

Józef STABIK

Zakład Przetwórstwa Materiałów Metalowych i Polimerowych,
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny,
Politechnika Śląska, Gliwice

WPŁYW CECH GEOMETRYCZNYCH ZIAREN NAPEŁNIACZY NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE POLIETYLENU I POLISTYRENU

Streszczenie. W artykule opisano zależności pomiędzy cechami geometrycznymi ziaren napelnaczy a właściwościami reologicznymi, takimi jak lepkość i rozszerzenie strugi. Przedstawiono wyniki badań lepkości i rozszerzenia strugi polietylenu i polistyrenu napelnionych szeregiem napelnaczy mineralnych. Opracowano i omówiono modele empiryczne wiążące cechy geometryczne z wymienionymi charakterystykami reologicznymi. Dla obu polimerów uzyskano podobne postacie modeli i wartości statystyk opisujących modele i ich współczynniki. Największy wpływ na lepkość i rozszerzenie strugi wykazał współczynnik kształtu ziaren napelnaczy; mniejszy wpływ okazały się mieć powierzchnia właściwa i średnica ziaren.

INFLUENCE OF FILLER PARTICLES GEOMETRY ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE AND POLYSTYRENE

Summary. In the paper relations between filler's particle geometry and rheological properties such as viscosity and die swell of filled polyethylene and polystyrene have been described. Results of viscosity and die swell measurements of polyethylene and polystyrene filled with a number of minerals have been presented. Empirical models relating filler's particles geometry and these rheological properties have been developed and discussed. For both polymers similar models and statistics are achieved. Aspect ratio of filler's particles showed the most pronounced influence on composites viscosity and die swell, specific surface showed less influence and particle diameter had the least influence.

1. Wprowadzenie

1.1. Lepkość polimerów napelnionych

Wpływ ziaren ciał stałych na lepkość dyspersji jest badany od wielu lat. Najczęściej zauważaną prawidłowością jest wzrost lepkości jako wynik dodatku ziaren napelnaczy do osnowy [1-3]. Za najstarszą teorię ujmującą tę prawidłowość uznaje się formułę Einsteina [4], opisującą lepkość cieczy Newtona z kulami pławnymi o jednakowej średnicy:

$$\eta_r = \frac{\eta_1}{\eta_0} = 1 + 2.5\phi, \quad (1)$$

gdzie: η_r – lepkość względna, η_1 – lepkość dyspersji, η_0 – lepkość osnowy, ϕ – udział objętościowy napelniacza.

Wiele teorii uzależnia lepkość również od maksymalnego stopnia upakowania ziaren w osnowie, ϕ_m , [1,2]:

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

ϕ_m mieści się w przedziale od 0,52 do 0,74 w zależności kształtu i rozkładu średnicy ziaren.

Dla polimerów napelniczonych często wykorzystywany jest wzór Marona-Pierce'a [1], podobny do (2), ale wprowadzający stałą doświadczalną:

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

gdzie A to stała empiryczna.

Pomimo wielkiej liczby związków nie znaleziono formuły zadowalająco opisującej różne układy dyspersyjne. Dotyczy to szczególnie rzeczywistych układów uplastycznionych, napelniczonych polimerów. Napelniacze cechuje rozrzut wielkości ziaren; kształt ziaren jest różny od kulistego. Polimery są cieczami nienewtonowskimi, a przy wysokim stopniu napelnienia posiadają granicę płynięcia. Pomiędzy polimerem a powierzchnią napelniacza zachodzą wzajemne interakcje.

1.2. Wpływ cech geometrycznych ziaren napelniaczy na lepkość

Najintensywniej bada się zależności pomiędzy lepkością a wielkością ziaren i jej rozkładem. Przy niskich zawartościach wielkość ziaren ma niewielki wpływ na lepkość dyspersji [5]. Przy wysokich stopniach napelnienia, kiedy dochodzi do wzajemnego kontaktu ziaren, siły potrzebne do wymuszenia przepływu będą silnie zależały od wielkości ziaren. Wzajemny poślizg warstw można ułatwić przez wprowadzenie do cieczy napelniaczy o szerokim rozrzucie średnicy [1,2,6]. Opisany wpływ wielkości i rozrzutu wielkości ziaren wynika z równania (2) i innych, dla których lepkość dyspersji jest funkcją zawartości maksymalnej [1].

Dla polimerów napelniczonych ziarnami niekulistymi rozważania teoretyczne najczęściej dotyczą ziaren elipsoidalnych i cylindrycznych [1-3,7]. Ograniczona jest liczba publikacji

opisujących układy z cząstkami o innym kształcie [1,8]. Z wielkości uwzględniających cechy geometryczne ziaren największy wpływ na lepkość wykazuje stopień wydłużenia cząstki, opisany, z pewnym przybliżeniem, współczynnikiem kształtu Sk :

$$Sk = \frac{L}{l}, \quad (4)$$

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

Zauważa się, że cząstki wydłużone w czasie przepływu ulegają orientacji oraz rotacji. Wyniki badań doświadczalnych dotyczących wpływu współczynnika kształtu na lepkość nie są jednoznaczne. Jedne wskazują na wzrost lepkości ze wzrostem Sk [1,2,9,10], a inne na jej obniżenie [1, 11-13]. Znaczący wpływ na lepkość ma również powierzchnia właściwa, czyli stosunek sumy powierzchni ziaren zawartych w jednostce masy do tej masy. Im większa powierzchnia właściwa cząstek napelniacza, tym wyższa lepkość [1,5].

1.3. Rozszerzenie strugi polimerów napelnionych

Miarą sprężystej natury uplastycznionych polimerów, w tym polimerów napelnionych, jest powrót sprężysty. Szczególnie łatwo można mierzyć wielkość rozszerzenia strugi, które jest jedną z form powrotu, a którego miarę dla cieczy wypływającej z kanału o przekroju kołowym definiuje się jako:

$$B = \frac{d}{D_K}, \quad (5)$$

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

Badania rozszerzenia strugi polimerów napelnionych są mniej zaawansowane aniżeli polimerów nienapelnionych. Interesującą teorię rozszerzenia strugi polimerów napelnionych przedstawili White i Huang [14,15]. Opisali oni powrót sprężysty cieczy z granicą płynięcia. Autorzy uzyskali zależność pomiędzy deformacją w kierunku promieniowym (α) a pierwszą różnicą naprężeń normalnych (N_1) i naprężeniem stycznym (τ_{12}):

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

gdzie G_1 to moduł sprężystości związany z powrotem sprężystym.

Wartość liczbową współczynnika B można obliczyć po scałkowaniu równania (6) po przekroju strugi. Rozwiązanie wymaga znajomości funkcji $N_1(r)$ i $G_1(r)$, gdyż funkcja $\tau_{12}(r)$ jest znana (r -położenie promieniowe). Ponieważ rozwiązanie równania (6) nie jest proste, a przy nieznanoci funkcji $N_1(r)$ i $G_1(r)$ niemożliwe, większość badaczy zwraca się w

kierunku badań eksperymentalnych. Wprowadzenie napelniaczy powoduje spadek rozszerzenia strugi. Najwyraźniejszy spadek następuje dla małych zawartości napelniacza. Jest on znacznie większy, niż wynika to z efektu objętościowego, czyli ze zmniejszenia objętości polimeru podlegającego rozszerzeniu [16,17]. Niektóre doniesienia wskazują na związki rozszerzenia strugi z kształtem ziaren wprowadzanych do polimeru [18–21]. Brak jak dotąd teorii, która by takie związki opisywała. Na podstawie badań można zauważyć, że im większa powierzchnia właściwa ziaren i im większy współczynnik kształtu, tym większy spadek rozszerzenia strugi. Nishimura i Kataoka [18] zaproponowali empiryczną zależność rozszerzenia strugi od szybkości ścinania i stałych zależnych kształtu ziaren, a w szczególności od współczynnika kształtu:

$$\alpha = a_1 (\tau_{12})^{a_2}, \quad (7)$$

gdzie

$$\alpha = B^2, \quad (8)$$

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

Ponieważ niewiele badań prowadzi się dla napelniaczy o różnym kształcie i brak jest formuł ujmujących jednocześnie wpływ wielu cech geometrycznych na lepkość i rozszerzenie strugi, podjęto próbę opracowania modeli empirycznych opisujących wpływ średnicy ziaren, współczynnika kształtu i powierzchni właściwej na lepkość względną i względny współczynnik rozszerzenia strugi polietylenu i polistyrenu.

2. Część doświadczalna

2.1. Badane materiały

Badano kompozycje polietylenu małej gęstości „Politen” II 020 F000 (Zakłady Chemiczne „Blachownia”) i polistyrenu SO 001T (Zakłady Chemiczne „Oświęcim”).

Napelniacze dobierano tak, aby uzyskać szeroki zakres zmienności kształtów i badanych cech geometrycznych. W celu minimalizacji różnic oddziaływań napelniaczy z osnową polimerową wybrano napelniacze o podobnej naturze powierzchni [22,23]. Zestawienie napelniaczy wraz z nazwami handlowymi i nazwami producentów podano w tab. 1. Badając napelniacze przyjęto zasadę, że gdy producent przedstawił właściwość, z podaniem metodyki badań i wykorzystanej aparatury, przyjmowano podany wynik. W przeciwnym razie prowadzono własne badania. Badano:

- gęstość bezwzględną (piknometr helowy *Accu Pyc 1330* – Micrometrics),
- rozkład średnicy ziaren (aparat *SediGraph 5100* – Micrometrics),
- rozkład współczynnika kształtu (mikroskop optyczny Nu - Zeiss, mikroskop elektronowy *BS 540* – Tesla),

- powierzchnię właściwą (aparaturę do badań metodą BET *Gemini 2360* – Micrometrics).

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

2.2. Przygotowanie kompozycji

Kompozycje przygotowywano metodą wytłaczania na wytłaczarce jednoślismakowej ze ślimakiem z końcówką mieszającą. Kompozycje wytłaczano trzykrotnie. W celu minimalizacji różnic historii odkształceń i stopnia degradacji polimerów, polimery nienapełnione także wytłaczano trzykrotnie. Ponieważ dla małych zawartości napelniaczy wpływ cech geometrycznych na lepkość jest najwyraźniejszy, badania ograniczono do kompozytów o zawartości 5 i 10 % obj. Dla celów porównawczych kilka kompozytów przygotowano również z 18% obj. zawartością napelniaczy.

Tabela 1

Zestawienie badanych napelniaczy

Napelniacz	Nazwa handlowa, typ	Producent
Krzemionka I (stapiana, mielona)	Mikro-Dorsilit 105	Dörfner
Krzemionka II (mielona)	Silbond FW12	Quarzwerke
Mikrosfery I	Sil-Cell 150	Norwegian Talc
Mikrosfery II	Norfil 150	Norwegian Talc
Mikrokule szklane I	Leichtfüllstoff JS	Scheruhn Talkum
Mikrokule szklane II	Mikroglaskugeln 2530	Potters Ballotini
Mikrokule szklane III	Mikroglaskugeln 300	Potters Ballotini
Mikrokule szklane IV	Pył dymnicowy HŁ	Huta Łaziska
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 I	Kaolin KK/A	Scheruhn Talkum
Kaolin II (kalcynowany)	Burgess KE	Dormineral

Podstawowe właściwości napelniaczy

Właściwość Napelniacz	Kształt ziaren	Gęstość (ρ) g/cm ³	Powierzchnia właściwa (V) m ² /g	Średnica ziaren (D) μm	Współczynnik kształtu (Sk) -----
Mikrokule I	Kuliste (sferyczne)	2,20	22,0	0,5	1,01
Mikrokule II		2,63	0,64	50	1,03
Mikrokule III		2,63	3,71	12	1,04
Mikrokule IV		2,10	18,9	5	1,02
Mikrosfery I		1,43	1,93	18	1,18
Mikrosfery II		0,77	0,36	90	1,01
Grafit	Płytkowe	2,25	9,0	65	
Mika I		2,85	7,0	9	21,5
Kaolin I		2,40	8,33	5	18,5
Kaolin II		2,63	9,38	1,0	18,0
Talk I		2,80	8,5	12	24,5
Talk II		2,77	8,86	2,5	17,5
Mika II		2,85	4,5	7	28,0
Kreda strącana I	Igło- podo- bne	2,68	8,08	0,9	2,85
Kreda strącana II		2,8	9,0	0,6	4,4
Wollastonit		3,23	1,33	23	8,1
Dolomit	Nieregularne	2,85	3,90	3,2	1,3
Baryt		4,20	0,91	11	1,4
Krzemionka I		2,20	1,4	21	1,35
Krzemionka II		2,63	3,5	3,5	1,9
Sadza		1,84	25,0	0,15 ⁺	1,26 ⁺

Wartość oznaczona (+) dotyczy agregatów sadzy. Wartości zaznaczone pogrubioną czcionką wyznaczono w badaniach własnych.

2.3. Metodyka badań

W celu uzyskania szerokiego zakresu szybkości ścinania badania lepkości przeprowadzono za pomocą dwóch reometrów: kapilarnego i rotacyjnego. Reometr kapilarny typu tłokowego skonstruowano w Zakładzie Przetwórstwa i Stosowania Tworzyw Sztucznych Politechniki Śląskiej. Reometr ten współpracuje z maszyną wytrzymałościową FPZ 100/1 (Fritz Heckert) i poprzez przetwornik analogowo-cyfrowy z komputerem typu PC. Drugą serię badań przeprowadzono na reometrze rotacyjnym „Reotest 2” (VEB Prüfgeräte – Medingen). Zastosowano układ stożek - płyta ze stożkiem o kącie $\alpha = 0.3^\circ$. Wszystkie badania przeprowadzono w jednej temperaturze 190 °C. Obliczenia naprężeń ścinających,

szybkości ścinania i lepkości prowadzono w oparciu o znane procedury reometrii [24,25]. Następnie wyznaczano lepkość względną.

W badaniach rozszerzenia strugi wyznaczano względny współczynnik rozszerzenia strugi:

$$B_r = \frac{B_s}{B_0}, \quad (9)$$

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

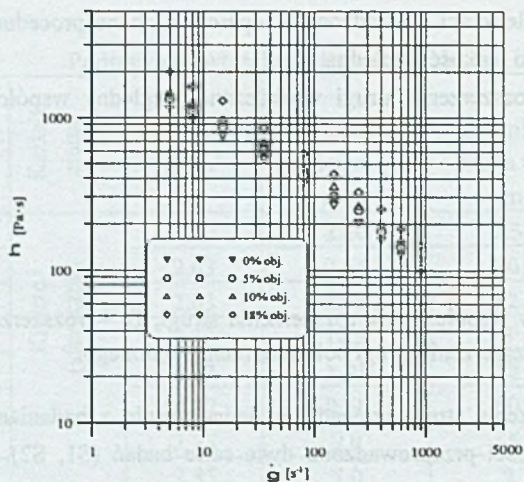
Badania rozszerzenia strugi prowadzono jednocześnie z badaniami lepkości. W celu zwiększenia dokładności przeprowadzono dwie serie badań (S1, S2). Rozszerzenie strugi wyznaczano na odcinkach strug wytłoczonych z otworu reometru kapilarnego. Po wytłoczeniu odcinek strugi o długości około 5 cm schładzano i, aby uniknąć wpływu grawitacji, mierzono jego średnicę 1 cm od początku odcinka. Próbkę mierzono w trzech kierunkach prostopadłych do osi próbki i obliczano wartość średnią. Współczynnik rozszerzenia strugi obliczano, uwzględniając zmiany gęstości próbki, ze wzoru:

$$B = \frac{D}{d} \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{1/3}, \quad (10)$$

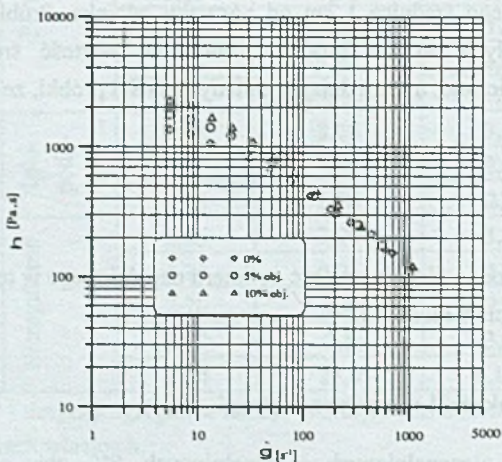
gdzie ρ_0 i ρ oznaczają odpowiednio gęstość polimeru napełnionego w temperaturze pomiaru i temperaturze wytłaczania z reometru.

2.4. Wyniki badań lepkości i rozszerzenia strugi

Dla polimerów nienapełnionych i napełnionych 5% obj. oraz dla pozostałych kompozycji przy szybkościach ścinania mniejszych niż $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$ uzyskano dużą zgodność wyników z reometru rotacyjnego i kapilarnego. Dla wyższych zawartości i wyższych szybkości ścinania lepkość wyznaczona na reometrze rotacyjnym była niższa, co najprawdopodobniej było wynikiem wzrostu temperatury w próbce w wyniku dyssypacji energii. Różnice zanikały po obliczeniu lepkości względnej. Typowy przebieg krzywych lepkości przedstawiono na rys. 1. Na wszystkie krzywe płynięcia i lepkości składało się około 4000 punktów pomiarowych, dlatego ich prezentację ograniczono do podania postaci funkcji aproksymacyjnych i wybranych obrazów graficznych.



(a)

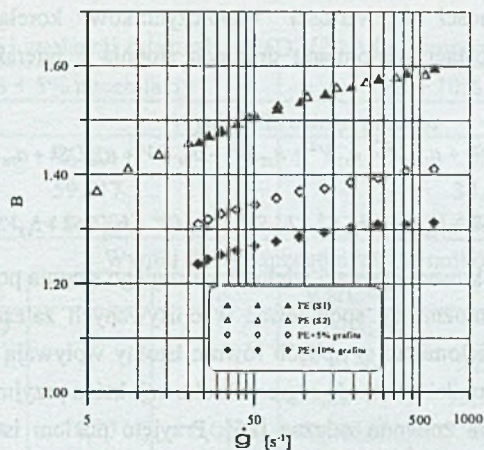


(b)

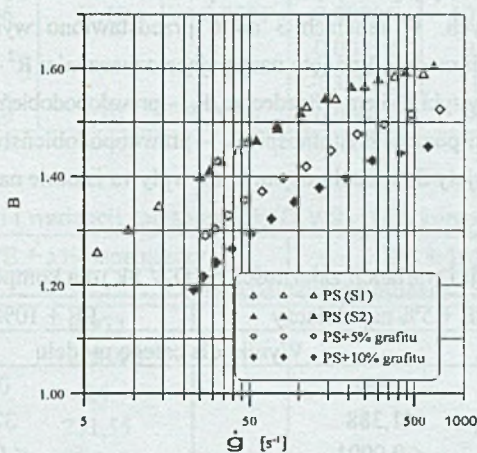
Rys. 1. Krzywe lepkości polietylenu napełnionego kredą strącaną (a) i polistyrenu napełnionego dolomitem (b)

Fig. 1. Viscosity curves for polyethylene filled with precipitated calcium carbonate (a) and polystyrene filled with dolomite (b)

Także w badaniach rozszerzenia strugi zrezygnowano z przedstawiania wszystkich wartości liczbowych ze względu na ich ilość (około 2500). Charakter uzyskanych krzywych $B(\dot{\gamma})$ dla polimerów nienapełnionych oraz wybranych kompozytów polietylenowych i polistyrenowych napełnionych grafitem przedstawiono na rys. 2.



(a)



(b)

Rys. 2. Zależność $B(\dot{\gamma})$ dla polietylenu (a) i polistyrenu (b) nienapełnionych (serie S1 i S2) oraz napełnionych grafitem

Fig. 2. The dependence $B(\dot{\gamma})$ for unfilled (series S1 and S2) and filled with graphite polyethylene (a) and polystyrene (b)

2.5. Wpływ cech geometrycznych ziaren napełniaczy na lepkość i rozszerzenie strugi

Lepkość względna i względny współczynnik rozszerzenia strugi wcale lub w niewielkim stopniu zależały od szybkości ścinania, dlatego w modelach nie uwzględniano jej wpływu. Uzyskane parametry modeli dla różnych szybkości ścinania nie różniły się istotnie, dlatego zaprezentowano modele dla jednej szybkości ścinania $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$.

Ponieważ nie był znany charakter badanych zależności, przeprowadzono szereg prób, wykorzystując różne postacie funkcji aproksymacyjnych. Na podstawie uzyskiwanych

poziomów adekwatności i wartości współczynników korelacji wybrano funkcję aproksymacyjną w postaci wielomianu drugiego stopnia z interakcjami jako iloczynami czynników:

$$\eta_r = a_0 + a_D D + a_V V + a_S Sk + a_{DD} D^2 + a_{VV} V^2 + a_{SS} Sk^2 + a_{DV} DV + a_{DS} DSk + a_{VS} VSk \quad (11)$$

$$B_r = b_0 + b_D D + b_V V + b_S Sk + b_{DD} D^2 + b_{VV} V^2 + b_{SS} Sk^2 + b_{DV} DV + b_{DS} DSk + b_{VS} VSk \quad (12)$$

Mimo nieskomplikowanej postaci wielomian drugiego stopnia pozwala na uwzględnienie nieliniowości, jakiej można się spodziewać w opisywanych zależnościach. Ponieważ nie wszystkie czynniki wielomianu w sposób równie istotny wpływają na wartości wynikowe, dokonano selekcji czynników metodą regresji krokowej, która przyjmuje do modelu czynniki istotnie wpływające na zmienną zależną [26]. Przyjęto poziom istotności równy 0,05. O wprowadzeniu czynnika do modelu decydowała wartość statystyki F-Fishera-Snedecora, która wskazuje też na siłę jego wpływu. Przeprowadzono analizę wariancji uzyskanych funkcji aproksymacyjnych. W tabelach 3 do 6 przedstawiono wyniki analizy regresji i wariancji dla uzyskanych modeli. Przyjęto następujące oznaczenia: R^2 – kwadrat współczynnika korelacji, F – wartość statystyki Fishera – Snedecora, P_m – prawdopodobieństwo odrzucenia całego modelu, przy założonym poziomie istotności, P_C – prawdopodobieństwo, że przy założonym poziomie istotności przyjęty do modelu czynnik nie wpływa istotnie na wartość funkcji.

Tabela 3

Wyniki analizy regresji i wariancji zależności $\eta_r(D, V, Sk)$ dla kompozycji z polietylenem

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

Tabela 4

Wyniki analizy regresji i wariacji zależności $\eta_r(D, V, Sk)$ dla kompozycji z polistyrenem

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

Tabela 5

Wyniki analizy regresji i wariacji zależności $B_r(D, V, Sk1)$ dla kompozycji z polietylenem

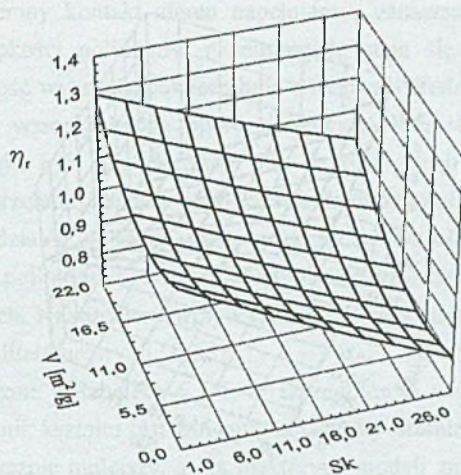
	PE + 5% napelniaczy			PE + 10% napelniaczy		
	Wyniki dla całego modelu					
R^2	0,973			0,958		
R_S^2	0,969			0,946		
Is	24			22		
F_m	231,55			77,722		
P_m	< 0,0001			< 0,0001		
Wyniki dla poszczególnych czynników						
Współczynnik	Wartość	F_C	P_C	Wartość	F_C	P_C
b_0	0,964252			0,961989		
b_V	-	7,65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

Wyniki analizy regresji i wariancji zależności $B_r(D, V, Sk_1)$ dla kompozycji z polistyrenem

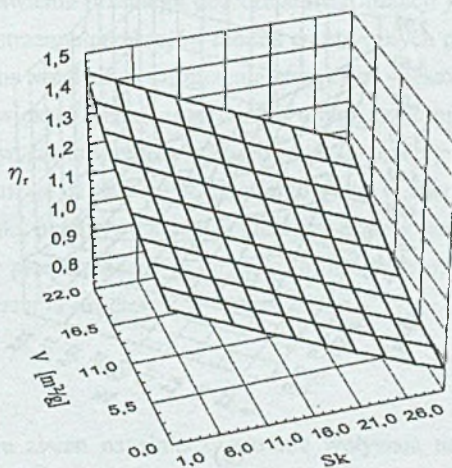
	PS + 5% napelniaczy			PS + 10% napelniaczy		
	Wyniki dla całego modelu					
R^2	0,980			0,965		
R_S^2	0,972			0,958		
Is	21			23		
F_m	128,36			125,797		
P_m	< 0,0001			< 0,0001		
Wyniki dla poszczególnych czynników						
Współczynnik	Wartość	F_c	P_c	Wartość	F_c	P_c
b_0	0,953533			0,94773		
b_D	0,000268	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			

Tabele 3 do 6 wskazują, że dla obu polimerów uzyskano podobne zależności i o podobnych charakterystykach statystycznych. Modele aproksymacyjne bardzo dobrze opisują uzyskane wyniki doświadczeń, o czym świadczą duże wartości kwadratów współczynników korelacji R^2 i poziomych statystyk F dla modeli oraz niewielkie wartości prawdopodobieństwa odrzucenia przyjętych funkcji.

Analiza wpływu poszczególnych zmiennych niezależnych na lepkość względną jednoznacznie wskazuje, że najsilniejsze oddziaływanie ma współczynnik kształtu (najwyższe wartości statystyk F dla a_S i a_{SS}). Znacznie mniejszy, ale również istotny wpływ wywiera na lepkość powierzchnia właściwa. Zdecydowanie najsłabsze związki zaobserwowano pomiędzy lepkością a średnicą ziaren, szczególnie dla mniejszej zawartości. Dla kompozycji polistyrenu z 5% zawartością napelniaczy wszystkie czynniki związane ze średnicą zostały odrzucone w analizie regresji krokowej. Bezpośrednia analiza kierunku wpływu zmiennych niezależnych na lepkość względną i względny współczynnik rozszerzenia strugi 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 funkcji trzech zmiennych niezależnych i czwartej zależnej. Wykorzystane zostaną zatem trójwymiarowe przekroje tych funkcji. Pewnym ograniczeniem trójwymiarowych przekrojów funkcji aproksymacyjnych jest to, iż nie można pokazać wartości uzyskanych w czasie eksperymentu. Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono przykładowe wykresy przekrojów funkcji aproksymacyjnych funkcji $\eta_r(D, V, Sk)$. Widoczny jest najsilniejszy wpływ współczynnika kształtu na lepkość.

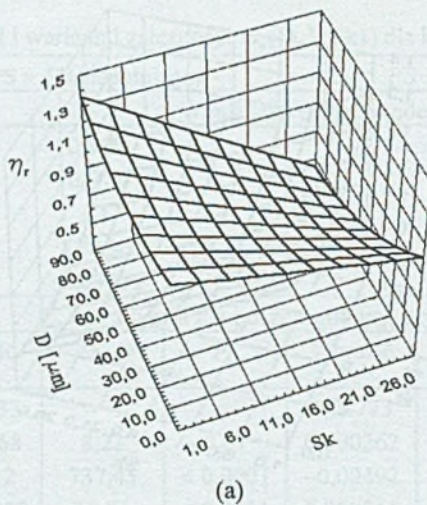


(a)

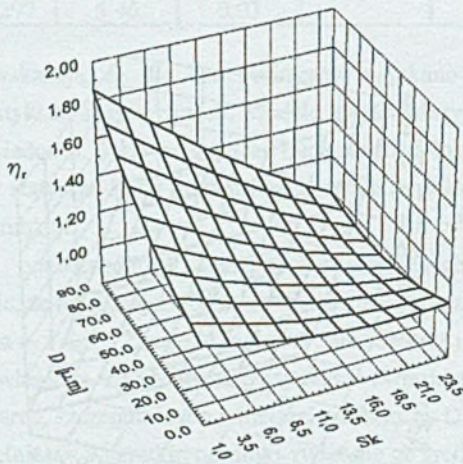


(b)

Rys. 3. Zależność lepkości względnej, η_r , od stosunku kształtu, Sk , i objętości właściwej, V , dla kompozytów (a) polietylenowych i (b) polistyrenowych ($\phi = 5\%$, $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$, $D = 50 \mu\text{m}$)
 Fig. 3. The dependence of relative viscosity, η_r , on aspect ratio, Sk , and specific surface, V , for polyethylene (a) and polystyrene (b) composites ($\phi = 5\%$, $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$, $D = 50 \mu\text{m}$)



(a)



(b)

Rys. 4. Zależność lepkości względnej, η_r , od stosunku kształtu, Sk, i średnicy ziaren, D, dla kompozytów (a) polietylenowych (b) polistyrenowych ($\phi = 10\%$, $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$, $V = 1 \text{ m}^2 / \text{g}$)
 Fig. 4. The dependence of relative viscosity, η_r , on aspect ratio, Sk, and particle's diameter, D, for polyethylene (a) and polystyrene (b) composites ($\phi = 10\%$, $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$, $V = 1 \text{ m}^2 / \text{g}$)

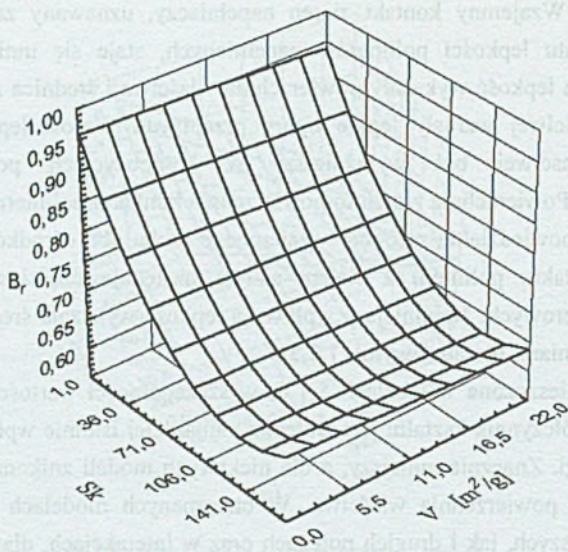
Wraz ze wzrostem współczynnika kształtu zmniejsza się lepkość. Im bardziej wydłużone są ziarna napelnacza (większy współczynnik kształtu), tym szybciej i z większym prawdopodobieństwem następuje ich orientacja w kierunku przepływu. Ustawienie ziaren w kierunku przepływu powoduje, że w przekroju poprzecznym zajmują one mniejszą część całego pola przepływu. Można mówić o pozornym „zmniejszeniu zawartości” napelnacza w

polu przepływu. Wzajemny kontakt ziaren napelniaczy, uznawany za jeden z istotnych czynników wzrostu lepkości polimerów napelnionych, staje się mniej prawdopodobny. Słabszy wpływ na lepkość wykazały powierzchnia właściwa i średnica ziaren. Ze wzrostem powierzchni właściwej wzrosły lepkie opory przepływu. Wzrost lepkości ze wzrostem powierzchni właściwej był wyraźniejszy w kompozycjach polistyrenowych niż polietylenowych. Powierzchnia ziaren to powierzchnia kontaktu polimeru i ciała stałego. Jest ona po części odpowiedzialna za opory wzajemnego ruchu obu ośrodków. Jednocześnie na powierzchni kontaktu polimeru z ciałem stałym następuje częściowe unieruchomienie łańcuchów polimerowych. Najmniejszy wpływ na lepkość wykazała średnica ziaren, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi [1,2,5].

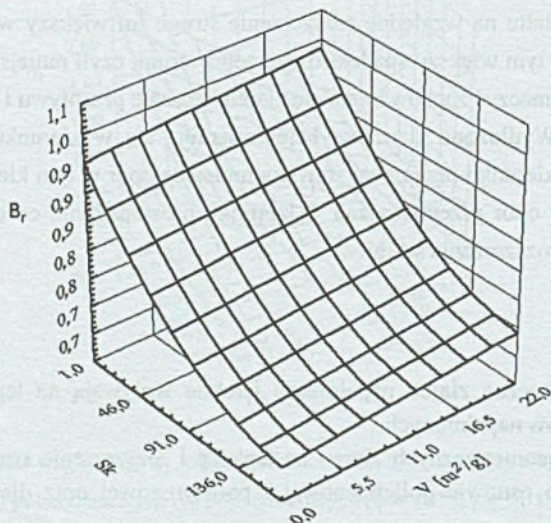
Wyniki zamieszczone w tabelach 5 i 6, w szczególności wartości statystyk F_C i P_C , dowodzą, że współczynnik kształtu jest zmienną najbardziej istotnie wpływającą również na rozszerzenie strugi. Znacznie mniejszy, a dla niektórych modeli znikomy, wpływ wykazały średnica ziaren i powierzchnia właściwa. W otrzymanych modelach zmienne występują zarówno w pierwszych, jak i drugich potęgach oraz w interakcjach, dlatego i tu najbardziej czytelną metodą przedstawienia przebiegu poszczególnych funkcji jest prezentacja graficzna (rys. 5 i 6). Obrazy przestrzenne przekrojów modeli empirycznych potwierdzają silny wpływ współczynnika kształtu na względne rozszerzenie strugi. Im większy współczynnik kształtu ziaren napelniacza, 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 przemieszczeń w kierunku prostopadłym, co daje w konsekwencji mniejsze wartości rozszerzenia strugi.

3. Wnioski

1. Cechy geometryczne ziaren napelniaczy istotnie wpływają na lepkość i rozszerzenie strugi polimerów napelnionych.
2. Wpływ cech geometrycznych ziaren na lepkość i rozszerzenie strugi jest podobny dla kompozytów o osnowie polietylenowej i polistyrenowej oraz dla różnych poziomów napelnienia.
3. Uzyskane modele empiryczne wskazują, że największy wpływ na lepkość i na rozszerzenie strugi ma współczynnik kształtu ziaren napelniaczy. Można to tłumaczyć zachowaniem się ziaren napelniaczy w czasie przepływu.



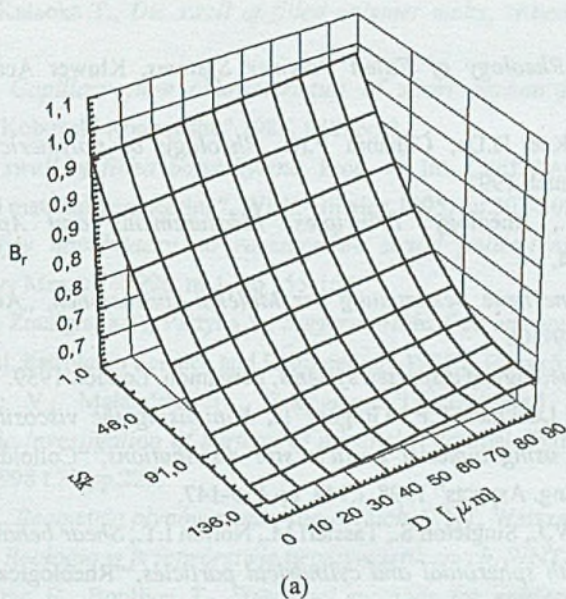
(a)



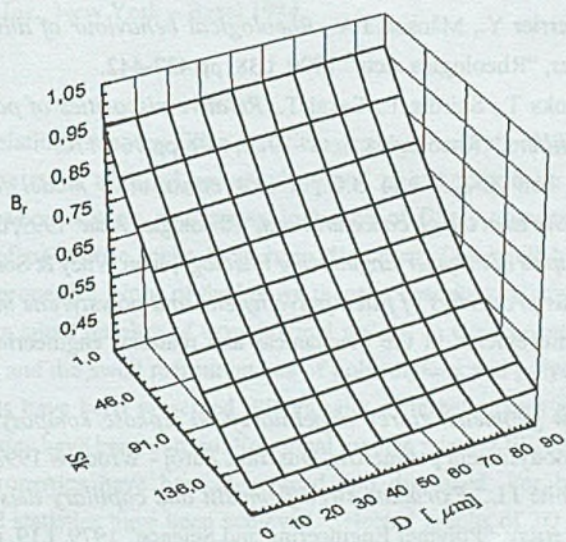
(b)

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

Fig. 5. The dependence of relative die swell coefficient, B_r , on shape ratio, S_k , and specific surface, V , for filled 5%vol. polyethylene (a) and polystyrene (b) ($\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$, $D = 50 \mu\text{m}$)



(a)



(b)

Rys. 6. Zależność względnego współczynnika rozszerzenia strugi, B_r , od współczynnika kształtu, Sk , i średnicy ziaren, D , dla kompozytów polietylenowych (a) i polistyrenowych (b) napełnionych 10% obj. ($\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$)

Fig. 6. The dependence of relative die swell coefficient, B_r , on shape ratio, Sk , and particles diameter D , for 10% vol. filled polyethylene (a) and polystyrene (b) composites ($\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$)

Literatura

1. Shenoy A.V., *Rheology of Filled Polymer Systems*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1999.
2. Carreau P.J., Kee D.De, Chhabra P.R., *Rheology of polymeric systems*, Hanser Publishers., Munich 1997
3. Macosko C.W., *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, VCH, New York, 1994.
4. Einstein A., *Eine neue Bestimmung der Molekul-dimensionen*, „Annales der Physik“ 1906, t.19, s. 289-306
5. Eveson G.F., *Rheology of dispersed systems*, Pergamon, London 1959.
6. 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” 1998, t.144, pp.139-147.
7. Wolf B., Frith W.J., Singleton S., Tassieri M., Norton I.T., *Shear behavior of biopolymer suspensions with spheroidal and cylindrical particles*, “Rheologica Acta” 2001, t.40, pp.238-247.
8. Luciani A., Leterrier Y., Manson J.A., *Rheological behaviour of dilute suspensions of platelet particles*, “Rheologica Acta” 1999, t.38, pp.437-442.
9. Kitano T., Kataoka T., Shirota T., Sakai T., *Relative viscosities of polymer melts filled with inorganic fillers*, “Rheologica Acta” 1980, t.19, pp.764-770.
10. Phan-Thien N., Fan X.-J., Khoo B.C., *A new constitutive model for monodispersed suspensions of spheres at a high concentrations*, “Rheologica Acta” 1999, t.38, pp.297-304.
11. White J.L., *Principles of Polymer Engineering Rheology*, John Wiley & Sons, New York 1990.
12. Stabik J., *Viscous properties of filled polyethylene and polystyrene melts*, Proc. 2nd Int. Sci. Conf. “Achievements in the mechanical and material engineering”, Gliwice 1993, pp.192-198.
13. Stabik J., *Wpływ geometrii ziaren napelniaczy na lepkość kompozycji polimerowych*, Mat. XI Konf. Modyfikacja polimerów, Duszynki Zdrój - Wrocław 1993, pp.63-67.
14. Huang D.C., White J.L., *Extrudate swell from slit and capillary dies: An experimental and theoretical study*, “Polymer Engineering and Science” 1979, t.19, pp.609-616.
15. 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*, “Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics” 1981 t.9, pp.223.
16. Stabik J., *Badania rozszerzenia strumienia polipropylenu napelnionego talkiem*, „Polimery” 1986, t.31, pp.65-67.
17. Stabik J., *Wybrane problemy reologii uplastycznionych polimerów napelnionych*, Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2004.

18. Nishimura T., Kataoka T., *Die swell of filled polymer melts*, "Rheologica Acta" 1984, t.23, pp.401.
19. Nishimura T., *Capillary flow characteristics of short carbon fiber dispersed in polyethylene*, "Kobunshi Ronbunshu" 1985, t.42, pp.9.
20. Stabik J., *Die swell of filled polyethylene*, Proc. 4th Int. Conf. "Achievements in the mechanical and material engineering", Wisła-Gliwice 1995, pp.303-308.
21. Stabik J., *Wpływ napelniaczy na rozszerzenie strugi polietylenu*, „Zeszyty Nauk. Katedry Budowy Maszyn” 1996, nr 1, pp.155-164.
22. Douillard J.M., Zoungrana T., Partyka S., *Surface Gibbs free energy of minerals: some values*, "Journal. Petroleum Science and Engineering" 1995, t.14, pp.51.
23. Médout-Marère V., Malandrini H., Zoungrana T., Douillard J.M., Partyka S., *Thermodynamic investigation of surface of minerals*, "Journal. Petroleum Science and Engineering" 1998 t.20 pp.223.
24. Kembłowski Z., *Reometria płynów nienewtonowskich*, WNT, Warszawa 1973.
25. Wilczyński K., *Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa 2001.
26. Bethea R., Duran B., Boullion T., *Statistical methods for engineers and scientists*, Marcel Dekker Inc., New York – Basel 1984.

Abstract

In the paper relations between filler's particle geometry and rheological properties such as viscosity and die swell of filled polyethylene and polystyrene have been described. In literature review basic concepts concerning influence of fillers on viscous properties and elastic properties of polymeric melts have been discussed. Die swell has been taken as a measure of elastic properties. None of the known theories describes satisfactory these relation. There is also only a small number of experimental results. In experimental part of the paper results of viscosity and die swell measurements of polyethylene and polystyrene filled with a number of minerals have been presented. Fillers with different shapes and broad scatter of geometrical properties have been chosen. Empirical models relating filler's particles geometry and rheological properties have been developed and discussed. For both polymers very similar models and statistics have been achieved. Selected graphs of 3D intersections of the models have been presented. Aspect ratio of filler's particles has showed the most pronounced influence on composites viscosity and die swell. Viscosity decrease with increasing aspect ratio have been observed. On the other hand die swell decrease have been the more pronounced the higher has been aspect ratio of filler's particles. Specific surface has showed less influence on measured rheological properties. For higher specific surface higher viscosity and smaller die swell have been observed. Particle diameter has showed the weakest influence on viscosity and die swell. Achieved results can be explained taking into account behaviour of solid particles during flow. Particles with high aspect ratio orient in the flow direction. As a

