární viskoelasticitu [1]. Lineární viskoelasticita je pozorována jenom při velmi malých a pomalých deformacích. Reakce polymeru na velkou a rychlou deformaci není lineární, což znamená, že napětí závisí na velikosti, rychlosti. Nelineární viskoelastické chování nelze předpovědět z lineárních vlastností [1]. Neexistuje žádná obecně platná rovnice, která by popisovala nelineární chování viskoelastické látky [3].

V souvislosti s deformací viskoelastické látky jsou pozorovány dva hlavní jevy kríp a relaxace napětí.

1.1.1 Kríp a relaxace napětí

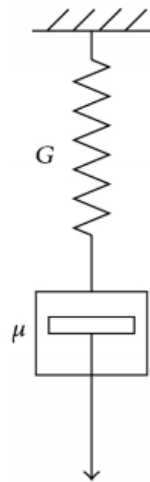
Pokud těleso z polymerního materiálu podrobíme za standardní teploty stálému zatížení, pozorujeme jeho rostoucí deformaci, přičemž rychlost deformace s časem klesá. Říkáme, že dochází k tzv. tečení za studena. Můžeme tedy říci, že při krátkodobém zatěžování se polymer chová jako tuhý a pevný materiál, zatímco při dlouhodobém zatěžování je jeho deformace větší a materiál je poddajný (tvárný, plastický).

Tečení–kríp je časová závislost deformace $\gamma = \gamma(t)$ při konstantní teplotě a napětí $\tau_0 = \tau$, které je nižší jako mez kluzu [1]. Kríp je výsledkem inherentní viskoelastické povahy polymerů, která způsobuje časovou závislost [31].

Relaxace je změna napětí s časem při konstantní teplotě a deformaci $\gamma = \gamma_0$ [20].

Při namáhání pod mezí kluzu probíhá přeskupení molekulární struktury a tím se snižuje napětí. Snižující napětí prostřednictvím rozptýlení, protože neexistuje příležitost k tečení. Napětí nad mezí kluzu vedou k plastické deformaci, která zcela nevymizí po odstranění napětí. Tato makroskopická reakce se odehrává prostřednictvím trvalých molekulárních přesmyků [19].

Viskoelastické látky charakterizuje spojení modelu newtonovského a hookovského v model Kelvinův nebo Maxwellův.



Obrázek 1 Maxwellův model [3]

U Maxwellova modelu se jedná o zapojení složek modelu do série, jak je viditelné na obr. 1.:

$$\tau = \tau_1 = \tau_2$$

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2.$$

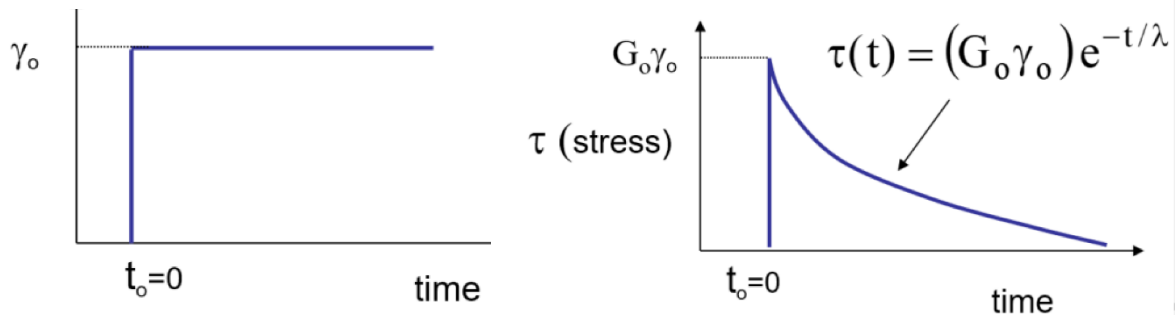
Výsledkem je reologická rovnice pro Maxwellův model (1.3) [1].

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta} \quad (1.3)$$

Pokud materiál popisujeme maxwellovým modelem, vykazuje okamžitou deformaci a neomezené tečení stálou rychlostí. Rychlost poklesu napětí je rovna relaxačnímu času [20].

Kde λ je relaxační doba (1.4), která charakterizuje „paměť“ polymeru. Segmenty makromolekul za tuto dobu mění své uspořádání v polymeru [17].

$$\lambda = \frac{\eta}{G} \quad (1.4)$$



Obrázek 2 Odezva viskoelastické látky na napětí, relaxace napětí [26]

Pro konstatní deformaci $\gamma = \gamma_0$ [1]

$$\frac{d\gamma}{dt} = 0 \text{ pak } 0 = \frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta}, \frac{d\tau}{\tau} = -\frac{G}{\eta} dt \quad (1.5)$$

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{-\frac{t}{\lambda}} \quad (1.6)$$

Maximálního napětí je dosaženo v okamžiku zatížení a za nekonečně dlouhou dobu po ukončení působení deformace, systém dokonale zrelaxuje a hodnota napětí je rovna nule.

Nevýhodou Maxwellova modelu je:

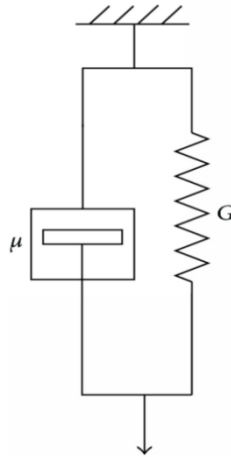
$$\frac{d\gamma}{dt} = 0 \text{ tedy } \frac{d\tau}{dt} = \frac{\gamma}{\eta} \quad (1.7)$$

Pod konstatním napětím pozorujeme newtonovský tok, co pro viskoelastické látky není pravda [19].

Kelvinův-Voigtův model aplikuje paralelní zapojení složek Hookeova a Newtonova modelu, schéma zapojení je patrné z obr. 3:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2$$

$$\gamma = \gamma_1 = \gamma_2$$

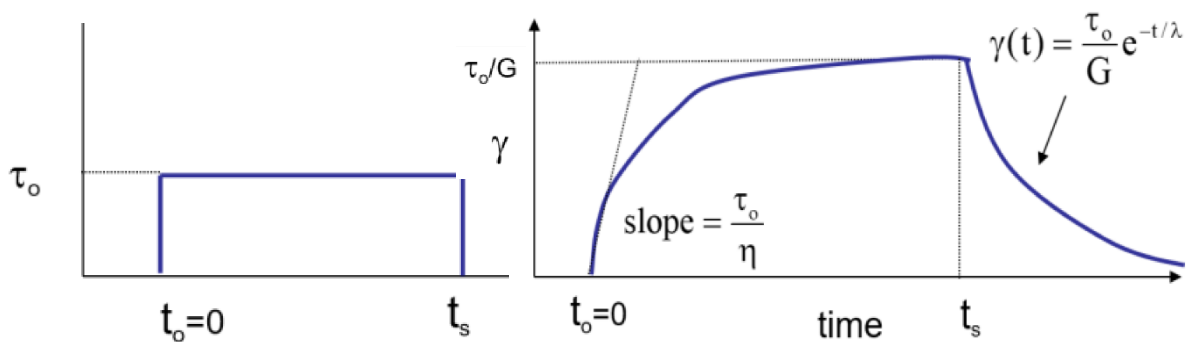


Obrázek 3 Kelvinův model [3]

Výsledkem je reologická rovnice pro Kelvinův model [1].

$$\eta \frac{d\gamma}{dt} + G\gamma = \tau \quad (1.8)$$

Pokud materiál popisujeme kelvinovým modelem nevykazuje ani okamžitou deformaci ani neomezené tečení [1].



Obrázek 4 Odezva viskoelastické látky na deformaci, křip [26]

Pro časový průběh krípu platí [1]:

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G} \left(1 - e^{-\frac{G}{\eta}t} \right) = \frac{\tau_0}{G} \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda}} \right) \quad (1.9)$$

Rychlost poklesu deformace je určena relaxačním časem (1.4) [20]. V čase kdy přestane působit deformační síla, je napětí rovno nule a hodnota deformace se blíží své mezní hodnotě a je daná vlastnostmi pružiny [1].

Nevýhodou Kelvinova modelu je, že nezahrnuje vliv setrvačných sil, který roste s frekvencí deformací [16].

$$\frac{d\tau}{dt} = 0 \text{ tedy } \gamma = G\tau + \eta \frac{d\tau}{dt} = G\tau \quad (1.10)$$

Není tedy schopný popsat kríp, protože za konstantní deformace píst nemůže relaxovat [19].

Oba modely vystihují pouze základní chování viskoelastických látek. Je málo pravděpodobné, že některá látka bude mít kríp, který popisuje křivka Kelvinova modelu, stejně tak jak málokterá látka bude mít přesně exponenciální průběh relaxace napětí popsané rovnicí Maxwellova modelu [1].

K modelování deformačního chování polymerů se používají víceparametrové modely, např. tří parametrový Tucketův, pro popis lineárního amorfního polymeru [20].

Kríp je možné omezit např. volbou polymeru s vysokým T_g nebo vyztužujícím plnivem. V praxi bylo také prokázáno, že na kríповé chování má příznivý vliv větší délka vláken vyztužujícího plniva [31].

Krípové vlastnosti se obvykle sledují za různých teplot při namáhání v tahu, tlaku nebo ohybu. Měří se časová změna deformace (do definované hodnoty nebo do porušení), sloužící k sestrojení kríповé křivky. Z kríповých křivek lze pak sestrojit isochronní křivku odečtením deformace v daném čase pro různé hodnoty napětí. Na její základě je možné odhadnout maximálně přípustnou deformaci, zatížení a požadovanou dobu namáhání. Tangentový kríповý modul pružnosti, který je možné z křivky získat, je modul pružnosti pro dlouhé

časy zatěžování. Odpovídá předpokládané životnosti výrobku a je nižší než modul pružnosti získaný při krátkodobém zatížení [31].

Dlouhodobé statické napětí vede k změnám v imaginární složce viskoelastické odezvy materiálu. Všeobecně platí, čím menší je napěťové zatížení tím delší je nutný čas ke krípkovému poškození materiálu. V této situaci může být predikce doby do selhání materiálu prováděna superpozicí času a teploty pomocí DMA. Vzhledem k viskoelastické povaze polymerních materiálů je odezva materiálu na aplikované napětí po delší časové období ekvivalentní odezvě při vyšších teplotách [19].

U polymerů se setkáváme s chováním, které je pod zatížením nebo deformací do značné míry časově závislé a to i při pokojové teplotě. V některých případech odezva, na zatížení nebo deformaci, závisí na předchozím zatížení, deformaci nebo teplotě. Reologické rovnice umožňují zjistit průběh napětí nebo deformace v případě, že známe časovou závislost jedné z nich [2].

1.1.2 Komplexní dynamický modul pružnosti

Pro látky, které se chovají lineárně viskoelasticky se napětí a deformace periodicky mění. Pro ideálně elastické látky, je napětí a deformace ve fázi. Pro ideálně viskózní látky je napětí opožděné oproti deformaci o $\pi/2$.

Když je viskoelastický materiál vystavený harmonickému dynamickému namáhání v oblasti pod mezí kluzu, dochází ke změně napětí i poměrné deformace v čase. Celková napěťová odezva v sobě zahrnuje elastickou i viskózní složku [17]:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (1.11)$$

Napětí způsobuje v materiálu deformaci:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (1.12)$$

Vzájemný vztah mezi napětím a deformací je:

$$\sigma(t) = E^*(\omega) \cdot \varepsilon(t) \quad (1.13)$$

Viskoelastická odezva na cyklicky se opakující působení tahu, tlaku, ohybu nebo smyku má dvě komponenty, které popisují děje uvnitř materiálu. Reálnou složku, elastický modul E' a imaginární složku, ztrátový modul E'' [18].

Komplexní dynamický modul ve smyku:

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \quad (1.14)$$

Poměrná deformace má fázové zpoždění vůči napětí o úhel σ , co je způsobeno molekulární strukturou polymerů a změnou konformace polymerních řetězců [17].

Ztrátový činitel vyjadřuje fázový uhel mezi moduly

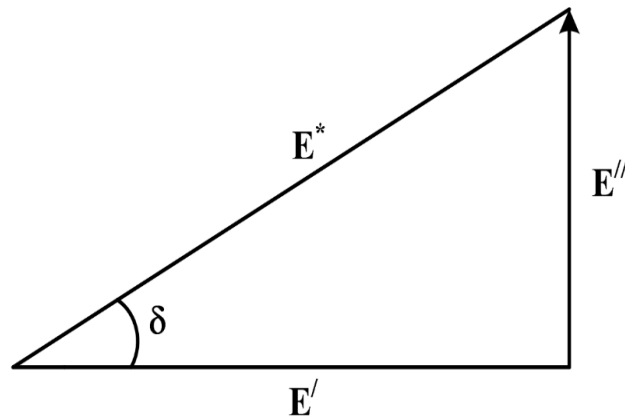
$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} \quad (1.15)$$

$$|E^*| = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1.16)$$

$$E'(\omega) = |E^*| \cdot \cos\delta \quad (1.17)$$

$$E''(\omega) = |E^*| \cdot \sin\delta \quad (1.18)$$

$$|E^*| = \sqrt{[E'(\omega)]^2 + [E''(\omega)]^2} \quad (1.19)$$

Obrázek 5 Vzájemný vztah mezi E^* , E' , E'' [18]

E' definuje energii, která se v systému ukládá, E'' definuje disipovanou energii. Čistě elastické materiály mají amplitudu napětí a deformace ve fázi, fázový úhel je 0° a platí pro ně $E^*=E'$. Čistě viskózní materiály mají fázový úhel 90° a pak $E^*=E''$ [18].

1.1.3 Normálová napětí

Při toku tavenin polymerů se kromě smykových napětí generují i napětí normálová. Fyzikální význam mají pouze rozdíly normálových napětí, protože polymerní taveniny považujeme za nestlačitelné. Definujeme tak dvě další reologické veličiny [17].

1. rozdíl normálových napětí N_I

N_I závisí na čtverci viskozity. Všechny faktory, které ovlivňují viskozitu, ovlivňují i rozdíl N_I . Roste tedy s M_r a závisí na smykové rychlosti [33].

Protože $N_I \sim \dot{\gamma}^2$ zatímco $\sigma \sim \dot{\gamma}$, lze dosáhnout smykové rychlosti $\dot{\gamma}_c$, nad kterou je $N_I > \sigma_a$ tokové chování taveniny je není newtonovské. Závislost viskozity a prvního rozdílu normálových napětí v této oblasti sledují opačné trendy. Zatímco viskozita polymerních tavenin zde s rostoucí smykovou rychlostí obvykle klesá, první rozdíl normálových napětí zde se smykovou rychlostí obvykle roste. Podporuje vznik nestabilit, hlavně při koextruzi, podmiňuje vznik mrtvých míst [33].

2. rozdíl normálových napětí N_2

Předpovídá se pomocí viskoelastických modelů, měří se výtlačným reometrem, dle obecné dohody je záporné a nabývá hodnot $(0,1-0,25)N_1$ [17].

1.1.4 Projevy normálových napětí

Weissenbergův efekt

Popisuje chování neneutronovského materiálu, kdy v důsledku působení normálového napětí, kolmému k povrchu rotačního tělesa, kapalina šplhá po míchadle [23].

Když je polymer smýkán v rovině xy a teče podél osy x , je možné změřit napětí σ_{xy} a N_1 , které nabývá pro většinu polymerů kladné hodnoty. Dle konvence, je N_2 negativní a poměr $-N_2/N_1$ se zvýšením smykové deformace z 0,1 na 30 s^{-1} pohybuje v rozmezí 0,24–0,05. Protože je N_2 je mnohem menší jako N_1 je možné tuto veličinu zanedbat a Weissenbergův jev popsat na příkladu rotačního, Couettového, reometru následovně [26].

Napětí působí v rovině (θ, r) a tavenina teče ve směru θ - Pro tenzor napětí pak platí [26]:

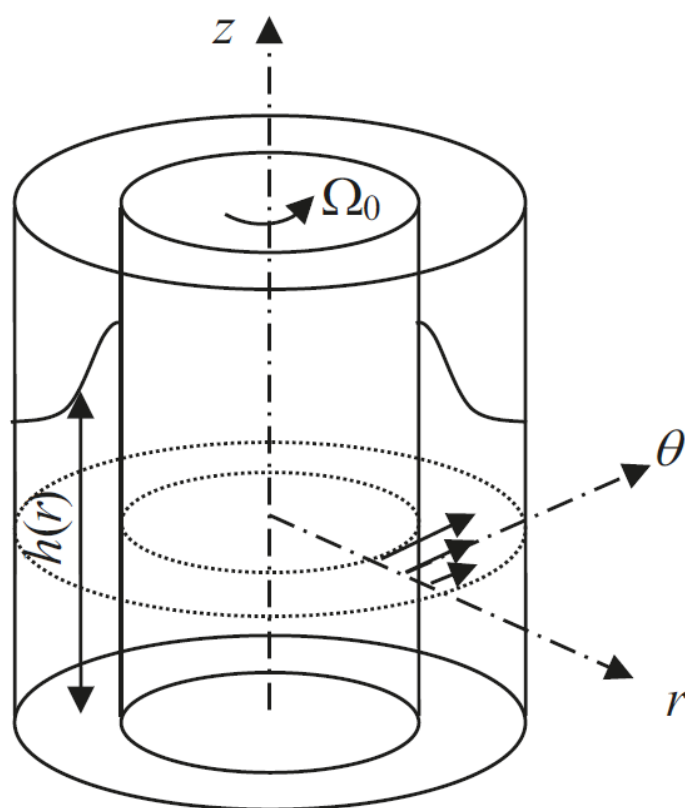
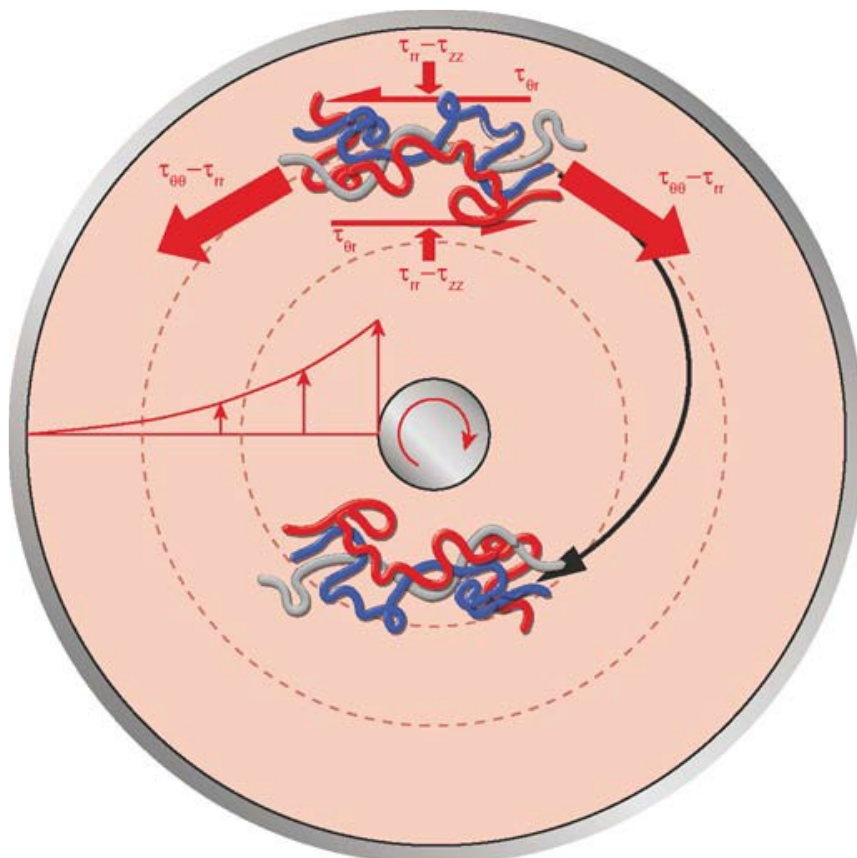
$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{rr} & \sigma_{r\theta} & 0 \\ \sigma_{r\theta} & \sigma_{\theta\theta} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.20)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{rr} & \sigma_{r\theta} & 0 \\ \sigma_{r\theta} & \sigma_{\theta\theta} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.21)$$

$$N_1(\dot{\gamma}) = \sigma_{\theta\theta} - \sigma_{rr} = 2\eta\dot{\gamma}^2 > 0, \text{ vede k } \frac{\partial\sigma_{rr}}{\partial r} > 0 \quad (1.22)$$

$$N_2(\dot{\gamma}) = \sigma_{rr} - \sigma_{zz} \approx 0, \text{ pak platí } \frac{\partial\sigma_{zz}}{\partial r} = \frac{\partial\sigma_{rr}}{\partial r} \quad (1.23)$$

$$\tau(\dot{\gamma}) = \sigma_{r\theta} = \eta\dot{\gamma} \quad (1.24)$$



Obrázek 6 Weissenbergův efekt popsáný v Couettovém reometru [26,27]

S přihlédnutím k rovnici zachování hmoty pro nestlačitelné látky[26]:

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{r} = 0 \quad (1.25)$$

Která má složku gravitace v negativním z směru [26]

$$\frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} - \rho g = 0 \quad (1.26)$$

Napěťový vektor $\mathbf{T} = (n_r, 0, n_z)$ je definovaný[26]:

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} \sigma_{rr} & \sigma_{r\theta} & 0 \\ \sigma_{r\theta} & \sigma_{\theta\theta} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} n_r \\ 0 \\ n_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{rr} n_r \\ \sigma_{r\theta} n_r \\ \sigma_{zz} n_z \end{pmatrix} \quad (1.27)$$

Na povrchu: $T = 0$, $\sigma_{zz}(r, h(r)) = 0$, je pro σ_{zz} možné odvodit,

$$\sigma_{zz}(r, z) = \rho g (z - h(r)) \text{ a } \sigma_{zz}(r, 0) = -\rho g h(r).$$

Když se zohlední rozdíl prvních normálových napětí $\sigma_{\theta\theta} - \sigma_{rr}$, pak dle rovnice (1.24), platí $\partial \sigma_{rr} / \partial r > 0$.

Když se rozdíl druhých normálových napětí blíží k nule, pak

$$\partial \sigma_{zz} / \partial r = \partial \sigma_{rr} / \partial r.$$

Po dosazení $\partial \sigma_{zz}(r, 0) / \partial r = -\rho g dh(r) / dr > 0$, platí $dh(r) / dr < 0$.

A to způsobuje dostřední vzestup tekutiny, jak je patrné na obr. 6 [26].

Narůstání za hubicí

Průměr newtonovské kapaliny na výstupu kapiláry D se mírně liší od průměru kapiláry d .

Poměr D/d vyjadřuje narůstání za hubicí. Je daný průtokem, který charakterizuje Reynoldsovo číslo. Při nízkém Re je narůstání ca 13%. Narůstání klesá se zvyšujícím se Re . Vnitřní tření pro Newtonovskou látku je dáno [25, 26]:

$$\tau = \eta \frac{U}{R} \rightarrow \frac{\frac{1}{2} \rho U^2}{\tau} = \frac{\rho U R}{2\eta} \quad (1.28)$$

τ - smykové napětí, potřebné k překonání vnitřního tření v jednotkovém objemu kapaliny

$\frac{1}{2} \rho U^2$ – střední kinetická energie

Reynoldsovo číslo (Re) dává do souvislosti setrvačné síly a viskózní síly. Polymerní taveniny tečou laminárně ($Re = 10^{-1} - 10^4$), setrvačné síly jsou nevýznamné [27]

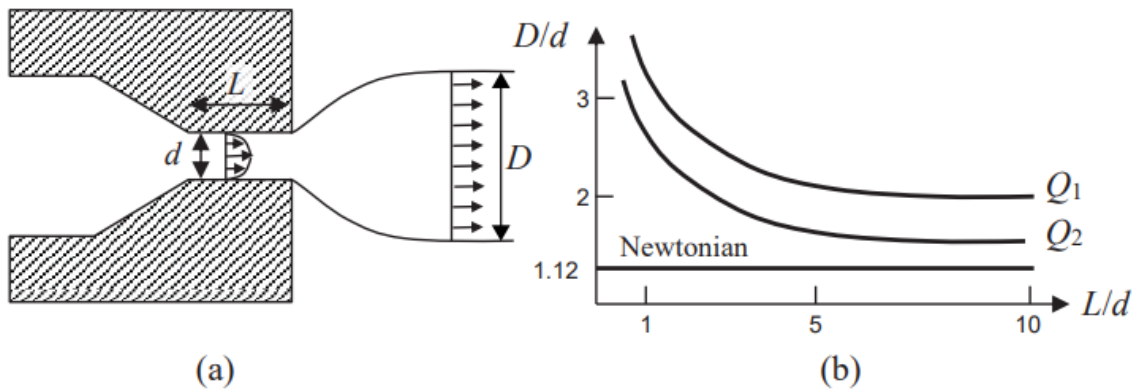
$$Re = \frac{UD}{\nu} = \frac{\rho UD}{\eta} = \frac{\rho U^2}{\eta \frac{U}{D}} = \frac{\rho U h}{\eta} = \frac{\text{setrvační síly rychlosti}}{\text{viskózní síly}} \quad (1.29)$$

U – průměrná rychlost tekutiny

D – průměr kanálu

ν – kinematická viskozita

η – dynamická viskozita

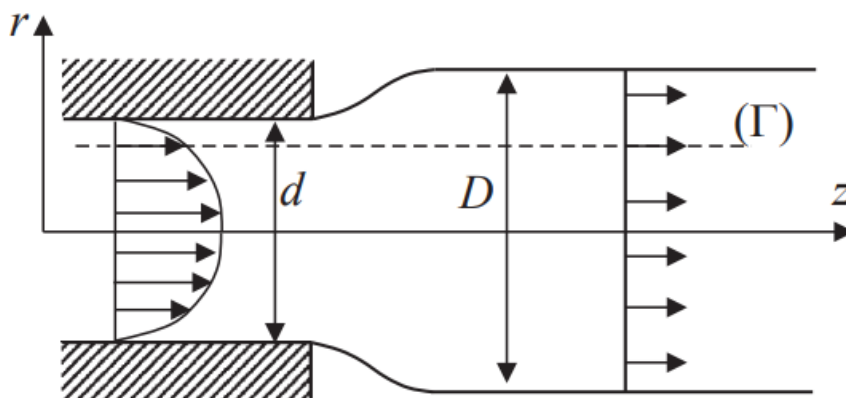


Obrázek 7 a) Narůstání taveniny za ústím kapiláry; b) vliv poměru L/d na tok kapaliny [26]

Změna rychlostního profilu

Pro D/d newtonovských kapalin se změna rozměrů extrudátu pojí se změnou rychlostního profilu toku vedoucí k existenci radiální složky rychlosti. Změna rychlostního profilu obecně vyžaduje $\partial w = \partial z \neq 0$ [25]

$$\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{u}{r} = -\frac{\partial w}{\partial z} \neq 0 \quad (1.30)$$



Obrázek 8 Schéma narůstání newtonovské kapaliny [26]

Pro D/d viskoelastických kapalin odpovídá za narůstání, kromě již zmíněného přerozdělení rychlostního profilu, pružnost, elongační viskozita a teplota.

Tok generuje tlak v ose z s napětím v (r, z) rovině. Tenzor napětí je pak vyjádřen:[26]

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{rr} & 0 & \sigma_{rz} \\ 0 & \sigma_{\theta\theta} & 0 \\ \sigma_{rz} & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.31)$$

$$N_1 = \sigma_{zz} - \sigma_{rr} > 0 \quad (1.32)$$

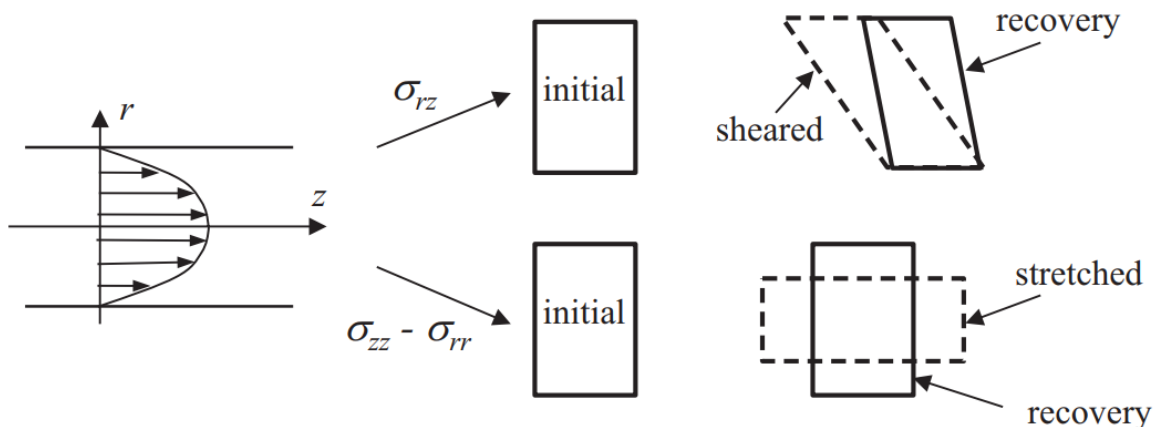
$$N_2 = \sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta} \approx 0 \quad (1.33)$$

$$\tau = \sigma_{rz} \quad (1.34)$$

Jak polymer vytéká z kapiláry, napětí se blíží k nule a deformační zotavení odpovídá stejnému členu tenzoru napětí [26]:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \varepsilon/2 & 0 & -\gamma/2 \\ 0 & \varepsilon/2 & 0 \\ -\gamma/2 & 0 & -\varepsilon \end{bmatrix} \quad (1.35)$$

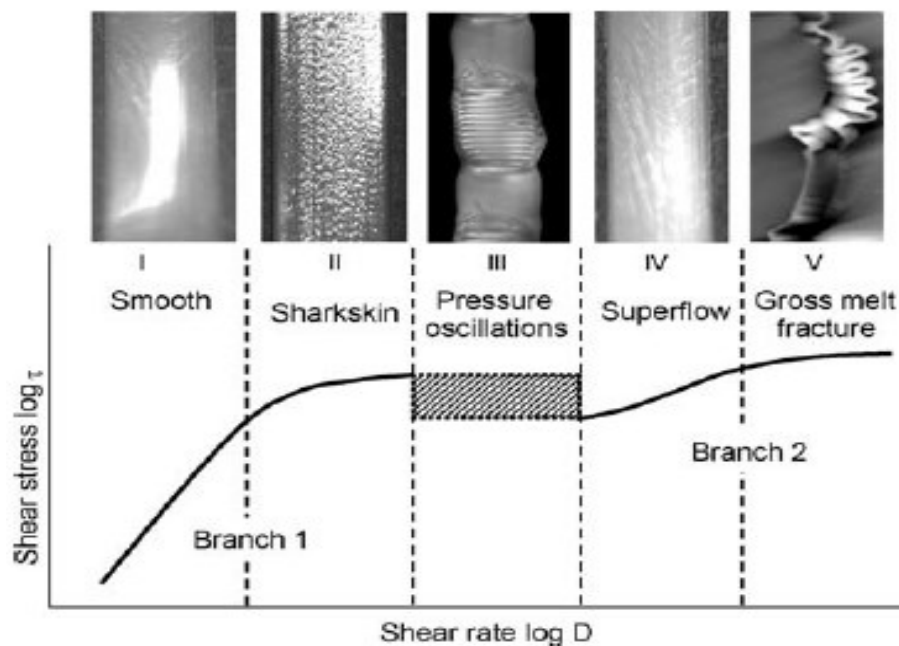
Smykové napětí, σ_{rz} , indukuje zotavení napěťové deformace, $-\gamma/2$, v rovině rz , tak, že N_1 , je odpovědné za jednoosou deformaci $\sigma_{zz} - \sigma_{rr}$,



Obrázek 9 Schéma narůstání extrudátu v kapiláře [26]

$N_I = \dot{\gamma}^2$ poměr D/d s rostoucí $\dot{\gamma}$, roste. Při konstantní smykové rychlosti poměr D/d rychle klesá s rostoucí teplotou, protože $N_I \sim \eta_0^2$. Narůstání za hubicí ovlivňuje i šířka distribuce molekulových hmotností, protože první N_I závisí hodně na rovnovážné poddajnosti J a ta při konstantní $\dot{\gamma}$ rychle roste s šířkou distribuce [33].

Tokové nestability



Obrázek 10 Příklady různých forem tokových nestabilit vyskytujících se u lineárního PE [26]

Povrchový lom

Projevuje se při nízkých rychlostech smykové deformace, bývá vysvětlována jako periodický skluz při výtoku taveniny z kapiláry, který umožní relaxaci tahových napětí [17].

Oscilační tok

Projevuje se tlakovými pulzacemi během toku u některých polymerů. Na tokové křivce jsou pak viditelné dvě hodnoty, křivka je rozvětvena. Oscilační tok se objevuje u HDPE, ale nikoliv u LDPE, což podporuje hypotézu, že tento tok vzniká na základě rozplétání a zaplétání polymerních řetězců na stěně kapiláry [17].

Elastická turbulence

Projevuje se při vysokých hodnotách rychlosti smykové deformace a je spojován s poruchami laminárního proudění. Jako příčina bývá uváděna i disipace energie při toku, způsobující poruchu laminárních tokových čar, zrychlení deformace v oblasti ústí do kapiláry nebo fázovou změnu probíhající v kapiláře jako důsledek orientace molekul [17].

1.2 Tahová deformace

ELONGAČNÍ VISKOZITA

Elongační viskozita je odpor taveniny proti namáhání v tahu. Dle působení deformační síly [17]

$$\eta_E = \frac{F/A}{\dot{\epsilon}} = \frac{\sigma_{xx}}{\dot{\epsilon}} \quad (1.36)$$

η_E - elongační viskozita

σ_{xx} – tahové napětí (síla působící kolmo na plochu A)

$\dot{\epsilon}$ – rychlost tahové deformace, dv_x/dx (derivace deformace podle času)

Skutečná deformace při deformaci jednoosým tahem je vyjádřena [21]:

$$\epsilon = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \ln \frac{L}{L_0} = \ln \frac{L_0 + \Delta L}{L_0} = \ln(1 + \epsilon_r) \quad (1.37)$$

$L = L_0 + \Delta L$ je konečná délka zkušební tělesa

Poměrná deformace je dána vztahem:

$$\varepsilon_r = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (1.38)$$

ΔL – prodloužení vzorku

L_0 – počáteční délka vzorku

U jednoosé elongační viskozity je deformace mezi sousedními částicemi toku vyjádřena Henckyho deformací [22]

$$\varepsilon_H(t) = \dot{\varepsilon}_0 t = \ln \left[\frac{L(t)}{L_0} \right] \quad (1.39)$$

Elongační viskozita newtonovských látek se nazývá Troutnovská a lze ji vyjádřit vztahem

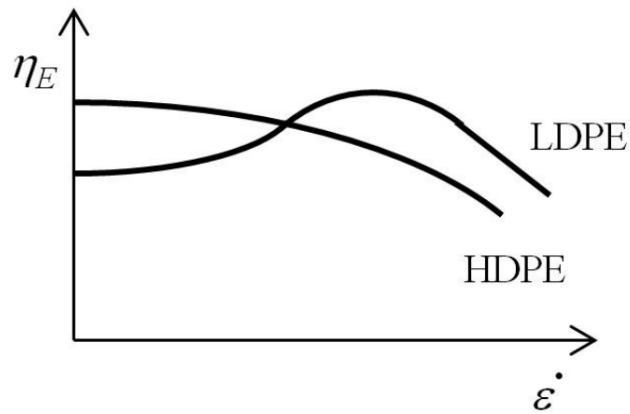
$\eta_E = 3\eta_0$ pro jednoosé elongační viskozity

$\eta_E = 6\eta_0$ pro dvouosé elongační viskozity

$\eta_E = 4\eta_0$ pro planární elongační viskozity

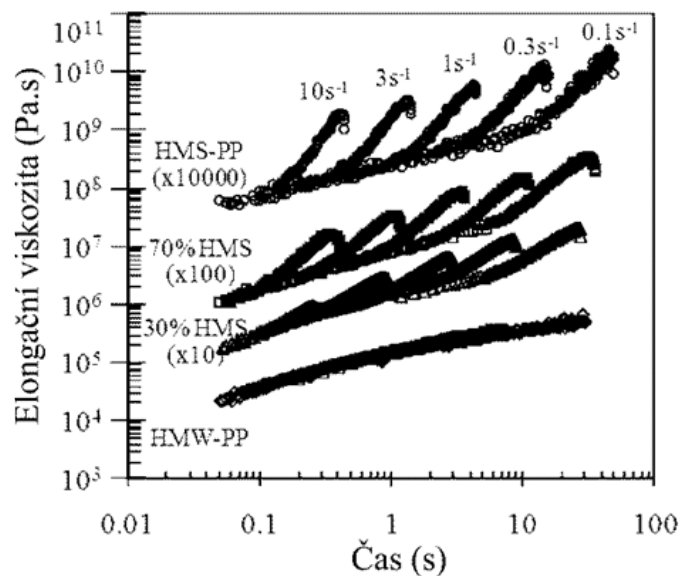
Pro polymerní taveniny se pohybuje v rozmezí 10 - 100 η [17].

V oblasti nízkých rychlostí tahové deformace má HDPE mnohem vyšší viskozitu než LDPE [17].



Obrázek 11 Závislost elongační viskozity na rychlosti tahové deformace [17]

V souvislosti s elongační viskozitou lze pozorovat viskoelastické odezvy na deformaci taveniny, deformační zpevnění, jak ilustruje níže uvedený příklad (obr. 12). Lineární PP (HMW) vykazuje lineární viskoelastické chování, rozvětvený PP (HMS) vykazuje deformační zpevnění, co je chování vyskytující se u polymerů s rozvětvenou strukturou. Úroveň deformačního zpevnění je úměrné množství rozvětveného PP ve směsi [5].



Obrázek 12 Elongační viskozita HMW-PP, HMS-PP a jejich směsí při teplotě 190°C [5]

Deformační zpevnění je patrné u materiálů, pro které platí

$$\frac{\eta_E(\dot{\epsilon}_0, t)}{\eta_L(t)} > 1 \quad (1.40)$$

η_E – elongační viskozita

η_L – lineární viskoelastická odezva

Viskoelastickou odezvu charakterizuje Weissenbergovo číslo (Wi) [22]:

$$Wi = \frac{\text{elstická složka}}{\text{viskózní složka}} = \frac{N_1}{\dot{\epsilon}} = \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\epsilon_{xx}} = \dot{\epsilon} \cdot \lambda \quad (1.41)$$

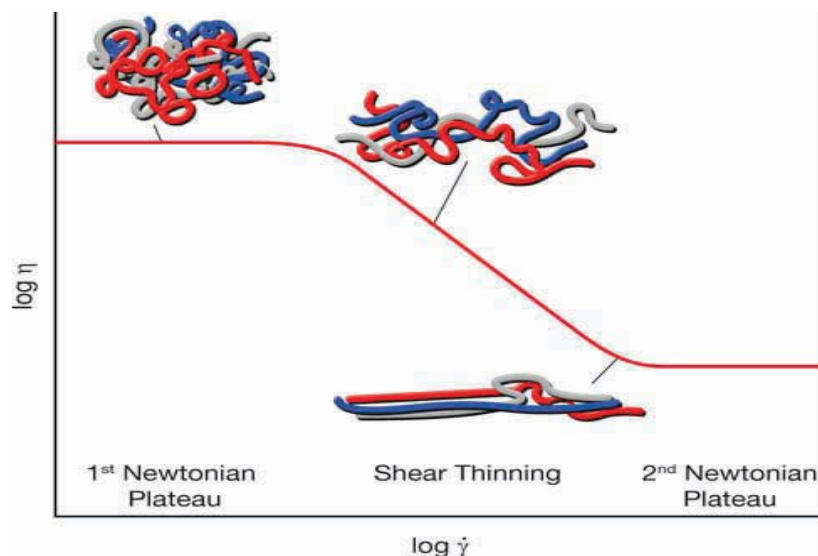
Pro elongační viskozitu $\sigma_{xx} = \tau_{xx} - p$, $\sigma_{yy} = \tau_{yy} - p$, $\sigma_{zz} = \tau_{zz} - p$, $\sigma_{yy} = \sigma_{yy} = 0$

Wi = vysoké hodnoty indikuje přítomnost zapletenin a orientaci řetězců, které způsobuje N_1 .
 $Wi = 0$, indukuje na nepřítomnost zapletenin. Zapleteniny se pojí s vysokými hodnotami smykové deformace, koeficientu 1. rozdílu normálových napětí a smykovou viskozitou (to stejné platí i pro elongační viskozitu) [22].

FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ VISKOZITU

Rychlost smykové deformace

Je určena vzájemným poměrem rychlostí vzniku a rozpadu zapletenin (obr. 13). V oblasti 1. newtonovského plató není viskozita závislá na rychlosti smykové deformace. Polymerní tavenina má dostatek času k rozrušení zapletenin, posunu klubka i vzniku stejného počtu nových zapletenin [27].



Obrázek 13 Toková křivka polymerních látek [27]

V zpracovatelské oblasti viskozita lineárně klesá v závislosti na rychlosti smykové deformace. Při rozrušení zapletenin není dostatek času na vznik stejného počtu nových. Tok je méně energeticky náročný. V oblasti 2. newtonovského plató opět viskozita nezávisí na rychlosti smykové deformace. Zapleteniny nestačí vznikat, tok musí překonat jenom objem klubka. V závislosti na rychlosti smykové deformace máme látky newtonovské, pseudoplastické a dilatantní [9].

Čas

Konstantní smykové napětí může rozrušovat pseudoplastické nad molekulární struktury, čím se viskozita s časem snižuje a způsobuje tixotropii. V případě reopexie smykové napětí způsobuje vyšší stupeň uspořádání řetězců, což je doprovázeno vzrůstem viskozity. Tyto jevy mohou nastat i vlivem chemických reakcí (tuhnutí tmelu, ztužování tuků, polymerace, vulkanizace, degradace [9].

Teplota

Malou změnou teploty je možné vyvolat velkou změnu viskozity, jejich závislost je exponenciální. S rostoucí teplotou viskozita roste [9].

$$\eta = e^{-bT} \quad (1.42)$$

b - teplotně citlivostní parametr

Pro teploty vyšší jak 100 K ji popisuje Arrheniova rovnice [17]:

$$\eta = \eta_0 e^{E/RT} \quad (1.43)$$

η – viskozita při teplotě T

η_0 - newtonovská viskozita

E – aktivační energie

R – univerzální plynová konstanta

T – teplota

Pro teploty v teplotním intervalu $T_g, T_g + 100K$ je vhodnější experimentálně stanovená rovnice Williams-Landel-Ferry [17]

$$\log \eta(T) = \log \eta(T_g) - [c_1(T - T_g)]/[c_2 + T - T_g] \quad (1.44)$$

Univerzální konstanty $c_1 = 17,44$ a $c_2 = 51,6$.

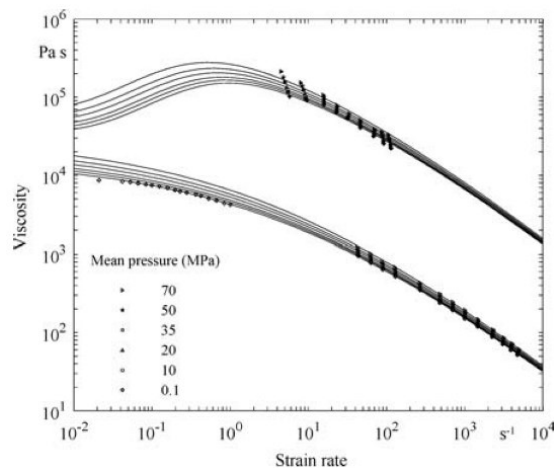
Tlak

Změna viskozity s tlakem je významná při zpracovatelských tlacích nad 40MPa, tedy při vstřikování, nikoliv při vytlačování. Při vyšších tlacích dochází ke stlačení klubek a zvýšení tření [9]

$$\eta = e^{-\beta p} \quad (1.45)$$

β – tlakově citlivostní parametr

Viskozita závislá na tlaku je citlivější na větvení řetězců jako teplotně závislá viskozita [4]
Rozvětvené molekuly PP jsou téměř 1,5x citlivější k tlakovým změnám než lineární molekuly PP [4].



Obrázek 14 Tlakově závislá smyková a elongační viskozita LDPE při 170°C [4]

S rostoucím tlakem roste viskozita a newtonovské plató se posouvá do nižších hodnot rychlostí smykové deformace (obr. 14). Při vysokých hodnotách koeficientu se zvyšuje viskozita. Tento trend lze sledovat např. u PS, kde boční skupiny způsobují kompresi. Charakteristické hodnoty tlakově citlivostního parametru PS - 40 GPa⁻¹, PP – 18 GPa⁻¹, LDPE – 18 GPa⁻¹, LLDPE - 12 GPa⁻¹, HDPE – 10 GPa⁻¹ [9].

Plniva

Plniva zvyšují viskozitu, maziva a změkčovadla ji snižují. Viskozita plněných polymerů závisí na velikosti, distribuci a tvaru částic. Malé částice mají velký poměr povrch/objem, větší početnosti částic se zas vyznačuje větší viskozitou mezičásticových reakcí a vyšším sklonem k aglomeraci. Nepravidelný tvar částic způsobuje vyšší mezi částicové tření, co má za následek zvýšení viskozity [17].

2. TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY

Skupina materiálů, které umožňují rychlou výrobu, typickou pro termoplasty, s vlastnostmi, které jsou charakteristické pro kaučuky. Zpracovatelské postupy jsou rychlé, reverzibilní a endotermní. V procesu výroby se objevuje tuhnutí místo chemického síťování. Co, jak je známo, je proces pomalý, nevratný a endotermní. V porovnání s kaučuky nemají termoplastické elastomery ve vyšších teplotách tak dobré mechanické vlastnosti jako vulkanizovaná guma. Aplikace TPE je tedy spíše v oblastech, kde je tato vlastnost méně důležitá (podrážky, izolace kabeláže, adheziva, polymerní směsi s výjimkou pneumatik) [7, 8].

2.1 Syntéza

PE a jeho kopolymery se syntetizují homopolymerací etylénu nebo kopolymerací etylénu s α -olefinem. Polymer může být vyroben radikálovou polymerizací s použitím radikálového iniciátoru ve vysokotlakém reaktoru, nebo katalytickou reakcí, za použití katalyzátoru přechodného kovu, při mírném tlaku [29].

Vysokotlaká radikálová polymerace produkuje PE homopolymer s dlouhými větvemi neurčené délky a krátkými větvemi, většinou dva nebo čtyři uhlíky, podél hlavního řetězce polymeru. Dlouhé větve mají významný vliv na vlastnosti taveniny a krátké větve ovlivňují vlastnosti v tuhém stavu (např. krystalinita a modul). Tato třída polymerů se nazývá PE s nízkou hustotou (LDPE) [29].

Polymer vyrobené za použití katalyzátorů s přechodným kovem typu Ziegler-Natta, jsou lineární a neobsahují žádné dlouhé větve. Kopolymerace PE a α -olefinového komonomeru za použití katalyzátoru Ziegler-Natta poskytuje lineární polymer s krátkými bočními větvemi (z α -olefinového komonomeru) podél hlavního řetězce. Tato třída polymerů se nazývá lineární nízko hustotní PE (LLDPE), protože krátké větve částečně inhibují krystalizaci polymeru [29].

INSITETM je typ metallocenové katalýzy patentované společností The Dow Chemical Co. Pro použité katalyzátory je typické, že mají jenom jedno aktivační místo, SSC (single site catalyst) a specifickou geometrii, CGC (constrained geometry catalysts). Umožňuje mnohem užší distribuci M_w než má konvenční LLDPE.



Obrázek 15 Porovnání struktury tří různých PE kopolymerů, připravených různými polymerizacemi (zle-va konvenční LLDPE, homogenní kopolymer metalocenová katalýza, PE s dlouhými větve-mi CGC katalýza) [29].

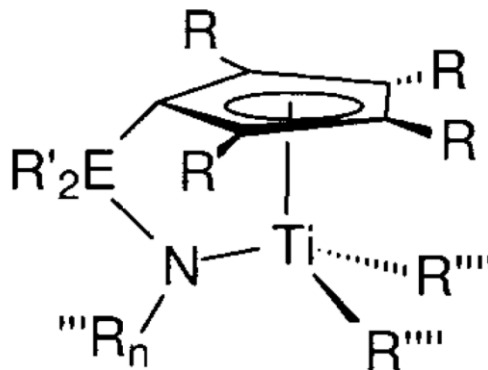
SSC technologie umožňuje přípravu polymerů s dobře definovanou molekulární strukturou, která je důsledkem koordinace monomeru na kation katalytického systému jenom v určité orientaci. Tím je daná stereoregularita vzniklého polymeru. Ta se pak projevuje v 3 ohledech: Distribuci komonomerů, distribucí M_w a větvení. Kopolymery katalyzované konvenčními Ziegler-Natta katalyzátory mají distribuci M_w větší než 3. U SSC je to méně než 2,5 [29].

Přestože je distribuce intermolekulárního komonomeru pro homogenní polymer velmi úzká, neznamená to, že distribuce intramolekulárního komonomeru je stejná. Úzká distribuce intermolekulárního komonomeru pro homogenní polymer je vázaná na jedno místo v CGC. Rovnoměrnost intramolekulární distribuce komonomeru je však diktována reaktivitou a poměrem monomeru a komonomeru ke katalyzátoru. Distribuce komonomeru je základní nástroj na tvorbu struktury elastomerů udává např. krystalinitu, pružnost řetězce, modulu a optických vlastností [29].

Homopolymery a kopolymery, které jsou katalyzovány CGC katalyzátory mají jiné větvení. Vyznačují se přítomností LCB (long chain branching), která má vliv na reologické vlastnosti [29].

Polymery s užší distribucí M_w mají obecně větší houževnatost, ale taky horší zpracovatelnost taveniny (nízká pevnost taveniny, vysoký protitlak a s tím spojena vyšší spotřeba energie, atd.) [29].

Katalytický systém obsahující metallocen (čtyřmocný kov, např. Ti^{IV} dialkyl nebo Ti^{II} dién komplex), je aktivovaný směsí Lewisové kyseliny, která zvyšuje účinek MAO (působí jako kokatalyzátor) a elektro deficiční FAB [30].



Obrázek 16 CGC metallocenový katalytický systém (CGC–lanthadinocen, je tvořen pevnou strukturou, která vymezuje orientaci skupin v prostoru) [29]

Aktivační směs Lewisových kyselin mají vliv na účinnost zabudování komonomerů, M_w , polydisperzitu, mikrostrukturu polymeru nebo stereoregularitu (ta je řízena symetrií liganového pole, iontovým párem, a rostoucím řetězcem).

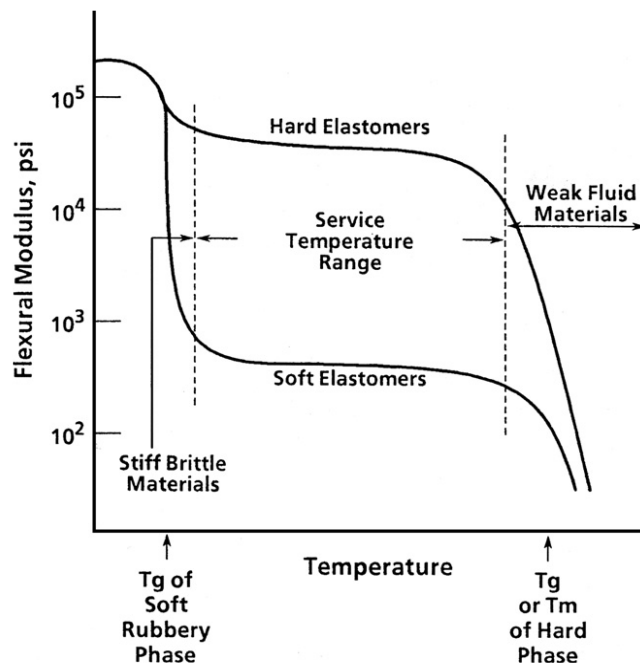
Polymerace metallocenovým katalytickým systémem je složena z:

- aktivace metallocenové sloučeniny pomocí MAO,
- iniciace navázáním monomeru na kation metallocenového katalytického systému a vzniku řetězce se třemi uhlíky,
- propagace, kdy probíhá opětovná obnova aktivního místa katalyzátoru, dokud nenastane transfer nebo terminační reakce,
- transfer a terminace může způsobit např. monomer, rozpouštědlo, nečistoty nebo β -eliminace [30].

2.2 Vlastnosti

TPE pokrývá široké spektrum vlastností. Některé směsi jsou měkké spíše podobné kaučuku jiné zas tuhé a pevné, těžce rozlišitelné od termoplastů.

Generálně se ale jedná o fázově separovatelné systémy, které vykazují vlastnosti jednotlivých složek TPE. Znamená to, že každá fáze má vlastní T_g nebo T_m . Při měření modulu pružnosti pak u TPO rozlišujeme 3 oblasti (obr. 16)



Obrázek 17 Závislost modulu pružnosti na teplotě [7]

Při nízkých teplotách jsou obě fáze tuhé a materiál je tuhý a křehký. Při zvýšení teploty elastomerní fáze měkne a TPO se podobá na konvenční vulkanizát. Při dalším navýšení teploty se modul pružnosti výrazně nemění, fáze plateau, až do změknutí tuhé fáze. V tomto bodě se TPE mění se na taveninu. TPE mají tedy 2 zpracovatelské teploty. Nižší, která je daná T_g elastomeru a vyšší na T_g/T_m tuhé fáze [7].

Poměr a míchání

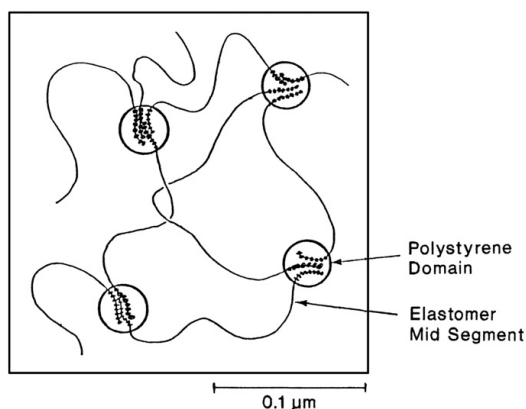
Poměr jednotlivých složek závisí na požadavcích na výslední materiál. Není však neomezené a je nutné pamatovat na cílové vlastnosti. S obsahem jednotlivých složek se mění struktura. Jestli je tvořena převážně elastomerem, mění se struktura na disperzi tvrdého polymeru v elastomeru, která postrádá výhody TPE. V případě, že je tato směs ještě vulkanizovaná, jedná se spíše o plnivo, které pak ztěžuje zpracování. Taky měkčení TPE krystalickou tvrdou

fází je složité a má svoje limity, např. molekulovou hmotnost segmentu, která musí být dostatečně vysoká, aby krystalizace proběhla, co opět klade vyšší požadavky na procesní zpracování [7].

2.3 Struktura a dělení

Styrenové termoplastické elastomery

Jedná se o blokové kopolymery A-B-A struktury, kde A je polystyren a B elastomer. V případě, že je elastomer hlavní složka bude mít morfologii podobnou jako je na obr.18. Při pokojové teplotě jsou tuhé, polystyrenové domény mají funkci podobnou jako síra ve vulkanizátu, síťují. Při zahřátí materiálu dochází k rozpadu vazeb a k tání, případně rozpuštění v rozpouštědle [7].



Obrázek 18 Struktura styrenového blokového kopolymeru [7]

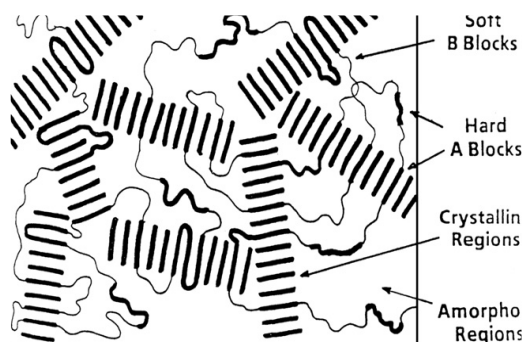
Reakce jsou reverzibilní a po ochlazení nebo odpaření rozpouštědla dochází opět k tuhnutí a vytvoření původní sítě [9]. Vyrábí se ve velkém počtu komerčních směsí, jako lineární nebo rozvětvené typy, s elastomerní složkou polybutadien, polyisopren, styren-co-butadien, etyl-co-butylen atd. [7].

Příkladem styren butadien kopolymeru je STYROLUX®. Hustota (1,010–1,183 g/cm³, T_m 180–250 °C, teplota vstřikování 30–50 °C, tvrdost 70–83 Shore D, modul pružnosti 1800–2900 MPa. Je vhodný pro zpracování vstřikováním (respirační masky, akvarijní filtry, podlahové systémy), vytlačováním (obaly pro zdravotnický materiál nebo elektroniku), vy-

fukováním nebo litím (fólie jednovrstvých nebo koextrudované, potravinářské obaly a etikety). Vyznačuje se dobrou adhezí k řadě polárních a nepolárních substrátů (PP, PA, ABS, PS) [36].

Multiblokové kopolymery

Jedná se o kopolymery, které mají strukturu $(A-B)_n$. A je tuhý krystalický termoplast a B je měkkí amorfní elastomerní segment. Od styrenovými TPO se odlišují hustším propojením tvrdých domén, jejich strukturou a měkké oblasti zasahují do více sousedních tvrdých domén a měkkých oblastí [7].



Obrázek 19 Struktura multiblokového kopolymery s krystalickými segmenty [7]

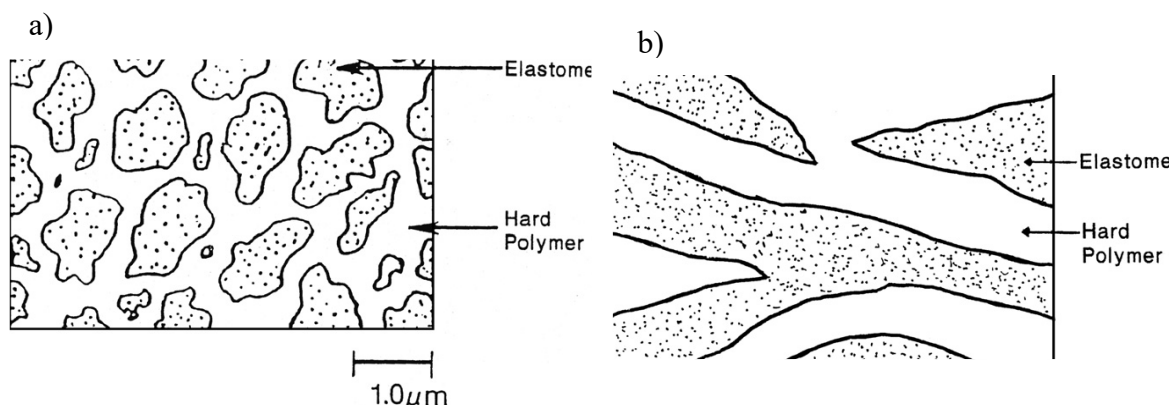
Jsou to kopolymery PUR, PES, PA, PE, PP s elastomerní složkou tvořenou polyéterem, amorfním PES, poly- α -olefinem, etylen-co-propylenem [7, 8].

INFUSE™ PE s poly- α -olefin jako elastomerním segmentem. Hustota 0,866–0,877 g/cm³, T_m 118–120 °C, T_g -50–(-65), tvrdost 51–77 Shore A, modul pružnosti 1,2–4,0 MPa. Zpracovává se extruzí (měkké filmy pro zdravotnictví, pěny pro sportovní podložky a obuv), vstřikováním (potravinové krabičky, rukojetě zubních kartáčků, šroubovací víčka na láhve), zvlákňováním (koberce, rohože). Další uplatnění je v oblasti adhesiv jako tavní lepidla pro dětské pleny [34].

Kombinace polymer-elastomer

Do této skupiny řadíme TPE, které vytvářejí jemnou disperzi tvrdého termoplastu měkkého elastomeru. Některé tvoří jednoduché směsi, jiné se připravují dynamickou vulkanizací.

U této skupiny TPE je tuhá doména tvořena PP, PA, PES, PU, TPE, PVC, polyolefin. Obvykle tvoří kontinuální složku. Měkká je kontinuální nebo diskretní, záleží na zamíchaném poměru a obvykle ji tvoří EPDM, BR, NR, silikonový kaučuk, PE [7].



Obrázek 20 Morfologie a) dynamicky vulkanizovaného TPE b) směsi TPE [7]

Do této skupiny se řadí i TPE, které vznikají dynamickou vulkanizací, během intenzivního mechanického míchání. Důležitou vlastností takto vzniklých TPE je vyšší mechanická a chemická odolnost. Za zlepšením těchto vlastností je síťování, které snižuje přestup olejů a rozpouštědel do TPO a taky snižuje tečení složek při vyšší teplotě nebo pod napětím. Odolnost materiálů vůči olejům a rozpouštědlům je možné získat i polárním elastomerem (nitril kaučuk). Opět jsou dostupné ve velkém počtu komerčních směsí se širokým spektrem vlastností pro specifické aplikace [7].

Jako příklad je možno uvést SANTOPRENE™. Jedná se o dynamický vulkanizát PP s elastomerní složkou EPDM. Hustota 0,910–0,980 g/cm³, T_g 50°C, T_m 204°C, tvrdost 50–80 Shore A. Pro svoji pružnost a houževnatost při nízkých teplotách se používá na výrobu těsnění a tlumičů v automobilovém průmyslu. Najdeme jej i v jiných aplikacích jako manžety na řídicí jednotky, manžety palivových hrdel, vzduchovody, držáky na pohárky, rohože a jiné [35].

Roubované kopolymery

Obecně je možné je popsat B-B-B-B-B-B . . . B .



Představují polymery, kdy má každý elastomerní řetězec n náhodně roubovaných A bloků, n musí být větší, jako 2 jinak nevytvoří spojitou síť a nedosáhne požadované elasticity [7].

Ionomery

Komerční ionomery jsou složeny z PE s kyselými funkčními skupinami, které tvoří hlavní řetězec. Tyto jsou neutralizovány Na^+ a Zn^{2+} za vzniku pružných termoplastů. TPE pak vzniká nahrazením PE za elastomer např. EPDM [7].

Core-shell morfologie

Obvykle do této skupiny patří polymery, které mají strukturu tvořenou jádrem z tuhého segmentu, elastomerní povrch a přechodní zónou mezi vrstvami. Možné je taky opačné uspořádání, jádro elastomer, tuhý povrch. Tato struktura není tak stabilní a je nutná dynamická vulkanizace jádra TPE [7].

3. RETARDÉRY HOŘENÍ

Většina plastů jsou ze své podstaty hořlavé. Hoření je exotermní reakce, při které vzniká teplo a světlo jako důsledek reakce hořlavé látky a oxidačního prostředku. Hoření provází:

- přenos tepla,
- světelné záření,
- plamen,
- zplodiny hoření.

Při dokonalém hoření se uhlovodíky oxidují na oxid uhličitý a vodu [37].



Při nedokonalém hoření dochází taky k nízkoteplotní, (100-200°C) degradaci. Ta vede ke vzniku toxických látek (monomery, rozpouštědla, oxidované formy polymerů jako např. akrolein u PP). Pyrolýza je rozklad materiálu účinkem tepla bez přístupu O_2 [12, 37].

Zplodiny hoření

Kouř dle ASTM je směs plynných kapalných a pevných látek, které vznikají při pyrolýze nebo termoxidačních procesech během doutnání nebo spalování. To může probíhat za úplné nebo částečné oxidace degradovaného materiálu, případně radikálových reakcí během hoření [6, 12].

Plynnou fázi kouře tvoří vzduch a produkty hoření polymerů (HCl, HCN, CO, CO_2 , plynné uhlovodíky) a produkty termoxidace v kondenzované a plynné fázi (CO, H_2O , SO_2 , NO_x) a oxidované uhlovodíky, kterých přítomnost závisí od přístupu O_2 během hoření (aldehydy, ketony, organické kyseliny) [12].

Kapalné částice tvoří organické a anorganické kyseliny a PAH, které se můžou vyskytovat v kapalné i plynné fázi. Kouř s obsahem kapalných částí je bezbarevný nebo má bílou barvu [10, 12].

Pevné částice jako popílek a saze v různé intenzitě kouř zbarvují. Schopnost produkovat kouř klesá v řadě naftalen > benzén > diolefiny > monoolefiny > parafíny. Termosety nemají tendenci k vytváření kouře, protože jejich síťování podporuje vznik popela. Kouř by se objevil v případě obsahu aromatických sloučenin. Při hoření PP vzniká bílý kouř obsahující oxidy uhlíku, C5 uhlovodíky (pentan, penten), propylenu. Typickým produktem pyrolyzy je 2,4-dimethyl-1-hepten.[10, 12].

Saze jsou převážně tvořeny uhlíkem a vodíkem. Na povrchu může dojít k výskytu anorganických látek, které ulpěli na reaktivním povrchu sazí z popela, ty ale neobsahují kyslík. Saze jsou na rozdíl od popela reaktivní a jejich reaktivita se s teplotou zvyšuje. Nad 1400°C tvoří krystalickou strukturu, která odpovídá grafitu [17]. Vznik sazí lze rozdělit do 3 fází. Nukleace, vznik kulovitých částic o velikosti 10-50 nm, agregace nebo aglomerace do kulovitých částic nebo řetězců [11].

Popeloviny jsou převážně tvořeny uhlíkem 75 hmot.%, kyslíkem do 10 hmot.%, vodíkem 2 hmot.% a anorganickými látkami. Popel vzniká hořením např. PA, PUR, termosetů, celulózy nebo biologických materiálů. Reaktivita částic se snižuje s teplotou. Neobsahují krystalické struktury, ty se objevují až při vysokých teplotách nad 1400°C např. MgO nebo grafit [13].

Další tuhé částice můžou opouštět zónu plamene jako prach. Vyskytují se v kondenzované fázi a tvoří je v popelu přítomné zbytky, např. minerálních plniv nebo skelných vláken. V plynné fázi pak těkavé aditiva (Sb_2O_3 , stearát zinečnatý), které reagují s halogeny a tvoří soli, kondenzující při nízkých teplotách [10, 12].

Retardéry hoření

Účelem retardérů hoření je chemicky nebo fyzikálně omezit nebo zastavit proces hoření. Děje se tak redukcí vznikajícího tepla na hodnotu nižší jako je teplota spalování endotermními reakcemi $\text{Al}(\text{OH})_3$, redukcí množství hořlavých plynů a podpora vzniku sazí, zamezení přístupu kyslíku nebo přidáním přísad, které uvolňují inhibitory hoření (brom, chlor)

Retardéry účinkují:

- V plynné fázi jako inhibitory spalování plynů
- V kondenzované fázi, kdy se rozkládají při nižší teplotě než je teplota rozkladu polymeru

Mechanismus působení retardérů

Fyzikálně působící retardéry:

- Tvoří ochrannou vrstvu s nízkou tepelnou vodivostí (fosfor), která brání prostupu tepla ze zdroje k polymeru nebo i účinkem velkého množství popela z plniv na báze oxidu křemičitého.
- Endotermicky rozkládají retardér hoření, který odebírá energii zdroji a tím brání ohřívání materiálu a jeho hoření $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$.
- Ředí materiálu v kapalně i plynné fázi plnivem, které při rozkladu uvolňuje inertní plyny, které brání hoření. [12].

Chemické retardéry působí:

- V kondenzační fázi tím, že retardér samotný způsobí rozpad polymeru nebo vytvoří zuhelnatělou vrstvu na povrchu polymeru, např. dehydratační reakce, který podmiňují vznik dvojných vazeb v řetězci polymerů nebo také síťování.
- V plynné fázi jsou to reakce, které vedou k eliminaci radikálů OH^* , H^* , buď adsorpcí na povrch oxidů kovů, nebo reakci s halogen radikály retardérů [12].

Problém s použitím chemických supresorů kouře je ten, že aktivují proces hoření, což je přesný opak retardérů hoření. Možné řešení je využití supresorů, které účinkují fyzikálně, ty však mají jenom omezenou účinnost [12].

Výhody Chemicky působící retardéry vyžadují nižší plnění 2–25%, u fyzikálně působících je to až 65%. Takto vysoké plnění mění reologické a mechanické vlastnosti, které jsou spojeny se zhoršenou zpracovatelností [13].

Hydroxid hořečnatý $Mg(OH)_2$

Mezi jeho výhody patří vysoká teplota rozkladu (větší než $340^\circ C$), vysoká tepelná kapacita, vyšší entalpie rozkladu ($1,36 \text{ kJ/g}$), nízká produkce kouře a není toxický. Potýká se taky s nevýhodami jakou je hydrofilní povrch, který způsobuje agregaci částic plniva a potřeba vysokého plnění (až $65 \text{ hm}\%$) aby byla dosaženy požadované retardační vlastnosti [11].

Patří mezi retardéry, který účinkují fyzikálně.

Účinek spočívá v:

- Snížení množství prekurzorů hoření
- Zvýšení množství tepelné energie potřebné k zvýšení teploty pyrolýzy z důvodu vysoké tepelné kapacity retardéru hoření
- Zvýšení entalpie rozkladu polymeru, z důvodu emise vodních par [12]
- Ředění plynné fáze vodní párou co snižuje množství paliva a kyslíku
- Endotermické reakce mezi vodou a produkty rozkladu
- Snížení energie zpětné vazby na pyrolyzující polymer
- Izolační účinek reziduálních oxidu a vytvoření izolační vrstvy popílku

Endotermický rozklad hydroxidu hořečnatého na oxid hořečnatý a vodu, zabraňuje pyrolýze polymeru. Další funkce je snížení rychlosti přenosu tepla z plamene do matrice polymeru. V důsledku toho klesá dodávka paliva nutná pro pokračování hoření, co způsobuje uhašení plamene z nedostatku paliva [11].

Rozklad hydroxidu hořečnatého na oxid hořečnatý probíhá při $330\text{--}460^\circ C$ [12]. Při vyšší teplotě rekrytalizují, teplotou změněné, hydroxidy z hexagonální struktury na standardní kubickou krystalickou strukturu oxidu hořečnatého. Tato reakce je doprovázena praskáním a smršťováním prekurzoru až do dosažení jednotné struktury oxidu hořečnatého [11].



Oxid hořečnatý izoluje kyslík z polymeru a vytváří vrstvu, která zabraňuje proudění hořlavého plynu. Vodní páry snižují koncentraci hořlavého plynu. Reakce taky spotřebovává

uvolněnou tepelnou energii. Proto je patrné, že $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oddálí dobu vznícení polymerního materiálu. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ v tuhém skupenství, redukuje produkci hořlavých plynů, což má za následek menší objem kouře. Zmíněný jev je přítomen jenom na začátku procesu hoření. Pak se $\text{Mg}(\text{OH})_2$ rozkládá na MgO , který přispívá k vytvoření vrstvy popílku. Struktura vrstvy je hustá a tepelně odolná a může přispět k omezení vývoje kouře v průběhu hoření [14].

Největší únik vody ze struktury hydroxidu hořečnatého se objevuje v rozmezí teplot 350-500°C. Voda ve formě vodní páry ředí směs hořlavých plynných produktů a zabraňuje přístupu kyslíku k povrchu hořícího polymeru [11].

Rozklad retardéru při teplotě do 650°C, způsobuje vznik aktivní formy MgO , prášku který má velký a povrch s hustou sítí pórů a částicemi o velikosti 0,005-0,03 μm [11].

Suprese vývinu kouře je spojena s reakcemi uhlíku během hoření. Probíhá jak v plynné tak kondenzované fázi. Jedná se o depozici uhlíku na hořící ploše ve formě sazí a následnému unikání do vzduchu při reakci s kyslíkem [12].

Částice sazí mohou být oxidovány OH radikály s vysokou energií, které vznikají při katalýze oxidy nebo hydroxidy kovů. Eliminace ionizovaných zárodků potřebných pro vznik sazí je další katalytická suprese oxidů a hydroxidů [14].

Právě oxidy alkalických kovů a kovů alkalických zem, přechodné kovy, vzácné kovy působí jako katalyzátory reakcí oxidace uhlíku. V případě polypropylenu se objevuje velký úbytek hmoty, což je pravděpodobně způsobeno tím, že oxid hořečnatý podporuje reakci. Oxidy, které vznikají rozkladem hydroxidu hořečnatého, mají velký povrch, který je schopný adsorbovat různé sloučeniny a nahromadění sazí na povrchu plniva, působící omezení přístupu kyslíku. Při spalování polymerů se na zbytkovém popelu deponuje značné množství uhlíku, které se pak uvolňuje po reakci s kyslíkem do ovzduší [13].

Vliv struktury a velikost částic

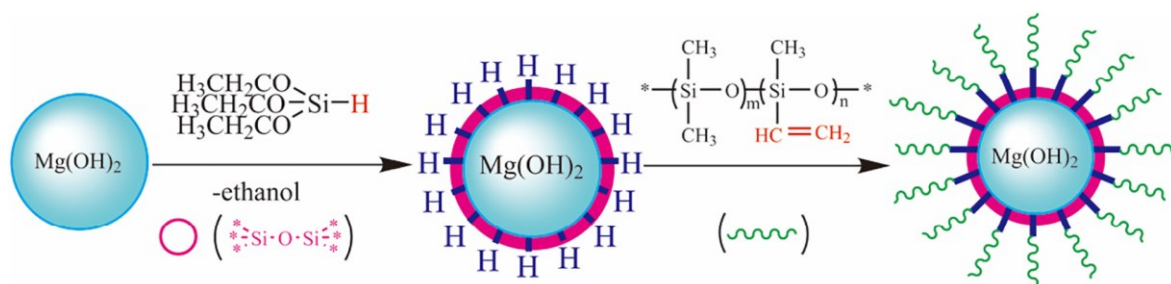
Velikost krystalů a morfologie ovlivňují účinek retardéru a taky mechanické vlastnosti plněného materiálu. Nano plnivo má velký povrch a vysokou teplotu rozkladu. Obsah plniva nad 60 hm%, působí komplikace s uniformní disperzí.

Povrchová úprava plniva

Z důvodu nízké polaritý PP je vhodné povrch polymeru upravit např. mastnými kyselinami nebo modifikovanými polymery, pro lepší zpracování a sjednocení směsi. Povrchová úprava může redukovat, prašnost, navlhavost, zlepšovat reologii a celkovou účinnost retardéru [14].

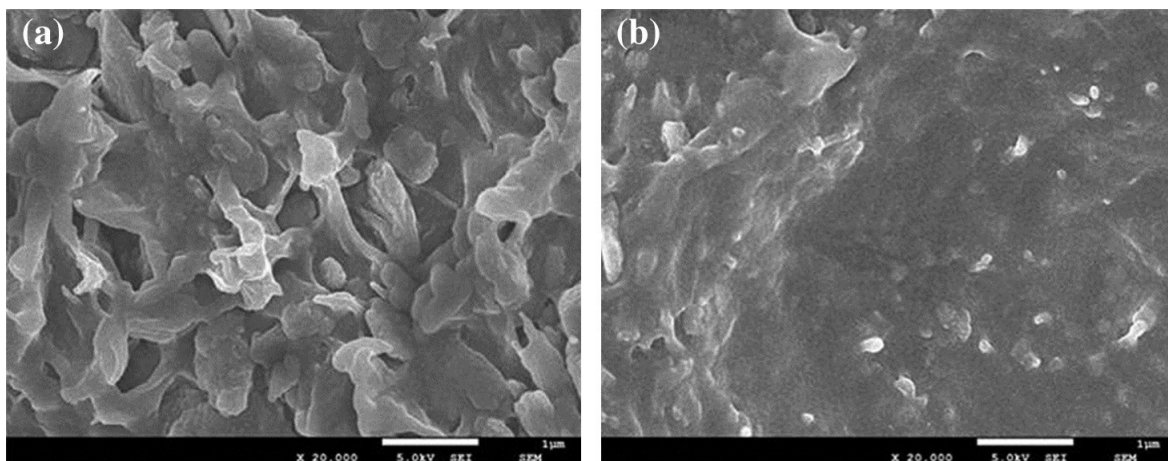
Vysoké plnění, které je u hydroxidu hořečnatého obvyklé, způsobuje horší mechanické vlastnosti směsi. Jako vhodné řešení se ukázalo použití EPDM/SnCl₂/ZnO jako vulkanizačního systému, který pomáhá disperzi hydroxidu hořečnatého v polymerní matrici. Takto upravený retardér má vyšší kompatibilitou mezi Mg(OH)₂ a polymerem., vyšší modul pružnosti a vyšší retardační účinek. Vyšší retardační účinek je pravděpodobně způsoben vulkanizačním systémem tvořícím dvojně vazby a aromatické sloučeniny podporující vznik popílku. Nebo může také působit jako slinovací agens a vytvořit nepropustnou vrstvu, bránící úniku těkavých plynů [15].

Již zmíněnou nevýhodou je polarita a navlhavost hydroxidu hořečnatého, které vedou k slabé kompatibilitě a navlhavosti výsledné směsi. Stává se, že Mg(OH)₂ migruje na povrch materiálu a tím se snižují retardační účinky hoření.



Obrázek 21 Syntéza modifikovaného hydroxidu hořečnatého trietoxysilanem a polymethyl-vinyl silikon kaučukem [14]

Tyto vlastnosti lze zlepšit modifikací povrchu Mg(OH)₂ trietoxysilanem a pak enkapsulací hydrofóbním polymethyl-vinyl silikonovým kaučukem (obr. 21, obr. 22). Takto upravený hydroxid hořečnatý byl použit do O-SEBS-PP a projevil se zvýšením LOI z 17% na 38,3%, snížením odkapávání polymeru a viditelným zlepšením mechanických vlastností [15].



Obrázek 22 SEM zobrazení (a) nemodifikovaný $Mg(OH)_2$ -O-SEBS-PP a (b) modifikovaný $Mg(OH)_2$ -O-SEBS-PP [14]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4. MATERIÁL A EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ

4.1 Cíl

Cílem diplomové práce je sledování vlivu složení plněných a neplněných polymerních směsí na viskoelastické vlastnosti. Měření by mělo osvětlit rozdíly mezi:

- Typy polymerní matrice
- Množství a typem retardérů
- Morfologií a velikosti částic retardéru hoření
- Povrchovou modifikací částic retardéru hoření

4.2 Materiál

Během experimentu byly k měření použity směsi, které se skládali ze základního materiálu PP-TPO, retardéru hoření $Mg(OH)_2$ a kopolymeru PP.

Polymerním materiál směsí je kombinace PP (PPR 6298 a TPO Versify 3300 nebo Versify 3401). TPO je komerčně dostupný granulát Versify 3401 a 3300 od společnosti Dow Chemical, vyrobený INSITE™ technologií

Základní charakteristikou takto vyrobených materiálů je užší distribuce M_r , dobře definovaní intra a intermolekulární distribuce komonomerů a zabudováním delších řetězců při větvení TPO účinkem CGC katalýzy.

Úzká distribuce M_r způsobuje vyšší houževnatost, ale taky špatnou zpracovatelnost taveniny (nízká pevnost taveniny, vysoký zpětný tlak, vyšší spotřeba energie během extruze).

Začlenění delších řetězců do struktury TPO způsobuje vyšší odolnost k poruchám toku (lom) a nižší citlivost na působení smykového napětí. Co umožňuje zvýšit zpracovatelské rychlosti bez poklesu viskozity a dobrou stabilitu rukávu během vyfukování fólie

Rozdělení komonomerů má vliv na morfologii krystalů, tvorbu vazebního řetězce, modul pružnosti, optické vlastnosti atd. [35,36].

PPR 6298 je statistický kopolymer PP od společnosti Total Petrochemical. s obsahem antiblokovací přísady (SiO_2) a kluzné přísady Erucamidu ($C_{22}H_{43}NO$).

Jako retardéry hoření byly vybrány níže uvedené látky:

Magnifin H-5 NV – hydroxid hořečnatý vyrobený z minerálu, povrch ošetřený vinyl silanem, měrný povrch 4-6 m²/g, s velikostí částic d₅₀ 1,6-2,0 μm. Pravidelnou krystalickou strukturou tvoří hexagonální destičky.

Ecopiren 3,5 C – vyrobený z pomletého brucitu, měrný povrch částic 9-11 m²/g, s velikostí částic d₅₀ 9-12 μm.

Securoc B25 – vyrobený z pomletého brucitu, povrchově upravený kyselinou stearovou, měrný povrch 7 m²/g, velikost částic d₅₀ 2,8 μm.

Duhor C-047/S – synteticky připravený hydroxid hořečnatý, je povrchově upravený, měrný povrch 6-10 m²/g, d₅₀ 1,5 μm.

Ultracarb – je směsí huntitu a hydromagnezitu, povrchově upravený kyselinou stearovou, měrný povrch 11-13 m²/g, velikost částic d₅₀ 9 μm.

4.3 Příprava vzorků

Jednotlivé série, které jsou uvedeny v tabulkách níže, byly připraveny kompaudancí PP, TPO a s retardéry hoření na laboratorním dvoušnekovém vytlačovacím stroji Scientific Twin Screw (obr. 23) s krutíci šneky o délce 48D a průměru 26 mm. Struna, která byla vytlačena z kompaundačního stroje, byla zchlazená ve vodní lázni a následně nasekaná pomocí granulovacího zařízení. Teplota taveniny na hlavě byla 220°C.



Obrázek 23 Vytlačovací stroj Scientific Twin Screw

Připravené směsi ve formě granulí byly lisovány na ručním laboratorním lise se dvěma topnými deskami, které byly vyhřátý na 210 °C. Doba lisování byla cca 5 min. Tvar a velikost vylisovaných destiček byl různý, dle požadovaných parametrů následujících zkoušek Procentuální obsah (v hmotnostních procentech) jednotlivých složek směsi je viditelné v tabulkách 1–4 .

Tabulka 1 Směsi retardérů hoření (Magnifin, Ecopiren, Securoc, Duhor, Ultracarb) a Versify 3401

SÉRIE A	15	35	55
Versify 3401	65%	45%	25%
PPR 6298	20%	20%	20%
Retardér hoření (M, E, S, D)	15%	35%	55%

Tabulka 2 Směs retardéru hoření (Ultracarb) a Versify 3300

SÉRIE B	15	35	55
Versify 3301	65%	45%	25%
PPR 6298	20%	20%	20%
Retardér hoření (U)	15%	35%	55%

Tabulka 3 Směs Versify 3401 a PPR, bez retardéru hoření

SÉRIE CV	25	30	45
Versify 3401	75%	70%	55%
PPR 6298	25%	30%	45%

Tabulka 4 Směs Versify 3300 a PPR, bez retardéru hoření

SÉRIE DV	25	30	45
Versify 3300	75%	70%	55%
PPR 6298	25%	30%	45%

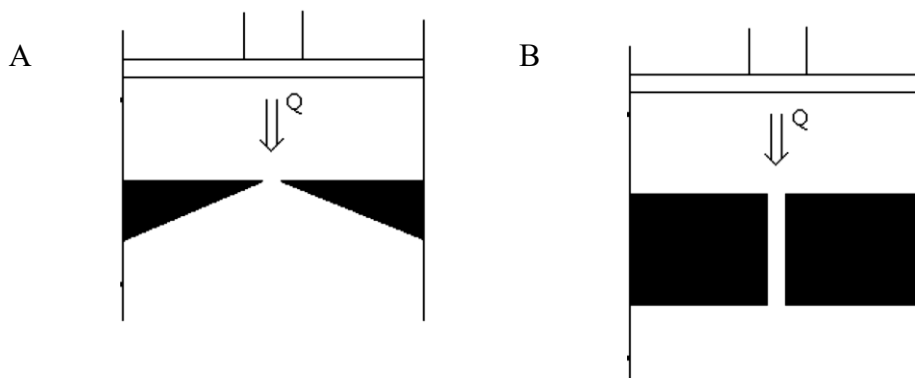
Pro vyhodnocení viskoelastických vlastností byly vybrány pouze nejvíce a nejméně plněné systémy. V případě systémů bez retardérů byly opět vybrány pouze směsi s největším a nejmenším zastoupením polypropylénu ve směsi.

Pro hodnocení mechanických vlastností byly použity všechny směsi. U testů hořlavosti byl jako standart vybrán systém CV30 a jinak byly opět otestovány všechny směsi s retardéry.

4.4 Použitá zařízení a metody

4.4.1 Měření smykové viskozity

Smyková viskozita byla měřena na kapilárním reometru (GTF RG 50). Vzorky byly testovány v rozmezí smykových rychlostí 35–2000 s⁻¹. Přístroj disponuje konstantními kapilárami s rozměrem, $D = 1$. Pro měření bylo použito rozměru $L/D = 20/1$, $L/D = 0/1$ (obr. 24), při teplotách 150°C, 190°C a 230°C.



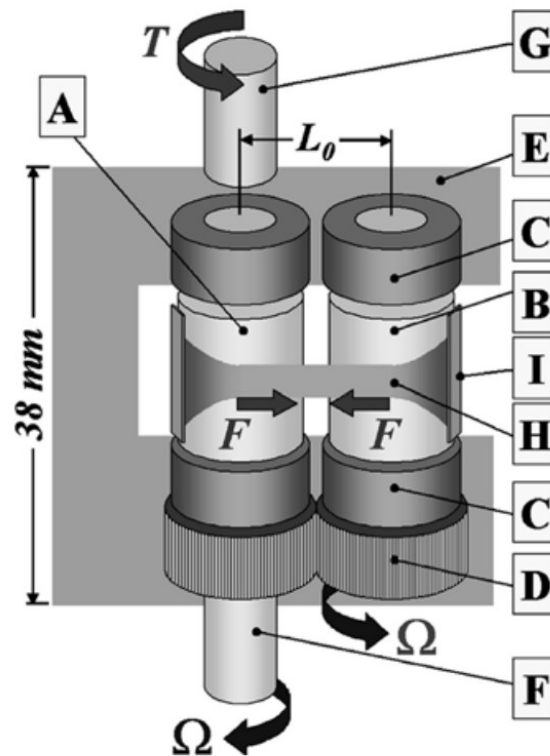
Obrázek 24 Schéma použitých kapilár. A $L/D = 0/1$, B $L/D = 20/1$ [4]

Obě kapiláry byly naplněny granulátem po horní kraj barelu, pak zatlačeny tyčí. K aproximaci tokové křivky byla použita Bagleyho a Rabinowitschova korekce. Ke zpracování byl použit software WinRheo II.

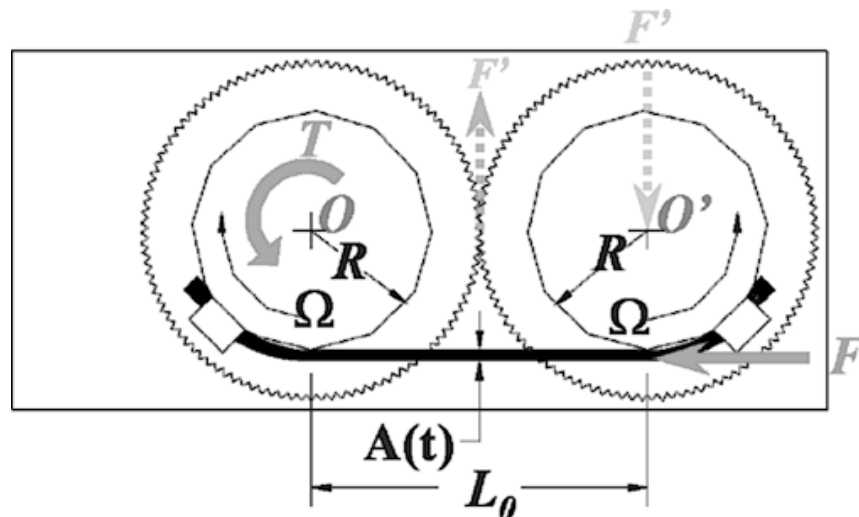
4.3.2. Měření elongační viskozity

Elongační viskozita byla měřena na rotačním reometru ARES se SER (Sentmanat Extensional Rheometer) geometrii.

Měřicí jednotka je umístěna v temperované komoře (popis je viditelný na obr. 25). Vzorek se nataví na válečky, tak aby okraje přilnuli k ploše válečků, ty se centrifugálně otáčejí a natahují vzorek silou F .



Obrázek 25 Schéma SER geometrie v průběhu měření. A poháněný váleček, B pohyblivý váleček, C upínací plocha válečku, D ozubená kolečka, E komora, F řídicí hřídel, G měřicí hřídel, H vzorek, I upínky. L_0 vzdálenost středů válečků (délka vzorku), Ω úhlová rychlost hří [24]



Obrázek 26 Popis přenosu silového působení na testovaný vzorek. F je síla způsobující tažení vzorku mechanismem ozubených koleček, které spojují poháněný a pohyblivý váleček. F' se přenáší na měřicí hřídel jako točivý moment T , který je měřený snímačem. Ω je úhlová [24]

V měřicí komoře byl vzduch o tlaku 3–5,5 bar.

Teplota geometrie byla nastavena na 150°C, po dobu 20 min. Teplota vzorků byla 1 min 30 s, při tloušťce 0,7–0,9 mm a 2 min a 30 s u vzorků s tloušťkou 1,0–1,3 mm. Z každé série byl vyseknut vzorek obdélníkového tvaru o jednotné délce (2 cm) dané vysekávacím nožem. Při nižších rychlostech elongační deformace byla volena tenčí tloušťka vzorku, kvůli obtočení vzorku kolem testovacích válečků a zmenšení mezery. Každý vzorek byl měřen 3x.

Ke zpracování naměřených dat bylo použito níže uvedených vztahů.

Hencky deformace:

$$\dot{\epsilon}_H = \frac{2\Omega R}{L_0} \quad (4.1)$$

Ω – je rychlost Henckeho deformace, při konstantní úhlové rychlosti válečků

L_0 – počáteční délka vzorku, která odpovídá vzdálenosti středů válečků (1,272 cm)

R – poloměr válečku (0,5155 cm)

Síla namáhající vzorek:

$$F = \frac{T}{2R} \quad (4.2)$$

T – točivý moment z tečné síly, který se generuje při natahování vzorku a působí na pasivní váleček. Ve výpočtu se zanedbávají třecí síly.

Průřez vzorku v časovém průběhu:

$$A(t) = A_0 e^{(-\dot{\epsilon}_H t)} \quad (4.3)$$

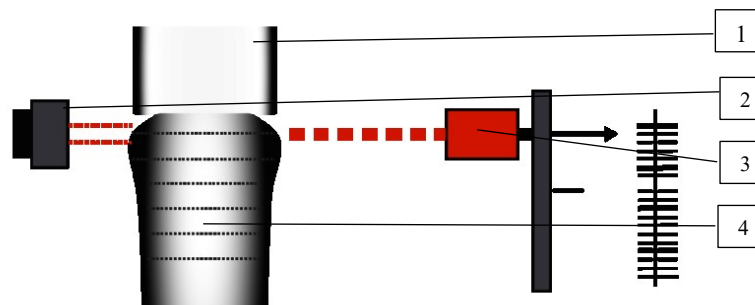
A_0 – okamžitá plocha průřezu vzorku (vypočteno z tloušťky a šířky vzorku)

Elongační viskozita:

$$\eta_E^+(t) = \frac{F(t)}{\dot{\epsilon}_H A(t)} \quad (4.4)$$

4.3.3. Měření narůstání extrudátu

Narůstání taveniny bylo měřeno na kapilárním reometru (GTF RG 50). Měření je prováděno Basell metodou.



Obrázek 27 Schéma měření narůstání na přístroji GT 50. 1 kapilární reometr, 2,3 laserové skenovací zařízení, 4 tavenina [28]

Narůstání bylo měřeno na kapilárním reometru (GTF RG 50). Vzorčky byly testovány v rozmezí smykových rychlostí 30–350 s⁻¹. Přístroj disponuje konstantními kapilárami s rozměrem, $D = 1$. Pro měření bylo použito jedné kapiláry o rozměru $L/D = 20/2$, barel byl temperovaný na teplotu 150°C.

Kapiláry byla naplněna granulátem po horní kraj barelu, pak zatlačena tyčí. Struna byla snímána laserovým skenovacím zařízením, které měří narůstání profilu extrudátu.

4.3.4. Měření hořlavosti konickým kalorimetrem

V kónickém kalorimetru je horizontálně umístěn kónický zářič, kdy intenzita toku sálavého tepla je regulována do 50 kW/m² s přesností $\pm 2\%$. Vzorčky se vkládají do speciálního držáku, který je umístěn pod zářičem na vahách. Plynné zplodiny hoření se vzorkují do analyzátorů ke stanovení obsahu O₂, CO a CO₂. Dále se měří teplota spalin a tlaková diference na cloně. Vzorek materiálu se zapaluje elektrickou jiskrou jiskřiště umístěného nad držákem vzorku. Data z analyzátorů, termočlánků, clony a váhy se sbírají v čase a ukládají v PC

Pro zkoumání záření a spalování bylo použito zařízení konický kalorimetr. Všechna měření byla získána při dopadajícím tepelném toku 50 kW/m² podle ISO 5660-1.

Všechny vzorky měly rozměr 100x100x4 mm a byli uchyceny na horizontální držák. Časový průběh testu byl 20 min nebo do 1 mm od zhasnutí plamene.

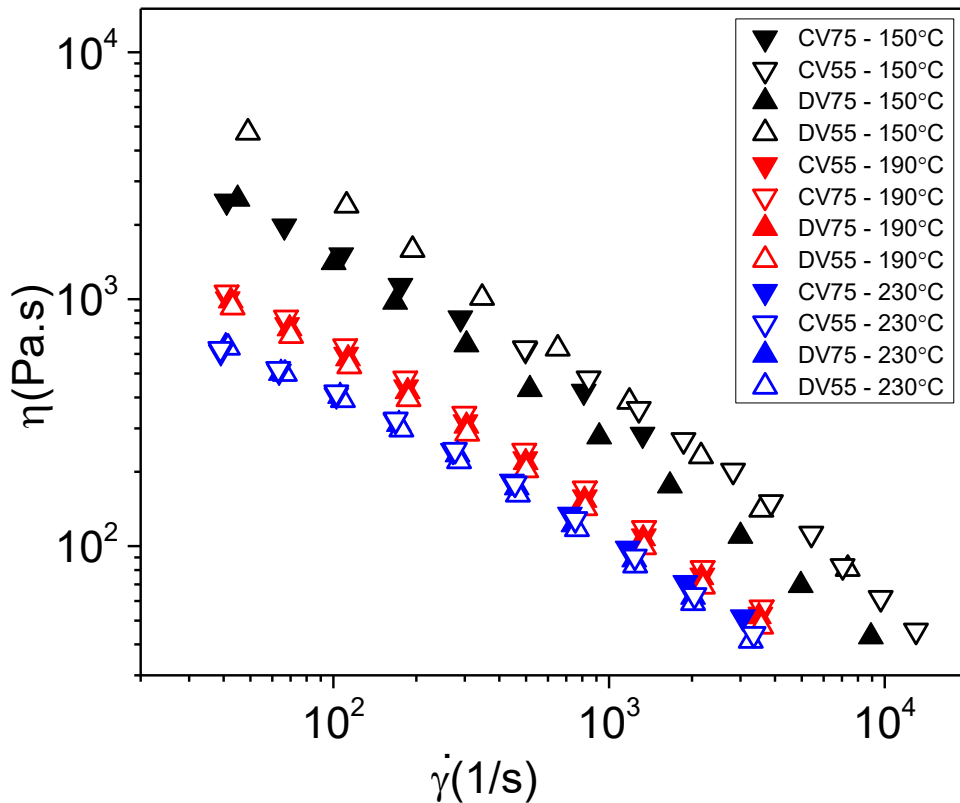
Nejdůležitější parametry pro hodnoty získané konickou kalorimetrií jsou:

- Teplota vzplanutí
- Maximální rychlost uvolňovaného tepla (PHRP)
- Maximální průměrná rychlost vyzařovaného tepla (MARHE)
- Hmotnostní ztráty

5. NAMĚŘENÉ VÝSLEDKY A DISKUSE

5.1. Charakterizace chování směsí při ustáleném smykovém toku

5.1.1. Charakterizace smykové viskozity

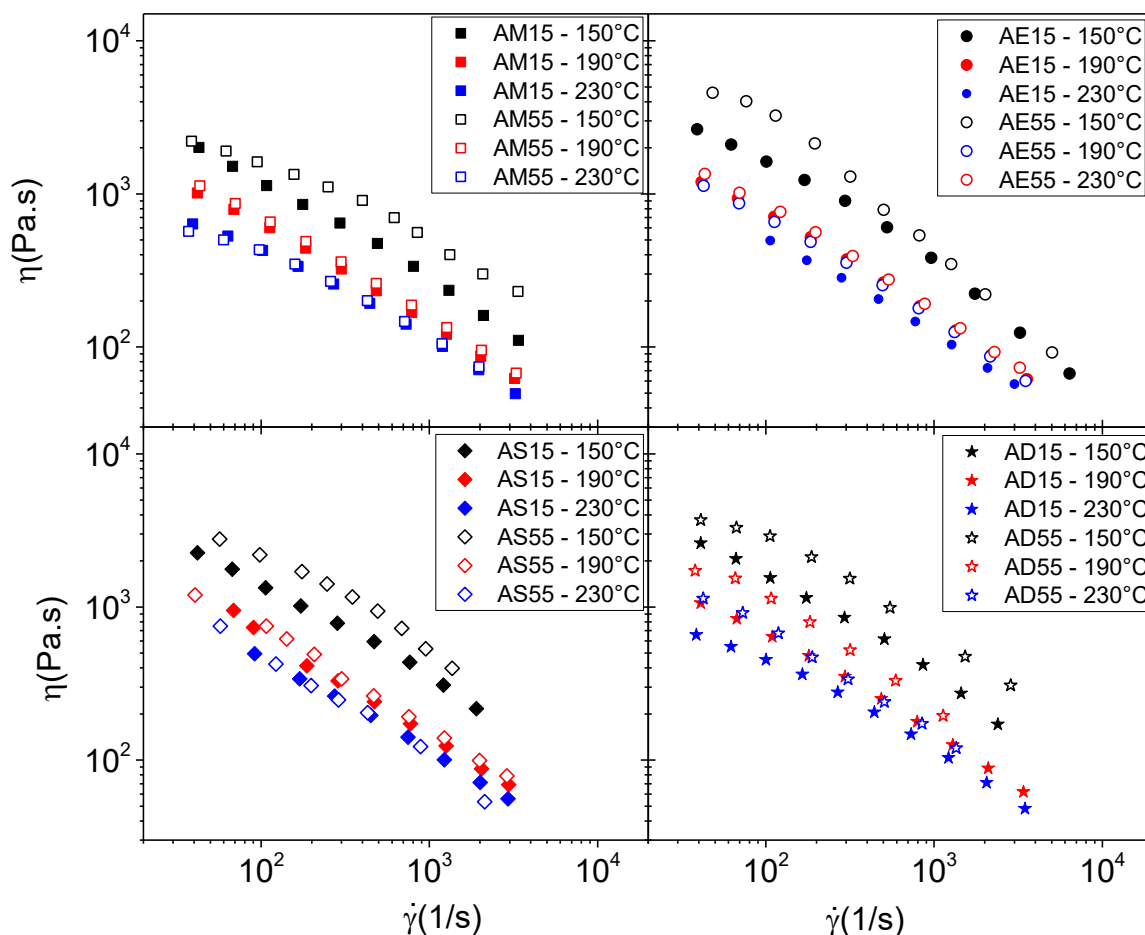


Obrázek 28 Závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace v log-log souřadnicích pro směsi bez retardérů hoření

V první části kapitoly je popsáno chování smykové viskozity v závislosti na změně rychlosti smykové deformace při třech zvolených teplotách (150°C, 190°C a 230°C) jak pro neplněné materiály, tak pro plněné směsi. Neplněné materiály se lišily jak v poměru složek TPO-PP, tak v typu složky termoplastického elastomeru. U plněných směsí byl sledován vliv množství plnění, typ a druh plniva.

Jak je patrné z obr. 28, kde jsou uvedeny výsledky chování smykové viskozity v log-log souřadnicích pro neplněné systémy, je vidět, že smyková viskozita s rostoucí teplotou a

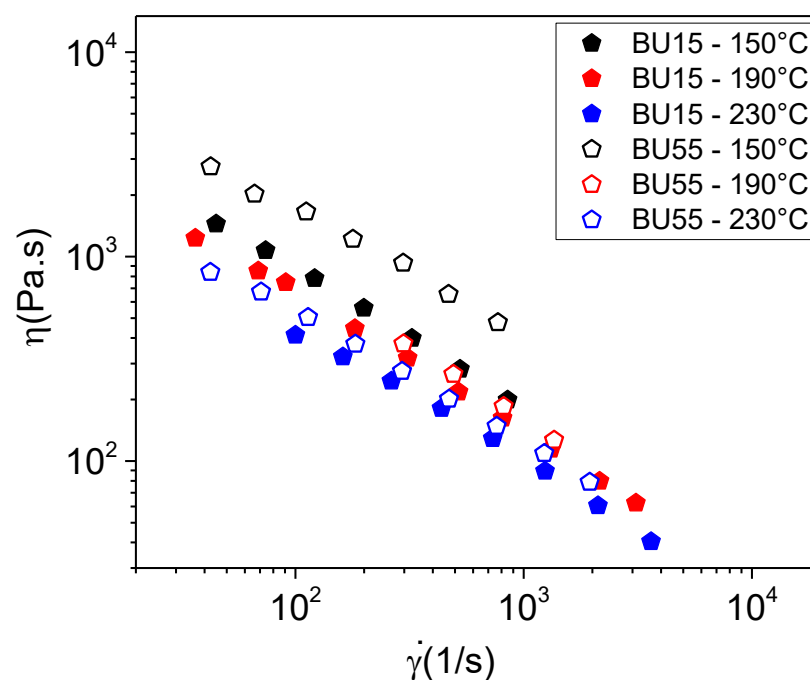
s rychlostí smykové deformace klesá. Nejlepší pozorování chování směsí při toku jsou patrné při nejnižší teplotě (150 °C), kdy je smyková viskozita, u systému s nejvyšším obsahem polypropylénu, ve směsi vyšší. U směsí s obsahem 45 hmot. % TPO Versify 3300 vykazuje smyková viskozita nejvyšších hodnot. V případě měření při zbylých dvou teplotách vykazují směsi obdobné chování při toku a to jak pro odlišné typy TPO tak pro odlišný poměr TPO-PP.



Obrázek 29 Závislosti smykové viskozity na rychlosti smykové deformace v log-log souřadnicích pro směsi ze série A

Jak je patrné z obr. 29, trendy v chování při toku uvedených směsí vykazují obdobné závislosti smykové viskozity na rychlosti smykové deformace u směsí bez retardérů. Smyková viskozita klesá s rostoucí teplotou a rychlostí smykové deformace. Nejvyšší hodnoty smykové viskozity jsou u směsí nejvíce plněných (55 hmot. %). Tento trend je nejmarkantnější

vidět při nejnižší teplotě. Při porovnání vlivu typu retardéru hořečnatého na chování celkové směsi při toku je vidět, že rozdíly nejsou významné. Nejvyšších hodnot smykové viskozity při nejnižších rychlostech smykové deformace vykazuje směs s obsahem 55 hmot. % Eco-pirenu, následně pak s obsahem Duhoru. Kromě toho je vidět, že u vzorků AE55-150°C a AD55-150°C vzniká u nejvyšších hodnot rychlostí smykové deformace plató. Pokud bychom srovnaly chování v závislosti na množství retardéru ve směsi, je patrné, že největší rozdíly smykové viskozity i při vyšších teplotách vykazují systémy s obsahem Duhoru.



Obrázek 30 Závislosti smykové viskozity na rychlosti smykové deformace v log-log souřadnicích pro směsi ze série B

Použitím jiného typu retardéru hoření než je hydroxid hořečnatý do směsi a zjištění jejich tokových vlastností v závislosti na teplotě je uvedeno v obr. 30. Obdobně, jak v předchozích případech, nejvyšší smykové viskozity dosahuje směs nejvíce plněná a při nejnižší teplotě. Smyková viskozita následně klesá s rostoucí teplotou, rychlostí smykové deformace a množstvím plniva ve směsi. Vliv na výsledné hodnoty smykové deformace oproti sérii A nemá ani jiný typ použitého plniva ani použití jiného TPO (Versify 3300) oproti Versify 3401.

Při porovnání všech naměřených hodnot, lze konstatovat, že v případě neplněných systému, málo plněných či vysoce plněných systému byl pozorován nevýznamný či jen málo

významný vliv množství, velikosti, tvaru či typu částic plniva na smykovou viskozitu v uvedené oblasti rychlosti smykové deformace. Jak je patrné z výše popsanych výsledků, největší vliv na smykovou viskozitu má nízká teplota (150°C), která ji ovlivňuje o půl řádu při nejnižších rychlostech smykové deformace.

5.1.2. Tokové nestability směsí při ustáleném smykovém toku

Tabulka 5 Výsledky smykového napětí a deformace pro nestability při T = 150°C, 190°C, 230°C

vzorek	Teplota 150°C		Teplota 190°C		Teplota 230°C	
	$\dot{\tau}$ [kPa]	$\dot{\gamma}$ [s ⁻¹]	$\dot{\tau}$ [kPa]	$\dot{\gamma}$ [s ⁻¹]	$\dot{\tau}$ [kPa]	$\dot{\gamma}$ [s ⁻¹]
AM15	175	135	-	-	-	-
AM55	244	135	155	520	-	-
AE15	180	86	-	-	-	-
AE55	262	35	-	-	-	-
AS15	173	86	-	-	-	-
AS55	221	55	-	-	-	-
AD15	370	331	-	-	-	-
AD55	273	135	193	520	-	-
BU15	217	135	-	-	-	-
BU55	330	210	162	520	75	135
CV25	369	331	-	-	-	-
CV45	631	211	-	-	-	-
DV25	280	211	-	-	-	-
DV45	341	86	-	-	-	-

Měření tokových nestabilit, bylo odečteno z průběhu chování tlaku v čase, kdy docházelo k jeho oscilaci. Jak je patrné z tabulky 5 u teploty 150 °C, docházelo u všech vzorků k nestabilitám. Nestability se projevovaly při nízkých rychlostech smykové deformaci v oblasti 35 – 331 s⁻¹. Tokové nestability pro nejméně plněné systémy (15 hmot. %) vznikaly při překročení smykového napětí ca 170 kPa, v případě nejvíce plněných směsí vznikali nestability při vyšších smykových napětí ca od 220 kPa, u směsi BU55 po docílení smykového napětí až 330 kPa. U směsi s přírodními retardéry hoření MDH dochází k nestabilitám při nižších rychlostech smykové deformaci, než v případě použitých synteticky připravených retardérů MDH. Vliv může hrát velikost a nepravidelnost mikročástic, která je u přírodních retardérů

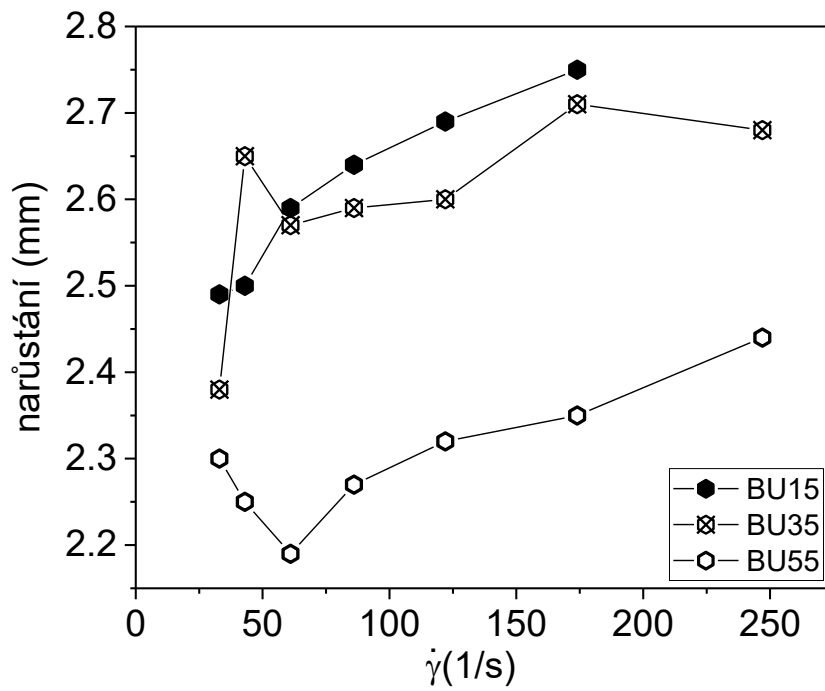
několikanásobně vyšší, tím pádem složitější naorientování uspořádání částic v relativně tuhé polymerní matrici při toku. U neplněných systémů docházelo k tokovým nestabilitám při vyšších smykových napětích a až na vzorek DV45 i při vyšších smykových rychlostech než u systémů plněných. Nestability se projevily i u teplot 190 °C, ale jen u některých vzorků s nejvyšším plněním (AM55, AD55, BU55). Tyto směsi obsahují buď uniformní, velmi malé mikročástice s velkým měrným povrchem (AM55, AD55) anebo směs minerálů BU55. Nestability se projevily při rychlosti smykové deformace 520s⁻¹ po překročení smykového napětí 150 kPa. Vlivem vzrůstající teploty, pokleslo smykové napětí na výrazně nižší hodnoty, které dosahovaly ca 200 kPa. V případě vzorku BU55 byly pozorovány tokové nestability i při nejvyšší měřené teplotě 230 °C. Tokové nestability se projevily při velmi malých smykových napětích a rychlostech smykové deformace. Tento fakt je způsoben rozkladem použitého retardéru hoření, který přestává být při teplotě nad 220 °C stabilní.

5.1.3. Charakterizace narůstání extrudátu v ustáleném smykovém toku

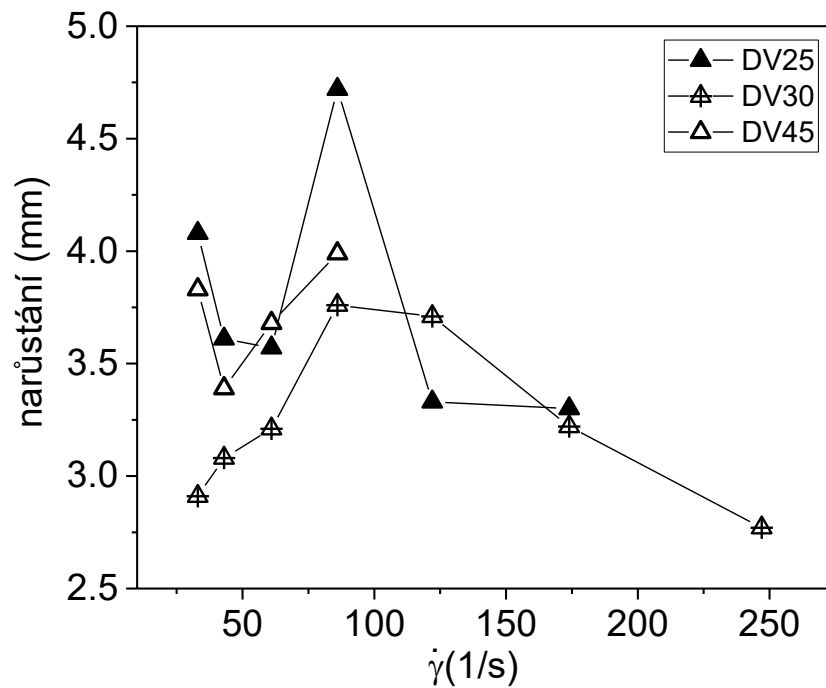
Z výsledků měření narůstání extrudátu vyplývá, že se zvyšující se rychlostí smykové deformace se zvětšuje narůstání extrudátu. Nejmasivnější narůstání je u směsi DV25 (Versify3300/PPR25), dosahuje 4,72 mm. Stejná směs plněná Ultracarbem má průměr struny 2,27–2,64 mm v závislosti od obsahu retardéru. Při porovnání plněné a neplněné směsi je viditelné, že průběh křivky plněného polymeru je lineárnější (obr. 31).

Z výsledků v tabulce 6 je viditelné, že od hodnoty smykové deformace 86 s⁻¹, se objevují poruchy toku u neplněných směsí a u směsí s obsahem plniva 15hmot. % (- neměřitelné hodnoty, způsobené nestabilní strunou). U směsí s obsahem retardéru hoření 35 a 55 hmot. % dochází k poklesu narůstání extrudátu.

Měření ukázalo, že obsah plniva má vliv na tokové nestability a velikost narůstání. Se zvyšujícím se obsahem plniva klesá narůstání, co se nejvýrazněji projevuje kolem rychlosti smykové deformace 86 s⁻¹. Distribuce a velikosti částic nemá, zásadní vliv na narůstání extrudátu.



Obrázek 31 Narůstání pro plněný materiál Versify 3301 / PPR / Ultracarb



Obrázek 32 Narůstání pro neplněný materiál Versify 3300 / PPR

Tabulka 6 Výsledky měření narůstání extrudátu při teplotě 150°C

Narůstání [mm]	30 [s ⁻¹]	43 [s ⁻¹]	61 [s ⁻¹]	86 [s ⁻¹]	122 [s ⁻¹]	174 [s ⁻¹]	247 [s ⁻¹]	351 [s ⁻¹]
AM15	2,93	3,26	3,01	3,05	3,00	2,94	2,86	1,41
AM35	3,30	3,39	2,82	2,65	2,73	2,78	2,72	-
AM55	2,19	2,47	2,57	2,48	2,46	2,47	2,50	2,48
AE15	2,77	3,19	3,17	3,20	2,77	3,73	2,89	2,68
AE35	2,72	2,79	2,76	2,89	3,07	-	-	-
AE55	2,98	2,39	2,53	2,37	2,50	3,56	-	-
AS15	2,10	2,14	2,18	2,36	2,22	2,20	2,26	-
AS35	2,91	2,83	2,87	3,06	3,55	-	-	-
AS55	2,62	2,91	3,02	2,93	2,92	2,92	3,01	-
AD15	2,88	2,92	3,13	3,32	3,15	3,06	-	-
AD35	3,25	3,05	2,94	3,02	2,88	2,90	2,88	-
AD55	2,14	2,13	2,17	2,13	2,16	2,16	2,30	2,28
BU15	2,49	2,50	2,59	2,64	2,69	2,75	-	-
BU35	2,38	2,65	2,57	2,59	2,60	2,71	2,68	-
BU55	2,30	2,25	2,19	2,27	2,32	2,35	2,44	-
CV75	3,41	3,46	3,20	3,74	2,83	2,94	2,97	-
CV70	3,46	3,69	3,13	3,17	3,15	2,90	3,43	-
CV55	3,51	2,84	4,09	3,77	3,31	4,65	-	-
DV75	4,08	3,61	3,57	4,72	3,33	3,30	-	-
DV70	2,91	3,08	3,21	3,76	3,71	3,22	2,77	-
DV55	3,83	3,39	3,68	3,99	-	-	-	-

5.1.4. Charakterizace elongační viskozity

Z tabulky 7 je patrné, že nejvyšších hodnot elongační viskozity dosahuje směs AD15 s retardérem hoření, Duhor, 15 hmot. % (měrný povrch 6-10 m²/g, velikost částic d₅₀ 1,5 μm) a směs AS35 s retardérem hoření, Securoc 35 hmot. % (7 m²/g, velikost částic d₅₀ 2,8 μm), v obou případech při rychlosti elongační deformace 0,1 s⁻¹.

Nejnižších hodnot dosahuje, při stejné rychlosti elongační deformace, směs AS55 s retardérem hoření, Securoc 55 hmot. % (7 m²/g, velikost částic d₅₀ 2,8 μm) a BU55 s retardérem hoření, Ultracarb 55 hmot. % (11-13 m²/g, velikost částic d₅₀ 9 μm). Nejnižších hodnot elongační viskozity dosahují směsi BU35 a BU55 při rychlosti elongační deformace 10s⁻¹.

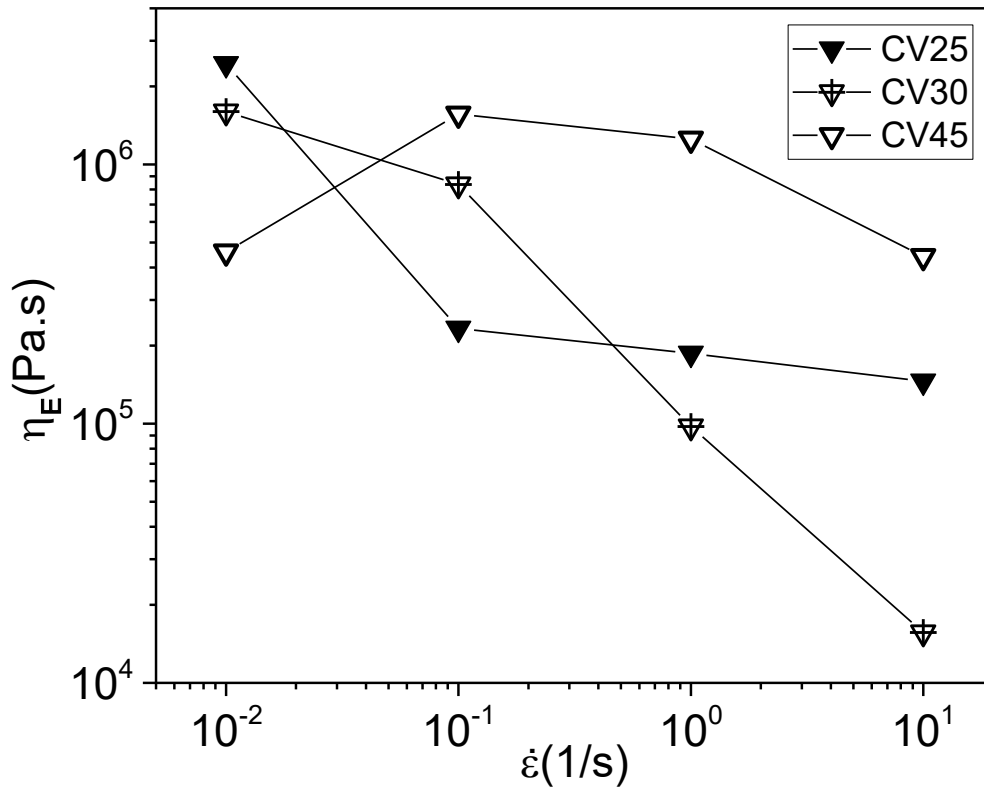
Z výsledků je dále patrné, že elongační viskozita klesá u některých směsí (AM15, AM35, AS35, AD15, AD35) až od rychlosti elongační deformace $0,1 \text{ s}^{-1}$. Tyto směsi obsahují malé velikosti částic retardéru hoření v rozmezí $1,5 \text{ }\mu\text{m}$, pro směsi s Duhorem, po $2,8 \text{ }\mu\text{m}$ pro směsi se Securocem. Směsi, u kterých dochází k poklesu elongační viskozity od $0,1 \text{ s}^{-1}$, vykazují dle průběhu křivky exponenciální nárůst elongační viskozity, nazývané jako deformační zpevnění. Uvedené chování směsí se objevuje, v případě, že pokles elongační viskozity mezi rychlostí elongační deformace $0,01 \text{ s}^{-1}$ a $10 \text{ s}^{-1} < 90\%$ (tabulka 7).

Tabulka 7 Výsledky měření elongační viskozity, při různých rychlostech elongační deformace

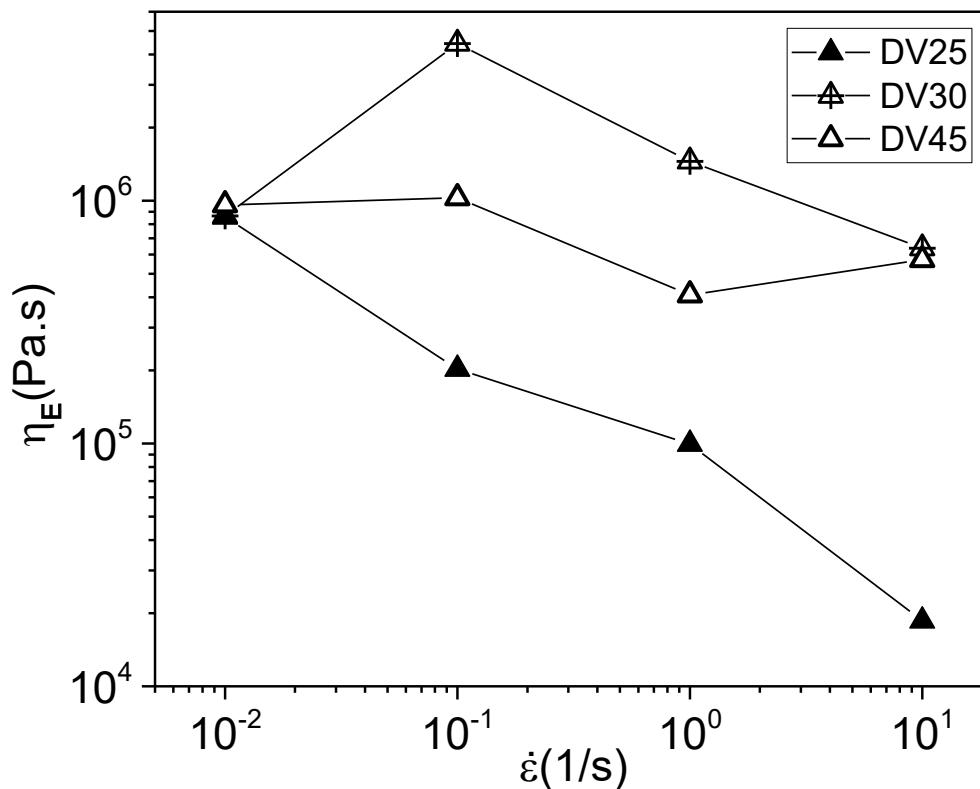
	Elongační viskozita [Pa.s]				
	$0,01 \text{ s}^{-1}$	$0,1 \text{ s}^{-1}$	1 s^{-1}	10 s^{-1}	$[(0,01 - 10)/0,01]\%$
AM15	1 577 891,96	1 631 431,31	1 047 662,40	571 982,47	63,75
AM35	432 126,76	737 276,87	187 401,89	24 086,37	94,43
AM55	1 708 655,08	1 352 981,35	254 720,94	42 687,58	97,50
AE15	1 070 317,00	889 582,20	79 602,10	22 924,97	97,86
AE35	825 751,79	110 664,31	39 974,43	25 485,91	96,91
AE55	213 667,92	163 180,27	102 433,61	21 466,66	89,95
AS15	167 413,42	26 274,78	119 313,22	82 566,04	50,68
AS35	660 006,77	4 314 190,84	2 335 080,36	536 689,00	18,68
AS55	441 655,77	59 774,69	38 896,49	24 378,47	94,48
AD15	951 880,80	6 102 584,46	3 225 670,02	633 975,48	33,40
AD35	266 526,40	2 757 878,65	576 749,79	26 626,95	90,01
AD55	2 024 426,61	284 943,58	138 866,79	41 908,56	97,93
BU15	1 788 742,76	215 208,65	79 150,47	25 702,98	98,56
BU35	1 191 199,45	626 874,84	31 808,55	14 555,91	98,78
BU55	907 383,32	131 453,27	36 916,09	21 195,12	97,66
CV25	2 441 815,57	232 824,46	186 523,67	145 574,95	94,04
CV30	1 599 219,31	836 051,65	97 507,22	15 658,11	99,02
CV45	459 481,71	1 563 622,54	1 252 879,65	441 288,26	71,78
DV25	856 678,02	202 650,36	99 359,08	18 599,05	97,83
DV30	865 608,51	4 437 547,88	1 451 801,94	637 112,78	23,80
DV45	959 908,76	1 027 968,40	408 806,66	571 955,56	40,40

Směsi s menší velikostí částic a nižším plněním (15% a 35%) mají tendenci k deformačnímu zpevnění, co se projevuje vysokým nárůstem elongační viskozity při rychlosti smykové deformace $0,1 \text{ s}^{-1}$. U stejných směsí s vyšším obsahem retardéru hoření (55%), ke zmíněnému nárůstu nedochází a elongační viskozita klesá již od rychlosti elongační deformace $0,01 \text{ s}^{-1}$.

U směsí s větší velikostí částic (retardéry hoření Ecopiren a Ultracarb), elongační viskozita klesá v závislosti na rychlosti elongační deformace. Nejnižší hodnoty elongační viskozity mají směsi při hodnotách elongační deformace 10 s^{-1} . Elongační viskozita u těchto směsí klesá se zvyšujícím se obsahem retardéru hoření a to u všech rychlostí elongační deformace, kromě 10 s^{-1} , kde se tato závislost neprokázala.



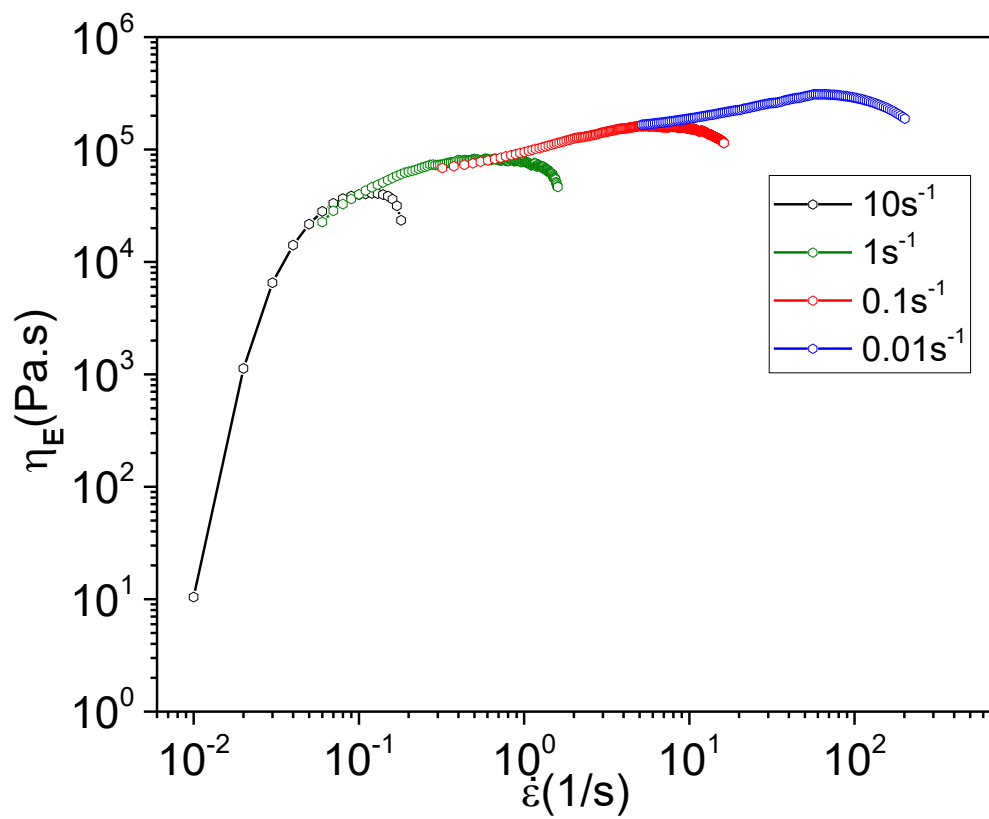
Obrázek 33 Výsledky měření elongační viskozity směsi Versify 3401/PPR, v log-log souřadnicích



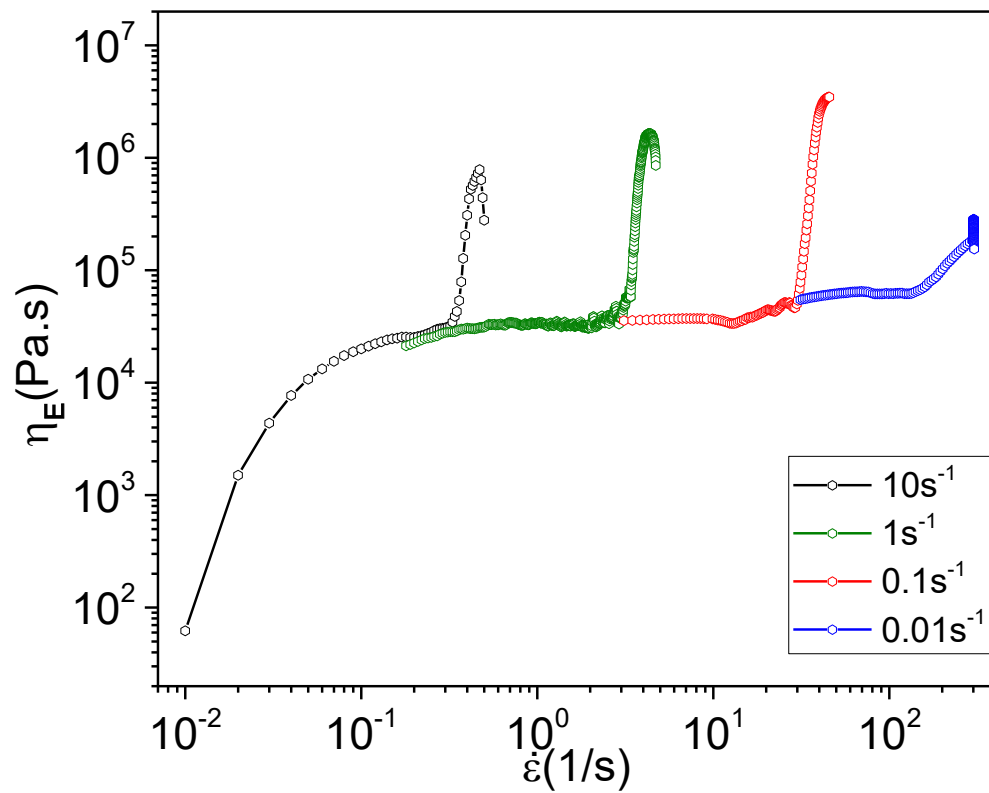
Obrázek 34 Výsledky měření elongační viskozity směsi Versify 3300/PPR, v log-log souřadnicích

U neplněných směsí, obr. 33 a obr. 34, je patrné, že nejvyšší hodnoty elongační viskozity byly naměřeny u směsí CV25, DV30, nejnižší pak DV25 a CV30. Závislost změny elongační viskozity na obsahu PPR není, dle naměřených výsledků, patrná. Naměřené hodnoty obou neplněných vzorků se řádově pohybují v stejných hodnotách. Z tabulky 7 je viditelné, že u směsí DV30, DV45, CV45, se vyskytuje nárůst elongační viskozity v intervalu rychlosti elongační deformace $0,01-0,1 \text{ s}^{-1}$.

Výsledky měření závislosti elongační viskozity na čase prokázali dva typy deformační odezvy, které jsou patrné z tabulky 7. Plněné směsi s částicemi o velikosti $9-13 \mu\text{m}$ (retardéry Ecopiren, Ultracarb), vykazují lineární deformační odezvu (obr. 35). U neplněných směsí DV70, DV55 a CV55 je viditelné deformační zpevnění (obr. 36), které je typické pro polymery s rozvětvenou strukturou. Nejzřetelněji odezva je patrná u vzorku DV30, což je vzorek Versify 3401 a 30 hmot. % PPR. S rychlostí elongační deformace se deformační zpevnění snižuje.



Obrázek 35 Průběh elongační viskozity směsi plněné Versify 33001/ PPR 45hmot. % / Ultracarbem 55hmot. % vykazující lineární deformační odezvu, v log-log souřadnicích



Obrázek 36 Průběh elongační viskozity neplněné směsi s obsahem Versify 3300 / PPR 25hmot. % vykazující deformační zpevnění, v log-log souřadnicích

5.2. Testy mechanických vlastností

Mechanické vlastnosti směsí kromě hodnot série Youngova modulu A a C jsou komplexně popsány v diplomové práci provedené na UTB ve Zlíně, Sklenářová 2017. Z tohoto důvodu jsou zde uvedeny a doplněny hodnoty Youngova modulu a to pro všechny směsi i pro sérii B a D, které nebyly v uvedené diplomové práci publikovány.

Tabulka 8 Výsledky měření Youngovho modulu pro sérii A

	Youngův modul (MPa)		
SÉRIE A	15	35	55
AM	29,7 ± 3,9	65,6 ± 3,0	90,0 ± 2,2
AE	16,1 ± 0,8	58,5 ± 3,2	102,2 ± 2,3
AS5	18,5 ± 3,0	69,4 ± 3,7	99,6 ± 1,9
AD	29,3 ± 3,4	64,1 ± 1,5	84,7 ± 1,4

Tabulka 9 Výsledky měření Youngovho modulu pro sérii B (směs s Ultracarbem)

	Youngův modul (MPa)		
SÉRIE B	15	35	55
BU	87,0 ± 3,0	148,0 ± 7,6	447,0 ± 12

Tabulka 10 Výsledky měření Youngovho modulu pro sérii C a D (bez retardéru hoření)

	Youngův modul (MPa)		
SÉRIE CV	75±	70	55
CV	45,3 ± 1,8	56,2 ± 1,2	80,9 ± 2,5
SÉRIE D	75	70	55
DV	19,3 ± 1,3	23,2 ± 1,4	56,6 ± 6,0

Z výsledků Youngova modulu (viz. tabulka 9-11) u série A je vidět, že modul roste se zvyšující koncentrací retardéru hoření, ale i polypropylenu. U synteticky připravených retardérů hoření s malými mikročásticemi (AM, AD) je modul směsi při koncentraci 15 hmot. % přibližně dvakrát vyšší než u směsi, kde retardér hoření byl připraven mletím a

mikročástice dosahují větších rozměrů. Na druhou stranu se tento rozdíl se zvyšující koncentrací retardéru maže. Pokud srovnáme výsledky Youngova modulu série A ze sérií C, kde zastoupení polymerních složek je ve sejném poměru, je patrné, že retardér nemá zásadní vliv na hodnoty modulu, ale spíše modul je ovlivněn zvyšující koncentrací polypropylénu. Na druhou stranu Youngův modul vykazuje vysokých hodnot u sérii B. Zde je patrný vliv jednak typu retardéru hoření, tak i vzrůstajícího množství retardéru v polymerní matici, neboť v tomto případě stoupající koncentrace polypropylénu nemá zásadní vliv na modul jak je patrné ze série D, hodnoty modulu vykazují nižších hodnot než v případě série C.

5.3. Zkoušky hořlavosti

Tabulka 11 Výsledky měření hořlavosti kříčným kalorimetrem

	MARHE	Rychlost uvolněného tepla, vrchol PkHRR	Celková spotřeba kyslíku	Množství uvolněného kouře	m_{vzorku}	m_{popela}	Vypočítané množství retardéru ve směsi
Vzorek	[kW/m²]	[kW/m²]	[g]	[m²/m²]	[g]	[g]	[%]
CV30	812,8	1 654,9	67,6	836,4	21,4	0	0
AM15	497,6	1 314,0	60,4	730,4	21,6	1,8	12,1
AM35	421,7	898,2	53,5	692,0	22,5	5,4	34,7
AM55	140,4	219,8	31,8	394,2	24,2	8,6	51,4
AE15	570,5	1 924,4	59,9	616,3	21,1	2,0	13,7
AE35	350,8	803,5	36,8	582,5	19,1	4,5	34,1
AE55	232,0	386,4	32,5	636,7	22,0	7,3	48,0
AS15	497,0	1 122,7	53,4	669,3	20,0	2,0	14,5
AS35	314,5	618,6	33,2	610,0	17,3	4,0	33,5
AS55	152,8	231,7	23,8	446,4	18,7	7,1	54,9
AD15	426,4	1 198,9	42,8	578,7	17,0	1,7	14,5
AD35	294,2	585,9	36,4	640,3	19,8	4,8	35,1
AD55	197,4	346,3	29,4	539,7	24,3	9,3	55,4
BU15	712,4	835,9	100,2	1 073,0	36,5	3,0	17,8
BU35	373,8	482,1	93,5	1 854,0	43,4	6,9	34,4
BU55	175,3	263,2	79,3	811,8	49,5	13,1	57,3

Zkouška hořlavosti byla provedena pomocí kónického kalorimetru dle normy ISO 5660-1. Jak je patrné z tabulky 8 použitím retardéru hoření do směsí se sníží rychlost uvolněného tepla. Množství uvolněného tepla předně závisí na množství použitého retardéru hoření a následně až poté na typu retardéru. U všech použitých systému vidíme, že hodnoty MARHE klesají z hodnot ca 500 kW/m² na 150 kW/m². Obdobně tak hodnoty PkHRR klesly z 1655 kW/m² na ca 250 kW/m² pro nejvíce plněné systémy. Nejúčinnější systémy jsou směsi s obsahem 55 hmot. % Magnifinu (AM55) a Securocu (AS55). U těchto vzorků bylo docíleno i nízkých hodnot spotřeby kyslíku, ale hlavně množství uvolněného kouře. V případě směsí s obsahem Ultracarbú je vidět, že i když rychlost hoření klesá obdobně jak v případě směsí s obsahem MDH, spotřeba kyslíku a množství uvolněného kouře je značně vysoká, vyšší než u směsí bez retardéru.

Kromě uvedených veličin bylo vypočítáno z počáteční hmotnosti vzorku a konečného množství popela reálné množství retardéru hoření ve vzorku. Jak vyplývá z tabulky, kompaundací retardéru hoření do polymerní směsi bylo docíleno relativně přesné stanovené koncentrace, lišící se o +/- 3 hmot. %.

ZÁVĚR

V praktické části byly testovány série směsí lišící se v obsahu typu Versify (3300 a 3401) a směsi plněné různými typy retardérů hoření lišící se velikostí částic a způsobem výroby.

Standardní měření smykové a elongační viskozity bylo doplněno měřením narůstáním extrudátu a tokových nestabilit na základě změn tlaku v čase, kdy docházelo k jeho oscilaci.

Při porovnání výsledků smykové viskozity všech naměřených hodnot, lze konstatovat, že v případě neplněných systému, málo plněných či vysoce plněných systému byl pozorován nevýznamný či jen málo významný vliv množství, velikosti, tvaru či typu částic plniva na smykovou viskozitu v daných oblasti rychlosti smykové deformace. Největší vliv na smykovou viskozitu má nízká teplota (150°C), která ji ovlivňuje o půl řádu při nejnižších rychlostech smykové deformace. Vliv na výsledné hodnoty smykové deformace oproti sérii A nemá ani jiný typ použitého plniva ani použití jiného TPO (Versify 3300) oproti Versify 3401.

U směsi s přírodními retardéry hoření dochází k nestabilitám při nižších rychlostech smykové deformace, než v případě synteticky připravených retardérů. U neplněných systémů docházelo k tokovým nestabilitám při vyšší smykových napětích. Tokové nestability pro nejméně plněné systémy (15 hmot. %) vznikaly při překročení smykového napětí ca 170 kPa, v případě nejvíce plněných směsí vznikali nestability při vyšších smykových napětí ca od 220 kPa.

Měření narůstání extrudátu ukázalo, že obsah plniva má vliv na tokové nestability a velikost narůstání. Se zvyšujícím se obsahem plniva klesá narůstání, co se nejvýrazněji projevuje kolem rychlosti smykové deformace 86 s^{-1} . Distribuce a velikosti částic nemá, zásadní vliv na narůstání extrudátu. Nejmasivnější narůstání je u neplněné směsi DV25 (Versify3300/PPR 25 hmot. %), dosahuje 4,72 mm. Stejná směs plněná Ultracarbem má průměr struny 2,27–2,64 mm (v závislosti od obsahu retardéru).

Při měření elongační viskozity bylo zjištěno, že směsi s menší velikostí částic a nižším plněním (15% a 35%) mají tendenci k deformačnímu zpevnění, co se projevuje vysokým nárůstem elongační viskozity. U stejných směsí s vyšším obsahem retardéru hoření (55%), ke zmíněnému nárůstu elongační viskozity nedochází. Plněné směsi s částicemi o velikosti 9–13 μm (retardéry Ecopiren, Ultracarb), vykazují lineární deformační odezvu. U neplněných směsí DV70, DV55 a CV55 je viditelné deformační zpevnění, které je typické pro

polymery s rozvětvenou strukturou. Nejzřetelněji odezva je patrná u vzorku DV30, což je vzorek Versify 3401 a 30 hmot. % PPR.

Na základě výsledku měření provedené kónickou kalorimetrií bylo prokázáno, že nejúčinnější jsou směsi s obsahem 55 hmot. % Magnifinu (AM55) a Securocu (AS55). U těchto vzorků bylo docíleno i nízkých hodnot spotřeby kyslíku a uvolněného kouře.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KFPP MFF UK. Kurz fyziky pro dálkové studium, 2.3 Časová závislost vztahu deformace a napětí, viskoelastické látky. Dostupné z: https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/kontinuum/2_3 [cit. 2018-09-23]
- [2] Papanicolaou, G.C., Zaoutsos, S.P., Viscoelastic constitutive modeling of creep and stress relaxation in polymers and polymer matrix composites. creep and fatigue in polymer matrix composites, 2011, s. 3–47, DOI: 10.1533/9780857090430.1.3
- [3] Dealy, J.M., Read, D.J., Larson, G.R., Structure and rheology of molten polymers: from structure to flow behavior and back again. 2nd edition. Cincinnati: Hanser Publishers, 2018, ISBN 978-1569906118
- [4] Sedlacek, T., Zatloukal, M., Filipi, P., Boldizar, A., Saha, P., On the effect of pressure on the shear and elongational viscosities of polymer melts, Polymer Engineering and Science, 2004, 44(7), s. 1328–1337, DOI:10.1002/pen.20128
- [5] Piyamanocha, P., Sedlacek, T., Filipi, P., Saha, P., Charakterizace reologického chování směsí HMW-PP/HMS-PP pro přípravu plastových pěn, Chemické listy, 2014, 108(1), s. 44–49
- [6] Wypych, G., Handbook of fillers (4th Edition), ChemTec Publishing, 2016, s. 534–551, ISBN 978-1-895198-91-1
- [7] Kutz, M., Applied plastic engineering handbook: Processing and materials, Elsevier, 2011, s. 77–91, ISBN: 978-1-4377-3515-4
- [8] Drobny, J.G., Handbook of thermoplastic elastomers (2nd Edition), Elsevier, 2014, s. 209–218, ISBN 9780323221368
- [9] Zatloukal, M., Přednášky z aplikované reologie, UTB Zlín, 2017
- [10] Hornsby, P. R., Watson C.L., A study of the mechanism of flame retardance and smoke suppression in polymers filled with magnesium hydroxide. Polymer Degradation and Stability, 1990, 30(1), s. 73–87, DOI: 10.1016/0141-3910(90)90118-Q
- [11] Kuplík, V., Kouř jako nebezpečný faktor požáru s obsahem škodlivin, Požární ochrana, 2007, Dostupné z: http://people.fsv.cvut.cz/www/wald/Pozarni_odolnost/e-text/specialiste/7/7-3_Kour.pdf. [cit. 2018-09-23]

- [12] Troitzsch, J., *Plastics flammability handbook - principles, regulations, testing, and approval* (3rd Edition), Hanser Publishers, 2004, ISBN: 978-3-446-21308-1
- [13] Septien, S., Valin, S., Peyrot, M., Dupont, C., Salvator, S., Characterization of char and soot from millimetric wood particles pyrolysis in a drop tube reactor between 800°C and 1400°C, *Fuel*, 2014, 121, s. 216–224, DOI:10.1016/j.fuel.2013.12.026
- [14] Liu, L., Xu, M., Hu, Y., Xu, Y., Zhang, Z., Li, B., Surface modification of magnesium hydroxide and its application in flame-retardant oil–extended styrene–ethylene–butadiene–styrene/polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 136(9), DOI:10.1002/app.47129
- [15] Lu, H., Yang, W., Zhou, S., Xing, W., Song, L., Hu, Y., Preparation and flammability of EPDM/PP/Mg(OH)₂ dynamic vulcanizates, *Polymers for advanced technologies*, 2009, DOI:10.1002/pat.1405
- [16] Doubal, S., Doubal, J., *Theory of viscoelasticity handbook*, Delter, 2014, Dostupné z: <file:///C:/Users/psenkova/Downloads/Theory%20of%20viscoelasticity%20handbook.pdf>, [cit. 2018-09-23]
- [17] Hausnerová, B., *Podklady k přednáškám fyzika polymerů*, UTB Zlín, 2010, Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_04.pdf, [cit. 2018-09-23]
- [18] Polanský, R., Viskoelastické chování reaktoplastických kompozitních materiálů při mechanickom zatížení, *Elektrorevue*, 2010, 12(05)
- [19] Jensen, A.J., *Understanding creep failure of plastics*, *Plastic Engineering*, 2015, Dostupné z: <http://read.nxtbook.com/wiley/plasticsengineering/julyaugust2015/consultants-corner.html>, [cit. 2019-04-07]
- [20] *Laboratorní cvičení FP2, Viskoelastická polymerů I – relaxace napětí*, UTB Zlín, 2013, Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP2_lab_03.pdf, [cit. 2018-09-23]
- [21] MFF UK, *Fyzika kondenzovaného stavu, 4. prezentace*, Dostupné z: https://kdf.mff.cuni.cz/vyuka/kondenzovany_stav/FKS_4.ppt., [cit. 2018-09-23]
- [22] Burghilea, T.I., Starý, Z., Münstedt, H., On the “viscosity overshoot” during the uniaxial extension of a low density polyethylene. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2011, 166(19–20), s. 1198–1209, DOI:10.1016/j.jnnfm.2011.07

- [23] Boger, D.V., Walters, K., Rheological phenomena in focus. Rheology, New York, Elsevier, 1993, s. 2–11, ISBN 9780444894731
- [24] Sentmanat, M.L., Miniature universal testing platform: from extensional melt rheology to solid-state deformation behavior, *Rheologica Acta*, 2004, 43(6), s. 657–669, DOI:10.1007/s00397-004-0405-4
- [25] Agassant, J.-F., Arda, D. R., Combeaud, C., Merten, A., Münstedt, H., Mackley, M.R., Robert, L., Vergnes, B., Polymer Processing extrusion instabilities and methods for their elimination or minimisation, *International Polymer Processing*, 2006, 21(3), s. 239–255, DOI:10.3139/217.0084
- [26] Agassant, J.-F.A., Carreau, P., Vergnes, P.J., Vincent, B., *Polymer Processing - Principles and modeling (2nd Edition)*, Hanser Publishers, 2017, s. 731–815, ISBN: 978-1-56990-605-7
- [27] Osswald, T. Rudolph, N., *Polymer Rheology - Fundamentals and applications*, Hanser Publishers, 2015, s. 37–58, ISBN: 978-1-56990-517-3
- [28] Kapiální reometr GTF RG 50, Dostupné z: <https://www.goettfert.com/application-knowledge/applications/for-capillary-rheometer/die-swell-measurement.html>, [cit. 2019-04-07]
- [29] Chum, P.S., Kruper, W.J., Guest, M.J., Materials properties derived from INSITE metallocene Catalysts, *Advanced Materials*, 12(23), 2000, s. 1759–1767
- [30] Skeřil, R., Syntéza speciálních polymerů pomoci single-site katalytických systémů, disertační práce, Masarykova univerzita, Brno, 2006
- [31] Běhálek, L., *Polymery*, Liberec, 2016, ISBN:978-80-88058-68-7
- [33] Maláč J., *Gumárenská technologie*, Zlín, 2005, Dostupné z: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/text/inzenyrstvi.pdf>, [cit. 2019-04-07]
- [34] INFUSE™, Dostupné z: http://msdssearch.dow.com/PublishedLiterature-DOWCOM/dh_0935/0901b803809355da.pdf?filepath=elastomers/pdfs/noreg/788-09501.pdf&fromPage=GetDoc, [cit. 2019-04-07]
- [35] SANTOPRENE™, Dostupné na: <https://www.exxonmobilchemical.com/en/products/tpv> <https://www.exxonmobilchemical.com/en/resources/product-data-sheets/TPV?q=&pageSize=20&pageNumber=2&selectedFacets>, [cit. 2019-04-07]

- [36] STYROLUX™, Dostupné z: [http://www.styrolux.com/INTERSHOP/web/WFS/Styrolution-Portal-Site/en_US/-/USD/ViewStandardCatalogBrowse?CategoryName=40090024 &CategoryDomainName=Styrolution-STY_Product](http://www.styrolux.com/INTERSHOP/web/WFS/Styrolution-Portal-Site/en_US/-/USD/ViewStandardCatalogBrowse?CategoryName=40090024&CategoryDomainName=Styrolution-STY_Product), [cit. 2019-04-07]
- [37] Volf, O., Metodika ČAHD, Požární taktika, Proces hoření, Dostupné z: <http://metodika.cahd.cz/konspekty/1-1-01.pdf>, [cit. 2019-04-07]

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Al(OH) ₃	Hydroxid hlinitý
ASTM	American Society for Testing and Materials
CGC	Constrained geometry catalyst
CO	Oxid uhelnatý
CO ₂	Oxid uhličitý
DMA	Dynamická mechanická analýza
EPDM	Etylen propylen dien monomer
FAB	Tris-perfluorofenylboran
H	Entalpie
H ₂ O	Voda
HCl	Chlorovodík
HCN	Kyanovodík
HDPE	High density polyethylene
HMS	High melt strength
HMW	High molecular weight
ISO	International Organisation of Standardization
LCB	Long chain branching
LDPE	Low density polyethylene
LLDPE	Very low density polyethylene
LOI	Limiting oxygen index
Mg(OH) ₂	Hydroxid hořečnatý
MgO	Oxid hořečnatý
MMAO	Modifikovaný metylalumoxan
NO _x	Oxidy dusíka

O-SEBS-PP	Olej-styren-b-etylen-co-butylen-b-styren kopolymer
PA	Polyamid
PE	Polyetylen
PES	Polyester
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PUR	Polyuretan
SEM	
Sb ₂ O ₃	Oxid antimonitý
SiO ₂	Oxid křemičitý
SnCl ₂	Chlorid cínatý
SO ₂	Oxid siřičitý
SSC	Single site catalyst
Tg	Teplota skelného přechodu
TPE	Termoplastický elastomer
TPO-PP	Termoplastický olefin polypropylen kopolymer
UV	Ultrafialové záření
ZnO	Oxid zinečnatý

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1 Maxwellův model [3]</i>	14
<i>Obrázek 2 Odezva viskoelastické látky na napětí, relaxace napětí [26]</i>	15
<i>Obrázek 3 Kelvinův model [3]</i>	16
<i>Obrázek 4 Odezva viskoelastické látky na deformaci, křep [26]</i>	16
<i>Obrázek 5 Vzájemný vztah mezi E^*, E', E'' [18]</i>	20
<i>Obrázek 6 Weissenbergův efekt popsáný v Couettověm reometru [26,27]</i>	22
<i>Obrázek 7 a) Narůstání taveniny za ústím kapiláry; b) vliv poměru L/d na tok kapaliny [26]</i>	25
<i>Obrázek 8 Schéma narůstání newtonovské kapaliny [26]</i>	25
<i>Obrázek 9 Schéma narůstání extrudátu v kapiláře [26]</i>	26
<i>Obrázek 10 Příklady různých forem tokových nestabilit vyskytujícího se u lineárního PE [26]</i>	27
<i>Obrázek 11 Závislost elongační viskozity na rychlosti tahové deformace [17]</i>	30
<i>Obrázek 12 Elongační viskozita HMW-PP, HMS-PP a jejich směsí při teplotě 190°C [5]</i>	30
<i>Obrázek 13 Toková křivka polymerních látek [27]</i>	32
<i>Obrázek 14 Tlakově závislá smyková a elongační viskozita LDPE při 170°C [4]</i>	34
<i>Obrázek 15 Porovnání struktury tří různých PE kopolymerů, připravených různými polymerizacemi (zle-va konvenční LLDPE, homogenní kopolymer metalocenová katalýza, PE s dlouhými větvemi CGC katalýza) [29]</i>	37
<i>Obrázek 16 CGC metalocenový katalytický systém (CGC–lanthadinocen, je tvořen pevnou strukturou, která vymezuje orientaci skupin v prostoru) [29]</i>	38
<i>Obrázek 17 Závislost modulu pružnosti na teplotě [7]</i>	39
<i>Obrázek 18 Struktura styrenového blokového kopolymeru [7]</i>	40
<i>Obrázek 19 Struktura multiblokového kopolymeru s krystalickými segmenty [7]</i>	41
<i>Obrázek 20 Morfologie a) dynamicky vulkanizovaného TPE b) směsi TPE [7]</i>	42
<i>Obrázek 21 Syntéza modifikovaného hydroxidu hořečnatého trietoxysilanem a polymetyl-vinyl silikonem kaučukem [14]</i>	49
<i>Obrázek 22 SEM zobrazení (a) nemodifikovaný $Mg(OH)_2$-O-SEBS-PP a (b) modifikovaný $Mg(OH)_2$-O-SEBS-PP [14]</i>	50
<i>Obrázek 23 Vytlačovací stroj Scientific Twin Screw</i>	53
<i>Obrázek 24 Schéma použitých kapilár. A $L/D = 0/1$, B $L/D = 20/1$ [4]</i>	55

Obrázek 25 Schéma SER geometrie v průběhu měření. A poháněný váleček, B pohyblivý váleček, C upínací plocha válečku, D ozubená kolečka, E komora, F řídicí hřídel, G měřicí hřídel, H vzorek, I upínky. L_0 vzdálenost středů válečků (délka vzorku), Ω úhlová rychlost hří [24]	56
Obrázek 26 Popis přenosu silového působení na testovaný vzorek. F je síla způsobující tažení vzorku mechanismem ozubených koleček, které spojují poháněný a pohyblivý váleček. F' se přenáší na měřicí hřídel jako točivý moment T, který je měřený snímačem. Ω je úhlová [24]	57
Obrázek 27 Schéma měření narůstání na přístroji GT 50. 1 kapilární reometr, 2,3 laserové skenovací zařízení, 4 tavenina [28]	58
Obrázek 28 Závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace v log-log souřadnicích pro smě-si bez retardérů hoření	60
Obrázek 29 Závislosti smykové viskozity na rychlosti smykové deformace v log-log souřadnicích pro směsi ze série A	61
Obrázek 30 Závislosti smykové viskozity na rychlosti smykové deformace v log-log souřadnicích pro smě-si ze série B	62
Obrázek 31 Narůstání pro plněný materiál Versify 3301 / PPR / Ultracarb	65
Obrázek 32 Narůstání pro neplněný materiál Versify 3300 / PPR.....	65
Obrázek 33 Výsledky měření elongační viskozity směsi Versify 3401/PPR, v log-log souřadnicích	68
Obrázek 34 Výsledky měření elongační viskozity směsi Versify 3300/PPR, v log-log souřadnicích	69
Obrázek 35 Průběh elongační viskozity směsi plněné Versify 33001/ PPR 45hmot. % / Ultracarbem 55hmot. % vykazující lineární deformační odezvu, v log-log souřadnicích	70
Obrázek 36 Průběh elongační viskozity neplněné směsi s obsahem Versify 3300 / PPR 25hmot. % vykazující deformační zpevnění, v log-log souřadnicích	71

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1 Směsi retardérů hoření (Magnifin, Ecopiren, Securoc, Duhor, Ultracarb) a Versify 3401</i>	54
<i>Tabulka 2 Směs retardéru hoření (Ultracarb) a Versify 3300</i>	54
<i>Tabulka 3 Směs Versify 3401 a PPR, bez retardéru hoření</i>	54
<i>Tabulka 4 Směs Versify 3300 a PPR, bez retardéru hoření</i>	54
<i>Tabulka 5 Výsledky smykového napětí a deformace pro nestability při T = 150°C, 190°C, 230°C</i>	63
<i>Tabulka 6 Výsledky měření narůstání extrudátu při teplotě 150°C</i>	66
<i>Tabulka 7 Výsledky měření elongační viskozity, při různých rychlostech elongační deformace</i>	67
<i>Tabulka 8 Výsledky měření Youngovho modulu pro sérii A</i>	72
<i>Tabulka 9 Výsledky měření Youngovho modulu pro sérii B (směs s Ultracarbem) ...</i>	72
<i>Tabulka 10 Výsledky měření Youngovho modulu pro sérii C a D (bez retardéru hoření)</i>	72
<i>Tabulka 11 Výsledky měření hořlavosti kříčným kalorimetrem</i>	73

SEZNAM ROVNIC

Rovnice (1.1)	12
Rovnice (1.2)	13
Rovnice (1.3)	14
Rovnice (1.4)	14
Rovnice (1.5)	15
Rovnice (1.6)	15
Rovnice (1.7)	15
Rovnice (1.8)	16
Rovnice (1.9)	17
Rovnice (1.10)	17
Rovnice (1.11)	18
Rovnice (1.12)	18
Rovnice (1.13)	19
Rovnice (1.14)	19
Rovnice (1.15)	19
Rovnice (1.16)	19
Rovnice (1.17)	19
Rovnice (1.18)	19
Rovnice (1.19)	19
Rovnice (1.15)	21
Rovnice (1.16)	21
Rovnice (1.17)	21
Rovnice (1.18)	21
Rovnice (1.19)	21
Rovnice (1.20)	23
Rovnice (1.21)	23
Rovnice (1.22)	23
Rovnice (1.23)	24
Rovnice (1.24)	24
Rovnice (1.25)	25
Rovnice (1.26)	26
Rovnice (1.27)	26

Rovnice (1.28)	26
Rovnice (1.29)	26
Rovnice (1.30)	26
Rovnice (1.31)	28
Rovnice (1.32)	28
Rovnice (1.33)	29
Rovnice (1.34)	29
Rovnice (1.35)	31
Rovnice (1.36)	31
Rovnice (1.37)	33
Rovnice (1.38)	33
Rovnice (1.39)	33
Rovnice (3.1)	44
Rovnice (3.2)	44
Rovnice (3.3)	44
Rovnice (3.4)	44
Rovnice (3.5)	47
Rovnice (4.1)	57
Rovnice (4.2)	58
Rovnice (4.3)	58
Rovnice (4.4)	58

SEZNAM PŘÍLOH

CD disk:

- Diplomová práce v pdf.

PŘÍLOHA P I: NÁZEV PŘÍLOHY