

JÓZEF STABIK

Politechnika Śląska

Katedra Przetwórstwa Materiałów Metalowych i Polimerowych

ul. Konarskiego 18 A, 44-100 Gliwice

stabik@kbn.mt.polsl.gliwice.pl

Wpływ cech geometrycznych ziaren napełniaczy na lepkość polietylenu i polistyrenu w stanie uplastycznionym

EFFECT OF GEOMETRICAL FEATURES OF FILLERS PARTICLES ON VISCOSITY OF POLYETHYLENE OR POLYSTYRENE IN MELT

Summary — General dependence concerning viscosity of dispersive systems has been described. The effect of geometrical features of fillers' particles on viscosity of filled polymers was presented in details. Own results of investigations of viscosity of low-density polyethylene or polystyrene filled with various mineral fillers, differing in chemical character and particles' forms were presented (Table 1 and 2). Empirical models (correlation functions) relating the fillers' geometrical features with compound viscosity (Table 3, Figs. 1—4) were elaborated. For both polymers investigated similar dependence showing similar statistical characteristics has been obtained. Aspect ratio of filler particle influenced most the viscosity of composition investigated. Specific surface showed less influence and the particle diameter — the least of all.

Key words: filled polymer, filler, geometrical features of a particle, viscosity, correlation functions.

LEPKOŚĆ POLIMERÓW NAPEŁNIONYCH

Ogólna charakterystyka zagadnienia

Wpływ obecności ziaren ciał stałych na lepkość układów dyspersyjnych to problem badany od wielu lat i nadal cieszący się sporym zainteresowaniem. Najczęściej obserwowaną prawidłowością spowodowaną wprowadzeniem napełniaczy do cieczy jest wzrost lepkości oporów przepływu [1—5]. Większość teorii opisujących zależność lepkości dyspersji od obecności ziaren ciał stałych ogranicza się do układów monodispersyjnych, czyli takich, w których wszystkie ziarna mają taki sam wymiar. Jednocześnie teorie te koncentrują się na badaniu wpływu ziaren kulistych. Za najwcześniejszą uznaje się teorię Einsteina [6] opisującą lepkość cieczy newtonowskiej, do której wprowadzono kule jednakowej średnicy i o gęstości równej gęstości cieczy:

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_0} = 1 + 2,5 \phi \quad (1)$$

gdzie: η_r — lepkość względna, η_s — lepkość dyspersji, η_0 — lepkość ośrodka nienapełnionego, ϕ — udział objętościowy napełniacza.

Na podstawie wzoru Einsteina powstało szereg równań półempirycznych lub w całości opartych na wyni-

kach doświadczalnych. Wszystkie modele w postaci wielomianów można uogólnić do postaci [7]:

$$\eta = \sum_{n=0} a_n \phi^n \quad (2)$$

gdzie: a_n — kolejne, doświadczalnie lub teoretycznie wyznaczone współczynniki modelu.

Pierwszy człon a_n równania (2) (dla $n = 0$) jest lepkością cieczy dyspersyjnej ($a_0 = \eta_0$). W wielu modelach uzależnia się lepkość układów dyspersyjnych od maksymalnego stopnia upakowania ziaren w cieczy dyspersyjnej (ϕ_m) [1—5]:

$$\eta_r = \frac{1}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^2} \quad (3)$$

Wartość ϕ_m w równaniu (3) mieści się w przedziale od 0,52 do 0,74. Maksymalny stopień upakowania zależy od wymiarów i rozrzutu wymiarów ziaren, ich kształtu, warunków przepływu, a także od oddziaływań zarówno polimeru z napełniaczem, jak i cząstek napełniacza między sobą.

Wyznaczenie zawartości maksymalnej jest trudne i może być obciążone znacznym błędem, zatem bardzo często (w tym w przypadku polimerów napełnionych) wykorzystuje się równanie (4) podobne do równania

(3), ale zawierające stałą A wyznaczoną doświadczalnie [5]:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{A}\right)^{-2} \quad (4)$$

Dotychczas nie znaleziono jednak formuły uniwersalnej opisującej lepkość dyspersji. Jeszcze trudniej więc mówić o uniwersalnych zależnościach dotyczących rzeczywistych układów uplastycznionych, napełnionych polimerów. Należy tu wziąć pod uwagę co najmniej sześć czynników, mianowicie: napełniacze rzeczywiste cechuje rozrzut wymiarów ziaren; kształt ziaren jest różny od kulistego; uplastycznione polimery są cieczami nienewtonowskimi; uplastycznione polimery o wysokim stopniu napełnienia charakteryzują się występowaniem granicy płynięcia; podczas przepływu polimerów napełnionych może występować poślizg na ściankach kanału; pomiędzy polimerem a powierzchnią napełniacza zachodzą wzajemne oddziaływania.

W dalszym tekście skupimy się na powiązaniu cech geometrycznych ziaren napełniaczy z lepkością polimerów napełnionych. Zagadnieniu temu była już poświęcona publikacja [8], obecne opracowanie ujmuje je natomiast w sposób uogólniony, w postaci wyprowadzenia funkcji aproksymacyjnej. Opiera się ono na badaniu znacznie większej liczby napełniaczy niż miało to miejsce w przypadku artykułu [8].

Wpływ cech geometrycznych ziaren napełniaczy

Najlepiej rozpoznane są zależności zachodzące pomiędzy lepkością a wymiarami ziaren i ich rozkładem. W przypadku małej zawartości napełniacza wymiar jego ziaren wywiera niewielki wpływ na lepkość układu. Stwierdzono na przykład, że czterokrotna zmiana średnicy ziaren zmienia lepkość o mniej niż 6 % [9]. Tłumaczy się to niezależnością przepływu oraz unoszenia poszczególnych ziaren i brakiem ich kontaktu między sobą. W razie wysokich stopni napełnienia, kiedy dochodzi do wzajemnego kontaktu ziaren w różnych warstwach, siły potrzebne do wymuszenia poślizgu silnie zależą od wymiarów ziaren. Wzajemny poślizg warstw można znacznie ułatwić dzięki wprowadzeniu do cieczy napełniaczy o szerokim rozkładzie średnicy ziaren, mniejsze ziarna stanowią bowiem pewnego rodzaju „środek smarny” ułatwiający poślizg [1, 2, 5, 7, 10]. Opisany wpływ wymiarów i rozrzutu wymiarów ziaren wynika też z równania (3) i wielu innych zależności, w których lepkość dyspersji jest funkcją maksymalnej zawartości fazy zdyspergowanej. Szczegółowo wpływ wymiarów i rozkładu wymiarów ziaren na lepkość przedstawił Farris [11], Henderson i in. [12] oraz Shenoy [1].

Na lepkość rozpatrywanych tu układów istotny wpływ wywiera też obecność aglomeratów pozostałych po przygotowaniu kompozycji lub tworzących się w procesie jej przepływu; powodują one wzrost lepkości układu. Można to wytłumaczyć spadkiem zawartości

maksymalnej oraz unieruchomieniem cieczy w porach aglomeratów.

Wprowadzenie do cieczy cząstek niekulistych jest źródłem wielu dodatkowych efektów. Rozważania teoretyczne najczęściej koncentrują się na cząstkach elipsoidalnych lub cylindrycznych [1—5, 13]. Niewiele publikacji opisuje układy z cząstkami o innym kształcie [1, 14]. Spośród wielkości uwzględniających cechy geometryczne ziaren największy wpływ zdaje się mieć stopień wydłużenia cząstki, opisany, choć nie całkiem precyzyjnie [15], współczynnikiem kształtu Sk :

$$Sk = \frac{L}{l} \quad (5)$$

gdzie: L — najdłuższy wymiar cząstki, l — najkrótszy wymiar cząstki.

Co najmniej dwa zjawiska wynikają z obecności w cieczy dyspersyjnej cząstek wydłużonych. Po pierwsze, cząstki podczas przepływu ulegają orientacji, co w konsekwencji prowadzi do anizotropii całego układu. Po drugie zaś cząstki mogą podlegać rotacji powodującej zwiększenie zajmowanej przez nie objętości.

Wyniki badań doświadczalnych dotyczących wpływu współczynnika kształtu na lepkość nie są jednoznaczne. Jedne mówią o wzroście lepkości ze zwiększeniem wartości Sk [1, 2, 5, 16, 17], a inne wskazują na zależność odwrotną [5, 18—21]. Równań opisujących lepkość układów dyspersyjnych z cząstkami niekulistymi jest niewiele. Shenoy [1] podaje zależność Gutha dotyczącą cząstek elipsoidalnych o $Sk \gg 1$:

$$\eta_r = 1 + \alpha_1 \phi + \alpha_2 \phi^2 \quad (6)$$

gdzie: parametry α_1 i α_2 — funkcje współczynnika kształtu.

W odniesieniu do cząstek cylindrycznych opracowano kilka zależności [1], ale każda z nich zakłada wiele ograniczeń dotyczących stężenia cząstek, ich współczynnika kształtu, wzajemnego oddziaływania, a także rodzaju przepływu.

Spośród wielkości opisujących cechy geometryczne ziaren napełniaczy istotny wpływ na lepkość wywiera również powierzchnia właściwa, rozumiana jako stosunek sumy powierzchni ziaren zawartych w jednostce masy do tej masy. Czym większa jest powierzchnia właściwa cząstek napełniacza, tym więcej makrocząstek polimeru zostaje unieruchomionych na ich powierzchni i tym większa lepkość układu [1, 5].

Ponieważ napełniaczom o różnym kształcie poświęcono niewiele badań i brak jest równań ujmujących jednocześnie wpływ wielu cech geometrycznych na lepkość, praca stanowiąca przedmiot niniejszego artykułu została poświęcona opracowaniu modeli empirycznych opisujących wpływ średnicy ziaren, współczynnika kształtu i powierzchni właściwej na lepkość względną polietyleny i polistyrenu w stanie uplastycznionym. Poza znaczeniem poznawczym, modele takie mogą być wykorzystane w praktyce. Ich znajomość pozwala na przewidywanie lepkości uplastycznionych polimerów napełnionych

na podstawie danych dotyczących lepkości samego polimeru i cech geometrycznych napełniaczy.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badane materiały

W badaniach wykorzystano dwa polimery: polietylen małej gęstości (PE-LD) „Politen II 020 F000” (Zakłady Chemiczne Blachownia) oraz polistyren (PS) „S0 001T” (Zakłady Chemiczne Oświęcim).

Dobierając napełniacze, kierowano się przede wszystkim różnorodnością kształtu ziaren i wybranych cech geometrycznych. W celu zminimalizowania różnic oddziaływań pomiędzy powierzchnią napełniaczy i matrycą polimerową wybrano napełniacze o podobnym charakterze powierzchni [22, 23]. Ponieważ użyte w badaniach polimery i napełniacze są niepolarne, możliwe jest pominięcie wpływu oddziaływań polimer/napełniacz na badane zależności. Zestawienie wszystkich napełniaczy wraz z nazwami handlowymi i nazwami producentów zawiera tabela 1.

Tabela 1. Zestawienie stosowanych napełniaczy
Table 1. List of fillers investigated

Rodzaj napełniacza	Nazwa handlowa i typ	Producent
Krzemionka I (stapiana, mielona)	„Mikro-Dorsilit 105”	Dörfner
Krzemionka II (mielona)	„Silbond FW12”	Quarzwerke
Mikrosfery I	„Sil-Cell 150”	Norwegian Talc
Mikrosfery II	„Norfil 150”	Norwegian Talc
Mikrokulki szklane I	„Leichtfüstoff JS”	Scheruhn Talkum
Mikrokulki szklane II	„Mikroglaskugeln 2350”	Potters Ballotini
Mikrokulki szklane III	„Mikroglaskugeln 300”	Potters Ballotini
Mikrokulki szklane IV	„Pyl dymnicowy HŁ”	Huta Łaziska
Sadza	„Sapex 20”	Carbochem
Grafit	„Graphite KS44”	Lonza
Kreda strącana I	„Kreda techniczna”	Innowroclawskie Zakłady Chemiczne
Kreda strącana II	„Calcium Carbonate CE(CL)”	Schäfer Kalk
Dolomit	„Microdol CT-Ex”	Norwegian Talc
Wollastonit	„Wollastonit W-800”	Scheruhn Talkum
Baryt	„Weißbaryt”	Scheruhn Talkum
Talk I	„Talkum SM-M30”	Scheruhn Talkum
Talk II	„Talkum IT-Extra”	Norwegian Talc
Mika I	„Mica SG”	Aspanger
Mika II	„Glimmer MSG-G”	Scheruhn Talkum
Kaolin I	„Kaolin KK/A”	Scheruhn Talkum
Kaolin II (kalcynowany)	„Burgess KE”	Dormineral

Przygotowanie kompozycji do badań

Kompozycje przygotowywano metodą wytłaczania w wytłaczarce jednoślismakowej typu SO25 (producent

Krakowska Fabryka Maszyn Kablowych) ze ślimakiem z końcówką mieszającą. Wszystkie kompozycje (szarża 2 kg) wytłaczano trzykrotnie, aby uzyskać dobrą homogenizację składników. W celu zminimalizowania różnic historii odkształceń, a tym samym różnic stopnia degradacji polimerów, polimery nienapełnione także wytłaczano trzykrotnie. Ponieważ w obszarze małych zawartości napełniaczy wpływ cech geometrycznych na lepkość jest najwyraźniejszy, badania ograniczono do kompozycji zawierających 5 lub 10 % obj. badanego napełniacza.

Metodyka badań

Ocena napełniaczy

W badaniach napełniaczy przyjęto następującą zasadę: jeżeli producent przedstawił określoną właściwość, z podaniem metodyki badań i wykorzystanej aparatury, przyjmowano wynik za wiarygodny i danej właściwości powtórnie nie określano. W przeciwnym razie prowadzono własne badania. Badano następujące właściwości:

— gęstość bezwzględna (ρ) (piknometr helowy „Accu Pyc 1330” firmy Micrometrics),

— statystyczny rozkład średnicy ziaren (aparatus sedimentacyjny „SediGraph 5100” firmy Micrometrics),

Tabela 2. Podstawowe właściwości napełniaczy*
Table 2. Basic properties of the fillers

Napełniacz	Właściwość				
	kształt ziaren	gęstość (ρ) g/cm ³	powierzchnia właściwa (V), m ² /g	średnica ziaren (D), μ m	współczynnik kształtu (Sk)
Mikrokule I	kuliste (sferyczne)	2,20	22,0	0,5	1,01
Mikrokule II		2,63	0,64	50,0	1,03
Mikrokule III		2,63	3,71	12,0	1,04
Mikrokule IV		2,10	18,9	5,0	1,02
Mikrosfery I		1,43	1,93	18,0	1,18
Mikrosfery II		0,77	0,36	90,0	1,01
Grafit	płytkowe	2,25	9,00	65,0	—
Mika I		2,85	7,00	9,0	21,50
Kaolin I		2,40	8,33	5,0	18,50
Kaolin II		2,63	9,38	1,0	18,00
Talk I		2,80	8,50	12,0	24,50
Talk II		2,77	8,86	2,5	17,50
Mika II		2,85	4,50	7,0	28,00
Kreda strącana I	Igłopodobne	2,68	8,08	0,9	2,85
Kreda strącana II		2,80	9,00	0,6	4,40
Wollastonit		3,23	1,33	23,0	8,10
Dolomit	nieregularne	2,85	3,90	3,2	1,30
Baryt		4,20	0,91	11,0	1,40
Krzemionka I		2,20	1,40	21,0	1,35
Krzemionka II		2,63	3,50	3,5	1,90
Sadza		1,84	25,0	0,15+	1,26+

* Wartości zaznaczone pogrubioną czcionką wyznaczono w badaniach własnych, wartości oznaczone (+) dotyczą agregatów sadzy.

— statystyczny rozkład współczynnika kształtu (mikroskop optyczny Nu firmy Zeiss oraz mikroskop elektronowy BS-540 firmy Tesla),

— powierzchnię właściwą (V) (aparatus do badań metodą BET „Gemini 2360” firmy Micrometrics).

Na podstawie badań mikroskopowych klasyfikowano także ziarna pod względem ich kształtu. W tabeli 2 przedstawiono gęstość, powierzchnię właściwą, średnią średnicę ziaren oraz średni współczynnik kształtu badanych napelnaczy.

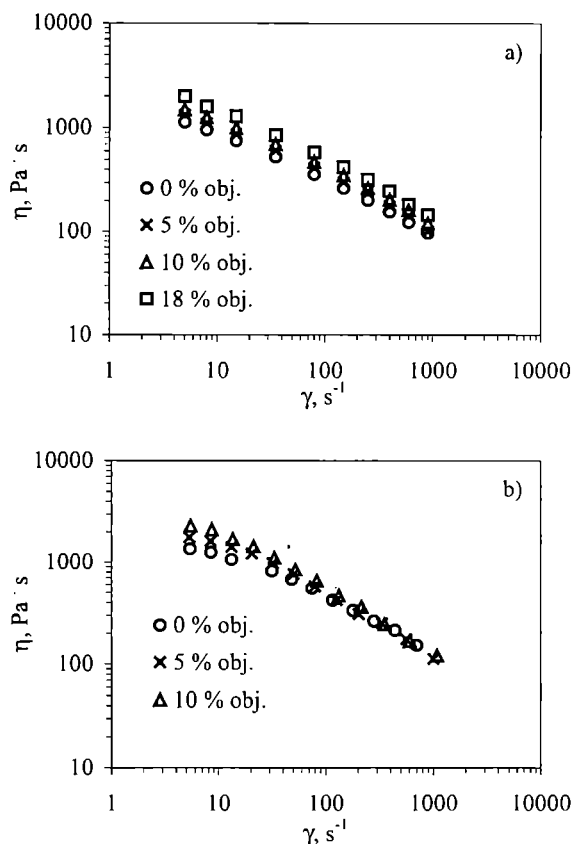
Pomiary reometryczne

Aby uzyskać szeroki zakres szybkości ścinania, badania lepkości przeprowadzono za pomocą dwóch reometrów: kapilarnego i rotacyjnego. Reometr kapilarny typu tłokowego skonstruowano w Zakładzie Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych Politechniki Śląskiej. Reometr ten współpracuje z maszyną wytrzymałościową FPZ 100/1 (firmy Fritz Heckert) i poprzez przetwornik analogowo-cyfrowy z komputerem typu PC. Drugą serię badań przeprowadzono posługując się reometrem rotacyjnym „Reotest 2” (firmy VEB Prüfgeräte — Medingen). Zastosowano układ stożek/płytkę ze stożkiem o kącie $\alpha = 0,3^\circ$. Wszystkie badania przeprowadzono w takiej samej temperaturze wynoszącej 190°C . Wartości naprężeń ścinających, szybkości ścinania i lepkości obliczano na podstawie znanych procedur reometrycznych [24, 25]. Lepkość względną określano jako stosunek lepkości kompozycji i lepkości polimeru nienapelnionego ($\eta_r = \eta_s/\eta_0$).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W przypadku polimerów nienapelnionych, zawierających 5 % obj. napelnacza oraz w odniesieniu do wszystkich pozostałych kompozycji badanych w warunkach szybkości ścinania ($\dot{\gamma} \leq 20 \text{ s}^{-1}$) występowała duża zgodność wyników uzyskiwanych za pomocą reometru rotacyjnego i kapilarnego. W obszarze wyższego stopnia napelnienia i większych wartości $\dot{\gamma}$ lepkość wyznaczona za pomocą reometru rotacyjnego miała mniejszą wartość, co prawdopodobnie było wynikiem wzrostu temperatury w próbce w wyniku rozpraszania energii. Zauważone różnice zanikały po obliczeniu lepkości względnej. Mimo to w dalszych pomiarach w warunkach $\dot{\gamma} > 20 \text{ s}^{-1}$ uwzględniano wyniki uzyskane w reometrze kapilarnym. Typowy przebieg krzywych lepkości przedstawia rys. 1. Ogółem biorąc, na wszystkie krzywe płynięcia i lepkości składało się ok. 4000 punktów pomiarowych, dlatego ich prezentacja ograniczona jest tu do podania postaci funkcji aproksymacyjnych i wybranych obrazów graficznych.

Jak już wspomniano, celem badań było opracowanie modeli empirycznych wiążących cechy geometryczne ziaren napelnaczy z lepkością kompozycji na podstawie PE-LD lub PS. Lepkość względną wcale lub tylko w niewielkim stopniu zależała od szybkości ścinania (rys. 2), dlatego w poszukiwanych modelach nie uwzględniano



Rys. 1. Krzywe lepkości (η) PE-LD (a) napelnionego różnymi ilościami kredy strącanej oraz PS (b) z różnymi ilościami dolomitu

Fig. 1. Viscosity curves (η) of PE-LD (a) filled with various amounts of chalk precipitated and PS (b) filled with various amounts of dolomite

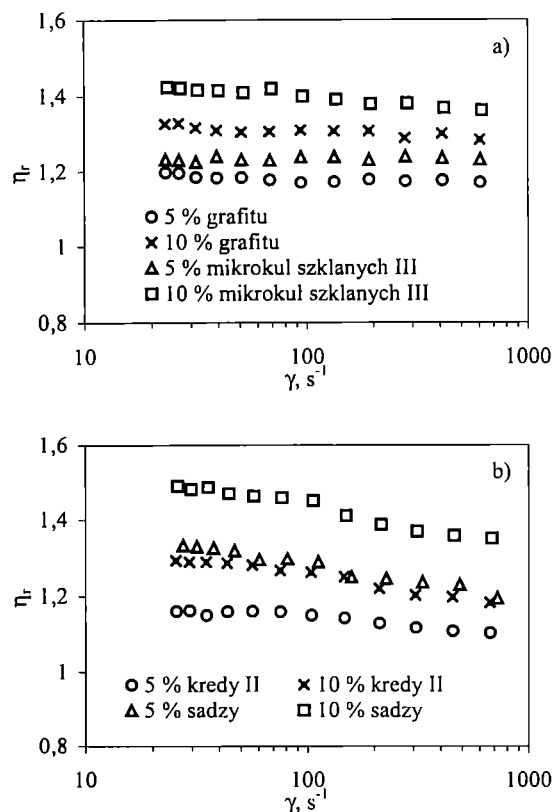
jej wpływu. Uzyskane parametry modeli odnoszących się do różnych szybkości ścinania nie różniły się istotnie, zatem przedmiotem dalszych rozważań będą modele dotyczące jednej wartości $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$.

Ponieważ nie był znany charakter badanych zależności, przeprowadzono szereg prób, wykorzystując różne postaci funkcji aproksymacyjnych. Na podstawie uzyskiwanych poziomów adekwatności i wartości współczynników korelacji wybrano funkcję aproksymacyjną w postaci wielomianu drugiego stopnia z interakcjami jako iloczynami czynników:

$$\eta_r = a_0 + a_D D + a_V V + a_S S k + a_{DD} D^2 + a_{VV} V^2 + a_{SS} S k^2 + a_{DV} DV + a_{DS} D S k + a_{VS} V S k \quad (7)$$

gdzie: V — powierzchnia właściwa, D — średnia średnica ziaren.

Mimo nieskomplikowanej postaci, wielomian drugiego stopnia pozwala na uwzględnienie nieliniowości, jakiej można się spodziewać w opisywanych zależnościach. Ponieważ nie wszystkie czynniki wielomianu w sposób równie istotny wpływają na wartość lepkości względnej, dokonano selekcji czynników metodą regre-



Rys. 2. Zależność lepkości względnej (η_r) od szybkości ścinania ($\dot{\gamma}$): a) PE-LD napełniony różnymi ilościami grafitu lub mikrokulek szklanych III, b) PS napełniony różnymi ilościami kredy II lub sadzy

Fig. 2. Dependence of relative viscosity (η_r) on shear rate ($\dot{\gamma}$): a) PE-LD filled with various amounts of graphite or glass microspheres III, b) PS filled with various amounts of chalk II or carbon black

sji krokowej, która przyjmuje do modelu czynniki istotnie wpływające na zmienną zależną [26]. Przyjęto poziom istotności równy 0,05. O wprowadzeniu danego czynnika do modelu decydowała wartość statystyki F-Fischera-Snedecora, wskazująca też na siłę jego wpływu. Przeprowadzono analizę wariancji uzyskanych funkcji aproksymacyjnych. Tabele 3 i 4 zawierają wyniki analizy regresji i wariancji dotyczące omawianych modeli. Przyjęto tam następujące oznaczenia: R^2 — kwadrat współczynnika korelacji, F — wartość statystyki Fischera-Snedecora, P_m — prawdopodobieństwo odrzucenia całego modelu na założonym poziomie istotności, P_C — prawdopodobieństwo, że na założonym poziomie istotności przyjęty do modelu czynnik nie wpływa istotnie na wartość funkcji.

Tabele 3 i 4 wskazują, że w przypadku obu polimerów uzyskano zbliżone zależności i o podobnych charakterystykach statystycznych. Otrzymane modele aproksymacyjne dobrze opisują wyniki doświadczeń, o czym świadczą duże wartości współczynników korelacji R^2 i poziomów statystyk F oraz małe wartości prawdopodobieństwa odrzucenia przyjętych funkcji.

T a b e l a 3. Wyniki analizy regresji i wariancji zależności η_r (D , V , S_k) odnoszące się do kompozycji PE-LD^{*)}

T a b l e 3. Results of regression and variance analyses of the dependence η_r (D , V , S_k) for PE-LD composition

	PE-LD + 5 % napełniaczy	PE-LD + 10 % napełniaczy				
	Wyniki dotyczące całego modelu					
R^2	0,892	0,915				
F	41,388	32,382				
P_m	<0,0001	<0,0001				
Wyniki dotyczące poszczególnych czynników						
Współczynnik	wartość współcz.	F	P_C	wartość współcz.	F	P_C
a_0	1,198544	—	—	1,396761	—	—
a_D	0,00	—	—	-0,00529	1,05	0,3138
a_V	-0,01512	47,65	<0,0001	-0,04672	19,78	0,0001
a_S	-0,01414	77,33	<0,0001	-0,01321	81,43	<0,0001
a_{DD}	-0,000004	0,01	0,98	0,000058	0,14	0,7140
a_{VV}	0,000892	11,97	0,016	0,001567	8,08	0,0084
a_{SS}	0,000040	56,54	<0,0001	0,000057	89,80	<0,0001
a_{DV}	0,00	—	—	0,001579	10,28	0,0034
a_{DS}	0,00	—	—	-0,00033	8,12	0,0083
a_{VS}	0,000151	5,36	0,0273	0,000564	6,80	0,0147

^{*)} Znaczenia symboli — por. tekst.

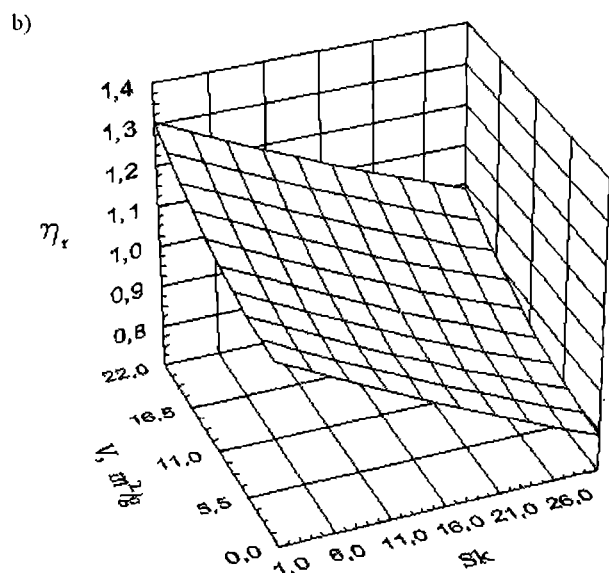
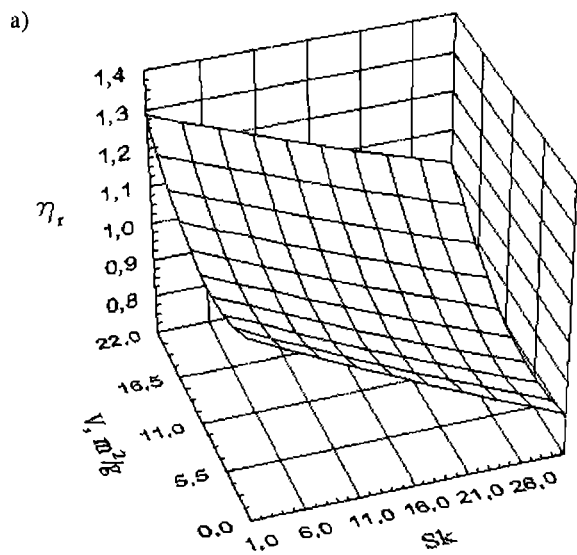
T a b e l a 4. Wyniki analizy regresji i wariancji zależności η_r (D , V , S_k) odnoszące się do kompozycji PS^{*)}

T a b l e 4. Results of regression and variance analyses of the dependence η_r (D , V , S_k) for PS composition

	PS + 5 % napełniaczy	PS + 10 % napełniaczy				
	Wyniki dotyczące całego modelu					
R^2	0,882	0,920				
F	59,717	34,4624				
P_m	<0,0001	<0,0001				
Wyniki dotyczące poszczególnych czynników						
Współczynnik	wartość współcz.	F	P_C	wartość współcz.	F	P_C
a_0	1,164069	—	—	1,450402	—	—
a_D	0,00	—	—	-0,01367	1,22	0,2782
a_V	0,00	—	—	-0,05757	15,16	0,006
a_S	-0,01414	78,77	<0,0001	-0,01147	75,13	<0,0001
a_{DD}	0,00	—	—	0,00007	0,16	0,7007
a_{VV}	0,00032	67,08	<0,0001	0,00222	14,78	0,0007
a_{SS}	0,00006	72,10	<0,0001	0,00005	101,39	<0,0001
a_{DV}	0,00	—	—	0,00152	9,75	0,0042
a_{DS}	0,00	—	—	-0,00039	11,93	0,0018
a_{VS}	0,00059	3,39	0,0750	0,00065	9,18	0,0053

^{*)} Znaczenia symboli — por. tekst.

Analiza wpływu poszczególnych zmiennych niezależnych na lepkość względną jednoznacznie wskazuje, że najsilniejsze oddziaływanie wykazuje współczynnik kształtu (największe wartości statystyk F dla a_S i a_{SS}). Znacznie mniejszy, ale również istotny wpływ wywiera powierzchnia właściwa (współczynniki a_V i a_{VV}). Zdecydowanie najsłabsze związki występują pomiędzy lepkością a średnicą ziaren, zwłaszcza w razie mniejszej za-

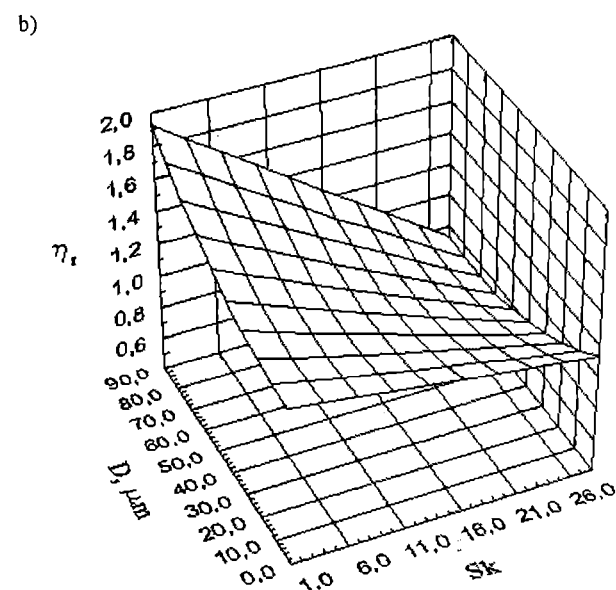
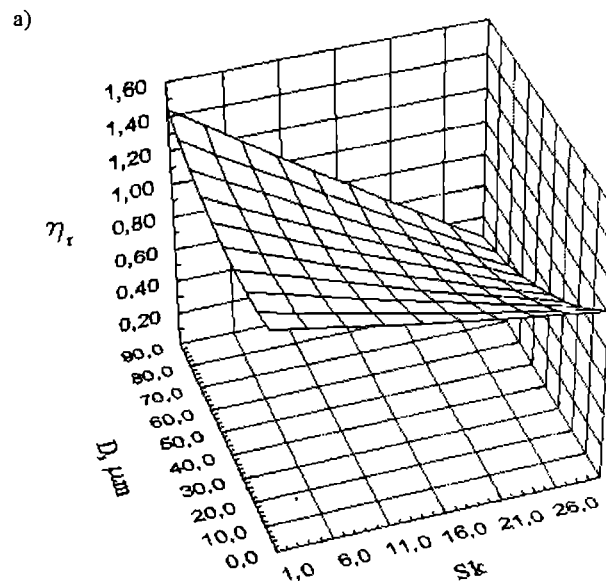


Rys. 3. Zależność lepkości względnej (η_r) od stosunku kształtu (Sk) i objętości właściwej (V): a) kompozycje PE-LD; b) kompozycje PS ($\phi = 5\%$, $\dot{\gamma} = 50\text{ s}^{-1}$, $D = 50\text{ }\mu\text{m}$)

Fig. 3. Dependence of relative viscosity (η_r) on aspect ratio (Sk) and specific volume (V): a) PE-LD compositions, b) PS compositions ($\phi = 5\%$, $\dot{\gamma} = 50\text{ s}^{-1}$, $D = 50\text{ }\mu\text{m}$)

wartości napelnacza. Jest to zgodne z wcześniejszymi analizami. W odniesieniu do kompozycji PS + 5% napelnacza wszystkie czynniki związane ze średnicą zostały odrzucone w analizie regresji krokowej.

Bezpośrednia analiza kierunku wpływu poszczególnych zmiennych niezależnych na lepkość względną jest dosyć trudna, gdyż zmienne te występują zarówno w pierwszych, jak i drugich potęgach oraz w interakcjach. Dlatego dogodniej jest prześledzić przebieg uzyskanych zależności na ich obrazach graficznych. Nie jest jednak możliwe graficzne przedstawienie obrazu funkcji trzech zmiennych niezależnych i czwartej zależnej, dlatego też zostaną wykorzystane trójwymiarowe prze-



Rys. 4. Zależność lepkości względnej (η_r) od stosunku kształtu (Sk) i średnicy ziaren (D): a) kompozycje PE-LD; b) kompozycje PS ($\phi = 10\%$, $\dot{\gamma} = 50\text{ s}^{-1}$, $V = 1\text{ m}^2/\text{g}$)

Fig. 4. Dependence of relative viscosity (η_r) on aspect ratio (Sk) and grain diameter (D): a) PE-LD compositions, b) PS compositions ($\phi = 10\%$, $\dot{\gamma} = 50\text{ s}^{-1}$, $V = 1\text{ m}^2/\text{g}$)

kroje tych funkcji. Pewnym ograniczeniem trójwymiarowych przekrojów funkcji aproksymacyjnych jest to, iż nie można pokazać wartości uzyskanych doświadczalnie.

Rysunki 3 i 4 przedstawiają przykłady wykresów przekrojów funkcji aproksymacyjnych; widoczny jest najsilniejszy wpływ współczynnika kształtu na η_r . Wraz ze wzrostem tego współczynnika maleje wartość η_r kompozycji polimerowych, czym bardziej wydłużone są ziarna napelnacza (większy współczynnik kształtu) tym szybciej i z większym prawdopodobieństwem następuje bowiem ich orientacja w kierunku przepływu;

zjawisko to powoduje, że w przekroju poprzecznym zajmują one mniejszą część całego pola przepływu. Można mówić o pozornym „zmniejszeniu zawartości” napelnacza w polu przekroju. Wzajemny kontakt ziaren napelniaczy, uznawany za jeden z istotnych czynników wzrostu lepkości polimerów napelnionych, staje się więc mniej prawdopodobny.

Słabszy wpływ na lepkość wywiera powierzchnia właściwa. Ze wzrostem V rosną lepkie opory przepływu, przy czym zwiększenie lepkości ze wzrostem V jest wyraźniejsze w kompozycjach PS niż PE-LD. Powierzchnia ziaren to powierzchnia kontaktu polimeru i ciała stałego. Jest ona po części odpowiedzialna za opory wzajemnego ruchu obu ośrodków. Powiększenie tej powierzchni prowadzi wobec tego do wzrostu tarcia między obu ośrodkami, a przez to do zwiększenia lepkości. Jednocześnie na powierzchni kontaktu polimeru z powierzchnią ciała stałego następuje częściowe unieruchomienie łańcuchów polimerowych. Wzrasta przez to objętość zajmowana przez ziarna napelnacza a maleje objętość uplastycznionego polimeru, który może ulegać ciągłej deformacji, czyli przepływowi.

Najmniejszy wpływ na lepkość wykazała średnica ziaren, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi [1, 2, 5]. W większości przypadków obserwuje się spadek η_r ze wzrostem wartości D . Występują jednak obszary funkcji aproksymacyjnych, w których następuje wzrost lepkości (rys. 4b). Wytłumaczenia zmniejszania się η_r ze wzrostem D szuka się najczęściej w fakcie, że czym większe ziarna, tym masa napelnacza jest bardziej skupiona i powierzchnia oddziaływań polimer/napelniacz ulega przez to zmniejszeniu. Wzrost lepkości można wytłumaczyć utrudnieniem wzajemnego poślizgu warstw ulegających ścinaniu wówczas, gdy w płaszczach między nimi znajdują się duże ziarna. To, który z wymienionych mechanizmów jest dominujący, zależy od zawartości napelniaczy i od interakcji z pozostałymi czynnikami.

PODSUMOWANIE

Cechy geometryczne ziaren napelniaczy w istotny sposób wpływają na lepkość polimerów napelnionych. Uzyskane modele empiryczne wskazują przy tym, że największy wpływ na lepkość wywiera współczynnik kształtu ziaren napelniaczy, mniejszy powierzchnia właściwa a najmniejszy — średnica ziaren. Wpływ cech geometrycznych ziaren napelniaczy na lepkość zbadanych kompozycji polietylenowych i polistyrenowych jest podobny.

LITERATURA

- Shenoy A. V.: „Rheology of Filled Polymer Systems”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1999.
- Malkin A. Y.: „Rheology of Filled Polymers” in „Advances in Polymer Science-96” (red. Enikolopyan N. S.), Springer Verlag, Berlin—Heidelberg—Nowy Jork 1990.
- Carreau P. J., De Kee D., Chhabra P. R.: „Rheology of Polymeric Systems”, Hanser Publ., Monachium—Wiedeń—Nowy Jork 1997.
- Macosko C. W.: „Rheology: Principles, Measurements and Applications”, VCH, Nowy Jork 1994.
- Metzner A. B.: *J. Rheol.* 1977, **26**, 675.
- Einstein A.: *Ann. Physik.* 1911, **34**, 591.
- Thomas D. G.: *J. Colloid Sci.* 1965, **20**, 267.
- Beluch W., Jaworski J., Stabik J.: *Polimery* 1994, **39**, 698.
- Eveson G. F.: „Rheology of Dispersed Systems”, Pergamon, Londyn 1959.
- Greenwood R., Luckham P. F., Gregory T.: *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 1998, **144**, 139.
- Farris R. J.: *Trans. Soc. Rheol.* 1968, **12**, 281.
- Henderson C. B., Scheffee R. S., McHale E. T.: Proc. Ann. AIChE Meeting, 1982.
- Wolf B., Frith W. J., Singleton S., Tassieri M., Norton I. T.: *Rheol. Acta* 2001, **40**, 238.
- Luciani A., Leterrier Y., Manson J.-A. E.: *Rheol. Acta* 1999, **38**, 437.
- Allen T.: „Particle Size Measurement”, Van Nostrand-Reinhold, Nowy Jork 1992.
- Kitano T., Kataoka T., Shirota T., Sakai T.: *Rheol. Acta* 1980, **19**, 764.
- Phan-Thien N., Fan X.-J., Khoo B. C.: *Rheol. Acta* 1999, **38**, 297.
- White J. L., Czarnecki I., Tanaka H.: *Rubber Chem. Tech.* 1980, **53**, 823.
- White J. L.: „Principles of Polymer Engineering Rheology”, John Wiley & Sons, Nowy Jork 1990.
- Stabik J.: „Viscous properties of filled polyethylene and polystyrene melts”, Proc. 2nd Int. Sci. Conf. „Achievements in the mechanical and material engineering”, Gliwice 1993, Materiały, str. 192.
- Stabik J.: „Wpływ geometrii ziaren napelniaczy na lepkość kompozycji polimerowych”, XI Konferencja „Modyfikacja polimerów”, Duszniki Zdrój—Wrocław 1993, Materiały str. 63.
- Douillard J. M., Zoungrana T., Partyka S.: *J. Petroleum Sci. Eng.* 1995, **14**, 51.
- Médout-Merére V., Malandrini H., Zoungrana T., Douillard J. M., Partyka S.: *J. Petroleum Sci. Eng.* 1998, **20**, 223.
- Kemblowski Z.: „Reometria płynów nienewtonowskich”, WNT, Warszawa 1973.
- Wilczyński K.: „Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych”, WNT, Warszawa 2001.
- Bethea R., Duran B., Boullion T.: „Statistical Methods for Engineers and Scientists”, Marcel Dekker Inc., Nowy Jork—Bazylea 1984.

Otrzymano 1 XII 2003 r.