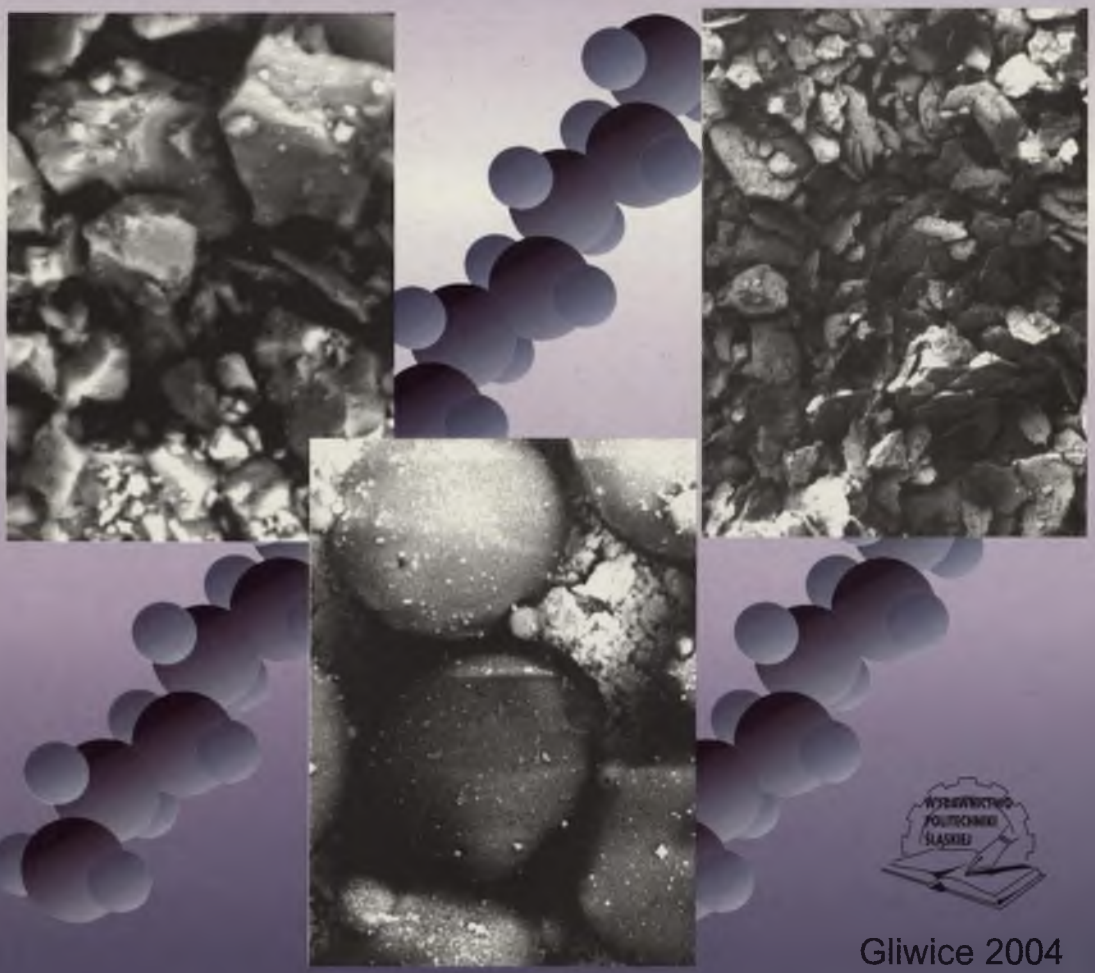
ZESZYTY NAUKOWE
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

P.3352/04

Józef Stabik

WYBRANE PROBLEMY REOLOGII UPLASTYCZNIONYCH POLIMERÓW NAPEŁNIONYCH



Gliwice 2004

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYTY NAUKOWE
Nr 1616

BIBLIOTEKA GŁÓWNA Politechniki Śląskiej w Gliwicach
P.3362/04

Józef STABIK

WYBRANE PROBLEMY REOLOGII UPLASTYCZNIONYCH POLIMERÓW NAPEŁNIONYCH

Gliwice 2004

Opiniodawcy

Prof. dr hab. inż. Danuta ŻUCHOWSKA
Prof. dr hab. inż. Stanisław MAZURKIEWICZ
Prof. dr hab. inż. Andrzej P. WILCZYŃSKI

Kolegium redakcyjne

Redaktor naczelny — Prof. dr hab. inż. Andrzej BUCHACZ
Redaktor działu — Dr hab. inż. Ryszard NOWOSIELSKI
Profesor Politechniki Śląskiej
Sekretarz redakcji — Mgr Elżbieta LEŚKO

Redakcja

Mgr Anna BŁAŻKIEWICZ

Redakcja techniczna

Alicja NOWACKA

PL ISSN 0434-0817

© Copyright by
Józef STABIK
Gliwice 2004

„QUI BENE DUBITAT, BENE SCIET"

A. Frycz Modrzewski "De re publica emendanda"

Żonie

Twoją nadzieją pracę tę napisałem,
Tobie ją dedykuję

Podziękowania

Wielu osobom winien jestem wdzięczność za pomoc w realizacji badań i redakcji pracy. Niemożliwością byłoby wymienienie wszystkich, dlatego przepraszam tych, których tu nie zdołam wymienić, a powinienem.

Dziękuję Profesorowi Jerzemu Bursie za wieloletnią opiekę naukową i wiele cennych uwag. Składam podziękowania wszystkim, którzy zechcieli rozprawę przeczytać i poprzez swoje istotne spostrzeżenia przyczynić się do jej poprawy. Współpracownikom z Zakładu Przetwórstwa i Stosowania Tworzyw Sztucznych, Katedry Budowy Maszyn i Katedry Przetwórstwa Materiałów Metalowych i Polimerowych dziękuję za wszelaką pomoc, poświęcony czas i uwagi krytyczne.

Rodzinie, a szczególnie Żonie, dziękuję za przeogromną cierpliwość.

SPIS TREŚCI

SPIS WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ 11

Rozdział 1

PODSTAWY REOLOGII UPLASTYCZNIONYCH POLIMERÓW NAPEŁNIONYCH

1.1. Wprowadzenie 13
1.2. Właściwości reologiczne istotne w procesach przetwórstwa 14
1.3. Lepkość polimerów napełnionych 20
1.3.1. Wpływ napełniaczy na lepkość dyspersji 20
1.3.2. Wpływ średnicy ziaren napełniaczy na lepkość dyspersji 23
1.3.3. Lepkość dyspersji z ziarnami niekulistymi 24
1.3.4. Polimery napełnione jako ciecze z granicą płynięcia 26
1.3.5. Poślizg na ściance kanału 29
1.3.6. Wpływ interakcji polimeru z powierzchnią napełniaczy na lepkość 30
1.4. Reologiczne równania stanu uplastycznionych polimerów napełnionych 33
1.5. Rozszerzenie strugi polimerów napełnionych 43
1.6. Wpływ napełniaczy na właściwości wyznaczane w badaniach dynamicznych 49
1.6.1. Podstawowe charakterystyki uplastycznionych polimerów 49
1.6.2. Wpływ napełniaczy na lepkość i moduł zespolony 53
1.7. Podsumowanie analizy literatury. Wnioski i ustalenia 58
1.8. Teza i cele rozprawy 59

Rozdział 2

PROGRAM BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH. BADANE TWORZYWA I NAPEŁNIACZE

2.1. Wprowadzenie 61
2.2. Zakres badań 61
2.3. Wybór polimerów oraz ich charakterystyka 62
2.4. Przygotowanie kompozytów do badań 64
2.5. Napełniacze i ich właściwości 64
2.5.1. Napełniacze jako środki modyfikujące polimery 64
2.5.2. Rodzaje napełniaczy 66

2.5.3. Cechy geometryczne ziaren napełniaczy ... 68
2.5.4. Rozkład średnicy ziaren ... 69
2.5.5. Współczynnik kształtu ... 72
2.5.6. Powierzchnia właściwa ... 73
2.5.7. Stopień aglomeracji cząstek ... 74
2.6. Wybór napełniaczy do badań i ich charakterystyka ... 75
2.7. Badania napełniaczy ... 79
2.8. Wnioski ... 85

Rozdział 3

MODELE DOŚWIADCZALNE LEPKOŚCI POLIMERÓW NAPEŁNIONYCH

3.1. Wprowadzenie ... 87
3.2. Badane kompozyty ... 89
3.3. Metodyka badań ... 89
3.4. Krzywe płynięcia i lepkości badanych kompozytów ... 93
3.5. Modele doświadczalne lepkości względnej i ich analiza ... 100
3.6. Wnioski ... 117

Rozdział 4

WPŁYW CECH GEOMETRYCZNYCH ZIAREN NAPEŁNIACZY NA ROZSZERZENIE STRUGI

4.1. Wprowadzenie ... 119
4.2. Badane kompozyty ... 120
4.3. Metodyka pomiaru rozszerzenia strugi ... 121
4.4. Wyniki badań rozszerzenia strugi ... 122
4.5. Modele doświadczalne rozszerzenia strugi ... 126
4.6. Wnioski ... 140

Rozdział 5

BADANIA DYNAMICZNE POLIMERÓW NAPEŁNIONYCH

5.1. Wprowadzenie ... 142
5.2. Wybór kompozytów i metodyka badań ... 142

5.3. Wyniki badań dynamicznych kompozytów ... 143
5.4. Wpływ cech geometrycznych ziaren napełniaczy na moduł zespolony ... 151
5.5. Wnioski ... 162

Rozdział 6

ANALIZA ZACHOWANIA ZIAREN NAPEŁNIACZY W CZASIE PRZEPŁYWU

6.1. Wprowadzenie ... 164
6.2. Orientacja ziaren w czasie przepływu ... 164
6.3. Migracja promieniowa ziaren napełniaczy ... 169
6.4. Badania zachowania napełniaczy w czasie przepływu ... 175
6.4.1. Zakres i przebieg badań ... 175
6.4.2. Obserwacja orientacji cząstek napełniaczy ... 178
6.4.3. Analiza intensywności migracji promieniowej ... 184
6.5. Wnioski ... 196

Rozdział 7

PODSUMOWANIE

7.1. Związki cech geometrycznych ziaren napełniaczy z właściwościami reologicznymi ... 197
7.2. Wnioski i uwagi końcowe ... 199

Literatura ... 203

Streszczenie ... 224

CONTENTS

LIST OF MAIN SYMBOLS 11

Chapter 1

PRINCIPLES OF FILLED POLYMER MELTS RHEOLOGY

1.1. Introduction 13
1.2. Rheological properties essential in plastics processing 14
1.3. Viscosity of filled polymers 20
1.3.1. Influence of fillers on dispersion viscosity 20
1.3.2. Influence of particle diameter on dispersion viscosity 23
1.3.3. Viscosity of dispersion with non–spherical particles 24
1.3.4. Filled polymers as liquids with yield–stress 26
1.3.5. Wall–slip in the channel 29
1.3.6. Influence of interactions between polymer and filler surface on viscosity 30
1.4. Rheological equations of state of filled polymer melts 33
1.5. Die swell of filled polymers 43
1.6. Influence of fillers on dynamic properties 49
1.6.1. Basic characteristics of polymer melts 49
1.6.2. Influence of fillers on complex viscosity and modulus 53
1.7. Summary of literature analysis. Conclusions and findings 58
1.8. Thesis and purposes of the dissertation 59

Chapter 2

EXPERIMENTAL PROGRAMME.
INVESTIGATED POLYMERS AND FILLERS

2.1. Introduction 61
2.2. Scope of the experiment 61
2.3. Selection of polymers and their properties 62
2.4. Compounds preparation 64
2.5. Fillers and their properties 64
2.5.1. Fillers as polymers modifiers 64
2.5.2. Types of fillers 66
2.5.3. Geometrical properties of fillers 68

2.5.4. Particle diameter distribution 69
2.5.5. Aspect ratio 72
2.5.6. Specific surface 73
2.5.7. Degree of particles agglomeration 74
2.6. Selection of fillers and their characterisation 75
2.7. Fillers testing 79
2.8. Conclusions 85

Chapter 3

VISCOSITY EMPIRICAL MODELS OF FILLED POLYMERS

3.1. Introduction 87
3.2. Investigated composites 89
3.3. Methods of testing 89
3.4. Flow curves and viscosity curves of investigated composites 93
3.5. Empirical models of relative viscosity and their analysis 100
3.6. Conclusions 117

Chapter 4

INFLUENCE OF PARTICLE GEOMETRY
ON DIE SWELL

4.1. Introduction 119
4.2. Investigated composites 120
4.3. The method of die swell measurement 121
4.4. Die swell results 122
4.5. Empirical models of die swell 126
4.6. Conclusions 140

Chapter 5

DYNAMIC TESTING OF FILLED POLYMERS

5.1. Introduction 142
5.2. Selection of composites and methods of testing 142
5.3. Results of dynamic testing of composites 143
5.4. Influence of particle geometry on complex modulus 151
5.5. Conclusions 162

Chapter 6

ANALYSIS OF FILLER PARTICLE BEHAVIOUR DURING FLOW

6.1. Introduction 164
6.2. Particle orientation during flow 164
6.3. Lateral migration of filler particles 169
6.4. Investigation of filler particle behaviour during flow 175
6.4.1. Scope of investigations and their realisation 175
6.4.2. Observation of filler particle orientation 178
6.4.3. Analysis of lateral migration intensity 184
6.5. Conclusions 196

Chapter 7

RECAPITULATION

7.1. Relation between filler particle geometry and rheological properties 197
7.2. Final notes and conclusions 199

References 203

Summary 225

SPIS WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

d – średnica strugi,
k – stała Boltzmanna,
k, n – współczynniki modelu Ostwalda – de Waele,
m – odwrotność współczynnika n modelu Ostwalda – de Waele,
ls – liczba stopni swobody,
p – ciśnienie,
r – współrzędna promieniowa, promień,
t – czas,
v – prędkość,
x,y,z – współrzędne w kartezjańskim układzie współrzędnych,
a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, d_{ij} – współczynniki modeli empirycznych,
A – amplituda, pole powierzchni,
B – współczynnik rozszerzenia strugi,
B_r – względny współczynnik rozszerzenia strugi,
B_s – współczynnik rozszerzenia strugi polimeru napełnionego,
B_0 – współczynnik rozszerzenia strugi polimeru nienapełnionego,
D – średnica ziarna,
D_K – średnica kanału,
F – siła; wartość statystyki Fishera–Snedecora
F_0 – siła oporów tarcia tłoka reometru,
G, G_1, G_2 – moduł sprężystości,
G* – zespolony (dynamiczny) moduł sprężystości,
G′ – składowa rzeczywista modułu zespolonego, moduł zachowawczy,
G″ – składowa urojona modułu zespolonego, moduł strat,
G'_r , G''_r – względne składowe modułu zespolonego,
J* – podatność zespolona (dynamiczna),
J' – składowa rzeczywista podatności zespolonej,
J" – składowa urojona podatności zespolonej,
L – długość, długość kanału,
M – moment obrotowy, moment skręcający reometru rotacyjnego,
N_1 – pierwsza różnica naprężeń normalnych,
N_2 – druga różnica naprężeń normalnych,
N_{1W} – pierwsza różnica naprężeń normalnych przy ścianie kanału,
Q – objętościowe natężenie przepływu,
P – poziom prawdopodobieństwa,
R – promień,
R^2 – kwadrat współczynnika korelacji,
R^2_S – kwadrat współczynnika korelacji odniesiony do liczby stopni swobody,
Sk – współczynnik kształtu ziarna,
Sk1 – współczynnik kształtu ziarna płaskiego,
T – temperatura,
V – powierzchnia właściwa,
v_S – prędkość poślizgu,
W_i – liczba Weissenberga,
Y, τ_Y – granica płynięcia,
α – kąt,
$\dot{\gamma}$, $\dot{\gamma}_{12}$ – szybkość ścinania,

$\dot{\gamma}_w$ – szybkość ścinania przy ścianie kanału,
$\bar{\dot{\gamma}}_w$ – niekorygowana szybkość ścinania przy ścianie kapilary,
δ – kąt przesunięcia fazowego,
ε – odkształcenie przy rozciąganiu,
ε_0 – amplituda odkształcenia sinusoidalnie zmiennego,
λ – czas relaksacji,
λ_t – logarytmiczny dekrement drgań,
η – lepkość,
η_e – lepkość podłużna,
η_r – lepkość względna,
η_s – lepkość dyspersji,
η_0 – lepkość ośrodka nienapełnionego,
η^* – lepkość zespolona (dynamiczna),
η' – składowa rzeczywista lepkości zespolonej,
η'' – składowa urojona lepkości zespolonej,
ρ – gęstość,
ρ_0 – gęstość polimeru nienapełnionego,
$\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ – naprężenia normalne,
σ_0 – amplituda naprężenia sinusoidalnie zmiennego,
τ, τ_{12} – naprężenie styczne,
τ_w – naprężenie styczne przy ścianie kapilary,
ϕ – objętościowa zawartość napełniacza,
ϕ_m – maksymalna zawartość objętościowa ziaren napełniacza,
ω – częstotliwość kątowa, prędkość kątowa,
Φ – zawartość ziaren na przekroju strugi,
Φ_W – względna zawartość ziaren na przekroju strugi,
ψ_1 – współczynnik pierwszej różnicy naprężeń normalnych,
ψ_2 – współczynnik drugiej różnicy naprężeń normalnych,
$\mathbf{c}$ – tensor deformacji Cauchy'ego,
$\mathbf{c}^{-1}$ – tensor deformacji Fingera,
$\mathbf{p}$ – wektor kierunkowy ziarna,
$\mathbf{B}_n$ – tensor przyspieszenia n–tego rzędu,
$\mathbf{D}$ – tensor prędkości odkształcenia,
$\mathbf{H}$ – tensorowy funkcjonał pamięci,
$\mathbf{T}$ – dewiator tensora naprężeń,
$\mathbf{1}$ – tensor jednostkowy,
$\boldsymbol{\tau}$ – tensor naprężeń dodatkowych (extra stress tensor),
$\boldsymbol{\sigma}$ – tensor naprężeń,
$\boldsymbol{\Omega}$ – tensor prędkości obrotowej (tensor spinu),
I_T, II_T, III_T – pierwszy, drugi i trzeci niezmiennik tensora $\mathbf{T}$,
I_D, II_D, III_D – pierwszy, drugi i trzeci niezmiennik tensora $\mathbf{D}$

PODSTAWY REOLOGII UPLASTYCZNIONYCH POLIMERÓW NAPEŁNIONYCH

1.1. Wprowadzenie

Polimery napełnione są od wielu lat przedmiotem szczególnego zainteresowania nauki i przemysłu. Postęp techniczny rodzi zapotrzebowanie na nowe materiały polimerowe. Tworzyw, których podstawowym składnikiem byłyby polimery o odmiennej od znanych budowie chemicznej, wprowadza się do produkcji przemysłowej niewiele. Natomiast coraz większy udział we wchodzących na rynek materiałach polimerowych zajmują modyfikacje istniejących polimerów oraz kompozyty polimerowe. Jednym z najczęściej stosowanych sposobów modyfikacji polimerów jest ich napełnianie. Uzyskiwane na tej drodze polimery napełnione zaliczane są do szerszej klasy kompozytów.

Dla nauki i techniki najbardziej interesująca jest możliwość modyfikacji napełniaczami podstawowych właściwości mechanicznych, trybologicznych, termodynamicznych, elektrycznych, reologicznych, odporności cieplnej i innych. Nie należy oczekiwać, że poprzez napełnienie uzyska się poprawę wszystkich lub bardzo wielu właściwości. Najczęściej korzystnym zmianom jednych właściwości towarzyszy pogorszenie innych. Jedną z najczęściej obserwowanych ujemnych stron wprowadzenia napełniaczy jest wzrost oporów przepływu uplastycznionych polimerów, czyli wzrost lepkości. Uwidacznia się on szczególnie wyraźnie przy wysokich poziomach zawartości napełniaczy. Oczywistą konsekwencją jest konieczność stosowania większych ciśnień wymuszających przepływ przez kanały maszyn i narzędzi przetwórczych oraz większych momentów obrotowych do napędzania ślimaków wtryskarek i wytłaczarek. Mniej jednoznaczne zmiany właściwości przetwórczych zachodzą przy niskich stopniach napełnienia polimerów. Niektóre napełniacze wprowadzone w niewielkich ilościach istotnie i niekorzystnie zmieniają cechy przetwórcze polimerów, inne zaś nie wykazują istotnego wpływu lub na niektóre właściwości wpływają korzystnie. Ponieważ tak różne oddziaływania obserwuje się dla napełniaczy o podobnym składzie chemicznym i naturze powierzchni, ale różniące się kształtem ziaren, można wnioskować, iż istotnym czynnikiem determinującym wpływ napełniaczy na właściwości reologiczne

polimerów są cechy geometryczne ziaren napełniaczy, w szczególności kształt i średnica ziaren.

Niewielka liczba publikacji poświęconych związkom zachodzącym pomiędzy cechami geometrycznymi ziaren napełniaczy a zmianami właściwości reologicznych (przetwórczych), jakie wprowadzenie tych ziaren do osnowy polimerowej wywołuje, oraz brak zależności analitycznych wiążących cechy geometryczne z podstawowymi charakterystykami reologicznymi skłoniły autora niniejszego opracowania do podjęcia próby bliższego poznania i opisania wybranych aspektów tej problematyki oraz przeprowadzenia badań eksperymentalnych, pozwalających owe związki opisać ilościowo. Potrzeba podjęcia tej problematyki zrodziła się przy okazji wcześniejszych badań autora, opisanych w rozprawie doktorskiej [246]. Poza aspektami poznawczymi, zagadnienia te mają również znaczenie utylitarne. Znajomość zależności pomiędzy cechami geometrycznymi ziaren napełniaczy a właściwościami reologicznymi pozwala szacować wpływ napełniaczy na momenty obrotowe maszyn przetwórczych, na energochłonność procesów przetwórstwa oraz na zmiany wymiarowe wyrobów wytłaczanych.

1.2. Właściwości reologiczne istotne w procesach przetwórstwa

Wraz z rozwojem technologii przetwórstwa materiałów polimerowych pojawił się problem określenia, jakie ich cechy mają największe znaczenie dla przydatności do przetwarzania różnymi technikami. W początkowym okresie posługiwano się prostymi próbami technologicznymi, takimi jak próba wtryskiwania spirali, wypełniania formy wielogniazdowej czy prasowania pręta stożkowego. Próbą nadal powszechnie stosowaną, a będącą metodą pośredniego określenia lepkości, jest pomiar objętościowego lub masowego wskaźnika szybkości płynięcia, czyli objętości lub masy uplastycznionego polimeru wypływającego w określonej temperaturze w czasie 10 minut przez znormalizowany kanał i pod znormalizowanym naciskiem. Z czasem coraz większego znaczenia nabierały cechy polimeru opisujące jego zachowanie się w czasie przepływu w różnych warunkach, czyli cechy reologiczne. Spośród właściwości reologicznych najwięcej uwagi poświęcano badaniom lepkości.

Lepkość jest wystarczającą charakterystyką reologiczną tylko dla pewnej klasy materiałów, które przyjęło się nazywać cieczami newtonowskimi. Są to ciecze, dla których spełnione jest równanie:

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{1} + \eta \cdot 2\mathbf{D} \tag{1}$$

gdzie: $\boldsymbol{\sigma}$ – tensor naprężeń, $\mathbf{D}$ – tensor prędkości odkształcenia*, $\mathbf{1}$ – tensor jednostkowy, p – ciśnienie.

Równanie (1), uzupełnione warunkiem nieściśliwości ($\mathrm{tr}\mathbf{D} = 0$), zwane jest równaniem konstytutywnym cieczy Naviera–Stokesa [82,309]. Uplastycznione polimery należą do cieczy nienewtonowskich (uogólnionych cieczy newtonowskich), dla których lepkość jest funkcją szybkości ścinania ($\dot{\gamma}$). W ogólnym przypadku lepkość jest funkcją tensora prędkości odkształcenia ($\mathbf{D}$):

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{1} + \eta(II_D) \cdot 2\mathbf{D} \tag{2}$$

gdzie II_D to drugi niezmiennik tensora prędkości odkształcenia. Możliwe jest też przedstawienie lepkości jako funkcji pierwszego niezmiennika tensora naprężeń (I_σ).

W zakresie szybkości ścinania charakterystycznych dla najszerzej stosowanych technik przetwórstwa uplastycznione polimery należą do cieczy rozrzedzanych ścinaniem (pseudoplastycznych), czyli lepkość jest malejącą funkcją szybkości ścinania. Dla pełnego scharakteryzowania lepkości polimeru w danej temperaturze i przy określonym ciśnieniu trzeba podać funkcję wiążącą lepkość z szybkością ścinania $\eta = \eta(\dot{\gamma})$. Jej graficznym obrazem jest krzywa lepkości. Częściej od krzywej lepkości wykorzystywana jest krzywa płynięcia, która jest graficznym obrazem zależności naprężeń ścinających od szybkości ścinania $\tau = \tau(\dot{\gamma})$. Wskaźnik płynięcia może być podstawą określenia tylko jednego punktu na krzywej lepkości lub płynięcia. Dla niektórych polimerów możliwe jest przybliżone wyznaczenie przebiegu krzywej płynięcia na podstawie wskaźnika płynięcia [227,281].

Poza lepkością przy ścinaniu (lepkością poprzeczną) w niektórych procesach przetwórstwa tworzyw polimerowych, takich jak formowanie włókien czy produkcja taśm orientowanych, istotna staje się lepkość przy rozciąganiu (lepkość podłużna). Za Troutonem lepkość podłużną, η_e, można zdefiniować wzorem:

---

* Gradient pola prędkości $(\nabla\mathbf{v})$ (tensor drugiego rzędu) przedstawiany jest najczęściej jako suma dwóch tensorów, symetrycznego i antysymetrycznego [35,82,155,211,290,309]:

$$\nabla\mathbf{v} = \frac{1}{2}\left(\nabla\mathbf{v} + \nabla\mathbf{v}^T\right) + \frac{1}{2}\left(\nabla\mathbf{v} - \nabla\mathbf{v}^T\right) = \mathbf{D} + \boldsymbol{\Omega}$$

Tensor symetryczny $\mathbf{D}$ nazywany jest tensorem prędkości odkształcenia, a tensor antysymetryczny $\boldsymbol{\Omega}$ – tensorem prędkości kątowej lub tensorem spinu.

$$\eta_e = \frac{\sigma_{11}}{\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)} = \frac{\sigma_{11}}{\left(\frac{dv_1}{dx_1}\right)} \quad (3)$$

gdzie: σ_{11} – naprężenie w kierunku rozciągania, $d\varepsilon/dt$ – szybość rozciągania, dv_1/dx_1 – gradient prędkości rozciągania.

Uplastycznione polimery i systemy dyspersyjne należą do nienewtonowskich materiałów lepkosprężystych, a zatem naprężenie styczne τ_{12} ($\tau_{12} = \tau_{21}$) nie jest jedyną składową tensora naprężeń, jakie generowane są w prostym przepływie ścinającym*. Oprócz niego pojawiają się składowe normalne σ_{11}, σ_{22}, σ_{33}. Dla cieczy nieściśliwych, za jakie powszechnie przyjmuje się uplastycznione polimery, niemożliwe jest oddzielenie udziału ciśnienia i naprężeń normalnych w mierzonych siłach normalnych [20,65,69,116,290], dlatego zamiast całkowitych naprężeń σ_{11}, σ_{22}, σ_{33} wyznacza się ich różnice. Niezależne są jedynie dwie różnice naprężeń normalnych: (σ_{11}–σ_{22}) i (σ_{22}–σ_{33}). Wielkości te, oznaczane N_1 i N_2, są charakterystykami reologicznymi, które, tak jak lepkość, są funkcjami szybkości ścinania.

Dla małych szybkości ścinania N_1 i N_2 są wprost proporcjonalne do kwadratu szybkości ścinania:

$$N_1 = \Psi_1 \cdot \dot{\gamma}^2 \quad (4)$$

$$N_2 = \Psi_2 \cdot \dot{\gamma}^2 \quad (5)$$

gdzie Ψ_1, i Ψ_2 to współczynniki proporcjonalności zwane współczynnikami naprężeń normalnych.

* W badaniach reologicznych oraz w wielu procesach przetwórstwa tworzyw polimerowych szeroko wykorzystuje się proste przepływy ścinające [42,83,155,309], dla których pole prędkości ma postać:

$$v^1 = v,\ v^2 = v^3 = 0$$

Tensor prędkości odkształcenia ma wtedy dwie różne od zera, równe sobie składowe $\dot{\gamma}_{12} = \dot{\gamma}_{21} = \dot{\gamma}$. Dla cieczy nienewtonowskich, cieczy lepkosprężystych, a nawet szerszej klasy cieczy prostych [8,20,42,309] tensor naprężeń przyjmuje wtedy postać:

$$\sigma = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{vmatrix} = -p\mathbf{1} + \mathbf{T} = \begin{vmatrix} -p+\tau_{11} & \tau_{12} & 0 \\ \tau_{21} & -p+\tau_{22} & 0 \\ 0 & 0 & -p+\tau_{33} \end{vmatrix}$$

Dla wyższych szybkości ścinania Ψ_1, i Ψ_2 stają się funkcjami szybkości ścinania:

$$N_1 = \Psi_1(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}^2 \quad (6)$$

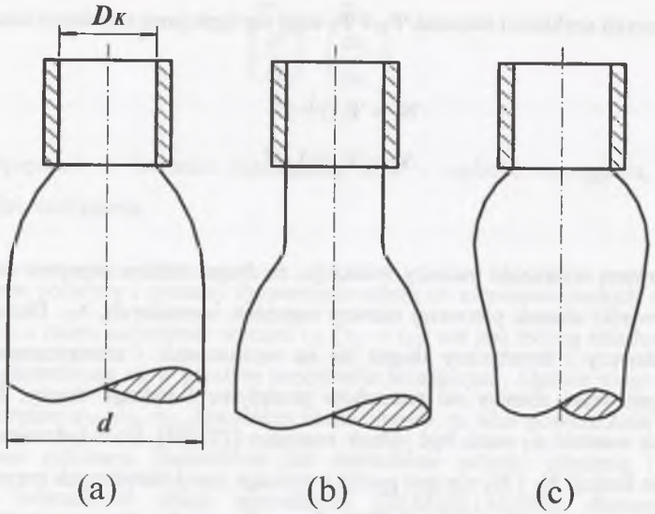
$$N_2 = \Psi_2(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}^2 \quad (7)$$

Zdecydowana większość badaczy wskazuje, że druga różnica naprężeń normalnych, N_2, stanowi niewielki ułamek pierwszej różnicy naprężeń normalnych, N_1. Dlatego najczęściej wysiłek badawczy i teoretyczny skupia się na wyznaczeniu i teoretycznym uzasadnieniu zależności pierwszej różnicy od warunków przepływu i rodzaju cieczy. Dla polimerów napełnionych wartość ψ_2 może być jednak znacząca [77,227]. Doświadczalne, bezpośrednie wyznaczanie funkcji N_1 i N_2 nie jest proste i wymaga specjalistycznych przyrządów, innych niż reometry kapilarne [116,155,166,283]. Szczególne trudności sprawia pomiar naprężeń normalnych polimerów napełnionych [227]. Z tej przyczyny pomiary N_1 i N_2 realizowane są najczęściej w ośrodkach badawczych, a znacznie rzadziej w warunkach przemysłowych. Dla praktyki przemysłowej i dla zagadnień projektowych ważniejsze są zewnętrzne objawy lepkosprężystej natury uplastycznionych polimerów, takie jak powrót sprężysty, efekt Weissenberga czy rozszerzenie strugi (zjawisko Barusa). Szczególnie łatwo można zmierzyć wielkość rozszerzenia strugi, którego miarę dla cieczy wypływającej z kanału o przekroju kołowym definiuje się jako:

$$B = \frac{d}{D_K} \quad (8)$$

gdzie: B – współczynnik rozszerzenia strugi, D_K – średnica kanału, d – średnica strugi po rozszerzeniu.

Na rys. 1 pokazano obserwowane kształty strugi ulegającej rozszerzeniu. Przypadek pierwszy (a) występuje, kiedy siły rozciągające są pomijalnie małe. Przy wytłaczaniu roztworów polimerów i układów dyspersyjnych z ich udziałem często następuje opóźnienie rozszerzenia strugi [26,41,238] (b). W procesach produkcji włókien oraz wtedy, gdy istotna jest siła grawitacji, rozszerzona struga ulega zwężeniu [70,102,199,239,260,287,295,311] (c).



Rys. 1. Schemat rozszerzenia strugi cieczy lepkosprężystej wypływającej z kanału okrągłego: (a) bez udziału sił rozciągających, (b) rozszerzenie opóźnione, (c) z udziałem sił rozciągających

Fig. 1. Die swell of viscoelastic liquid emerging from channel with circular cross–section: (a) without longitudinal forces, (d) delayed die swell, (c) with longitudinal forces

Ponieważ rozszerzenie strugi wybrano jako miarę sprężystej natury badanych układów, zostanie ono bliżej scharakteryzowane. Mechanizm rozszerzenia strugi jest złożony i do tej pory nie ma teorii, która opisywałaby je w sposób całościowy. Dotychczasowe rozważania teoretyczne i badania wskazują [19,33,40,90,197,204,226,237,264–266,269,280,305], że przynajmniej pięć składowych ma udział w procesie rozszerzania strugi:

$$B = B_{SPR} + B_{REL} + B_{NIESPR} + B_{KOMP} + B_{TER} \qquad (9)$$

gdzie: B_{SPR} – składowa wynikająca z powrotu sprężystego, B_{REL} – składowa relaksacyjna, B_{NIESPR} – składowa niesprężysta (newtonowska lub nienewtonowska), B_{KOMP} – składowa będąca skutkiem ściśliwości cieczy, B_{TER} – składowa wynikająca z procesów cieplnych.

Dla uplastycznionych polimerów dominujące znaczenie ma składowa sprężysta, związana z naprężeniami normalnymi. Istnieje wiele propozycji związków rozszerzenia strugi z pierwszą różnicą naprężeń normalnych [167,172,229,264,282,287,289]. Fundamentalną teorię przedstawił Tanner [264]. Opierając się na modelu liniowej cieczy lepkosprężystej typu

KBKZ oraz na koncepcji powrotu sprężystego Lodge'a [148,149] i przyjmując szereg założeń, Tanner zaproponował następującą zależność:

$$B = \left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{N_{1w}}{2\tau_w}\right)^2\right]^{\frac{1}{6}} \qquad (10)$$

gdzie: N_{1w} – pierwsza różnica naprężeń normalnych przy ścianie kapilary, τ_w – naprężenie ścinające przy ścianie kapilary.

Zależność (10) jest stosowana się do wyznaczania pierwszej różnicy naprężeń normalnych na podstawie pomiaru rozszerzenia strugi. Często samo rozszerzenie uznaje się za miarę sprężystej natury cieczy. Składowa relaksacyjna opisuje wzrost średnicy strugi, następujący z opóźnieniem, po wyjściu strugi z kanału. Związana jest z postępującą w czasie relaksacją naprężeń zgromadzonych w przepływającej przez kanał cieczy. Widmo czasów relaksacji i jego zmiany, na przykład w wyniku wprowadzenia napełniaczy [145], mają wpływ na składową relaksacyjną [301]. Składowa niesprężysta (newtonowska lub nienewtonowska) wynika z przebudowy profilu prędkości od ustalonego wewnątrz kapilary do płaskiego po jej opuszczeniu. Dla przepływów z dużymi wartościami liczby Reynoldsa obserwuje się zjawisko kontrakcji strugi [82]. Przepływy polimerów, realizowane w procesach przetwórstwa, odbywają się przy małych liczbach Re. Struga ulega wtedy dodatkowemu rozszerzeniu z B_{NIESPR} =1,13 [274,298]. Składowa B_{KOMP} wynika z różnic objętości właściwej cieczy sprężonej w kanale i rozprężonej po jego opuszczeniu [19]. Znaczenie mają również procesy cieplne towarzyszące przepływowi cieczy lepkosprężystej (B_{TER}) [197,299].

Wyniki badań wskazują, że rozszerzenie strugi zależy od wielu czynników, takich jak: warunki przepływu [92,232,233,238,244,245,304], kształt i wymiary kanału [71,72,167,262], rodzaj polimeru i jego budowa molekularna [212,213,282,304]. Wraz z rozwojem metod numerycznych coraz częściej podejmowane są próby modelowania zjawiska rozszerzenia strugi [4,5,16,30,31,45,74,75,78,98,173,188,271,294,295]. Metody te, jak dotąd, wykazują szereg ograniczeń, wynikających z różnego typu niestabilności opracowywanych procedur [267,268].

Poza rozszerzeniem strugi, do pośredniej oceny pierwszej różnicy naprężeń stosowane są też inne zależności [76,77,139,157,228,299]. Metody pośrednie spotykają się niekiedy z krytyką [33,35,165].

1.3. Lepkość polimerów napełnionych

1.3.1. Wpływ napełniaczy na lepkość dyspersji

Wpływ obecności ziaren na lepkość układów dyspersyjnych jest zagadnieniem bardzo skomplikowanym. Najczęściej zauważaną prawidłowością jest wzrost lepkich oporów przepływu jako wynik wprowadzenia napełniaczy. Tłumaczy się to występowaniem sił adhezji molekuł cieczy do powierzchni cząstek ciała stałego, co prowadzi do wzrostu lepkiej dysypacji energii w cieczy [156,168,221,227]. Większość teorii opisujących wpływ ziaren ciał stałych na lepkość dyspersji ogranicza się do układów monodyspersyjnych, w których wszystkie ziarna mają tę samą wielkość [34,140,156,168,227]. Teorie te koncentrują się na opisie wpływu ziaren kulistych. Za najwcześniejszą uznaje się teorię Einsteina, opisującą lepkość cieczy newtonowskiej z pławnymi kulami jednakowej średnicy (cyt. za [227]):

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_0} = 1 + 2.5\phi \tag{11}$$

gdzie: η_r – lepkość względna, η_s – lepkość dyspersji, η_0 – lepkość ośrodka nienapełnionego, ϕ – objętościowa zawartość napełniacza.

Badania dowodzą, iż formuła ta jest spełniana tylko przez dyspersje o niskiej zawartości napełniaczy, w których cząstki ciała stałego nie oddziałują na siebie. Później wielu autorów zaproponowało zastąpienie współczynnika 2,5 innymi wartościami, zależnymi od rodzaju opisywanego układu, mieszczącymi się w przedziale od 1,5 do 5,5 [227]. W oparciu o formułę Einsteina powstało szereg półempirycznych lub w całości opartych na wynikach eksperymentu wzorów, opisujących lepkość dyspersji. Wyróżnia się w nich dwie grupy.

Do pierwszej zalicza się formuły w postaci wielomianu. Uogólnienie wszystkich wzorów na lepkość dyspersji w postaci wielomianu zaproponował Thomas (cyt. za [227]), przedstawiając lepkość jako pewien szereg wielomianowy:

$$\eta = \sum_{n=0} a_n \phi^n \tag{12}$$

gdzie: a_n – kolejne, doświadczalnie lub teoretycznie wyznaczane, współczynniki szeregu.

Pierwszy człon a_0 (dla $\phi = 0$) jest lepkością cieczy dyspersyjnej $a_0 = \eta_0$. Wygodniejszy w interpretacji jest wzór (12) z lepkością przedstawioną w postaci względnej [156]:

$$\eta_{wz} = \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} = \sum_{n=1} b_n \phi^n \tag{13}$$

Wartość pierwszego współczynnika b_1 dla dyspersji pławnych sfer wynosi 2,5 i jest znana z równania Einsteina. Wartość dalszych współczynników wyznaczana jest najczęściej doświadczalnie. We wzorach tego typu pojawiają się człony w postaci ekspotencjalnej [168].

Druga grupa modeli oparta jest na koncepcji maksymalnej zawartości napełniaczy [23,34,89,209,227,297,300]. Maksymalny stopień upakowania, (ϕ_m) zależy od średnicy ziaren, rozrzutu średnicy ziaren, kształtu ziaren, warunków przepływu i oddziaływań polimeru z napełniaczem, jak i cząstek napełniacza między sobą. Najczęściej podawane wartości zawartości maksymalnej mieszczą się w przedziale od 0,52 do 0,74. Większość modeli tej grupy można uogólnić wzorem:

$$\eta_r = \frac{f(\phi)}{(1-\phi_r)^p} \tag{14}$$

gdzie: p – to parametr modeli, a

$$\phi_r = \frac{\phi}{\phi_m} \tag{15}$$

Dla polimerów napełnionych najczęściej wykorzystywany jest wzór zaproponowany przez Marona i Pierce'a (cyt. za [168]):

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{A}\right)^{-2} \tag{16}$$

gdzie: A – stała empiryczna.

Kitano i Kataoka [113,119–121] wskazują, iż powyższa formuła lepiej opisuje lepkość polimerów napełnionych, kiedy wyznacza się ją dla stałej wartości naprężenia ścinającego, a nie stałej szybkości ścinania, jak to czynili Maron i Pierce. Koncepcję zawartości maksymalnej można również wprowadzić do modeli w postaci wielomianów:

$$\eta_{wz} = \sum c_n \phi_r^n \qquad (17)$$

gdzie: c_n – parametry modeli.

Model lepkości polimerów napełnionych oparty na teorii objętości swobodnej przedstawił Steller [259]. Autor wyszedł z równania Doolitle'a:

$$\ln\eta = A + B\frac{V_o}{V_f} = A + \theta \qquad (18)$$

gdzie: V_0 – objętość zajęta, V_f – objętość swobodna, A i B – stałe materiałowe niezależne od ϕ, $\dot{\gamma}$ i temperatury T.

Zakładając, że równanie to jest słuszne dla polimerów napełnionych i że stałe A i B określone są jedynie właściwościami polimeru, uzyskał model opisujący zmianę lepkości zależnie od zawartości napełniacza, temperatury i szybkości ścinania:

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}, T, \phi)}{\eta_0} = \left[\frac{\eta(\dot{\gamma}, T_0, 0)}{\eta_0}\right]^{\alpha\beta} e^{[\theta_0(\alpha\beta-1)]} \qquad (19)$$

gdzie: T – temperatura, T_0 – temperatura odniesienia, α i β – funkcje objętości swobodnej polimeru nienapełnionego i napełnionego.

Wielkości η_0 i θ_0 dotyczą przepływu polimeru nienapełnionego w temperaturze odniesienia T_0 i w zakresie newtonowskim szybkości ścinania.

Wiele innych zależności można znaleźć w literaturze przeglądowej [89,156,168,227]. Pomimo tak wielkiej liczby wzorów, do tej pory nie znaleziono formuły uniwersalnej. Jeszcze trudniej mówić o uniwersalnych zależnościach, kiedy bierze się pod uwagę rzeczywiste układy uplastycznionych polimerów napełnionych. Przynajmniej sześć dodatkowych czynników należy wtedy wziąć pod uwagę:

- napełniacze rzeczywiste cechuje rozrzut średnicy ziaren,
- kształt ziaren jest różny od kulistego,
- uplastycznione polimery są cieczami nienewtonowskimi,

- uplastycznione polimery w wysokim stopniu posiadają granicę płynięcia,
- przy przepływie polimerów napełnionych w wysokim stopniu może występować poślizg na ściankach kanału,
- pomiędzy polimerem a powierzchnią napełniacza zachodzą wzajemne interakcje.

1.3.2. Wpływ średnicy ziaren napełniaczy na lepkość dyspersji

Jak widać z wcześniej przedstawionych zależności, średnica ziaren nie determinuje lepkości dyspersji dla niskich poziomów zawartości. Zupełnie inaczej sytuacja przedstawia się dla dyspersji o dużej koncentracji. W przepływach ścinających poszczególne warstwy poruszają się z różnymi prędkościami. Przy wzajemnym kontakcie ziaren w różnych warstwach musi zachodzić między nimi poślizg. Siły potrzebne do wymuszenia poślizgu zależą od średnicy ziaren. Ziarna stanowią wtedy nierówności warstw będących w kontakcie. Wzajemny poślizg warstw można znacznie ułatwić przez wprowadzenie do cieczy napełniaczy o szerokim rozrzucie średnicy ziaren. Mniejsze ziarna stanowią środek „smarny" ułatwiający poślizg. W badaniach prowadzonych przez Pusza i autora [208] nad kompozytami epoksydowymi napełnionymi krzemionką zauważono, że dodanie napełniacza drobnoziarnistego do kompozytu napełnionego krzemionką gruboziarnistą w znaczącym stopniu obniżało lepkość układu, mimo iż zawartość napełniacza wzrastała. Potwierdzają to także inne badania [80,168,227]. Opisany wpływ średnicy i rozrzutu średnicy ziaren na lepkość przewidują teorie oparte na koncepcji zawartości maksymalnej (16). Szczegółowo wpływ średnicy i rozrzutu średnicy ziaren na lepkość przedstawił Shenoy [227]. Rozważania teoretyczne pokazują, iż największy spadek lepkości obserwuje się po dodaniu do układu monodyspersyjnego ziaren mieszczących się pomiędzy ziarnami takiego układu. Kolejne mniejsze frakcje w coraz mniejszym stopniu wpływają na zawartość maksymalną napełniacza, a przez to na lepkość. Podobną zależność obserwuje się w badaniach lepkości podłużnej [138].Wprowadzenie do cieczy o niskiej lepkości cząstek bardzo małych może spowodować, że układ nabiera cech lepkosprężystego koloidu [7,133,306]. Uplastycznione polimery, ze względu na duże lepkości, nie tworzą układów koloidalnych.

Wyniki badań doświadczalnych układów polidyspersyjnych są mniej jednoznaczne. Chong, Christiansen i Baer (wg [168]) wykazali, że uzyskiwane obniżenie lepkości nie pokrywa się z przewidywaniami teoretycznymi. Wprowadzenie napełniaczy o różnych średnicach zmniejsza też efekt dilatancji, czyli wzrostu lepkości ze wzrostem szybkości ścinania, obserwowany dla dyspersji o wysokim stopniu napełnienia. Na lepkość istotnie

wpływają aglomeraty powstałe w procesie przygotowania kompozytów lub tworzące się w procesie przepływu. Aglomeraty powodują wzrost lepkości układu, gdyż zmniejsza się zawartość maksymalna, a część cieczy zostaje unieruchomiona w porach aglomeratów.

1.3.3. Lepkość dyspersji z ziarnami niekulistymi

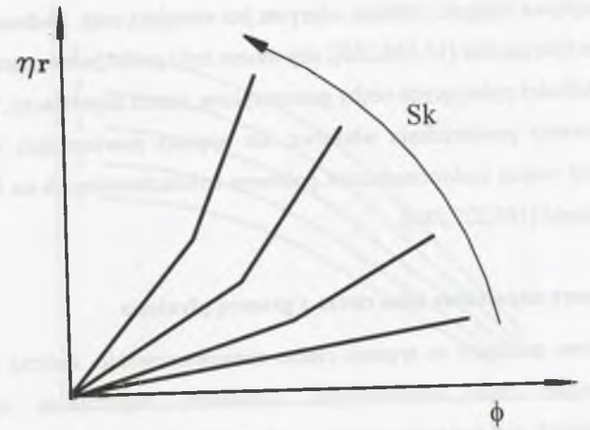
Kiedy do cieczy wprowadza się cząsteczki niekuliste, powstaje wiele dodatkowych efektów. Rozważania teoretyczne najczęściej koncentrują się na cząstkach elipsoidalnych lub cylindrycznych [156,168,227,300]. Niewiele publikacji opisuje układy z cząstkami o innym kształcie [151,227]. Z wielkości ujmujących kształt ziaren najczęściej zwraca się uwagę na stopień wydłużenia cząstki, opisywany współczynnikiem kształtu, Sk:

$$Sk = \frac{L}{l} \tag{20}$$

gdzie: L – wymiar najdłuższy, l – najkrótszy (bliższe omówienie współczynnika kształtu przedstawiono w rozdziale 2).

Przynajmniej dwa efekty asymetrii cząstek należy uwzględnić. Po pierwsze, cząstki w czasie przepływu ulegają orientacji, co w konsekwencji prowadzi do anizotropii całego układu. Po drugie, cząstki w czasie przepływu mogą ulegać rotacji, co prowadzi do zwiększenia zajmowanej przez nie objętości.

Badania doświadczalne Kitano, Kataoka i Shirota [120], Phan–Thien i in. [195], Mutel i Kamal [179], jak i wcześniejsze badania autora [246–248,256] wskazują, że lepkość silnie zależy od współczynnika kształtu. Kitano, Kataoka i Shirota [120] podają, że im większy współczynnik kształtu, tym większa lepkość. Metzner [168] podkreśla, że dotyczy to ziaren o współczynniku kształtu nie większym niż 30. Ogólny charakter zależności lepkości od Sk, obserwowany dla wielu polimerów termoplastycznych i napełniaczy, przedstawiono na rys. 2. Tangens kąta nachylenia przedstawionych krzywych dla $\phi \rightarrow 0$ można związać ze współczynnikiem b_1 w równaniu (13). Kitano, Kataoka i Shirota [120] proponują powiązanie stałej A w modelu Marona i Pierce'a (16) ze współczynnikiem kształtu.



Rys. 2. Charakter zależności lepkości względnej, η_r od zawartości napełniaczy, ϕ oraz współczynnika kształtu, Sk [156]

Fig. 2. The nature of dependence of relative viscosity, η_r on filler content, ϕ and aspect ratio, Sk [156]

Na odwrotną zależność lepkości od współczynnika kształtu wskazują badania White'a i in. (cyt. za [227]), Nielsena (cyt. za [89]) oraz wcześniejsze badania autora [246–248,256].

Formuł opisujących lepkość układów dyspersyjnych z cząstkami niekulistymi jest niewiele. Shenoy [227] podaje zależność Gutha dla cząstek elipsoidalnych o Sk>>1:

$$\eta_r = 1 + \alpha_1 \phi + \alpha_2 \phi^2 \tag{21}$$

gdzie:

$$\alpha_1 = \frac{Sk}{(2\ln 2 \cdot Sk - 3)} + 2 \tag{22a}$$

$$\alpha_2 = \frac{0{,}04 Sk^3}{2\ln 2 \cdot Sk - 3} \tag{22b}$$

Dla cząstek cylindrycznych opracowano kilka zależności [227]; każda z nich zakłada wiele ograniczeń dotyczących koncentracji cząstek, współczynnika kształtu, wzajemnego oddziaływania cząstek i rodzaju przepływu. Jeszcze innych efektów można się spodziewać wprowadzając do cieczy długie włókna. Szczególnie istotny wpływ tych napełniaczy obserwuje się w nieustalonych warunkach przepływu. Potrzeba wtedy dużych sił, aby zmienić stan nieuporządkowania włókien i ustawić włókna w kierunku przepływu. Po ustaleniu

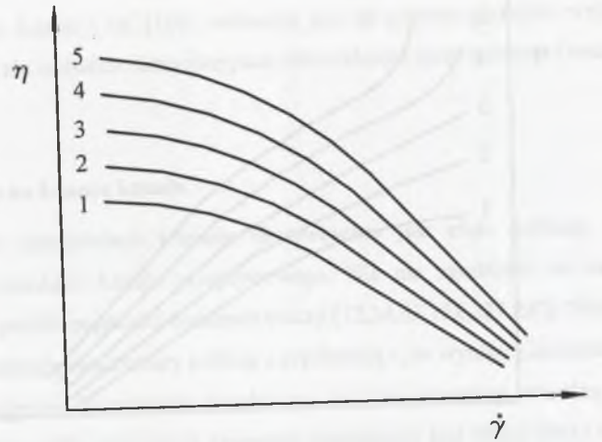
warunków przepływu długość włókien odgrywa już mniejszą rolę. Podawane wyniki badań nie są jednak na tyle zgodne [15,168,256], aby można było podać jednoznaczne zależności.

Spośród wielkości opisujących cechy geometryczne ziaren napełniaczy, istotny wpływ na lepkość ma również powierzchnia właściwa. Im większa powierzchnia właściwa cząstek napełniaczy, tym więcej makrocząsteczek polimeru unieruchomionych na ich powierzchni i tym wyższa lepkość [168,227,286].

1.3.4. Polimery napełnione jako ciecze z granicą płynięcia

Uplastycznione polimery to typowe ciecze nienewtonowskie. Zalicza się je do cieczy pseudoplastycznych, czyli rozrzedzanych ścinaniem. Napełniacze wprowadzane w niewielkich ilościach nie zmieniają ogólnego charakteru krzywych płynięcia. Najwyraźniej oddziaływanie ziaren ciała stałego na przebieg krzywych uwidacznia się w zakresie małych szybkości ścinania (do około 100 s^{-1}) [15,54,156,168,178,246,284]. Schematycznie charakter wpływu napełniaczy na krzywe lepkości przedstawiono na rys. 3. Taki przebieg jest charakterystyczny dla uplastycznionych polimerów o dużej lepkości, napełnionych w niewielkim stopniu. Wtedy siły oddziaływań pomiędzy ziarnami są niewielkie i nie dochodzi do tworzenia trwałych struktur przestrzennych, złożonych z ziaren napełniacza. Jak widać z rys. 3, napełniacze wpływają na wzrost lepkości i na zakrzywienie krzywej lepkości, czyli zwiększa się pseudoplastyczny charakter polimeru. Zależność wykładnika w modelu potęgowym krzywych płynięcia $\left(\tau = k \cdot \dot{\gamma}^{n}\right)$ od zawartości napełniacza podaje kilku badaczy [60,97,168]. Niektóre z tych zależności, pomimo różnego ich charakteru, prowadzą do zbliżonych wartości liczbowych lepkości [168].

Jeśli zawartość napełniacza jest bardzo duża lub lepkość polimeru jest niewielka (na przykład dla roztworów polimerów), lub też odkształcenie odbywa się przy niewielkich szybkościach ścinania, to istotnego znaczenia nabierają wzajemne oddziaływania ziaren napełniacza. Tworzące się przejściowe struktury przestrzenne nie są rozbijane przez względnie niewysokie naprężenia ścinające albo, mimo dużych wartości naprężeń, struktury nie są całkowicie niszczone ze względu na dużą ich liczbę i trwałość. Struktury takie mogą być odkształcane, ale tylko w zakresie ograniczonym, „sprężystym" i przepływ nie występuje. Chcąc wymusić przepływ, naprężenia muszą przekroczyć pewną wartość graniczną, czyli ciecz posiada granicę płynięcia. Procesy rozbijania i tworzenia struktur przestrzennych przebiegają w czasie i można im przypisać pewne czasy charakterystyczne, zwane czasami relaksacji.



Rys. 3. Wpływ zawartości napełniaczy na przebieg krzywych lepkości [168]. Wzrastające cyfry przy krzywych oznaczają wzrastającą zawartość napełniaczy

Fig. 3. The influence of filler content on viscosity curve shape [168]. Higher numbers near curves correspond to higher filler concentration

Funkcję lepkości, która ujmuje zarówno istnienie granicy płynięcia, jak i charakterystycznego czasu relaksacji, zaproponował Utracki (zob.[156]):

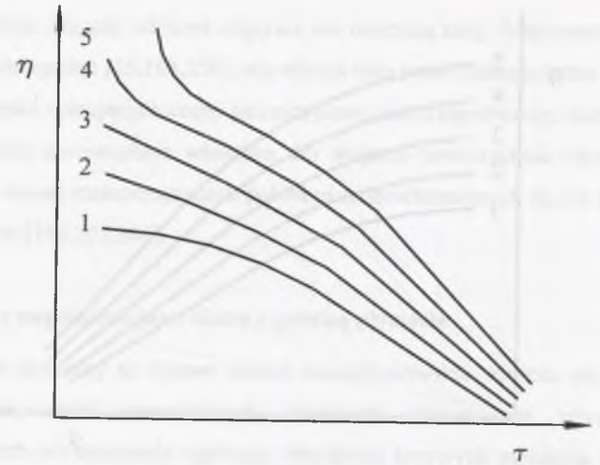
$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau_Y}{\dot{\gamma}} + \eta_r \left(1 + \lambda \cdot \dot{\gamma}\right)^{-n_1} \tag{23}$$

W równaniu tym τ_Y to granica płynięcia, η_r odpowiada lepkości newtonowskiej (dla dyspersji), a λ to charakterystyczny czas relaksacji. Utracki równanie to wywodzi z ogólnego równania podobnej natury stosowanego do opisu lepkości cieczy nienapełnionej:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \lambda_0 \dot{\gamma}\right)^{-n_1} \tag{24}$$

gdzie: η_0 – lepkość zerowa, λ_0 – czas relaksacji nienapełnionego polimeru.

Wszystkie trzy stałe w równaniu (23) są funkcją zawartości napełniacza. Równanie to ujmuje zatem wpływ napełniaczy na lepkość opisaną równaniem (24). Doświadczalnie obserwowany przebieg krzywych lepkości napełnionych polimerów z granicą płynięcia przedstawiono schematycznie na rys. 4.



Rys. 4. Krzywe lepkości (w funkcji naprężeń stycznych, τ) polimeru napełnionego, posiadającego granicę płynięcia [156,227]. Wzrastające cyfry przy krzywych oznaczają wzrastającą zawartość napełniaczy

Fig. 4. Viscosity curves (as a function of shear stress, τ) of filled polymer with yield–stress [156,227]. Higher numbers near curves correspond to higher filler concentration

Wyniki badań [170] świadczą o tym, że niewielkie zmiany powierzchni ziaren napełniacza mogą w istotny sposób wpływać na wartość granicy płynięcia. Wzrost powierzchni właściwej napełniacza powoduje podwyższenie wartości granicy płynięcia. Wskazuje się też na istotną rolę więzi pomiędzy cząsteczkami polimeru a ziarnami napełniacza. Zastosowanie środków wiążących może prowadzić, poprzez utworzenie silnych więzi, do wyższych wartości granicy płynięcia [290], ale jednocześnie, poprzez zmniejszenie tendencji do tworzenia aglomeratów, może sprzyjać jej obniżeniu [227]. Ostateczny efekt zależny jest od sumarycznego wpływu obu mechanizmów.

W rzeczywistych przepływach cieczy z granicą płynięcia przez kanały maszyn i narzędzi bardzo istotne jest, iż poziom naprężeń w niektórych obszarach przekracza wartość granicy płynięcia, a w innych może być od tej granicy niższy. Dla zewnętrznego obserwatora przepływ następuje w całej masie cieczy, a tymczasem w miejscach, gdzie naprężenia nie przekraczają granicy płynięcia, ciecz zachowuje się jak ciało stałe. Dotyczy to także tak powszechnie realizowanych przepływów, jak przepływ przez kanał okrągły czy kanał szczelinowy. W środkowym obszarze tych przepływów nie dochodzi do ciągłego przyrostu odkształceń i często mówi się o tłokowym ruchu cieczy.

Pojęcie i istnienie granicy płynięcia napełnionych polimerów jest ciągle dyskutowane [34]. Można bowiem oczekiwać ciągłego, a nie skokowego przejścia od jednego do drugiego

typu zachowania. Kamal i in. [106] wskazują też, że granice płynięcia wyznaczone dla jednego systemu, ale w dwóch różnych typach odkształcenia (przy ścinaniu i rozciąganiu), nie pokrywają się.

1.3.5. Poślizg na ściance kanału

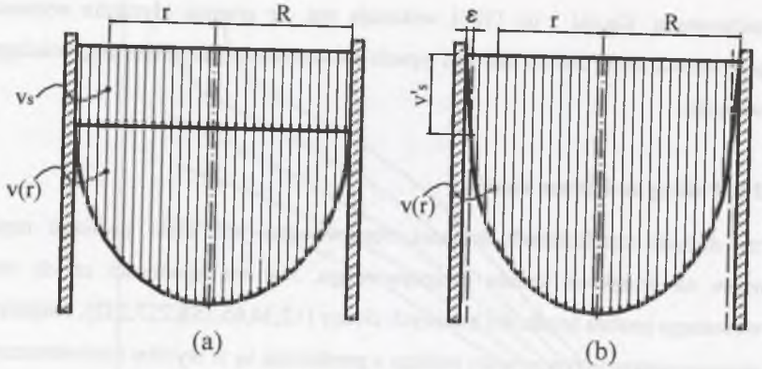
Przy dużych szybkościach ścinania obserwowany jest efekt poślizgu napełnionych polimerów na ściankach kanału przepływowego. Nie ma zgodności co do interpretacji obserwowanego profilu prędkości badanych cieczy [12,34,65,158,227,232]. Niektórzy uznają, że na ściance następuje rzeczywisty poślizg z prędkością v_S w wyniku niedostatecznej adhezji napełnionego polimeru do materiału ścianki (rys. 5a), inni natomiast twierdzą, iż w cienkiej warstwie przyściennej (o grubości ε) zawartość napełniaczy jest bliska zeru i w warstwie tej dochodzi do bardzo dużych gradientów prędkości, co daje bardzo podobny efekt do rzeczywistego poślizgu (rys. 5b). Całkowite objętościowe natężenie przepływu można opisać zależnością:

$$Q = Q_0 + Q_S = \int_0^R 2\pi r v(r) dr + \pi R^2 v_S \tag{25a}$$

$$Q = \int_0^R 2\pi r v(r) dr \approx \int_0^R 2\pi r [v(r) - v_S'] dr + \pi R^2 v_S' = Q_0' + Q_S' \tag{25b}$$

gdzie: Q_0, Q_0' – objętościowe natężenie przepływu wynikające z przepływu cieczy w kanale, Q_S, Q_S' – objętościowe natężenie przepływu wynikające z poślizgu na ściance, v_S, v_S' – prędkość poślizgu, R – promień kanału.

Poślizg na ścianie kanału wpływa też na rozszerzenie strugi, prowadząc do jego zmniejszenia [98]. Dużego znaczenia nabierają również procesy niszczenia łańcuchów polimerowych w cienkiej warstwie przyściennej oraz dysypacja energii przy dużych szybkościach ścinania [156]. Dysypacja skutkuje wzrostem temperatury, co prowadzi do dalszego spadku lepkości i przez to do wzrostu szybkości ścinania.



Rys. 5. Profil prędkości przepływu z poślizgiem na ściance: (a) rzeczywistym, (b) pozornym w cienkiej warstwie przyściennej

Fig. 5. Velocity profile for flow with wall slip: (a) with real slip, (b) with apparent slip in thin layer near the wall

1.3.6. Wpływ interakcji polimeru z powierzchnią napełniaczy na lepkość

Wzajemne oddziaływania pomiędzy polimerem a powierzchnią ziaren napełniaczy i zjawiska na obu powierzchniach mają istotny wpływ na reologiczne zachowanie układu dyspersyjnego, w tym na jego lepkość [61,112,146,152,153,225,235,308,313]. Podczas wprowadzania napełniaczy do polimeru ważne jest zwilżanie ich powierzchni przez uplastyczniony polimer. Zachodzące wtedy zjawisko adsorpcji cząstek polimeru na powierzchni ziaren napełniacza zależy od wielu czynników, między innymi od swobodnej energii powierzchniowej polimeru i napełniacza oraz od porowatości ziaren i rozmiaru cząstek polimeru [49,227,313]. Siły wzajemnego oddziaływania powodują unieruchomienie makromolekuł polimeru na powierzchni ziaren napełniaczy. Dwa skutki tego procesu są oczywiste: następuje wzrost efektywnej objętości zajmowanej przez ziarna oraz wzrasta lepka dysypacja energii w pozostałej objętości polimeru. Oba mechanizmy mają istotny wpływ na lepkość układów dyspersyjnych. Z drugiej jednak strony, wzrost wymienionych sił ułatwia dyspersję aglomeratów w masie polimeru, czego skutkiem może być obniżenie lepkości. Przy wysokich stopniach napełnienia może dojść do tworzenia przestrzennych sieci wzajemnie powiązanych cząsteczek napełniacza. Sieci te sprzyjać będą podwyższaniu granicy płynięcia oraz wyraźniejszej pseudoplastyczności dyspersji. Możliwe też jest zjawisko tiksotropii.

Powstało szereg teorii opisujących reologię dyspersji, uwzględniających oddziaływanie ośrodek ciągły–napełniacz, wzajemne oddziaływania cząstek napełniacza, tworzenie przestrzennych sieci ziaren oraz transmisję sił w tych sieciach [55,108,131,144,153,182]. W czasie przepływu ustalonego powstaje stan równowagi pomiędzy procesami tworzenia i rozbijania sieci wzajemnych powiązań. Tworzenie i niszczenie struktury powiązań może prowadzić do oscylacji lepkości w czasie przepływu [225].

W świetle powyższych rozważań istotna staje się rola środków powierzchniowo czynnych i wiążących. Wiele z napełniaczy powleka się substancjami poprawiającymi adhezję polimerem do rozproszonych w jego masie ziaren napełniaczy. Środki powierzchniowo czynne ułatwiają zwilżanie ziaren napełniaczy przez polimer.

Środki wiążące (promotory adhezji) tworzą chemiczną więź pomiędzy powierzchnią ziaren a makrocząsteczkami polimeru. Niekiedy powleka się ziarna napełniaczy celem zmiany ich odczynu. Przykładem mogą być tu ziarna kaolinu. Powlekanie ziaren napełniaczy jest w wielu zastosowaniach warunkiem koniecznym uzyskania kompozytu o żądanych właściwościach. Problemowi stosowania środków powierzchniowo czynnych oraz promotorów adhezji poświęca się obecnie wiele uwagi [51,52,67,100,112,124,128–130,147,159–162,293]. Większość handlowych gatunków napełniaczy ma ziarna pokryte różnymi środkami. Trzeba jednak zaznaczyć, że podstawowym zadaniem wspomnianych środków jest poprawa właściwości gotowych kompozytów oraz wydłużenie czasu, w którym kompozyty zachowują swoje właściwości. Wpływ takich środków na właściwości przetwórcze jest mniejszy, w wielu wypadkach nie obserwuje się żadnego wpływu [48,175,185,227]. Spotykane są doniesienia o obniżeniu lepkości w wyniku zastosowania promotorów adhezji [156,175,227]. Tłumaczy się to zmniejszeniem możliwości tworzenia aglomeratów i sieci przestrzennej ziaren napełniacza, gdyż następuje rozdzielenie ziaren warstwą polimeru. Wzrasta wtedy zawartość maksymalna oraz zmniejsza się też wartość granicy płynięcia, co w pomiarach wiskozymetrycznych prowadzi do wzrostu natężenia przepływu. Część obserwowanego spadku lepkości jest więc pozorna. Z drugiej strony wielu autorów przedstawia wyniki świadczące o wzroście lepkości w wyniku pokrycia ziaren napełniaczy środkami wiążącymi [32,90,156,185], dotyczy to też lepkości wyznaczonej w badaniach dynamicznych [227]. Za przyczynę uznaje się najczęściej zwiększoną adsorpcję łańcuchów polimerowych na powierzchni ziaren. Ziarna napełniacza pokryte są stabilną warstwą adsorpcyjną, która jest przyczyną wzrostu efektywnej objętości zajmowanej przez napełniacz, czego skutki podano wcześniej. Malkin [156] proponuje uwzględnienie wzrostu efektywnej objętości poprzez zwiększenie współczynnika b_1 w równaniu (15), w stosunku do

współczynnika z równania Einsteina. Jeśli obserwowana wartość współczynnika liniowej zależności η_{wz} od ϕ wynosi b_1', wtedy można zapisać:

$$2.5\,\phi_e = b_1'\,\phi \tag{26}$$

gdzie: ϕ jest rzeczywistą, a ϕ_e pozorną zawartością objętościową napełniacza.

Stąd, w dalszej kolejności, można obliczyć grubość h, warstwy polimeru adsorbowanej na powierzchni napełniacza. Oznaczając d jako średnicę oraz przyjmując, że h << d można łatwo wykazać zależność:

$$h = \frac{b_1' - 2.5}{15} d \tag{27}$$

Jest to prosty, reologiczny sposób wyznaczenia grubości warstwy polimeru związanej z powierzchnią napełniacza. Trzeba jednak zaznaczyć, iż jest on skuteczny tylko dla dyspersji spełniających założenia Einsteina. Uplastycznione polimery i napełniacze naturalne założeń tych nie spełniają.

Shenoy [227] podkreśla, że wpływ środków powierzchniowo czynnych, w tym środków wiążących, istotnie zależy od układu ciecz – ciało stale, od zawartości napełniacza i od warunków przepływu. Największe znaczenie środki takie mają dla najwyższych zawartości ziaren napełniaczy, bliskich zawartości maksymalnej.

Ostatecznie nie można wskazać jednoznacznie, jak wprowadzenie środków powierzchniowo czynnych i obróbka chemiczna powierzchni ziaren napełniaczy wpływają na lepkość kompozytów polimerowych. Przedstawione problemy stosowania środków powierzchniowo czynnych i wiążących powodują, że w kompozytach poddawanych badaniom reologicznym często się z nich rezygnuje [7,14,37,59,120,180,184,191,225,227]. Ponieważ w rozprawie rozpatrywany jest przede wszystkim wpływ cech geometrycznych ziaren na właściwości reologiczne polimerów napełnionych, a szczególnie polimerów napełnionych w niewielkim stopniu, zagadnienie oddziaływania wspomnianych środków na właściwości reologiczne nie będzie bliżej omawiane.

1.4. Reologiczne równania stanu uplastycznionych polimerów napełnionych

Na reologiczne zachowanie się układów dyspersyjnych, w tym uplastycznionych napełnionych polimerów, składa się wiele procesów cząstkowych, takich jak ruchy Browna cząstek, porządkowanie układu cząstek w czasie przepływu, pławność, sedymentacja, wyporność, interakcje pomiędzy cząstkami oraz pomiędzy cieczą a cząstkami, anizotropia i wiele innych [34,47,146,156,168,216,220,227]. Funkcja lepkości opisuje zależność składowej tensora naprężeń τ_{12} (τ_{21}) od szybkości ścinania, najistotniejszej dla prostych przepływów ścinających. Jednakże nawet przy tych najprostszych przepływach, jeżeli deformacji ulega ciecz nienewtonowska lub lepkosprężysta, to niezerowe wartości przyjmują składowe normalne σ_{ii}. Proste przepływy ścinające nie wyczerpują oczywiście wszystkich możliwych sposobów deformacji cieczy. W ogólnym przypadku poszukuje się zależności pomiędzy tensorem naprężeń a tensorem szybkości odkształceń, czyli reologicznego równania stanu (równania konstytutywnego). Równanie konstytutywne lepkosprężystego polimeru napełnionego powinno uwzględniać zachowanie nieliniowe (nienewtonowskie) oraz istnienie granicy płynięcia. Zdecydowana większość proponowanych równań stanu polimerów napełnionych uwzględnia istnienie granicy płynięcia, ale tylko niektóre opisują nieliniowe zachowanie się tych materiałów. Pierwsze koncepcje reologicznego opisu zachowania się cieczy z granicą płynięcia dotyczyły przepływu jednowymiarowego. W 1890 roku Schwedoff (zob.[290]), badając przepływ Couette'a roztworów żelatyny, zaproponował interpretację nieproporcjonalnej zależności momentu obrotowego od prędkości kątowej za pomocą modelu ciała z granicą płynięcia. Szerzej znane są badania prowadzone od 1916 roku przez Binghama i jego współpracowników, dotyczące zawiesin gliny i pigmentów. Ciecz newtonowska z granicą płynięcia nazywana jest cieczą Binghama i opisana równaniami:

$$\tau_{12} = \tau_Y + \eta \cdot \dot{\gamma} \qquad |\tau_{12}| < \tau_Y \rightarrow \dot{\gamma} = 0 \tag{28}$$

gdzie: τ_y – granica płynięcia.

Także podstawowy model cieczy z granicą płynięcia nosi nazwę modelu Binghama (rys. 6). Cieczą Schwedoffa nazywa się natomiast ciecz lepiej nadającą się do opisu zachowania uplastycznionych polimerów napełnionych, gdyż poniżej granicy płynięcia zachowuje się ona

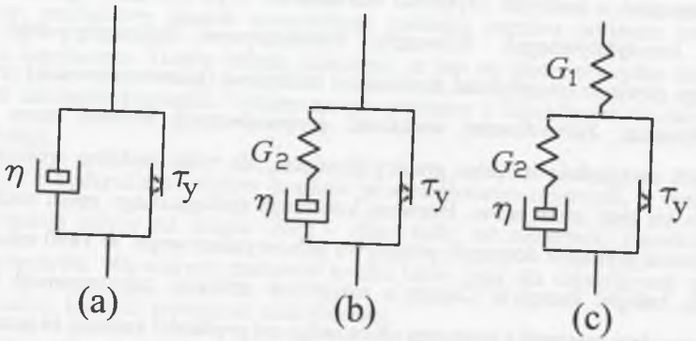
jak doskonale sprężyste ciało Hooke'a, a powyżej tej granicy jak liniowe ciało lepkosprężyste [20,69,290]:

$$\tau_{12} = G_1 \cdot \gamma_1 \quad \text{gdy} \quad \tau_{12} < \tau_Y \tag{29a}$$

$$\gamma_1 = \frac{\tau_{12} - \tau_Y}{G_2} + \int \frac{\tau_{12} - \tau_Y}{\eta} dt \quad \text{gdy} \quad \tau_{12} > \tau_Y \tag{29b}$$

gdzie: G_1 – moduł sprężystości ciała Hooke'a, G_2 – moduł sprężystości ciała lepkosprężystego, γ_1 – deformacja w kierunku działania naprężeń.

Niekiedy jako ciało Schwedoffa uznaje się ciało opisane tylko równaniem (29b) uzupełnionym o warunek $\gamma_1 = 0$, gdy $|\tau_{12}| < \tau_Y$. Modele reprezentujące obie wersje ciała Schwedoffa przedstawiono na rys.6.



Rys. 6. Podstawowe modele cieczy z granicą płynięcia: (a) model Binghama, (b) i (c) modele Schwedoffa

Fig. 6. Basic models of fluids with yield–stress: (a) Bingham model, (b) and (c) Schwedoff models

Pierwszą, trójwymiarową teorię ciała z granicą płynięcia, uogólnienie ciała Binghama, przedstawili w 1932 roku Hohenemser i Prager. Ciało to powyżej granicy płynięcia wykazuje cechy cieczy nienewtonowskiej. Jako kryterium granicy płynięcia użyli warunku Hubera – von Misesa. Swoje równania zapisali w postaci (zob.[290]):

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{1}{3}(\mathrm{tr}\,\boldsymbol{\sigma})\mathbf{1} + \mathbf{T}, \qquad \mathbf{T}\left(1 - \frac{\tau_Y}{\sqrt{\frac{1}{2}\mathrm{tr}\,\mathbf{T}^2}}\right) = 2\eta_B \mathbf{D} \tag{30}$$

gdzie: $\boldsymbol{\sigma}$ – tensor naprężeń, $\mathbf{T}$ – dewiator tensora naprężeń, $\mathrm{tr}\mathbf{T}^2$ – drugi niezmiennik tego tensora, $\mathbf{D}$ – tensor szybkości odkształceń, a $\mathbf{1}$ – tensor jednostkowy.

W ogólnym przypadku, przedstawiając teorię ciała z granicą (dokładnie powierzchnią) płynięcia, należy podać trzy równania opisujące: (a) zachowanie ciała przy naprężeniach poniżej granicy płynięcia, (b) zachowanie ciała dla naprężeń powyżej granicy płynięcia oraz (c) warunek uplastycznienia, czyli równanie granicy – powierzchni płynięcia. Ponieważ trójwymiarowa powierzchnia uplastycznienia powinna zależeć od naprężeń w sposób niezależny od układu współrzędnych, zależności funkcjonalne muszą być wyrażone poprzez niezmienniki tensora naprężeń. Tradycyjnie używa się niezmienników dewiatora $\mathbf{T}$ tensora naprężeń $\boldsymbol{\sigma}$ zdefiniowanego następująco:

$$\boldsymbol{\sigma} = -p \cdot \mathbf{1} + \mathbf{T} \tag{31}^*$$

gdzie p – ciśnienie **.

---

* Znak (–) przy ciśnieniu używany jest, aby zachować tradycję oznaczania naprężeń ściskających, odpowiadających dodatniemu ciśnieniu, znakiem ujemnym. Spotyka się w literaturze (np.[20]) zapis ze znakiem (+). Istotne jest w tym przypadku konsekwentne stosowanie jednej lub drugiej konwencji.

** Dla cieczy nieściśliwych ciśnienie w sensie opisanym termodynamicznym równaniem stanu $p = p(\rho, T)$ staje się nieokreślone, gdyż wielu wartościom ciśnienia odpowiada ta sama gęstość. Dlatego za miarę ciśnienia przyjmuje się naprężenie średnie:

$$p = -\frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) = -\frac{1}{3}\mathrm{tr}\,\boldsymbol{\sigma}$$

Ciśnienie to zwane jest ciśnieniem izotropowym. Często tensor naprężeń przedstawia się w postaci:

$$\boldsymbol{\sigma} = -\alpha\,\mathbf{1} + \boldsymbol{\tau}$$

gdzie α to dowolna wielkość skalarna (często utożsamiana z ciśnieniem), a $\boldsymbol{\tau}$ to tensor naprężeń dodatkowych (ekstra stres tensor) [8,69,309]. Tensor ten definiowany jest równaniami konstytutywnymi. Pomiędzy deviatorem $\mathbf{T}$ a tensorem $\boldsymbol{\tau}$ zachodzi zależność [8]:

$$\mathbf{T} = \boldsymbol{\tau} - \frac{1}{3}(\mathrm{tr}\,\boldsymbol{\tau}) \cdot \mathbf{1}$$

Najprostszym i często stosowanym kryterium uplastycznienia jest warunek Hubera – von Misesa [13,69,290]:

$$II_T = trT^2 = 2\tau_Y^2 \tag{32}$$

Na podstawie równania (32) i zakładając, że

$$\mathbf{T} = c\mathbf{D} \tag{33}$$

otrzymuje się równanie von Misesa:

$$\mathbf{T} = \frac{2\tau_Y}{\sqrt{2\,tr\,\mathbf{D}^2}}\mathbf{D} \tag{34}$$

Na równaniu (32) oparte też jest równanie Hohenemsera i Pragera (30). Zależność tę stosuje się również w teorii White'a [288,290] ciała z granicą płynięcia i z funkcją pamięci:

$$\mathbf{T}\left[1 - \frac{\tau_Y}{\sqrt{\frac{1}{2}\,tr\,\mathbf{T}^2}}\right] = \mathbf{H} \tag{35}$$

gdzie **H** jest dewiatorowym funkcjonałem pamięci ($tr\mathbf{H} = 0$).

Równanie (35) można przekształcić do postaci, przedstawiającej bezpośrednio tensor naprężeń, w zależności od funkcjonału pamięci:

$$\mathbf{T} = \left[\frac{\tau_Y}{\sqrt{\frac{1}{2}\,tr\,\mathbf{H}^2}} + 1\right]\mathbf{H} \tag{36}$$

Oldroyd (wg [290]) na tej podstawie przedstawił zależność bezpośrednio wiążącą tensor **T** z tensorem **D** dla ciała Binghama, to znaczy dla $\mathbf{H} = 2\eta_B\mathbf{D}$:

$$\mathbf{T} = \left[\frac{\tau_Y}{\sqrt{2\,tr\,\mathbf{D}^2}} + \eta_B\right]2\mathbf{D} \tag{37}$$

Pierwsze próby opisu trójwymiarowego ciał, które powyżej granicy płynięcia zachowują się jak ciecze nienewtonowskie, przypisuje się Oldroydowi. Lepkość w równaniu (37) Oldroyd przedstawił jako funkcję tr $\mathbf{D}^2$ (zob. na przykład [20,290]). White i Tanaka [288,290] zaproponowali funkcję pamięci w postaci całkowej:

$$\mathbf{H} = \int_{-\infty}^{t}\left\{\mu_1(t-s)\left[\mathbf{c}^{-1} - \frac{1}{3}(tr\,\mathbf{c}^{-1})\mathbf{1}\right] - \mu_2(t-s)\left[\mathbf{c} - \frac{1}{3}(tr\,\mathbf{c})\mathbf{1}\right]\right\}ds \tag{38}$$

gdzie **c** to tensor deformacji Cauchy'ego, zdefiniowany równaniem [20,35,155,309]:

$$\mathbf{c} = c_{ij} = \frac{\partial X^m}{\partial x^i}\frac{\partial X^n}{\partial x^j}\,g_{mn}(X_0) \tag{39}^*$$

gdzie: X^m – współrzędne, reprezentujące początkowe położenie (X_0) ciała sprężystego, x^i – współrzędne, reprezentujące położenie ciała zdeformowanego, a $g_{mn}(X_0)$ – tensor metryczny, $\mathbf{c}^{-1}$ – tensor deformacji Fingera, zdefiniowany następująco:

$$\mathbf{c} \bullet \mathbf{c}^{-1} = \mathbf{1} \tag{40}^{**}$$

Autorzy ci porównali wyniki teorii z rezultatami eksperymentu dla napełnionych uplastycznionych polimerów i uzyskali dobrą ich zgodność. Później White [290] zaproponował funkcję pamięci **H** jako rozwinięcie tensorów przyspieszeń zdefiniowanych równaniami:

$$\mathbf{B}_1 = 2\mathbf{D} = \nabla\mathbf{v} + (\nabla\mathbf{v})^T \tag{41a}$$

---

* W zapisie tym, jak i następnych zapisach wskaźnikowych przyjęto konwencję sumacyjną Einsteina, zgodnie z którą sumowanie następuje po powtarzających się wskaźnikach występujących na różnych poziomach. Wskaźniki przybierają wartości 1, 2 i 3. Na przykład:

$$a_i^i = a_1^1 + a_2^2 + a_3^3$$

**Symbol $(\bullet)$ oznacza iloczyn wewnętrzny, czyli nasunięcie dwóch tensorów [79,109]. Operacja nasunięcia składa się z mnożenia tensorów i następnie kontrakcji. W przypadku omawianego działania (analogicznie jak w przypadku iloczynu skalarnego dwóch wektorów) nasunięcia dokonuje się względem tylko jednego wskaźnika:

$$\mathbf{a} \bullet \mathbf{b} = a_{ij}\,b^{ik} = c_j^k$$

$$\mathbf{B}_{n+1} = \frac{D\mathbf{B}_n}{Dt} - \nabla v \bullet \mathbf{B}_n - \mathbf{B}_n \bullet \nabla v \tag{41b}$$

Ciecze White'a zerowego, pierwszego i drugiego rzędu mają postać:

$$\mathbf{T} = \frac{2\tau_Y}{\sqrt{\frac{1}{2}\mathrm{tr}\,\mathbf{K}_1^2}}\mathbf{K}_1 = \frac{2\tau_Y}{\sqrt{2\,\mathrm{tr}\,\mathbf{D}^2}}\mathbf{D} \tag{42}$$

$$\mathbf{T} = \left[\frac{\tau_Y}{\sqrt{\frac{1}{2}\mathrm{tr}\,b_1^2\mathbf{K}_1^2}} + 1\right] b_1\mathbf{K}_1 = \frac{2\tau_Y}{\sqrt{2\mathrm{tr}\mathbf{D}^2}}\mathbf{D} + 2b_1\mathbf{D} \tag{43}$$

$$\mathbf{T} = \left[\frac{\tau_Y}{\sqrt{\frac{1}{2}\mathrm{tr}\left\{b_1\mathbf{K}_1 + b_2\mathbf{K}_2 + b_3\left[\mathbf{K}_1^2 - \frac{1}{3}\left(\mathrm{tr}\,\mathbf{K}_1^2\right)\mathbf{1}\right]\right\}^2}} + 1\right] \times \left[b_1\mathbf{K}_1 + b_2\mathbf{K}_2 + b_3\left[\mathbf{K}_1^2 - \frac{1}{3}\left(\mathrm{tr}\mathbf{K}_1^2\right)\mathbf{1}\right]\right] \tag{44}$$

gdzie b_j to współczynniki, a $\mathbf{K}_j$ to tensory, zdefiniowane za pomocą tensorów przyspieszeń $\mathbf{B}j$:

$$\mathbf{K}_j = \mathbf{B}_j - \frac{1}{3}\left(\mathrm{tr}\mathbf{B}_j\right)\mathbf{1} \tag{45}$$

Ciecz zerowego rzędu to doskonale plastyczne ciało von Misesa, a równanie (43) to teoria Hohenemsera–Pragera dla ciała Binghama, w formie zaproponowanej przez Oldroyda.

Poza istnieniem granicy płynięcia i nienewtonowskim zachowaniem się napełnionych polimerów powyżej tej granicy, osobny problem stanowi zależność lepkości od czasu odkształcenia, objawiająca się w zjawiskach tiksotropii i antytiksotropii. Slibar i Pasley [240] zaproponowali uzależnienie granicy płynięcia od czasu w równaniu Hohenemsera i Pragera:

$$\mathbf{T}\left[1 - \frac{\tau_Y(t)}{\sqrt{\frac{1}{2}\mathrm{tr}\,\mathbf{T}^2}}\right] = 2\eta_B\mathbf{D} \tag{46}$$

Także White wraz z Suetsugu [290] zaproponowali uwzględnienie tiksotropii uzależniając granicę płynięcia od czasu:

$$\mathbf{T}\left[1 - \frac{\tau_Y(t)}{\sqrt{\frac{1}{2}\mathrm{tr}\,\mathbf{T}^2}}\right] = \mathbf{H} \tag{47}$$

gdzie

$$\tau_Y(t) = \tau_{Yi}(II_D) - \left[\int_0^\infty \alpha\, II_D^{1/2}\, e^{-\alpha II_d^{1/2} z}\, dz\right]\left(\tau_{Yi}(II_D) - \tau_{Yf}\right) \tag{48a}$$

$$\tau_{Yi}(II_D) = \tau_{Yf} + \beta II_D^{1/2} \tag{48b}$$

Dla długiego czasu przepływu ustalonego $\tau_y(II_D,t)$ redukuje się do τ_{yf}, a teoria ta do teorii lepkosprężystej cieczy z granicą płynięcia.

Dużym uznaniem cieszy się również teoria zaproponowana przez Leonova [140] i rozwinięta następnie przez Sobhanie, Isayeva i in. [84,241,242]. W myśl tej teorii tensor naprężeń można rozdzielić na dwie składowe:

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}^m + \boldsymbol{\sigma}^p \tag{49}$$

gdzie: $\boldsymbol{\sigma}^m$ – tensor średnich naprężeń w osnowie polimerowej, wynikających z mikro–przepływów wokół cząstek stałych i ich skupisk, $\boldsymbol{\sigma}^p$ – tensor średnich naprężeń powstających w wyniku wzajemnych oddziaływań cząstek napełniacza.

Tensor naprężeń w osnowie polimerowej opisany jest nieliniowym modelem cieczy lepkosprężystej, składającym się z N niezależnych, równolegle połączonych elementów Maxwella i jednego elementu lepkiego (tłumika):

$$\sigma^m = -p\mathbf{1} + 2m_0\mathbf{D} - 2\sum_{k=1}^{N}\frac{\eta_k^m}{\lambda_k^m}\mathbf{c}_k^m \qquad (50)$$

gdzie: p – ciśnienie, m_0 – lepkość Newtona, η_k^m – lepkość k–tego elementu, λ_k^m – jego czas relaksacji, a $\mathbf{c}_k^m$ – tensor deformacji sprężystej (zobacz rów. (39) i (40)).

Tensor σ^p określony jest zależnością:

$$\sigma^p = \frac{\eta^p}{\lambda^p}\mathbf{c}^p \qquad (51)$$

gdzie: η^p, λ^p, $\mathbf{c}^p$ – lepkość, czas relaksacji i tensor deformacji związane z cząstkami napełniacza.

Zaprezentowany model nie uwzględnia wzajemnych oddziaływań cząstek stałych z osnową polimerową. Podobną koncepcję tensora naprężeń układu dyspersyjnego, ale opartą na teorii cieczy newtonowskiej przedstawili See i in. [221]. Przyjęli oni, że dla małych odkształceń równania opisujące zachowanie się cieczy newtonowskiej można zastosować do opisu liniowej cieczy lepkosprężystej. Z przyjętego założenia wynika, co podkreślają sami autorzy, że teoria taka może być zastosowana w badaniach procesu relaksacji naprężeń przebiegającej po małym skoku odkształceń albo w badaniach oscylacyjnych (dynamicznych), prowadzonych przy małych amplitudach. Tensor naprężeń układu dyspersyjnego można wtedy opisać równaniem:

$$\sigma = \sigma^0 + \sigma^p = f(\phi)\cdot 2\eta_0\mathbf{D} \qquad (52)$$

gdzie σ^0 ujmuje wkład cieczy w całkowity tensor naprężeń

$$\sigma^0 = 2\eta_0\mathbf{D} \qquad (53)$$

a σ^p to składowa tensora naprężeń wynikająca z obecności ziaren ciała stałego.

Funkcja $f(\phi)$ opisuje udział cech lepkosprężystych w całości naprężeń. Jak widać, kiedy $f(\phi)=1$, uzyskuje się równanie konstytutywne cieczy newtonowskiej.

Jeszcze innym podejściem do opisu reologicznego zachowania się zawiesin jest trójwymiarowe rozwinięcie teorii Einsteina (rów. (11)). Intensywne badania tego problemu zapoczątkował Batcherol, a później rozwinęli Hinch i Leal oraz Shaqfeh i Fredrickson (zob. na przykład [20,174,290]). Ogólna postać proponowanych równań konstytutywnych przedstawia się następująco:

$$\sigma = -p\mathbf{1} + 2\eta_0\mathbf{D} + 2\eta_0\phi\left[\mathbf{Apppp}:\mathbf{D} + B(\mathbf{pp}\bullet\mathbf{D} + \mathbf{D}\bullet\mathbf{pp}) + C\mathbf{D} + D\mathbf{pp}\right] \qquad (54)^*$$

gdzie: A,B,C,D – współczynniki zależne od kształtu cząstek, a $\mathbf{p}$ – wektor jednostkowy reprezentujący orientację głównych osi cząstek.

Zahorski [309] wskazuje, iż $\mathbf{p} = \mathbf{p}(x,t)$ jest polem wektorowym zmiennym w czasie, zwanym również polem wektorów kierunkowych. Dla sfer zgodnie z równaniem Einsteina:

$$C=2{,}5 \qquad A = B = D = 0 \qquad (55)$$

a dla ciętych włókien:

---

* W równaniu tym symbol (:) (double dot product) oznacza iloczyn wewnętrzny lub inaczej nasunięcie dwóch tensorów [79,109], w tym wypadku tensora czwartego ($\mathbf{pppp}$) i drugiego rzędu ($\mathbf{D}$). W przypadku działania (:) nasunięcia dokonuje się względem dwóch wskaźników, według schematu:

$$a_{ijkl}\, b^{lj} = c_{kl}$$

Działanie (:) wykonane na dwóch tensorach drugiego rzędu daje w wyniku wielkość skalarną:

$$\mathbf{a}:\mathbf{b} = a_{ij}\, b^{ij} = c$$

Zgodnie z uwagą do rów. (40):

$$\mathbf{a}:\mathbf{b} = \mathrm{tr}(\mathbf{a}\bullet\mathbf{b})$$

Warto zauważyć, iż w rów. (54) zastosowanie działań $(\bullet),(:)$ prowadzi do otrzymania tensorów drugiego rzędu, co oczywiście jest warunkiem koniecznym, aby równanie to miało sens.

$$A = \frac{4(L/D)^2}{9\ln(L/D)}, \qquad B = C = D = 0 \tag{56}$$

gdzie L/D jest współczynnikiem kształtu włókien.

Teorię tę wykorzystali Mongruel i Cloitre [174] do opisu przepływu układów napełnionych włóknami. Ericksen (zob. na przykład [290,309]) przedstawił fenomenologiczną teorię dyspersji jako cieczy anizotropowej:

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{1} + F[\mathbf{D}, \mathbf{pp}] \tag{57}$$

W zależności od ograniczeń nałożonych na pole wektorów kierunkowych i opisywany ośrodek, Ericksen przedstawił szereg równań o różnym stopniu ogólności. Najczęściej cytowane jest równanie konstytutywne ośrodka nieściśliwego, liniowego względem **D** [8,20,290,309]:

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{1} + \lambda_1 \mathbf{D} + (\lambda_2 + \lambda_3 \mathbf{pp}:\mathbf{D})\mathbf{pp} + \lambda_4(\mathbf{D}:\mathbf{pp} + \mathbf{pp}:\mathbf{D}) \tag{58}$$

które jest podobne do równania (54).

Badania teoretyczne układów dyspersyjnych napełnionych cząstkami niesymetrycznymi, szczególnie włóknami, to jedna z dziedzin rozwijających się w ostatnich latach [14,81, 101,194,196,210,270,291], aczkolwiek ich początek sięga fundamentalnych prac Jeffreya (np. [2]). Podstawowym pojęciem w tych teoriach jest orientacja. Opisuje się ją za pomocą jednego albo dwóch (jednego dla cieczy, a drugiego dla cząstek) tensorów orientacji, które ulegają ewolucji czasowej (zmianie składowych) wraz z upływem czasu przepływu [2,10]. Badania eksperymentalne wskazują [285], że do anizotropii układów dyspersyjnych dochodzi nawet wtedy, kiedy napełniaczem są cząstki sferyczne. W warunkach przepływu następuje uporządkowanie struktury przestrzennej cząstek. Teorię, która przewiduje taką anizotropię, przedstawili między innymi Phan–Thien i in. [196]. Utworzenie w czasie przepływu przestrzennego układu anizotropowego powoduje, że zmiana kierunku deformacji będzie związana ze zmianą właściwości reologicznych. Badania doświadczalne potwierdzają takie zachowanie dyspersji. Na przykład, odwrócenie kierunku ścinania powoduje zmianę lepkości układu [243]. Istotny staje się też czas przepływu i wcześniejsza historia odkształceń [221].

Przedstawione teorie nie wyczerpują oczywiście wszystkich możliwych. Wiele innych znajdzie zainteresowany czytelnik w literaturze przedmiotu [10,17,25,46,99,169,201,219, 292]. Opracowane teorie, często bardzo skomplikowane, stwarzają wiele problemów w próbach praktycznego ich wykorzystania. Analityczne rozwiązania problemów przepływu możliwe są tylko w najprostszych przypadkach przepływów. Dla przepływów złożonych rozwiązania udało się znaleźć tylko dla niektórych równań konstytutywnych [20,203,216]. Coraz częściej wykorzystuje się zatem techniki numeryczne do modelowania przepływu tych złożonych układów [2,16,39,95,196,210]. Wspomniane w punkcie 1.2. ograniczenia technik numerycznych pozostają jednak aktualne i w tym przypadku.

1.5. Rozszerzenie strugi polimerów napełnionych

Badania rozszerzenia strugi polimerów napełnionych są znacznie mniej zaawansowane aniżeli polimerów nienapełnionych. Najwięcej publikacji poświęconych jest poszukiwaniu empirycznych formuł wiążących rozszerzenie strugi z zawartością napełniaczy i z warunkami przepływu [181,186,187,245,246,252–254]. Interesującą teorię rozszerzenia strugi polimerów napełnionych przedstawili White i Huang [90,289,290]. U podstaw tej teorii leży pojęcie powrotu sprężystego cieczy z granicą płynięcia. Wychodząc od reologicznego równania stanu, opisanego zależnościami:

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{1} + G_1 \mathbf{c}^{-1} - G_2 \mathbf{c} \qquad \text{dla} \qquad \operatorname{tr} \mathbf{T}^2 < 2\tau_y^2 \tag{59a}$$

$$\mathbf{T} = \left[\frac{\tau_Y}{\sqrt{\frac{1}{2}\operatorname{tr} \mathbf{H}^2}} + 1 \right] \mathbf{H} \qquad \text{dla} \qquad \operatorname{tr} \mathbf{T}^2 > 2\tau_y^2 \tag{59b}$$

gdzie G_1 i G_2 to moduły sprężystości, autorzy zakładają możliwość jego uproszczenia poprzez związanie tensora naprężeń jedynie z tensorem względnej deformacji Fingera ($\mathbf{c}^{-1}$):

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{1} + G_1 \mathbf{c}^{-1} \tag{60}$$

Równanie (59a) można też zapisać:

$$\mathbf{T} = G_1 \left[\mathbf{c}^{-1} - 1/3\left(\mathrm{tr}\,\mathbf{c}^{-1}\right)\mathbf{1}\right] = G_1\,\tilde{\mathbf{c}}^{-1} \tag{61}$$

Funkcjonał pamięci autorzy przyjmują w postaci:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}\left[\mathop{\mathbf{c}^{-1}}_{z=0}^{z=\infty}(z)\right] = \int_0^\infty \frac{G}{\lambda_{eff}} \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{eff}}\right) \tilde{\mathbf{c}}^{-1}\,dz \tag{62}$$

gdzie: λ_{eff} – efektywny czas relaksacji zależny od drugiego niezmiennika tensora prędkości odkształceń II_D, a G – moduł sprężystości związany z funkcją pamięci.

Dla określenia powrotu swobodnego po przepływie trójwymiarowym tensor naprężeń, uwzględniając równania (59a i b) i (62), można zapisać:

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{1} + G_1\,\tilde{\mathbf{c}}^{-1} = -p'\mathbf{1} + \left(\frac{\tau_Y}{\left(1/2\,\mathrm{tr}\mathbf{H}^2\right)^{1/2}} + 1\right)\mathbf{H} \tag{63}$$

gdzie $\tilde{\mathbf{c}}^{-1}$ reprezentuje deformację przy powrocie sprężystym.

Celem rozwiązania zadania swobodnego powrotu sprężystego należy określić składowe tensora $\tilde{\mathbf{c}}^{-1}\big|_{powr}$. Obserwowany spadek rozszerzenia strugi w wyniku wprowadzenia napełniaczy wynika ze wzrostu modułu G_1 oraz z ograniczenia powrotu sprężystego cieczy w obszarach poniżej granicy płynięcia. Jako rezultat White i Huang uzyskali następującą zależność, wiążącą współczynniki powrotu sprężystego z naprężeniami:

$$\alpha_2^{\,2}\alpha_3^{\,2} - \frac{1}{\alpha_2^{\,2}} + \left(\frac{\tau_{12}}{G_1}\right)^2 \alpha_2^{\,2} = \frac{N_1}{G_1} \tag{64}$$

gdzie α_i – współczynniki powrotu sprężystego w kierunkach x_i. Kierunek x_1 jest zgodny z kierunkiem przepływu, a pozostałe są do niego prostopadłe.

Przyjmując, że ciecz jest izotropowa ($\alpha_2 = \alpha_3$), można zapisać:

$$\alpha_2^{\,6} + \left(\frac{\tau_{12}}{G_1}\right)^2 \alpha_2^{\,4} - \left(\frac{N_1}{G_1}\right)\alpha_2^{\,2} - 1 = 0 \tag{65}$$

Często równanie to przedstawiane jest z wykorzystaniem liczby podobieństwa Weissenberga ($W_i = N_1/\tau_{12}$):

$$\alpha_2^{\,6} + \lambda^2 W_i^{\,2}\alpha_2^{\,4} - 2\lambda W_i^{\,2}\alpha_2^{\,2} = 0 \tag{66}$$

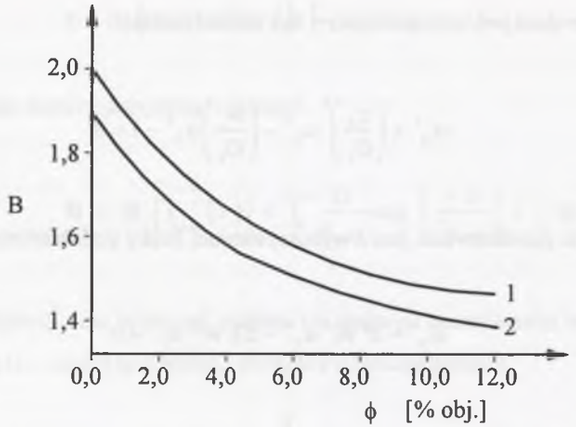
gdzie:

$$\lambda = \frac{\tau_Y}{G_1}\,\frac{\frac{1}{W_i}}{\sqrt{1 + \frac{1}{3W_i^{\,2}}} + \frac{G}{G_1}} \tag{67}$$

Miarą rozszerzenia strugi o przekroju kołowym jest $\alpha_2 = \alpha_3$. Wartość liczbową współczynnika rozszerzenia strugi B można obliczyć po scałkowaniu równania (65) lub (66) po przekroju strugi w kapilarze. Rozwiązanie wymaga znajomości funkcji $N_1(x_2)$ i $G_1(x_2)$, gdyż funkcja $\tau_{12}(x_2)$ jest znana.

Numeryczne rozwiązanie problemu rozszerzenia strugi cieczy Binghama z granicą płynięcia przedstawili Mitsoulis [173] i Papanastasiou [192]. Także inne rozwiązania numeryczne problemu rozszerzenia strugi, pomimo że poświęcone materiałom nienapełnionym, uwzględniają niektóre zjawiska towarzyszące przepływowi tworzyw napełnionych, takie jak poślizg na ściance czy zmiany w funkcji pamięci [26,98,189]. Zauważa się jednak znacznie mniejszą ilość publikacji poświęconych zastosowaniu metod numerycznych do rozwiązywania problemu rozszerzenia strugi tworzyw napełnionych niż dla tworzyw nienapełnionych.

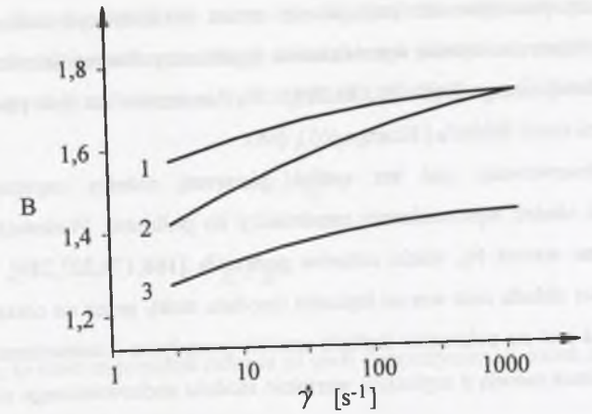
Ponieważ, jak się okazuje, rozwiązanie równania (65) lub (66) nie jest proste, a przy nieznajomości funkcji $N_1(x_2)$ i $G_1(x_2)$ wręcz niemożliwe, większość badaczy zwraca się w kierunku badań eksperymentalnych i poszukuje zależności rozszerzenia strugi od zawartości napełniaczy i warunków przepływu. Jak już zauważono wcześniej, wprowadzenie napełniaczy powoduje spadek rozszerzenia strugi. Na rys. 7 przedstawiono typowy przebieg zależności współczynnika rozszerzenia strugi polipropylenu od objętościowej zawartości ziaren talku dla dwóch różnych szybkości ścinania [244].



Rys. 7. Zależność współczynnika rozszerzenia strugi, B, od zawartości, ϕ, ziaren talku w polipropylenie (T = 220°C: (1) $\dot{\gamma} = 500\,s^{-1}$, (2) $\dot{\gamma} = 300\,s^{-1}$) [244]

Fig. 7. The dependence of die swell coefficient, B, on talc particles content, ϕ, in polypropylene (T = 220°C: (1) $\dot{\gamma} = 500\,s^{-1}$, (2) $\dot{\gamma} = 300\,s^{-1}$) [244]

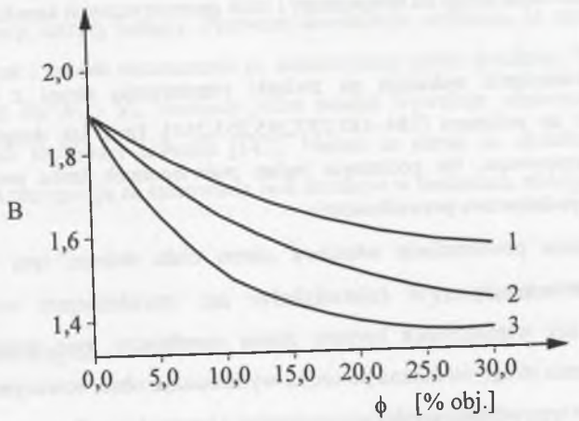
Jak widać, a jest to obserwowane także dla innych polimerów napełnionych [168,181,184,227,290], najwyraźniejszy spadek rozszerzenia strugi następuje dla małych zawartości napełniacza. Jest on znacznie większy, niż wynika to z efektu objętościowego, czyli ze zmniejszenia objętości polimeru podlegającego rozszerzeniu. Najczęściej wytłumaczenia takiej zależności szuka się w pozornym wzroście objętości napełniacza wskutek adsorpcji makrocząsteczek polimeru na powierzchni napełniacza oraz wskutek unieruchomienia cząstek polimeru spowodowanego siłami elektrolepkimi [168,181,227]. Jak wskazują jednak badania [44,168], grubość warstwy polimeru unieruchomionego na powierzchni ziaren napełniacza nie przekracza 1 μm (co zachodzi jedynie w rozcieńczonych roztworach). Nawet tak skorygowana zawartość napełniacza nie może być wytłumaczeniem gwałtownego spadku rozszerzenia strugi dla najniższych zawartości ziaren. To, że wytłumaczenie spadku rozszerzenia strugi jedynie efektem wzrostu objętości w wyniku adsorpcji polimeru na powierzchni ziaren nie jest przekonywające, wynika też z istotnych różnic rozszerzenia strugi notowanych dla kompozytów napełnionych w tym samym stopniu, ale różnymi napełniaczami (rys. 8).



Rys. 8. Zależność współczynnika rozszerzenia strugi, B, od szybkości ścinania, $\dot{\gamma}$, polietylenu napełnionego: 1 – kredą, 2 – mikrosferami, 3 – talkiem (T=160°C, ϕ = 15% obj.) [246]

Fig. 8. The dependence of die swell coefficient, B, on shear rate, $\dot{\gamma}$, for polyethylene filled with: 1 – chalk, 2 – micro–spheres, 3 – talc (T=160°C, ϕ = 15% vol.) [246]

Różnice te zależą nie tylko od szybkości ścinania, co wynika z przedstawionego rysunku, ale zmieniają się także wraz ze wzrostem zawartości napełniaczy w masie polimeru (rys. 9).



Rys. 9. Zależność współczynnika rozszerzenia strugi polietylenu, B, od zawartości, ϕ: 1 – kredy, 2 – mikrosfer, 3 – talku (T = 145°C, $\dot{\gamma} = 50\,s^{-1}$) [244]

Fig. 9. The dependence of die swell coefficient, B, on filler volume fracture, ϕ, for polyethylene filled with: 1 – chalk, 2 – micro–spheres, 3 – talc (T = 145°C, $\dot{\gamma} = 50\,s^{-1}$) [244]

Przedstawioną prawidłowość próbuje się zatem wytłumaczyć zmianą właściwości reologicznych polimeru w wyniku wprowadzenia napełniaczy. Szczególnie istotny jest wzrost modułu napełnionej cieczy [168,170,181,289]. Wytłumaczenie to jest również zgodne z przewidywaniami teorii White'a i Huanga (65), (66).

Niekiedy obserwowany jest też spadek pierwszej różnicy naprężeń normalnych [7,219,227] jako skutek wprowadzenia napełniaczy do polimeru. Ponieważ równie często obserwowany jest wzrost N_1, wielu autorów podkreśla [168,170,227,289], że istotny jest wzrost sztywności układu oraz wzrost lepkości (modułu strat), przez co coraz większa część energii zużywana jest na pokonanie lepkich oporów przepływu i zamieniana jest na ciepło. Niektóre doniesienia mówią o szybszym wzroście modułu zachowawczego niż modułu strat [168,289].

Z rys.7 i 9 widać też, iż w miarę wzrostu zawartości ziaren napełniacza w polimerze ich wpływ na rozszerzenie strugi słabnie. Tłumaczy się to konkurencyjnym oddziaływaniem powierzchni ziaren napełniaczy z tymi samymi makrocząsteczkami polimerowymi. Powyżej pewnej granicznej zawartości, różnej dla różnych kompozytów, następuje ustalenie wielkości rozszerzenia strugi i dalszy wzrost udziału napełniacza nie wpływa na jego wielkość. Wprowadzenie napełniaczy do osnowy polimerowej powoduje też, że mniej wyraźne stają się zależności rozszerzenia strugi od temperatury i cech geometrycznych kanału, z którego struga wypływa [142].

Niektóre doniesienia wskazują na związki rozszerzenia strugi z kształtem ziaren wprowadzanych do polimeru [184–187,227,245,253,254]. Brak jak dotąd teorii, która by takie związki opisywała. Na podstawie badań poświęconych temu problemowi można zauważyć dwie podstawowe prawidłowości:

- im większa powierzchnia właściwa ziaren ciała stałego, tym większy spadek rozszerzenia strugi;
- im większy współczynnik kształtu ziaren napełniaczy, tym wyraźniejszy spadek rozszerzenia strugi, co można po części wytłumaczyć obserwowanym spadkiem N_1 ze wzrostem tego współczynnika.

Obie prawidłowości potwierdzają, iż spadek rozszerzenia strugi jest związany z rozwinięciem powierzchni ziaren i ich nieregularnym kształtem. Dla takich ziaren następuje zwiększona adsorpcja makrocząsteczek na ich powierzchni oraz większe jest prawdopodobieństwo tworzenia struktur usztywniających polimer. Jednakże obserwowane znaczne ograniczenie rozszerzenia strugi przy jednoczesnym niewielkim wpływie na lepkość niektórych ziaren zdają się przeczyć mechanizmowi usztywnienia polimeru.

Nishimura i Kataoka [184,186] na podstawie wyników swoich badań zaproponowali empiryczną zależność rozszerzenia strugi od szybkości ścinania i stałych zależnych od wielkości opisujących kształt ziaren, a w szczególności od współczynnika kształtu:

$$\alpha = a_1 (\tau_{12})^{a_2} \tag{68}$$

gdzie

$$\alpha = B^2 \tag{69}$$

natomiast a_1 i a_2 to stałe empiryczne zależne od cech geometrycznych ziaren napełniacza.

Przedstawione przez Nishimurę i Kataokę wyniki badań nie spełniają ściśle zaproponowanej zależności, ale wskazują na tendencję zgodną z taką formułą. Wcześniejsze badania autora wskazują też, iż istotne znaczenie dla spadku rozszerzenia strugi, w wyniku wprowadzenia napełniaczy, ma zjawisko migracji promieniowej ziaren ciał stałych w czasie przepływu, a przez to nierównomierny skład kompozytu przed opuszczeniem kanału przepływowego [246].

Wpływ środków powierzchniowo czynnych i wiążących na zjawisko rozszerzenia strugi nie jest do tej pory szerzej badany. Pierwsze doniesienia wskazują, iż może następować zarówno wzrost, jak i spadek rozszerzenia po zastosowaniu takich środków. Podobne różnice obserwuje się też dla N_1 i N_2. Niekiedy jeden środek wywołuje odmienne zmiany B w różnych zakresach szybkości ścinania [142]. Można to uznać za dodatkowy argument, przemawiający za rezygnacją ze stosowania tych środków w badaniach reologicznych.

1.6. Wpływ napełniaczy na właściwości wyznaczane w badaniach dynamicznych

1.6.1. Podstawowe charakterystyki uplastycznionych polimerów

Coraz częściej wykorzystuje się badania przy obciążeniach okresowo zmiennych do wyznaczania reologicznych charakterystyk materiałów polimerowych. Badania takie prowadzi się zarówno dla polimerów w stanie stałym, jak i uplastycznionym [42,66,116, 155,263,283,296,312]. Wykorzystuje się je też do wyznaczania parametrów równań konstytutywnych materiałów lepkosprężystych.

Próbki poddawane badaniom dynamicznym obciąża się najczęściej siłami sinusoidalnie zmiennymi lub wymusza odkształcenia sinusoidalnie zmienne. Jeśli badane ciało można uznać za liniowo lepkosprężystego, to odpowiedź na wymuszenie sinusoidalne też zmienia się według tej funkcji. Częstotliwość kątowa obu zmiennych jest taka sama, ale między naprężeniem a odkształceniem występuje przesunięcie kątowe. Przy wymuszeniu odkształceniowym powstające naprężenie można rozłożyć na dwie składowe: zgodną w fazie z odkształceniem oraz wyprzedzającą odkształcenie o kąt $\pi/2$ radianów:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t)\cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t)\sin(\delta) \tag{70}$$

gdzie: σ_0 – amplituda naprężenia, ω – częstotliwość kątowa, a δ – kąt przesunięcia fazowego.

Równoważnie można posłużyć się rachunkiem liczb zespolonych. Otrzymywane w badaniach charakterystyki materiałowe, takie jak moduł, podatność i lepkość, będą również miały dwie składowe. W opisie tych charakterystyk stosuje się określenia: moduł, podatność i lepkość zespolona (dynamiczna) i oznaczenia odpowiednio G^*, J^*, η^*. Oprócz tego wyznacza się współczynnik stratności mechanicznej (tg δ), a stosując metody oparte na drganiach swobodnych, logarytmiczny dekrement drgań (λ_t). Najczęściej stosowaną charakterystyką jest moduł zespolony:

$$G^* = G' + iG'' \tag{71}$$

gdzie: G' jest składową modułu związaną z tą częścią energii, która w każdym cyklu jest zachowywana i oddawana w procesie odkształcenia i stąd nazywana jest modułem zachowawczym, a G'' jest składową, która określa część energii rozpraszanej w każdym cyklu w postaci wydzielanego ciepła i jest nazywana modułem strat lub modułem stratności.

Między składowymi modułu, lepkości i podatności a kątem przesunięcia fazowego zachodzą zależności [35,66,155,309]:

$$G' = |G^*| \cdot \cos\delta \tag{72a}$$

$$G'' = |G^*| \cdot \sin\delta \tag{72b}$$

gdzie:

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \tag{73}$$

Tangens kąta przesunięcia fazowego, zwany współczynnikiem stratności, jest równy:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{G''}{G'} \tag{74}$$

Podatność zespolona jest odwrotnością modułu:

$$J^* = \frac{1}{G^*} = J' - iJ'' \tag{75}$$

Lepkość zespoloną (dynamiczną) definiuje się następująco:

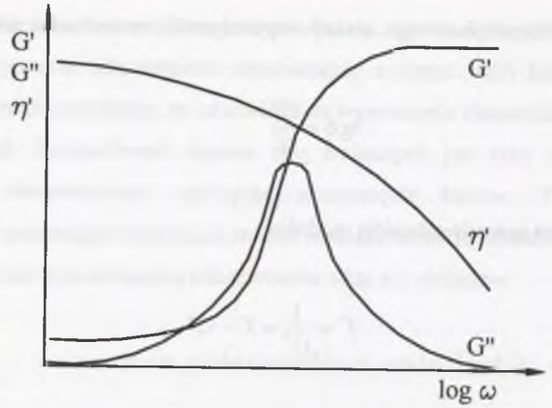
$$\eta^* = \frac{G^*}{i\omega} = \eta' - i\eta'' \tag{76}$$

Logarytmiczny dekrement drgań opisuje zależność:

$$\lambda_t = \ln\left(\frac{A_N}{A_{N+1}}\right) \tag{77}$$

gdzie: A_N oraz A_{N+1} – kolejne amplitudy odkształcenia.

W badaniach polimerów wymienione charakterystyki wyznacza się w zależności od temperatury i częstotliwości kątowej. Typowe dla polimerów przebiegi wybranych zależności od częstotliwości kątowej przedstawiono na rys. 10 [66].



Rys. 10. Zależności G′, G″ i η′ od częstotliwości kątowej drgań, ω, dla polimerów [66]
Fig. 10. The dependences of G′, G″ i η′ on angular frequency, ω, for polymers [66]

Porównanie przebiegu zależności $\eta'(\omega)$ z rys. 10 oraz $\eta(\dot{\gamma})$ z rys. 3 pozwala zauważyć bardzo duże podobieństwo. Również zależność lepkości pozornej od szybkości ścinania i zależność wyznacznika lepkości zespolonej od częstotliwości kątowej drgań są do siebie bardzo zbliżone. Podobieństwo to opisali w formie zależności empirycznej Cox i Merz (cyt. za [20,290]:

$$\eta_{poz} = |\eta^*(\omega)|_{\bar{\dot{\gamma}}=\omega} \tag{78}$$

gdzie η_{poz} to lepkość pozorna (niekorygowana), wyznaczona dla niekorygowanej szybkości ścinania $\bar{\dot{\gamma}}$.

Przedstawiona formuła zwana jest zasadą Coxa–Merza. Autorzy ci wskazali również na drugą eksperymentalną zgodność:

$$\eta_C(\dot{\gamma}) = \eta'(\omega)|_{\omega=\dot{\gamma}} \tag{79}$$

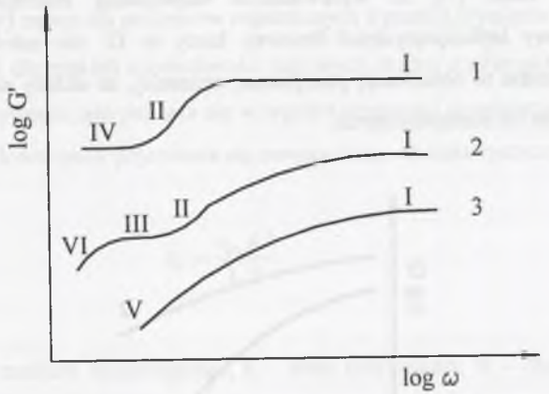
gdzie η_C to lepkość zdefiniowana jako tangens kąta nachylenia krzywych płynięcia do osi szybkości ścinania, wyznaczona dla danej szybkości ścinania.

Khanna [117] zauważa, że tam, gdzie zawodzi zasada Coxa–Merza opisana równaniami (78) i (79), należy zastosować korektę naprężeń i szybkości ścinania. Ponieważ $\eta' = G''/\omega$

oraz $\eta = \tau/\dot{\gamma}$, wobec tego wskazane podobieństwo dotyczy również krzywych płynięcia $\tau(\dot{\gamma})$ oraz $G''(\omega)$. Wyniki badań i zależności matematyczne wynikające z zasady Coxa–Merza dowodzą również podobieństwa funkcji pierwszej różnicy naprężeń normalnych $N_1(\dot{\gamma})$ i funkcji modułu zachowawczego $G'(\omega)$.

1.6.2. Wpływ napełniaczy na lepkość i moduł zespolony

Dotychczas nie zaproponowano ogólnych zależności ujmujących wpływ zawartości i rodzaju napełniaczy na charakterystyki wyznaczane w badaniach dynamicznych uplastycznionych polimerów. Wyniki eksperymentów wskazują na tendencję wzrostu składowych modułu zespolonego w wyniku wprowadzenia napełniaczy do polimeru [122,123,168,227,249,251,258]. Napełniacze powodują też, że polimer napełniony zachowuje się nieco odmiennie od nienapełnionego przy zmianach częstotliwości kątowej (rys. 11).



Rys. 11. Typowe krzywe zależności modułu zachowawczego, G', od częstotliwości kątowej, ω, uplastycznionych polimerów napełnionych $(\phi_1 \approx \phi_m > \phi_2 > \phi_3 \approx 0)$ [156]
Fig. 11. Typical curves of the dependence of storage modulus, G', on angular frequency, ω, for filled polymer melts $(\phi_1 \approx \phi_m > \phi_2 > \phi_3 \approx 0)$ [156]

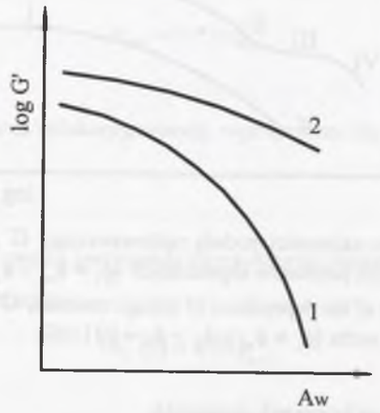
Poszczególne obszary na krzywych oznaczają:

- I – przystanek (plateau) stanu kauczukopodobnego,
- V,VI – strefa przepływu lepkiego,
- IV – na krzywej (1) reprezentuje granicę płynięcia,
- II – na krzywej (1) przedstawia strefę przejściową zachowania lepkosprężystego,

- III – strefa ta na krzywej (2) jest często interpretowana jak strefa IV z krzywej (1), czyli jako obszar granicy płynięcia.

Malkin [156] niecałkowicie się zgadza z taką interpretacją, przedstawiając układy bez granicy płynięcia, a wykazujące podobny przebieg $G'(\omega)$. Obszar uznawany za granicę płynięcia autor uważa za specyfikę napełnionych uplastycznionych polimerów, jako zjawisko relaksacyjne zachodzące w warstwie polimeru przy powierzchni napełniacza.

Niezależnie od interpretacji, widać, iż wprowadzenie napełniaczy powoduje nie tylko zwiększenie modułu zachowawczego, ale także przesunięcie krzywych $G'(\omega)$ w stronę zachowań odpowiadających granicy płynięcia, a nawet zachowań polimeru w stanie ciała stałego lepkosprężystego. Istotne jest też, iż pomiar G′ dla polimerów o dużym stopniu napełnienia ma znacznie mniejsze znaczenie niż dla polimerów nienapełnionych, gdyż dla tworzyw napełnionych obserwuje się silną zależność modułu od amplitudy (rys. 12). Podkreśla się także [7], że wprowadzenie napełniaczy znacznie ogranicza zakres częstotliwościowy lepkosprężystości liniowej, kiedy to G′ nie zależy od częstotliwości kątowej. Potwierdza to obserwację poczynioną wcześniej, że układy napełnione są bardziej pseudoplastyczne od nienapełnionych.



Rys. 12. Zależność modułu zachowawczego, G′, od amplitudy względnej, A_w, dla 13% dyspersji sadzy acetylenowej w małocząsteczkowym (1) i wielkocząsteczkowym (2) poliizobutylenie [156]

Fig. 12. The dependence of storage modulus, G′, on relative amplitude, A_w, for 13% dispersion of acetylene carbon black in polyisobutylene with low molecular weight (a) and high molecular weight (b) [156]

Jak widać z tego rysunku, nie można także mówić o istnieniu obszaru granicznego $G''(A_w \to 0)$, w którym moduł zachowawczy byłby niezależny od amplitudy. Dla obszaru nieliniowego, kiedy $G' = G'(A_w)$, samo pojęcie modułu zachowawczego i modułu strat staje się nieprecyzyjne. Dlatego przedstawiona wcześniej, a obowiązująca dla polimerów ninapełnionych, zasada Coxa–Merza nie powinna być stosowana dla polimerów napełnionych. Nie jest spełniona podstawowa dla stosowania owej reguły zależność $\omega \approx \dot{\gamma}$ [156]. Badania eksperymentalne potwierdzają te wątpliwości. Kitano i in. [118] badając kompozyty polietylenu, polipropylenu i polistyrenu stwierdzili, iż dla niskich zawartości kredy zasada Coxa–Merza jest jeszcze spełniona, ale dla wyższych zawartości kredy i włókien szklanych reguła ta przestaje obowiązywać. Także inni badacze wskazują na odstępstwa od zasady Coxa–Merza [7,132,227,277]. Doraiswamy i in. (wg [227]) wykazują jednak, że jeśli przedstawi się lepkość zespoloną w funkcji nowo zdefiniowanej „efektywnej szybkości ścinania" $\dot{\gamma} = \gamma_m \omega$, gdzie γ_m jest amplitudą drgań, to krzywa $\eta^*(\omega)$ pokrywa się z krzywą lepkości $\eta(\dot{\gamma})$ nawet dla polimerów napełnionych z granicą płynięcia.

Zależności $G'(\omega)$ dla niskich częstotliwości kątowych można wytłumaczyć jako objaw mechanizmu relaksacyjnego, jaki pojawia się w wyniku obecności napełniacza w polimerze. Mechanizmowi temu towarzyszy pojawienie się nowego czasu charakterystycznego λ_f [156]:

$$\lambda_f = \frac{\eta_0 R^3}{k T} \tag{80}$$

gdzie: η_0 – lepkość medium dyspersyjnego, k – stała Boltzmanna, R – charakterystyczny wymiar geometryczny cząstek napełniacza (dla cząstek sferycznych R jest promieniem).

Modeli lepkości zespolonej dla układów dyspersyjnych jest znacznie mniej niż dla polimerów nienapełnionych. Shenoy i Saini (wg [227]) zaproponowali dla polimerów z niewielką ilością napełniaczy związek oparty na modelu Carreau:

$$|\eta^*| = |\eta_0^*| \left(1 + \lambda^2 \omega^2\right)^{-N} \tag{81}$$

gdzie: η_0^* – lepkość zespolona dla zerowej częstotliwości kątowej drgań, λ – stała czasowa, a N – parametr potęgowy.

Dla polimerów z dużą zawartością napełniacza Saini i Shenoy proponują model:

$$|\eta^*| = \frac{\overline{K}\,\omega^{n'-1}}{\left(1+\omega^2\right)^{(n'-n'')/2}} \tag{82}$$

gdzie: $\overline{K}$ – lepkość zespolona dla częstotliwości kątowej 1 s^{-1} i dla $(n' = n'')$, n'' – nachylenie krzywej $|\eta^*|(\omega)$ w przedziale $(0{,}1 \le \omega \le 1)$, a n'' – nachylenie tej krzywej w przedziale $(1 < \omega \le 10^2)$.

Najszerzej badany i opisywany w literaturze jest wpływ ilości napełniaczy na poszczególne charakterystyki, a w szczególności na G', G'' i η'. Obserwowane prawidłowości są podobne do rezultatów badań lepkości przy przepływie ustalonym. Napełniacze powodują najczęściej wzrost składowych lepkości i modułu zespolonego [59,60,122,123,156,168, 249,251,258]. Faulkner i Schmidt [59,60], badając polipropylen napełniony sferami szklanymi, skorelowali przyrost składowych modułu zespolonego z objętościową zawartością napełniacza w przedziale od 0 do 26% obj. i uzyskali następujące zależności:

$$G'_r = 1.0 + 1.8\phi \tag{83}$$

$$G''_r = 1.0 + 2.0\phi + 3.3\phi^2 \tag{84}$$

gdzie wskaźnik „r" oznacza wielkość względną, to znaczy odniesioną do takiej samej wielkości dla polimeru nienapełnionego.

Równania powyższe wskazują, że siły potrzebne do pokonania lepkich i sprężystych oporów deformacji rosną ze wzrostem zawartości napełniaczy, ale wzrost oporów lepkich, których miarą jest G'', jest znacząco większy. Podobne rezultaty uzyskał Kohman [122,123]. Wynika stąd, że w miarę wzrostu zawartości napełniaczy siły sprężystości są coraz mniej istotne. Wyniki badań Kitano, Kataoka i Nagatsuka (zob. [168]), przeprowadzone na polietylenie napełnionym włóknami szklanymi i winylowymi, potwierdzają zależności (83) i (84).

Badania naprężeń normalnych polimerów napełnionych włóknami wskazują na odmienną tendencję, to znaczy że naprężenia normalne rosną trochę szybciej niż lepkość. Chan, White i

Oyanagi (cyt. za [168]) wskazują, że może to być związane z tendencją włókien do przywierania do siebie oraz do przesuwania się do środka przyrządów rotacyjnych.

Poslinsky i in. (cyt. za [227]) wykazali, że jeżeli średnią lepkość zespoloną dla wysokich częstotliwości kątowych przedstawi się jako funkcję zredukowanej zawartości napełniacza ϕ/ϕ_m, wtedy krzywe wyznaczone dla różnych polimerów i temperatur pokrywają się. Do opisu uzyskanej krzywej autorzy wykorzystali uproszczoną postać modelu (14) oraz model Chonga i in.:

$$\eta_r' = \left(1 - \phi/\phi_m\right) \tag{85}$$

$$\eta_r' = \left(1 + \frac{0{,}75\,\phi/\phi_m}{1-\phi/\phi_m}\right)^{-2} \tag{86}$$

Wpływ obróbki powierzchniowej ziaren napełniaczy na G' i η' jest różny. Jeśli środek powlekający zmniejsza zdolność cząstek napełniacza do skupiania się w agregaty lub aglomeraty, wtedy notuje się obniżenie obu wielkości. Zwiększenie wartości wymienionych składowych następuje, kiedy w stanie uplastycznionym zastosowany środek powoduje wzrost wzajemnych oddziaływań między napełniaczem a polimerem. Dla niektórych układów napełnionych nie obserwuje się istotnego wpływu obróbki powierzchni na charakterystyki reologiczne wyznaczone w badaniach dynamicznych [227]. Jest to kolejnym argumentem skłaniającym wielu autorów do rezygnacji z powlekania napełniaczy używanych w kompozytach do badań reologicznych w stanie uplastycznionym

Badania dynamiczne wskazują również na istnienie granicy płynięcia w systemach o wysokim stopniu napełnienia [227,284,302]. Granice płynięcia, wyznaczone w przepływach stacjonarnych i oscylacyjnych, nie zawsze się pokrywają.

Wcześniejsze badania autora wskazują na pewne związki składowych modułu zespolonego z kształtem ziaren napełniających osnowę polimerową [249,251,258]. Ich wyniki nie pozwoliły jeszcze na sformułowanie ogólnych zależności. Mutel i Kamal [179] wskazują, że dla małych odkształceń sinusoidalnie zmiennych układy napełnione włóknami zachowują się nieliniowo i bardzo istotny staje się stosunek długości włókien do szerokości szczeliny, w której odbywa się przepływ. Pomimo wskazanych tendencji, sformułowanie ogólnej zasady, opisującej wpływ różnego typu napełniaczy na zachowanie się uplastycznionych kompozytów polimerowych w czasie odkształceń sinusoidalnie zmiennych, wydaje się na tym etapie badań niemożliwe.

1.7. Podsumowanie analizy literatury. Wnioski i ustalenia

Literatura przedstawiająca właściwości reologiczne uplastycznionych polimerów napełnionych jest bardzo obszerna i obejmuje wiele zagadnień. Najwięcej badań, zarówno teoretycznych, jak i eksperymentalnych, poświęcono określeniu wpływu zawartości napełniaczy na lepkość układów dyspersyjnych. Prezentowane teorie oraz większość wyników eksperymentu wskazują na wzrost lepkości jako rezultat obecności ziaren napełniaczy w osnowie polimerowej. Teorie ograniczają się do opisu układów napełnionych cząstkami kulistymi lub cylindrycznymi o jednakowej średnicy. Większy zakres napełniaczy objęto badaniami eksperymentalnymi. Wyniki tych badań wskazują, że wpływ na lepkość mają również cechy geometryczne ziaren napełniaczy. Prezentowane próby doświadczalnego określenia wpływu cech geometrycznych na lepkość dotyczą zmian jednej wybranej cechy, najczęściej średnicy ziaren lub jej współczynnika kształtu. Dotychczas nie podjęto badań i ilościowego opisu jednoczesnego wpływu wielu cech geometrycznych ziaren na lepkość. W publikacjach przeglądowych poświęconych reologii polimerów napełnionych informacje dotyczące związków cech geometrycznych ziaren napełniaczy z właściwościami reologicznymi są rozproszone i często niepełne [34,89,146,156,168,227]. Celowe zatem jest zebranie wiadomości dotyczących tego problemu i krytyczna analiza dostępnej literatury.

Cechy sprężyste polimerów napełnionych, w tym zjawisko rozszerzenia strugi, będące manifestacją sprężystej natury polimerów, są znacznie mniej rozpoznane. Przedstawiona teoria rozszerzenia strugi White'a i Huanga [90,289,290] traktuje napełniony polimer jako jednorodne kontinuum i nie uwzględnia bezpośrednio wpływu rodzaju i liczby ziaren napełniaczy na współczynnik rozszerzenia. Rozważania teoretyczne i wyniki badań doświadczalnych pokazują, że rozszerzenie strugi zmniejsza się po wprowadzeniu napełniaczy do osnowy polimerowej. Jest to tłumaczone usztywnieniem polimeru i przez to ograniczeniem powrotu sprężystego, będącego główną składową rozszerzenia. Prezentowane wyniki badań eksperymentalnych wskazują na wpływ kształtu ziaren na wielkość rozszerzenia strugi, ale brak w literaturze prezentacji wyników badań poświęconych szczegółowemu rozpoznaniu tego problemu. Nie zaproponowano też ilościowych związków pomiędzy cechami geometrycznymi ziaren a rozszerzeniem strugi polimerów nimi napełnionych.

Najmniej doniesień literaturowych dotyczy właściwości polimerów napełnionych, wyznaczanych w badaniach dynamicznych. Proponowane modele opisują jedynie wpływ ilości napełniaczy na poszczególne charakterystyki. Są to zależności empiryczne, często

oparte na analogicznych modelach lepkości wyznaczonej w przepływach ustalonych. Zakres badań eksperymentalnych jest także znacznie węższy, niż to miało miejsce w badaniach lepkości czy rozszerzenia strugi. Wyniki badań wskazują, że wszystkie podstawowe charakterystyki wyznaczane przy obciążeniach sinusoidalnie zmiennych wzrastają w wyniku wprowadzenia napełniaczy do osnowy polimerowej. Poza wcześniejszymi badaniami autora, w literaturze brak jest opisu wpływu cech geometrycznych ziaren napełniaczy na te charakterystyki.

W 1990 roku autor rozpoczął program kompleksowych badań teoretycznych i doświadczalnych poświęconych zależnościom pomiędzy cechami geometrycznymi ziaren napełniaczy a właściwościami reologicznymi polimerów napełnionych nimi. Wyniki tych badań stały się podstawą niniejszej rozprawy.

1.8. Teza i cele rozprawy

Przedstawione dotąd rozważania wskazują, iż reologiczne zachowanie się układów napełnionych to dziedzina wiedzy bardzo szeroka z wieloma zagadnieniami trudnymi do opisu teoretycznego i w wielu aspektach jeszcze nie rozpoznanymi eksperymentalnie. Na szczególne trudności napotyka się, kiedy cieczą dyspersyjną jest lepkosprężysty, uplastyczniony polimer oraz kiedy cząstki w nim rozproszone mają kształt inny od kulistego i cechuje je rozrzut zarówno rozmiaru, jak i innych cech geometrycznych. Napełniacze naturalne i wiele syntetycznych zawierają cząstki o wielu różnych kształtach, o różnych rozmiarach oraz zbiory cząstek różniące się rozwinięciem powierzchni. We wszystkich aspektach reologii układów dyspersyjnych istotne znaczenie okazują się mieć kształt, średnica i powierzchnia ziaren ciała stałego. Dotychczasowe badania tej problematyki są wyrywkowe i koncentrują się najczęściej na ocenie wpływu jednej cechy ziaren na wybraną charakterystykę reologiczną. Ograniczona jest też liczba badanych w jednym programie napełniaczy.

Na podstawie dotychczasowych rozważań, można postawić następującą tezę rozprawy:

Cechy geometryczne ziaren napełniaczy są podstawową determinantą ich zachowania się w czasie przepływu, a to w dalszej kolejności określa, obok właściwości samego polimeru, reologiczne zachowanie się układu dyspersyjnego jako całości. Możliwe jest opracowanie modeli doświadczalnych, wiążących ilościowo charakterystyki reologiczne polimerów napełnionych z cechami geometrycznymi ziaren napełniaczy.

Określenie związków zachodzących pomiędzy cechami geometrycznymi ziaren napełniaczy, wprowadzanych nawet w niewielkich ilościach do polimeru, a zmianami właściwości reologicznych, wywołanymi przez napełniacze, pozwoli, oprócz korzyści poznawczych, na bardziej racjonalne stosowanie napełniaczy. Poprzez wprowadzenie do osnowy polimerowej niewielkiej ilości ziaren napełniaczy o określonych cechach geometrycznych można w sposób zamierzony zmieniać podstawowe właściwości reologiczne kompozytu.

Celem rozpoznawczym rozprawy jest krytyczna analiza literatury poświęconej właściwościom reologicznym polimerów napełnionych, a przez to lepsze poznanie zależności pomiędzy cechami geometrycznymi ziaren napełniaczy a charakterystykami reologicznymi oraz sformułowanie wniosków uogólniających doniesienia literaturowe. Cel ten zrealizowano w niniejszym rozdziale.

Podstawowym celem badawczym rozprawy jest opracowanie modeli doświadczalnych, wiążących wybrane charakterystyki reologiczne polimerów napełnionych z cechami geometrycznymi ziaren napełniaczy. Realizacja tego celu wymaga opracowania programu badań doświadczalnych, ich przeprowadzenia i szczegółowej analizy. Modele takie powinny uwzględniać wpływ wielu cech geometrycznych na właściwości reologiczne.

Kolejnym celem podstawowym rozprawy jest wskazanie podstaw fizycznych obserwowanych zależności między cechami geometrycznymi napełniaczy i właściwościami reologicznymi polimerów napełnionych nimi. Wymaga to przeprowadzenia analizy zachowania się ziaren napełniaczy w czasie przepływu i analizy wpływu cech geometrycznych na to zachowanie.

Celem utylitarnym rozprawy jest wskazanie możliwości wykorzystania opracowanych modeli doświadczalnych w dziedzinie przetwórstwa tworzyw polimerowych.

PROGRAM BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH. BADANE TWORZYWA I NAPEŁNIACZE

2.1. Wprowadzenie

Modele reologiczne, zarówno teoretyczne, jak i empiryczne, opisane w literaturze, dotyczą najprostszych układów i ujmują najczęściej wpływ tylko jednej, wybranej cechy geometrycznej ziaren (przeważnie współczynnika kształtu) na lepkość. Zbudowanie modeli teoretycznych, opisujących wpływ jednocześnie wielu cech geometrycznych na różne charakterystyki reologiczne, uwzględniających rozkłady statystyczne tych cech, musiałoby się wiązać z wieloma bardzo istotnymi uproszczeniami. Nawet przy znacznych uproszczeniach modele takie byłyby bardzo skomplikowane, a możliwość ich doświadczalnej weryfikacji ograniczona. Dlatego postanowiono opracować modele empiryczne, wiążące jednocześnie wiele cech geometrycznych ziaren napełniaczy ze zmianami, jakie w reologicznym zachowaniu się układu polimeru–napełniacz wprowadzenie takich cząstek wywołuje. Przyjęta metoda badawcza ma dwie istotne zalety, których brak programom dotychczasowym:

- Program badań umożliwia określenie wpływu na wielkości mierzone nie tylko wielu czynników niezależnych, ale także interakcji tych czynników;
- W programie doświadczalnym można wykorzystać szeroką gamę napełniaczy i to napełniaczy wykorzystywanych w przemyśle przetwórstwa tworzyw polimerowych. Jeśli poszukuje się zależności określającej wpływ tylko jednej cechy geometrycznej, zakłada się, że pozostałe cechy są niezmienne. W praktyce założenie to prawie nigdy nie jest spełnione. Jedynie w przypadku włókien możliwa jest zmiana współczynnika kształtu bez zmiany średnicy.

2.2. Zakres badań

Zasadniczy cel poznawczy rozprawy, czyli określenie wpływu cech geometrycznych ziaren na właściwości reologiczne polimerów napełnionych, wymaga bliższego poznania właściwości napełniaczy. W punkcie 2.5 dokonano krótkiej charakterystyki napełniaczy

mineralnych, ze szczególnym uwzględnieniem napełniaczy wykorzystanych w programie badawczym. Przedstawiono również podstawowe metody badań napełniaczy. Zaprezentowano wyniki badań, mających na celu określenie podstawowych właściwości napełniaczy, przede wszystkim cech geometrycznych.

Nie prowadzono oddzielnych badań polimerów. Właściwości reologiczne, istotne dla realizacji programu badawczego, wyznaczano przy badaniach polimerów napełnionych.

Programem badań reologicznych objęto trzy zagadnienia, ujmujące wpływ napełniaczy na właściwości polimerów w stanie uplastycznionym:

- wpływ napełniaczy na lepkość polimerów uplastycznionych,
- rozszerzenie strugi jako manifestacja sprężystej natury stopów polimerów,
- wpływ napełniaczy na charakterystyki dynamiczne.

Wyboru dokonano mając na uwadze opis zarówno cech lepkich, jak i sprężystych polimerów napełnionych. Właściwości te mają także istotne znaczenie w podstawowych procesach przepływu i przetwórstwa polimerów napełnionych.

Najmniej rozpoznane jest zagadnienie wpływu cech geometrycznych ziaren napełniaczy na właściwości reologiczne dla niskich zawartości napełniaczy w osnowie polimerowej. Analiza literatury oraz wcześniejsze badania autora wskazują, że jest to zagadnienie, któremu warto poświęcić więcej uwagi. Z tej przyczyny badania doświadczalne ograniczono do kompozytów o zawartości napełniaczy nie większej niż 18% objętościowo. Przy niskich zawartościach lepiej uwidaczniają się też różnice wpływu poszczególnych napełniaczy na właściwości reologiczne.

Rozważania teoretyczne oraz prezentowane dotąd wyniki badań wskazują, że istotne dla reologii polimerów napełnionych jest zachowanie się ziaren napełniaczy w czasie przepływu. Program badań rozszerzono zatem o analizy teoretyczne i próby doświadczalnego określenia wpływu cech ziaren napełniaczy na ich ruch w czasie przepływu.

2.3. Wybór polimerów oraz ich charakterystyka

Różnice cech uplastycznionych polimerów są mniej istotne dla charakterystyk reologicznych układów napełnionych aniżeli różnice właściwości cząstek napełniaczy do tych polimerów wprowadzanych [89,156,168,227]. Mając to na uwadze oraz uwzględniając, iż poszukuje się modeli empirycznych, opisujących wpływ cech geometrycznych ziaren napełniaczy na właściwości reologiczne uplastycznionych polimerów, postanowiono

badaniom poddać szeroką gamę napełniaczy, natomiast ograniczyć liczbę badanych polimerów do dwóch. W wyborze polimerów kierowano się trzema podstawowymi kryteriami:

- Po pierwsze, wybrano polimery termoplastyczne o odmiennej budowie chemicznej, tak aby możliwe było uogólnienie uzyskanych wyników;
- Po drugie, przyjęto polimery o odmiennym reologicznym zachowaniu w stanie uplastycznionym;
- Po trzecie, wybrano polimery o dużej odporności cieplnej, które istotnie nie zmieniają właściwości w procesie mieszania z napełniaczami i w czasie nieraz długotrwałych badań reologicznych.

Na podstawie danych literaturowych [104,154,183,198,231], prób wielokrotnego wytłaczania i wstępnych badań reologicznych wybrano dwa polimery: polietylen niskiej gęstości i polistyren. Polietylen i polistyren należą do grupy polimerów niepolarnych i dlatego nie wykazują powinowactwa do powierzchni napełniaczy nieorganicznych i słabo oddziałują z wybranymi napełniaczami. Polietylen jest polimerem częściowo krystalicznym, a polistyren polimerem amorficznym. Polietylen w szerokim zakresie szybkości ścinania wykazuje słaby charakter nienewtonowski, a polistyren jest polimerem bardziej pseudoplastycznym. Oba polimery różnią się też sprężystością w stanie uplastycznionym. Różnice cech reologicznych pozwolą na weryfikację doniesień o niewielkim znaczeniu reologicznego charakteru osnowy na badane zależności. Oba wybrane polimery są bardzo stabilne cieplnie, dobrze znoszą wielokrotne przetwórstwo. Cecha ta pozwala na wprowadzenie napełniaczy i dobrą homogenizację kompozytów oraz realizację badań reologicznych bez obawy o istotną zmianę właściwości reologicznych. Dodatkową korzyścią dokonanego wyboru jest to, iż oba polimery znajdują wiele zastosowań w różnych dziedzinach techniki, przez co wyniki opracowania mogą być też wykorzystane w praktyce.

W całym programie badawczym posłużono się dwoma gatunkami polimerów:

- polietylenem małej gęstości „Politen" II 020 F000, produkowanym przez Zakłady Chemiczne „Blachownia" w Kędzierzynie – Koźlu,
- polistyrenem S0 001T, produkowanym przez Zakłady Chemiczne „Oświęcim" w Oświęcimiu.

Wartości wskaźnika szybkości płynięcia, temperaturę topnienia polietylenu i mięknienia polistyrenu, ważne dla procesu napełniania i badań reologicznych, oraz gęstość, istotną dla określenia zawartości objętościowej napełniaczy w kompozytach, podano w tabeli 1.

Tabela 1

Wskaźnik szybkości płynięcia, temperatura topnienia (mięknienia) i gęstość polietylenu i polistyrenu (wg danych producentów tworzyw i [190])

Właściwość \ Polimer	PE–LD	PS
	Politen II 020 F000	S0 001T
$MFR_{190,2}$ [g/10min]	2,0	7,6
Temperatura topnienia / mięknienia [°C]	105–110	90
Gęstość [kg/m^3]	925	1025

2.4. Przygotowanie kompozytów do badań

Kompozyty do wszystkich badań przygotowywano metodą wytłaczania. Zastosowano wytłaczarkę jednoślimakową SO25 produkcji Krakowskiej Fabryki Kabli i Maszyn Kablowych. Typową stożkową końcówkę ślimaka zastąpiono specjalnie w tym celu skonstruowana końcówką mieszającą. Na wytłaczarce zamontowano głowicę prostą z dyszą o otworze o średnicy d=3 mm i długości 40 mm. Wybrano dyszę o wysokich oporach przepływu, aby wydłużyć czas przebywania tworzywa w układzie uplastyczniającym, który jest jednocześnie czasem mieszania składników. Temperatury na poszczególnych strefach układu uplastyczniającego i na głowicy wynosiły odpowiednio: 170°C, 190°C, 190°C. Wszystkie kompozyty wytłaczano trzykrotnie, aby uzyskać dobrą dyspersję napełniaczy w polimerze. Celem minimalizacji różnic historii odkształceń, a tym samym różnic stopnia degradacji polimerów, polimery nienapełnione także wytłaczano trzykrotnie [27,68,89,104,272]. Po dwóch pierwszych wytłoczeniach uzyskany produkt mielono na młynku nożowym, a po ostatnim wytłaczany pręt cięto na granulki o długości około 4 mm.

2.5. Napełniacze i ich właściwości

2.5.1. Napełniacze jako środki modyfikujące polimery

Napełniacze wymieniane są jako jeden z podstawowych środków pomocniczych modyfikujących właściwości polimerów. Jednakże w literaturze poświęconej tworzywom

polimerowym termin „napełniacze" jest różnie używany. Najczęściej przez pojęcie napełniaczy rozumie się materiały w postaci stałej, odznaczające się wysokim stopniem rozdrobnienia, nie wpływające istotnie na strukturę molekularną polimeru [93,94,227,230,231,234,236,314]. Napełniacze na ogół trudno się rozpuszczają w wodzie i nie rozpuszczają się w polimerach, ale można je równomiernie rozprowadzić w ciekłym lub uplastycznionym polimerze podczas mechanicznego mieszania [89,104]. Tak też termin ten będzie rozumiany w niniejszej rozprawie. Określenie „wysoki stopień rozdrobnienia" jest nieprecyzyjne, a maksymalna wielkość ziaren silnie zależy od przeznaczenia kompozytu oraz przewidywanej technologii jego przetwórstwa. W kompozytach przeznaczonych do wtryskiwania i wytłaczania stosuje się najczęściej ziarna o wielkości kilku dziesiątych części mikrometra do kilkunastu mikrometrów, a w mieszankach do odlewania czy też w masach remontowych ziarna napełniaczy mogą mieć wielkość nawet kilku milimetrów.

W ostatnim czasie coraz większego znaczenia nabierają napełniacze o submikronowej wielkości ziaren, tak zwane nanonapełniacze [28,56,143]. Niewielka ich ilość, znacznie mniejsza niż dotychczas stosowanych, wprowadzona do polimerów w sposób znaczący zmienia wiele właściwości. Ponieważ mechanizmy oddziaływań pomiędzy ziarnami nanonapełniaczy a osnową polimerową i ich wpływ na właściwości polimerów to odmienny od podjętego w niniejszej rozprawie, bardzo szeroki problem naukowy, z tej przyczyny materiały te nie zostały objęte badaniami i nie będą szerzej omawiane.

Określenie „napełniacz" po części tłumaczy jedną z funkcji spełnianych przez te materiały: dodane do polimeru napełniają go, zwiększając objętość, a często także gęstość. W nowoczesnych kompozytach rola napełniaczy jako „rozcieńczalników" jest już mało istotna. Podstawową funkcją napełniaczy jest zmiana wybranych właściwości. Można wskazać siedem podstawowych zadań, jakie spełniają napełniacze [227]:

- zwiększenie sztywności, wytrzymałości i stabilności wymiarowej,
- poprawa udarności,
- polepszenie odporności cieplnej,
- zwiększenie tłumienia drgań mechanicznych,
- zmniejszenie przepuszczalności par i gazów,
- modyfikacja właściwości elektrycznych,
- obniżenie ceny wyrobów.

2.5.2. Rodzaje napełniaczy

Napełniacze można klasyfikować stosując wiele różnych kryteriów. Metodę i kryterium klasyfikacji uzależnia się często od rodzaju osnowy polimerowej i przewidywanej metody przetwórstwa. Najczęściej napełniacze dzieli się ze względu na: pochodzenie i budowę chemiczną, sztywność, sposób oddziaływania na polimer i kształt ziaren.

Mając na względzie pochodzenie i budowę chemiczną napełniacze można podzielić na:

- *organiczne* – to w większości materiały pochodzenia naturalnego, w swojej strukturze chemicznej oparte są na związkach organicznych. Najszerzej stosowane napełniacze organiczne to mączka drzewna, włókna bawełniane, lniane i sizalowe, juta i celuloza, mielone pestki, mielone łuski kukurydziane [24,73,93,261]. Środki te najczęściej wprowadza się do żywic termoutwardzalnych i chemoutwardzalnych. Dopiero w ostatnich latach podejmowane są próby wprowadzania napełniaczy organicznych do polimerów termoplastycznych [73,227]. Coraz szersze zastosowanie znajdują napełniacze otrzymywane z włókien syntetycznych, w strukturze chemicznej oparte na związkach wielkocząsteczkowych. Należą do nich cięte włókna poliestrowe, poliamidowe i aramidowe;
- *nieorganiczne* – to materiały w postaci stałej, składające się, jak sama nazwa wskazuje, z jednego lub kilku związków nieorganicznych. Napełniacze te mogą mieć strukturę krystaliczną lub bezpostaciową. Do niedawna otrzymywane wyłącznie z naturalnych surowców mineralnych, teraz niektóre produkuje się również na drodze chemicznej syntezy.

Według kryterium sztywności cząstek napełniacze dzieli się na:

- sztywne – nie ulegające deformacji w czasie przepływu,
- podatne – ulegające odkształceniu w czasie przepływu napełnionego polimeru.

Polimery napełnione zalicza się do szerszej klasy kompozytów polimerowych. Biorąc pod uwagę sposób oddziaływania na właściwości kompozytu napełniacze dzieli się na:

- *aktywne* – inaczej zwane wzmacniającymi, których głównym zadaniem jest poprawa wybranych właściwości polimeru. W grupie tych materiałów najczęściej wymienia się włókna w różnej postaci (ciągłe, cięte długie i krótkie, mielone) oraz włókna z monokryształów (wiskersy). Niektóre napełniacze proszkowe wprowadzane w niewielkich ilościach mogą również oddziaływać wzmacniająco. Do grupy napełniaczy

aktywnych zalicza się także te, które nie wpływają istotnie na właściwości mechaniczne, ale poprawiają inne (elektryczne, cieplne, optyczne i inne) pożądane w dziedzinie zastosowania kompozytu. Przykładem może być mączka krzemowa w kompozycjach zalew elektrycznych [208,214];

- *półaktywne* – (grupa często pomijana w klasyfikacji) to napełniacze, które w niewielkim stopniu działają wzmacniająco lub słabo poprawiają inne, poza mechanicznymi, właściwości użytkowe. Ich oddziaływanie stoi na pograniczu aktywnego i biernego (przedstawionego poniżej);
- *bierne* – nie zmieniają w istotny sposób właściwości wytrzymałościowych i pozostałych cech użytkowych materiałów polimerowych, a głównym zadaniem takich napełniaczy jest zwiększenie objętości kompozytu. Niska cena materiałów zaliczanych do tej grupy jest główną przesłanką szerokiego ich stosowania, szczególnie w tłoczywach bazujących na żywicach utwardzalnych;
- *pogarszające* – jak sama nazwa wskazuje, powodują pogorszenie jednej, a najczęściej wielu właściwości użytkowych kompozytu polimerowego. Napełniaczami pogarszającymi właściwości użytkowe są najczęściej materiały bardzo tanie, niejednokrotnie odpady produkcyjne z różnych dziedzin przemysłu. Ich zastosowanie podyktowane jest w wielu przypadkach koniecznością utylizacji odpadów, aby zmniejszyć ich ilość na wysypiskach śmieci. Kompozyty napełnione nimi stosuje się tam, gdzie nie wymaga się tworzyw o wysokiej jakości;

Ze względu na kształt ziaren wyróżnia się następujące grupy:

- *kuliste (sferyczne)* – do grupy tej zalicza się napełniacze, których ziarna mają kształt kuli lub zbliżony do kuli. Niektóre z tych ziaren są puste w środku. Wszystkie napełniacze tej grupy otrzymywane są na drodze chemicznej syntezy albo pozyskiwane są z odpadów elektrowni węglowych, z pyłów dymnicowych;
- *płytkowe (płatkowe)* – napełniacze tego rodzaju, zgodnie z ich nazwą, mają ziarna, których kształt przypomina płytki. Grubość płytek jest najczęściej wielokrotnie mniejsza od pozostałych dwóch wymiarów charakterystycznych. Talk, mika, grafit i kaolin to najczęściej stosowane napełniacze o ziarnach płytkowych;
- *igłowe (mikro–włókna)* – do grupy tej zaliczane są naturalne krótkie włókna, jak na przykład celulozy czy azbestu, oraz napełniacze, których ziarna przypominają kształtem

krótkie włókna (igły). Wymienia się tu najczęściej aragonit (odmiana krystalograficzna węglanu wapnia – kreda strącana) oraz ziarna wollastonitu;

- *włókniste* – zalicza się tu wszelkiego rodzaju włókna naturalne oraz syntetyczne, zarówno ciągłe, cięte, jak i mielone;
- *nieregularne* – napełniacze, których ziaren nie można zakwalifikować do żadnej z wcześniejszych grup, ich ziarna nie wykazują cech regularności. Najczęściej do grupy tej zaliczane są napełniacze uzyskiwane drogą mechanicznego rozdrabniania naturalnych minerałów, takich jak korund, kwarc, kreda i inne.

Przedstawiona klasyfikacja kształtów ziaren nie jest jedyna, podawane są inne podziały [24,115,146,227,261], ale dla celów niniejszej rozprawy ta wydaje się najbardziej przydatna. Gama stosowanych napełniaczy polimerów jest bardzo szeroka. Spośród najczęściej stosowanych można wymienić krzemionki, mikrosfery, mikrokule, włókna szklane cięte i mielone, monokryształy, kredę, talk, mikę, kaolin, wollastonit, azbest, dolomit, baryt, grafit, sadzę, włókna węglowe, włókna grafitowe, tlenek magnezu, korund i inne [6,24,261]. W punkcie 2.5.8 pokrótce zostaną przedstawione napełniacze wykorzystane w badaniach.

2.5.3. Cechy geometryczne ziaren napełniaczy

Zależnie od dziedziny zastosowania oraz od kierunku prowadzonych badań napełniaczy można je opisywać za pomocą różnych wielkości geometrycznych i wielkości charakteryzujących właściwości powierzchni ziaren. Istotne jest także to, iż cząsteczki mogą występować pojedynczo albo w skupiskach, które nie ulegają rozbiciu w procesie homogenizacji składu kompozytu. Mając na uwadze wielkość ziaren napełniaczy, można je zaliczyć do pyłów. Opisując wpływ kształtu ziaren na właściwości reologiczne i przetwórcze napełnionych polimerów termoplastycznych najczęściej wskazuje się na następujące cechy geometryczne cząstek:

- średnica ziaren i jej rozkład,
- współczynnik kształtu ziaren i jego rozkład,
- powierzchnia właściwa.

Pod uwagę bierze się również klasyfikację ziaren według ich kształtu (kuliste, płytkowe, igłowe, włókniste, nieregularne).

Na zachowanie się cząstek ciał stałych rozproszonych w uplastycznionym polimerze mają również istotny wpływ:

- gęstość,
- stopień aglomeracji.

Rzadziej obecnie stosowanymi miarami opisującymi właściwości napełniaczy są tekstura powierzchni i liczba olejowa. Tekstura określa tak zwaną miękkość ziarna. Liczba olejowa jest to ilość gramów oleju, którą należy wprowadzić do 100 gramów napełniacza, ażeby uzyskać spójną, nie kruszącą się i plastyczną masę [6].

2.5.4. Rozkład średnicy ziaren

Ziarna napełniaczy mają nieraz bardzo skomplikowany kształt. Dla takich kształtów trudno podać prostą miarę ich rozmiaru. Przyjmuje się wtedy zastępczą miarę rozmiaru ziaren. Wyróżnia się dwie podstawowe miary zastępcze [3,6,24,43,115]:

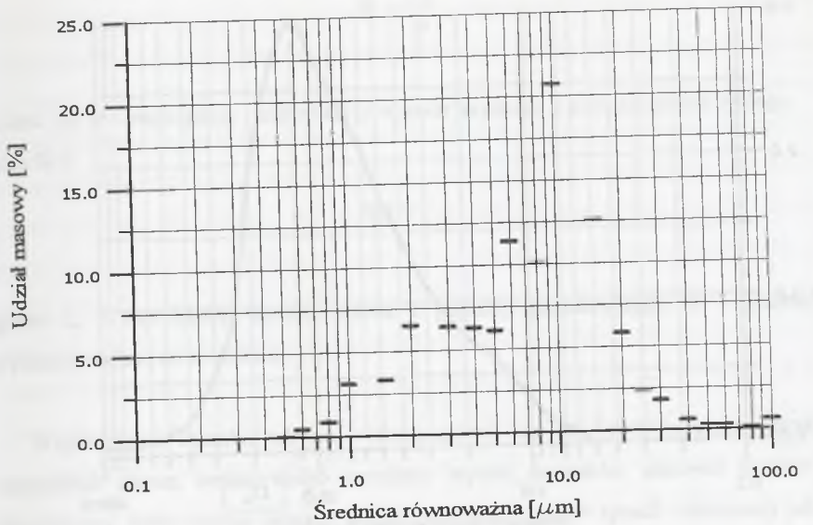
- zastępczy wymiar geometryczny,
- zastępczy wymiar dynamiczny.

Wymiar zastępczy to wymiar hipotetycznej, nieistniejącej cząstki nieporowatej o kształcie określanym jako zastępczy, wykazującej taką samą ściśle określoną cechę jak cząsteczka mierzona. Ową wybraną cechą może być objętość cząstki nieporowatej czy też tak lub inaczej zdefiniowana powierzchnia. Wymiarem dynamicznym nazywa się charakterystyczny wymiar cząsteczki zastępczej, której bezwzględna prędkość ruchu w określonym ośrodku jest taka sama jak cząstki rzeczywistej. Wymiar dynamiczny wyznacza się na podstawie praw ruchu cząstki w ciągłym ośrodku lepkim. Jeśli za regułę opisującą ruch cząstek wybiera się prawo Stokesa, to niezależnie od kształtu badanych cząstek, kształtem zastępczym jest kula, a dynamicznym wymiarem zastępczym jest średnica zastępcza cząstki kulistej. Wymiar geometryczny cząstek można wyznaczyć jedynie w sposób pośredni poprzez pomiar powierzchni lub objętości cząstek. Na tej podstawie wyróżnia się geometryczny wymiar powierzchniowy lub objętościowy [6]. Kiedy wielkość cząstek mierzona jest za pomocą mikroskopu, uzyskuje się wymiar projekcyjny. Ponieważ cząstki mogą się różnie układać, uzyskany wymiar jest miarą umowną, a nie zastępczą. Podobnie jest, kiedy do określenia wielkości cząstek stosuje się metodę analizy sitowej. Wymiar sitowy jest także swego rodzaju wymiarem projekcyjnym.

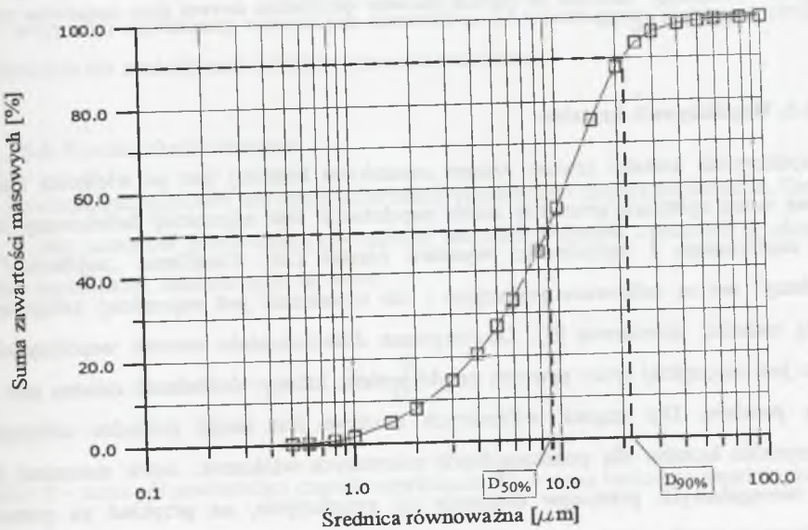
Napełniacze stosowane w warunkach przemysłowych i w badaniach naukowych nigdy nie zawierają cząstek o jednakowej średnicy i kształcie, dlatego mówić można jedynie o średniej

wielkości cząstek i rozkładzie wielkości cząstek, określanym w próbach analizy składu ziarnowego [43,115]. Średnicę średnią wyznacza się najczęściej na podstawie pomiaru powierzchni właściwej, dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego lub pomiaru rozproszenia promieniowania. Do wyznaczania rozkładu wielkości cząstek najszersze zastosowanie znajdują metody analizy sitowej, metody sedymentacyjne oraz zliczania cząstek w metodach analizy mikroskopowej.

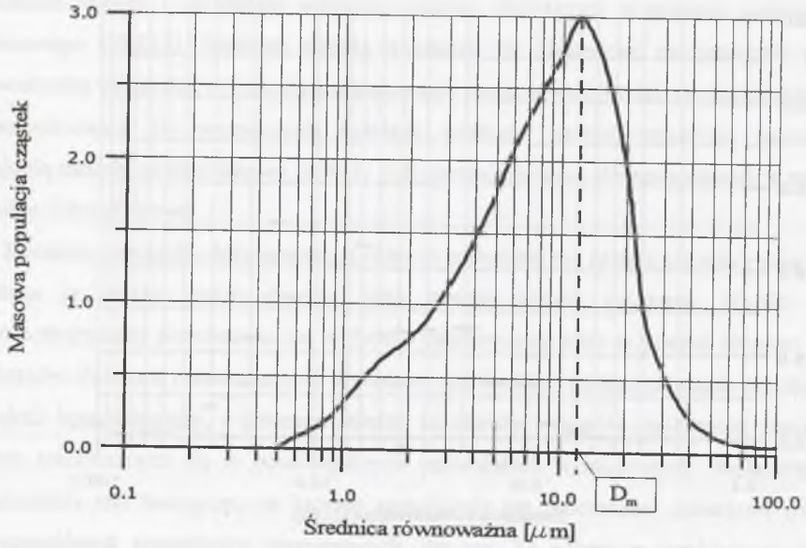
Rezultaty pomiarów dokonywanych różnymi metodami nie zawsze się pokrywają, dlatego podając je należy podać również, jaką metodą zostały uzyskane. Wyniki analizy granulometrycznej przedstawia się w formie tabelarycznej albo w postaci różnego rodzaju wykresów. Zmienną niezależną tych wykresów jest średnica zastępcza, często przedstawiana na skali logarytmicznej, a zmienną zależną są udziały względne, najczęściej procentowe, ziaren mieszczących się w poszczególnych przedziałach wymiarowych. Najłatwiejszy do wykreślenia jest histogram, na którym przedstawia się procentowe zawartości cząstek z poszczególnych przedziałów wymiarowych. Na rys. 13 pokazano przykładowy przebieg histogramu dla napełniacza mineralnego. Histogram jest podstawą wykreślenia krzywej kumulacyjnej (rys. 14). Jest to ciągła krzywa podająca zawartość w masie napełniacza cząstek mniejszych (alternatywnie większych) niż średnica określona na osi zmiennej niezależnej. Krzywa kumulacyjna w sensie statystyki matematycznej odpowiada dystrybuancie zmiennej losowej. Z funkcji krzywej kumulacyjnej, lub graficznie z jej wykresu, wyznacza się średnicę średnią ($D_{50\%}$). Jest to średnica, dla której ilości cząstek drobniejszych i większych są takie same. Na krzywej kumulacyjnej odpowiada to średnicy dla rzędnej równej 50%. Często w danych katalogowych napełniaczy podawana jest też średnica, poniżej której napełniacz zawiera 90% masy ziaren ($D_{90\%}$). Poprzez zróżniczkowanie funkcji krzywej kumulacyjnej względem średnicy równoważnej otrzymuje się funkcję rozkładu wielkości ziaren. Typową krzywą rozkładu wielkości ziaren przedstawia rys. 15. W sensie statystyki matematycznej funkcja ta jest określana mianem funkcji gęstości prawdopodobieństwa rozkładu. Na podstawie funkcji rozkładu wielkości ziaren lub jej wykresu można odczytać wartość modalną (D_m), czyli średnicę, dla której częstość występowania jest największa.



Rys. 13. Przykładowy rozkład masowej zawartości ziaren w kolejnych przedziałach średnic
Fig. 13. Exemplary distribution of particles mass contents in succeeding ranges of diameter



Rys. 14. Krzywa kumulacyjna dla rozkładu pokazanego na rys. 13
Fig. 14. Cumulative curve for the distribution from fig. 13



Rys. 15. Krzywa gęstości rozkładu wielkości ziaren otrzymana na podstawie krzywej kumulacyjnej przedstawionej na rys. 14
Fig. 15. Frequency function for particle diameter distribution derived from cumulative curve shown in fig. 14

2.5.5. Współczynnik kształtu

Współczynnik kształtu (zwany czasem stosunkiem kształtu) jest po wielkości ziaren następną miarą opisującą geometrię ziaren napełniaczy. Jest najczęściej definiowany jako iloraz najdłuższego i najkrótszego wymiaru cząstki (20). Określenia „najdłuższy" i „najkrótszy" nie są całkowicie precyzyjne i ich rozumienie jest najczęściej związane z przyjętą techniką pomiarową [3]. Otrzymywana doświadczalnie wartość współczynnika kształtu jest najczęściej tylko pewnym przybliżeniem, którego dokładność zależna jest od metody pomiaru. Dla cząstek włóknistych możliwe jest dosyć dokładne obliczenie współczynnika kształtu dla poszczególnych mierzonych włókienek. Jeżeli natomiast dla ziaren nieregularnych pomiarów dokonuje się projekcyjnie, na przykład za pomocą mikroskopu, to możliwy jest pomiar tylko dwóch wymiarów. Dla cząstek płytkowych pomiar grubości metodami projekcyjnymi jest w ogóle niemożliwy. Do opisu cząstek o kształcie płytek zaproponowano dwie miary współczynnika kształtu [3,15,246,257]: Sk, określający iloraz wymiarów możliwych do określenia z pomiaru projekcyjnego:

$$Sk = \frac{Lp}{lp} \tag{87}$$

gdzie: Lp, lp – największy i najmniejszy wymiar uzyskane z pomiaru projekcyjnego,
oraz Sk1:

$$Sk1 = \frac{L}{h} \tag{88}$$

gdzie: L – największy wymiar ziarna z pomiaru projekcyjnego, h – grubość ziarna wyznaczona innymi metodami.

Współczynnik kształtu, tak jak średnica ziaren, nie jest wartością stałą, jednakową dla wszystkich ziaren, wobec czego uzyskane wyniki pomiarów stanowią pewien rozkład statystyczny, który można opisać i przedstawić graficznie w sposób identyczny jak rozkład wielkości ziaren (porównaj rys. 13, 14 i 15).

Spotykane są także inne definicje i miary współczynnika kształtu [3,6,85], oparte najczęściej na dosyć złożonych rozważaniach geometrycznych. Są one jednak bardzo trudne, a w przypadku napełniaczy naturalnych niemożliwe do wyznaczenia, dlatego w programie badawczym nie znalazły zastosowania i nie są tu omawiane.

2.5.6. Powierzchnia właściwa

Powierzchnia właściwa jest miarą rozwinięcia powierzchni cząstek napełniacza. Definiuje się ją jako sumę pół powierzchni zewnętrznej wszystkich cząstek zawartych w określonej masie napełniacza, odniesioną do tej masy:

$$V = \frac{S}{M_0} \tag{89}$$

gdzie: S – suma pól powierzchni cząstek napełniacza, M_0 – masa badanego napełniacza.

Rozróżnia się powierzchnię statyczną i kinematyczną [6]. Powierzchnia statyczna jest to powierzchnia cząstek, do której istnieje dostęp z zewnątrz wraz z powierzchnią wszystkich zewnętrznych porów. Jest to zatem powierzchnia, która może zaadsorbować cząsteczki o średnicy mniejszej niż średnica porów. Powierzchnia kinematyczna to zewnętrzna

powierzchnia cząstek bez powierzchni porów. Przyjmuje się, że powierzchnia kinematyczna to ta, którą omywa przepływający wokół cząstek płyn. W metodach badawczych najczęściej oznacza się powierzchnię właściwą statyczną. Zmierzona wielkość powierzchni właściwej zależy w pewnym stopniu od metody jej wyznaczania. Wielość metod badawczych powoduje, że niejednokrotnie trudno porównać podawane przez różnych badaczy wyniki. Do najczęściej stosowanych metod oznaczania powierzchni właściwej można zaliczyć pomiar na mikroskopie elektronowym, metodę kalorymetrii zanurzeniowej, metodę pomiaru odbicia światła przez próbkę napełniacza oraz wiele różnych metod adsorpcyjnych [6,43,127]. Pewne przybliżenie wartości powierzchni właściwej można uzyskać z pomiarów rozkładu wielkości ziaren. Najczęściej wykorzystywaną i cytowaną metodą pomiarową jest metoda BET oparta na pomiarze ilości gazu, zwykle azotu, zaadsorbowanego na powierzchni badanego napełniacza. Na podstawie równania Brunauera, Emmetta i Tellera (stąd nazwa metody) wyznacza się ciężar lub objętość monomolekularnej warstwy azotu adsorbowanej na powierzchni napełniacza:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V_0\left(1-\frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \qquad (90)$$

gdzie: p – ciśnienie równowagowe azotu, p_0 – ciśnienie pary nasyconej azotu w temperaturze wrzenia, V_0 – objętość zaadsorbowanego azotu w stanie równowagi przy ciśnieniu względnym p/p_0, V_m – adsorpcyjna pojemność monowarstwy, czyli objętość azotu potrzebna do pokrycia adsorbentu warstwą monocząsteczkową, C – stała zależna od ciepła adsorpcji i temperatury.

2.5.7. Stopień aglomeracji cząstek

Cząstki napełniaczy zarówno w stanie sypkim, jak i po wprowadzeniu do polimeru mogą występować pojedynczo, ale mogą również tworzyć mniejsze lub większe skupiska (rys. 16). Pojedyncze ziarna zwane są najczęściej cząstkami pierwotnymi. Cząstki pierwotne mogą być połączone silnymi wiązaniami molekularnymi i tworzą wtedy agregaty. Przykładem mogą być kolejne płytki talku czy miki tworzące struktury warstwowe. Agregaty rzadko ulegają rozbiciu w procesach mieszania z polimerami i w dalszych procesach przetwórstwa. Kiedy dochodzi do ich rozbicia, to powstają tylko mniejsze agregaty, a nie cząstki pierwotne. Jeżeli cząstki pierwotne lub agregaty stykają się tylko punktowo lub liniowo, to powstałe skupiska nazywamy aglomeratami. Stopień aglomeracji cząstek w osnowie polimerowej w znaczącej

mierze wpływa na właściwości reologiczne i przetwórcze kompozytu. Przyjmuje się, że dominujące znaczenie w tworzeniu aglomeratów mają siły elektrostatyczne [6]. Rozdzielenie aglomeratów w procesie mieszania jest już znacznie łatwiejsze niż agregatów. Zdarza się, że w trakcie przetwórstwa procesy tworzenia i rozbijania aglomeratów następują jednocześnie. Stan równowagi pomiędzy tymi konkurencyjnymi zjawiskami również ma istotne znaczenie dla reologicznego zachowania się polimerów napełnionych [114,227].

Rys. 16. Cząstki pierwotne napełniaczy oraz ich agregaty i aglomeraty
Fig. 16. Individual particles of filler and their aggregates and agglomerates

2.6. Wybór napełniaczy do badań i ich charakterystyka

Dobierając napełniacze, kierowano się przede wszystkim różnorodnością kształtu ziaren. We wszystkich badaniach wybierano napełniacze tak, aby reprezentowane były wszystkie podstawowe kształty ziaren. Wybierano też napełniacze różniące się wielkością ziaren i

powierzchnią właściwą. Celem minimalizacji różnic wpływu napełniaczy wynikających z natury powierzchni wytypowano napełniacze podobnie współdziałające z użytymi polimerami i o zbliżonych wartościach swobodnej energii powierzchniowej [53,61,164,303,307].

Badane napełniacze nie były też pokrywane środkami powierzchniowo czynnymi ani wiążącymi. Szczegółowo problemy stosowania wymienionych środków w badaniach reologicznych przedstawiono w punkcie 1.3.6. Zastosowanie w badaniach napełniaczy modyfikowanych mogłoby też fałszować obraz wpływu wielkości geometrycznych na właściwości reologiczne. Trzeba by było dobrać środki dla różnych napełniaczy, tak aby ich wpływ był przynajmniej zbliżony. Wydaje się to być zadaniem bardzo trudnym i ryzykownym, jeśli w ogóle możliwym, szczególnie uwzględniając różny wpływ tych substancji w odmiennych warunkach przepływu. Rezygnacja z powlekania ziaren napełniaczy jest też podyktowana koniecznością ograniczenia zestawu materiałów badanych. Ilość dostępnych związków chemicznych, stosowanych do modyfikacji powierzchni, jest bardzo duża i każdy wybór mógłby się spotkać z zarzutem niepełnego i arbitralnego.

Na podstawie wstępnych badań mikroskopowych i danych literaturowych [6,24,261,308] do badań wytypowano następujące napełniacze: krzemionka, węglan wapnia (kreda), talk, mika, kaolin, kalcynowany kaolin, dolomit, mikrosfery szklane, mikrokule szklanych, baryt, wollastonit, sadza, grafit i cięte włókna szklane. Poniżej przedstawiono najważniejsze właściwości wybranych napełniaczy:

- *Krzemionka* (dwutlenek krzemu) [24,128,129,261] to nazwa dużej grupy materiałów naturalnych i syntetycznych. Krzemionki naturalne mają nieregularny kształt ziaren. Kształt ziaren krzemionek syntetycznych zależy od metody otrzymywania. Krzemionki poprawiają właściwości elektroizolacyjne polimerów, zwiększają twardość, odporność na ścieranie, udarność i odporność na działanie wody.
- *Mikrosfery* [6,21,22,24,48,261] są to cząstki kuliste lub o kształcie zbliżonym, puste w środku. Pozyskuje się je z popiołów lotnych lub na drodze formowania ze szkła. Średnice mikrosfer, stosowanych do napełniania polimerów, zawierają się przeważnie w przedziale od 5 do 100 μm. Wprowadzenie mikrosfer do polimerów powoduje wzrost twardości i odporności na ścieranie oraz obniżenie skurczu przetwórczego. Kompozyty z ich udziałem cechują dobre właściwości izolacyjne i tłumiące.
- *Mikrokule szklane* [6,24,146,261], jak nazwa wskazuje, to napełniacz, którego cząstki stanowią pełne kule. Wprowadzone do polimeru zwiększają twardość i odporność na zużycie, poprawiają też odporność cieplną kompozytów.

- *Włókna szklane* [6,24,125,126,261] produkowane są z różnych rodzajów szkła. Najszersze zastosowanie znajduje szkło oznaczane symbolem E (glinowo–borowo–krzemowe). Włókna do napełniania polimerów stosuje się jako ciągłe, cięte oraz mielone o współczynniku kształtu od 64 do 240. Głównym zadaniem włókien szklanych jest poprawa właściwości mechanicznych i odporności cieplnej.
- *Kreda (węglan wapnia)* [6,24,207,261] jest to napełniacz pochodzenia naturalnego (kreda mielona) lub syntetycznego (kreda strącana). Kredy mielone mają najczęściej ziarna większe (do 100 μm), a gatunki strącane od kilku setnych do kilku mikrometrów. Kształt ziaren kredy naturalnej jest nieregularny, a kredy strącanej najczęściej podobny do igieł. Wprowadzenie kredy do polimeru poprawia stabilność wymiarową w podwyższonych temperaturach, podwyższa twardość i sztywność kompozytu. Polimery napełnione kredą mają zmniejszoną odporność na kwasy, a odporność chemiczna na inne odczynniki wzrasta.
- *Talk (krzemian magnezu, łojek)* [6,24,261] jest minerałem, który w zdecydowanej większości ma postać warstwowo ułożonych płytek, chociaż spotykane są odmiany o kształcie igieł. Talk otrzymywany jest wyłącznie ze złóż naturalnych. Jako napełniacz stosuje się ziarna o średnicy od 1 do 10 μm. Zastosowany w kompozytach polimerowych wpływa na podwyższenie udarności, twardości i wytrzymałości na rozciąganie oraz ściskanie. Pogarsza się nieco odporność na zarysowanie.
- *Mika (glinokrzemian potasu)* [6,24,261] jest minerałem tworzącym tabliczkowate kryształy o bardzo dużym połysku. Ziarna miki mają kształt płytek o średnicy do 50 μm i grubości do 2 μm. Mika charakteryzuje się niską przepuszczalnością promieniowania ultrafioletowego. Wprowadzenie tego napełniacza do polimeru poprawia stabilność termiczną i odporność chemiczną. Mika korzystnie wpływa na wytrzymałość oraz zwiększa sztywność, jest też stosowana do modyfikacji właściwości dielektrycznych.
- *Wollastonit (krzemian wapnia)* [6,24,261] jest minerałem o ziarnach kształtem przypominających igły. Stosunek długości do średnicy osiąga wartości do 30:1. Napełniacz ten, podobnie jak inne napełniacze o ziarnach wydłużonych, wpływa przede wszystkim na poprawę wytrzymałości mechanicznej.
- *Kaolin (krzemian glinu)* [6,24,51,52,261] zaliczany jest do napełniaczy płytkowych. Ziarna kaolinu mają stosunek średnicy do grubości około 10. Po wyprażeniu wody otrzymuje się kaolin kalcynowany. Kaolin stosowany jako napełniacz polimerów ma

wielkość ziaren od 0,5 do 2 μm. Kompozyty z jego zawartością mają zwiększoną odporność chemiczną oraz stabilność wymiarową w podwyższonych temperaturach. Jego zastosowanie zwiększa sztywność i twardość kompozytu. Polimery z tym napełniaczem wykorzystywane są w elektrotechnice oraz, ze względu na bierność fizjologiczną, w technice medycznej i sanitarnej.

- *Dolomit (dwuwęglan wapnia i magnezu)* [6,24,105,207,261] jest napełniaczem pochodzenia naturalnego. Cząstki mielonego dolomitu mogą mieć kształt płytek lub nieregularny o średnicy od 0,5 do 50 μm. Wprowadzony do polimeru poprawia jego stabilność wymiarową w podwyższonych temperaturach oraz ciepłoodporność. Kompozyty na bazie dolomitu wykazują zwiększoną twardość i sztywność.
- *Baryt (siarczan baru)* [6,24,261] otrzymywany jest dwoma metodami: mielony – pozyskiwany ze złóż naturalnych, oraz syntetyczny – wytwarzany metodą strącania. Wielkość ziaren napełniacza zawiera się w przedziale od 0,5 do 30 μm. Wprowadza się go, żeby poprawić odporność na działanie wody, kwasów i zasad. Baryt zwiększa też odporność na światło i ciepło. Bierność chemiczna i fizjologiczna pozwala na stosowanie kompozytów z jego zawartością w budowie aparatury chemicznej, na opakowania leków, na elementy stykające się ze środkami spożywczymi i na zabawki.
- *Grafit* [6,24,261] jest jedną z odmian alotropowych węgla, dlatego zaliczany jest czasem do napełniaczy organicznych. W przyrodzie występuje w postaci ziarnistej jako blaszki lub łupki (grafit krystaliczny) lub w postaci ziemistej (grafit amorficzny). Określenie „amorficzny" jest potoczne, bo jest to również materiał krystaliczny. Grafit stosuje się w kompozytach na łożyska ślizgowe, uszczelki oraz tam, gdzie chcemy uzyskać obniżenie oporności elektrycznej.
- *Sadza* [6,24,261,307] również bywa zaliczana do materiałów organicznych. Jest odmianą węgla o budowie krystalicznej i obecnie uznawana jest za mikrokrystaliczny grafit. W wyniku aglomeracji cząstki sadzy przyjmują kształt kul, a nawet przestrzennie rozbudowanych łańcuchów kul. Sadze mają bardzo małe cząsteczki, rzędu 0,01 od 0,1 μm. Stosuje się je przede wszystkim do modyfikacji elastomerów. W wyniku wprowadzenia sadzy wzrasta wytrzymałość mieszanek gumowych. Niewielkie ilości sadzy znacznie poprawiają odporność na ultrafiolet.

Zestawienie wszystkich napełniaczy, które zastosowano na różnych etapach badań, wraz z nazwami handlowymi i nazwami producentów, przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Zestawienie badanych napełniaczy

Napełniacz	Nazwa handlowa, typ	Producent
Krzemionka I (stapiana, mielona)	Mikro–Dorsilit 105	Dörfner
Krzemionka I (mielona)	Silbond FW12	Quarzwerke
Mikrosfery I	Sil–Cell 150	Norwegian Talc
Mikrosfery II	Norfil 150	Norwegian Talc
Mikrokule szklane I	Leichtfüllstoff JS	Scheruhn Talkum
Mikrokule szklane II	Mikroglasskugeln 2530	Potters Ballotini
Mikrokule szklane III	Mikroglasskugeln 300	Potters Ballotini
Mikrokule szklane IV	Pył dymnicowy HŁ	Huta Łaziska
Cięte włókna szklane	WS, 3mm	Krośnieńskie Huty Szkła
Sadza	Sapex 20	Carbochem
Grafit	Graphite KS44	Lonza
Kreda strącana I	Kreda techniczna	Inowrocławskie 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	Kaolin KK/A	Scheruhn Talkum
Kaolin kalcynowany	Burgess KE	Dormineral

2.7. Badania napełniaczy

Ponieważ metodyka i przebieg badań napełniaczy nie są najistotniejsze dla głównego nurtu niniejszej rozprawy, zagadnienia te nie będą szczegółowo omawiane. Pokrótce przedstawiono zastosowane techniki pomiarowe i uzyskane wyniki. 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. Dla kilku napełniaczy przeprowadzono weryfikację wyników podawanych przez producentów.

Przeprowadzono następujące próby: oznaczenie gęstości bezwzględnej, wyznaczenie rozkładu wielkości ziaren, wyznaczenie rozkładu współczynnika kształtu, oznaczenie powierzchni właściwej, określenie kształtu ziaren.

Gęstość wyznaczano celem obliczenia zawartości napełniaczy w kompozytach. Wyznaczano ją metodą piknometryczną [6,24,261]. Ze względu na trudności w doborze cieczy immersyjnej, dla dwóch napełniaczy (Mikrosfery I i II) gęstość wyznaczono za pomocą piknometru helowego Accu Pyk 1330 produkcji firmy Micrometrics. Wyniki badań gęstości bezwzględnej zestawiono w zbiorczej tabeli 3.

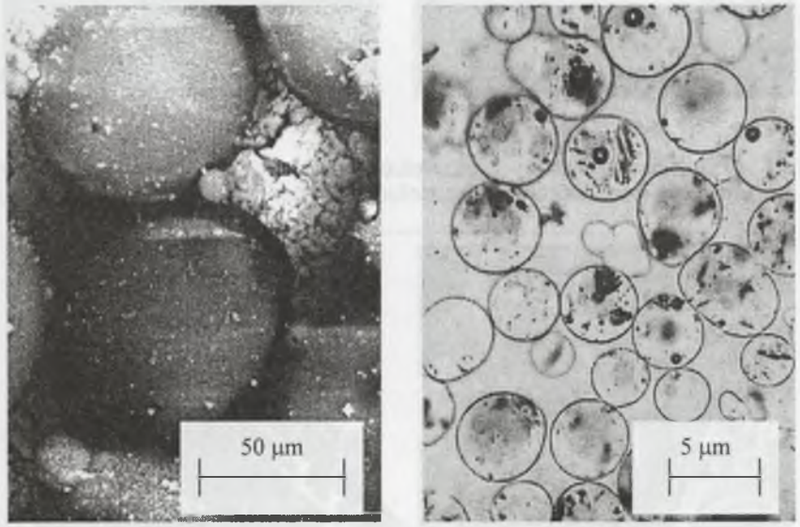
Badania granulometryczne przeprowadzono z wykorzystaniem analizy sitowej i analizy sedymentacyjnej [6,24,261]. Analiza sedymentacyjna została zrealizowana za pomocą urządzenia SediGraph 5100 firmy Micrometrics. Na podstawie uzyskanych wyników wykreślono histogramy, krzywe kumulacyjne i krzywe rozkładu średnicy ziaren, a te z kolei posłużyły do określenia średniej średnicy i zakresu najczęściej występujących średnic. Wyniki badań rozkładu średnicy ziaren zestawiono w tabeli 3.

Współczynnik kształtu ziaren kulistych, igłopodobnych, nieregularnych i włókien określano na podstawie obrazów mikroskopowych ziaren. Mierzono długość i szerokość co najmniej 100 ziaren każdego napełniacza i wyznaczano ich iloraz (87). Grubość ziaren płytkowych mierzono oddzielnie. W tym celu przygotowywano kompozyty polietylenowe o zawartości napełniaczy około 60% obj. Wytłaczano żyłki o średnicy 3 mm, które następnie łamano w temperaturze ok. –10°C. Za pomocą mikroskopu mierzono grubość płytek ustawionych prostopadle do powierzchni przełomu. Współczynnik kształtu Sk1 obliczano według (88). Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczano histogramy, krzywe kumulacyjne i krzywe rozkładu współczynnika kształtu. Badania przeprowadzono wykorzystując mikroskopy optyczne Nu firmy Zeiss i Olimpus PME–3 oraz mikroskop elektronowy TESLA BS 540. Wyniki także tych badań zestawiono w zbiorczej tabeli 3. Nie określano współczynnika kształtu dla pojedynczych ziaren sadzy, ponieważ nie udało się rozbić kulistych agregatów na pojedyncze ziarna. Wyniki podane w tabeli 3 dotyczą agregatów.

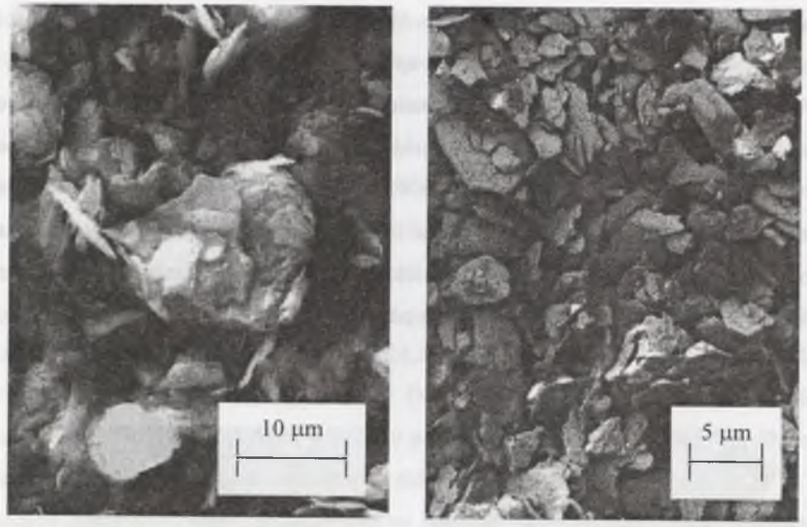
Powierzchnię właściwą wyznaczano metodą adsorpcji ciekłego azotu (BET). Metodę tę wybrano, gdyż pozwala na wyznaczenie powierzchni ziaren łącznie z porami, w które mogą

wnikać łańcuchy polimerowe lub ich części. Wykorzystano urządzenie Gemini 2360 firmy Micrometrics. Wynik pomiarów powierzchni właściwej zamieszczono w tabeli 3.

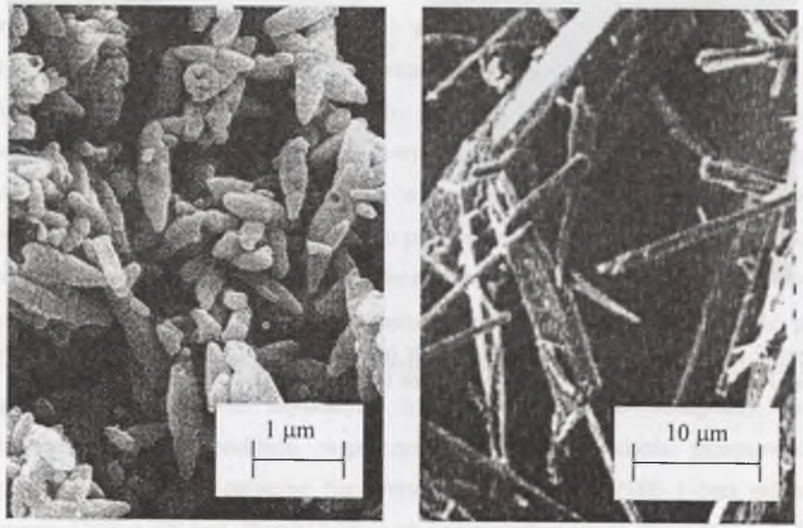
W czasie analiz mikroskopowych wykonano zdjęcia napełniaczy. Dodatkowo wykonano fotografie obrazów ziaren napełniaczy widzianych pod mikroskopem elektronowym skaningowym. Zastosowano mikroskop OPTON DSM 940. Obrazy mikroskopowe wybranych napełniaczy przedstawiono na rys. 17÷21. Zaprezentowano typowe ziarna kuliste, płytkowe, igłopodobne, nieregularne oraz włókna. Na podstawie obrazów mikroskopowych zakwalifikowano ziarna do poszczególnych typów kształtu (tabela 3).



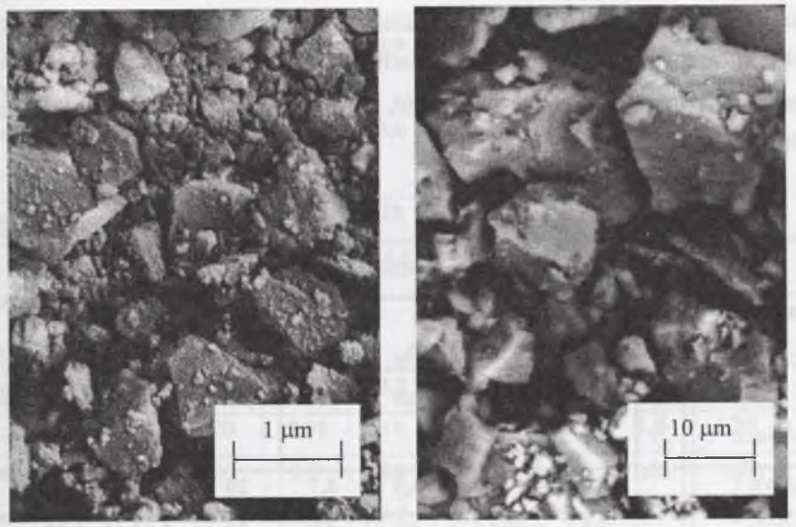
Rys. 17. Kształt ziaren napełniaczy kulistych: (a) mikrokule II, (b) mikrokule IV
Fig. 17. Shape of spherical particles of fillers: (a) micro–beads II, (b) micro–beads IV



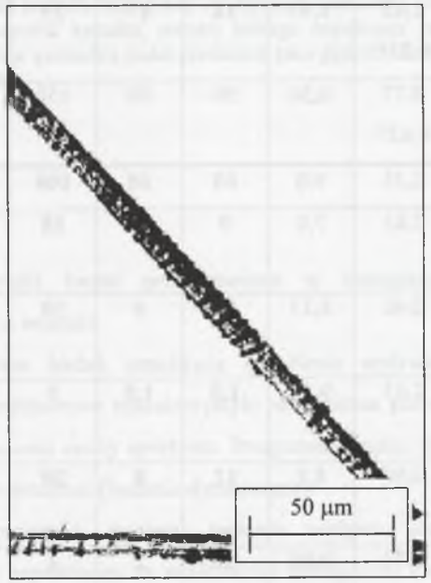
Rys. 18. Kształt napełniaczy płytkowych: (a) talk I, (b) mika I
Fig. 18. Shape of platy particles of fillers: (a) talc I, (b) mica I



Rys. 19. Kształt ziaren napełniaczy igłopodobnych: (a) aragonit (kreda I), (b) wollastonit
Fig. 19. Shape of needle–like particles of fillers: (a) aragonite (chalk I), (b) wollastonite



Rys. 20. Kształt ziaren nieregularnych: (a) dolomit, (b) baryt
Fig. 20. Shape of irregular particles: (a) dolomite, (b) barite



Rys. 21. Pojedyncze włókna szklane
Fig. 21. Individual glass fibers

Wszystkie wyniki badań napełniaczy zestawiono w tabeli 3. Wartości zaznaczone pogrubioną czcionką wyznaczono w badaniach własnych. Nie udało się uzyskać obrazów mikroskopowych pojedynczych ziaren grafitu, dlatego nie wyznaczono ich współczynnika kształtu.

Tabela 3

Podstawowe właściwości napełniaczy

Właściwość / Napełniacz	Kształt ziaren	Gęstość g/cm^3	V m^2/g	D_m µm	$D_{50\%}$ µm	$D_{90\%}$ µm	Sk_m Skl_m	$Sk_{50\%}$ $Skl_{50\%}$	$Sk_{90\%}$ $Skl_{90\%}$
Mikrokule I	Kuliste (sferyczne)	2,20	22,0	**0,5**	**0,7**	**20**	**1,01**	**1,03**	**1,08**
Mikrokule II		2,63	0,64	**50**	**60**	**90**	**1,03**	**1,05**	**1,1**
Mikrokule III		2,63	3,71	**12**	**15**	**30**	**1,04**	**1,05**	**1,09**
Mikrokule IV		2,10	18,9	**5**	**5**	**7**	**1,02**	**1,02**	**1,08**
Mikrosfery I		**1,43** 0,23*	**1,93**	**18**	**17**	**25**	**1,18**	**1,20**	**1,41**
Mikrosfery II		**0.77** 0,62*	**0,36**	90	90	150	**1,01**	**1,02**	**1,08**
Grafit	Płytkowe	2,25	9,0	**65**	**60**	**100**	**16,2**	**16,4**	**31,2**
Mika I		2,85	7,0	**9**	**8**	**18**	**1,1** **21,5**	**1,15** **22,0**	**1,8** **41,0**
Kaolin		2,40	8,33	**5**	**5**	**10**	**1,85** **18,5**	**1,9** **19**	**2,5** **36,5**
Kaolin II		2,63	**9,38**	**1,0**	**1,5**	**5**	**2,1** **18,0**	**2,2** **19,0**	**3,0** **37,0**
Talk I		2,80	8,5	**12**	**8**	**20**	**1,9** **24,5**	**2,0** **25,0**	**2,8** **46,0**
Talk II		2,77	**8,86**	**2,5**	**2**	**4**	**1,5** **17,5**	**1,45** **18,0**	**1,8** **38,0**
Mika II		2,85	4,5	7	**4,5**	**15**	**1,24** **28,0**	**1,21** **29,0**	**1,54** **52,0**

Kreda Strącana I	Igłopodobne	**2,68**	**8,08**	**0,9**	**2**	**5**	**2,85**	**2,80**	**3,50**
Kreda Strącana II		2,8	9,0	**0,6**	**1,5**	**2**	**4,4**	**3,8**	**5,8**
Wollastonit		3,23	**1,33**	**23**	**1,5**	**50**	**8,1**	**7,2**	**12,2**
Cięte włókna szklane	Włókna	**2,52**	**0,15**	**54,6**	**56,2**	**86,7**	**175**	**167**	**248**
Dolomit	Nieregularne	2,85	3,90	**3,2**	**2,5**	**6**	**1,3**	**1,25**	**1,65**
Baryt		4,20	**0,91**	**11**	**9**	**20**	**1,4**	**1,38**	**1,86**
Krzemionka I		2,20	1,4	**21**	**18**	**45**	**1,35**	**1,42**	**1,85**
Krzemionka II		2,63	3,5	**3,5**	**2**	**8**	**1,9**	**1,95**	**2,6**
Sadza		**1,84**	25,0	0,075			**1,26$^+$**	**1,24$^+$**	**1,64$^+$**

V – powierzchnia właściwa, D_m – średnica o największej częstości występowania w badanej próbce (mediana), $D_{50\%}$ – średnica średnia, $D_{90\%}$ – średnica, poniżej której napełniacz zawiera 90% masy ziaren, Sk_m – współczynnik kształtu najczęściej występujący (mediana), $Sk_{50\%}$ – średni współczynnik kształtu, $Sk_{90\%}$ – współczynnik kształtu, poniżej którego napełniacz zawiera 90% liczby ziaren. Wartości gęstości oznaczone gwiazdką podał producent jako gęstość efektywną. Wartości oznaczone (+) dotyczą agregatów sadzy.

2.8. Wnioski

Rozważania i wyniki badań przedstawione w niniejszym rozdziale pozwalają sformułować następujące wnioski:

Opracowany program badań umożliwia określenie wpływu cech geometrycznych napełniaczy na dwie podstawowe charakterystyki reologiczne polimerów uplastycznionych: lepkie opory przepływu oraz cechy sprężyste. Programem badań objęto zarówno przepływy ustalone, jak i okresowo zmienne (badania dynamiczne).

Jako podstawę metodyki przyjęto badania wpływu jednocześnie wielu cech geometrycznych ziaren napełniaczy na właściwości reologiczne układu polimer–napełniacz. Pozwala to na określenie wpływu na wielkości mierzone nie tylko poszczególnych cech geometrycznych jako czynników niezależnych, ale także interakcji tych czynników. Kiedy poszukuje się zależności określającej wpływ tylko jednej cechy geometrycznej, zakłada się,

że pozostałe cechy są niezmienne. W praktyce dotychczasowych badań założenie to prawie nigdy nie było spełnione.

Jako osnowy badanych kompozytów wybrano polietylen i polistyren. Wybrano polimery o odmiennych cechach reologicznych, aby możliwe było sprawdzenie, czy wpływ napełniaczy istotnie zależy od tych cech. Oba polimery charakteryzuje duża odporność cieplna, dzięki czemu istotnie nie zmieniają właściwości w procesie mieszania z napełniaczami i w czasie długotrwałych badań reologicznych. Polietylen i polistyren należą do polimerów niepolarnych i dlatego nie wykazują powinowactwa do powierzchni wybranych napełniaczy, co pozwala na pominięcie wpływu oddziaływań pomiędzy powierzchnią napełniaczy a osnową na wyniki badań.

Do modyfikacji polimerów wybrano szereg napełniaczy mineralnych. Wyniki ich badań wskazują, że znalazły się w tej grupie napełniacze o kształcie kulistym, płytkowym, igłopodobnym, nieregularnym i jeden napełniacz włóknisty. Napełniacze różnią się w szerokim przedziale zmienności wszystkimi badanymi cechami geometrycznymi. Powierzchnia właściwa zmienia się od 0,15 m^2/g do 25 m^2/g, średnia średnica ziaren obejmuje zakres od 0,075 μm do 90 μm, a średni współczynnik kształtu zmienia się od 1,01 do 175. Badania napełniaczy pokazały, że napełniacze niesegregowane, stosowane w technice i przemyśle, cechuje szeroki rozrzut średnicy ziaren i współczynnika kształtu. Wyjątkiem są napełniacze sferyczne, które cechuje bardzo wąski rozrzut współczynnika kształtu.

MODELE DOŚWIADCZALNE LEPKOŚCI POLIMERÓW NAPEŁNIONYCH

3.1. Wprowadzenie

Spośród opisanych w rozdziale 2 i wyznaczonych doświadczalnie wielkości opisujących cechy geometryczne ziaren napełniaczy, w oparciu o wcześniejsze analizy teoretyczne i badania wstępne, jako czynniki niezależne poszukiwanych modeli empirycznych wybrano trzy podstawowe:

- średnicę ziaren,
- powierzchnię właściwą,
- współczynnik kształtu.

Za miarę wielkości ziaren przyjęto średnicę o największej częstości występowania (udziale) w masie napełniacza, D_m, (bliską też średnicy $D_{50\%}$ – porównaj tab. 3). Jest to najczęściej stosowana miara wielkości ziaren napełniaczy. W dalszych rozważaniach wielkość D_m będzie nazywana w skrócie średnicą ziaren i oznaczana D.

Drugą cechą geometryczną, która istotnie wpływa na reologiczne właściwości kompozytów polimerowych, jest rozwinięcie powierzchni ziaren. W poszukiwanych modelach jako miarę rozwinięcia powierzchni przyjęto powierzchnię właściwą, V, wyznaczoną metodą BET, której wartości przedstawiono w tabeli 3. Powierzchnia właściwa określona tą metodą uwzględnia nierówności, w które mogą wnikać makrocząsteczki polimerowe, a nawet ich fragmenty. Pozwoliło to na uwzględnienie w modelach całej powierzchni kontaktu uplastycznionego polimeru z ziarnami napełniaczy.

Trzecią wielkością, opisującą cechy geometryczne ziaren napełniaczy, którą przyjęto jako czynnik niezależny w modelach, był współczynnik kształtu. Wstępne próby poszukiwania zależności empirycznych wskazują, iż istotniejsze statystycznie związki, o większych współczynnikach korelacji i modele o większej adekwatności, uzyskuje się, kiedy w analizach wykorzystuje się współczynnik Sk1 zamiast Sk. Jest to zrozumiałe, gdyż Sk1, ujmując stosunek dwóch wymiarów granicznych, lepiej opisuje kształt ziaren (zob. punkt 2.5.5). Jako miarę współczynnika kształtu wybrano $Sk1_m$, czyli współczynnik kształtu o

największej częstości występowania w całej masie napełniacza. Dalej wielkość ta będzie określana w skrócie jako współczynnik kształtu i oznaczana Sk1.

Wstępne analizy statystyczne pokazały, że niecelowe jest wprowadzenie do poszukiwanych modeli, jako czynników niezależnych, parametrów rozkładów statystycznych średnicy ziaren i współczynnika kształtu. Użyte w badaniach napełniacze cechuje podobny, szeroki rozrzut obu wielkości. Wynika to z zamierzonego wyboru napełniaczy nieselekcjonowanych ani co do średnicy, ani co do współczynnika kształtu. Jedynie napełniacze sferyczne posiadają bardzo wąski rozrzut współczynnika kształtu. Dodatkowym argumentem za pominięciem w modelach parametrów rozkładów statystycznych D i Sk1 jest obserwowany niewielki wpływ tych charakterystyk na właściwości reologiczne polimerów z niską zawartością napełniaczy. Dotyczy to szczególnie rozkładu średnicy ziaren [227].

Ostatecznie modele doświadczalne lepkości przyjęto opisać ogólną zależnością:

$$\eta_r = f(D, Sk1, V, I[D, Sk1], I[D, V], I[Sk1, V]) \tag{91}$$

gdzie: I[a,b] – interakcja czynników niezależnych.

Ponieważ nie był znany charakter tej zależności, przeprowadzono szereg prób, wykorzystując różne postacie modeli. Badano funkcje w postaci wielomianów do czwartego stopnia, funkcje potęgowe i logarytmiczne i ich kombinacje. Na podstawie uzyskiwanych poziomów adekwatności i wartości współczynników korelacji ostatecznie wybrano funkcję w postaci wielomianu drugiego stopnia z interakcjami jako iloczynami pierwszego stopnia:

$$\eta_r = a_0 + a_D D + a_V V + a_S Sk1 + a_{DD} D^2 + a_{VV} V^2 + a_{SS} Sk1^2 + a_{DV} DV + a_{DS} DSk1 + a_{VS} VSk1 \tag{92}$$

gdzie a_{ij} to współczynniki modelu.

Mimo nieskomplikowanej postaci, wielomian drugiego stopnia pozwala na uwzględnienie nieliniowości, jakiej można się spodziewać w opisywanych zależnościach.

3.2. Badane kompozyty

W programie badań lepkości wykorzystano kompozyty polietylenu i polistyrenu z następującymi napełniaczami: mikrokule I – IV, mikrosfery I i II, grafit, mika I i II, kaolin I i II, talk I i II, kreda I i II, wollastonit, dolomit, baryt, krzemionka I i II oraz sadza. Wybierając napełniacze starano się, aby ziarna różniły się w szerokim zakresie cechami geometrycznymi, wybranymi jako czynniki niezależne modeli.

Przygotowano kompozyty zawierające 5% i 10% objętościowo napełniaczy. W kilku przypadkach, celem porównania, przygotowano kompozyty z 18% zawartością napełniaczy.

3.3. Metodyka badań

Badania lepkości przeprowadzono za pomocą dwóch reometrów: kapilarnego i rotacyjnego. Zastosowanie dwóch reometrów pozwoliło na badania w szerokim zakresie szybkości ścinania. Reometr rotacyjny pozwala na badania przy niskich szybkościach ścinania (poniżej $30 s^{-1}$), przy wyższych szybkościach daje wyniki mniej dokładne, a reometr kapilarny wykorzystywany jest do badań przy wyższych szybkościach ścinania (do $1000 s^{-1}$). Reometr kapilarny typu tłokowego skonstruowano w Zakładzie Przetwórstwa i Stosowania Tworzyw Sztucznych Politechniki Śląskiej. Lepkościomierz ten współpracuje z maszyną wytrzymałościową FPZ 100/1 firmy „Fritz Heckert". Maszyna wytrzymałościowa poprzez przetwornik analogowo–cyfrowy połączona jest z komputerem klasy PC. Na rys. 22 pokazano uproszczony schemat stanowiska.

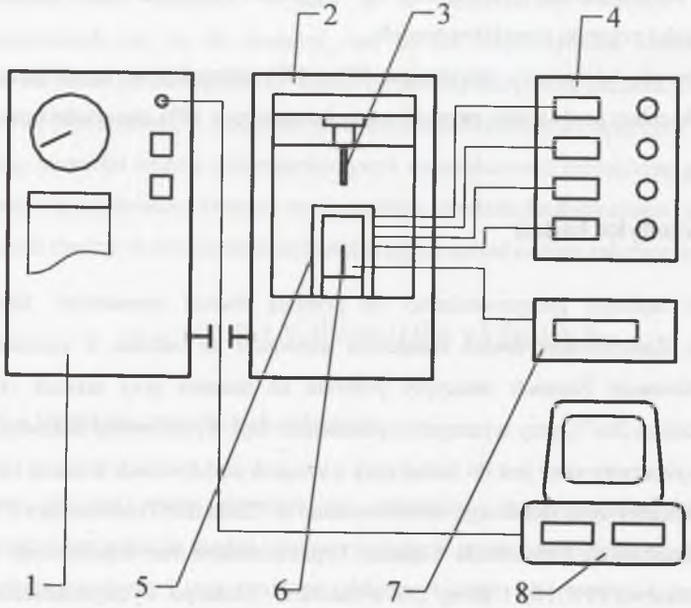
Celem uzyskania dostatecznej stabilizacji przepływu polimerów napełnionych i stabilizacji ułożenia napełniaczy w strudze, a także aby uniknąć konieczności prowadzenia korekty spadku ciśnienia na wejściu do kanału przepływowego (poprawki Bagleya), zastosowano kapilarę o długości 124 mm i średnicy 1,83 mm (L/D_K = 67,8). Poprawkę Bagleya pominięto także dlatego, że w realizowanych badaniach najistotniejsze są względne wartości lepkości, a mniej istotne bardzo dokładne wartości bezwzględne. Ponieważ dla przyjętego celu programu badawczego nieistotny jest wpływu temperatury na wyznaczane charakterystyki, wszystkie badania przeprowadzono w jednej temperaturze 190°C.

Podstawowe obliczenia dotyczące naprężeń ścinających, szybkości ścinania i lepkości prowadzono w oparciu o procedury reometrii kapilarnej [116,155,283,296]. Niekorygowaną

szybkość ścinania, $\bar{\gamma}_w$, przy ścianie kapilary obliczano na podstawie objętościowego natężenia przepływu, Q:

$$\bar{\gamma}_w = \frac{32\,Q}{\pi\,D_K^{\,3}} \tag{93}$$

gdzie: D_K – średnica kapilary.



Rys. 22. Schemat stanowiska obsługi reometru kapilarnego: 1 – układ sterowania maszyny wytrzymałościowej, 2 – rama maszyny wytrzymałościowej, 3 – tłok reometru, 4 – układ sterowania systemem ogrzewania, 5 – cylinder reometru, 6 – kapilara, 7 – układ pomiaru temperatury, 8 – komputer klasy PC

Fig. 22. Schematic diagram of the stand for capillary rheometer service: 1 – control system of testing machine, 2 – frame of testing machine, 3 – plug of rheometer, 4 – control system of heaters, 5 – barrel of rheometer, 6 – capillary, 7 – temperature measuring system, 8 – personal computer

Poziom naprężeń ścinających przy ścianie kapilary, τ_w, obliczano ze wzoru:

$$\tau_w = \frac{\Delta p}{4\,L/D_K} \tag{94}$$

gdzie Δp to spadek ciśnienia na długości kapilary.

Szybkość ścinania korygowano metodą Rabinowitscha–Mooneya, która polega na uwzględnieniu odchyleń profilu prędkości przepływu w kapilarze od parabolicznego. Zgodnie z tą metodą skorygowaną szybkość ścinania można obliczyć ze wzoru:

$$\dot{\gamma}_w = \bar{\gamma}_w \frac{3n'+1}{4n'} \tag{95}$$

gdzie współczynnik korekcyjny n' to różniczka:

$$n' = \frac{d(\ln\tau_w)}{d(\ln\bar{\gamma}_w)} \tag{96}$$

Potrzebna jest zatem znajomość zależności $\tau_w(\bar{\gamma}_w)$. Wyznaczano ją, dokonując aproksymacji metodą najmniejszych kwadratów wyników pomiaru szybkości ścinania i naprężeń ścinających. Przyjęto dwa modele postaci krzywej płynięcia:

(a) Ostwalda–de Waele:

$$\tau_w = k\,\bar{\gamma}_w^{\,n} \tag{97}$$

gdzie k, n to parametry modelu.

Wzór (97) można zapisać w równoważnej postaci:

$$\ln\tau_w = A + B\ln\bar{\gamma}_w \tag{98}$$

gdzie A= ln k, a B=n.

(b) Model w postaci równania kwadratowego oparty na modelu Ostwalda–de Waele:

$$\ln\tau_w = A + B\ln\bar{\gamma}_w + C(\ln\bar{\gamma}_w)^2 \tag{99}$$

gdzie A, B i C to współczynniki modelu.

Uzyskane po korekcie wartości τ_w i $\dot{\gamma}_w$ korelowano ze sobą w postać krzywej płynięcia $\tau_w = \tau_w(\dot{\gamma}_w)$ (stosując również modele (98) i (99)) lub w postać krzywych lepkości $\eta(\dot{\gamma}_w) = \tau(\dot{\gamma}_w)/\dot{\gamma}_w$. Ponieważ punkt przy ścianie kapilary został wybrany dowolnie i tylko dlatego, że obliczenia naprężeń i odkształceń są dla tego punktu najprostsze, przyjmuje się zatem, iż wskaźnik „w" można pominąć, a charakterystyki $\tau = \tau(\dot{\gamma})$ i $\eta(\dot{\gamma}) = \tau(\dot{\gamma})/\dot{\gamma}$ uznać za funkcje materiałowe opisujące właściwości reologiczne danego materiału. W prowadzonych badaniach najbardziej interesująca była lepkość względna, określona jako stosunek lepkości kompozytów do lepkości polimeru nienapełnionego $(\eta_r = \eta_s/\eta_0)$.

Drugim zastosowanym wiskozymetrem był reometr rotacyjny. Badania przeprowadzono na reometrze „Reotest 2" firmy VEB Prüfgeräte–Medingen. Urządzenie pozwala na badania w dwóch układach pomiarowych: cylinder – cylinder lub stożek – płyta. Ze względu na znaczne lepkości uplastycznionych,a szczególnie napełnionych polimerów zastosowano układ stożek płyta ze stożkiem o kącie $\alpha = 0.3°$. W badaniach na reometrze rotacyjnym nastawia się prędkość obrotową stożka i mierzy moment skręcający, jaki jest konieczny do uzyskania danej prędkości obrotowej. Na podstawie danych geometrycznych i zadanej prędkości obrotowej oblicza się szybkość ścinania w przestrzeni między stożkiem a płytą:

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\tan \alpha} \tag{100}$$

gdzie: ω – prędkość kątowa stożka, α – kąt stożka.

Naprężenia ścinające są funkcją momentu skręcającego i oblicza się je ze wzoru:

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R^3} \tag{101}$$

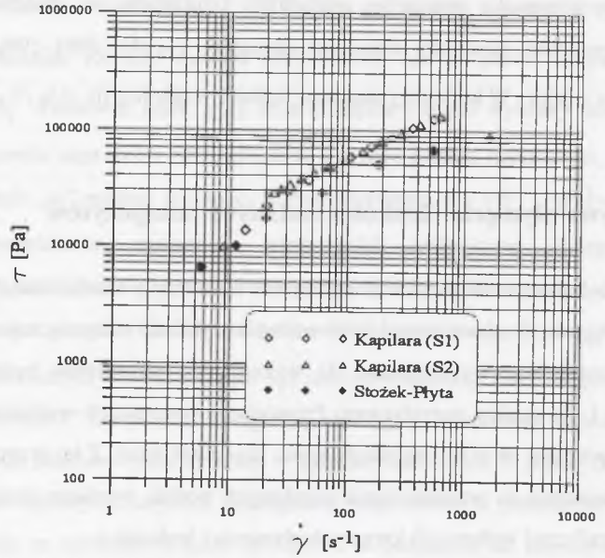
gdzie: M – moment skręcający, R – zewnętrzny promień stożka, będący jednocześnie zewnętrznym promieniem krążka ścinanego materiału.

Tak jak w przypadku pomiarów reometrem kapilarnym, na podstawie uzyskanych wyników wyznaczano parametry krzywych płynięcia $\tau = \tau(\dot{\gamma})$ (98), (99) oraz krzywych lepkości $\eta(\dot{\gamma}) = \tau(\dot{\gamma})/\dot{\gamma}$. W końcu wyznaczano lepkość względną $(\eta_r = \eta_s/\eta_0)$.

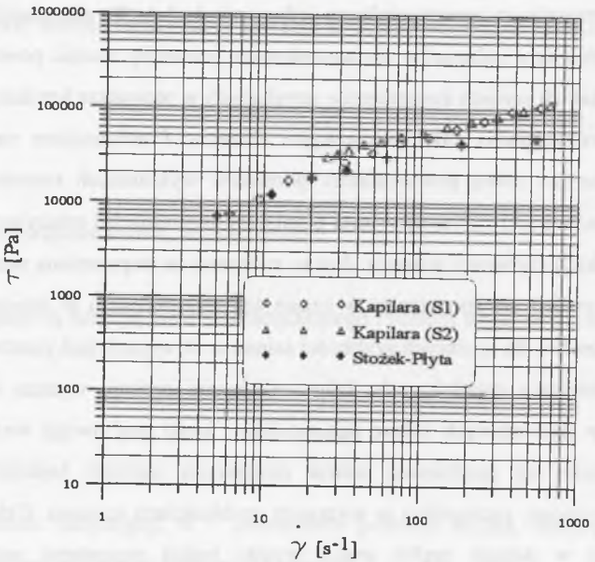
3.4. Krzywe płynięcia i lepkości badanych kompozytów

Badania reologiczne wszystkich kompozytów dostarczyły bardzo dużej ilości wyników liczbowych. Łącznie uzyskano ponad 3000 wartości szybkości ścinania, naprężeń ścinających i lepkości. Zostały one wykorzystane do wyznaczenia parametrów budowanych modeli empirycznych i ich analizy statystycznej. Przytoczenie wszystkich wartości liczbowych jest niecelowe ze względu na małą czytelność wielu dziesiątek tabel. Z tej przyczyny prezentację wyników ograniczono do przedstawienia uzyskanych modeli, wyników analiz statystycznych oraz postaci graficznej wybranych krzywych płynięcia i lepkości.

Badania w reometrze kapilarnym przeprowadzono w dwóch seriach (S1, S2). W poszczególnych seriach stosowano różne napełniacze i te same polimery nienapełnione. Na reometrze rotacyjnym przeprowadzono jedną serię badań. Wyniki dwóch serii pomiarów reometrem kapilarnym polimerów nienapełnionych pozwoliły ocenić powtarzalność badań. Wyniki badań takich samych kompozytów uzyskanych w reometrze kapilarnym i rotacyjnym pozwoliły na rozszerzenie zakresu szybkości ścinania. Przedstawione na rys. 23 wyniki wskazują na bardzo dobrą powtarzalność pomiarów wykonanych reometrem kapilarnym. Jednocześnie można zauważyć, że wyniki pomiarów kapilarnych i rotacyjnych pokrywają się jedynie dla niskich szybkości ścinania. Jest to związane ze wspomnianą wcześniej dysypacją energii, jakiej można się spodziewać w czasie ścinania polimeru w reometrze rotacyjnym, szczególnie wyraźną dla wyższych szybkości ścinania. Dysypacja jest jeszcze wyraźniejsza w badaniach polimerach napełnionych, które najczęściej cechuje wyższa lepkość (rys. 24, rys.25). Wpływ zauważonych różnic jest mniejszy, kiedy pod uwagę weźmie się lepkości względne. Trzeba się spodziewać jednak mniejszych wartości lepkości względnej dla reometru rotacyjnego, szczególnie w wyższych szybkościach ścinania. Celem minimalizacji takiego efektu w dalszej części analiz wyniki badań reometrem rotacyjnym zostały wykorzystane jedynie dla niskich szybkości ścinania (do 50 s^{-1}).



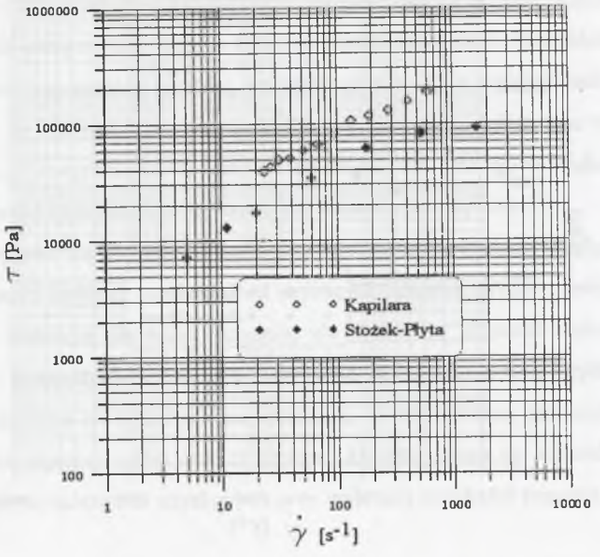
(a)



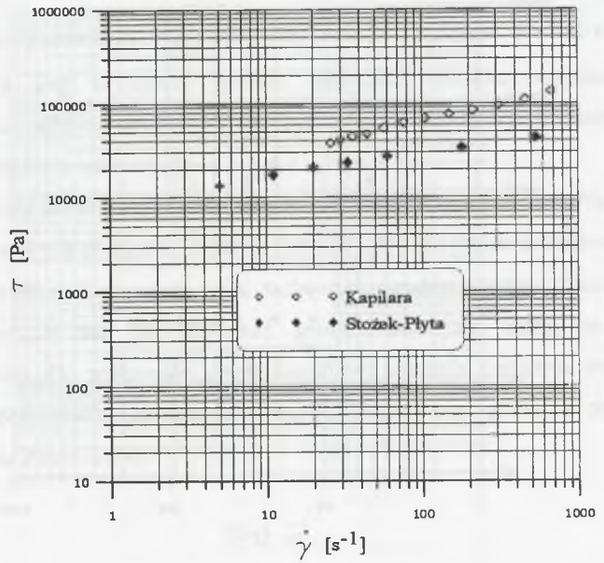
(b)

Rys. 23. Krzywe płynięcia nienapełnionego polietylenu (a) i polistyrenu (b) uzyskane w dwóch seriach badań reometrem kapilarnym (S1, S2) oraz reometrem rotacyjnym

Fig. 23. Flow curves of unfilled polyethylene (a) and polystyrene (b) obtained in two test series with capillary rheometer (S1, S2) and rotational rheometer



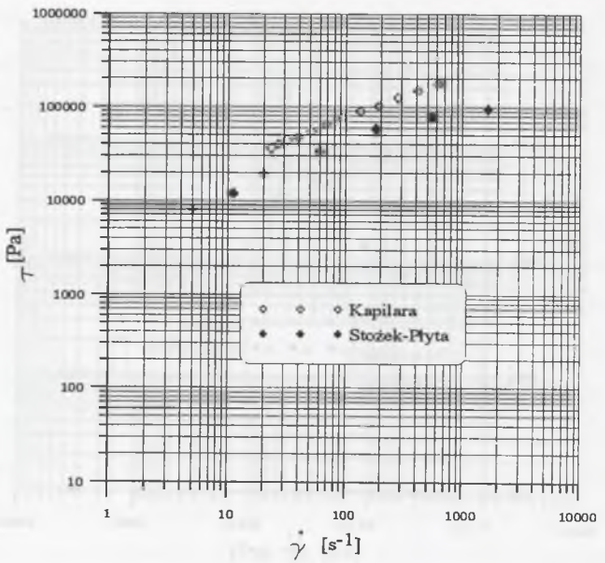
(a)



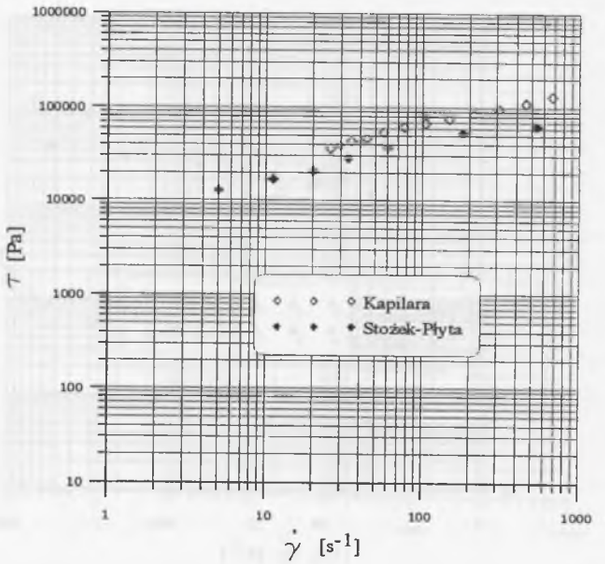
(b)

Rys. 24. Krzywe płynięcia polietylenu (a) i polistyrenu (b) napełnionych 10% obj. wollastonitem uzyskane w badaniach na reometrze kapilarnym i rotacyjnym

Fig. 24. Flow curves of polyethylene (a) and polystyrene (b) filled 10% vol. with wollastonite obtained with capillary and rotational rheometers



(a)



(b)

Rys. 25. Krzywe płynięcia polietylenu (a) i polistyrenu (b) napełnionych 10% obj. mikrokulami szklanymi II uzyskane w badaniach na reometrze kapilarnym i rotacyjnym

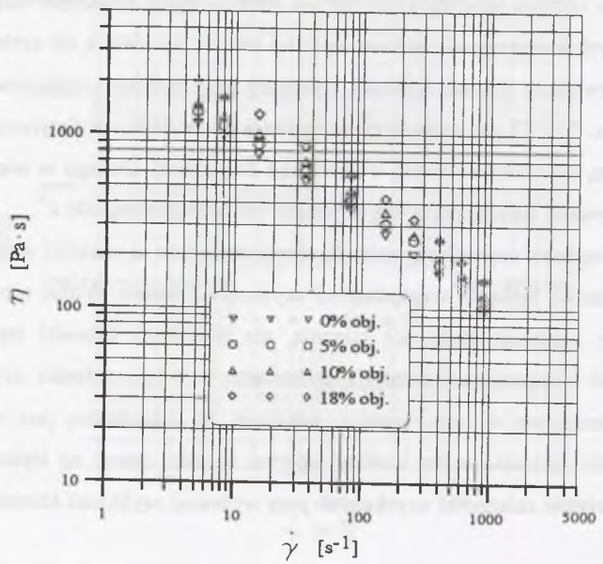
Fig. 25. Flow curves of polyethylene (a) and polystyrene (b) filled 10% vol. with glass micro–beads II obtained with capillary and rotational rheometers

Porównując różnice lepkości kompozytów napełnionych w różnym stopniu zauważono, że dla niektórych kompozytów różnice lepkości prawie nie zależą od szybkości ścinania, a dla innych największe różnice lepkości wystąpiły przy niskich szybkościach ścinania. Dla ilustracji na rys. 26 i 27 pokazano krzywe lepkości polietylenu i polistyrenu napełnionych w różnym stopniu, odpowiednio kredą techniczną i dolomitem. Dlatego w większości dalszych analiz porównywano lepkości przy szybkościach ścinania poniżej 100 s^{-1}.

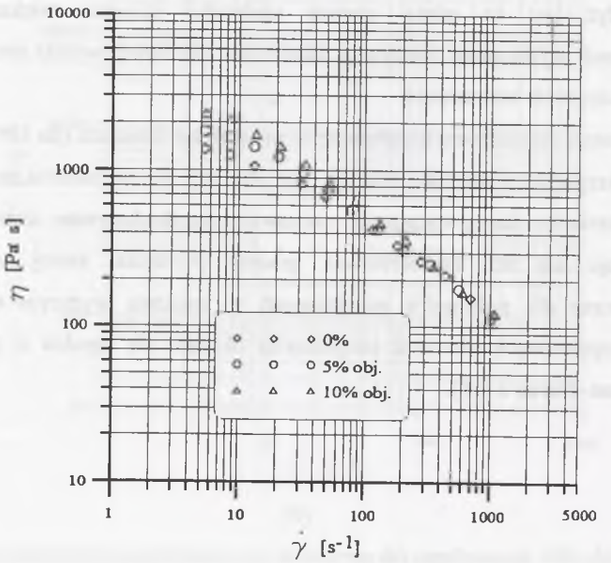
Dla oceny wpływu napełniaczy na lepkość najistotniejsze są wartości względne. Na rys. 28 pokazano zależność lepkości względnej od szybkości ścinania. Widać niewielki spadek tej wielkości przy wzroście szybkości ścinania, ale wzajemne stosunki lepkości względnej poszczególnych kompozytów pozostają zachowane w całym zakresie szybkości ścinania. Krzywe, zamieszczone na tym rysunku, wskazują, że uzasadniony jest wybór jednej czy dwóch szybkości ścinania celem analizy wpływu kształtu ziaren na lepkość. Możliwe jest bowiem uogólnienie zależności uzyskanych przy wybranej szybkości ścinania na cały badany zakres.

Wobec powyższych rezultatów, w dalszych analizach posłużono się wynikami uzyskanymi przy jednej niskiej szybkości ścinania $\dot{\gamma} = 50\ s^{-1}$. W kilku przypadkach, celem porównania, przeprowadzono obliczenie dla szybkości ścinania $\dot{\gamma} = 300\ s^{-1}$. Wartość tę wybrano, gdyż jest to górna granica szybkości ścinania większości procesów technologicznych wytłaczania, metody przetwórstwa, dla której wyniki niniejszej rozprawy winny być szczególnie interesujące

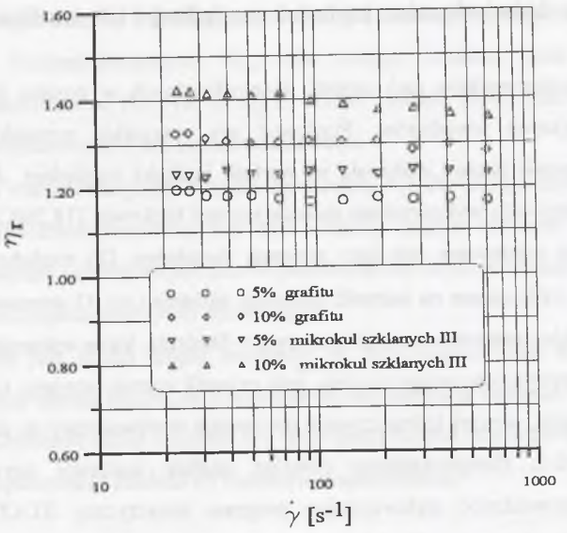
Wprowadzenie do polimeru napełniaczy w niewielkich ilościach (do 10% obj.) powoduje przesunięcie krzywych płynięcia i lepkości (rys. 26 i 27), ale nie zmienia reologicznej natury badanych materiałów. Kompozyty nadal zachowują pseudoplastyczny charakter (rys. 24 do 27). Nie daje się też zaobserwować granicy płynięcia, której to istnienie jest charakterystyczne dla polimerów napełnionych w znacznie wyższym stopniu. Lepkość polimerów napełnionych ziarnami sferycznymi okazała się zgodna z przewidywaniami modelu Marona–Pierce'a (16).



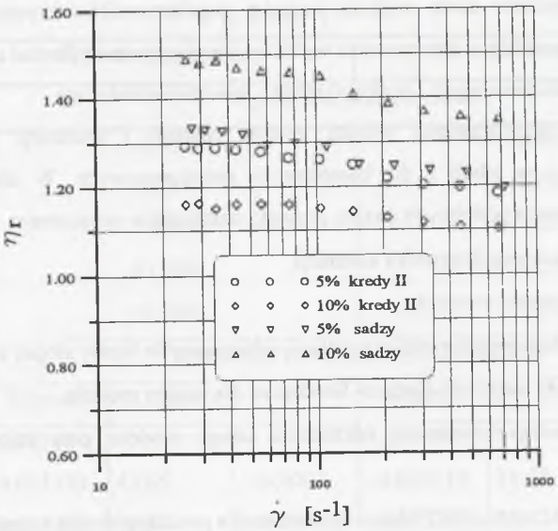
Rys. 26. Krzywe lepkości polietylenu napełnionego w różnym stopniu kredą strącaną I
Fig. 26. Viscosity curves of polyethylene filled to different extend with precipitated calcium carbonate



Rys. 27. Krzywe lepkości polistyrenu napełnionego w różnym stopniu dolomitem
Fig. 27. Viscosity curves of polystyrene filled to different extend with dolomite



(a)



(b)

Rys. 28. Zależność lepkości względnej, η_r, od szybkości ścinania, $\dot{\gamma}$, dla polietylenu napełnionego grafitem i mikrokulami szklanymi III (a) oraz polistyrenu napełnionego kredą II i sadzą (b)
Fig. 28. The dependence of relative viscosity, η_r, on shear rate, $\dot{\gamma}$, for polyethylene filled with graphite and glass micro–beads III (a) and polystyrene filled with chalk II and carbon black (b)

3.5. Modele doświadczalne lepkości względnej i ich analiza

Wartości współczynników (a_{ij}) modeli doświadczalnych w postaci (92) poszukiwano metodą najmniejszych kwadratów. Ponieważ nie wszystkie czynniki wymienionego wielomianu w sposób istotny wpływają na wartość lepkości względnej, dokonano selekcji czynników. Do tego celu wykorzystano metodę regresji krokowej [18,200,202]. W metodzie tej każdy czynnik traktowany jest jako zmienna niezależna. Do modelu przyjmowane są czynniki istotnie wpływające na wartość zmiennej zależnej (η_r). O wprowadzeniu czynnika do modelu decyduje cząstkowa wartość statystyki t–Studenta, która wskazuje, o ile się zmieni wartość takiej statystyki dla całego modelu, jeśli czynnik zostaje przyjęty. Graniczną wartość statystyki t–Studenta, poniżej której czynnik nie zostaje wprowadzony do modelu, określono na poziomie t=2.0. Przeprowadzono również analizę wariancji uzyskanych modeli. Obliczenia przeprowadzono wykorzystując program statystyczny STATGRAPHICS 5.0 firmy Statistical Graphics Corp. W obliczeniach przyjęto poziom istotności równy 0,05.

Należy zaznaczyć, że dla niektórych, bardziej skomplikowanych postaci modeli empirycznych uzyskano nieco większe wartości współczynników korelacji. Różnice były jednak bardzo niewielkie, a interpretacja wyników i wykorzystanie formuł aproksymacyjnych w procedurach obliczeniowych i praktyce byłyby znacznie utrudnione.

W tabeli 4 przedstawiono wyniki analizy regresji i wariancji dla kompozytów polietylenowych, a w tabeli 5 dla kompozytów polistyrenowych. W tabelach tych, jak i dalszych, dotyczących podobnych analiz, przyjęto następujące oznaczenia:

- R^2 – kwadrat współczynnika korelacji,
- ls – liczba stopni swobody,
- R^2_S – kwadrat współczynnika korelacji odniesiony do liczby stopni swobody,
- F_m – wartość statystyki Fishera–Snedecora dla całego modelu,
- P_m – prawdopodobieństwo odrzucenia całego modelu, przy założonym poziomie istotności,
- F_C – wartość statystyki Fishera–Snedecora dla poszczególnych czynników,
- P_C – prawdopodobieństwo, że przy założonym poziomie istotności przyjęty do modelu czynnik nie wpływa istotnie na wartość zmiennej zależnej.

W ocenie wartości liczbowych przedstawionych wielkości statystycznych istotne są następujące zasady [18,200,202]:

- Im większa jest wartość kwadratu współczynnika korelacji, szczególnie R^2_S, i wartość statystyki Fishera–Snedecora, F_m, dla całego modelu oraz im mniejsze prawdopodobieństwo, P_m, tym przyjęta postać modelu lepiej jest dopasowana do punktów pomiarowych i jest bardziej adekwatna.
- Im wyższa wartość statystyki Fishera–Snedecora, F_C, dla danego czynnika i mniejsza wartość prawdopodobieństwa, P_C, tym większy wpływ wywiera ten czynnik na zmienną zależną i mniejsze jest prawdopodobieństwo błędu polegającego na przyjęciu do modelu czynnika o wpływie nieistotnym.
- Im większa jest liczba stopni swobody, ls, tym większy jest nadmiar punktów pomiarowych ponad minimum konieczne do wyznaczenia wartości współczynników modelu. Uzyskanie dużej wartości R^2_S przy dużej liczbie stopni swobody świadczy o dobrym dopasowaniu modelu do wyników eksperymentu.

Tabela 4

Wyniki analizy regresji i wariancji zależności $\eta_r(D, V, Skl)$ dla kompozytów z polietylenem $\left(\dot{\gamma} = 50\ s^{-1}\right)$

	PE + 5% napełniaczy			PE + 10% napełniaczy		
	Wyniki dla całego modelu					
R^2	0,912			0,935		
R_S^2	0,887			0,906		
ls	30			27		
F_m	41,388			32,382		
P_m	< 0,0001			< 0,0001		
	Wyniki dla poszczególnych czynników					
Współczynnik.	Wartość	F_C	P_C	Wartość	F_C	P_C
a_0	1,198544			1,396761		
a_V	–0,015123	47,65	< 0,0001	–0,046719	19,78	0,0001
a_S	–0,014142	77,33	< 0,0001	–0,013213	81,43	< 0,0001
a_{VV}	0,000892	11,97	0,016	0,001567	8,08	0,0084
a_{SS}	0,0000403	56,54	< 0,0001	0,0000575	89,80	< 0,0001
a_{DV}				0,001579	10,28	0,0034
a_{DS}				–0,000329	8,12	0,0083
a_{VS}	0,000151	5,36	0,0273	0,000564	6,80	0,0147

Tabela 5

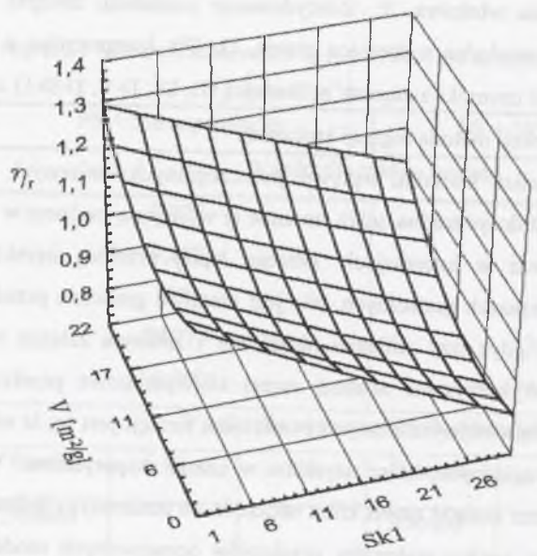
Wyniki analizy regresji i wariancji zależności $\eta_r(D, V, Sk1)$ dla kompozytów z polistyrenem $\left(\dot{\gamma} = 50\ s^{-1}\right)$

	PS + 5% napełniaczy			PS + 10% napełniaczy		
	Wyniki dla całego modelu					
R^2	0,922			0,944		
R_S^2	0,887			0,924		
ls	32			27		
F_m	59,717			34,4624		
P_m	< 0,0001			< 0,0001		
	Wyniki dla poszczególnych czynników					
Współczynnik	Wartość	F_C	P_C	Wartość	F_C	P_C
a_0	1,164069			1,450402		
a_V				–0,057567	15,16	0,006
a_S	–0,014143	78,77	< 0,0001	–0,011469	75,13	< 0,0001
a_{VV}	0,000324	67,08	< 0,0001	0,002222	14,78	0,0007
a_{SS}	0,000057	72,10	< 0,0001	0,000052	101,39	< 0,0001
a_{DV}				0,001520	9,75	0,0042
a_{DS}				–0,000386	11,93	0,0018
a_{VS}	0,000592	3,39	0,0750	0,000653	9,18	0,0053

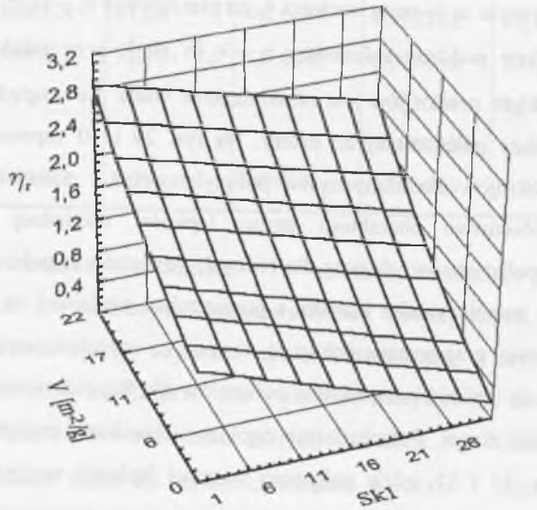
Rezultaty zaprezentowane w tabelach 4 i 5 wskazują, że dla obu polimerów uzyskano zależności podobne i o podobnych charakterystykach statystycznych. Otrzymane modele aproksymacyjne dobrze opisują uzyskane wyniki doświadczeń, o czym świadczą wysokie wartości współczynników korelacji R^2, R_S^2 i poziomy statystyk F_m dla modeli oraz niskie wartości prawdopodobieństwa odrzucenia przyjętych funkcji, P_m. Podobne postacie modeli empirycznych uzyskano także dla szybkości ścinania $\dot{\gamma} = 300\,s^{-1}$. Niewielkiemu obniżeniu uległy jednak współczynniki regresji R_S^2 (0,80 – 0,85). Przyczyny można poszukiwać w zwiększonej różnicy wyników uzyskanych dla tej szybkości ścinania w badaniach reometrem rotacyjnym i kapilarnym. Z analizy wpływu poszczególnych zmiennych niezależnych na lepkość względną jednoznacznie wynika, że najsilniejsze oddziaływanie wykazuje współczynnik kształtu, Sk1 (najwyższe wartości statystyk F_C i najmniejsze prawdopodobieństwa P_C dla a_S i a_{SS}). Mniejszy, ale również istotny wpływ na lepkość

wywiera powierzchnia właściwa, V. Zdecydowanie najsłabsze związki zaobserwowano pomiędzy lepkością względną a średnicą ziaren, D. Dla kompozytów z 5% zawartością napełniaczy wszystkie czynniki związane ze średnicą (D, D^2, D·V, D·Sk1) zostały usunięte z modeli w wyniku selekcji metodą 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 lepiej przebieg uzyskanych zależności prześledzić na ich obrazach graficznych. Nie jest możliwe graficzne przedstawienie obrazu uzyskanych funkcji, gdyż trzy zmienne niezależne i zmienna zależna tworzą przestrzeń czterowymiarową. Wykorzystane zostaną zatem trójwymiarowe przekroje tych funkcji. Pewnym ograniczeniem trójwymiarowych przekrojów funkcji jest to, iż nie można pokazać wartości lepkości względnych, które uzyskano w czasie eksperymentu. Wśród wszystkich napełniaczy nie można znaleźć nawet kilku takich, które posiadałyby jednakowe wartości D, V czy Sk1. Dlatego, oprócz wykresów przekrojów opracowanych modeli, przedstawiono wartości lepkości względnej odniesione do poszczególnych zmiennych niezależnych. W sensie matematycznym są to rzuty wartości η_r na płaszczyznę $\eta_r - D$, $\eta_r - V$ albo $\eta_r - Sk1$. Jako pierwsze analizie poddano zależności $\eta_r = \eta_r(V, Sk1)$, przy ustalonych wartościach średnicy, D. Możliwych przekrojów jest nieskończenie wiele. Ze względu na ich graficzne podobieństwo w pracy pokazano tylko cztery. Na rys. 29 i 30 zaprezentowano wykresy wspomnianych przekrojów dla kompozytów polietylenowych i polistyrenowych. Wykresy potwierdzają podobieństwo charakteru zmian lepkości względnej dla kompozytów polietylenowych i polistyrenowych oraz dla różnych poziomów napełnienia. Widoczny też jest istotny wpływ współczynnika kształtu i powierzchni właściwej na lepkość względną. Przedstawione wykresy przestrzenne pokazują, że wraz ze wzrostem wartości współczynnika kształtu zmniejsza się lepkość kompozytów polimerowych. Prawidłowość ta występuje także dla innych wielkości ziaren. Potwierdzenie ogólnego charakteru związku η_r i Sk1 można znaleźć też na rys. 31 i 32, gdzie pokazano wartości lepkości względnej, odniesione do współczynnika kształtu. Na rysunkach tych liniami ciągłymi zaznaczono ogólną tendencję zmiany lepkości względnej ze zmianą współczynnika kształtu. Parametry funkcji opisujących linie ciągłe wyznaczano metodą najmniejszych kwadratów.



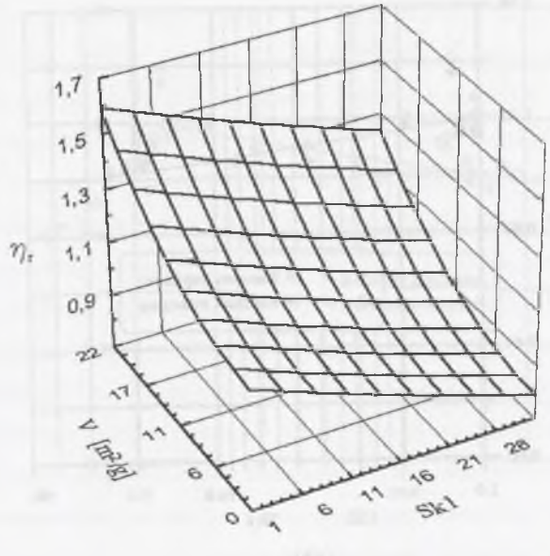
(a)



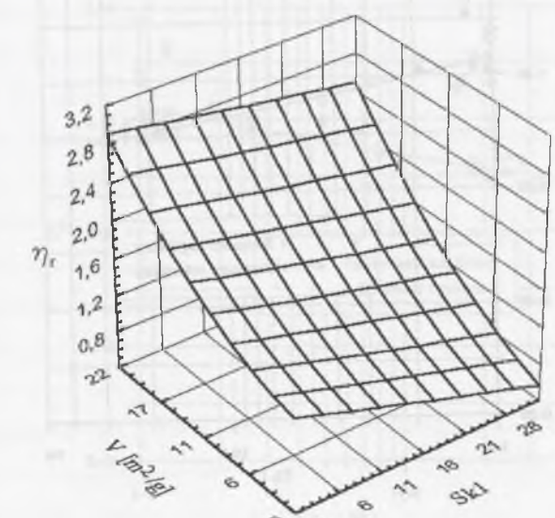
(b)

Rys. 29. Zależność lepkości względnej, η_r, od współczynnika kształtu, Sk1, i powierzchni właściwej, V, dla polietylenu napełnionego 5% (a) i 10% objętościowo (b) ($D_m = 50\ \mu m$, $\dot{\gamma} = 50 s^{-1}$)

Fig. 29. The dependence of relative viscosity, η_r, on aspect ratio, Sk1, and specific surface, V, for polyethylene filled 5% vol. (a) and 10% vol. (b) ($D_m = 50\ \mu m$, $\dot{\gamma} = 50 s^{-1}$)



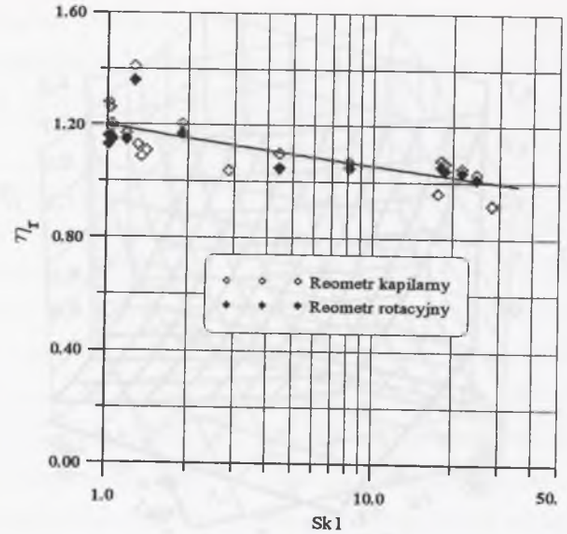
(a)



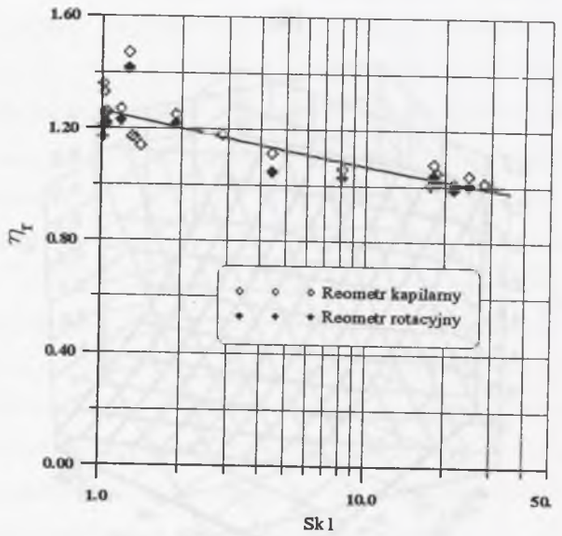
(b)

Rys. 30. Zależność lepkości względnej, η_r, od współczynnika kształtu ziaren, Sk1, i powierzchni właściwej, V, dla polistyrenu napełnionego 5% (a) i 10% objętościowo (b) ($D = 50\ \mu m$, $\dot{\gamma} = 50 s^{-1}$)

Fig. 30. The dependence of relative viscosity, η_r, on aspect ratio, Sk1, and specific surface, V, for polystyrene filled 5% vol. (a) and 10% vol. (b) ($D_m = 50\ \mu m$, $\dot{\gamma} = 50 s^{-1}$)



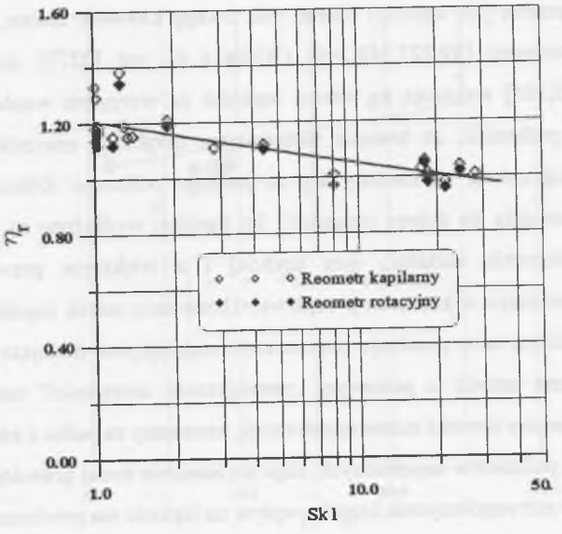
(a)



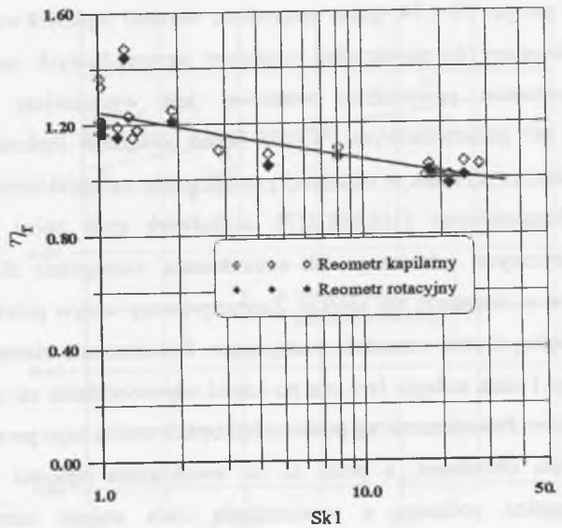
(b)

Rys. 31. Lepkość względna, η_r, odniesiona do współczynnika kształtu, Sk1, dla polietylenu napełnionego 5% (a) i 10% objętościowo (b)

Fig. 31. Relative viscosity, η_r, versus aspect ratio, Sk1, for polyethylene filled 5% vol. (a) and 10% vol. (b)



(a)



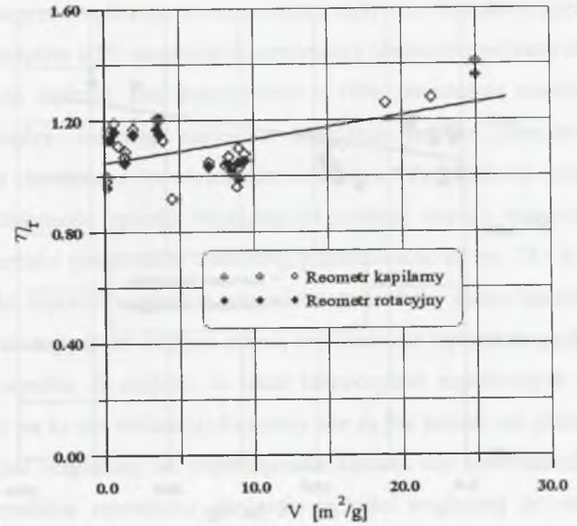
(b)

Rys. 32. Lepkość względna, η_r, odniesiona do współczynnika kształtu, Sk1, dla polistyrenu napełnionego 5% (a) i 10% objętościowo (b)

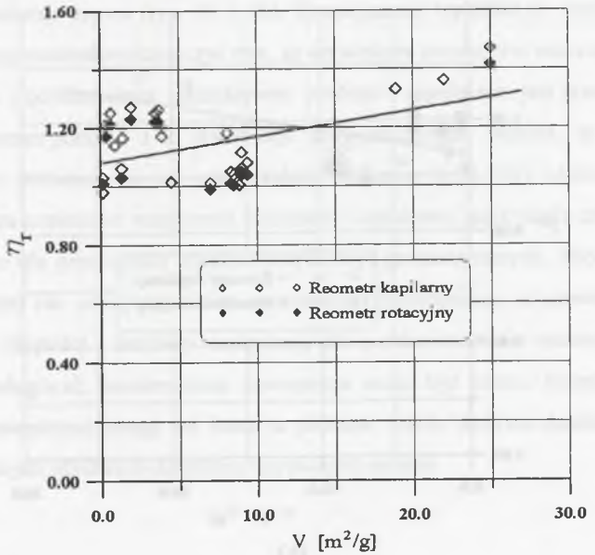
Fig. 32. Relative viscosity, η_r, versus aspect ratio, Sk1, for polyethylene filled 5% vol. (a) and 10% vol. (b)

Uzyskany rezultat jest zgodny, biorąc pod uwagę kierunek zmian, z wcześniejszymi danymi literaturowymi [89,227,248,249] (White i in. wg [227]), aczkolwiek niektóre doniesienia [120,156] wskazują na wzrost lepkości ze wzrostem współczynnika kształtu. Należy jednak podkreślić, że badania wcześniejsze dotyczyły znacznie mniejszej liczby napełniaczy i najczęściej ograniczały się do jednego polimeru. Zdaniem autora wyniki niniejszych badań dają się dobrze uzasadnić. Im bardziej wydłużone są ziarna napełniacza (większy współczynnik kształtu), tym szybciej i z większym prawdopodobieństwem następuje ich orientacja w kierunku przepływu. Ustawienie ziaren napełniaczy w kierunku przepływu powoduje, że w przekroju poprzecznym zajmują one mniejszą część całego pola przepływu. Można mówić o pozornym „zmniejszeniu zawartości" napełniacza w polu przepływu. Wzajemny kontakt ziaren napełniaczy, uznawany za jeden z istotnych czynników wzrostu lepkości polimerów napełnionych, staje się znacznie mniej prawdopodobny.

Mniej istotny niż współczynnik kształtu wpływ na lepkość ma powierzchnia właściwa. Ze wzrostem powierzchni właściwej napełniaczy wzrastają również lepkie opory przepływu, czego miarą jest wzrost lepkości względnej. Potwierdzają to także wyniki pomiarów zaprezentowane na rys. 33 i 34, gdzie zestawiono wartości lepkości względnej badanych kompozytów odniesione do powierzchni właściwej wprowadzonych napełniaczy. Wzrost lepkości ze wzrostem powierzchni właściwej jest wyraźniejszy w kompozytach polistyrenowych niż polietylenowych. Wyniki badań związków lepkości z powierzchnią właściwą napełniaczy, uzyskane w niniejszej pracy, zgodne są z niektórymi wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi [156,168,227], aczkolwiek prób opisu takich zależności formułami empirycznymi i bliższego ich uzasadnienia, szczególnie dla szerokiej gamy napełniaczy, autor w literaturze nie spotkał. Zaobserwowany wpływ powierzchni właściwej na lepkość względną można uzasadnić następująco. Powierzchnia ziaren to powierzchnia kontaktu polimeru i ciała stałego. Jest ona po części odpowiedzialna za opory wzajemnego ruchu obu ośrodków. Powiększenie tej powierzchni będzie wobec tego prowadzić 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. Warstwa polimeru na powierzchni ziaren powoduje, ze wzrasta objętość zajmowana przez ziarna napełniacza, a spada objętość uplastycznionego polimeru, który może ulegać ciągłej deformacji, czyli przepływowi. Zgodnie z przedstawionymi w rozdziale 1 analizami, wzrost objętości zajmowanej przez napełniacz i usztywnienie makrocząsteczek polimeru prowadzą do wzrostu lepkości.



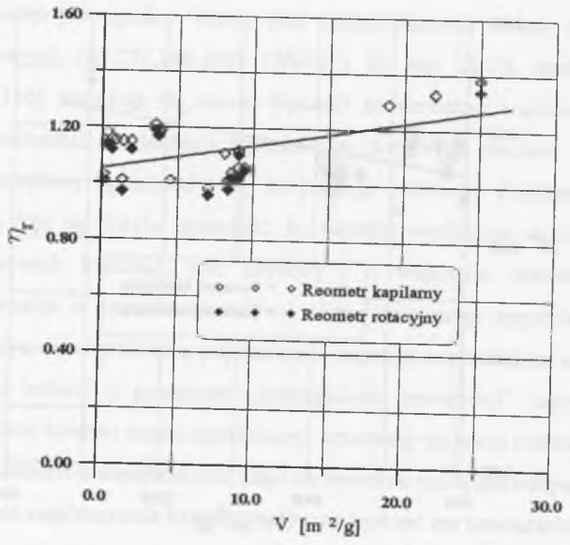
(a)



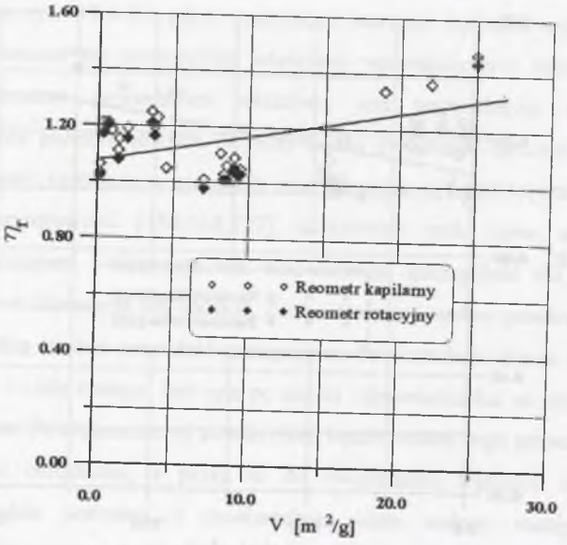
(b)

Rys. 33. Lepkość względna, η_r, odniesiona do powierzchni właściwej, V, dla polietylenu napełnionego 5% (a) i 10% objętościowo (b)

Fig. 33. Relative viscosity, η_r, versus specific surface, V, for polyethylene filled 5% vol. (a) and 10% vol. (b)



(a)

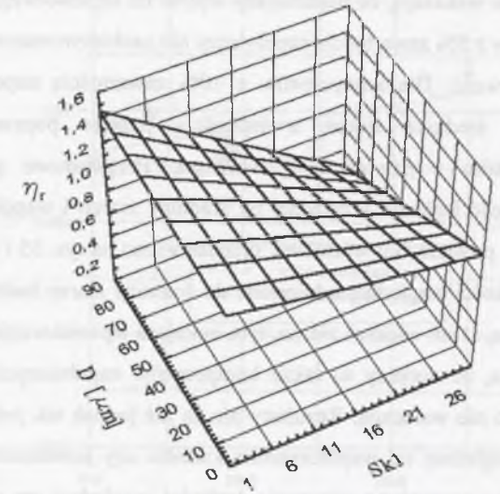


(b)

Rys. 34. Lepkość względna, η_r, odniesiona do powierzchni właściwej, V, dla polistyrenu napełnionego 5% (a) i 10% objętościowo (b)

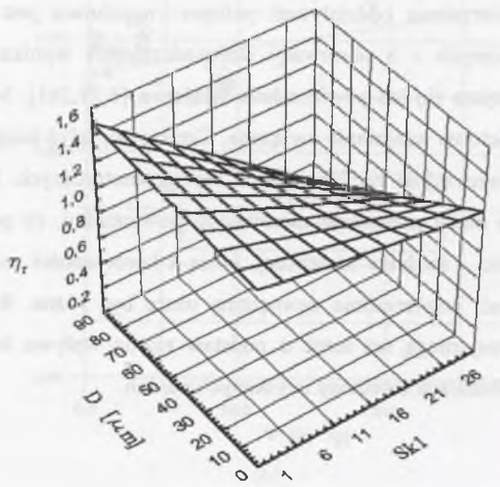
Fig. 34. Relative viscosity, η_r, versus specific surface, V, for polystyrene filled 5% vol. (a) and 10% vol. (b)

Analizy statystyczne wskazują, że najmniejszy wpływ na lepkość względną ma średnica ziaren. Dla kompozytów z 5% zawartością napełniaczy nie zaobserwowano istotnego wpływu średnicy ziaren na lepkość. Dla kompozytów z 10% zawartością napełniaczy uzyskano zależności pomiędzy średnicą ziaren a lepkością jedynie poprzez interakcje ze współczynnikiem kształtu i powierzchnią właściwą. Przykładowe przekroje funkcji, przedstawiające zależność lepkości względnej od średnicy ziaren i współczynnika kształtu, przy ustalonej wartości powierzchni właściwej, przedstawiono na rys. 35 i 36. Na rys. 37 i 38 pokazano wartości lepkości względnej odniesione do średnicy ziaren badanych napełniaczy. Wyniki badań wskazują, iż im większe ziarna, tym mniejsza lepkość względna kompozytów. Z rys. 37 i 38 wynika, że dotyczy to także kompozytów napełnionych w 5%, mimo iż uzyskane modele na to nie wskazują. Rezultaty nie są już jednak tak jednoznaczne jak dla zależności lepkości względnej od współczynnika kształtu czy powierzchni właściwej. Dla większości przypadków zauważono obniżenie lepkości względnej ze wzrostem średnicy ziaren. Prawidłowość tę można też zauważyć na podstawie rys. 35 – 38. Istnieją jednak obszary dziedziny opracowanych modeli, dla których widoczny jest niewielki wzrost lepkości ze wzrostem średnicy ziaren (rys. 35 i 36). Zmniejszenie lepkości ze wzrostem średnicy ziaren napełniaczy można wytłumaczyć tym, że im większe ziarna, tym masa napełniacza jest bardziej zwarta i powierzchnia oddziaływań polimer – napełniacz jest przez to mniejsza. Z obliczeń geometrycznych i z obserwacji doświadczalnych wynika, że ze wzrostem wielkości ziaren zmniejsza się ich powierzchnia właściwa [6,21,261]. Można zatem uznać obie wielkości za częściowo wzajemnie związane. Częściowo, gdyż ścisłą zależność można wykazać jedynie dla precyzyjnie zdefiniowanych brył geometrycznych. Rzeczywiste ziarna posiadają bardziej lub mniej rozwinięte nierówności powierzchni, co powoduje, że nawet przy tej samej objętości i średnicy zastępczej, którą z konieczności musimy się w opisie napełniaczy posługiwać, powierzchnia zewnętrzna może być różna. Różnice rozwinięcia powierzchni zewnętrznej mogą też leżeć u podstaw różnic wpływu średnicy na lepkość względną w różnych obszarach dziedziny uzyskanych modeli.



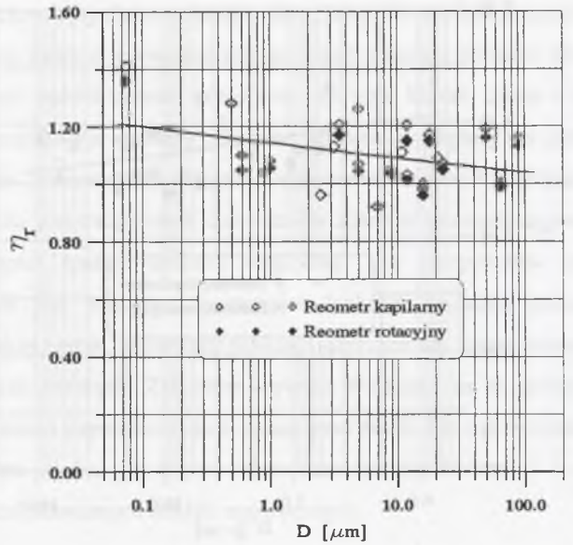
Rys. 35. Zależność lepkości względnej, η_r, od współczynnika kształtu, Sk1, i średnicy, D, dla kompozytów polietylenowych napełnionych 10% obj. ($V = 1\ m^2/g$, $\dot{\gamma} = 50\,s^{-1}$)

Fig. 35. The dependence of relative viscosity, η_r, on aspect ratio, Sk1, and diameter, D, for polyethylene composites filled 10% vol. ($V = 1\ m^2/g$, $\dot{\gamma} = 50\,s^{-1}$)

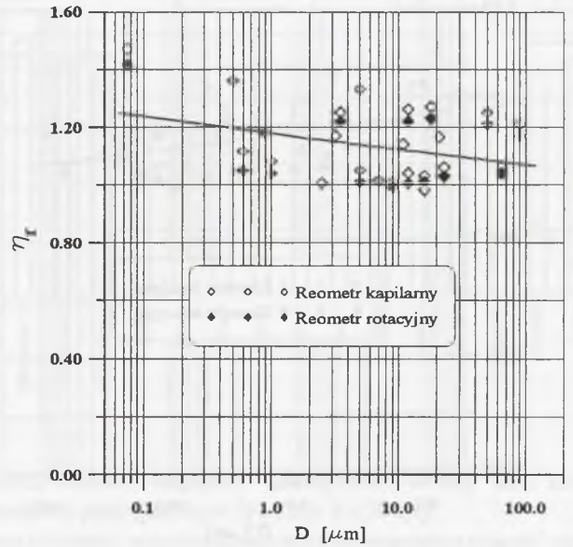


Rys. 36. Zależność lepkości względnej, η_r, od współczynnika kształtu, Sk1, i średnicy, D, dla kompozytów polistyrenowych napełnionych 10% obj. ($V = 1\ m^2/g$, $\dot{\gamma} = 50\,s^{-1}$)

Fig. 36. The dependence of relative viscosity, η_r, on aspect ratio, Sk1, and diameter, D, for polystyrene composites filled 10% vol. ($V = 1\ m^2/g$, $\dot{\gamma} = 50\,s^{-1}$)



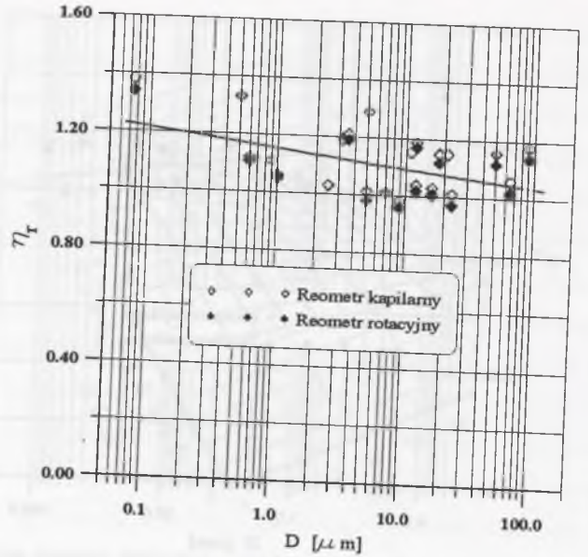
(a)



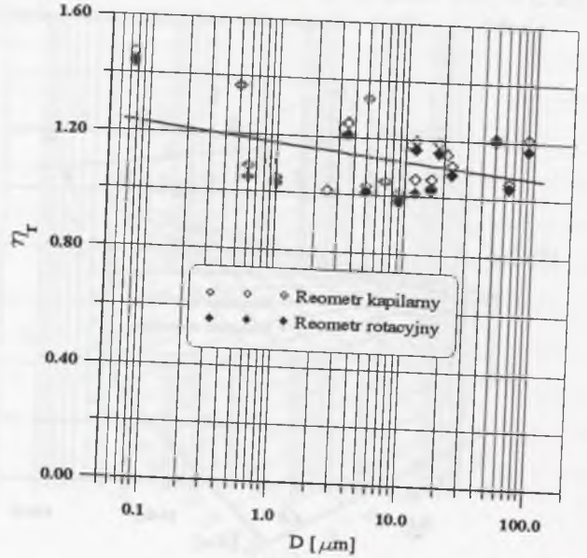
(b)

Rys. 37. Lepkość względna, η_r, odniesiona do średnicy ziaren, D, dla polietylenu napełnionego 5% (a) i 10% objętościowo (b)

Fig. 37. Relative viscosity, η_r, versus particles diameter, D, for polyethylene filled 5% vol. (a) and 10% vol. (b)



(a)

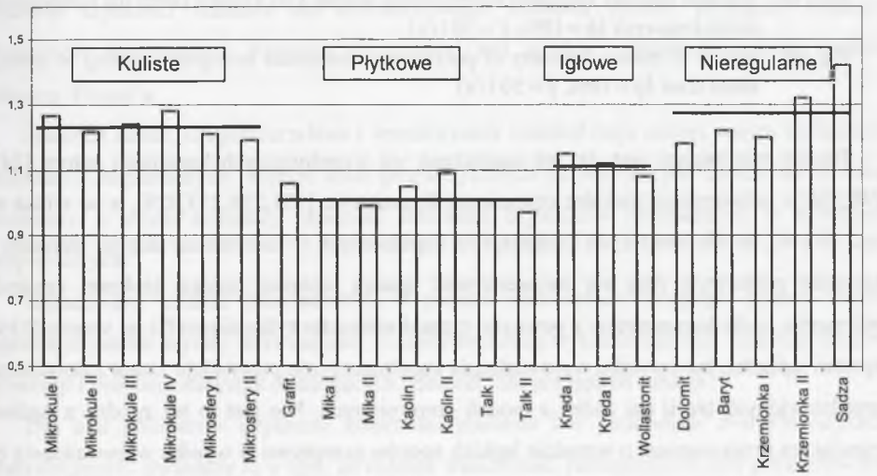


(b)

Rys. 38 Lepkość względna, η_r, odniesiona do średnicy ziaren, D, dla polistyrenu napełnionego 5% (a) i 10% objętościowo (b)

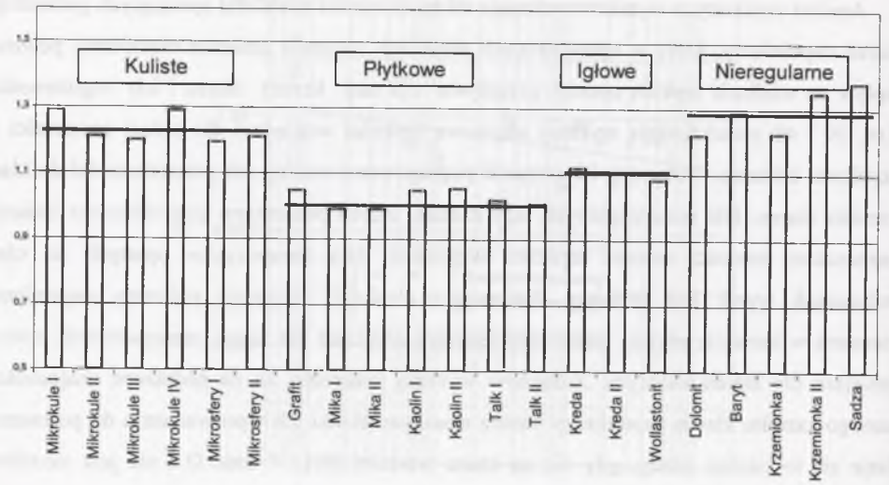
Fig. 38. Relative viscosity, η_r, versus particles diameter, D, for polystyrene filled 5% vol. (a) and 10% vol. (b)

Analiza uzyskanych wyników wskazuje także, iż oprócz wielkości opisujących geometrię ziaren napełniaczy, które w opracowanych modelach stanowią zmienne niezależne, pewien wpływ na wielkość lepkich oporów przepływu ma sam kształt ziaren i ich regularność. Rys. 39 i 40 przedstawiają wykresy słupkowe lepkości względnej dla jednej zawartości i szybkości ścinania. Wszystkie napełniacze pogrupowano według ich przynależności do klas kształtu ziaren. Dla poszczególnych klas kształtu ziaren poziomymi pogrubionymi liniami zaznaczono wartości średnie lepkości względnej. Dla kompozytów opartych na obu polimerach wynik jest podobny. Najmniejsze lepkości posiadają polimery napełnione ziarnami w kształcie płytek. Najwyższe lepkości uzyskano dla ziaren nieregularnych, nieco mniejsze dla ziaren kulistych. Załączone wykresy wskazują, że na podstawie znajomości samego kształtu ziaren napełniaczy można szacować skutki ich wprowadzenia do polimeru. Staje się to istotne wtedy, gdy nie są znane wartości Sk1, V oraz D i nie jest możliwe wykorzystanie przedstawionych modeli empirycznych.



Rys. 39. Wartości lepkości względnej uszeregowane według klas kształtu ziaren dla kompozytów polietylenowych $(\phi = 10\%, \dot{\gamma} = 50\,1/s)$

Fig. 39. Values of relative viscosity of polyethylene composites arranged according to particle shape class $(\phi = 10\%, \dot{\gamma} = 50\,1/s)$



Rys. 40. Wartości lepkości względnej uszeregowane według klas kształtu ziaren dla kompozytów polistyrenowych $(\phi = 10\%, \dot{\gamma} = 50\,1/s)$

Fig. 40. Values of relative viscosity of polystyrene composites arranged according to particle shape class $(\phi = 10\%, \dot{\gamma} = 50\,1/s)$

Bardzo interesujące jest, co już zauważano we wcześniejszych badaniach autora [247, 248,256] i potwierdzają niektóre doniesienia literaturowe [131,215,217,229], a co widać na rys. 39 i 40, że dla niektórych kompozytów napełnionych w niewielkim stopniu ziarnami o kształcie płytkowym daje się zaobserwować spadek lepkości poniżej lepkości czystych polimerów, a dla kompozytów z pewnymi typami mikrosfer tylko niewielki jej wzrost [135]. Spadku lepkości, jako wyniku wprowadzenia napełniaczy, nie przewiduje żadna z dotychczas przedstawionych teorii ani żaden z modeli empirycznych. Nie jest to też zgodne z ogólnie panującym przekonaniem o wzroście lepkich oporów przepływu w wyniku wprowadzenia do cieczy cząstek ciała stałego. Efekt zmniejszenia lepkości zanika przy wzroście zawartości napełniacza. Wskazuje to na istnienie, dla niektórych napełniaczy, mechanizmu obniżającego lepkość, konkurencyjnego w stosunku do wzrostu oporów przepływu. Na tym etapie badań efekt ten jest trudny do wytłumaczenia. Można przypuszczać, iż obniżeniu lepkości sprzyja poślizg cieczy na granicy ziaren czy też wzajemny poślizg płytek tworzących agregaty już przy poziomie naprężeń towarzyszących przepływowi lub niższym. Podobnie Kulichikhin i in. [131] upatrują przyczyny spadku lepkości w utworzeniu warstw łatwych do wzajemnego przesuwania. Salovey i Lakdawala [217] wiążą spadek lepkości kopolimerów styrenu, w

niewielkim stopniu napełnionych sadzą, ze wzrostem objętości swobodnej. Dokładne wytłumaczenie przyczyn obserwowanego zjawiska wymagałoby odrębnych badań.

3.6. Wnioski

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań oraz analizy opracowanych modeli empirycznych, wiążących cechy geometryczne ziaren napełniaczy z lepkością względną polimerów nimi napełnionych, można sformułować następujące wnioski:

Wprowadzenie do polimeru napełniaczy w niewielkich ilościach (do 10% obj.) powoduje wzrost lepkich oporów przepływu, ale nie zmienia się reologiczna natura badanych materiałów. Kompozyty zachowują pseudoplastyczny charakter, typowy dla polimerów nienapełnionych. W niewielkim stopniu wzrasta szybkość spadku lepkości ze wzrostem szybkości ścinania. Wzrost lepkości znacząco zależy od rodzaju napełniacza. W badanym zakresie szybkości ścinania nie zaobserwowano istnienia granicy płynięcia. Lepkość polimerów napełnionych ziarnami sferycznymi jest zgodna z przewidywaniami modelu Marona–Pierce'a.

Średnica ziaren, ich powierzchnia i współczynnik kształtu mają istotny wpływ na lepkość polimerów napełnionych. Wpływ cech geometrycznych na lepkość jest częściowo ze sobą związany, o czym świadczy obecność interakcji czynników niezależnych w modelach empirycznych.

Opracowane modele doświadczalne w postaci wielomianów drugiego stopnia dobrze opisują uzyskane wyniki doświadczeń, o czym świadczą wysokie wartości współczynników korelacji i poziomy statystyk oceniających adekwatność przyjętych funkcji.

Dla obu polimerów uzyskano zależności podobne i o podobnych charakterystykach statystycznych. Świadczy to o tym, że różnice właściwości reologicznych obu polimerów nie zmieniają istotnie charakteru wpływu cech geometrycznych ziaren napełniaczy na lepkość.

Największy wpływ na lepkość ma współczynnik kształtu, Sk1. Mniejszy, ale również istotny wpływ na lepkość wywiera powierzchnia właściwa, V. Najsłabsze związki zaobserwuje się pomiędzy lepkością względną, η_r, a średnicą ziaren, D. Ze wzrostem współczynnika kształtu ziaren lepkość kompozytów maleje, a ze wzrostem powierzchni właściwej napełniaczy lepkość wzrasta. Mniej jednoznaczne zmiany lepkości zaobserwuje się badając wpływ średnicy ziaren. W większości przypadków następuje spadek lepkości ze

wzrostem średnicy, istnieją jednak obszary dziedziny opracowanych modeli, w których zauważalna jest zależność odwrotna.

Obserwowane zależności można wytłumaczyć na podstawie analizy fizycznych podstaw wpływu napełniaczy na lepkość, a szczególnie analizy zachowania ziaren o różnym kształcie w czasie przepływu.

Oprócz wielkości opisujących geometrię ziaren napełniaczy pewien wpływ na lepkość ma kształt ziaren i ich regularność. Najmniejsze lepkości zaobserwowano dla kompozytów napełnionych w kształcie płytek. Najwyższe lepkości posiadają kompozyty napełnione ziarnami nieregularnymi, nieco mniejsze ziarnami kulistymi. A zatem, na podstawie znajomości samego kształtu ziaren napełniaczy można szacować skutki wprowadzenia ich do polimeru. Może to być wykorzystane w praktyce, kiedy nie są znane liczbowe wartości geometrycznych właściwości ziaren.

Dla niektórych kompozytów, napełnionych w niewielkim stopniu ziarnami o kształcie płytkowym, zaobserwowano spadek lepkości poniżej lepkości polimerów nienapełnionych. Nie jest to zgodne z wszystkimi do tej pory proponowanymi teoriami oraz z ogólnie panującym przekonaniem o wzroście lepkich oporów przepływu w wyniki wprowadzenia do cieczy cząstek ciała stałego. Efekt zmniejszenia lepkości zanika przy wzroście zawartości napełniacza. Wskazuje to na istnienie mechanizmu obniżającego lepkość, konkurencyjnego w stosunku wzrostu oporów przepływu. Obniżenie lepkości może wynikać z wzajemnego poślizgu płytek tworzących agregaty przy poziomie naprężeń niższym niż konieczny do wywołania przepływu. Wyjaśnienie zaobserwowanego zjawiska wymaga jednak bliższych badań.

WPŁYW CECH GEOMETRYCZNYCH ZIAREN NAPEŁNIACZY NA ROZSZERZENIE STRUGI

4.1. Wprowadzenie

Zależności pomiędzy rozszerzeniem strugi a cechami geometrycznymi ziaren napełniaczy są znacznie mniej rozpoznane aniżeli podobne związki opisujące lepkość. Poza jakościowymi obserwacjami przedstawionymi w rozdziale 1 oraz przybliżoną formułą (68), pośrednio wiążącą rozszerzenie strugi ze współczynnikiem kształtu, brak jest teorii i modeli empirycznych opisujących takie zależności. Autor nie spotkał też w literaturze doniesień opisujących badania wpływu jednocześnie wielu cech geometrycznych na rozszerzenie strugi polimerów napełnionych. Opracowanie modeli teoretycznych, opisujących wpływ cech geometrycznych na wartość rozszerzenia strugi, biorąc pod uwagę obecny stan teoretycznego i doświadczalnego rozpoznanie problemu, wydaje się bardzo trudne, jeśli w ogóle możliwe. Dlatego ze wszech miar celowe się staje bliższe eksperymentalne zbadanie wpływu cech geometrycznych ziaren napełniaczy na rozszerzenie strugi oraz opracowanie modeli empirycznych, wiążących cechy geometryczne ziaren ze zmianami rozszerzenia strugi, jakie wprowadzenie cząstek napełniaczy wywołuje. Przedstawione w rozdziale 3 zalety programu badawczego, uwzględniającego wpływ jednocześnie wielu cech geometrycznych na charakterystyki reologiczne, pozostają aktualne także w badaniach rozszerzenia strugi.

Postępując analogicznie jak w badaniach lepkości, spośród wielkości opisujących cechy geometryczne ziaren napełniaczy, w oparciu o wcześniejsze analizy teoretyczne i badania wstępne, jako czynniki niezależne poszukiwanych modeli empirycznych wybrano trzy podstawowe: średnica ziaren, D_m (oznaczana dalej D), powierzchnia właściwa, V, oraz współczynnik kształtu, $Sk1_m$ (oznaczany dalej Sk1). Także w tych badaniach wstępne analizy statystyczne pokazały, że parametry rozkładów statystycznych średnicy ziaren i współczynnika kształtu wybranych napełniaczy nie wpływają istotnie na rozszerzenie strugi. Dlatego nie wprowadzono ich jako zmienne niezależne do poszukiwanych modeli.

Dla celów określenia wpływu napełniaczy na zmiany rozszerzenia strugi, najistotniejsza jest względna zmiana rozszerzenia strugi:

$$B_r = \frac{B_s}{B_0} \tag{102}$$

gdzie: B_r – względny współczynnik rozszerzenia strugi, B_s – rozszerzenie strugi polimeru napełnionego, B_0 – rozszerzenie strugi polimeru nienapełnionego.

Przyjęto, podobnie jak w badaniach lepkości, ogólną postać modeli empirycznych rozszerzenia strugi:

$$B_r = f(D, Skl, V, I[D, Skl], I[D, V], I[Skl, V]) \tag{103}$$

gdzie: I[a,b] – interakcja czynników niezależnych.

Po wstępnych analizach, w których badano różne postacie modeli (wielomiany, funkcje potęgowe i logarytmiczne), wybrano funkcję w postaci wielomianu drugiego stopnia z interakcjami jako iloczynami pierwszego stopnia:

$$\begin{aligned} B_r = {} & b_0 + b_D D + b_V V + b_S Skl + b_{DD} D^2 + b_{VV} V^2 + \\ & + b_{SS} Skl^2 + b_{DV} D V + b_{DS} D Skl + b_{VS} V Skl \end{aligned} \tag{104}$$

gdzie b_{ij} to współczynniki modelu.

Argumenty przemawiające za przyjęciem takiej postaci modelu są takie same, jakie przedstawiono przy doborze postaci modeli lepkości względnej. Przy nieskomplikowanej postaci wielomian drugiego stopnia pozwala na uwzględnienie nieliniowości, a iloczyny czynników ujmują interakcje zmiennych niezależnych.

4.2. Badane kompozyty

Kompozyty do badań przygotowano tak samo jak do badań lepkości. W programie badań rozszerzenia strugi wykorzystano kompozyty polietylenu i polistyrenu z następującymi napełniaczami: mikrokule I – IV, mikrosfery I i II, grafit, mika I i II, kaolin I i II, talk I i II, kreda I i II, wollastonit, cięte włókno szklane, dolomit, baryt, krzemionka I i II oraz sadza.

Przygotowano kompozyty zawierające 5% i 10% objętościowo napełniaczy. Dla kilku napełniaczy badano również kompozyty z 18% zawartością napełniaczy.

4.3. Metodyka pomiaru rozszerzenia strugi

Badania rozszerzenia strugi prowadzono jednocześnie z badaniami lepkości, również w dwóch seriach (S1 i S2). Rozszerzenie strugi wyznaczano na odcinkach strug wytłoczonych z otworu reometru kapilarnego. Po wytłoczeniu odcinek strugi o długości około 5 cm schładzano i, aby uniknąć wpływu grawitacji, mierzono jego średnicę 1 cm od początku odcinka. Próbki mierzono w trzech kierunkach, prostopadłych do osi próbki i obliczano wartość średnią. Współczynnik rozszerzenia strugi obliczano, uwzględniając skurcz termiczny próbki, ze wzoru:

$$B = \frac{D}{d}\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^{1/3} \tag{105}$$

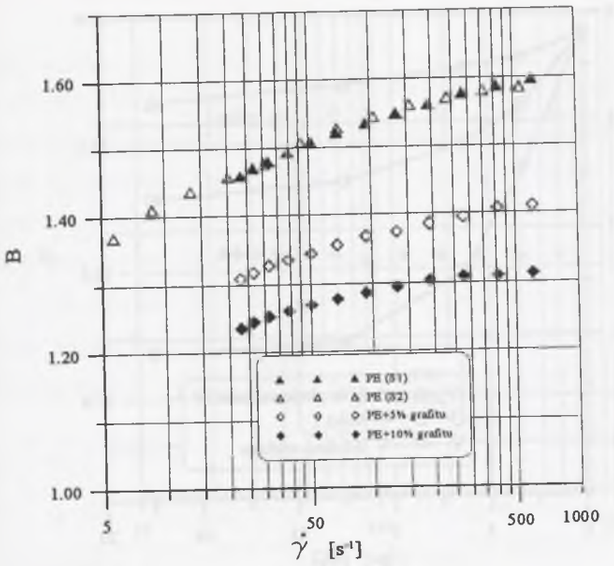
gdzie ρ_0 i ρ oznaczają odpowiednio gęstość polimeru napełnionego w temperaturze pomiaru i temperaturze wytłaczanie z reometru.

Próbki wytłaczano w temperaturze 190°C, a pomiaru średnicy dokonywano w temperaturze 20°C. Pomiaru dokonywano na trzech próbkach. W analizach wykorzystywano wartość średnią. Procedura pomiarowa została dokładnie opisana w pracach [275,282]. W niniejszych badaniach nie prowadzono jednak wygrzewania próbek, mających na celu całkowitą relaksację naprężeń, gdyż tak dla lepkości, jak i dla rozszerzenia strugi najistotniejszy był stosunek tych wielkości dla polimeru napełnionego i nienapełnionego (104). W czasie wygrzewania niektórych kompozytów napełnionych 10 i 18% obj. następowało wchłanianie przez napełniacz zawarty w polimerze oleju silikonowego, w którym prowadzono próby wygrzewania, co powodowało niezamierzony dodatkowy wzrost średnicy próbek.

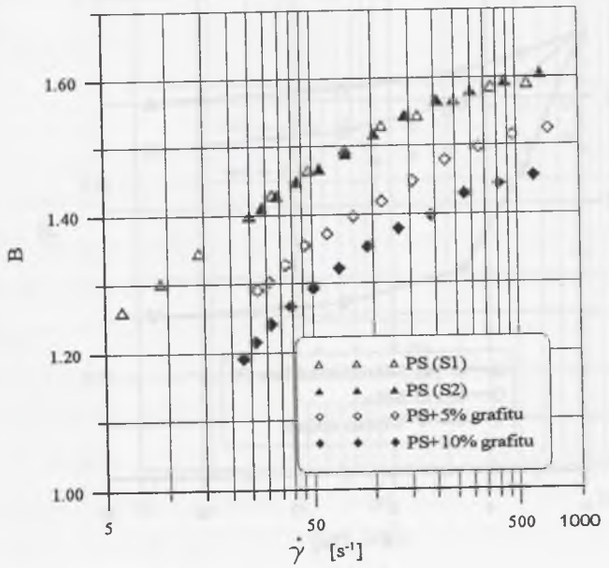
4.4. Wyniki badań rozszerzenia strugi

Współczynniki rozszerzenia strugi wyznaczano dla wszystkich kompozytów dla zakresu szybkości ścinania (5 – 1000 s^{-1}), to znaczy takiego jak w badaniach lepkości. Uzyskiwane w ten sposób krzywe $B(\dot{\gamma})$ stały się podstawą dalszych analiz. Tak jak poprzednio, zrezygnowano z przedstawiania wszystkich wartości liczbowych wyników pomiarów ze względu na ich ilość (około 2500) i niewielką czytelność w postaci stabelaryzowanej. Charakter uzyskanych krzywych $B(\dot{\gamma})$ nie odbiega od opisanego w części teoretycznej (porównaj rys.8 p.1.5). Na rys. 41 przedstawiono przykłady krzywych $B(\dot{\gamma})$ dla polimerów nienapełnionych oraz wybranych kompozytów polietylenowych i polistyrenowych napełnionych grafitem. Porównanie wyników uzyskanych w dwóch seriach badań wskazuje na dobrą ich powtarzalność. Przedstawione charakterystyki potwierdzają wskazaną w rozdziale 1 prawidłowość mówiącą, że wprowadzenie ziaren napełniaczy do osnowy polimerowej powoduje spadek rozszerzenia strugi. Spadek ten jest różny dla różnych napełniaczy i dla różnych ich zawartości. Na rys. 42 pokazano zależności rozszerzenia strugi od zawartości objętościowej napełniaczy. Z rysunku tego można wnioskować, co znajduje również potwierdzenie w literaturze [147,181,184] i było obserwowane we wcześniejszych badaniach autora [244–246,252–254], że spadek rozszerzenia strugi jest tym wyraźniejszy, im niższa jest zawartość napełniaczy.

Dla celów niniejszego opracowania, najistotniejszy jest względny spadek rozszerzenia strugi, opisany współczynnikiem B_r (rów. (104)). Na rys. 43 przedstawiono przykładowe zależności względnego współczynnika rozszerzenia strugi od szybkości ścinania dla wybranego kompozytu polietylenowego i polistyrenowego. Można zauważyć, iż wielkość B_r nie zależy istotnie od szybkości ścinania. Podobny charakter zależności $B_r(\dot{\gamma})$ uzyskano dla pozostałych kompozytów. Wobec takich wyników zdecydowano, tak jak przy analizie lepkości względnej, ograniczyć poszukiwania modeli rozszerzenia strugi do jednej podstawowej szybkości ścinania $\dot{\gamma} = 50\ s^{-1}$. Celem porównania przeprowadzono też obliczenia dla $\dot{\gamma} = 300\ s^{-1}$. Doboru szybkości ścinania dokonano na tych samych zasadach jak w przypadku rozważań dotyczących lepkości względnej.



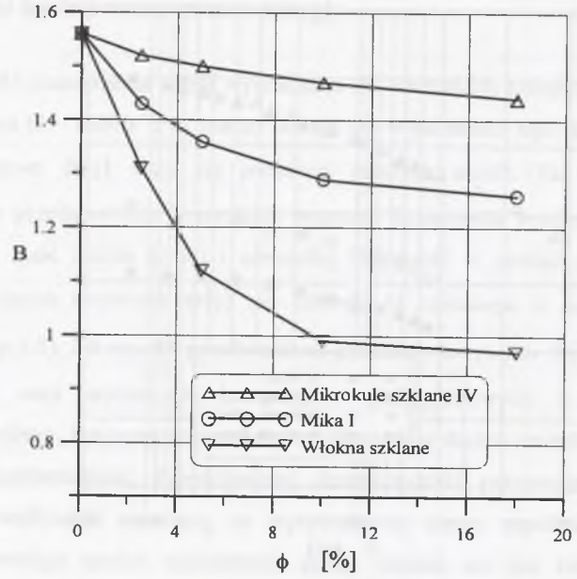
(a)



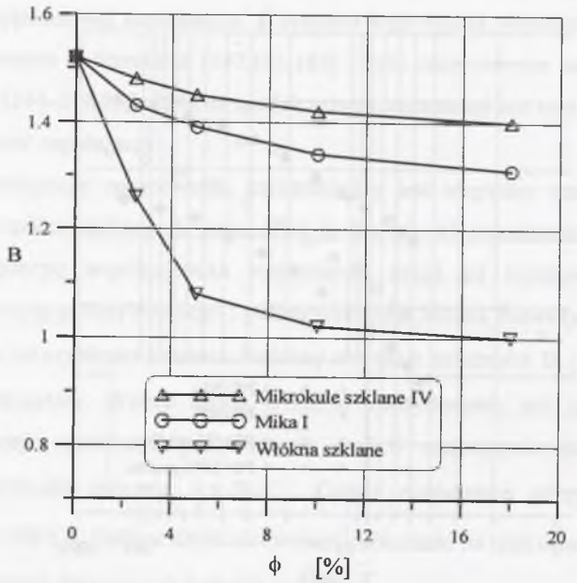
(b)

Rys. 41. Zależność współczynnika rozszerzenia strugi, B, od szybkości ścinania, $\dot{\gamma}$, dla polietylenu (a) i polistyrenu (b) nienapełnionych (serie badań S1 i S2) oraz napełnionych grafitem

Fig. 41. The dependence of die swell coefficient, B, on shear rate, $\dot{\gamma}$, for polyethylene (a) and polystyrene (b) unfilled (S1 and S2 series) and graphite filled



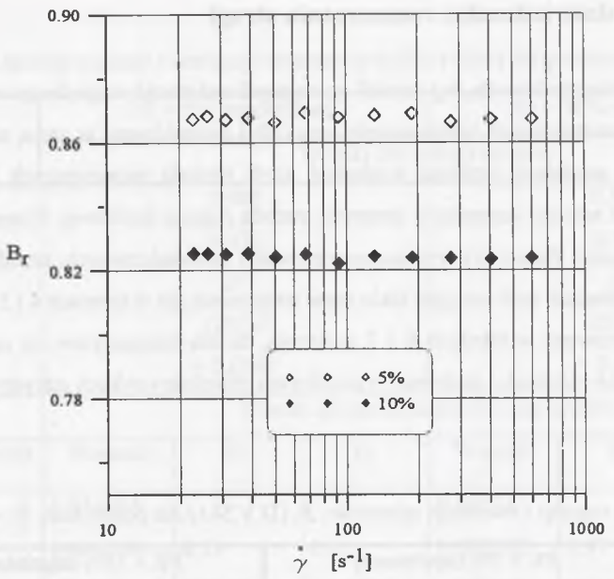
(a)



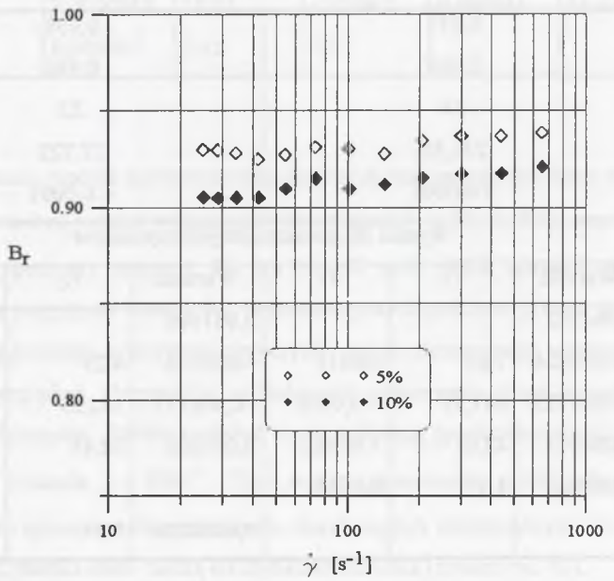
(b)

Rys. 42. Zależność współczynnika rozszerzenia strugi, B, od objętościowej zawartości, ϕ, dla polietylenu (a) i polistyrenu (b) napełnionych mikrokulami szklanymi, miką i włóknami szklanymi $\left(\dot{\gamma} = 300\ s^{-1}\right)$

Fig. 42. The dependence of die swell coefficient, B, on volume fraction, ϕ, for polyethylene (a) and polystyrene (b) filled with glass micro–beads, mica and glass fibres $\left(\dot{\gamma} = 300\ s^{-1}\right)$



(a)



(b)

Rys. 43. Zależność względnego współczynnika rozszerzenia strugi, B_r, od szybkości ścinania, $\dot{\gamma}$, dla polietylenu napełnionego miką (a) i polistyrenu napełnionego kaolinem (b)

Fig. 43. The dependence of relative die swell coefficient, B_r, on shear rate, $\dot{\gamma}$, for mica filled polyethylene (a) and kaolin filled polystyrene (b)

4.5. Modele doświadczalne rozszerzenia strugi

Wartości współczynników (b_i, b_{ij}) modeli opisujących zależność względnego rozszerzenia strugi od cech geometrycznych ziaren napełniaczy (104) poszukiwano tą samą metodą, jaką zastosowano przy modelach lepkości względnej, czyli metodą najmniejszych kwadratów. Dokonano również selekcji czynników istotnych metodą regresji krokowej. Przeprowadzono także analizę wariancji. Parametry wyznaczonych modeli doświadczalnych, przedstawiono w tabelach 6 i 7. W tabelach tych przyjęto takie same oznaczenia jak w tabelach 4 i 5.

Dane zaprezentowane w tabelach 6 i 7 wskazują, że dla kompozytów na osnowie obu polimerów uzyskano zależności podobne i o podobnych charakterystykach statystycznych.

Tabela 6

Wyniki analizy regresji i wariancji zależności $B_r(D,V,Sk1)$ dla polietylenu $\left(\dot{\gamma} = 50\ s^{-1}\right)$

	PE + 5% napełniaczy			PE + 10% napełniaczy		
	Wyniki dla całego modelu					
R^2	0,973			0,958		
R_S^2	0,969			0,946		
ls	24			22		
F_m	231,55			77,722		
P_m	< 0,0001			< 0,0001		
	Wyniki dla poszczególnych czynników					
Współczynnik.	Wartość	F_C	P_C	Wartość	F_C	P_C
b_0	0,964252			0,961989		
b_V	–0,001024	7,65	0,0011	–0,00538	4,29	0,0541
b_S	–0,004723	647,32	< 0,0001	–0,008177	342,29	< 0,0001
b_{SS}	0,000017	43,01	< 0,0001	0,000036	38,45	< 0,0001
b_{DV}	0,000064	4,31	0,0548			
b_{VS}				0,0000216	3,34	0,0824

Tabela 7

Wyniki analizy regresji i wariancji zależności $B_r(D,V,Sk1)$ dla polistyrenu $\left(\dot{\gamma} = 50\ s^{-1}\right)$

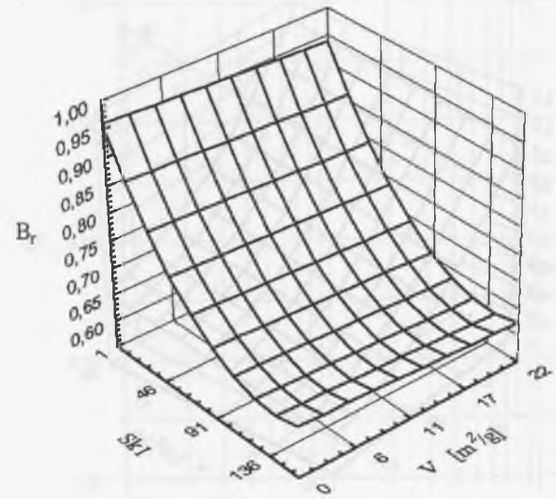
	PS + 5% napełniaczy			PS + 10% napełniaczy		
	Wyniki dla całego modelu					
R^2	0,980			0,965		
R_S^2	0,972			0,958		
ls	21			23		
F_m	128,36			125,797		
P_m	< 0,0001			< 0,0001		
	Wyniki dla poszczególnych czynników					
Współczynnik	Wartość	F_C	P_C	Wartość	F_C	P_C
b_0	0,953533			0,94773		
b_D	0,000268	8,21	0,01	0,000262	3,47	0,07
b_S	–0,0012	737,45	< 0,0001	–0,00492	467,65	< 0,0001
b_{SS}	0,0000087	18;35	< 0,0001	0,000011	31,22	< 0,0001
b_{DV}	0,000297	5,46	0,03			

Otrzymane modele aproksymacyjne bardzo dobrze opisują uzyskane wyniki doświadczeń, o czym świadczą jeszcze wyższe, niż dla zależności $\eta_r(D,V,Sk1)$, współczynniki korelacji R^2, R_S^2 i poziomy statystyk F_m dla modeli oraz niskie wartości prawdopodobieństwa odrzucenia przyjętych funkcji, P_m. Wynika to prawdopodobnie z tego, że rezultaty uzyskane za pomocą reometru rotacyjnego przyczyniły się do nieznacznego wzrostu rozrzutu wyników lepkości względnej. Oczywiście, w badaniach rozszerzenia strugi reometru rotacyjnego nie można wykorzystać. Bardzo podobne postacie funkcji aproksymacyjnych uzyskano także dla szybkości ścinania $\dot{\gamma} = 300\,s^{-1}$. Tym razem opracowanie modeli dla wyższej szybkości ścinania nie spowodowało pogorszenia charakterystyk statystycznych ich dopasowania, gdyż wartości B_r bardzo słabo zależą od szybkości ścinania (zobacz rys. 43).

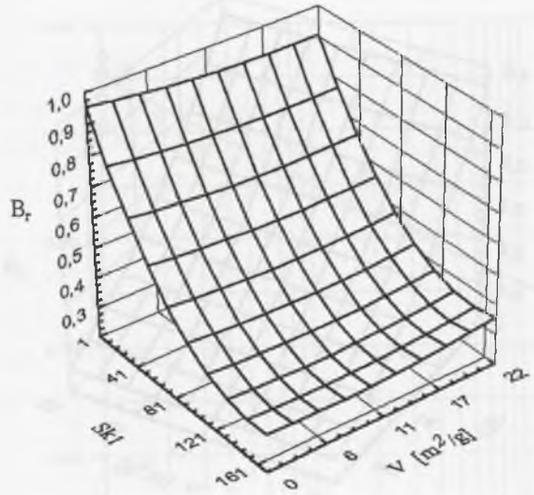
Wyniki zamieszczone w powyższych tabelach, w szczególności wartości statystyk F_C i P_C, jednoznacznie dowodzą, że współczynnik kształtu jest zmienną najbardziej istotnie wpływającą na względne rozszerzenie strugi. Znacznie mniejszy, a dla niektórych modeli znikomy wpływ na rozszerzenie strugi wykazały średnica ziaren i powierzchnia właściwa.

Dla kompozytów polietylenowych większy wpływ na rozszerzenie strugi wywiera powierzchnia właściwa, a dla kompozytów polistyrenowych średnica ziaren. W otrzymanych modelach zmienne występują zarówno w pierwszych, jak i drugich potęgach oraz w interakcjach, dlatego najbardziej czytelną metodą przedstawienia przebiegu poszczególnych funkcji jest prezentacja graficzna. Ponownie wykorzystano trójwymiarowe przekroje. Rysunki ukazujące wartości względne współczynnika rozszerzenia strugi, odniesione do poszczególnych zmiennych niezależnych (B_r – D, B_r – V i B_r – Sk1), pozwoliły na porównanie tych wartości z wartościami przewidywanymi modelami. Na ich podstawie możliwa była ocena ogólnej tendencji zmiany B_r ze zmianą poszczególnych zmiennych niezależnych.

Jako pierwsze poddano analizie zależności $B_r = B_r(V,Sk1)$, przy ustalonych wartościach średnicy, D. Na rys. 44 i 45 zaprezentowano typowe wykresy wspomnianych przekrojów dla kompozytów polietylenowych i polistyrenowych. Wykresy potwierdzają podobieństwo przebiegu funkcji aproksymacyjnych dla kompozytów polietylenowych i polistyrenowych oraz dla różnych poziomów napełnienia. Obrazy przestrzenne przekrojów modeli empirycznych potwierdzają silny wpływ współczynnika kształtu na względne rozszerzenie strugi. Im większy współczynnik kształtu ziaren napełniacza, tym większy spadek rozszerzenia strugi, czyli mniejsze wartości B_r. I tym razem można to tłumaczyć zachowaniem się ziaren w czasie przepływu i wynikającymi z tego konsekwencjami. Wydłużone ziarna szybciej orientują się w kierunku przepływu. Ziarna ustawione wzdłuż kierunku przepływu stawiają mniejszy opór w tym kierunku, stąd mniejsza lepkość, a większy opór przemieszczeniom w kierunku prostopadłym, co daje w konsekwencji mniejsze wartości rozszerzenia strugi. Tę ogólną tendencję widać też wyraźnie na rys. 46 i 47, ukazujących wartości względne współczynnika rozszerzenia strugi, odniesione do Sk1. Współczynniki funkcji reprezentowanych przez linie ciągłe (na tych i dalszych rysunkach tego typu) wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów. Linie te obrazują ogólną tendencję zmian względnego współczynnika rozszerzenia strugi ze zmianą czynników niezależnych.



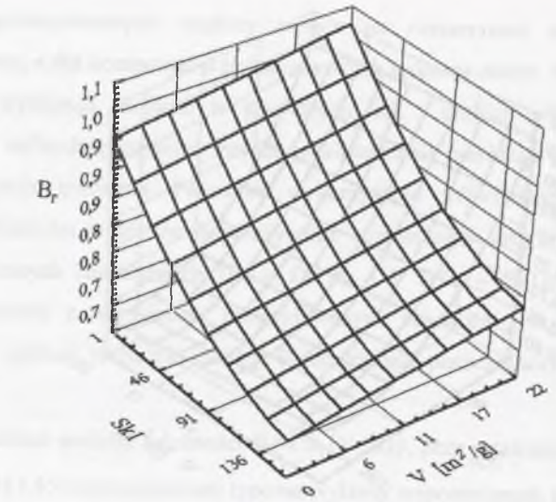
(a)



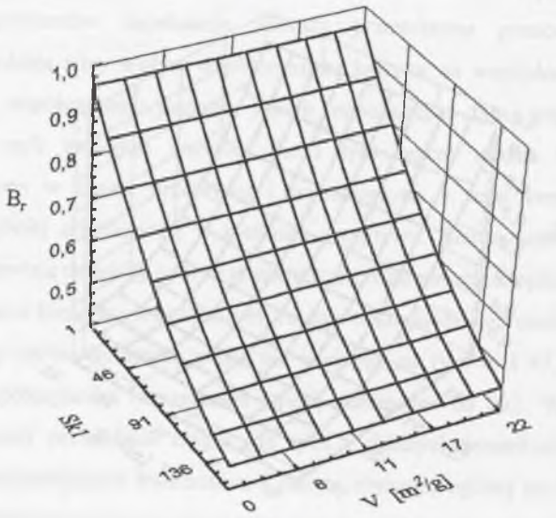
(b)

Rys. 44. Zależność względnego współczynnika rozszerzenia strugi, B_r, od współczynnika kształtu, Sk1, i powierzchni właściwej, V, dla kompozytów polietylenowych napełnionych 5% obj. (a) i 10% obj. (b) ($\dot{\gamma} = 50\,s^{-1}$, D = 1 μm)

Fig. 44. The dependence of relative die swell coefficient, B_r, on aspect ratio, Sk1, and specific surface, V, for polyethylene composites filled 5% vol. (a) and 10% vol. (b) ($\dot{\gamma} = 50\,s^{-1}$, D = 1 μm)



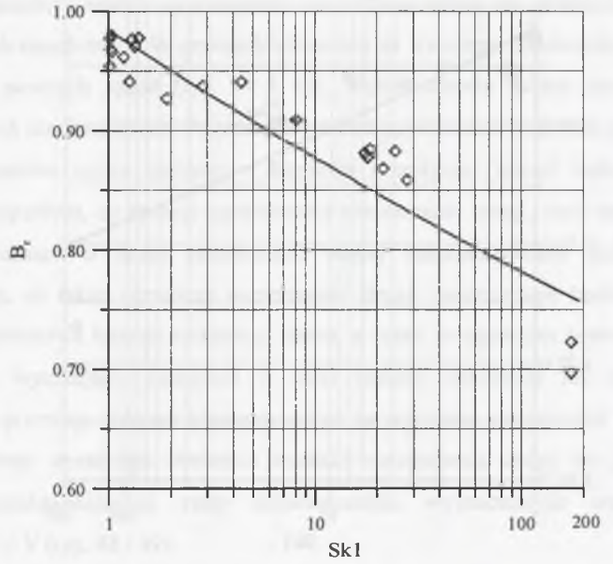
(a)



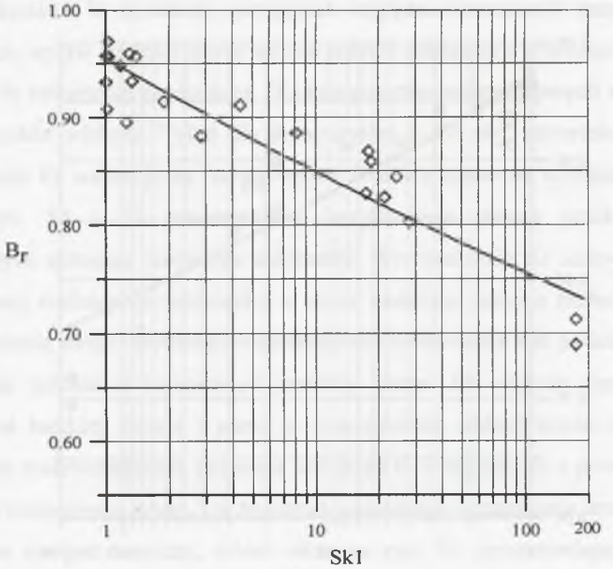
(b)

Rys. 45. Zależność względnego współczynnika rozszerzenia strugi, B_r, od współczynnika kształtu, Sk1, i powierzchni właściwej, V, dla kompozytów polistyrenowych napełnionych 5% obj. (a) i 10% obj. (b) ($\dot{\gamma} = 50\,s^{-1}$, D = 50 μm)

Fig. 45. The dependence of relative die swell coefficient, B_r, on aspect ratio, Sk1, and specific surface, V, for polystyrene composites filled 5% vol. (a) and 10% vol. (b) ($\dot{\gamma} = 50\,s^{-1}$, D = 50 μm)



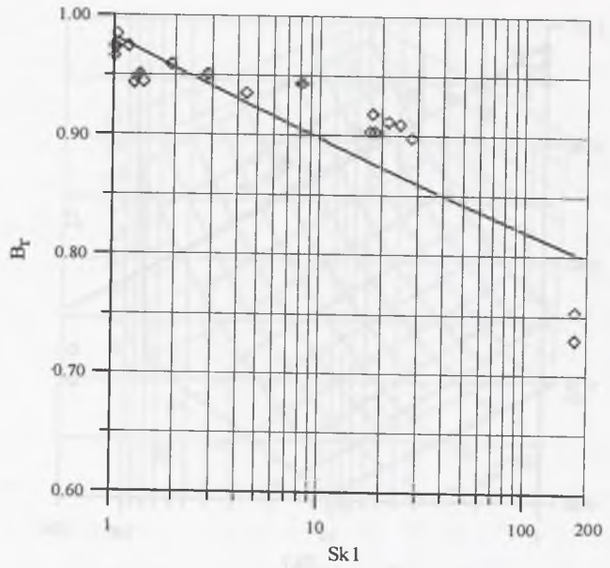
(a)



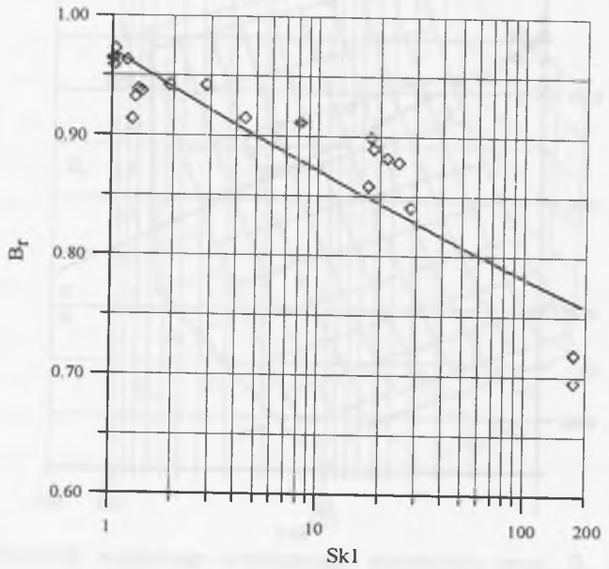
(b)

Rys. 46. Względny współczynnik rozszerzenia strugi, B_r, odniesiony do współczynnika kształtu, Sk1, dla polietylenu napełnionego 5% obj. (a) i 10% obj. (b)

Fig. 46. Relative die swell coefficient, B_r, versus aspect ratio, Sk1, for polyethylene filled 5% vol. (a) and 10% vol. (b)



(a)



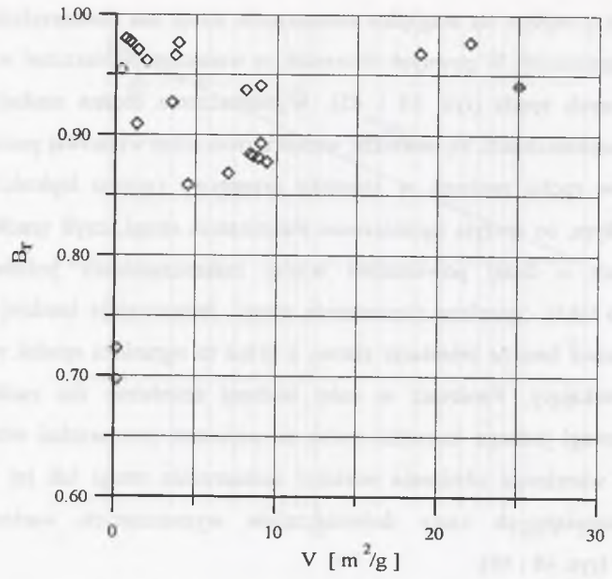
(b)

Rys. 47. Względny współczynnik rozszerzenia strugi, B_r, odniesiony do współczynnika kształtu, Sk1, dla polistyrenu napełnionego 5% obj. (a) i 10% obj. (b)

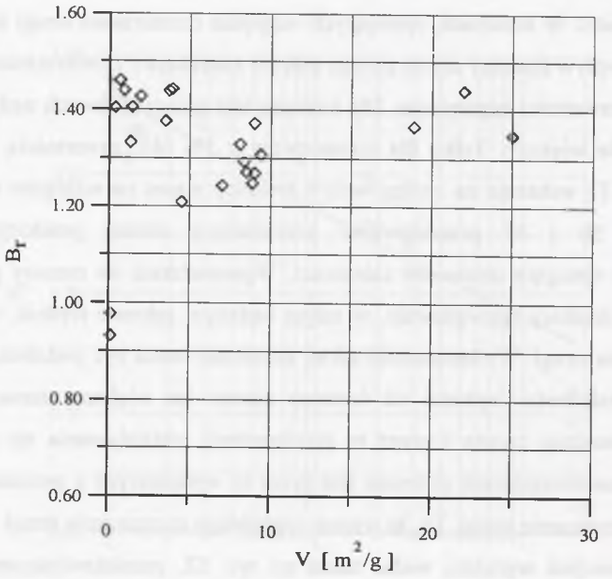
Fig. 47. Relative die swell coefficient, B_r, versus aspect ratio, Sk1, for polystyrene filled 5% vol. (a) and 10% vol. (b)

Znacznie mniejszy wpływ na względne rozszerzenie strugi ma powierzchnia właściwa wprowadzonych napełniaczy. W pewnych obszarach ze wzrostem powierzchni właściwej B_r wzrasta, a w pewnych spada (rys. 44 i 45). Wytłumaczenia można szukać w dwóch przeciwstawnych mechanizmach. Po pierwsze, wzrost powierzchni właściwej pociąga za sobą zwiększenie oporów ruchu zarówno w kierunku przepływu (wzrost lepkości), jak i w kierunku prostopadłym, co sprzyja ograniczeniu rozszerzenia strugi, czyli spadkowi B_r. Po drugie, na ziarnach o dużej powierzchni więcej makrocząsteczek polimeru zostaje uruchomionych, co także ogranicza rozszerzenie strugi. Jednocześnie bardziej rozwinięta powierzchnia właściwa hamuje orientację ziaren, a przez to ogranicza spadek rozszerzenia strugi z tego wynikający. Ponieważ w całej badanej dziedzinie nie zaobserwowano zdecydowanej przewagi jednego kierunku zmian ze wzrostem powierzchni właściwej, nie można oczekiwać wyraźnego obniżenia wartości rozszerzenia strugi lub jej wzrostu na wykresach przedstawiających rzuty doświadczalnie wyznaczonych wartości B_r na płaszczyznę $B_r - V$ (rys. 48 i 49).

Także wielkość ziaren wpływa mniej istotnie na względne rozszerzenie strugi niż współczynnik kształtu. W modelach, opisujących względne rozszerzenie strugi kompozytów polietylenowych, wpływ średnicy ziaren ujmuje jedynie interakcja z powierzchnią właściwą i to tylko przy 5% zawartości napełniacza. Dla kompozytów polistyrenowych wpływ średnicy ziaren jest niewiele większy. Tylko dla kompozytów z 5% obj. zawartością napełniaczy wartość statystyki F_C wskazuje na istotny wpływ średnicy ziaren na względne rozszerzenie strugi. Na rys. 50 i 51 przedstawiono przykładowe obrazy przekrojów funkcji aproksymacyjnych ujmujące omówione zależności. Wprowadzenie do osnowy polimerowej ziaren o większej średnicy spowodowało, w całym badanym zakresie średnic, ograniczenie spadku rozszerzenia strugi. Wytłumaczenie takiej zależności może być podobne, jak podane dla wyjaśnienia zależności lepkości od średnicy ziaren. Im większe ziarna, tym masa napełniacza jest bardziej zwarta i przez to powierzchnia oddziaływania na polimer jest mniejsza. Mniej makrocząsteczek polimeru jest przez to wyłączonych z procesu deformacji determinującej rozszerzenie strugi. To, że wzrost względnego rozszerzenia strugi ze wzrostem średnicy ziaren nie jest wyraźny, widać także na rys. 52, przedstawiającym zmierzone doświadczalnie wartości B_r, odniesione do odpowiadającym im średnic ziaren.



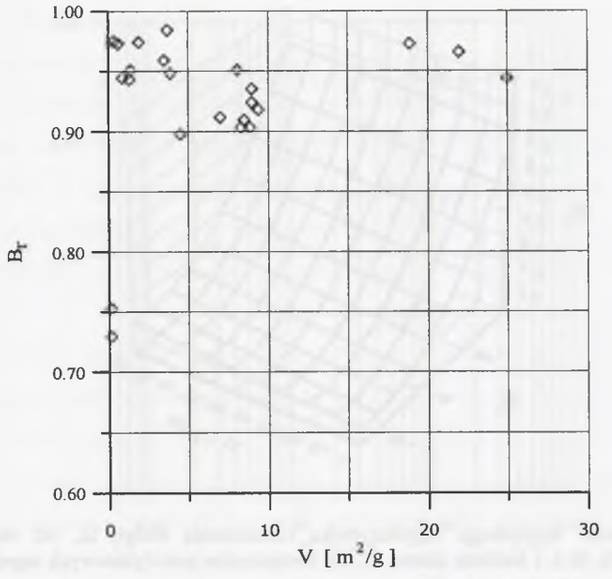
(a)



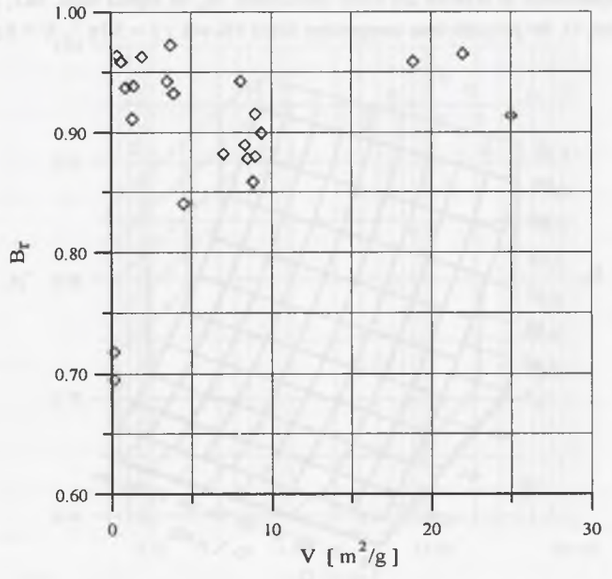
(b)

Rys. 48. Względny współczynnik rozszerzenia strugi, B_r, odniesiony do powierzchni właściwej, V, dla polietylenu napełnionego 5% obj. (a) i 10% obj. (b)

Fig. 48. Relative die swell coefficient, B_r, versus specific surface, V, for polyethylene filled 5% vol. (a) and 10% vol. (b)



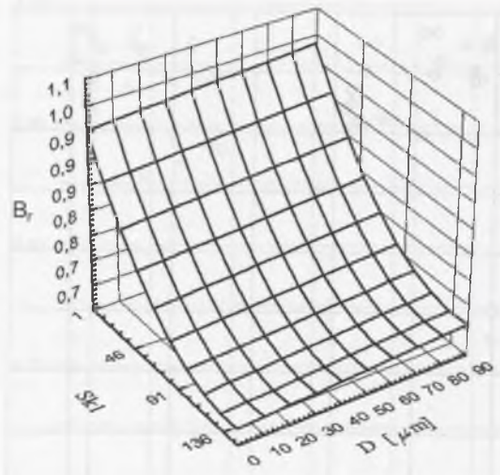
(a)



(b)

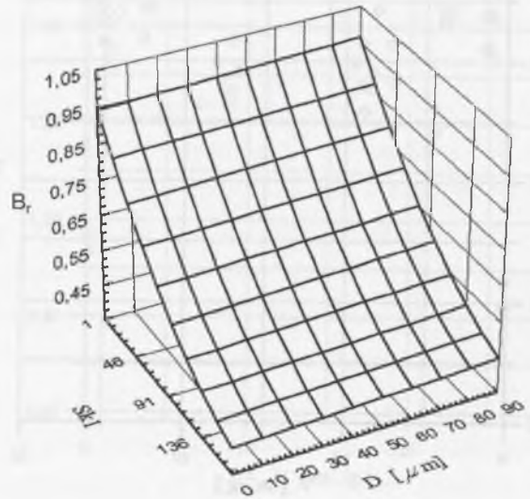
Rys. 49. Względny współczynnik rozszerzenia strugi, B_r, odniesiony do powierzchni właściwej, V, dla polistyrenu napełnionego 5% obj. (a) i 10% obj. (b)

Fig. 49. Relative die swell coefficient, B_r, versus specific surface, V, for polystyrene filled 5% vol. (a) and 10% vol. (b)



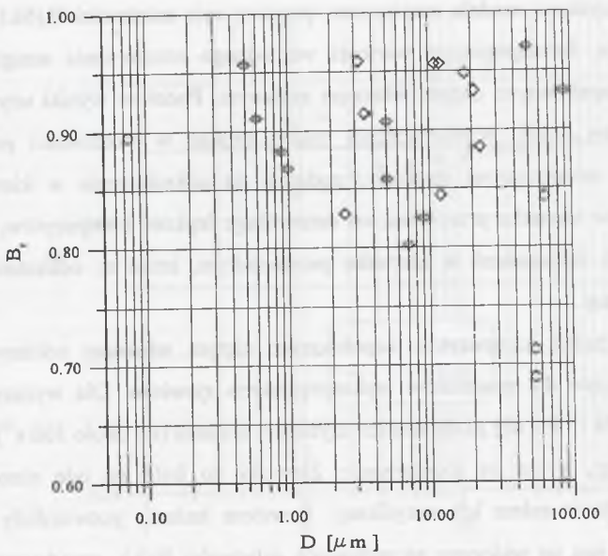
Rys. 50. Zależność względnego współczynnika rozszerzenia strugi, B_r, od współczynnika kształtu, Sk1, i średnicy ziaren, D, dla kompozytów polietylenowych napełnionych 5% obj. ($\dot{\gamma} = 50\,s^{-1}$, $V = 5\ m^2/g$)

Fig. 50. The dependence of relative die swell coefficient, B_r, on aspect ratio, Sk1, and particles diameter, D, for polyethylene composites filled 5% vol. ($\dot{\gamma} = 50\,s^{-1}$, $V = 5\ m^2/g$)

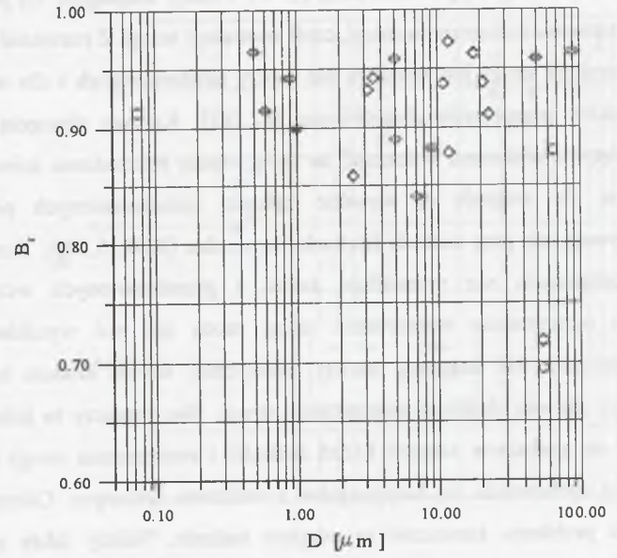


Rys. 51. Zależność względnego współczynnika rozszerzenia strugi, B_r, od współczynnika kształtu, Sk1, i średnicy ziaren, D, dla kompozytów polistyrenowych napełnionych 10% obj. ($\dot{\gamma} = 50\,s^{-1}$)

Fig. 51. The dependence of relative die swell coefficient, B_r, on aspect ratio, Sk1, and particles diameter, D, for polystyrene composites filled 10% vol. ($\dot{\gamma} = 50\,s^{-1}$)



(a)



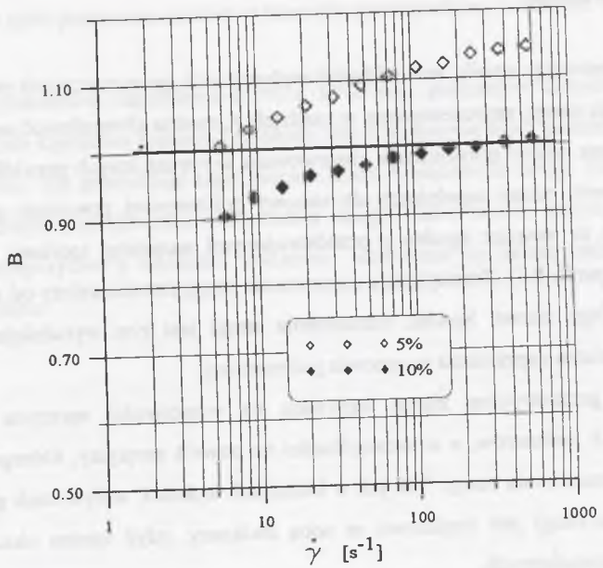
(b)

Rys. 52. Względny współczynnik rozszerzenia strugi, B_r, odniesiony do średnicy ziaren, D, dla polietylenu (a) i polistyrenu (b) napełnionego 10% obj.

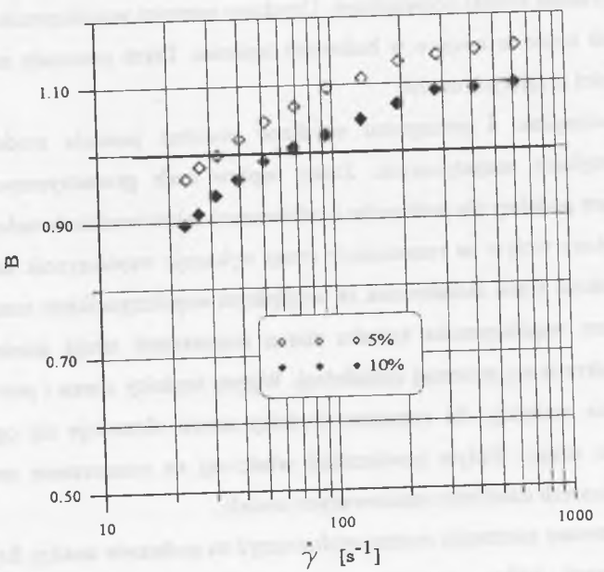
Fig. 52. Relative die swell coefficient, B_r, versus particles diameter, D, for polyethylene (a) and polystyrene (b) filled 10% vol.

Zarówno uzyskane modele empiryczne, poprzez opis zależności $B_r(Sk1)$, jak i wyniki badań wskazują, że najmniejsze wartości względnego rozszerzenia strugi uzyskano dla kompozytów napełnionych ciętym włóknem szklanym. Podobne wyniki uzyskali Leblanc i Benoit–Cervantes [137]. Wytłumaczenia można szukać w możliwości powstania silnie zorientowanej, anizotropowej struktury, podatnej na odkształcenia w kierunku ułożenia włókien, czyli w kierunku przepływu, co determinuje lepkość kompozytów, oraz o bardzo dużych oporach odkształceń w kierunku prostopadłym, które to odkształcenia określają rozszerzenie strugi.

W trakcie badań kompozytów napełnionych ciętym włóknem szklanym zauważono bardzo interesujące dla materiałów lepkosprężystych zjawisko. Dla wyższych poziomów napełnienia (10% i 18% obj.) i dla niskich szybkości ścinania (do około 100 s^{-1}) obserwowano kontrakcję strugi, a nie jej rozszerzenie. Zjawisko to było na tyle nieoczekiwane, że powtórzono badania celem ich weryfikacji. Powtórne badania potwierdziły obserwowany efekt. Najlepiej jest on widoczny na wykresach zależności $B(\dot{\gamma})$, przedstawionych rys. 53. Na wykresach tych pogrubionymi liniami poziomymi zaznaczono granicę pomiędzy obszarami kontrakcji strugi i jej rozszerzenia (B=1). Punkty znajdujące się poniżej tej linii odpowiadają ujemnemu rozszerzeniu strugi, czyli kontrakcji strugi. Z rozważań teoretycznych wynika, że kontrakcja strugi jest możliwa dla cieczy newtonowskich i dla wyższych liczb Reynoldsa, bliskich przepływowi burzliwemu [82,282]. Krzywe płynięcia kompozytów napełnionych ciętymi włóknami wskazują, że są to ciecze rozrzedzane ścinaniem, a więc nienewtonowskie. Ze względu na wysokie lepkości uplastycznionych polimerów, ich przepływy odbywają się przy niskich liczbach Reynoldsa [8,20,35,290]. Kontrakcji strugi polimerów napełnionych nie przewiduje żadna z przedstawionych wcześniej teorii. Zaobserwowane ograniczenie rozszerzenia strugi może też być wynikiem znacznego usztywnienia polimeru. Jak wskazują analizy teoretyczne, wzrost modułu hamuje powrót sprężysty, będący główną składową rozszerzenia strugi. Nie tłumaczy to jednak kontrakcji strugi. A zatem na podstawie samych badań lepkości i rozszerzenia strugi trudno dociec przyczyn takiego zachowania się kompozytów z włóknem szklanym. Celem rozwiązania przedstawionego problemu konieczne są odrębne badania. Należy także zaznaczyć, że kontrakcji strugi kompozytów z 10% i 18% zawartością włókien szklanych towarzyszyło pojawienie się wad powierzchniowych strugi, a dla szybkości ścinania powyżej 200 s^{-1} uzyskiwane odcinki strugi były zniekształcone.



(a)



(b)

Rys. 53. Zależności współczynnika rozszerzenia strugi, B, od szybkości ścinania, $\dot{\gamma}$, dla kompozytów polietylenu (a) i polistyrenu (b) napełnionych ciętym włóknem szklanym

Fig. 53. The dependence of die swell coefficient, B, on shear rate, $\dot{\gamma}$, for polyethylene (a) and polystyrene (b) composites filled with glass fibres

4.6. Wnioski

Podsumowując wyniki analiz i badań wpływu cech geometrycznych ziaren napełniaczy na rozszerzenie strugi, zaprezentowane w rozdziale 4, można sformułować następujące wnioski:

Uzyskane wyniki potwierdzają obserwowaną też przez innych prawidłowość mówiącą, że wprowadzenie ziaren napełniaczy do osnowy polimerowej powoduje spadek rozszerzenia strugi. Jest to również zgodne z przedstawionymi wcześniej teoriami rozszerzenia strugi (porównaj punkt 1.5). Zmniejszenie rozszerzenia strugi istotnie zależy od rodzaju napełniacza i kształtu jego ziaren. Spadek rozszerzenia strugi jest tym wyraźniejszy, im niższa jest zawartość ziaren napełniacza w osnowie polimerowej.

Cechy geometryczne ziaren wpływają na właściwości sprężyste uplastycznionych napełnionych polimerów, a w szczególności na powrót sprężysty, którego manifestacją jest zjawisko rozszerzenia strugi. Tak jak w badaniach lepkości, wpływ cech geometrycznych na rozszerzenie strugi jest częściowo ze sobą związany, gdyż istotne okazały się interakcje czynników niezależnych.

Opracowane modele empiryczne w postaci wielomianów drugiego stopnia bardzo dobrze opisują uzyskane wyniki doświadczeń. Uzyskano wartości współczynników korelacji jeszcze wyższe, niż miało to miejsce w badaniach lepkości. Także pozostałe statystyki świadczą o adekwatności przyjętych modeli.

Dla polietylenu i polistyrenu uzyskano podobne postacie modeli i o podobnych charakterystykach statystycznych. Zatem wpływ cech geometrycznych na właściwości sprężyste jest podobny dla polimerów o odmiennych właściwościach reologicznych.

Największy wpływ na rozszerzenie strugi wykazuje współczynnik kształtu, Sk1. Jest to jedyna wielkość silnie skorelowana ze względnym współczynnikiem rozszerzenia strugi, B_r. Ze wzrostem współczynnika kształtu ziaren rozszerzenie strugi zmniejsza się w całym badanym zakresie tej zmiennej niezależnej. Wpływ średnicy ziaren i powierzchni właściwej jest znacznie mniejszy. Ze wzrostem średnicy ziaren obserwuje się ograniczenie spadku rozszerzenia strugi. Wpływ powierzchni właściwej na rozszerzenie strugi jest różny w różnych obszarach dziedziny opracowanych modeli.

Obserwowane zależności można wytłumaczyć na podstawie analizy fizycznych procesów determinujących wpływ napełniaczy na właściwości sprężyste. Istotne znaczenie ma zachowanie się ziaren w czasie przepływu z wynikającymi z tego konsekwencjami. Wydłużone ziarna orientują się w kierunku przepływu, stawiając mniejszy opór w tym kierunku, a większy opór przemieszczeniom w kierunku prostopadłym, w którym odbywa się rozszerzenie strugi.

Dla wyższych poziomów napełnienia (10% i 18% obj.) polimerów ciętym włóknem szklanym i dla niskich szybkości ścinania (do około 100 s^{-1}) obserwowano kontrakcję strugi, a nie jej rozszerzenie. Nie przewiduje tego żadna z teorii rozszerzenia strugi. Na obecnym poziomie wiedzy dotyczącej zjawiska rozszerzenia strugi trudno dociec przyczyn takiego zachowania się kompozytów z włóknem szklanym. Konieczne są dalsze badania celem wyjaśnienia tego efektu.

BADANIA DYNAMICZNE POLIMERÓW NAPEŁNIONYCH

5.1. Wprowadzenie

Coraz szerszej wykorzystuje się badania dynamiczne do opisu lepkosprężystej natury uplastycznionych polimerów, w tym polimerów napełnionych. Jak wskazują wyniki analizy literatury, badań zależności pomiędzy charakterystykami wyznaczonymi w badaniach dynamicznych a cechami geometrycznymi ziaren napełniaczy prowadzono do tej pory niewiele. Stąd potrzeba określenia takich związków. Podstawowym celem badań dynamicznych jest wyznaczenie zależności najważniejszych charakterystyk reologicznych, takich jak moduł zespolony, podatność i lepkość zespolona od częstotliwości. Wystarczające jest określenie składowych jednej z wymienionych wielkości (podatności, lepkości albo modułu), gdyż zależności (75) i (76) pozwalają na obliczenie składowych pozostałych charakterystyk, a wzór (74) na obliczenie tangensa kąta stratności δ. W niniejszych badaniach wyznaczano składowe modułu zespolonego, G*. Dla wybranych kompozytów wyznaczono również lepkość zespoloną. Badano wpływ ilości i rodzaju napełniaczy na przebieg tych składowych. Jak w całej rozprawie, tak i tu celem nadrzędnym było wyznaczenie zależności badanych charakterystyk reologicznych od cech geometrycznych ziaren napełniaczy oraz opisanie tych zależności za pomocą modeli doświadczalnych.

5.2. Wybór kompozytów i metodyka badań

Badaniom poddano kompozyty, w których osnowę stanowiły te same polimery, jakie wykorzystano w badaniach lepkości i rozszerzenia strugi. Do modyfikacji polimerów zastosowano pięć napełniaczy mineralnych o różnym kształcie ziaren: cięte włókno szklane, wollastonit, mikrokule szklane II, talk II oraz krzemionka II. Ograniczenie liczby napełniaczy wynikało z trudności uzyskania, dla wielu układów polimer – napełniacz, ustalonych wartości mierzonych składowych modułu nawet po bardzo długim czasie badania (200 minut). Oprócz polimerów nienapełnionych, badano kompozyty z 5, 10 i 18% zawartością minerałów.

Sposób przygotowania kompozytów był taki sam jak w badaniach lepkości i rozszerzenia strugi.

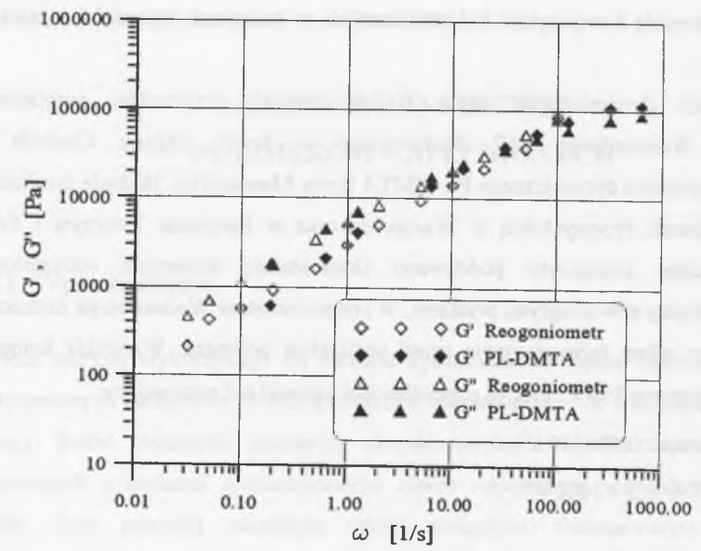
W badaniach dynamicznych użyto dwóch różnych przyrządów pomiarowych: reogoniometru Weissenberga R17 zbudowanego w firmie Sagano Controls oraz uniwersalnego reometru dynamicznego PL–DMTA firmy Rheometrics. Badania zrealizowano w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie oraz w Instytucie Tworzyw i Farb w Gliwicach. Badane kompozyty poddawano sinusoidalnie zmiennym odkształceniom ścinającym pomiędzy równoległymi płytkami. W reogoniometrze Weissenberga zastosowano płytki ryflowane celem zabezpieczenia przed poślizgiem polimeru. Wszystkie kompozyty badano w temperaturze 190°C. Zakres częstotliwości kątowej był następujący:

- reogoniometr: $0{,}03 \div 100\ s^{-1}$,
- PL–DMTA: $0{,}2 \div 1000\ s^{-1}$.

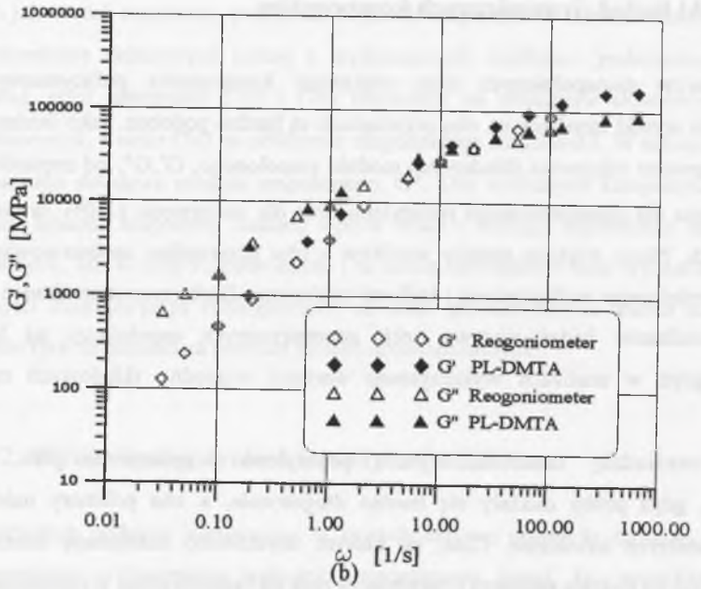
5.3. Wyniki badań dynamicznych kompozytów

Dla polimerów nienapełnionych oraz większości kompozytów polistyrenowych i polietylenowych wyniki uzyskane na obu przyrządach są bardzo podobne. Jako ilustrację na rys. 54 przedstawiono zależności składowych modułu zespolonego, G′,G″, od częstotliwości oscylacji ścinania dla nienapełnionego polietylenu oraz dla polistyrenu z 10% zawartością kulek szklanych. Nieco większe różnice wyników z obu przyrządów zaobserwowano dla polietylenu napełnionego wollastonitem i kulkami szklanymi. Zaobserwowane różnice nie są istotne dla rezultatów badań wpływu cech geometrycznych napełniaczy na badane właściwości, gdyż w analizach wykorzystano wartości względne składowych modułu zespolonego.

Badania potwierdziły zasadność wyboru polietylenu i polistyrenu jako osnów polimerowych, gdyż próby okazały się bardzo długotrwałe, a oba polimery należą do najbardziej stabilnych termicznie. Czas, po którym uzyskiwano stabilizację mierzonych wielkości, zależał od rodzaju polimeru i napełniacza oraz od częstotliwości wymuszenia. Stan ustalony otrzymywano w krótszym czasie dla kompozytów polistyrenowych niż polietylenowych, a także dla wyższych częstotliwości ścinania. Na rys. 55 i 56 przedstawiono przykładowe krzywe zależności modułu zachowawczego i modułu strat od czasu ścinania dla polietylenu i polistyrenu napełnionych 18% obj. ciętym włóknem szklanym.



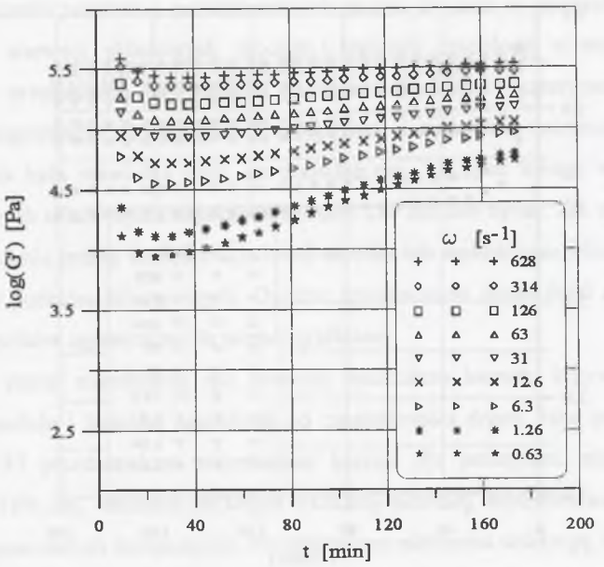
(a)



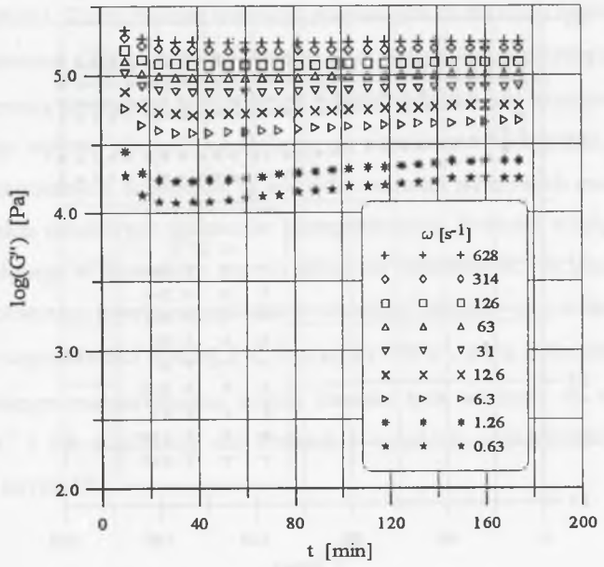
(b)

Rys. 54. Zależność składowych modułu zespolonego, G′,G″, od częstotliwości, ω, wyznaczona reogoniometrem i aparatem PL–DMTA dla nienapełnionego polietylenu (a) i polistyrenu z 10% zaw. obj. kulek szklanych (b)

Fig. 54. The dependence of complex modulus components, G′,G″, on frequency, ω, obtained with rheogoniometer and PL–DMTA apparatus for unfilled polyethylene (a) and polystyrene filled 10% vol. with glass micro–beads (b)



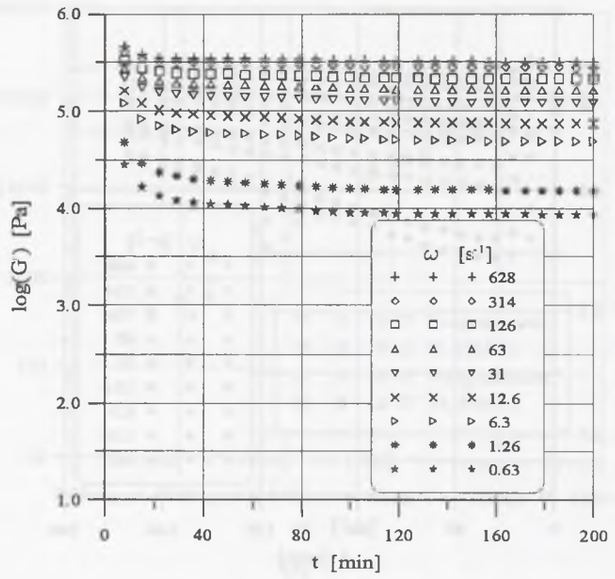
(a)



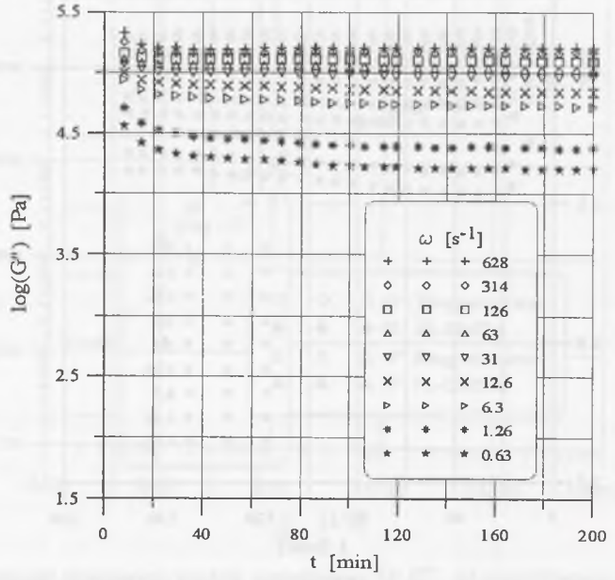
(b)

Rys. 55. Zależność modułu zachowawczego, G′, (a) i modułu strat, G″, (b) od czasu ścinania, t, dla różnych częstotliwości, ω, dla polietylenu napełnionego 18% obj. włóknem szklanym

Fig. 55. The dependence of storage modulus, G′, (a) and loss modulus, G″, (b) on shearing time, t, for different frequencies, ω, for polyethylene filled 18% vol. with glass fibres



(a)



(b)

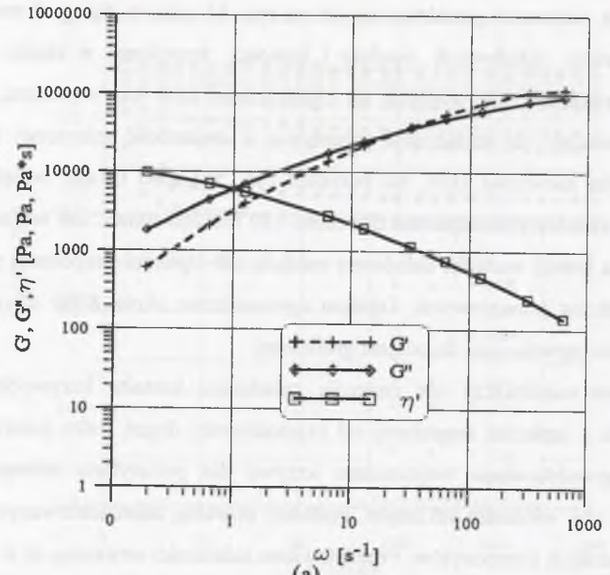
Rys. 56. Zależność modułu zachowawczego, G′, (a) i modułu strat, G″, (b) od czasu ścinania, t, dla różnych częstotliwości, ω, dla polistyrenu napełnionego 18% obj. włóknem szklanym

Fig. 56. The dependence of storage modulus, G′, (a) and loss modulus, G″, (b) on shearing time, t, for different frequencies, ω, for polystyrene filled 18% vol. with glass fibres

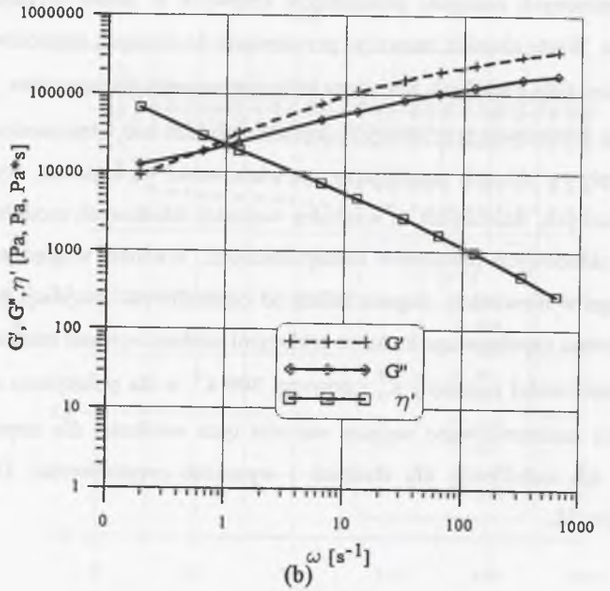
Do wyznaczenia zależności przedstawionych na rys. 54 oraz w dalszych rozważaniach wykorzystano wartości składowych modułu i lepkości zespolonej w stanie ustalonym. W niektórych przypadkach, ze względu na ograniczony czas eksperymentu, kiedy nie udawało się doprowadzić do stabilizacji przepływu, a zmienność mierzonej wielkości z czasem badania była niewielka (zob. na przykład rys. 55), pod uwagę wzięto końcowe wartości badanych składowych, uzyskane dla czasu 180 lub 200 minut. Jak widać z rys. 55 i 56, do wyznaczenia jednej wartości składowej modułu lub lepkości zespolonej potrzebnych było około 20 punktów pomiarowych. Ogółem zgromadzono około 8000 danych, dlatego prezentacje wyników ograniczono do postaci graficznej.

Obecność ziaren napełniaczy nie zmieniła zasadniczo kształtu krzywych zależności składowych modułu i lepkości zespolonej od częstotliwości drgań. Jako potwierdzenie tej tezy na rys. 57 przedstawiono wspomniane krzywe dla polietylenu nienapełnionego i napełnionego 18% obj. włóknem szklanym. Podobny przebieg zaprezentowanych krzywych uzyskano dla pozostałych kompozytów. Przedstawione zależności wskazują, iż w stosunku do polimerów nienapełnionych nastąpiło przesunięcie krzywych w stronę wyższych wartości modułów i lepkości. Warto również zauważyć przesunięcie do niższych częstotliwości punktu przecięcia zależności $G'(\omega)$ i $G''(\omega)$. Świadczy to o usztywnieniu kompozytów, właściwości sprężyste zaczynają dominować przy niższych częstotliwościach nad właściwościami lepkimi.

Dla analizy wpływu różnych napełniaczy na właściwości reologiczne, wyznaczone w badaniach dynamicznych, istotniejsze są względne wartości składowych modułu, odniesione do odpowiednich składowych polimerów nienapełnionych. Wartości względne składowych modułu zespolonego w niewielkim stopniu zależą od częstotliwości oscylacji przy ścinaniu. Jedynie dla polistyrenu napełnionego kulkami szklanymi zaobserwowano istotniejsze zmiany G'_r i G''_r dla częstotliwości poniżej 1 s^{-1} i powyżej 300 s^{-1}, a dla polietylenu napełnionego włóknem szklanym zaobserwowano wyższe wartości tych wielkości dla częstotliwościach poniżej 0,5 s^{-1} i ich stabilizację dla średnich i wysokich częstotliwości. Odchylenia te zobrazowano na rys. 58.



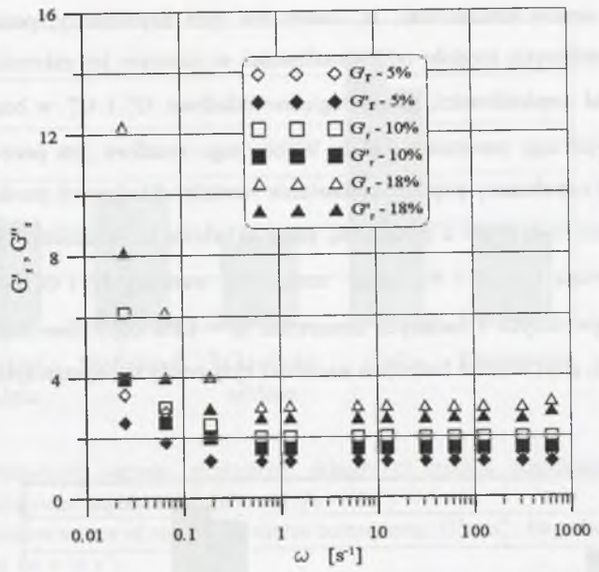
(a)



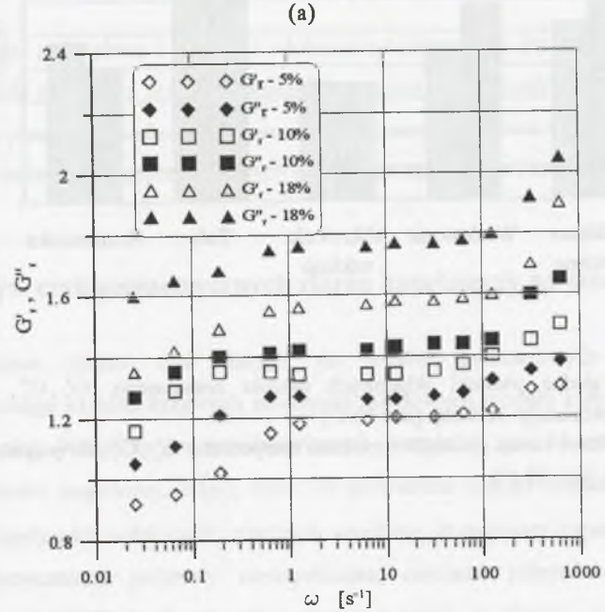
(b)

Rys. 57. Zależność składowych modułu zespolonego, G', G'', oraz lepkości, η', od częstotliwości, ω, dla polietylenu nienapełnionego (a) i polietylenu napełnionego 18% obj. włóknem szklanym (b)

Fig. 57. The dependence of complex modulus components, G', G'', and viscosity, η', on frequency, ω, for unfilled polyethylene (a) and for polyethylene filled 18% vol. with glass fibres



(a)

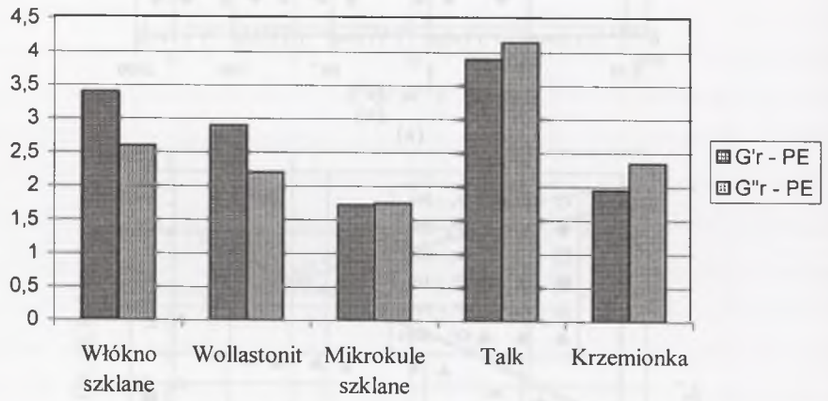


(b)

Rys. 58. Zależność względnych składowych modułu zespolonego, G'_r, G''_r, od częstotliwości, ω, dla polistyrenu napełnionego kulkami szklanymi (a) i polietylenu napełnionego włóknem szklanym (b)

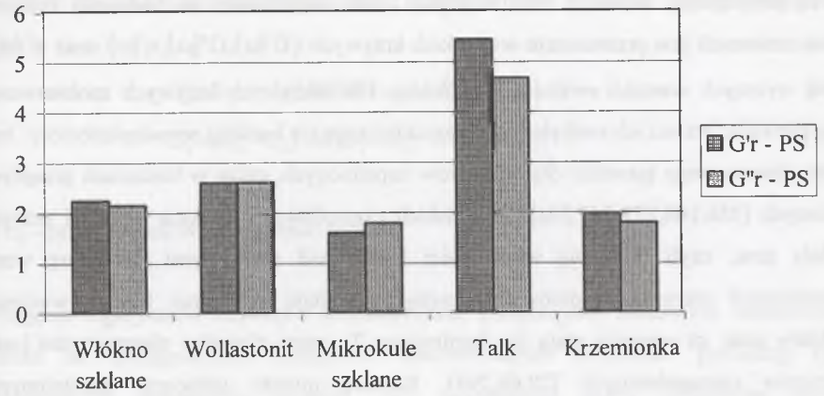
Fig. 58. The dependence of relative complex modulus components, G'_r, G''_r, on frequency, ω, for glass micro–beads filled polystyrene (a) and glass fibres filled polyethylene (b)

Z rys. 58 można wnioskować, iż, nawet dla tych napełniaczy, pomimo zależności względnych składowych modułu od częstotliwości w pewnym jej zakresie, istnieje dosyć szeroki przedział częstotliwości, gdzie względne składowe G'_r i G''_r w bardzo niewielkim stopniu zależą od tego parametru badań. Wobec tego możliwe jest porównanie wpływu poszczególnych napełniaczy poprzez zestawienie wartości składowych modułu zespolonego dla częstotliwości wybranych z przedziału, gdzie składowe te nie zależą od ω. Porównanie takie przedstawiają rys. 59 i 60, gdzie zestawiono wartości G'_r i G''_r dla częstotliwości $\omega=10\ s^{-1}$ dla najwyższych z badanych zawartości (ϕ = 18% obj.). Ten stopień napełnienia wybrano dlatego, gdyż różnice badanych wielkości były wtedy najwyraźniejsze.



Rys. 59. Względne wartości składowych modułu zespolonego, G'_r, G''_r, dla polietylenu napełnionego 18% obj. ($\omega = 10\ s^{-1}$)

Fig. 59. Relative values of complex modulus components, G'_r, G''_r, for polyethylene filled 18% vol. ($\omega = 10\ s^{-1}$)



Rys. 60. Zestawienie wartości względnych składowych modułu zespolonego, G'_r, G''_r, dla polistyrenu napełnionego 18% obj. ($\omega = 10s^{-1}$)

Fig. 60. Relative values of complex modulus components, G'_r, G''_r, for polystyrene filled 18% vol. ($\omega = 10\ s^{-1}$)

Widać, że dla polietylenu z talkiem i włóknem szklanym oraz dla polistyrenu z talkiem składowe modułu są wyższe niż dla pozostałych kompozytów. Wyniki te różnią się istotnie od rezultatów opisujących wpływ tych samych napełniaczy na lepkość i rozszerzenie strugi, a uzyskanych w badaniach przeprowadzonych reometrem kapilarnym i rotacyjnym.

5.4. Wpływ cech geometrycznych ziaren napełniaczy na moduł zespolony

Wprowadzenie ziaren ciał stałych do osnów polimerowych nie zmieniło charakterystycznego kształtu krzywych zależności składowych modułu i lepkości zespolonej od częstotliwości. Widać to na przedstawionych wcześniej rys. 54 oraz 57. Przebieg krzywych lepkości zespolonej, $\eta'(\omega)$, (rys. 57) potwierdza wyniki uzyskane w badaniach lepkości w przepływach ustalonych, z których wynikało, iż polimery napełnione pozostają, tak jak uplastycznione polimery nienapełnione, cieczami rozrzedzanymi ścinaniem (pseudoplastycznymi). Stwierdzenie takie można przyjąć za słuszne, jeśli uzna się za spełnioną, przynajmniej jakościowo, zasadę Coxa–Merza, czyli że krzywe $\eta(\dot{\gamma})$ i $\eta(\omega)$ są sobie równoważne, kiedy $\dot{\gamma} = \omega$. Wyniki badań zaprezentowane przez T. Kitano i innych [118] wskazują, że chociaż wspomniana zasada nie jest ściśle spełniona ilościowo dla polimerów napełnionych, to kształt obu wspomnianych krzywych jest taki sam.

Najistotniejszym skutkiem wprowadzenia ziaren napełniaczy do badanych polimerów uplastycznionych jest przesunięcie wszystkich krzywych ($G'(\omega), G''(\omega), \eta'(\omega)$ oraz $\eta''(\omega)$) w stronę wyższych wartości modułów i lepkości. Dla niektórych krzywych zaobserwowano także niewielki wzrost ich nachylenia, tak że układ staje się bardziej pseudoplastyczny. Jest to często obserwowane zjawisko dla polimerów napełnionych, także w badaniach przepływów ustalonych [156,168,227,247,256]. Dla niskich częstotliwości większe wartości przyjmują moduły strat, czyli dominują właściwości lepkie nad sprężystymi. W miarę wzrostu częstotliwości wartości modułów zachowawczych stają się coraz bliższe wartościom modułów strat, aż wreszcie stają się dominujące. To samo zjawisko obserwowane jest dla polimerów nienapełnionych [20,66,298]. Różnica między układami napełnionymi i nienapełnionymi polega na tym, że dla polimerów napełnionych punkt przecięcia krzywych $G'(\omega)$ i $G''(\omega)$ przesuwa się w stronę niższych częstotliwości (rys. 57). Potwierdza to obserwacje z innych metod badawczych o usztywniającym działaniu ziaren napełniaczy na uplastycznione polimery.

Wyniki pomiarów składowych modułu zespolonego uzyskane dla polistyrenu i polietylenu napełnionych kulkami szklanymi oraz dla polietylenu z krzemionką są zgodne z przewidywaniami równań Faulknera i Schmidta [60] (rów. (83) i (84)). Dla pozostałych kompozytów, szczególnie dla dużych częstotliwości oscylacji, zmierzone względne wartości składowych modułu są wyższe niż przewidywane przez równania Faulknera i Schmidta. Dla tych kompozytów nie obserwowano także szybszego wzrostu modułu strat niż modułu zachowawczego wraz ze wzrostem objętościowego udziału ziaren napełniaczy w kompozytach.

Podstawowym przedmiotem badań były zależności pomiędzy wielkościami, opisującymi cechy geometryczne ziaren napełniaczy, a składowymi względnego modułu zespolonego. Ponieważ skutki wprowadzenia napełniaczy i różnice pomiędzy poszczególnymi układami stawały się coraz bardziej widoczne w miarę wzrostu zawartości ziaren, w przedstawianiu wyników poszczególnych analiz wykorzystano rezultaty dla najwyższej z badanych zawartości, czyli 18% objętościowo. Ograniczenie liczby badanych kompozytów i przez to liczby punktów pomiarowych spowodowało, że nie było możliwe aproksymowanie wyników eksperymentów wielomianami w pełnej postaci, tak jak to miało miejsce w badaniach lepkości i rozszerzenia strugi. Wybierając postać modeli empirycznych, należało zatem dążyć do niewielkiej liczby czynników, a jednocześnie wysokich współczynników korelacji i

statystyki F Fishera–Snedecora. W wyniku kolejnych prób wybrano następującą postać modeli:

$$G'_r = c_{10} + c_{1D} \cdot \ln(D) + c_{1S} \cdot \ln(Sk1) + c_{2V} \cdot V \quad (106)$$

$$G''_r = c_{20} + c_{2D} \cdot \ln(D) + c_{2S} \cdot \ln(Sk1) + c_{2V} \cdot V \quad (107)$$

gdzie c_{ij} – poszukiwane współczynniki modeli.

Przyjęcie logarytmów średnicy i współczynnika kształtu jako zmiennych niezależnych pozwoliło na uwzględnienie charakteru obserwowanych zależności pomiędzy tymi wielkościami a składowymi modułu, bez zwiększania liczby czynników modeli aproksymacyjnych. Współczynników modeli poszukiwano metodą najmniejszych kwadratów z zastosowaniem procedury regresji krokowej, analogicznie jak w badaniach lepkości oraz rozszerzenia strugi. Wyniki analizy regresji krokowej i analizy wariancji dla kompozytów polietylenowych zamieszczono w tabeli 8, a dla kompozytów polistyrenowych w tabeli 9. W tabelach tych przyjęto taki sam system oznaczeń jak w tabelach 4 i 5.

Tabela 8

Wyniki analizy regresji i wariancji zależności $G'_r = f(D,V,Sk1)$ oraz $G''_r = f(D,V,Sk1)$ dla kompozytów polietylenowych ($\omega = 10s^{-1}$, $\phi = 18\%$ obj.)

	G'_r			G''_r		
	Wyniki dla całego modelu					
R^2	0,991			0,981		
R_S^2	0,964			0,962		
ls	1			2		
F_m	37,25			51,84		
P_m	0,1156			0,0138		
	Wyniki dla poszczególnych czynników					
Współczynnik	Wartość	F_C	P_C	Wartość	F_C	P_C
c_{10}, c_{20}	2,475743			1,691961		
c_{1D}, c_{2D}	–0,246084	35,05	0,1013			
c_{1V}, c_{2V}	0,080815	6,77	0,2315	0,090878	11,81	0,0827
c_{1S}, c_{2S}	0,315215	69,96	0,0743	0,426563	91,86	0,0108

Tabela 9

Wyniki analizy regresji i wariancji zależności $G'_r = f(D,V,Sk1)$ oraz $G''_r = f(D,V,Sk1)$ dla kompozytów polistyrenowych ($\omega = 10s^{-1}$, $\phi = 18\%$ obj.)

	G'_r			G''_r		
	Wyniki dla całego modelu					
R^2	0,998			0,976		
R_S^2	0,997			0,952		
ls	2			2		
F_m	612,7			40,51		
P_m	< 0,001			0,0238		
	Wyniki dla poszczególnych czynników					
Współczynnik	Wartość	F_C	P_C	Wartość	F_C	P_C
c_{10}, c_{20}	2,337055			2,307219		
c_{1D}, c_{2D}	–0,222532	469,02	<0,001	–0,225208	24,49	0,0316
c_{1S}, c_{2S}	0,320739	756,36	<0,001	0,423825	56,55	0,0114

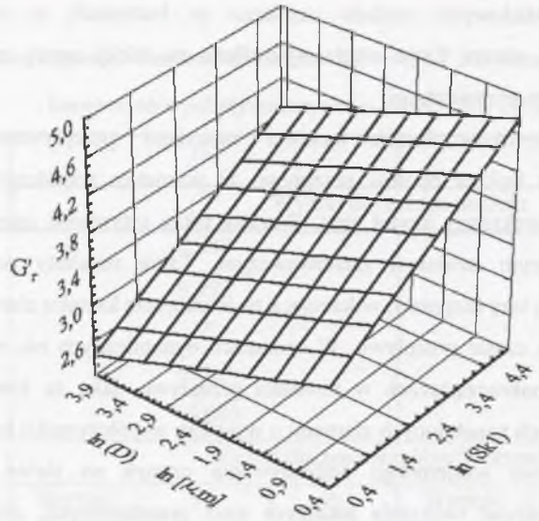
Uzyskano bardzo podobne postacie modeli empirycznych dla obu polimerów i dla obu składowych modułu zespolonego. Jedynie na moduł strat kompozytów polietylenowych istotnego wpływu okazała się nie mieć powierzchnia właściwa.

Wysokie wartości współczynników korelacji świadczą o bardzo dobrym dopasowaniu modeli do wyników badań. Wysokie wartości współczynniki korelacji nie są jednak wskaźnikiem adekwatności funkcji, uzyskano je bowiem przy małej liczbie stopni swobody, ls. Prawdopodobieństwo odrzucenia całych funkcji (P_m) jest wyższe, niż to miało miejsce dla wcześniejszych modeli. Jedynie dla modelu opisującego wpływ cech geometrycznych ziaren napełniaczy na wartość modułu zachowawczego kompozytów polistyrenowych prawdopodobieństwo to jest niewielkie. Także prawdopodobieństwo braku istotnego wpływu niektórych czynników na zmienne zależne, P_C, okazało się w przypadku kompozytów polietylenowych dosyć wysokie. Celem poprawy charakterystyk statystycznych modeli empirycznych należałoby w dalszych badaniach zwiększyć liczbę punktów pomiarowych.

Tak jak w badaniach lepkości i rozszerzenia strugi, zdecydowanie najsilniej składowe modułu zespolonego związane są ze współczynnikiem kształtu. Na rys. 61 do 64 przedstawiono przykładowe obrazy zależności modułu zachowawczego i strat od współczynnika kształtu i średnicy ziaren lub powierzchni właściwej. Na rys. 65 pokazano

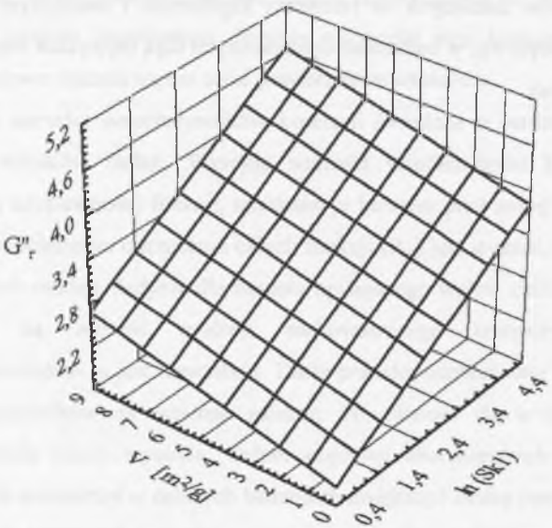
wartości względne składowych modułu uzyskane w badaniach, a odniesione do współczynnika kształtu ziaren. Linie ciągłe wykreślano na takiej samej zasadzie jak w badaniach lepkości i rozszerzenia strugi.

Odmiennie od wyników badań lepkości metodami przepływów ustalonych, zaobserwowano wzrost lepkich oporów przepływu ze wzrostem współczynnika kształtu, czego wyrazem jest zwiększony moduł strat. Wzrasta także sztywność całego układu, co objawia się zwiększonym modułem zachowawczym. Takie rezultaty po raz kolejny potwierdzają zasadniczą tezę rozprawy, wskazującą na istotną rolę kształtu ziaren napełniaczy i ich zachowania się w czasie przepływu. W badaniach dynamicznych nie można bowiem oczekiwać orientacji makrocząsteczek w kierunku przepływu, jako że kierunek ten jest zmienny. W kompozytach napełnionych ziarnami o wysokim współczynniku kształtu większe jest prawdopodobieństwo wzajemnego oddziaływania cząstek na siebie. W pewnych obszarach można oczekiwać tworzenia lokalnych sieci przestrzennych, zbudowanych ze stykających się cząstek. Zniszczenie struktur przestrzennych wymaga wysokich poziomów naprężeń. Wszystko to w sposób oczywisty wpływa na usztywnienie kompozytów i zwiększenie oporów przepływu. Wyraźnie uwidaczniają to wyniki uzyskane dla kompozytów z włóknem szklanym oraz z talkiem. Kompozyty z napełniaczem płytkowym (talkiem), które w badaniach przepływów ustalonych na reometrze kapilarnym i rotacyjnym wykazywały bardzo niskie opory przepływu, w badaniach dynamicznych dają najwyższe wartości modułu strat i lepkości zespolonej.



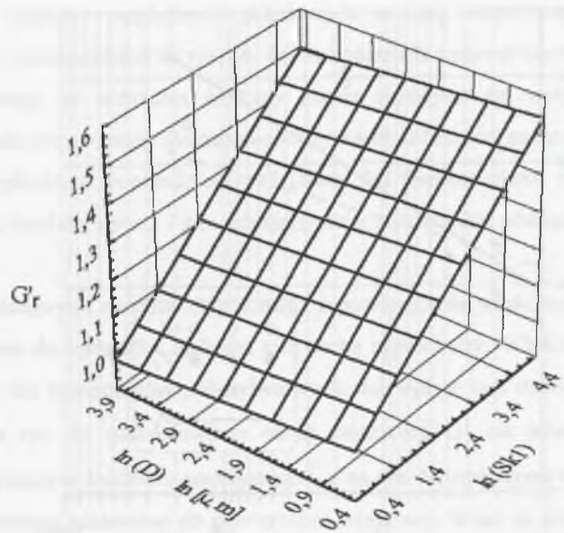
Rys. 61. Zależność względnego modułu zachowawczego, G'_r, od współczynnika kształtu, Sk1, i średnicy ziaren, D, dla kompozytów polietylenowych (ϕ=18%, ω=10 s^{-1}, V=10 m^2/g)

Fig. 61. The dependence of relative storage modulus, G'_r, on aspect ratio, Sk1, and particle diameter, D, for polyethylene composites, (ϕ=18%, ω=10 s^{-1}, V=10 m^2/g)



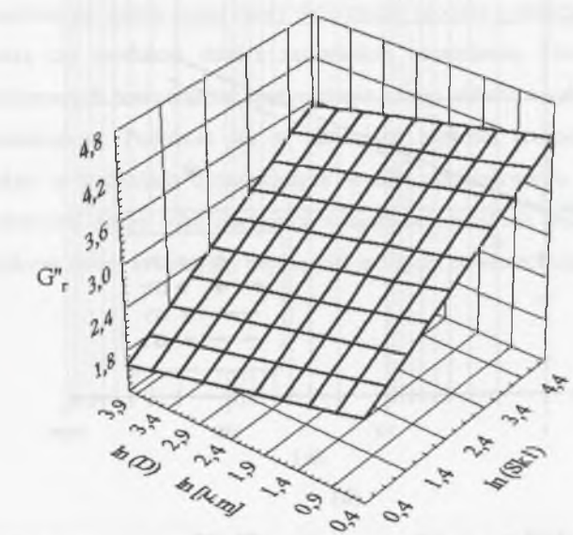
Rys. 62. Zależność względnego modułu strat, G''_r, od współczynnika kształtu, Sk1, i powierzchni właściwej, V, dla kompozytów polietylenowych (ϕ = 18%, ω = 10 s^{-1})

Fig. 62. The dependence of relative loss modulus, G''_r, on aspect ratio, Sk1, and specific surface, V, for polyethylene composites (ϕ = 18%, ω = 10 s^{-1})



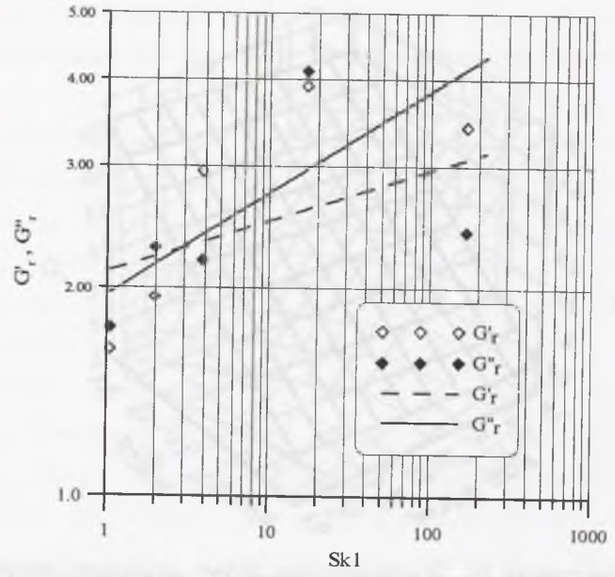
Rys. 63. Zależność względnego modułu zachowawczego, G'_r, od współczynnika kształtu, Sk1, i średnicy ziaren, D, dla kompozytów polistyrenowych (ϕ = 18%, ω = 10 s^{-1})

Fig. 63. The dependence of relative storage modulus, G'_r, on aspect ratio, Sk1, and particle diameter, D, for polystyrene composites (ϕ = 18%, ω = 10 s^{-1})

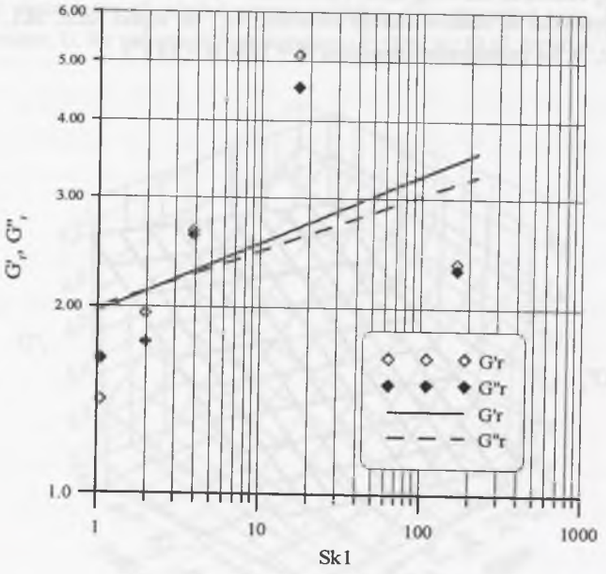


Rys. 64. Zależność względnego modułu strat, G''_r, od współczynnika kształtu, Sk1, i średnicy ziaren, D, dla kompozytów polistyrenowych (ϕ = 18%, ω = 10 s^{-1})

Fig. 64. The dependence of relative loss modulus, G'_r, on aspect ratio, Sk1, and particle diameter, D, for polystyrene composites (ϕ = 18%, ω = 10 s^{-1})



(a)



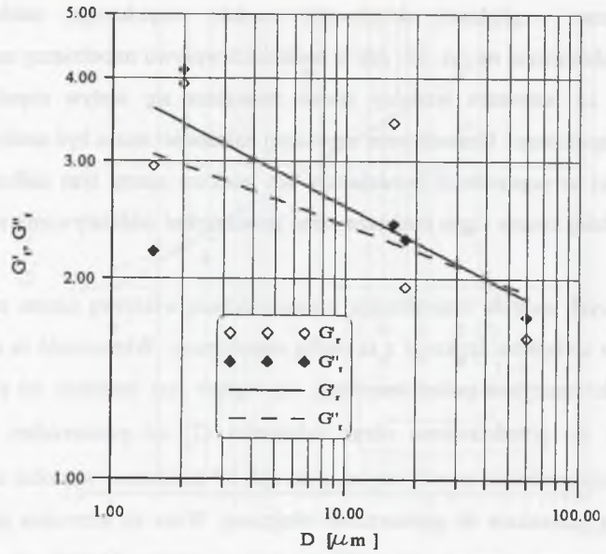
(b)

Rys. 65. Względne składowe modułu zespolonego, G'_r, G''_r, odniesione do współczynnika kształtu, Sk1, dla kompozytów polietylenowych (a), oraz polistyrenowych (b) (ϕ = 18%, $\omega = 10\ s^{-1}$)

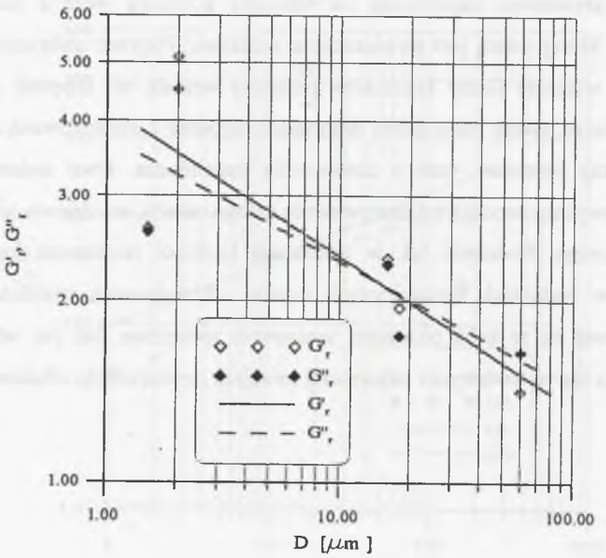
Fig. 65. Relative complex modulus components, G'_r, G''_r, versus aspect ratio, Sk1, for polyethylene (a) and polystyrene (b) composites (ϕ = 18%, $\omega = 10\ s^{-1}$)

Zmierzone wartości względnych składowych modułu zespolonego, odniesione do średnicy ziaren, przedstawiono na rys. 66. Jak w badaniach wpływu napełniaczy na lepkość i rozszerzenie strugi, ze wzrostem średnicy ziaren zmniejsza się wpływ napełniaczy na składowe modułu zespolonego. Uzasadnienie uzyskanej zależności może być analogiczne jak w badaniach lepkości w poprzednich rozdziałach. Im większe ziarna tym całkowita masa napełniacza jest bardziej zwarta i tym mniejsza suma powierzchni oddziaływania napełniacza na polimer.

Związki składowych modułu zespolonego z powierzchnią właściwą ziaren napełniaczy także są podobne do związków lepkości z tą cechą napełniaczy. Właściwość ta okazała się istotna jedynie dla kompozytów polietylenowych. Jej wpływ jest mniejszy od pozostałych czynników. Na rys. 64 przedstawiono obraz zależności G'_r od powierzchni właściwej, zgodnie z otrzymanym modelem empirycznym, a na rys. 67 zmierzone wartości składowych modułu zespolonego odniesione do powierzchni właściwej. Wraz ze wzrostem powierzchni właściwej zaobserwowano wzrost obu składowych modułu. Można to tłumaczyć zwiększonym oddziaływaniem napełniacza na łańcuchy polimeru wraz z rozwinięciem powierzchni ziaren, której miarą jest powierzchnia właściwa. Poprzez unieruchomienie na powierzchni ziaren większej liczby łańcuchów polimeru wzrasta też objętość zajmowana przez ziarna napełniacza, zatem rosną opory deformacji, zgodnie z obserwowaną zależnością między lepkością czy modułem strat a zawartością napełniacza. Owo unieruchomienie łańcuchów polimerowych powoduje też usztywnienie całego układu, co objawia się wzrostem modułu zachowawczego. Podobnie jak w badaniach lepkości reometrem kapilarnym i rotacyjnym, także w badaniach dynamicznych wyniki oddziaływania wielkości ziaren i powierzchni właściwej są ze sobą po części wzajemnie sprzężone. Jak już wskazywano, większym średnicom ziaren towarzyszy najczęściej mniejsza powierzchnia właściwa.



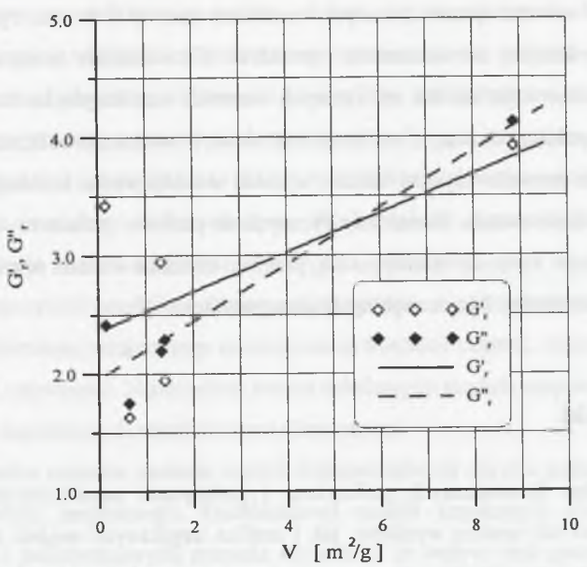
(a)



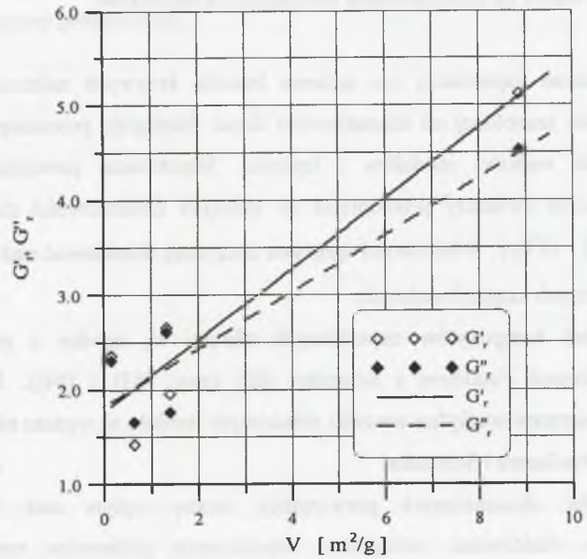
(b)

Rys. 66. Względne składowe modułu zespolonego, G'_r, G''_r odniesione do średnicy ziaren, D, dla kompozytów polietylenowych (a) oraz polistyrenowych (b) (ϕ = 18%, ω = 10 s^{-1})

Fig. 66. Relative complex modulus components, G'_r, G''_r, versus particles diameter, D, for polyethylene (a) and polystyrene (b) composites (ϕ = 18%, ω = 10 s^{-1})



(a)



(b)

Rys. 67. Względne składowe modułu zespolonego G'_r, G''_r, odniesione do powierzchni właściwej, V, dla kompozytów polietylenowych (a) oraz polistyrenowych (b) (ϕ = 18%, ω = 10 s^{-1})

Fig. 67. Relative complex modulus components, G'_r, G''_r, versus specific surface, V, for polyethylene (a) and polystyrene (b) composites (ϕ = 18%, ω = 10 s^{-1})

Porównanie wartości przewidywanych modelami (tab. 8 i 9 oraz rys. 61 do 64) z wartościami uzyskanymi doświadczalnie (rys. 65 do 67) wskazuje, że największe odchyłki obu wielkości obserwuje się dla najwyższych wartości współczynnika kształtu, czyli dla kompozytów napełnionych ciętym włóknem szklanym. Powtórzenie obliczeń z wyłączeniem tego napełniacza pozwala uzyskać bardzo wysokie współczynniki korelacji, świadczące o bardzo dobrym dopasowaniu formuł empirycznych do punktów pomiarowych. Jednocześnie jednak liczba stopni swobody zmniejsza się, przez co znacznie wzrasta prawdopodobieństwo odrzucenia całych modeli i poszczególnych ich czynników.

5.5. Wnioski

Wyniki badań dynamicznych polietylenu i polistyrenu napełnionych napełniaczami mineralnymi oraz tak analiza wyników, jak i analiza uzyskanych modeli doświadczalnych wiążących cechy geometryczne ziaren napełniaczy ze względnymi składowymi modułu zespolonego pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

Obecność ziaren napełniaczy nie zmienia kształtu krzywych zależności składowych modułu i lepkości zespolonej od częstotliwości drgań. Następuje przesunięcie krzywych w stronę wyższych wartości modułów i lepkości. Napełniacze powodują usztywnienie polimerów, o czym świadczy przesunięcie do niższych częstotliwości punktu przecięcia krzywych $G'(\omega)$ i $G''(\omega)$. Właściwości sprężyste zaczynają dominować nad właściwościami lepkimi przy niższych częstotliwościach.

Wyniki badań kompozytów napełnionych sferami są zgodne z przewidywaniami empirycznych formuł Faulknera i Schmidta [60] (rów. (83) i (84)). Dla pozostałych kompozytów zmierzone względne wartości składowych modułu są wyższe niż przewidywane przez równania Faulknera i Schmidta.

Wyniki badań dynamicznych potwierdziły istotny wpływ cech geometrycznych napełniaczy na właściwości reologiczne napełnionych polimerów termoplastycznych. Wysokie wartości współczynników korelacji świadczą o dobrym dopasowaniu modeli do wyników badań. Uzyskano jednak gorsze statystyki opisujące adekwatność modeli i istotność poszczególnych czynników. Celem poprawy charakterystyk statystycznych opracowanych modeli należałoby w dalszych badaniach zwiększyć liczbę punktów pomiarowych.

Najistotniejszym czynnikiem ponownie okazał się współczynnik kształtu ziaren napełniaczy. Najmniej właściwości reologiczne, wyznaczone w próbach dynamicznych, zależą od powierzchni właściwej. Odmiennie od wyników badań lepkości przy przepływach ustalonych, zaobserwowano wzrost lepkich oporów przepływu ze wzrostem współczynnika kształtu, czego wyrazem jest zwiększony moduł strat. Wzrasta także sztywność całego układu charakteryzowana modułem zachowawczym. W badaniach dynamicznych nie można oczekiwać orientacji makrocząsteczek w kierunku przepływu, gdyż kierunek ten jest zmienny. W kompozytach napełnionych ziarnami o wysokim współczynniku kształtu większe jest prawdopodobieństwo wzajemnego oddziaływania kontaktu cząstek, co powoduje wzrost oporów lepkich i sztywności. Najmniejszy wzrost składowych modułu zespolonego uzyskano dla kompozytów napełnionych napełniaczami sferycznymi.

Uzyskano bardzo podobne postacie modeli doświadczalnych dla obu polimerów i dla obu składowych modułu zespolonego. Podobieństwo modeli uzyskanych dla kompozytów polietylenowych i polistyrenowych pozwala stwierdzić, że wpływ cech geometrycznych na charakterystyki wyznaczane w badaniach dynamicznych nie zależy istotnie od właściwości reologicznych osnowy polimerowej.

ANALIZA ZACHOWANIA ZIAREN NAPEŁNIACZY W CZASIE PRZEPŁYWU

6.1. Wprowadzenie

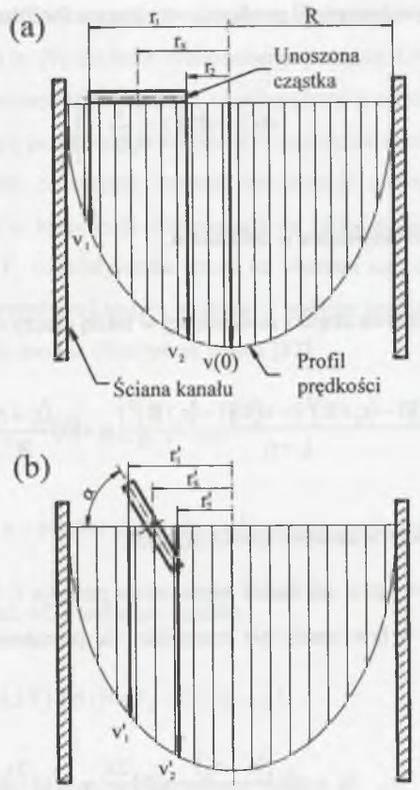
Z przeprowadzonych do tej pory rozważań i rezultatów badań wynika, że oprócz omówionych czynników, określających reologiczne właściwości uplastycznionych polimerów napełnionych, istotne znaczenie dla reologii układów dyspersyjnych ma także zachowanie się w czasie przepływu poszczególnych cząstek napełniaczy [1,11,36,57,58,101,174,193,285]. Można mówić o swego rodzaju sprzężeniu zwrotnym, wzajemnej interakcji. Ruch cząstek napełniaczy jest zdeterminowany ich właściwościami i właściwościami reologicznymi osnowy polimerowej, a jednocześnie układ cząstek i ich usytuowanie i wzajemne oddziaływania określają mikroprzepływy zachodzące między ziarnami, a przez to właściwości reologiczne kompozytu. Dlatego celowe jest bliższe rozpoznanie tej problematyki i przeprowadzenie badań pozwalających opisać związki cech geometrycznych ziaren napełniaczy ruchem cząstek w strudze uplastycznionego polimeru. Mówiąc o związkach właściwości reologicznych polimerów napełnionych z zachowaniem się cząstek napełniaczy, wskazuje się na dwa zjawiska:

- orientację niesymetrycznych cząstek,
- migrację cząstek w kierunku prostopadłym do kierunku przepływu.

6.2. Orientacja ziaren napełniaczy w czasie przepływu

Orientacja niesymetrycznych ziaren napełniaczy obserwowana jest od początku stosowania polimerów napełnionych. Szczególnie widoczna jest w wyrobach wtryskiwanych z polimerów napełnionych ciętymi włóknami. Na powierzchni wyrobów tego typu nieuzbrojonym okiem widoczne są ślady ułożenia włókien w kierunku przepływu. Gotową wypraskę otrzymaną z kompozytu napełnionego włóknami cechuje znaczna anizotropia właściwości mechanicznych, elektrycznych, cieplnych i innych. Przy przepływach wolniejszych, na przykład w czasie wytłaczania, oraz dla cząstek o mniej wyraźnej asymetrii

niż włókna, obserwacja orientacji cząstek jest trudniejsza i wymaga wizualizacji przepływu lub obserwacji mikroskopowej gotowego produktu. Orientacja cząstek napełniaczy nie wynika jednak z samej analizy pola prędkości przepływu ścinającego. Ponieważ profil prędkości w przepływie przez kanał o dowolnym kształcie jest taki, że im większa jest odległość od ściany, tym większa jest prędkość przepływu, to cząstka napełniacza unoszona w takim polu prędkości szybciej będzie się poruszać w swojej części znajdującej się bliżej środka kanału. Pojawia się wtedy składowa wirowa ruchu cząstki, wynikająca z różnic prędkości na przekroju kanału. Na rys. 68 przedstawiono cząstkę napełniacza unoszoną w polu przepływu cieczy newtonowskiej przez kapilarę okrągłą.



Rys. 68. Asymetryczna cząstka napełniacza unoszona w przepływie cieczy newtonowskiej przez kanał o przekroju kołowym: (a) przed orientacją, (b) po obrocie o kąt α

Fig. 68. Asymmetric filler particle carried by flow of Newtonian liquid through circular channel: (a) before orientation, (b) after rotation by the angle α

Przyjmuje się, że prędkość różnych miejsc cząstki jest równa prędkości cieczy znajdującej się w odpowiadających im położeniach promieniowych. Prędkość kątowa, ω, ruchu obrotowego cząstki, wynikająca z różnic prędkości na przekroju kanału, jest określona zależnością:

$$\omega = \frac{\Delta v}{\Delta r} = \frac{v_2 - v_1}{r_1 - r_2} \tag{108}$$

gdzie: Δv – różnica prędkości końców cząstki, r_1 i r_2 – współrzędne promieniowe końców tej cząstki.

Dla cieczy newtonowskiej profil prędkości v(r) jest paraboliczny:

$$v(r) = v(0)\left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right] \tag{109}$$

gdzie v(0) to prędkość maksymalna w osi kanału.

A zatem prędkość kątowa cząstki zawieszonej w takiej cieczy określona jest zależnością:

$$\omega = \frac{v(0)[1-(r_2/R)^2] - v(0)[1-(r_1/R)^2]}{r_1 - r_2} = v(0)\frac{(r_1 + r_2)}{R^2} = v(0)\frac{2r_S}{R^2} \tag{110}$$

gdzie r_S to współrzędna promieniowa środka cząstki.

Po obrocie cząstki o kąt α jej końce zajmą nowe pozycje r_1' i r_2'. Przyjmując jednak, że środek cząstki istotnie w tym czasie nie przemieści się promieniowo, prędkość kątowa nie ulegnie zmianie:

$$\omega' = v(0)\frac{(r_1' + r_2')}{R^2} = v(0)\frac{2r_S'}{R^2} = v(0)\frac{2r_S}{R^2} = \omega \tag{111}$$

Tak więc cząstka zawieszona jak na rys. 68 w cieczy newtonowskiej podlega ruchowi wirowemu ze stałą prędkością obrotową, ω. W ogólnym przypadku cząstka porusza się ruchem wirowym po pewnej trajektorii, zwanej trajektorią Jeffreya [194]. W czasie

przepływu rzeczywistych układów polimerów napełnionych istnieje jednak wiele czynników stabilizujących cząstkę w pozycji zorientowanej. Po pierwsze, cząstki przepływające w pobliżu ściany nie mogą się swobodnie obracać. Symulacje komputerowe ruchu krótkich włókien wskazują, że poruszają się one podobnie do tyczki tyczkarza wykonującego kolejne skoki [177]. Czas przebywania w pozycji równoległej do ścianki lub bliskiej równoległości jest najdłuższy. Po drugie, przyczyną stabilizacji w pozycji zorientowanej są cząstki sąsiednie ograniczające ruch obrotowy [14,96,163,177,210,227,279]. W czasie przepływu napełnionych cieczy lepkosprężystych, a do takich należą uplastycznione polimery, czynnikiem stabilizującym cząstki w pozycji zorientowanej są też siły promieniowe działające na cząstkę, a wynikające z naprężeń normalnych. Im wyższy poziom naprężeń normalnych, powstających w czasie przepływu, tym dłużej cząstka pozostaje zorientowana zgodnie z kierunkiem przepływu. Według Astruc i in. [9] dla liczb Weissenberga powyżej 0,9 ruch wirowy ustaje.

Kiedy w wyniku ograniczeń ruchu cząstki, wynikających z oddziaływania ścianek lub cząstek sąsiednich, średnia jej prędkość jest mniejsza niż prędkość unoszącej ją cieczy, wtedy pojawia się dodatkowa siła obracająca cząstkę do pozycji zorientowanej w kierunku przepływu i stabilizująca ją w tej pozycji. Poruszająca się szybciej ciecz napiera bowiem na cząstkę. Elementarna siła, F, oddziaływania strugi na element cząstki o powierzchni, dA, (prostopadły do kierunku przepływu) będzie większa w pobliżu środka kanału niż w pobliżu ściany (rys. 69). Wartość siły można obliczyć ze wzoru [82]:

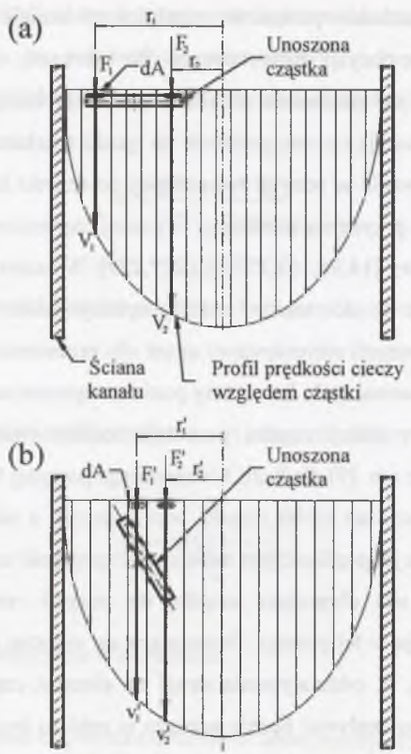
$$F = \rho \cdot v^2 \cdot dA \tag{112}$$

gdzie: ρ – gęstość cieczy, a v – lokalna prędkość ruchu cieczy względem cząstki.

Powstanie zatem moment, M, obracający cząstkę

$$M = (\Delta F)\cdot(\Delta r) = (F_2 - F_1)\cdot(r_1 - r_2) \tag{113}$$

W miarę orientowania cząstki w kierunku przepływu różnica sił, ΔF, oraz różnica promieni, Δr, będą coraz mniejsze i moment obrotowy będzie się zmniejszał (rys. 69b).



Rys. 69. Asymetryczna cząstka napełniacza poruszająca się z prędkością mniejszą niż prędkość otaczającej ją cieczy newtonowskiej: (a) przed orientacją, (b) po częściowej orientacji
Fig. 69. Asymmetric filler particle moving slower than surrounding Newtonian fluid: (a) befor orientation, (b) after partial orientation

Ostatecznie można powiedzieć, że cząstka podlega ruchowi wirowemu o zmiennej prędkości kątowej [9,14,65,97,103,210,310]. W granicznym przypadku ruch wirowy ustaje i cząstka pozostaje zorientowana swą najdłuższą osią w kierunku przepływu. Niektórzy badacze [65] wskazują, że ciągłe wirowanie cząstek jest przyczyną zajmowania przez nie większej przestrzeni niż ich rzeczywista objętość. Jest to podawane jako przyczyna wzrostu lepkości ze wzrostem współczynnika kształtu ziaren napełniacza. Wydaje się to jednak mało prawdopodobne, przynajmniej z dwóch powodów. Po pierwsze, czas przebywania w stanie zorientowanym, zgodnym z kierunkiem przepływu, jest znacznie dłuższy niż czas, kiedy cząstka jest ustawiona prostopadle do kierunku ruchu. Wynika to bezpośrednio z wcześniejszych analiz, dotyczących prędkości ruchu obrotowego. Po drugie, swobodny ruch obrotowy zachodzi rzadko. Dane eksperymentalne, dotyczące zależności lepkości od

współczynnika kształtu ziaren, które miałyby być potwierdzeniem przedstawionej tezy, także nie są jednoznaczne. Jedne doniesienia mówią o niższych lepkościach kompozytów napełnionych ziarnami płytkowymi czy krótkimi włóknami niż napełnionych sferami czy ziarnami do nich zbliżonymi, a inne o wzroście lepkości kompozytów w miarę wzrostu współczynnika kształtu Sk (zob. rozdział 1 i wyniki opisane w rozdziale 2). Różnice mogą wynikać z odmiennych wielkości ziaren i ich rozkładów, sposobów przygotowania kompozytów i innych czynników przedstawionych w poprzednich rozdziałach.

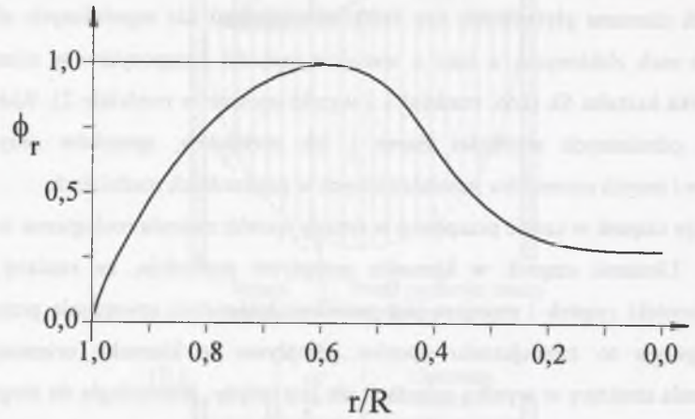
Orientacja cząstek w czasie przepływu w istotny sposób zmienia reologiczne właściwości kompozytu. Ułożenie cząstek w kierunku przepływu powoduje, że rzadziej następuje wzajemny kontakt cząstek i mniejsze jest prawdopodobieństwo utworzenia przestrzennych struktur. Sprzyja to zmniejszeniu oporów przepływu w kierunku orientacji. Proces porządkowania struktury w wyniku orientacji nie jest jedyny. Równolegle do niego zachodzi proces przeciwstawny, dążący do przywrócenia stanu nieuporządkowania, wynikający z ciągle zachodzących ruchów Browna cząstek. Im większa szybkość ścinania, tym intensywniejszy proces orientacji i porządkowania, a mniej istotne stają się ruchy Browna.

6.3. Migracja promieniowa ziaren napełniaczy

Badania zachowania się ziaren napełniaczy w czasie przepływu wskazują, że cząstki ciała stałego nie tylko są unoszone w kierunku przepływu cieczy, ale dodatkowo poruszają się prostopadle do tego kierunku. Zjawisko to powoduje, iż w miarę postępu czasu przepływu dochodzi do coraz bardziej nierównomiernego rozkładu zawartości napełniacza na przekroju strugi. Dla przepływu Poiseuille'a cieczy newtonowskiej pierwszy opis ilościowy i teoretyczny przedstawili w kilku publikacjach w latach 1962–1963 Segré i Silberberg [222–224]. Od tego czasu zjawisko migracji promieniowej ziaren w czasie przepływu przyjęło się nazywać efektem Segré'a – Silberberga. Badacze ci ustalili, że pławne sfery unoszone w cieczy newtonowskiej płynącej w kanale okrągłym dążą w swym ruchu migracyjnym do położenia równowagi, znajdującego się około 0.5–0.6 R od środka kanału (R – promień kanału) (rys. 70).

Później, w latach 1984 – 1987, Karis i Prieve wraz ze współpracownikami [38,110,111,205] przedstawili opis eksperymentalny i teoretyczny migracji ziaren ciał stałych przy przepływach rotacyjnych. Z czasem badania objęły coraz szerszy zakres zagadnień,

takich jak: przepływy dwu– i trójwymiarowe, przepływy uwzględniające sedymentację czy odkształcalność cząstek ciał podlegających migracji [29,57,62–64,86,91,172,176,276].



Rys. 70. Profil rozkładu zawartości ziaren sfer pławnych w cieczy newtonowskiej [87] (r/R – współrzędna promieniowa, $\phi_r = \phi/\phi_m$ – względna, odniesiona do maksymalnej na danym przekroju, zawartość ziaren)

Fig. 70. Particles concentration profile for buoyant spheres in Newtonian liquid [87] (r/R – radial position, $\phi_r = \phi/\phi_m$ – relative particle concentration, referred to maximum concentration in given cross section

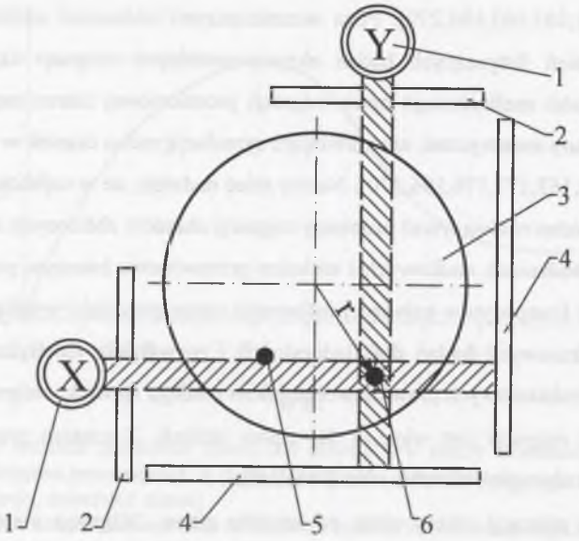
Siły promieniowe wywołujące migrację przy przepływie Poiseuille'a cieczy newtonowskiej pojawiają się, kiedy w równaniach ruchu uwzględni się inercję [111]. Dla cieczy nienewtonowskiej i dla cieczy lepkosprężystej siły promieniowe występują nawet bez uwzględnienia bezwładności. Dodatkową przyczyną migracji promieniowej cząstek zawieszonych w cieczy lepkosprężystej są naprężenia normalne generowane w czasie przepływu. Końcowa pozycja promieniowa zależy od wartości kilku różnych sił. Najczęściej wymienia się siły bezwładności, siły związane z występowaniem naprężeń normalnych oraz siły pochodzące od ruchów Browna, dążące do wyrównania koncentracji ziaren na przekroju strugi. Ścisłe rozwiązanie teoretyczne problemu migracji jest bardzo trudne, a w ogólnym przypadku wydaje się niemożliwe. Przedstawiane są propozycje rozwiązań oparte na wielu założeniach upraszczających, dotyczących rodzaju cząstek, ich zawartości oraz cieczy stanowiącej osnowę. Na przykład, Prieve, Karis i in. [110,205] przedstawili rozwiązanie problemu migracji dla cząstek kulistych zawieszonych w liniowej cieczy lepkosprężystej. Wyniki rozwiązania zgadzają się z danymi doświadczalnymi tylko co do kierunku migracji. Według wspomnianych autorów, w przepływie istnieje pewne graniczne położenie promieniowe i odpowiadająca mu szybkość ścinania. Kierunek migracji jest przeciwny dla cząstek znajdujących się w cieczy po obu stronach owej granicy.

Znacznie mniej rozpoznany jest problem migracji cząstek innych niż kuliste, aczkolwiek i w tym zakresie coraz częściej prowadzone są badania, najczęściej teoretyczne [2,9,50,57,58,101,103,163,194,279]. Poza wcześniejszymi badaniami autora [246,250,255], brak jest doniesień dotyczących badań eksperymentalnych migracji cząstek o różnym kształcie. Trudności analitycznego opisu migracji promieniowej ziaren napełniaczy kierują uwagę na procedury numeryczne, umożliwiające symulację ruchu cząstek w czasie przepływu [2,9,57,58,62–64,163,171,176,196,270]. Należy mieć nadzieję, że w najbliższym czasie w ten sposób będzie można rozwiązywać problemy migracji układów zbliżonych do rzeczywistych, stosowanych w badaniach naukowych i technice przetwórstwa tworzyw polimerowych. Jak dotąd, dla takich kompozytów najwięcej informacji mogą przynieść wyniki eksperymentów. Wyniki dotychczasowych badań doświadczalnych i rozważania teoretyczne pozwalają na sformułowanie podstawowych prawidłowości, jakim podlega zjawisko migracji:

- Prędkość migracji jest większa dla ziaren dużych. Z czasem przepływu dochodzi zatem do segregacji ziaren o różnej wielkości.
- Prędkość migracji zależy także od kształtu ziaren. Migracja ziaren nieregularnych zachodzi szybciej niż kulistych.
- Pozycja równowagi, jaką zajmują ziarna w warunkach ustalonych, zależy od wielu czynników, takich jak cechy geometryczne ziaren, właściwości reologiczne cieczy dyspersyjnej oraz warunki przepływu.
- Im wyższa zawartość ziaren w cieczy dyspersyjnej, tym mniejsza jest prędkość migracji i mniej zauważalne są efekty migracji ziaren.

Oddzielnym problemem jest sposób badania przebiegu i końcowego rezultatu migracji ziaren napełniaczy w czasie przepływu. Stosowane metody można podzielić na dwie grupy: obserwacja zachowania ziaren w czasie przepływu i rejestracja częstotliwości pojawiania się cząstek w określonym miejscu; pomiary koncentracji ziaren w określonym miejscu przepływu po wyjściu cieczy z kanału lub na przekroju zestalonej strugi (na przykład polimeru termoplastycznego). Badania doświadczalne Segrè'a i Silberberga [222–224] opierały się na obserwacji częstotliwości pojawiania się cząstek w określonym miejscu przepływu. Uproszczony schemat zasady pomiaru koncentracji ziaren w aparaturze stosowanej przez wspomnianych autorów przedstawia rys. 71. Koncentrację ziaren ciała stałego w cieczy dyspersyjnej autorzy obliczali na podstawie częstości jednoczesnego przecinania dwóch

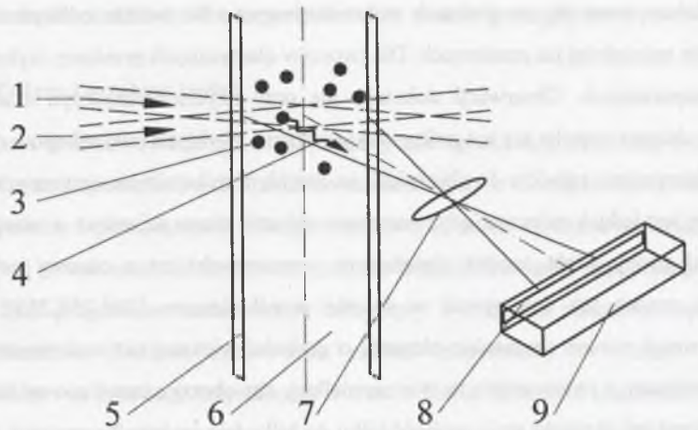
strumieni świetlnych przez cząstki. Następnie wyznaczali funkcję zależności koncentracji ziaren od położenia promieniowego.



Rys. 71. Schemat układu pomiarowego stosowanego przez Segré'a i Silberberga [222,223] (1 – źródła światła, 2 – przesłona, 3 – kanał przepływowy, 4 – ekran światłoczuły, 5 – cząstka poza obszarem zliczania, 6 – cząstka w obszarze zliczania)

Fig. 71. Schematic diagram of testing system applied by Segré' and Silberberg [222,223] (1 – source of light, 2 – diaphragm, 3 – flow channel, 4 – light sensitive screen, 5 – particle outside counting field, 6 – particle inside counting field)

Technika stosowana do pomiaru rozkładu prędkości przepływu, to znaczy anemometria laserowa (ang. LDA – laser–Doppler anemometry), została wykorzystana przez Hookhama do określania koncentracji napełniacza w ograniczonej objętości przepływającej cieczy [87]. Uproszczony schemat układu pomiarowego, zastosowanego przez Hookhama, przedstawia rys. 72. W badaniach dyspersji o większych koncentracjach Hookham użył cząstek fluorescencyjnych jako znaczników. Cząsteczki takie, przechodząc przez objętość pomiarową, dawały sygnał w postaci rozbłysków, których liczba była miarą koncentracji cząstek.



Rys. 72. Schemat układu pomiarowego z zastosowaniem metody LDA [87] (1,2 – wiązki światła laserowego, 3 – cząstka napełniacza, 4 – rejestrowany rozbłysk, 5 – ściana kanału, 6 – kanał z przepływającą dyspersją, 7 – soczewka powiększająca, 8 – przesłona 9 – fotowzmacniacz)

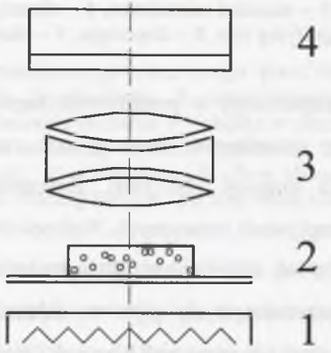
Fig. 72. Schematic diagram of testing system applying LDA method [87] (1,2 – laser beams, 3 – filler particle, 4 – recorded scintillation, 5 – channel wall, 6 – channel with flowing dispersion, 7 – magnifying lens, 8 – diaphragm, 9 – photo–amplifier

Badania zachowania się napełniaczy w przepływach kapilarnych są też prowadzone w przepływach przez reometry szczelinowe. Dotyczą one częściej orientacji napełniaczy włóknistych aniżeli zjawiska migracji [107,180]. Znacznie łatwiejsza jest obserwacja zachowania się cząstek w przepływach rotacyjnych. Najczęściej śledzi się trajektorie cząstek w reometrach typu płyta–płyta lub stożek–płyta. W badaniach migracji Karis, Prieve i inni [38,100,111,205] używali przeźroczystych płyt w układach stożek–płyta. Do cieczy lepkosprężystej wprowadzali sfery i obserwowali kierunek i szybkość migracji.

Coraz częściej do obserwacji rozkładu napełniaczy na przekroju strugi wykorzystuje się nowoczesne metody badawcze, takie jak badania rozpraszania światła, małokątowe rozpraszanie neutronów (SANS – small–angle neutron scattering) czy małokątowe rozpraszanie promieni X (SAXS – small–angle X–ray scattering) [206,278,285,302]. Także inne metody wizualizacji przepływu, stosowane do wytyczania trajektorii ruchu cząstek, mogą służyć do badań migracji promieniowej ziaren napełniaczy [88].

Druga grupa metod polega na pomiarach zawartości napełniaczy w zestalonej cieczy (najczęściej polimerze termoplastycznym) po wyjściu z kanału przepływowego. W czasie rozszerzenia strugi może nastąpić niewielka zmiana ułożenia cząstek napełniacza na przekroju strugi. Stąd, metody pośrednie obarczone są niewielkim dodatkowym błędem.

Pomiary dokonywane są na obrazach mikroskopowych. W świetle odbitym obserwacji dokonuje się najczęściej na przełomach. Dla tworzyw elastycznych przełomy wykonuje się w niskich temperaturach. Obserwacji dokonuje się przy użyciu mikroskopu skaningowego [246,273], chociaż spotyka się też próby wykorzystania zwykłych mikroskopów optycznych [150]. Wykonywanie zgładów do obserwacji na zwykłym mikroskopie optycznym w świetle odbitym nie jest jednak zalecane, gdyż następuje wbijanie ziaren ścierniwa w masę polimeru, a z drugiej strony wiele cząstek napełniacza wyrywanych jest z osnowy polimerowej. Obserwacji można też dokonywać w świetle przechodzącym [246,250,255]. Wtedy z zestalonej strugi wycina się cienkie plasterki o grubości większej niż maksymalna średnica ziaren napełniaczy, a jednocześnie na tyle niewielkiej, aby obrazy cząstek nie nakładały się na siebie. Najczęściej plasterki mają grubość kilku do kilkudziesięciu mikrometrów. Otrzymuje się je przeważnie za pomocą mikrotomów do tkanek lub do kości [246]. Zamiast światła widzialnego można też używać promieniowania rentgenowskiego [136]. Uproszczony schemat układu pomiarowego dla tego typu obserwacji przedstawia rys. 73.



Rys. 73. Schemat układu do badań rozkładu zawartości ziaren na przekroju strugi przy użyciu mikroskopii w świetle przechodzącym (1 – źródło światła, 2 – próbka, 3 – układ optyczny, 4 – rejestrator i analizator obrazu)

Fig. 73. Schematic diagram of testing system applying transmission light microscopy for investigation of particle concentration across extrudate (1 – light source, 2 – test piece, 3 – optical system, 4 – image recorder and analyzer)

6.4. Badania zachowania napełniaczy w czasie przepływu

6.4.1. Zakres i przebieg badań

Opisane w literaturze badania i analizy teoretyczne ograniczają się przede wszystkim do opisu zachowania ziaren kulistych i włókien zawieszonych w cieczy newtonowskiej albo w modelowej cieczy lepkosprężystej. Dlatego warto podjąć badania procesu orientacji i migracji promieniowej w kompozytach polimerowych zawierających cząstki napełniaczy o różnym kształcie. Stąd programem badań objęto kompozyty z szerokim zakresem napełniaczy o różnym kształcie. Badania zachowania cząstek napełniaczy w czasie przepływu przeprowadzono na próbkach, uzyskanych w trakcie badań lepkości i rozszerzenia strugi na reometrze kapilarnym. Program badań, w sensie wyboru zakresu szybkości ścinania i temperatury, pokrywał się z programem wymienionych prób. Początkowo wybrano także takie same napełniacze i ich zawartości (5% i 10% obj.). Ponieważ okazało się, że obserwacja zachowania się ziaren w masie polimeru jest najskuteczniejsza dla niskich zawartości, przeprowadzono badania uzupełniające dla zawartości napełniaczy 2,5% obj. Nie dla wszystkich napełniaczy możliwa była też rejestracja zmian zawartości na przekroju strugi. W badaniach obserwowano zatem zachowanie się ziaren następujących napełniaczy:

- kuliste (mikrokule szklane II, mikrokule III, mikrosfery I i mikrosfery II),
- płytkowe (talk I, kaolin I, kaolin II, mika II, grafit),
- igłopodobne (kreda strącana II, wollastonit),
- włókniste (cięte włókna szklane),
- nieregularne (krzemionka II).

Badania przeprowadzono na kompozytach zestalonych, po ich wytłoczeniu z reometru kapilarnego. Wybrano metodę obserwacji zawartości ziaren na cienkich przekrojach wytłoczonej strugi. Próbki uzyskiwano poprzez cięcie zestalonej strugi prostopadle do jej osi urządzeniem do cięcia preparatów biologicznych (mikrotomie) CRYO–CUT Microtome. Wycinano plasterki o grubości 10÷30 μm, które następnie przyklejano na szkiełka mikroskopowe podstawowe i przykrywano szkiełkami nakrywkowymi. Próbki wykonano w Zakładzie Histologii i Embriologii Śląskiej Akademii Medycznej w Katowicach. Kompozyty polistyrenowe okazały się bardzo trudne do cięcia, często łamały się, pękały i miały nierównomierną grubość. Zaledwie dla kilku kompozytów i szybkości ścinania udało się otrzymać próbki całe i o równomiernej grubości. Postanowiono ograniczyć tę serię badań do kompozytów polietylenowych. Także i dla tych kompozytów, w niektórych nielicznych

próbkach zauważano nierównomierności grubości plasterków i pęcherzyki powietrza. Próbki takie eliminowano. Przygotowane próbki poddawano analizie optycznej. Analiza polegała na zliczaniu powierzchni ziaren w kwadratowym polu obserwacyjnym. Położenie pola obserwacyjnego zmieniano w kierunku promieniowym. Liczba pól zależała od średnicy strugi po rozszerzeniu i zestaleniu i wahała się od 5 do 9. Sposób wycinania próbek i ułożenie pól pomiarowych pokazano na rys. 74. Pierwotnie analizowano bezpośrednio obrazy mikroskopowe za pomocą analizatora firmy Morphicolor. Ponieważ analizator ten pracuje w świetle odbitym, pod próbki podkładano lustro odbijające promienie świetlne. Próby przeprowadzono w Katedrze Nauki o Materiałach Politechniki Śląskiej. Ze względu na bardzo duże trudności w równomiernym oświetleniu próbek oraz w dokładnym określeniu położenia środków pól pomiarowym, zrezygnowano z tego analizatora. Po wielu próbach ostatecznie wybrano następującą procedurę analizy obrazu:

- Na uniwersalnym mikroskopie optycznym o symbolu Nu firmy Zeiss fotografowano próbki oświetlone światłem przechodzącym;
- Niektóre z otrzymanych obrazów, celem poprawy ostrości granic ziaren poddano obróbce przy pomocy programu komputerowego „Photoshop" firmy Adobe;
- Otrzymane obrazy zanalizowano analizatorem Magiscan 2AR firmy Joyce Loebel połączonym z kamerą firmy Nikon.

Analizę obrazu przeprowadzono w Instytucie Odlewnictwa Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

Za miarę zawartości ziaren napełniacza w punkcie o współrzędnej promieniowej r/R przyjęto udział powierzchni zajętej przez ziarna do powierzchni pola pomiarowego:

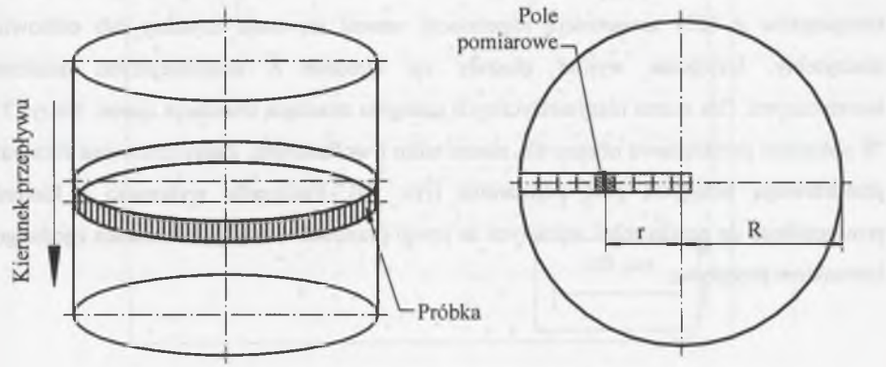
$$\Phi_Z = \frac{A_Z}{A_P} \tag{114}$$

gdzie: A_Z – powierzchnia zajęta przez ziarna napełniacza, A_P – powierzchnia pola pomiarowego.

Celem ułatwienia porównania wyników przy różnych zawartościach odniesiono uzyskane zawartości do zawartości maksymalnej na badanym przekroju:

$$\Phi_W = \frac{\Phi_Z}{\Phi_{Z\max}} \tag{115}$$

gdzie: Φ_W – względna zawartość napełniacza na przekroju strugi, a Φ_{Zmax} – zawartość maksymalna na danym przekroju.



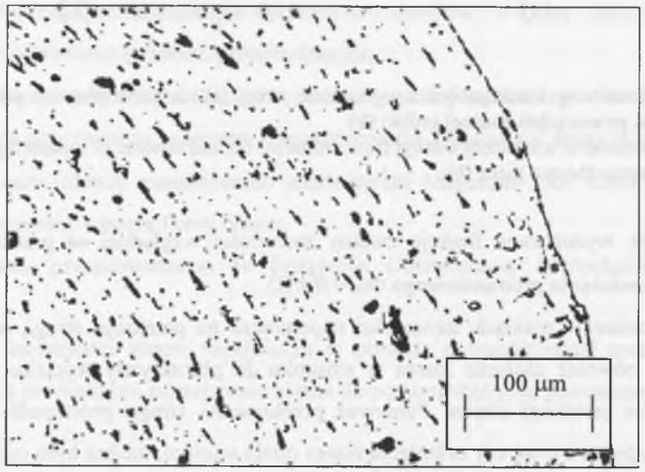
Rys. 74. Sposób wycinania próbek z wytłoczonej strugi (a) i schemat ułożenia pól pomiarowych na powierzchni badanej próbki (b)
Fig. 74. Method of test pieces cutting from extrudate (a) and scheme of measuring fields lay–out across the test piece (b)

Ostatecznie, wyznaczano funkcje zmiany zawartości względnej na przekroju strugi w zależności od położenia promieniowego $\Phi_W = f(r/R)$.

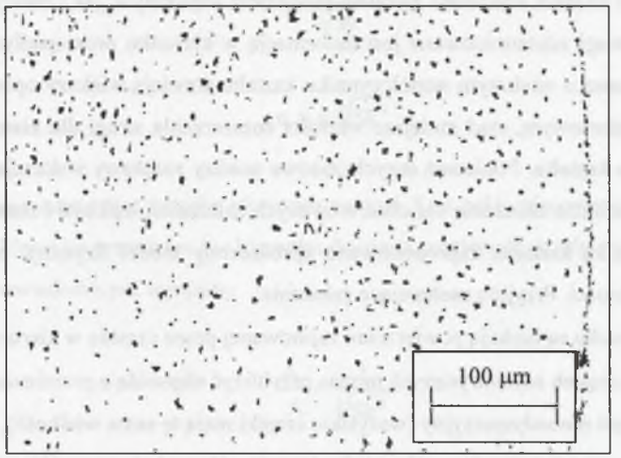
Oprócz pomiarów rozkładu zawartości napełniacza na przekroju strugi, mikroskopowo obserwowano również ułożenie ziaren w stosunku do płaszczyzny wycinka strugi. Celem było określenie orientacji ziaren. Ponieważ przekrawano strugę prostopadle do kierunku przepływu, na pytanie o to, czy orientacja ziaren miała miejsce, można było odpowiedzieć na podstawie kształtu obrazów ziaren na przekroju i uwzględniając kształt określony w badaniach mikroskopowych samych napełniaczy. Przykładowo, dla ziaren płytkowych orientacja w kierunku przepływu powodowała, że na przekroju widoczne były przede wszystkim ziarna widziane ze strony dwóch mniejszych wymiarów, czyli jako wydłużone plamki. Dla napełniaczy igłopodobnych i włókien zorientowane ziarna widziane będą jako plamy kształtem zbliżone do koła. Przyjęta metodyka posłużyła do jakościowej oceny procesu intensywności orientacji.

6.4.2. Obserwacja orientacji cząstek napełniaczy

Głównym zadaniem tej serii badań było stwierdzenie, czy orientacja następuje. Obserwacja okazała się najłatwiejsza dla niższych zawartości 2,5% i 5% obj. Obraz wielu kompozytów z 10% zawartością napełniaczy stawał się mało czytelny lub całkowicie nieczytelny. Uzyskane wyniki okazały się zgodnie z wcześniejszymi analizami teoretycznymi. Dla ziaren niesymetrycznych nastąpiła znacząca orientacja ziaren. Na rys.75 i 76 pokazano przykładowe obrazy dla ziaren talku i wollastonitu. Zaprezentowane fotografie przedstawiają brzegowe pola pomiarowe (rys. 74). Fotografie wykonano z kierunku prostopadłego do powierzchni wyciętych ze strugi plasterków, a więc z kierunku zgodnego z kierunkiem przepływu.



Rys. 75. Ziarna talku w strudze polietylenu ($\dot{\gamma}=37\ s^{-1}$, $\phi = 2{,}5\%$ obj.)
Fig. 75. Talc particles in polyethylene extrudate ($\dot{\gamma}=37\ s^{-1}$, $\phi = 2{,}5\%$ vol.)



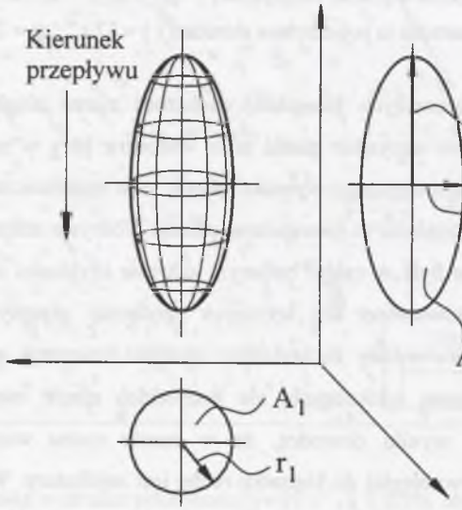
Rys. 76. Ziarna wollastonitu w strudze polietylenu ($\dot{\gamma}=37\ s^{-1}$, $\phi = 2{,}5\%$ obj.)
Fig. 76. Wollastonite particles in polyethylene extrudate ($\dot{\gamma}=37\ s^{-1}$, $\phi = 2{,}5\%$ vol.)

Jak widać z zaprezentowanych fotografii, większość ziaren uległa zorientowaniu w kierunku przepływu. Prawie wszystkie ziarna talku widoczne były w postaci wydłużonych plamek, czyli ze strony najmniejszego wymiaru płytek tego napełniacza. Obraz większości ziaren igłopodobnego wollastonitu to nieregularne plamki o obrysie zbliżonym do kołowego. Skutki orientacji widoczne były w całym badanym zakresie szybkości ścinania, aczkolwiek silniejszą orientację obserwowano dla wyższych prędkości przepływu. Można zatem stwierdzić, iż badania potwierdziły zachodzenie zjawiska orientacji w czasie przepływu ścinającego nie tylko ziaren włóknistych, ale wszystkich ziaren niesymetrycznych. Co najważniejsze, uzyskane wyniki dowodzą, że w czasie ruchu wirowego ziaren czas przebywania w pozycji równoległej do kierunku ruchu jest najdłuższy. W przeciwnym razie, na przekroju strugi widoczne byłyby w podobnej ilości ziarna znajdujące się w różnych stadiach ruchu obrotowego.

Badania orientacji potwierdziły analizy teoretyczne i orientacja była tym bardziej widoczna, im większe wartości przyjmował współczynnik kształtu. Takie ułożenie ziaren napełniaczy powoduje, że cząstki w mniejszym stopniu ograniczają pole przepływu w kierunku przepływu, a w większym stopniu w kierunku do niego prostopadłym. Schematycznie przedstawia to rys. 77. Można się zatem spodziewać różnego oporu ruchu w tych dwóch kierunkach. W ten sposób można wytłumaczyć mniejsze wartości lepkości, będącej miarą oporów w kierunku ścinania, dla ziaren o większym współczynniku kształtu.

Potwierdziły to badania wykonane zarówno reometrem kapilarnym, jak i rotacyjnym. Z kolei, rozszerzenie strugi zdeterminowane jest deformacją w kierunku prostopadłym do kierunku przepływu. Ziarna o większym współczynniku kształtu stawiają większy opór deformacji w kierunku promieniowym, stąd mniejsze wartości rozszerzenia strugi dla ziaren o większym współczynniku kształtu. Ponieważ dotychczasowe analizy rozprawy wskazują, że orientacja ziaren ma zasadnicze znaczenie dla obserwowanych zależności lepkości i rozszerzenia strugi od współczynnika kształtu, zaproponowano uproszczony model fizyczny, pozwalający na opis tych zależności. Przyjęto następujące założenia:

- opory ruchu są funkcją powierzchni zajmowanej przez cząstkę w kierunku ruchu,
- kształt cząstek asymetrycznych można przybliżyć elipsoidą o promieniach, r_1, r_1 i r_2,
- układ jest monodyspersyjny (wszystkie cząstki mają tę sama wielkość),
- cząstki, niezależnie od współczynnika kształtu, Sk, mają tę samą objętość, V.



Rys. 77. Schemat ułożenia cząstki w czasie przepływu i pól zajmowanych przez cząstkę w kierunku przepływu, A_1, i w kierunku do niego prostopadłym, A_2

Fig. 77. Scheme of particle arrangement during flow and fields occupied by the particle in flow direction, A_1, and in direction perpendicular to flow direction, A_2

Współczynnik kształtu cząstek jest równy: $Sk = r_2 / r_1$. W granicznym przypadku napełniacza sferycznego $r_1 = r_2 = r$. Z warunku stałej objętości można obliczyć, dla danego współczynnika kształtu, Sk, promienie elipsoidy:

$$r_1 = \frac{r}{\sqrt[3]{Sk}} \tag{116a}$$

$$r_2 = r \cdot \sqrt[3]{Sk^2} \tag{116b}$$

Jeżeli pole zajmowane przez cząstkę sferyczną wynosi A, a pola zajmowane przez cząstkę elipsoidalną w kierunku przepływu i w kierunku do niego prostopadłym odpowiednio A_1 i A_2, to stosunki odpowiednich pól wynoszą:

$$\frac{A_1}{A} = \frac{1}{\sqrt[3]{Sk^2}} \tag{117a}$$

$$\frac{A_2}{A} = \sqrt[3]{Sk} \tag{117b}$$

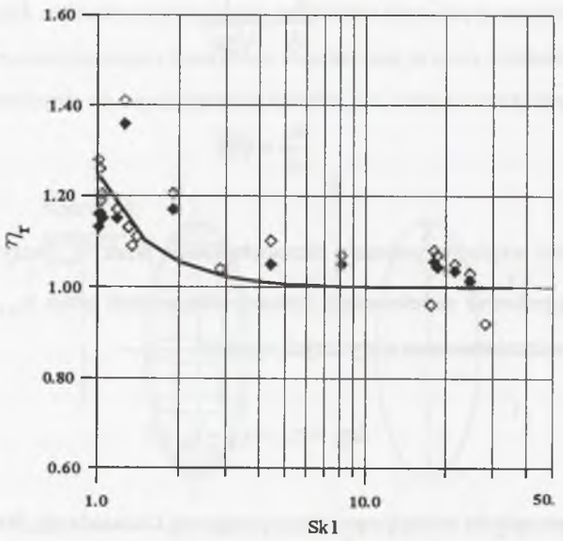
Oznaczając lepkość względną polimeru nienapełnionego przez η_{r0} (oczywiście $\eta_{r0} = 1$), a lepkość względną polimeru napełnionego ziarnami sferycznymi przez η_{rl}, przyrost lepkości wywołany wprowadzeniem ziaren sferycznych wynosi:

$$\Delta\eta_r = \eta_{rl} - \eta_{r0} = \eta_{rl} - 1 \tag{118}$$

Opór ustalonego przepływu ścinającego cieczy potęgowej Ostwalda–de Waele jest dla kanału o dowolnym przekroju w przybliżeniu odwrotnie proporcjonalny do $A^{(m+2)}$ [134], gdzie m jest odwrotnością wykładnika potęgowego, m=1/n. Jeśli wzrost lepkości w stosunku do lepkości polimeru nienapełnionego, w wyniku wprowadzenia napełniaczy o dowolnym kształcie, zgodnie z przyjętym założeniem, jest funkcją stosunku powierzchni zajmowanej przez cząstkę w kierunku przepływu do powierzchni zajmowanej przez cząstki sferyczne, to lepkość względna będzie równa:

$$\eta_r(Sk) = 1 + (\eta_{rl} - \eta_{r0}) \cdot \left(\frac{A_1}{A}\right)^{m+2} = 1 + (\eta_{rl} - \eta_{r0}) \cdot \left(\frac{1}{\sqrt[3]{Sk^2}}\right)^{m+2} \tag{119}$$

Lepkość względna kompozytów ze sferami, η_{r1} oraz wykładnik, m, są parametrami modelu. Lepkość względną dla układu napełnionego sferami można obliczyć na podstawie modeli lepkości przedstawionych w rozdziale 1 albo wyznaczyć doświadczalnie. Wykładnik, m, można wyznaczyć na podstawie krzywych płynięcia osnowy polimerowej. Na rys. 78 przedstawiono wyznaczone doświadczalnie i obliczone na podstawie (119) wartości lepkości względnej polietylenu napełnionego 5% obj. Parametr $\eta_{r1} = 1{,}2$ obliczono jako średnią z pomiarów lepkości względnej dla polietylenu napełnionego cząstkami sferycznych, a wykładnik m=1,54 wyznaczono z krzywej płynięcia polietylenu.



Rys. 78. Wyznaczone doświadczalnie i obliczone na podstawie modelu (119) wartości lepkości względnej, η_r (linia ciągła przedstawia przewidywania modelu)

Fig. 78. Relative viscosity values, η_r, obtained experimentally and calculated according to model (119) (continuous line represent model predictions)

W podobny sposób można zaproponować postać modelu opisującego zależność względnego współczynnika rozszerzenia strugi od współczynnika kształtu, $B_r(Sk)$. Oznaczając względny współczynnik rozszerzenie strugi polimeru nienapełnionego przez B_{r0}, $(B_{r0} = 1)$, a względny współczynnik rozszerzenia strugi polimeru napełnionego ziarnami sferycznymi przez B_{r1}, spadek współczynnika rozszerzenia strugi wywołany wprowadzeniem ziaren sferycznych jest równy:

$$\Delta B_r = B_{r0} - B_{r1} = 1 - B_{r1} \tag{120}$$

Przyjmując, zgodnie z założeniami, że wpływ wprowadzenia napełniaczy o innym współczynniku kształtu, jest funkcją stosunku powierzchni zajmowanej przez cząstkę w kierunku prostopadłym do kierunku przepływu do takiej samej powierzchni cząstki sferycznej, to względne rozszerzenie strugi będzie równe:

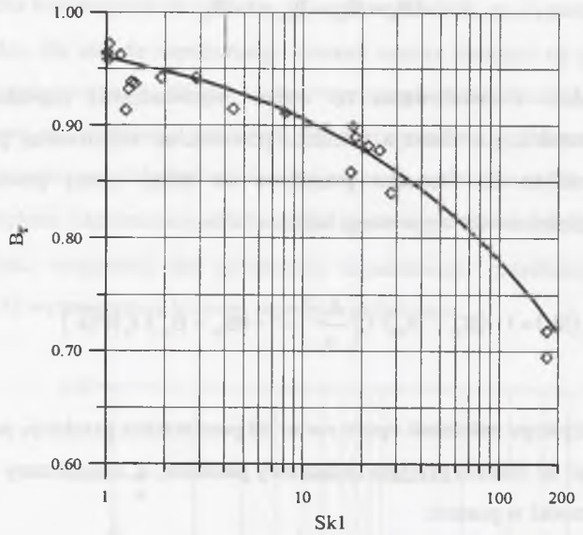
$$B_r(Sk) = 1 - (B_{r0} - B_{r1}) \cdot f_1\left(\frac{A_2}{A}\right) = 1 - (B_{r0} - B_{r1}) \cdot f_1\left(\sqrt[3]{Sk}\right) \tag{121}$$

Dla powrotu sprężystego zależność oporu ruchu od powierzchni przekroju poprzecznego nie jest znana. Dlatego do modelu przyjęto dodatkowy parametr, q, wyznaczany doświadczalnie. Zaproponowano model w postaci:

$$B_r(Sk) = 1 - (B_{r0} - B_{r1}) \cdot \left(\frac{A_2}{A}\right)^q = 1 - (B_{r0} - B_{r1}) \cdot \left(\sqrt[3]{Sk}\right)^q \tag{122}$$

Ponieważ brak dotychczas teorii pozwalających wyznaczyć względne rozszerzenie strugi dla napełniaczy sferycznych, także drugi parametr modelu (122), B_{r1}, należy wyznaczyć empirycznie. Na rys. 79 przedstawiono przykład wyznaczonych doświadczalnie i obliczonych na podstawie (122) wartości względnego współczynnika rozszerzenia strugi kompozytów polistyrenu napełnionego 10 % obj. Parametr $B_{r1} = 0{,}96$ obliczono jako średnią z pomiarów względnego rozszerzenia strugi dla polistyrenu z napełniaczami sferycznymi. Parametr q przyjęto q=1,11, tak aby uzyskać najlepsze dopasowanie modelu do wyników eksperymentu.

Pomimo iż modele nie uwzględniają wpływu innych cech geometrycznych ziaren i ich interakcji, z załączonych wykresów widać, że dobrze opisują wpływ współczynnika kształtu na lepkość i względny współczynnik rozszerzenia strugi. Podobną zgodność przewidywań modeli (119) i (122) uzyskano dla pozostałych badanych kompozytów. Z postaci modelu (119) i z rys. 78 widać, że nie przewiduje on spadku lepkości poniżej lepkości polimeru nienapełnionego.



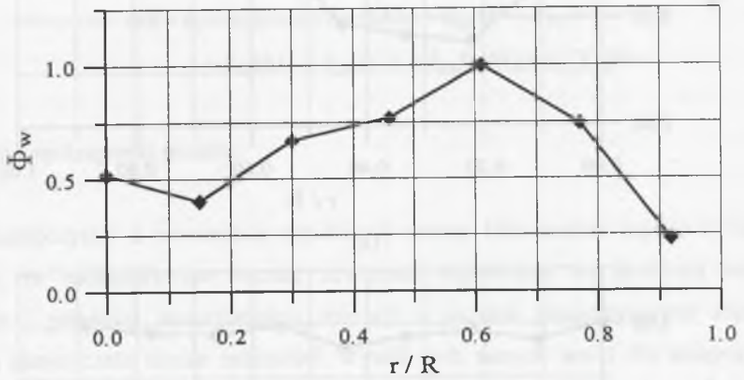
Rys. 79. Wyznaczone doświadczalnie i obliczone na podstawie modelu (122) wartości względnego współczynnika rozszerzenia strugi, B_r (linia ciągła przedstawia przewidywania modelu)

Fig. 79. Relative die swell values, B_r, experimentally obtained and calculated according to model (122) (continuous line represent model predictions)

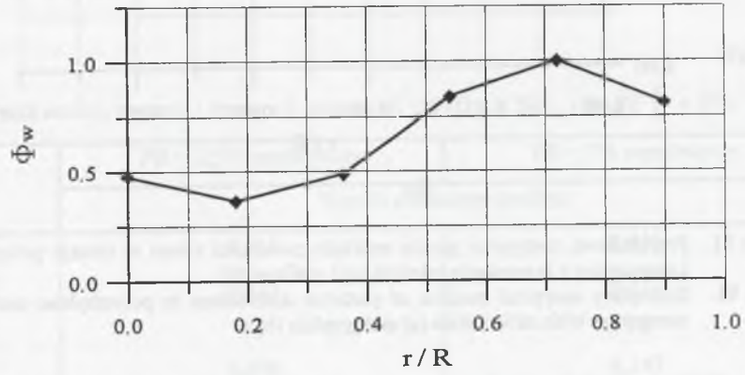
6.4.3. Analiza intensywności migracji promieniowej

W analizie procesu migracji promieniowej wykorzystano graficzne reprezentacje zależności względnej zawartości napełniacza od współrzędnej promieniowej $\Phi_W = f(r/R)$. Problemy związane z przygotowaniem próbek i obserwacją najmniejszych ziaren, szczególnie dla najwyższej z badanych zawartości napełniaczy (10% obj.), uniemożliwiły uzyskanie pełnego obrazu migracji promieniowej ziaren i jej zależności od warunków przepływu oraz wielkości opisujących cechy geometryczne ziaren. Dla niektórych próbek przyjęta metoda pomiarowa okazała się niemożliwa do zastosowania ze względu na równomierne zaciemnienie całego obrazu mikroskopowego przekroju badanej strugi. Uzyskane profile $\Phi_W(r/R)$ w większości przypadków cechowała regularność. Zdecydowana większość krzywych Φ_W (r/R) była podobna do tych, jakie uzyskali Segrè i Silberberg [222–224] i jakie najczęściej prezentują inni badacze [87]. Na rys. 80 pokazano przykładowe krzywe tego typu. W kilku przypadkach zaobserwowano maksimum zawartości w centrum przepływu, a dla niektórych kompozytów (szczególnie z zawartością napełniaczy równą 10% obj.) skutki migracji nie były zauważalne. Wykresy tego rodzaju pokazano na rys. 81. Dla większości przypadków maksimum zawartości ziaren obserwowano w przedziale r/R od 0.6 do 0.8. Jest

to wynik podobny do podawanego w doniesieniach, dotyczących migracji ziaren kulistych. Można zatem stwierdzić, iż cechy geometryczne ziaren decydowały w niewielkiej mierze o pozycji, do jakiej zdążają poszczególne ziarna.



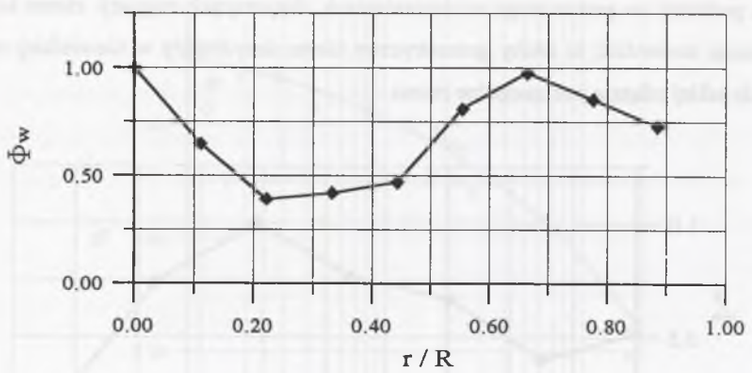
(a)



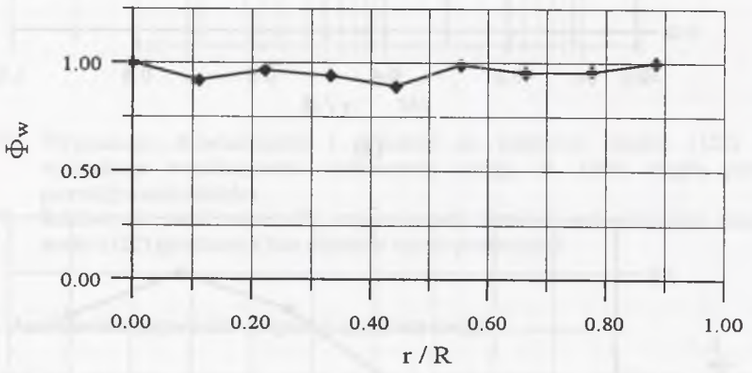
(b)

Rys. 80. Przykładowe profile rozkładu zawartości ziaren w strudze polietylenu dla kompozytów z kredą (a) i kalcynowanym kaolinem (b)

Fig. 80. Exemplary profiles of particles distribution in polyethylene extrudate for composites with chalk (a) and calcinated kaolin (b)



(a)



(b)

Rys. 81. Przykładowe, nietypowe profile rozkładu zawartości ziaren w strudze polietylenu dla kompozytów z krzemionką mieloną (a) i grafitem (b)

Fig. 81. Exemplary untypical profiles of particles distribution in polyethylene extrudate for composites with milled silica (a) and graphite (b)

Dla procesu przepływu równie istotny jak kierunek migracji jest rezultat procesu w postaci zróżnicowania zawartości ziaren na przekroju strugi. Im większa intensywność migracji, tym różnice zawartości będą większe. Stąd też jako miarę intensywności procesu migracji promieniowej przyjęto różnicę względnej zawartości ziaren na przekroju strugi:

$$\Delta\Phi = (\Phi_w)_{max} - (\Phi_w)_{min} \tag{123}$$

gdzie: $(\Phi_w)_{max}$ – zawartość maksymalna w badanym przekroju, a $(\Phi_w)_{min}$ – zawartość minimalna w tym samym przekroju.

Podjęto próbę skorelowania tak określonej miary intensywności migracji ziaren z cechami geometrycznymi ziaren napełniaczy. Jak we wcześniejszych badaniach, przyjęto model w postaci wielomianu drugiego stopnia z interakcjami pierwszego stopnia:

$$\Delta\Phi = d_0 + d_D D + d_V V + d_S Skl + d_{DD} D^2 + d_{VV} V^2 + \\ + d_{SS} Skl^2 + d_{DV} D \cdot V + d_{DS} D \cdot Skl + d_{VS} V \cdot Skl \tag{124}$$

gdzie d_{ij} to współczynniki modelu.

Dla kompozytów z zawartością napełniaczy równą 10% analiza regresji i wariancji wykazała, że zaobserwowane różnice zawartości napełniaczy na przekroju strugi są niewielkie i pomiędzy intensywnością migracji a cechami geometrycznymi ziaren nie zachodzą statystycznie istotne zależności. Wyniki tych samych analiz dla kompozytów z niższymi zawartościami, dla wybranej szybkości ścinania $(\dot{\gamma} = 37\ s^{-1})$, przedstawiono w tabeli 10. W tabeli tej przyjęto taki sam system oznaczeń jak w tabelach 4 i 5.

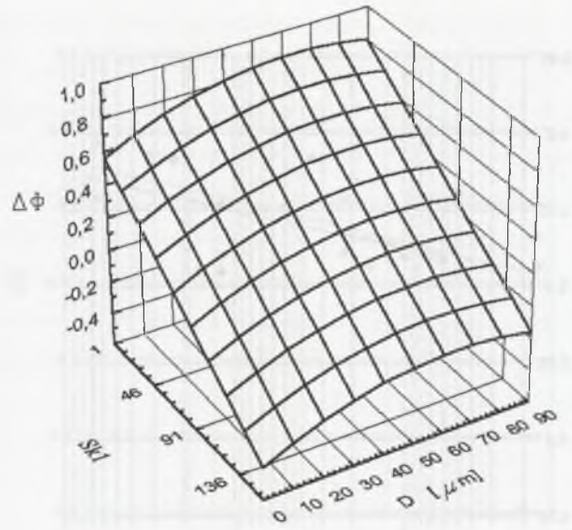
Tabela 10

Wyniki analizy regresji i wariancji zależności $\Delta\Phi(D_m, V, Skl_m)$ dla PE $(\dot{\gamma} = 37\ s^{-1})$

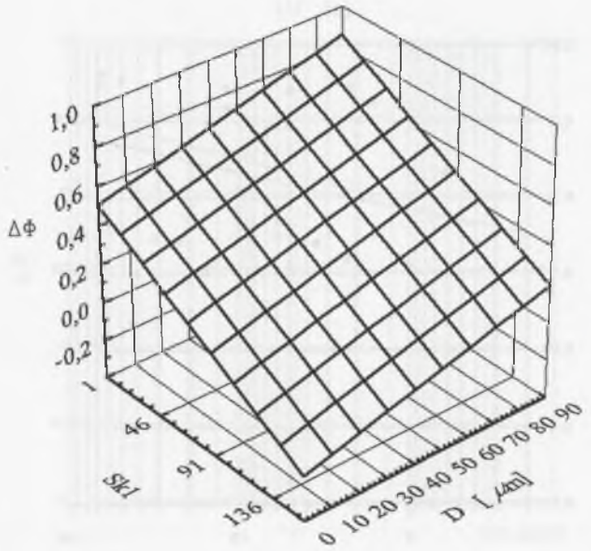
	PE + 2,5% napełniaczy			PE + 5% napełniaczy		
	Wyniki dla całego modelu					
R^2	0,516			0,436		
R_S^2	0,425			0,332		
ls	16			16		
F_m	5,676			4,147		
P_m	0,0076			0,0235		
	Wyniki dla poszczególnych czynników					
Współczynnik	Wartość	F_C	P_C	Wartość	F_C	P_C
d_0	0,568239			0,594452		
d_D	0,008948	8,28	0,0109	0,00392	5,80	0,0214
d_V				–0,002736	4,08	0,0602
d_S	–0,006345	6,20	0,0242	–0,004183	2,57	0,1202
d_{DD}	–0,000080	2,55	0,1301			

Uzyskane wyniki wskazują na mniej istotne związki pomiędzy intensywnością migracji, $\Delta\Phi$, a cechami geometrycznymi ziaren napełniaczy, niż to miało miejsce w modelach lepkości czy rozszerzenia strugi. Współczynniki korelacji R_S^2 są niskie, a prawdopodobieństwo odrzucenia poszczególnych czynników znaczące. Przyczyną może być rzeczywista niewielka współzależność badanych wielkości, ale także mała liczba punktów pomiarowych i rozrzut wyników. W obu modelach czynnikiem najistotniejszym okazała się średnica ziaren. Powierzchnia właściwa okazała się czynnikiem istotnym tylko w przypadku 5% zawartości napełniacza. Jak w poprzednich seriach badań, celem ułatwienia analizy wyników, zaprezentowane będą obrazy graficzne przekrojów uzyskanych modeli doświadczalnych. Ponieważ i tym razem niemożliwe jest przedstawienie na takich obrazach punktów pomiarowych, jako uzupełnienie przedstawione będą rezultaty pomiarów odniesione do poszczególnych zmiennych niezależnych. Badania pokazały, że podobnie jak dla ziaren kulistych, im większe ziarna, tym migracja staje się wyraźniejsza. Wzrost intensywności migracji ze wzrostem średnicy ziaren obserwuje się dla całego badanego zakresu tej zmiennej niezależnej. Na rys. 82 pokazano przykładowe zależności pomiędzy średnicą ziaren, D, i ich współczynnikiem kształtu, Sk1, a intensywnością migracji, $\Delta\Phi$. Widoczny jest wyraźny wzrost różnicy zawartości ziaren ze wzrostem średnicy ziaren. Widać to także na rys. 83, gdzie przedstawiono wyniki badań odniesione do średnicy ziaren napełniaczy. Zgodnie z przewidywaniami, skutki migracji są wyraźniejsze dla niższej z badanych zawartości. Wyniki analiz teoretycznych wskazują, że siły promieniowe działające na ziarna w czasie przepływu to między innymi siły bezwładności. Może to być wytłumaczeniem obserwowanego wzrostu intensywności migracji ze wzrostem średnicy ziaren.

Na rys. 82 widoczne jest też zmniejszenie intensywności migracji, $\Delta\Phi$, przy wzroście współczynnika kształtu ziaren napełniaczy, Sk1. Na rys. 84 przedstawiono zmierzone wartości różnicy zawartości ziaren odniesione do ich współczynnika kształtu. Statystyki zamieszczone w tabeli 10 oraz rezultaty przedstawione na rys. 84 wskazują, że bardziej istotną zależność intensywności migracji od współczynnika kształtu uzyskano dla niższej z badanych zawartości napełniaczy. Wytłumaczenia zaobserwowanego związku można szukać w zachowaniu się ziaren napełniaczy. Ich orientacja powoduje, że opory ruchu wzdłuż osi są niewielkie (mniejsze wartości lepkości), a opory migracji promieniowej są znacznie większe. Skutkiem jest mniejsza intensywność migracji.



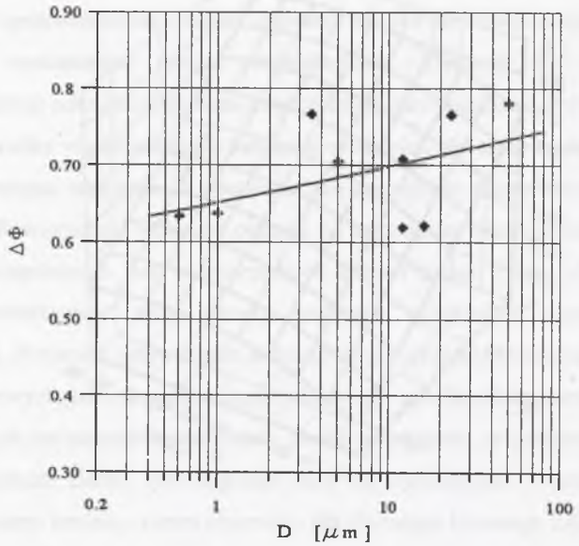
(a)



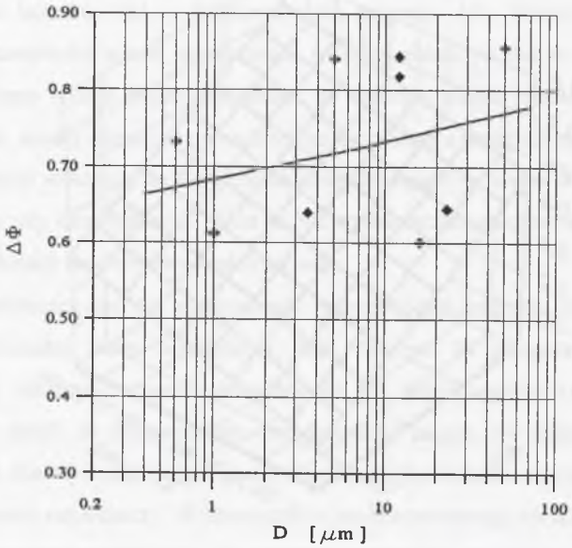
(b)

Rys. 82. Zależność intensywności migracji, $\Delta\Phi$, od średnicy ziaren, D, i współczynnika kształtu, Sk1, dla kompozytów polietylenowych napełnionych 5% obj. (a) i 10% obj. (b) $\left(\dot{\gamma} = 37\,s^{-1}, V = 10\,m^2/g\right)$

Fig. 82. The dependence of lateral migration intensity, $\Delta\Phi$, on particles diameter, D, and aspect ratio, Sk1, for polyethylene composites filled 5% vol. (a) and 10% vol. (b) $\left(\dot{\gamma} = 37\,s^{-1}, V = 10\,m^2/g\right)$



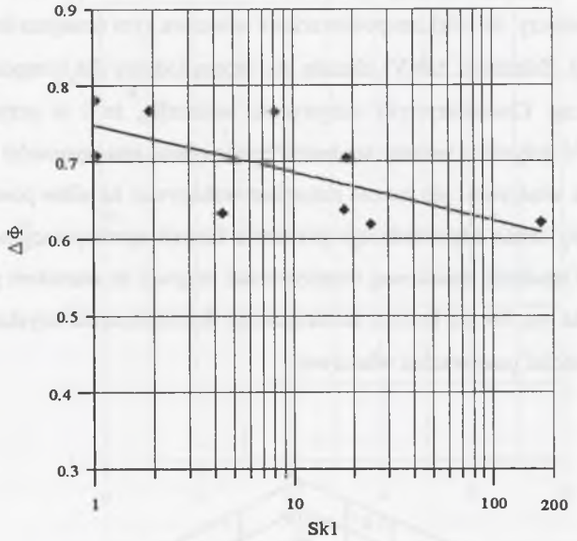
(a)



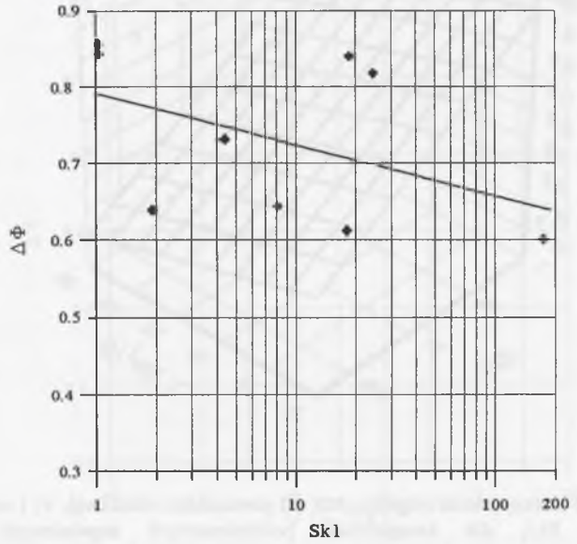
(b)

Rys. 83. Wartości różnicy zawartości napełniaczy na przekroju strugi, ΔΦ, odniesione do średnicy ziaren, D, dla polietylenu napełnionego 2,5% obj. (a) i 5% obj. (b) $\left(\dot{\gamma} = 37\ s^{-1}\right)$

Fig. 83. Values of fillers concentration difference across extrudate, ΔΦ, relative to particles diameter, D, for polyethylene filled 2,5% vol. (a) and 5% vol. (b) $\left(\dot{\gamma} = 37\ s^{-1}\right)$



(a)

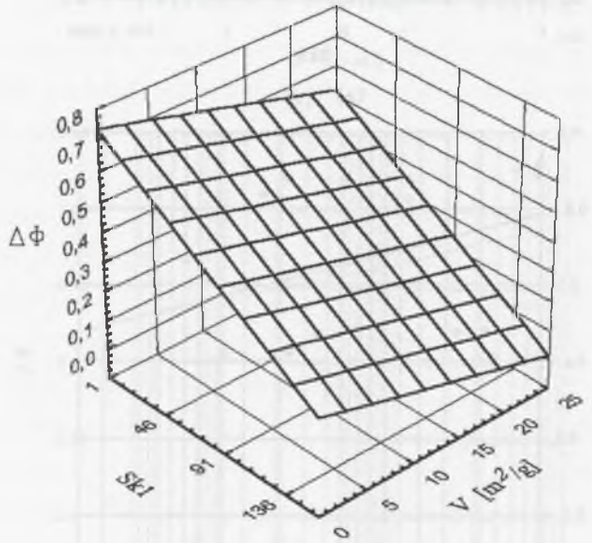


(b)

Rys. 84. Wartości różnicy zawartości napełniaczy na przekroju strugi, ΔΦ, odniesione do współczynnika kształtu, Sk1, dla polietylenu napełnionego 2,5% obj. (a) i 5% obj. (b) $\left(\dot{\gamma} = 37\ s^{-1}\right)$

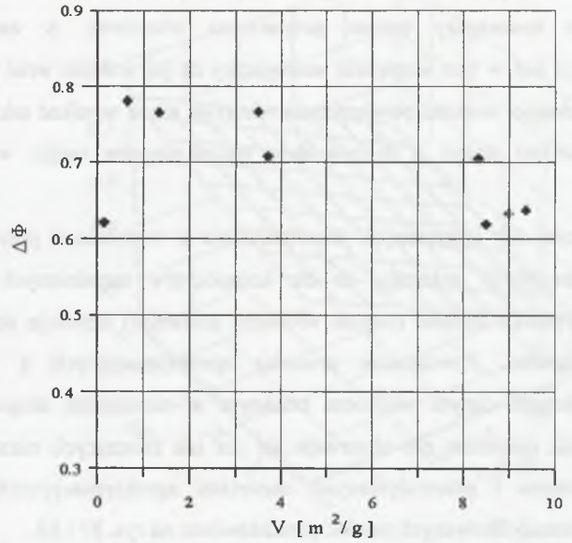
Fig. 84. Values of fillers concentration difference across extrudate, ΔΦ, relative to aspect ratio, Sk1, for polyethylene filled 2,5% vol. (a) and 5% vol. (b) $\left(\dot{\gamma} = 37\ s^{-1}\right)$

Podobną tendencję zaobserwowano wiążąc różnicę zawartości ΔΦ z powierzchnią właściwą ziaren napełniaczy. Im większa powierzchnia właściwa, tym mniejsza intensywność migracji promieniowej. Zależność ΔΦ(V) okazała się istotna jedynie dla kompozytów z 5% zawartością napełniaczy. Charakterystyki statystyczne wskazują, że i w przypadku tego związku można mówić jedynie o pewnej tendencji zmniejszenia intensywności migracji ze wzrostem powierzchni właściwej, nie można natomiast wskazywać na silne powiązanie obu wielkości. Przykładowy obraz odpowiedniego przekroju funkcji aproksymacyjnej pokazano na rys. 85. Brak silnej tendencji spadkowej intensywności migracji ze wzrostem powierzchni właściwej pokazano na rys. 86, na którym zamieszczono doświadczalnie uzyskane wartości ΔΦ, odniesione do wartości powierzchni właściwej.

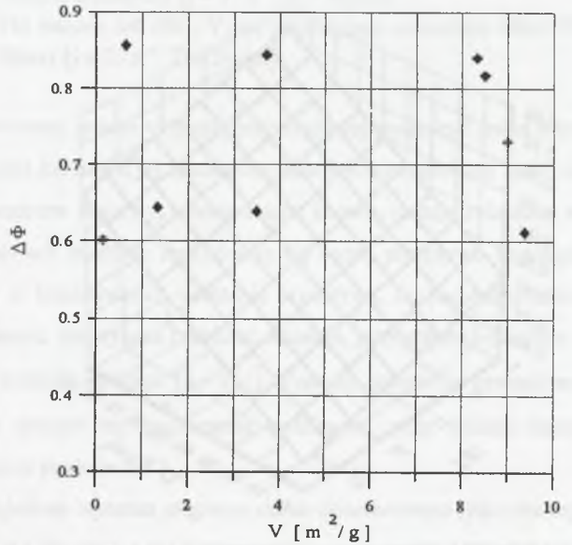


Rys. 85. Zależność intensywności migracji, ΔΦ, od powierzchni właściwej, V, i współczynnika kształtu, Sk1, dla kompozytów polietylenowych napełnionych 5% obj. $\left(\dot{\gamma} = 37\,s^{-1}, D = 50\,\mu m\right)$

Fig. 85. The dependence of lateral migration intensity, ΔΦ, on specific surface, V, and aspect ratio, Sk1, for polyethylene composites filled 5% vol. $\left(\dot{\gamma} = 37\,s^{-1}, D = 50\,\mu m\right)$



(a)



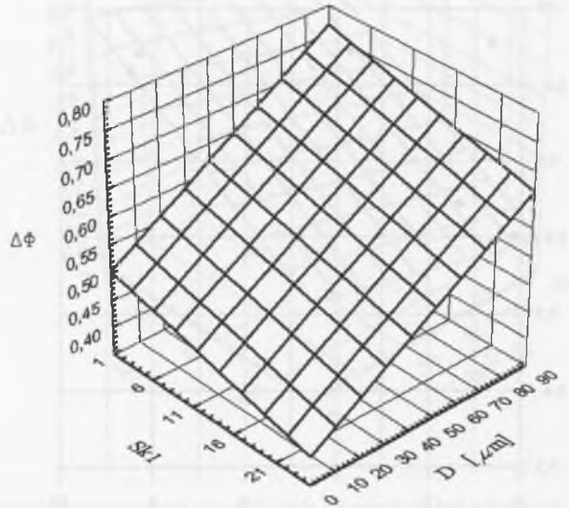
(b)

Rys. 86. Wartości różnicy zawartości napełniaczy na przekroju strugi, ΔΦ, odniesione do powierzchni właściwej, V, dla polietylenu napełnionego 2,5% obj. (a) i 5% obj. (b) $\left(\dot{\gamma} = 37\,s^{-1}\right)$

Fig. 86. Values of fillers concentration difference across extrudate, ΔΦ, relative to specific surface, V, for polyethylene filled 2,5% vol. (a) and 5% vol. (b) $\left(\dot{\gamma} = 37\,s^{-1}\right)$

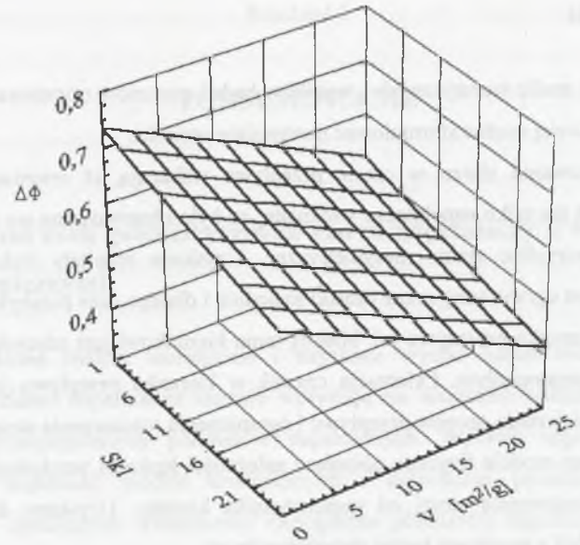
Zaobserwowaną tendencję można tłumaczyć w dwojaki sposób. Po pierwsze, większemu rozdrobnieniu ziaren towarzyszy wzrost powierzchni właściwej. A zatem spadek intensywności migracji jest w tym względzie analogiczny do jej wzrostu wraz ze wzrostem wielkości ziaren. Po drugie, większa powierzchnia właściwa może wynikać także z bardziej skomplikowanego kształtu ziaren. a to powoduje wzrost oporów ruchu, w tym ruchu migracyjnego.

Porównanie wartości $\Delta\Phi$ otrzymanych doświadczalnie z wartościami przewidywanymi funkcjami aproksymacyjnymi wskazują, że dla kompozytów napełnionych ziarnami o największym współczynniku kształtu (ciętym włóknem szklanym) uzyskuje się największą rozbieżność obu wartości. Powtórzenie procedur aproksymacyjnych z pominięciem kompozytów napełnionych ciętym włóknem szklanym w niewielkim stopniu poprawia współczynniki regresji, natomiast nie obserwuje się już tak znaczących różnic pomiędzy wartościami zmierzonymi i przewidywanymi modelami aproksymacyjnymi. Przykłady obrazów przekrojów zmodyfikowanych modeli przedstawiono na rys. 87 i 88.



Rys. 87. Zależność $\Delta\Phi$ (D, Sk1) dla kompozytów polietylenowych napełnionych 5% obj. (bez włókien szklanych) $\left(\dot{\gamma} = 37\,s^{-1}, V = 10\,m^2/g\right)$

Fig. 87. The relation $\Delta\Phi$ (D, Sk1) for polyethylene composites filled 5% vol. (excluding glass fibres) $\left(\dot{\gamma} = 37\,s^{-1}, V = 10\,m^2/g\right)$



Rys. 88. Zależność $\Delta\Phi$ (Sk1, V) dla kompozytów polietylenowych napełnionych 5% obj. (bez włókien szklanych) $\left(\dot{\gamma} = 37\,s^{-1}, D = 50\,\mu m\right)$

Fig. 88. The relation $\Delta\Phi$ (Sk1, V) for polyethylene composites filled 5% vol. (excluding glass fibres) $\left(\dot{\gamma} = 37\,s^{-1}, D = 50\,\mu m\right)$

Zaobserwowany proces migracji promieniowej może być jedną z przyczyn niewielkiego wzrostu lepkości lub nawet jej spadku dla niektórych napełniaczy (zob. rozdział 3). W wyniku migracji zewnętrzne warstwy, bliskie ściany kanału, zostają zubożone w ziarna napełniaczy. W tych warstwach znacznie zmniejszają się opory przepływu i następuje wzrost prędkości przepływu, a w konsekwencji natężenia przepływu, na podstawie którego wyznaczana jest szybkość ścinania. Im wyższa szybkość ścinania, przy stałym poziomie naprężeń, tym niższa wyznaczona wartość lepkości $\left(\eta = \tau/\dot{\gamma}\right)$. Poprzez zubożenie zewnętrznych warstw migracja promieniowa sprzyja też pozornemu poślizgowi przy ścianie kanału, którego analizę przedstawiono w punkcie 1.3.5.

Ponieważ jednak wyraźną migrację ziaren obserwowano tylko dla najniższych z badanych zawartości (2,5 i 5% obj.), a dla kompozytów z zawartością 18% obj. nie obserwowano jej dla żadnego napełniacza, natomiast wpływ cech geometrycznych na właściwości reologiczne widoczny był w całym badanym zakresie zawartości, można wnioskować, że znaczenie migracji promieniowej jest mniejsze niż zjawiska orientowania cząstek niesymetrycznych.

6.5. Wnioski

Na podstawie analiz teoretycznych i wyników badań procesów orientowania ziaren i ich migracji promieniowej można sformułować następujące wnioski:

Badania zachowania ziaren w czasie przepływu wskazują, iż orientacji w kierunku przepływu ulegają nie tylko napełniacze włókniste, co było obserwowane we wcześniejszych badaniach, ale wszystkie ziarna niesymetryczne. Uzyskane rezultaty wskazują, że ruch wirowy cząstek jest ograniczony przez cząstki sąsiednie i dlatego czas przebywania w pozycji równoległej do kierunku przepływu lub bliskiej temu kierunkowi jest zdecydowanie dłuższy niż w kierunku prostopadłym. Orientacja cząstek w kierunku przepływu jest czynnikiem sprzyjającym zmniejszeniu oporów przepływu i ograniczeniu rozszerzenia strugi.

Zaproponowano modele fizyczne opisujące zależności lepkości względnej i względnego współczynnika rozszerzenia strugi od współczynnika kształtu. Uzyskano dobrą zgodność przewidywań modeli z wynikami badań doświadczalnych.

W kompozytach o niewielkiej zawartości napełniaczy (2,5 i 5%) zaobserwowano również migrację promieniową wszystkich rodzajów ziaren. Przebieg migracji promieniowej w sposób zauważalny zależy od cech geometrycznych ziaren jej podlegających. Czynnikiem najsilniej wpływającym na intensywność migracji okazała się średnica ziaren. Powierzchnia właściwa i współczynnik kształtu wykazały mniejszy wpływ na ten proces. Im większe ziarna, tym migracja staje się wyraźniejsza. Wzrost intensywności migracji ze wzrostem średnicy ziaren obserwowano dla całego badanego zakresu tej zmiennej niezależnej. Uzyskane wyniki cechował jednak rozrzut, a współczynniki korelacji poszczególnych modeli doświadczalnych były niewysokie.

Wyniki badań migracji promieniowej wskazują, że w pobliżu ściany kanału tworzy się warstwa o zmniejszonej zawartości napełniaczy, co prowadzi do wzrostu sumarycznego natężenia przepływu, a przez to do spadku mierzonych wartości lepkości.

Ponieważ wyraźną migrację ziaren obserwowano tylko dla najniższych z badanych zawartości (2,5 i 5% obj.), a wpływ cech geometrycznych na właściwości reologiczne widoczny był w całym badanym zakresie zawartości (do 18% obj.), można wnioskować, że jej znaczenie jest mniejsze niż zjawiska orientowania cząstek niesymetrycznych.

PODSUMOWANIE

7.1. Związki cech geometrycznych ziaren napełniaczy z właściwościami reologicznymi

Przeprowadzone analizy teoretyczne i uzyskane wyniki badań wskazują, iż cechy geometryczne ziaren napełniaczy istotnie wpływają na wszystkie badane charakterystyki reologiczne uplastycznionych polimerów napełnionych. Wpływu tego nie przewiduje zdecydowana większość modeli teoretycznych i dotychczas prezentowanych modeli empirycznych, opisujących właściwości reologiczne polimerów napełnionych. Autor nie znalazł w literaturze całościowego opisu zależności pomiędzy charakterystykami reologicznymi i cechami geometrycznymi ziaren napełniaczy.

Przedstawione w rozprawie modele doświadczalne wskazują, że zarówno cechy lepkie (określone lepkością oraz modułem strat), jak i cechy sprężyste (wyrażone rozszerzeniem strugi oraz modułem zachowawczym) silnie zależą od współczynnika kształtu, średnicy ziaren i powierzchni właściwej ziaren napełniaczy. Zaproponowane modele dobrze opisują obserwowane zależności. O dobrym dopasowaniu modeli do wyników eksperymentu świadczą duże wartości współczynników korelacji (powyżej 0,9) i bardzo małe wartości prawdopodobieństwa, że modele są nieadekwatne (poniżej 0,0001). Dziedzina modeli obejmuje zakres średnic od 0,075 μm do 90 μm, powierzchni właściwej od 0,15 m^2/g do 25 m^2/g oraz współczynnika kształtu od 1,01 do 175. W badaniach lepkości i rozszerzenia strugi można było przyjąć jednakową postać modeli jako wielomianów drugiego stopnia z interakcjami pierwszego stopnia.

Z wszystkimi badanymi charakterystykami reologicznymi wielkością najsilniej związaną jest współczynnik kształtu Sk1. We wszystkich modelach lepkości względnej i względnego rozszerzenia strugi ten czynnik i jego kwadrat zostały przyjęte z prawdopodobieństwem odrzucenia (P_C) mniejszym niż 0,001. Jedynie w modelach G'_r i G''_r wartości tego prawdopodobieństwa są nieco większe, ale nie przekraczają wartości 0,08.

Wytłumaczenia związków współczynnika kształtu z charakterystykami reologicznymi można szukać w zachowaniu cząstek napełniaczy w czasie przepływu. W czasie przepływu

(poza zmiennym w czasie) następuje orientacja niesymetrycznych cząstek napełniaczy zgodnie z kierunkiem wektora prędkości przepływu. Orientacja jest tym bardziej widoczna, im większe wartości przyjmuje współczynnik kształtu. Takie ułożenie ziaren napełniaczy powoduje, że cząstki w mniejszym stopniu ograniczają pole przepływu w jego kierunku, a w większym stopniu w kierunku do niego prostopadłym.

Zaproponowano modele fizyczne, na podstawie których można przewidzieć zmiany lepkości względnej i względnego współczynnika rozszerzenia strugi na podstawie znajomości współczynnika kształtu. Uzyskano dobrą zgodność przewidywań modeli z wynikami eksperymentu.

Orientacji ziaren nie można oczekiwać w czasie odkształceń sinusoidalnie zmiennych. W kompozytach z ziarnami o większym współczynniku kształtu łatwiej tworzy się przestrzenna sieć wzajemnych powiązań utrudniającą odkształcenie. Stąd wynikają większe wartości modułu strat i zachowawczego dla polimerów napełnionych ziarnami o większym współczynniku kształtu.

Drugą istotną wielkością, opisującą geometrię ziaren, a wpływającą na charakterystyki reologiczne, jest powierzchnia właściwa. Także dla tego czynnika niezależnego prawdopodobieństwa P_C w modelach lepkości i rozszerzenia strugi nie przekraczają wartości 0,001. Lepkość wzrasta, a rozszerzenie strugi najczęściej zmniejsza się ze wzrostem powierzchni właściwej. Wytłumaczenia należy szukać we wzajemnym oddziaływaniu makrocząsteczek polimeru z powierzchnią cząstek w polimerze rozproszonych. Im bardziej rozwinięta powierzchnia ziaren, tym więcej makrocząsteczek polimeru zostaje na niej unieruchomionych i przez to przynajmniej częściowo wyłączonych z przepływu. Zjawisko to powoduje pozorne zwiększenie objętości zajmowanej przez napełniacz. Skutkiem jest wzrost oporów przepływu i usztywnienie polimeru. Możliwe też jest tworzenie przestrzennych struktur, w których ziarna napełniaczy połączone są makrocząsteczkami polimerowymi, co również znacznie podwyższa opory przepływu. Oprócz tego, większa powierzchnia ziaren napełniaczy to zarazem większa powierzchnia wzajemnego tarcia osnowy polimerowej i cząstek ciała stałego, co także wpływa na wzrost oporów przepływu. Ziarna o dużej, rozwiniętej powierzchni to bardzo często ziarna o nieregularnym kształcie. Jak wykazały badania lepkości, nieregularny kształt powoduje dodatkowe zwiększenie oporów przepływu. Dodatkowo dla ziaren takich mniejsza jest maksymalna ich zawartość w polimerze, co zgodnie z analizami teoretycznymi skutkuje wzrostem lepkich oporów przepływu. Jak wskazano jednak w rozdziale 3, związki rozszerzenia strugi z powierzchnią właściwą są bardziej złożone i w niektórych obszarach obserwuje się wzrost B_r ze wzrostem powierzchni

właściwej. Na względne składowe modułu zespolonego powierzchnia właściwa ma mniejszy wpływ.

Z badanych wielkości najmniej istotny wpływ na badane charakterystyki reologiczne ma średnica ziaren. Jedynie w badaniach dynamicznych jej wpływ jest większy niż powierzchni właściwej. Wpływa ona przede wszystkim na lepkość i moduł zespolony, natomiast najmniejsze znaczenie ma dla rozszerzenia strugi. Im większe ziarna, tym lepkość i moduł są mniejsze. Wytłumaczyć to można w sposób analogiczny do zależności tych charakterystyk od powierzchni właściwej. Im większe ziarna, tym masa napełniaczy jest bardziej zwarta. Obserwuje się prawidłowość, że napełniacze o większych ziarnach mają mniejszą powierzchnię właściwą. Stąd odwrotny do powierzchni właściwej wpływ wielkości ziaren na lepkość i moduł zespolony. Oczywiście, o wartości powierzchni właściwej decyduje też stopień rozwinięcia i chropowatość powierzchni ziaren, dlatego wpływ obu cech nie jest dokładnie odwrotnie proporcjonalny.

7.2. Wnioski i uwagi końcowe

Problematyka reologii uplastycznionych polimerów napełnionych obejmuje wiele zagadnień teoretycznych i eksperymentalnych. Najwięcej miejsca w dotychczasowych badaniach poświęcono poszukiwaniu reologicznych równań stanu układów dyspersyjnych, w tym układów z granicą płynięcia, oraz poszukiwaniu związków lepkości z ilością i rodzajem napełniaczy. Najmniej prac poświęcono badaniom zależności pomiędzy cechami geometrycznymi ziaren napełniaczy a właściwościami reologicznymi. Rozprawa niniejsza stanowi zamkniętą całość, poświęconą tej problematyce i można przyjąć, że wnosi skromny, ale istotny wkład w poznanie roli, jaką cechy geometryczne ziaren napełniaczy odgrywają w reologii polimerów napełnionych.

Realizując cel rozpoznawczy rozprawy, dokonano krytycznego przeglądu literatury poświęconej właściwościom reologicznym polimerów napełnionych, co pozwoliło na zebranie rozproszonych doniesień dotyczących zależności pomiędzy cechami geometrycznymi ziaren napełniaczy a charakterystykami reologicznymi. Stwierdzono, że wiedza na ten temat jest niepełna i wymaga dalszych badań teoretycznych i doświadczalnych.

Przeprowadzone analizy teoretyczne i uzyskane wyniki badań wskazują, iż cechy geometryczne ziaren napełniaczy istotnie wpływają na podstawowe charakterystyki reologiczne uplastycznionych polimerów napełnionych. Wpływu tego nie przewiduje

zdecydowana większość modeli teoretycznych i dotychczas prezentowanych modeli doświadczalnych, opisujących właściwości reologiczne polimerów napełnionych.

Realizacją podstawowego celu badawczego rozprawy jest opracowanie modeli doświadczalnych wiążących wybrane charakterystyki reologiczne polimerów napełnionych z cechami geometrycznymi ziaren napełniaczy. Uzyskane modele wskazują, że zarówno cechy lepkie (określone lepkością oraz modułem strat), jak i cechy sprężyste (wyrażone rozszerzeniem strugi oraz modułem zachowawczym) silnie zależą od współczynnika kształtu, średnicy ziaren i powierzchni właściwej napełniaczy. W badaniach lepkości i rozszerzenia strugi można było przyjąć jednakową postać modeli jako wielomianów drugiego stopnia z interakcjami pierwszego stopnia.

Na wszystkie badane charakterystyki reologiczne największy ma współczynnik kształtu Sk1. Drugą co do istotności wielkością, opisującą geometrię ziaren, a wpływającą na charakterystyki reologiczne, jest powierzchnia właściwa. Z badanych wielkości, najmniejszy wpływ na właściwości reologiczne ma średnica ziaren. Ważną cechą uzyskanych modeli jest to, że w wielu z nich wielkościami istotnymi są interakcje poszczególnych czynników niezależnych. Dowodzi to słuszności przyjętej metodyki badań, w której określano wpływ trzech czynników jednocześnie i ich interakcji oraz prawidłowego doboru ogólnej postaci modeli.

Dla obu badanych polimerów, pomimo różnic polietylenu i polistyrenu dotyczących zarówno cech reologicznych, jak i budowy molekularnej, uzyskano podobne postacie modeli oraz bliskie wartości parametrów modeli. Pozwala to na uogólnienie rezultatów badań na szerszą klasę niepolarnych polimerów termoplastycznych, do których zaliczają się polietylen i polistyren. Wskazuje to też, że odmienne cechy reologiczne osnowy polimerowej nie zmieniają istotnie wpływu cech geometrycznych na charakterystyki reologiczne badanych tworzyw.

Poprzez rozważania teoretyczne oraz analizy wyników badań zachowania cząstek napełniaczy w czasie przepływu wykazano, że cechy geometryczne są jedną z determinant ruchu ziaren w czasie przepływu, a to w dalszej kolejności wpływa na właściwości reologiczne polimerów napełnionych. Wskazano na fizyczne podstawy obserwowanych zależności między cechami geometrycznymi napełniaczy, zachowaniem się ziaren napełniaczy w czasie przepływu i właściwościami reologicznymi polimerów nimi napełnionych. Zrealizowano w ten sposób drugi podstawowy cel badawczy rozprawy.

Poprzez realizację założonych celów wykazano również, iż teza rozprawy głosząca, że cechy geometryczne ziaren napełniaczy determinują ich zachowanie w czasie przepływu, a to w dalszej kolejności istotnie wpływa na właściwości reologiczne termoplastycznych polimerów napełnionych, jest słuszna i została teoretycznie uzasadniona oraz empirycznie potwierdzona. Analiza związków pomiędzy cechami geometrycznymi ziaren napełniaczy nieorganicznych a zmianami właściwości reologicznych, jakie wprowadzenie napełniaczy do uplastycznionych polimerów termoplastycznych wywołuje, pozwoliła na opracowane modeli doświadczalnych opisujących ilościowo badane zależności. Dowiedziono w ten sposób słuszności drugiej części tezy rozprawy.

Rezultaty rozprawy mają również znaczenie utylitarne. Zaproponowane modele doświadczalne pozwalają regulować właściwości reologiczne poprzez dobór napełniaczy o określonych cechach geometrycznych. Jak wykazały przeprowadzone badania, wprowadzając do osnowy polimerowej niewielką ilość napełniaczy, w istotny sposób można wpływać na właściwości reologiczne. Można też wskazać napełniacze, które znacznie ograniczają rozszerzenie strugi, a jednocześnie w niewielkim stopniu zwiększają opory przepływu. Kompozyty takie szczególnie są pożądane w przepływach technicznych, na przykład w technice wytłaczania.

Opracowane modele doświadczalne można wykorzystać w technice przetwórstwa materiałów polimerowych. Za ich pomocą można przewidywać lepkość i rozszerzenie strugi polimerów napełnionych, co jest pomocne przy projektowaniu narzędzi i doborze parametrów przetwórstwa. Często w zakładach przetwórstwa tworzyw polimerowych wprowadza się do gotowych tworzyw napełniacze, barwniki i pigmenty. Zaprezentowane rezultaty będą w takich sytuacjach bardzo pomocne.

Wielkość ziaren i jej rozrzut oraz powierzchnia właściwa to dane podawane przez wszystkich renomowanych wytwórców napełniaczy. Producenci napełniaczy coraz częściej podają też przynajmniej przybliżoną wartość współczynnika kształtu, co, w świetle możliwości wykorzystania uzyskanych zależności, należy uznać za tendencję bardzo korzystną.

Przeprowadzone analizy i zgromadzony materiał badawczy stawiają również ciekawe problemy, które skłaniają do dalszych badań.

Interesującym problemem, wartym podjęcia odrębnych badań, jest spadek lepkości poniżej lepkości czystego polimeru w rezultacie wprowadzenia niewielkich ilości niektórych napełniaczy płytkowych (talk, mika). Wyjaśnienia wymaga, czy jest to wynikiem migracji promieniowej i utworzenia przy ścianie kanału warstwy ze zmniejszoną zawartością

napełniaczy, czy też rezultatem łatwego poślizgu płytek tworzących ziarna tych napełniaczy. Możliwy też jest inny mechanizm zjawiska.

Drugim godnym uwagi, a zaobserwowanym w trakcie badań, zjawiskiem jest kontrakcja (zamiast rozszerzenia) strugi polimerów napełnionych ciętym włóknem szklanym, występująca przy niskich szybkościach ścinania. Kontrakcji takiej nie można wytłumaczyć samym usztywnieniem polimeru w wyniku wprowadzenia napełniaczy.

Rozwój współczesnych metod wizualizacji przepływu i śledzenia ruchu cząstek w osnowie polimerowej może stanowić podstawę rozszerzenia badań zachowania się ziaren napełniaczy w czasie przepływu. Pozwoli to uściślić wnioski uzyskane w rozprawie, a dotyczące tego problemu. Pozwoli również objąć takimi badaniami większą liczbę napełniaczy.

LITERATURA

1. Acrivos A. "On the rheology of concentrated suspensions of solid spheres", Fluid Dynamic Trans. **13** (1987) 7.
2. Ait–Kadi A., Grmela M. "Modeling the rheological behaviour of fiber suspensions in viscoelastic media", J. Non–Newtonian Fluid Mech. **53** (1994) 65–81.
3. Allen T. "Particle size measurement", "Powder technology series", Van Nonstrand–Reinhold, New York 1992.
4. Andre P., Clermont J.–R. "Numerical simulation of the die swell problem of a Newtonian fluid by using the concept of stream function and a local analysis of the singularity at a corner", J. Non–Newt. Fluid Mech. **23** (1987) 335.
5. Andre P., Clermont J.–R. "Experimental and numerical study of the swelling of viscoelastic liquid using the stream tube method and kinematic singularity approximation", J. Non–Newt. Fluid Mech. **38** (1990) 1.
6. Andrzejewski R., Gutorowski W. "Fizyczne własności pyłów", Śląsk, Katowice 1968.
7. Aral B.K., Kalyon D.M. "Viscoelastic material functions of noncolloidal suspensions with spherical particles", J. Rheol. **41** (1997) 599.
8. Astaritta G., Maricci G. "Principles of non–newtonian fluid mechanics", McGraw–Hill Company Ltd., London 1974.
9. Astruc M., Vervoort S., Nouatin H.O., Coupez T., De Puydt Y., Navard P., Peuvrel–Disdier E. "Experimental and numerical study of the rotation and erosion of fillers suspended in viscoelastic fluids under simple shear flow", Rheol. Acta **42** (2003) 421.
10. Azaiez J. "Constitutive equations for fiber suspensions in viscoelastic media", J. Non–Newt. Fluid Mech. **66** (1996) 35.
11. Barnes H.A. "Measuring the viscosity of large–particle (and flocculated) suspensions – a note on necessary gap size of rotational viscometers", J. Non–Newt. Fluid Mech. **94** (2000) 213.
12. Barnes H.A. "A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometer: its cause, character and cure", J. Non–Newt. Fluid Mech. **56** (1995) 221.
13. Barnes H.A. "The yield stress – a review or 'παντα ρει' – everything flows ?", J. Non–Newt. Fluid Mech. **81** (1999) 133.
14. Becraft M.L., Metzner A.B. "The rheology, fiber orientation, and processing behavior of fiber–filled fluids", J. Rheol. 36 (1992) 143.

15. Beluch W., Jaworski J., Stabik J. "Wpływ kształtu ziaren napełniaczy na lepkość polietylenu i polistyrenu w stanie uplastycznionym", Polimery **39** (1994) 699.
16. Béraudo C., Fortin A., Coupez T., Demay Y., Vergnes B., Agassant J.F. "A finite element method for computing the flow of multi – mode viscoelastic fluids: comparison with experiments", J. Non–Newt. Fluid Mech. **75** (1998) 1.
17. Berker A., VanArsdale W.E. "Phenomenological models of viscoplastic, thixotropic, and granular materials", Rheol. Acta **31** (1992) 119.
18. Bethea R., Duran B., Boullion T. "Statistical methods for engineers and scientists" Marcel Dekker Inc., New York – Basel 1984.
19. Beverly C.R., Tanner R.I. "Compressible extrudate swell", Rheol. Acta **32** (1993) 526.
20. Bird R.B., Armstrong R.C., Hassager O. "Dynamics of polymeric liquids. Vol.1 Fluid Mechanics", John Wiley & Sons, Inc., New York–Chichester–Brisbane–Toronto–Singapore 1987.
21. Błędzki A., Spychaj S., Kwasek A. "Mikrosfery jako napełniacze kompozycji polimerowych. Cz.I. Zastosowanie mikrosfer w kompozycjach polimerowych", Polimery **30** (1985) 97.
22. Błędzki A., Łosiewicz M., Kwasek A. "Mikrosfery jako napełniacze kompozycji polimerowych. Cz.II. Właściwości krajowych mikrosfer", Polimery **30** (1985) 154.
23. Bomal Y., Godard P. "Melt viscosity of calcium–carbonate–filled low density polyethylene: Influence of matrix–filler and particle–particle interactions", Polym. Eng. Sci. **36** (1996) 237.
24. Bosshard A.W., Schlumpf H.P. "Fillers and reinforcements" in "Plastics Additives Handbook", Ed. Gaetcher R., Mueller H., Hanser Publisher, Munich–Vienna–New York 1980.
25. Boutahar K., Carrot C., Guillet J. "Polypropylene during crystallization from the melt as a model for the rheology of molten–filled polymers", J. Appl. Polym. Sci. **60** (1996) 103.
26. Brasseur E., Frillas M.M., Georgiou G.C., Crochet M.J. "The time–dependent extrudate–swell of an Oldroyd–B fluid with slip along the wall", J. Rheol. **42** (1998) 549.
27. Bursa J. "Rola operacji mieszania w recyklingu polimerów", Mat. III Konf. Nauk.–Tech. "Recykling tworzyw sztucznych", Ustroń 2001, 7.
28. Bursa J. "Nanokompozyty polimerowe" Mat.Konf. VI Profesorskie Warsztaty Naukowe "Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych", Częstochowa 2001, 52.

29. Buyevich Yu.A., Kapbsov S.K. "Segregation of fine suspension in channel flow", J. Non–Newt. Fluid Mech. **86** (1999) 157.
30. Bush M.B., Milthorpe J.F., Tanner R.I. "Finite element and boundary element methods for extrusion computations", J. Non–Newt. Fluid Mech. **16** (1984) 37.
31. Bush M.B., Tanner R.I., Phan–Thien N. "A boundary element investigation of extrudate swell", J. Non–Newt. Fluid Mech. **18** (1985) 143.
32. Cai J. J., Salovey R. "Model filled rubber. II. Particle composition Dependence of suspension rheology", J. Polym. Sci. Part B **37** (1999) 815.
33. Carreau P.J., Choplin L., J.–R. Clermont "Exit pressure effects in capillary die data", Polym. Eng. Sci. **25** (1985) 669.
34. Carreau P.J., Lavoie P.–A., Bagassi M. "Rheological properties of filled polymers", Macromol.Symp. **108** (1996) 111.
35. Carreau P.J., De Kee D., Chhabra P.R. "Rheology of polymeric systems", Hanser Pub., Munich–Vienna–New York 1997.
36. Chang H.S., White J.L. "Talc–thermoplastic compounds: particle orientation in flow and rheological properties", J. Non–Newt. Fluid Mech. **62** (1996) 175.
37. Chiu W.–Y., Shyu G.–D. "The study on the die swell, fiber length distribution, and crystallinity of PP composite through extrusion", J. Appl. Polym. Sci. 34 (1987) 1493.
38. Choi H.J., Prieve D.C., John M.S. "Anomalous lateral migration of a rigid sphere in torsional flow of a viscoelastic fluid – Effect of polymer concentration and solvent viscosity", J.Rheol. **31** (1987) 317.
39. Choi E.J., Kim S.Y., Kwon Y. "One dimensional simplification in modeling some basic polymer processing operations. I. Extrudate swell and fiber melt spinning", Rheol. Acta **37** (1998) 601.
40. Choplin L., Carreau P.J. "Excess pressure losses in a slit" J. Non–Newt. Fluid Mech. **9** (1981) 119.
41. Cloitre M., Hall T., Mata C., Joseph D.D. "Delayed–die swell and sedimentation of elongated particles in wormlike micellar solutions", J. Non–Newt. Fluid. Mech. **79** (1998) 157.
42. Coleman B.D., Markowitz H., Noll W. "Viscometric flows of non–newtonian fluids. Theory and experiment", Springer Verlag, Berlin – Heilderberg – New York 1966.
43. Cooper J.J. "Particle size measurements", Ceram. Eng. Sci. Proc. **12** (1991) 133.

44. Costello B.A.de L, Luckham P.F., Tadros Th. F. "Investigation of the interaction forces of polymer–coated surfaces using force balance, rheology, and osmotic pressure results", Langmuir **8** (1992) 464.
45. Crochet M.J., Keunings R. "Die swell off a Maxwell fluid: Numerical prediction", J. Non–Newt. Fluid Mech. **7** (1980) 199.
46. Dabak T., Yucel O. "Modeling of the Concentration and particle size distribution effects on the rheology of highly concentrated suspensions", Powder technology **52** (1987) 193.
47. Dagréou S., Allal A., Marin G., Mendiboure B. "Linear viscoelastic properties of emulsions and suspensions with thermodynamic and hydrodynamic interactions", Rheol. Acta **41** (2002) 500.
48. Davies L.C., Sothern G.R., Hodd K.A. "Pulverized fuel ash, its use as a filler for polyolefins. Part 2: Coupling agents and a comparison with Ballotini", Plast. Rubber Proc. Appl. **5** (1985) 9.
49. Dąbrowski A. "Adsorption – from theory to practice", Adv. in Colloid and Interface Sci. **93** (2001) 135.
50. Dhahir S.A., Walters K. "On Non–Newtonian flow past a cylinder in a confined flow", J. Rheol. **33** (1989) 781.
51. Domka L. "Kaoliny z krajowych złóż – średnioaktywne napełniacze elastomerów", Mat. Konf. "Polimery i kompozyty konstrukcyjne", Kozubnik 1995, 384.
52. Domka L. "Modyfikowane kaoliny silanowymi promotorami adhezji", Mat. II Konf. „Polimery i kompozyty konstrukcyjne", Ustroń 1996, 15.
53. Douillard J.M., Zoungrana T., Partyka S. "Surface Gibbs free energy of minerals: some values", J. Petroleum Sci. and Eng. **14** (1995) 51.
54. Dreval V.E., Civinceva M.N., Kerber M.L., Borisenkova E.K., Kečekian A.S., Krasnikova N.P. "Reologicheskie i deformacionno–prochnostnye charakteristiki polietiliena sodierzhashchego proshkoobraznyj napolnitiel", Mech. Kompoz. Mater. No3 (1987) 511.
55. Dreval V.E., Borisenkova E.K. "Peculiarities of rheological behavior of filled polymer melts in uniaxial stretching", Rheol. Acta **32** (1993) 337.
56. Edelstein A.S., Cammarata R.C. (ed.) "Nanomaterials: Synthesis, properties and applications", Institute of Physics Publishing, Bristol–Philadelphia 1998.
57. Fan X.–J., Phan–Thien N., Zheng R. "Simulation of fibre suspension flow with shear–induced migration", J. Non–Newt. Fluid. Mech. **90** (2000) 47.

58. Fan X.–J., Phan–Thien N., Zheng R. "A direct simulation of fibre suspensions", J. Non–Newt. Fluid. Mech. **74** (1998) 113.
59. Faulkner D.I., Schmidt L.R. "Rheological and mechanical properties of glass bead–filled polypropylene", Proc. 32th Anniversary Technical Conference "Reinforced Plastics", Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc. 1977, sec. 8–B, 1.
60. Faulkner D.L., Schmidt L.R. "Glass bead–filled polypropylene. Part I: Rheological and mechanical properties", Polym. Eng. Sci. **17** (1977) 657.
61. Fekete E., Pukanszky B. "Surface coverage and its determination: Role of acid–base interactions in the surface treatment of mineral fillers", J.Colloid and Interface Sci. **194** (1997) 269.
62. Feng J., Hu H.H., Joseph D.D. "Direct simulation of initial value problem for the motion of solid bodies in a Newtonian fluid. Part 2 Couette and Poiseuille flows" J. Fluid Mech. **277** (1994) 271.
63. Feng J., Huang P.Y., Joseph D.D. "Dynamic simulation of sedimentation of solid particles in an Oldroyd–B fluid" J. Non–Newt. Fluid Mech. **63** (1996) 63.
64. Feng J., Joseph D.D. "The motion of solid particles suspended in viscoelastic liquids under torsional shear" J. Fluid Mech. **324** (1996) 199.
65. Ferguson J., Kembłowski Z. "Reologia stosowana płynów", Marcus S.c., Łódź 1995
66. Ferry J.D. "Lepkosprężystość polimerów", WNT, Warszawa 1965.
67. Foltynowicz Z., Domka L., Urbaniak W., Morawska A. "Silanowe i niesilanowe środki do modyfikacji powierzchni napełniaczy kaolinowych i kredowych", Prace Nauk. Katedry Budowy Maszyn Nr 1/2000, Seria Konferencje: IV Konf. "Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne", Ustroń 2000, 123.
68. Freakley P.K., Sirisinha C. "The influence of state–of–mix on the extrudate swell of a carbon black–filled styrene–butadiene rubber compound", J. Appl. Polym. Sci. **65** (1997) 305.
69. Fredrickson A.G. "Principles and applications of rheology", Prentice–Hall Inc., Englewood Cliffs – New York 1964.
70. Fulchiron R., Revenu P., Kim B.S., Carrot C., Guillet J. "Extrudate swell and isothermal melt spinning analysis of linear low density polyethylene using Wagner constitutive equation", J. Non–Newt. Fluid. Mech. **69** (1997) 113.
71. Garcia–Rejon A., Dealy J.M. "Swell of extrudate from an annular die", Polym. Eng. Sci. **22** (1982) 158.

72. Garcia–Rejon A., DiRaddo R.W., Ryan M.E. "Effect of die geometry and flow characteristics on viscoelastic annular swell", J. Non–Newt. Fluid. Mech. **60** (1995) 107.
73. Gassan J., Błędzki A.K. "The influence of fiber surface treatment on the mechanical properties of jute – polypropylene composites", Composites **28A** (1997) 1001.
74. Gast L., Ellingson W. "Die swell measurements of second–order fluids: Numerical experiments", Int. J. Numer. Mech. Fluids **29** (1999) 1.
75. Georgiou G.C., Boudouvis A.G. "Converged solutions of the Newtonian extrudate–swell problem", Int. J. Numer. Mech. Fluids **29** (1999) 363.
76. Gleissle W. "The 'Mirror–Relations' for viscoelastic liquids", Proc. AIChE ann. Meeting 1981, New Orleans, Lousiana, 1.
77. Gleissle W., Ohl N. "On the relaxation of shear and normal stresses of viscoelastic fluids following constant shear rate experiments", Rheol. Acta **29** (1990) 261.
78. Glomsaker T., Hinrichsen E.L., Irgens F., Thorsteinsen P. "Numerical simulation of extrusion of S–PVC formulations in capillary rheometer", Rheol. Acta **39** (2000) 80.
79. Gołąb S. "Rachunek tensorowy", PWN, Warszawa 1966.
80. Greenwood R., Luckham P.F., Gregory T. "Minimising the viscosity of concentrated dispersions by using bimodal particle size distributions", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **144** (1998) 139.
81. Grmela M., Ait–Kadi A., Lafleur P.G. "Suspensions of fibers in viscoelastic fluids: Rheology", J. Chem. Phys. **109** (1998) 6973.
82. Gryboś R. "Podstawy mechaniki płynów", PWN, Warszawa 1989.
83. Han C.D. "Rheology in polymer processing" Academic Press, New York–San Francisco–London 1976.
84. Havet G., Isayev A.I. "A thermodynamic approach to the rheology of highly interactive filler–polymer mixtures. Part II. Comparison with polystyrene/nanosilica mixtures", Rheol. Acta **42** (2003) 47.
85. Heywood H. "Numerical definitions of particle size and shape", Chem. Ind. **15** (1937) 149 (cyt. za [3]).
86. Ho B.P., Leal L.G. "Inertial migration of rigid spheres in two–dimensional unidirectional flows", J. Fluid Mech. **65** (1974) 365.
87. Hookham P.H. "Concentration and velocity measurements in suspensions flowing through a rectangular channel", Doctoral Thesis, California Institute of Technology, Pasadena 1985.

88. Hornsby P.R., Singh D.P., Sothern G.R. "Determination of residence time distribution in polymer processing apparatus using tracer techniques", Polymer Testing **5** (1985) 77.
89. Hornsby P.R. "Rheology, compounding and processing of filled thermoplastics", Adv. in Polymer Sci. **139** (1999) 155.
90. Huang D.C., White J.L. "Extrudate swell from slit and capillary dies: An experimental and theoretical study", Polym. Eng. Sci. **19** (1979) 609.
91. Huang P.Y., Feng J., Hu H.H., Joseph D.D. "Direct simulation of the motion of solid particles in Couette and Poiseuille flows of viscoelastic fluids" J. Fluid Mech. **343** (1997) 73.
92. Huneault M.A., Lafleur P.G., Carreau "Extrudate swell and drawdown in profile extrusion", Plastics Eng. **45** (1989) 39.
93. Hyła I. "Wybrane zagadnienia z inżynierii materiałów kompozytowych", PWN, Warszawa 1978.
94. Hyla I. "Tworzywa sztuczne. Własności – Przetwórstwo – Zastosowanie", Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
95. Inamuro T., Maeba K., Fumimaru O. "Flow between parallel walls containing the lines of neutrally buoyant circular cylinders", Int. J. Multiphase Flow **26** (2000) 1981.
96. Iso Y., Koch D.L., Cohen C. "Orientation in simple shear flow of semi–dilute fiber suspensions. 1. Weakly elastic fluids", J. Non–Newt. Fluid Mech. **62**(1996) 115.
97. Jarzebski G.J. "On the effective viscosity of pseudoplastic suspensions", Rheol. Acta **20** (1981) 280.
98. Jay P., Piau J.M., Kissi N.E., Cizeron J. "The reduction of viscous extrusion stresses and extrudate swell computation using slippery exit surfaces", J. Non–Newt. Fluid. Mech. **79** (1998) 599.
99. Jeffrey D.J., Acrivos A. "The rheological properties of suspensions of rigid particles", AIChE J. **22** (1976) 417.
100. Jesionowski T., Krysztafkiewicz A. "Wpływ kationowych związków powierzchniowo czynnych na aktywność napełniaczy krzemionkowych", Prace Nauk. Katedry Budowy Maszyn Nr1/2000, Seria Konferencje: IV Konf. "Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne", Ustroń 2000, 127.
101. Jogun S.M., Zukoski C.F. "Rheology and microstructure of dense suspensions of plate–shaped colloidal particles", J.Rheol. **43** (1999) 847.

102. Joo Y.L., Sun J., Smith M.D., Armstrong R.C., Brown R.A., Ross R.A. "Two–dimensional numerical simulation of non–isothermal melt spinning with and without phase transition", J. Non–Newt. Fluid Mech. **102** (2002) 37.
103. Joung C.G., Phan–Thien N., Fan X.J. "Viscosity of curved fibers in suspensions", J. Non–Newt. Fluid Mech. **102** (2002) 1.
104. Jurkowski B., Jurkowska B. "Sporządzanie kompozycji polimerowych. Elementy teorii i praktyki", WNT, Warszawa 1995.
105. Kaczmarek B., Kowalski Z., Pilecki M. "Dolomitowe wypełniacze mineralne", Chemik Nr 7–8 (1994) 176.
106. Kamal M.R., Mutel A.T., Utracki L.A. "Elongational behavior of short glass fiber reinforced polypropylene melts", Polymer Composites **5** (1984) 289.
107. Kamal M.R., Mutel A.T. "The prediction of flow and orientation behavior of short fiber reinforced melts in simple flow systems", Polym. Composites **10** (1989) 337.
108. Kamphuis H, Jongschaap R.J.J., Mijnlieff P.F. "A transient–network model describing the rheological behaviour of concentrated dispersions", Rheol. Acta **23** (1984) 329.
109. Karaśkiewicz E. "Zarys teorii wektorów i tensorów", PWN, Warszawa 1976.
110. Karis T.E., Prieve D.C., Rosen S.L. "Anomalous lateral migration of a rigid sphere in torsional flow of a viscoelastic fluid", J.Rheol. **28** (1984) 381.
111. Karis T.E., Prieve D.C., Rosen S.L. "Lateral migration of a rigid sphere in torsional flow of a viscoelastic fluid", AIChE Journal **30** (1984) 631.
112. Karukaya K., Takahashi K. "Effect of glass filler surface treatment on flexural properties of polypropylene composites", Advanced Comp. Mat. **9** (2000) 59.
113. Kataoka T., Kitano T., Oyanagi Y., Sasakawa M. "Viscous properties of calcium carbonate filled polymer melts", Rheol. Acta **18** (1979) 635.
114. Kataoka T., Shikata T. "Rheology of heterophase polymer systems", Makromol. Chem., Macromol. Symp. **56** (1992) 67.
115. Kaye B.H. "Direct characterization of fine particles", John Wiley & Sons, New York–Chichester–Brisbane–Toronto 1981.
116. Kembłowski Z. "Reometria płynów nienewtonowskich", WNT, Warszawa 1973.
117. Khanna Y.P. "Dynamic melt rheology. I: Re–examining dynamic viscosity in relationship to the steady shear flow viscosity", Polym. Eng. Sci. **31** (1991) 440.
118. Kitano T., Nishimura T., Kataoka T., Sakai T. "Correlation of dynamic and steady flow viscosities of filled polymer systems", Rheol. Acta **19** (1980) 671.

119. Kitano T., Kataoka T. "The effect of the mixing methods on the viscous properties of polyethylene melts filled with fibers", Rheol. Acta **19** (1980) 753.
120. Kitano T., Kataoka T., Shirota T., Sakai T. "Relative viscosities of polymer melts filled with inorganic fillers" Rheol. Acta **19** (1980) 764.
121. Kitano T., Kataoka T., Shirota T. "En empirical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various fillers" Rheol. Acta **20** (1981) 207.
122. Kohman Z. "Termoplasty napełnione. Cz.I. Badania dynamicznych własności mechanicznych za pomocą wahadła skrętnego", Polimery **20** (1975) 27.
123. Kohman Z. "Termoplasty napełnione. Cz.II. Badania dynamicznych własności mechanicznych metodą drgań wymuszonych bez rezonansu", Polimery **20** (1975) 74.
124. Kornetka Z.W. "Rola środków łączących i sprzęgających w układzie napełniacz – polimer", Polimery **32** (1987) 104.
125. Królikowski W., Kłosowska–Wołkowicz Z., Penczek P. "Żywice i laminaty poliestrowe", WNT, Warszawa 1986.
126. Królikowski W. "Tworzywa wzmocnione i włókna wzmacniające", WNT, Warszawa 1988.
127. Krysztafkiewicz A., Wieczorek W., Domka L. "Zastosowanie mikroskopii elektronowej w badaniach napełniaczy krzemionkowych", Polimery **26** (1981) 175.
128. Krysztafkiewicz A., Jesionowski T., Werner R. "Krzemian sodowo–glinowy – aktywny napełniacz kauczuków syntetycznych", Mat. II Konf. "Polimery i kompozyty konstrukcyjne", Ustroń 1996, 33.
129. Krysztafkiewicz A., Jesionowski T. "Krzemionki modyfikowane bezpośrednio w trakcie strącania – aktywne napełniacze polimerów", Prace Nauk. Katedry Budowy Maszyn Nr 1/2000, Seria Konferencje: IV Konf. "Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne", Ustroń 2000, 139.
130. Krysztafkiewicz A., Jesionowski T. "Wpływ krzemianów cynku na eliminację aktywatorów z wulkanizatów gumowych", Mat. III Konf. "Recykling tworzyw sztucznych", Ustroń 2001, 91.
131. Kulichikhin V., Polushkin E., Antipov E., Shumsky V., Volkov V., Plate N. "Rheology of anisotropic homogeneous and heterogeneous media", Makromol. Chem., Macromol. Symp. **56** (1992) 79.
132. Kulicke W.–M., Porter R.S. "Relation between steady shear flow and dynamic rheology", Rheol. Acta **19** (1980) 601.

133. Kyu T., Zhu G.C., Zhou Z.L., Tajuddin Y., Qutubuddin S. "Novel filled polymer composites prepared from in situ polymerization via colloidal approach. II. Blends of kaolin/nylon–6 in situ composites with conventional nylon–6 and –66", J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. **34** (1996) 1769.
134. Lahti G.P. "Calculation of pressure drops and outputs", SPE–Journal 7 (1963) 619.
135. Lambropoulos M. "Rheology of glass sphere filled polymers" Proc. 30th Anniversary Technical Conference "Reinforced Plastics", Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc. 1975, sec.7–B, 1.
136. Lämmer O., Radusch H.–J. "Untersuchung zur Dispergierung anorganischer Füllstoffe in Polymerschmelzen", Plaste und Kautschuk **34** (1987) 306.
137. Leblanc J.L., Benoit–Cervantes G. "High shear flow of short fiber filled polybutylene terephthalate. Part II: Developing of high rate injection rheometer", KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe **51** (1998) 840.
138. Le Meins J.F., Moldenaers P., Mewis J. "Suspensions of monodisperse spheres in polymer melts: particle size effects in extensional flow", Rheol. Acta **42** (2003) 184.
139. Leblans P.J.R., Sampers J., Booij H.C. "The mirror relations and nonlinear viscoelasticity of polymer melts", Rheol. Acta **24** (1985) 152.
140. Leonov A.I. "On the rheology of filled polymers", J. Rheol. 34 (1990) 1039.
141. Liang Y., Oztekin A., Neti S. "Dynamics of viscoelastic jets of polymeric liquid extrudate", J. Non–Newt. Fluid. Mech. **81** (1999) 105.
142. Liang J.–Z., Li R.K.Y., Tang C.Y., Cheung S.W. "Die–swell behavior of glass bead–filled low–density polyethylene composite melts at high extrusion rates", J. Appl. Polym. Sci. **76** (2000) 419.
143. Lim Y.T., Park O.O. "Phase morphology and rheological behavior of polymer / layered silica nanocomposites", Rheol. Acta **40** (2001) 220.
144. Lin C.R., Chen W.J. "The links – nodes – blobs model for shear – thinning – yield – stress fluids", Colloid Polym. Sci. **277** (1999) 1019.
145. Lipatov Yu. S., Rosovickij V.F., Babič V.F. "O vlijanii napolnitelia na spektry vremen relaksacii napolnienych polimerov", Mekhanika polimerov, No 6 (1975) 1091.
146. Lipatov J.S. "Fizičeskaja chimia napolnienych polimerov", Chimia, Moskwa 1977.
147. Lobe V.M., White J.L. "An experimental study of influence of carbon black on the rheological properties of polystyrene melt", Polym. Eng. Sci. 19 (1979) 617.
148. Lodge A.S. "Elastic liquids", Academic Press, New York 1964.

149. Lodge A.S. "Body tensor fields in continuum mechanics with application to polymer rheology", Academic Press, New York–San Francisco–London 1974.
150. Lorentz K., Wagner I. "Beitrag zur Ermittlung der Füllstoffverteilung und –korngröße in modifizierten Thermoplasten", Plaste und Kautschuk **34** (1987) 260.
151. Luciani A., Leterrier Y., Månson J.–A. E. "Rheological behaviour of dilute suspensions of platelet particles", Rheol. Acta **38** (1999) 437.
152. Luckham P.F., Ansarifar M.A. "The role of particle forces in determining the rheological properties of concentrated dispersions. An experimental study" in "Advances in fine particles processing" ed. Hanna J., Attia Y.A., Elsevier Science Publishing Co. Inc., Amsterdam 1990.
153. Luckham P.F., Ansarifar M.A., Costello B.A.de L. "The relationship between interparticle forces and the bulk rheology of suspensions", Powder Technol. **65** (1991) 371.
154. Łączyński B. "Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje i własności", WNT, Warszawa 1982.
155. Macosko C.W. "Rheology: Principles, Measurements and Applications", VCH, New York 1994.
156. Malkin A.Y. "Rheology of filled polymers" in "Advances in polymer science" No 96 "Filled Polymers", Ed. Enikolopyan N.S., Springer Verlag, Berlin–Heilderberg 1990.
157. Malkus D.S., Pritchard W.G., Yao M. "The hole–pressure effect and viscometry", Rheol. Acta **31** (1992) 521.
158. Mall–Gleissle S.E., Gleissle W., McKinley G.H., Buggisch H. "The normal stress behaviour of suspensions with viscoelastic matrix fluids", Rheol. Acta **41** (2002) 61
159. Marciniec B., Guliński J., Mirecki J., Foltynowicz Z., "Silanowe środki wiążące. Cz.I", Polimery **35** (1990) 213.
160. Marciniec B., Guliński J. "Silanowe środki wiążące. Cz.II", Polimery **37** (1992) 73
161. Marciniec B., Urbaniak W., Maciejewski H. "Silanowe środki wiążące. Cz.III", Polimery **38** (1993) 53.
162. Marciniec B., Guliński J. "Silanowe środki wiążące. Cz.IV", Polimery **40** (1995) 73.
163. Martinez M.A., Cuetto E., Doblaré M., Chinesta F. "Natural element meshless simulation of flows involving short fiber suspensions", J. Non–Newt. Fluid Mech. **115** (2003) 51.

164. Médout–Marère V., Malandrini H., Zoungrana T, Douillard J.M., Partyka S. "Thermodynamic investigation of surface of minerals", J. Petroleum Sci. and Eng. **20**(1998) 223.

165. Meissner J. "Experimental problems and recent results in polymer melt rheometry", Makromol. Chem., Macromol. Symp. **56** (1992) 25.

166. Meissner J. "Deformationsverhalten der Kunststoffe in flüssigen und festen Zustand" Kunststoffe **61** (1971) 576.

167. Mendelson R.A., Finger F.L., Bagley E.B. "Die swell and recoverable shear strain in polyethylene extrusion", J. Polym. Sci. C, No 35 (1971) 177.

168. Metzner A.B. "Rheology of suspensions in polymeric liquids", J.Rheol. **29** (1985) 739.

169. Mezzasalma S.A. "Specific low–shear viscosity of a liquid dispersion of solid particles from variational theory for the Fuchs stability ratio", Colloid Polym. Sci. **279** (2001) 22.

170. Minagawa N., White J.L. "The influence of titanium dioxide on the rheological and extrusion properties of polymer melts", J. Appl. Polym. Sci. **20** (1976) 501.

171. Missirlis K.A., Assimacopoulos D., Mitsoulis E., Chhabra R.P. "Wall effects for motion of spheres in power–law fluids", J. Non–Newt. Fluid. Mech. **96** (2001) 459.

172. Mitsoulis E., Vlachopoulos J. "A numerical study of the effect of normal stresses and elongational viscosity on entry vortex growth and extrudate swell", Polym. Eng. Sci. **25** (1985) 677.

173. Mitsoulis E. "Three–dimensional non–Newtonian computations of extrudate swell with the finite element method", Comput. Methods Appl. Mech. Eng. **180** (1999) 333.

174. Mongruel A., Cloitre M. "Shear viscosity of suspensions of aligned non–Brownian fibres", Rheol. Acta **38** (1999) 451.

175. Monte S.J. "Titanate, and zirkonate and aluminate coupling agents", Kenrich Petrochemicals, Inc., Bayonne 1993.

176. Mortazavi S., Tryggvason G. "A numerical study of the motion of drops in Poisseuille flow. Part 1. Lateral migration of one drop", J. Fluid Mech. **411** (2000) 325.

177. Moses K.B., Advani S.G., Reinhardt A. "Investigation of fiber motion near solid boundaries in simple shear flow", Rheol Acta **40** (2001) 296.

178. Mutel A.T., Kamal M.R. "The effect of glass fibers on the rheological behavior of polypropylene melts between rotating parallel plates", Polym. Composites **5** (1984) 29.

179. Mutel A.T., Kamal M.R. "Characterization of the rheological behavior of fiber–filled polypropylene melts under steady and oscillatory shear using cone – and – plate and rotational parallel plate rheometry", Polymer Composites 7 (1986) 283.

180. Mutel A.T., Kamal M.R. "Rheological behavior and fiber orientation in slit flow of fiber reinforced thermoplastics", Polym. Composites **12** (1991) 137.

181. Newman S., Trementozzi Q.A. "Barus effect in filled polymer melts", J. Appl. Polym. Sci. **9** (1965) 3071.

182. Ni J.R., Wang G.Q., Bortwick A.G.L. "Kinetic theory for particles in dilute and dense solid – liquid flows", J.Hydraulic Eng. **126** (2000) 893.

183. Nicholson J.W. "Chemia polimerów", WNT, Warszawa 1994.

184. Nishimura T., Kataoka T. "Die swell of filled polymer melts" Rheol. Acta **23** (1984) 401.

185. Nishimura T. "Flow characteristics of the polymeric system with high loading of inorganic filler" Kobunshi Ronbunshu **41** (1984) 413.

186. Nishimura T. "Capillary flow characteristics of short carbon fiber dispersed polypropylene", Kobunshi Ronbunshu **42** (1985) 9.

187. Nishimura T., Kubo S., Itoh T., Sakai H. "Die swell of polymer composites", Kobunshi Ronbunshu **42** (1985) 423.

188. Normandin M., J.–R. Clermont "Three–dimensional extrudate swell: formulation with the stream tube method and numerical results for a Newtonian fluid", Int. J. Numer. Meth. Fluids **23** (1996) 937.

189. Normandin M., Clermont J.–R., Guillet J., Raveyre C. "Three–dimensional extrudate swell experimental and numerical study of a polyethylene melt obeying a memory–integral equation", J. Non–Newt. Fluid. Mech. **87** (1999) 1.

190. Nowakowska M., Kuran W. "Charakterystyka wybranych polimerów syntetycznych" w pr. zb. pod red. Florjańczyk Z., Penczek S. "Chemia polimerów" t.II, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997.

191. Ohl N., Gleissle W. "The second normal stress difference for pure and highly filled viscoelastic fluids", Rheol. Acta **31** (1992) 294.

192. Papanastasiou T.C. "Flows of Materials with Yield", J. Rheol. **31** (1987) 385.

193. Parsi F., Gadala–Maria F. "Fore–and–aft asymmetry in a concentrated suspension of solid spheres", J.Rheol. **31** (1987) 725.

194. Petrie C.J.S. "The rheology of fibre suspensions", J. Non–Newt. Fluid Mech. **87** (1999) 369.

195. Phan–Thien N., Fan X.–J., Khoo B.C. "A new constitutive model for monodispersed suspensions of spheres at high concentrations", Rheol. Acta **38** (1999) 297.

196. Phan–Thien N., Fun X.–J., Zheng R. "A numerical simulation of suspension flow using a constitutive model based on anisotropic interparticle interactions", Rheol. Acta **39** (2000) 122.

197. Phuoc H.B., Tanner R.I. "Thermally–induced extrudate swell", J. Fluid Mech. **98** (1980) 253.

198. Pielichowski J.J., Puszyński A.A. "Technologia tworzyw sztucznych", WNT, Warszawa 1992.

199. Pipkin A.C., Tanner R.I. "Steady non–viscometric flows of viscoelastic liquids", Ann. Rev. Fluid Mech. **9** (1977) 13.

200. Podgórski J. "Statystyka z komputerem. Statgraphics, wersja 5 i 6", Wyd. MIKOM, Warszawa 1996.

201. Pokrovskij V.N., Taronov P.I., Erenburg V.B. "Sistema uravnenij dvizhenija nelinejnoj viaskouprugoj zhidkosti, prigodnaja dla opisanija techenija linejnych polimerov i napolnenych system na ich osnovie", Mech. Kompoz. Mater. No2 (1981) 287.

202. Polański Z. "Planowanie doświadczeń w technice", PWN, Warszawa 1984.

203. Popel A.S., Enden G. "An analytical solution for steady flow of a Quemada fluid in circular tube", Rheol. Acta **32** (1993) 422.

204. Porter D. "Combining molecular and continuum mechanics concepts for constitutive equations of polymer melt flow", J. Non–Newt. Fluid Mech. **68** (1997) 141.

205. Prieve D.C., John M.S., Koenig T.L. "Anomalous migration of a rigid sphere in torsional flow of a viscoelastic fluid. II: Effect of shear rate", J.Rheol. **29** (1985) 639.

206. Przygocki W., Włochowicz A. "Fizyka polimerów", PWN, Warszawa 2001.

207. Przygoda M., Pawlak A., Gałęski A. "Charakterystyka napełniaczy węglanowych do tworzyw sztucznych", Polimery **40** (1995) 289.

208. Pusz A., Stabik J. "Modele empiryczne czasu żelowania i wytrzymałości dielektrycznej kompozycji epoksydowej utwardzanej BTMG", Wiadomości Elektrotechniczne **54** (1986) 85.

209. Quemada D. "Comments on the paper 'Viscosity of suspensions modeled with a shear–dependent maximum packing fraction' by C.R. Wildemuth and M.C. Williams", Rheol. Acta **25** (1986) 647.

210. Ramazani A., Ait–Kadi A., Grmela M. "Rheological modeling of short fiber thermoplastic composites", J. Non–Newt. Fluid Mech. **73** (1997) 241.

211. Reiner M. "Reologia teoretyczna", PWN, Warszawa 1958.

212. Romanini D. "Capillary rheometry of polypropylene: Influence of molecular weight on die swelling", Proc. VIII Int. Congress on Rheology, Naples 1980.

213. Romanini D., Pezzin G. "Relation between extrudate swelling of polypropylene and molecular weight", Rheol. Acta **21** (1982) 699.

214. Rozdział P. "Tworzywa sztuczne w elektronice", WNT, Warszawa 1970.

215. Rozhkova N. "Shungite – a carbon–mineral filler for polymeric composite materials", Comp. Interfaces **8** (2001) 307.

216. Rubio–Hernández F.J., Ruiz–Reina E., Gómez–Merino A.I., Sherwood J.D. "Rheology of dilute suspensions: analytical expression for the viscosity in the limit of low zeta – potentials", Rheol Acta **40** (2001) 230.

217. Salovey R., Lakdawala K. "Rheology of polymers containing carbon black", Proc. 42th Anniversary Technical Conference "Reinforced Plastics", Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc. 1987, s.934.

218. Schmidt G., Nakatani A.I., Han C.C. "Rheology and flow–birefringence from viscoelastic polymer–clay solutions", Rheol. Acta **41** (2002) 45.

219. Schmidt M., Münstedt H. "On the elastic properties of model suspensions as investigated by creep recovery measurements in shear", Rheol. Acta **41** (2002) 205.

220. Schmidt M., Münstedt H. "Rheological behaviour of concentrated monodisperse suspensions as a function of preshear conditions and temperature: an experimental study", Rheol. Acta **41** (2002) 199.

221. See H., Jiang P., Phan–Thien N. "Concentration dependence of the linear viscoelastic properties of particle suspensions", Rheol. Acta **39** (2000) 131.

222. Segré G., Silberberg A. "Behaviour of macroscopic rigid spheres in Poiseuille flow. Part 1. Determination of local concentration by statistical analysis of particle passages through crossed light beams", J.Fluid Mech. **14** (1962) 115.

223. Segré G., Silberberg A. "Behaviour of macroscopic rigid spheres in Poiseuille flow. Part 2. Experimantal results and interpretation", J.Fluid Mech. **14** (1962) 136.

224. Segré G., Silberberg A. "Non–Newtonian behavior of dilute suspensions of macroscopic spheres in capillary viscometer", J.Colloid Sci. **18** (1963) 312.
225. Seidel O., Bagusat F., Mögel H.–J. "Time periodic viscosity of concentrated kaolin suspensions at constant shear rates", Rheol. Acta **38** (1999) 305.
226. Seriai M., Guillet J., Carrot C. "A simple model to predict extrudate swell of polystyrene and linear polyethylenes", Rheol. Acta **32** (1993) 532.
227. Shenoy A.V. "Rheology of Filled Polymer Systems", Kluwer Academic Publishers, Dortrecht 1999.
228. Shenoy A.V., Saini D.R. "An approach to the estimation of polymer elasticity", Rheol. Acta **23** (1984) 608.
229. Shumsky V.F., Lipatov Yu.S., Kulichikhin V.G., Getmanchuk I.P. "Rheological properties of carbon black – filled blends of liquid – crystalline copolyester with thermoplastic polysulfone", Rheol. Acta **32** (1993) 352.
230. Sikora R. "Przetwórstwo tworzyw sztucznych", PWN, Warszawa 1982.
231. Sikora R. "Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje, właściwości i struktura", Politechnika Lubelska, Wyd. Uczelniane, Lublin 1991.
232. Sikora R. "Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych", Politechnika Lubelska, Wyd. Uczelniane, Lublin 1992.
233. Sikora R. "Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych", Wyd. Edukacyjne Zofii Dobkowskiej, Warszawa 1993.
234. Sikora R "Obróbka tworzyw wielkocząsteczkowych", Wyd. Edukacyjne Zofii Dobkowskiej, Warszawa 1996.
235. Sikora R. "Warstwa wierzchnia tworzyw wielkocząsteczkowych", Mat. Konf. "Polimery i kompozyty konstrukcyjne", Gliwice 1996, 96.
236. Sikora R. "Leksykon naukowo–techniczny. Wprowadzenie do przetwórstwa tworzyw polimerowych", Wadim Plast Sc. J., Lublin 2002.
237. Sikora R. "Durchflussparameter der Bestimmung mittels eines Kapillar–plastometers", Folia Soc. Sci. Lublinensis **25** (1983) 121.
238. Sikora R. "Złożony efekt Barusa i jego skutki wymiarowo–kształtowe", Polimery **42** (1997) 50.
239. Slattery J.C, Lee S. "Analysis of melt spinning", J. Non–Newt. Fluid. Mech. **89** (2000) 273.
240. Slibar A., Pasley P.R. "Second order effects in elasticity, plasticity and fluid dynamics", Reiner M., Abir D. Eds., McMillan, New York 1964.

241. Sobhanie M., Isayev A.I., Fan Y. "Viscoelastic plastic rheological model for particle filled polymer melts", Rheol. Acta **36** (1997) 66.
242. Sobhanie M., Isayev A.I. "Modeling and experimental investigation of shear flow of filled polymers", J. Non–Newt. Fluid. Mech. **85** (1999) 189.
243. Sobotka Z. „Positive and negative flow and viscosity of clay suspensions", Rheol. Acta 21 (1982) 647.
244. Stabik J. "Badania rozszerzenia strumienia polipropylenu napełnionego talkiem", Polimery **31** (1986) 65.
245. Stabik J. "Rozszerzenie strugi polietylenu wypełnionego kredą, talkiem i mikrosferami", Mat. III Międzynarodowej Konf. "SIMPLAST – 88", Kozubnik–Gliwice 1988, 414.
246. Stabik J. "Analiza wpływu wypełniaczy na rozszerzenie strugi polietylenu wypływającego z kanału okrągłego", Pr. doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1988.
247. Stabik J. "Viscous properties of filled polyethylene and polystyrene melts", Proc. 2nd Int. Sci. Conf. "Achievements in the mechanical and material engineering", Gliwice 1993, 192.
248. Stabik J. "Wpływ geometrii ziaren napełniaczy na lepkość kompozycji polimerowych", Mat. XI Konf. "Modyfikacja polimerów", Duszniki Zdrój–Wrocław 1993, 63.
249. Stabik J. "Badania dynamiczne uplastycznionych napełnionych polimerów", Mat. XII Konf. "Modyfikacja polimerów", Wrocław 1995, 54.
250. Stabik J. "Badania rozkładu napełniaczy w strudze polietylenu", Mat. X Konf. "Modyfikacja polimerów", Trzebieszowice–Wrocław 1991, 35.
251. Stabik J. "Moduł zespolony uplastycznionych polimerów napełnionych", Mat. Konf. "Polimery i kompozyty konstrukcyjne", Kozubnik 1995, 307.
252. Stabik J. "Die swell of filled polyethylene", Proc. 4th Int. Sci. Conf. "Achievements in the mechanical and material engineering", Wisła–Gliwice 1995, 303.
253. Stabik J. "Rozszerzenie strugi polietylenu napełnionego", Mat. II Konf. „Polimery i kompozyty konstrukcyjne", Ustroń 1996, 75.
254. Stabik J. "Wpływ napełniaczy na rozszerzenie strugi polietylenu", Zeszyty Naukowe Katedry Budowy Maszyn Nr 1/96, Wyd. Politech. Śląskiej, Gliwice 1996, 155.

255. Stabik J. "Migracja promieniowa napełniaczy w strudze polietylenu", Pr. Nauk. Instytutu Technol. Organ. i Tworzyw Szt. Politech. Wrocławskiej, Mat. XIII Konf. "Modyfikacja polimerów", Wrocław 1997, 158.

256. Stabik J. "Wpływ geometrii ziaren napełniaczy na lepkość polimerów uplastycznionych", Mat. VIII Semin. "Tworzywa sztuczne w budowie maszyn", Kraków 1997, 377.

257. Stabik J. "Ocena kształtu ziaren napełniaczy mineralnych", Prace Naukowe Katedry Budowy Maszyn Nr 1/98, Seria konf. III Konf. "Polimery i kompozyty konstrukcyjne", Ustroń – Gliwice 1998, 135.

258. Stabik J. "Dynamic modulus of filled polymer melts", Proc. Sci. Conf. On the occasion of 55th Anniversary of the Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice 2000, 367.

259. Steller R.T. "Rheological behavior of polymer melts with natural fibers", J.Appl. Polym. Sci., w druku.

260. Stevenson J.F. "Analysis of extrudate dimensions: die design, swell, and drawdown", Plast. Rubber Proc. Appl. **5** (1985) 325.

261. Stoy W.S., Washabaugh F.J. "Fillers" w "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", John Wiley & Sons, New York 1986.

262. Sun J., Phan–Thien N., Tanner R.I. "Extrudate swell through an orifice die", Rheol. Acta **35** (1996) 1.

263. Szlezyngier W. "Podstawy reologii polimerów", Politech. Rzeszowska, Rzeszów 1994.

264. Tanner R.I. "A theory of die swell", J. Polym. Sci.: Part A–2 **8** (1970) 2067.

265. Tanner R.I. "A new inelastic theory of extrudate swell", J. Non–Newt. Fluid Mech. **6** (1980) 289.

266. Tanner R.I. "An inelastic approach to extrudate swell" in "Rheology" v.3 "Applications" Ed. Astarita G., Marucci G., Nicolais L., Plenum Publishing Corp., New York 1980.

267. Tanner R.I. "On the stability of computation in processing rheology", Proc. IX Int. Congress on Rheology, Mexico 1984.

268. Tanner R.I. "Problems and progress in polymer extrusion studies" in "Numerical analysis of forming processes", Ed. Pittman J.F.T., Zienkiewicz O.C., Wood R.D., Alexander J.M., John Wiley & Sons, New York–Chichester–Brisbane–Toronto–Singapore 1984.

269. Tanner R.I., Lam H., Bush M.B. "The separation of viscous jets", Phys. Fluids **28** (1985) 23.

270. Thomasset J., Grmela M., Carreau P.J. "Microstructure and rheology of polymer melts reinforced by long glass fibers: direct simulations", J. Non–Newt. Fluid Mech. **73** (1997) 195.

271. Torme M.F., Mangiavacchi N., Cuminato J.A., Castello A., McKee S. "A finite difference technique for simulating unsteady viscoelastic free surface flows", J. Non–Newt. Fluid. Mech. **106** (2002) 61.

272. Torner R.V. "Osnovnye prosessy pererabotki polimerov", Khimia, Moskva 1972.

273. Tovmasian Ju.M., Topolkaraev V.A., Berlin A.A., Žuravlev I.L., Enikolopian N.S. "Strukturnaja organizacja napolnitiela v dispersno napolnienych termoplastach. Metod opisania i modelirovania", Vysokomolekularnye Soed. **A28** (1986) 321.

274. Trang C.T., Yeow Y.L. "Extrudate swell of Newtonian and Non–Newtonian fluids – The effect of gravitational body force", J. Non–Newt. Fluid Mech. **20** (1986) 103.

275. Utracki L.A., Bakerdjian Z., Kamal M.S. "A method for the measurement of the true die swell of polymer melts", J. Appl. Polym. Sci. **19** (1975) 481.

276. Vasseur P., Cox R.G. "The lateral migration of a spherical particle in two–dimensional shear flows", J.Fluid Mech. **78** (1976) 385.

277. Venkatraman S., Okano M., Nixon A. "A comparison of torsional and capillary rheometry for polymer melts: The Cox–Merz rule revisited", Polym. Eng. Sci. **30** (1990) 308.

278. Versmold H., Bongers U., Musa S. "Scattering experiments on the structure of concentrated dispersions", Colloid Polym. Sci. **279** (2001) 721.

279. Vincent M., Devilers E., Agassant J.–F. "Fibre orientation calculation in injection moulding of reinforced thermoplastics", J. Non–Newt. Fluid Mech. **73** (1997) 317.

280. Vinogradov G.V., Isaev A.I., Brizackij V.I., Podolskij Y.Y., Malkin A.Y., Zabugina M.P. "Razdutie ekstrudata, normalnye naprazhenia i vysokoelasticheskie deformacii pri techenii polimerov", Mech. Polim. No 1 (1977) 116.

281. Vinogradov G.V., Malkin A.J. "Rheology of polymers", Mir Publishers, Moskva 1980.

282. Vlachopoulos J. "Extrudate swell in polymers", Review of Deformational Behavior of Mat., **4** (1981) 220.

283. Walters K. "Rheometry", Chapman and Hall Ltd., London 1975.

284. Wang Y., Wang J.–J. "Shear yield behavior of calcium carbonate–filled polypropylene", Polym. Eng. Sci. **39** (1999) 190.

285. Watanabe H., Yao M.–L., Osaki K., Shikata T., Niwa H., Morishima Y. "Nonlinear rheology of concentrated spherical silica suspensions: 3. Concentration dependence", Rheol. Acta **38** (1999) 2.

286. White J.L., Crowder J.W. "The influence of carbon black on the extrusion characteristics and rheological properties of elastomers: polybutadiene and butadiene – styrene copolymers", J. Appl. Polym. Sci. **18** (1974) 1013.

287. White J.L., Roman J.S. "Extrudate swell during the melt spinning of fibers – Influence of rheological properties and take–up force", J. Appl. Polym. Sci. **20** (1976) 1005.

288. White J.L. "A plastic – viscoelastic constitutive equation to represent the rheological behavior of concentrated suspensions of small particles in polymer melts", J. Non–Newt. Fluid Mech. **5** (1979) 177.

289. White J.L., Huang D.C. "Dimensional analysis and a theory of elastic recovery following flow of plastic viscoelastic fluids with application to filled polymer melts", J.Non–Newt. Fluid Mech. **9** (1981) 223.

290. White J.L. "Principles of polymer engineering rheology", John Wiley & Sons, Inc., New York–Chichester–Brisbane–Toronto–Singapore 1990.

291. White J.L., Kim K.J., Robinson D.N. "Alternate models for transversely isotropic plastic viscoelastic fluid", J. Non–Newt. Fluid Mech. **83** (1999) 19.

292. Wichterlowa J., Wein O., Kastanek F. "Particle migration in a helle–shaw cell with non–parallel walls", Collect. Chem. Commun. **63** (1998) 870.

293. Widmann B., Fritz H.G., Oggermüller H. "Oberflächenbehandelte funktionelle Mineralien", Kunststoffe **82** (1992) 12.

294. Wilczyński K., Łączyński B., Szymaniak Z. "Modelowanie zjawiska rozszerzenia strugi polimerów za pomocą systemu POLYFLOW", Polimery **44** (1999) 683.

295. Wilczyński K., Szymaniak Z., Nastaj A. "Modelowanie problemu odwrotnego do problemu rozszerzenia strugi polimerów za pomocą systemu POLYFLOW", Polimery **45** (2000) 631.

296. Wilczyński K. "Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych", WNT, Warszawa 2001.

297. Wildemuth C.R., Williams M.C. "Viscosity of suspensions modeled with shear–dependent maximum packing fraction", Rheol. Acta **23** (1984) 627.

298. Wilkinson W.L. "Ciecze nienewtonowskie", WNT, Warszawa 1963.

299. Wissbrun K.F. "Numerical comparison of empirical rules for prediction of nonlinear rheology from linear viscoelasticity", J. Rheol. **30** (1986) 1143.

300. Wolf B., Frith W.J., Singleton S., Tassieri M., Norton I.T. "Shear behavior of biopolymer suspensions with spheroidal and cylindrical particles", Rheol Acta **40** (2001) 238.

301. Wolf R. "Das unterschiedliche Schwellverhalten eines extrudierten Schmeltzestranges bei Variation des Relaxationsspektrums", Rheol. Acta **22** (1983) 380.

302. Wu G., Asai S., Sumita M., Hattori T., Higuchi R., Washiyama J. "Estimation of flocculation structure in filled polymer composites by dynamic rheological measurements", Colloid Polym. Sci. **278** (2000) 220.

303. Wu W., Giese R.F.,Jr., Van Oss C.J. "Change in surface properties of solids caused by grinding", Powder Technol. 89 (1996) 129.

304. Yang B., Lee L.J. "Effect of die temperature on the flow of polymer melts. Part II: Extrudate swell", Polym. Eng. Sci. **27** (1987) 1088.

305. Yau S.D. "A theory to predict extrudate swell", Doct. Thesis, University of Acron, 1985.

306. Yziquel F., Carreau P.J., Tanguy P.A. "Non – linear viscoelastic behavior of fumed silica suspensions", Rheol. Acta **38** (1999) 14.

307. Zaborski M., Baryń W. "Wpływ właściwości sadzy na strukturę usieciowanych elastomerów", Polimery **39** (1994) 704.

308. Zaborski M., Ślusarski L. "Właściwości powierzchniowe napełniaczy", Mat. Konf. „Polimery i kompozyty konstrukcyjne", Kozubnik 1995, 357.

309. Zahorski S. "Mechanika przepływów cieczy lepkosprężystych" PWN, Poznań 1978.

310. Zhaosheng Yu., Phan–Thien N., Fan Y., Tanner R.I. "Viscoelastic mobility problem of a system of particles", J. Non–Newt. Fluid Mech. **104** (2002) 87.

311. Ziabicki A. "Fizyka formowania włókien z polimerów naturalnych i sztucznych", WNT, Warszawa 1970.

312. Zölzer U., Eicke H.–F. "Free oscillatory shear measurements – an interesting application of constant stress rheometers in the creep mode", Rheol. Acta **32** (1993)

313. Żenkiewicz M. "Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych", WNT, Warszawa 2000.

314. Żuchowska D. "Polimery konstrukcyjne", WNT, Warszawa 2000.

WYBRANE PROBLEMY REOLOGII UPLASTYCZNIONYCH POLIMERÓW NAPEŁNIONYCH

Streszczenie

Rozprawa dotyczy wybranych problemów reologii napełnionych polimerów termoplastycznych w stanie uplastycznionym. Uwagę skupiono na zależnościach pomiędzy cechami geometrycznymi ziaren napełniaczy mineralnych a właściwościami reologicznymi, takimi jak lepkość, rozszerzenie strugi i moduł dynamiczny.

Analiza literatury dotyczącej reologii polimerów napełnionych wskazuje, że wiedza dotycząca związków pomiędzy właściwościami reologicznymi a cechami geometrycznymi ziaren napełniaczy jest niepełna. Celowe zatem jest bliższe rozpoznanie tej problematyki i opracowanie modeli empirycznych opisujących ilościowo wpływ cech geometrycznych na charakterystyki reologiczne.

Program badań eksperymentalnych obejmował badania napełniaczy oraz badania lepkości, rozszerzenia strugi i modułu zespolonego polimerów napełnionych. Wszystkie badania ograniczono do układów z niewielką zawartością ziaren napełniaczy (do 18% obj.), gdyż dla takich zawartości wpływ cech geometrycznych na właściwości reologiczne okazał się najistotniejszy. Jako osnowę polimerową wybrano polietylen i polistyren. Polimery te różnią się właściwościami reologicznymi, ale podobnie oddziałują z wybranymi napełniaczami.

Analiza uzyskanych wyników i modeli wskazuje, że średnica ziaren, współczynnik kształtu oraz powierzchnia właściwa napełniaczy istotnie wpływają na właściwości reologiczne polimerów napełnionych. Największy wpływ na wszystkie badane właściwości ma współczynnik kształtu. Im większe wartości przyjmuje współczynnik kształtu, tym mniejsza jest lepkość i rozszerzenie strugi i tym większe są wartości składowych modułu dynamicznego. Wyniki badania zachowania ziaren napełniaczy w czasie przepływu wskazują, że cechy geometryczne ziaren wpływają na ich orientację i migrację promieniową. Procesy te, a szczególnie orientacja ziaren, istotnie wpływają na właściwości reologiczne kompozytu. Zaproponowano model opisujący wpływ współczynnika kształtu ziaren zorientowanych zgodnie z kierunkiem przepływu na lepkość i rozszerzenie strugi. Uzyskano dobrą zgodność przewidywań modelu z wynikami eksperymentu.

Wyniki przeprowadzonych badań i opracowane modele empiryczne mają również znaczenie utylitarne. Zgromadzona wiedza pozwala na przewidywanie właściwości reologicznych polimerów napełnionych na podstawie znajomości cech geometrycznych ziaren napełniaczy. Wyniki rozprawy mogą też być wykorzystane w projektowaniu narzędzi przetwórczych oraz w doborze parametrów technologicznych procesów przetwórstwa polimerów napełnionych.

SELECTED PROBLEMS OF FILLED POLYMER MELTS RHEOLOGY

Summary

The monograph deals with selected problems of filled polymer melts rheology. Attention is paid to relations between mineral filler particles geometry and rheological properties such as viscosity, die swell and dynamic modulus.

Analysis of the present state of literature shows that the knowledge concerning relations between rheological properties of filled polymers and filler particles geometry is limited. It is sensible to investigate this problem in more detail and to elaborate empirical models describing quantitatively the influence of filler particles geometry on rheological characteristics.

Research program comprised fillers properties investigations and viscosity, die swell and dynamic modulus of filled polymers investigations. The research was limited to low filler concentrations (up to 18% vol.) because in this range the influence of particle geometry on rheological properties was the most pronounced. Two polymers, polyethylene and polystyrene, were chosen as composites matrixes. These polymers exhibit different rheological behaviour but similar interactions with selected fillers.

Analysis of experimental results and empirical models indicate that particle diameter, aspect ratio and specific surface have significant influence on rheological properties of filled polymers. Aspect ratio have the most pronounced influence on all investigated rheological properties. The higher are values of aspect ratio the lower is viscosity and die swell and higher are components of dynamic modulus. Results of investigation of filler particles behaviour during flow show that particle geometry influences orientation and lateral migration of particles. These processes, especially orientation, have significant effect on rheological properties. The model was proposed to describe relation between aspect ratio of particles oriented in the flow direction and viscosity and die swell. Good conformity between model predictions and experimental results was achieved.

Achieved results and elaborated empirical models have also practical importance. Their knowledge enables estimation of rheological properties on the basis of filler particles geometry. The monograph results can also be applied in designing of polymer processing tools and in selection of technological parameters for processing of filled polymers.

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice; tel.(0-32) 237-13-81
http://loki.polsl.pl/wydawnictwo

Sprzedaż i Marketing
tel. (0-32) 237-18-48
wydawnictwo_mark@polsl.pl

Nakł. 100+50	Ark. wyd. 15,5	Ark. druk. 14,125	Papier offset. 70x100, 80 g
Oddano do druku 8.04.2004 r.	Podpisano do druku 8.04.2004 r.		Druk ukończ. w kwietniu 2004 r.

Druk wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, ul. Kujawska 1
zam.151/04

Książki Wydawnictwa można nabyć w księgarniach

GLIWICE

- Punkt Sprzedaży – ul. Akademicka 2 (237-17-87)
- „FORMAT" – Akademicka 5 (architektura i budownictwo)
- „LAMBDA" – ul. Akademicka 2 (237-21-40)
- Punkt Sprzedaży – ul. Akademicka 16 (automatyka, elektronika, informatyka)
- „ŻAK" – ul. Kaszubska

DĄBROWA GÓRNICZA

- „ANEKS" – ul. Ludowa 19A/III

ŁÓDŹ

- „POLITECHNIKA 100" – Żeromskiego 116 PŁ.

KATOWICE

- Punkt Sprzedaży – ul. Krasińskiego 8
- Hurtownia „DIK" – ul. Dulęby 7
- Hurtownia „JERZY" – ul. Słoneczna 24 (258-99-58)

TYCHY

- „I Ja Tours" ul. Piłsudskiego 10 (217-00-91 w.130)

ZABRZE

- Punkt Sprzedaży – ul. Roosevelta 26

KRAKÓW

- Techniczna – ul. Podwale 4
- Punkt Sprzedaży WND – AGH, Al. Mickiewicza 30

GDAŃSK

- EKO-BIS – ul. Dyrekcyjna 6 (058) 305-28-53

WARSZAWA

- Studencka – Pl. Politechniki 1
- Techniczna - ul. Kaliskiego 15
- Techniczna – ul. Świętokrzyska 14
- MDM – ul. Piękna 31

BIAŁYSTOK

- Dom Książki (Księgarnia 84) – ul. Dolistowska 3

POZNAŃ

- Księgarnia „POLITECHNIK" – ul. Piotrowo 3
- DOM Książki – Księgarnia Techniczna – ul. Półwiejska 14

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P.3362/04/143

Druk: Drukarnia Gliwice, ul. Zwycięstwa 27, tel. 230 49 50

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
44-100 Gliwice, ul. Akademicka 5
tel./fax (0-prefiks-32) 237-13-81
http://loki.polsl.pl/wydawnictwo
Sprzedaż i Marketing:
tel. (0-prefiks-32) 237-18-48,
e-mail: wydawnictwo_mark@polsl.pl