

Niestabilności przepływu stopionych tworzyw polimerowych w trakcie wytłaczania

Cz. II. Ocena i zapobieganie

Mateusz Barczewski^{1), *)}

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.248

Streszczenie: Artykuł jest kontynuacją przeglądu literatury dotyczącego niestabilności przepływu stopionych polimerów termoplastycznych w trakcie wytłaczania. W części II omówiono zagadnienia związane z metodami oceny niestabilności przepływu oraz zapobiegania im. W pracy przedstawiono dotychczas stosowane metody niwelowania niestabilności, oceniono ich skuteczność oraz zakres stosowalności w warunkach laboratoryjnych oraz w trakcie rzeczywistego procesu technologicznego.

Słowa kluczowe: niestabilności przepływu, wytłaczanie, polietylen, zapobieganie niestabilnościom.

Flow instabilities in polymer melt extrusions Part II. Instabilities suppression and evaluation methods

Abstract: This paper constitutes a review of the literature concerning with the methods of melt flow instabilities suppression and evaluation. Paper focus on melt flow instabilities suppression methods in accordance to their origins. Moreover, detailed description of so far used evaluation methods that allow to assess melt flow instabilities during processing as well as corresponding them phenomena.

Keywords: melt flow instabilities, extrusion, polyethylene, suppression of melt flow instabilities.

Niestabilności przepływu występujące podczas wytłaczania stopionych tworzyw polimerowych stanowią ważny problem technologiczny. Ich powstawanie jest związane z właściwościami lepkosprężystymi przetwarzanych tworzyw oraz warunkami przepływu [1–6]. Rodzaje zakłóceń przepływu, będących przejawem elastycznej turbulencji, oraz przyczyny ich powstawania są przedmiotem pierwszej części artykułu [2], a także licznych prac badawczych [3–15]. Najczęściej obserwowane niestabilności przepływu, określone na podstawie procesów wytłaczania polietylenu, można pogrupować ze względu na miejsce powstawania danego zjawiska: na wejściu do dyszy wytłaczarskiej – niestateczność lepkosprężysta nazywana również pękaniem stopu (GF), w środkowej części dyszy wytłaczarskiej – niestabilność cykliczna lub inaczej niestabilność typu przyleganie-poślizg (NC) oraz na wyjściu z dyszy wytłaczarskiej – *skóra rekina* (SR) [1–4]. W literaturze można znaleźć opisy wielu metod mających na celu ograniczenie występowania omawianych zjawisk. Zazwyczaj metody te prowadzą do ograniczania jednego rodzaju niestabilności, występującej w określonych warunkach przetwórstwa w toku formowania wybranych polimerów. Ich zastosowanie przekłada się jednak zwy-

kle na opóźnienie wystąpienia pozostałych niestabilności. Pomimo wielu lat badań problem niestabilności przepływu, ze względu na swą złożoność, wciąż nie jest do końca wyjaśniony, nie opracowano uniwersalnych metod zapobiegania ich powstawania. W praktyce przemysłowej wykształcono pewne mechanizmy eliminujące część obserwowanych zakłóceń, przyczyny ich występowania pozostają jednak wciąż na etapie hipotez.

Celem niniejszej pracy jest syntetyczne przedstawienie aktualnego stanu wiedzy dotyczącego metod zapobiegania niestabilnościom przepływu występującym podczas wytłaczania, jak również podstawowych sposobów oceny niestabilności oraz zjawisk im towarzyszących.

ZAPOBIEGANIE NIESTABILNOŚCIOM PRZEPLYWU

W niniejszym rozdziale opisano odnotowane w literaturze metody zapobiegania niestabilnościom przepływu występującym podczas wytłaczania polietylenu, ze szczególnym uwzględnieniem pierwszego rodzaju niestabilności przepływu typu *skóra rekina* (SR). Wykazano, że w przypadku wystąpienia zakłóceń SR o małej intensywności pogarsza się jakość produktu pod względem estetycznym, ale nie wpływa to w istotnym stopniu na jego wytrzymałość. Dopiero niestabilność SR o dużej intensywności powoduje duże zmiany chropowatości powierzchni, co znacznie zmniejsza wytrzymałość wytło-

¹⁾ Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów, Zakład Tworzyw Sztucznych, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań.

^{*)} Autor do korespondencji: e-mail: mateusz.barczewski@put.poznan.pl

czyni, a zwłaszcza jej odporność na obciążenia udarowe i na rozdzieranie [16]. W przypadku wystąpienia pozostałych rodzajów niestabilności przepływu – NC i GF [2, 3] – uszkodzenia wytłoczyny są dużo większe, często przekraczają normy jakościowe stawiane gotowym wyrobom i prowadzą do przerwania procesu technologicznego.

Zastosowanie dodatkowych środków poślizgowych

Powstawanie podczas wytłaczania niestabilności typu *skóra rekina* zależy od naprężeń rozciągających, występujących w zewnętrznych warstwach wytłoczyny, a także od warunków poślizgu między polimerem i ścianką dyszy wytłaczarskiej. Najprostszym sposobem ograniczającym zakres występowania takich niestabilności będzie więc stosowanie dodatkowych środków poślizgowych.

Fluoropolimery

Fluoropolimery, to najczęściej wykorzystywane w warunkach przemysłowych środki opóźniające wystąpienie zakłóceń typu *skóra rekina*. Dodatek fluoropochodnych polimerów, np. kopolimeru fluorku winylidenu z heksafluoropropylenem, wpływa na znaczne zwiększenie poślizgu przy ściance kanału przepływowego, co prowadzi nawet do obniżenia o 20 % wartości ciśnienia wytłaczania [17–19]. Dostępne w handlu fluoropolimerowe środki poślizgowe cechuje bardzo wysoka efektywność, przy czym dotyczy to zarówno ich minimalnej ilości, wymaganej do ograniczenia niestabilności przepływu, jak i czasu skutecznego działania po zaprzestaniu dozowania ich do osnowy polimerowej. Mavridis z Fronkiem [19] wykazali, że 500 ppm to minimalna ilość fluoropochodnego środka poślizgowego skutecznie ograniczająca występowanie zjawiska *skóry rekina* podczas wytłaczania stopionego polietylenu. Zauważyli też jednak zależność między rozkładem średniego ciężaru cząsteczkowego polietylenu liniowego a efektywnością oddziaływania użytego modyfikatora. W przypadku wytłaczania metalocenowych PE-LLD, o wąskim rozkładzie ciężarów cząsteczkowych, ilość dodanych fluoropolimerów musi być nawet dwukrotnie zwiększona [19]. Należy zauważyć, że fluoropolimery efektywnie oddziałujące na osnowę polietylenową ograniczają występowanie braków produkcyjnych, jednak na skutek ich wypacania konieczne jest częste czyszczenie układów uplastyczniających maszyn przetwórczych. Kolejny problem wynikający ze stosowania fluoropochodnych modyfikatorów stanowi ich bardzo duża hydrofobowość, wpływająca na zwiększenie hydrofobowości polietylenu, co może dodatkowo utrudniać zadruk folii wytłaczanych. Dodatek fluoropolimerów powoduje również zwiększenie akumulacji ładunku elektrostatycznego na powierzchni folii polietylenowych [20].

Poli(tlenek etylenu)

Zgodnie z danymi przedstawionymi przez Salattero i Giacomina [21], 2 % całkowitych kosztów produkcji stanowią koszty przeznaczone na środki do-

datkowe, mające na celu ograniczenie występowania niestabilności typu *skóra rekina*. Kulikov i współpr. [22] w celu obniżenia kosztów modyfikacji polietylenu zaproponowali użycie reaktywnej mieszaniny poli(tlenku etylenu) z organicznymi polikwasami, kwasem fosforowym i kwasem cytrynowym. Autorzy wykazali, że nowy modyfikator, dodany w ilości 0,1–0,5 % mas., pozwala na 2–5-krotne zmniejszenie ciśnienia wytłaczania w warunkach temperatury przetwórstwa. Dodatek już 0,02 % mas. takiego modyfikatora skutecznie ogranicza powstawanie zakłóceń typu SR [20, 22].

Polimery hiperrozgałęzione

Hong i współpr. [23] do modyfikacji metalocenowego PE-LLD zaproponowali hiperrozgałęzione polimery (HBP, ang. *hyperbranched polymers*). Określone gatunki polimerów hiperrozgałęzionych są termodynamicznie mieszalne z polietylenami liniowymi i nie wykazują skłonności do aglomeracji, dzięki czemu nie występuje ryzyko zmniejszenia efektywności ich oddziaływania, spowodowanego złym zdyspergowaniem w osnowie polimerowej [24]. W publikacji [23] wykazano, że zastosowanie 0,5 % mas. HBP skutecznie ogranicza występowanie efektu SR. Stwierdzono jednak, że folie z modyfikowanego polietylenu wytworzone podczas prób technologicznych mają o ok. 25 % gorsze właściwości wytrzymałościowe niż folie z PE-LLD, co wyklucza przemysłowe zastosowanie HBP jako modyfikatora polietylenu przeznaczonego do produkcji folii [25].

Azotek boru

Hatzikiriakos i współpr. w serii publikacji [26–28] zaproponowali nową metodę zapobiegania niestabilnościom przepływu, polegającą na wprowadzeniu do osnowy polimerowej azotku boru (BN), w ilości nieprzekraczającej 0,5 % mas. Obecność BN wpłynęła na znaczne ograniczenie występowania niestabilności lepkościowej i niewielkie opóźnienie występowania zjawiska *skóry rekina*. Mechanizm oddziaływania azotku boru, ograniczający występowanie GF podczas wytłaczania polietylenu, zaproponował Sentmanat [28]. Sformułował hipotezę, że płytkową powierzchnią cząstek azotku boru „zwilżają” łańcuchy boczne makrocząstek polietylenu. Energia wytwarzana w wyniku działania intensywnych naprężeń rozciągających, normalnie przenoszona przez łańcuch główny, w tym przypadku jest rozpraszana w wyniku rekonfiguracji łańcuchów bocznych zaadsorbowanych do cząstek napełniacza, co ogranicza powstawanie niestabilności przepływu. Efektywność działania zapobiegającego niestabilnościom przepływu w dużym stopniu zależy jednak od czystości i struktury BN oraz stopnia jego zdyspergowania w osnowie polimerowej.

Mieszaniny polimerowe

Powszechnie stosowanym sposobem ograniczania wystąpienia niestabilności typu *skóra rekina* jest mie-

szanie PE-LLD z PE-LD [29–33]. Dzięki odpowiedniemu doborowi proporcji składników mieszanki można otrzymać materiał o dobrej przetwarzalności (PE-LD) oraz korzystnych właściwościach wytrzymałościowych i użytkowych (PE-LLD). Wykazano, że 12,5 % mas. to minimalna ilość domieszkowanego polietylenu małej gęstości, powodująca skuteczne ograniczenie niestabilności typu SR [34, 35]. Największą wadą tej metody jest konieczność przeprowadzenia dodatkowego procesu mieszania i ujednorodniania polimerów.

Taylor [36] zaproponował zastąpienie procesu mieszania polimerów – ich współwytłaczaniem. Podczas prób technologicznych wytłaczania folii wielowarstwowej, której bardzo cienka warstwa wierzchnia była wykonana z PE-LD, zaobserwowano niemal całkowite wyeliminowanie zakłóceń typu SR.

Podjęmowano również próby poprawy przetwarzalności i ograniczenia występujących niestabilności przepływu liniowego polietylenu małej gęstości w wyniku zmieszania PE-LLD z poli(octanem winylu) [37].

Zastosowanie temperaturowej zależności występowania niestabilności typu SR

Niestabilność typu *skóra rekina* jest zjawiskiem cyklicznym o dużej częstotliwości. Jest oczywiste, że podwyższenie temperatury stopionego polimeru prowadzi do opóźnienia powstawania tej niestabilności. Wykazano bowiem, że polietyleny charakteryzujące się krótszymi czasami relaksacji są w mniejszym stopniu podatne na występowanie zjawiska typu SR [38]. Wzrost temperatury stopionego polimeru wiąże się ze skróceniem charakterystycznych czasów relaksacji, co w konsekwencji prowadzi do przesunięcia zakresów występowania niekorzystnych niestabilności w kierunku większych wartości szybkości ścinania [39, 40].

Miller i Rothstein [41] zaproponowali zastosowanie dynamicznego ogrzewania powierzchni wytłocznym uszkodzonym w wyniku wystąpienia niestabilności SR za pomocą dodatkowego szafirowego elementu grzewczego, umieszczonego na wyjściu z głowicy wytłaczarskiej.

Santamaria [42] nie tylko potwierdził efekt opóźnienia występowania niestabilności typu *skóra rekina*, w wyniku podwyższenia temperatury przetwórstwa PE-LLD, ale stwierdził także, że w określonych warunkach przepływu obniżenie temperatury może prowadzić do zwiększenia zakresu przepływu stabilnego. Na podstawie badań doświadczalnych wykazał istnienie wąskiego okna przetwórczego w niskiej temperaturze przetwórstwa (ok. 140 °C), pozwalającego na wytłaczanie polimeru w zakresie przepływu stabilnego, w warunkach relatywnie dużych wartości szybkości ścinania [42].

Dobór materiału i kształtu geometrycznego dyszy

Wpływ rodzaju materiału, z którego jest wykonana dysza, na występowanie niestabilności przepływu wiąże się z różną adhezją polimeru do metali oraz materiałów ceramicznych i wynikających z niej warunków poślizgu pod-

czas przepływu stopionego polimeru [43]. Ramamurthy jako pierwszy zauważył zależność powstających niestabilności przepływu od warunków poślizgu i adhezji między materiałem polimerowym a dyszą wytłaczarską [44]. Zaproponował zastosowanie dyszy chromowanej zamiast stalowej. Ghant w badaniach doświadczalnych [45] udowodnił, że zastosowanie dyszy mosiężnej prowadzi do znacznego zwiększenia wydajności przepływu w określonych warunkach ciśnienia panującego przy wejściu do dyszy. Ghanta, w odróżnieniu do Rammamurthy'ego, efekt ograniczenia niestabilności typu SR oraz NC przypisał zwiększonemu poślizgowi występującemu podczas przepływu, a nie zwiększonej adhezji polimeru do metalu [45, 46]. Chen i współpr. wykazali ponadto zależność między chropowatością powierzchni kanału przepływowego a intensywnością poślizgu [47]. Należy wspomnieć również o badaniach Kulikova, który wykazał znaczne ograniczenia występowania zjawiska *skóry rekina* w trakcie wytłaczania polietylenu przez dyszę szklaną [22].

Wiele prac zostało poświęconych ocenie wpływu kształtu geometrycznego dyszy na występowanie niestabilności typu *skóra rekina* [39, 48–51]. Badania wykazały, że amplituda pęknięć wytłoczyny powstających na skutek niestabilności SR zmienia się liniowo ze zmianą kształtu geometrycznego dyszy. Venet [51] wykazał ponadto, że przy ustalonej średnicy dyszy prawdopodobieństwo wystąpienia zakłóceń typu *skóra rekina* maleje ze zwiększaniem jej długości. Efekt *skóry rekina* powstaje w wyniku nagromadzenia się naprężeń rozciągających przy wyjściu z dyszy, w związku z tym kątem wejścia do dyszy nie ma wpływu na powstawanie SR. Rozpatrywano również zależność występowania niestabilności SR od kształtu przekroju dyszy. Najmniejsze krytyczne wartości naprężenia ścinającego, przy których występowały zakłócenia typu SR, zaobserwowano w przypadku wytłaczania przez dyszę kapilarną. W procesie wytłaczania stopionego polietylenu przez dyszę szczelinową niestabilność SR pojawia się później, a wytłaczaniu polietylenu przez głowicę rurową o małej grubości ścianki towarzyszy jeszcze późniejsze występowanie zjawiska *skóry rekina*. Ma to bardzo duże znaczenie dla przemysłowego wytłaczania folii rozdmuchiwanej czy rur [52–54].

METODY OCENY NIESTABILNOŚCI PRZEPŁYWU

W celu udowodnienia kolejnych hipotez dotyczących mechanizmu powstawania niestabilności przepływu stosowano odpowiednie techniki pomiarowe służące do jak najdokładniejszej oceny i opisu obserwowanych zjawisk. Metody pomiarowe można podzielić na: opisujące bezpośrednio niestabilności przepływu i ich wpływ na jakość wyrobu oraz określające właściwości materiału polimerowego skorelowane z podatnością do wystąpienia niestabilności przepływu.

Metody bezpośrednie

W pierwszej grupie metod można wymienić:

– Metody oceny jakości wytłoczyny na podstawie obserwacji zmian występujących na jej powierzchni: ocena rodzaju oraz intensywności powstających niestabilności realizowane z zastosowaniem mikroskopów odbiciowych oraz lup laboratoryjnych.

– Wizyjne techniki pomiarowe pozwalające ocenić rzeczywisty profil prędkości przepływu polimeru w przekroju specjalnie zaprojektowanej głowicy wytłaczarskiej. Zastosowanie metod wizyjnych umożliwiło dokładny opis zjawiska niestateczności lepkościowej [55]. Najczęściej stosowanymi technikami pomiarowymi są: technika wizualizacyjna (PIV) oraz anemometria laserowa (LDV). Zastosowanie obydwu metod pomiarowych wiąże się z koniecznością wprowadzenia znaczników do badanego polimeru [56, 57].

– Stykowe oraz bezstykowe techniki pomiaru chropowatości służące do oceny bezpośredniego wpływu określonych niestabilności przepływu na jakość powierzchni gotowego wyrobu. Ocenie poddaje się chropowatość powierzchni mierzoną w kierunku normalnym oraz na przekroju badanej próbki [51, 58, 59].

– Pomiar reologiczne *in-line* wykonywane podczas procesu technologicznego za pomocą odpowiednio oprzyrządowanych maszyn przetwórczych [60–64]. Pomiar w tym przypadku obejmuje również ocenę stabilności procesu na podstawie analizy dynamicznych zmian ciśnienia, rejestrowanych w trakcie wytłaczania polimeru [64].

Metody pośrednie

Metody pośrednie stosowane do oceny niestabilności przepływu wykorzystują korelację powstających niestabilności z określonymi właściwościami reologicznymi oraz strukturalnymi materiału polimerowego:

– Reometria rotacyjna pozwala na określenie właściwości reologicznych stopionych polimerów [65], pośrednie wyznaczenie rozkładu ciężarów cząsteczkowych [66–70] i oszacowanie liczby długich łańcuchów bocznych LCB (ang. *long chain branches*), mających znaczny wpływ na sekwencję powstających niestabilności [70]. Dodatkowo należy wyróżnić pomiary reologiczne określające poślizg między stopionym polimerem i metalem. Kaylon [71, 72] zaproponował opis powstających NC w trakcie przepływu stopionych polimerów, w odniesieniu do badań prowadzonych z zastosowaniem reometru rotacyjnego. Zastosowana metoda umożliwiła wyznaczenie punktu makroskopowego przyrostu poślizgu tożsamego z przepływem tłokowym obserwowanym w trakcie NC [71, 72].

– Reometria płytkowa, polegająca na umieszczeniu polimeru w układzie dwóch wzajemnie równoległych płytek ruchomych, pozwala na dokładny opis poślizgu i ocenę wpływu modyfikacji za pomocą środków poślizgowych i napędzających [73].

– Reometria rozciągająca, wykorzystująca reometrię rozciągającą o różnych konstrukcjach, umożliwia ocenę przebiegu zmian naprężeń rozciągających (powodują-

cych powstawanie niestabilności przepływu) w funkcji temperatury, intensywności odkształcenia oraz skuteczności modyfikacji badanych polimerów [74–79].

– Reometria kapilarna pozwala na wyznaczenie podstawowych właściwości reologicznych, przedstawianych w postaci krzywych płynięcia oraz lepkości korelowanych z zakresami powstających niestabilności, a także na opis poślizgu (metoda Mooney'a) [61, 80], naprężeń rozciągających (metoda Cogswella) [81] oraz energii aktywacji [82–83]. Delgadillo-Velázquez zaproponował metodę pomiaru polegającą na analizie częstotliwości oraz amplitudy zmian skoków ciśnienia towarzyszących niestabilnościom cyklicznym [84]. Jest to prosta i bardzo efektywna metoda umożliwiająca ocenę obecności długich rozgałęzień bocznych w liniowych polimerach.

– Chromatografia żelowa (GPC) umożliwiająca bezpośrednie wyznaczenie rozkładów ciężarów cząsteczkowych polimerów [85].

– Jądrowy rezonans magnetyczny ^{13}C NMR służący do wyznaczania długości łańcuchów bocznych polimerów [86].

Oprócz opisu badań doświadczalnych w literaturze można znaleźć matematyczne modele powstających niestabilności [87, 88]. Opracowane modele weryfikowano w badaniach symulacyjnych i, następujących po nich, badaniach walidacyjnych [89]. Modelowano procesy zachodzące podczas wejścia stopionego tworzywa do dyszy wytłaczarskiej, poślizg występujący w centralnej części dyszy, a także zjawiska zachodzące w chwili wyjścia materiału z dyszy wytłaczarskiej.

Opis niestabilności przepływu na podstawie analizy zmian ciśnienia

Atwood jako pierwszy zaproponował zastosowanie analizy zmian ciśnienia w trakcie wytłaczania do opisu powstających niestabilności [90]. W pracy przedstawił przebiegi zmian ciśnienia będące skutkiem występowania niestabilności cyklicznej podczas wytłaczania PE-HD. Analiza funkcji autokorelacji pozwoliła na zdefiniowanie krytycznej szybkości ścinania, tożsamej z wystąpieniem przepływu tłokowego, tj. przy makroskopowej zmianie wartości poślizgu przy ścinanie kanału przepływowego.

Wilhelm i współpr. zaproponowali zastosowanie piezoelektrycznych czujników ciśnienia, o szerokim zakresie mierzonych częstotliwości, do oceny dynamicznych zmian ciśnienia [91, 92]. Porównali wyniki pomiarów reologicznych wykonanych za pomocą reometru kapilarnego oraz rotacyjnego pracującego w trybie ścinania oscylacyjnego o dużej amplitudzie LAOS (ang. *large amplitude oscillatory shear*). Zastosowanie szybkiej transformaty Fouriera (ang. *fast fourier transformation* – FFT) do analizy zarejestrowanych danych pomiarowych umożliwiło opisanie częstotliwości oraz intensywności spadku ciśnienia podczas występowania niestabilności cyklicznej. W późniejszych pracach, realizowanych na podstawie koncepcji przedstawionej przez Wilhelma, Palza

podjął próbę opisu niestabilności typu *skóra rekina*, występującej podczas wytłaczania stopionego polietylenu przez dyszę szczelinową, z zastosowaniem analizy FFT sygnału otrzymanego z trzech przesuniętych względem siebie piezoelektrycznych czujników ciśnienia [93–95]. Potwierdził więc możliwość oceny niestabilności typu SR na podstawie analizy zmian ciśnienia w warunkach laboratoryjnych. W pracy przedstawiono zastosowanie korelacji krzyżowej, jako metody analizy fluktuacji ciśnienia na długości szczelinowej dyszy wytłaczarskiej. Przedstawione wyniki badań charakteryzowały się jednak małą dokładnością, mimo że opisywane badania prowadzono w warunkach laboratoryjnych z zastosowaniem reometru kapilarnego, co zminimalizowało ryzyko zarejestrowania dodatkowych zakłóceń. Rozszerzoną koncepcję wykorzystania analizy dynamicznych zmian ciśnienia do oceny niestabilności typu *skóra rekina* podczas wytłaczania stopionego polietylenu, metodą pomiarów *in-line* z użyciem wytłaczarki jednoślismakowej, przedstawiono w publikacji [64].

PODSUMOWANIE

Występowanie niestabilności przepływu podczas wytłaczania stopionych polimerów stanowi poważny problem technologiczny, prowadzący do zmniejszenia wydajności wytłaczania i generowania znacznych ilości odpadów technologicznych. Omówiono metody stosowane w celu ograniczenia niestabilności występujących podczas wytłaczania, a szczególnie niestabilności typu *skóra rekina*. Należy podkreślić, że większość z tych metod można stosować równocześnie, a w efekcie – skutecznie opóźnić pojawienie się niektórych niestabilności przepływu, a więc w istotnym stopniu zwiększać wydajność wytłaczania stopionych tworzyw polimerowych. W pracy zestawiono również dotychczas stosowane metody badawcze, służące do oceny powstających niestabilności przepływu oraz zjawisk im towarzyszących.

Autor pragnie podziękować prof. dr. hab. inż. Tomaszowi Sterzyńskiemu, prof. dr. hab. inż. Ryszardowi Stellerowi oraz prof. dr. hab. inż. Markowi Bielińskiemu za cenne uwagi dotyczące nazewnictwa oraz wsparcie merytoryczne.

Prezentowane wyniki badań, zrealizowane w ramach zadania badawczego nr 02/25/DSPB/4185, zostały sfinansowane z dotacji na naukę przyznanej przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

LITERATURA

- [1] Kembłowski Z.: „Reometria płynów nienewtonowskich”, WNT, Warszawa 1973.
- [2] Barczewski M.: *Polimery* **2015**, 10, 612.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.612>
- [3] Hatzikiriakos S.G., Migler K.B.: “Overview of processing instabilities” w: „Polymer Processing Instabilities. Control and Understanding” (red. Hatzikiriakos S.G., Migler K.B.), Marcel Dekker, Nowy Jork 2005.
- [4] Agassant J.-F., Arda D.R., Combeaud C. i in.: *International Polymer Processing* **2006**, 21, 239.
<http://dx.doi.org/10.3139/217.0084>
- [5] Vergnes B.: *International Polymer Processing* **2015**, 30, 3. <http://dx.doi.org/10.3139/217.3011>
- [6] Koopmans R., Den Doelder J., Molenaar J.: “Polymer Melt Fracture”, CRC Press, Boca Raton **2011**.
- [7] Malkin A.Ya.: *Polymer Science Series C* **2006**, 48, 21.
<http://dx.doi.org/10.1134/S1811238206010024>
- [8] Muliawan E.B., Hatzikiriakos S.G., Sentmanat M.: *International Polymer Processing* **2005**, 20, 60.
<http://dx.doi.org/10.3139/217.1862>
- [9] Mackley M.R., Rutgers R.P.G., Gilbert D.G.: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1998**, 76, 281.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0377-0257\(97\)00122-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0377-0257(97)00122-5)
- [10] Larson R.G.: *Rheologica Acta* **1992**, 31, 213.
<http://dx.doi.org/10.1007/BF00366504>
- [11] Liu C., Wang J., He J.: *Polymer* **2002**, 43, 3811.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00201-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00201-X)
- [12] Fujiyama M., Inata H.: *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 84, 2111.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.10373>
- [13] Fujiyama M., Inata H.: *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 84, 2120.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.10374>
- [14] Vlachopoulos J., Lidorikis S.: *Polymer Engineering and Science* **1971**, 11, 1.
<http://dx.doi.org/10.1002/pen.760110102>
- [15] Lee H.-Y., Kim D.H., Son Y.: *Polymer* **2006**, 47, 3929.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.084>
- [16] Firdaus V., Tong P.P.: *Journal of Plastic Film and Sheeting* **1992**, 8, 333.
<http://dx.doi.org/10.1177/875608799200800407>
- [17] Migler K.B., Lavallée C., Dillon M.P. i in.: *Journal of Rheology* **2001**, 45, 565.
<http://dx.doi.org/10.1122/1.1349136>
- [18] Mavridis H., Fronek K.: “Effect of MWD on the amount of polymer process additive (PPA) required to suppress sharkskin melt fracture in LLDPE”, Broszura nr 35, 3M Industrial Chemical Products Division.
- [19] Mavridis H., Fronek K.: *Journal of Plastic Film and Sheeting* **2002**, 18, 45.
<http://dx.doi.org/10.1106/875608702026769>
- [20] Kulikov O., Hornung K., Wagner M.: *Polymer Engineering and Science* **2010**, 50, 1236.
<http://dx.doi.org/10.1002/pen.21645>
- [21] *Pat. USA* 5 637 268 (1997).
- [22] Kulikov O., Hornung K.: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2004**, 124, 103.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnnfm.2004.07.009>
- [23] Hong Y., Cooper-White J.J., Mackay M.E. i in.: *Journal of Rheology* **1999**, 43, 781.
<http://dx.doi.org/10.1122/1.550999>

- [24] Poltimäe T., Tarasova E., Krumme A. i in.: *Materials Science* **2011**, 17, 254.
<http://dx.doi.org/10.5755/j01.ms.17.3.589>
- [25] Hong Y., Coombs S.J., Cooper-White J.J. i in.: *Polymer* **2000**, 41, 7705.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00130-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00130-0)
- [26] Yip F., Hatzikiriakos S.G., Clere T.M.: *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2000**, 6, 113.
<http://dx.doi.org/10.1002/vnl.10234>
- [27] Seth M., Hatzikiriakos S.G., Clere T.M.: *Polymer Engineering and Science* **2002**, 42, 743.
<http://dx.doi.org/10.1002/pen.10986>
- [28] Sentmanat M., Hatzikiriakos S.G.: *Rheologica Acta* **2004**, 43, 624.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00397-004-0359-6>
- [29] Delgadillo-Velázquez O., Hatzikiriakos S.G.: *Polymer Engineering and Science* **2007**, 47, 1317.
<http://dx.doi.org/10.1002/pen.20811>
- [30] Lee H.S., Denn M.M.: *Polymer Engineering and Science* **2000**, 40, 1132. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.11241>
- [31] Münstedt H., Steffl T., Malmberg A.: *Rheologica Acta* **2005**, 45, 14.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00397-005-0435-6>
- [32] Fang Y., Carreau P.J., Lafleur P.G.: *Polymer Engineering and Science* **2005**, 45, 1254.
<http://dx.doi.org/10.1002/pen.20401>
- [33] Utracki L.A., Schlund B.: *Polymer Engineering and Science* **1987**, 27, 1512.
<http://dx.doi.org/10.1002/pen.760272006>
- [34] Pérez R., Rojo E., Fernández M. i in.: *Polymer* **2005**, 46, 8045. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.087>
- [35] Wagner M.H., Kheirandish S., Yamaguchi M.: *Rheologica Acta* **2004**, 44, 198.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00397-004-0400-9>
- [36] Taylor J., Baik J.J.: *Journal of Plastic Film and Sheeting* **2000**, 16, 223.
<http://dx.doi.org/10.1106/1G5R-7BM4-1KB8-E7U4>
- [37] Peón J., Aguilar M., Vega J.F. i in.: *Polymer* **2003**, 44, 1589. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00941-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00941-2)
- [38] Kazatchkov I.B., Hatzikiriakos S.G., Bohnet N., Goyal S.K.: *Polymer Engineering and Science* **1999**, 39, 804.
<http://dx.doi.org/10.1002/pen.11468>
- [39] Wang S.Q., Drda P.A., Inn Y.W.: *Journal of Rheology* **1996**, 40, 875. <http://dx.doi.org/10.1122/1.550766>
- [40] Sukhadia A.M.: "Sharkskin Melt Fracture behavior of medium and high molecular weight polyethylenes in film blowing", SPE ANTEC Technical Papers 1997, str. 1067.
- [41] Miller E., Rothstein J.P.: *Rheologica Acta* **2004**, 44, 160.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00397-004-0393-4>
- [42] Santamaría A., Fernández M., Sanz E. i in.: *Polymer* **2003**, 44, 2473.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00048-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00048-X)
- [43] Piau J.-M., El Kissi N., Toussaint F., Mezghani A.: *Rheologica Acta* **1995**, 34, 40.
<http://dx.doi.org/10.1007/BF00396053>
- [44] Ramamurthy A.V.: *Journal of Rheology* **1986**, 30, 337.
<http://dx.doi.org/10.1122/1.549852>
- [45] Ghanta V.G., Riise B.L., Denn M.M.: *Journal of Rheology* **1999**, 43, 435.
<http://dx.doi.org/10.1122/1.550988>
- [46] Denn M.M.: *Annual Reviews of Fluid Mechanics* **2001**, 33, 265.
<http://dx.doi.org/10.1146/annurev.fluid.33.1.265>
- [47] Chen Y., Kalyon D.M., Bayramli E.: *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, 50, 1169.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.1993.070500707>
- [48] Rutgers R.P.G., Mackley M.R.: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2001**, 98, 185.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0377-0257\(01\)00103-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0377-0257(01)00103-3)
- [49] Rutgers R.P.G., Mackley M.: *Journal of Rheology* **2000**, 44, 1319. <http://dx.doi.org/10.1122/1.1319176>
- [50] Moynihan R.H., Baird D.G., Ramanathan R.: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1990**, 36, 255.
[http://dx.doi.org/10.1016/0377-0257\(90\)85012-N](http://dx.doi.org/10.1016/0377-0257(90)85012-N)
- [51] Venet C., Vergnes B.: *Journal of Rheology* **1997**, 41, 873.
<http://dx.doi.org/10.1122/1.550837>
- [52] Delgadillo-Velázquez O., Georgiou G., Sentmanat M., Hatzikiriakos S.G.: *Polymer Engineering and Science* **2008**, 48, 405.
<http://dx.doi.org/10.1002/pen.20939>
- [53] Rosenbaum E.E., Randa S.K., Hatzikiriakos S.G. i in.: *Polymer Engineering and Science* **2000**, 40, 179.
<http://dx.doi.org/10.1002/pen.11151>
- [54] Rosenbaum E.E.: "Rheology and Processability of FEP Teflon Resins for Wire Coating", PhD Thesis, University of British Columbia 1998.
- [55] Hassell D.G., Embery J., McLeish T.C.B., Mackley M.R.: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2009**, 157, 1. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnnfm.2008.08.010>
- [56] Münstedt H., Schmidt M., Wassner E.: *Journal of Rheology* **2000**, 44, 413. <http://dx.doi.org/10.1122/1.551092>
- [57] Bagley E.B., Birks A.M.: *Journal of Applied Physics* **1960**, 31, 556. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1735627>
- [58] Sornberger G., Quantin J.C., Fajolle R. i in.: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1987**, 23, 123.
[http://dx.doi.org/10.1016/0377-0257\(87\)80014-9](http://dx.doi.org/10.1016/0377-0257(87)80014-9)
- [59] Venet C., Agassant J.-F., Vergnes B.: "A study of sharkskin defects of linear low density polyethylene" w: "Advanced methods in materials processing defects" (red. Predeleanu M., Gilormini P.), Elsevier, Amsterdam 1997.
- [60] Kloziński A.: *Polimery* **2010**, 55, 575.
- [61] Kloziński A., Sterzyński T.: *Polimery* **2007**, 52, 583.
- [62] Kloziński A., Sterzyński T.: *Polimery* **2007**, 52, 855.
- [63] Kloziński A., Sterzyński T.: *Polimery* **2005**, 50, 42.
- [64] Barczewski M., Barczewski R., Sterzyński T.: *Journal of Polymer Engineering* **2012**, 32, 335.
<http://dx.doi.org/10.1515/polyeng-2011-0157>
- [65] Gahleitner M.: *Progress in Polymer Science* **2001**, 26, 895. [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00011-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00011-9)
- [66] Peirotti M.B., Deiber J.A.: *Latin American Applied Research* **2003**, 33, 185.

- [67] Tuminello W.H.: *Rheology Bulletin* **2000**, 69, 1.
- [68] von Ruymbeke E., Keunings R., Bailly C.: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2002**, 105, 153.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0377-0257\(02\)00080-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0377-0257(02)00080-0)
- [69] Costello B.: *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society* **2005**, 13, 61.
- [70] Jackson J.K., De Rosa M.E., Winter H.H.: *Macromolecules* **1994**, 27, 2426.
<http://dx.doi.org/10.1021/ma00087a010>
- [71] Kalyon D.M., Gevgilili H.: *Journal of Rheology* **2003**, 47, 683. <http://dx.doi.org/10.1122/1.1562156>
- [72] Lawal A., Kalyon D.M.: *Polymer Engineering and Science* **1994**, 34, 1471.
<http://dx.doi.org/10.1002/pen.760341906>
- [73] Son Y., Martys N.S., Hagedorn J.G., Migler K.B.: *Macromolecules* **2003**, 36, 5825.
<http://dx.doi.org/10.1021/ma0343986>
- [74] Sentmanat M., Wang B.N., McKinley G.H.: *Journal of Rheology* **2005**, 49, 585.
<http://dx.doi.org/10.1122/1.1896956>
- [75] Joshi Y.M., Denn M.M.: *Rheology Reviews* **2004**, 1.
- [76] Delgadillo-Velazquez O., Hatzikiriakos S.G., Sentmanat M.: *Rheologica Acta* **2008**, 47, 19.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00397-007-0193-8>
- [77] Kasehagen L.J., Macosko C.W.: *Journal of Rheology* **1998**, 42, 1303. <http://dx.doi.org/10.1122/1.550892>
- [78] Sentmanat M.L.: *Rheologica Acta* **2004**, 43, 657.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00397-004-0405-4>
- [79] Sentmanat M.L., Muliawan E.B., Hatzikiriakos S.G.: *Rheologica Acta* **2004**, 44, 1.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00397-004-0398-z>
- [80] Mooney M.: *Journal of Rheology* **1931**, 2, 210.
<http://dx.doi.org/10.1122/1.2116364>
- [81] Cogswell F.N.: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1977**, 2, 37.
[http://dx.doi.org/10.1016/0377-0257\(77\)80031-1](http://dx.doi.org/10.1016/0377-0257(77)80031-1)
- [82] Aalaie J., Rahmatpour A., Maghami S.: *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* **2007**, 46, 877.
<http://dx.doi.org/10.1080/00222340701389100>
- [83] Yin Q., Dong A., Wang J., Yin Y.: *Polymer Composites* **2008**, 29, 745. <http://dx.doi.org/10.1002/pc.20456>
- [84] Delgadillo-Velázquez O., Hatzikiriakos S.G.: *Polymer Engineering and Science* **2007**, 47, 1317.
<http://dx.doi.org/10.1002/pen.20811>
- [85] Czaja K.: „Polietylen”, WNT, Warszawa 2005.
- [86] Janzen J., Colby R.H.: *Journal of Molecular Structure* **1999**, 485–486, 569.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860\(99\)00097-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860(99)00097-6)
- [87] Achilleos R., Georgiou G.C., Hatzikiriakos S.G.: *Applied Rheology* **2002**, 12, 88.
<http://dx.doi.org/10.3933/AppRheol-12-88>
- [88] Adewale K.P., Leonov A.I.: *Rheologica Acta* **1997**, 36, 110. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00366817>
- [89] Boukellal G., Hertel D., Valette R. i in.: *International Journal of Material Forming* **2008**, 1, Suppl 1, 687.
<http://dx.doi.org/10.1007/s12289-008-0308-5>
- [90] Atwood B.T., Schowalter W.R.: *Rheologica Acta* **1989**, 28, 134. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01356974>
- [91] Wilhelm M.: *Macromolecular Materials and Engineering* **2002**, 287, 83.
[http://dx.doi.org/10.1002/1439-2054\(20020201\)287:2<83::AID-MAME83>3.0.CO;2-B](http://dx.doi.org/10.1002/1439-2054(20020201)287:2<83::AID-MAME83>3.0.CO;2-B)
- [92] Filipe S., Vittorias I., Wilhelm M.: *Macromolecular Materials and Engineering* **2008**, 293, 57.
<http://dx.doi.org/10.1002/mame.200700194>
- [93] Palza H., Naue I.F.C., Wilhelm M.: *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, 30, 1799.
<http://dx.doi.org/10.1002/marc.200900296>
- [94] Dingenouts N., Wilhelm M.: *Korea-Australia Rheology Journal* **2010**, 22, 317.
- [95] Palza H., Naue I.F.C., Wilhelm M. i in.: *KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe* **2010**, 63, 456.