

# Zastosowanie techniki pomiarowej typu *in-line* do oceny właściwości reologicznych kompozytów polietylenu z węglanem wapnia

Arkadiusz Kloziński<sup>1),\*</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.788](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.788)

**Streszczenie:** Przedstawiono wyniki badań właściwości reologicznych kompozytów polietylenu małej gęstości (PE-LD), z dodatkiem handlowego niemodyfikowanego węglanu wapnia ( $\text{CaCO}_3$  7, 14, 21 i 28 % mas.), wytworzonych w procesie wytłaczania dwuślimakowego. Pomiary przeprowadzono przy użyciu reometru wytłaczarkowego typu *in-line*, z zastosowaniem cylindrycznych dysz pomiarowych o różnym stosunku  $L/D$ . Oceny właściwości reologicznych kompozytów dokonano na podstawie modelu potęgowego Ostwalda-de Waele'a. Określono wpływ dodatku  $\text{CaCO}_3$  na gęstość wytworzonych kompozytów w warunkach przetwórczych (charakterystyki  $p-v-T$ ) oraz na ich masowy wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*). Zastosowanie techniki pomiarowej typu *in-line* umożliwiło wyznaczenie: naprężenia stycznego, szybkości ścinania, wykładnika płynięcia, poprawki Rabinowitscha, poprawki Bagleya, krzywych płynięcia oraz krzywych lepkości badanych tworzyw polimerowych w rzeczywistych warunkach procesu wytłaczania.

**Słowa kluczowe:** polietylen, węglan wapnia, reologia *in-line*, *MFR*, wykładnik płynięcia, krzywa lepkości, poprawka Rabinowitscha, poprawka Bagleya.

## Application of *in-line* measurement technique for evaluation of rheological properties of polyethylene/calcium carbonate composites

**Abstract:** The results of investigations of the rheological properties of composites based on low density polyethylene (PE-LD) with commercial unmodified calcium carbonate (7, 14, 21 and 28 wt %  $\text{CaCO}_3$ ), produced using twin-screw extrusion process, are presented. The measurements were carried out using *in-line* extrusion rheometer with cylindrical measuring nozzles with different ratio of  $L/D$ . The rheological properties of the composites were evaluated using the Ostwald-de Waele power law model. The effects of the addition of  $\text{CaCO}_3$  on the density of the resulting composites under the processing conditions ( $p-v-T$  characteristics) and the melt mass flow rate (*MFR*) were also investigated. The use of *in-line* technique allowed for the determination of rheological parameters of the composites such as shear stress, shear rate, flow exponent, Rabinowitsch and Bagley corrections, flow and viscosity curves in real conditions of the extrusion process.

**Keywords:** polyethylene, calcium carbonate, *in-line* rheology, *MFR*, flow exponent, viscosity curve, Rabinowitsch correction, Bagley correction.

Ciągły wzrost zapotrzebowania na nowe materiały stanowi jeden z głównych czynników rozwoju przemysłu tworzyw polimerowych oraz badań prowadzonych przez liczne jednostki naukowe w zakresie otrzymywania, modyfikacji i przetwórstwa związków wielkocząsteczkowych. Właściwości polimerów, zwłaszcza mechaniczne i termiczne, można modyfikować z za-

stosowaniem metod chemicznych lub fizycznych [1]. Obecnie najczęściej wykorzystywana jest modyfikacja fizyczna, polegająca na mieszaniu w stanie stopionym polimeru z innymi polimerami lub mieszaniu polimerów z napełniaczem/napełniaczami (kompozyty polimerowe) [1, 2]. Jest to najbardziej ekonomiczna technika otrzymywania materiałów o zaplanowanej strukturze i żądanych właściwościach użytkowych [1]. W omawianych kompozytach polimer stanowi podstawowy składnik strukturalny – osnowę kompozycji. W skład kompozytu wchodzi również materiał wzmacniający, którym mogą być włókna lub napełniacze proszkowe [3]. W praktyce przemysłowej stosuje się wiele bardzo

<sup>1)</sup> Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Polimerów, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań.

<sup>\*</sup> Autor do korespondencji; e-mail: [Arkadiusz.Klozinski@put.poznan.pl](mailto:Arkadiusz.Klozinski@put.poznan.pl)

różnorodnych napełniaczy, klasyfikowanych na podstawie różnych kryteriów, m.in. pochodzenia napełniacza, jego postaci itd. Szczegółowy opis napełniaczy wykorzystywanych w modyfikacji polimerów przedstawiono w literaturze [1–4].

Jeden z najczęściej stosowanych napełniaczy proszkowych stanowi tani węgiel wapnia ( $\text{CaCO}_3$ , kreda) redukujący koszty wytwarzania produktu [5], a jednocześnie ułatwiający przetwórstwo, zwiększający wytrzymałość termiczną i poprawiający jakość powierzchni materiału;  $\text{CaCO}_3$  używa się też w celu nadania sztywności gotowym wyrobom. Innym ważnym parametrem napełniaczy kredowych jest białosc węgla wapnia. Wskaźnik ten ma duże znaczenie zwłaszcza w produkcji wyrobów barwionych na kolor biały. Dodatek do osnowy polimerowej napełniacza na bazie węgla wapnia poprawia tzw. krycie, w wypadku farb i lakierów pozwala na zmniejszenie ilości dozowanych drogich koncentratów barwiących [6]. Węgiel wapnia jest wykorzystywany w bardzo wielu aplikacjach w produkcji folii tworzywowych. Dodatek do polimeru  $\text{CaCO}_3$  wpływa na zwiększenie wydajności linii produkcyjnej i zmniejszenie zużycia surowców polimerowych, a jednocześnie uzyskanie większej sztywności oraz odporności folii na rozdarcie i przebicie. Obecność w kompozycji węgla wapnia decyduje także o specyficznych właściwościach wytworzonych folii papieropodobnych [7, 8] i mikroporowatych [9]. Tematem licznych prac badawczych był wpływ dodatku  $\text{CaCO}_3$  na właściwości reologiczne, termiczne i mechaniczne poliolefin (polietylenu, polipropylenu), zależny m.in. od zawartości napełniacza, wymiarów jego cząstek oraz sposobu modyfikacji [3, 10–17]. Przetwarzalność kompozytów zawierających węgiel wapnia, oceniana na podstawie wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia (*MFR*), pogarsza się wraz z zawartością napełniacza w kompozycji [10]. Jak jednak wykazali Jakubowska [7] i Upadhyay [17], lepkość kompozytów zawierających  $\text{CaCO}_3$  zależy nie tylko od udziału napełniacza, ale także od zastosowanej w badaniach szybkości ścinania, przy czym zjawisko to dotyczy nie tylko węgla wapnia, ale jest charakterystyczne dla oddziaływań polimer-napełniacz w zmiennych warunkach przepływu ścinającego [18]. Zróżnicowany wpływ węgla wapnia na *MFR* oraz lepkość kompozycji polimerowej obrazują także wartości momentu obrotowego urządzeń pomiarowych, umożliwiając tym samym bezpośrednią ocenę energetycznego aspektu procesów technologicznych [19]. Da Silva [11] wykazał, że mały dodatek  $\text{CaCO}_3$  (5 lub 10 % mas.) do polipropylenowej osnowy powoduje zmniejszenie wartości stabilnego momentu obrotowego mieszalnika okresowego, w porównaniu z momentem obrotowym uzyskanym w procesie mieszania czystego polipropylenu. Większe opory występują natomiast w wypadku mieszania składników kompozytu napełnionego 15 % mas.  $\text{CaCO}_3$ .

Dodatek węgla wapnia, zwłaszcza o nanometrycznym wymiarze cząstek, do polietylenowej osnowy wpły-

wa na zmianę stopnia krystaliczności ( $\uparrow$ ) oraz wartości temperatury topnienia ( $\downarrow$ ) i krystalizacji ( $\uparrow$ ) kompozytu [12, 16], a także jego właściwości wytrzymałościowych: zwiększa sztywność (wartość modułu Younga), wytrzymałość na zerwanie, zmniejsza wydłużenie przy zerwaniu [11–13, 16] oraz udarność [16].

Warunkiem niezbędnym do prowadzenia procesów przetwórczych jest uzyskanie odpowiednich właściwości reologicznych polimerowych materiałów przeznaczonych do przetwórstwa, a także utrzymanie stałości tych cech w trakcie trwania procesu technologicznego. Znamiona charakterystyka przetwórcza surowca pozwala na odpowiedni dobór parametrów procesu, takich jak temperatura i ciśnienie [20]. Analiza zachowania się polimeru w toku przetwórstwa stanowi podstawę kontroli procesu – jego stabilności oraz jakości uzyskanego produktu [20–22]. Oceny właściwości reologicznych materiałów polimerowych dokonuje się przy użyciu reometrów (obrotowych, kapilarnych, rozciągających). Przepływy w kanałach pomiarowych reometrów kapilarnych wykazują największe podobieństwo do przepływów w kanałach narzędzi przetwórczych (kanały form wtryskowych, głowice wytłaczarskie) [23], poszukuje się więc nowych rozwiązań umożliwiających uzyskanie zbliżonych warunków przepływu w układzie reometr kapilarny – proces technologiczny. Prace badawcze koncentrują się na poszerzeniu możliwości pomiarowych reometrów kapilarnych, wynikających ze sposobu ich zainstalowania, oraz prowadzeniu pomiarów i analizy zachowania się polimerów w rzeczywistych warunkach przetwórstwa [20, 23–30]. W zależności od sposobu zainstalowania reometrów kapilarnych pomiary dzieli się na: *off-line* (poza linią), *on-line* (równoległe do linii) oraz *in-line* (bezpośrednio w linii) [31–33]. Pomiary *off-line* są prowadzone z zastosowaniem tradycyjnych, stacjonarnych reometrów kapilarnych (do tej grupy można również zaliczyć pomiary przy użyciu plastometru obciążnikowego) na małej próbce materiału, z przesunięciem w czasie w odniesieniu do procesu przetwórczego [31]. Pomiary typu *on-line* są prowadzone równoległe do realizowanego procesu technologicznego – najczęściej wytłaczania [33–35] – a kontroli jest poddawana część uplastycznionego polimeru. Kompleksową charakterystykę reologiczną w warunkach przetwórstwa umożliwiają natomiast pomiary reologiczne typu *in-line*, w których cały strumień stopionego polimeru przechodzi przez układ pomiarowy [32] znajdujący się bezpośrednio w urządzeniu przetwórczym (wytłaczarka, wtryskarka), dzięki czemu jest możliwa charakterystyka materiału w warunkach przetwórstwa, kontrola przebiegu procesu technologicznego, jego optymalizacja i sterowanie (temperatura, ciśnienie, lepkość) [36–38].

Charakterystyka reologiczna materiałów polimerowych, wyznaczona techniką *off-line* i *on-line*, może być wykorzystana w porównaniach względnych, ale zazwyczaj zawodzi w wypadku oceny bezpośrednich zależności technologicznych i może odbiegać od zachowania się polimerów w trakcie przetwórstwa [20, 34]. Zachowanie

polimeru w warunkach przetwórczych najlepiej obrazują techniki pomiarowe typu *in-line*.

Przegląd literatury z zakresu reologii polietylenowych kompozytów napełnianych cząstkami  $\text{CaCO}_3$  nie wykazał prac badawczych poświęconych kompleksowej ocenie parametrów reologicznych takich kompozytów na podstawie pomiarów typu *in-line*, prowadzonych w procesie wytłaczania. Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie możliwości badawczych reometru wytłaczarkowego wykorzystanych w charakterystyce przetwarzalności kompozytów polietylenu małej gęstości z dodatkiem 7, 14, 21 i 28 % mas. niemodyfikowanego węgla wapnia.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

– Polietylen małej gęstości (PE-LD) o nazwie handlowej Malen E (FGNX 23-D022, Basell Orlen Polyolefins Sp. z o.o.), o wartościach  $d = 0,924 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$ ,  $MFR_{(190^\circ\text{C}, 2,16 \text{ kg})} = 1,89 \pm 0,03 \text{ g/10 min}$  (oznaczonych w badaniach własnych), powszechnie stosowany do produkcji folii oraz pojemników metodą wytłaczania z rozdmuchiwaniami.

– Węgiel wapnia o nazwie handlowej OMYACARB 2-VA (Omya Sp. z o.o., Francja). Analiza struktury krystalograficznej napełniacza, wykonana przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego (WAXS) oraz programu XRAYAN, wykazała że OMYACARB 2-VA jest kalcytem. Zbadano też strukturę porowatą  $\text{CaCO}_3$  za pomocą aparatu ASAP 2420 firmy Micrometrics Instrument Co. Powierzchnia właściwa  $A_{\text{BET}}$  wyznaczona z wykorzystaniem równania izotermy BET, była równa  $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Średnia wielkość ziaren użytego  $\text{CaCO}_3$  ( $d_{50}$ ), oznaczona przy użyciu aparatu Mastersizer 3000 firmy Malvern Instruments Ltd., wynosiła  $3,86 \mu\text{m}$ .

### Homogenizacja kompozytów

Proces homogenizacji polietylenu z węglanem wapnia przeprowadzono z zastosowaniem laboratoryjnej linii wytłaczania (wytłaczarka dwuślimakowa firmy Zamak Mercator, model EH16.2D, o średnicy ślimaków  $d = 16 \text{ mm}$  i stosunku  $l/d = 40$ ). Uzyskano jednolity granulaty kompozytów zawierających 7, 14, 21 oraz 28 % mas. napełniacza, oznaczonych w dalszej części pracy jako: K7, K14, K21, K28.

### Metodyka badań

– Gęstość wytworzonych materiałów kompozytowych określano w warunkach otoczenia ( $\rho_{23}$ ) oraz w warunkach przetwórstwa ( $\rho_{p,T}$ ). W odniesieniu do wszystkich materiałów wyznaczano charakterystyki  $p$ - $v$ - $T$  w procesie izotermicznego sprężania za pomocą urządzenia  $pVT$  100 firmy SWO Polymertechnik GmbH (Niemcy). Na podstawie zależności  $p$ - $v$ - $T$  określano objętość właściwą, a następnie gęstość materiałów polimerowych w danych warunkach ciśnienia i temperatury ( $p$ ,  $T$ ), odpowiadających warunkom panującym podczas pomiarów reologicznych typu *in-line*. Wykorzystaną metodykę wyznaczania gęstości szczegółowo opisano w publikacji [24].

– Oznaczanie masowego wskaźnika szybkości płynięcia wytworzonych kompozytów na osnowie PE-LD przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 1133-1:2011, metodą A ( $190^\circ\text{C}$ ,  $2,16 \text{ kg}$ ), za pomocą plastometru obciążnikowego firmy Dynisco, model 4004.

– Charakterystyki reologiczne materiałów badawczych określano z zastosowaniem reometru wytłaczarkowego typu *in-line*, w którego skład wchodziła wytłaczarka jednoślimakowa firmy Mc Neil Akron, model Fairex, o średnicy ślimaka  $d = 25 \text{ mm}$  i stosunku  $l/d = 24$  oraz reologiczna głowica pomiarowa z wymiennymi dyszami [25]. Wykorzystywane dysze kołowe o różnej długości ( $L$ ) i średnicy kanału ( $D$ ) scharakteryzowano w tabeli 1. Pomiary prowadzono w określonych warunkach wartości temperatury stref grzejnych wytłaczarki, zgodnych z warunkami stosowanymi w przetwórstwie polietylenu małej gęstości. Temperatura stopionego tworzywa przed wejściem do kanału przepływowego dyszy w wypadku badanych materiałów wynosiła  $170 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Ocena właściwości reologicznych wytworzonych kompozytów przy użyciu reometru wytłaczarkowego opierała się na zależności objętościowego natężenia przepływu ( $\dot{Q}$ ) i całkowitego spadku ciśnienia ( $\Delta p$ ) na długości kanału dyszy pomiarowej. Objętościowe natężenie przepływu wyznaczano na podstawie wartości masowego natężenia przepływu ( $\dot{M}$ ) z uwzględnieniem gęstości badanego materiału polimerowego, określonej na podstawie wykresów  $p$ - $v$ - $T$ . Sterowanie szybkością obrotową ślimaka ( $v$ ) umożliwiało wywołanie określonego przepływu tworzywa w układzie uplastyczniającym wytłaczarki oraz w kanale dyszy pomiarowej, a także zmianę jego natężenia. Zastosowano szybkość obrotową ślimaka z zakresu  $0,17$ – $0,76 \text{ s}^{-1}$ .

Tabela 1. Wymiary stosowanych dysz pomiarowych

Table 1. Dimensions of measuring nozzles used in the study

Długość dyszy $L$ mm	Średnica dyszy $D$ mm	$L/D$	Średnica dyszy $D$ mm	$L/D$	Średnica dyszy $D$ mm	$L/D$
20	3	6,67	2	10	–	–
30	3	10,00	–	–	–	–
40	3	13,33	–	–	–	–
50	3	16,67	–	–	5	10

W poszczególnych punktach pomiarowych określano wartość naprężenia stycznego ( $\tau_w$ ), wg wzoru [26, 27, 39]:

$$\tau_w = \frac{\Delta p_c R}{2L} \quad (1)$$

gdzie:  $\Delta p_c$  – spadek ciśnienia na długości kanału (Pa),  $R$  – promień kanału (mm),  $L$  – długość kanału (mm).

Wartość nieskorygowanej szybkości ścinania wyznaczano z równania [26, 27, 39]:

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4\dot{Q}}{\pi R^3} \quad (2)$$

gdzie:  $\dot{\gamma}_a$  – szybkość ścinania płynu newtonowskiego (nieskorygowana) ( $s^{-1}$ ),  $\dot{Q}$  – objętościowe natężenie przepływu ( $m^3/s$ ).

Jak wiadomo, szybkość ścinania w wypadku płynu nienewtonowskiego (badane kompozyty wykazują cechy płynów nienewtonowskich), nie jest równa szybkości ścinania w danym punkcie płynu newtonowskiego. Określenie tego parametru na podstawie doświadczalnych wyników jest możliwe dzięki poprawce Rabinowitscha [40]. Po jej uwzględnieniu równanie (2) opisujące szybkość ścinania przy ścianie kapilary, oparte na modelu potęgowym Ostwalda-de Waele'a, przybiera postać [26, 27, 39, 41, 42]:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4\dot{Q}}{\pi R^3} \left( \frac{3n+1}{4n} \right) \quad (3)$$

gdzie:  $\dot{\gamma}_w$  – szybkość ścinania płynu nienewtonowskiego, zwana szybkością skorygowaną ( $s^{-1}$ ),  $(3n+1)/4n = Ra$  – poprawka Rabinowitscha,  $n$  – wykładnik płynięcia (/) [26, 39, 43, 44].

Wykładnik płynięcia wyznaczano zgodnie z procedurą obliczeniową opisaną szczegółowo w literaturze [26, 39]. W odniesieniu do polietylenu oraz każdego wytworzonego kompozytu określano wartość wykładnika płynięcia i poprawki Rabinowitscha, a także przebiegi nieskorygowanych oraz skorygowanych krzywych płynięcia i lepkości podczas przepływu przez wszystkie za-

stosowane w badaniach dysze. Lepkość skorygowaną obliczano z zależności:

$$\eta_w = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad (4)$$

Wykorzystanie dysz o różnym stosunku  $L/D$  pozwoliło na korektę naprężenia stycznego dzięki wprowadzeniu poprawki Bagleya ( $e_B$ ). Wartość  $e_B$  wyznaczano na podstawie wyników pomiarów wykonanych przy użyciu dysz o stałej średnicy, tj.  $D = 3$  mm i zmiennej długości  $L = 20, 30, 40$  oraz  $50$  mm, zgodnie z procedurą pomiarowo-obliczeniową opisaną w [25, 39].

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyznaczanie charakterystyki reologicznej wytworzonych kompozytów w pomiarach typu *in-line*, poprzedzono oceną wpływu dodatku węgla wapnia na podstawowe właściwości przetwórcze wytworzonych na osnowie polietylenu kompozytów: gęstość oraz masowy wskaźnik szybkości płynięcia.

### Gęstość kompozytów

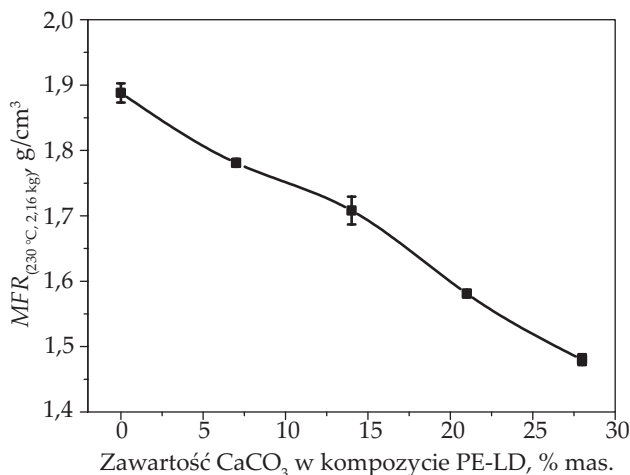
Dodatek węgla wapnia spowodował naturalne zwiększenie gęstości kompozytów, proporcjonalnie do zawartości napełniacza, od  $0,924$   $g/cm^3$  dla PE-LD, do wartości  $1,807$   $g/cm^3$  – kompozytu K28, zawierającego 28 % mas.  $CaCO_3$ .

Zmiany gęstości w warunkach otoczenia przełożyły się bezpośrednio na zmiany jej wartości w warunkach przetwórczych ( $Q_p, T$ ). Określenie szybkości ścinania wymaga znajomości objętościowego natężenia przepływu, uwzględniającego zmiany gęstości ( $\dot{Q} = \dot{M}/Q_p, T$ ). Jak wykazano w publikacji [24] pomiary reologiczne prowadzone przy użyciu urządzeń nieuwzględniających ściślności materiału polimerowego wymagają wyznaczenia zmian gęstości w warunkach rozpatrywanego przepływu. Podczas przepływu przez kapilarę reometru wytła-

**T a b e l a 2.** Zakresy zmiany ciśnienia i odpowiadające im zmiany gęstości w pomiarach reologicznych typu *in-line*

**T a b l e 2.** Ranges of pressure changes and corresponding density variations in *in-line* rheological measurements

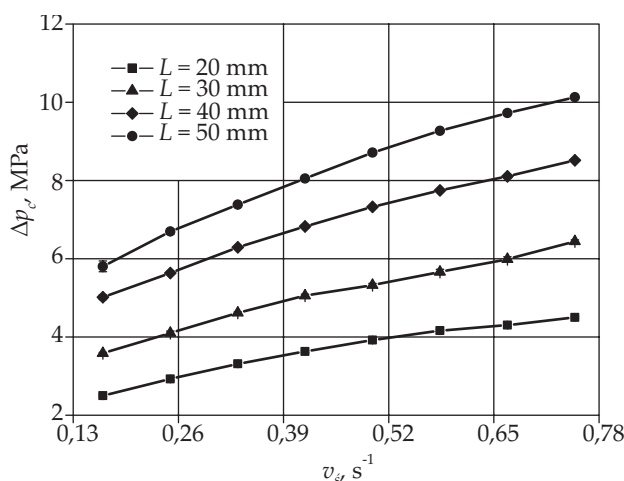
Wymiary $D, L, mm$	PE-LD		K7		K14		K21		K28	
	$\Delta p_c$ MPa	$Q_{(p, T)}$ $kg/m^3$	$\Delta p_c$ MPa	$Q_{(p, T)}$ $kg/m^3$	$\Delta p_c$ MPa	$Q_{(p, T)}$ $kg/m^3$	$\Delta p_c$ MPa	$Q_{(p, T)}$ $kg/m^3$	$\Delta p_c$ MPa	$Q_{(p, T)}$ $kg/m^3$
$D = 2$ $L = 20$	5,6–9,2	770,9–772,6	5,7–9,6	831,8–833,5	6,2–10,2	861,6–863,4	6,8–10,9	904,9–907,1	7,7–11,8	974,9–977,3
$D = 3$ $L = 20$	2,3–4,2	769,4–770,2	2,1–4,2	830,2–831,1	2,5–4,5	860,0–860,8	2,7–5,0	902,6–903,9	2,8–5,2	972,1–973,5
$D = 3$ $L = 30$	3,1–5,6	769,7–770,9	3,5–6,0	830,8–831,9	3,6–6,4	860,4–861,7	4,0–7,0	903,3–905,0	4,3–7,8	972,9–974,9
$D = 3$ $L = 40$	4,1–7,1	770,2–771,6	4,6–8,0	831,3–832,8	4,9–8,5	861,0–862,6	5,3–9,2	904,0–906,2	6,0–10,1	974,0–976,2
$D = 3$ $L = 50$	4,7–8,1	770,5–772,1	5,7–9,4	831,8–833,5	5,8–10,1	861,4–863,3	6,3–10,9	904,6–907,1	6,9–12,1	974,4–977,4
$D = 5$ $L = 50$	1,6–2,9	769,0–769,7	1,9–3,0	830,1–830,6	2,0–3,4	859,7–860,4	2,0–3,6	902,3–903,1	2,2–4,1	971,8–972,8



Rys. 1. Zależność  $MFR$  od zawartości  $CaCO_3$  w wytworzonych kompozytach PE-LD

Fig. 1. Dependence of  $MFR$  on  $CaCO_3$  content in produced PE-LD composites

czarkowego (w warunkach stałej temperatury pomiaru) na gęstość wpływa wartość spadku ciśnienia warunkowanego wymiarami kanału dyszy. W tabeli 2 zestawiono zakresy zmian całkowitego spadku ciśnienia ( $\Delta p_c$ ) oraz odpowiadające im zmiany gęstości podczas przepływu analizowanych materiałów polimerowych przez zastosowane w badaniach dysze pomiarowe. Największe wartości  $\Delta p_c$  zaobserwowano w czasie przepływu uplastycznionych tworzyw polimerowych przez dyszę o długości  $L = 20$  mm i średnicy  $D = 2$  mm oraz  $L = 50$  mm i  $D = 3$  mm, co wpłynęło na największe zmiany gęstości zarówno kompozytów, jak i polietylenu. Przykładowo, podczas przetwarzania kompozytu K28 (dysza  $L = 20$  mm i  $D = 2$  mm), przy zmiennym ciśnieniu od



Rys. 2. Wykres zależności całkowitego spadku ciśnienia ( $\Delta p_c$ ) od szybkości obrotowej ślimaka ( $v_s$ ) kompozytu K14 podczas przepływu przez dysze o wymiarach  $D = 3$  mm i  $L = 20, 30, 40, 50$  mm  
Fig. 2. Plot of total pressure drop ( $\Delta p_c$ ) versus tangential velocity of a screw ( $v_s$ ) for K14 composite using nozzles of  $D = 3$  mm and  $L = 20, 30, 40$  and  $50$  mm

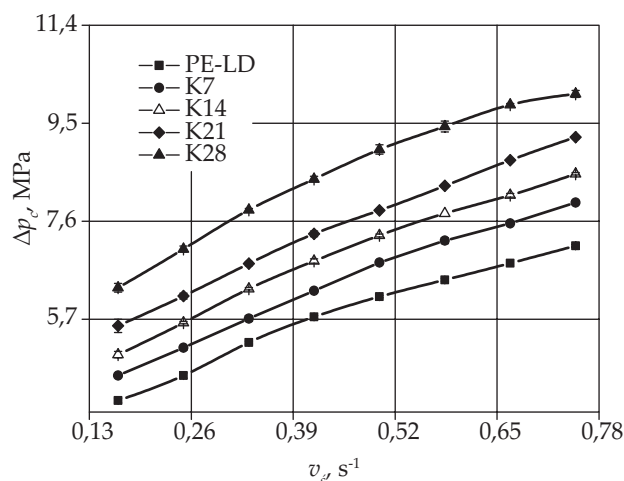
7,7 do 12,1 MPa zmiana gęstości wynosiła 3,0 kg/m<sup>3</sup>. Najmniejsze zmiany gęstości badanych materiałów zauważono w czasie ich przepływu przez dyszę o długości  $L = 50$  mm i średnicy  $D = 5$  mm, co było konsekwencją występowania najmniejszych zmian ciśnienia ( $\Delta p_c$ ).

### Masowy wskaźnik szybkości płynięcia ( $MFR$ )

Rysunek 1 przedstawia zmiany wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia w funkcji zawartości węgla wapnia. Zgodnie z danymi literaturowymi [10, 45] wartość  $MFR$  kompozytów PE-LD/ $CaCO_3$  maleje proporcjonalnie wraz z zawartością węgla wapnia. Dodatek napelnacza powoduje pogorszenie przetwarzalności kompozytów ( $MFR \downarrow$ ) na skutek wzrostu lepkości ( $\eta \uparrow$ ), a tym samym zwiększenia oporów przepływu [7, 19, 46]. Małe wartości błędów w pomiarach  $MFR$  mogą świadczyć o dobrej homogenizacji wytworzonych kompozycji.

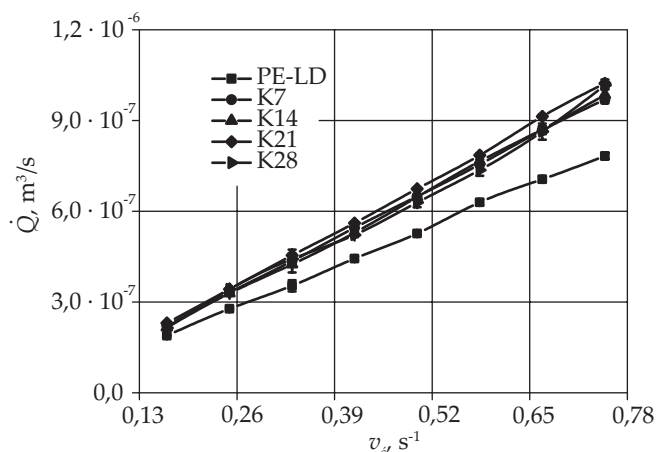
### Charakterystyka pracy reometru wytłaczarkowego

W celu scharakteryzowania pracy reometru wytłaczarkowego oraz uzyskania danych pomiarowych służących do określenia wartości naprężenia stycznego i szybkości ścinania, w odniesieniu do wszystkich badanych tworzyw polimerowych oraz zastosowanych w pomiarach dysz wyznaczono krzywe zależności rzeczywistego spadku ciśnienia od szybkości obrotowej ślimaka [ $\Delta p_c = f(v_s)$ ] oraz objętościowego natężenia przepływu w funkcji szybkości obrotowej ślimaka [ $\dot{Q} = f(v_s)$ ]. Rysunek 2 przedstawia zależność  $\Delta p_c = f(v_s)$  kompozytu K14 podczas przepływu przez dysze o średnicy  $D = 3$  mm i długości  $L = 20, 30, 40$  oraz  $50$  mm. Z przebiegu krzywych wynika, że wartość  $\Delta p_c$  zwiększa się zarówno



Rys. 3. Wykres zależności całkowitego spadku ciśnienia ( $\Delta p_c$ ) od szybkości obrotowej ślimaka ( $v_s$ ) badanych tworzyw polimerowych podczas przepływu przez dyszę o wymiarach  $D = 3$  mm i  $L = 40$  mm

Fig. 3. Plot of total pressure drop ( $\Delta p_c$ ) versus tangential velocity of a screw ( $v_s$ ) for tested polymer materials using nozzle of  $D = 3$  mm and  $L = 40$  mm



Rys. 4. Wykres zależności objętościowego natężenia przepływu ( $Q$ ) od szybkości obrotowej ślimaka ( $v_s$ ) badanych tworzyw polimerowych podczas przepływu przez dyszę o wymiarach  $D = 3$  mm i  $L = 50$  mm

Fig. 4. Plot of volume flow rate ( $Q$ ) versus tangential velocity of a screw ( $v_s$ ) for tested polymer materials using nozzle of  $D = 3$  mm and  $L = 50$  mm

ze wzrostem szybkości obrotowej ślimaka, jak i przy  $v_s = \text{const.}$  ze zwiększającą się długością dyszy. Taka zależność jest związana ze zmieniającymi się w różnych kanałach dyszy oporami przepływu.

Podobne zależności uzyskano w wypadku wszystkich badanych materiałów. Zwiększenie oporów przepływu tworzywa polimerowego w głowicy wylączarskiej, spowodowany dodatkiem do PE-LD napełniacza, zwiększa też energochłonność procesu technologicznego, jednocześnie zwiększa jego stabilność i efektywność [47]. Na rys. 3 przedstawiono zmiany przebiegu zależności  $\Delta p_c = f(v_s)$  wynikające z dodatku  $\text{CaCO}_3$  do osnowy PE-LD podczas przepływu tworzywa przez dyszę o średnicy  $D = 3$  mm i  $L = 40$  mm.

Nie stwierdzono wpływu zwiększania zawartości węgla wapnia na wartości objętościowego natężenia przepływu kompozytów. Nie zaobserwowano też wpływu wymiarów kanału dysz pomiarowych na wartość  $Q$ . Jak wynika z położenia krzywych przedstawionych na rys. 4, dodatek  $\text{CaCO}_3$  powoduje wzrost wartości  $Q$  w stosunku do  $Q$  nienapełnionego PE-LD, nie obserwuje się jednak proporcjonalnych przesunięć krzywych  $Q = f(v_s)$  wraz ze zwiększającą się zawartością  $\text{CaCO}_3$ . W odniesieniu do określonych, stałych szybkości obrotowych ślimaka, wartości  $Q$  są zbliżone, niezależnie od zawartości napełniacza w kompozycie.

### Właściwości reologiczne

Pomiarowe zakresy szybkości ścinania w reometrach kapilarnych typu *off-line* są uwarunkowane wartością siły przesuwności tłoka oraz wymiarami zastosowanych dysz [48]. W wypadku reometrów typu *in-line* o zakresie  $\dot{\gamma}_a$  również decyduje charakterystyka dysz, ale przede wszystkim – wydajność i specyfika działania układu uplastyczniają-

T a b e l a 3. Uzyskiwane wartości nieskorygowanej szybkości ścinania ( $\dot{\gamma}_a$ ) w zależności od wymiarów dyszy ( $D, L$ )

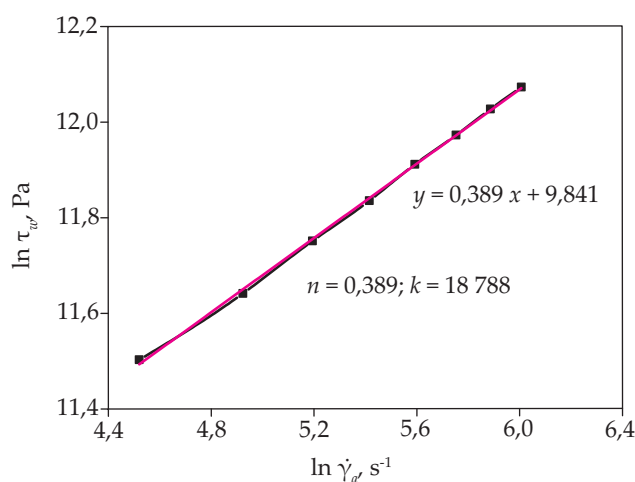
T a b l e 3. Dependence of uncorrected shear rate ( $\dot{\gamma}_a$ ) on nozzle dimensions ( $D, L$ )

Długość dyszy $L$ , mm	Średnica dyszy $D$ , mm	$L/D$	$\dot{\gamma}_a$ , $\text{s}^{-1}$
20	3	6,67	80–357
30	3	10,00	83–367
40	3	13,33	82–381
50	3	16,67	84–366
20	2	10,00	265–1250
50	5	10,00	20–77

cego [26, 27, 49]. Wykorzystanie w reometrze wylączarskim typu *in-line* głowicy z wymiennymi dyszami pozwoliło na charakterystykę reologiczną kompozytów w szerokim zakresie sił ścinających. W przyjętym zakresie szybkości obrotowej ślimaka ( $0,17$ – $0,76$   $\text{s}^{-1}$ ), wartości  $\dot{\gamma}_a$  mieściły się w przedziale  $20$ – $1250$   $\text{s}^{-1}$ . W wypadku każdej z zastosowanych dysz uzyskano różne wartości nieskorygowanej szybkości ścinania (tabela 3). Największe wartości nieskorygowanej szybkości ścinania obserwowano podczas przepływu badanych materiałów przez dyszę o średnicy  $D = 2$  mm i długości  $L = 20$  mm, natomiast najmniejsze – podczas przepływu przez dyszę o średnicy  $D = 5$  mm i długości  $L = 50$  mm.

### Wkładnik płynięcia, poprawka Rabinowitscha

Uwzględnienie poprawki Rabinowitscha ( $Ra$ ) wprowadza korektę wartości szybkości ścinania, co umożliwia w warunkach prowadzonych pomiarów reologicznych przejście w obszar charakterystyk cieczy nienewtonowskich. W celu określenia wartości  $Ra$  wyznaczono prze-



Rys. 5. Wykres zależności naprężenia stycznego ( $\tau_w$ ) od nieskorygowanej szybkości ścinania ( $\dot{\gamma}_a$ ), w podwójnie logarytmicznym układzie współrzędnych, kompozytu K28 podczas przepływu przez dyszę o wymiarach  $D = 3$  mm i  $L = 30$  mm

Fig. 5. Plot of shear stress ( $\tau_w$ ) versus uncorrected shear rate ( $\dot{\gamma}_a$ ) in double-logarithmic coordinate system for K28 composite and nozzle of diameter  $D = 3$  mm and length  $L = 30$  mm

T a b e l a 4. Wartości wykładnika płynięcia ( $n$ ) i poprawki Rabinowitscha ( $Ra$ ) badanych tworzyw polimerowychT a b l e 4. Values of power law index ( $n$ ) and Rabinowitsch correction ( $Ra$ ) of tested polymer materials

Wymiary dyszy $D, L, \text{mm}$	PE-LD		K7		K14		K21		K28	
	$n$	$Ra$	$n$	$Ra$	$n$	$Ra$	$n$	$Ra$	$n$	$Ra$
$D = 2$ $L = 20$	0,334	1,499	0,339	1,487	0,344	1,477	0,323	1,524	0,293	1,659
$D = 3$ $L = 20$	0,408	1,363	0,466	1,286	0,428	1,334	0,441	1,317	0,452	1,303
$D = 3$ $L = 30$	0,394	1,385	0,378	1,411	0,396	1,381	0,387	1,396	0,389	1,393
$D = 3$ $L = 40$	0,388	1,394	0,362	1,441	0,382	1,393	0,375	1,413	0,361	1,439
$D = 3$ $L = 50$	0,386	1,398	0,351	1,462	0,373	1,420	0,369	1,428	0,367	1,431
$D = 5$ $L = 50$	0,409	1,361	0,384	1,401	0,398	1,378	0,412	1,357	0,416	1,351

biegi krzywych płynięcia wszystkich badanych tworzyw polimerowych podczas ich przepływu przez dysze o różnych wymiarach. Następnie z przebiegów nieskorygowanych krzywych płynięcia, znajdujących się w podwójnym układzie logarytmicznym, określono wartość wykładnika płynięcia. Na rys. 5 przedstawiono przykładową krzywą płynięcia kompozytu K28, wyznaczoną podczas przepływu przez dyszę o średnicy  $D = 3 \text{ mm}$  i długości  $L = 30 \text{ mm}$ , oraz odpowiadające jej równanie regresji liniowej, wykładnik płynięcia ( $n$ ) oraz współczynnik konsystencji ( $k$ ). Wartość wykładnika płynięcia, na którego podstawie wyznaczono poprawkę Rabinowitscha, odpowiada współczynnikowi kierunkowemu prostej  $\ln \tau_w = f \ln(\dot{\gamma}_a)$ . Natomiast współczynnik konsystencji stanowi punkt przecięcia prostej z osią rzędnych.

W każdym wypadku wartość  $n < 1$ , co potwierdza, że badane uplastycznione tworzywa polimerowe zalicza się do cieczy nienewtonowskich rozrzedzanych ścinaniem. Dokładne wartości wykładnika płynięcia oraz odpowiadające im wartości poprawki Rabinowitscha badanych materiałów zestawiono w tabeli 4.

Według danych literaturowych [39, 49] wartość wykładnika płynięcia tworzyw termoplastycznych mieści się w przedziale 0,19–0,80, w takich granicach mieszczą się też wyznaczone w badaniach wartości. Dodatek węgla wapnia do osnowy polietylenowej wpłynął na zmianę lepkości kompozytu jednak nie zmienił jego charakteru. Wyznaczony współczynnik konsystencji będący miarą lepkości materiału [39, 48, 49] również był zgodny z danymi literaturowymi [39, 49], jego wartość mieściła się w przedziale  $1,08\text{--}9,36 \cdot 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n$ .

Z przedstawionych danych wynika (tabela 2), że wartość wykładnika płynięcia, a w konsekwencji poprawki Rabinowitscha jest zależna od wymiarów zastosowanych dysz. W wypadku dyszy o stałej średnicy ( $D = 3 \text{ mm}$ ) i długości  $L = 20, 30, 40$  lub  $50 \text{ mm}$  wartość wykładnika  $n$  maleje wraz z rosnącą długością dyszy. Natomiast wykładnik płynięcia badanych materiałów polimerowych przepływających przez dysze o stałej długości  $L$  i zmiennej średnicy rośnie wraz ze zwiększającą się średnicą. Takie same zależności

uzyskano w wyniku badań prowadzonych przy użyciu reometru wytłaczarkowego typu *in-line* polietylenu małej gęstości, polietylenu średniej gęstości oraz ich mieszaniny (50/50) [3]. Zmianę wartości wykładnika płynięcia autorzy tłumaczyli różnymi warunkami przepływu przez dysze o zmiennej charakterystyce  $L/D$ . To z kolei wpływa na zmianę zakresów szybkości ścinania i lepkości, a tym samym na zmianę przebiegu krzywej lepkości [39, 48, 50]. W niniejszej pracy wykazano zależność wartości wykładnika płynięcia badanego PE-LD i jego kompozytów od wymiarów kanału dyszy, a jednocześnie brak zależności  $n$  od dodatku  $\text{CaCO}_3$ .

Uwzględnienie poprawki Rabinowitscha w równaniu (3) określającym szybkość ścinania umożliwiło wyznaczenie przebiegów krzywych lepkości skorygowanej. W tabeli 5 zestawiono wartości nieskorygowanej ( $\dot{\gamma}_a$ ) i skorygowanej ( $\dot{\gamma}_w$ ) szybkości ścinania oraz odpowiadające im wartości nieskorygowanej ( $\eta_a$ ) i skorygowanej ( $\eta_w$ ) lepkości badanych materiałów, wyznaczone podczas przepływów przez zastosowane w badaniach dysze pomiarowe.

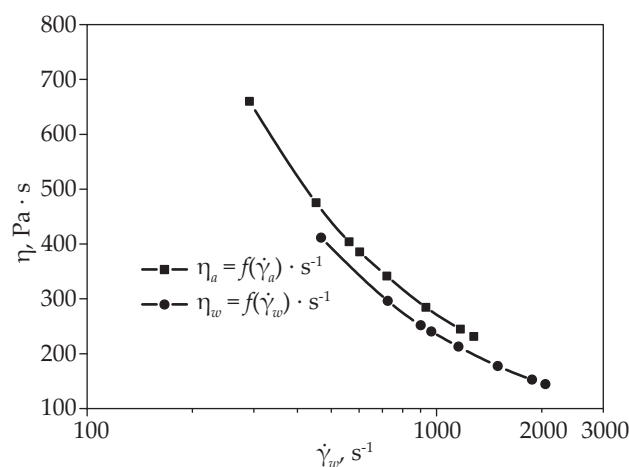
Rys. 6. Krzywa lepkości nieskorygowanej  $\eta_a = f(\dot{\gamma}_a)$  i lepkości skorygowanej  $\eta_w = f(\dot{\gamma}_w)$  kompozytu K28 podczas przepływu przez dyszę o wymiarach  $D = 2 \text{ mm}$  i  $L = 20 \text{ mm}$ Fig. 6. Apparent viscosity curve  $\eta_a = f(\dot{\gamma}_a)$  and corrected viscosity curve  $\eta_w = f(\dot{\gamma}_w)$  for K28 composite using nozzle of  $D = 2 \text{ mm}$  and  $L = 20 \text{ mm}$

Tabela 5. Parametry reologiczne:  $\dot{\gamma}_a, \dot{\gamma}_w, \eta_a, \eta_w$  badanych tworzyw polimerowychTable 5. Rheological parameters:  $\dot{\gamma}_a, \dot{\gamma}_w, \eta_a, \eta_w$  of tested polymer materials

Symbol próbki	Wymiary dyszy, mm		$\dot{\gamma}_a, s^{-1}$	$\dot{\gamma}_w, s^{-1}$	$\eta_a, Pa \cdot s$	$\eta_w, Pa \cdot s$
	D	L				
PE-LD	2	20	264–1240	396–1850	186–527	124–352
	3	20	93–395	126–539	394–942	289–691
	3	30	74–352	102–488	395–1048	285–757
	3	40	77–326	107–455	410–1009	294–724
	3	50	71–295	100–413	413–994	296–711
	5	50	17–82	23–111	901–2379	662–1750
K7	2	20	265–1250	393–1860	192–540	129–364
	3	20	80–357	102–460	444–982	345–764
	3	30	83–367	117–518	410–1045	290–740
	3	40	82–381	117–550	391–1060	272–736
	3	50	84–366	122–535	386–1014	264–694
	5	50	20–77	28–108	982–2322	701–1660
K14	2	20	279–1240	413–1840	206–553	139–374
	3	20	90–359	120–479	470–1042	352–781
	3	30	83–377	115–521	427–1078	309–781
	3	40	86–374	123–533	427–1090	299–763
	3	50	82–372	116–528	409–1066	288–751
	5	50	20–86	28–118	994–2428	722–1760
K21	2	20	298–1280	454–1950	214–573	140–376
	3	20	100–415	132–547	454–999	344–758
	3	30	92–407	128–568	430–1078	308–772
	3	40	89–392	131–579	441–1178	299–799
	3	50	87–386	124–551	425–1091	298–764
	5	50	20–88	27–120	1009–2487	743–1830
K28	2	20	292–1280	468–2050	231–660	144–412
	3	20	90–369	117–481	533–1148	409–881
	3	30	86–409	119–570	476–1249	342–897
	3	40	90–370	134–553	510–1318	342–883
	3	50	81–384	116–549	472–1270	330–887
	5	50	21–90	29–121	1131–2645	837–1960

Rysunek 6 przedstawia przykładowe wzajemne położenie krzywej lepkości nieskorygowanej  $\eta_a = f(\dot{\gamma}_a)$  oraz krzywej lepkości skorygowanej  $\eta_w = f(\dot{\gamma}_w)$  kompozytu K28 przepływającego przez dyszę o długości  $L = 20$  mm i średnicy  $D = 2$  mm. Przesunięcia krzywych obrazują wielkość korekty szybkości ścinania wprowadzonej poprawką Rabinowitscha. W wypadku wszystkich badanych tworzyw polimerowych przebiegi krzywych lepkości określonych w przedziałach szybkości ścinania były charakterystyczne dla nienewtonowskiego zakresu płynięcia [26, 39]. Uwzględnienie wykładnika płynięcia  $n = 0,293$  i odpowiadającej mu wartości poprawki Rabinowitscha  $Ra = 1,659$ , w odniesieniu do lepkości kompozytu K28 przepływającego przez dyszę o średnicy  $D = 2$  mm i długości  $L = 20$  mm, wprowadza korektę sięgającą 38 %. W odniesieniu do kompozytu K7, przepływającego przez dyszę o średnicy  $D = 3$  mm i długości  $L = 20$  mm, korekta uwzględniająca

wartość  $n = 0,466$  i odpowiednią poprawkę Rabinowitscha  $Ra = 1,286$  wynosi 22 %.

Z danych zestawionych w tabeli 5 wynika, że badane kompozyty wykazują lepkość większą niż nienapełniony polietylen (PE-LD), a wartość  $n$  zwiększa się z zawartością  $CaCO_3$ . Potwierdza to najczęściej obserwowaną prawidłowość – wzrost lepkości oporów przepływu w wyniku wprowadzenia do osnowy polimerowej napełniacza, tłumaczony występowaniem sił adhezji cząstek cieczy do powierzchni cząstek ciała stałego (w tym wypadku  $CaCO_3$ ), prowadzących do zwiększenia lepkiej dysypacji energii w cieczy [19]. Podczas przepływu PE-LD w warunkach skorygowanej szybkości ścinania mieszczącej się w przedziale  $23–1850 s^{-1}$ , lepkość skorygowana polimeru wynosiła  $1750–124 Pa \cdot s$ . W wypadku przepływu kompozytu K7, w warunkach skorygowanej szybkości ścinania równej  $28–1860 s^{-1}$ , jego lepkość skorygowana wynosi-



T a b e l a 6. Wartości poprawki Bagleya ( $e_B$ ) badanych tworzyw polimerowychT a b l e 6. Values of Bagley correction ( $e_B$ ) of tested polymer materials

Nieskorygowana szybkość ścinania $\dot{\gamma}_a, \text{s}^{-1}$	Symbol próbki				
	PE-LD	K7	K14	K21	K28
	Poprawka Bagleya ( $e_B$ )				
189	2,322	1,952	1,792	1,572	1,023
217	2,445	2,332	1,990	1,827	1,294
245	2,650	2,629	2,174	2,054	1,532
274	2,932	2,855	2,349	2,259	1,742
302	3,291	3,017	2,518	2,445	1,929
330	3,730	3,123	2,683	2,616	2,098
359	4,255	3,176	2,847	2,774	2,251
387	4,876	3,183	3,010	2,922	2,391
415	5,609	3,176	3,147	3,062	2,521

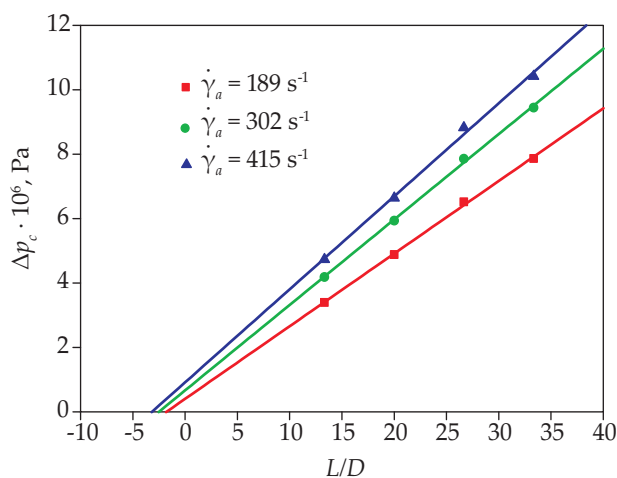
ła 1660–129 Pa · s. Kompozyt K28, zawierający największą ilość napełniacza (28 % mas.  $\text{CaCO}_3$ ), cechował się lepkością w zakresie 144–1960 Pa · s w warunkach przepływu z szybkością ścinania 2050–29 s<sup>-1</sup>. Zwiększenie lepkości wytworzonych kompozytów polimerowych, a także zwiększenie masowego wskaźnika szybkości płynięcia wraz ze wzrostem udziału napełniacza świadczą o pogorszeniu przetwarzalności polietylenu w wyniku dodatku węgla wapnia.

### Poprawka Bagleya

Możliwość wymiany cylindrycznych dysz pomiarowych w zastosowanej głowicy pozwala na dokonanie korekty naprężenia stycznego za pomocą poprawki Bagleya ( $e_B$ ), jak również na określenie wpływu dodatku węgla wapnia na spadki ciśnienia w odcinku wlotowym dyszy. Poprawkę Bagleya wyznaczono w odniesieniu do szybkości ścinania z przedziału 189–415 s<sup>-1</sup>. Wartość  $e_B$  odczy-

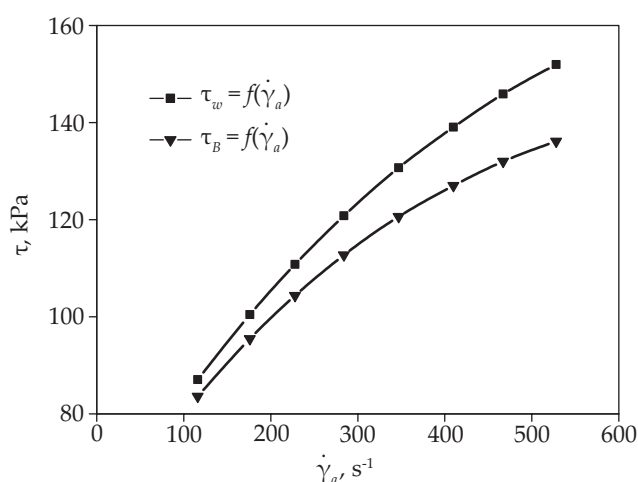
tano z tzw. wykresów Bagleya, zależności  $\Delta p_c = f(L/D)$  [51]. Przykładowy wykres Bagleya kompozytu K14 przedstawia rys. 7. Wyznaczone wartości poprawek Bagleya, odnoszące się do PE-LD i kompozytów PE-LD/ $\text{CaCO}_3$ , zestawiono w tabeli 6.

Wraz ze zwiększaniem wartości nieskorygowanej szybkości ścinania, a więc także objętościowego natężenia przepływu ( $\dot{Q}$ ), zwiększa się wartość  $e_B$ , zarówno w wypadku PE-LD, jak i kompozytów PE-LD/ $\text{CaCO}_3$ . Obserwowany wzrost stanowi efekt rosnących spadków ciśnienia na odcinku wlotowym dyszy [39, 52, 53]. W warunkach określonej szybkości ścinania wszystkie badane kompozyty K7–K28 wykazują mniejsze wartości  $e_B$  niż nienapełniony PE-LD, zmniejszające się wraz ze zwiększającym się udziałem  $\text{CaCO}_3$ . Wskazuje to, że większa zawartość napełniacza wpływa na zmniejszenie ciśnienia na odcinku wlotowym dyszy. Jak wykazano w publikacji [39], efekt ten może być wynikiem zróżnicowania profili przepływów płynów różniących się lepkością.



Rys. 7. Wykres zależności całkowitego spadku ciśnienia ( $\Delta p_c$ ) od stosunku  $L/D$  kompozytu K14 podczas przepływu przez dyszę o średnicy  $D = 3$  mm

Fig. 7. Plot of total pressure drop ( $\Delta p_c$ ) versus  $L/D$  ratio for K14 composite using nozzle of  $D = 3$  mm



Rys. 8. Krzywa płynięcia nieskorygowana  $\tau_w = f(\dot{\gamma}_a)$  i skorygowana  $\tau_B = f(\dot{\gamma}_a)$  kompozytu K14 podczas przepływu przez dyszę o wymiarach  $D = 5$  mm i  $L = 30$  mm

Fig. 8. Uncorrected flow curve  $\tau_w = f(\dot{\gamma}_a)$  and corrected flow curve  $\tau_B = f(\dot{\gamma}_a)$  for K14 composite using nozzle of  $D = 5$  mm and  $L = 30$  mm

Pełniejsze poznanie wpływu dodatku  $\text{CaCO}_3$  do osnowy polimerowej na wartości poprawki Bagleya i strat ciśnienia na odcinku wlotowym dyszy wymaga szczegółowej analizy przebiegów profili rozkładu prędkości przepływów kompozytów, co jest przedmiotem prowadzonych badań i będzie tematem kolejnej publikacji. Uwzględnienie poprawki Bagleya w obliczeniach naprężenia stycznego wprowadziło znaczne korekty w przebiegach krzywych płynięcia polietylenu oraz jego kompozytów, a tym samym w przebiegu krzywych lepkości. Na rys. 8 przedstawiono przykładową krzywą płynięcia i efekt przesunięcia jej położenia wskutek uwzględnienia poprawki  $e_p$ .

### PODSUMOWANIE

Niniejszy artykuł stanowi kolejną już pracę opisującą możliwości pomiarowe reometru wytłaczarkowego. Zastosowane urządzenie badawcze typu *in-line* pozwoliło na przeprowadzenie szerokiej charakterystyki reologicznej materiałów kompozytowych oraz oceny wpływu dodatku węgla wapnia (7–28 % mas.) na właściwości przetwórcze polietylenu w warunkach procesu wytłaczania. Obecność cząstek  $\text{CaCO}_3$  w kompozycie pogarsza przetwarzalność PE-LD, co przejawia się spadkiem wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia oraz przesunięciem krzywych lepkości w kierunku większych wartości  $\eta$ . Wykazano, że wyznaczenie rzeczywistych charakterystyk reologicznych wymaga wprowadzenia poprawek Rabinowitscha i Bagleya oraz uwzględnienia zmian gęstości materiałów kompozytowych w warunkach pomiaru ( $p$ ,  $T$ ). Ocena wartości poprawki Bagleya była możliwa dzięki specyficznej budowie głowicy o wymiennych cylindrycznych dyszach pomiarowych. Zastosowanie dysz o różnym stosunku  $L/D$ , w połączeniu ze zmienną prędkością obrotową ślimaka reometru wytłaczarkowego, pozwoliło na wyznaczenie lepkości kompozytów na bazie PE-LD w zakresie szybkości ścinania 20–1250  $\text{s}^{-1}$ . Wykazano bezpośredni wpływ dodatku  $\text{CaCO}_3$  do osnowy PE-LD na charakterystykę procesu wytłaczania kompozytów oraz zmiany rozpatrywanych wielkości reologicznych. Wykazano również zależność między wymiarami kanału cylindrycznej dyszy pomiarowej (wartości  $L$  i  $D$ ) a wartościami wykładnika płynięcia oraz poprawki Bagleya.

Praca naukowa finansowana z projektu 03/32/DSPB/0604.

### LITERATURA

- [1] Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne”, WNT, Warszawa 2000.
- [2] Koszkuł J.: „Materiały polimerowe”, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1999.
- [3] Boczkowska A., Kapuściński J., Puciłowski K., Wojciechowski S.: „Kompozyty”, Politechnika Warszawska, Warszawa 2000.
- [4] Jurkowski B., Jurkowska B.: „Sporządzanie kompozycji polimerowych”, WNT, Warszawa 1995.
- [5] Zoukrami F., Haddaoui N., Bailly Ch. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 123, 257. <http://dx.doi.org/10.1002/app.34466>
- [6] Żarczyński A., Dmowska A.: „Napełniacze mieszanek gumowych”, WNT, Warszawa 1970.
- [7] Jakubowska P., Sterzyński T., Samujło B.: *Polimery* **2010**, 55, 379.
- [8] Jakubowska P., Kloziński A.: *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* **2012**, 51, 224.
- [9] Wu P.C., Jones G., Shelley Ch., Woelfli B.: *Journal of Engineering Fibers and Fabrics* **2007**, 2, 49.
- [10] Liang Ji.-Z.: *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 104, 1692.
- [11] Da Silva A.L.N., Rocha M.C.G., Moraes M.A.R. i in.: *Polymer Testing* **2002**, 21, 57.
- [12] Deshmane C., Yuan Q., Misra R.D.K.: *Material Science and Engineering A* **2007**, 452–453, 592. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.059>
- [13] Zebarjad S.M., Sajjdi S.A.: *Material Science and Engineering A* **2008**, 475, 365. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2007.05.008>
- [14] Han B., Zhang J., Zhang S., Zhang Ch.: *Polymer Composites* **2015**, 36, 1807. <http://dx.doi.org/10.1002/pc.23087>
- [15] Sahebian S., Zebarjad S.M., Sajjadi S.A. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 104, 3688. <http://dx.doi.org/10.1002/app.25644>
- [16] Wang W.-Y., Zeng X.-F., Wang G.-Q., Chen J.-F.: *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 106, 1932. <http://dx.doi.org/10.1002/app.26833>
- [17] Upadhyay R.D., Kale D.D.: *Journal of Polymer Research* **2001**, 8, 175.
- [18] Barczewski M., Czarnecka-Komorowska D., Andrzejewski J. i in.: *Polimery* **2013**, 58, 805.
- [19] Stabik J.: „Wybrane problemy reologii uplastycznionych polimerów napełnionych”, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej nr 1616, Gliwice 2004.
- [20] Kloziński A.: „Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo” (red. Klepka T.), wyd. Politechnika Lubelska 2014, ISBN: 978-83-7947-090-7, str. 59–74.
- [21] Barczewski M.: *Polimery* **2015**, 60, 612. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.612>
- [22] Barczewski M.: *Polimery* **2016**, 61, 248. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.248>
- [23] Kloziński A.: *Polimery* **2010**, 55, 575.
- [24] Kloziński A., Sterzyński T., Samujło B.: *Polimery* **2009**, 54, 57.
- [25] Kloziński A., Sterzyński T.: *Polimery* **2005**, 50, 455.
- [26] Kloziński A., Sterzyński T.: *Polimery* **2007**, 52, 855.
- [27] Lewandowski K., Piszczek K., Zajchowski S., Mirowski J.: *Polymer Testing* **2016**, 51, 58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.02.004>
- [28] Michalska-Požoga I., Rydzkowski T.: *Polimery* **2014**, 59, 845. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.845>
- [29] Sasimowski E., Sikora J.W., Królikowski B.: *Polimery* **2014**, 59, 505.

- <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.505>
- [30] Wilczyński J.K., Nastaj A.: *Polimery* **2015**, 60, 199.  
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.199>
- [31] Dealy J.M.: "Process rheometers for molten plastics: The state of the art and challenges for the future", SPE ANTEC Technical Papers 1991, str. 2296.
- [32] Kelly A.L., Woodhead M., Coates M.: "Comparison of *in-line*, *on-line* and off-rheometry of polyethylene melts", SPE ANTEC Technical Papers **1997**, 43, 1119.
- [33] Chiu S.-H., Pong S.-H.: *Polymer Degradation and Stability* **1999**, 46, 239.
- [34] Dealy J.M., Saucier P.C.: "Rheology in Plastics Quality Control", wyd. Hanser Publishers, Munch 2000.
- [35] Covas J.A., Nobrega J.M., Maia J.M.: *Polymer Testing* **2000**, 19, 165.
- [36] Coates P.D., Chohan R.K., Groves D. i in.: "In-line rheometry in extrusion and injection moulding processing", Materiały: Polymer Processing Society IX Annual Meeting, Manchester 5–8 kwietnia 1993.
- [37] Chiu S.H., Pong S.H.: *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 74, 541.
- [38] Chiu S.H., Pong S.H.: *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, 79, 1249.
- [39] Wilczyński K.: „Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych”, Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa 2001.
- [40] Rabinowitsch B.: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1929**, 145A, 1.
- [41] Ostwald W.: *Kolloid-Z* **1925**, 36, 99.
- [42] De Waele A.: *Journal of the Oil Colour Chemists' Association* **1923**, 6, 33.
- [43] Wang Z.Y., Lam Y.C., Chen X., Joshi S.C.: *AIChE Journal* **2010**, 56, 1447.  
<http://dx.doi.org/10.1002/aic.12095>
- [44] Liang J.-Z.: *Polymer Testing* **2002**, 21, 307.
- [45] Domka L., Wąsicki A., Kozak M.: *Fizyczne Problemy Mineralurgii* **2003**, 37, 141.
- [46] Teixeira S.C.S., Moreira M.M., Lima A.P. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 101, 2559.
- [47] Stasiak J.: „Wytłaczanie tworzyw polimerowych. Zagadnienia wybrane”, Wyd. Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego, Bydgoszcz 2008.
- [48] Schramm G.: "A Practical Approach to Rheology and Rheometry", Gebrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe 1994.
- [49] Szlezzyngier W.: „Podstawy reologii polimerów”, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Rzeszowskiej 1994.
- [50] Chhabra R.P., Richardson J.F.: "Non-Newtonian Flow in the Process Industries – Fundamentals and Engineering Applications", wyd. Butterworth, Heinemann 1999.
- [51] Suto S., Ohshiro M., Ito R., Karasawa M.: *Polymer* **1987**, 28, 23.
- [52] Ferguson J., Kembłowski Z.: „Reologia stosowana płynów”, wyd. Marcus, Łódź 1995.
- [53] Sikora R.: „Podstawy przetwórstwa tworzyw polimerowych”, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1992.

Otrzymano 18 VII 2016 r.

---

### Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że publikujemy artykuły typu **Rapid Communications**. **Prace oryginalne wyłącznie w języku angielskim** o objętości 4–5 stron maszynopisu z podwójną interlinią (plus ewentualnie 2–3 rysunki lub 1–2 tabele), którym umożliwiamy szybką ścieżkę druku (ok. 4 miesiące od chwili ich otrzymania przez Redakcję). Artykuł należy przygotować wg wytycznych zamieszczonych we wskazówkach dla Autorów.