

PAULINA JAKUBOWSKA<sup>1)\*</sup>, TOMASZ STERZYŃSKI<sup>2)</sup>, BRONISŁAW SAMUJŁO<sup>3)</sup>

## Badania reologiczne kompozytów poliolefinowych o wysokim stopniu napełnienia z uwzględnieniem charakterystyk $p-v-T$ <sup>\*\*)</sup>

**Streszczenie** — W części wstępnej publikacji podano obszerną ogólną charakterystykę napełniaczy oraz omówiono możliwości ich modyfikacji i jej wpływ na właściwości uzyskiwanych z nich kompozytów. Przedstawiono wyniki własnych pomiarów reologicznych wysokonapełnionych (48–64 % mas.) kompozytów poliolefinowych, w których napełnienie stanowił węglan wapnia wprowadzany w postaci koncentratu *i*-PP/CaCO<sub>3</sub> do osnowy, którą był PE-HD (tabela 1). Zastosowano przy tym tradycyjne urządzenia pomiarowe, mianowicie reometr obrotowy typu stożek/plytka (por. tabela 3), plastometr obciążnikowy o zmiennym obciążeniu tłoka, oraz dwuotworowy reometr kapilarny. Przebiegi uzyskiwanych za ich pomocą krzywych lepkości kompozytów (metody typu *off-line*) porównywano z odpowiednimi przebiegami krzywych lepkości otrzymanymi na drodze pomiarów prowadzonych bezpośrednio w linii wytłaczarskiej (metoda typu *in line*, reometr wytłaczarkowy z głowicą pomiarową o wymiennych dyszach, rys. 3–9). Badania dotyczyły trzech rodzajów materiału: mieszanin PE-HD z *i*-PP (tabela 2, grupa R), kompozytu zawierającego koncentrat handlowy (tabela 2, grupa H) oraz kompozytu zawierającego koncentrat własny wytworzony w warunkach laboratoryjnych (tabela 2, grupa M). Zaobserwowano zjawisko tzw. rozrzedzania ścinaniem, czyli zmniejszania się lepkości kompozytów ze wzrastającą szybkością ścinania, jak również spadek tej lepkości ze wzrostem zawartości napełniacza. Ta druga zależność jest zauważalna zwłaszcza w obszarze niewielkich szybkości ścinania, a niemal zanika w warunkach dużych szybkości ścinania. Porównanie krzywych lepkości otrzymanych metodami *off-line* i *in-line* wykazało istnienie analogicznych w obydwu przypadkach zależności, pozwoliło jednak na wykazanie znaczenia uwzględnienia zmian gęstości badanych materiałów w toku pomiarów, a także wskazało na istotne znaczenie efektu poślizgu wywołanego przede wszystkim przez substancje modyfikujące napełniacz (tu kwas stearynowy i woski). Poślizg ten bezpośrednio wpływa na właściwości reologiczne kompozytów o wysokim stopniu napełnienia modyfikowanym węglanem wapnia.

**Słowa kluczowe:** poliolefiny, węglan wapnia, kompozyty, modyfikacja napełniacza, właściwości reologiczne, zjawisko poślizgu.

### RHEOLOGICAL STUDIES OF HIGHLY-FILLED POLYOLEFIN COMPOSITES TAKING INTO CONSIDERATION *P-V-T* CHARACTERISTICS

**Summary** — A general characteristic of fillers, the various modification possibilities and the consequences of their modification on the properties of composites prepared with their participation was initially presented. The results of rheological studies of highly-filled (48–64 wt. %) polyolefin composites, in which calcium carbonate in the form of *i*-PP/CaCO<sub>3</sub> was used as filler for PE-HD, have been presented (Table 1). Common analysis instruments — rotational cone/plate rheometer, extrusion plastometer of varying piston load and a twin-barrel capillary rheometer were used for rheological measurements. The viscosity curves (*off-line* method) of the composites were compared to those obtained directly during extrusion (*in-line*) in an extrusion rheometer, equipped with an rheological head with removable nozzles (Figs. 3–9). The studies were carried out on three types of composites comprising mixtures of PE-HD with *i*-PP, commercial concentrates and concentrates produced under laboratory conditions, depicted as R, H and M groups, respectively. The shear thinning phenomenon which can be described as an observed decrease in the viscosity of the composites caused by an increase in the shear rate and also in the filler content. The latter was observed especially in the low shear rate region and barely noticeable under high shear rate conditions.

A comparison of the viscosity curves obtained for the studied materials in the *off-line* and *in-line* methods reveals a similar dependence in both cases. This clearly emphasizes the importance of taking

<sup>1)</sup> Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Polimerów, Pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań.

<sup>2)</sup> Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów, Zakład Tworzyw Sztucznych, ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań.

<sup>3)</sup> Politechnika Lubelska, Katedra Procesów Polimerowych, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin.

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; Paulina.Jakubowska@put.poznan.pl

<sup>\*\*)</sup> Treść artykułu odpowiada wystąpieniu w ramach XIV Profesorskich Warsztatów Naukowych „Przetwórstwo tworzyw polimerowych”, Krasiczyn, 14–17 czerwca 2009 r.

into consideration the changes in density as well as the slippage effect caused basically by the modifying filler (in this case stearic acid and waxes) occurring during analysis. This slippage directly influences the rheological properties of components with a high filling degree of modified calcium carbonate. **Keywords:** polyolefins, calcium carbonate, composites, filler modification, rheological properties, slippage phenomenon.

#### OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA NAPEŁNIACZY, MOŻLIWOŚCI ICH MODYFIKACJI I WPEŁYW NA WŁAŚCIWOŚCI ZAWIERAJĄCYCH JE KOMPOZYTÓW POLIOLEFINOWYCH

W ostatnich latach poszukiwania oraz rozwój nowych materiałów konstrukcyjnych są ukierunkowane przede wszystkim na kompozyty, co wynika z atrakcyjnych właściwości aplikacyjnych tego rodzaju produktów. Przedmiotem zainteresowania licznych ośrodków badawczych są przy tym głównie kompozyty na podstawie poliolefin i dodatków mineralnych jako napełniaczy [1–10].

Określenie „napełniacze” dotyczy z reguły dodatków w postaci stałej, które pod względem składu chemicznego oraz struktury w istotny sposób różnią się od osnowy polimerowej; dzieli się je przy tym na napełniacze nieaktywne oraz aktywne [11]. Te pierwsze wprowadza się zazwyczaj w celu zwiększenia masy i obniżenia ceny kompozytu, podczas gdy napełniacze aktywne powodują określone, zamierzone polepszenie właściwości mechanicznych oraz fizycznych kompozytów i dlatego też są również nazywane napełniaczami wzmacniającymi.

Ogólnie znanym wynikiem wprowadzenia napełniaczy do osnowy polimerowej jest poszerzenie zakresu potencjalnych możliwych zastosowań produktów kompozytowych, przy czym stopień poprawy właściwości w dużej mierze zależy od właściwego doboru rodzaju napełniacza, wymiaru i kształtu jego cząstek, wprowadzonej ilości oraz ewentualnej modyfikacji powierzchniowej prowadzonej w celu ułatwienia wzajemnego oddziaływania pomiędzy osnową polimerową i napełniaczem [12, 13]. Stopień rozproszenia cząstek napełniacza w osnowie stanowi istotny czynnik determinujący właściwości mechaniczne kompozytów, m.in. granicę plastyczności oraz wytrzymałość na rozciąganie.

Jednym z najczęściej stosowanych napełniaczy, który może być dodawany do polimerów w dużych ilościach, jest węglan wapnia. Ogólnie dostępny  $\text{CaCO}_3$  otrzymuje się w procesie suchym, mokrym bądź wydobywa jako minerał — kredę, którą po zmieleniu również można bezpośrednio stosować jako napełniacz. Kredę produkuje się w szerokim zakresie wymiaru oraz kształtu cząstek, włącznie z formami płytkowymi lub kulistymi. Łatwo dostępny, stosunkowo tani i chemicznie nieaktywny węglan wapnia charakteryzują następujące właściwości użytkowe: wysoki stopień białości, niewielki współczynnik załamania światła, dobra zdolność do dyspergowania w osnowie i znaczna stabilność termiczna;

$\text{CaCO}_3$  jest nietoksyczny, bezzapachowy oraz bezsmakowy [14–18]. Dzięki powyższym cechom dodanie  $\text{CaCO}_3$  do polimeru prowadzi do korzystnych właściwości aplikacyjnych wyrobów końcowych, może on więc znaleźć praktyczne zastosowanie jako napełniacz handlowych typów polimerów w wielu gałęziach przemysłu.

Najbardziej rozpowszechnione poliolefiny, czyli polietylen (PE) oraz polipropylen (PP), mają charakter hydrofobowy, podczas gdy  $\text{CaCO}_3$  jest napełniaczem hydrofilowym [19]. W celu uniknięcia powodowanego tym zjawiskiem efektu pogorszenia właściwości mechanicznych kompozytów poliolefinowych, napełniacze w takim przypadku często modyfikuje się zmieniając ich powierzchnię na hydrofobową, co oczywiście zwiększa adhezję tak modyfikowanych napełniaczy do hydrofobowych polimerów [19, 20]. Zazwyczaj jako środki hydrofobujące węglan wapnia stosuje się kwasy tłuszczowe (np. kwas stearynowy) [21].

Możliwość modyfikacji handlowych typów poliolefin napełniaczami pozwala na wytwarzanie nowych materiałów kompozytowych o zdefiniowanych, pożądanych właściwościach mechanicznych, termodynamicznych, elektrycznych, trybologicznych oraz reologicznych. W niniejszej pracy szczególną uwagę poświęciliśmy ostatniej spośród wymienionych cech. Zdefiniowanie zależności pomiędzy ilością zastosowanego napełniacza oraz sposobem jego modyfikacji, a reologicznymi właściwościami przetwórczymi wytworzonych kompozytów umożliwi ustalenie podstawowych parametrów przetwórczych, takich jak wymagany moment obrotowy użytych urządzeń i ich energochłonność, a także uzyskanie stabilności wymiarowej wytwarzanych produktów [22].

Ocena właściwości reologicznych kompozytów poliolefin z węglanem wapnia była przedmiotem szeregu publikacji — w przypadku PE dotyczy to w szczególności pozycji [23–25], a w przypadku PP — prac [26–32]. Zawartość tego napełniacza w opisanych mieszaninach nie przekraczała przy tym 40 % mas., co stanowi ok. 20 % obj. W przedstawionych poniżej badaniach przedmiot rozważań stanowiły natomiast kompozyty o wysokim, dochodzącym do 64 % mas. (38,3 % obj.) stopniu napełnienia, a wyniki porównaliśmy z danymi zacytowanymi w publikacjach [23–32], dotyczącymi zatem produktów znacznie mniej napełnionych. Do badań tych ostatnich autorzy stosowali reometry obrotowe oraz kapilarne. Zgodnie z [28], zmierzona lepkość kompozytów PP/ $\text{CaCO}_3$  zależy nie tylko od zawartości masowej napełniacza w osnowie polimerowej,

ale również od zastosowanego podczas badań przedziału szybkości ścinania ( $\dot{\gamma}$ ). Tak więc, w obszarze małych wartości szybkości ścinania (rzędu  $10^{-3}$ – $10^0$  s $^{-1}$ ) zaobserwowano zmniejszanie się lepkości kompozytów wraz ze wzrostem zawartości napełniacza. W zakresie pośrednich wartości  $\dot{\gamma}$  — od  $10^0$  s $^{-1}$  do  $10^2$  s $^{-1}$  — lepkość nieznacznie maleje w funkcji zawartości CaCO $_3$ , a zjawisko to uwypukla się wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Natomiast w obszarze dużych wartości szybkości ścinania ( $10^2$ – $10^4$  s $^{-1}$ ), lepkość kompozytów zwiększa się zdecydowanie wraz z rosnącą ilością napełniacza.

Autorzy licznych spośród przytoczonych publikacji [23–27, 29–33] zgodnie twierdzą, że wartości modułu zachowawczego, modułu stratności i lepkości wzrastają w funkcji zwiększenia ilości napełniacza. Zależności takie dotyczą kompozytów zarówno PE/CaCO $_3$ , jak i PP/CaCO $_3$ ; jednocześnie w przypadku wszystkich badanych materiałów odnotowano wyraźną zależność lepkości od szybkości ścinania, mianowicie tzw. efekt rozrzedzenia ścinaniem (ang. *shear thinning*), czyli zmniejszanie się lepkości cieczy nienewtonowskich ze wzrostem szybkości ścinania.

Supaphol oraz Kim wraz ze współpr. [26, 27] zbadali wpływ modyfikacji węgla wapnia (kwasem stearynowym) na właściwości reologiczne kompozytów PP/CaCO $_3$  i stwierdzili, że prowadzi ona do zmniejszenia lepkości kompozytów w stosunku do kompozytów z niemodyfikowanym CaCO $_3$ . Przyczynę tego zjawiska stanowi zmniejszenie ilości aglomeratów tak modyfikowanego CaCO $_3$  powstających w osnowie polimerowej.

W publikacji [34] charakteryzowano wpływ modyfikacji napełniacza w kompozycie PP/CaCO $_3$  (70/30) na masowy wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*). Zaobserwowano przy tym, że obecność proszkowego napełniacza w osnowie poliolefinowej powoduje spadek wartości *MFR*, a istotne znaczenie ma tu rodzaj ewentualnego modyfikatora węgla wapnia. Tak więc, modyfikacja węgla wapnia Licą 12, tj. tri(dioksylofosforanem) tytanu, lub kwasem stearynowym prowadzi do wzrostu *MFR* kompozytów w stosunku do kompozytów z niemodyfikowanym CaCO $_3$ . Autorzy pracy [34] sugerują, że efekt ten może być wywołany zmniejszeniem ciężaru cząsteczkowego, zmianą rozkładu ciężaru cząsteczkowego lub występowaniem zjawiska smarowania spowodowanego wprowadzeniem modyfikowanego napełniacza, który jednocześnie pozwala na lepsze rozproszanie CaCO $_3$  w polipropylenie. Natomiast spadek wartości *MFR* kompozytów z węglem wapnia pod wpływem modyfikacji napełniacza silanem jest prawdopodobnie skutkiem zmiany mechanizmu sprzęgania na granicy polimer/napełniacz, co może utrudniać przepływ stopionego kompozytu.

Badania nad wpływem ilości CaCO $_3$  na wartość *MFR* kompozytów PE/CaCO $_3$  były przedmiotem publikacji [35], gdzie zastosowano węgiel wapnia modyfikowany kwasem stearynowym. I tu również wykazano, że dodatek modyfikowanego CaCO $_3$  do osnowy polietylenowej

powoduje zmniejszenie *MFR* kompozytu, które staje się coraz wyraźniejsze w miarę wzrostu zawartości CaCO $_3$  w kompozycie.

Pomimo dużej ogólnej liczby publikacji poświęconych kompozytom poliolefin z węglem wapnia brak jest w dostępnej literaturze danych dotyczących kompozytów trójskładnikowych, w których osnowę stanowi jeden polimer, napełniacz ma natomiast postać koncentratu składającego się z drugiego polimeru oraz węgla wapnia. Tego typu materiały kompozytowe stosuje się w produkcji folii papieropodobnych.

Jak już wspomnieliśmy, dotychczas opisywano kompozyty, w których zawartość węgla wapnia nie przekraczała 40 % mas., celem zaś pracy opisanej w niniejszej publikacji była ocena właściwości reologicznych kompozytów o wysokim stopniu napełnienia węglem wapnia (*HFPC*, *Highly Filled Polyolefins Composites*), w których zawartość CaCO $_3$  mieściła się w przedziale 48–64 % mas. (28,7–38,3 % obj.). Badania prowadzono tradycyjnymi metodami pomiarowymi typu *off-line* (przesuniętych w czasie), z zastosowaniem reometru obrotowego, plastometru obciążnikowego i reometru kapilarnego, a także metodą pomiarową typu *in-line* (pomiaru wykonywane bezpośrednio w linii wytłaczarskiej); pozwoliło to na wyznaczenie zmian lepkości w szerokim zakresie szybkości ścinania, w zależności zarówno od zawartości napełniacza w kompozytach, jak i od sposobu jego modyfikacji. Wykorzystano przy tym napełniacz o dwóch wymiarach ziaren.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

W badaniach wykorzystano następujące polimery, koncentrat oraz napełniacz, których poniżej podane charakterystyki są zgodne ze specyfikacjami producentów:

- polietylen wysokiej gęstości (PE-HD) Tipelin FA 381-10 (firmy TVK Rt., Węgry);
- izotaktyczny polipropylen (*i*-PP) Malen P F401 (firmy PKN Orlen, Polska);
- koncentrat na podstawie *i*-PP Filiolen FP-0800 (firmy Exfolmo Chrostniki SA, Polska), zawierający 80 ± 2 % mas. CaCO $_3$  o wymiarze ziaren  $d_{50} = 3,7$  μm (kalcyt);
- węgiel wapnia Omyalite 95T (firmy Omya Sp. z o.o., Polska), kalcyt modyfikowany powierzchniowo kwasem stearynowym i woskami — CaCO $_3$  o wysokiej czystości chemicznej i ultradrobny uziarnieniu ( $d_{50} = 1,0$  μm).

Badania reologiczne dotyczyły następujących trzech rodzajów materiałów, w tym dwóch kompozytów różniących się typem napełniacza oraz jego zawartością:

- kompozytu PE-HD/*i*-PP/CaCO $_3$  wytworzonego na podstawie handlowego koncentratu *i*-PP/CaCO $_3$  (węgiel wapnia modyfikowany kwasem stearynowym), por. grupa H w tabeli 2;

— kompozytu PE-HD/*i*-PP/CaCO<sub>3</sub> uzyskanego z samodzielnie wytworzonego koncentratu zawierającego 20 % mas. *i*-PP F401 oraz 80 % mas. modyfikowanego CaCO<sub>3</sub> typu Omyalite 95 T, por. grupa M w tabeli 2;

— mieszaniny polimerowej PE-HD/*i*-PP stosowanej jako materiał porównawczy, por. grupa R w tabeli 2.

Podstawowe właściwości zastosowanych komponentów wejściowych oraz składy badanych materiałów przedstawiono, odpowiednio, w tabelach 1 i 2.

**Tabela 1.** Charakterystyka wejściowych składników badanych kompozytów

**Tabelle 1.** Properties of the starting materials for processing the studied components

Właściwość <sup>*)</sup>	PE-HD	<i>i</i> -PP	Koncentrat handlowy	Koncentrat własny
$d$ , g/cm <sup>3</sup>	0,938	0,910	1,670	2,700
$MFR$ , g/10 min	0,37	3,76	5,23	11,02
$T_p$ , °C	132,0	170,1	167,4	170,0

<sup>\*)</sup>  $d$  — gęstość,  $MFR$  — masowy wskaźnik szybkości płynięcia,  $T_p$  — temperatura topnienia.

**Tabela 2.** Skład wytworzonych kompozytów i mieszaniny porównawczej

**Tabelle 2.** Composition of the obtained composites and the reference mixture

Grupa	Seria	Typ koncentratu <i>i</i> -PP/CaCO <sub>3</sub> (20/80)	Skład, % mas.		
			PE-HD	<i>i</i> -PP	CaCO <sub>3</sub>
H	1	handlowy	40	12	48
	2		30	14	56
	3		20	16	64
M	1	własny	40	12	48
	2		30	14	56
	3		20	16	64
R	1	—	77	23	—
	2		68	32	—
	3		56	44	—

## Przygotowanie kompozytów oraz mieszaniny porównawczej

### Koncentrat *i*-PP/CaCO<sub>3</sub>

Koncentrat *i*-PP/CaCO<sub>3</sub> wytworzono w procesie walcowania, stosując do mieszania i homogenizacji substratów [*i*-PP:CaCO<sub>3</sub> = 1:4 (mas.)] walcarkę firmy Buzulak 14201/p2, zaopatrzoną w dwa walce obracające się współbieżnie, mieszalnik oraz termostat. Proces ujednorodnienia składników prowadzono w ciągu 15 min w temp. 190 °C.

W wyniku walcowania uzyskano płyty koncentratu *i*-PP/CaCO<sub>3</sub>, które następnie rozdrabniano w młynku, otrzymując granulaty o nieregularnych kształtach. Wytworzony koncentrat zawierał 80 % mas. węgla wap-

nia, co stanowiło ilość analogiczną do zawartości CaCO<sub>3</sub> w koncentracie handlowym typu Filolen FP 0-800.

Koncentraty — handlowy oraz wytworzony — wykorzystano na drugim etapie, czyli w procesie otrzymywania trójskładnikowych HFPC (PE-HD/*i*-PP/CaCO<sub>3</sub>) scharakteryzowanych w tabeli 2. Przed przystąpieniem do mieszania koncentraty wstępnie suszono przez 5 h w temp. 80 °C.

### Kompozyty PE-HD/*i*-PP/CaCO<sub>3</sub> oraz mieszaniny porównawcze PE-HD/*i*-PP

Proces mieszania i ujednorodnienia kompozytów (tabela 2, grupy H i M) oraz porównawczych mieszanin polimerowych R prowadzono w linii technologicznej wytłaczania, w skład której wchodzi wyłaczarka jednoślismakowa z głowicą cylindryczną (Fairex firmy Mc Neil Akron Repiquet, Francja), wanna chłodząca oraz granulador.

Bezpośrednio przed załadunkiem do leja zasypowego wyłaczarki substraty (polietylen + koncentraty) poddawano mechanicznemu wymieszaniu. Granulaty z mieszaniny porównawczej PE-HD/*i*-PP (tabela 2, symbole  $R_{n=1}^{n=3}$ ) oraz z dwóch rodzajów kompozytów PE-HD/*i*-PP/CaCO<sub>3</sub> zawierające węglan wapnia bądź z koncentratu handlowego (tabela 2, symbole  $H_{n=1}^{n=3}$ ), bądź modyfikowany Omyalite 95T (tabela 2, symbole  $M_{n=1}^{n=3}$ ), przy czym wartości od  $n = 1$  do  $n = 3$  oznaczają numer serii w danej grupie, wytłaczano w temp. 230 °C.

## Metody pomiarowe i aparatura

W odniesieniu do wszystkich wytworzonych materiałów wyznaczono charakterystyki  $p$ - $v$ - $T$  w procesie izotermicznego sprężania za pomocą urządzenia pvT 100 produkcji firmy SWO Polymertechnik GmbH (Niemcy). Na podstawie uzyskanych wykresów  $p$ - $v$ - $T$  wyznaczono gęstość kompozytów oraz mieszaniny porównawczej w danych warunkach przetwórczych, co stanowiło podstawę do oceny objętościowego natężenia przepływu  $\dot{Q}$ .

Lepkość kompozytów oraz mieszaniny porównawczej określano posługując się dwoma typami metod pomiarowych: *off-line* z zastosowaniem opisanych poniżej aparatów pomiarowych, mianowicie reometru obrotowego, plastometru obciążnikowego lub reometru kapilarnego oraz *in-line* przy użyciu reometru wytłaczarkowego.

Do badań zastosowano:

— Reometr obrotowy typu stożek/płytki firmy Rheometric Scientific model SR-5000 o następującej charakterystyce: średnica płytki  $D = 25$  mm, kąt stożka  $\alpha = 0,0996$  rad, szczelina między płytką a stożkiem  $h_{sz} = 0,081$  mm; warunki pomiarów przedstawiono w tabeli 3.

— Plastometr obciążnikowy model 4004 firmy Dynisco. Zastosowanie zmiennego obciążenia tłoka (0,99; 2,16; 3,62; 5,0 kg) pozwoliło na uzyskanie różnych wartości  $\Delta p$  (0,13; 0,28; 0,47; 0,65 MPa) na długości kanału kapilary.

**T a b e l a 3.** Program testu stopniowej zmiany szybkości ścinania w reometrze obrotowym typu stożek—płytką

**T a b l e 3.** Step-Rate test (at ambient pressure) program for the determination of the shear rate in the cone/plate rotational rheometer

Szybkość ścinania, $s^{-1}$	0,2	0,5	0,8	1,0	0,1
Czas kroku, s	200	200	200	100	200

— Reometr kapilarny, dwuotworowy Advanced Capillary Extrusion Rheometer, RH 7 Flowmaster, firmy Bohlin Instruments o następujących wymiarach komory pomiarowej: średnica tłoka (cylindra)  $D_c = 20$  mm; kapilara lewa: średnica  $D_k = 1$  mm, długość  $L_k = 16$  mm; kapilara prawa: średnica  $D_k = 1$  mm, długość  $L_k = 0$  mm. Pomiaru prowadzono w warunkach kontrolowanej szybkości ścinania, w zakresie od  $50 s^{-1}$  do  $15\,000 s^{-1}$ . Rozwiązanie konstrukcyjne zastosowanego reometru kapilarnego, pozwalające na prowadzenie pomiaru równocześnie w dwu kapilarach o równych średnicach i różnych długościach umożliwiło uwzględnienie poprawki Bagley'a.

— Reometr wytłaczarkowy z głowicą pomiarową z wymiennymi dyszami, której szczegółowy opis przedstawiono w publikacji [36]. Głowica ta była przymocowana do wytłaczarki jednoślindakowej zaopatrzonej w ślimak średnicy  $D = 30$  mm i o stosunku  $L/D = 24$ . Pomiaru prowadzono w przedziale szybkości obrotowej ślimaka ( $V_s$ ) od 0,17 do 0,76  $s^{-1}$ .

Zastosowanie powyższych czterech urządzeń pomiarowych umożliwiło wyznaczenie lepkości w szerokim zakresie szybkości ścinania — od  $10^{-1} s^{-1}$  do  $1,5 \cdot 10^4 s^{-1}$ . Wszystkie pomiary prowadzono w temp. 230 °C, co odpowiada podanej uprzednio temperaturze pracy głowicy wytłaczarskiej w toku przygotowywania materiałów do badań.

#### Pomiarowo-obliczeniowa procedura wyznaczenia lepkości z zastosowaniem plastometru obciążnikowego oraz reometru wytłaczarkowego

Na podstawie wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia ( $MFR$ ) wyznaczonych za pomocą plastometru obciążnikowego w warunkach zmiennego obciążenia oraz wartości masowego natężenia przepływu ( $\dot{M}$ ) określonych przy użyciu reometru wytłaczarkowego w warunkach zmiennej szybkości obrotowej ślimaka, obliczano objętościowe natężenie przepływu ( $\dot{Q}$ ) korzystając z zależności:

$$\dot{Q} = \frac{\dot{M}}{\rho(p,T)} \quad (1)$$

gdzie:  $\rho$  — gęstość badanego materiału w temp. 230 °C i pod ciśnieniem zgodnym z zastosowanym obciążeniem (plastometr obciążnikowy) bądź w warunkach zmian ciśnienia na długości dyszy (reometr wytłaczarkowy), wyznaczona na podstawie pomiarów  $p$ - $v$ - $T$  wg procedury obliczeniowej przedstawionej w [37].

Wartości naprężenia stycznego ( $\tau$ ) i szybkości ścinania ( $\dot{\gamma}$ ) obliczano, odpowiednio, na podstawie zależności (2):

$$\tau = \frac{\Delta p \cdot R_k}{2 \cdot L_k} = \frac{F / \pi \cdot R_c^2}{2 \cdot L_k} \cdot R_k \quad (2)$$

gdzie:  $\Delta p$  — zmiana ciśnienia na długości dyszy (reometr wytłaczarkowy),  $R_k$  — promień dyszy,  $L_k$  — długość dyszy,  $R_c$  — promień cylindra (plastometr obciążnikowy),  $F$  — obciążenie (plastometr obciążnikowy),

oraz zależności (3)

$$\dot{\gamma} = \frac{4 \cdot \dot{Q}}{\pi \cdot R_k^3} \quad (3)$$

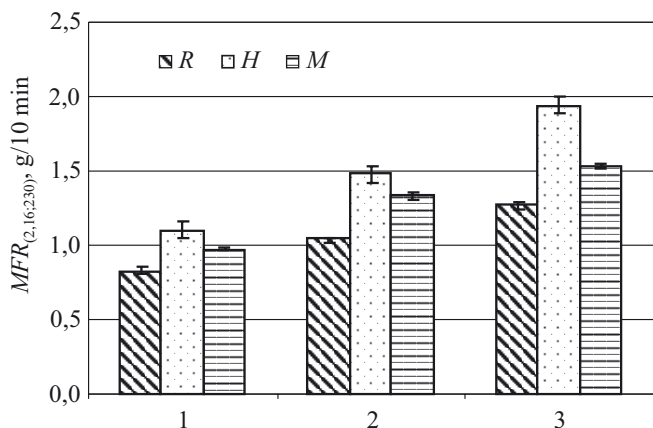
gdzie:  $\dot{Q}$  — objętościowe natężenie przepływu.

Wartość lepkości badanych materiałów określano posługując się procedurą obliczeniową zgodną z prawem Ostwalda—de Waele'a [38, 39], opisaną szczegółowo w [40].

#### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

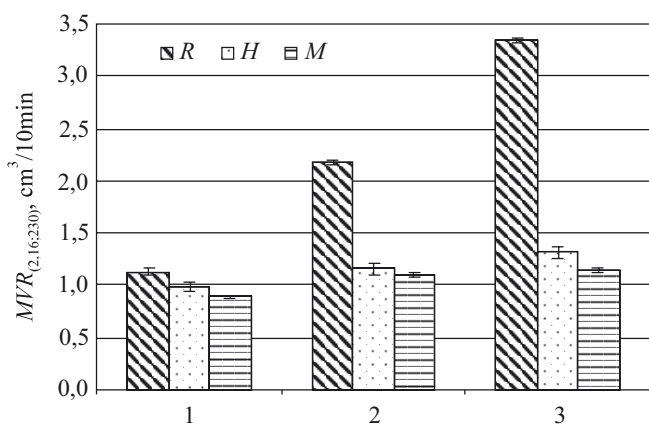
Przed przystąpieniem do wyznaczenia charakterystyk reologicznych wytworzonych HFPC, określono wartości masowego ( $MFR$ ) oraz objętościowego ( $MVR$ ) wskaźnika szybkości płynięcia wszystkich badanych materiałów przedstawionych w tabeli 2. Zastosowano przy tym stałe obciążenie nominalne (2,16 kg) i stałą temperaturę pomiarów (230 °C) oraz — do określenia  $MVR$  — gęstość wyznaczoną na podstawie pomiarów  $p$ - $v$ - $T$ . Wyniki badań przedstawiono na rys. 1 i 2. Wartości  $MFR$  oraz  $MVR$  mieszanin polimerowych PE-HD/*i*-PP (grupa R) wzrastają wraz ze wzrostem zawartości polipropylenu w mieszaninie, co wynika z większej wartości  $MFR$  *i*-PP (3,76 g/10 min) niż PE-HD (0,37 g/10 min). W przypadku HFPC zawierających modyfikowany węglan wapnia (grupy H, M) wartości wskaźników szybkości płynięcia wzrastają natomiast w funkcji zwiększania się zawartości napełniacza. Wartości  $MFR$  charakteryzujące kompozyty przekraczają odpowiednie wartości dotyczące mieszanin PE-HD/*i*-PP, podczas gdy wartości  $MVR$  są mniejsze. Jednocześnie kompozyty grupy M, czyli zawierające węglan wapnia o średnim wymiarze ziarna  $d_{50} = 1 \mu m$  i modyfikowany kwasem stearynowym oraz woskami, charakteryzują się mniejszymi wartościami  $MFR$  oraz  $MVR$  w porównaniu z grupą H, gdzie  $CaCO_3$  o średnim wymiarze cząstek  $d_{50} = 3,7 \mu m$  modyfikowany jest tylko kwasem stearynowym.

Na podstawie opublikowanych dotychczas obserwacji doświadczalnych można było przewidzieć występowanie wzrostu lepkości HFPC ze wzrostem zawartości napełniacza [23—27, 29—32]. Zaobserwowany przez nas wzrost wartości masowego oraz objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia wraz z rosnącą zawartością *i*-PP i  $CaCO_3$  w badanych materiałach, czyli spadek ich lepkości, wskazuje natomiast na zmniejszenie się oporów przepływu, a więc na modyfikację właściwości przetwórczych kompozytów.



Rys. 1. Wartości  $MFR_{(2,16; 230)}$  badanych materiałów (oznaczenia wg tabeli 2)

Fig. 1.  $MFR_{(2,16; 230)}$  values of the studied materials (as indicated in Table 2)



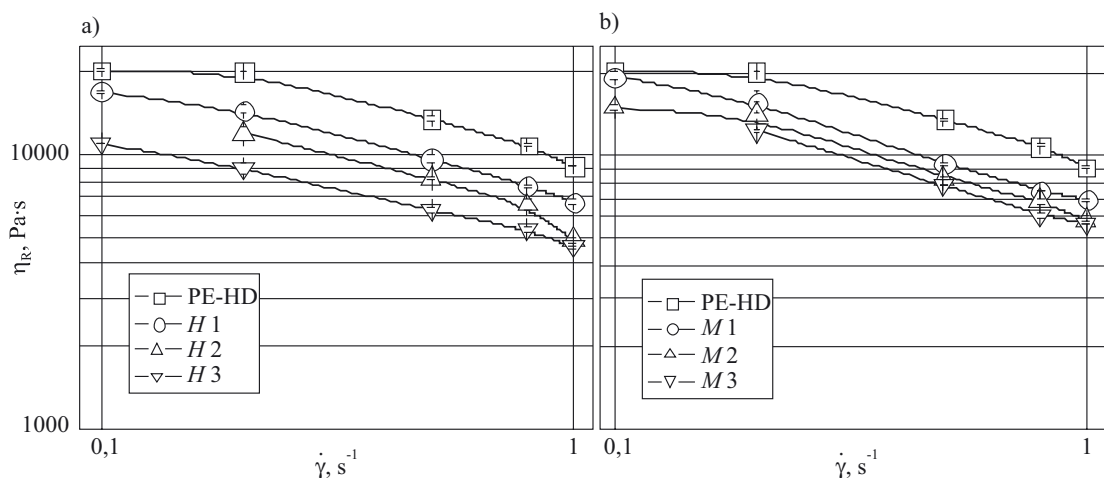
Rys. 2. Wartości  $MVR_{(2,16; 230)}$  badanych materiałów (oznaczenia wg tabeli 2)

Fig. 2.  $MVR_{(2,16; 230)}$  values of the studied materials (as indicated in Table 2)

Wzory, na podstawie których oblicza się szybkość ścinania i naprężenie styczne muszą dotyczyć jednego „punktu” badanego przepływu. Punktem tym jest ściana kapilary reometru kapilarnego, bądź taki sam w całej objętości przepływu poziom naprężeń w przypadku reometru obrotowego stożek—płytką, przy czym zakłada się również brak poślizgu na ściankach. Problem w wykorzystaniu klasycznych wzorów reometrii do badań lepkości kompozytów wysokonapełnionych stanowi występowanie granicy płynięcia charakteryzującej większość omawianych układów. Powoduje ona, że w osi przepływu, gdzie poziom naprężeń jest poniżej tej granicy, układ nie ulega deformacji trwałej, czyli nie płynie tylko przesuwa się jak ciało stałe.

Badane w ramach niniejszej pracy HFPC stanowiły skomplikowane układy, a określenie ich właściwości reologicznych wymagało założenia przez autorów niniejszej publikacji pewnych przybliżeń, takich jak równomierny rozkład ziaren napełniacza w całej objętości polimeru oraz brak zjawisk przyściennych. Stosując wymienione przybliżenia opisaliśmy badane układy równaniem Ostwalda—de Waele, stosując, jak już wspomniano, reometr obrotowy, plastometr obciążnikowy, reometr kapilarny oraz reometr wytłaczarkowy do określenia lepkości badanych kompozytów, jak i do porównania wpływu napełniacza na tę lepkość.

Potwierdzeniem zilustrowanych na rys. 1 i 2 wyników pomiarów  $MFR$  oraz  $MVR$  są krzywe lepkości ( $\eta_R$ ) HFPC wyznaczone w szerokim zakresie szybkości ścinania ( $\dot{\gamma}$ ), tj. od  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  do  $1,5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Przedział najmniejszych wartości szybkości ścinania ( $\dot{\gamma} = 10^{-1} - 10^0 \text{ s}^{-1}$ ) uzyskaliśmy stosując reometr obrotowy typu stożek—płytką. Rysunek 3 przedstawia dla tego zakresu  $\dot{\gamma}$  zależność  $\eta_R = f(\dot{\gamma})$ , czyli krzywe lepkości dotyczące kompozytów o różnej zawartości  $\text{CaCO}_3$ . W przypadku wszystkich badanych materiałów odnotowano wspom-



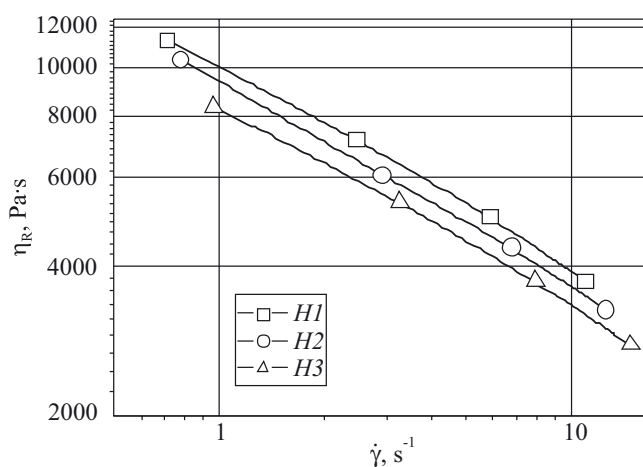
Rys. 3. Zależność lepkości ( $\eta_R$ ) od szybkości ścinania ( $\dot{\gamma}$ ) określona na podstawie testu stopniowej zmiany szybkości ścinania (reometr obrotowy) dotycząca PE-HD oraz kompozytów grupy: a) — H, b) — M (wg tabeli 2)

Fig. 3. Dependence of viscosity ( $\eta_R$ ) on shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) for PE-HD and the composite groups (H) and (M) (according to Table 2) determined on the basis of the step-rate test (at ambient pressure) on a rotational rheometer

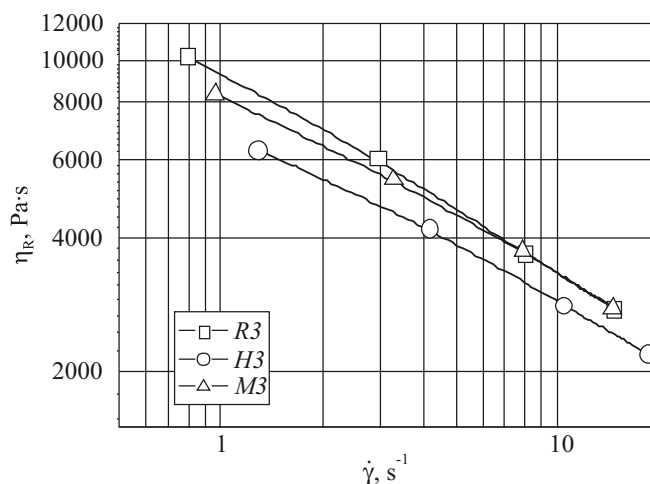
niany już, znany z literatury efekt rozrzedzania ścinaniem [26—28, 30, 41]. Wszystkie kompozyty wykazują przy tym mniejszą lepkość niż czysty polietylen, co na podstawie badań MFR stwierdzili również autorzy publikacji [34]. Warto przy tym podkreślić, że  $\eta_R$  maleje wraz ze wzrostem ilości węgla wapnia w kompozytach, ponieważ rośnie również ilość obecnych w układzie środków modyfikujących w postaci kwasu stearynowego i wosków, co może prowadzić do zwiększonego poślizgu stopionych materiałów na ściankach urządzeń przetwórczych.

W literaturze [42—45] wskazywano, że poślizg jest efektem wytworzenia się cienkiej warstewki przyściennej płynu o mniejszej lepkości, dającej efekt podobny do rzeczywistego poślizgu. W strefie przyściennej szybkość ścinania może być funkcją nie tylko naprężenia stycznego, ale również oddziaływań fizycznych ścianki, która wprowadza uprzywilejowany kierunek przepływu [44—46]. Na podstawie powyższych rozważań można więc zaproponować uogólniające stwierdzenie, że jeżeli oddziaływanie fizyczne dotyczy głównie tarcia pomiędzy ścianką dyszy i przepływającym materiałem, to staje się ono przyczyną powstawania warstewki materiału o mniejszej lepkości. W takim przypadku o lepkości warstwy przyściennej decyduje lepkość materiału przepływającego w pozostałym obszarze, umownie nazwanym „rdzeniem przepływu”. Poślizg polimeru występuje wówczas, gdy stosuje się duże wartości szybkości ścinania, zwłaszcza w przypadku przepływu przez kanały o małych średnicach oraz przepływów napełnionych tworzyw polimerowych. Przyjmuje się, że poślizg taki pojawia się po przekroczeniu pewnej krytycznej wartości naprężenia stycznego przy ściance kanału.

W celu zwiększenia stosowanego zakresu szybkości ścinania do wyznaczenia lepkości wszystkich HFPC oraz mieszaniny porównawczej, na kolejnym etapie ba-



Rys. 4. Krzywe lepkości kompozytów grupy H (wg tabeli 2) wyznaczone przy użyciu plastometru obciążnikowego  
Fig. 4. Viscosity curves for group H composites (Table 2) determined by an extrusion plastometer



Rys. 5. Krzywe lepkości kompozytów z grup H i M zawierających 64% mas. napełniacza (H3 oraz M3) a także mieszaniny referencyjnej R (R3, wg tabeli 2) wyznaczone przy użyciu plastometru obciążnikowego

Fig. 5. Viscosity curves for group H and M composites containing 64 wt. % of filler (H3 and M3) and also of the reference (R) mixture (R3, Table 2) determined by an extrusion plastometer

dań wykorzystano plastometr obciążnikowy z czterema obciążeniami. Przykład uzyskanych za pomocą tego przyrządu krzywych lepkości kompozytów zawierających węgiel wapnia modyfikowany kwasem stearynowym (grupa H) przedstawiono na rys. 4. Wynika z niego jednoznacznie, że wraz ze wzrostem ilości napełniacza (w postaci koncentratu polipropylen/węgiel wapnia) w osnowie polietylenowej, lepkość kompozytów maleje.

Analogiczny do zilustrowanego na rysunku układ krzywych lepkości otrzymano również w przypadku grupy M, czyli kompozytów zawierających węgiel wapnia modyfikowany kwasem stearynowym oraz woskami o średnim wymiarze ziarna  $d_{50} = 1 \mu\text{m}$ , przy czym odnotowano tu oczekiwane większe wartości lepkości niż lepkość kompozytów grupy H.

Rysunek 5 przedstawia porównanie krzywych lepkości (plastometr obciążnikowy) dwóch typów kompozytów z grup H i M zawierających 64% mas. węgla wapnia oraz mieszaniny referencyjnej R. Wprowadzenie napełniacza do poliolefin zmniejsza lepkość otrzymywanych kompozytów, a przebieg krzywych lepkości zgodny z zależnością:

$\eta_R$  R3 (mieszanina) >  $\eta_R$  M3 (kompozyt z  $\text{CaCO}_3$  modyfikowanym kwasem stearynowym i woskami,  $d_{50} 1 \mu\text{m}$ ) >  $\eta_R$  H3 (kompozyt z  $\text{CaCO}_3$  modyfikowanym samym kwasem stearynowym,  $d_{50} 3,7 \mu\text{m}$ ) sugeruje, że właściwości reologiczne tych kompozytów trójskładnikowych stanowią rezultat oddziaływania różnych wzajemnie nakładających się czynników.

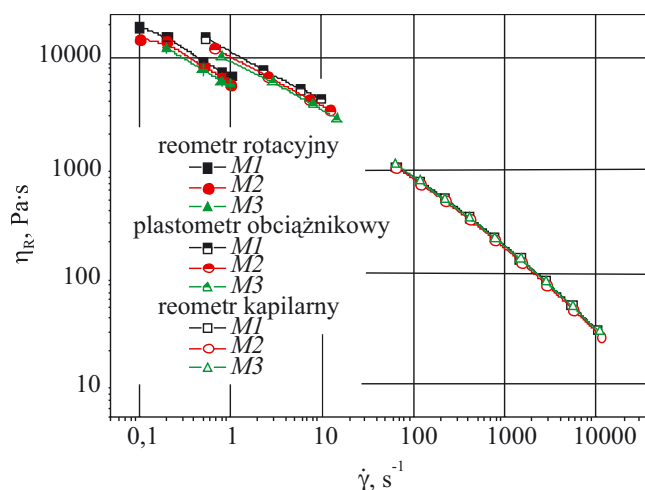
Na podstawie dotychczas przedstawionych wyników badań można wnioskować, że kompozyty grupy H zawierające koncentrat handlowy charakteryzują się

większą homogenicznością niż kompozyty grupy M, w których istotne znaczenie ma zdolność cząstek  $\text{CaCO}_3$  do tworzenia aglomeratów. W kompozytach z grupy M obecny jest bowiem napełniacz bardziej drobnoziarnisty, o większej tendencji do tworzenia aglomeratów niż w przypadku ziaren większych. Istotny wpływ na lepkość kompozytu wywiera więc, oprócz wymiarów ziaren napełniacza, także sposób przygotowania oraz wytwarzania kompozytu.

Dotychczasowe wyniki upoważniają też do sugestii, że bardzo istotnym czynnikiem wpływającym na lepkość końcowej mieszaniny jest sposób modyfikacji węgla wapnia. Środki powierzchniowo czynne i środki wiążące są zazwyczaj dodawane w takiej ilości, aby pokryły powierzchnię ziaren napełniacza i z nim się związały. Monowarstwa modyfikatora może powodować unieruchomienie fragmentów łańcuchów polimerowych na powierzchni napełniacza. Przypuszczamy jednak — pomimo braku odpowiednich badań zrealizowanych w ramach opisywanej tu pracy — że modyfikator napełniacza, stosowany w celu polepszenia adhezji pomiędzy nim i osnową polimerową, stanowi również oddzielny, dodatkowy środek poślizgowy, który przyczynia się do spadku lepkości kompozytów wraz ze wzrostem jego zawartości w tych materiałach. Na podstawie tego założenia można było również przypuszczać, że poślizg wywołany pośrednio węglanem wapnia będzie wzrastać wraz ze zwiększaniem szybkości ścinania.

W celu potwierdzenia tej hipotezy wyznaczono charakterystykę reologiczną badanych kompozytów korzystając z reometru kapilarnego w warunkach szybkości ścinania  $0,6 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$  do ok.  $1,5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Otrzymaliśmy przy tym wyniki analogiczne jak w pomiarach prowadzonych ze zmienną szybkością ścinania z zastosowaniem reometru obrotowego oraz w badaniach wykonanych z zastosowaniem plastometru obciążnikowego. Wraz ze wzrostem zawartości węgla wapnia różnice lepkości poszczególnych serii grup H oraz M wyznaczone w szerokim zakresie szybkości ścinania są niewielkie. Przykład zbiorczego wykresu zależności lepkości kompozytów grupy M od szybkości ścinania, w szerokim jej zakresie, z zastosowaniem różnych urządzeń pomiarowych przedstawiono na rys. 6. Dane te wskazują na istotny wpływ stosowanego napełniacza mineralnego oraz jego modyfikacji na właściwości reologiczne HFPC.

Stosowany przez nas w badaniach kwas stearynowy (oktadekanowy) jest prawdopodobnie czynnikiem powodującym poślizg stopionych kompozytów wzdłuż stalowych ścian urządzeń przetwórczych. Doniesienia na temat potencjalnego występowania zjawiska poślizgu wywołanego modyfikatorem napełniacza pojawiły się już w publikacjach [27, 28, 30]. Ich autorzy wykazali, że kompozyty  $\text{PP}/\text{CaCO}_3$ , w których zawartość węgla wapnia mieści się w granicach 5–30 oraz 40 % mas., w zakresie dużych szybkości ścinania charakteryzują się niemal taką samą lepkością, gdy ilość napełniacza przekracza 20 % mas. Wzrost zawartości  $\text{CaCO}_3$  w bada-



Rys. 6. Porównanie krzywych lepkości kompozytów grupy M (wg tabeli 2) uzyskanych z zastosowaniem różnych urządzeń pomiarowych (reometr obrotowy, plastometr obciążnikowy, reometr kapilarny)

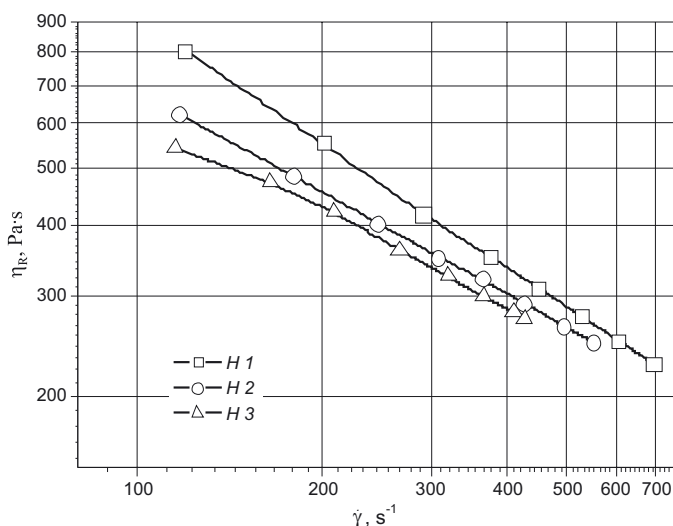
Fig. 6. Comparison of group M viscosity curves obtained from three different measuring instruments (rotational and capillary rheometers, extrusion plastometer)

nych przez nas trójskładnikowych HFPC jest oczywiście równoznaczny ze wzrostem ilości modyfikatora napełniacza w kompozycie, co bezpośrednio przekłada się na zwiększenie poślizgu.

W zakresie niewielkich szybkości ścinania lepkość PE-HD napełnionego koncentratem  $i\text{-PP}/\text{CaCO}_3$  jest mniejsza niż czystego PE-HD i maleje ze wzrostem zawartości węgla (rys. 3). Różnica lepkości pomiędzy polietylenem i jego kompozytami może być spowodowana brakiem poślizgu lub jego niewielką wartością. W warunkach dużych szybkości ścinania (reometr kapilarny) wartości lepkości wszystkich kompozytów danej serii są natomiast prawie jednakowe (rys. 6,  $\dot{\gamma} > 100 \text{ s}^{-1}$ ) prawdopodobnie z powodu wzrostu roli poślizgu w porównaniu z obszarem małej szybkości ścinania.

Analiza przebiegu krzywych na rys. 6, obok potwierdzenia wszystkich opisanych już wcześniejszych obserwacji, nasuwa jeszcze jedno spostrzeżenie. Wyraźnie widać, że wartości lepkości wyznaczone z zastosowaniem plastometru obciążnikowego są większe niż otrzymane przy użyciu obu typów reometrów. Wprawdzie powszechnie przyjmuje się, że jeżeli wartości właściwości ośrodka — tu lepkości — wyznaczone różnymi metodami różnią się między sobą, może to oznaczać, że pomiary są obarczone błędem. Jednakże, naszym zdaniem, różnice w zmierzonych wartościach lepkości wynikają prawdopodobnie z procedury jej wyznaczania: w przypadku plastometru obciążnikowego, w obliczeniach nie uwzględniono strat ciśnienia na wejściu, zostały natomiast uwzględnione zmiany gęstości materiału (opisane w [47]) zachodzące wraz ze zmianami stosowanego w pomiarach ciśnienia, co powoduje właśnie przesunięcie krzywych lepkości w kierunku większych wartości.



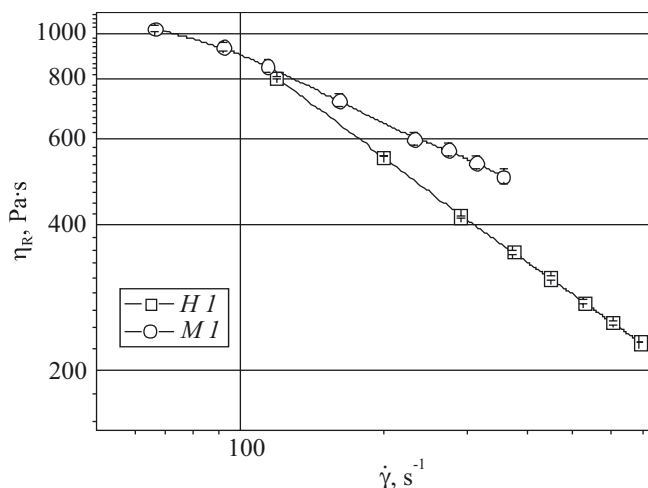


Rys. 7. Zależność lepkości ( $\eta_R$ ) kompozytów grupy H (wg tabeli 2) od szybkości ścinania ( $\dot{\gamma}$ ) uzyskane z uwzględnieniem zmian gęstości

Fig. 7. Dependence of viscosity ( $\eta_R$ ) of group H composites on shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) determined by taken into consideration of the density changes

Gęstość poszczególnych kompozytów oraz mieszaniny polimerowej określaliśmy na podstawie wykresów  $p$ - $v$ - $T$ . Zaobserwowaliśmy przy tym, że wspomniane zmiany gęstości materiałów mogą stanowić kolejny istotny czynnik decydujący o dokładności wyznaczania charakterystyk reologicznych badanych HFPC. W celu potwierdzenia tej hipotezy, wyniki badań uzyskane metodami typu *off-line* porównano z wynikami otrzymanymi metodą pomiarową typu *in-line*, realizowaną w rzeczywistych warunkach przetwórstwa i uwzględniającą zmiany gęstości badanych tworzyw. Wówczas, po dokonaniu odpowiednich przeliczeń, otrzymaliśmy w obydwu metodach zależności analogiczne do typu *off-line*. Na rysunku 7 przedstawiono przykłady zależności lepkości od szybkości ścinania odnoszące się do dyszy długości 50 mm i kompozytów zawierających koncentrat handlowy (typ H). Analogiczne zależności charakteryzują też kompozyty typu M. Lepkość kompozytów maleje wraz ze zwiększaniem zawartości węgla wapnia, tj. na rys. 7 od serii H1 do H3. Następuje zatem zmniejszenie oporów przepływu, co jednocześnie stanowi doświadczone potwierdzenie przypuszczeń wysuniętych już w niniejszym tekście w ramach interpretacji wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia (rys. 1).

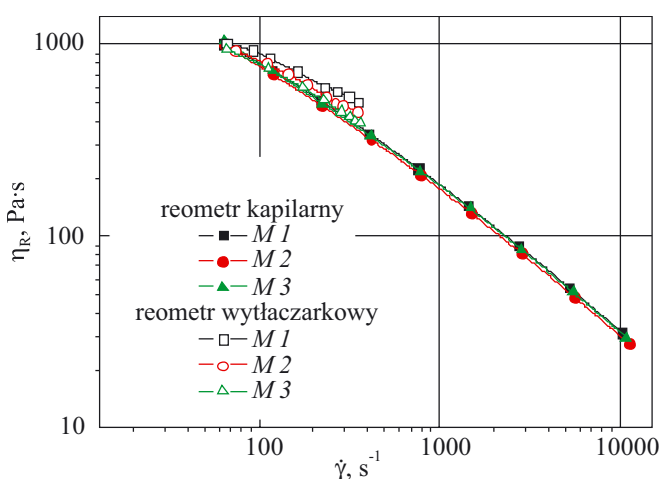
Należy zwrócić przy tym uwagę, że uzyskane przez nas krzywe dotyczące kompozytów grupy H przedstawione na rys. 7, są funkcją ściśle malejącą, co może również świadczyć o dobrej homogenizacji tych układów. Dla porównania, na rys. 8 przedstawiono krzywe zmian lepkości dotyczące produktów H1 oraz M1, czyli zawierających 48 % mas. węgla wapnia pochodzącego z dwóch różnych koncentratów *i*-PP/CaCO<sub>3</sub>, mianowicie handlowego w H1 i własnego w M1. Na wykresie



Rys. 8. Wykres zależności lepkości ( $\eta_R$ ) kompozytów serii H1 oraz M1 (wg tabeli 2) od szybkości ścinania ( $\dot{\gamma}$ ); napętniacze użyte w każdej serii różnią się pochodzeniem koncentratu *i*-PP/CaCO<sub>3</sub>

Fig. 8. Dependence of viscosity ( $\eta_R$ ) of the composite series H1 and M1 on the shear rate ( $\dot{\gamma}$ ); the fillers used in each series differ in the preparation of the *i*-PP/CaCO<sub>3</sub> concentrate

wyraźnie widać, że krzywa odpowiadająca produktowi M1 charakteryzuje się większymi przedziałami ufności niż krzywa H1, co świadczy o mniejszej jednorodności kompozytów powstałych na podstawie własnego koncentratu wytwarzanego w warunkach laboratoryjnych i/lub większego powinowactwa cząstek użytego przez nas węgla wapnia Omyalite 95T do tworzenia aglomeratów. Odnotowane zjawisko potwierdza wcześniejsze założenie, że sposób wytwarzania kompozytów sta-



Rys. 9. Porównanie zależności przebiegu krzywych lepkości kompozytów grupy M (wg tabeli 2) od typu zastosowanego urządzenia pomiarowego (reometr kapilarny lub reometr wytłaczarkowy)

Fig. 9. Comparison of the dependence of the viscosity curves obtained for group M composites (Table 2) on the type of measuring instrument (capillary and extrusion rheometers)

nowi istotny czynnik wpływający na charakterystykę reologiczną omawianych HFPC.

Na rysunku 9 przedstawiono porównanie przebiegu krzywych lepkości kompozytów grupy M (tabela 2) uzyskanych na drodze pomiarów typu *off-line* z zastosowaniem reometru kapilarnego oraz pomiarów typu *in-line* z zastosowaniem reometru wytłaczarkowego, w częściowo pokrywającym się zakresie szybkości ścinania.

Tak więc lepkość wyznaczona w rzeczywistych warunkach procesu przetwórstwa, charakteryzuje się pewnym przesunięciem w kierunku większych wartości w stosunku do krzywych lepkości uzyskanych przy użyciu reometru kapilarnego. Jest to wynik analogiczny jak w przypadku przebiegu krzywych lepkości wyznaczonych z zastosowaniem plastometru obciążnikowego, ale w przedziale mniejszych (por. np. rys. 4) szybkości ścinania, w którym również nie uwzględniono strat ciśnienia na wejściu, uwzględniając natomiast zmiany gęstości. Potwierdza to fakt istotnego wpływu zmian gęstości badanego materiału, w funkcji zmiennego w trakcie pomiarów ciśnienia, na dokładność określenia lepkości HFPC. Dlatego też, w celu obiektywnej oceny objętościowego natężenia przepływu ( $\dot{Q}$ ) materiałów polimerowych uzasadnione staje się — przed badaniami właściwości reologicznych — wyznaczanie charakteryzujących je przebiegów zależności  $p$ - $v$ - $T$ . Dotyczy to przede wszystkim urządzeń pomiarowych, w których nie uwzględnia się ściśliwości stopionego polimeru.

#### PODSUMOWANIE

W literaturze znaleźć można wiele doniesień na temat oceny właściwości reologicznych kompozytów poliolenin z napełniaczem proszkowym, jednak wszystkie dotychczasowe badania [3, 4, 23—32, 41] prowadzono w odniesieniu do dwuskładnikowych mieszanin, w których zawartość węgla wapnia sięgała maksymalnie 40 % mas. czyli ok. 20 % obj. Autorzy tych badań stwierdzili, że wprowadzenie napełniacza proszkowego do osnowy polimerowej prowadzi do wzrostu lepkości kompozytu w stosunku do czystych polimerów oraz że lepkość uzyskiwanych w ten sposób materiałów kompozytowych wzrasta ze wzrostem zawartości stosowanego napełniacza.

Przedstawione w niniejszej pracy charakterystyki reologiczne kompozytów, których osnowę stanowi polietylen, a napełniaczem jest koncentrat polipropylen/węglan wapnia (20/80) wykazały, że kompozyty z dużym udziałem napełniacza proszkowego stanowią złożone układy, o ich właściwościach zaś decydują cechy zarówno napełniacza oraz jego modyfikacja, jak i sposób wytwarzania kompozytu.

Stwierdziliśmy przy tym, że w przypadku trójskładnikowych kompozytów o wysokim stopniu napełnienia (48—64 % mas., czyli 28,7—38,3 % obj.) węglanem wapnia mamy do czynienia przede wszystkim z dwoma zja-

wiskami warunkującymi właściwości przetwórcze tych kompozytów. Są to międzycząsteczkowe oddziaływania napełniacz/napełniacz, które dominują w obszarze niewielkich wartości szybkości ścinania oraz zjawisko poślizgu wywołane głównie przez substancje modyfikujące cząstki napełniacza. To właśnie poślizg, który może być wywołany przez substancje o znikomym udziale masowym w badanych kompozytach, wywiera prawdopodobnie bezpośredni i decydujący wpływ na wyznaczone wartości lepkości układu. Problem ten może wystąpić zwłaszcza w warunkach znacznych szybkości ścinania, a wyraża się tym, że po przekroczeniu pewnej granicznej zawartości napełniacza proszkowego lepkość kompozytów nietypowo maleje wraz z dalszym wzrostem jego zawartości.

*Praca wykonana częściowo w ramach projektu DS 32/061/2010.*

#### LITERATURA

1. Yang K., Yang O., Li G., Sun Y., feng D.: *Mater. Lett.* 2006, **60**, 805.
2. Gonzalez J., Albano C., Ichazo M., Hernandez M., Sciamanna R.: *Polym. Degrad. Stabil.* 2001, **73**, 211.
3. Lazzeri A., Zabarjad S. M., Pracella M., Cavalier K., Rosa R.: *Polymer* 2005, **46**, 827.
4. Silva A. L. N., Rocha M. C. G., Moraes M. A. R., Valente C. A. R., Coutinho F. M. B.: *Polym. Test.* 2002, **21**, 57.
5. Rocha M. C. G., Silva A. H. M. F. T., Coutinho F. M. B., Silva A. L. N.: *Polym. Test.* 2005, **24**, 1049.
6. Teixeira S. C. S., Moreira M. M., Lima A. P., Santos L. S., Rocha B. M., Lima E. S., Costa R. A. A. F., Silva A. L. N., Coutinho F. M. B.: *Polym. Test.* 2005, **24**, 983.
7. Zuiderduin W. C. J., Westzaan C., Huetink J., Gaymans R. J.: *Polymer* 2003, **44**, 261.
8. Thio Y. S., Argon A. S., Cohen R. E., Weinberg M.: *Polymer* 2002, **43**, 3661.
9. Weon J. I., Gam K. T., Boo W. J., Sue H. J., Chan C. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **99**, 3070.
10. Zabarjad S. M., Sajjadi S. A., Tahani M.: *J. Mater. Process. Tech.* 2006, **175**, 446.
11. Gachter R., Muller H.: „Plastics Additives Handbook”, Hanser Publishers, New York 1987.
12. Gonzalez J., Albano C., Ichazo M., Diaz B.: *Eur. Polym. J.* 2002, **38**, 2465.
13. Osman M. A., Atallah A., Suter U. W.: *Polymer* 2004, **45**, 1177.
14. „Calcium carbonate in blown HDPE film”, <http://omya.com>, 2004.
15. Fu Q., Wang G., Liu Ch.: *Polymer* 1995, **36**, 12.
16. Kwon S., Kim K. J., Kim H., Kundu P. P., Kim T. J., Lee Y. K., Lee B. H., Choe S.: *Polymer* 2002, **43**, 6901.
17. Liu Z. H., Zhu G., Li Q., Qi Z. N., Wang F. S.: *Polymer* 1998, **39**, 10.
18. „Mineral additives for the plastics industry”, <http://omya.com>, 2004.

19. Huang H. J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **74**, 1459.
20. Renger C. J., Burrows S. J., Shanks R. H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **82**, 3091.
21. Haworth B., Jumba S., Miller N. A.: *Polym. Test.* 2000, **19**, 459.
22. Stabik J.: „Wybrane problemy reologii uplastycznionych polimerów napełnionych”, Politechnika Śląska, Zeszyty Naukowe 2004, Mechanika, z. 143, nr 1616.
23. Sylvia C. S. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **101**, 2559.
24. Lazzeri A., Zebarjad S. M., Pracella M., Cavalier K., Rosa R.: *Polymer* 2005, **46**, 827.
25. Nowaczyk G., Głowinkowski S., Jurga S.: *Solid State Nucl. Mag.* 2004, **25**, 194.
26. Supaphol P., Harnsiri W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **100**, 4515.
27. Kim K., White J. L., Shim S., Choe S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **93**, 2105.
28. Upadhyay R. D., Kale D. D.: *J. Polym. Res.* 2001, **8**, 175.
29. Silva A. L. N., Rocha M. C. G., Moraes M. A. R., Valente C. A. R., Coutinho F. M. B.: *Polym. Test.* 2002, **21**, 57.
30. Wang Y., Ming-Jia W.: *Polym. Composite* 2000, **21**, 1.
31. Wang Y.: *Polym. Eng. Sci.* 1999, **39**, 190.
32. Zhang J., Ding Q., Zhou N., Li L., Ma Z., Shen J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **101**, 2437.
33. Hyun K. i in.: *J. Non-Newton. Fluid* 2002, **107**, 51.
34. Leong Y. W., Abu Bakar M. B., Ishak Z. A. M., Ariffin A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **98**, 413.
35. Domka L., Wąsicki A., Kozak M.: *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 2003, **37**, 141.
36. Kloziński A., Sterzyński T.: *Polimery* 2005, **50**, 455.
37. Kloziński A., Sterzyński T., Samujło B.: *Polimery* 2009, **54**, 57.
38. Ostwald W.: *Kolloid-Z* 1925, **36**, 99.
39. De Waele A.: *J. Oil Colour* 1924, **6**, 33.
40. Wilczyński K.: „Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych”, WNT, Warszawa 2001.
41. Teixeira S. C. S., Moreira M. M., Lima A. P., Santos L. S., Rocha B. M., Lima E. S., Costa R. A. A. F., Silva A. L. N., Rocha M. C. G., Coutinho F. M. B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **101**, 2559.
42. Ferguson J., Kembłowski Z.: „Reologia stosowana płynów”, Wyd. Marcus, Łódź 1995, str. 53—74.
43. Kembłowski Z.: „Reometria płynów nienewtonowskich”, WNT, Warszawa 1973, str. 73—100.
44. Sikora R.: „Podstawy przetwórstwa tworzyw polimerowych”, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1992, str. 189—236.
45. Szlezyngier W.: „Podstawy reologii polimerów”, Politechnika Rzeszowska 1994.
46. Kloziński A., Sterzyński T.: *Polimery* 2007, **52**, 585.
47. Jakubowska P., Sterzyński T., Samujło B.: „Badania reologiczne wysokonapełnionych kompozytów poliolefin z uwzględnieniem charakterystyk pvT”, Teka Kom. Bud. Eksp. Masz. Elektrotech. Bud. — OL PAN, 2008, 37—40.

Otrzymano 12 III 2009 r.

Wersja skorygowana 11 XII 2009 r.