

3 Závislost viskozity na procesních a molekulárních parametrech

3.1 Závislost viskozity na teplotě

Závislost viskozity na teplotě lze popsat teoretickými i empirickými modely.

Empirický vztah, který velice dobře vystihuje experimentálně stanovené závislosti viskozity amorfních polymerních tavenin na teplotě v teplotním intervalu (T_g , $T_g + 100$ K) je **WLF** (Williams-Landel-Ferry, 1953) **rovnice**:

$$\log \eta(T) = \log \eta(T_g) - [c_1(T - T_g)] / [c_2 + T - T_g] \quad (3.1)$$

kde:

c_1 a c_2 jsou univerzální konstanty ($c_1 = 17.44$; $c_2 = 51.6$).

Williams, Landel a Ferry ji odvodili při experimentech s relaxačním chováním polymerů, kterými se budeme zabývat v dalších kapitolách. Nicméně WLF rovnici lze odvodit z tzv. Doolittleho rovnice. Ta byla stanovena pro závislost viskozity tavenin anorganických skel na teplotě a vychází z volno-objemové teorie. Podle této teorie je viskozita závislá na volném objemu dle vztahu:

$$\eta = f(v_f): \quad \ln \eta = \ln A + B(v - v_{vf}) / v_f \quad (3.2)$$

A volný objem se mění s teplotou dle vztahu:

$$v_f = f(T): \quad v_f = v_f(T_g) + \alpha_f(T - T_g) \quad (3.3)$$

kde:

$\alpha_f = \alpha_L - \alpha_G$ - expanzní koeficient volného objemu (rozdíl koeficientů teplotní roztažnosti ve sklovitém stavu α_G a tekutém stavu α_L).

Spojením rovnic (3.2) a (3.3) získáme Williams-Landel-Ferry rovnici ve tvaru:

$$\log \eta(T) = \log \eta(T_g) - [(B / 2.3 f_0)(T - T_g)] / [(f_0 / \alpha_f) + T - T_g] \quad (3.4)$$

kde:

f_0 - je frakce volného objemu při teplotě skelného přechodu T_g dané poměrem celkového volného objemu v_f a specifickým objemem v_0 .

Pro teploty vyšší než 100 K nad T_g lze závislost viskozity polymerních tavenin na teplotě s úspěchem popsat **Arrheniovým vztahem**:

$$\eta = \eta_0 * e^{E/RT} \quad (3.5)$$

kde:

η - viskozita při teplotě T

η_0 - limitní (newtonská) viskozita

E - aktivační energie nutná k překonání bariéry, kterou musí molekula překonat

R - univerzální plynová konstanta

T - teplota.

Vztah vychází v tzv. energetické teorie, podle níž se přeskok částice může uskutečnit pouze získá-li během toku takovou energii E , která jí umožní překonat energetickou bariéru, oddělující její polohu od polohy vakance. Pravděpodobnost, že ji získá je $e^{E/RT}$.

3.2 Závislost viskozity na molekulové hmotnosti

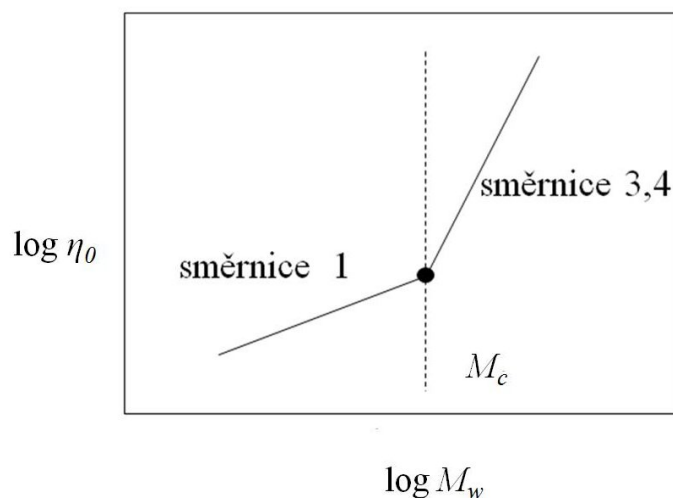
Polymerní řetězce jsou v klidovém stavu značně svinuté a vzájemně zapletené. Jakmile začne na polymerní látku působit napětí (látko je deformována), řetězce se začnou narovnávat a rozplétat.

Viskozita roste s molekulovou hmotností přímo úměrně do určité tzv. kritické molekulové hmotnosti M_c , která reprezentuje pomyslný bod zlomu, kdy začnou být řetězce dostatečně dlouhé na to, aby vliv zapletenin začal být významný.

$$M_w < M_c \quad \eta_0 = K_1 M_w \quad (3.6)$$

Nad touto kritickou molekulovou hmotností M_c roste viskozita s molekulovou hmotností strměji. Pro širokou škálu lineárních polymerů je hodnota směrnice závislosti newtonské viskozity na molekulové hmotnosti 3,4 (Obr 3.1).

$$M_w > M_c \quad \eta_0 = K_1 M_w^{3,4} \quad (3.7)$$



Obr. 3.1: Závislost viskozity na molekulové hmotnosti

Tab. 3.1: Hodnoty molekulových hmotností zapletenin řetězců (M_e) a kritických molekulových hmotností (M_c) některých polymerů.

Polymer	M_e	M_c
PE	1 250	3 800
PMMA	8 000	27 500
PS	19 000	36 000

3.3 Vliv tlaku

Vliv tlaku na viskozitu je doposud málo prostudován a ve většině případů zanedbáván, ačkoliv pro procesy, které probíhají za vysokých tlaků (např. injekční vstřikování), může být jeho vliv velmi významný.

Zvýšení tlaku má za následek omezení mobility (pohyblivosti) molekulárních řetězců polymerní taveniny, a tedy zvýšení viskozity.

Doposud není sjednocen názor na způsob měření tlakově závislé viskozity, publikované výsledky nejsou jednotné. Obecně lze rozlišit 3 metody kvantifikace této závislosti:

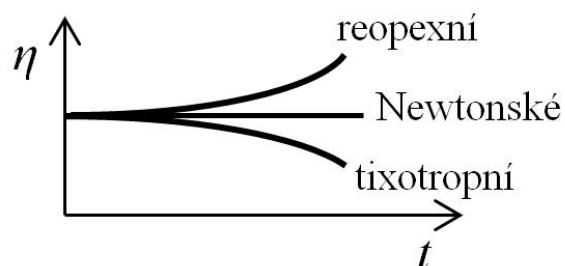
- použití modifikovaných reometrů
- výpočet z Bagleyho korekce
- korelace reologických modelů s pVT (tlak-objem-teplota) charakteristikami.

3.4 Závislost viskozity na čase

Existuje řada materiálů, jejichž viskozita se mění v průběhu času, ačkoliv je rychlost smykové deformace udržována na konstantní hodnotě. Tato závislost je způsobena strukturálními změnami během smykového namáhání a nesouvisí s elasticitou polymerních tavenin. Tyto strukturální změny jsou vratné.

Viskozita časově závislých materiálů (Obr. 3.2) buď s časem roste – toto chování se nazývá **reopexní** nebo klesá – takové látky se chovají **tixotropní**.

Typickým příkladem tixotropie jsou nátěrové hmoty – jakmile je začneme rovnoměrně míchat (smykově namáhat konstantní rychlostí smykové deformace), začne jejich viskozita v průběhu míchání klesat (stávají se tekutější).



Obr. 3.2: Závislost viskozity na čase