

# **Srovnání Spliting indexu a Indexu toku taveniny polymerů**

Milena Kubišová  
PI 31/3. ročník

---

Bakalářská práce  
2012

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav výrobního inženýrství  
akademický rok: 2011/2012

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Milena KUBIŠOVÁ**  
Osobní číslo: **T090016**  
Studijní program: **B 3909 Procesní inženýrství**  
Studijní obor: **Technologická zařízení**

Téma práce: **Srovnání splitting indexu a indexu toku taveniny polymerů**

Zásady pro vypracování:

- 1 Zpracujte literární rešerši na dané téma**
- 2 Stanovte splitting index u zadaných polymerů**
- 3 Stanovte index toku taveniny u zadaných polymerů**
- 4 Vyhodnoňte zjištěné skutečnosti a porovnejte**

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

**Dle doporučení vedoucího bakalářské práce**

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Martina Hřibová, Ph.D.**  
Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání bakalářské práce: **13. února 2012**

Termín odevzdání bakalářské práce: **25. května 2012**

Ve Zlíně dne 13. února 2012

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



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

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byla jsem seznámena s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – 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 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 bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem 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 20.5.2012



.....

---

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce se zabývá studiem možností využití metody Spliting Index jako alternativu za Index toku taveniny.

Teoretická část práce popisuje tokové zkoušky polymerů, praktická část pak ověřuje novou metodu měření tokových vlastností zvanou splitting index.

Jako vzorky byly vybrány čtyři šarže poly(1-buten) a to PB 110M, PB 300M, PB 401M a PB 8640. Pro porovnání byly dále určeny dva vzorky polyethylenu PE lineární a PE rozvětvený.

Metoda Spliting index se ukázala jako vyhovující alternativa za Index toku taveniny.

**Klíčová slova:** Spliting index, Index toku taveniny, poly(1-buten), polyethylen

## **ABSTRACT IN ENGLISH**

The presented study deals with evaluation of possibilities to use the proposed Spliting index as an alternative method for Melt flow rate.

The teoretical part descrites the polymer reological testing the new called Spliting index.

The samples for testing were ebosen four commercial of poly 1.buten: PB 0110M, PB 0300M, PB 0401M, PB 8640.differing in Melt flow rate. For comparison were also used two samples of polyethylene: linear PE and branched PE.

The Spliting index method proved as an useful alternative for Melt flow index.

**Key words:** Spliting index, Melt flow index, Polybutene-1, polyethylene

Ráda bych podělovala mé vedoucí bakalářské práce Ing. Martině Hříbové, Ph.D. a Prof. Ing. Františku Rybníkovi, CSc. za pečlivé, velmi vstřícné a cenné rady při psaní této bakalářské práce.

Prohlašuji že jsem na této bakalářské práci pracovala samostatně, použitou literaturu jsem řádně citovala.

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

Ve Zlíně 20.5.2012



Milena Kubišová

## OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>1 TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
1.1 POLYMERY .....	12
1.2 STRUKTURA POLYMERŮ .....	12
1.3 VLIV TEPLoty NA VLASTNOSTI POLYMERŮ.....	15
1.4 DRUHY POLYMERŮ A JEJICH TOKOVÉ VLASTNOSTI .....	16
1.4.1 Termoplasty.....	16
1.4.2 Elastomery.....	17
1.4.3 Reaktoplasty .....	17
1.4.4 Newtonské kapaliny .....	17
1.4.5 Pseudoplastické kapaliny .....	18
1.4.6 Dilatantní kapaliny .....	18
1.5 NEJPOUŽÍVANĚJŠÍ POLYMERY - POLYOLEFINY .....	19
1.5.1 Polypropylen (PP) .....	19
1.5.2 Polyethylen (PE).....	20
1.5.3 Poly(1-buten) (PB-1).....	21
1.6 MĚŘENÍ TOKU TAVENINY.....	22
1.6.1 Rotační reometr .....	22
1.6.2 Přístroje kapilárního typu .....	24
1.6.3 Index toku taveniny .....	25
1.6.4 Spliting index .....	26
1.7 SOUHRN POZNATKŮ.....	27
<b>2 PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>28</b>
2.1 POLYETHYLEN.....	29
2.2 POLY(1-BUTEN) .....	30
2.3 MATERIÁL POUŽITÝ PRO TUTO PRÁCI.....	30
2.4 POSTUP PRÁCE.....	32
2.5 NAMĚŘENÉ HODNOTY PRO POLYETHYLEN.....	34
2.6 NAMĚŘENÉ HODNOTY PRO POLY(1 BUTEN) .....	38
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>46</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>48</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>51</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>52</b>
<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>53</b>
<b>SEZNAM GRAFŮ</b> .....	<b>54</b>



## ÚVOD

Člověk byl vždy velmi vynalézavý a zvědavý tvor. Čerpal vědomosti z přírody, svými zkušenostmi se naučil rozdělat oheň a z materiálů, které jej obklopovaly, začal vyrábět nástroje. Postupem doby a přibývajících generací se rozvíjel a zdokonaloval. Postupně si podmanil přírodu, osvojil přírodní vědy, naučil se využívat poznatky z oblasti fyziky, chemie, biologie.

Polymerní materiály byly používány v celé lidské historii (dřevo, kůže, len, hedvábí, smůla). Nové materiály se objevily již roku 1493, kdy byl Evropany dovezen přírodní kaučuk. Díky výzkumu dnes umí člověk syntetizovat nejenom výše zmíněný kaučuk, ale například i umělé hedvábí. Díky vývoji chemického průmyslu můžeme vyrobit např. syntetický diamant nebo umělou protézu. Vývoj neustále postupuje.

Polymerní materiály se používají ve všech oblastech každodenního života. Jejich výroba a zpracování probíhají po celém světě a spotřeba těchto materiálů se neustále zvyšuje.

Vznik polymerní vědy a techniky můžeme stanovit do poloviny 19-tého století, nicméně vlastní výroba polymerů začala v polovině 20-tého století.

Mezi polymery řadíme plasty, termoplasty, termoolefiny, kaučuky či biopolymery. Světu plastických hmot dominují PVC, polystyren či polyetylen a polypropylen. Ty obecně nazývané polyolefiny, které se masově využívají od počátku šedesátých let minulého století. Jejich výhodou je nízká cena, snadná zpracovatelnost, velká pevnost a universální použití. Tyto vlastnosti z nich činí produkt, který pokrývá zhruba polovinu trhu plastických hmot.

Výhodou řady olefinů je možnost jejich opětovného zpracování, čímž se docílí menší zátěže odpadního materiálu na životní prostředí. Plasty je možno opětovně zpracovat nebo je použít jako přísad do dalšího zpracování nových výrobků, aniž by byla ohrožena jejich kvalita.

Polyolefiny, kromě rozvětveného polyethylenu (rPE), se tradičně vyrábějí s využitím Zieger - Nattova katalytického postupu, který Karl Ziegler a Giulio Natta objevili v roce

1953 (v roce 1963 za něj dostali Nobelovu cenu). Tento katalyzátor obsahuje sloučeniny titanu, vanadu a jiných kovů jako katalyzátorů, čímž umožňují vytváření dlouhých polymerních řetězců [3].

Mezi polyolefiny patří i isotaktický poly(1-buten) zkráceně označován PB-1. PB-1 při aplikaci na čisté nebo vyztužené pryskyřice může sloužit jako náhrada materiálů jako jsou kovy. Vzhledem ke svým specifickým vlastnostem se používá hlavně na výrobu tlakového potrubí, flexibilních obalů a je hlavní složkou v tavných lepidlech [7].

Dalším polyolefinem, o kterém je potřeba se zmínit, je polyethylen (PE). Z toho se vyrábí především desky, folie, obalový materiál, lahve, hračky, tašky, vysokofrekvenční izolace, plynové a vodovodní potrubí. Velkou výhodou polyethylenu je velká odolnost proti chemikáliím, takže se používá i na obalové materiály, které přijdou do styku s chemikáliemi [4].

Při průmyslovém zpracování polymerních materiálů je potřeba znát chování materiálu. Vzhledem k tomu, že polymery se většinou zpracovávají v roztaveném stavu, pak jsou nejdůležitější tokové vlastnosti, které měříme například pomocí MFR.

Nevýhodou MFR je velká spotřeba materiálu a nutnost speciálního měřicího vybavení. Proto byla navržena alternativní jednoduchá metoda Spliting index.

Cílem této práce je zjistit, zda by bylo možno doplnit či nahradit zkoušení tekutosti taveniny metodou Melt flow rate nově vyvíjenou metodou Spliting index a zda je možno metodu Spliting index zařadit mezi tokové zkoušky. Na zkoušky byly zvoleny dva druhy polyolefinů a to poly(1-buten) a polyethylen.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Polymery

Polymer je makromolekula, ve které jsou spojeny chemickými vazbami základní stavební jednotky, které nazýváme mery. Počet merů udává polymerační stupeň „n“ hodnotou 10 až  $10^6$ . Sloučeniny s nízkým polymeračním stupněm nazýváme oligomery, s vyšším polymeračním stupněm polymery. Polymery přírodního původu nazýváme biopolymery. Například molekula celulosy se skládá z velkého počtu jednoduchých glukosových jednotek, u bílkovin mer, obsahujících jednoduché aminokyseliny a organické báze [6].

Polymery jsou chemické látky s rozsáhlou škálou vlastností. Obsahují většinou atomy uhlíku, vodíku, kyslíku a dusíku. Občas se vyskytují i atomy fluoru, chlóru a jiných prvků.

Základní rozdělení polymerů je na plasty a elastomery, kdy plasty dále dělíme na termoplasty a reaktoplasty a mezi elastomery řadíme například kaučuky.

Eleastomer je vysoce elastický polymer, který můžeme za běžných podmínek malou silou značně deformovat bez porušení vnitřní struktury a tato deformace je převážně vratná. Kaučuk je příklad eleastomeru, protože v přírodním neupraveném stavu je tvárný a tvrdne při nízkých teplotách. I po vulkanizaci je však kaučuk velmi pružný.

Termoplasty jsou za běžných podmínek většinou tvrdé, často i křehké. Při zvýšené teplotě se stávají plastickými a tvarovatelnými. Jejich změna z plastického do tuhého stavu je vratná a opakovatelná.

Reaktoplasty, původně rozpustné a tavitelné, se chemickou reakcí mění na materiály zesíťované, nerozpustné a netavitelné [1].

## 1.2 Struktura polymerů

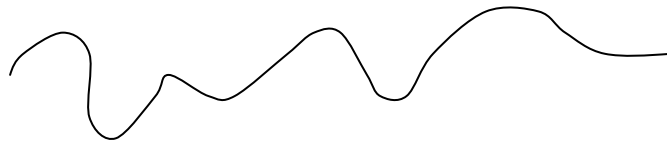
Veškeré vlastnosti polymerů se odvíjí od tvaru a délky řetězců jejich makromolekul v konfiguraci s velikostí mezimolekulárních sil, které na ně působí. Další důležitou roli hraje také schopnost řetězce měnit konformaci, což ovlivňuje jeho ohebnost a fázovou strukturu [1].

Konformací rozumíme prostorové uspořádání atomů v molekule.

Konfigurací pak rozumíme uspořádání celých molekul v prostoru.

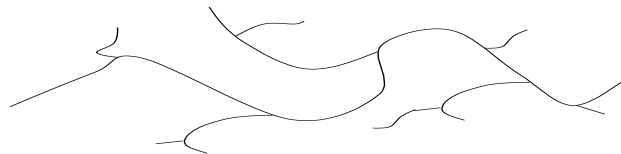
Obecně by se dalo říci, že čím větší jsou mezimolekulární síly mezi řetězci, tím kratší mohou řetězce být, aby dosáhly určité pevnosti.

Lineární polymery mají z teoretického hlediska nejlepší předpoklady pro dosažení vysokých pevností, což je velmi žádané u konstrukčních materiálů [6].



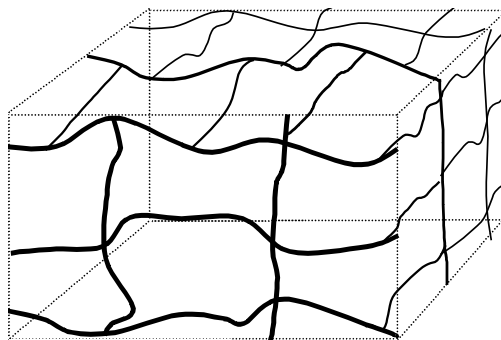
obr. 1 Lineární polymer

Rozvětvené polymery jsou polymery složené z makromolekul s rozvětvenými hlavními řetězci [6].



obr. 2 Rozvětvený polymer

Síťované polymery, polymerní sítě, jsou ty, jejichž částice jsou složeny z ohebných řetězců chemicky zakotvených v uzlových bodech prostorové sítě [6].



obr. 3 Síťovaný polymer



### 1.3 Vliv teploty na vlastnosti polymerů

Obdobně jako u jiných materiálů jsou vlastnosti polymerů závislé především na teplotě. V určité oblasti teplot probíhají tyto změny rychleji nebo se mění skokově. Takové oblasti jsou nazývány přechodové a v těchto oblastech existují přechodové teploty:

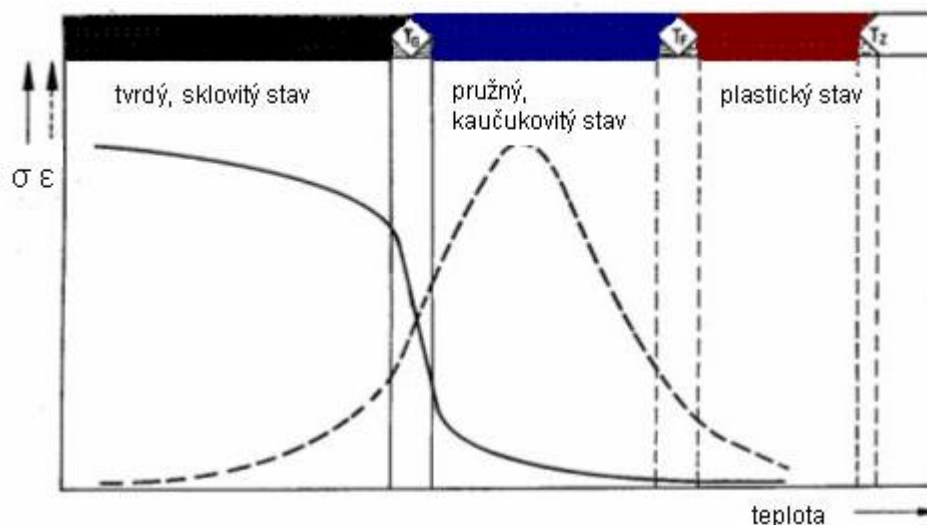
$T_g$  - teplota zesklenní nebo teplota skelného přechodu

$T_f$  - teplota viskózního toku (pro amorfní plasty)

$T_m$  - teplota tání (pro semi-krystalické plasty)

$T_z$  – tepelná degradace polymeru

U amorfních plastů se hodnota meze pevnosti v tahu v přechodové oblasti v okolí teploty zesklenní  $T_g$  mění skokově, modul pružnosti asi o tři řády, koeficient teplotní roztažnosti o 100%. Konkrétní hodnota je závislá na velikosti mezimolekulárních sil (čím budou tyto síly větší, tím bude vyšší i teplota zesklenní  $T_g$ ) a ohebnosti řetězců (čím bude ohebnost větší a mezimolekulární síly menší, tím bude nižší teplota zesklenní). Teplotu zesklenní je možno ovlivnit např. přidávkem změkčovadel, které sniží mezimolekulární soudržnost a tím i  $T_g$ . Je tedy patrné, že nejnižší hodnotu teploty zesklenní vykazují kaučuky, neboť mají malé mezimolekulární síly a značně ohebné řetězce, a semi-krystalické plasty. Amorf- ní termoplasty mají hodnotu teploty zesklenní výrazně nad teplotou okolí [6].



obr. 7 Průběh deformačních vlastností u amorfního plastu

Při teplotě viskózního toku  $T_f$  narůstá intenzita změn vlastností polymeru. Při této teplotě ztrácí hmota své kaučukovité vlastnosti a mění se ve vysoce viskózní kapalinu. Nad touto teplotou leží oblast zpracovatelnosti materiálu. Zvýšením teploty klesají mezimolekulární síly a tím se snižuje i viskozita taveniny. Při dalším zvyšování teploty začne probíhat tepelná degradace polymeru (teplota  $T_z$ ). Zesíťované amorfní polymery se ve srovnání s lineárními chovají odlišně. Tuhá síť chemických vazeb vylučuje přesuny makromolekul jako celku a proto lze u těchto materiálů nalézt při vysokých teplotách jen určitou kaučukovitou oblast s relativně vysokým modulem pružnosti, jehož hodnota pak zůstává konstantní až do teploty rozkladu.

U semi-krystalických polymerů dochází k nejrychlejším změnám vlastností v oblasti teplot, kterou charakterizuje teplota tání  $T_m$ . Při teplotě tání dochází k rozpadu a tání krystalitů, což je provázeno změnou fáze hmoty, která přechází ze stavu tuhého do stavu kapalného. Je zřejmé, že tání se děje v určitém teplotním intervalu a teplota  $T_m$  představuje pouze střední hodnotu této oblasti, podobně jako teplota  $T_g$ . Konkrétní hodnota závisí na velikosti mezimolekulárních sil a na velikosti makromolekul. Zvětšení obou veličin má za následek zvýšení teploty tání [6].

## 1.4 Druhy polymerů a jejich tokové vlastnosti

Polymerní materiály jsou obvykle zpracovávány v roztaveném stavu, proto se budeme v první řadě zabývat jejich tokovým chováním, které je ovlivňováno zejména jejich molekulovou strukturou, a působením vnějších faktorů ( $T_p$ ). Chování látek za toku se nazývá reologie.

Reologie je v širším smyslu slova věda, která studuje změny látek při působení vnějších sil. Název tohoto vědního oboru pochází z řeckého *Panta rhei* neboli Vše plyne a vyjadřuje neustálou proměnlivost materiálů v průběhu času [19].

### 1.4.1 Termoplasty

Lineární molekuly nezesíťované při zahřívání měknou, jsou vratně deformovatelné. Existuje výrazná závislost mechanických vlastností na teplotě [19].



### 1.4.2 Elastomery

Lineární makromolekuly jsou řídce zesíťované. Snadno se deformují a po uvolnění deformujícího napětí se opět vracejí do původního tvaru a rozměrů. Jsou to obvykle kaučuky, kaučukovité látky a pryže [19].

### 1.4.3 Reaktoplasty

Reaktoplasty procházejí při tepelném zpracování chemickou reakcí. Prostorově zesíťované makromolekuly jsou nerozpustné a netavitelné. Nepatrná je závislost mechanických vlastností na teplotě [19].

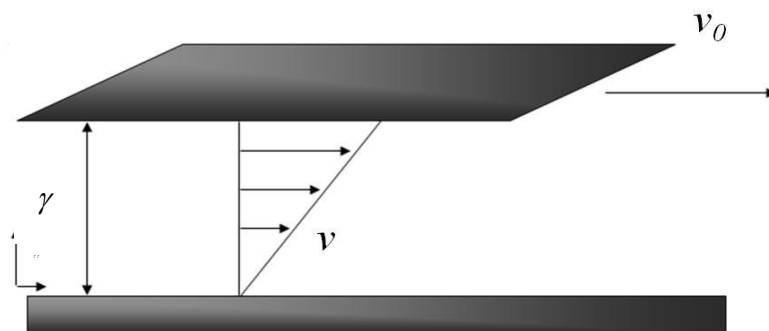
### 1.4.4 Newtonské kapaliny

Nejjednodušším modelem, který lze použít pro popis reologického chování během smykového namáhání, je Newtonův zákon:

$$\tau = \eta \cdot \frac{du}{dx} = \eta \cdot D$$

kde  $\eta$  je dynamická viskozita,  $du$  je vzájemná rychlost pohybu smykových rovin vzdálených o  $dx$  a  $D$  je gradient rychlosti.

Většina polymerních látek se během toku chová *newtonsky* jen při velmi nízkých rychlostech smykové deformace. Při zvyšování rychlosti smykové deformace přestává být látka na této proměnné viskozitě nezávislá – buď klesá (typické chování pro polymerní taveniny) nebo stoupá, přičemž v tzv. přechodové oblasti se směrnice závislosti mění, ale postupně se ustaluje do konstantní hodnoty, která určuje stupeň neneutronského chování [10].



obr. 8 Model reologického chování během smykového namáhání

$V_0$  – rychlost posunu;  $V$  – viskozita;  $\gamma$  - rychlost smykové deformace

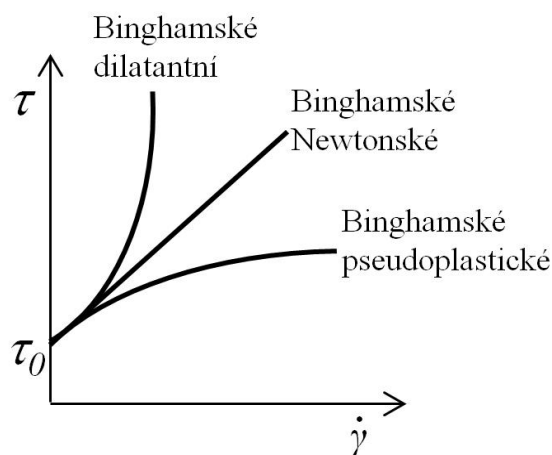
Dolní vrstva materiálu se nepohybuje, avšak horní vrstva se vlivem působící síly posune, jak je znázorněno na obr. 8 [10].

### 1.4.5 Pseudoplastické kapaliny

Pseudoplastická (nebo také strukturně viskózní, „smykově“ řidnoucí) neneutonská kapalina nevykazuje žádnou mez tečení, její neneutonská (zdánlivá) viskozita klesá se vzrůstající smykovou rychlostí a při vysokých smykových rychlostech se viskozita kapaliny blíží k jisté hraniční hodnotě. Představiteli tohoto typu kapaliny jsou suspenze s nekulovými tuhými částicemi, hrubší disperzní roztoky, vysokomolekulární polymery (např. deriváty celulózy). Při fyzikálním zdůvodnění tohoto jevu se předpokládá, že v proudu kapaliny lze najít jisté specifické uspořádání molekul, přičemž toto uspořádání molekul se odehrává na časové škále, která je malá ve srovnání s nejmenší dobou měření v běžně používaných viskozimetrech. Tento jev tedy není v běžných viskozimetrech pozorovatelný, a tudíž odpovídající kapalina je potom klasifikována jako časově nezávislá kapalina [14].

### 1.4.6 Dilatantní kapaliny

Dilatantní („smyková“ houstnoucí) neneutonská kapalina má, stejně jako pseudoplastická kapalina, nulovou mez tečení, ale její zdánlivá viskozita se se vzrůstající smykovou rychlostí zvyšuje. Takové chování kapaliny bylo poprvé pozorováno Reynoldsem na suspenzi s velkými částicemi (hrubé disperze). Vysvětlení spočívá v tom, že se zvyšující se smykovou rychlostí se v systému zvyšuje i podíl uspořádaných částic, které v rozpouštědle zaujmou jistou rovnovážnou polohu a strukturu. Tento stav v roztoku potom vede k tomu, že pro „volné“ mezery mezi částicemi není při vyšší smykové rychlosti k dispozici dostatečné množství rozpouštědla (disperzního prostředí). Toto chybějící rozpouštědlo následně potom způsobí zvýšení tření mezi ne zcela volně a libovolně rozptýlenými částicemi [14].



obr. 9 Binghamské kapaliny [10]

$\tau$  - smykové napětí;  $\dot{\gamma}$  - rychlost smykové deformace

## 1.5 Nejpoužívanější polymery - polyolefiny

Polyolefiny jsou v současnosti jedním z nejdostupnějších polymerů. Jsou dobře zpracovatelné různými metodami, ať už jde o vstřikování, vytlačování nebo o lisování. Další velkou výhodou polyolefinů jsou jejich výhodné uživatelské vlastnosti.

Polyolefiny jsou vlastně nasycené homopolymery a kopolymery olefinů, připravené z monomerů obsahujících jednu dvojnou vazbu. K nejdůležitějším řadíme homopolymery a kopolymery ethylenu a 1-butenu [1].

### 1.5.1 Polypropylen (PP)

Polypropylen je termoplastický polymer ze skupiny polyolefinů, které patří mezi běžně používané plasty. Používá se v mnoha odvětvích potravinářského a textilního průmyslu.

PP má podobné fyzikální a chemické vlastnosti jako polyethylen. Křehne při nízkých teplotách, kolem 140°C měkne a kolem 170°C se taví. Polypropylen vyniká velmi dobrou chemickou odolností.

Polypropylen se používá pro výrobu lan a provazů. PP má nízkou molekulovou hmotnost v rozsahu 100 000 – 600 000 g/mol, díky tomu jsou lana dostatečně lehká a mohou plavat na hladině [31].

### 1.5.2 Polyethylen (PE)

Polyethyleny jsou polymerovány z monomeru ethylenu (ethenu), což je málo reaktivní plyn, který má bod varu  $-103^{\circ}\text{C}$  za atmosférického tlaku. Surovinami pro výrobu ethenu jsou ropné benzinové frakce, zemní plyn či koksárenský plyn [1].

Makromolekuly PE jsou lineární s malým množstvím bočních  $\text{CH}_3$  větví, což ovlivní hlavně hustotu, tání a krystalinitu polyethylenu. Dělí se na typy lišící se především hustotou. Polyethyleny jsou při běžných teplotách krystalické, odolné proti vodě, neoxidujícím chemikáliím včetně kyselin, zásad, jejich solím a roztokům. Odolnost proti rozpouštědlům je omezená. Všeobecně nereagují na polární rozpouštědla, ale za zvýšené teploty na ně reagují stejně jako na rozpouštědla nepolární. PE se rozpouští například ve vroucím benzenu, toluenu a xylynu.

Polyethylen má však výbornou odolnost vůči nízkým teplotám, protože křehne až při  $-120^{\circ}\text{C}$ . Při zvýšené teplotě je PE odolný až do teploty  $90^{\circ}\text{C}$ . Za normálních podmínek je PE bílý a v tenčí vrstvě až průhledný. Jeho transparence vrůstá s rozvětveností makromolekul a molekulovou hmotností [4].

LD-PE (nízko-hustotní polyethylen) se vyrábí radikálovou polymerací v trubkovém nebo míchacím reaktoru za vysokého tlaku ( $150 - 300\text{MPa}$ ) a teploty ( $200 - 400^{\circ}\text{C}$ ). Takto vyrobený polyethylen má silně rozvětvené řetězce. Počet a druh větví závisí na množství a druhu použitého iniciátoru ( $\text{O}_2$ , organické peroxidy), dále závisí na teplotě a tlaku. Molekulová hmotnost takto vyrobeného polyethylenu je  $30\,000 - 300\,000\text{ g/mol}$  [22].

HD-PE a LLD-PE (vysoko-hustotní polyethylen a lineární nízko-hustotní polyethylen) se vyrábí iontovou suspenzí nebo roztokovou polymerací při tlaku do  $7\text{MPa}$  a teplotě do  $300^{\circ}\text{C}$ . Molekulová hmotnost takto vyrobeného polyethylenu je  $50\,000 - 300\,000\text{ g/mol}$ , podle způsobu polymerace [22].

UHMW-PE (polyethylen s ultravysokou molární hustotou) se vyrábí suspenzí iontovou polymerací při tlaku do  $4\text{MPa}$  a teplotě  $60 - 75^{\circ}\text{C}$ . Molekulová hmotnost takového polyethylenu je  $3 \cdot 10^6 - 6 \cdot 10^6\text{ g/mol}$ . Používá se ve zdravotnictví například na kloubní náhrady, ale také na výrobu umělého ledu nebo na kluzné plochy v ložiskách [22].

### 1.5.3 Poly(1-buten) (PB-1)

Polybutylen se vyrábí polymerací 1- butenu, s využitím Ziegler-Nattových katalyzátorů. PB-1 má vysokou molekulovou hmotnost, jeho řetězec je rozvětvený. Jedná se o semi-krytalický polymer. PB-1 spojuje typické vlastnosti tradičních polyolefinů s určitými vlastnostmi technických polymerů.

PB-1 při aplikaci na čistou nebo vyztuženou pryskyřici může nahradit materiály, jako jsou kovy či guma. Díky jeho specifickým vlastnostem se používá především na výrobu tlakového potrubí, flexibilních obalů, ohřívačů vody a tavných lepidel [18].

Obchodní PB-1 má často velmi vysokou molekulovou hmotnost 770 000-3 000 000 g/mol. Vysoká molekulová hmotnost, ve spojení s krystalizací, je příčinou mimořádné odolnosti PB-1 proti korozi za napětí a tečení. Díky tomu je např. možné zmenšit tloušťku stěn trubek z tohoto materiálu. Je do něj možné přidat víc plniv než do polypropylenu (PP) a polyetyleny (PE) bez větších známek křehnutí. Polybuten-1 v kombinaci s PP je velmi dobře snášenlivý ve všech poměrech. S PE už je snášenlivost horší [20].

Isotaktický poly(1-buten) (iPB) je termoplastický polymer vinylu s výjimečnými mechanickými a chemickými vlastnostmi. Praktické aplikace iPB jsou omezené kvůli jeho složitějšímu polymorfismu ve srovnání s jinými polymery. iPB může vytvořit pět krystalických modifikací s různými spirálovými konformacemi, když je vystavený různým tepelným a mechanickým namáháním. Tři nejdůležitější modifikace jsou označovány I, II, III. Intramolekulární stericá překážka mezi methylovými skupinami iPP a ethylovými skupinami iPB nutí strukturu se orientovat do šroubovice. iPB šroubovice jsou levotočivé. Ethylové skupiny mají sklon k ose šroubovice.

Metastabilní tetragonální fáze II tvoří 11/3 šroubovice a je kineticky preferovaná. Fáze II vzniká během chlazení taveniny. Do fáze I se iPB transformuje během několika dní při stálém tlaku a teplotě.

Kinetika transformace II → I není zcela objasněna.

Vznik fáze I nastává při nukleaci a tím nastává i tvoření zárodků krystalů. Toto přetvoření má vliv na fyzikální vlastnosti, kterými jsou zejména tvrdost, tuhost a pevnost iPB. Modifikace (I a II) mají rozdílné teploty tání.

Detailní analýzy tří fázové struktury izotaktického PB-1 jsou popsány Alfonsem G. C. [27]. iPB má dva rozdílné typy amorfních frakcí.

Bylo učiněno mnoho pokusů jak zvýšit rychlost transformace z II  $\rightarrow$  I v iPB aplikací různých látek nebo pevných přísad, protože rekrystalizace je proces, který zahrnuje nukleaci. Tyto pokusy byly úspěšné jen částečně [30].

## 1.6 Měření toku taveniny

Zařízení vhodná pro reologická měření má mít tyto vlastnosti: jednoduchou konstrukci a obsluhu, možnost měření v širokém rozmezí viskozit, potřebu malého vzorku materiálu pro měření, možnost měření v širokém rozmezí teplot a ve velkém rozmezí smykového napětí a smykové rychlosti [13].

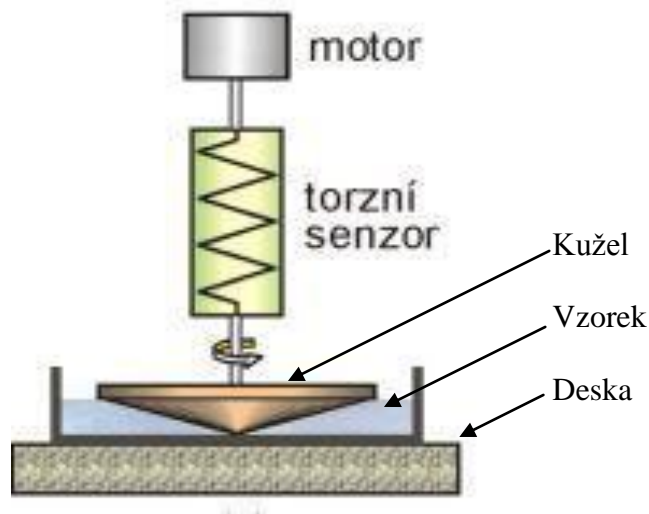
Tato zařízení můžeme rozdělit do dvou skupin:

- a) přístroje rotační (reometry), kde se otáčí buď válec, kužel, kotouč nebo koule, v prostředí taveniny,
- b) přístroje kapilárního typu, kde se vytlačuje kapilárou či štěrbinou materiál za měnitelných podmínek [13].

### 1.6.1 Rotační reometr

#### Typ kužel - deska

Měří se odpor kapaliny vůči rotaci v mezeře mezi deskou a kuželem [11]. Nespornou výhodou tohoto uspořádání je, že tokové podmínky jsou přesně definovány. Deska je stacionární a kužel s poloměrem  $R$  rotuje kolem své osy konstantní úhlovou rychlostí. Testovaný vzorek je umístěn mezi deskou a kuželem. Za předpokladu, že úhel mezi deskou a kuželem je malý (několik stupňů), lze rychlost smykové deformace odvodit obdobně jako u Newtonova zákona, obr. 10 [10].

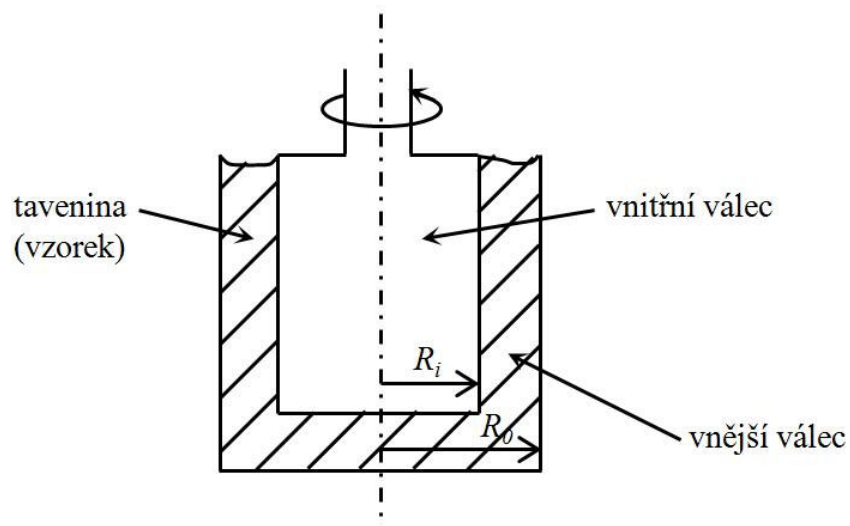


obr. 10 rotační reometr kužel-deska

### Typ válec - válec

Toto geometrické uspořádání je vhodné pro nízkoviskózní materiály. Polymerní tavenina je podrobena smykovému namáhání mezi dvěma soustřednými válci, z nichž jeden (většinou vnitřní) se otáčí konstantní úhlovou rychlostí a druhý je stacionární.

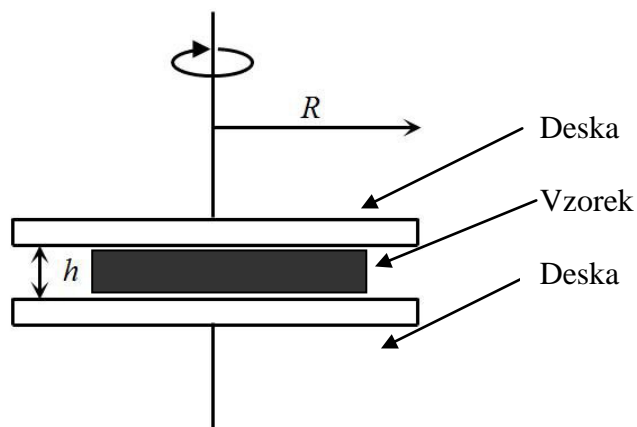
Rychlost smykové deformace se u tohoto geometrického uspořádání rotačního reometru mění s polohou (s poloměrem) obr.11 [10].



obr. 11 rotační reometr válec-válec

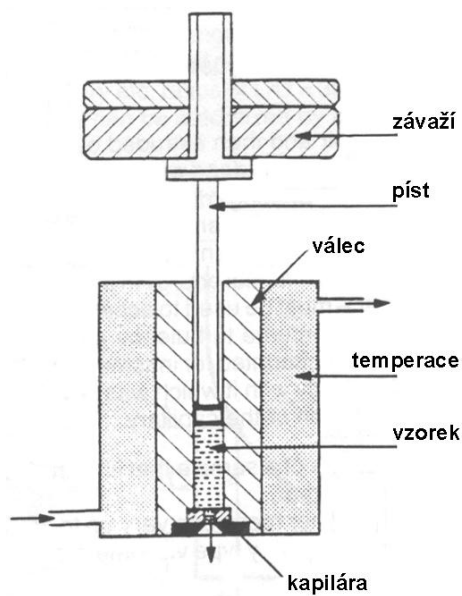
### Typ deska – deska

Podstatným rozdílem v geometrickém uspořádání rotačního reometru deska-deska oproti reometru typu kužel-deska je, že rychlost smykové deformace je závislá na vzdálenosti ( $h$ ) mezi deskami, obr.12 [10].



obr. 12 rotační reometr deska-deska

### 1.6.2 Přístroje kapilárního typu



obr. 13 výtlačný reometr



### 1.6.3 Index toku taveniny

Jedná se o v průmyslu běžně používanou technologickou zkoušku stanovující index toku taveniny. Tato zkouška nepřímo vypovídá o délce řetězce makromolekuly (průměrném polymeračním stupni  $P_n$ ).

Index toku taveniny můžeme stanovit dvěma metodami:

a) Metoda A dle ČSN ISO 1133

b) Metoda B dle ČSN ISO 1133

Metoda A - Hmotnostní index toku taveniny

Melt mass-flow rate (MFR) udává množství taveniny v gramech, která proteče tryskou vytlačovacího plastometru za deset minut při předepsaných podmínkách zkoušky (teploty a zatížení). Před započítáním zkoušek se válec vyhřeje na zvolenou teplotu, na níž se ponechá alespoň 15 minut. Poté se válec naplní materiálem dle předpokládané hodnoty indexu toku taveniny (3g - 8g vzorku).

Plnění válce, během něhož se vzorek materiálu stlačuje pýchovací tyčkou, by nemělo trvat déle než 1 minutu, aby se, pokud možno, zabránilo přítomnosti vzduchu v materiálu, který je náchylný k degradaci vlivem oxidace. Předpokládáme-li materiál s vysokým indexem toku taveniny (vyšším než 10g/10min) bude ztráta vzorku během předehřívání znatelná. V takovémto případě se použije během doby předehřívání nezatížený píst nebo píst s menším zatížením, které se po 4 minutách předehřívání změní na požadované zatížení.

V případě materiálů s velmi vysokou hodnotou indexu toku taveniny bude nezbytná zátka na trysce. Materiály pro výrobu dutých těles vyfukováním se vyznačují nízkým indexem toku taveniny, proto předehřívání probíhá zpravidla po celou dobu se zatíženým pístem. Za 4 minuty po vložení zkušební vzorku do válce, tj. za dobu, za níž se teplota vrátí zpět na zvolenou hodnotu, se umístí na píst zvolené závaží, pokud byl píst nezatížen nebo ne zcela zatížen. Potom se nechá dále zatížený píst volně klesat.

V počáteční nulové poloze, až spodní referenční značka pístu dosáhne horní hrany válce, se spustí stopky a současně se odřízne struna materiálu řezným nástrojem, tento přebytečný materiál se odstraní.

V časových intervalech (podle hodnoty MFR) zvolených tak, aby délka odřezku byla alespoň 10 mm (lépe 10-20mm), se shromáždí jednotlivé odřezky. Odřezávání je třeba zastavit, když horní referenční značka pístu dosáhne horní plochy válce. Po ochlazení se zbylé

odřezky zváží (musí být minimálně tři) s přesností na 1mg a vypočte se průměrná hodnota hmotnosti odřezků [12].

Metoda B - Objemový index toku taveniny

Melt volume-flow rate (MVR) je vhodný pro použití při porovnávání plněných a neplněných termoplastů. Nicméně to se nedá použít pro materiály, jejichž reologické chování ovlivňují rušivé jevy jako je hydrolyza, kondenzace či síťování.

Provádí se stejným způsobem jako metoda A. Rozdíl je ve výpočtu. Objemový index toku taveniny se udává v centimetrech krychlových a měří se vzdálenost, po které se píst pohybuje za stanovený čas [12].

#### 1.6.4 Spliting index

Spliting index (SI) je UTB ve Zlíně, fakultou technologickou nově vyvíjená termoreologická metoda měření tekutosti polymerů. Je testována za účelem vytvoření alternativy k měření indexu toku taveniny za použití minimálního množství vzorku, na zařízení dostupném v běžné laboratoři.

MFR je v laboratorních podmínkách náročný na množství vzorků. Pro měření MFR je potřeba mít cca 8 gramů granulí materiálu pro jedno měření, což není vždy možno splnit. Při laboratorní přípravě vzorků se někdy pracuje s menším množstvím materiálu. Často jsou též používány polymerní vzorky ve formě prášku, ať již z důvodu způsobu syntézy či přidávání práškových plniv, což je pro metodu MFR nevhodné.

Spliting index (SI) je metoda, při které se vychází z 1-2 mm tlusté desky nebo se polymer v desku slisuje. Po vychladnutí vylišované desky se z ní vykrojí vzorek ve formě geometricky snadno definovatelném tvaru, např. kotoučku (popřípadě obdélníku apod.) o průměru 0,5 cm, vloží se mezi rovné destičky (sklo, kov) a působením (např. 100 a 200 g závaží) se za stálé teploty na topném stolku roztaví po určitou dobu (např. 10 minut) a následně se po ochlazení vzorku změří lineární změna rozměrů vzorku. Výhodou měření je, že je možno současně měřit několik vzorků (až 10) a stanovit průměrnou hodnotu SI. Spliting index se vyjádří jako procentuální zvětšení původního rozměru vzorku. Teoreticky (pokud neproběhne ve vzorku degradace) je možno se stejnými vzorky měření opakovat za jiných podmínek (teplota, zatížení).

V principu je možné použít pro měření SI jakýkoliv geometricky definovatelný tvar výchozího vzorku. U změřených vzorků je možno následně aplikovat další měření struktury, morfologie a vlastností polymerů (např. krystalinita, orientace, eventuálně fázové změny -  $T_g$ ,  $T_m$  - např. u polymorfních materiálů jako jsou PB1, atd.).

Výhodou SI je jeho jednoduchost, rychlost, snadná dostupnost a malá spotřeba vzorku.

U této metody není zapotřebí speciálních zařízení.

## 1.7 Souhrn poznatků

Zpracovatelé termoplastů požadují co nejjednodušší a nejlevnější metody testování těchto materiálů. Některé druhy termoplastů je obtížné, někdy i nemožné, testovat běžnými testovacími metodami jako je MFR, protože podmínkou je mít materiál v granulích a vzorky materiálu musí být ve větším množství. Znamená to, že malé vzorky materiálu, například prášku, není možné takto testovat.

Z těchto důvodů jsou vyvíjeny nové, jednoduché a velmi efektivní metody testování.

Jednou z těchto metod je, UTB ve Zlíně, fakultou technologickou nově vyvíjená metoda Splitting index.

## **2 PRAKTICKÁ ČÁST**

## 2.1 Polyethylen

Máme čtyři základní typy polyethylenů:

**a) PE-LD - nízko-hustotní polyethylen (r-PE)**

zkratka anglického low-density polyethylene

Hustota: 0,915 – 0,952 g/cm<sup>3</sup>

Molekuly má rozvětvené

**b) PE-HD – vysoko-hustotní polyethylen (l-PE)**

zkratka anglického high-density polyethylene

Hustota: 0,950 – 0,970 g/cm<sup>3</sup>

Molekuly má převážně lineární

**c) PE-LLD – lineární nízko-hustotní polyethylen (r-PE)**

zkratka anglického linear low-density polyethylene

Hustota: 0,915 – 0,930 g/cm<sup>3</sup>

kopolymer s  $\alpha$ -olefinem (1-buten)

**d) PE-UHMW – polyethylen s ultravysokou molární hmotností (l-PE)**

zkratka anglického ultra-high molar-weight polyethylene

Hustota: 0,980 g/cm<sup>3</sup>

Jeho struktura je lineární, krystalizuje a tvoří sférolity

## 2.2 poly(1-buten)

Polybuten-1 PB 0110M je částečně krystalický homopolymer, který se používá pro dobré tečení a odolnost proti trhlinám i za zvýšené teploty. Tento polymer je vysoce kompatibilní s polypropyleny díky jeho podobnosti molekulární struktury. Ta může být použita ke zlepšení mechanických vlastností právě za zvýšených teplot [3].

PB-1 PB 0300M je semi-krystalický homopolymer. Tento polymer je vysoce kompatibilní s polypropyleny, kvůli podobnosti molekulární struktury. Je méně kompatibilní ve směsích s polyethylenem. Jeho relativně pomalá kinetika krystalizace umožňuje vynikající chování za vlhka. Je velmi citlivý na tzv. smyk-flow, což znamená, že nebude termoplastickým polymerem [3].

Polybuten-1 DP 0401M je semi-krystalický homopolymer s výbornou odolností a zvýšenou teplotou tečení, která je jeho hlavní předností. Tento polymer je vysoce kompatibilní s polypropyleny kvůli jeho podobnosti molekulární struktury. Jeho relativně pomalá krystalická kinetika umožňuje vynikající smáčivost [3].

Polybuten-1 PB 8640M je náhodný kopolymer buten-1 s nízkým obsahem ethylenglykolu. Ve směsích s PE tvoří samostatnou, ale dobře rozptýlenou, fázi. Typický PE ve směsi s PB 8640M může být libovolný ethylen homopolymer nebo kopolymer s indexem toku taveniny v rozmezí 0,5 až 2,0 g/10min [3].

## 2.3 Materiál použitý pro tuto práci

### 1) PE-LD - nízko-hustotní polyethylen

Typ: Bralen FB 03 - 53 (výrobce: Slovnaft) [4].

Rozvětvený polyethylen

Hustota: 0.919 g/cm<sup>3</sup>

MFR: 0,35 g/ 10 min při 190°C/2,16 kg

T<sub>m</sub>: 114°C

**2) PE-HD - vysoko-hustotní polyethylen**

Typ: Marlex HHM TR-232 (výrobce: Chevron Phillips Chemical) [21].

Lineární polyethylen

Hustota: 0,923 g/cm<sup>3</sup>

MFR: 18 g/ 10 min při 190°C/ 2,16 kg

T<sub>m</sub>: 118 °C

**3) PB 1 110M - Typ : PB 0110M (výrobce: Lyondell Basel) [3].**

Homopolymer

Hustota: 0,914 g/cm<sup>3</sup>

MFR: 0,4 g/ 10 min při 190°C/2,16 kg

T<sub>m</sub>: 117 °C

**4) PB 1 300M - Typ : PB 0300M (výrobce: Lyondell Basel) [3].**

Homopolymer

Hustota: 0,915 g/cm<sup>3</sup>

MFR: 4 g/ 10 min při 190°C/2,16 kg

T<sub>m</sub>: 116°C

**5) PB 1 401M - Typ : PB 0401M (výrobce: Lyondell Basel) [3].**

Homopolymer

Hustota: 0,915 g/cm<sup>3</sup>

MFR: 15 g/ 10 min při 190°C/2,16 kg

T<sub>m</sub>: 114°C

6) PB 1 8640 - Typ : PB 8640M (výrobce: Lyondell Basel) [3].

Kopolymer s ethylenglykolem

Hustota: 0,906 g/cm<sup>3</sup>

MFR: 1 g/ 10 min při 190°C/2,16 kg

T<sub>m</sub>: 97°C

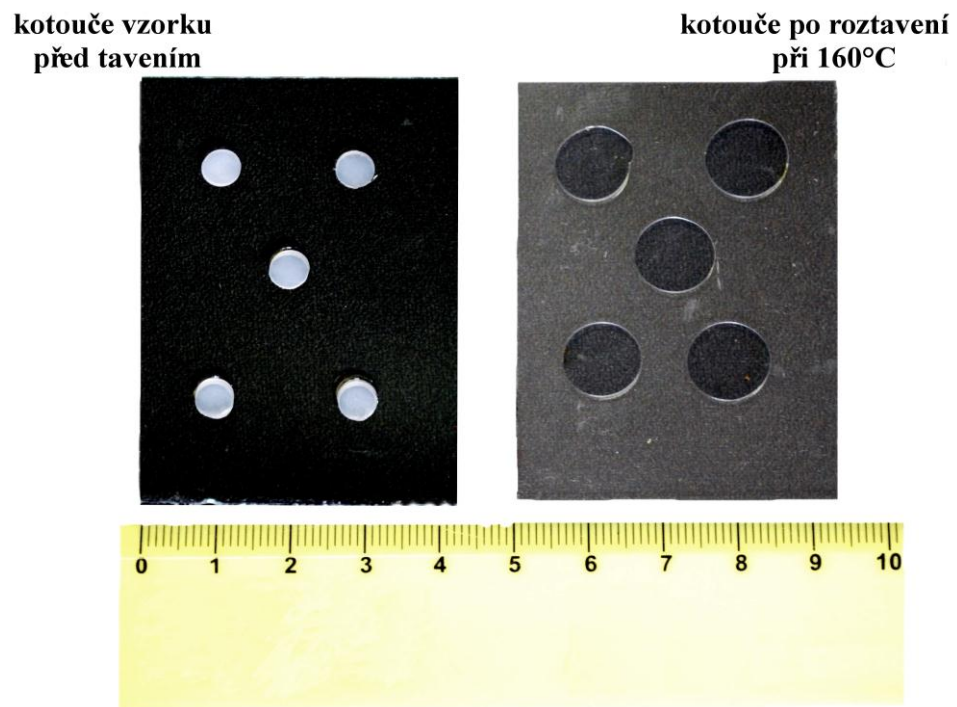
## 2.4 Postup práce

Polymery použité pro tuto práci byly dodány ve formě granulí, proto bylo nutné je nejprve vylisovat do destiček o tloušťce 2 mm. Toto jsem provedla na hydraulickém lisu při teplotě 160°C po dobu 2 minut. Po vychladnutí vylisované destičky jsem z ní vykrojila několik vzorků ve formě kotoučků o průměru 5 mm, které jsem dále vložila mezi rovné destičky, v tomto případě se jednalo o laboratorní sklo, a za působení 100 či 200 g závaží jsem je za stálé teploty na vyhřívacím stolku nechala roztavit v po dobu  $10 \pm 0,1$  min. při zvolených teplotách 160°C, 170°C, 180°C, 190°C a 200°C. Tak jsem připravila několik sérií po 20 vzorcích.

Po roztavení vzorek změnil tvar a bylo možno změřit o kolik daný vzorek za dané teploty změnil lineární rozměr (průměr kotouče).

Rozměry vzorků jsem měřila s přesností  $\pm 0,2$  mm. Hodnoty SI jsou průměrem měření nejméně pěti nezávislých vzorků.





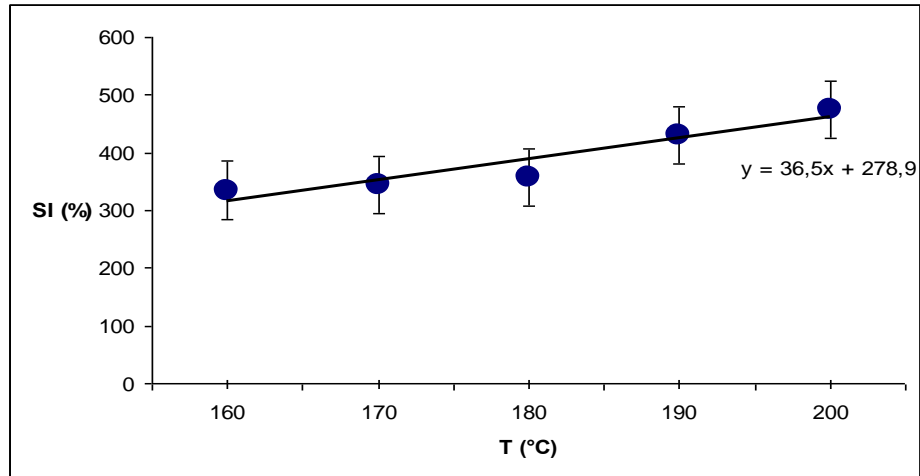
obr. 14 laboratorní sklíčka se vzorky

Dalším úkolem bylo porovnat hodnoty SI vzorků materiálu za obdobných podmínek metodami MFR. Při MFR byl použit materiál ve formě granulí a postupovala jsem podle ČSN ISO 1133, odvážíla jsem dle normy 8 gramů materiálu a potom jsem tento materiál  $10 \pm 0,1$  minuty zatěžovala konstantním závažím o váze 2,16 kilogramů. Pro jistění přesnosti výpočtů jsem vždy dělala 10 vzorků.

## 2.5 Naměřené hodnoty pro Polyethylen

teplota(°C)	160	170	180	190	200
Φ mm	16,74	17,28	17,87	21,53	23,75
% SI	335	345	357	430	475

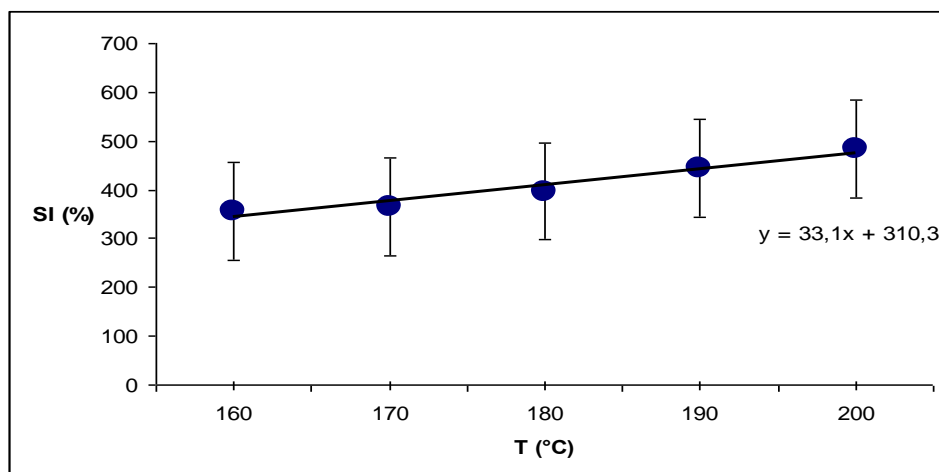
Tabulka I I PE Marlex 100g



graf 1 Závislost SI na teplotě IPE Marlex 100g

teplota(°C)	160	170	180	190	200
Φ mm	17,85	18,3	19,87	22,27	24,14
% SI	357	366	397	445	483

Tabulka II I PE Marlex 200g

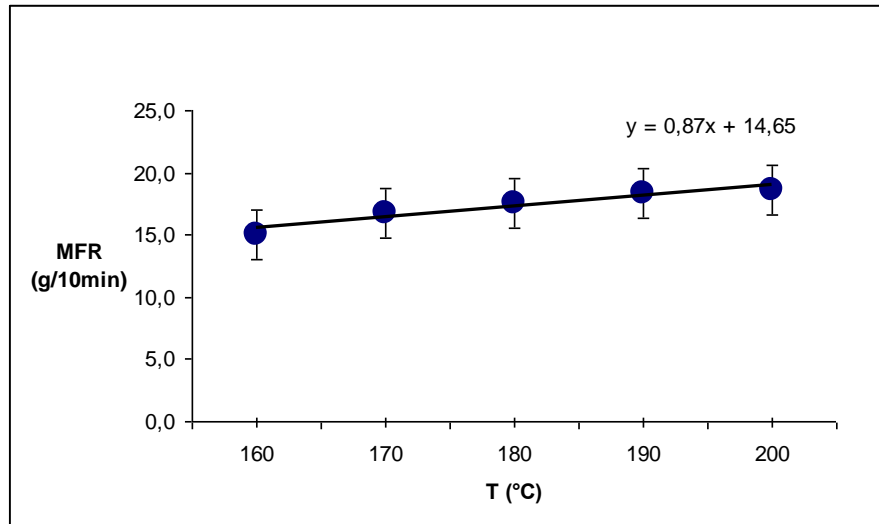


graf 2 Závislost SI na teplotě IPE Marlex 200g

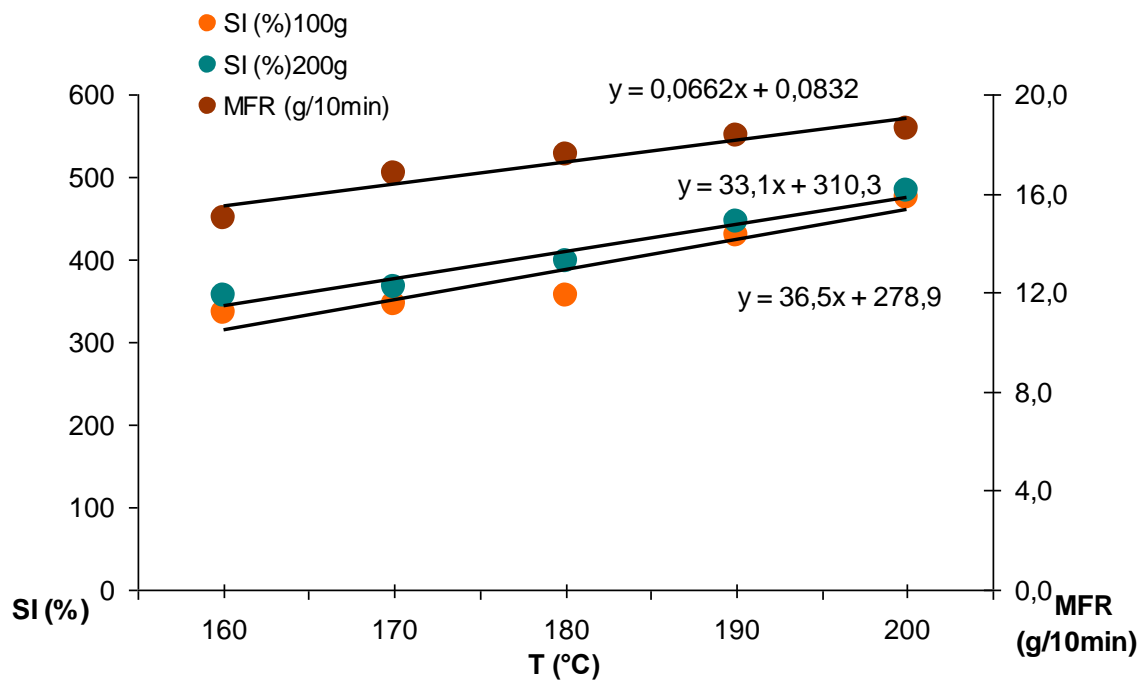
V grafech je znázorněn vliv zatížení a vliv teploty. Změnou zatížení ze 100g na 200g došlo ke zvýšení SI přibližně o 20% a změnou teploty o 10°C došlo ke zvýšení SI přibližně o 8%.

T (°C)	160	170	180	190	200
MFR (g/10min)	15,0	16,8	17,6	18,3	18,6

Tabulka III MFR - IPE - Marlex



graf 3 Závislost MFR na teplotě IPE Marlex

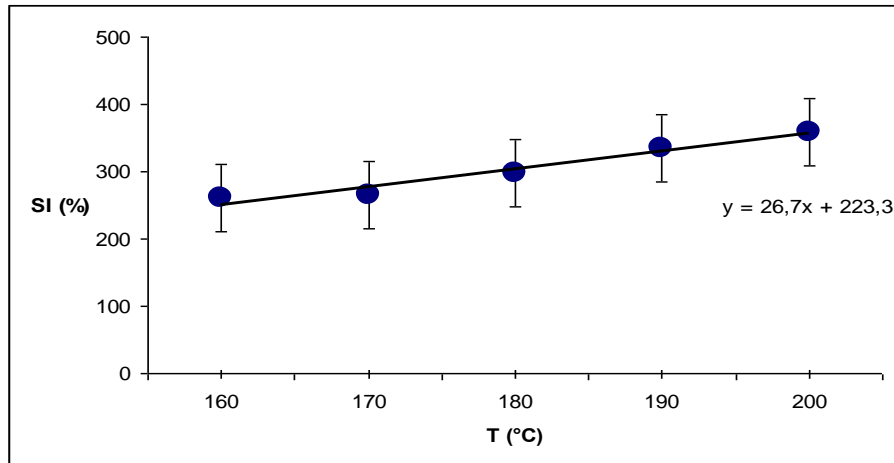


graf 4 Porovnání MFR – SI IPE Marlex

Směrnice přímek obou metod se příliš neliší, ale přesto lze z grafů vyčíst, že citlivost u metody MFR je o něco vyšší než u metody SI.

teplota(°C)	160	170	180	190	200
$\Phi$ mm	13,04	13,3	14,88	16,75	17,95
% SI	260	266	297	335	359

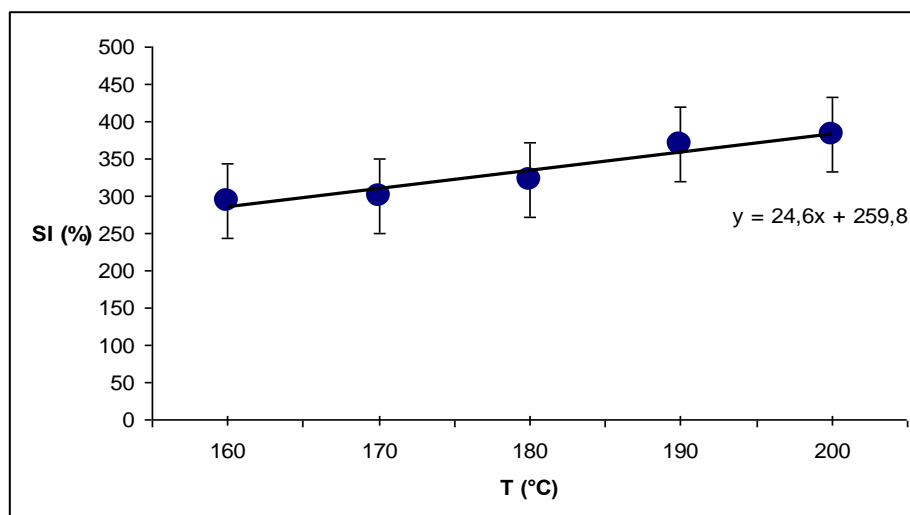
Tabulka IV r PE Bralen 100g



graf 5 Závislost SI na teplotě rPE – Bralen 100g

teplota(°C)	160	170	180	190	200
$\Phi$ mm	14,68	15,0	16,1	18,5	19,1
% SI	297	300	322	370	382

Tabulka V r PE Bralen 200g

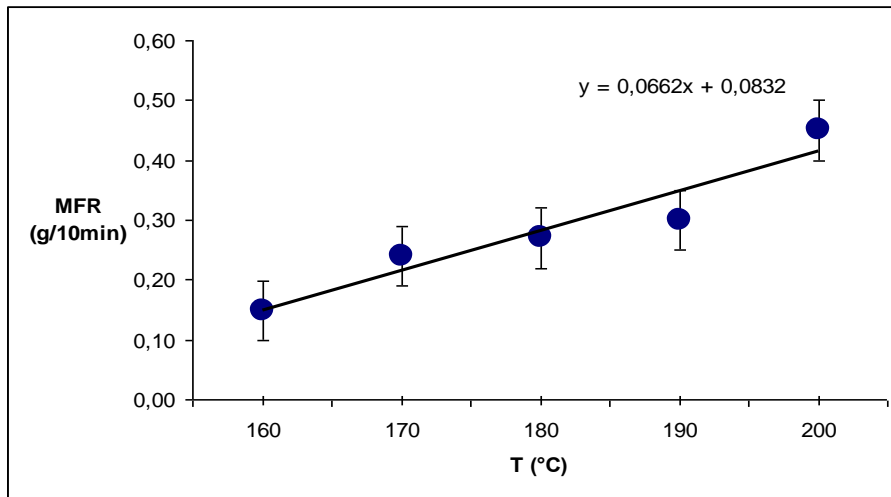


graf 6 Závislost SI na teplotě rPE – Bralen 200g

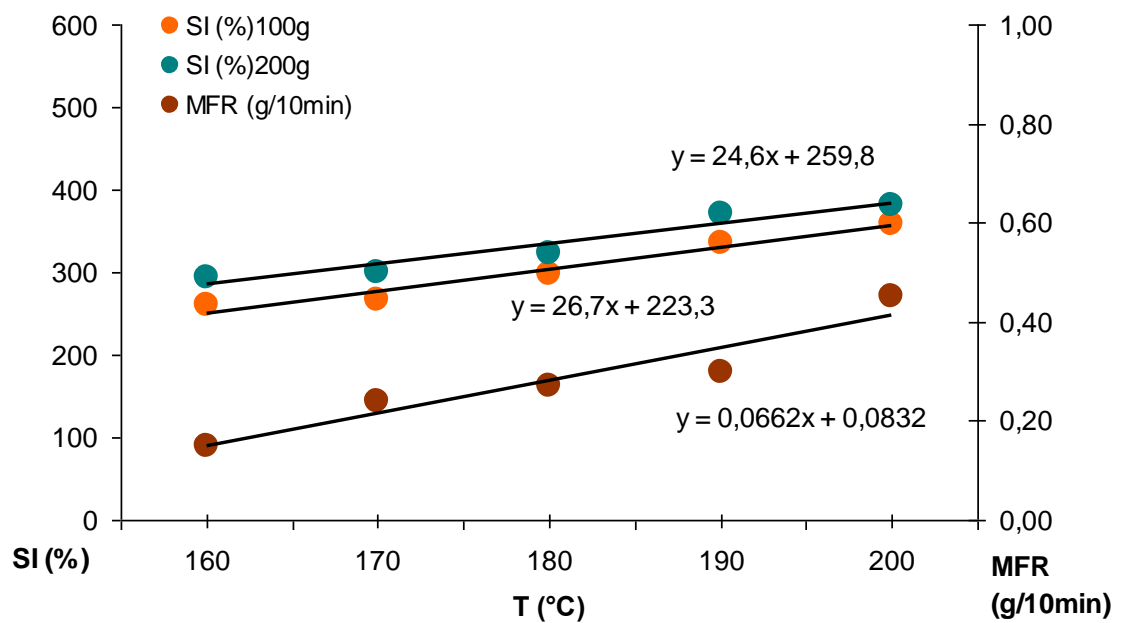
V grafech je znázorněn vliv zatížení a vliv teploty. Změnou zatížení ze 100g na 200g došlo ke zvýšení SI přibližně o 20 % a změnou teploty o 10 °C došlo ke zvýšení SI přibližně o 8 %.

T (°C)	160	170	180	190	200
MFR (g/10min)	15,0	16,8	17,6	18,3	18,6

Tabulka VI Závislost MFR na teplotě rPE - Bralen



graf 7 Závislost MFR na teplotě rPE – Bralen



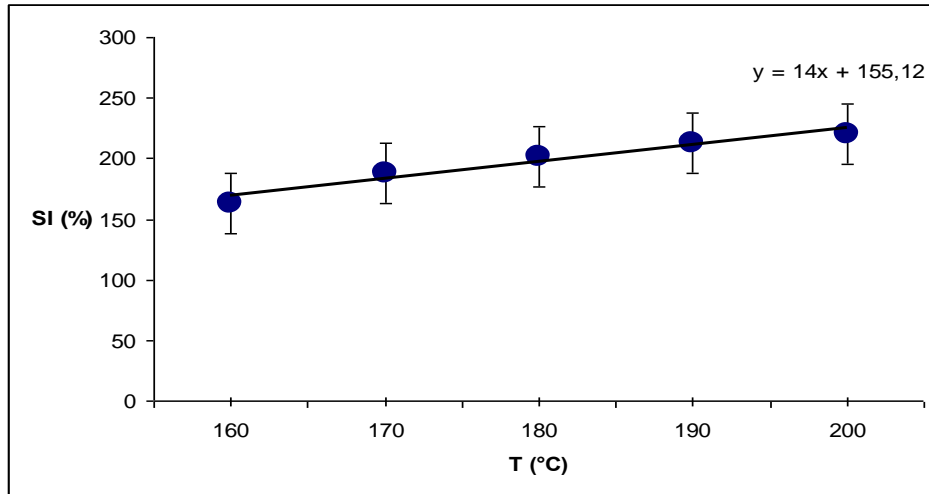
graf 8 Porovnání MFR – SI rPE – Bralen

Směrnice přímků obou metod se příliš neliší, ale přesto lze z grafů vyčíst, že citlivost u metody MFR je o něco vyšší než u metody SI.

## 2.6 Naměřené hodnoty pro Poly(1 buten)

teplota(°C)	160	170	180	190	200
$\Phi$ mm	8,16	9,38	10,06	10,66	11,02
% SI	163	188	201	213	220

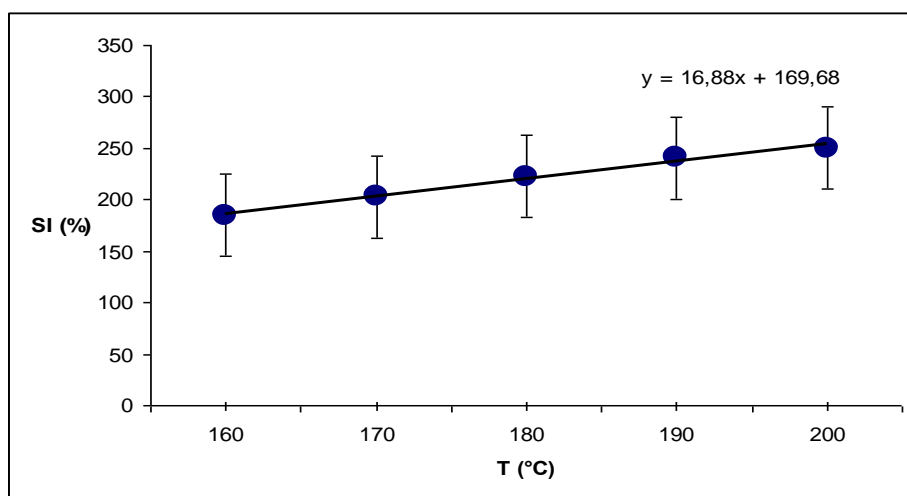
Tabulka VII PB 0110M 100g



graf 9 Závislost SI na teplotě PB 0110M 100g

teplota(°C)	160	170	180	190	200
$\Phi$ mm	9,24	10,16	11,12	12,04	12,52
% SI	185	203	222	241	250

Tabulka VIII PB 0110M 200g

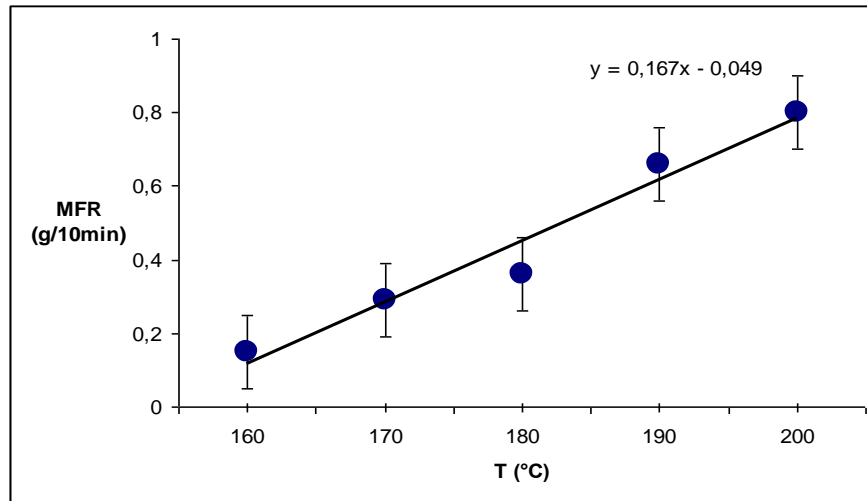


graf 10 Závislost SI na teplotě PB 0110M 200g

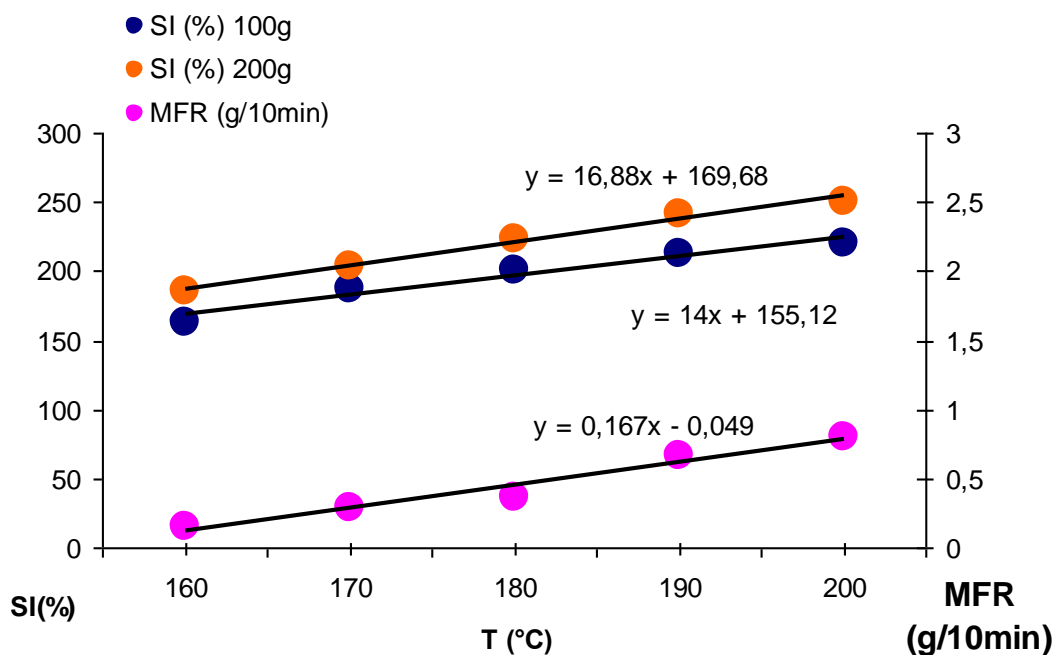
V grafech je znázorněn vliv zatížení a vliv teploty. Změnou zatížení ze 100g na 200g došlo ke zvýšení SI přibližně o 40 % a změnou teploty o 10 °C došlo ke zvýšení SI přibližně o 20 %.

T (°C)	160	170	180	190	200
MFR (g/10min)	0,15	0,29	0,36	0,66	0,8

Tabulka IX X Závislost MFR na teplotě PB 0110M



graf 11 Závislost MFR na teplotě PB 0110M

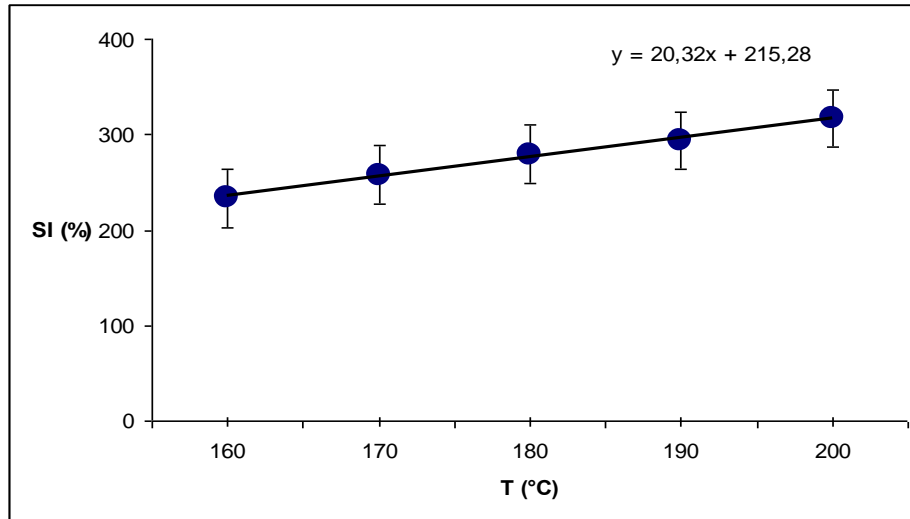


graf 12 Porovnání MFR – SI PB 0110M

Směrnice přímků obou metod se příliš neliší, ale přesto lze z grafů vyčíst, že citlivost u metody MFR je o něco vyšší než u metody SI.

teplota(°C)	160	170	180	190	200
Φ mm	11,66	12,9	13,98	14,66	12,52
% SI	233	258	280	294	318

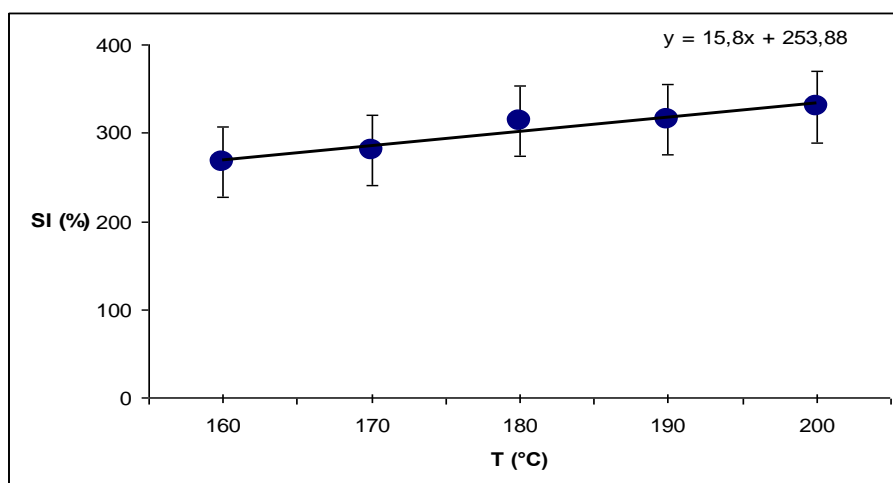
Tabulka XI PB 0300M 100g



graf 13 Závislost SI na teplotě PB 0300M 100g

teplota(°C)	160	170	180	190	200
Φ mm	13,38	14,04	15,68	15,74	16,48
% SI	286	291	314	315	330

Tabulka XII PB 0300M 200g



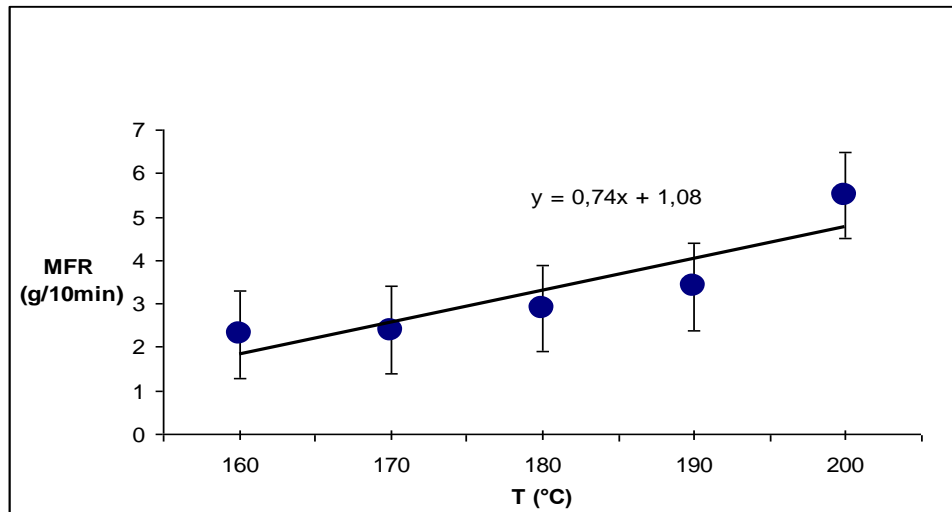
graf 14 Závislost SI na teplotě PB 0300M 200g

V grafech je znázorněn vliv zatížení a vliv teploty. Změnou zatížení ze 100g na 200g došlo ke zvýšení SI přibližně o 45 % a změnou teploty o 10 °C došlo ke zvýšení SI přibližně o 7 %.

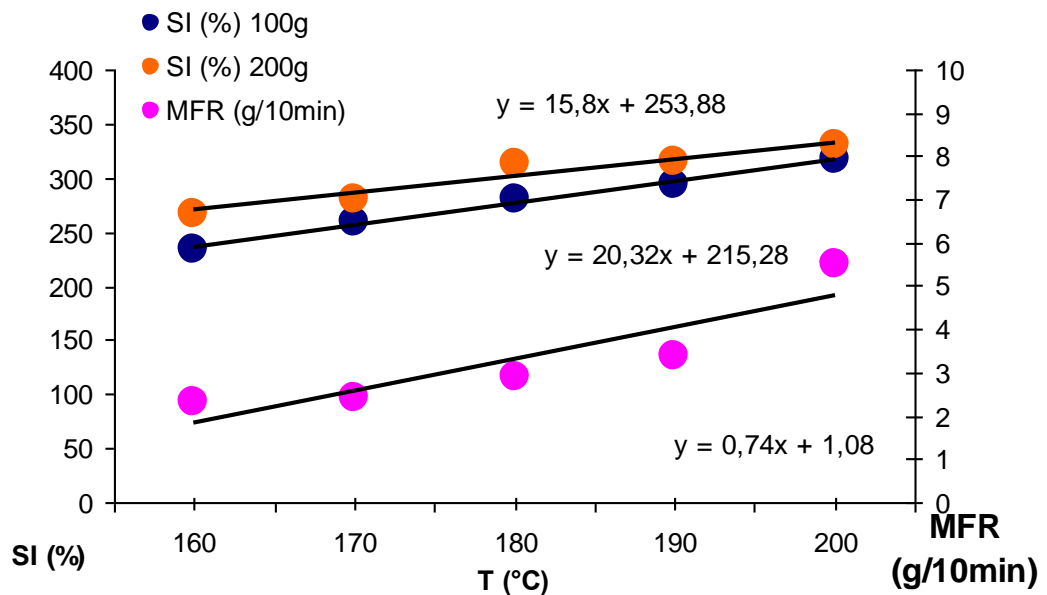


T (°C)	160	170	180	190	200
MFR (g/10min)	2,3	2,4	2,9	3,4	5,5

Tabulka XIII Závislost MFR na teplotě PB 0300M



graf 15 Závislost MFR na teplotě PB 0300M

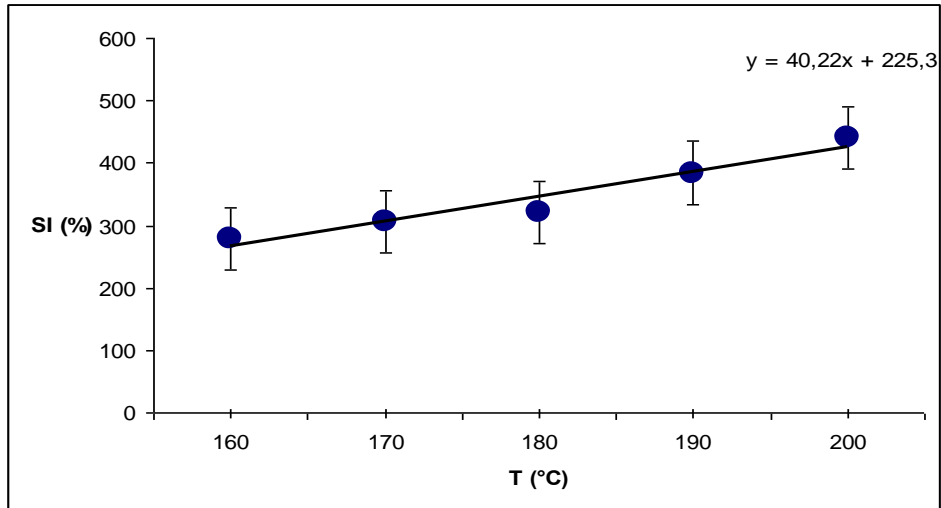


graf 16 Porovnání MFR – SI PB 0300M

Směrnice přímek obou metod se příliš neliší, ale přesto lze z grafů vyčíst, že citlivost u metody MFR je o něco vyšší než u metody SI.

teplota(°C)	160	170	180	190	200
Φ mm	13,92	15,28	16,06	19,23	22,0
% SI	279	306	322	385	440

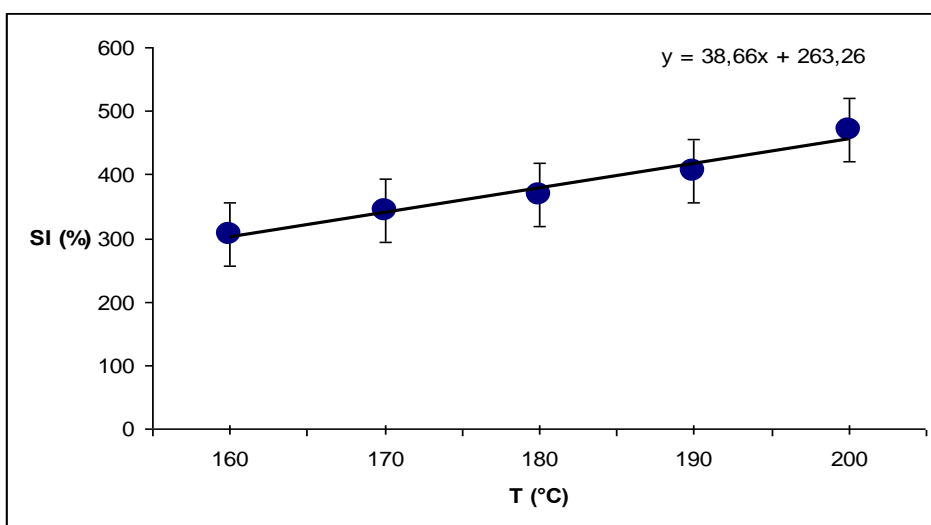
Tabulka XIV PB 0401M 100g



graf 17 Závislost SI na teplotě PB 0401M 100g

teplota(°C)	160	170	180	190	200
Φ mm	15,36	17,22	18,46	22,27	23,5
% SI	307	345	369	406	470

Tabulka XV PB 0401M 200g

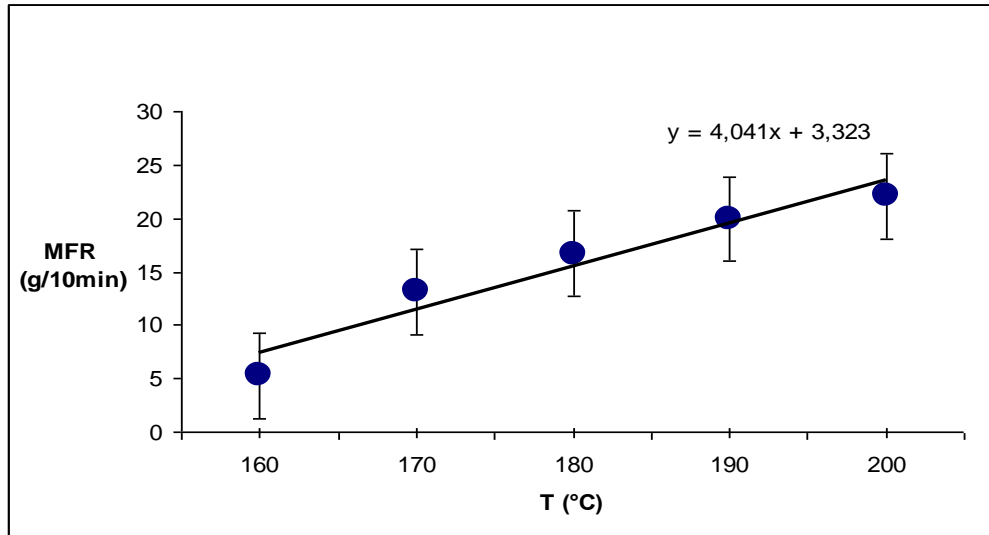


graf 18 Závislost SI na teplotě PB 0401M 200g

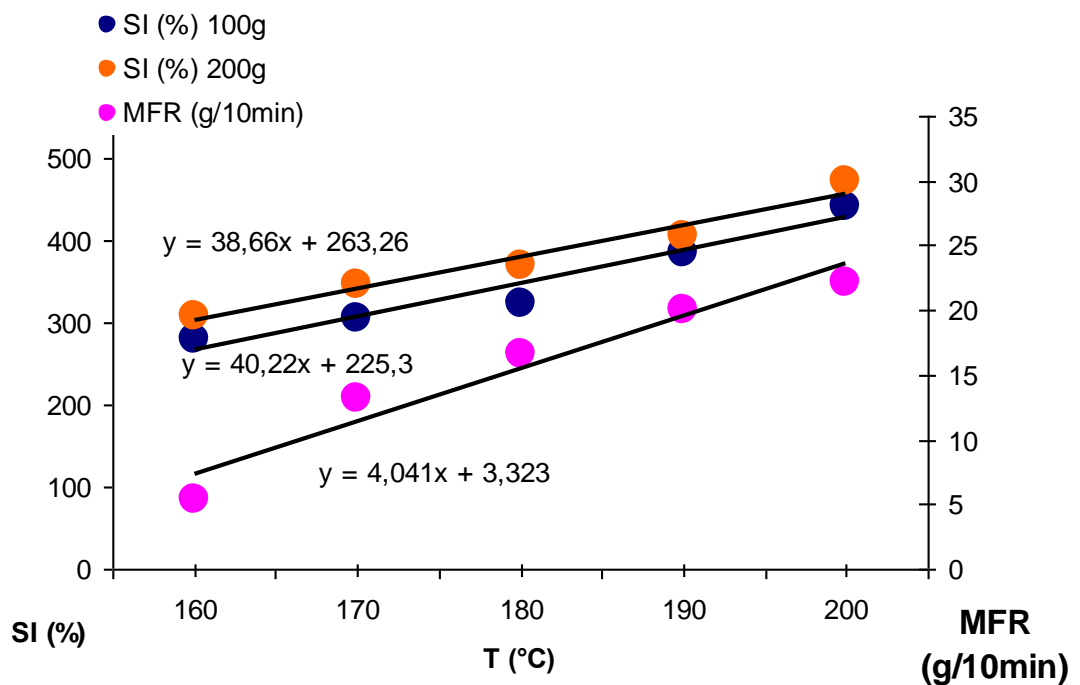
V grafech je znázorněn vliv zatížení a vliv teploty. Změnou zatížení ze 100g na 200g došlo ke zvýšení SI přibližně o 60 % a změnou teploty o 10 °C došlo ke zvýšení SI přibližně o 20 %.

T (°C)	160	170	180	190	200
MFR (g/10min)	5,3	13,18	16,68	19,95	22,12

Tabulka XVI Závislost MFR na teplotě PB 0401M



graf 19 Závislost MFR na teplotě PB 0401M

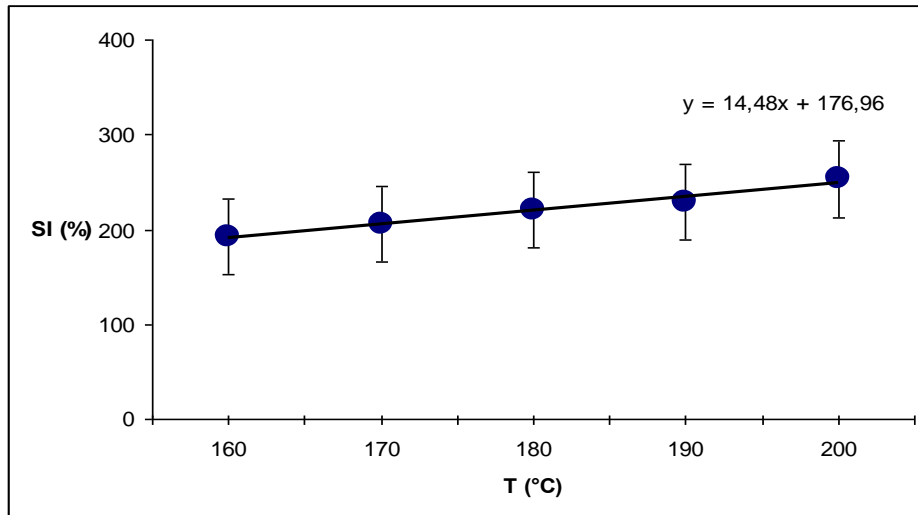


graf 20 Porovnání MFR – SI PB 0401M

Směrnice přímků obou metod se příliš neliší, ale přesto lze z grafů vyčíst, že citlivost u metody MFR je o něco vyšší než u metody SI.

teplota(°C)	160	170	180	190	200
Φ mm	9,64	10,28	11,04	11,48	12,66
% SI	193	206	221	230	253

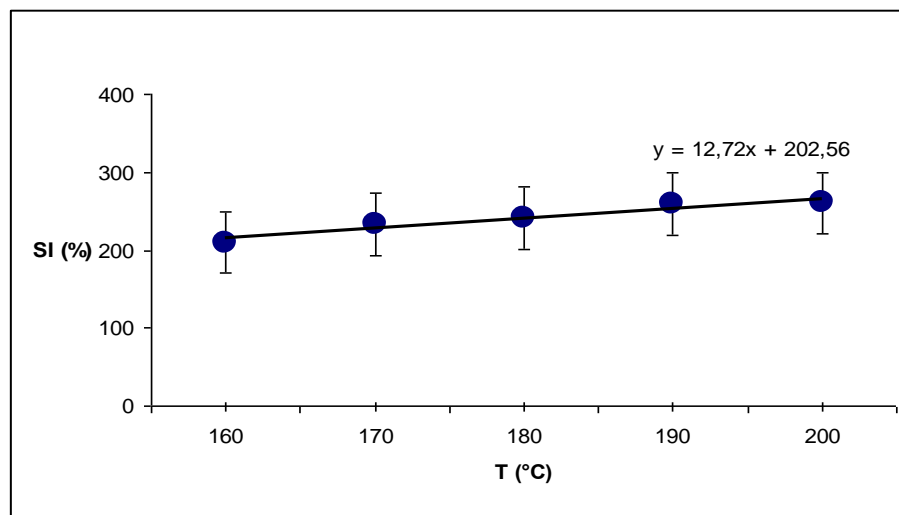
Tabulka XVII PB 8640 100g



graf 21 Závislost SI na teplotě PB 8640 100g

teplota(°C)	160	170	180	190	200
Φ mm	10,50	11,62	12,10	12,94	13,02
% SI	210	233	242	259	261

Tabulka XVIII PB 8640 200g

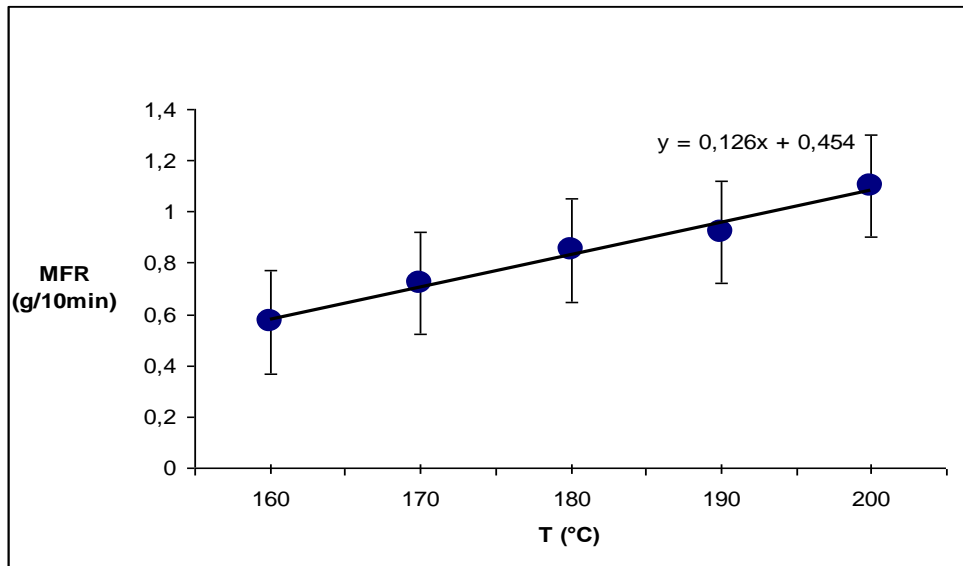


graf 22 Závislost SI na teplotě PB 8640 200g

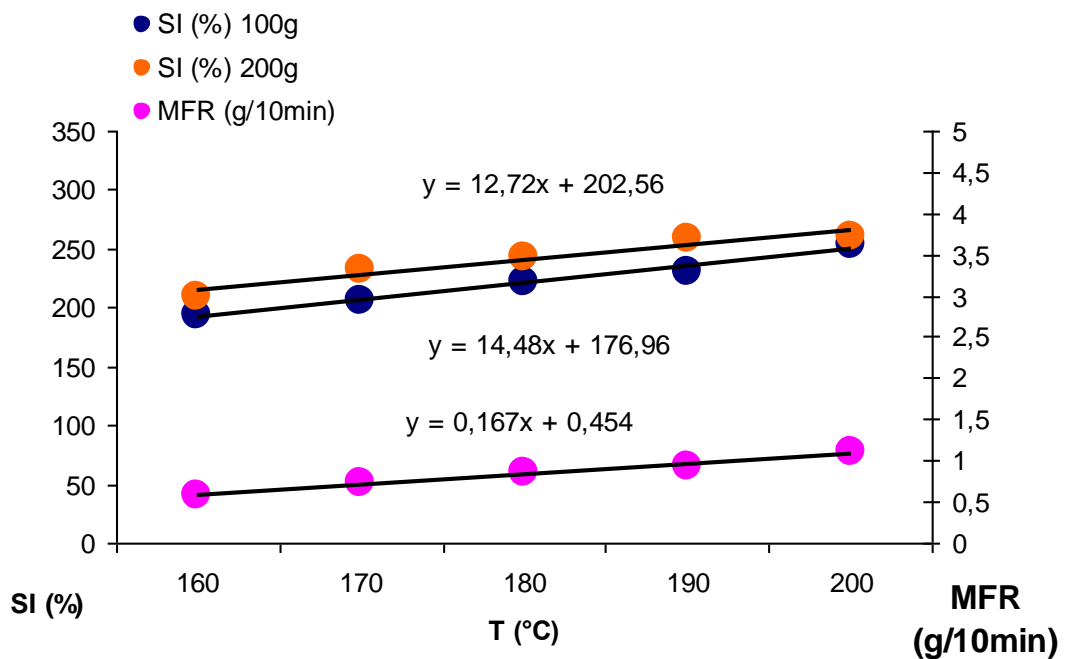
V grafech je znázorněn vliv zatížení a vliv teploty. Změnou zatížení ze 100g na 200g došlo ke zvýšení SI přibližně o 45 % a změnou teploty o 10 °C došlo ke zvýšení SI přibližně o 20 %.

T (°C)	160	170	180	190	200
MFR (g/10min)	0,57	0,72	0,85	0,92	1,1

Tabulka XIX Závislost MFR na teplotě PB 8640



graf 23 Závislost MFR na teplotě PB 8640



graf 24 Porovnání MFR – SI PB 8640

Směrnice přímek obou metod se příliš neliší, ale přesto lze z grafů vyčíst, že citlivost u metody MFR je o něco vyšší než u metody SI.

## ZÁVĚR

Úkolem předkládané bakalářské práce bylo srovnání dvou metod vhodných pro stanovení tokových vlastností polymerů: normovaná metoda MFR a nově navrhovaná metoda SI. Přestože má každá z metod jiné výsledné hodnoty, SI je procentuální zvětšení původního rozměru vzorku a MFR je rychlost tečení vzorku v g/10min, lze u obou metod říci, jak je materiál v závislosti na teplotě viskózní.

Obě metody vypovídají o tokových vlastnostech materiálů a o chování při zvyšující se teplotě. Každá z metod se provádí odlišně a má jiné výsledné veličiny. Porovnávala jsem zde především citlivost metod v závislosti na teplotě.

Měřením bylo stanoveno, že u stejných vzorků materiálů změnou teploty o 10°C došlo ke zvýšení u metody SI o 8 – 20 % a u metody MFR ke zvýšení o 0,1 – 4 g/10min.

Závislost mezi Spliting indexem, Melt flow rate a teplotou můžeme v rámci experimentální chyby považovat za lineární. Z grafů vyplývá, že metoda MFR je citlivější než SI, což je dáno především větším použitým zatížením. Přitom platí, že čím vyšší je směrnice přímky, tím vyšší je citlivost metody. Směrnice přímek obou metod se příliš neliší. U MFR bylo použito závaží 2160 g a u SI závaží 100 g a 200 g.

Dalším zkoumaným vlivem bylo rozdílné zatížení u metody SI. Změnou zatížení o 100 % ze 100g na 200g se hodnota SI zvýšila o 15 %.

Porovnáním výsledků naměřených hodnot u obou metod jsem zjistila, že lineární polyethylen s obchodním názvem Marlex má menší viskozitu než rozvětvený polyethylen Bralen, což bylo prokázáno tím, že Marlex lépe tekl při všech zatíženích. Dalším materiálem byl polybuten – 1, u kterého jsem měřila čtyři vzorky: homopolymery PB 0110M; PB 0300M; PB 0401M a kopolymer PB 8640. Nejlepší tokové vlastnosti prokázal homopolymer PB 0401M a nejhorší tokové vlastnosti měl pak homopolymer PB 0110M a kopolymer PB 8640. Výsledky odpovídají materiálovým listům materiálů použitým v této práci. Polyethylen má MFR: Marlex 18 g/ 10min a Bralen 0,35 g/ 10min, takže Marlex lépe teče a u polybutenu má nejlepší výsledky PB 0401M 15 g/ 10min, poté následuje PB 0300M 4 g/ 10min a nejhorší výsledky byly u PB 8640 1 g/ 10min a PB 0110M 0,4 g/ 10min.

Jak u metody SI tak i u metody MFR se zpracovávaly zprůměrované hodnoty několika vzorků, a proto je potřeba se zmínit o chybě měření, která se u metody SI pohybuje přibližně v rozmezí 0,1 - 0,3 mm a u metody MFR v rozmezí 0,002 – 0,01 g/10min.

Přestože má každá z metod jiné výsledné hodnoty, SI je procentuální zvětšení původního rozměru vzorku a MFR je rychlost tečení vzorku v g/10min, lze u obou metod říci, jak je materiál v závislosti na teplotě viskózní.

Melt flow rate je v praxi používán již řadu let a je normován, ale pro rychlou kontrolu vzorku není příliš vhodný, protože MFR je náročný jak na čas, tak na množství vzorku.

Metoda Spliting index je pro laboratorní účely praktičtější. U SI stačí menší množství vzorků, náklady na pořízení zařízení pro SI je nižší, měření je snadné, rychlé a nejpodstatnější výhodou je možnost vzorek dále využít na jiná měření.

Na základě výsledků z praktické části této bakalářské práce jsem přesvědčena, že UTB ve Zlíně, fakultou technologickou nově vyvíjená metoda Spliting index je plně využitelná pro laboratorní testování tekutosti polymerních materiálů a je ji možno zařadit mezi tokové zkoušky.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

1. DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery, výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha : VŠCHT, 2005. 654s.
2. VESELÝ, Karel. *Polymery*. Brno : ČSPCH - pobočka Uniplast Brno, 1992. 175 s.
3. *Basell polyolefins: Polybutene-1* [online]. © 2008, [cit. 2011-12-28]. Dostupný z WWW: <http://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Polymers/Polybutene1.aspx>
4. *Slovnaft: PE-r* [online]. © 2006, [cit. 2011-12-28]. Dostupný z [http://www.slovnaft.sk/sk/obchodni\\_partneri/petchem/vyrobky/tvk-ldpe/](http://www.slovnaft.sk/sk/obchodni_partneri/petchem/vyrobky/tvk-ldpe/)
5. ZÁMORSKÝ, Zdeněk. *Nauka o polymerech II*. Brno : SNTL, 1985. 126 s.
6. PRAJZA, Radomír. *VLASTNOSTI OPĚTOVNĚ ZPRACOVANÉHO POLY(1-BUTENU)*. Zlín, 2010. 74 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
7. *Wikipedia: Polybutene-1* [online]. © 2011, [cit. 2011-12-28]. Dostupný z <http://en.wikipedia.org/wiki/Polybutylene>
8. *Wikipedia: Polymer* [online]. © 2011, [cit. 2011-12-28]. Dostupný z <http://cs.wikipedia.org/wiki/Polymer>
9. *KPS: reologie* [online]. © 2011, [cit. 2011-12-28]. Dostupný z <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Reologie.pdf>
10. *FT UTB: reologie* [online]. © 2011, [cit. 2011-12-28]. Dostupný z [http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika\\_pol/FP\\_02.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_02.pdf)
11. *FT UTB: tavenina* [online]. © 2008, [cit. 2011-12-29]. Dostupný z [http://www.ft.vslib.cz/depart/knt/web/index2.php?option=com\\_docman&task=doc\\_view&gid=49&Itemid=36](http://www.ft.vslib.cz/depart/knt/web/index2.php?option=com_docman&task=doc_view&gid=49&Itemid=36)
12. *KPS: ITT* [online]. © 2004, [cit. 2011-12-30]. Dostupný z [http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud\\_materialy/tzn/c3/MFR.pdf](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/tzn/c3/MFR.pdf)
13. Rybníkář, František. *Analýza a zkoušení plastických hmot* Praha SNTL, 1965. 418s
14. Rybníkář, František. *Makromolekulární chemie I*. Brno:VUT , 1987. 105 s
15. Rybníkář, František. *Makromolekulární chemie II*. Brno:VUT , 1987. 97 s



16. Meissner, Bohumil. Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů. Praha:SNL, 1987. 306 s
17. EN ISO 1133 zavedena v ČSN EN ISO 1133 (64 0861) Plasty - Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastů.
18. Wikipedia: *polybuten* [online]. © 2011, [cit. 2011-12-28]. Dostupný z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Polybutylene>
19. Bc. Lutonský Zbyněk. *Vliv teploty na mechanické chování polymerů a kompozitů*. Zlín, 2007. 124 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
20. Dolanská Jitka. *Přechod fáze II na I u isotaktického polybutenu*. Zlín, 2012. 55 s. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
21. Chevron Phillips Chemical Co.: *PE-I* [online]. © 2000, [cit. 2011-12-28]. Dostupný z <http://www.cpchem.com/bl/polyethylene/en-us/tdslibrary/Marlex%20HHM%20TR-232.pdf>
22. Krejčí Ondřej. *PE/EVA NANOKOMPOZITY příprava, vlastnosti a použití*. Zlín, 2006. 34 s. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
23. AZZURRI, F.; FLORES, A.; ALFONSO, G. C.; BALT\_A CALLEJA, F. J. *Macromolecules* 2002, Vol. 35, pp. 9069–9073.
24. LUCIANI, L.; SEPPALA, J.; LOFGREN, B. *Prog. Polym. Sci.* 1988, Vol. 13, pp. 37–62.
25. AZZURRI, F.; FLORES, A.; ALFONSO, G. C.; SICS, I.; HSIAO, B. S.; BALT\_A-CALLEJA, F. J. *Polymer* 2003, Vol. 44, pp. 1641–1645.
26. RUBIN, I. D. *J. Polym. Sci.* 1964, Vol. B2, pp. 747–749.
27. ALFONSO, G. C.; AZZURRI, F.; CASTELLANO, M. J. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2001, Vol. 66, pp. 197–207.
28. DI LORENZO, M. L.; RIGHETTI, M. C. *Polymer* 2008, Vol. 49, pp. 1323–1331.
29. WUNDERLICH, B. *Prog. Polym. Sci.* 2003, Vol. 28, pp. 383–450.
30. KASZONYIOVA M.; RYBNIKAR F.; GEIL, P.H.; *J. Macromol. Sci, Phys.*, 2005, Vol. B44, pp. 377–396

31. *Wikipedia: polypropylen* [online]. © 2012, [cit. 2012-05-13]. Dostupný z:  
*<http://cs.wikipedia.org/wiki/Polypropylen>*

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

MFR	Hmotnostní Index toku taveniny [g/10min]
MVR	Objemový index toku taveniny [g/10min]
PB	Polybuten – 1
iPB	Isotaktický polybuten – 1
PE	Polyetylén
l PE	Nízkohustotní polyetylén
r PE	Vysokohustotní polyetylén
SI	Spliting index [%]
Tg	Teplota skelného přechodu [°C]
Tm	Teplota tání. [°C]
Tf	Teplota tečení [°C]
Tz	Teplota degradace [°C]
x	souřadnice ve směru kolmém na směr proudění v Newtonské kapalině
$\eta$	Dynamická viskozita [Pa.s]
$\nu$	Kinematická viskozita [m <sup>2</sup> /s]
$\rho$	Hustota [kg/m <sup>3</sup> ]
$\tau$	tečné napětí v Newtonské kapalině [Pa]

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

OBR. 1 LINEÁRNÍ POLYMER.....	13
OBR. 2 ROZVĚTVENÝ POLYMER .....	13
OBR. 3 SÍŤOVANÝ POLYMER.....	13
OBR. 4 STATISTICKÝ KOPOLYMER.....	14
OBR. 5 BLOKOVÝ KOPOLYMER.....	14
OBR. 6 ROUBOVANÝ KOPOLYMER.....	14
OBR. 7 PRŮBĚH DEFORMAČNÍCH VLASTNOSTÍ U AMORFNÍHO PLASTU .....	15
OBR. 8 MODEL REOLOGICKÉHO CHOVÁNÍ BĚHEM SMYKOVÉHO NAMÁHÁNÍ .....	17
OBR. 9 BINGHAMSKÉ KAPALINY [10].....	19
OBR. 10 ROTAČNÍ REOMETR KUŽEL-DESKA .....	23
OBR. 11 ROTAČNÍ REOMETR VÁLEC-VÁLEC .....	23
OBR. 12 ROTAČNÍ REOMETR DESKA-DESKA .....	24
OBR. 13 VÝTLAČNÝ REOMETR.....	24
OBR. 14 LABORATORNÍ SKLÍČKA SE VZORKY .....	33

**SEZNAM TABULEK**

TABULKA I L PE MARLEX 100G .....	34
TABULKA II L PE MARLEX 200G.....	34
TABULKA III MFR - LPE - MARLEX.....	35
TABULKA IV R PE BRALEN 100G .....	36
TABULKA V R PE BRALEN 200G.....	36
TABULKA VI ZÁVISLOST MFR NA TEPLITĚ RPE - BRALEN .....	37
TABULKA VII PB 0110M 100G .....	38
TABULKA VIII PB 0110M 200G.....	38
TABULKA IX X ZÁVISLOST MFR NA TEPLITĚ PB 0110M .....	39
TABULKA XI PB 0300M 100G.....	40
TABULKA XII PB 0300M 200G .....	40
TABULKA XIII ZÁVISLOST MFR NA TEPLITĚ PB 0300M .....	41
TABULKA XIV PB 0401M 100G.....	42
TABULKA XV PB 0401M 200G .....	42
TABULKA XVI ZÁVISLOST MFR NA TEPLITĚ PB 0401M.....	43
TABULKA XVII PB 8640 100G .....	44
TABULKA XVIII PB 8640 200G.....	44
TABULKA XIX ZÁVISLOST MFR NA TEPLITĚ PB 8640 .....	45

**SEZNAM GRAFŮ**

GRAF 1 ZÁVISLOST SI NA TEPLITĚ LPE MARLEX 100G.....	34
GRAF 2 ZÁVISLOST SI NA TEPLITĚ LPE MARLEX 200G.....	34
GRAF 3 ZÁVISLOST MFR NA TEPLITĚ LPE MARLEX.....	35
GRAF 4 POROVNÁNÍ MFR – SI LPE MARLEX.....	35
GRAF 5 ZÁVISLOST SI NA TEPLITĚ RPE – BRALEN 100G .....	36
GRAF 6 ZÁVISLOST SI NA TEPLITĚ RPE – BRALEN 200G .....	36
GRAF 7 ZÁVISLOST MFR NA TEPLITĚ RPE – BRALEN.....	37
GRAF 8 POROVNÁNÍ MFR – SI RPE – BRALEN.....	37
GRAF 9 ZÁVISLOST SI NA TEPLITĚ PB 0110M 100G.....	38
GRAF 10 ZÁVISLOST SI NA TEPLITĚ PB 0110M 200G.....	38
GRAF 11 ZÁVISLOST MFR NA TEPLITĚ PB 0110M .....	39
GRAF 12 POROVNÁNÍ MFR – SI PB 0110M .....	39
GRAF 13 ZÁVISLOST SI NA TEPLITĚ PB 0300M 100G.....	40
GRAF 14 ZÁVISLOST SI NA TEPLITĚ PB 0300M 200G.....	40
GRAF 15 ZÁVISLOST MFR NA TEPLITĚ PB 0300M.....	41
GRAF 16 POROVNÁNÍ MFR – SI PB 0300M.....	41
GRAF 17 ZÁVISLOST SI NA TEPLITĚ PB 0401M 100G.....	42
GRAF 18 ZÁVISLOST SI NA TEPLITĚ PB 0401M 200G.....	42
GRAF 19 ZÁVISLOST MFR NA TEPLITĚ PB 0401M .....	43
GRAF 20 POROVNÁNÍ MFR – SI PB 0401M.....	43
GRAF 21 ZÁVISLOST SI NA TEPLITĚ PB 8640 100G .....	44
GRAF 22 ZÁVISLOST SI NA TEPLITĚ PB 8640 200G .....	44
GRAF 23 ZÁVISLOST MFR NA TEPLITĚ PB 8640.....	45
GRAF 24 POROVNÁNÍ MFR – SI PB 8640.....	45