



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV VELMI NÍZKO HUSTOTNÍHO POLYETYLÉNU NA TOKOVÉ VLASTNOSTI RECYKLOVANÉHO POLYETYLÉNU

INFLUENCE OF LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE ON FLOW OF RECYCLED POLYETHYLENE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Eliška Křivánková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Radka Bálková, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1336/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Eliška Křivánková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Radka Bálková, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Vliv velmi nízko hustotního polyetylenu na tokové vlastnosti recyklovaného polyetylenu

Zadání bakalářské práce:

Popsat vliv přísavku velmi nízko hustotního polyetylenu (LLDPE) v množství 5–20 % na tokové vlastnosti recyklovaného polyetylenu.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Eliška Křivánková
student(ka)

Ing. Radka Bálková, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Práce se zabývá studiem reologických vlastností tavenin recyklovaného polyetylenu (rPE) a vlivem přídavku velmi nízko hustotního polyetylenu (LLD). Přídavek LLD, který se k rPE přidává za účelem úpravy indexu toku taveniny a zpracovatelských vlastností rPE, činil 5–20 %. K charakterizaci složení výchozího recyklátu byla použita metoda termogravimetrické analýzy a diferenční kompenzační kalorimetrie. Reologická měření byla provedena za použití geometrie deska-deska v módu oscilačním při deformaci 0,25 %, rozsahu frekvencí 0,01–100 Hz a teplotě 140, 170, 180 a 190 °C a v módu tokovém (smykovém) při teplotě 190 °C v rozsahu smykových rychlostí 0,001–100 s⁻¹. Recyklovaný materiál byl složený z nízko hustotního polyetylenu a LLD v poměru asi 1 : 1 a obsahoval malé množství vápence a polypropylenu. Z oscilačních měření byla u rPE, směsí a čistých složek směsí vyhodnocována viskozita a smykový modul a posouzena změna mikrostruktury, molekulové hmotnosti a její distribuce. Ze smykového módu byla vyhodnocena stabilita tavenin v čase, nulová smyková viskozita a elasticita tavenin. Z obou módů byla vyhodnocena mísitelnost směsí. Bylo zjištěno, že přídavkem 5–15 % LLD se chování recyklátu postupně blíží chování čistého LLD, zatímco přídavek 20 % LLD nemá na reologické vlastnosti recyklátu vliv. Důvodem zde není změna v obsahu dlouhých a krátkých větví, ale specifická interakce makromolekul. Tento poznatek může v budoucnu usnadnit nastavení nejvhodnějších podmínek pro další zpracování rPE s ohledem na jeho složení.

ABSTRACT

The work deals with the study of rheological behavior of recycled polyethylene (rPE) and the influence of linear low density polyethylene (LLD). The addition of LLD, which is added into rPE in order to set melt flow index and processing conditions, was 5–20 %. The received rPE was characterized by Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry. Rheological measurements were performed on a reometer with plate-plate geometry in oscillatory mode (deformation of 0.25%, frequency range 0.01–100 Hz and temperature of 140, 170, 180 and 190 °C) and in flow mode (shear) at 190 °C and the shear rate 0,001–100 s⁻¹. The recycled material contained low density polyethylene and LLD in a range approx. 1 : 1 and small amount of chalk and polypropylene. Complex viscosity and complex shear modulus together with their components were evaluated from oscillatory measurements of rPE, blends and neat polymer components. The change of microstructure, molecular weight and its distribution was evaluated as well. The melt stability in time was evaluated from flow measurements together with zero shear viscosity and melt elasticity. Miscibility of melt blends was evaluated from both type of measurements. It was found that the addition of 5–15% of LLD shifted rheological behavior of rPE into that of LLD but rheological behavior of the blend with the addition of 20% of LLD is the same as that of rPE. The reason is not different content of short and long branches but specific interaction of macromolecules. This knowledge may facilitate to set proper conditions of further processing of rPE regarding its composition.

KLÍČOVÁ SLOVA

Nízko hustotní a velmi nízko hustotní polyetylén, tavenina, směsi, tokové vlastnosti, mísitelnost

KEY WORDS

Low density and Linear low density polyethylene, melt, blends, flow properties, miscibility

Bibliografická citace

KŘIVÁNKOVÁ, Eliška. Vliv velmi nízko hustotního polyetylénu na tokové vlastnosti recyklovaného polyetylénu [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/113601>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Radka Bálková.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování

Děkuji mé vedoucí bakalářské práce Ing. Radce Bálkové, Ph.D. za ochotu, věcné připomínky, cenné rady a v neposlední řadě za čas, který mi věnovala během vypracovávání této práce.

OBSAH

1. ÚVOD.....	5
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	7
2.1. Polyetylén	7
2.2. Reologie	8
2.2.1 Viskozita	9
2.2.2 Elasticita a viskoelasticita.....	10
2.3. Reologická měření a data z nich vyhodnocená.....	13
2.3.1. Oscilační měření.....	14
2.3.2. Smyková měření.....	17
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
3.1. Materiál.....	22
3.2. Příprava vzorků	22
3.3. Reologická měření.....	23
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	23
4.1. Složení regranulátu.....	23
4.2. Oscilační měření.....	27
4.2.1 Stabilita taveniny.....	27
4.2.2 Molekulová hmotnost a její distribuce	27
4.2.3 Míra zapletenin	29
4.2.4 Elasticita tavenin	31
4.2.5 Mísitelnost směsí.....	31
4.2.6 TTS křivky.....	33
4.3. Smyková měření.....	34
4.3.1 Nulová smyková viskozita.....	34
4.3.2 Struktura a elasticita taveniny.....	35
4.3.3 Mísitelnost směsí.....	37
5. ZÁVĚR.....	38
6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	39
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	42

1. ÚVOD

Množství plastového odpadu se dennodenně zvyšuje po celém světě, což má, vlivem jeho hromadění, negativní dopad na životní prostředí. V současné době však již začíná přibývat firem, které se zabývají likvidací, či opětovným využitím těchto odpadních hmot.

Při recyklaci je nejprve nutné materiál roztřídit podle typu plastu a poté je možné ho dále zpracovávat například pomocí extruze, pultruze, či vyfukováním. K tomu, aby tyto procesy mohly probíhat co možná nejekonomičtěji a s co nejmenší mírou vzniku defektů ve výsledných produktech, je však nutné znát a podle potřeby upravit reologické vlastnosti daných materiálů – zejména index toku taveniny (MFI) a viskozitu, od kterých se pak odvíjí volba nejvhodnějších podmínek, za kterých budou výše zmíněné procesy prováděny.

Nejčastější způsoby úpravy tokových vlastností jsou například přidání vhodných aditiv (plniv, plastifikátorů apod.) nebo vytvoření směsi sestávající z polymerů s různými MFI. Aby se však nejednalo o metodu „pokus-omyl“, ale úprava byla efektivní a „šitá na míru“ vybrané nebo zamýšlené zpracovatelské technologii, je nutná znalost složení zpracovávaných plastů a to jak z hlediska typu polymerních materiálů, tak aditiv. Je třeba si ale také uvědomit, že výsledná směs může mít jiné vlastnosti, než bylo původně očekáváno, jelikož tyto jsou ovlivněny vzniklou mikrostrukturou a uspořádáním řetězců.

Tato práce byla motivována občasným výskytem reklamace granulátu vyrobeného firmou SUEZ a. s. z vytríděného odpadního obalového materiálu vyrobeného z nízko hustotního (LD) a velmi nízko hustotního (LLD) polyetylénu (PE). Povoleno je obsah vysoko hustotního PE (HD) v obsahu do 20 %. I když byl reklamovaný granulát (rPE) dodán v požadované hodnotě MFI, nevyhověl podmínkám vyfukování. Odběratel granulátu řeší zpracovatelnost rPE přidávkou LLD. Práce se zaměřila na zodpovězení otázky, jak se mění reologické chování rPE po přidávku LLD v množství 5–20 % (po 5 %) u náhodně vybraného rPE o MFI 1 g/10 min a to jak v oscilačním, tak tokovém deformačním módu při teplotě 190 °C. Oscilační měření byla provedena také při teplotě 140, 170 a 180 °C. Protože byly měřeny polymerní taveniny, byla měření prováděna na silově kontrolovaném reometru za použití geometrie deska-deska. Složení rPE, jak polymerních složek, tak obsah a typ aditiv, bylo určeno pomocí diferenční kompenzační kalorimetrie a termogravimetrie. Případný obsah HD byl od přítomného LLD odlišen pomocí krokového módu izotermické krystalizace provedené na kalorimetru.

Cílem této práce bylo pomocí dostupných teoretických poznatků zhodnotit dopad přidávku LLD na chování tavenin polymerních směsí i čistých složek a vyhodnotit změnu vzniklé mikrostruktury. Konkrétně se jednalo o změnu viskozity v závislosti na úhlové frekvenci, teplotě a smykové rychlosti a vyhodnocení změny molekulové hmotnosti (MW), distribuce MW, množství zapletenin a elasticity taveniny. Z obou typů měření byla vyhodnocena také mísitelnost LD a LLD v tavenině za zvolených podmínek. Zřetel byl přitom brán na to, že oscilační měření je prováděno v lineární viskoelastické oblasti.

Předložená práce sestává z předepsaných a obvyklých částí, přičemž jejími hlavními, obsahově nejdůležitějšími částmi jsou Teoretická část, Experimentální část a kapitola Výsledky a diskuze.

V Teoretické části jsou uvedeny typy PE, základy reologie a typy přístrojů. Také je zde

vysvětlení elastického i viskoelastického chování a popisy různých metod měření reologických vlastností spolu se způsobem vyhodnocení získaných dat. Experimentální část se zabývá přípravou vzorků k měření a podmínkami měření zvolenými pro vybrané testovací metody. V kapitole Výsledky a diskuze je pak vyhodnocení složení testovaných materiálů a data z reologických měření včetně slovního komentáře.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Polyetylén

Polyetylén (PE) je polymer patřící do skupiny polyolefinů. Jeho základní strukturální jednotky tvoří molekuly ethenu, což je bezbarvý plyn získávaný krakováním a rektifikací petrochemických surovin.

Jako první byla tato látka nasyntetizována z diazometanu v roce 1898 německým vědcem Hansem von Pechmannem. Tento způsob byl však kvůli značné reaktivnosti diazometanu v praxi pro průmyslovou velkovýrobu PE nepoužitelný. Ta byla zahájena až na přelomu 30. a 40. let 20. století po objevení syntézy nízkohustotního PE (LDPE) pomocí metody vysokotlaké řetězové radikálové polymerace. S postupem času byly vyvinuty sofistikovanější metody zahrnující použití různých typů katalyzátorů, které umožnily nejen provádět syntézu za nižšího tlaku a teploty, ale také ovlivňovat výslednou strukturu PE.

Nejčastěji používané katalyzátory jsou Zieglerovy-Nattovy (ZN) na bázi komplexu trialkylaluminia a halogenidů obsahujících titan. Jejich aplikace při syntéze vede ke vzniku lineárních řetězců, případně k řídkému a nerovnoměrnému rozložení krátkých bočních větví. Dalším typem jsou Phillipsovy katalyzátory na bázi oxidů chromu na aluminosilikátovém nosiči, které rozšiřují distribuci molekulových hmotností (MWD). Posledním ze dnes často používaných druhů jsou metallocenové katalyzátory (m), které sestávají z kationtu kovu a dvou záporně nabitých cyklopentadienylových jednotek. Použitím tohoto typu se získává PE s velmi specifickými vlastnostmi a úzkou MWD [1, 2].

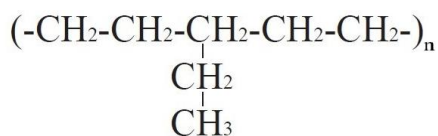
Na základě míry rozvětvenosti, hustoty a stupně krystalinity lze rozlišit jednotlivé typy PE, které mají pro své rozdílné struktury i rozdílné vlastnosti.

Mezi nejvíce v praxi používané typy PE patří LDPE, vysoko hustotní polyetylén (HDPE) a velmi nízkohustotní PE (LLDPE).

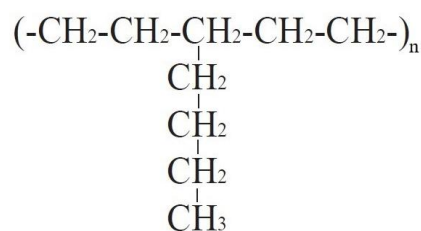
Nízkohustotní polyetylén je charakteristický značným množstvím dlouhých bočních řetězců a tedy nejnižším stupněm krystalinity.

Lineární řetězce obsahuje HDPE, který neobsahuje téměř žádné postranní větve; ty by bránily paralelnímu uspořádání molekul, z čehož vyplývá, že stupeň krystalinity je vysoký. Obdobně je tomu i u PE s ultra vysokou molekulovou hmotností (UHMWPE), avšak lineární molekuly jsou mnohonásobně delší než u ostatních typů PE.

Lineární řetězce s řídkým výskytem krátkých bočních větví má LLDPE. Ty jsou do struktury zakomponovány kopolymerací etylenu s dalšími olefiny – nejčastěji butenem, hexenem či oktenem. Podle použitého typu kopolymeru pak rozlišujeme LLDPE butenového (obr. 1), hexenového (obr. 2), či jiného alkenového typu [1].



Obr. 1 Strukturální vzorec LLDPE butenového typu



Obr. 2 Strukturální vzorec LLDPE hexenového typu

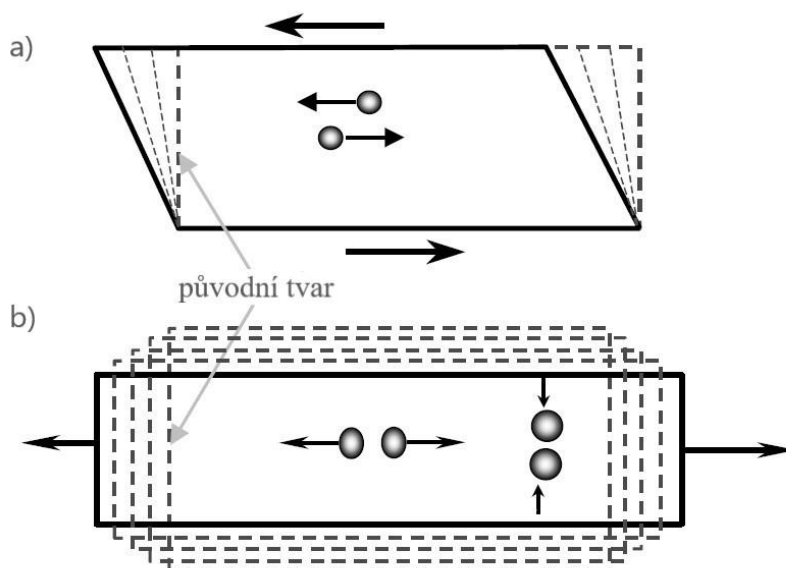
Co se týče obecných vlastností, PE je tuhá, v tenkých vrstvách ohebná a elastická látka s vysokou transparentností (případně může být přítomný mléčný zákal). Teplota tání se v závislosti na struktuře pohybuje mezi 105–136 °C a teplota křehnutí činí přibližně –120 °C. Polyetylén vyniká vysokou tažností a houževnatostí, má však sklony praskat při vloženém napětí. Bez přítomnosti UV-stabilizátorů podléhá PE fotooxidaci slunečním zářením, vůči němuž se odolnost snižuje se zvyšujícím se podílem amorfních oblastí (stabilita tedy klesá od HDPE k LDPE).

Odolnost proti chemikáliím je značně vysoká, zejména díky stabilním nepolárním kovalentním vazbám mezi jednotlivými uhlíky řetězce. Za normálních podmínek je tedy stálý v přítomnosti vody, organických rozpouštědel a dokonce i anorganických kyselin jako jsou např. HCl, H₂SO₄, HNO₃ nebo HF. Pouze vůči oxidačním činidlům je jeho odolnost omezená. Při zvýšených teplotách (nad 50 °C) se PE rozpouští v dekalinu, aromatických rozpouštědlech a chlorovaných uhlovodících [1].

2.2. Reologie

Reologie byla poprvé definována ve 20. letech 20. století profesorem Eugenem C. Binghamem jako věda zabývající se deformací a tokovými vlastnostmi hmoty, přičemž k deformaci dochází při aplikování síly především u pevných látek, zatímco ty kapalné mají tendenci téci.

Na základě způsobu pohybu částic tekutin rozlišujeme dva základní typy toku: extenzionální tok, kdy se částice vzájemně pohybují směrem od sebe, či k sobě a smykové proudění, kdy se částice pohybují přes sebe nebo se míjí (obr. 3) [3, 4].



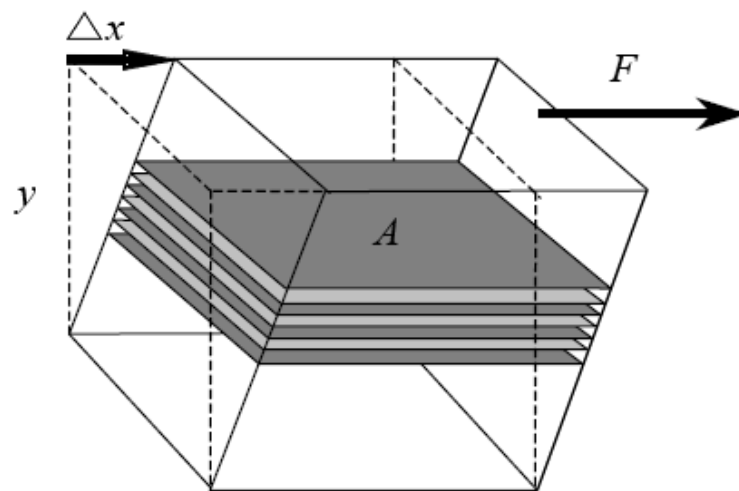
Obr. 3 Základní typy toku tekutin: a) smykové proudění, b) extenzionální tok [4]

Pomyslné vrstvy částic proudících přes sebe při smykovém toku po sobě kloužou, přičemž rychlost každé z vrstev vzrůstá lineárně vůči vrstvě pod ní. Vrstvy ve dvojnásobné vzdálenosti od stacionární podstavy se tedy vůči ní pohybují dvojnásobnou rychlostí. Tento gradient rychlostí kolmý na směr proudění se nazývá smyková rychlost a udává se v s^{-1} . V podstatě se jedná o změnu deformace v čase:

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta\gamma}{\Delta t}, \quad (1)$$

kde $\dot{\gamma}$ je smyková rychlost, γ je smyková deformace a t je čas.

Smyková deformace je změna polohy x vychýlením ramena y vůči podstavě o ploše A vlivem působící síly F (obr. 4). Je vyvolána smykovým napětím. To je pak definováno jako síla způsobená tokem vztažená na jednotku plochy, značí se σ a jednotka je Pa [4].



Obr. 4 Schématické znázornění deformace vlivem síly F [4]

2.2.1 Viskozita

Míra toku, respektive odpor vůči tečení je vyjádřen viskozitním koeficientem udávaným v $Pa \cdot s$ a nazývaným viskozita. Rozlišujeme několik typů viskozity: **kinematická** viskozita, ν , kdy kapalina teče pouze vlivem působení tíhové síly, a **dynamická** viskozita, η' , kdy je tok kapaliny ovlivněn i působením jiné vnější síly. Dvě různé kapaliny mající stejné dynamické viskozity se mohou lišit kinematickou viskozitou. Ta je totiž závislá na hustotě, což je jediný faktor, který řídí míru toku kapaliny, jestliže na ni působí pouze gravitace.

Pod dynamickou viskozitou se řadí *zdánlivá* viskozita, η , *elongační* viskozita, η_E , a *komplexní* viskozita, η^* .

Zdánlivá viskozita je funkcí smykové rychlosti, přičemž pokud se $\dot{\gamma}$ blíží nule, hovoříme o nulové zdánlivé viskozitě, η_0 .

Komplexní viskozita je závislá na frekvenci oscilačního kmitání $\dot{\gamma}$ a zahrnuje v sobě jak dynamickou viskozitu (reálná viskozí složka), tak i imaginární složku, η'' , která odpovídá elastickému chování kapaliny.

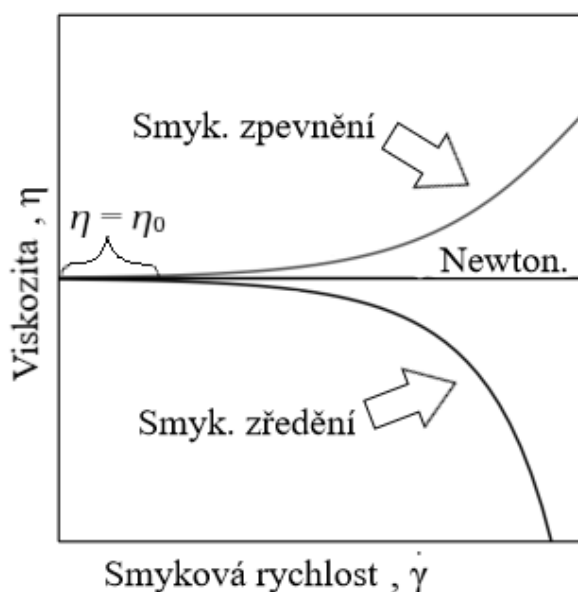
Elongační viskozita je poměr elongačního napětí a rychlosti prodlužování (jejíž gradient je na rozdíl od $\dot{\gamma}$ ve směru toku). Od η se liší tím, že při rozplétání a napřimování řetězců její hodnota roste, zatímco η klesá.

Newtonovské kapaliny mají konstantní viskozitu nezávislou na napětí (její hodnota závisí pouze na teplotě a tlaku). Tyto kapaliny nevykazují téměř žádné elastické vlastnosti. Platí u nich Newtonův viskozitní zákon:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}, \quad (2)$$

kde $\dot{\gamma}$ je smyková rychlost, σ je smykové napětí a η je zdánlivá viskozita.

U Neneutonovských kapalin, mezi které řadíme i polymerní taveniny, nelze stanovit η jako konstantu. Vlivem působení vnějších sil totiž dochází ke strukturním změnám kapaliny (u polymerních tavenin např. k propletení a rozplétání řetězců), což se projevuje na viskozitě (obr. 5). Pokud dojde v závislosti na $\dot{\gamma}$ k poklesu η , jedná se o smykové zředění. Pokud naopak η vzroste, hovoříme o smykovém zpevnění. V oblasti, kdy se η rovná η_0 se však látka chová Newtonovsky. Speciálním případem jsou tzv. Bogerovské kapaliny, kdy je jejich viskozita konstantní i přes to, že se jedná o Neneutonovskou látku vykazující elasticitu [4, 5].



Obr. 5 Změna viskozity při Newton. chování kapaliny, smykovém zředění a smykovém zpevnění [6]

2.2.2 Elasticita a viskoelasticita

Elasticita neboli pružnost je vlastností pevných látek. Jestliže je na těleso působeno vnější silou, dojde k jeho deformaci, přičemž pokud je materiál elastický, po odstranění tohoto napětí se deformované těleso okamžitě navrátí do původního tvaru a velikosti. Při statickém namáhání je deformace přímo úměrná působícímu napětí a konstantou úměrnosti je modul pružnosti.

Při dynamickém namáhání je aplikována deformace oscilačně, nejčastěji sinusového průběhu, a měří se odezva napětí. Pokud je vzájemný fázový posun, δ , obou sinusoid nulový (obr. 6), materiál je čistě elastický a veličiny jsou přímo úměrné. Konstantou úměrnosti je elastický modul, který se v případě smykového namáhání značí G :

$$\sigma = G \cdot \gamma, \quad (3)$$

Jak lze vidět na obr. 6, čistě lineární viskózní odezva se při deformaci projevuje fázovým posunem napětí o 90° , které při deformaci lineárně vzrůstá konstantní rychlostí. Tento jev je matematicky popsán rovnicí 2.

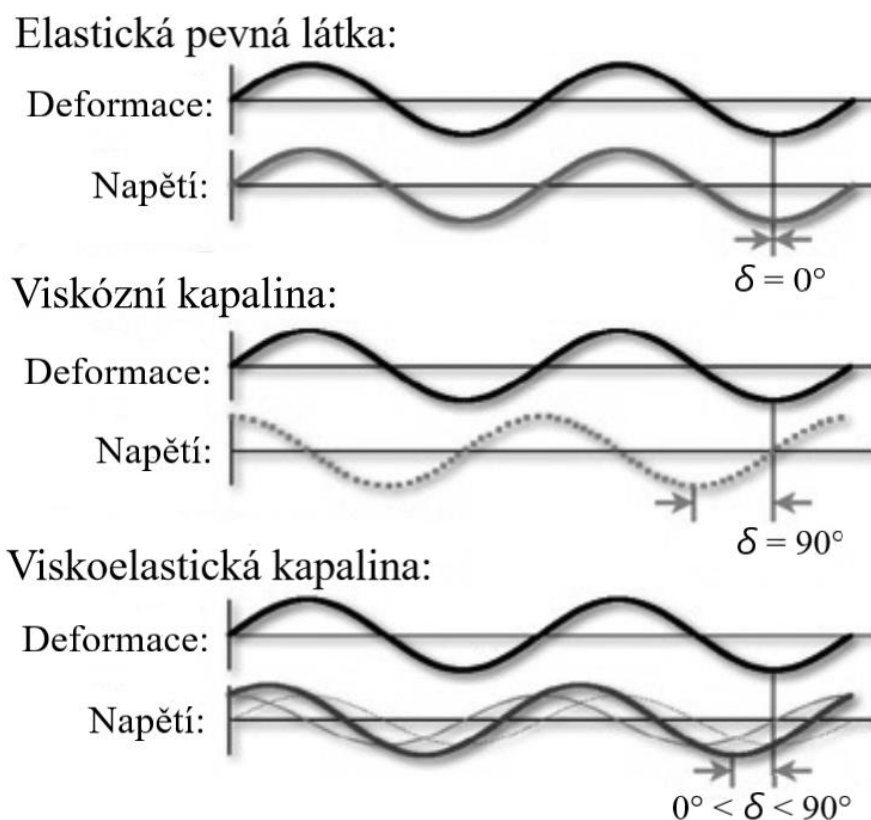
Viskoelastické chování v sobě zahrnuje jak elastickou, tak viskózní složku a fázový posun σ vůči γ leží v otevřeném intervalu $0-90^\circ$, jak ukazuje obr. 6.

Tangens úhlu posunu odpovídá poměru viskozitního modulu G'' (imaginární část viskoelastické odezvy) a elastického modulu G' (reálná část viskoelastické odezvy).

Dále platí

$$G^* = G' + iG'', \quad (4)$$

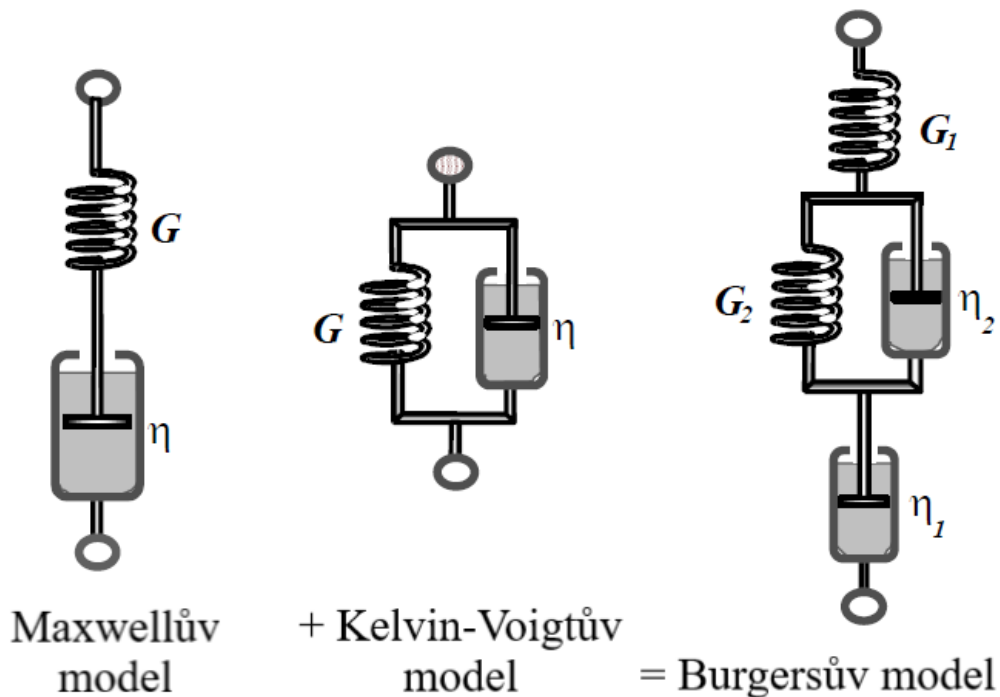
kde G^* je komplexní modul, který udává celkové viskoelastické vlastnosti materiálu.



Obr. 6 Fázové posuny napětí v závislosti na oscilační deformaci u elastické pevné látky, viskózní a viskoelastické látky [7]

Viskoelastické chování je popisováno pomocí několika modelů, které jsou zobrazeny na obr. 7. Pružina představuje elastickou složku a viskózní složka je znázorněna pístem v nádobě s kapalinou. Tyto komponenty mohou být spojeny sériově (Maxwellův model), paralelně (Kelvin-Voigtův model) i kombinací sériového a paralelního spojení (Burgersův model).

Elastická složka reprezentuje část systému (např. chemické vazby polymerního řetězce), která je schopná pojmout a uchovat potenciální nebo entropickou energii. Pohyb pístu brzděný kapalinou pak představuje disipaci energie (např. vzájemným pokluzem řetězců) [3, 4, 5, 8, 9].



Obr. 7 Schémata modelů popisujících viskoelastické chování [4]

2.3. Reologická měření a data z nich vyhodnocená

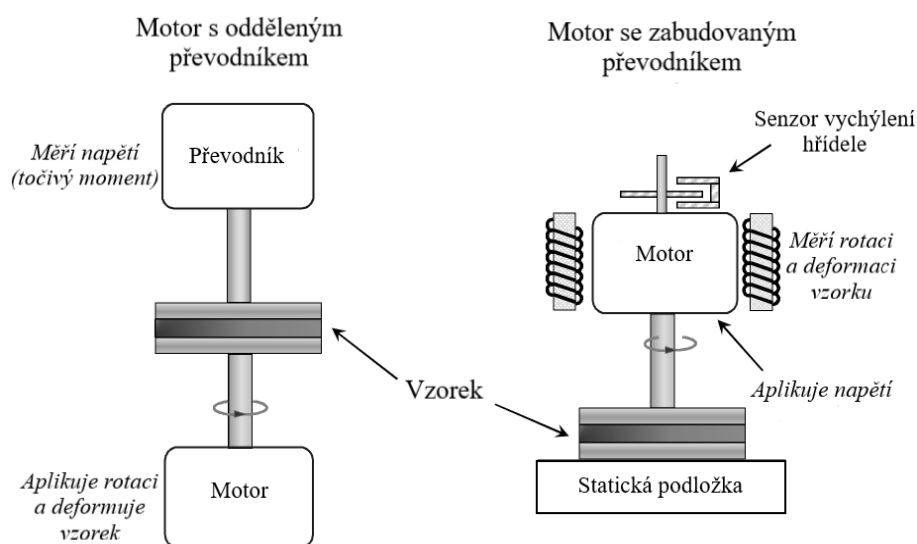
Znalost reologických vlastností viskoelastických látek je velmi důležitá zejména pro zpracovatelský průmysl, kdy je nutné určit ideální podmínky, za kterých bude prováděna extruze, vyfukování, pultruze apod. Je tedy více než vhodné umět tyto vlastnosti měřit, a to za podmínek blízkých se co možná nejvíce podmínkám v praxi. Také je nutné umět tokové vlastnosti predikovat a to i s ohledem na vlastnosti výsledného produktu v pevném stavu.

Základním parametrem pro charakterizaci kapalin je viskozita. Tu lze měřit viskozimetry a reometry a to v závislosti na zkoumaném typu kapaliny a tokového chování. Správný výběr přístroje je tedy klíčový.

Viskozimetr je obvykle přístroj jednodušší konstrukce, která umožňuje zkoumat pouze jeden typ toku. Rozlišujeme mnoho druhů viskozimetrů, přičemž mezi základní patří *tělískové*, ve kterých je viskozita měřena na základě rychlosti pádu tělesa, *výtokové*, ve kterých je měřena rychlost výtoku kapaliny z kapiláry a *rotační*, které měří moment síly tělesa rotujícího v kapalině.

Reometry se dělí na dvě základní kategorie: *elongační* (aplikují elongační napětí nebo deformaci) a *rotační* (aplikují smykové napětí nebo deformaci).

Rotační reometry jsou schopny měřit popř. kontrolovat točivý moment, velikost úhlu pootočení hřídele a úhlovou rychlost. Po konstrukční stránce může měřicí aparát obsahovat dva motory; jeden ve funkci jednotky řídicí míru deformace vzorku a druhý jakožto převodník měřeného signálu na napětí (obr. 8, nalevo), nebo jeden motor s již zabudovaným převodníkem, pomocí kterého je aplikována síla a zároveň měřena odezva deformace (obr. 8, napravo).

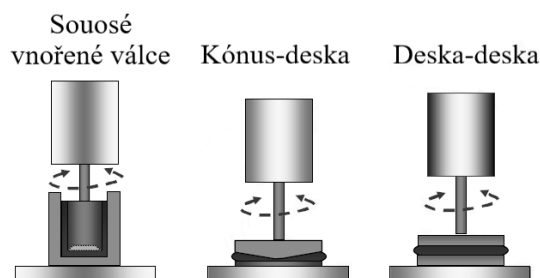


Obr. 8 Schémata základních typů konstrukčního uspořádání reometru [10]

Dalším faktorem je geometrie, která je volena na základě hodnoty viskozity měřené látky, příp. na základě typu prováděného měření. U rotačních reometrů se jedná především o měření oscilační, tokové a přechodové. Geometrie uvedené na obr. 9, tedy souosé vnořené válce (válec-válec), kónus-deska a deska-deska, představují nejčastěji používané geometrie pro měření většiny kapalin. Pomocí nich lze proměřit kapaliny s velmi nízkou viskozitou. Liší se

však doporučenou horní hranicí, kdy geometrie válec-válec je vhodná maximálně pro středně viskózní látky, kónus-deska pro vysoce viskózní látky a deska-deska je vhodná i pro měkké pevné látky.

Pro měření v oscilačním módu se doporučuje používat geometrii deska-deska a pro smyková měření je z hlediska přesnosti vhodnější kónus-deska, ale v závislosti na viskozitě látky lze použít i geometrii deska-deska [3, 9, 10].

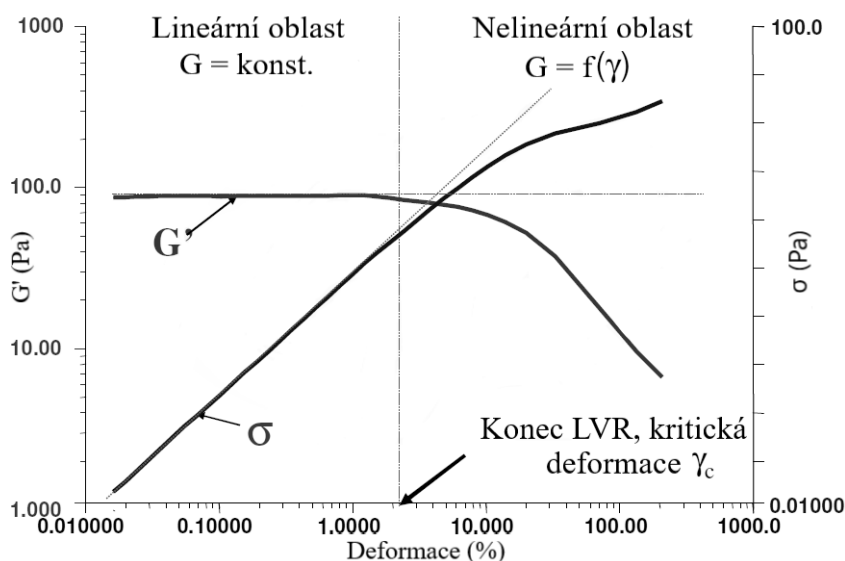


Obr. 9 Schémata nejběžnějších reometrických geometrií [10]

2.3.1. Oscilační měření

V rámci oscilačních testů je vzorek deformován kmitáním geometrie kónus-deska nebo deska-deska, přičemž je kontrolována buď frekvence kmitů, nebo amplituda (tj. napětí, míra deformace). Měření je prováděno ve viskoelastické oblasti, kdy je odezva smykového modulu na aplikované deformaci/napětí lineární. Oscilační namáhání má nejčastěji sinusový průběh (kapitola 2.2.2).

V lineární viskoelastické oblasti (LVR), která je zobrazena na obr. 10, jsou moduly G' a G'' konstantní a tedy nezávislé na γ . Jakmile však γ dosáhne kritické hodnoty, soudružnost makromolekul ve struktuře taveniny je porušena, látka se tedy nedokáže navrátit do původního uspořádání a přestává se chovat elasticky (pokles G') [4, 5, 9, 10].



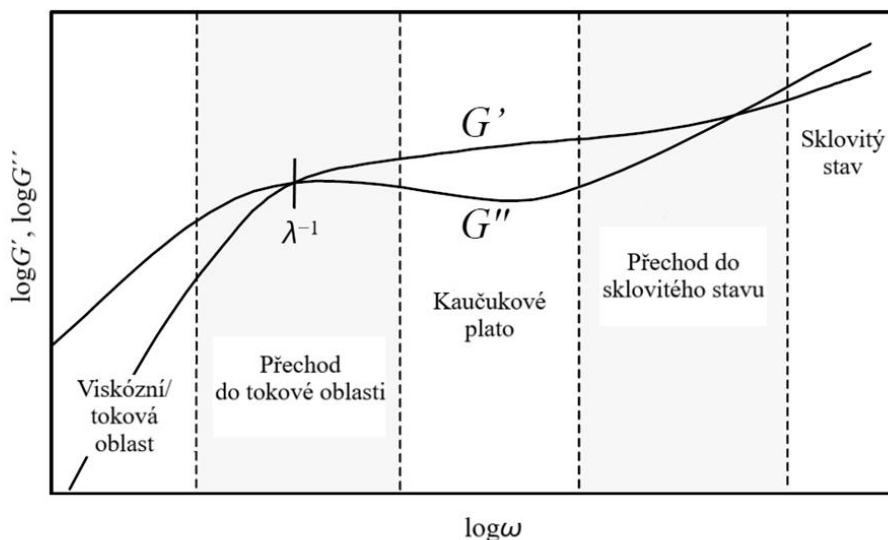
Obr. 10 Modul G' a oscilačního napětí σ v závislosti na deformaci v LVR a mimo ni

Chování G' a G'' v závislosti na úhlové frekvenci ω je znázorněno na obr. 11. Lze vidět, že při vysokých frekvencích se systém chová jako látka ve skelném stavu a převažuje viskózní složka. Směrem k vyšším ω pak začíná dominovat elastická složka a systém se dostává do oblasti kaučukového plata, přičemž se zvyšující se MW a obsahem zapletenin v systému je plato výraznější a hodnoty G' jsou při porovnání se systémy o nižší MW vyšší. Odezva při nízkých frekvencích je vždy viskózní.

Z průsečíku modulů v přechodové oblasti mezi LVR a kaučukovým platem lze získat charakteristický maximální relaxační čas λ , jakožto reciprokou hodnotu úhlové frekvence:

$$\lambda = \frac{G'}{G'' \cdot \omega}, \quad (5)$$

Hodnota relaxačního času roste s rostoucí MW, počtem zapletenin a koncentrací polymeru. Z toho vyplývá, že průsečík křivek G' a G'' takového systému se bude posouvat směrem doleva k nižším frekvencím. Při posunu průsečíku směrem nahoru se zužuje MWD [4, 5, 9, 11].



Obr. 11 Průběh závislostí G' a G'' na ω (logaritmické měřítko) [4]

Ze závislosti $\log G'$ na $\log G''$, která někdy bývá označována jako Cole-Cole graf (který se však běžně uvádí jako závislost η'' na η'), lze určit míru polydisperzity, MWD, elasticitu taveniny a homogenitu příp. izotropnost taveniny.

S rostoucím indexem polydisperzity se zvyšuje G' , přičemž taková tavenina má i vyšší elasticitu. Systémy s vyšší MWD budou mít vyšší G' , avšak G'' bude klesat, tudíž křivka závislosti se bude posouvat směrem doleva. Pokud je směrnice křivky rovna 2, pak se jedná o izotropní homogenní systém. Je-li však menší, systém je anizotropní a heterogenní [9, 12, 13].

Stabilita vzorku se určuje vynesáním G' , G'' nebo η^* v závislosti na čase, ovšem jak osa x , tak osa y musí být v lineárním měřítku. Pokud výše zmíněné veličiny jsou konstantní po celou dobu měření, lze systém považovat za stabilní [11].

2.3.1.1 TTS křivky

Křivky superpozice teplotního a časového měření (TTS) nazývané také master křivky jsou používány k predikci teplotně závislých vlastností viskoelastických látek. Jejich sestavení vychází z předpokladu, že chování látky při nízké teplotě je stejné jako při vysokých frekvencích a obráceně; tj. křivky mají stejný tvar, akorát jsou vůči sobě posunuté. Horizontálním posunem jednotlivých křivek tak, aby došlo k jejich překryvu a vzniku jediné křivky, získáme širší rozsah dat, než bylo původně naměřeno.

Faktor posunu lze získat aplikováním jedné ze dvou aproximačních rovnic. První z nich je Williams-Landel-Ferryho rovnice (WLF) (6), která však nemůže být uplatněna v případě, že teploty měření, včetně té referenční, nesplňují podmínku $T < T_g + 100$ °C.

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)}, \quad (6)$$

kde a_T je faktor posunu, C_1 a C_2 jsou konstanty vypočtené na základě fitování dat, T je teplota měření a T_r je zvolená referenční teplota.

Druhá z nich je Arrheniova rovnice:

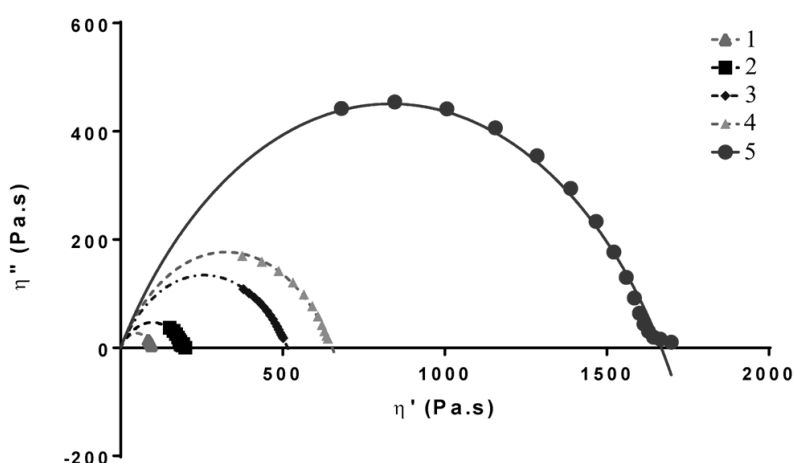
$$\ln a_T = \frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right), \quad (7)$$

kde E_A je aktivační energie a R je univerzální plynová konstanta.

Master křivky nelze použít, jestliže jsou ve struktuře přítomny krystality, materiál je blokový polymer, či kompozit nebo dojde-li za daných podmínek měření k jiným než konformačním změnám polymerního řetězce (interakce bočních řetězců) [11, 14].

2.3.1.2 Mísitelnost směsí v tavenině

Literatura uvádí, že pokud je polymerní směs na úrovni taveniny mísitelná, pak ji lze vyhodnotit ze závislosti η'' na η' , který se nazývá Cole-Cole graf. Výsledné křivky mají tvar půlkružnic o stejném poloměru. Příklad Cole-Cole grafu je uveden na obr. 12 na příkladu vzorků PLA. Z grafu je patrné, že žádná z uvedených směsí není mísitelná [15, 16].



Obr. 12 Cole-Cole grafy pro vzorky PLA, které byly vystaveny působení UV záření po různě dlouhou dobu [17]

2.3.2. Smyková měření

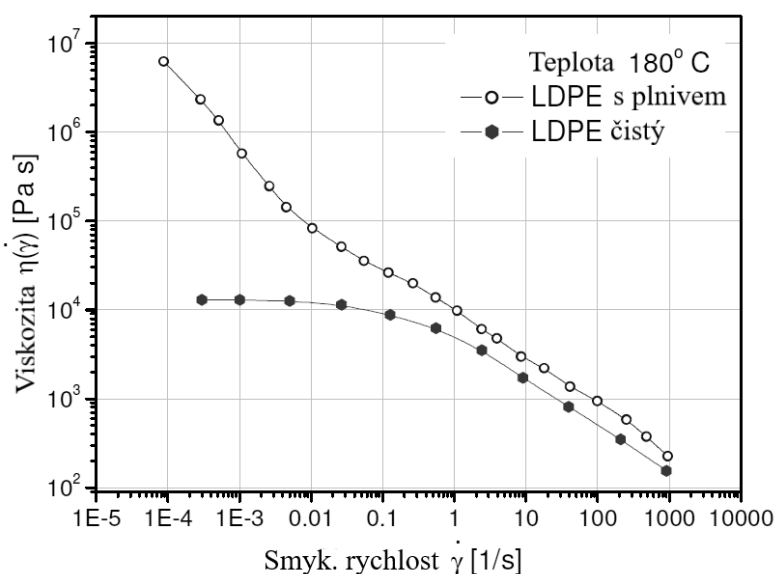
Na rozdíl od oscilačního měření, kde jsou molekuly látky pouze mírně vychylovány z rovnovážného stavu, u smykových měření dochází k proudění a tedy i značnému narušení rovnovážné mikrostruktury taveniny.

Pokles, růst, či stagnace η v závislosti na $\dot{\gamma}$ (příp. σ) je dáno charakterem materiálu. Z průběhu závislosti můžeme určit rozdíly či posoudit MWD i MW, míru větvení řetězců i zapletenin, obsah plniv i případnou viskoplasticitu.

U smykového zředění je snížení η a pokles směrnice důsledkem rozšíření MWD, zatímco polymery s užší MWD mají přechod do smykového zředění strmější a η je vyšší. Stejný efekt má i větvení makromolekul, takže oba strukturální parametry od sebe z těchto měření není možné odlišit, pokud o polymerním systému nevíme víc.

Pokud jsou ve struktuře přítomny dlouhé boční větve, při zvyšování $\dot{\gamma}$ může dojít nejprve ke smykovému zpevnění, jakožto odezvě na vznik zapletenin, a až poté ke smykovému zředění, kdy dochází k rozplétání.

Plniva zvyšují tuhost a odolnost vůči toku při vyšších teplotách. Takový systém má vyšší η zejména při nižších $\dot{\gamma}$ (obr. 13), kdy částice plniva interagují s řetězci a brání jejich pohybu více než při vyšších $\dot{\gamma}$ [4, 8, 9, 18].



Obr. 13 Vliv přidavku plniva na průběh křivky závislosti viskozity LDPE na $\dot{\gamma}$ [18]

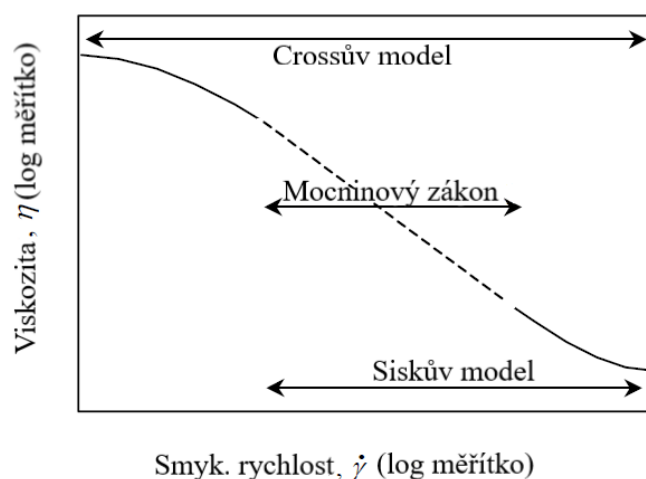
Viskoplasticitu strukturálních tavenin, kterými jsou např. polymerní roztoky, emulze, disperze atd., lze určit ze závislosti η na σ a to z tzv. meze kluzu, ke které dochází při zvyšujícím se napětí, a která se projevuje při určité hodnotě napětí poklesem viskozity (dochází tedy ke smykovému zředění). Tento pokles může být pozvolný nebo prudký. Je-li prudký a η klesá o několik řádů, mluvíme o velmi zředňujících kapalinách. Vlivem deformace se mění vnitřní struktura, materiál přechází z chování pevné látky do chování kapaliny, a tím se zvyšuje plasticita [4, 19].

Pro popsání efektu smykového zředění bylo navrženo několik modelů v závislosti na tom, jaký průběh změny η na $\dot{\gamma}$ kapalina vykazuje. V širokém rozmezí $\dot{\gamma}$, tedy od velmi nízkých po vysoké hodnoty, přechází kapalina z Newtonovského chování o vysoké a konst. hodnotě η (η_0) při nízkých smykových rychlostech do Newtonovského chování o nízké a konst. hodnotě η (η_∞) při vysokých $\dot{\gamma}$ (obr. 14). Přechodová oblast je v logaritmickém měřítku přímkou a popisuje ji mocninový zákon. Přechodovou oblast spolu s Newtonovskou oblastí při vysokých $\dot{\gamma}$ popisuje model Siskův, ze kterého je vyhodnocena η_∞ . Celou závislost však prokládá model Crossův (8), ze kterého lze vyhodnotit jak η_∞ , tak η_0 .

Lze říci, že všechny modely jsou zjednodušenými verzemi Crossova modelu, přičemž míra zjednodušení se odvíjí od toho, jak moc se daná látka chová Newtonovsky.

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (K\dot{\gamma})^m}, \quad (8)$$

kde η_0 je nulová smyková viskozita, η_∞ je viskozita při $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$, K je konstanta související s časem a m je koeficient popisující míru smykového zředění (čím více se jeho hodnota blíží nule, tím více se kapalina chová Newtonovsky).



Obr. 14 Rozsah pokrytí modelů popisující závislost η na $\dot{\gamma}$ [4]

Čím delší je počáteční viskozitní plato před smykovým zředěním, tím méně závislá je strukturní změna na zvyšující se $\dot{\gamma}$ a látka tak vykazuje Newtonovské chování déle. Kromě toho lze určit i míru rozvětvenosti řetězců. Čím vyšší je obsah dlouhých bočních řetězců, tím vyšší je hodnota η_0 .

S hodnotou η_0 souvisí i MW. U polymerů s nízkou MW, kdy míra zapletenin nehraje roli (jejich molekulová hmotnost je mnohonásobně menší než MW polymeru), je nárůst η_0 přímo úměrný první mocnině MW. Nad kritickou hodnotou hmotnosti zapletenin odpovídá η_0 MW umocněné na 3,4–3,5 (případně MW umocněné na 3 podle modelu Doi-Edwards) [4, 8, 9].

2.3.2.1 Normálová napětí

Na zachycení případných změn ve vnitřní struktuře taveniny a přesnější určení mikrostruktury je velmi citlivý první a druhý koeficient normálového napětí, ψ_1 a ψ_2 (rovnice 9 a 10). Oba koeficienty jsou viskoelastické ekvivalenty viskozity a počítají se z prvního a druhého rozdílu normálového napětí, N_1 a N_2 (rovnice 11 a 12). Tyto jsou nulové pro izotropní kapaliny. Polymerní taveniny však mohou vykazovat anizotropní vlastnosti a normálová napětí v tavenině se mohou lokálně lišit. V praxi se častěji používá N_1 , protože N_2 je obtížně měřitelný.

$$\psi_1 = \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2}, \quad (9)$$

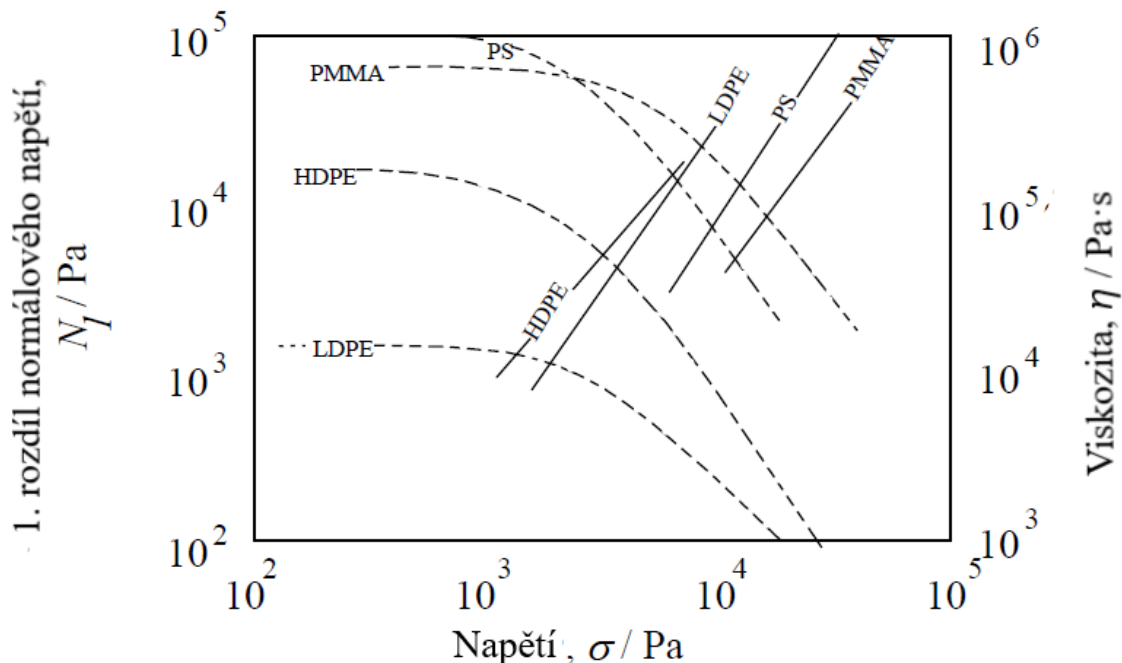
$$\psi_2 = \frac{N_2}{\dot{\gamma}^2}, \quad (10)$$

$$N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy}, \quad (11)$$

$$N_2 = \sigma_{yy} - \sigma_{zz}, \quad (12)$$

kde dolní index x označuje směr toku, y je směr kolmý na tok a index z je směr kolmý na x a y .

Ze závislosti N_1 na σ se pak dá určit elasticita a MWD taveniny. Platí, že posun křivky směrem k nižším hodnotám σ vypovídá o vyšší elasticitě a zároveň užší MWD. Na příkladu závislosti N_1 a η na σ pro taveniny LDPE, HDPE, PMMA a PS uvedené na obr. 15 lze, základě tohoto tvrzení, tedy usoudit, že nejvyšší elasticitu a nejužší MWD má HDPE [4, 9].



Obr. 15 Křivky závislosti viskozity a N_1 na σ pro taveniny LDPE, HDPE, PMMA a PS [4]

2.3.2.2 Mísitelnost směsí v tavenině

K posouzení mísitelnosti tavenin polymerů se používá Cox-Merzovo pravidlo a pravidlo aktivity.

Cox-Merzovo pravidlo představuje empirický vztah, kdy jsou do vztahu daná data naměřená v oscilačním a smykovém módu. Základní myšlenkou vzniku pravidla byl předpoklad, že viskozita získaná oscilačním měřením při úhlové frekvenci blízké se nule odpovídá zdánlivé viskozitě získané měřením ve smyku při velmi nízkých, taktéž téměř nulových $\dot{\gamma}$ (rovnice 13 a 14). Jelikož při nízkých ω je příspěvek elastické složky viskozity zanedbatelný, lze ji nahradit komplexní viskozitou (rovnice 15).

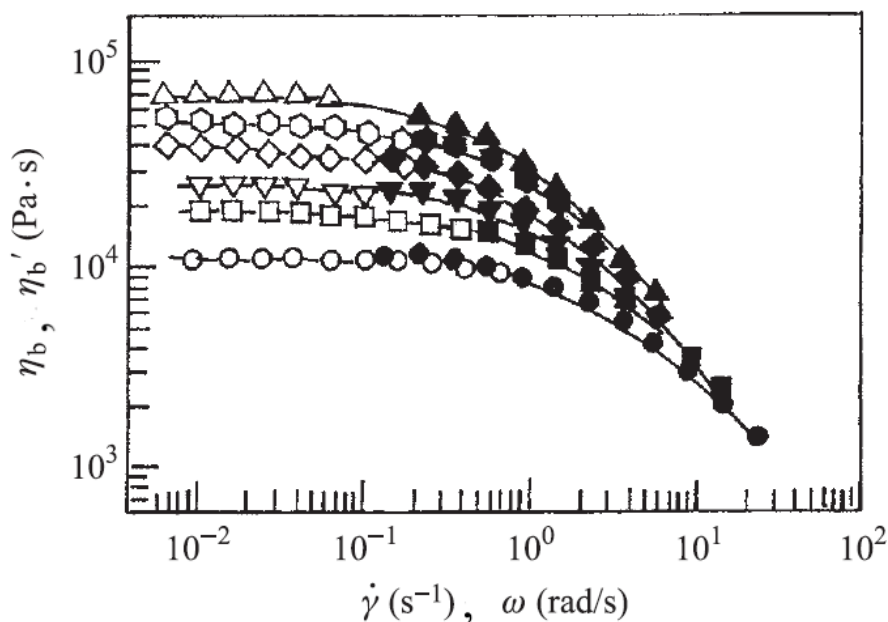
$$\eta'(\omega)|_{\omega \rightarrow 0} = \eta(\dot{\gamma})|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0}, \quad (13)$$

$$\frac{G'(\omega)}{\omega^2} \Big|_{\omega \rightarrow 0} = \frac{N_1(\dot{\gamma})}{2\dot{\gamma}^2} \Big|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0}, \quad (14)$$

$$\eta^*(\omega)|_{\omega \rightarrow 0} = \eta(\dot{\gamma})|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0}, \quad (15)$$

Je zřejmé, že pro získání přesných hodnot je nutné měřit v ustáleném stavu, aby byly minimalizovány všechny nežádoucí efekty, jako například tokové nestability (lze je částečně eliminovat použitím geometrie kónus-deska), tixotropie, či oscilační šum. Toto pravidlo není aplikovatelné pro Bogerovy kapaliny, některé zředěné roztoky, zesíťované systémy, gely a částicové disperze. Dále toto pravidlo nerozliší mezi systémy s nízkým a vysokým obsahem bočních větví [3, 9, 20, 21].

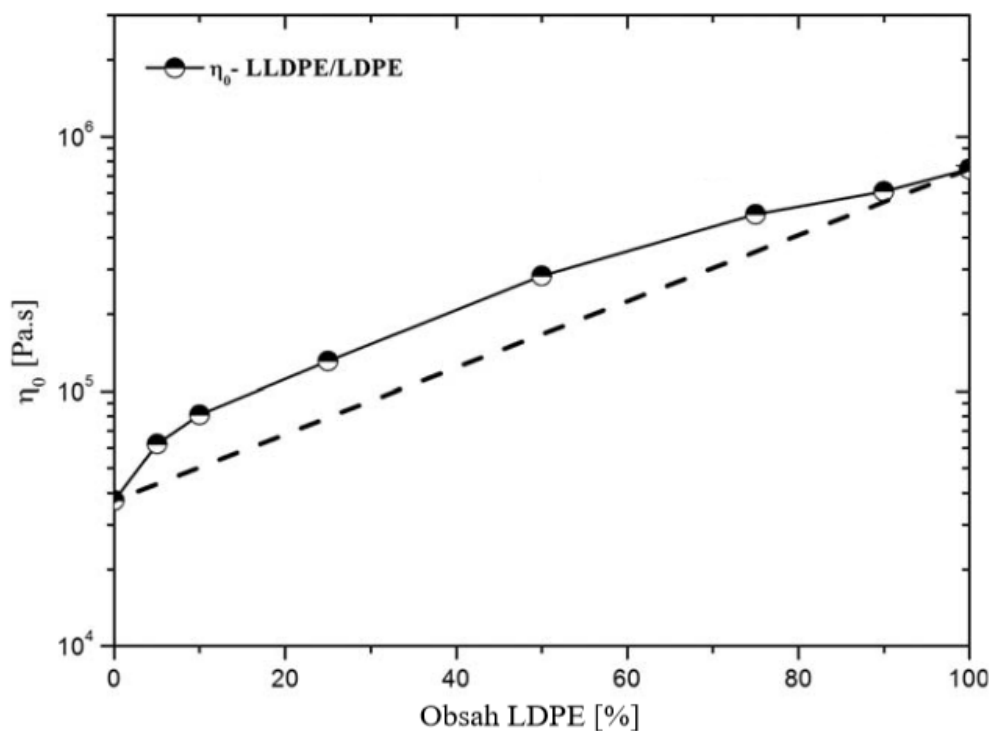
Na obr. 16 je ukázka grafu sestaveného na základě tohoto pravidla. Jelikož data získaná z oscilačního měření navazují na data smykového měření, systémy jsou mísitelné [9].



Obr. 16 Graf sestavený dle Cox-Merzova pravidla pro taveniny směsí PMMA/PVDF (vyplněné symboly značí data z oscilačního měření, prázdné symboly značí data ze smykového měření) [9]

Pravidlo aditivity spočívá ve vyhodnocení odchylek hodnot η_0 , η' , η^* nebo G' vynesných v závislosti na procentuálním složení vzorku od hodnot čistých složek. Jako referenční křivka slouží spojnice hodnot dané veličiny obou čistých složek.

Jestliže body vyhodnocovaných parametrů označující jednotlivé směsi leží na spojnici čistých složek, pak jsou složky směsi v daných poměrech mísitelné. Pokud dojde k pozitivní odchylce od referenční křivky, pak složky mísitelné nejsou, ale dochází k interakcím mezi dispergovanou složkou a disperzním prostředím. Při negativní odchylce se má za to, že složky směsi vzájemně neinteragují. Na obr. 17 je příklad aplikace aditivního pravidla pro směs LDPE a LLDPE. Jelikož η_0 jednotlivých směsí vykazují pozitivní odchylku od aditivního pravidla, nejsou LLDPE a LDPE za podmínek měření, zvláště pak teploty, mísitelné, ale oba polymery spolu interagují. Směs s obsahem LDPE 90 % lze považovat za téměř mísitelnou [9, 20].



Obr. 17 Závislost η_0 na obsahu LDPE ve směsi LDPE a LLDPE při teplotě 150 °C; aditivní pravidlo [22]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Materiál

Regranulát vyrobený z použitých vytríděných průmyslových polyetylenových fólií dodaných firmou SUEZ a. s., granulát LLDPE LL6101, Exxonmobil Corporation a granulát BRALEN RB 03-23, Slovnaft a. s. U materiálu rPE byly testovány tři výrobní šarže s označením Ch3, Ch4 a A. Všechny byly použity k určení složení a obsahu aditiv, šarže rA byla použita k přípravě směsi s LLD a reologickým měřením. Označení, složení, MFI a barva použitých granulátů jsou uvedené v tabulce 1.

Tabulka 1 Označení, složení, index toku taveniny a barva použitých materiálů

Materiál	Složení	Označení	MFI [g/10 min]	Barva
LL6101	LLDPE	LLD	20,00	Bílá, průsvitná
BRALEN RB 03-23	LDPE	LD	0,35	Bílá, průsvitná
PE-LD	50 : 50 LDPE : LLDPE (kapitola 4.1)	rPE	1,14	Šedohnědá, průsvitná

3.2. Příprava vzorků

Na extruderu Plastograph EC Plus, Brabender byly připraveny čtyři směsi vzorků z A a LLD, každá o hmotnosti 100 g. Hmotnostní obsah LLD byl 5, 10, 15 a 20 %. Teplota v jednotlivých zónách extrudéru byla tato: 1. zóna: 150 °C, 2. zóna: 170 °C, 3. zóna: 190 °C, 4. zóna: 170 °C, 5. zóna: 165 °C. Extruze probíhala při 60 ot/min. Extrudér byl před i po extruzi pročištěn pomocí 100 g granulátu LLD. Za stejných podmínek byl extrudován také granulát rA, LD a LLD (poslední dva byly referenční vzorky). Vytažená struna byla po ochlazení ve vodě a osušení nasekaná na granule o velikosti 4,5 mm (granulátor pracoval za přitahu 43 ot/min, otáčky rotoru byly 30 ot/min).

Nově připravený granulát byl označen jako exA, exLD a exLLD; analogicky k tomu byl granulát směsi označený exA5, exA10, exA15 a exA20.

Pro měření na reometru byly z 15 g každého připraveného granulátu vylisovány tenké filmy o tloušťce přibližně 1 mm. Lisování bylo provedeno pomocí lisu Fontijne Grottes LPB 300 při teplotě 190 °C a tlaku 160 kN (předehřev trval 6 min). Chlazení probíhalo v lisu LP-S-80 Labtech Engineering Co., Ltd. Na teplotu 20 °C byl materiál ochlazený za 30 s. Z výlisků byly pomocí hydraulického lisu a kruhové raznice o průměru 25 mm vyrobeny finální vzorky.

3.3. Reologická měření

Jak oscilační, tak toková měření bylo prováděna na rotačním reometru AR G2 od firmy TA Instruments za použití geometrie deska-deska o průměru 25 mm. Pro oscilační měření byly zvoleny teploty 140, 170, 180 a 190 °C, tokové testy byly provedené pouze při teplotě 190 °C. Vzdálenost horní a spodní geometrie byla u všech teplot nastavena na 1000 µm (dle tloušťky vzorku).

Pro získání lineární viskoelastické oblasti byla u všech vzorků i teplot provedena deformační měření – vzorek deformován v rozmezí 0,01–10 % při frekvenci 1 Hz. Frekvenční měření byla prováděna při deformaci 0,25 %, při které signál tvaru sinusoidy nevykazoval známky šumu.

Stabilita taveniny v čase byla měřena při teplotě 190 °C a deformaci 0,25 % po dobu 20 min. Frekvenční měření byla pro všechny uvedené teploty provedená v rozsahu 0,01–100 Hz při deformaci 0,25 %.

Tokové testy byly provedeny v rozsahu smykových rychlostí od 0,001–100 s⁻¹.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Složení regranulátu

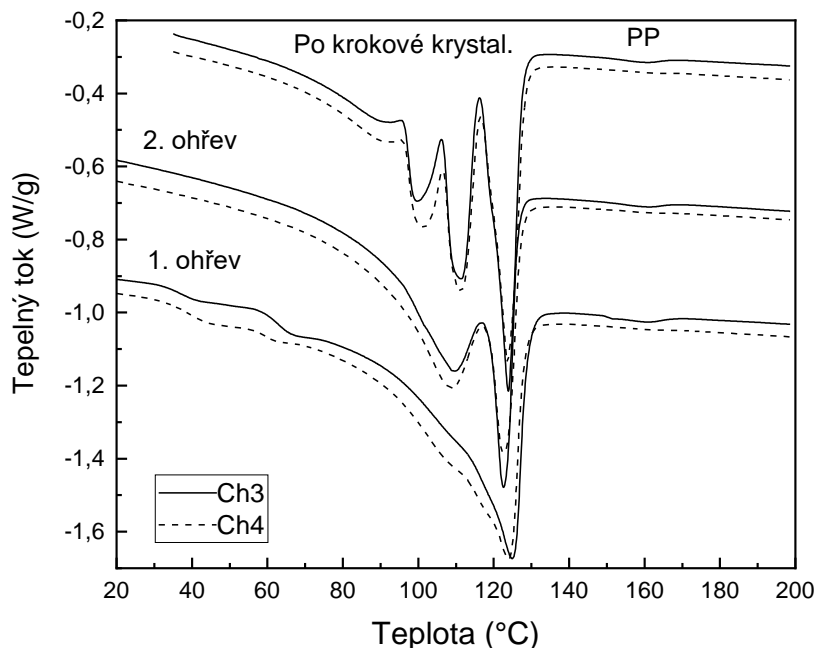
Složení rPE bylo určeno na základě teploty tání (T_m), obsah aditiv z rozkladného procesu. Křivky prvního ohřevu (obr. 18) vzorků Ch3 a Ch4 vykázaly dva široké píky tání; první pík o vysoké intenzitě s teplotou kolem 125 °C a druhý široký pík o velmi nízké intenzitě (často viditelný až po zvětšení dané oblasti křivky) s teplotou kolem 163 °C.

Při chlazení došlo ke krystalizaci ve třech krocích při teplotě kolem 110, 97 a 63 °C. Při druhém ohřevu (obr. 18) vykázala endotermická křivka tři píky tání; první je široký pík se střední intenzitou a teplotou kolem 111 °C, druhý je úzký pík vysoké intenzity s teplotou 123 °C a třetí je široký pík o velmi nízké intenzitě s teplotou kolem 162 °C. Třetí pík je připisán tání polypropylenu (PP), přičemž málo intenzivní a široký pík svědčí o malém množství PP v materiálu. Během druhého chlazení došlo ke krystalizaci opět ve třech krocích při stejných teplotách, což svědčí o tom, že materiál vzorků nebyl chemicky degradovaný.

Z druhého ohřevu je zřejmé, že v materiálu jsou min. dvě velikosti nebo dva druhy krystalitů PE, nebereme-li již v úvahu PP. Dle teplot tání je možné usuzovat na přítomnost LD a dále HD a/nebo LLD.

K odlišení HD od LLD, protože tyto dva typy PE jsou mísitelné v pevné fázi a vykazují pouze jeden pík tání [23–26], byla provedena izotermická kroková krystalizace po druhém ohřevu vzorků Ch3 a Ch4. Endotermické křivky po krokové krystalizaci jsou spolu s předcházející křivkou prvního a druhého ohřevu uvedené na obr. 18. Po krokové krystalizaci došlo k tání ve čtyřech krocích s rostoucí výškou píku a to při teplotě 93, 100, 111 a 124 °C. Je očividné, že došlo k separaci nízko tajících krystalitů, tedy těch, které vznikly z rozvětvených řetězců různé délky, počtu a distribuce bočních větví, poslední pík tání však zůstal nezměněný. Z těchto výsledků lze říci, že rPE je složený z LD, LLD a malého množství PP.

Kdyby byl přítomný HD, došlo by při krokové krystalizaci k oddělení HD a LLD [27, 28] – nejdříve by vykristalizoval HD, poté LLD a nakonec LD; při následném tání by se pak objevil pík tání kolem 130 °C, k čemuž nedošlo.

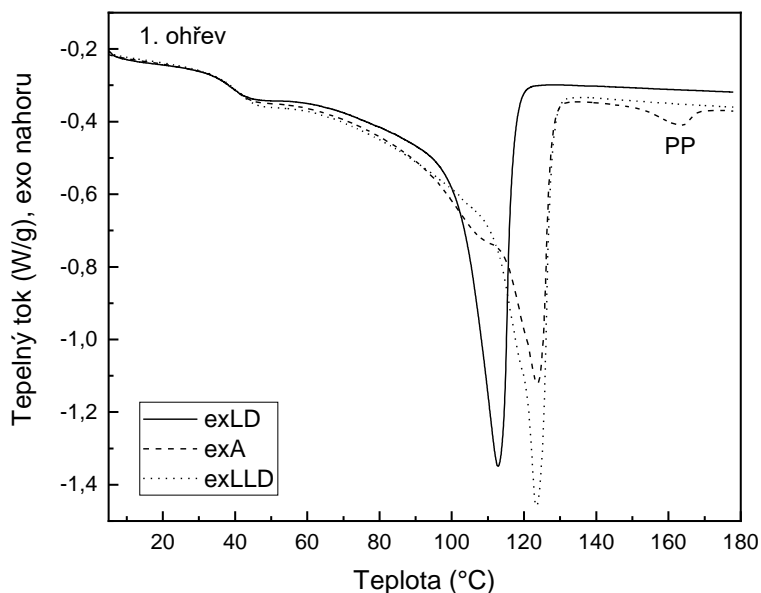


Obr. 18: Křivky prvního a druhého ohřevu vzorků regranulátu Ch3 a Ch4 a křivky ohřevu po izotermické krokové krystalizaci; PP značí pík tání polypropylénu (intenzivnější pík a tudíž větší množství je ve vz. Ch3)

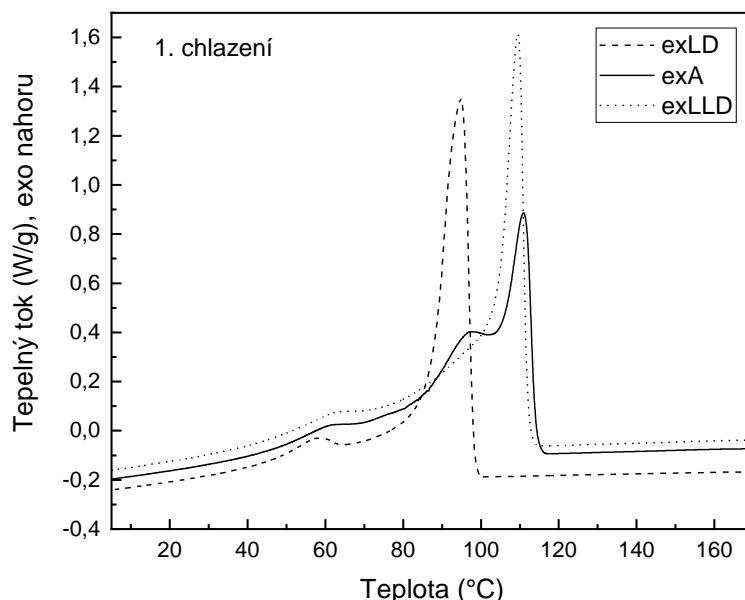
První ohřev je otiskem struktury původního materiálu, který měl v případě rPE velmi širokou distribuci krystalických oblastí – při výrobě nedošlo k postupné krystalizaci dlouhých a rozvětvených řetězců. Krokový pokles tepelného toku při teplotě asi 38 a 60 °C, podobající se skelnému přechodu, velmi pravděpodobně představuje tání nejméně dokonalejších krystalitů vzniklých dokrystalizací rPE po výrobě. Toto chování však vykazuje velké množství směsí PE i homopolymerů PE s dlouhými a/nebo krátkými větvemi, což je hezky ukázáno na obr. 19. Ten zobrazuje endotermické křivky prvního ohřevu filmů vylisovaných z extrudovaných výchozích složek směsí, tedy granulátu A a LLD, a pro porovnání také z granulátu LD. Kalorimetrické křivky prvního chlazení a druhého ohřevu těchto tří vzorků jsou uvedené na obr. 20 a 21.

Ze všech křivek je zřejmá velká podobnost pozice a tvaru křivek exA a exLLD, což znamená, že přítomný je ve velkém obsahu LLD. Přítomný je však také LD, který se projevuje málo intenzivním píkem krystalizace při 96 °C a prvním píkem tání druhého ohřevu při 110 °C. Z poměru výšky prvních dvou píků tání druhého ohřevu vzorků exA (tedy píků tání LD a LLD) lze usuzovat na obsah LD a LLD vyrobených na Zieglerových-Nattových katalyzátorech. Je však třeba zmínit, že poměr výšky píků není lineární odezvou obsahu LD a LLD [26, 28–31].

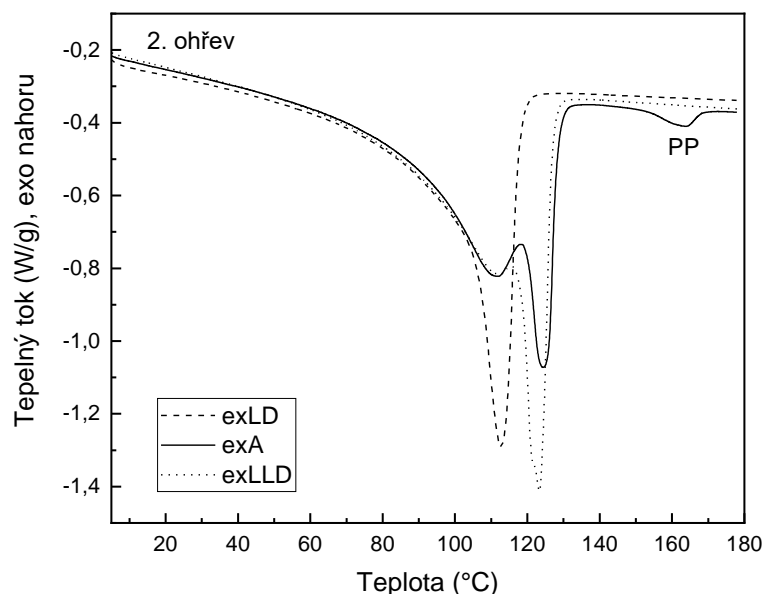
U obou polymerů je poměr výšky píků tání ovlivněný MW, MWD, typem katalyzátoru a u LLD také typem kopolymeru (nejčastěji buten, hexen a okten). Pokud však vyloučíme, že LLD v A bylo vyrobeno na metallocenovém katalyzátoru, lze usuzovat, že rPE obsahuje 40–60 % LLD. Jako výchozí předpoklad je tedy dále počítáno s tím, že exA obsahuje 50 % LLD, takže přidavek 5–20 % LLD k regranulátu neznačí skutečný obsah LLD, ale tento je 53–60 %.



Obr. 19 Křivky prvního ohřevu vzorků filmů vylisovaných z extrudovaného granulátu LD, A a LLD; PP značí pík tání polypropylénu u vz. exA

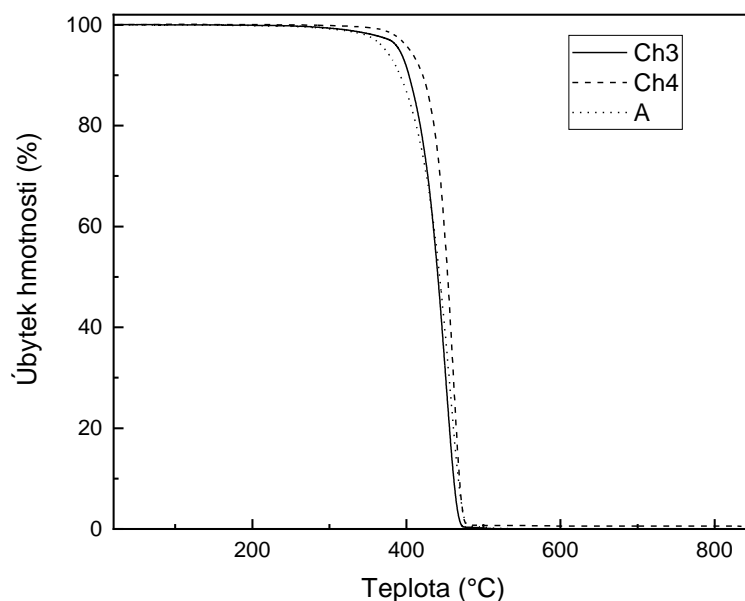


Obr. 20 Křivky prvního chlazení vzorků filmů vylisovaných z extrudovaného granulátu LD, exA a LLD



Obr. 21 Křivky druhého ohřevu vzorků filmů vylisovaných z extrudovaného granulátu LD, A a LLD; PP značí pík tání polypropylénu u vz. exA

Co se týká aditiv, byl u vzorků Ch3 a Ch4 detekován vápenec o obsahu do 0,5 % (v inertní atmosféře se rozkládal při asi 600 °C) a nízko-molekulární aditiva jako např. plastifikátory, které se rozkládaly do 350 °C (ty byly ve všech vzorcích). Jejich obsah se pohyboval v rozmezí 0,3–5,5 %. Těžké složky uvolňující se do 200 °C regranulát neobsahoval. Hlavní rozkladný krok s úbytkem hmotnosti kolem 97 °C při asi 455 °C příslušel rozkladu PE a PP. Nerozložený podíl vzorků Ch3 a Ch4 se pohyboval do 0,5 %, vzorek A se rozložil beze zbytku. Na obr. 22 jsou prezentované rozkladné křivky vzorků Ch3, Ch4 a A.

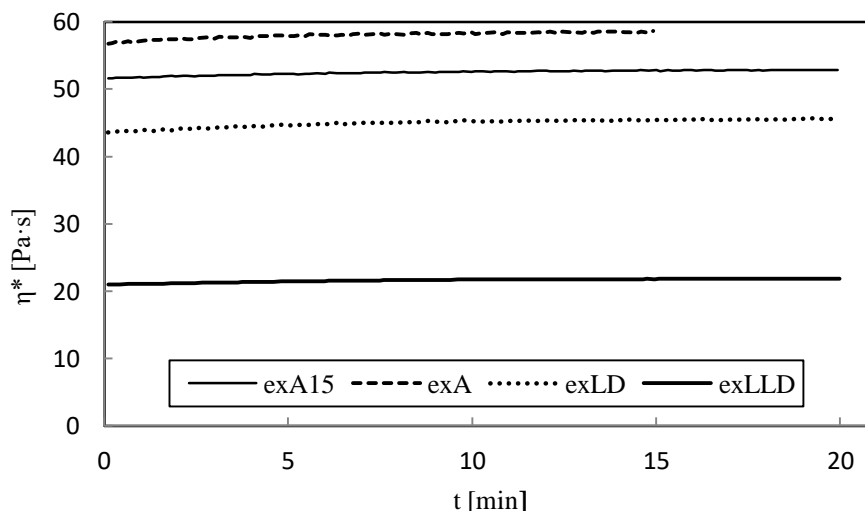


Obr. 22 Rozkladné křivky vzorků Ch3, Ch4 a A

4.2. Oscilační měření

4.2.1 Stabilita taveniny

Stabilita taveniny byla u všech vzorků určena při 190 °C na základě vyhodnocení změn komplexní viskozity (η^*) v čase. U tavenin všech vzorků viskozita stoupala, ale velmi mírně, takže ji lze považovat za konstantní, zvláště po 10 min (obr. 23). Z toho vyplývá, že při deformačním namáhání vzorků v čase za zvýšené teploty nedochází k žádným degradačním procesům a jsou tedy stabilní.



Obr. 23 Křivka testu stability vybraných vzorků směsí exA a exA15 a obou referenčních složek

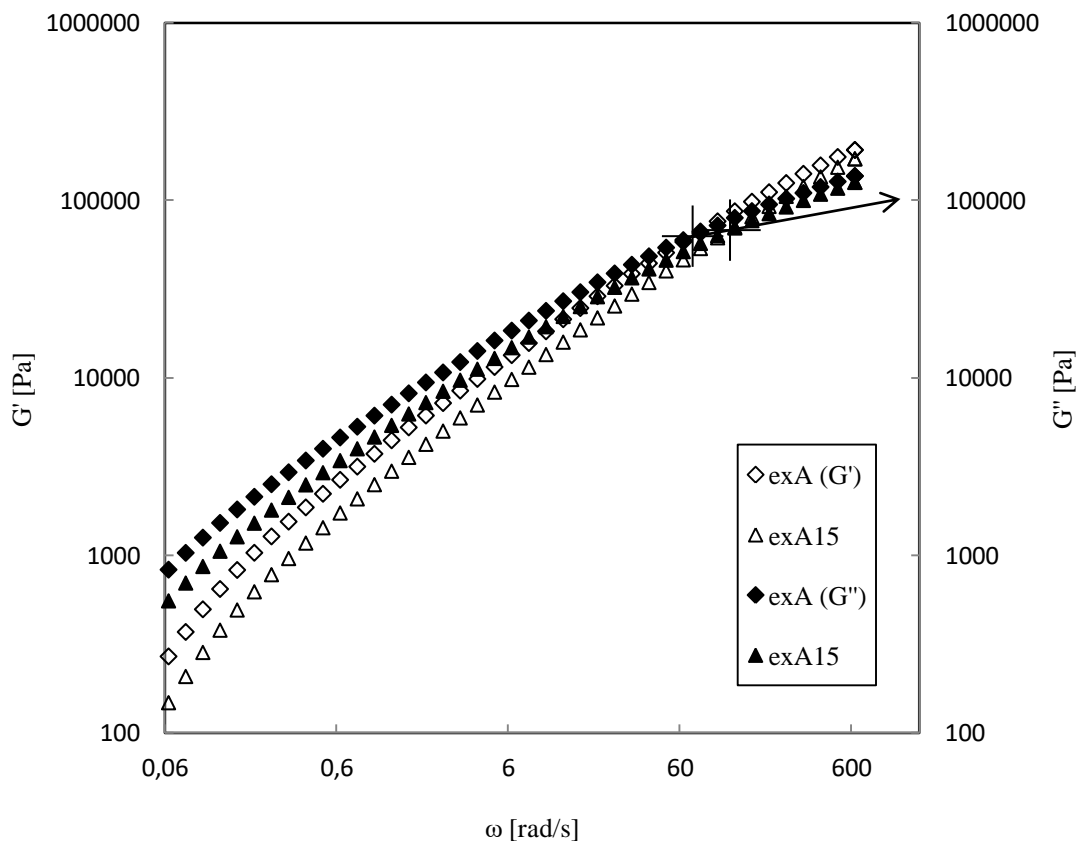
4.2.2 Molekulová hmotnost a její distribuce

Základním výstupem oscilačních reologických měření je závislost elastického (G') a viskozitního (G'') modulu na úhlové frekvenci (ω) při konstantní teplotě a následně při více zvolených teplotách.

Níže popsané trendy chování byly stejné pro všechny vzorky kromě exA20, který vykazoval podobnost se vzorkem exA. Jako příklady měření při teplotě 190 °C byly vybrány křivky vzorků exA a exA15 (uvedené na Obr. 24) a pro měření při více teplotách byly jako ukázky zvoleny křivky taveniny exA20 při 140 a 190 °C (obr. 25).

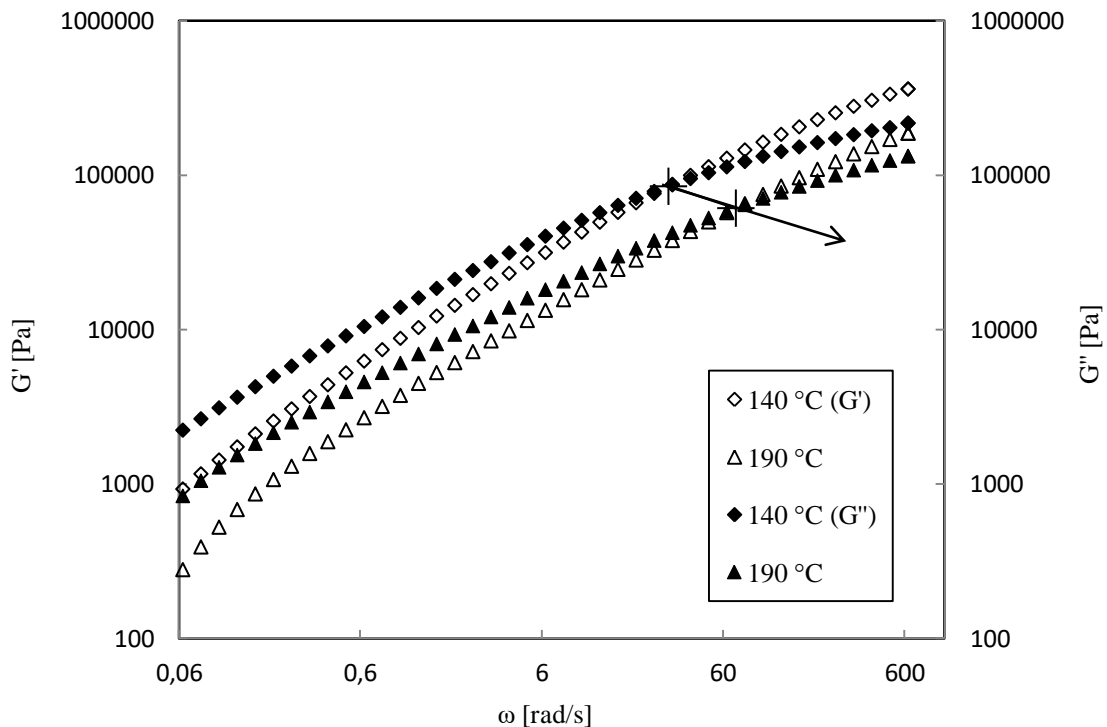
Obr. 24 ukazuje, že se vzrůstající ω roste jak G' , tak G'' . Dále lze z křivek vyčíst, že v lineární viskoelastické oblasti, ve které bylo měření prováděno, je u všech vzorků dominantní nejprve G'' až do okamžiku protnutí s G' (průsečík odpovídá relaxačnímu času taveniny), kdy nastává přechod z tokové oblasti do oblasti kaučukového plata. Vzorky se tedy chovají jako viskoelastická kapalina. Pokud by tomu bylo naopak a převažoval by nejprve G' , jednalo by se o viskoelastickou pevnou látku. Toto chování bylo stejné pro všechny měřené taveniny.

Ze směru posunu průsečíku modulů doprava lze usuzovat, že přídavek LLD k regranulátu zřejmě snižuje MW a z jeho posunu směrem nahoru, že je její distribuce užší.



Obr. 24 Závislost viskozitního a elastického modulu na úhlové frekvenci při teplotě 190 °C pro směsi exA a exA15 s vyznačením průsečíků modulů

Teplota má na hodnotu modulu také významný vliv (Obr. 25). Při měření za vyšších teplot byly zaznamenány nižší hodnoty u obou modulů – moduly s rostoucí teplotou klesaly a došlo také k posunu průsečíků G' a G'' . Ten se s rostoucí teplotou posunoval směrem k nižším hodnotám modulů ve směru vyšších hodnot frekvence, jak je to vyznačeno šipkou na obr. 25. Jelikož však byly měřeny tytéž vzorky, ke změně hodnot MW a MWD dojít nemohlo. Z toho plyne, že teplota ovlivňuje pohyblivost jednotlivých řetězců, jejich rozplétání, či vznik nových zapletenin a relaxační čas. Ze skutečnosti že G' je vyšší u exA lze usuzovat, že tento systém má vyšší počet zapletenin. Z pohybu průsečíku směrem doprava, tj. k vyšším frekvencím lze tvrdit, že relaxační čas jakožto reciproká hodnota ω klesá [32].



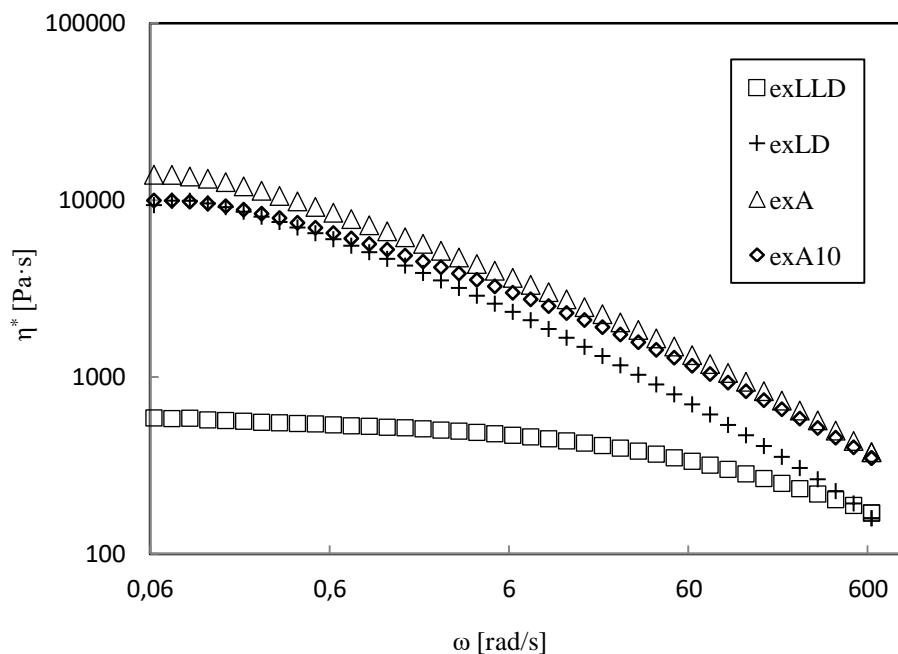
Obr. 25 Závislost viskozitního a elastického modulu na úhlové frekvenci při teplotě 140 a 190 °C pro směs exA20 s vyznačením průsečíků modulů; šipka značí trend posunu průsečíků tavenin

4.2.3 Míra zapletenin

Míra zapletenin v tavenině byla posouzena ze závislosti η^* na ω . Na obr. 26 je tato závislost znázorněna pro taveniny exA, exA10 a čisté polymerní složky. Na počátku křivek lze vidět plato, což znamená, že při nízkých frekvencích se klubka polymerních řetězců pohybují jako celky a vzorky se chovají jako Newtonovské kapaliny, přičemž nejdéle toto chování vykazuje exLLD. Důvodem je patrně obsah krátkých, daleko od sebe umístěných bočních řetězců. S rostoucí ω dochází k poklesu η^* tedy ke smykovému zředění. To je důsledkem rozplétání a orientace řetězců. Pokles viskozity je více či méně strmý kvůli různému obsahu různě dlouhých bočních větví. Nejstrmější pokles byl zaznamenán u čistého LD, který obsahuje dlouhé boční větve a tedy největší počet zapletenin.

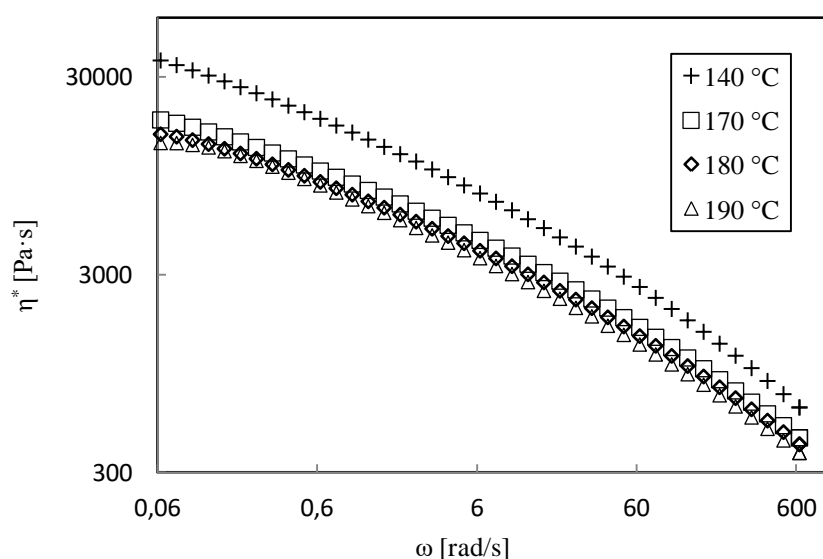
Z grafu lze vyčíst, že přidavek LLD k regranulátu nejenže celkově snižuje viskozitu, ale také prodlužuje Newtonovské chování materiálu a zmírňuje směrnici poklesu. Toto obecně platilo pro vzorky exA5 až exA15, kdy zvyšováním podílu LLD skutečně docházelo k většímu snížení η^* a zmírnění směrnice.

Zajímavé však je, že obohacení regranulátu o 20 % LLD nijak neovlivnilo η^* a vzorek vykazoval stejné chování jako exA. Toto bylo patrně zapříčiněno interakcemi řetězců mezi sebou.



Obr. 26 Závislost komplexní viskozity na úhlové frekvenci vzorků exA, exA10, exLD a exLLD při teplotě 190 °C

Podobně jako u G' a G'' , i na průběh η^* má vliv teplota. Její zvýšení mělo u všech vzorků za následek celkové snížení viskozity. Viskozitní plato bylo nejvýraznější u exLLD a u ostatních vzorků pak v pořadí exA15, exA10, exA5, exA, exA20, exLD. Strmost poklesu měla opačný trend, tj. nejstrmější směrnici měl exLD. Obr. 27 ukazuje výše popsané chování viskozity u vzorku exA. Je patrný pokles s teplotou a při 190 °C lze vidět i lehké plato, což vypovídá o Newtonovském chování při nízké úhlové frekvenci.

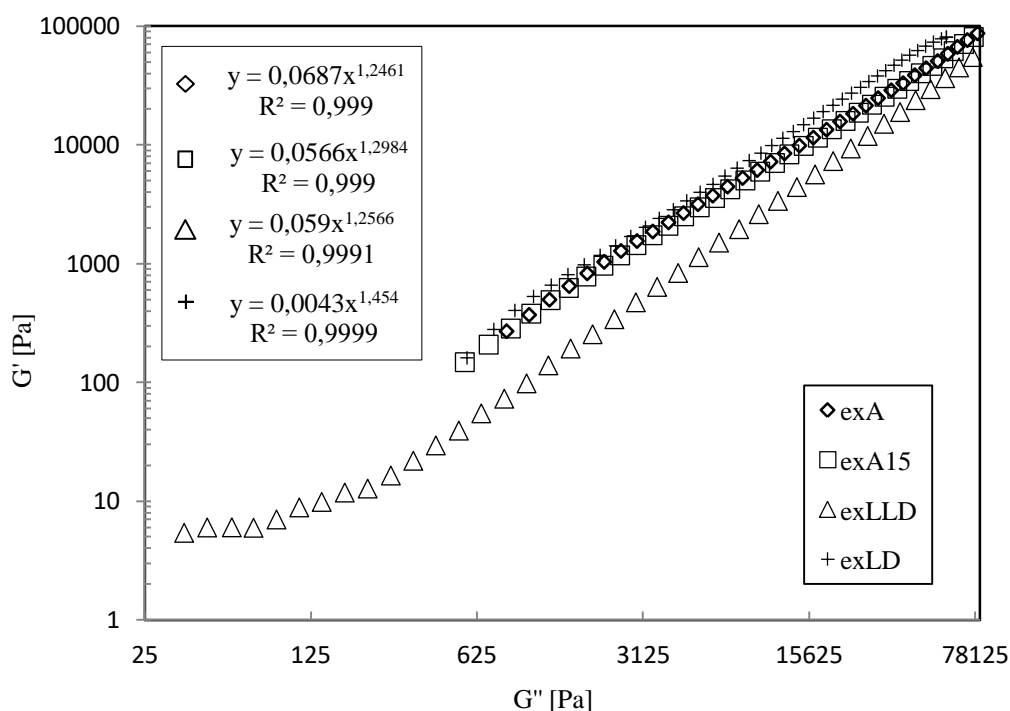


Obr. 27 Křivky komplexní viskozity vzorku exA při teplotách 140, 170, 180 a 190 °C

4.2.4 Elasticita tavenin

Elasticita tavenin byla určena ze závislosti G' na G'' . Na základě obr. 28 lze tvrdit, že nejnižší elasticitu má tavenina čistého LLD, zatímco nejvyšší elasticitu má čisté LD (křivky jsou nejbližší ose y). Jelikož G' roste s rostoucí polydisperzitou, je možné říci, že LD má také nejvyšší index polydisperzity, což je způsobeno přítomností dlouhých bočních větví.

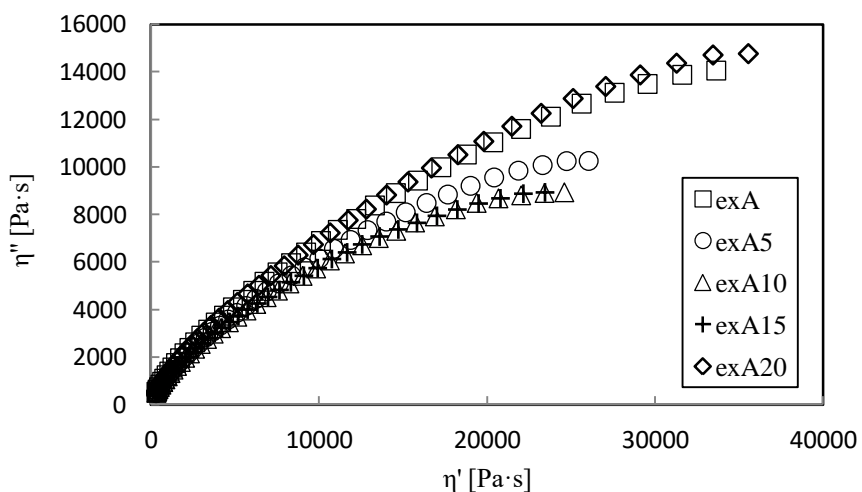
Při nízkých úhlových frekvencích je elasticita všech směsí blíže elasticitě LD, ale při vysokých ω se blíží LLD. Toto chování je pravděpodobně zapříčiněno různou mírou deformace a rozplétání řetězců [9, 12]. Jelikož směrnice všech křivek jsou menší než 2, lze tvrdit, že taveniny nejsou ani homogenní ani izotropní [13].



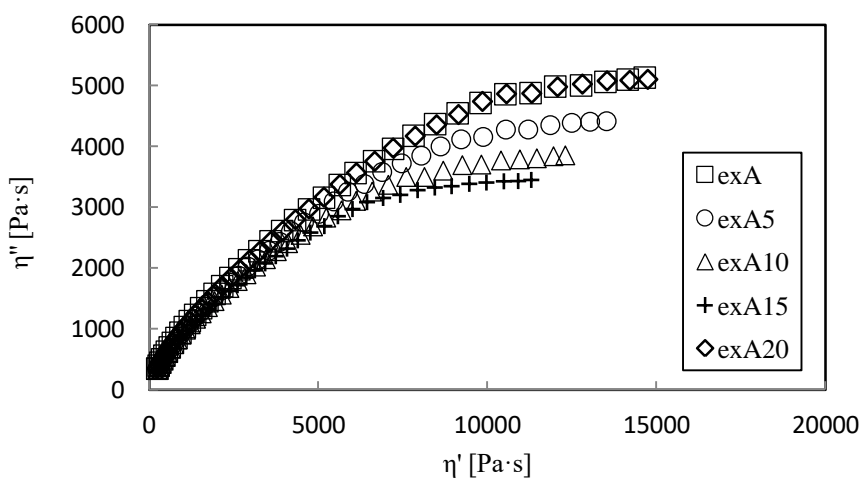
Obr. 28 Křivky závislosti G' na G'' vzorků exA, exLD a ex LLD

4.2.5 Mísitelnost směsí

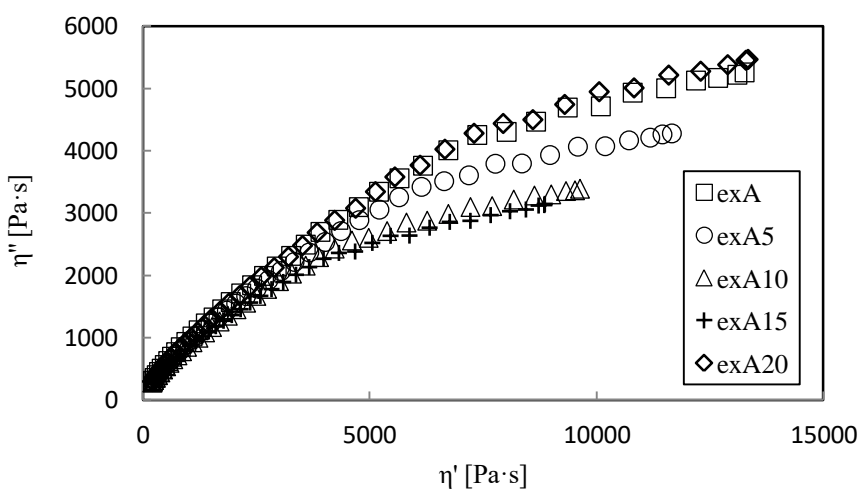
Mísitelnost směsí v tavenině lze v případě oscilačních měření posoudit z empiricky vyvinutých Cole-Cole grafů (obr. 29, 30, 31). Z obr. 29 je zřejmé, že při teplotě 140 °C jsou mísitelné pouze vzorky exA10 a exA15, jelikož uvedené křivky tvaru části kružnice mají stejný poloměr a dochází u nich tedy k překryvu po celé jejich délce. Za teploty 180 °C jsou v tavenině mísitelné vzorky exA a exA20 a při teplotě 190 °C nejsou mísitelné žádné. Vzhledem k tomu, že za různých teplot dochází k překryvu Cole-Cole křivek u různých dvojic vzorků, lze usoudit, že teplota hraje u mísitelnosti v tavenině významnou roli [15].



Obr. 29 Cole-cole graf pro všechny směsi při teplotě 140 °C



Obr. 30 Cole-cole graf pro všechny směsi při teplotě 180 °C

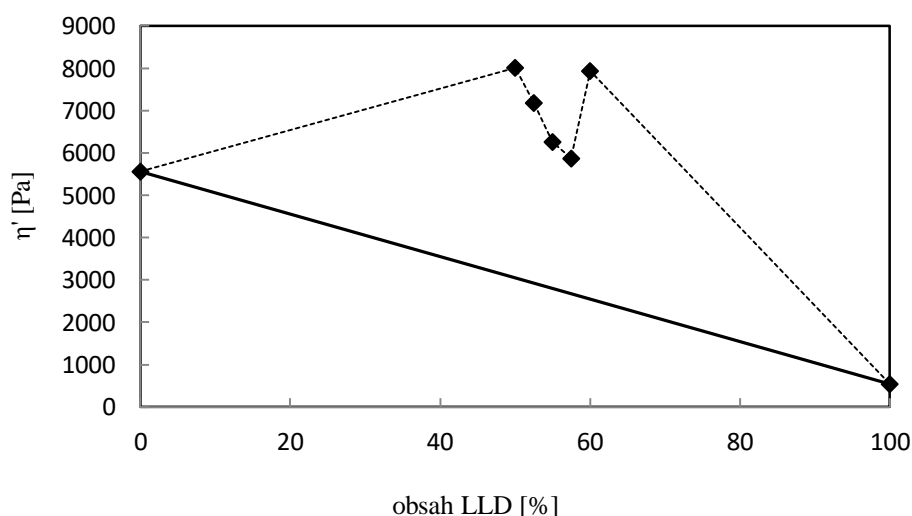


Obr. 31 Cole-cole graf pro všechny směsi při teplotě 190 °C

Mísitelnost směsí byla dále vyhodnocována pomocí pravidla aditivity ze závislosti η' , G' , a η^* na procentuálním obsahu LLD ve vzorcích [20]. Jelikož byl trend u všech grafů víceméně stejný, jako příklad je zde uvedena pouze křivka závislosti η' . Jak si lze povšimnout na obr. 32, body označující vzorky exA až exA20 neleží na spojnici bodů čistých složek, lze říci, že LD s LLD není za teploty 190 °C v daných hmotnostních poměrech v tavenině mísitelná. Při ostatních teplotách vypadaly závislosti η' obdobně, tudíž lze tento závěr zobecnit i pro ně.

Lze také pozorovat, že vzorky exA a exA20 mají přibližně stejné hodnoty viskozity. Tato skutečnost potvrzuje podobnost chování tavenin u těchto dvou vzorků.

Protože křivka vykazuje pozitivní odchylku od spojnice čistých složek, jednotlivé fáze směsí mezi sebou i přes svou vzájemnou nemísitelnost interagují. Pokud by byla odchylka negativní, složky by spolu neinteragovaly.

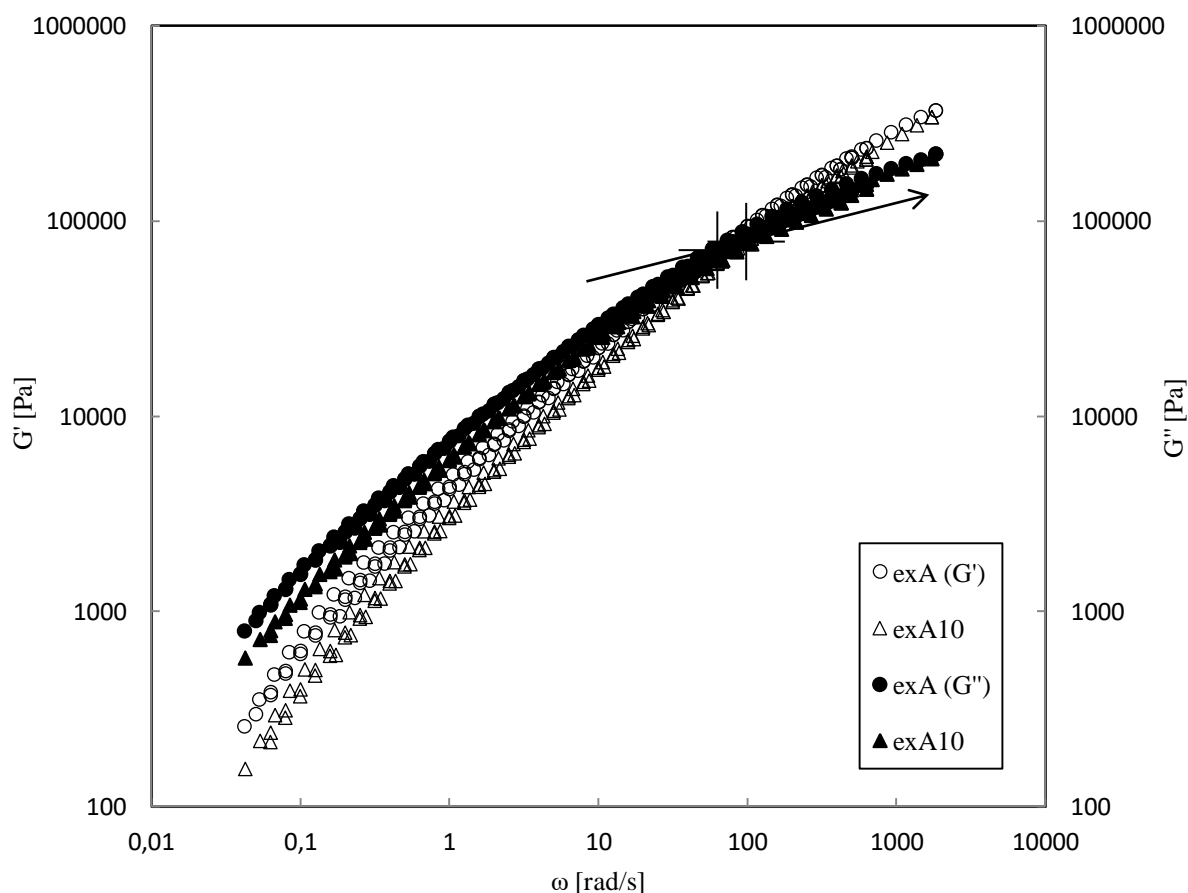


Obr. 32 Křivka závislosti dynamické viskozity ($\omega \approx 0,5$ rad/s) na procentuálním obsahu LLD v jednotlivých vzorcích při teplotě 190 °C

4.2.6 TTS křivky

Za účelem eliminace vlivu teploty na G' a G'' , byly vytvořeny TTS křivky s referenční teplotu 170 °C. Pro určení teplotně závislého faktoru posunu byla použita Arrheniova rovnice (7), jelikož zvolený teplotní rozsah měření nesplňoval podmínku WLF rovnice (6) $T < T_g + 100$ °C.

V ideálním případě by superpozicí křivek mělo dojít ke vzniku jedné celistvé křivky [14, 33]. K tomu však nedošlo, jak je vidět na obr. 33 pro taveninu exA a exA10. Je však patrné, že master křivka pro G'' je přesnější, zatímco křivka G' vykazuje odchylky, které byly největší pro vzorky exA a exA20. Trend posunu průsečíku G' a G'' zůstal stejný jako u závislostí jednotlivých vzorků [33]. Jelikož bylo měření prováděno vysoko nad bodem T_g a vzorky byly tedy ve formě taveniny, můžeme vyloučit vliv případných krystalitů na výslednou exaktnost TTS křivek. Chyba je přisuzována obsahu aditiv (plastifikátorů a vápence, viz 4.1), které mohly ovlivnit pohyb makromolekul v tavenině včetně interakce bočních větví, a tím i výslednou TTS křivku.



Obr. 33 TTS křivky G' a G'' na ω pro vzorky exA a exA10 při referenční teplotě 170 °C

4.3. Smyková měření

4.3.1 Nulová smyková viskozita

Pro zhodnocení typu kapaliny byla nejprve vynesena závislost smykového napětí na smykové rychlosti v lineárních souřadnicích. Jelikož křivka začínala v samém počátku souřadného systému, bylo vyloučeno Binghamovské chování tavenin [11].

Nulová smyková viskozita byla vyhodnocená ze závislosti η na $\dot{\gamma}$ po proložení Crossovým modelem (tabulka 2). Skutečnost, že hodnota η_0 roste se zvyšujícím se obsahem dlouhých bočních řetězců, lze prokázat porovnáním η_0 obou čistých složek. Lze vidět, že u LD je tato veličina mnohonásobně vyšší než u LLD, protože LLD obsahuje pouze krátké boční větve s nízkou četností výskytu. Když tento poznatek vztáhneme na směsi exA až exA15, je zřejmé, že η_0 klesá, protože přidávkem LLD se snižuje obsah dlouhých bočních větví. Tento trend však už není v souladu exA20. Tato odchylka je pravděpodobně zapříčiněna interakcemi mezi řetězci s následným vznikem zapletenin, které brání reptacnímu mechanismu konformačního přeuspořádání při pohybu řetězců v tavenině [8, 9].

Tabulka 2 Nulová smyková viskozita vzorků

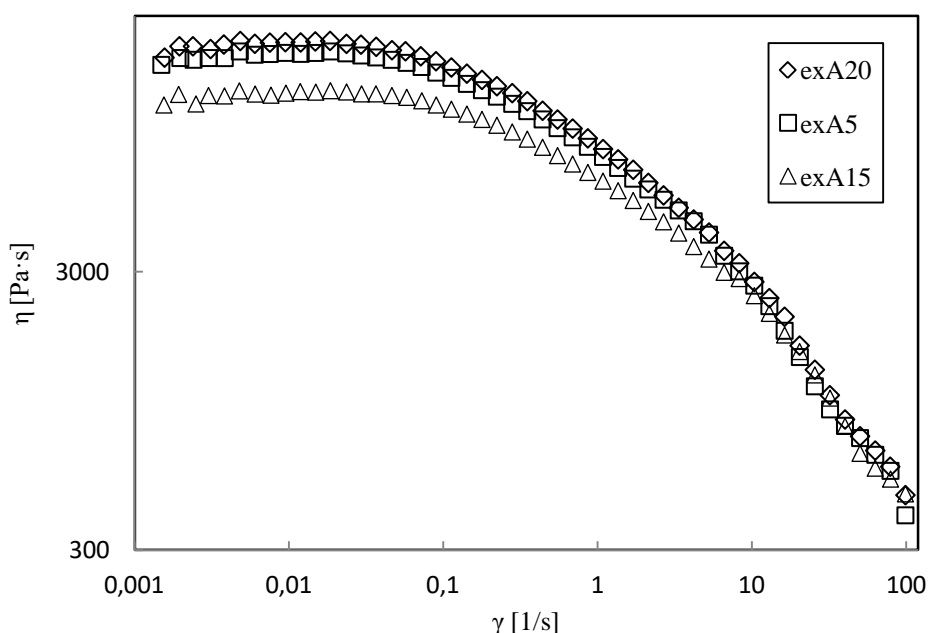
	LLD	LD	ex	ex5	ex10	ex15	ex20
η_0 [kPa·s]	0,59	14,64	21,19	18,29	13,81	13,34	20,19

4.3.2 Struktura a elasticita taveniny

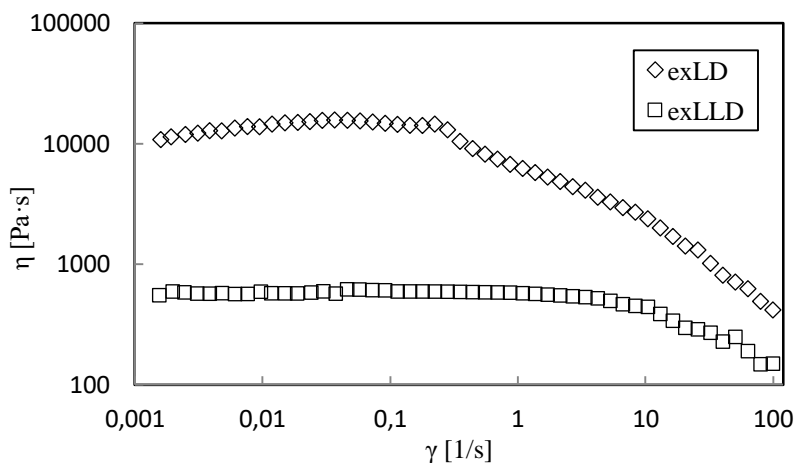
Jak lze vidět z průběhu křivek vybraných směsí na obr. 34, zatímco při nízkých $\dot{\gamma}$ se velikost η drží přibližně na hodnotě η_0 , s narůstající $\dot{\gamma}$ dochází ke smykovému zředění. Stejně je tomu i u LLD (obr. 35), kde však výraznější pokles η zaznamenáváme až při vyšších smykových rychlostech.

U čistého LD (obr. 35) dochází nejprve ke smykovému zpevnění a až poté ke zředění. To je opět pravděpodobně způsobeno obsahem dlouhých bočních řetězců, které nejprve vytvoří zapleteniny a viskozita vzroste. Následně dojde k jejich rozpletení a viskozita začne klesat jako u ostatních vzorků.

Protože přidavek LLD snižuje η , snižuje se i MW, avšak zvyšuje se MWD. Toto platí pro všechny vzorky s výjimkou exA20, kdy naopak η vzrostla. Je to dáno pravděpodobně strukturou a uspořádáním makromolekul a jejich vzájemnými interakcemi [9].



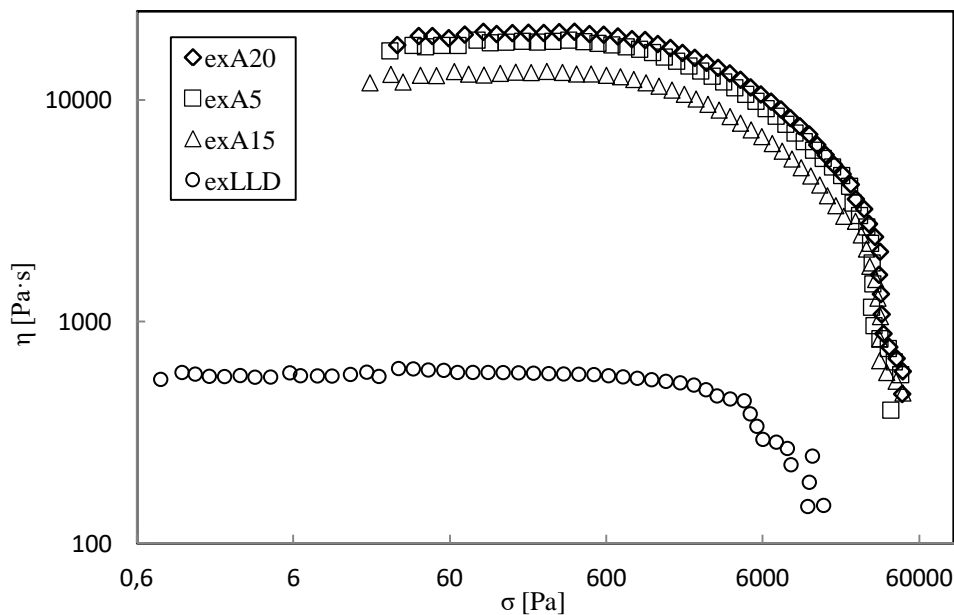
Obr. 34 Závislost zdánlivé viskozity na smykové rychlosti vzorků exA5, exA15 a exA20



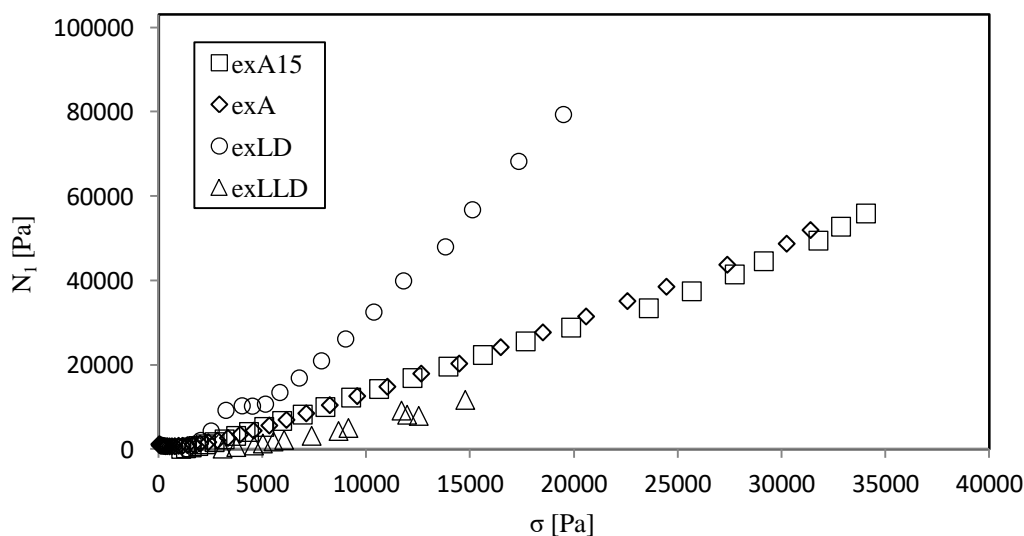
Obr. 35 Křivky závislosti η na $\dot{\gamma}$ pro exLD a exLLD

Změna struktury při deformaci byla určována ze závislosti η na σ [8, 9]. S poklesem viskozity vzrůstá plasticita materiálu a tavenina přechází z chování pevné látky přes mez kluzu do chování kapalné látky. Z obr. 36 je vidět, že jako první dojde k výše zmíněné změně u LLD. Prudký pokles viskozity při vysokých smykových napětích na konci křivek je patrně projev tokové nestability.

Elasticita a MWD byly vyhodnocovány ze závislosti prvního rozdílu normálového napětí (N_1) na σ , který byl vypočten z naměřených hodnot $\dot{\gamma}$ a prvního koeficientu normálového napětí (ψ_1) pomocí rovnice 9. Nejvyšší elasticitu vykazovala tavenina LD, poté exA a exA20 (opět zřejmá podobnost jejich chování) a nejnižší elasticitu měla tavenina LLD (obr. 37). V případě MWD byl trend opačný, tj. nejvyšší MWD mělo LLD a vzorky exA15 a exA10, nejnižší pak LD, exA a exA20.



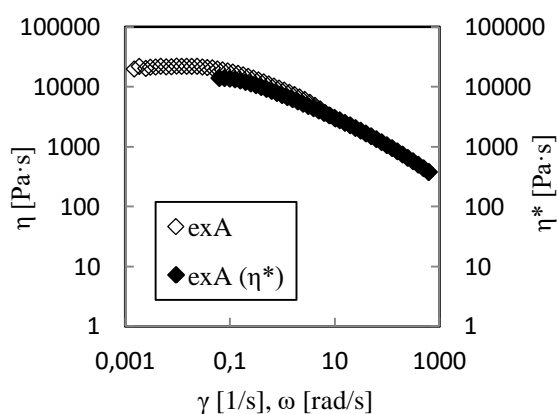
Obr. 36 Křivka závislosti η na σ pro vzorky exA5, exA15, exA20 a exLLD



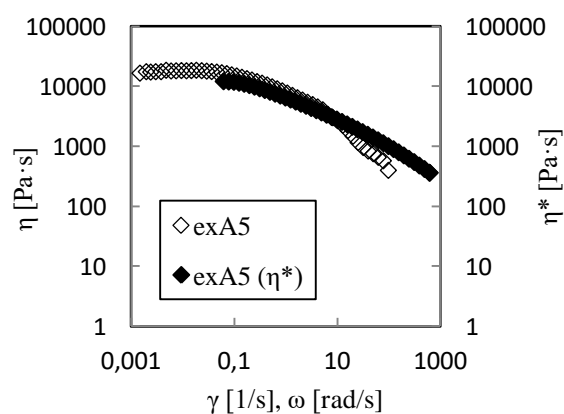
Obr. 37 Křivka prvního rozdílu normálového napětí v závislosti na smykovém napětí pro vzorky exA, exA15, exLD a exLLD

4.3.3 Mísitelnost směsí

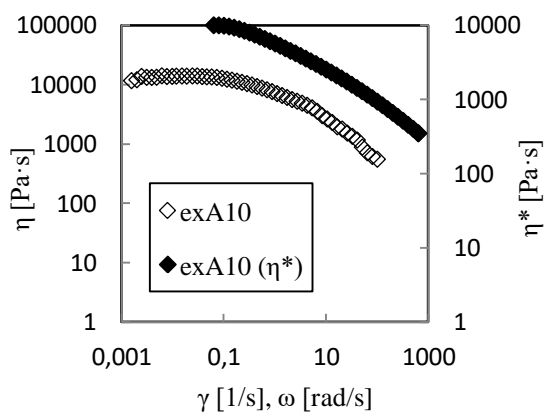
Mísitelnost tavenin směsí byla určována při 190 °C na základě Cox-Merzova pravidla, podle něhož byly srovnány grafy závislosti komplexní viskozity na úhlové frekvenci a zdánlivé viskozity na smykové rychlosti, tedy změna viskozity oscilačního a smykového měření. V případě, kdy došlo k překryvu oscilačních a smykových dat, byla tavenina směsi považována za mísitelnou [8, 9, 20], jak tomu bylo v případě směsi exA a exA20 (obr. 38). Tavenina směsi exA5 (obr. 39) vykazala při vyšší smykové rychlosti lehkou odchylku η od η^* a mísitelná tedy není. Stejně tak není mísitelný ani vzorek exA10 (obr. 40) a vzorek exA15, jejichž Cox-Merzovy grafy vypadaly stejně.



Obr. 38 Cox-Merzův graf pro vzorek exA



Obr. 39 Cox-Merzův graf pro vzorek exA5



Obr. 40 Cox-Merzův graf pro vzorek exA10

5. ZÁVĚR

V této práci byl zkoumán vliv přídatku velmi nízko hustotního polyetylénu (LLD) v množství 5–20 % na reologické vlastnosti taveniny recyklovaného polyetylénu (rPE). S geometrií deska-deska byla provedena jak měření oscilační, tak smyková (toková). Tokové testy ukázaly, že změna viskozity v čase byla u každé z tavenin vzorků při 190 °C zanedbatelná a taveniny byly považovány za stabilní. Všechny taveniny vykázaly viskoelastické chování, při nízkých frekvencích oscilace a nízkých smykových rychlostech se ale chovaly jako Newtonovské kapaliny. Binghamovský a Bogerovský charakter byl vyloučen. Zvýšení teploty mělo za následek snížení viskozity v rámci každého ze vzorků.

Bylo prokázáno, že přídatek LLD snižuje molekulovou hmotnost (MW) i relaxační čas taveniny a rozšiřuje distribuci MW. Co se týče viskozity, u směsí s přídatkem 5–15 % LLD byl v závislosti na jeho obsahu zaznamenán její postupný pokles, zatímco u vzorku s obsahem 20 % LLD (exA20) byla viskozita téměř totožná s viskozitou rPE. Ke strmějšímu poklesu viskozity došlo u vzorků s vyšším obsahem dlouhých bočních větví, tj. nejvyšší strmost byla zaznamenána u nízko-hustotního polyetylénu (LD) a rPE. Poté však následoval exA20, u něhož patrně více než obsah dlouhých bočních řetězců hrála roli vzájemná interakce řetězců LD a LLD. Newtonovské chování vykazovaly nejdéle vzorky s nízkým obsahem dlouhých bočních řetězců, v pořadí LLD, exA15, exA10, exA5, rPE spolu s exA20 a LD, který vykazoval v závislosti na úhlové frekvenci nejkratší viskozitní plato.

Elasticita a PDI tavenin, které byly dány obsahem dlouhých bočních řetězců, byly nejvyšší u LD, rPE a exA20. Elasticita a PDI dále klesala od exA5 až k LLD. Plasticita vzorků měla trend opačný.

Mísitelnost směsí byla vyhodnocena z obou typů reologických měření. Z oscilačních měření bylo zjištěno, že na mísitelnost rPE a LLD v tavenině má značný vliv teplota. Pomocí Cole-Cole grafů byla prokázána mísitelnost ve směsi exA10 a exA15 při teplotě 140 °C a při 180 °C v tavenině rPE a u směsi exA20. Na základě pravidla aditivity a Cole-Cole grafů byly všechny vzorky nemísitelné při teplotě 190 °C, což však bylo v rozporu s výsledkem získaným na základě Cox-Merzova pravidla, kdy byla mísitelnost při této teplotě zjištěna u taveniny rPE a směsi exA20. Rozpor je však pouze zdánlivý, protože oscilační měření posuzují mísitelnost v oblasti lineární elasticity, kdežto Cox-Merzovo pravidlo dává do vztahu oba typy měření při vyšších hodnotách úhlové frekvence a smykové rychlosti. Je tedy zřejmé, že kromě teploty v oblasti lineární elasticity má na mísitelnost LD a LLD vliv také míra deformace taveniny.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.
- [2] SHAMIRI, Ahmad, Mohammed CHAKRABARTI, Shah JAHAN, Mohd HUSSAIN, Walter KAMINSKY, Purushothaman ARAVIND a Wageeh YEHYE. The Influence of Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts on Polyolefin Structure, Properties, and Processing Ability. *Materials* [online]. 2014, **7**(7), 5069-5108 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.3390/ma7075069. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/7/7/5069>
- [3] BARNES, Howard A., J. F. HUTTON a Kenneth WALTERS. *An introduction to rheology*. New York: Distributors for the U.S. and Canada, Elsevier Science Pub. Co., 1989. Rheology series, 3. ISBN 04-448-7140-3.
- [4] BARNES, Howard A. *A handbook of elementary rheology*. 1. Aberystwyth: University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000. ISBN 978-0953803200.
- [5] SUNTHAR, P. Polymer Rheology. *Rheology of Complex Fluids* [online]. New York, NY: Springer New York, 2010, 2010-8-31, , 171-191 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1007/978-1-4419-6494-6_8. ISBN 978-1-4419-6493-9. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4419-6494-6_8
- [6] Viscosity of Newtonian, Shear Thinning and Shear Thickening fluids as a function of shear rate. In: *RheoSense* [online]. [cit. 2019-05-11]. Dostupné z: https://www.rheosense.com/hs-fs/hubfs/Viscosity_Basics/NewtoninaVsNonNewtonianViscosity.png?width=371&name=NewtoninaVsNonNewtonianViscosity.png
- [7] Fig. 1: (a) Schematic representation of a typical rheometry setup, with the sample placed between two plates. (b) Schematic stress response to oscillatory strain deformation for an elastic solid, a viscous fluid and a viscoelastic material. In: *Eindhoven University of Technology* [online]. [cit. 2019-05-11]. Dostupné z: <https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcRXrVtgp4WtYwB05ulBSXZeeB3aVG9DJaYLu-35gwkt7MeW148R>
- [8] MORRISON, Faith A. *Understanding rheology*. New York: Oxford University Press, 2001. Topics in chemical engineering (Oxford University Press). ISBN 01-951-4166-0.
- [9] HAN, Chang Dae. *Rheology and processing of polymeric materials* [online]. New York: Oxford University Press, 2007 [cit. 2019-05-02]. ISBN 978-0-19-518783-0. Dostupné z: <https://epdf.tips/rheology-and-processing-of-polymeric-materials-volume-1-polymer-rheology.html>
- [10] RHEOLOGY – FROM LIQUIDS TO SOLIDS. In: *TA Instruments* [online]. 2018 [cit. 2019-05-12]. Dostupné z: <https://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/2018-06-Waters-TA-Roadshow-Rheology.pdf>
- [11] AR Rheometer Certified User Course IV Data Interpretation. In: *TA Instruments* [online]. 2006 [cit. 2019-05-12]. Dostupné z: <https://www.tainstruments.com/>
- [12] YE, Zhibin, Fahad ALOBAIDI a Shiping ZHU. Melt Rheological Properties of Branched Polyethylenes Produced with Pd- and Ni-Diimine Catalysts. *Macromolecular Chemistry and Physics* [online]. 2004, **205**(7), 897-906 [cit. 2019-05-02]. DOI: 10.1002/macp.200300128. ISSN 1022-1352. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/macp.200300128>

- [13] CHAE, Dong Wook, Kwang Jin KIM a Byoung Chul KIM. Effects of silicalite-1 nanoparticles on rheological and physical properties of HDPE. *Polymer* [online]. 2006, **47**(10), 3609-3615 [cit. 2019-05-02]. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.03.053. ISSN 00323861. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386106003594>
- [14] Guidelines for using TTS. In: *TA Instruments* [online]. [cit. 2019-05-12]. Dostupné z: http://www.tainstruments.com/pdf/literature/APN001_Guidelines_for_using_TTS.pdf
- [15] DELGADILLO-VELÁZQUEZ, O., S. G. HATZIKIRIAKOS a M. SENTMANAT. Thermorheological properties of LLDPE/LDPE blends. *Rheologica Acta* [online]. 2008, **47**(1), 19-31 [cit. 2019-05-02]. DOI: 10.1007/s00397-007-0193-8. ISSN 0035-4511. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00397-007-0193-8>
- [16] HO, Kam, Larry KALE a Scott MONTGOMERY. Melt strength of linear low-density polyethylene/low-density polyethylene blends. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2002, **85**(7), 1408-1418 [cit. 2019-05-13]. DOI: 10.1002/app.10677. ISSN 0021-8995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.10677>
- [17] Figure 1. Cole–Cole plot of aged and non-aged PLA4042D. In: *TA Instruments* [online]. [cit. 2019-05-12]. Dostupné z: https://res.mdpi.com/molecules/molecules-23-02682/article_deploy/html/images/molecules-23-02682-g001.png
- [18] Understanding Rheology of Thermoplastic Polymers. In: *TA Instruments* [online]. [cit. 2019-05-13]. Dostupné z: http://www.tainstruments.com/pdf/literature/AAN013_V_1_U_Thermoplast.pdf
- [19] MALKIN, Aleksandr Jakovlevič. *Rheology fundamentals* [online]. Toronto-Scarborough: ChemTec Publishing, c1994 [cit. 2019-05-13]. Fundamental topics in rheology. ISBN 18-951-9809-7.
- [20] HUSSEIN, Ibnelwaleed A. a Michael C. WILLIAMS. Rheological study of the influence of branch content on the miscibility of octene m-LLDPE and ZN-LLDPE in LDPE. *Polymer Engineering and Science* [online]. 2004, **44**(4), 660-672 [cit. 2019-05-03]. DOI: 10.1002/pen.20060. ISSN 0032-3888. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.20060>
- [21] RHEOLOGY APPLICATIONS NOTETHE PRINCIPLES AND APPLICATIONS OF THE COX-MERZ RULE. In: *TA Instruments* [online]. [cit. 2019-05-13]. Dostupné z: <http://www.tainstruments.com/pdf/literature/RN14.pdf>
- [22] FIG. 8. Zero-shear viscosity as a function of the LDPE content for LLDPE/LDPE blends and prediction of Einstein model for 10% LLDPEblend (T05150C). [online]. In: *Wiley Online Library*. [cit. 2019-05-13]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pen.23652>
- [23] HU, Shi-Ru, Thein KYU a Richard S. STEIN. Characterization and properties of polyethylene blends I. Linear low-density polyethylene with high-density polyethylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [online]. **25**(1), 71-87 [cit. 2019-05-03]. DOI: 10.1002/polb.1987.090250106. ISSN 08876266. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/polb.1987.090250106>
- [24] WIGNALL, G. D., J. D. LONDONO, J. S. LIN, R. G. ALAMO, M. J. GALANTE a L. MANDELKERN. Morphology of Blends of Linear and Long-Chain-Branched Polyethylenes in the Solid State: A Study by SANS, SAXS, and DSC. *Macromolecules* [online]. 1995, **28**(9), 3156-3167 [cit. 2019-05-03]. DOI: 10.1021/ma00113a018. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00113a018>

- [25] WANG, Bin a Han-Xiong HUANG. *Formation mechanism of crystal morphologies in LLDPE/HDPE blends investigated via water-assisted and conventional injection molding* [online]. 2012, **52**(1), 117-124 [cit. 2019-05-03]. DOI: 10.1002/pen.22053. ISSN 00323888. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.22053>
- [26] LEE, Heon Sang a Morton M. DENN. *Blends of linear and branched polyethylenes* [online]. 2000, **40**(5), 1132-1142 [cit. 2019-05-03]. DOI: 10.1002/pen.11241. ISSN 0032-3888. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.11241>
- [27] ARNAL, M. L., E. CAÑIZALES a A. J. MÜLLER. *Thermal and morphological evaluation of very low density polyethylene/high density polyethylene blends* [online]. 2002, **42**(10), 2048-2063 [cit. 2019-05-03]. DOI: 10.1002/pen.11096. ISSN 00323888. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.11096>
- [28] AJJI, A., P. SAMMUT a M. A. HUNEAULT. Elongational rheology of LLDPE / LDPE blends. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2003, **88**(14), 3070-3077 [cit. 2019-05-03]. DOI: 10.1002/app.11931. ISSN 0021-8995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.11931>
- [29] XIAOBING, Wu, Chen JIAQI a Zeng XINGRONG. The application of DSC in identification of LDPE/LLDPE blends mulching film. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* [online]. 1991, 1991/05/01, **189**(1), 183-193 [cit. 2019-05-03]. DOI: 10.1002/apmc.1991.051890117. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/apmc.1991.051890117>
- [30] PRASAD, A. A quantitative analysis of low density polyethylene and linear low density polyethylene blends by differential scanning calorimetry and fourier transform infrared spectroscopy methods [online]. 1998, **38**(10), 1716-1728 [cit. 2019-05-03]. DOI: 10.1002/pen.10342. ISSN 0032-3888. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.10342>
- [31] KYU, T., Shi-Ru HU a R. S. STEIN. Characterization and properties of polyethylene blends II. Linear low-density with conventional low-density polyethylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [online]. **25**(1), 89-103 [cit. 2019-05-03]. DOI: 10.1002/polb.1987.090250107. ISSN 08876266. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/polb.1987.090250107>
- [32] NARANJO, Alberto. *Plastics testing and characterization: industrial applications*. Cincinnati: Hanser, 2008. 3297 (01 0187). ISBN 978-1569904251.
- [33] TAJVIDI, Mehdi, Robert H. FALK a John C. HERMANSON. Time-temperature superposition principle applied to a kenaf-fiber/high-density polyethylene composite. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2005, **97**(5), 1995-2004 [cit. 2019-05-03]. DOI: 10.1002/app.21648. ISSN 0021-8995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.21648>

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

DSC	– diferenční skenovací kalorimetrie
HCl	– kyselina chlorovodíková
HDPE	– vysoko hustotní polyetylén
HF	– kyselina fluorovodíková
HNO ₃	– kyselina dusičná
H ₂ SO ₄	– kyselina sírová
LDPE, LD	– nízko hustotní polyetylén
LLDPE, LLD	– velmi nízko hustotní polyetylén
LVR	– lineární viskoelastická oblast
m	– metallocenový katalyzátor
MFI	– index toku taveniny
MW	– molekulová hmotnost
MWD	– distribuce molekulových hmotností
Newton.	– Newtonovský
PDI	– index polydisperzity
PE	– polyetylén
PLA	– kyselina polyléččná
PMMA	– polymethylmetakrylát
PS	– polystyren
PVDF	– polyvinyliden difluorid
TGA	– termogravimetrická analýza
TTS	– křivky superpozice teplotního a časového měření
UHMWPE	– polyetylén s ultra vysokou molekulovou hmotností
WLF	– Williams-Landel-Ferry
ZN	– Zieglerův-Nattův katalyzátor