

Politechnika Lubelska

Beata Kowalska

**PRZETWÓRCZE ASPEKTY
TERMODYNAMICZNYCH WŁAŚCIWOŚCI
POLIMERÓW TERMOPLASTYCZNYCH**

Lublin 2006

Opiniodawcy
Prof. dr hab. inż. Marian Żenkiewicz
Dr hab. inż. Janusz W. Sikora, prof. PL

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

©Copyright by Politechnika Lubelska 2006

ISBN 83-7497-007-3

Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej
ul. Bernardyńska 13, 20-109 Lublin

Druk: Wydawnictwo Drukarnia LIBER DUO S.C.
Wanda i Józef Rumińscy
ul. Warszawska 150, 20-824 Lublin

SPIS TREŚCI

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ STOSOWANYCH W ROZPRAWIE	7
--	---

Rozdział I

TERMODYNAMICZNA CHARAKTERYSTYKA STANU POLIMERÓW W ASPEKTACH PRZETWÓRCZYCH

1.1. Wstęp	11
1.2. Termodynamiczne równania stanu	15
1.3. Teoretyczne równania stanu.....	17
1.3.1. Równania oparte na uogólnionej funkcji podziału van der Waalsa	18
1.3.2. Równania oparte na teorii klatkowej.....	21
1.3.3. Równania oparte na teorii dziur	25
1.3.4. Model płynu sieciowego Isinga.....	31
1.4. Metody udziałów grupowych.....	33
1.4.1. Udziały grupowe w modelu klatkowym.....	34
1.4.2. Udziały grupowe w modelu dziurowym	34
1.5. Doświadczalne równania stanu	36
1.6. Aplikacje przetwórcze.....	42
1.6.1. Przebieg procesu wtryskiwania na wykresie p-v-T.....	44
1.6.2. Nowe metody pomiaru zależności p-v-T	46
1.7. Ocena dotychczasowego stanu literatury, wnioski oraz ustalenia	46
1.8. Tezy badawcze i cele rozprawy	48

Rozdział II

BADANIA TEORETYCZNE WYKORZYSTANIA ZALEŻNOŚCI p-v-T W PRZETWÓRSTWIE

2.1. Wprowadzenie	51
2.2. Zależność p-v-T a proces wtryskiwania.....	53

2.2.1. Przekształcenie zależności $p-v-T$ w zależność $p-m-T$	54
2.2.2. Wykorzystanie równania stanu do sterowania ciśnieniem docisku	56
2.2.3. Analiza cyklu procesu wtryskiwania	58
2.3. Wpływ kinetyki krystalizacji oraz szybkości ochładzania na zależność $p-v-T$	68
2.3.1. Znaczenie krystalizacji w procesach przetwórstwa	69
2.3.2. Zależność $p-v-T$ przy dużej szybkości ochładzania	75
2.4. Wielkości pochodne termodynamicznego równania stanu	86
2.4.1. Współczynnik ściśliwości oraz rozszerzalności cieplnej według równania Taita	87
2.4.2. Współczynnik ściśliwości oraz rozszerzalności cieplnej według równania Inverse-Volume	88
2.4.3. Współczynnik ściśliwości oraz rozszerzalności cieplnej według równania IKV	90
2.4.4. Współczynnik rozprężliwości cieplnej	90
2.4.5. Pojemność cieplna	93
2.5. Wnioski i ustalenia	95

Rozdział III

BADANIA SYMULACYJNE SKURCZU WTRYSKOWEGO

3.1. Wprowadzenie	97
3.2. Charakterystyka badań	99
3.3. Podstawy i założenia	102
3.4. Wyniki symulacji	105
3.5. Wnioski i ustalenia	111

Rozdział IV

BADANIA DOŚWIADCZALNE WPŁYWU WARUNKÓW WTRYSKIWIANIA NA ZALEŻNOŚĆ $p-v-T$

4.1. Wprowadzenie	113
4.2. Charakterystyka badań	114

4.2.1. Cel badań i tezy badawcze	114
4.2.2. Stanowisko badawcze.....	114
4.2.3. Polimer stosowany do badań oraz przygotowanie próbek	117
4.2.4. Przebieg badań.....	120
4.3. Rezultaty badań.....	121
4.3.1. Wpływ prędkości wtryskiwania i ciśnienia docisku	121
4.3.2. Współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz współczynnik ściśliwości	125
4.4. Porównanie zależności współczynnika rozszerzalności oraz współczynnika ściśliwości od warunków wtryskiwania.....	134
4.5. Wnioski i ustalenia.....	141

Rozdział V

PODSUMOWANIE

5.1. Wprowadzenie	145
5.2. Wnioski i ustalenia końcowe	146
5.3. Zakończenie	149
LITERATURA	151
STRESZCZENIE.....	171
SUMMARY	172

Wykaz ważniejszych oznaczeń stosowanych w rozprawie

- a – dyfuzyjność cieplna (współczynnik wyrównania temperatury) lub parametr równania van der Waalsa,
- a_k – parametr ciężaru cząsteczkowego grupy k ,
- a, b, c, d – parametry równania Inverse-Volume,
- A – dodatkowy parametr równania stanu, tzw. kryterium określające,
- $A(v)$ – zależny od objętości parametr równania Pastine'a i Warfielda,
- b – parametr (kowolumen) równania van der Waalsa,
- b_0 – objętość twardej kuli (sfery) w uogólnionym równaniu van der Waalsa,
- $b_{s1}, b_{m1}, b_{s2}, b_{m2}, b_{s3}, b_{m3}, b_{s4}, b_{m4}, b_{s5}, b_{m5}, b_{s6}, b_{m6}, b_{s7}, b_{s8}, b_{s9}$ – parametry równania Taita,
- B, B_0 – izotermiczny współczynnik odkształcenia objętościowego, moduł Helmholtza,
- B_1, B_2, B_3, B_4, B_5 – parametry modelu Nakamury-Hieberta,
- $B(T)$ – zależny od temperatury parametr Taita,
- c – parametr segmentalny,
- c_v – pojemność cieplna właściwa (ciepło właściwe) w stałej objętości,
- c_p – pojemność cieplna właściwa (ciepło właściwe) pod stałym ciśnieniem,
- C – stała w równaniu Taita, równa 0,0894,
- C_3 – wykładnik nukleacji równania charakteryzującego szybkość krystalizacji izotermicznej,
- $D_1, D_2, D_3, A_1, \tilde{A}_2$ – stałe parametry równania WLF,
- E – energia,
- $e_{kk} (e_{ll})$ – parametr oddziaływań energetycznych pomiędzy grupami k - k (l - l),
- e^* – minimum międzysegmentowej energii potencjalnej,
- f – współczynnik korekcyjny uwzględniający zmniejszenie utajonego ciepła przemiany podczas zmniejszania temperatury,
- f_a – współczynnik uwzględniający orientację fazy bezpostaciowej,
- f_0, f – ułamek pustych i zajętych miejsc w sieci,
- g – udział kombinatoryczny, określający na ile sposobów można rozmieścić makrocząsteczki w układzie przy danej energii,
- h – stała Plancka ($h = 6,62608 \cdot 10^{-34}$ J·s),

H	– entalpia,
K	– stała Boltzmanna ($k = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$) lub izotermiczna stała szybkości krystalizacji,
K	– zależny od gęstości parametr równania Whitakera - Griskey'a,
K_1, K_2, K_3, K_4	– stałe parametry równania IKV,
$K(T)$	– stała szybkości krystalizacji nieizotermicznej,
m	– masa cząsteczki, lub masa wypraski,
M	– ciężar cząsteczkowy,
MFR	– masowy wskaźnik szybkości płynięcia,
N	– wykładnik Avramiego, lub parametr modelu Crossa,
n_h	– liczba możliwych położeń wokół cząsteczki,
n_k, n_m	– liczba k, m -grup funkcyjnych w monomerze,
N	– liczba makrocząsteczek,
N_0, N_h	– liczba dziur (nieobsadzonych węzłów sieci),
N_s	– liczba klatek w modelu klatkowym,
N_A	– liczba Avogadra,
N_{ij}	– liczba kontaktów między parami cząsteczek,
p	– ciśnienie,
p_d	– ciśnienie docisku,
q	– współczynnik liczbowy w równaniu MCM EOS,
Q_i	– parametr powierzchniowy dla i -grupy, ($i=k, l, m, n$),
r	– ilość węzłów w sieci zajętych przez cząsteczki (mery) lub odległość między merami, lub liczba segmentów w makrocząsteczce,
R	– uniwersalna stała gazowa ($R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),
R	– indywidualna stała gazowa,
R_k	– parametr objętościowy sztywnego rdzenia grupy,
s	– liczba kontaktów przypadających na segment lub liczba segmentów w makrocząsteczce bądź grubość wypraski,
S_v	– skurcz objętościowy,
t	– czas,
t_d	– czas docisku,
$t_{1/2}$	– połówkowy czas krystalizacji,
T	– temperatura,
T_g	– temperatura zeszklenia,
T_m	– średnia temperatura polimeru w gnieździe formującym lub temperatura topnienia,
T_m^0	– temperatura topnienia w stanie równowagi termodynamicznej,

T_s	– temperatura polimeru wtryskiwanego,
T_w	– temperatura powierzchni wewnętrznej gniazda formującego,
T_{sh}	– przesunięcie temperatury przemiany fazowej na wykresie p-v-T,
T_∞	– temperatura zaniku krystalizacji,
U^*	– energia aktywacji,
U_{konf}	– energia konfiguracyjna,
v	– objętość właściwa odniesiona do jednego kilograma polimeru,
v_M	– objętość właściwa odniesiona do jednego kilomola polimeru,
v_a	– objętość właściwa fazy bezpostaciowej,
v_{sc}	– objętość właściwa fazy krystalicznej,
v_f	– objętość swobodna,
v_w	– prędkość wtryskiwania,
V	– objętość molowa, lub objętość gniazda formującego formy wtryskowej,
V^*	– objętość N makrocząsteczek,
v^*	– objętość segmentu makrocząsteczki (meru), objętość twardego rdzenia, objętość węzła sieci,
x, y	– wykładniki w równaniu Whitakera - Griskey'a,
$X(t)$	– stopień konwersji fazy ciekłej w sferolity w czasie t,
X_∞	– maksymalny możliwy stopień konwersji,
y	– ułamek zajętych miejsc w sieci, parametr modelu Simha-Somcynsky'ego,
z	– liczba koordynacyjna,
Z	– współczynnik kompresji, lub funkcja podziału określona na poziomie cząsteczkowym,
Z_0, Z_{hs}	– współczynnik kompresji twardej sfery (czynniki niezakłócony).

Symbole greckie

α	– objętościowy współczynnik rozszerzalności cieplnej,
α_0	– objętościowy współczynnik rozszerzalności cieplnej pod ciśnieniem atmosferycznym,
β	– współczynnik rozprężliwości cieplnej lub parametr określający wpływ budowy przestrzennej klatki oraz kształtu makrocząsteczki na objętość swobodną,
$\dot{\gamma}$	– szybkość ścinania,

δ	– parametr elastyczności łańcucha makrocząsteczki,
ΔT	– wartość przechłodzenia - odchyłka temperatury topnienia polimeru od temperatury topnienia w stanie równowagi termodynamicznej,
ε	– współczynnik rozprężliwości cieplnej lub głębokość studni potencjału bądź cząsteczkowa energia sieci,
ε_{ij}	– energia oddziaływania między parą i-j (cząsteczek, segmentów),
η	– lepkość lub ułamek gęstości upakowania (makrocząsteczek, klatek) w sieci,
η_0	– lepkość przy szybkości ścinania dążącej do zera,
θ	– względny stopień krystaliczności,
θ_i	– powierzchniowy ułamek i-grupy w monomerze, ($i=k, l, m, n$),
λ	– współczynnik geometryczny sieci,
ξ	– izotermiczny współczynnik ściśliwości,
π_i	– ciśnienie wewnętrzne, ciśnienie kohezji,
ρ	– gęstość polimeru,
σ	– średnica twardej sfery lub parametr symetryczności,
τ^*	– parametr modelu Crossa,
ω_M	– objętość makrocząsteczki polimeru w temperaturze zera bezwzględnego,
Ω	– liczba konfiguracji dostępnych w układzie N makrocząsteczek.

Rozdział I

TERMODYNAMICZNA CHARAKTERYSTYKA STANU POLIMERÓW W ASPEKTACH PRZETWÓRCZYCH

1.1. Wstęp

Termodynamiczna charakterystyka stanu polimerów termoplastycznych oraz zależności pomiędzy parametrami stanu przedstawione w niniejszej rozprawie, są analizowane w aspekcie możliwości ich wykorzystania w procesach przetwórstwa polimerów. Podczas procesu przetwórstwa, przenoszenie ciepła wywołuje zmiany stanu termodynamicznego polimeru przetwarzanego, wpływając bezpośrednio na jakość gotowych wytworów. Aplikacje przetwórcze termodynamicznych równań stanu zostały przeanalizowane w odniesieniu do procesu wtryskiwania, należy ono bowiem do bardzo ważnych metod przetwórstwa polimerów i istnieje także dość bogata literatura z tego zakresu. W całym cyklu procesu wtryskiwania zachodzi przemiana stanów skupienia polimeru, a podczas jego ochładzania w gnieździe formy wtryskowej i fazy docisku zależności termodynamiczne odgrywają szczególną rolę, wpływając na właściwości, strukturę oraz kształt wyprasek.

Literatura dotycząca właściwości termodynamicznych polimerów jest obszerna i obejmuje przede wszystkim prace publikowane w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat. Przyczyną główną tej różnorodności jest odmienny sposób podejścia do problemu i jego rozwiązania. W badaniach zależności pomiędzy parametrami stanu istnieją dwa kierunki. Pierwszy z nich obejmuje

badania teoretyczne, które opierają się na założeniach dotyczących wzajemnych oddziaływań pomiędzy makrocząsteczkami polimeru i wyznaczeniu funkcji podziału. Zdefiniowanie funkcji podziału, będącej konsekwencją wielu założeń na poziomie makrocząsteczkowym, stanowi podstawę do opisu układów rzeczywistych i jest zadaniem niezwykle skomplikowanym zwłaszcza, że niektóre udziały energetyczne, takie jak energia kinetyczna ruchu postępowego czy energia potencjalna makrocząsteczek, mogą być opisane przy pomocy klasycznej termodynamiki statystycznej, inne natomiast, takie jak energia oscylacji muszą być opisane za pomocą mechaniki kwantowej. Drugi kierunek badań jest związany z wyznaczaniem zależności termodynamicznych w oparciu o badania doświadczalne. Równania te oparte są na odpowiedniej korelacji danych doświadczalnych i dotyczą określonego zbioru tych danych. Nie można ich zatem traktować jako równań ogólnych i uniwersalnych.

Stan cieplny polimeru określają następujące wielkości: ciśnienie p , objętość właściwa v oraz temperatura T (p - v - T). Zależność pomiędzy ciśnieniem, objętością i temperaturą nazywa się termodynamicznym równaniem stanu lub krócej równaniem stanu. W celu wyjaśnienia zjawisk zachodzących w polimerze przetwarzanym jest konieczna znajomość zależności p - v - T dla danego polimeru, jak również wielkości pochodnych równania stanu, przede wszystkim współczynnika rozszerzalności cieplnej i współczynnika ściśliwości izotermicznej.

Rozwój termodynamicznych równań stanu jest związany z dążeniem do poznania i analizy zjawisk zachodzących w polimerze w wyniku zmian parametrów termodynamicznych. W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat powstało wiele modeli matematycznych równania stanu, zarówno teoretycznych jak i doświadczalnych.

W grupie równań teoretycznych istnieją dwa główne kierunki badań. Pierwszy opiera się na modelu gazu doskonałego i wywodzi się z równania van der Waalsa [24, 31, 32, 165, 217]. Z modelem tym jest związana duża grupa tak zwanych kubicznych równań stanu [9, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25]. Równania te opierają się na dwóch podstawowych założeniach znanych z termodynamiki statystycznej: (1) struktura cząsteczkowa polimeru jest określona przez siły odpychania międzycząsteczkowego, co prowadzi do powstania koncepcji objętości swobodnej, (2) udział sił przyciągających może być wyliczony przy założeniu, że makrocząsteczki znajdują się w jednorodnym, izotropowym polu sił, określonym przez międzycząsteczkowy potencjał przyciągający. Drugi kierunek badań dotyczących teoretycznych równań stanu wynika z przyjęcia modelu struktury krystalicznej. Przy takim

założeniu objętość polimeru zostaje podzielona na klatki (komórki) określonej objętości lub przyporządkowana sieci przestrzennej. W kierunku tym można wyróżnić niezależne lub wzajemnie przenikające się teorie badań – teoria objętości swobodnej wraz z teorią klatkową i teoria sieciowa. Przy założeniu występowania objętości swobodnej mogą istnieć wolne klatki (teoria dziur) [124, 135, 144, 190, 242, 243] lub nie (teoria klatkowa) [45, 52, 157, 167]. W teorii klatkowej zmiany objętości polimeru wraz z ciśnieniem i temperaturą wyjaśniane są za pomocą zmian objętości klatki. Z drugiej strony przy wprowadzeniu teorii dziur do modelu klatkowego, zmiany objętości są związane przede wszystkim z liczbą dziur, przy czym mniejszą rolę odgrywają zmiany objętości klatki. W teorii sieciowej, sieć przestrzenna jest niezmienna, a zmiany objętości polimeru są wynikiem istnienia określonej ilości wolnych, nie obsadzonych węzłów sieci [173, 174, 245].

W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat rozwinęło się także wiele doświadczalnych równań stanu [60, 66, 85, 121, 175, 197, 198], które mają przeważnie prostą postać matematyczną, dlatego znalazły zastosowanie w przetwórstwie polimerów. Wiele z nich stanowi dobre dopasowanie danych doświadczalnych szczególnie dla polimerów w stanie ciekłym [52, 67, 147, 164, 245]. Najprostszym i jednym z najstarszych równań doświadczalnych jest równanie Spencera-Gilmore’a [197, 198] modyfikowane w ciągu kilkudziesięciu ostatnich lat przez wielu badaczy, opisane między innymi w pracach [13, 14, 60, 66, 159, 185]. Innym równaniem doświadczalnym jest równanie Taita [208], przedstawiające zmianę objętości właściwej wzdłuż izoterm w zależności od dwóch zmiennych parametrów, będących funkcjami temperatury. Równanie to zmodyfikowane i przystosowane do badania polimerów zarówno w stanie stałym, jak i ciekłym jest obecnie najczęściej wykorzystywane w przetwórstwie tych materiałów [7, 30, 36, 163, 191, 241].

Zależności p - v - T w odniesieniu do przetwórstwa polimerów znalazły zastosowanie przede wszystkim w procesie wtryskiwania. W całym cyklu wtryskiwania zachodzi przemiana stanów skupienia polimeru, a podczas ochładzania tworzywa w gnieździe formy wtryskowej i fazy docisku, zależności p - v - T odgrywają szczególną rolę, wpływając na właściwości, strukturę oraz kształt wyprasek [53, 82, 114, 194, 236]. Dzięki możliwości przedstawienia przebiegu procesu w danej chwili i w danym miejscu wypraski na wykresach p - v - T , rozwinęły się badania zmierzające do optymalizacji i sterowania procesem wtryskiwania [1, 58, 95, 96,

166, 193, 233]. W procesach przetwórczych jest także istotna znajomość pochodnych objętości właściwej jako funkcji ciśnienia i temperatury, odgrywających dużą rolę przy projektowaniu wyprasek wtryskowych. Na podstawie pierwszej pochodnej objętości właściwej względem ciśnienia można wyznaczyć izotermiczny współczynnik ściśliwości, natomiast na podstawie pierwszej pochodnej objętości właściwej względem temperatury - współczynnik rozszerzalności cieplnej. Dzięki równaniom stanu, można po ich zróżniczkowaniu, określać wartości tych współczynników [30, 106, 124, 163, 185].

Właściwa analiza zależności p - v - T oraz ich pochodnych jest także niezbędnym narzędziem w nowoczesnych symulacjach komputerowych szczególnie fazy docisku i ochładzania wypraski podczas procesu wtryskiwania [37, 38, 39, 80, 93].

Na przebieg zależności p - v - T ma wpływ wiele czynników, wśród których najistotniejsza jest szybkość ochładzania polimeru, co jest dość szeroko analizowane w literaturze [26, 36, 53, 72, 73, 89, 130]. W procesie wtryskiwania, szybkość ta zmienia się w szerokich granicach, zatem czynnik ten powinien być szczegółowo analizowany w projektowaniu i badaniu procesu. Również parametry przetwórstwa takie jak szybkość wtryskiwania, ciśnienie docisku czy czas ochładzania wyprasek, a także wielokrotne wtryskiwanie, w różnym stopniu wpływają na przebieg zależności p - v - T [102, 104, 105, 108, 109, 111, 186].

Znajomość właściwości termodynamicznych polimerów termoplastycznych, szczególnie zależności pomiędzy ciśnieniem, objętością właściwą oraz temperaturą (p - v - T) jest niezbędna przy projektowaniu procesu wtryskiwania [65, 127, 137, 233]. Analiza oraz właściwa interpretacja tych zależności umożliwia sterowanie procesem i otrzymywanie wyprasek o wymaganej jakości.

Aktualnie możliwości wykorzystywania zależności p - v - T w procesie wtryskiwania, zawarte w dostępnej literaturze, dotyczą przede wszystkim sterowania skurczem pierwotnym i ciśnieniem docisku na podstawie doświadczalnych równań stanu lub w oparciu o analizę przebiegu procesu wtryskiwania naniesionego na wykres p - v - T [114, 193, 233]. Istnieje także kierunek badań związanych z wykorzystywaniem zależności p - m - T , otrzymanej w wyniku odpowiedniego przekształcenia zależności p - v - T i rejestrowaniu masy wyprasek zamiast objętości właściwej [128, 155]. W obydwu przypadkach wykorzystuje się zależność p - v - T otrzy-

mywaną w warunkach laboratoryjnych, nie odzwierciedlającą rzeczywistych warunków procesu wtryskiwania.

1.2. Termodynamiczne równania stanu

Termodynamiczne równania stanu są najważniejszymi i najczęściej spotykanymi zależnościami wiążącymi parametry i funkcje termodynamiczne.

Zgodnie z definicją, termodynamiczne równanie stanu, czyli zależność pomiędzy ciśnieniem, objętością właściwą i temperaturą, w warunkach równowagi termodynamicznej układu jednofazowego spełnia ogólną zależność [68, 77, 83, 123]

$$F(T, p, v) = 0 \quad (1.1)$$

Najprostszym termodynamicznym równaniem stanu jest równanie odniesione do gazu doskonałego w postaci [123, 203, 204, 226]

$$p v = R T \quad (1.2)$$

w którym R oznacza uniwersalną stałą gazową, $R = 8,3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

Równanie to zostało wyprowadzone przy założeniu, że cząsteczki gazu mają masę skupioną w jednym punkcie, a więc nie mają żadnej objętości własnej oraz że nie oddziałują ze sobą, poza momentem sprężystego zderzenia. Cząsteczki gazów rzeczywistych mają objętość własną, zatem efektywna objętość dostępna ruchom cząsteczek jest mniejsza niż całkowita objętość układu. Wzajemne przyciąganie cząsteczek powoduje zmniejszenie ciśnienia, jakie cząsteczki nie oddziałujące ze sobą wywierałyby na ścianki naczynia, w którym znajduje się gaz. Dla uwzględnienia objętości własnej cząsteczek van der Waals wprowadził poprawkę do objętości gazu i zmniejszył ją do objętości „czynnej”, odejmując tak zwany kowolumen b , równy elementarnym sferom dookoła wszystkich cząsteczek. Gdyby cząsteczki były kuliste, b byłby równy poczwórnej ich objętości. Poprawka do ciśnienia, zwana ciśnieniem kohezyjnym, jest według van der Waalsa, proporcjonalna zarówno do liczby cząsteczek przyciąganych, jak i przyciągających, a więc proporcjonalna do kwadratu gęstości gazu [68, 204, 217]. Zapisuje się to następująco

$$\Delta p = a \rho^2 = \frac{a}{v^2} \quad (1.3)$$

gdzie: a – współczynnik proporcjonalności niezależny od parametrów stanu.

W związku z tym, w miejsce równania $p v = R T$ otrzymuje się

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (1.4)$$

Po przekształceniach przybiera ono postać

$$v^3 - \frac{b p + RT}{p} v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0 \quad (1.5)$$

W analizie zjawisk fizycznych korzysta się chętnie z wielkości bezwymiarowych, gdyż w ten sposób można się uwolnić od wpływu przyjętego układu jednostek.

Jako termodynamiczne parametry bezwymiarowe można przyjąć stosunki wartości tych parametrów do ich wartości w stanie krytycznym lub inne wielkości charakterystyczne dla danej substancji, nazywane również parametrami redukującymi (oznaczonymi poniżej gwiazdką). W ten sposób uzyskuje się parametry zredukowane (oznaczone falą $\sim$) [204, 226, 229]

$$\tilde{p} = \frac{p}{p^*}; \quad \tilde{v} = \frac{v}{v^*}; \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (1.6)$$

W wyniku wprowadzenia parametrów zredukowanych do równania van der Waalsa, otrzymuje się zredukowane równanie stanu w postaci bezwymiarowej zawierające tylko stałe uniwersalne (bez stałych materiałowych) [204, 226, 229]

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2}\right)(3\tilde{v} - 1) = 8\tilde{T} \quad (1.7)$$

Równanie to, tak samo jak dowolne inne równanie stanu w postaci bezwymiarowej, stanowi kryterium podobieństwa termodynamicznego i nazywa się równaniem stanów odpowiadających sobie [68, 204]. Różne substancje znajdują się w stanach odpowiadających sobie, gdy ich parametry zredukowane mają odpowiednio takie same wartości liczbowe. Punkty krytyczne każdej substancji są stanami odpowiadającymi sobie. Z zasady stanów odpowiadających sobie wynika również, że jeżeli dwa parametry zredukowane są takie same dla dowolnych dwóch płynów, to i pozostałe para-

metry zredukowane będą sobie równe. Stosowanie zasady stanów odpowiadających sobie ma bardzo duże znaczenie.

Zgodnie z powyższą zasadą zależność

$$F(\tilde{p}, \tilde{v}, \tilde{T}) = 0 \quad (1.8)$$

jest najbardziej uniwersalnym równaniem stanu gazów i cieczy rzeczywistych. Jednak z danych doświadczalnych wynika, że stan porównywanych substancji nie zawsze można opisać za pomocą tylko parametrów zredukowanych. Rozwinięto więc teorię, wprowadzając kolejny czwarty parametr, tzw. kryterium określające A [171, 204]. Zatem

$$F(\tilde{p}, \tilde{v}, \tilde{T}, A) = 0 \quad (1.9)$$

Wartość A , która charakteryzuje indywidualne właściwości substancji, może być zdefiniowana w różny sposób. Najczęściej kryterium to stanowi współczynnik kompresji* substancji w punkcie krytycznym [171, 204, 229]

$$Z^* = \frac{p^* v^*}{RT^*} \quad (1.10)$$

Zależności p – v – T mogą być wykorzystane do bliższego poznania zjawisk zachodzących w procesie przetwórstwa oraz do określania związków pomiędzy czynnikami technologicznymi tego procesu. Najczęściej zależności między ciśnieniem, objętością właściwą i temperaturą polimerów wyznacza się doświadczalnie. Można też wykorzystywać równania matematyczne, stanowiące aproksymację danych doświadczalnych (tzw. doświadczalne równania stanu) lub równania, mające uzasadnienie teoretyczne (tzw. teoretyczne równania stanu) oparte na parametrach, mających poprawny sens fizyczny.

1.3. Teoretyczne równania stanu

Równania teoretyczne powstały głównie na podstawie znanej z mechaniki statystycznej zależności wiążącej ciśnienie z objętością właściwą i temperaturą [75, 77, 214]

* Nazwa współczynnik kompresji została użyta zgodnie z zaleceniami Komisji Terminologii Polskiego Towarzystwa Chemicznego, co jest odpowiednikiem terminu angielskiego „compression factor” zalecanego przez IUPAC

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial v} \right)_T \quad (1.11)$$

gdzie: k - stała Boltzmanna, Z - funkcja podziału określona na poziomie cząsteczkowym.

Bezpośrednie określenie funkcji podziału jest bardzo trudne, dlatego niezbędne są pewne założenia dotyczące kształtu makrocząsteczek oraz oddziaływań między nimi [75, 214].

Równania stanu wyprowadzone w oparciu o założenia teoretyczne lepiej charakteryzują polimer w różnych warunkach w porównaniu z równaniami doświadczalnymi. Często jednak [136, 192, 215, 241] do wyznaczenia parametrów równań teoretycznych jest niezbędne przeprowadzenie doświadczeń.

1.3.1. Równania oparte na uogólnionej funkcji podziału van der Waalsa

Równania te należą do grupy równań zakładających ciągłość ośrodka. Podstawę rozważań stanowi konfiguracyjna energia wewnętrzna, czyli udział energii wewnętrznej, wynikającej z energii potencjalnej układu [75, 77]. Energia konfiguracyjna wynika bezpośrednio z oddziaływań międzycząsteczkowych. W celu uproszczenia obliczeń, zakłada się, że całkowita energia potencjalna da się wyrazić jako sumę energii oddziaływań między parami cząsteczek, a sumowanie odbywa się po wszystkich parach (kontaktach). Zatem energia konfiguracyjna wynosi

$$U_{konf} = \sum N_{ij} \varepsilon_{ij} \quad (1.12)$$

gdzie ε_{ij} jest energią oddziaływania między cząsteczkami i - j .

W równaniu stanu van der Waalsa, jak i w wielu jego późniejszych modyfikacjach (tzw. kubicznych równaniach stanu [75]), wykorzystuje się potencjał oddziaływań międzycząsteczkowych w formie kwadratowej studni, uwzględniający pary kontaktów, których oddziaływanie, ograniczone do pierwszej sfery koordynacyjnej, ma stałą wartość energii w tym zakresie, a także uwzględnia się objętość niedostępną cząsteczkom.

W oparciu o równanie van der Waalsa powstało wiele równań stanu. O. Redlich i N.S. Kwong [165] zmodyfikowali składnik związany z oddziaływaniem przyciągającym między cząsteczkami, pozostawiając niezmie-

nioną część opisującą oddziaływania odpychające. N. F. Carnahan i K. E. Starling [31, 32], T. Boublik [19, 20, 22, 23] oraz T. Boublik i inni [21, 24] skupili się na oddziaływaniach odpychających, opierając się w swych rozważaniach na różnych teoriach (np. zakładając oddziaływania między twardymi sferami lub między sztywnymi cząsteczkami różnych kształtów). Przegląd oraz porównanie równań stanu wywodzących się z uogólnionej funkcji podziału van der Waalsa można znaleźć w pracy [25]. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie kubicznymi równaniami stanu, dzięki większym możliwościom wykorzystania metod numerycznych. W symulacjach komputerowych uwzględnia się zarówno czynniki oddziaływań odpychających, jak i przyciągających. W oparciu o założenia dynamiki molekularnej, w której dzięki zdefiniowaniu oddziaływań między cząsteczkami oraz początkowych wartości położenia i pędu możliwe jest obliczenie stanu układu po pewnym czasie, powstały metody perturbacyjne (rachunek zaburzeń) [9, 90, 118]. Metody te pozwoliły na dokładny opis zmian objętości i innych właściwości termodynamicznych w szerokim zakresie zmian ciśnienia i temperatury. Coraz bardziej rozbudowywane zależności matematyczne doprowadziły do powstania skomplikowanych wzorów, a niektórych z nich nie można już zaliczyć do grupy „prostych równań kubicznych”. Spośród bardziej znanych równań, wykorzystujących metody perturbacyjne oparte na założeniu sztywnych cząsteczek, można wymienić równania PHC (ang. *Perturbed Hard-Chain*), nad którymi pracowali między innymi S. Baret, J. M. Prausnitz [9], B. K. Kaul, M. D. Donohue i inni [90].

Zgodnie z metodami perturbacyjnymi współczynnik kompresji można zapisać jako następującą sumę

$$Z = Z_0 + Z_1 + Z_2 + \dots \quad (1.13)$$

w której Z_0 oznacza współczynnik kompresji twardej sfery i jest rozpatrywany jako czynnik niezakłócony, natomiast $Z_1, Z_2 \dots$ stanowią korektę czynnika niezakłóconego Z_0 (tzw. zaburzenia). Pierwszy składnik równania (1.13) opisuje oddziaływania odpychające, które zarówno van der Waals, jak i O. Redlich oraz N.S. Kwong [165, 217] przedstawili w postaci

$$Z_0 = \frac{1}{v - b} \quad (1.14)$$

gdzie b oznacza kowolumen zdefiniowany, jak w równaniu van der Waalsa.

Uogólnione równanie stanu van der Waalsa

S. Beret i J.M. Prausnitz [8] wyprowadzili równanie stanu płynów składających się z cząsteczek o różnych długościach, opierając się na podstawowych założeniach van der Waalsa i teorii perturbacji. Ponadto określili udział pochodzący od sił przyciągania oraz pole potencjału przy założeniu potencjału kwadratowej studni o szerokości równej połowie średnicy cząsteczki, wprowadzając także czynnik zakłócający. Ostatecznie równanie stanu dla N cząsteczek o długich łańcuchach przybiera postać

$$\frac{\tilde{p}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{4(\eta/\tilde{v}) - 2(\eta/\tilde{v})^2}{(1 - \eta/\tilde{v})^3} - \frac{\tilde{v}}{\tilde{T}} \left(\frac{\partial W}{\partial \tilde{v}} \right)_{\tilde{T}} \quad (1.15)$$

w którym η – ułamek gęstości upakowania (stosunek objętości zajmowanej przez cząsteczki do całej objętości układu), przy najgęstszym rozmieszczeniu cząsteczek jest równy $\eta = \pi\sqrt{2}/6 = 0,7405$, $\tilde{v} = V/Nrv^*$, r – liczba segmentów w makrocząsteczce, v^* – objętość segmentu makrocząsteczki, $\tilde{T} = ckT/\varepsilon q$, $3c$ – liczba zewnętrznych stopni swobody makrocząsteczki, k – stała Boltzmanna, εq – energia charakterystyczna makrocząsteczki, $\tilde{p} = pr\tilde{v}/\varepsilon q$.

Wyrażenie $(\partial W/\partial \tilde{v})_{\tilde{T}}$ wchodzące w skład zaburzenia może być opisane wzorem

$$\left(\frac{\partial W}{\partial \tilde{v}} \right)_{\tilde{T}} = - \sum_{n=1}^4 \sum_{m=1}^M \left(\frac{mA_{nm}}{\tilde{v}^{m+1}} \right) \left(\frac{1}{\tilde{T}^{n-1}} \right) \quad (1.16)$$

gdzie: A_{nm} jest stałą bezwymiarową określoną dla odpowiednich wartości n oraz m .

Równanie stanu sztywnych łańcuchów polimerowych

H. Lin, J. T. Chen, M. J. Lee [118] przedstawili równanie stanu za pomocą współczynnika kompresji opisanego trzema składnikami

$$Z = Z_{hs} + Z_{ch} + Z_{att} \quad (1.17)$$

gdzie Z_{hs} – współczynnik kompresji twardych sfer (ang. *hard-spheres*), Z_{ch} – współczynnik kompresji sztywnych cząsteczek o budowie łańcuchowej

wej; obydwa współczynniki tworzą w sumie składnik opisujący oddziaływanie odpychające, natomiast Z_{att} jest czynnikiem perturbacyjnym i reprezentuje oddziaływanie przyciągające. Z_{ch} został wprowadzony do wzoru w celu uwzględnienia oddziaływania odpychającego cząsteczek wieloatomowych o budowie niesferycznej. W obliczeniach Z_{att} przyjęto potencjał w formie kwadratowej studni. Po wyznaczeniu odpowiednich współczynników równanie stanu ma postać następującą

$$Z = \frac{1 + k_1\eta}{1 - k_2\eta} + (r - 1) \frac{(k_4\eta + k_5\eta^2)}{(1 - k_2\eta)(1 - k_3\eta)} + (\lambda - 0,5)^{1,5} \frac{(k_6\eta + k_7\eta^2)}{T^*(1 - k_2\eta)(1 - k_3\eta)} \quad (1.18)$$

gdzie: $k_1 = 3,453667$, $k_2 = 1,610016$, $k_3 = -1,57253$, $k_4 = 0,330758$, $k_5 = 13,693181$, $k_6 = -22,28844(\sqrt{2}\pi/6)$, $k_7 = 28,9583353(\sqrt{2}\pi/6)$, $T^* = kT/\varepsilon$, ε – głębokość studni potencjału, η oznacza ułamek gęstości upakowania w sieci i może być opisany wzorem

$$\eta = \frac{N_A b_0}{4V} = \frac{\pi \rho \sigma^3}{6} = \frac{k_8}{V} \quad (1.19)$$

w którym b_0 to objętość twardej sfery, σ – średnica twardej sfery, ρ – gęstość, V – objętość molowa, N_A – liczba Avogadra.

Równania kubiczne znalazły zastosowanie głównie w badaniach właściwości termodynamicznych gazów i cieczy, szczególnie w przemyśle petrochemicznym. W analizie polimerów większe znaczenie mają jednak teorie klatkowe i sieciowe.

1.3.2. Równania oparte na teorii klatkowej

Równania wyprowadzone przy założeniu modelu klatkowego (komórkowego) CM można podzielić na dwie grupy – w pierwszej tzw. teorii klatkowej zakłada się, że wszystkie miejsca w modelu obsadzone są przez cząsteczki (segmenty) polimeru, w drugiej opartej na teorii dziur (ang. *hole theory*), zakłada się istnienie wolnych miejsc (lub klatek) (ang. *vacant holes or cells*) [167]. W funkcji podziału uwzględnia się czynnik związany z ruchami wewnętrznymi makrocząsteczek oraz czynnik opisujący oddziaływanie międzycząsteczkowe.

Zgodnie z teorią klatkową, cząsteczka polimeru składa się z r -merów, każdy mer ma $3c$ stopnie swobody, c określa rodzaj więzów pomiędzy cząsteczkami w segmentach. Występowanie ściśliwości oraz rozszerzalności cieplnej polimerów jest opisywane poprzez zmiany objętości klatki.

Opis oddziaływań pomiędzy segmentami makrocząsteczek zależy od przyjętej funkcji potencjału. Wśród teorii klatkowych przyjmuje się najczęściej dwa założenia. Pierwsze z nich zakłada istnienie potencjału w formie harmonicznego oscylatora, natomiast drugie wprowadza aproksymację w postaci kwadratowej studni do potencjału Lennarda-Jonesa. Obydwa założenia zakładają najgęstsze upakowanie heksagonalne dla układu klatek. Potencjał w postaci kwadratowej studni wykorzystał I. Prigogine [157], który rozwinął model klatkowy, zakładając potencjał oddziaływania między segmentami w kształcie cylindrycznie symetrycznym. E. Flory, R. A. Orwoll i A. Vrij [52] przedstawili równanie (FOV), do którego wprowadzili potencjał odpychający w kształcie twardej sfery, a G.T. Dee i D. J. Walsh [45] określili współczynnik liczbowy q , którego celem było uniezależnienie potencjału od kształtu geometrycznego klatki. Współczynnik q został wyznaczony dla wielu polimerów, jako wartość stała, i dzięki temu zmodyfikowany model klatkowy (MCM) umożliwił wprowadzenie trzech parametrów zmiennych do równania stanu.

Równania oparte na teorii klatkowej zakładają obsadzenie wszystkich klatek przez cząsteczki lub segmenty polimeru. Jeżeli układ zostanie podzielony na N klatek, a każda cząsteczka znajduje się w środku klatki jej przyporządkowanej, funkcję podziału można przedstawić w następującej postaci [45]

$$Z_n = \left(\lambda^{-3} v_f \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \right)^n \quad (1.20)$$

oraz

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{m k T} \right)^{1/2} \quad (1.21)$$

gdzie m jest masą cząsteczki, h - stałą Plancka, natomiast E_0 oznacza energię oddziaływania danej cząsteczki z cząsteczkami sąsiednich klatek, v_f nazywa się objętością swobodną, zależną od przyjętego modelu.

W modelu klatkowym objętość swobodna v_f jest to obszar, do którego środek masy danej cząsteczki może przemieszczać się dzięki między-

cząsteczkowej energii oddziaływania sąsiednich segmentów znajdujących się wokół klatki. Może być opisana funkcją [45]

$$v_f = \int d\vec{a} \exp\left(-\frac{E(\vec{a}) - E_0}{kT}\right) \quad (1.22)$$

w której $E(\vec{a})$ jest energią oddziaływania cząsteczki, znajdującej się w położeniu opisanym wektorem $\vec{a}$, wewnątrz swojej klatki. Całka jest liczona po objętości klatki.

W modelu klatkowym objętość swobodna zależy od przyjętej formy potencjału oddziaływań międzycząsteczkowych. Zakładając potencjał w formie kwadratowej studni, mający stałą wartość energii oddziaływania w pierwszej sferze koordynacyjnej, a także biorąc pod uwagę objętość niedostępną cząsteczkom uzyskuje się wyrażenie określające objętość swobodną w następującej postaci

$$v_f = \omega - \lambda v^* \quad (1.23)$$

gdzie λ jest współczynnikiem geometrycznym (dla sieci regularnej ściennie centrowanej λ wynosi $2^{-1/2}$), v^* to objętość sztywnego rdzenia (ang. *hard core*), ω określa objętość klatki zgodnie ze wzorem

$$\omega = \frac{V}{N_s} \quad (1.24)$$

w którym N_s oznacza liczbę klatek.

W modelu klatkowym rozróżnia się oddziaływania wewnętrzne związane z ruchami cząsteczek, nie wpływające na zależności p-v-T oraz oddziaływania międzycząsteczkowe, które mają istotny wkład w równanie stanu. Dzieląc cząsteczkę na r -merów, z których każdy ma $3c$ stopnie swobody (c - stała, uwzględniająca fakt ograniczenia meru więzami), funkcja podziału wyraża się zależnością [45]

$$Z_n = Z_{\text{int}}(T) Z_{\text{ext}}(T, V) \exp\left(\frac{-rNE_0}{kT}\right) \quad (1.25)$$

gdzie $Z_{\text{int}} = \lambda^{-3N_{cr}}$, $Z_{\text{ext}} = (g v_f)^{3N_{cr}}$, g jest nazywane udziałem kombinatorycznym, określającym na ile sposobów można rozmieścić cząsteczki w układzie przy danej energii.

Przy założeniu określonej formy potencjału, oraz po dalszych przekształceniach wzoru (1.25) dochodzi się do równania stanu.

Równanie stanu FOV

J. E. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij [52] wyprowadzili równanie stanu, zapisywane w skrócie jako równanie FOV, opierając swoje rozważania na założeniu prostej sieci sześcienniej, w której objętość klatki można opisać wzorem

$$\omega = r^3 \quad (1.26)$$

gdzie r oznacza odległość pomiędzy merami polimeru.

Przy takim założeniu i wprowadzeniu zmiennych zredukowanych równanie stanu FOV zostało opisane zależnością [52]

$$\frac{\tilde{p}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{(\tilde{v}^{1/3} - 1)} - \frac{1}{\tilde{T}\tilde{v}} \quad (1.27)$$

gdzie $\tilde{v} \equiv v/v^*$, $\tilde{T} \equiv T/T^*$, $T^* = s\varepsilon/(ck)$, $\tilde{p} \equiv p/p^*$, $p^* = ckT^*/v^*$. Wielkość s określa liczbę kontaktów przypadających na segment, ε natomiast jest energią oddziaływania w układzie segment-segment.

Równanie Prigogine'a

Równanie stanu Prigogine'a [157] wyprowadzone w oparciu o model klatkowy CM przy założeniu aproksymacji kwadratowej studni do potencjału Lennarda-Jonesa ma następującą postać

$$\frac{\tilde{p}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{(\tilde{v}^{1/3} - 0,8909)} - \frac{2}{\tilde{T}} \left(\frac{1,2045}{\tilde{v}^2} - \frac{1,011}{\tilde{v}^4} \right) \quad (1.28)$$

W równaniu tym zmienne zredukowane i parametry charakterystyczne są tak samo zdefiniowane jak w modelu FOV. Pierwszy składnik po prawej stronie równania (1.28) różni się od równania FOV wartością stałej 0,8909, która wynika z wyboru sieci o najgęstszym upakowaniu heksagonalnym. W modelu FOV stała ta wynosi 1, ponieważ zastosowano w nim prostą sieć sześcienną. Drugi człon równania (1.28) po prawej stronie odzwierciedla

potencjał Lennarda-Jonesa. Stałe 1,2045 oraz 1,011 wynikają z przyjęcia najgęstszeo upakowania heksagonalnego.

Równanie oparte na zmodyfikowanym modelu klatkowym

G.T. Dee i D.J. Walsh [45] zmodyfikowali model klatkowy, określając objętość swobodną jako

$$v_f = \left(\omega^{1/3} - v^{*1/3} \right)^3 \quad (1.29)$$

W równaniu tym v^* oznacza objętość twardego rdzenia. Zakładając potencjał Lennarda-Jonesa, oraz wprowadzając współczynnik liczbowy q otrzymuje się

$$v_f = \left[\omega^{1/3} - q \left(\lambda R^3 \right)^{1/3} \right]^3 \quad (1.30)$$

Dla najgęstszeo upakowania heksagonalnego λ wynosi $1/2^{1/2} = 0,7$, a równanie stanu, znane jako MCM EOS przybiera postać

$$\frac{\tilde{p} \tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{(\tilde{v}^{1/3} - 0,8909q)} - \frac{2}{\tilde{T}} \left(\frac{1,2045}{\tilde{v}^2} - \frac{1,011}{\tilde{v}^4} \right) \quad (1.31)$$

Równanie to jest prawie identyczne jak dla modeli CM oraz FOV, różnica polega na wprowadzeniu współczynnika q , którego wartość w odniesieniu do wielu polimerów jest w przybliżeniu stała i wynosi 1,07.

1.3.3. Równania oparte na teorii dziur

W teorii dziur Simha-Somcynsky'ego [136, 190, 243] zakłada się istnienie pustych klatek w sieci (dziur). Ułamek zajętych miejsc w sieci $y(T,V)$ staje się nowym parametrem modelu. W skład funkcji podziału, będącej podstawą do wyprowadzenia równania stanu, wchodzi: czynnik energetyczny sieci (stała Boltzmanna), czynnik kombinatoryczny, reprezentujący entropię mieszania pustych klatek (dziur) z kłatkami zajętymi przez segmenty makrocząsteczek oraz czynnik objętości swobodnej.

Kiedy zostanie zastosowany potencjał w formie kwadratowej studni, przestrzeń, do której może się przemieścić środek masy segmentu makrocząsteczki to objętość klatki pomniejszona o objętość twardego rdzenia i żadna inna część segmentu makrocząsteczki nie może przemieścić się przez granicę klatki. Różnica pomiędzy objętością swobodną wyprowadzoną z potencjału w formie kwadratowej studni i na podstawie założenia gazu doskonałego polega na uwzględnieniu objętości samej makrocząsteczki. W ujęciu takim, problemem staje się określenie wzrostu objętości swobodnej za pomocą wprowadzenia „dziury”. Zgodnie z teorią Simha-Somcynsky’ego [190], objętość swobodna generowana przez dziury nie zależy od objętości klatki, lecz od objętości twardego rdzenia. Zatem

$$v_f = \left[y \left(\omega^{1/3} - 2^{-1/6} v^*{}^{1/3} \right) + (1-y) \omega^{1/3} \right]^3 =$$

$$= \left[\omega^{1/3} - 2^{-1/6} v^*{}^{1/3} + 2^{-1/6} v^*{}^{1/3} (1-y) \right]^3 \quad (1.32)$$

gdzie y jest określone jako

$$y = \frac{sN}{sN + N_h} \quad (1.33)$$

natomiast N_h oznacza liczbę dziur, s – liczbę segmentów w jednej makrocząsteczce.

Równanie Simha-Somcynsky’ego

R. Simha i T. Somcynky [190] wykonali modyfikację modelu klatkowego, sformułowanego przez J. E. Lennard-Jonesa i A. F. Devonshire’a [117]. Zdefiniowali oni wielkość y zależną od temperatury, zakładając objętość wolnych przestrzeni (dziur) w układzie jako $(1 - y)$. Teoria dziur Simha – Somcynsky’ego pozwoliła wyprowadzić równanie dla zmiennych zredukowanych. Zmienne redukujące v^* , T^* , p^* charakterystyczne dla każdego polimeru, zostały zdefiniowane w następujący sposób [124, 242, 243, 244]

$$V^* = N s v^* = \frac{N_A}{M} v^* \quad (1.34)$$

jak również

$$T^* = \frac{(z-2)se^*}{ck} \quad (1.35)$$

oraz

$$p^* = \frac{(z-2)e^*}{v^*} \quad (1.36)$$

gdzie v^* oznacza objętość segmentu makrocząsteczki, N – liczbę makrocząsteczek polimeru, N_A – liczbę Avogadra, M – ciężar cząsteczkowy odniesiony do segmentu makrocząsteczki, e^* – minimum międzysegmentowej energii potencjalnej, s – liczbę segmentów w makrocząsteczce, z – liczbę koordynacyjną, k – stałą Boltzmanna, c – liczbę zewnętrznych stopni swobody makrocząsteczki.

Równanie stanu Simha – Somcynsky'ego (równanie SS) odniesione do zmiennych zredukowanych ma postać

$$\frac{\tilde{p}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \left[1 - 2^{\frac{1}{6}} y (y\tilde{v})^{-\frac{1}{3}} \right]^{-1} + \left(\frac{2y}{\tilde{T}} \right) (y\tilde{v})^{-2} [1,011(y\tilde{v})]^{-2} - 1,2045 \quad (1.37)$$

Zakładając, że $s \rightarrow \infty$, można określić minimum energii swobodnej Helmholtza. Dochodzi się wówczas do wzoru [175]

$$\left(\frac{s}{3c} \right) [1 + y^{-1} \ln(1-y)] = \left(\frac{y}{6\tilde{T}} \right) (y\tilde{v})^{-2} [2,409 - 3,033(y\tilde{v})^{-2}] + \left[2^{\frac{1}{6}} y (y\tilde{v})^{-\frac{1}{3}} - \frac{1}{3} \left[1 - 2^{\frac{1}{6}} y \left(y\tilde{v}^{-\frac{1}{3}} \right) \right] \right]^{-1} \quad (1.38)$$

Wyrażenie $3c/s$ określa się jako współczynnik elastyczności (ang. *flexibility ratio*), opisujący liczbę stopni swobody przypadających na segment makrocząsteczki i zależnych od objętości. Dla wielu polimerów wartości tego współczynnika pokrywają się, dlatego najczęściej przyjmuje się $3c/s = 1$.

P. Zoller [242] określił parametry redukujące w odniesieniu do politetrafluoroetyleny w stanie ciekłym wykorzystując równania (1.37) oraz (1.38). Rozwiązanie obu równań przy założeniu $\tilde{p} = 0$ pozwala

wyznaczyć teoretyczną izobarę odpowiadającą ciśnieniu atmosferycznemu w zależności od temperatury zredukowanej. Redukujący parametr ciśnienia p^* został wyznaczony w oparciu o teorię Simha – Somcynsky'ego dla każdej wartości ciśnienia zredukowanego. Parametry charakterystyczne dla wielu polimerów, a także mieszanin polimerów, określane na podstawie modelu Simha – Somcynsky'ego, były przedmiotem badań wielu autorów i można je znaleźć w literaturze [136, 192, 215].

Zmodyfikowane równanie SS

Model „otwartej klatki” (ang. *open cell*) założyli w swoich obliczeniach Ch. Zhong i inni [237]. Według tego modelu cząsteczka, posiadająca wystarczająco dużą energię może opuścić swoją klatkę, wypchnąć sąsiadującą z nią cząsteczkę z jej pierwotnego położenia i zająć jej miejsce. Zakładając, że stanie się to z prawdopodobieństwem równym $e^{-\varepsilon/kT}$, objętość swobodna może być określona wzorem

$$v_f = v_f' \left(1 + \beta n_h e^{-\varepsilon/kT} \right) \quad (1.39)$$

w którym v_f' oznacza objętość swobodną, jak w równaniu (1.32), n_h – liczbę możliwych położeń wokół cząsteczki, więc liczba położeń jakie może zająć cząsteczka wynosi $(1 + n_h e^{-\varepsilon/kT})$. Parametr β , który dla polimerów ma wartość stałą, określa wpływ budowy przestrzennej klatki oraz kształtu makrocząsteczki na objętość swobodną. Wprowadzając dalsze założenia zgodne z teorią dziur, ostatecznie wyrażenie na objętość swobodną przybiera postać

$$v_f = v_f' \left(1 + 10,7 \beta \frac{1-y}{y} e^{-[0,0052cy]/[2s\tilde{T}(1+y)]} \right) \quad (1.40)$$

Równanie stanu dla przyjętego modelu jest identyczne jak równanie (1.37), natomiast dodatkowe równanie wyznaczone na podstawie minimalizacji energii swobodnej Helmholtza [237] i niezbędne do rozwiązania równania stanu ma postać

$$\frac{s}{3c} \left[\frac{(s-1)}{s} + y^{-1} \ln(1-y) \right] = \frac{y}{6\tilde{T}(y\tilde{v})^2} \left[2,045 - 3,033(y\tilde{v})^{-2} \right] + \left[2^{-1/6} y(y\tilde{v})^{-1/3} - \frac{1}{3} \right] \left[1 - 2^{-1/6} y(y\tilde{v})^{-1/3} \right]^1 + RR \quad (1.41)$$

gdzie

$$RR = \frac{1+U}{3y(10,7\beta)^{-1} e^U + 3(1-y)} \quad (1.42)$$

oraz

$$U = \frac{0,0052cy}{2\tilde{T}_s(1-y)} \quad (1.43)$$

Parametry równania (1.41) są zdefiniowane tak samo, jak równania (1.38).

Nowe równanie stanu oparte na teorii dziur Simha-Somcynsky'ego

Teoria dziur była w ostatnich latach przedmiotem badań wielu autorów, między innymi E. Niesa i A. Stroeksa [135], także J. Parka i H. Kima [144]. Zaproponowali oni zmodyfikowane równanie stanu SS w następującej postaci

$$\frac{\tilde{p}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{(y\tilde{v})^{1/3}}{(y\tilde{v})^{1/3} - 2^{-1/6}y} + \frac{2y}{\tilde{T}} \left(\frac{1}{y\tilde{v}} \right)^2 \left[1,011 \left(\frac{1}{y\tilde{v}} \right)^2 - 1,2045 \right] \quad (1.44)$$

które podobnie jak równanie SS wymaga zdefiniowania wielkości y . Określając minimum energii swobodnej Helmholtza otrzymuje się

$$\frac{s}{3c} \frac{1}{y} \left(\frac{s-1}{s} + \frac{1}{y} \ln(1-y) \right) + \frac{-\frac{2}{3y} (y\tilde{v})^{1/3}}{(y\tilde{v})^{1/3} - 2^{-1/6} y} - \frac{1}{6\tilde{T}} \left(\frac{1}{y\tilde{v}} \right)^2 \quad (1.45)$$

$$\left(2,409 - 3,033 \left(\frac{1}{y\tilde{v}} \right)^2 \right) = 0$$

Zależność p-v-T uzyskuje się rozwiązując równanie (1.44) oraz (1.45). Obliczenia przeprowadzono dla wielu polimerów w różnych warunkach ciśnienia i temperatury, porównując je z danymi doświadczalnymi i równaniem SS. Dla większości polimerów równanie (1.45) dało lepsze dopasowanie do danych doświadczalnych niż SS EOS. Dobre rezultaty uzyskano również w odniesieniu do mieszanin polimerów [145].

Równanie Pastine'a i Warfielda

Trójpametrowe równanie stanu, wyrażone za pomocą zmiennych zredukowanych zaproponowali D. J. Pastine i R. W. Warfield [147]. Zostało ono wyprowadzone dla polimerów w stanie ciekłym w oparciu o teorię drgającego łańcucha w sztywnym cylindrze (ang. *vibrating chain in a rigid cylinder*). Równanie może być przedstawione za pomocą ogólnej zależności

$$p(v, T) = p_0(v) + A(v)T^{\frac{3}{2}} \quad (1.46)$$

gdzie A jest funkcją objętości, a p_0 jest ciśnieniem wewnętrznym, zależnym od energii wewnętrznej polimeru.

Wykorzystując teorię Simha-Somcynsky'ego [190] do warunków ciśnienia atmosferycznego, równanie stanu można być opisane zależnością

$$\ln v(0, T) = \ln v(0, 0) + \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.47)$$

W równaniu tym wartość $v(0, 0)$ oznaczana dalej v_0 oraz wartość T_0 , odgrywają rolę współczynników tego równania. Przyjmując, że

$$A(v) = \frac{f(v)}{T_0^{3/2}} \quad (1.48)$$

oraz przekształcając równanie (1.46) i (1.47) otrzymuje się zależność

$$\frac{p(v, T)}{f(v)} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} - \ln \frac{v}{v_0} \quad (1.49)$$

w której $f(v)$ ma wymiar ciśnienia.

1.3.4. Model płynu sieciowego Isinga

Założenie, że większość zmian objętości jest skutkiem obecności nieobsadzonych miejsc w sieci przestrzennej utworzonej przez makrocząsteczki polimeru, doprowadziło do powstania tak zwanych modeli płynu sieciowego Isinga [173, 174, 245]. Zakłada się w nich, że puste węzły są wprowadzone do sieci w celu opisanie zmian entropii nadmiarowej w systemie jako funkcji objętości i temperatury. Rozmiar sieci jest stały, zatem zmiany objętości mogą występować dzięki pojawieniu się nowych nieobsadzonych węzłów w sieci. Przy założeniu symetryczności sieci, mechanika statystyczna stanowi dobre narzędzie do określenia funkcji podziału dla polimerów składających się z N makrocząsteczek. Zakłada się, że parametr segmentalny c jest równy 1, co pozwala uniknąć założenia rozdzielania zewnętrznych i wewnętrznych stopni swobody, tak jak to było w modelu klatkowym.

Podstawą do wyprowadzenia równania było określenie liczby Ω konfiguracji dostępnych w układzie N makrocząsteczek, których energia potencjalna (konfiguracyjna) i objętość wynoszą odpowiednio E oraz V [176]. Cząsteczki (mery) zajmują r węzłów w sieci, a N_0 oznacza liczbę wolnych (nieobsadzonych) węzłów w sieci. Z merem jest związany parametr symetryczności σ , który jest równy 2, jeżeli końce łańcucha są nierozróżnialne lub 1 jeżeli różnią się one między sobą. Ponadto r -mer jest scharakteryzowany przez parametr elastyczności δ , który jest równy liczbie sposobów na jakie r -mer może być ułożony w sieci, kiedy jeden z merów jest utwierdzony na stałe. Parametr δ jest miarą wewnętrznych stopni swobody dla r -meru. W modelu opartym na teorii Isinga zakłada się, że δ jest niezależny od ciśnienia i temperatury, tak samo jak objętość makro-

cząsteczki równa $r v^*$ (objętość meru wynosi v^* , objętość węzła sieci również wynosi v^*).

Liczba wszystkich możliwych konfiguracji dostępnych r -merom w układzie przy założeniu, że liczba węzłów z dąży do nieskończoności, wynosi [173]

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \Omega = \left(\frac{1}{f_0} \right)^{N_0} \left(\frac{\omega}{f} \right)^N \quad (1.50)$$

gdzie $\omega = \delta r / \sigma e^{r-1}$, a ułamek pustych f_0 oraz zajętych f miejsc w sieci wynosi odpowiednio

$$f_0 = \frac{N_0}{N_r}, \quad f = \frac{rN}{N_r} \quad (1.51)$$

Objętość układu jest równa iloczynowi wszystkich węzłów w sieci pomnożonej przez objętość węzła, zatem

$$V = (N_0 + rN)v^* = N_r v^* = \frac{V^*}{f} \quad (1.52)$$

w którym V^* oznacza objętość N cząsteczek, czyli $V^* = N(r v^*)$.

Energia sieci zależy tylko od oddziaływań pomiędzy najbliższymi sąsiadami.

Równanie Sancheza – Lacombe'a

Równanie Sancheza – Lacombe'a [167, 174, 245], zapisywane w skrócie jako równanie SL, zostało wyprowadzone w oparciu o model płynu Isinga i dla polimerów w stanie ciekłym ma postać

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{p} + \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \tilde{\rho} \right] = 0 \quad (1.53)$$

W równaniu tym r jest liczbą merów w makrocząsteczce.

Parametry redukujące można odnieść do ciężaru cząsteczkowego za pomocą równania

$$\frac{RT^* \rho^*}{p^*} = \frac{M}{r} \quad (1.54)$$

Ponieważ r występuje w zredukowanym równaniu stanu, zasada stanów odpowiadających sobie nie jest spełniona. Jednak dla polimeru w stanie ciekłym $r \rightarrow \infty$, a równanie (1.53) sprowadza się do wyrażenia

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{p} + \tilde{T} [\ln(1 - \tilde{\rho}) + \tilde{\rho}] = 0 \quad (1.55)$$

Tak więc polimery w stanie ciekłym o odpowiednio dużym ciężarze cząsteczkowym powinny spełniać zasadę stanów odpowiadających sobie. Równanie SL było przedmiotem badań wielu autorów, m.in. P. Zoller [245] porównał dane doświadczalne zależności p - v - T w postaci parametrów zredukowanych dla wybranych polimerów z danymi obliczonymi na podstawie równania SL. Dobrą zgodność pomiędzy danymi doświadczalnymi a obliczonymi z równania SL uzyskał przy zerowym ciśnieniu zredukowanym. Największe różnice można zaobserwować przy wartości ciśnienia zredukowanego równej 0,7.

Mimo to równanie SL dobrze przybliża dane doświadczalne, a jest mniej skomplikowane niż większość równań opartych na modelu klatkowym. Dodatkowo może ono opisywać zarówno właściwości cieczy, jak i pary płynów o małym ciężarze cząsteczkowym.

C. Panayiotou i J. H. Vera [139] rozważali model płynu sieciowego o stałej liczbie koordynacyjnej przy założeniu przypadkowego lub określonego rozmieszczenia, obsadzonych i nieobsadzonych przez segmenty cząsteczek, miejsc w sieci. Wprowadzili także zależną od temperatury energię oddziaływań pomiędzy tymi segmentami. Model ten dość niejednoznaczny w interpretacji nie zyskał szerszego uznania.

1.4. Metody udziałów grupowych

Metody udziałów grupowych są stosowane w ostatnich latach dość często i mogą być wykorzystane do omówionych dotychczas modeli [218]. Metody te opierają się na założeniu, że oddziałują na siebie grupy funkcyjne, a nie całe makrocząsteczki. Dzięki temu parametry modelu wyznaczone doświadczalnie, mogą być określane jako parametry grupowe, co znacznie ogranicza i upraszcza obliczenia.

Najbardziej znane równania wykorzystujące metodę udziałów grupowych to równania wyprowadzone w oparciu o model klatkowy Prigogine'a i innych [178], model płynu sieciowego Isinga (ang. *lattice-fluid*) LF [143],

czy teorię dziur Simha-Somcynskiego (ang. *simplified hole theory*) SHT [221].

1.4.1. Udziały grupowe w modelu klatkowym

Y. Sato i inni [178] zmodyfikowali model klatkowy, wykorzystany w równaniu MCM (1.31), wprowadzając udziały grupowe do określenia parametrów charakterystycznych w tym modelu, co doprowadziło do powstania równania GCMCM (ang. *Group Contribution Modified Cell Model*). Równanie MCM wymaga określenia parametrów molekularnych V^* , ε^* oraz M_0 . W nowym równaniu GCMCM zostały one określone następująco

$$V^* = \frac{\sum_k n_k R_k}{M_r} \quad (1.56)$$

$$\varepsilon^* = \sum_k \sum_l \theta_k \theta_l (e_{kk} e_{ll})^{1/2} \quad (1.57)$$

$$\theta_k = \frac{n_k Q_k}{\sum_l n_l Q_l} \quad (1.58)$$

$$M_0 = \frac{M_r}{\sum_k n_k a_k} \quad (1.59)$$

W powyższych równaniach n_k jest liczbą k-grup funkcyjnych w monomerze, R_k oznacza parametr objętościowy twardego rdzenia k-grupy, M_r – ciężar cząsteczkowy monomeru, $\theta_{k(l)}$ – powierzchniowy ułamek k(l) – grupy w monomerze, e_{kk} (e_{l-l}) – parametr oddziaływań energetycznych pomiędzy grupami k-k (l-l), $Q_{k(l)}$ – parametr powierzchniowy dla grupy k (l), a_k – parametr ciężaru cząsteczkowego grupy k.

1.4.2. Udziały grupowe w modelu dziurowym

C. Zhong i inni [237, 238] uprościli teorię dziur SS, wyrażając zajętą część sieci w postaci prostej funkcji wykładniczej opierając się na teorii kryształu niedoskonałego z defektami termicznymi. Przedstawione przez nich równanie stanu znane jako SHT EOS, zostało wykorzystane przez W. Wanga i innych [221] w metodzie udziałów grupowych.

Równanie SHT EOS zaprezentowane przez C. Zhonga [237] jest następującej postaci

$$\frac{\tilde{p}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{(y\tilde{v})^{1/3}}{(y\tilde{v})^{1/3} - 0,9165y} + \frac{2y}{\tilde{T}(y\tilde{v})^2} \left[\frac{1,1394}{(y\tilde{v})^2} - 1,5317 \right] \quad (1.60)$$

Część zajętych węzłów sieci y jest wyrażona funkcją

$$y = 1 - e^{\left(-\frac{c}{2s\tilde{T}} \right)} \quad (1.61)$$

gdzie charakterystyczny współczynnik elastyczności c/s można przyjąć jak równy 1,04, wówczas

$$y = 1 - e^{\left(-\frac{0,52}{\tilde{T}} \right)} \quad (1.62)$$

W celu wprowadzenia udziałów grupowych W. Wang i inni [221] określili następujące parametry

$$v^* = \sum_m n_m v_m^*, \quad c = \sum_m n_m c_m, \quad \varepsilon^* = \sum_m \sum_n \theta_m \theta_n \varepsilon_{m,n}^* \quad (1.63)$$

gdzie n_m reprezentuje liczbę grup m , zaś θ_m określa ułamek powierzchniowy m - grupy wyrażony jako

$$\theta_m = \frac{n_m Q_m}{QT}, \quad QT = \sum_m n_m Q_m \quad (1.64)$$

w którym Q_m określa parametr powierzchniowy m -grupy (jak w metodzie UNIFAC [222]). Energia wzajemnego oddziaływania m i n grup jest średnią geometryczną

$$\varepsilon_{mn}^* = (\varepsilon_{mm}^* \varepsilon_{nn}^*)^{1/2} \quad (1.65)$$

Parametry grup wyznacza się na podstawie danych doświadczalnych p-v-T.

1.5. Doświadczalne równania stanu

Równania doświadczalne powstają w wyniku aproksymacji danych doświadczalnych za pomocą odpowiedniej funkcji, łączą się jednak w mniejszym lub większym stopniu z teorią. Większość z tych równań, szczególnie w odniesieniu do polimerów w stanie ciekłym, dobrze przybliża dane doświadczalne, ponadto ma względnie prostą postać matematyczną, co przyczynia się do ich stosowania praktycznego. Przykładowo równanie Spencera-Gilmore'a jest wykorzystywane w sterowaniu ciśnieniem docisku w procesie wtryskiwania, a równanie Taita znalazło zastosowanie zarówno w sterowaniu, jak i w komputerowym modelowaniu tego procesu.

Równanie Spencera – Gilmore'a

Termodynamiczne równanie stanu polimerów, wynikające z równania van der Waalsa zostało zaproponowane przez R.S. Spencera i G.D. Gilmore'a [60, 66, 197, 198] w postaci

$$(p + \pi_i)(v_M - \omega_M) = RT \quad (1.66)$$

gdzie p oznacza ciśnienie zewnętrzne bezwzględne, określone w odniesieniu do ciśnienia próżni absolutnej (MPa), π_i – ciśnienie wewnętrzne (ciśnienie kohezji) przyjmowane jako niezależne od objętości (MPa), v_M – objętość właściwą odniesioną do jednego kilomola polimeru pod ciśnieniem p oraz w temperaturze T (m^3/kmol), ω_M – wielkość stałą, interpretowaną jako stałą objętość makrocząsteczki polimeru w temperaturze zera bezwzględnego (m^3/kmol).

Jeżeli uwzględni się związek pomiędzy objętością właściwą odniesioną do jednego kilomola w postaci

$$v_M = M_0 v \quad (1.67)$$

gdzie M_0 oznacza ciężar cząsteczkowy wyrażony w kg/kmol , oraz podstawiając $R/M_0 = R'$ (R' – indywidualna stała gazowa wyrażona w $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$), równanie (1.66) przybiera postać

$$(p + \pi_i)(v - \omega) = R' T \quad (1.68)$$

R. Sikora [184] oraz R. Sikora i T. Jachowicz [187] przedstawili podstawy wyznaczania stałych równania (1.68), prezentując metodę graficzną

oraz algorytm działania programu komputerowego umożliwiającego obliczanie parametrów równania.

Równania (1.66) i (1.68) mają duże znaczenie ze względu na możliwości pomiarowe. Model Spencera – Gilmore’a jest jednym z najstarszych modeli, wciąż jednak jest chętnie stosowany w badaniach polimerów [63, 100, 101, 103, 159, 185].

Równanie Taita

Równanie Taita [208] przedstawia zmianę objętości właściwej wzdłuż izotermy w zależności od dwóch zmiennych parametrów $B(T)$ oraz $C(T)$, będących funkcjami temperatury i jest zazwyczaj przedstawiane w następującej postaci [7, 30, 163, 194, 241]

$$v(p, T) = v(0, T) \left\{ 1 - C \ln \left[1 + \frac{p}{B(T)} \right] \right\} \quad (1.69)$$

W równaniu tym $v(p, T)$ to objętość właściwa przy ciśnieniu p oraz temperaturze T , C – przyjmowane zazwyczaj jako stała uniwersalna równa 0,0894, $B(T)$ – parametr określany zależnością

$$B(T) = B_0 \exp(-B_1 T) \quad (1.70)$$

gdzie B_0 oraz B_1 są stałymi dla danego polimeru.

Objętość przy ciśnieniu atmosferycznym $v(0, T)$, określona w wyniku ekstrapolacji, może być przedstawiona w formie wielomianu dla $T < T_m$

$$v(0, T) = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 + A_3 T^3 + \dots \quad (1.71)$$

lub w formie wykładniczej dla $T > T_m$

$$v(0, T) = v_0 \exp(\alpha_0 T) \quad (1.72)$$

gdzie v_0 – objętość właściwa odniesiona do ciśnienia atmosferycznego, α_0 – współczynnik rozszerzalności objętościowej przy ciśnieniu atmosferycznym.

R. Simha, P. S. Wilson oraz O. Olabisi [191] wyznacжали parametr B dla niektórych polimerów w stanie ciekłym i stałym.

C.G. Lyons [121] zaproponował bardziej uogólnioną postać równania Taita, wprowadzając zamiast stałej C parametr zależny od temperatury $A(T)$. Tak więc równanie (1.69) można zapisać

$$v(p, t) = v(0, t) \left\{ 1 - A(T) \ln \left[1 + \frac{p}{B(T)} \right] \right\} \quad (1.73)$$

Parametr $A(T)$ może być przedstawiony w postaci wielomianu

$$A(T) = A_0 \left[1 + \sum_{i=1}^n \eta_i t^i \right] \quad (1.74)$$

gdzie A_0 , η_i są stałymi określonymi doświadczalnie. Stopień wielomianu również określa się doświadczalnie dla danego rodzaju cieczy.

Zmodyfikowane równanie Taita

I. C. Sanchez i J. Cho [176] w oparciu o zasadę superpozycji i analizę Padé [3, 175] dotyczącą współczynnika sprężystości objętościowej (modułu Helmholtza), oznaczonego ogólnie jako B , przedstawili równanie Taita w następującej postaci

$$\ln \left(\frac{V}{V_0} \right) = \frac{\gamma}{(1-\gamma)B_1} \left[1 - \left(1 + \frac{B_1 p}{\gamma B_0} \right)^{1-\gamma} \right] \quad (1.75)$$

w którym V oznacza objętość w temperaturze T i ciśnieniu p , V_0 – objętość w temperaturze T i pod ciśnieniem atmosferycznym, pozostałe stałe mogą być zdefiniowane za pomocą rozwinięcia w szereg modułu Helmholtza B w następujący sposób

$$B = B_0 + B_1 p + \frac{1}{2} B_2 p^2 + \dots \quad (1.76)$$

Współczynnik γ jest miarą krzywizny funkcji opisanej równaniem (1.76), zatem jeżeli $B_2 = 0$, to $\gamma=1$, jeżeli $B_2 < 0$, to $\gamma < 1$.

I. C. Sanchez i J. Cho [176] wyznaczyli doświadczalnie parametry zredukowane, uzyskując zależności

$$\tilde{\rho}_0 = \frac{1}{\rho^* V_0}, \quad B_0 = p^* \exp(-9\tilde{T}) \quad (1.77)$$

w których parametry redukujące zostały określone na podstawie wykresu zależności gęstości zredukowanej, a także współczynnika sprężystości objętościowej w funkcji temperatury zredukowanej pod ciśnieniem atmosferycznym. Zależności (1.75) i (1.77) pozwalają zapisać równanie stanu za pomocą parametrów zredukowanych

$$\frac{V}{V_0} \equiv \frac{\tilde{\rho}_0}{\rho} = \tilde{v}(1 - \tilde{T}) = \exp \left\{ \frac{\gamma}{(1 - \gamma)B_1} \left[1 - \left(1 + \frac{B_1 \tilde{\rho} e^{9\tilde{T}}}{\gamma} \right)^{1-\gamma} \right] \right\} \quad (1.78)$$

Zakładając dalej, że dla polimerów można przyjąć jako stałe $\gamma = 0,9$ oraz $B_1 = 10,2$ dochodzi się do wzoru

$$\tilde{v}(1 - \tilde{T}) = \exp \left\{ 0,822 \left[1 - \left(1 + 11,3 \tilde{\rho} e^{9\tilde{T}} \right)^{0,1} \right] \right\} \quad (1.79)$$

Równanie Inverse-Volume

Zależność gęstości (odwrotność objętości właściwej) od temperatury dla poszczególnych izobar może być aproksymowana za pomocą linii prostej. Co więcej, również za pomocą linii prostej można przedstawić zależność $(\partial \rho / \partial p)_T$ od ciśnienia dla każdej izotermy. W oparciu o to M.R. Kamal i N.T. Levan [85] zaproponowali równanie stanu w postaci następującej

$$\rho(T, p) = \rho_{00} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p=0} T + (a + bT)p + \frac{1}{2}(c + dT)p^2 \quad (1.80)$$

gdzie ρ_{00} oznacza gęstość w temperaturze zero Kelwinów i ciśnieniu zerowym, a , b , c , oraz d oznaczają stałe wielkości wyznaczone doświadczalnie.

Równanie to, również oznaczane w literaturze symbolem IV, daje dobre dopasowanie do danych doświadczalnych p-v-T, co zostało potwierdzone także w badaniach późniejszych [30]

Równanie Whitakera – Griskey'a

Równanie to zostało oparte na teorii stanów odpowiadających sobie [164, 223]. Rozważając współczynnik kompresji

$$Z = \frac{p v}{RT} \quad (1.81)$$

zauważono, że na wykresie zależności Z od temperatury zredukowanej (T/T^* , przy czym za T^* przyjęto temperaturę zeszklenia T_g) występuje zbiór odpowiadających sobie (przesuniętych równolegle względem siebie) krzywych wyznaczonych w odniesieniu do różnych polimerów pod ciśnieniem atmosferycznym.

Na podstawie danych uzyskanych z wykresów otrzymano zależność pomiędzy temperaturą, ciśnieniem i objętością w postaci

$$v = \left(\frac{0,01205}{\rho_0^{0,9421}} \right) p^{n-1} \left(\frac{T}{T_g} \right)^{m+1} R \quad (1.82)$$

W równaniu tym V oznacza objętość (m^3), p – ciśnienie (Pa), ρ_0 – gęstość (kg/m^3) w temperaturze $25^\circ C$ i ciśnieniu 0,1 MPa, T – temperaturę, T_g – temperaturę zeszklenia, R – uniwersalną stałą gazową, m , n – parametry równania.

Przy danych wyliczonych z równania (1.82) oraz danych doświadczalnych średni błąd względny dopasowania wynosił 2%. Jedynie w obszarze topnienia polimerów równanie (1.82) nie odpowiada danym doświadczalnym (występuje nieciągłość dla badanych polimerów, które mają wyraźnie określony obszar topnienia)

Ostatecznie po zróżniczkowaniu równania Whitakera – Griskey'a [164] i przyjęciu określonych wartości stałych i wykładników potęg, uzyskuje się zależność

$$V = K \left(\frac{T}{T_g} \right)^x p^y \quad (1.83)$$

w której x , y są wykładnikami będącymi funkcjami ciśnienia, K jest funkcją gęstości w temperaturze $25^\circ C$ i pod ciśnieniem 0,1 MPa.

Równanie Hartmanna – Haque'a

Równanie to jest zaliczane często do grupy równań częściowo doświadczalnych, ponieważ stanowi połączenie danych z izobary ciśnienia zerowego określonej przez R. Simhę i T. Somcynsky'ego wraz z teoretycznym wyprowadzeniem zależności ciśnienia termicznego przez D.J. Pastine'a i R.W. Warfielda [147]. B. Hartmann oraz M.A. Haque [67] badali polimery w przedziale ciśnienia od 0 do 200 MPa, w temperaturze do 100°C powyżej temperatury przemiany fazowej określonego polimeru. Na podstawie danych doświadczalnych określili oni funkcję $f(v)$ jako

$$f(v) = B_0 \left(\frac{v}{v^*} \right)^{-5} \quad (1.84)$$

Charakterystyczne ciśnienie B_0 jest identyfikowane jako izotermiczny współczynnik odkształcenia objętościowego (moduł Helmholtza) ekstrapolowany do warunków zerowej temperatury i ciśnienia. B. Hartmann i M.A. Haque [67] określili parametry redukujące metodą ekstrapolacji do temperatury 0°C i ciśnienia równego zero. Podstawiając $f(v)$ do równania stanu Pastinea i Warfielda (1.49) otrzymuje się

$$\left(\frac{p}{B_0} \right) \left(\frac{v}{v^*} \right)^5 = \left(\frac{T}{T^*} \right)^{\frac{3}{2}} - \ln \left(\frac{v}{v^*} \right) \quad (1.85)$$

Wprowadzając zmienne zredukowane równanie (1.85) upraszcza się do następującej postaci

$$\tilde{p} \tilde{v}^5 = \tilde{T}^{\frac{3}{2}} - \ln \tilde{v} \quad (1.86)$$

Równanie to spełnia zasadę stanów odpowiadających sobie.

W celu porównania wartości otrzymanych z równania (1.86) z danymi doświadczalnymi, Hartmann i Haque określili najpierw objętość właściwą v_0 oraz temperaturę T_0 , wstawiając do równania (1.85) $p = 0$. Następnie wyznaczyli parametr B_0 , wykreślając zależność $p = f(T^{3/2})$ w warunkach stałej objętości właściwej. Parametry redukujące ustalili, porównując wartości objętości właściwych określonych doświadczalnie z wartościami wyliczonymi z równania (1.86). Wyniki dotyczące PE-HD przedstawili w postaci graficznej, jako izotermie teoretyczne i doświadczalne. W podobny sposób

wykreślili również izobary. W obu przypadkach, dokładność porównania danych doświadczalnych i teoretycznych wynosi około $0,001 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$.

1.6. Aplikacje przetwórcze

Zagadnienia dotyczące możliwości wykorzystania równania stanu w przetwórstwie polimerów można znaleźć w literaturze pochodzącej z lat sześćdziesiątych oraz siedemdziesiątych [158, 194]. Mają one jednak charakter dość ogólny, a przedstawiane równania uproszczoną postać matematyczną. Przetwórcze aspekty termodynamicznego równania stanu zostały opisane także w pracach R. Sikory [182, 183] i innych [114, 193, 233].

Wykorzystanie równania stanu, zgodnie z przyjętą konwencją, zostanie scharakteryzowane na przykładzie wtryskiwania. Wtryskiwanie należy bowiem do bardzo ważnych metod przetwórstwa, istnieje także dość bogata literatura z tego zakresu.

Podstawowymi czynnikami procesu wtryskiwania są temperatura, ciśnienie i czas [81, 82, 193]. Czynniki te mogą się zmieniać w szerokim zakresie. Zmienne ciśnienie zewnętrzne wpływa na gęstość wytworu, jego kształt, wymiary i inne cechy. Realizując określony program zmiany ciśnienia zewnętrznego, przeprowadza się optymalizację wielu właściwości wypraski [95, 114, 194, 233].

W czasie ochładzania polimeru w gnieździe formującym formy wtryskowej następuje zmiana jego stanów skupienia i konstytuowanie właściwości i struktury, również wymiarów wyprasek [16, 148, 156, 180, 194, 236]. Polimery częściowo krystaliczne ulegają przemianie ze stanu ciekłego bezpostaciowego do stanu stałego częściowo krystalicznego. Zawartość poszczególnych faz w gotowych wytworach wpływa istotnie na ich właściwości fizyczne i użytkowe [11, 12, 17, 82, 88, 183, 194].

Podczas ochładzania wypraska zmniejsza swoją objętość i wymiary, czyli kurczy się, czego miarą jest skurcz przetwórczy cieplny, który może być objętościowy i liniowy. Skurcz wynikowy jest sumą wymienionych skurczów [183, 194, 236].

Określony skurcz nie ma jednakowej wartości we wszystkich miejscach w wytworze. Na jego zróżnicowanie wpływa głównie nierównomierność zmniejszania się temperatury polimeru w procesie ochładzania, spowodowana m.in. małą i zmieniającą się ze spadkiem temperatury przewodnością cieplną oraz dużą i również zmieniającą się ze spadkiem temperatury rozszerzalnością cieplną polimeru [183, 194]. W rezultacie powstaje w wypras-

ce znaczny i zróżnicowany przestrzennie gradient prędkości ochładzania, który powoduje, że powstająca struktura polimeru staje się mniej lub bardziej heterogeniczna i anizotropowa.

Skurcz liniowy jest związany z występowaniem naprężeń, głównie stycznych w polimerze w czasie jego przepływu, które powodują orientację makrocząsteczek [182]. Zostaje ona utrwalona w szybko ochładzającej się warstwie zewnętrznej. Zestalona warstwa stanowi izolację dla przepływającego płynnego rdzenia polimeru, w którym makrocząsteczki ulegają orientacji w kierunku przepływu. Największe naprężenia styczne powstają przy ścianie kanału i przekształcają się w największe naprężenia rozciągające w warstwie wierzchniej przedmiotu. Sterując prędkością wtryskiwania można jedynie regulować równomierność orientacji dla uzyskania bardziej równomiernego skurczu.

Zmiana objętości właściwej polimeru występująca podczas ochładzania jest główną przyczyną występowania naprężeń własnych cieplnych. Na początku procesu ochładzania niższą temperaturę wykazuje warstwa wierzchnia wypraski a wyższą jej rdzeń, co powoduje powstanie naprężeń rozciągających w warstwie wierzchniej, a w rdzeniu – naprężeń ściskających. Natomiast pod koniec procesu ochładzania, rdzeń kurczy się, a ochładzana warstwa wierzchnia hamuje ten proces i w rezultacie w warstwie wierzchniej występują naprężenia ściskające, zaś w rdzeniu – rozciągające.

Przy analizowaniu skurczu objętościowego pomocna jest umiejętność interpretacji wykresów p - v - T z naniesionym przebiegiem procesu wtryskiwania, bowiem zmiany objętości właściwej dotyczą prawie wszystkich faz tego procesu. Podczas fazy wtrysku, następuje gwałtowne zmniejszenie objętości właściwej płynnego polimeru, spowodowane jego ściśliwością. W fazie docisku przy izobarycznym ochładzaniu następuje zmniejszanie objętości polimeru w gnieździe; dla polimerów bezpostaciowych - do 7%, dla polimerów częściowo krystalicznych – do 25% [236]. W fazie ochładzania, poszczególne warstwy, które ulegają zestaleniu z różną szybkością i pod różnym ciśnieniem, charakteryzują się różną objętością właściwą w momencie zestalania. Zróżnicowanie jest tym większe, im grubsza jest wypraska. Po przejściu polimeru w stan stały i osiągnięciu ciśnienia atmosferycznego wypraska zmniejsza swoją objętość i wymiary, a kurczący się polimer ma w różnych warstwach różną objętość właściwą.

Odkształcenia spowodowane orientacją mają przeważnie charakter sprężysty [233], więc zmiany kształtu wytworu dokonują się natychmiast po usunięciu wypraski z formy i są trwałe. Natomiast odkształcenia objętościowe zachodzą w znacznie dłuższym czasie, prowadząc do niekontrolowa-

nych przemian strukturalnych. Zmiany objętości i wymiarów wytworu zachodzące w czasie jego zestalania w gnieździe formującym i krótko po opuszczeniu gniazda nazywa się skurczem pierwotnym, natomiast zmiany takie po umownie określonym czasie noszą nazwę skurczu wtórnego.

Skurcz wtórny jest szczególnie istotny przy wtryskiwaniu polimerów częściowo krystalicznych i zależy przede wszystkim od czasu i temperatury ich użytkowania. Występowanie naprężeń własnych wywołuje samoczynną (wtórną) krystalizację połączoną ze zmianą wymiarów wytworów. Wygrzewanie wyprasek w temperaturze niższej niż temperatura mięknięcia przyczynia się do znacznego przyspieszenia skurczu wtórnego [114, 182, 194].

Skurcz pierwotny jest wielkością, którą można sterować, w przeciwieństwie do niekontrolowanego skurczu wtórnego. Wymaga to jednak szczegółowej analizy zależności pomiędzy temperaturą, ciśnieniem a objętością właściwą polimeru przetwarzanego.

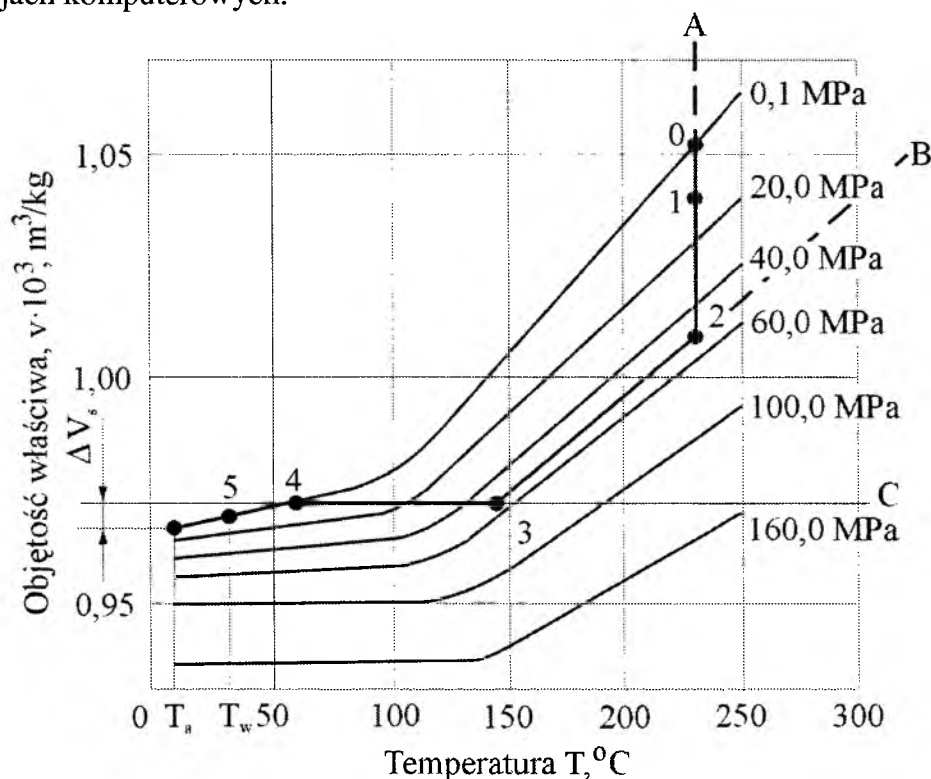
1.6.1. Przebieg procesu wtryskiwania na wykresie $p-v-T$

Można sterować skurczem pierwotnym wykorzystując wykres $p-v-T$ z zaznaczonymi na nim poszczególnymi fazami cyklu wtryskiwania. Celem takiego sterowania jest uzyskanie stałej objętości właściwej w każdym cyklu, co można osiągnąć poprzez zmiany ciśnienia w fazie docisku.

Równoczesna rejestracja ciśnienia i temperatury polimeru w tym samym miejscu gniazda formującego umożliwia naniesienie przebiegu ich zmian na wykres $p-v-T$ (rys. 1.1) Przebieg wyidealizowany odbywa się wzdłuż linii prostych: izotermę wtrysku A, izobary B odpowiadającej fazie docisku oraz izochory ochładzania C [58, 166, 233, 236]. W punkcie 0 polimer dochodzi do czujnika ciśnienia, umieszczonego w gnieździe formującym. W punkcie 1 zostaje osiągnięte całkowite, objętościowe napełnienie gniazda formującego przy niskim ciśnieniu. Szybkie sprężanie ciekłego polimeru w gnieździe charakteryzuje linia 1 – 2. Polimer jest sprężony do ciśnienia, o wartości określonej izobarą przebiegającą przez punkt 2, które zostaje utrzymane aż do momentu osiągnięcia temperatury zestalania polimeru w przewężce (punkt 3). Ten moment jest bardzo istotny dla procesu wtryskiwania, który dalej przebiega samorzutnie, aż do chwili, gdy ciśnienie polimeru osiągnie wartość określoną izobarą 0,1 MPa – punkt 4. Dalsze ochładzanie polimeru powoduje zwiększanie się skurczu przetwórczego.

Rzeczywisty przebieg procesu wtryskiwania odbiega od założeń przedstawionej interpretacji. Proste w założeniach uzyskanie stałego skurczu ΔV_s jest utrudnione zmiennością położenia punktu zestalenia polimeru w przewężce oraz późniejszymi niekontrolowanymi zmianami objętości właściwej [236].

Dane p-v-T uzyskane w wyniku pomiarów laboratoryjnych dotyczą stanu równowagi termodynamicznej, a więc stanu, jaki można uzyskać w warunkach bardzo wolnego ochładzania polimeru. Stan równowagi nie jest możliwy do osiągnięcia w warunkach procesu wtryskiwania. Dotyczy to szczególnie stanu stałego polimerów częściowo krystalicznych oraz obszaru przemiany fazowej. Stan ciekły polimeru traktuje się jako stan równowagi termodynamicznej. Ponieważ objętość właściwa polimeru, a tym samym skurcz wypraski zależy od zmian temperatury oraz ciśnienia podczas zestalenia wypraski, zależności te powinny być uwzględniane przy wykorzystywaniu charakterystyk p-v-T do sterowania procesem lub w symulacjach komputerowych.



Rys. 1.1. Wykres p-v-T wyidealizowanego przebiegu procesu wtryskiwania na przykładzie polistyrenu (opis w tekście) [166, 236]

1.6.2. Nowe metody pomiaru zależności p - v - T

W ostatnich latach są podejmowane próby opracowywania nowoczesnych metod pomiaru zależności pomiędzy ciśnieniem, objętością właściwą i temperaturą z uwzględnianiem warunków panujących podczas procesu przetwórstwa polimerów, szczególnie wpływu czasu ochładzania polimeru na jego właściwości cieplne i mechaniczne.

Nowe urządzenie, pozwalające na prowadzenie pomiarów p - v - T przy szybkościach ochładzania zbliżonych do tych, jakie występują w przetwórstwie, przedstawił M.H.E. van der Beek ze współpracownikami [216]. Urządzenie jest w istocie dylatometrem o złożonej konstrukcji, umożliwiającym pomiar objętości właściwej w funkcji ciśnienia, temperatury, szybkości ochładzania a także szybkości ścinania w zakresie warunków występujących podczas wtryskiwania oraz wytłaczania polimeru. Jednak wykorzystanie tego urządzenia ogranicza się jak dotychczas do jednego laboratorium, znajdującego się w TNO Science and Industry w Eindhoven.

Dotychczasowe obliczenia, uwzględniające wpływ szybkości ochładzania na zależność p - v - T są przeprowadzane najczęściej przy wykorzystywaniu wyników pomiarów uzyskiwanych z różnych urządzeń, np. DSC i dylatometrów do tradycyjnych pomiarów p - v - T .

Podsumowując, z punktu widzenia wtryskiwania, najbardziej istotne w analizie zależności p - v - T są: szybkość ochładzania polimeru w gnieździe formy, temperatura, ciśnienie oraz zależna od nich kinetyka krystalizacji, szczególnie w odniesieniu do polimerów częściowo krystalicznych.

1.7. Ocena dotychczasowego stanu literatury, wnioski oraz ustalenia

Literatura dotycząca termodynamicznych właściwości polimerów termoplastycznych opisujących zależności pomiędzy objętością właściwą, ciśnieniem i temperaturą najczęściej w postaci termodynamicznych równań stanu, jest obszerna i różnorodna. Przyczyną główną tej różnorodności jest odmienny sposób podejścia do problemu, co skutkuje rozwojem dwóch niezależnych kierunków badań zależności pomiędzy parametrami stanu. Pierwszy z nich obejmuje badania teoretyczne, które opierają się na założeniach dotyczących wzajemnych oddziaływań pomiędzy makrocząsteczkami polimeru i wyznaczeniu konfiguracyjnej funkcji podziału w oparciu

o termodynamikę statystyczną i mechanikę kwantową. Drugi kierunek badań jest związany z wyznaczaniem równań stanu w oparciu o badania doświadczalne. Równania te są oparte na odpowiedniej korelacji danych doświadczalnych i dotyczą określonego zbioru tych danych. Nie można ich zatem traktować jako równań ogólnych i uniwersalnych.

Istnieje wiele postaci matematycznych termodynamicznego równania stanu polimerów, jednak aby mogły one znaleźć zastosowanie w procesach przetwórstwa polimerów muszą odpowiadać niejednokrotnie trudnym do jednoczesnego spełnienia kryteriom. Ich postać matematyczna powinna być uogólniona tak, aby można je było odnieść do wielu polimerów, różniących się właściwościami. Jednocześnie równania te powinny charakteryzować polimer w szerokim zakresie ciśnienia i temperatury, uwzględniając przemiany fazowe, jakim podlega on podczas przetwórstwa. Oprócz tego równania stanu powinny umożliwiać obliczenie zależności termodynamicznych, gdy znane są tylko względnie łatwe do zmierzenia właściwości fizyczne polimeru, takie jak temperatura zeszklenia lub topnienia pod ciśnieniem atmosferycznym oraz gęstość w temperaturze 20°C i pod ciśnieniem atmosferycznym.

Równania spełniające powyższe kryteria dotyczą najczęściej określonych grup polimerów w stanie stałym lub ciekłym, rzadziej udaje się opisać zachowanie polimerów w obydwu tych stanach. Dlatego istniejące równania są wciąż modyfikowane i udoskonalane w celu uzyskania jak najbardziej uniwersalnych modeli.

Do tej pory w przetwórstwie znalazły zastosowanie równania doświadczalne, głównie równanie Gilmore'a – Spencera oraz równanie Taita, w których stałe parametry zostały dostosowane do warunków konkretnego procesu wtryskiwania. Dobrą zgodność z danymi doświadczalnymi uzyskuje się w całym obszarze pomiarowym dla polimerów bezpostaciowych. Polimery częściowo krystaliczne, ze względu na występowanie przemiany fazowej podczas ochładzania polimeru w formie wtryskowej, wymagają analizy warunków powstawania fazy krystalicznej.

Możliwości wykorzystania zależności pomiędzy ciśnieniem, objętością właściwą i temperaturą w przetwórstwie tworzyw są bardzo duże. Jednak analizowanie przebiegu procesu wtryskiwania w oparciu o standardowe pomiary p - v - T jest obarczone błędami, gdyż nie odzwierciedla rzeczywistych warunków procesu. Parametry termodynamiczne powiązane zależnością p - v - T zmieniają się podczas trwania procesu przetwórczego. Istnieje wiele czynników mających wpływ na przebieg zależności p - v - T , spośród których dominujące znaczenie mają szybkość ochładzania, temperatura, ciśnienie

oraz, w przypadku polimerów częściowo krystalicznych, kinetyka krystalizacji. Oprócz tego przebieg procesu wtryskiwania na wykresie p - v - T jest analizowany w literaturze w odniesieniu do jednego, wybranego punktu na powierzchni wypraski, co prowadzi do dużych uproszczeń.

Na przebieg zależności p - v - T mają również wpływ, w różnym stopniu, parametry przetwórstwa, takie jak na przykład prędkość wtryskiwania, szybkość obrotowa ślimaka, czas ochładzania wyprasek, ciśnienie docisku. Wpływ tych parametrów na p - v - T nie był jak do tej pory opisany w dostępnej literaturze (oprócz prac własnych), wydaje się zatem celowe aby podczas analizowania termodynamicznego stanu polimeru w czasie trwania procesu przeprowadzić próbę oceny wpływu wymienionych czynników na wybrane zależności termodynamiczne. Analiza taka zostanie przedstawiona w części doświadczalnej rozprawy.

W procesach przetwórczych, istotna jest również znajomość pochodnych objętości właściwej w funkcji ciśnienia i temperatury. Na podstawie pierwszej pochodnej można wyznaczyć objętościowy współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz współczynnik ściśliwości, których znajomość jest istotna w badaniach symulacji szczególnie fazy docisku i całej fazy ochładzania wypraski w gnieździe formy wtryskowej. Współczynniki te odgrywają dużą rolę przy projektowaniu wymiarów wyprasek wtryskowych z uwzględnieniem skurczu przetwórczego. Równania stanu, po zróżniczkowaniu, określają te współczynniki.

Analiza możliwości wykorzystania zależności p - v - T w warunkach procesu wtryskiwania będzie przedmiotem badań teoretycznych zawartych w rozdziale drugim.

Proces wtryskiwania charakteryzuje się dużą zmiennością jego parametrów, dlatego badania nad wykorzystaniem równań termodynamicznych ciągle trwają, ale ich zastosowanie jest wciąż ograniczone, a literatura dotycząca tych zagadnień zdecydowanie niewystarczająca i rozproszona.

1.8. Tezy badawcze i cele rozprawy

Wyniki analizy stanu literatury i techniki z zakresu wybranych właściwości termodynamicznych polimerów termoplastycznych, mających istotne znaczenie w procesie wtryskiwania oraz ich ocena, stanowią podstawę do przyjęcia następujących tez badawczych rozprawy.

1. Bliższe poznanie zależności pomiędzy objętością właściwą a ciśnieniem i temperaturą (p - v - T) określających stan termodynamiczny tworzywa, może przyczynić się do lepszego zrozumienia procesów przenoszenia ciepła w polimerze podczas wtryskiwania we wszystkich fazach tego procesu.

2. Lepsza znajomość zależności p - v - T jest przydatna przy działaniach zmierzających do sterowania i optymalizacji procesu wtryskiwania.

3. Na zmiany objętości właściwej polimeru mają wpływ zarówno ciśnienie i temperatura, jak i szybkość jego ochładzania, szczególnie w przypadku polimerów częściowo krystalicznych.

4. Na zależności p - v - T wpływają w różnym stopniu takie warunki wtryskiwania, jak prędkość wtryskiwania, szybkość obrotowa ślimaka, czas ochładzania polimeru, ciśnienie docisku. Również wielokrotne przetwórstwo ma wpływ na przebieg zależności termodynamicznych, zwłaszcza gdy dochodzi do degradacji polimeru.

Niedostateczna znajomość stanu termodynamicznego polimeru opisywanego przez zależności p - v - T , szczególnie w odniesieniu do polimerów częściowo krystalicznych lub przyjęcie zbyt dużych uproszczeń w obliczeniach symulacyjnych jest przyczyną zmniejszenia efektywności procesu, jak również otrzymywania wyprasek nie spełniających założonego kryterium jakościowego. Zatem przy wykorzystywaniu tych zależności w procesie wtryskiwania należy określić kinetykę krystalizacji dla warunków, w których przebiega proces, w celu uwzględnienia różnic w wartościach temperatury przemiany fazowej, jak również zmian objętości właściwej polimeru w stanie stałym.

Konieczne jest także prowadzenie zarówno badań doświadczalnych, służących do opracowywania doświadczalnych modeli matematycznych (równań stanu), jak również badań pozwalających na opracowywanie uogólnionych równań teoretycznych, umożliwiających analizę przemian zachodzących w polimerze na poziomie molekularnym.

Rozprawa zawierać będzie również badania teoretyczne, przeprowadzone dla analizy możliwości wykorzystania zależności p - v - T w postaci graficznej oraz termodynamicznych równań stanu w sterowaniu (nadzorowaniu) i optymalizacji procesu wtryskiwania. Zostanie także przedstawiony tok obliczeń, prowadzący do uzyskania zależności p - v - T w warunkach szybkiego ochładzania polimeru, a więc w warunkach, jakie występują podczas procesu rzeczywistego. Na zakończenie rozważań teoretycznych będą podane wielkości pochodne termodynamicznego równania stanu, które mogą znaleźć zastosowanie w przetwórstwie polimerów.

Można przyjąć, że cele poznawcze rozprawy są następujące:

- Ocena dotychczasowego stanu literatury i techniki z zakresu możliwości wykorzystania zależności p - v - T , jak również termodynamicznych równań stanu w procesie wtryskiwania polimerów termoplastycznych oraz wpływu różnych warunków procesu przetwórstwa na te zależności, a tym samym na właściwości wyprasek. Cel ten został już osiągnięty.

- Analiza teoretyczna możliwości wykorzystania zależności p - v - T w zmiennych i złożonych warunkach przetwórstwa, ze szczególnym wyróżnieniem fazy docisku i ochładzania wyprasek, bowiem w tych fazach zachodzą największe zmiany stanu termodynamicznego polimeru; wśród właściwości należy uwzględnić przede wszystkim skurcz przetwórczy i odkształcenia przetwórcze wyprasek.

- Określenie wielkości pochodnych termodynamicznego równania stanu polimerów, takich jak współczynnik rozszerzalności cieplnej, współczynnik ściśliwości, współczynnik rozprężliwości cieplnej polimeru w funkcji wybranych warunków przetwórstwa dla przyjętego modelu matematycznego tego równania.

- Kolejnym celem jest ustalenie podstaw pozwalających na określenie wpływu wybranych warunków procesu wtryskiwania, to jest prędkości wtryskiwania oraz ciśnienia docisku na zmiany przebiegu krzywych p - v - T .

- Celem utilitytarnym rozprawy jest ustalenie zaleceń dotyczących sporządzania i interpretacji zależności p - v - T przy uwzględnieniu warunków procesu wtryskiwania, co pozwoliłoby na efektywniejsze wykorzystanie tych zależności w procesach symulacji i optymalizacji procesu wtryskiwania w warunkach jak najbardziej zbliżonych do rzeczywistych.

Rozdział II

BADANIA TEORETYCZNE WYKORZYSTANIA ZALEŻNOŚCI p-v-T W PRZETWÓRSTWIE

2.1. Wprowadzenie

Rozważania teoretyczne dotyczące aspektów przetwórczych termodynamicznych właściwości polimerów termoplastycznych wiążą się z analizą możliwości wykorzystania zależności pomiędzy ciśnieniem, objętością właściwą i temperaturą w sterowaniu oraz optymalizacji procesu, a także w symulacjach komputerowych. Nie jest to zadaniem łatwym, ponieważ procesy przetwórstwa polimerów, w tym wtryskiwanie charakteryzują się złożonymi i zmieniającymi się w czasie zależnościami pomiędzy właściwościami wyprasek a warunkami procesu. Zależności pomiędzy ciśnieniem, objętością właściwą a temperaturą mają bezpośredni wpływ na jakość i cechy użytkowe wytworów, powinny być zatem wykorzystywane w badaniach procesu wtryskiwania.

W analizie czynników, mającej na celu badania optymalizacyjne wtryskiwania, wykorzystuje się najczęściej techniki doświadczalne, których celem jest znalezienie związków ilościowych pomiędzy czynnikami wynikowymi i badanymi [18, 152, 153, 154]. Nowoczesne metody optymalizacji są często połączone z symulacjami komputerowymi, zmniejszając koszty opracowania procedur optymalizacyjnych, jednak nie zawsze właściwie odzierciedlając warunki rzeczywiste [10, 70, 140, 206]. W tym przypadku pierwszym krokiem jest opracowanie metody symulacji w celu analizowania wpływu określonych warunków procesu na jakość wypraski. Drugim kro-

kiem jest opracowanie algorytmu optymalizacyjnego (nadzorowania procesem), przy wykorzystaniu określonej metody np. rozwijające się intensywnie w ostatnich latach algorytmy wykorzystujące zbiory rozmyte i algorytmy genetyczne tworzące metody sztucznej inteligencji [69, 76, 115, 170, 179, 195, 200].

Do opisu zależności pomiędzy właściwościami wyprasek a zmiennymi sterującymi stosuje się modele matematyczne, najczęściej doświadczalne, stanowiące funkcje regresji jak najlepiej aproksymujące poszukiwaną zależność [87, 152, 201]. Dodatkową trudność w poszukiwaniu takich funkcji stanowi to, że zależności są nieliniowe i często występują interakcje czynników sterujących [11, 97, 132, 146]. W nowoczesnych wtryskarkach projektuje się układy sterujące, pozwalające na nadzór procesu według dowolnych programów wartości zadanych, tzw. wzorców (profilu), np. do sterowania ciśnieniem docisku [99, 132, 202, 228].

W pierwszej części badań teoretycznych starano się przedstawić możliwości wykorzystania zależności p - v - T w postaci modeli matematycznych termodynamicznego równania stanu oraz w postaci wykresów, w sterowaniu procesem wtryskiwania. W tym celu wykonano pomiary ciśnienia i temperatury polimeru w gnieździe formującym formy wtryskowej w czasie trwania procesu. Uzyskane wartości ciśnienia i temperatury w tym samym czasie umożliwiły naniesienie przebiegu procesu na wykres p - v - T . Stanowiło to podstawę do rozważań na temat sterowania ciśnieniem docisku, którego celem jest osiągnięcie określonej, stałej wartości objętości właściwej w każdym cyklu procesu. Działanie takie jest podstawą sterowania skurczem pierwotnym wyprasek, określane w literaturze [168] jako optymalizacja p - v - T .

W dalszej części rozważań teoretycznych, analizowano wpływ szybkości ochładzania polimeru oraz kinetyki krystalizacji na przebieg zależności p - v - T , sporządzanych dla polimerów częściowo krystalicznych. Czynniki te mają bowiem najistotniejszy wpływ na zależność p - v - T , o czym świadczy analiza dostępnej literatury [26, 65, 72, 80, 125, 148, 216]. Rozważając wpływ szybkości ochładzania ciekłego polimeru w gnieździe formującym oraz kinetykę krystalizacji na zależność p - v - T , przeprowadzono obliczenia numeryczne oraz symulacyjne, uzyskując nowe zależności pomiędzy ciśnieniem, objętością właściwą i temperaturą odniesione do rzeczywistych warunków procesu.

Badania teoretyczne zakończono wyprowadzeniem wielkości pochodnych termodynamicznego równania stanu, mających zastosowanie w przetwórstwie polimerów. Otrzymane wzory zostały wykorzystane do obliczeń

współczynnika rozszerzalności cieplnej oraz współczynnika ściśliwości, wykorzystanych w badaniach doświadczalnych prezentowanych w rozdziale czwartym niniejszej rozprawy.

2.2. Zależność p-v-T a proces wtryskiwania

Jak wspomniano, ze względu za złożony charakter zależności występujących podczas procesu wtryskiwania, od wielu lat stosuje się różne kryteria wyboru i badania czynników wykorzystywanych w sterowaniu oraz optymalizacji procesu. Agrawal ze współpracownikami [1] zaproponował podział sterowania procesem wtryskiwania na trzy obszary – sterowanie całym procesem (ang. *all-phase control*), sterowanie kolejnym cyklem (ang. *cycle-to-cycle control*), sterowanie daną fazą (ang. *phase-dependent control*).

Do obszaru sterowania całym procesem należą zmienne, które są jednakowo istotne we wszystkich jego fazach i powinny być utrzymywane na określonym poziomie wartości podczas trwania procesu. Dana zmienna może ulegać wahaniom w poszczególnych fazach, ale jej wartość końcowa pozostaje taka sama. Tak więc, temperatura polimeru jest podstawową zmienną w procesie wtryskiwania. Jej wahania wpływają istotnie na wiele zmiennych, spośród których ważniejsze to prędkość przepływu polimeru, ciśnienie w dyszy wtryskowej, ciśnienie w gnieździe formy [81, 168, 182, 194]. Temperatura polimeru może być mierzona bezpośrednio w danym miejscu wypraski lub może być określana w sposób pośredni. W czasie fazy uplastyczniania, można zatem wykorzystać temperaturę cylindra układu, podczas fazy wypełniania gniazda ciekłym polimerem – temperaturę w dyszy wtryskowej, jako wielkość pośrednią do określenia temperatury polimeru wtryskiwanego [47, 207].

W obszarze sterowania kolejnym cyklem (ang. *cycle-to-cycle control*), działania korygujące dla bieżącego cyklu są oparte na informacji z cyklu poprzedniego. Takie sterowanie wymaga konstruowania charakterystyk jakości w postaci szeregów czasowych [152, 177], do których należy dopasować odpowiedni model. Modelem użytecznym do wielu szeregów czasowych jest model autoregresji i średniej ruchomej ARMA [152]

Nie jest łatwo określić jednoznacznie zmienną sterującą przynależną tylko do określonej fazy procesu wtryskiwania, wybiera się więc zmienną dominującą w tej fazie. Przykładowo taką zmienną w fazie uplastyczniania jest temperatura polimeru ciekłego [49], w fazie wtrysku (wypełniania

gniazda formującego ciekłym polimerem) – prędkość wtryskiwania, ciśnienie maksymalne w gnieździe formy oraz lepkość polimeru [56, 99, 132, 146, 169, 196, 231, 235]. Podczas fazy docisku podstawowymi zmiennymi są ciśnienie docisku, objętość właściwa i temperatura polimeru ciekłego [1, 65, 72, 97, 126].

Głównym celem sterowania procesem wtryskiwania jest zapewnienie odpowiedniej jakości wyprasek. Ze względu na złożony charakter tego procesu, a zatem trudny do opisu matematycznego, istotnym jest właściwe sklasyfikowanie czynników mających wpływ na właściwości wyprasek. W procesie wtryskiwania następuje przemiana wielkości bezpośrednich ustalanych i następnie nastawianych na wtryskarce i ewentualnie formie wtryskowej w wielkości pośrednie procesu i dalej w wielkości pośrednie stanu polimeru w gnieździe formującym formy wtryskowej. Teoretycznie im bliżej miejsca, w którym są konstytuowane cechy wypraski, tym większe jest prawdopodobieństwo uzyskania danych obarczonych mniejszym błędem. Stan polimeru w formie jest określony przez ciśnienie, objętość właściwą, temperaturę oraz rodzaj i prędkość przepływu, istotną w fazie wypełniania gniazda polimerem w stanie ciekłym. Faza docisku charakteryzuje się bardzo małą prędkością przepływu określaną przez zmiany objętości spowodowanymi ściśniętością i ochładzaniem polimeru ciekłego [91, 93]. Zależność p - v - T może być zatem wykorzystana do sterowania procesem, szczególnie w fazie docisku.

Faza docisku rozpoczyna się po wypełnieniu gniazda formy polimerem ciekłym. Czas tej fazy jest uzależniony od maksymalnej szybkości, z jaką strumień ciepła może być odprowadzony z polimeru przy zachowaniu w miarę równomiernego ochładzania wypraski. Najważniejsze zmienne podlegające sterowaniu w tej fazie to ciśnienie docisku, objętość właściwa polimeru znajdującego się w gnieździe formy i temperatura polimeru [183, 194, 233], powiązane zależnością p - v - T .

2.2.1. Przekształcenie zależności p - v - T w zależność p - m - T

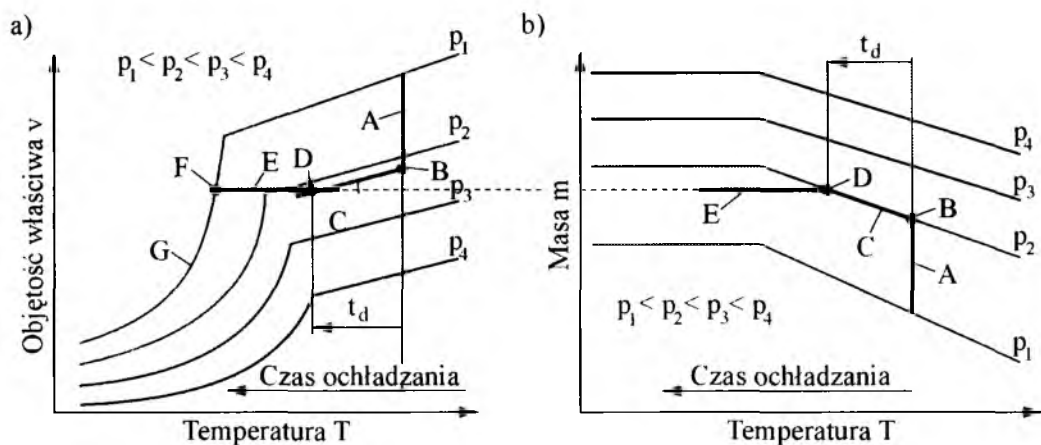
Bezpośredni pomiar objętości właściwej polimeru znajdującego się w gnieździe formującym formy wtryskowej jest niemożliwy do wykonania. Pojawił się więc kierunek badań optymalizacyjnych, którego celem jest zastąpienie objętości właściwej przez masę wypraski [128, 155]. Wykonując pomiary masy wypraski oraz zmieniając odpowiednio wielkości nastawiane wtryskarki można zaobserwować zmiany w położeniu izochory

ochładzania na wykresie p-v-T. W tej sytuacji jest wygodnie przedstawić proces wtryskiwania na wykresie p-m-T, na którym objętość właściwa jest zastąpiona masą polimeru wtryskiwanego. Jeżeli forma wtryskowa pozostaje ta sama, objętość gniazda nie zmienia się, wówczas masę polimeru można określić ze wzoru

$$m = \frac{V}{v} \quad (2.1)$$

w którym V oznacza objętość gniazda formy.

Na rysunku 2.1. przedstawiono sposób konstruowania wykresu p-m-T do zakończenia fazy docisku, a więc dla polimeru w stanie ciekłym.



Rys. 2.1. Przekształcenie zależności p-v-T w zależność p-m-T (opis w tekście)

Po wypełnieniu tworzywem gniazda formy wtryskowej w stałej temperaturze (prosta A), następuje punkt przełączania ciśnienia sprężania na ciśnienie docisku (punkt B), określonego izobarą (C) przebiegającą przez ten punkt. Od punktu D proces przebiega wzdłuż izochory ochładzania (linia E). Gdy ciśnienie w formie obniży się do ciśnienia otoczenia (punkt F), wypraska oddziela się od gniazda formy i zaczyna się kurczyć wzdłuż izobary (G). Od punktu (F) wykresy p-v-T oraz p-m-T mają różny przebieg, ponieważ objętość właściwa wypraski zmienia się wraz ze zmianą temperatury w formie, a masa wypraski pozostaje stała.

Sterowanie położeniem izochory ochładzania (E) może być osiągnięte poprzez utrzymywanie odpowiedniego ciśnienia, aż do zamknięcia zaworu umieszczonego w dyszy wtryskowej, który odcina dopływ polimeru do gniazda formującego.

Linia stałej masy na wykresie p - m - T odpowiada linii stałej objętości właściwej na wykresie p - v - T . Ponieważ masa polimeru znajdującego się w gnieździe jest bezpośrednio zależna od temperatury, stała masa wypraski jest osiągana poprzez dostosowanie długości czasu trwania fazy docisku (t_d) do zmiennej temperatury i ciśnienia p , zanim nastąpi zamknięcie zaworu w dyszy.

Analizując możliwość sterowania masą wypraski przy wykorzystaniu zależności p - m - T można zauważyć, że ogranicza się ono do konkretnego przypadku określającego rodzaj polimeru oraz kształt i rozmiary gniazda formy wtryskowej. Przy zmianie polimeru lub formy przekształcenie wykresu p - v - T w p - m - T musi być więc wykonane od początku. Ponadto przeprowadzanie korekty położenia izochory ochładzania na wykresie p - v - T za pomocą wielkości nastawianych wtryskarki w funkcji masy wyprasek, stanowi dodatkowe utrudnienie przed rozpoczęciem cyklu wtryskiwania. Masa wyprasek, temperatura formy i polimeru w funkcji ciśnienia docisku podczas fazy docisku mogą być rejestrowane przez odpowiedni program. Poprzez kolejne przybliżenia wyznacza się czas docisku dla danego procesu jako funkcję wartości zadanych dla masy, ciśnienia docisku, temperatury polimeru i temperatury formy.

Ze względu na przedstawione ograniczenia, sterowanie masą wypraski w oparciu o zależność p - m - T nie znalazło szerokiego zastosowania, a obecne kierunki badań dotyczą możliwości wykorzystywania zależności p - v - T , jednak dostosowanych do rzeczywistych warunków przetwórstwa.

2.2.2. Wykorzystanie równania stanu do sterowania ciśnieniem docisku

Do sterowania ciśnieniem docisku w procesie wtryskiwania można wykorzystać zależność pomiędzy ciśnieniem, objętością właściwą a temperaturą polimeru wtryskiwanego. Należy wówczas określić w pierwszej kolejności zmianę temperatury wewnątrz wypraski w czasie jej ochładzania w gnieździe formującym formy wtryskowej, rejestrując jednocześnie wartości ciśnienia, odpowiadające poszczególnym wartościom temperatury [1, 58, 96].

Po wypełnieniu gniazda formy ciekłym polimerem wzrasta jego ciśnienie, osiągając wartość największą, po czym następuje faza stałego ciśnienia (docisku) i następnie faza stałej objętości właściwej. W celu uzyskania wypraski o stałej masie i wymiarach jest istotne, aby osiągnąć izobarę

odpowiadającą ciśnieniu atmosferycznemu przy tej samej objętości właściwej w każdym cyklu, ponieważ pod tym ciśnieniem wypraska oddziela się od powierzchni gniazda formy i zaczyna się kurczyć. Stawiane są dwa wymagania: objętość właściwa powinna być taka sama podczas ochładzania wypraski oraz objętość właściwa pod ciśnieniem atmosferycznym powinna być taka sama w każdym cyklu. Również w każdym cyklu ta sama izochora w fazie docisku powinna być osiągnięta możliwie jak najszybciej.

Do określenia wzajemnych zależności pomiędzy ciśnieniem, objętością właściwą i temperaturą można wykorzystać proste doświadczalne równanie stanu Spencera – Gilmore’a w następującej postaci

$$(p_d + a)(v - b) = RT_m \quad (2.2)$$

w którym p_d oznacza ciśnienie docisku, T_m – średnią temperaturę polimeru w gnieździe formującym podczas fazy docisku, v – objętość właściwą polimeru, natomiast a , b , R są wielkościami stałymi.

Osiągnięcie tej samej izochory na wykresie p - v - T w każdym cyklu wymaga odpowiednich zmian ciśnienia w celu skompensowania zmian objętości właściwej będącej wynikiem zmian temperatury polimeru. Przy założeniu stałej objętości właściwej równanie (2.2) można zapisać w postaci

$$p_d = xT_m - y \quad (2.3)$$

gdzie $x = R/v - b$ oraz $y = a$.

Średnia temperatura polimeru ciekłego jest mierzona bezpośrednio w czasie trwania fazy docisku, a wartości odpowiadającego jej ciśnienia docisku są określone na podstawie równania (2.3) tak, aby objętość właściwa polimeru pozostawała stała i równa zadanej wartości. Przekroczenie ustalonej maksymalnej różnicy ciśnienia pomiędzy wartością wyliczoną z równania a zmierzoną powoduje określenie nowej wartości objętości właściwej i powtórzenie obliczeń. Sterowanie w oparciu o zależności p - v - T wymaga pomiaru ciśnienia i temperatury w gnieździe formy wtryskowej. Jeżeli nie jest możliwe zainstalowanie czujników w gnieździe, wówczas sterowanie można przeprowadzać pośrednio, wykorzystując zmienne wpływające na ciśnienie docisku np. ciśnienie hydrauliczne, temperaturę polimeru i formy.

W celu uzyskania zamierzonego przebiegu ciśnienia w gnieździe formy wtryskowej, można zastosować metodę wykreślną, wykorzystującą zależność p - v - T , bez korzystania z określonego modelu matematycznego termodynamicznego równania stanu. Konieczna jest wówczas znajomość

krzywej ochładzania polimeru znajdującego się w gnieździe formującym w czasie trwania procesu. Na podstawie tej krzywej i krzywej charakteryzującej proces wtryskiwania, naniesionej na wykres $p-v-T$, można wykreślić zależność ciśnienia w gnieździe formy w funkcji czasu. W metodzie wykreślnej, na wykres $p-v-T$ jest nanoszony przebieg procesu wtryskiwania, a krzywą ochładzania polimeru uzyskuje się z pomiarów lub obliczeń teoretycznych. Problematyka ta będzie rozwinięta w dalszej części rozprawy.

2.2.3. Analiza cyklu procesu wtryskiwania

Fazy cyklu wtryskiwania można przedstawić na wykresie $p-v-T$, co stanowi podstawę do wyznaczenia krzywej przebiegu zmian ciśnienia podczas trwania procesu. Sposób ten wymaga znajomości zależności zmian temperatury polimeru w funkcji czasu w warunkach przebiegu procesu.

Poniżej scharakteryzowano metodę wykreślną określania ciśnienia do cisku na podstawie zależności $p-v-T$ z naniesionymi na nią poszczególnymi fazami procesu wtryskiwania w oparciu o badania i rozważania własne. Ze względu na przeprowadzone pomiary ciśnienia i temperatury polimeru w gnieździe formującym w czasie trwania procesu wtryskiwania, na wykresie $p-v-T$ przedstawiono rzeczywisty przebieg tego procesu. Przyczyniło się to do uzyskania wyników obarczonych mniejszym błędem niż przy korzystaniu z wyidealizowanego przebiegu procesu wtryskiwania. Temperatura polimeru wtryskiwanego zależy od miejsca pomiaru i jest inna w każdym miejscu wypraski, zatem rozważania odniesiono do dwóch różnych miejsc wypraski.

W badaniach wykorzystano polipropylen o nazwie handlowej Malen P typ J-400 firmy Basell Orlen Polyolefins, charakteryzujący się podstawowymi właściwościami zawartymi w punkcie 4.2.3, znajdującym się w rozdziale czwartym niniejszej rozprawy. Pomiary $p-v-T$ zostały wykonane przy szybkości ochładzania $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ za pomocą urządzenia pvT 100 firmy SWO Polymertechnik. Urządzenie to oraz metoda pomiarowa zostaną scharakteryzowane bliżej w rozdziale czwartym niniejszej rozprawy.

Proces wtryskiwania przeprowadzono wykorzystując wtryskarke CS-88/63, której charakterystyczne dane techniczne zamieszczono w tabeli 2.1. Zamontowana w układzie narzędziowym wtryskarki forma wtryskowa, której wygląd ogólny przedstawiono na rysunku 2.2, ma gniazda formujące odwzorowujące kształt i wymiary próbek do badań wytrzymałości na roz-

ciąganie typu 2 według PN-EN ISO 572:1998. Do gniazd formujących polimer jest doprowadzany jednostronnie wzdłuż osi podłużnej próbki.

Tabela 2.1

Podstawowe dane techniczne wtryskarki CS-88/63

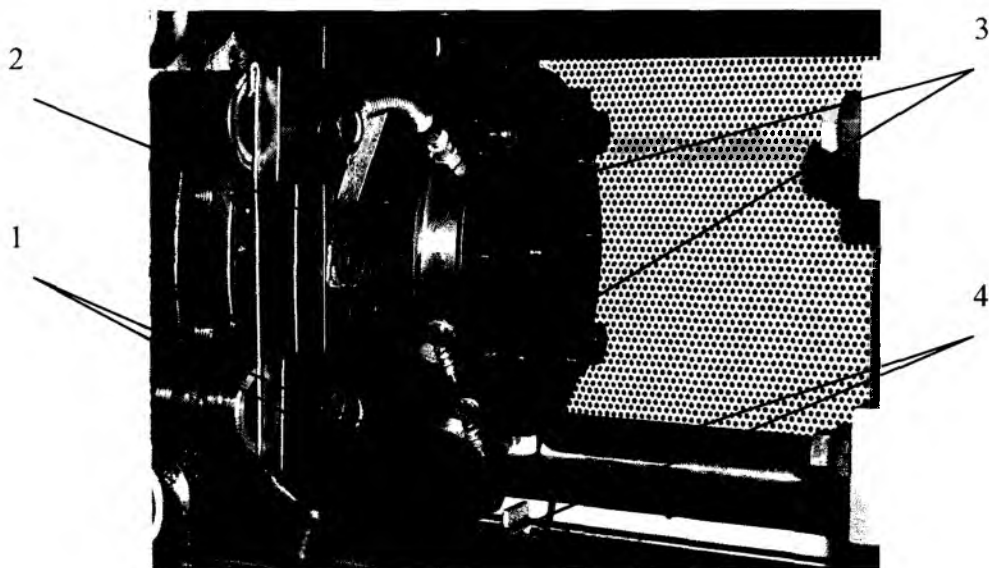
Układ uplastyczniający	
Srednica ślimaka	36 mm
Stosunek L/D	20
Objętość skokowa	73,5 cm ³
Ciśnienie wtryskiwania	120 MPa
Największa masa wypraski (PS)	88 g
Układ narzędziowy	
Siła zamykania formy	630 kN
Powierzchnia płyty mocowania formy	455 mm ²
Skok stołu	250 mm
Wysokość formy	140÷250 mm

Warunki procesu wtryskiwania były określone na podstawie zaleceń podanych przez producenta oraz danych zaczerpniętych z literatury [194, 183, 234]. Stałe warunki procesu przedstawiono w tabeli 2.2.

Do pomiaru ciśnienia w gnieździe formującym wykorzystano przetwornik ciśnienia DAIV2 firmy Gneuß Kunststofftechnik GmbH. Zmiany ciśnienia w gnieździe oraz zmiany ciśnienia hydraulicznego rejestrowano za pomocą programu komputerowego [151, 201]. Punkt przełączenia na ciśnienie docisku następował po wypełnieniu gniazda formy przy ciśnieniu hydraulicznym o wartości 10 MPa.

Temperaturę polimeru mierzono za pomocą termopary miedź – konstantan o oznaczeniu TP-391T-1,5 firmy Czaki Thermo-Product. Dokładność deklarowana przez producenta wynosiła 1°C przy pomiarze temperatury w zakresie od -44 do 133°C oraz 0,75°C w zakresie 133 ÷ 350°C. Termopara była podłączona do wielokanałowego psychrometru PS/1 firmy Easy Test. Termoparę umieszczono 10 mm za przewężką w odległości około 2 mm od ścianki gniazda (w środku wypraski). Pomiaru temperatury

i ciśnienia wykonano jednocześnie rejestrując krzywe ciśnienia i krzywą ochładzania polimeru w czasie trwania procesu wtryskiwania.



Rys. 2.2. Wygląd ogólny ruchomego podzespołu formy wtryskowej: 1 - przewody układu termostutowania, 2 - stół ruchomy, 3 - gniazda formujące, 4 - prowadnice

Dodatkowo mierzono temperaturę polimeru wtrysniętego przy otwartej formie, a także przeprowadzono obliczenia krzywej ochładzania polimeru w różnych jego punktach. Do obliczeń wykorzystano zależności opisujące nieustalone przenoszenie ciepła w czasie ochładzania polimeru, przyjmując konieczne uproszczenia ze względu na skomplikowaną postać matematyczną tych zależności [58, 199].

Proces przenoszenia ciepła w gnieździe formującym jest zjawiskiem obejmującym przewodzenie, konwekcję oraz promieniowanie [137, 142, 182, 193]. W czasie ruchu ciekłego polimeru w jego głębszych warstwach dominuje przenoszenie ciepła przez konwekcję, natomiast w warstwie polimeru przylegającej do ścianki, przez przewodzenie [182]. Do opisu fazy ochładzania polimeru w gnieździe formującym wykorzystuje się równanie energii odniesione do nieustalonego przenoszenia ciepła [37, 38]. Zakłada się, że w płaszczyźnie wypraski równoległej do kierunku przepływu polimeru, następuje przenoszenie ciepła przez konwekcję, natomiast

w kierunku jej grubości przez przewodzenie [12, 142]. W fazie docisku dominującą rolę odgrywa przewodzenie ciepła [38, 137].

Tabela 2.2

Stałe warunki procesu wtryskiwania

Lp.	Wielkość	Wartość
1	Temperatura wzdłuż układu uplastyczniającego $T_1, T_2, T_3, ^\circ\text{C}$	210, 220, 230
2	Temperatura dyszy $T_d, ^\circ\text{C}$	240
3	Temperatura formy $T_f, ^\circ\text{C}$	40
4	Ciśnienie wtryskiwania p_w, MPa	80
5	Ciśnienie docisku p_d, MPa	70
6	Czas wtrysku t_w, s	1
7	Czas docisku t_d, s	10
8	Czas ochładzania t_2, s	20
9	Czas uplastyczniania t_{up}, s	2

W obliczeniach wykorzystano równanie opisujące jednowymiarowe przewodzenia ciepła w stanie nieustalonym w płycie nieskończonej (szerokość i długość płyty są znacznie większe od jej grubości s , ($x=0$ oraz $x=s$ są współrzędnymi powierzchni zewnętrznej) bez wewnętrznych źródeł ciepła, przy założeniu stałej temperatury powierzchni zewnętrznych i stałą średnią dyfuzyjnością cieplną a , w następującej postaci [199, 227, 230]

$$a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.4)$$

gdzie t oznacza czas.

Równanie (2.4) w ogólnym przypadku można przedstawić w postaci następującego szeregu nieskończonego [58]

$$T = T_w + \frac{4}{\pi} (T_s - T_w) \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{2n+1} e^{-a(2n+1)^2 \pi^2 t / s^2} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{s} \right] \quad (2.5)$$

gdzie T_w oznacza temperaturę powierzchni wewnętrznej gniazda formującego, T_s – temperaturę polimeru wtryskiwanego, s – grubość wypraski, x – odległość od powierzchni wewnętrznej gniazda formującego, t – czas.

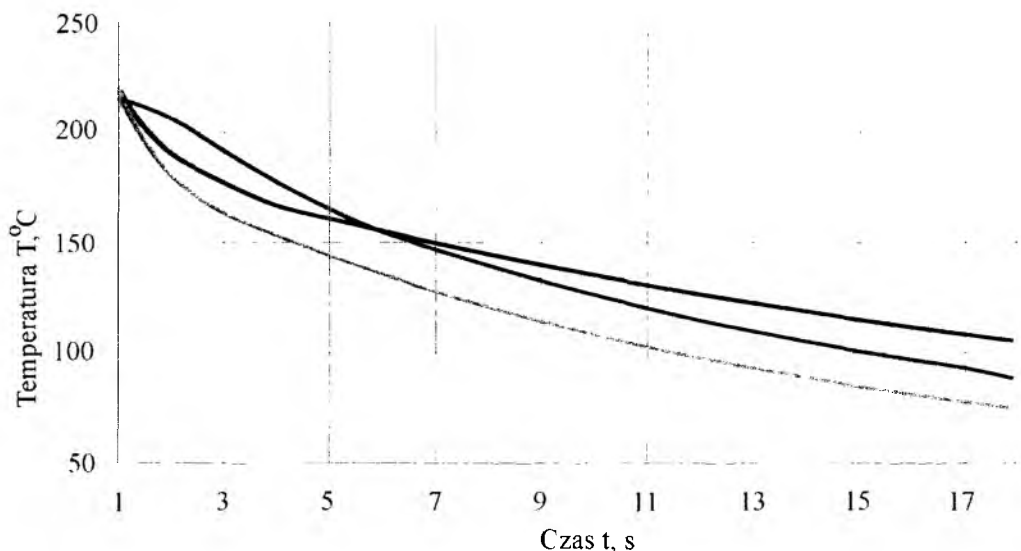
Średnią temperaturę polimeru można określić za pomocą zależności

$$\bar{T} = \frac{1}{d} \int_0^s T(x, t) dx \quad (2.6)$$

W szeregu opisanym równaniem (2.5) wyrazy, będące funkcją czasu szybko maleją z jego wzrostem. Zatem w miarę wzrostu czasu wpływ dalszych wyrazów staje się coraz mniejszy, można więc w przybliżeniu określić wartość temperatury w danym punkcie za pomocą pierwszego wyrazu tego szeregu [58]. Po przekształceniach dochodzi się do wzoru na średnią temperaturę polimeru w środku wypraski

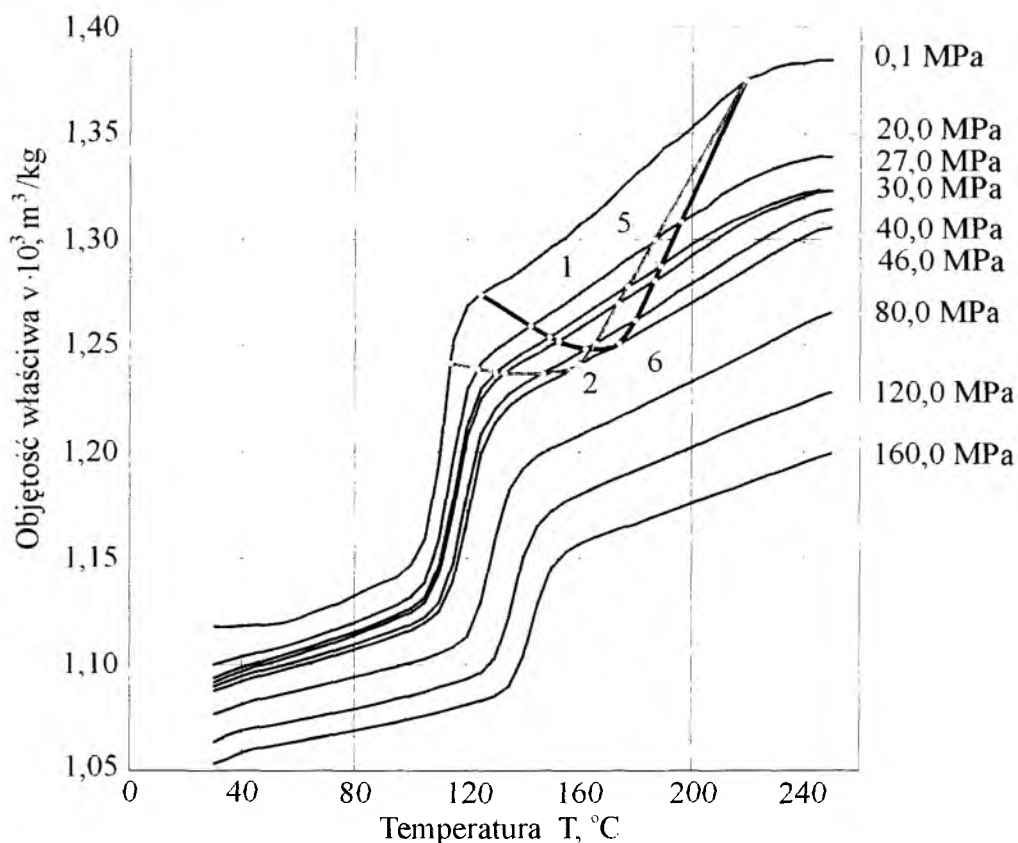
$$\bar{T} = T_w + \frac{8}{\pi^2} (T_s - T_w) e^{-a\pi^2 t / s^2} \quad (2.7)$$

Na rysunku 2.3 przedstawiono krzywe ochładzania polimeru uzyskane na podstawie obliczeń teoretycznych (krzywa koloru niebieskiego charakteryzuje punkt położony w odległości 1,5 mm od ścianki gniazda, krzywa koloru czarnego - punkt położony w odległości 2 mm od ścianki gniazda, czyli w środku wypraski oraz krzywą uzyskaną w wyniku przeprowadzonego pomiaru w środku wypraski (kolor czerwony). Z rysunku widać, że krzywa teoretyczna oraz krzywa doświadczalna określone dla tego samego miejsca wypraski mają podobny przebieg. Wobec tego, że względu na trudność pomiaru temperatury w różnych miejscach, do dalszych analiz wykorzystano dwie krzywe teoretyczne obliczone w środku wypraski (2 mm od ścianki) oraz 1,5 mm od ścianki gniazda. Wybór różnych miejsc polimeru miał na celu wykazanie, że miejsce pomiaru temperatury polimeru wpływa istotnie na kształt krzywej charakteryzującej proces wtryskiwania naniesionej na wykres p-v-T (rys. 2.4).



Rys. 2.3. Krzywe ochładzania wypraski z polipropylenu Malen P w różnych punktach (opis w tekście)

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów ciśnienia i temperatury w danym miejscu wypraski w czasie trwania procesu wtryskiwania, nanie-siono przybliżony przebieg tego procesu na wykres p-v-T i przedstawiono na rysunku 2.4. Linia koloru niebieskiego dotyczy miejsca pośredniego po-między środkiem wypraski a ścianką gniazda (1,5 mm od ścianki), linia ko-loru czarnego – miejsca środkowego (2 mm od ścianki). Punkty 1 oraz 5 od-powiadają odpowiednio wartościom ciśnienia na końcu fazy wypełniania gniazda polimerem w badanych miejscach wypraski, natomiast punkty 2 oraz 6 oznaczają największe ciśnienie w gnieździe formy (ciśnienie sprężania) w tych samych miejscach. Jak można zaobserwować, przebiegi krzywych różnią się między sobą, a dla różnych miejsc pomiaru tempe-ratury polimeru, można odczytać na podstawie wykresu, różne wartości ciś-nienia i różne wartości temperatury im odpowiadające. Dla środka wypraski przy największym ciśnieniu (punkt 6) równym 45,7 MPa, temperatura polimeru wynosi 175°C, podczas gdy bliżej ścianki, pod tym samym ciś-nieniem, temperatura jest równa 159°C.

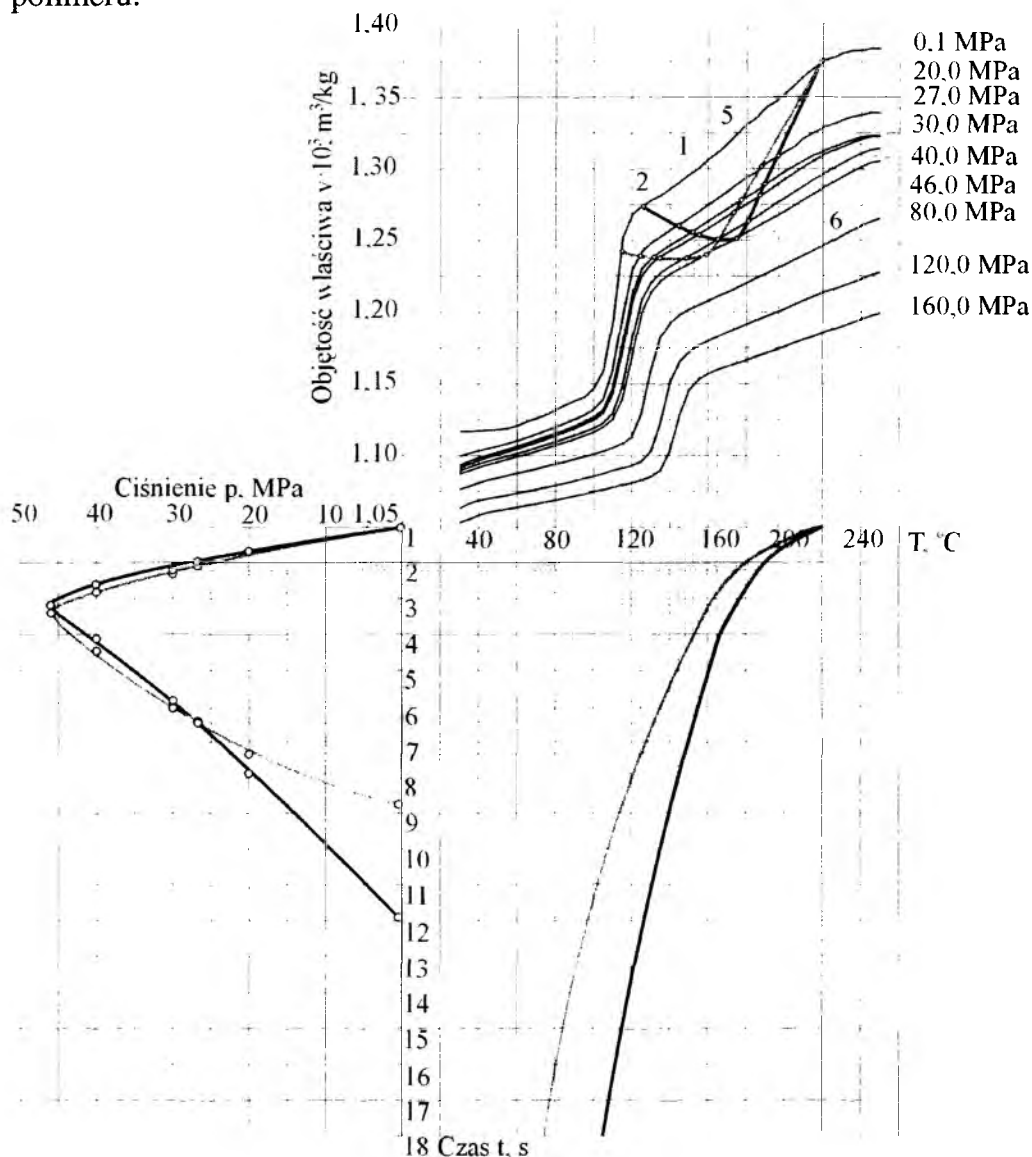


Rys. 2.4. Przebieg procesu wtryskiwania naniesiony na wykres p-v-T dla różnych miejsc polimeru wtryskiwanego (opis w tekście)

Na podstawie krzywych ochładzania przedstawionych na rysunku 2.3. oraz przebiegu procesu wtryskiwania naniesionego na wykres p-v-T (rys. 2.4.) można określić zależność zmian ciśnienia w gnieździe formującym w funkcji czasu. Sposób konstruowania wykresu zmian ciśnienia w funkcji czasu, dla scharakteryzowanych wcześniej dwóch miejsc wypraski przedstawiono na rysunku 2.5.

Tok postępowania jest następujący. Punkty przecięcia krzywej przebiegu procesu wytryskiwania z izobarami na wykresie p-v-T zrzutowano, poprzez oś temperatury, na krzywą ochładzania, odpowiednio dla poszczególnych miejsc polimeru. Tak otrzymane punkty przecięcia, wiążące odpowiednie wartości temperatury polimeru z czasem cyklu procesu wtryskiwania zostały zrzutowane poprzez oś czasu w powiązane współrzędne p(t). Odnosząc odpowiednio wartości czasu do odpowiadających im wartości ciśnienia z wykresu p-v-T otrzymano punkty, które po połączeniu

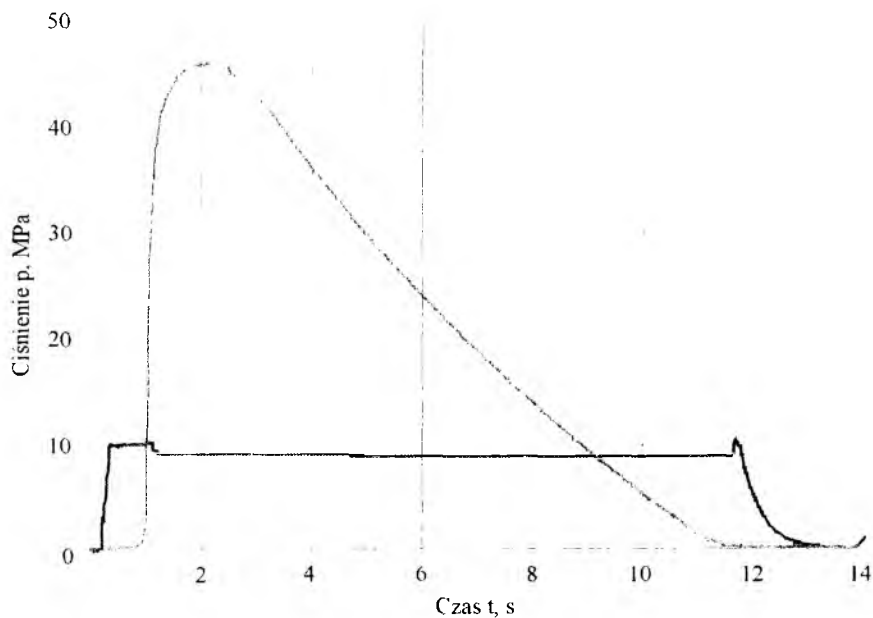
utworzyły krzywą zależności ciśnienia polimeru w gnieździe formującym formy wtryskowej od czasu procesu wtryskiwania w różnych miejscach polimeru.



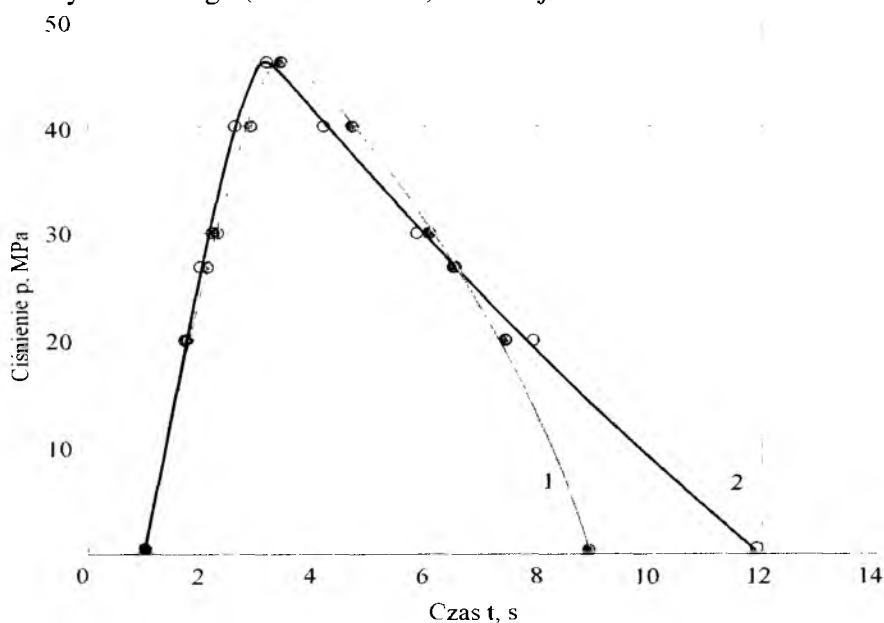
Rys. 2.5. Związek pomiędzy przebiegiem procesu wtryskiwania naniesionym na wykres p-v-T a krzywą ciśnienia polimeru w gnieździe formującym w funkcji czasu

Na rysunku 2.6 oraz 2.7, przedstawiono wykresy zależności ciśnienia od czasu, wykonane w celach porównawczych w tej samej skali, wyzna-

czone na podstawie metody zilustrowanej na rysunku 2.5 oraz na podstawie bezpośrednich pomiarów ciśnienia polimeru w gnieździe formującym.



Rys. 2.6. Zależność ciśnienia w gnieździe formy (linia niebieska) oraz ciśnienia hydraulicznego (linia czerwona) w funkcji czasu



Rys. 2.7. Zależność ciśnienia w gnieździe formy uzyskana na podstawie wykresu p-v-T w dwóch punktach wypraski; 1- punkt pośredni między środkiem wypraski a ścianką gniazda, 2- punkt środkowy wypraski

Wykresy pokazane na rysunkach 2.6 oraz 2.7 różnią się między sobą, bliższy rzeczywistości jest wykres sporządzony dla środka wypraski. Różnice te są jednak znacznie mniejsze niż spotykane w literaturze [58, 96], gdzie wykorzystuje się wyidealizowane przebiegi procesu wtryskiwania nanoszone na wykres p - v - T , w których jest przyjmowanych wiele uproszczeń, a przy pośrednim określaniu wartości ciśnienia w gnieździe formującym brak jest analizy strat ciśnienia w kanałach doprowadzających i przewężce. Oprócz tego wpływ na zmniejszenie różnicy pomiędzy wykresami ma również to, że pomiar ciśnienia w gnieździe formy został wykonany w miejscu na końcu drogi przepływu, a wiadomo z wcześniejszych badań [108, 109] i literatury [201, 213], że wartości ciśnienia określone zaraz za przewężką, czyli na początku drogi przepływu polimeru są większe w porównaniu z wartościami na końcu drogi płynięcia.

Podsumowując powyższe można stwierdzić, że zależności p - v - T mogą być wykorzystywane do sterowania i optymalizacji procesu wtryskiwania polimerów, przy uwzględnieniu wielkości istotnie wpływających na przebieg tego procesu. Przeprowadzone badania teoretyczne wykazały, że zarówno sposób, jak i miejsce pomiaru temperatury i ciśnienia wpływają na krzywą charakteryzującą ten proces, przedstawiany na wykresach p - v - T . Spotykane w literaturze wyidealizowane przebiegi wtryskiwania, w których nie uwzględnia się między innymi ochładzania polimeru w czasie wypełniania gniazda formy polimerem w stanie ciekłym, a pomiar temperatury często dotyczy tylko zewnętrznego miejsca wypraski, nie odzwierciedlają zadowalająco rzeczywistych zmian termodynamicznych zachodzących w polimerze podczas trwania procesu.

Ponadto pomiar zależności pomiędzy ciśnieniem, objętością właściwą i temperaturą dla danego polimeru, na podstawie którego jest sporządzany wykres p - v - T , przeprowadza się w warunkach laboratoryjnych znacznie różniących się od tych jakie charakteryzują ochładzanie wypraski w czasie trwania procesu wtryskiwania.

W dalszej części rozprawy przedstawiono analizę wpływu szybkości ochładzania polimeru i kinetyki krystalizacji na zależność p - v - T .

2.3. Wpływ kinetyki krystalizacji oraz szybkości ochładzania na zależność p-v-T

Podczas ochładzania ciekłego polimeru, makrocząsteczki tracą zdolność do swobodnego przemieszczania się, co jest związane ze znacznym wzrostem jego lepkości. Podczas ochładzania polimeru bezpostaciowego makrocząsteczki zostają gęściej upakowane, przechodząc w stan wysokoelastyczny. Punkt, w którym zanika swobodne przemieszczanie się makrocząsteczek wyznacza temperaturę, którą przyjmuje się za temperaturę zeszklenia T_g , a poniżej tej temperatury występuje stan szklisty wymuszonej elastyczności lub stan szklisty kruchy. W temperaturze zeszklenia krzywe objętości właściwej i entalpii wykazują zmianę w nachyleniu [137, 218, 211, 230].

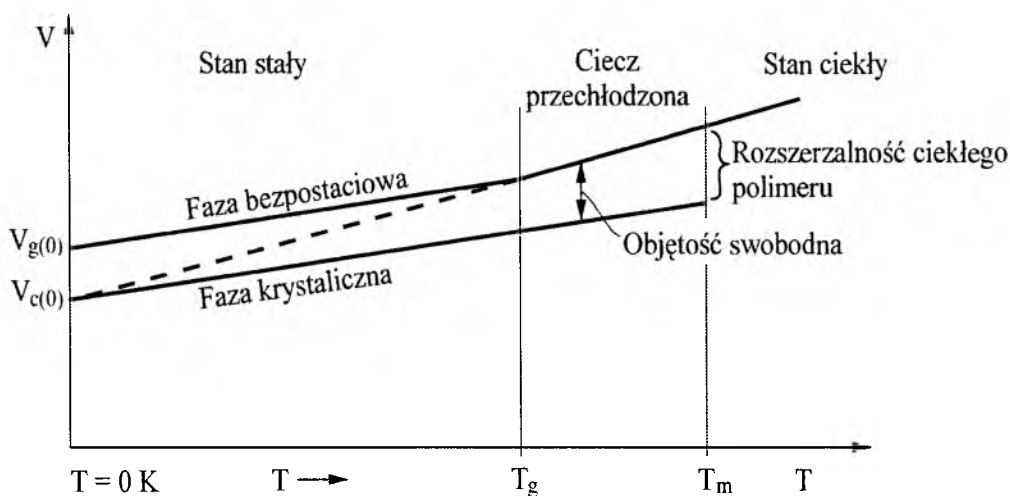
W polimerach częściowo krystalicznych, w temperaturze krystalizacji bliskiej temperaturze topnienia T_m , makrocząsteczki układają się w uporządkowane obszary krystaliczne i obszary bezładne – bezpostaciowe. Podczas procesu krystalizacji wydziela się energia zwana ciepłem przemiany lub krystalizacji i musi być odprowadzona z polimeru zanim zakończy się proces jego ochładzania. W zależności od szybkości ochładzania polimery częściowo krystaliczne ulegają krystalizacji lub przechłodzeniu [122, 137, 230].

W stanie ciekłym, istnieją wolne obszary (objętość swobodna), do których makrocząsteczki mogą się przemieszczać swobodnie. W cieczy przechłodzonej makrocząsteczki również mogą się przemieszczać dopóki istnieje objętość swobodna. Z rysunku 2.8 widać, że w polimerach częściowo krystalicznych poniżej temperatury zeszklenia T_g pozostają pewne obszary bezpostaciowe, które pozwalają na powolne przemieszczanie się makrocząsteczek, zwane pełzaniem materiału.

Objętość swobodna zależy od szybkości ochładzania i ciśnienia [122, 137]. Duża szybkość ochładzania skutkuje powstaniem znacznej objętości swobodnej, co wpływa na zmianę objętości właściwej polimeru w stanie stałym, zwiększenie przepuszczalności gazów i cieczy przez ścianki gotowych wytworów i zmniejszenie ich kruchości.

W procesach przetwórstwa dochodzi do zmian termodynamicznego stanu polimeru, a charakterystyczne temperatury przemian termodynamicznych są ściśle związane z warunkami przetwórstwa, spośród których decydujące znaczenie ma szybkość ochładzania polimeru oraz ciśnienie. Istotnymi czynnikami decydującymi o właściwościach polimerów częściowo

wo krystalicznych są temperatura i kinetyka krystalizacji [149, 150]. Mały współczynnik przewodzenia ciepła, mała dyfuzyjność cieplna polimerów, a także wydzielane ciepło krystalizacji powodują, że podczas ochładzania polimerów częściowo krystalicznych w warunkach przetwórstwa powstaje gradient temperatury o znacznych wartościach. Szybkość krystalizacji jest uwarunkowana temperaturą i zmianą temperatury polimeru w czasie. Dążenie do przewidywania zarówno kinetyki jak i temperatury krystalizacji polimerów w skomplikowanych warunkach przetwórczych jest istotne z punktu widzenia analizy i optymalizacji procesu, a także rozwoju metod jego modelowania.



Rys. 2.8. Zależność objętości właściwej od temperatury i szybkości ochładzania dla polimerów termoplastycznych [130]

Duże szybkości ochładzania polimerów częściowo krystalicznych zachodzące podczas przetwórstwa, wpływają również na zmniejszenie stopnia krystaliczności, jakkolwiek po skończonym procesie przetwórstwa obszary bezpostaciowe ulegają krystalizacji wtórnej, co skutkuje powiększaniem skurczu przetwórczego i ewentualnym odkształceniem przetwórczym wyprasek.

2.3.1. Znaczenie krystalizacji w procesach przetwórstwa

W procesie wtryskiwania polimerów częściowo krystalicznych, krystalizacja jest najważniejszą przemianą fazową, wpływającą bezpośrednio na

jakość wytworów. Dla większości polimerów termoplastycznych zdolnych do krystalizacji, podczas ochładzania polimeru ciekłego następuje wzrost sferolitów z zarodków pierwotnych. Wzrost ten, w przypadku braku gradientu temperatury, jest radialny [149, 150]. Przy gradiencie temperatury wzrost sferolitów przestaje być radialny, jakkolwiek następuje prostopadle do frontu krystalizacji. Kierunki wzrostu ulegają zmianom – mają tendencję do zakrzywiania się w stronę wyższej temperatury i ostatecznie stają się równoległe do gradientu temperatury.

Podczas ochładzania polimeru w gnieździe formującym, szybkość wzrostu sferolitów jest przede wszystkim uwarunkowana zmianą temperatury oraz ciśnienia. Wartość temperatury ulega także zmianom pod wpływem ciepła wydzielanego podczas krystalizacji. Na częstość zarodkowania (nukleacji), zależną przede wszystkim od temperatury, ciśnienia i czasu, który upłynął od początku krystalizacji, wpływa również obecność zanieczyszczeń lub składników dodatkowych wprowadzonych do polimeru podczas przetwórstwa. Na szybkość wzrostu jak i na zarodkowanie sferolitu mogą wpływać także inne czynniki np. orientacja lub stopień splątania makrocząsteczek [61, 149, 150, 240]. Krystalizacja polimerów przebiegająca w warunkach wtryskiwania jest procesem nieizotermicznym, w którym szybkość wzrostu sferolitów nie jest stała.

Opis matematyczny kinetyki krystalizacji wymaga określenia rozkładu temperatury wewnątrz polimeru poprzez rozwiązanie równania przewodzenia ciepła w postaci odpowiadającej charakterystyce geometrycznej wytworu z podaniem odpowiednich warunków początkowych i brzegowych. Rozwiązywanie takiego problemu wymaga stosowania metod numerycznych.

W badaniach kinetyki krystalizacji polimerów stosuje się najczęściej dwie metody pomiarowe [86, 133]

- metodę dylatometryczną opartą na rejestrowaniu zmian objętości próbki w procesie krystalizacji,
- metodę dynamicznej kalorymetrii skaningowej - DSC, w której określa się efekty cieplne towarzyszące procesowi krystalizacji.

Klasyczne urządzenia pomiarowe wykorzystujące obie metody mają ograniczone zastosowanie w procesie wtryskiwania, ponieważ pomiary laboratoryjne są wykonywane w warunkach znacznie odbiegających od tych, jakie występują podczas przetwórstwa.

Struktura i właściwości polimeru zależą od rodzaju i przebiegu zjawisk fizycznych oraz chemicznych zachodzących podczas przetwórstwa. Strefa przypowierzchniowa, której rola i znaczenie są szczególnie istotne podczas

użytkowania wytworów, jest na ogół bezpostaciowa z makrocząsteczkami wyraźnie zorientowanymi prostopadle do powierzchni przy konstytuowaniu jej bez wymuszeń lub zorientowanymi wzdłuż przepływu [112, 182, 247]. Rdzeń tworzywa ma strukturę nieorientowaną przy konstytuowaniu bez wymuszeń lub elementy krystaliczne bądź makrocząsteczki, układane w płaszczyznach o jednakowej prędkości przepływu.

V. Tan oraz M. R. Kamal [209] podzielili konstytuowanie się struktury krystalicznej w polimerach częściowo krystalicznych, podczas procesu wtryskiwania, na 4 różne strefy, powstające w różnym czasie i różnych obszarach przepływającego strumienia polimeru:

Strefa 1 – powstaje bezpośrednio przy ścianie gniazda formującego, tworząc strukturę niesferolityczną, odznaczającą się dużym stopniem orientacji w kierunku równoległym do kierunkiem przepływu polimeru,

Strefa 2 – kształtuje się w pobliżu ścianki, gdzie występuje gradient temperatury o znacznych wartościach, następuje szybki wzrost krystalitów, powstają drobne sferolity niesymetryczne,

Strefa 3 – składa się z asymetrycznych spłaszczonych sferolitów z osią symetrii w kierunku gradientu temperatury,

Strefa 4 – zawiera rzadko rozmieszczone sferolity powstałe w warunkach braku przepływu polimeru.

Dwie pierwsze strefy są tworzone podczas fazy wypełniania gniazda formującego formy wtryskowej. Polimer wpływając do gniazda formującego i uderzając o jego ścianki podlega dużym naprężeniom ścinającym w kierunku przepływu [12, 15, 188, 189], co skutkuje zachodzeniem gwałtownej krystalizacji przy ściankach. Makrocząsteczki, które ulegają zestawieniu przy dużym naprężeniu ścinającym formują cienkie fibryle zorientowane w kierunku przepływu. Fibryle te działają jak zarodki dla kształtujących się następnie pofałdowanych lameli. Przy uformowanej warstwie przysciennej, polimer ciekły sąsiaduje z obszarem o dużym gradiencie temperatury, co sprzyja dużej szybkości nukleacji ograniczającej rozmiary sferolitów (strefa 2). Faza docisku charakteryzuje się małymi szybkościami ścinania i małymi szybkościami zarodkowania. Powstają duże, spłaszczone sferolity wzrastające w kierunku gradientu temperatury (strefa 3). Podczas ochładzania wypraski zmniejszają się naprężenia styczne, wyłączając łańcuchy, które podlegają procesowi relaksacji. Następuje powstawanie oraz wzrost kolejnych sferolitów w warunkach braku przepływu polimeru (strefa 4).

Istnieje wiele modeli matematycznych opisujących kinetykę krystalizacji polimerów [34]. Tematyką zmiany stopnia konwersji fazy stopionej

w sferolity w funkcji czasu zajmowano się już w latach czterdziestych, a teorie Avramiego [4, 5] i Evansa [50] do tej pory mają szerokie zastosowanie [54, 55]. Analiza kinetyki krystalizacji w warunkach przetwórstwa polimerów opiera się przede wszystkim na założeniu krystalizacji nieizotermicznej, często jednak wykorzystuje się dane uzyskane w warunkach izotermicznych [35, 148] do przewidywania krystalizacji nieizotermicznej. T. V. Chan i inni [34] badali kinetykę krystalizacji w oparciu o dane doświadczalne bez zastosowania jakiegokolwiek modelu matematycznego, przyjmując jedynie, że szybkość krystalizacji jest opisana równaniem

$$\frac{d\theta}{dt} = K(T)f(\theta) \quad (2.8)$$

gdzie θ oznacza względny stopień krystaliczności definiowany jak w równaniu (2.9), T - temperaturę krystalizacji, t - czas.

Przy takim założeniu zarówno dane uzyskane z pomiarów w warunkach izotermicznych jak i nieizotermicznych mogą być sprowadzone do jednej krzywej bazowej przy założonej arbitralnie temperaturze odniesienia. K. Nakamura ze współpracownikami [134], wykorzystując dane izotermicznej kinetyki krystalizacji polietylenu dużej gęstości uzyskał krzywą bazową przy różnej temperaturze, do 70% względnego stopnia krystaliczności. Przy wyższym stopniu krystaliczności, występowały duże rozbieżności danych doświadczalnych, co przypisano krystalizacji wtórnej. Krzywa bazowa pozwala na porównywanie danych otrzymanych z krystalizacji izotermicznej i nieizotermicznej dla tego samego polimeru, bez zastosowania określonego modelu matematycznego [34].

W warunkach izotermicznych do opisu kinetyki krystalizacji stosuje się model Avramiego [4, 5], w którym względny stopień krystaliczności θ opisuje wzór

$$\theta = \frac{X(t)}{X_{\infty}} = 1 - \exp(-k t^n) \quad (2.9)$$

w którym $X(t)$, - stopień konwersji fazy ciekłej w sferolity w czasie t , X_{∞} - największy możliwy stopień konwersji, n - liczba zależna od kształtu wzrastających krystalitów, zwana wykładnikiem Avramiego, k - izotermiczna stała szybkości krystalizacji zależna od częstości zarodkowania i szybkości wzrostu sferolitów.

Teoretyczny sposób rozwiązywania równania (2.9) polega na założeniu, że liczba powstających zarodków krystalizacji jest niezależna od tempera-

tury a ich powstanie jest natychmiastowe. Można wówczas wykorzystać teorię Hoffmana-Lauritzen'a [74], według której odwrotność czasu połówkowego ($1/t_{1/2}$), charakteryzująca całkowitą szybkość krystalizacji izotermicznej jest funkcją temperatury i może być opisana zależnością [35, 148].

$$\frac{1}{t_{1/2}} = \left(\frac{1}{t_{1/2}} \right)_0 \exp \left[-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)} \right] \exp \left[-\frac{C_3}{T \Delta T f} \right] \quad (2.10)$$

w której $t_{1/2}$ – połówkowy czas krystalizacji, czyli czas potrzebny do osiągnięcia względnego stopnia krystaliczności równego 50%, $(1/t_{1/2})_0$ określa się jako współczynnik przedwykładniczy, którego składniki są niezależne od temperatury, U^* oznacza energię aktywacji niezbędną do zapoczątkowania krystalizacji i przyjmuje się jako stałą uniwersalną równą dla polimerów 6284 J/mol, R – uniwersalna stała gazowa ($R = 8,3145 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$), C_3 – wykładnik nukleacji, T – temperatura krystalizacji, T_∞ – temperatura zaniku krystalizacji (przyjmuje się $T_\infty = T_g - 30$), T_g – temperatura zeszklenia, ΔT oznacza odchyłkę temperatury T od temperatury topnienia T_m^0 w stanie równowagi termodynamicznej (wartość przechłodzenia), f – współczynnik korekcyjny uwzględniający zmniejszenie utajonego ciepła przemiany podczas zmniejszania temperatury. Może być opisany wzorem przybliżonym

$$f = \frac{2T}{T + T_m^0} \quad (2.11)$$

W równaniu (2.10) występują 4 stałe materiałowe: U^* , T_∞ , $(1/t_{1/2})_0$ oraz C_3 . Dwie pierwsze można założyć jako znane stałe uniwersalne, dwie drugie określane są zazwyczaj za pomocą regresji krzywoliniowej. Stałe $(1/t_{1/2})_0$ oraz C_3 mogą być także obliczone za pomocą regresji prostoliniowej. W tym przypadku wzór (2.10) należy zlogarytmować i sporządzić wykres zależności $\ln(1/t_{1/2}) + U^*/[R(T - T_\infty)]$ względem $1/(T \Delta T f)$. Czas połówkowy może być następnie ekstrapolowany do niższych temperatur, co umożliwia wyznaczenie stałej szybkości krystalizacji k (stałej Avramiego) z zależności

$$k = \frac{\ln 2}{(t_{1/2})^n} \quad (2.12)$$

Opierając się na założeniach krystalizacji izotermicznej K. Nakamura i inni [134] rozwinęli teorię Avramiego, wyprowadzając zależność słuszną w przypadku krystalizacji nieizotermicznej

$$\theta = 1 - \exp \left[- \left(\int_0^t K(T) dt \right)^n \right] \quad (2.13)$$

gdzie n – indeks Avramiego określony na podstawie pomiarów izotermicznych, $K(T)$ – stała szybkości krystalizacji nieizotermicznej powiązana ze stałą k z równania (2.9) następującą zależnością

$$K(T) = [k(T)]^{1/n} = (\ln 2)^{1/n} \left(\frac{1}{t_{1/2}} \right) \quad (2.14)$$

Stała $K(T)$ może być również wyznaczona bezpośrednio za pomocą regresji krzywoliniowej.

Po scałkowaniu i przekształceniach równanie (2.13) przyjmuje następującą postać różniczkową wygodniejszą do zastosowania w obliczeniach numerycznych.

$$\frac{d\theta}{dt} = n K(T) (1 - \theta) \left(\ln \frac{1}{1 - \theta} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (2.15)$$

Zgodnie z równaniem (2.15) szybkość krystalizacji nie zależy od warunków ochładzania, lecz jest funkcją chwilowych warunków miejscowych. Rozwiązanie numeryczne równania (2.15), ze względu na jego postać różniczkową, wymaga przyjęcia początkowej wartości względnego stopnia krystaliczności θ większej od zera.

Na przebieg krystalizacji polimerów wpływa również orientacja makrocząsteczek, występująca w obszarach bezpostaciowych. Wpływ orientacji może być uwzględniony poprzez wprowadzenie do wzoru (2.10) dodatkowego współczynnika f_a , uwzględniającego orientację fazy bezpostaciowej [148]. Wówczas równanie (2.10) można zapisać

$$\frac{1}{t_{1/2}} = \left(\frac{1}{t_{1/2}} \right)_0 \exp \left[- \frac{U^*}{R(T - T_\infty)} \right] \exp \left[- \frac{C_3}{T \Delta T f + C T^2 f_a^2} \right] \quad (2.16)$$

Równanie (2.16) jest przydatne podczas analizowania procesów przetwórstwa, w których występuje duża orientacja makrocząsteczek, np. przecięcie włókien, w konwencjonalnym wtryskiwaniu wpływ orientacji nie jest aż tak istotny.

W dalszej części rozprawy przedstawiono obliczenia kinetyki krystalizacji w oparciu o przedstawione zależności, w aspekcie ich wykorzystania w procesie wtryskiwania polimerów. Wyniki obliczeń wykorzystano do wyznaczenia zależności p - v - T przy dużej szybkości ochładzania, charakterystycznej dla tego procesu.

2.3.2. Zależność p - v - T przy dużej szybkości ochładzania

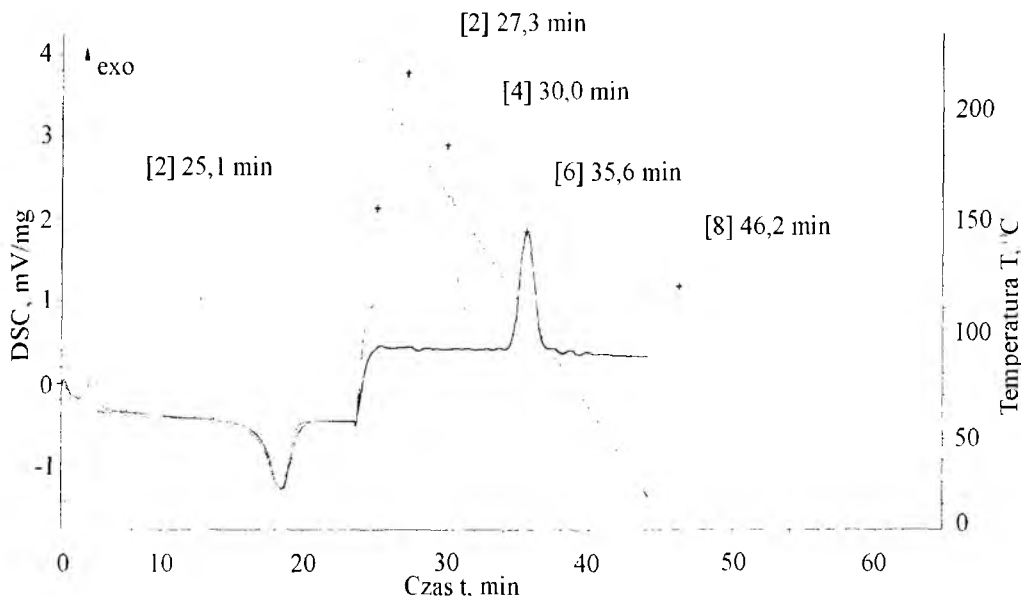
Szybkość ochładzania, występująca podczas procesu wtryskiwania jest znacznie większa niż przy pomiarach p - v - T , przeprowadzanych w warunkach laboratoryjnych. Aby uzyskać dane p - v - T przy szybkim ochładzaniu jest konieczne określenie kinetyki krystalizacji, jak również znajomość zależności zmian temperatury polimeru przetwarzanego w funkcji czasu. Ze względu na brak możliwości przeprowadzenia pomiarów w jednym urządzeniu, w obliczeniach wykorzystano dane pomiarowe uzyskane z DSC, dane p - v - T , otrzymane przy wolnym ochładzaniu oraz krzywą ochładzania polimeru, określoną za pomocą symulacji komputerowej wykonanej w programie Moldflow, scharakteryzowanym bliżej w dalszej części rozprawy. Polimerem badanym był polipropylen izotaktyczny o nazwie handlowej Malen P J-400 charakteryzujący się właściwościami podanymi w punkcie 4.2.3, znajdującym się w rozdziale czwartym rozprawy. Obliczenia przeprowadzono z wykorzystaniem metod numerycznych.

W pierwszym etapie badań wykonano pomiary za pomocą urządzenia DSC firmy Netsch. Pomiary zostały przeprowadzone w atmosferze azotu przy szybkości ochładzania polimeru równej 5, 10, 20 oraz 40°C/min. Temperatura, od której rozpoczynano każdy pomiar była wyższa od temperatury topnienia badanego polipropylenu i wynosiła 230°C. Do kalibracji skali temperatury i entalpii topnienia zastosowano ind jako materiał odniesienia.

W celu porównania rezultatów pomiarów, naniesiono je na jeden wykres widoczny na rysunku 2.9. Na rysunku tym przedstawiono zależność zmian strumienia energii (entalpii polimeru) w funkcji temperatury i czasu dla wszystkich założonych szybkości ochładzania. Można zauważyć znaczne różnice w przebiegu krzywych, a przy największej szybkości ochładzania równej 40°C/min zarejestrowano dwa piki co może świadczyć o występowaniu różnych postaci sferolitów [40, 43]. Ciepło przemiany, równoważne polu piku na termogramie DSC, zostało wykorzystane do wyzna-

czenia względnego stopnia krystaliczności dla każdej szybkości ochładzania.

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



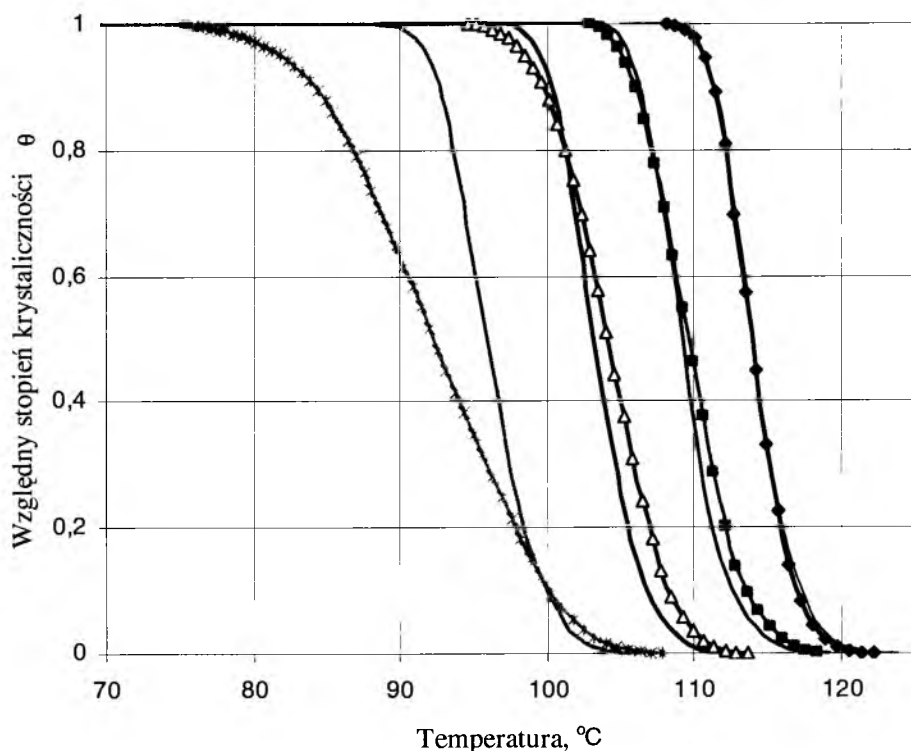
Rys. 2.9. Termogram DSC przy różnych wartościach szybkości ochładzania, odpowiadających liniom oznaczonym następującymi kolorami - różowy - 5°C/min., czarny - 10°C/min., fioletowy - 20°C/min., czerwony - 40°C/min.

W wyniku przeprowadzonych pomiarów DSC uzyskano następujące dane: temperaturę T , czas t oraz ciepło przemiany dH (entalpię) wydzielone z próbki w określonym czasie. Aby określić zależność względnego stopnia krystaliczności θ od temperatury T w chwili τ przy różnych szybkościach ochładzania polimeru, wykorzystano zależność przedstawioną w pracy W. Przygockiego[160]

$$\theta_{\tau} = \frac{\int_0^{\tau} \left(\frac{dH}{dt} \right) dt}{\left(\frac{dH}{dt} \right) dt} \quad (2.17)$$

Licznik tej zależności odpowiada powierzchni termogramu od momentu rozpoczęcia krystalizacji do chwili τ . Pole to jest proporcjonalne do ilości polimeru, który do czasu τ uległ krystalizacji. Mianownik przedstawia całkowite pole termogramu.

Całki występujące w powyższym wzorze zostały obliczone metodą trapezów. Wyniki obliczeń, oznaczone punktami, przedstawiono na rysunku 2.10.



Rys. 2.10. Względny stopień krystaliczności określony na podstawie pomiarów DSC (punkty połączone linią) oraz obliczony za pomocą równania Nakamury (linie ciągłe) przy różnych szybkościach ochładzania (◆ - 5°C/min, ■ - 10 °C/min, ▲ - 20°C/min, x - 40 °C/min)

Do opisu matematycznego kinetyki krystalizacji wybrano, na podstawie analizy literatury, równanie Nakamury [72, 134, 148], opisujący kinetykę krystalizacji nieizotermicznej. Równanie Nakamury może być przedstawione w postaci całkowej - równanie (2.13) lub w postaci różniczkowej - równanie (2.15). Stała szybkości krystalizacji nieizotermicznej $K(T)$ może być wyznaczona na podstawie wzoru (2.14) lub za pomocą regresji

krzywoliniowej. W obliczeniach zastosowano analizę regresji, wykonując aproksymację za pomocą następującej funkcji [64, 71, 72]

$$K(T) = \frac{1}{\exp(B_1 + B_2 \tilde{T} + B_3 \tilde{T}^2)} \quad (2.18)$$

We wzorze tym temperatura $\tilde{T}$ różni się od temperatury T o wartość wynikającą z uwzględnienia wpływu ciśnienia na temperaturę przemiany fazowej. Wartość $\tilde{T}$ może być wyznaczona ze wzoru [65]

$$\tilde{T} = T - T_{sh} \quad (2.19)$$

w którym T_{sh} oznacza przesunięcie temperatury przemiany fazowej na wykresie p-v-T przy wyższych wartościach ciśnienia w stosunku do ciśnienia atmosferycznego. Po podstawieniu wartości T_{sh} do wzoru (2.20) oblicza się metodą najmniejszych kwadratów, współczynniki B_4 oraz B_5 , których wartości umieszczono w tabeli 2.4.

$$T_{sh} = B_4 p + B_5 p^2 \quad (2.20)$$

Tabela 2.4

Parametry równania (2.18) oraz (2.20) dla polipropylenu Malen P typ J-400

Parametr	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5
	-	$1/^\circ\text{C}$	$1/(\text{^\circ C})^2$	$^\circ\text{C}/\text{MPa}$	$^\circ\text{C}/(\text{MPa})^2$
Wartość	9,3596	-0,2964	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,157 \cdot 10^{-1}$	$-5,252 \cdot 10^{-5}$

Podstawiając wyrażenie (2.18) do wzoru (2.20) otrzymuje się

$$B_1 + B_2 \tilde{T} + B_3 \tilde{T}^2 = \ln \left(\frac{n(1-\theta) \left(\ln \frac{1}{1-\theta} \right)^{\frac{n-1}{n}}}{\frac{d\theta}{dt}} \right) \quad (2.21)$$

Prawa strona tego równania może zostać wyznaczona dla każdej wartości temperatury na podstawie wyników pomiarów DSC, przy czym róż-

niczkę $d\theta/dt$ można względnie dobrze przybliżyć za pomocą ilorazu różnicowego $\Delta\theta/\Delta t$ [3, 94]. W celu wyznaczenia współczynników B_1 , B_2 oraz B_3 , dopasowano parabolę $B_1 + B_2\tilde{T} + B_3\tilde{T}^2$ do danych doświadczalnych, metodą najmniejszych kwadratów. Wartości poszukiwanych współczynników zawarto w tabeli 2.4. Wykładnik Avramiego n został przyjęty w obliczeniach na podstawie literatury [72] jako stały i równy 2,7.

Na rysunku 2.10 przedstawiono zależność względnego stopnia krystaliczności θ od temperatury T , obliczonego na podstawie pomiarów DSC (punkty) oraz wyliczonego z równania Nakamury (linie ciągłe). Na rysunku 2.10 można zaobserwować, że równanie to dobrze przybliża dane doświadczalne, największą rozbieżność można zauważyć przy największej szybkości ochładzania, tj. przy 40°C/min.

Następnym krokiem prowadzącym do uzyskania zależności p-v-T przy szybkim ochładzaniu jest określenie danych p-v-T dla stanu bezpostaciowego i częściowo krystalicznego przy ochładzaniu wolnym polimeru. Pomiary p-v-T wykonuje się przy powolnym ogrzewaniu i różnych wartościach ciśnienia w zadanym zakresie temperatury dla danego polimeru a następnie przy powolnym ochładzaniu przy takich samych wartościach ciśnienia i temperatury. Ponieważ dla polimerów szybko krystalizujących, a do takich należy polipropylen izotaktyczny, będący przedmiotem badań, przebiegi krzywych p-v-T przy ogrzewaniu i ochładzaniu są prawie identyczne [65], dlatego przeprowadzono pomiary podczas ochładzania izobarycznego przy zadanych wartościach ciśnienia i w zakresie temperatury od 250 do 30°C ze stałą szybkością ochładzania równą 5°C/min. Pomiary wykonano za pomocą urządzenia pvT100, którego charakterystykę przedstawiono w rozdziale czwartym niniejszej rozprawy. Wyniki pomiarów zaprezentowano na rysunku 2.11. Do aproksymacji wykorzystano równanie Taita (1.69) oddzielnie dla stanu stałego i stanu ciekłego polimeru.

Dla stanu stałego polimeru równanie Taita ma postać następującą [36, 38, 65, 105]

$$v(p, T) = v_0 \left[1 - C \ln \left(1 + \frac{p}{B} \right) \right] + v_t \quad (2.22)$$

gdzie v_0 oznacza objętość właściwą pod ciśnieniem atmosferycznym, v_t – objętość właściwą pod ciśnieniem p , C – stałą uniwersalną równą 0,0894, B - parametr zależny od rodzaju polimeru. Wielkości te można określić z następujących zależności

$$v_0 = b_1 + b_2 \bar{T}$$

$$B = b_3 \exp(-b_4 \bar{T})$$

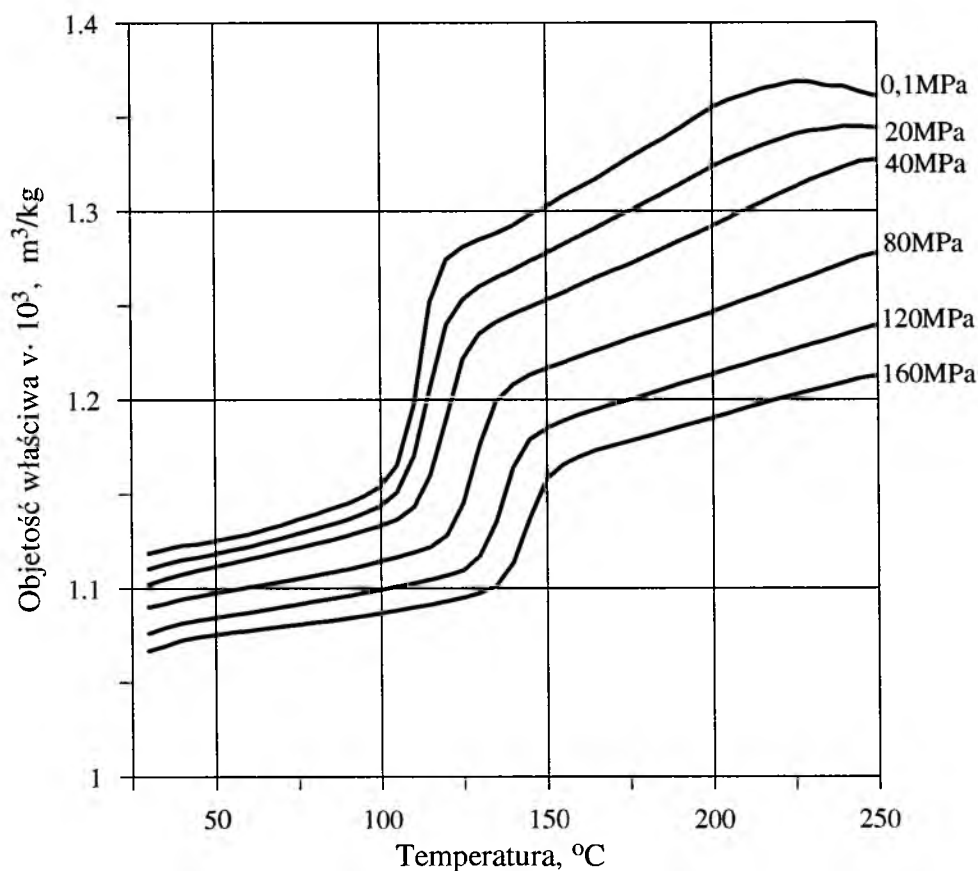
$$v_t = b_7 \exp(b_8 T - b_9 p)$$

$$\bar{T} = T - b_5$$

Temperaturę topnienia wyznaczono na podstawie równania

$$T_m(p) = b_5 + b_6 p \quad (2.23)$$

Wartości stałych parametrów $b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6, b_7, b_8, b_9$, oznaczonych dodatkowo indeksem s , uzyskanych w wyniku przeprowadzonej aproksymacji zestawiono w tabeli 2.5.



Rys. 2.11. Zależność p - v - T dla polipropylenu Malen P typ J-400 przy szybkości ochładzania $5^\circ\text{C}/\text{min}$

Tabela 2.5

Wartości parametrów równania Taita (stan stały polimeru)

Parametr	b_{s1} m^3 / kg	b_{s2} $\text{m}^3 / (\text{kg}^\circ\text{C})$	b_{s3} Pa	b_{s4} $^\circ\text{C}^{-1}$	b_{s5} $^\circ\text{C}$
Wartość	$1,1495 \cdot 10^{-3}$	$3,382 \cdot 10^{-7}$	$3,97 \cdot 10^8$	$-5,7 \cdot 10^{-3}$	121,44
Parametr	b_{s6} $^\circ\text{C} / \text{Pa}$	b_{s7} m^3 / kg	b_{s8} $^\circ\text{C}^{-1}$	b_{s9} Pa^{-1}	
Wartość	$1,51 \cdot 10^{-7}$	$1,3218 \cdot 10^{-4}$	0,2261	$4,226 \cdot 10^{-8}$	

Dla stanu ciekłego polimeru przyjęto równanie w postaci [36, 64, 105]

$$v(p, T) = v_0 \left[1 - C \ln \left(1 + \frac{p}{B} \right) \right] \quad (2.24)$$

Wartości stałych parametrów b_1 , b_2 , b_3 , b_4 , b_5 , b_6 oznaczonych dodatkowo indeksem m przedstawiono w tabeli 2.6.

Tabela 2.6

Wartości parametrów równania Taita (stan ciekły polimeru)

Parametr	b_{m1} m^3 / kg	b_{m2} $\text{m}^3 / (\text{kg}^\circ\text{C})$	b_{m3} Pa	b_{m4} $^\circ\text{C}^{-1}$	b_{m5} $^\circ\text{C}$	b_{m6} $^\circ\text{C} / \text{Pa}$
Wartość	$1,2817 \cdot 10^{-3}$	$8,1207 \cdot 10^{-7}$	$7,3849 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	121,44	$1,51 \cdot 10^{-7}$

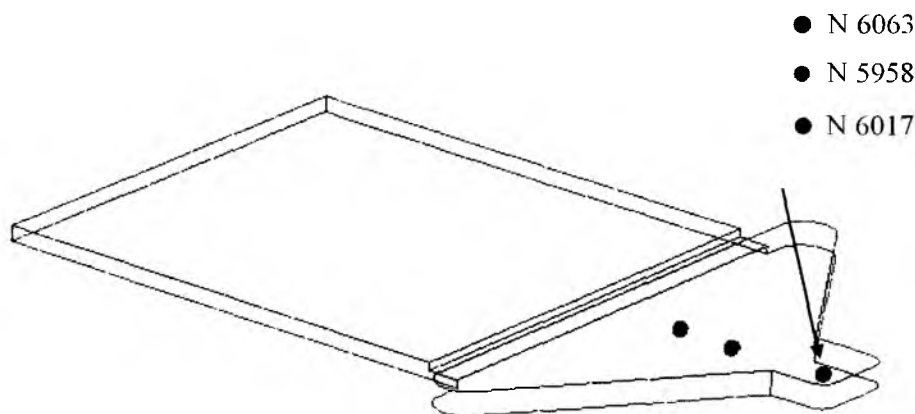
W celu wyznaczenia objętości właściwej przy szybkim ochładzaniu w całym zakresie temperatury, wykorzystano model matematyczny opisujący ośrodek dwufazowy, w którym faza bezpostaciowa i krystaliczna ulegają mieszanii zgodnie z regułą mieszania faz [64, 145]. Założenie to prowadzi do zależności

$$v = v_a (1 - \theta) + v_{sc} \theta \quad (2.25)$$

w której v_{sc} oznacza objętość właściwą fazy krystalicznej, v_a – objętość właściwą fazy bezpostaciowej.

W celu uzyskania zmian objętości właściwej dla fazy bezpostaciowej v_a , w przyjętym zakresie temperatury ($250 \div 30^\circ\text{C}$), przeprowadza się

ekstrapolację danych uzyskanych dla stanu ciekłego polimeru do temperatury otoczenia. Aby uzyskać objętość właściwą fazy krystalicznej v_{sc} (100% względnego stopnia krystaliczności) należy również przeprowadzić ekstrapolację wartości danych objętości właściwej polipropylenu ze stanu stałego w kierunku wyższej temperatury aż do temperatury zakończenia krystalizacji, określonej na podstawie zależności p - v - T (rys. 2.11). Obszar przemiany fazowej opisuje równanie Nakamury, które wraz z równaniami (2.18), (2.19) oraz (2.20) znane jest jako równanie Nakamury-Hieberta [65].



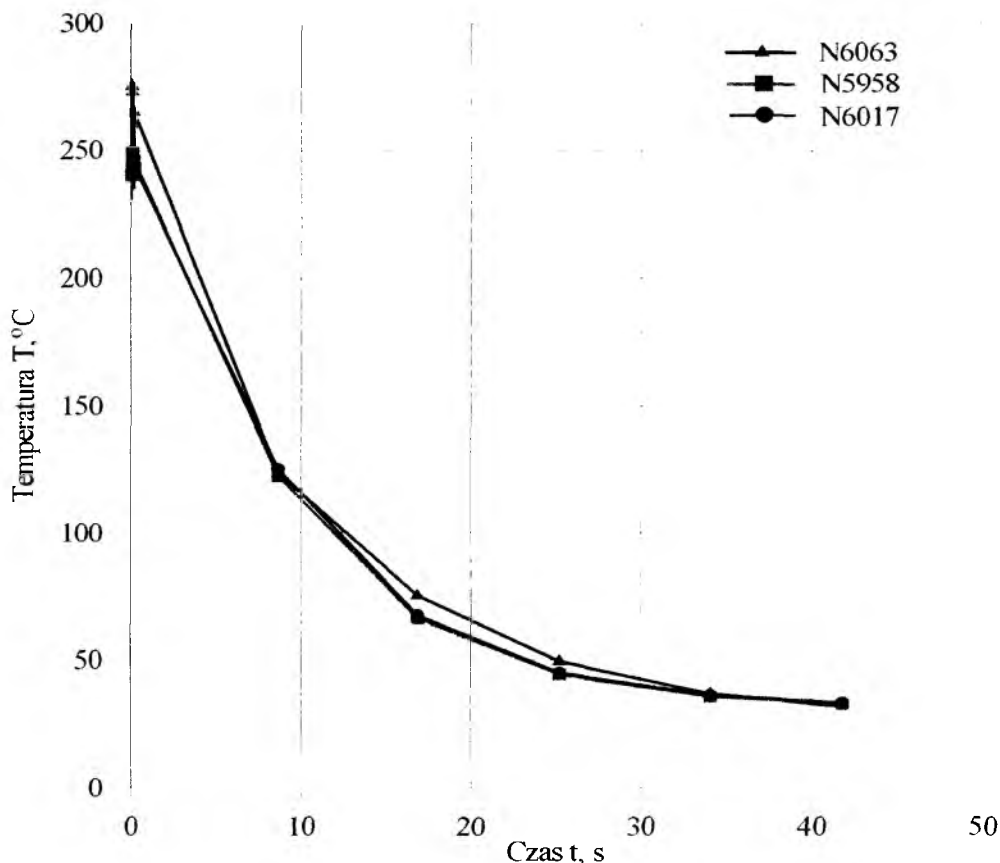
Rys. 2.12. Wygląd wypraski z polipropylenu Malen P z zaznaczonym strzałką kierunkiem dopływu polimeru do przewężki oraz wydodrębnionymi punktami, w których określono krzywe ochładzania

W następnym etapie obliczeń została sporządzona krzywa ochładzania polimeru w środku wypraski, dla którego określono zmianę temperatury w funkcji czasu. W symulacji wykorzystano dane p - v - T uzyskane przy szybkości ochładzania $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (rys. 2.11), przyjmując stałe równania Taita z tabeli 2.5 oraz 2.6. Warunki symulacji zostaną bliżej scharakteryzowane w dalszej części rozprawy.

Na rysunku 2.13 przedstawiono krzywe ochładzania polipropylenu określone w różnych odległościach od przewężki, odniesione do rzeczywistych warunków wtryskiwania. Do dalszych obliczeń wykorzystano wartości temperatury pomierzone w punkcie (węźle) oznaczonym symbolem N6017 (punkt ●, położony najdalej od przewężki).

Mając dane wartości objętości właściwej v_a oraz v_{sc} w badanym zakresie temperatury, parametry stałe B_1 , B_2 , B_3 , B_4 , B_5 równania Nakamury-Hieberta opisującego kinetykę krystalizacji (tabela 2.4) oraz zmiany temperatury polimeru w danym punkcie (rys. 2.12 oraz 2.13), można wyzna-

czyż zależności p-v-T przy szybkości ochładzania, odpowiadającej rzeczywistym warunkom wtryskiwania.



Rys. 2.13. Krzywe ochładzania wypraski z polipropylenu J400 w punktach oznaczonych jak na rysunku 2.12.

Tok postępowania przy obliczeniach p-v-T przy szybkim ochładzaniu można podzielić na następujące etapy.

Przed rozpoczęciem obliczeń przyjmuje się możliwie najmniejszy, względny stopień krystaliczności na początku ochładzania polimeru, ($\text{np. } \theta = 10^{-7}$) w temperaturze odpowiednio wyższej niż temperatura jego krystalizacji. Jest to konieczne przy korzystaniu z różniczkowej postaci równania Nakamury (2.15). Ponadto przyjęcie niezerowej początkowej wartości stopnia krystaliczności do obliczeń kompensuje brak uwzględnienia w modelu poprawki na tak zwane „opóźnienie cieplne” przy pomiarach DSC. Analiza literatury [64, 148] wykazała, że takie założenie jest po-

prawne, a równanie Nakamury-Hieberta dobrze przybliża dane doświadczalne.

W kolejnym etapie obliczeń, dla każdej wartości czasu wzdłuż krzywej ochładzania określa się objętość właściwą fazy bezpostaciowej oraz fazy krystalicznej wykorzystując dane p - v - T z pomiaru przy wolnym ochładzaniu oraz dane ekstrapolowane, wyznaczone na podstawie równania Taita ze stałymi parametrami zawartymi w tabelach 2.5 oraz 2.6.

W tych samych przedziałach czasowych wyznacza się względny stopień krystaliczności θ w oparciu o równanie Nakamury-Hieberta na podstawie równań (2.15), (2.18), (2.19) oraz (2.20).

Mając dane objętości właściwej fazy bezpostaciowej, krystalicznej oraz stopień krystaliczności dla każdej wartości czasu, oblicza się objętość właściwą polimeru częściowo krystalicznego na podstawie równania (2.25).

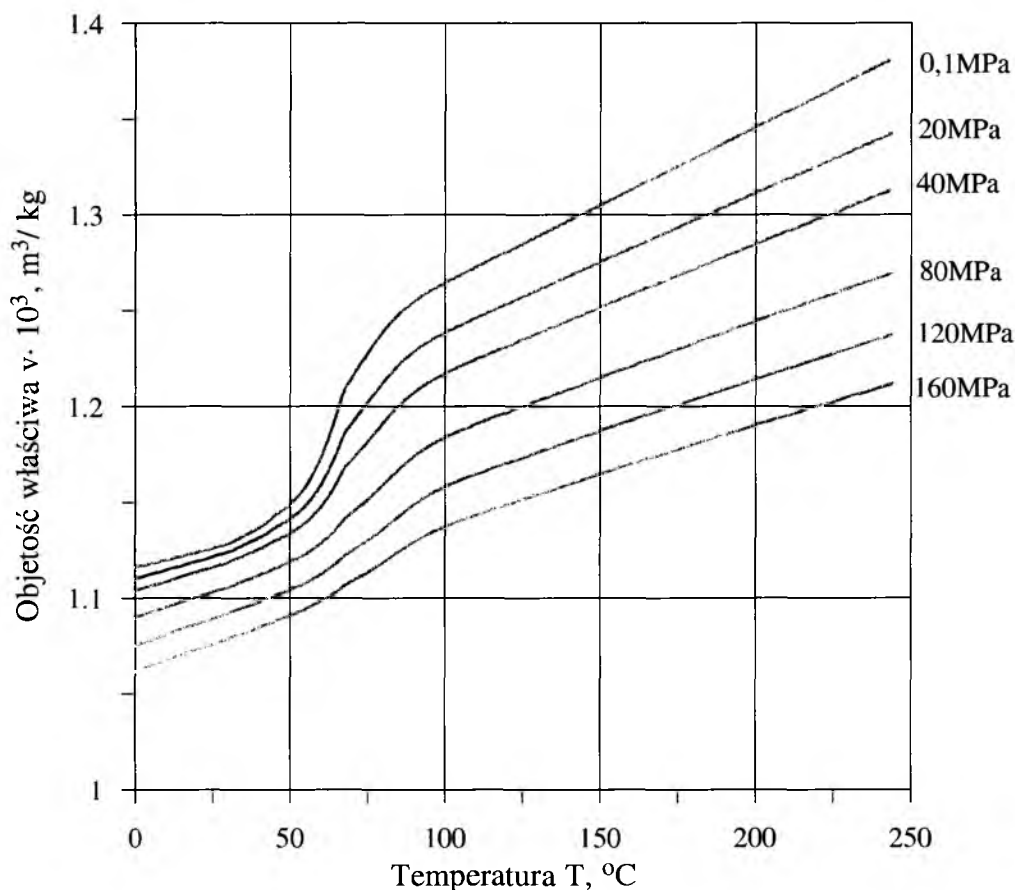
Obliczenia zgodne z przedstawionym tokiem postępowania przeprowadza się dla każdej wartości czasu aż do temperatury otoczenia, przy zadanych wartościach ciśnienia.

W celu uzyskania zależności p - v - T w warunkach szybkiego ochładzania, przeprowadzono obliczenia symulacyjne, zgodnie z przedstawionym tokiem postępowania. Rezultaty symulacji są przedstawione na rysunku 2.14. Do aproksymacji wyników pomiarów wykorzystano równanie Taita (2.22) dla stanu stałego polimeru, określając nowe stałe tego równania, które zawarto w tabeli 2.7. Stałe parametry równania Taita dotyczące stanu ciekłego nie uległy zmianie.

Tabela 2.7

**Wartości parametrów równania Taita (stan stały polimeru)
przy szybkim ochładzaniu polimeru**

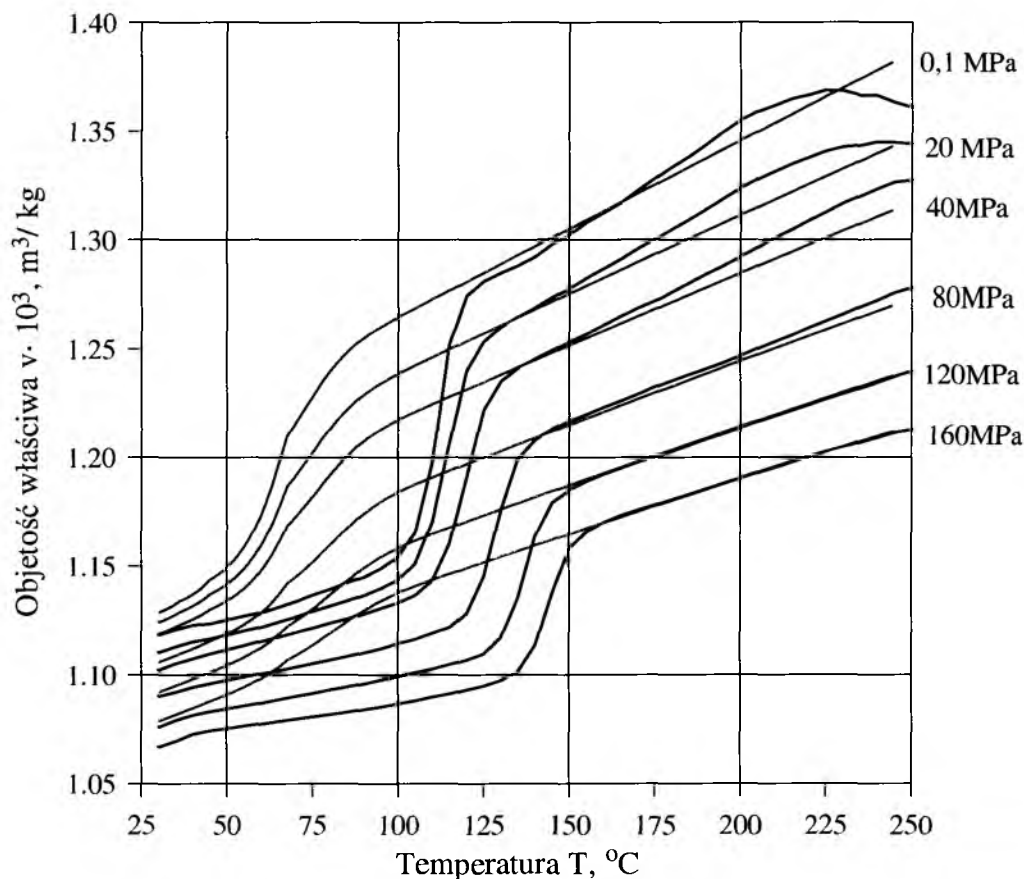
Parametr	b_{s1} m^3/kg	b_{s2} $\text{m}^3/(\text{kg } ^\circ\text{C})$	b_{s3} Pa	b_{s4} $^\circ\text{C}^{-1}$	b_{s5} $^\circ\text{C}$
Wartość	$1,153 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$4,05 \cdot 10^8$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	95,12
Parametr	b_{s6} $^\circ\text{C} / \text{Pa}$	b_{s7} m^3/kg	b_{s8} $^\circ\text{C}^{-1}$	b_{s9} Pa^{-1}	
Wartość	$1,51 \cdot 10^{-7}$	$9,427 \cdot 10^{-4}$	0,0934	$2,18 \cdot 10^{-8}$	



Rys. 2.14. Zależność p-v-T dla polipropylenu Malen J-400 przy szybkim ochładzaniu

W celu porównania uzyskanych wyników, zależności p-v-T sporządzone dla polipropylenu J-400 przy różnych szybkościach ochładzania przedstawiono na wykresie 2.15. Można zaobserwować, że zależności te mają różny przebieg, a największe różnice występują w obszarze przemiany fazowej. Zwiększenie szybkości ochładzania wpływa znacząco na przesunięcie temperatury krystalizacji w kierunku niższych wartości temperatury. Przy ciśnieniu atmosferycznym różnica ta wynosi 26°C (temperatura przemiany przy szybkim ochładzaniu jest równa 95°C). Zmiana objętości właściwej w stanie stałym jest również widoczna, jej wartości są większe w porównaniu z wartościami uzyskanymi przy wolnym ochładzaniu. Pod ciśnieniem atmosferycznym objętość właściwa wzrasta o $0,02 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$. Świadczy to o zmniejszeniu gęstości wypraski. W jakim stopniu różnice te wpływają na skurcz objętościowy wyprasek polipropylenowych i ich od-

kształcenia przetwórcze, zostanie przedstawione w rozdziale trzecim niniejszej rozprawy, który został poświęcony w całości badaniom symulacyjnym.



Rys. 2.15. Porównanie zależności p - v - T przy wolnym (kolor czarny) oraz przy szybkim (kolor czerwony) ochładzaniu

2.4. Wielkości pochodne termodynamicznego równania stanu

W procesach przetwórczych jest istotna znajomość pochodnych objętości właściwej jako funkcji ciśnienia i temperatury. Różniczkując równania stanu można wyznaczyć izotermiczny współczynnik ściśliwości ξ , współczynnik rozszerzalności cieplnej α , a także współczynnik rozprężliwości cieplnej ϵ [30, 36, 52, 107, 106, 110, 163]. Znajomość tych współ-

czynników jest istotna w procesach przetwórstwa polimerów, szczególnie w procesie wtryskiwania. Odgrywa ona dużą rolę zwłaszcza w projektowaniu wyprasek wtryskowych, a wartości współczynników stanowią niezbędne dane wejściowe do symulacji oraz analizy przepływu polimeru w formach wtryskowych.

Poniżej przedstawiono sposób wyznaczania współczynnika rozszerzalności cieplnej oraz ściśliwości na podstawie dwóch często stosowanych w przetwórstwie tworzyw termodynamicznych równań stanu, to jest równania Taita (1.69) oraz równania Inverse-Volume (1.80). Określono także obydwa współczynniki, różniczkując równanie IKV (2.36), jest to bowiem równanie, które wykorzystano do aproksymacji danych doświadczalnych w urządzeniu pvT 100, na którym przeprowadzono badania w części doświadczalnej niniejszej rozprawy. Przedstawiono także tok wyznaczania współczynnika rozprężliwości cieplnej na podstawie tylko jednego równania, to jest równania Taita. Dodać należy, że jest to współczynnik, który jak na razie znalazł najmniejsze zastosowanie w przetwórstwie polimerów.

Wyprowadzone równania zostały wykorzystane w części doświadczalnej pracy do obliczenia wartości współczynnika ściśliwości oraz współczynnika rozszerzalności cieplnej polipropylenu izotaktycznego Malen P typ J-400.

2.4.1. Współczynnik ściśliwości oraz rozszerzalności cieplnej według równania Taita

Wzięto pod uwagę polimer będący w stanie ciekłym oraz równanie Taita w postaci opisanej zależnością (1.69).

Izotermiczny współczynnik ściśliwości ξ definiuje się następująco [68, 83, 123, 204]

$$\xi(p, T) = - \frac{1}{v(p, T)} \left(\frac{\partial v(p, T)}{\partial p} \right)_T \quad (2.26)$$

Różniczkując równanie Taita (1.69) względem ciśnienia p przy stałej temperaturze T otrzymuje się

$$\xi(p, T) = \frac{1}{[B_0 \exp(-B_1 T) + p] \left\{ \frac{1}{C} - \ln \left[1 + \frac{p}{B_0 \exp(-B_1 T)} \right] \right\}} \quad (2.27)$$

Współczynnik rozszerzalności cieplnej objętościowej α opisuje wzór [62, 77, 116, 189]

$$\alpha(p, T) = \frac{1}{v(p, T)} \left(\frac{\partial v(p, T)}{\partial T} \right)_p \quad (2.28)$$

Po zróżniczkowaniu równania Taita względem temperatury T przy stałym ciśnieniu p wzór (2.28) przybiera postać

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{p B_0 \exp(-B_1 T)(-B_1)}{\left\{ \frac{1}{C} - \ln \left[1 + \frac{p}{B(T)} \right] \right\} [B(T) + p] B_0 \exp(-B_1 T)} \quad (2.29)$$

Po uproszczeniu i podstawieniu $B(T) = B_0 \exp(-B_1 T)$ otrzymuje się

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{-B_1 p}{\left\{ \frac{1}{C} - \ln \left[1 + \frac{p}{B_0 \exp(-B_1 T)} \right] \right\} [B_0 \exp(-B_1 T) + p]} \quad (2.30)$$

Korzystając ze wzoru (2.27), po dalszych przekształceniach dochodzi się do zapisu

$$\alpha = \alpha_0 - \xi p B_1 \quad (2.31)$$

Równanie to nie tylko wiąże obydwa współczynniki między sobą, a także określa ich zależność od stałych równania Taita.

2.4.2. Współczynnik ściśliwości oraz rozszerzalności cieplnej według równania Inverse-Volume

Do wyznaczenia współczynników ściśliwości i rozszerzalności cieplnej objętościowej wykorzystano termodynamiczne równanie stanu Inverse-Volume (IV) w postaci opisanej wzorem (1.79).

Korzystając ze wzoru (2.26) oraz po zróżniczkowaniu równania (1.79) względem ciśnienia p przy stałej temperaturze T otrzymuje się

$$\xi(p, T) = - \left(\rho_{oo} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p=0} T + (a + bT)p + 0,5(c + dT)p^2 \right) \left(\frac{-1[(a + bT) + pc + dTp]}{\left(\rho_{oo} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p=0} T + (a + bT)p + 0,5(c + dT)p^2 \right)^2} \right) \quad (2.32)$$

Po uproszczeniu równanie przybiera postać

$$\xi(p, T) = v[a + cp + T(b + dp)] \quad (2.33)$$

Korzystając ze wzoru (2.28) oraz po zróżniczkowaniu równania (1.79) względem temperatury T przy stałym ciśnieniu p wzór (2.28) przybiera postać

$$\alpha(p, T) = \left(\rho_{oo} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p=0} T + (a + bT)p + 0,5(c + dT)p^2 \right) \left(\frac{-1 \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p=0} + bp + \frac{d}{2}p^2 \right]}{\left(\rho_{oo} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p=0} T + (a + bT)p + 0,5(c + dT)p^2 \right)^2} \right) \quad (2.34)$$

Ostatecznie po uproszczeniach

$$\alpha(p, T) = -v \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p=0} + bp + \frac{d}{2}p^2 \right] \quad (2.35)$$

2.4.3. Współczynnik ściśliwości oraz rozszerzalności cieplnej według równania IKV

W celu wyznaczenia współczynnika ściśliwości oraz współczynnika rozszerzalności cieplnej objętościowej według równania IKV (określonym w Institut für Kunststoffverarbeitung), wykorzystane zostało równanie w odniesieniu do stanu ciekłego w następującej postaci [162]

$$v(p, T) = \frac{K_1}{p + K_4} + \frac{K_2 T}{p + K_3} \quad (2.36)$$

gdzie: $v(p, T)$ – objętość właściwa pod ciśnieniem p oraz w temperaturze T , p – ciśnienie, T – temperatura, K_1 , K_2 , K_3 oraz K_4 – parametry stałe.

Korzystając ze wzoru (2.26) oraz po zróżniczkowaniu równania (2.36) względem ciśnienia p przy stałej temperaturze T otrzymuje się

$$\xi(p, T) = \frac{(p + K_3)(p + K_4)}{K_1(p + K_3) + K_2 T(p + K_4)} \left(\frac{K_1}{(p + K_4)^2} + \frac{K_2 T}{(p + K_3)^2} \right) \quad (2.37)$$

Po zróżniczkowaniu termodynamicznego równania stanu IKV względem temperatury T przy stałym ciśnieniu p , równanie (2.26) można zapisać w następującej postaci

$$\alpha(p, T) = \frac{K_2(p + K_4)}{K_1(p + K_3) + K_2 T(p + K_4)} \quad (2.38)$$

Wyprowadzone zależności współczynnika rozszerzalności cieplnej oraz współczynnika ściśliwości w oparciu o równanie Taita, IV oraz IKV będą szczegółowo analizowane w rozdziale czwartym niniejszej rozprawy.

2.4.4. Współczynnik rozprężliwości cieplnej

Jeżeli znane są wielkości α oraz ξ , współczynnik rozprężliwości cieplnej ε może być wyznaczony na podstawie znanej z termodynamiki zależności [122, 182, 204, 226, 229]

$$\varepsilon = \frac{1}{p} \frac{\alpha}{\xi} \quad (2.39)$$

W przypadku, gdy współczynniki α oraz ξ nie są określone, można wykorzystać wzór definiujący współczynnik rozprężliwości [204] w następującej postaci

$$\varepsilon = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (2.40)$$

Korzystając z definicji funkcji uwikłanej, pochodną cząstkową ciśnienia względem temperatury przy stałej objętości właściwej określa się za pomocą wzoru

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = - \frac{F'_T}{F'_p} \quad (2.41)$$

Równanie (1.69) można zapisać w postaci funkcji

$$F = v(0, T) \left\{ \frac{1 - C \ln \left[1 + \frac{p}{B_0 e^{-B_1 T}} \right]}{B_0 e^{-B_1 T}} \right\} - v \quad (2.42)$$

Obliczając pochodną cząstkową funkcji F względem temperatury T otrzymuje się

$$\begin{aligned} F'_T = v(0, T) \alpha_0 e^{\alpha_0 T} B_0 e^{-B_1 T} \left[1 - C \ln \left(1 + \frac{p}{B_0 e^{-B_1 T}} \right) \right] + \\ + v(0, T) \left[-C \left(1 + \frac{p}{B_0 e^{-B_1 T}} \right)^{-1} \left(\frac{p}{B_0} B_1 e^{B_1 T} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.43)$$

Sprowadzając wyrażenie w drugim nawiasie kwadratowym do wspólnego mianownika uzyskuje się

$$\begin{aligned} F'_T = \alpha_0 v(0, T) B_0 e^{-B_1 T} \left[1 - C \ln \left(1 + \frac{p}{B_0 e^{-B_1 T}} \right) \right] + \\ + v(0, T) \left[-C \left(\frac{B_0 + p e^{B_1 T}}{B_0} \right)^{-1} \frac{B_1}{B_0} p e^{B_1 T} \right] \end{aligned} \quad (2.44)$$

Po przekształceniach równanie to przybiera postać

$$F'_T = \alpha_0 v(0, T) B_0 e^{-B_1 T} \left[1 - C \ln \left(1 + \frac{p}{B_0 e^{-B_1 T}} \right) \right] - C v(0, T) \frac{B_1 p e^{B_1 T}}{B_0 + p e^{B_1 T}} \quad (2.45)$$

Mnożąc licznik i mianownik przez $e^{-B_1 T}$ otrzymuje się

$$F'_T = \alpha_0 v(0, T) B_0 e^{-B_1 T} \left[1 - C \ln \left(1 + \frac{p}{B_0 e^{-B_1 T}} \right) \right] - C v(0, T) \frac{B_1 p}{B_0 e^{-B_1 T} + p} \quad (2.46)$$

Wyciągając wielkość $v(0, T)$ przed nawias dochodzi się do wyrażenia

$$F'_T = v(0, T) \left\{ \alpha_0 - C \alpha_0 \ln \left[1 + \frac{p}{B_0 e^{-B_1 T}} \right] - C \frac{B_1 p}{B_0 e^{-B_1 T} + p} \right\} \quad (2.47)$$

Wyznaczając pochodną cząstkową funkcji F względem ciśnienia otrzymuje się

$$F'_p = -C v(0, T) \left(1 + \frac{p}{B_0 e^{-B_1 T}} \right)^{-1} \frac{1}{B_0 e^{-B_1 T}} \quad (2.48)$$

a po sprowadzeniu do wspólnego mianownika

$$F'_p = -C v(0, T) \left(\frac{B_0 + p e^{B_1 T}}{B_0} \right)^{-1} \frac{1}{B_0 e^{-B_1 T}} \quad (2.49)$$

oraz po wykonaniu przekształceń matematycznych uzyskuje się wyrażenie

$$F'_p = -C v(0, T) \frac{B_0}{B_0 + p e^{B_1 T}} \frac{1}{B_0 e^{-B_1 T}} \quad (2.50)$$

Po wymnożeniu ułamków pochodna jest równa

$$F'_p = -\frac{C v(0,T)}{p + B_0 e^{-B_1 T}} \quad (2.51)$$

Podstawiając wyrażenie (2.47) oraz (2.51) do wzoru (2.41) otrzymuje się

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p + B_0 e^{-B_1 T}}{C v(0,T)} v(0,T) \left[\alpha_0 - C \alpha_0 \ln \left(1 + \frac{p}{B_0 e^{-B_1 T}} \right) - \frac{C B_1 p}{B_0 e^{-B_1 T} + p} \right] \quad (2.52)$$

Po przekształceniach arytmetycznych i uporządkowaniu wyrazów wzór (2.52) przybiera postać

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -B_1 p + \frac{\alpha_0}{C} (p + B_0 e^{-B_1 T}) \left[1 - C \ln \left(1 + \frac{p}{B_0 e^{-B_1 T}} \right) \right] \quad (2.53)$$

Podstawiając równanie (2.53) do równania (2.40) uzyskuje się wyrażenie określające współczynnik rozprężliwości cieplnej ε w funkcji ciśnienia oraz parametrów równania Taita w postaci

$$\varepsilon = -B_1 + \frac{\alpha_0}{C} \left(1 + \frac{B_0 e^{-B_1 T}}{p} \right) \left[1 - C \ln \left(1 + \frac{p}{B_0 e^{-B_1 T}} \right) \right] \quad (2.54)$$

Wielkości stałe występujące w tym wzorze określa się na podstawie pomiarów zależności objętości właściwej od temperatury i ciśnienia oraz dopasowaniu ich do równania stanu Taita.

2.4.5. Pojemność cieplna

Znajomość pojemności cieplnej polimerów wtryskiwanych jest istotna, ponieważ głównie umożliwia określenie ilości ciepła, jaka musi być odprowadzona z wypraski podczas jej ochładzania w gnieździe formującym.

Pojemność cieplna polimeru w danej temperaturze, przyjmowana jako współczynnik określający zmianę ilości ciepła wymienianego wraz ze zmia-

ną temperatury i odniesioną do jednostki masy, określa się jako pojemność cieplną właściwą, zwaną również ciepłem właściwym. Pojemność cieplna właściwa może być wyznaczana pod stałym ciśnieniem i jest wtedy oznaczana przez c_p lub w stałej objętości, oznaczana jako c_v . Pojemność cieplna właściwa c_p wchodzi w skład równania energii, będącego jednym z trzech podstawowych praw zachowania opisujących ośrodki ciągle i niezbędnym do modelowania procesu wtryskiwania.

Ciepło właściwe umożliwia określenie strat ciepła w wyniku przewodzenia od ciekłego polimeru do ścianki gniazda formy podczas fazy wtrysku i docisku oraz obliczanie wzrostu temperatury spowodowanego ciepłem generowanym w wyniku tarcia podczas wypełniania ciekłym polimerem kanałów oraz gniazda formy.

Mając dane wartości ciśnienia, objętości właściwej oraz temperatury (p-v-T), można określić ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem wyznaczając odpowiednie pochodne cząstkowe. Są to pochodna objętości właściwej względem temperatury pod stałym ciśnieniem oraz pochodna temperatury odniesiona do zmiany ciśnienia w warunkach adiabatycznych. Ciepło właściwe można wyznaczyć, korzystając z następującej zależności [89]

$$c_p = T \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{ad}} \quad (2.55)$$

gdzie licznik określa się na podstawie termodynamicznego równania stanu, natomiast w przypadku mianownika należy przeprowadzić różniczkowanie funkcji uwikłanej, podobnie jak przy obliczaniu współczynnika rozprężliwości cieplnej przedstawionym w punkcie 2.4.4.

Znając wartość ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem oraz korzystając ze znanej z termodynamiki zależności [171, 204] określa się różnicę ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem oraz w stałej objętości z następującego równania

$$c_p - c_v = -T \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} = T v \frac{\alpha^2}{\xi} \quad (2.56)$$

Zależność ta wiąże ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem oraz ciepło właściwe w stałej objętości ze współczynnikiem rozszerzalności cieplnej oraz współczynnikiem ściśliwości.

Zależności p - v - T nie znalazła dotychczas szerszego zastosowania przy określaniu ciepła właściwego polimerów termoplastycznych w warunkach procesu wtryskiwania, nie będzie zatem analizowana w tym aspekcie w niniejszej rozprawie.

2.5. Wnioski i ustalenia

Z przeprowadzonych badań wynika, że zależności pomiędzy ciśnieniem, objętością właściwą oraz temperaturą mogą być wykorzystywane efektywnie oraz w szerokim zakresie procesu wtryskiwania, zarówno w postaci termodynamicznych równań stanu jak i wykresów.

Ze względu na wiele czynników oddziałujących na przebieg procesu wtryskiwania i w konsekwencji na właściwości oraz cechy wytworu, należy w każdym przypadku analizować zależności p - v - T w określonych warunkach trwania tego procesu. Właściwa interpretacja przemian fizycznych, jakim podlega polimer pod wpływem tych warunków umożliwia efektywne wykorzystanie zależności p - v - T do sterowania, optymalizacji i symulacji procesu wtryskiwania. Jak wynika z przeprowadzonej analizy literatury cytowanej nie jest to zadaniem łatwym, ale koniecznym ze względu na coraz większe wymagania stawiane wytworom, przy jednoczesnym dążeniu do maksymalnego podnoszenia efektywności procesu przetwórstwa.

Z przeprowadzonych badań teoretycznych oraz na podstawie wiadomości z literatury cytowanej wynika, że istnieje wiele czynników, które wpływają na przebieg zależności p - v - T . Wśród tych czynników najistotniejszymi są szybkość ochładzania polimeru, temperatura, ciśnienie, a także bezpośrednio od nich zależna kinetyka krystalizacji w przypadku polimerów częściowo krystalicznych. Badanie zależności p - v - T w złożonych warunkach procesu wtryskiwania może znacznie przyczynić się do podniesienia efektywności tego procesu i właściwej analizy przemian fizycznych, jakim podlega polimer podczas przetwórstwa. Teorie zawarte w dostępnej literaturze w języku polskim [114, 193, 233, 113] dotyczące wykorzystania zależności p - v - T w przetwórstwie polimerów, mają charakter ogólnikowy, a przedstawiane rozważania są daleko uproszczone i niewystarczające do efektywnego wykorzystania tych zależności w realnym procesie wtryskiwania.

Krystalizacja, zachodząca podczas przetwórstwa, jest procesem niezwykle złożonym, prowadzącym do powstania określonej struktury wytworu, a zatem bezpośrednio wpływa na jego jakość. W warunkach wtryskiwania krystalizacja jest procesem nieizotermicznym, co dodatkowo utrudnia jej opis. Opis matematyczny kinetyki krystalizacji wymaga określenia rozkładu temperatury wewnątrz polimeru poprzez rozwiązanie równania przewodzenia ciepła w postaci odpowiadającej charakterystyce geometrycznej wytworu z podaniem odpowiednich warunków początkowych i brzegowych. Ponadto duży wpływ na szybkość krystalizacji ma obecność zanieczyszczeń, także inne czynniki np. orientacja lub stopień splątania makrocząsteczek.

W wyniku przeprowadzonych analiz, można stwierdzić, że opis kinetyki krystalizacji za pomocą równania Nakamury-Hieberta daje dobre dopasowanie do danych doświadczalnych i może być wykorzystany z powodzeniem do opisu tego procesu w warunkach wtryskiwania. Ponadto uwzględnia on wpływ ciśnienia polimeru na przebieg krystalizacji, co w przypadku tego procesu jest niezwykle istotne.

Znajomość zmian temperatury polimeru wtryskiwanego w czasie w połączeniu z kinetyką krystalizacji umożliwiają wyznaczenie charakterystyk p - v - T przy szybkim ochładzaniu, a więc w warunkach rzeczywistych procesu. Tak uzyskane zależności powinny stanowić dane wejściowe przy obliczeniach optymalizacyjnych oraz w symulacjach komputerowych skurczu i odkształceń wypraski.

Współczynnik ściśliwości, współczynnik rozszerzalności oraz współczynnik rozprężliwości cieplnej, będące pochodnymi termodynamicznych równań stanu mają szerokie zastosowanie, a ich znajomość umożliwia bliższe poznanie złożonego procesu wtryskiwania. Współczynnik rozszerzalności jest szczególnie istotny podczas fazy wtrysku (wypełniania gniazda formującego ciekłym polimerem), a współczynnik ściśliwości – podczas fazy docisku.

Rezultaty badań teoretycznych, przedstawione w niniejszym rozdziale, umożliwiają między innymi przeprowadzenie symulacji komputerowej skurczu objętościowego oraz odkształceń przetwórczych wypraski odniesionych do warunków rzeczywistych procesu wtryskiwania. Badania symulacyjne przedstawiono w rozdziale trzecim rozprawy.

Rozdział III

BADANIA SYMULACYJNE SKURCZU WTRYSKOWEGO

3.1. Wprowadzenie

Metody modelowania komputerowego procesów przetwórczych umożliwiają poznanie ich przebiegu w czasie oraz rozkładu wybranych czynników procesu w przestrzeni. Mogą być również wykorzystywane w obliczeniach optymalizacyjnych, konstrukcyjnych, technologicznych lub eksploatacyjnych [46, 93, 214, 224, 225]. Obliczenia symulacyjne procesu wtryskiwania realizuje się w oparciu o przyjęty model teoretyczny procesu przy zadanych warunkach początkowych i brzegowych. Programy obliczeniowe charakteryzują się budową modułową, a każdy moduł służy do symulacji innej fazy procesu, a także różnią się założeniami odnośnie rozwiązań konstrukcyjnych formy wtryskowej oraz rodzaju polimeru, zastosowanych równań konstytutywnych, bazą danych materiałowych itp.

Procedury obliczeniowe wymagają wprowadzenia do programu określonych danych, między innymi parametrów modelu reologicznego oraz parametrów termodynamicznego równania stanu polimeru i jego pochodnych, wśród których najistotniejszy jest współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz współczynnik ściśliwości.

Symulacja procesu wtryskiwania powinna być oparta na modelu zdolnym do opisu zmian właściwości polimeru przetwarzanego w funkcji czasu włączając w to takie wielkości przetwórcze, jak spadek ciśnienia w układzie kanałów przepływowych i w gnieździe formy, jak również mikrostrukturę produktu finalnego (stopień krystaliczności, orientację) [61, 62, 63, 86,

220]. Zatem kompletny model powinien uwzględniać zdolność formowania wyrobu i jego jakość.

W procesie wtryskiwania, szczególnie wtedy, gdy jest istotne uzyskanie wyprasek o dużej dokładności wymiarów i kształtu, podstawowe znaczenie ma skurcz przetwórczy, scharakteryzowany krótko w punkcie 1.6 rozprawy. W symulacjach komputerowych wykorzystuje się zależność p - v - T , która umożliwia przewidywanie skurczu objętościowego S_v . Skurcz ten, jak wiadomo charakteryzuje zmniejszenie objętości V_2 wytworu z polimeru jako stosunku różnicy objętości V_1 gniazda formującego narzędzia przetwórczego oraz objętości V_2 wytworu ($V_1 > V_2$), zachodzące podczas końcowej fazy procesu przetwórstwa i w określonym czasie po jego zakończeniu, mierzone w temperaturze $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Skurcz objętościowy wyrażany jest w procentach objętości gniazda formującego

$$S_v = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

Przyczyną skurczu i odkształceń przetwórczych wypraski jest niesymetryczny rozkład naprężeń własnych na jej grubości. Naprężenia te powstają podczas ochładzania wytworu, a także w czasie przepływu ciekłego polimeru. W procesie wtryskiwania dominujące są naprężenia występujące podczas ochładzania polimeru a ich rozkład ma istotny wpływ na odkształcenie wypraski.

Zależności p - v - T stanowią cenne źródło danych do symulacji fazy wtrysku, docisku oraz całej fazy ochładzania polimeru, a także są niezbędne przy określaniu skurczu objętościowego wyprasek oraz ich odkształceń spowodowanych naprężeniami własnymi.

Większość programów obliczeniowych ma w bazach danych charakterystyki termodynamiczne wielu polimerów dostępnych na rynku. Są to jednak typowe charakterystyki p - v - T , otrzymywane w warunkach laboratoryjnych przy bardzo małych szybkościach ochładzania, które jak wykazano w poprzednim rozdziale znacznie odbiegają od warunków procesu rzeczywistego.

Nowoczesny kierunek rozwoju obliczeń symulacyjnych [138] zmierza do określania zależności na poziomie makrocząsteczkowym w oparciu o termodynamikę statystyczną. Symulacje takie nazywa się również symulacjami dynamicznymi. Dzięki nim można wyznaczyć z dużą dokładnością wartości temperatury przemiany, ciśnienia, energii swobodną Gibbsa, entropię itp. Jeżeli uwzględni się potencjał oddziaływania pomiędzy makrocząsteczkami, jest możliwe określenie sił wzajemnego oddziaływania po-

między nimi oraz prędkości przemieszczania się makrocząsteczek. Symulacje dynamiczne umożliwiają przewidywanie właściwości reologicznych polimerów, takich jak lepkość i lepkosprężystość. Prowadzone są również badania nad wykorzystaniem symulacji do analizy przepływu i przenoszenia ciepła w polimerze. Symulacje dynamiczne umożliwiłyby wykorzystanie teoretycznych równań stanu w modelowaniu procesów przetwórstwa, a tym samym szczegółową analizę przemian zachodzących w polimerze przetwarzanym rozpatrywanych na poziomie makrocząsteczkowym.

Dostępne na rynku programy komputerowe wykorzystują proste doświadczalne równania stanu, na przykład równanie Taita, które tylko częściowo ma uzasadnienie teoretyczne, odniesione do wzajemnych oddziaływań pomiędzy makrocząsteczkami polimeru. Równanie to jest zastosowane w programie Moldflow, za pomocą którego zostały przeprowadzone badania symulacyjne scharakteryzowane w punkcie następnym niniejszej rozprawy.

3.2. Charakterystyka badań

W badaniach symulacyjnych, relacjonowanych w tym rozdziale rozprawy, przeprowadzono symulację skurczu i odkształcenia wyprasek z polipropylenu J-400 uzyskanych w procesie wtryskiwania. Warunki procesu przedstawiono w tabeli 4.2. Wykorzystano zależności p - v - T otrzymane w sposób tradycyjny przy szybkości ochładzania $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ oraz przy szybkim ochładzaniu po uwzględnieniu kinetyki krystalizacji, opierając się na obliczeniach przedstawionych w rozdziale drugim. Głównym celem badań symulacyjnych było porównanie wartości skurczu objętościowego wyprasek oraz ich odkształcenia, uzyskanych przy wykorzystaniu zależności p - v - T otrzymanych przy wolnym i szybkim ochładzaniu polimeru, zachowując jednakowe pozostałe warunki wtryskiwania. Ponadto porównano wartości skurczu i odkształcenia przy wybranych warunkach przetwórstwa, których wpływ na zależność p - v - T jest zrelacjonowany szczegółowo w rozdziale czwartym niniejszej rozprawy.

Symulację przepływu w formie wtryskowej oraz skurczu objętościowego i odkształcenia wyprasek przeprowadzono za pomocą programu Moldflow Plastics Insight ver. 4.1. [41, 42], będącego na wyposażeniu Katedry Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Zarządzania Produkcją Politechniki Częstochowskiej. Program stanowi integralną część pakietu oprogramowania firmy SERC o nazwie I-Deas Master Series 8 oraz ma

budowę modułową, co pozwala na formowanie określonych konfiguracji systemu w zależności od realizowanych zadań. W skład systemu wchodzi preprocesor, służący do generowania charakterystyki geometrycznej gniazda formującego oraz siatki elementów skończonych w układzie trójwymiarowym, procesory obliczeniowe różnego przeznaczenia do rozwiązywania zadań modelowych procesu wtryskiwania oraz postprocesor, za pomocą którego przetwarza się uzyskane wyniki i umożliwia ich przedstawienie graficzne. Program umożliwia analizę zjawisk zachodzących w czasie trwania poszczególnych faz procesu wtryskiwania oraz analizę skurczu przetwórczego i odkształceń przetwórczych wypraski.

Przeprowadzenie symulacji wymaga wprowadzenia do programu obliczeniowego danych dotyczących kształtu i wymiarów wypraski oraz elementów konstrukcyjnych formy wtryskowej, właściwości polimeru przetwarzanego, warunków wtryskiwania oraz danych odnoszących się do wtryskarki.

Podstawą modelowania procesu wtryskiwania jest założenie, że przepływ polimeru w kanałach formy wtryskowej jest przepływem lokalnie dwuwymiarowym [93, 224, 225]. Założenie to jest zasadne, gdyż wypraski są zwykle wytworami cienkościennymi, tak że można wówczas zaniedbać przepływ w kierunku grubości wypraski. Ponadto przyjmuje się, że polimer w stanie ciekłym jest uogólnionym płynem newtonowskim.

Podstawowymi równaniami, jakie należy rozwiązać są to równanie zachowania masy (równanie ciągłości), zachowania ruchu oraz równanie zachowania energii. Równania te w postaci ogólnej nie są możliwe do rozwiązania dla procesów tak złożonych jak wtryskiwanie, dlatego też należy poczynić szereg założeń upraszczających. Założenia te dotyczą zarówno właściwości polimeru, jak i kształtu obszaru, w którym równania są stosowane. Uproszczenia takie można przyjąć stosując założenia dotyczące kształtu gniazda formy wtryskowej i rozgraniczenia rozważań dotyczących gniazda formującego oraz kanałów przepływowych. Kolejnym założeniem jest wprowadzenie tak zwanej temperatury ustania przepływu (ang. *no-flow temperature*), ujętej jako temperatura polimeru, przy której można go traktować jako ciało stałe. Przyjęcie tak zdefiniowanej temperatury umożliwia zastosowanie w symulacji równań podstawowych, które zostały wyprowadzone dla płynu, nie odnoszą się zatem do warstw zestalonych. Przy założeniu temperatury ustania przepływu, składowe prędkości polimeru zestalonego przy ściankach gniazda przyjmuje się równe zero. Ponadto zakłada się, że przepływ polimeru jest symetryczny względem powierzchni środkowej gniazda formującego. Szczegółowe dane na temat postaci równań pod-

stawowych, a także analiza założeń upraszczających oraz sposób ich rozwiązywania jest opisany w literaturze [2, 6, 27, 28, 37, 48, 84, 86, 129, 131, 142]

W badaniach symulacyjnych zastosowano metodę elementów skończonych do obliczeń rozkładu ciśnienia, metodę różnic skończonych do obliczeń rozkładu temperatury oraz metodę objętości kontrolnej (ang. *control volume*) do określenia przebiegu frontu przepływającego polimeru [59, 98, 116].

Oprócz równań podstawowych, niezbędne do przeprowadzenia obliczeń symulacyjnych, jest przyjęcie dodatkowo reologicznego równania stanu polimeru, określającego zależność pomiędzy lepkością polimeru η oraz szybkością ścinania $\dot{\gamma}$. Spośród wielu matematycznych modeli reologicznych [33, 44, 51, 92, 93, 158, 219] do badań przyjęto siedmio-parametrowy model reologiczny nazywany w literaturze modelem Crossa - WLF, który jak wiadomo [38, 80, 120, 232] zapewnia stosunkowo dokładny opis matematyczny właściwości reologicznych polimeru, a ponadto w bazie danych programu Moldflow Plastics Insight można znaleźć wartości parametrów tego modelu, odpowiadające warunkom prowadzonej symulacji. Model Crossa ma następującą postać [38, 80, 120, 232]

$$\eta(\dot{\gamma}, T, p) = \frac{\eta_0(T, p)}{1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau^*} \right)^{1-n}} \quad (3.2)$$

gdzie T – temperatura, p – ciśnienie, n , τ^* – stałe parametry modelu (τ^* oznacza naprężenie styczne, przy którym polimer ciekły zaczyna wykazywać właściwości płynu rozrzedzanego ścinaniem), η_0 - lepkość przy szybkości ścinania dążącej do zera, której zmiany w funkcji temperatury można opisać równaniem WLF

$$\eta_0(T, p) = D_1 \exp \left[- \frac{A_1 (T - T^*)}{A_2 + (T - T^*)} \right] \quad (3.3)$$

w którym

$$T^*(p) = D_2 + D_3 p \quad (3.4)$$

oraz

$$A_2 = \tilde{A}_2 + D_3 p \quad (3.5)$$

Wielkości D_1 , D_2 , D_3 , A_1 , $\tilde{A}_2$ są parametrami stałymi równania WLF, które razem ze stałymi modelu Crossa wchodzi w skład 7-parametrowego modelu Crossa-WLF. Wartości parametrów tego modelu odniesione do warunków przeprowadzonej symulacji określono w oparciu o bazę danych programu i przedstawiono w tabeli 3.1.

Do symulacji fazy docisku oraz w celu określenia skurczu objętościowego i odkształcenia wyprasek jest niezbędna znajomość zależności p-v-T [130, 210]. W obliczeniach wykorzystano doświadczalne równanie Taita oddzielnie dla stanu stałego polimeru i stanu ciekłego polimeru [36, 38, 64, 65, 105] opisane zależnością (2.22) oraz (2.24). W pierwszym etapie obliczeń, stałe parametry równania Taita przyjęto z tabeli 2.5 oraz 2.6, natomiast w drugim etapie, po korekcie zależności p-v-T – z tabeli 2.7 oraz 2.6.

Tabela 3.1

Wartości parametrów modelu Crossa-WLF

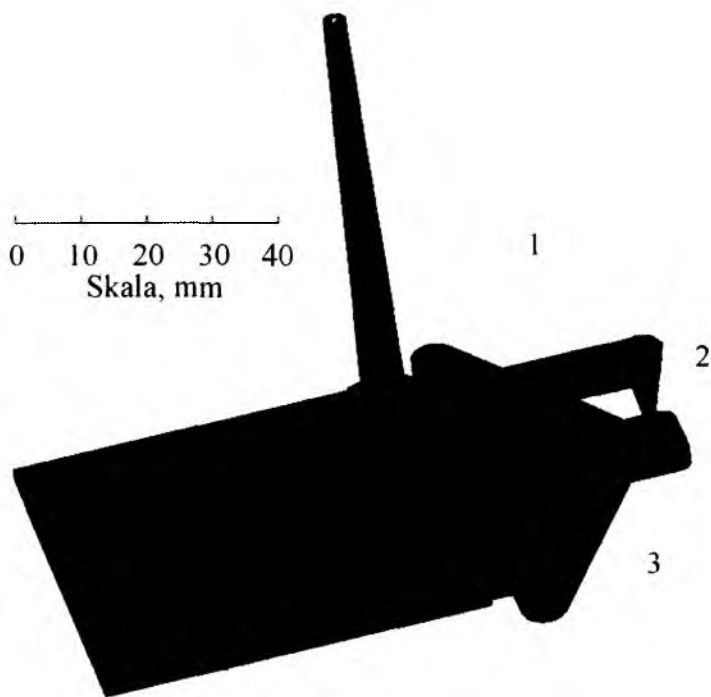
Parametr	N	τ^*	D_1	D_2	D_3	A_1	A_2
	-	Pa	Pa · s	K	K/Pa	-	K
Wartość	0,1695	75142	$3,19 \cdot 10^{12}$	263,15	0	28,687	51,6

3.3. Podstawy i założenia

Pierwszym etapem symulacji było zbudowanie modelu bryłowego wypraski, które przeprowadzono za pomocą modułu Master Modeler pakietu I-DEAS MS8, a następnie jego podział na elementy skończone z użyciem modułu Mesh pakietu I-DEAS MS8. Tak zbudowany model obejmuje wlewki (elementy ukształtowane w kanale centralnym, kanałach doprowadzających i przewężce) oraz próbkę pomiarową. Model podzielono na 34293 czworoscienne (3D) elementy skończone próbki pomiarowej oraz na 81 liniowych (1D) elementów wlewka. Model MES wypraski przedstawiono na rysunku 3.1.

Niezbędne do przeprowadzenia symulacji jest przyjęcie określonych kroków czasowych, oddzielnie dla poszczególnych faz procesu. Zmiany wartości temperatury podczas fazy docisku są dużo mniejsze niż zmiany wartości ciśnienia. Kroki czasowe zarówno dla ciśnienia, jak i dla tempe-

ratury dobiera się stosownie do wydajności komputera wykorzystywanego do obliczeń. W oprogramowaniu Moldflow przyjmuje się przedziały izotermiczności (t_T), w których wartość temperatury przyjmuje się jako stałą. Przedziały te mogą być definiowane przez użytkownika, a domyślnie mają wartość 0,05 s. Oznacza to możliwość uzyskania dostatecznej ilości rozwiązań dla ciśnienia podczas trwania przedziału izotermiczności. Technika ta pozwala zredukować czas potrzebny na wykonanie obliczeń. W przeprowadzonej symulacji przyjęto krok czasowy dla ciśnienia w fazie docisku równy 0,01s, natomiast „krok objętościowy” podczas wypełniania gniazda polimerem ciekłym, czyli procent objętości wypełnionej polimerem w czasie trwania kroku czasowego, równy 1%.



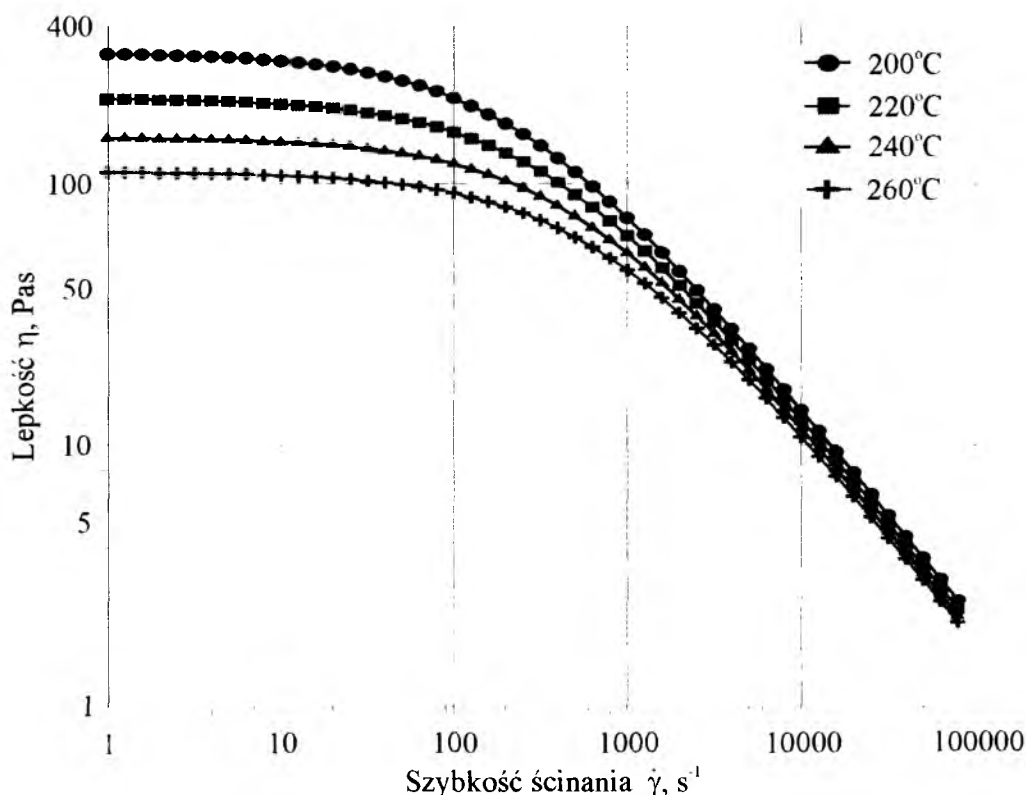
Rys. 3.1. Siatka elementów skończonych, polimeru zestalonego w kanałach doprowadzających (1), w przewężce (2) oraz próbki pomiarowej (3)

Procedura wykonywania obliczeń wymaga także wprowadzenia wielu danych wejściowych dotyczących wtryskarki, polimeru oraz warunków wtryskiwania w zależności od przyjętego rodzaju analizy. W rozprawie przeprowadzono analizę ochładzania, skurczu oraz odkształceń przetworzonych wypraski.

Z bazy danych o maszynach przetwórczych wybrano wtryskarkę KM 65/160/C1 firmy Krauss Maffei, stosowaną również w badaniach doświadczalnych, relacjonowanych w rozdziale 4 rozprawy. Sterowanie komputerowe tej wtryskarki umożliwia dokładne ustalenie warunków wtryskiwania oraz kontrolę przebiegu poszczególnych faz procesu.

Przyjęto, że wypraska ma być wykonana z polipropylenu izotaktycznego firmy Basell Orlen Polyolefins, o nazwie handlowej Malen P typ J-400. Charakteryzuje się on, według danych producenta, właściwościami przedstawionymi w punkcie 4.2.3 niniejszej rozprawy.

Krzywe płynięcia tego tworzywa w różnej temperaturze pokazano na rysunku 3.2.



Rys. 3.2. Krzywe płynięcia polipropylenu izotaktycznego Malen P typ J-400

Do wykonania symulacji wykorzystano dane dotyczące warunków wtryskiwania wyprasek, dobrane na podstawie zaleceń podawanych w literaturze [41, 183, 194, 205, 234] oraz badań własnych opisanych w rozdziale czwartym, w którym zawarto pełny program badań oraz warunki

wtryskiwania. W badaniach symulacyjnych wykorzystano tylko skrajne, z przyjętych do badań, wartości ciśnienia i prędkości wtryskiwania, które zestawiono w tabeli 3.2.

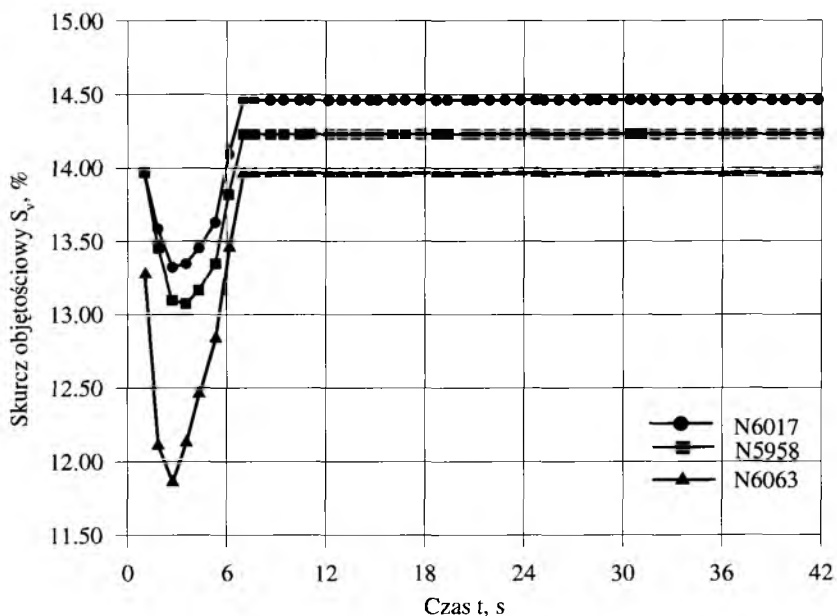
Tabela 3.2

Warunki procesu wtryskiwania

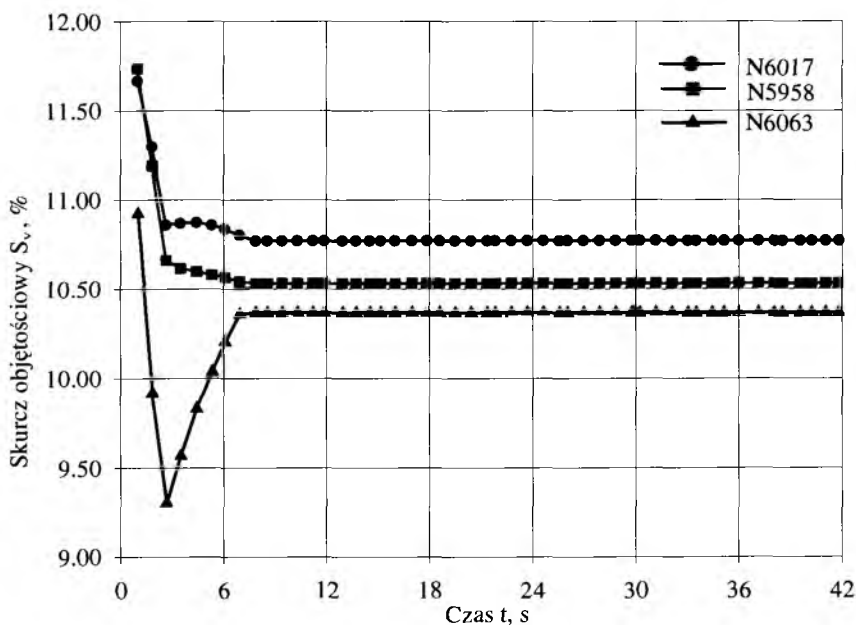
Oznaczenie próbki	ciśnienie docisku	prędkość wtryskiwania	Czas			Temperatura cylindra			
	p_d	v_w	wtryskiwania	docisku	ochładzania	I	II	III	IV
	MPa	m/s	t_w s	t_d s	t_{ch} s	°C	°C	°C	°C
1	30	0,02	1,83	15	20	210	215	220	230
5.1		0,12	0,36						
21.1	60	0,02	1,83						
25.1		0,12	0,36						

3.4. Wyniki symulacji

Najbardziej istotne wyniki dotyczące skurczu objętościowego wyprasek przedstawiono na rysunku 3.3 oraz 3.4. Rozkład skurczu objętościowego w czasie w wybranych punktach (węzłach) wypraski pokazano na rysunku 3.5a oraz 3.5b. Oznaczenia punktów są takie same jak w analizie ochładzania polimeru przeprowadzonej w rozdziale drugim (rysunek 2.13), której celem było uzyskanie zależności p-v-T przy szybkości ochładzania polimeru w rzeczywistych warunkach wtryskiwania. Wartości skurczu przedstawione na rysunku 3.3 odpowiadają parametrom modelu Taita wyznaczonym przy wolnym ochładzaniu polimeru (tabela 2.5 oraz 2.6), natomiast wartości skurczu pokazane na rysunku 3.4 zostały otrzymane przy skorygowanych wartościach parametrów modelu Taita, odpowiadających szybkiemu ochładzaniu (tabela 2.6 oraz 2.7).



Rys. 3.3. Zależność skurczu objętościowego od czasu w wybranych węzłach wypraski z polipropylenu oznaczonej w tabeli 3.2. symbolem 25.1, przy wykorzystaniu parametrów równania Taita, określonych w warunkach powolnego ochładzania polimeru



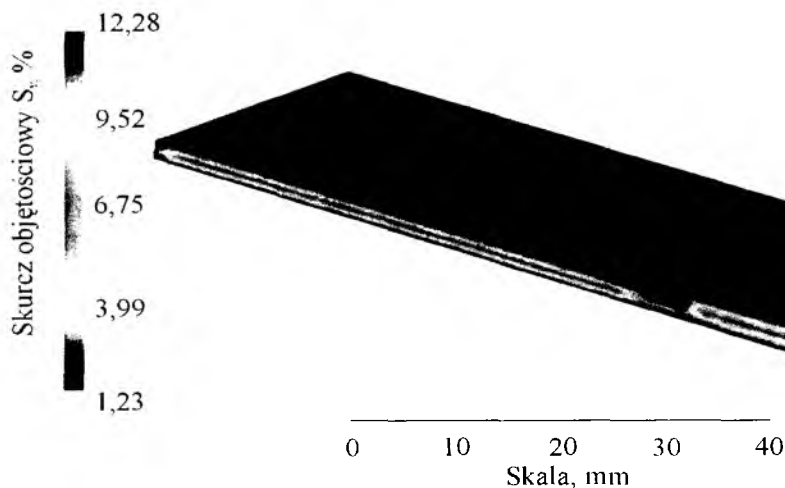
Rys. 3.4. Zależność skurczu objętościowego od czasu w wybranych węzłach wypraski z polipropylenu oznaczonej w tabeli 3.2. symbolem 25.1, przy wykorzystaniu parametrów równania Taita określonych w warunkach szybkiego ochładzania polimeru

Na rysunkach 3.3 oraz 3.4 można zaobserwować gwałtowny spadek skurczu objętościowego, a następnie jego wzrost i stabilizację na określonym poziomie. Największe wahania wartości skurczu dotyczą punktu położonego najbliżej wlotu polimeru do gniazda formującego (oznaczonego kolorem czarnym). Może to być spowodowane przepływem wstecznym ciekłego polimeru, po przełączeniu na ciśnienie docisku, które uniemożliwia wzrost skurczu. Również oddziaływanie polimeru ze ścianką gniazda formy, w postaci tarcia i poprzedzonej adsorpcją adhezji może działać hamująco na skurcz. Po osiągnięciu stanu równowagi, w którym wpływ kurczenia polimeru przewyżcza występujące zakłócenia, rozpoczyna się skurcz objętościowy polimeru. Niejednakowe wartości ciśnienia i temperatury w poszczególnych punktach wypraski, a także różne ich zmiany w czasie powodują, że skurcz odniesiony do różnych punktów wypraski, różni się między sobą.

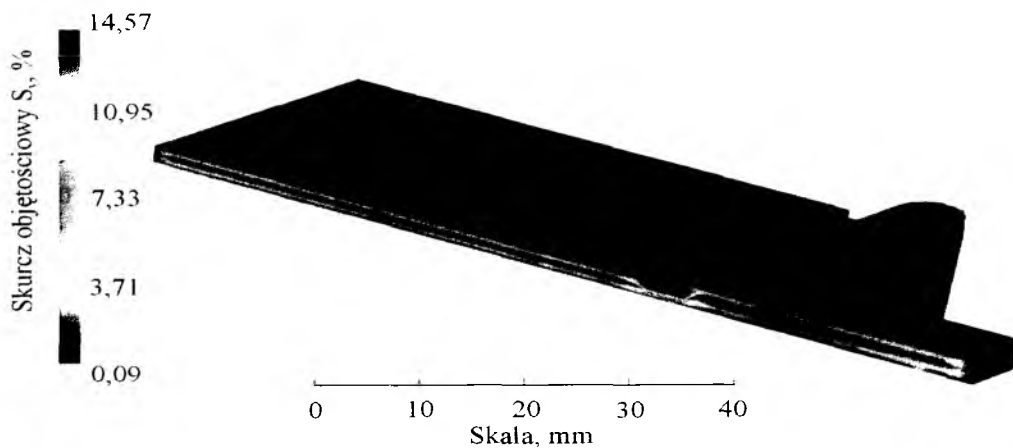
Na podstawie analizy rysunku 3.3 oraz 3.4 można zaobserwować, że uzyskane wartości skurczu określone przy różnych szybkościach ochładzania różnią się między sobą znacznie. W warunkach szybkiego ochładzania wypraski (rysunek 3.4), najmniejsza wartość skurczu objętościowego po zakończonym procesie wtryskiwania wynosiła 10,4%. Dotyczyła ona punktu oznaczonego symbolem N6063, natomiast wartość największą zaobserwowano w węźle N6017, i była ona równa 10,8%. Wartości te są znacznie mniejsze, niż wartości uzyskane przy parametrach równania Taita dla ochładzania powolnego, przedstawione na rysunku 3.3. Jak wynika z rysunku najmniejsze uzyskane wartości skurczu wynosiły 13,9% dla węzła N6063 oraz 14,4% – w punkcie N6017. Porównując wartości skurczu, otrzymane przy szybkim i wolnym ochładzaniu można zauważyć, że skurcz objętościowy uzyskany przy szybkości ochładzania odpowiadającej rzeczywistym warunkom procesu jest znacznie mniejszy niż przy ochładzaniu powolnym polimeru. Różnice procentowe sięgają 35%. Nierównomierność rozkładu skurczu w poszczególnych warstwach polimeru oraz jego zmiany w początkowym okresie fazy docisku, są także bardziej widoczne w warunkach szybkiego ochładzania, o czym świadczą przebiegi krzywych przedstawionych na rysunku 3.3 oraz 3.4.

W celu zobrazowania rozkładu skurczu w całej objętości wypraski wykonano symulacje, w wyniku których uzyskano wartości skurczu przedstawione na rysunku 3.5. W tym przypadku również analizowano warunki powolnego ochładzania wypraski (rys. 3.5a) oraz szybkiego ochładzania (rys. 3.5b). Występują różnice w rozkładzie oraz wartościach skurczu w poszczególnych miejscach wypraski, w obydwu rozpatrywanych przypadkach.

a)



b)

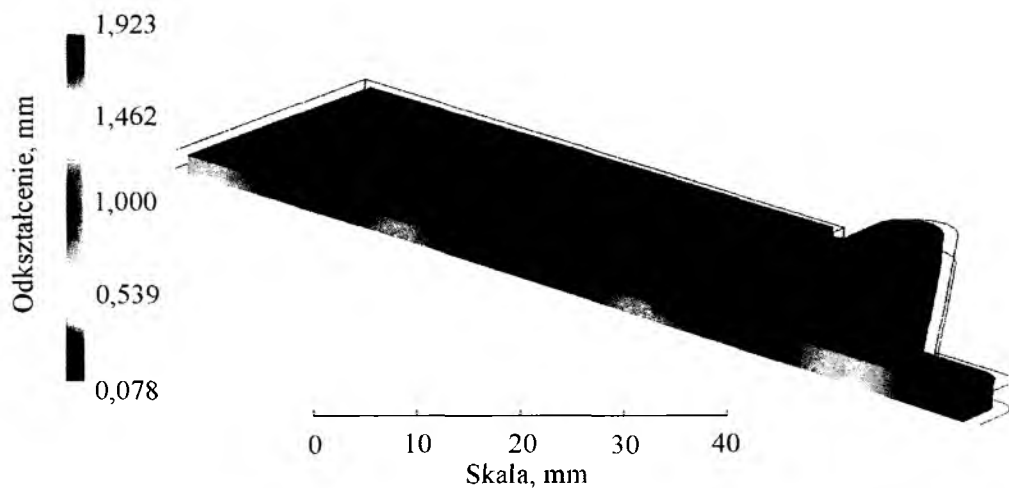


Rys. 3.5. Rozkład skurczu objętościowego w wyprasce z polipropylenu oznaczonej w tabeli 3.2. symbolem 25.1, przy wykorzystaniu parametrów równania Taita określonych w warunkach: a) szybkiego ochładzania polimeru, b) powolnego ochładzania polimeru

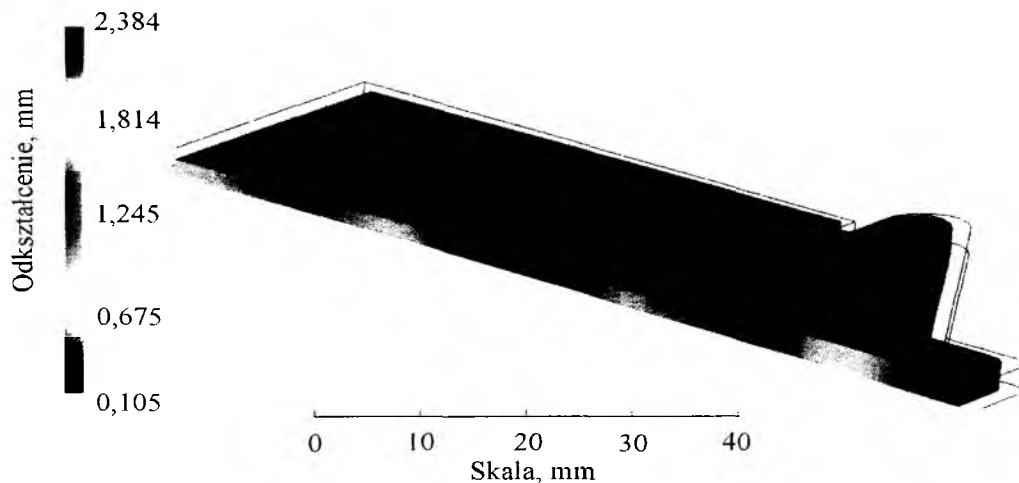
Zmienność skurczu jest widoczna zarówno na powierzchni, jak i na grubości wypraski. Różnice w rozkładzie skurczu można zaobserwować także pomiędzy próbką uzyskaną przy powolnym ochładzaniu polimeru oraz przy szybkim ochładzaniu.

Skutkiem przedstawionego rozkładu skurczu jest odkształcenie wypraski, widoczne na rysunku 3.6.

a)



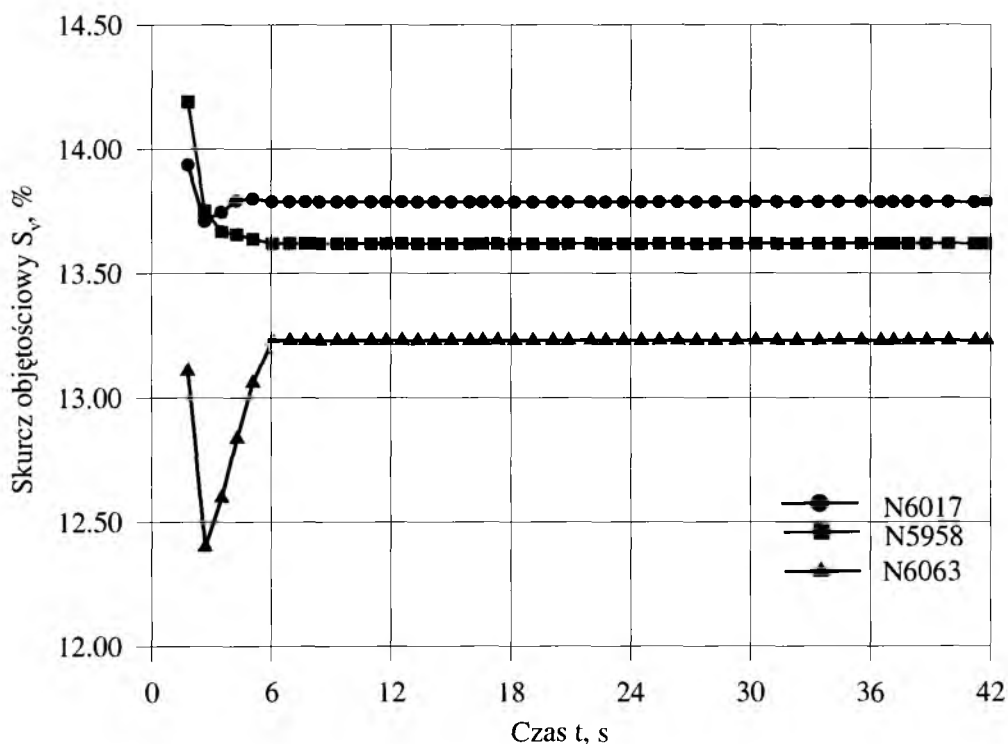
b)



Rys. 3.6. Odkształcenie wypraski z polipropylenu oznaczonej w tabeli 3.2. symbolem 25.1, przy wykorzystaniu parametrów równania Taita określonych w warunkach: a) szybkiego ochładzania polimeru, b) powolnego ochładzania polimeru

Analizowane wypraski zostały otrzymane w takich samych warunkach, jak wypraski przedstawione na rysunku 3.5. W tym przypadku także pokazano rozkład odkształceń na grubości oraz na całej powierzchni wypraski. W warunkach szybkiego ochładzania polimeru odkształcenia są mniejsze, co jest wynikiem mniejszego skurczu objętościowego.

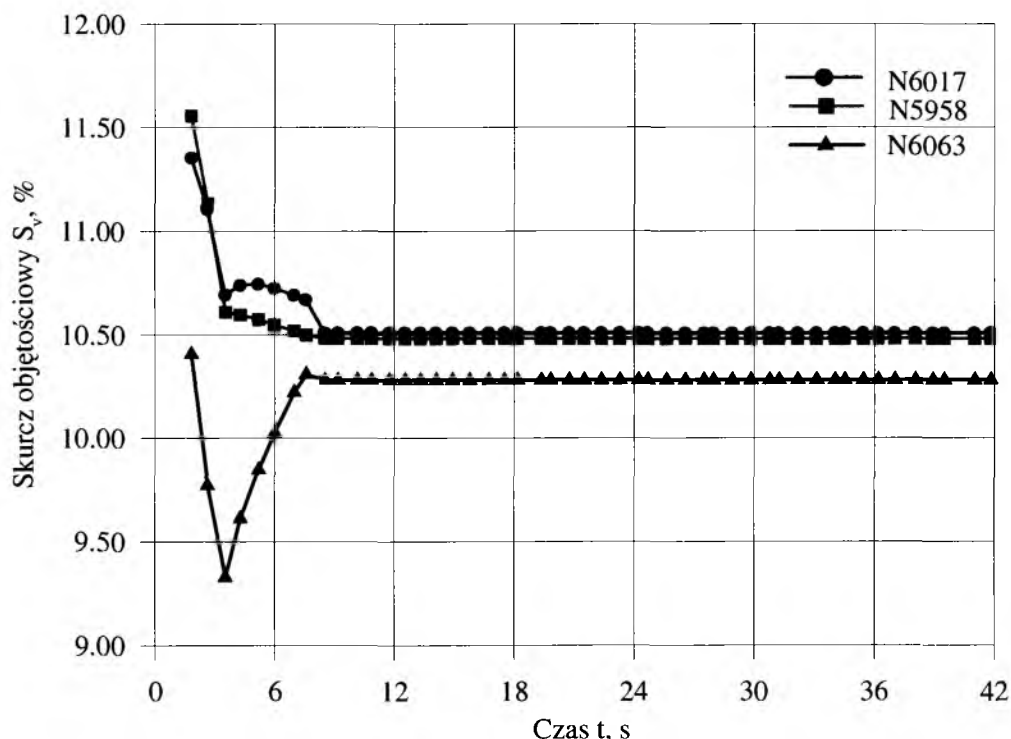
Warunki wtryskiwania wpływają również na skurcz i odkształcenia wypraski, o czym świadczy analiza literatury [64, 156, 183, 194], a co potwierdzają także badania symulacyjne odniesione do warunków wtryskiwania opisanych w tabeli 4.2. Przykładowe wyniki symulacji przeprowadzonej przy różnych warunkach wtryskiwania przedstawiono na rysunkach 3.7 oraz 3.8. Zależności dotyczą skrajnych, z przyjętych do badań wartości ciśnienia docisku, to jest ciśnienia 30 oraz 60 MPa.



Rys. 3.7. Zależność skurczu objętościowego od czasu w wybranych węzłach wypraski otrzymanej przy ciśnieniu docisku równym 30 MPa przy wykorzystaniu parametrów równania Taita określonych w warunkach szybkiego ochładzania polimeru

Wartości skurczu określone w zaznaczonych węzłach różnią się w odniesieniu do analizowanych wyprasek, różnice dochodzą do 40%. Inny jest

także rozkład skurczu dotyczący poszczególnych punktów, większe ciśnienie docisku powoduje występowanie mniejszych różnic skurczu w poszczególnych węzłach wypraski (rys. 3.8).



Rys. 3.8. Zależność skurczu objętościowego od czasu w wybranych węzłach wypraski otrzymanej przy ciśnieniu docisku równym 60MPa, przy wykorzystaniu parametrów równania Taita określonych w warunkach szybkiego ochładzania polimeru

3.5. Wnioski i ustalenia

Z przeprowadzonych badań symulacyjnych wynika, że przyjęte do obliczeń różne parametry termodynamicznego równania stanu Taita wpływają na wielkość skurczu objętościowego wyprasek wtryskowych. Parametry określone na podstawie standardowych pomiarów p-v-T, to jest przy powolnym ochładzaniu polimeru powodują, że obliczone wartości skurczu objętościowego są większe w porównaniu z ochładzaniem szybkim, różnice dochodzą nawet do 35%. Wpływ szybkości ochładzania na odkształcenia

wypraski jest podobny, to znaczy są one większe przy ochładzaniu wolnym i mniejsze przy ochładzaniu szybkim.

Wyniki uzyskane w różnych warstwach wypraski także różnią się między sobą. Jest to skutkiem zróżnicowanego gradientu prędkości ochładzania polimeru oraz tego, że poszczególne warstwy wypraski zestalają się pod innym ciśnieniem. Prowadzi to do powstania naprężeń własnych w polimerze.

Podczas szybkiego ochładzania polimeru czas na ukonstytuowanie się w pełni rozwiniętej struktury krystalicznej jest zbyt krótki, dlatego obserwuje się mniejszy skurcz objętościowy, niż przy ochładzaniu wolnym. Jest to zjawisko niekorzystne, skutkujące zwiększonym skurczem wtórnym wyprasek, w wyniku zachodzenia dalszych przemian strukturalnych w polimerze częściowo krystalicznym.

Wpływ warunków przetwórstwa na skurcz i odkształcenie wypraski jest wyraźny, zwiększenie ciśnienia docisku powoduje zmniejszenie skurczu objętościowego, co jest zgodne z literaturą [64, 78, 79, 80, 141]. Różnice w jego wartościach dochodzą do 40%. Rozkład skurczu objętościowego w wyprasce jest bardziej równomierny przy większym ciśnieniu docisku, także jego wartość w poszczególnych punktach pomiarowych różni się mniej w porównaniu z wartością uzyskaną przy małym ciśnieniu docisku.

Na podstawie badań symulacyjnych można stwierdzić, że ciśnienie, objętość właściwa oraz temperatura, powiązane zależnościami p - v - T , wpływają w sposób istotny na obliczony skurcz objętościowy i odkształcenie wyprasek polipropylenowych. Parametry równania stanu należy określać w warunkach szybkiego ochładzania polimeru, charakterystycznych dla procesu wtryskiwania. Wpływ innych czynników na zależność p - v - T jest również widoczny, i powinien być rozpatrywany przy szczegółowej analizie procesu. Wpływ warunków przetwórstwa na zależności termodynamiczne jest przedmiotem badań doświadczalnych przedstawionych w rozdziale czwartym niniejszej rozprawy.

Rozdział IV

BADANIA DOŚWIADCZALNE WPŁYWU WARUNKÓW WTRYSKIWANIA NA ZALEŻNOŚĆ p - v - T

4.1. Wprowadzenie

Właściwości termodynamiczne wyprasek zależą od wielu czynników, przede wszystkim od rodzaju polimeru przetwarzanego, temperatury i ciśnienia zmieniających się w czasie procesu przetwórstwa. Na zależności pomiędzy objętością właściwą, temperaturą i ciśnieniem mają także w różnym stopniu wpływ warunki wtryskiwania, takie jak prędkość wtryskiwania, ciśnienie docisku, szybkość obrotowa ślimaka, czas ochładzania wyprasek i inne. Wszystkie te czynniki decydują oczywiście o konstytuowaniu się w procesie wtryskiwania określonych właściwości i struktury danego wytworu.

Efektywne prowadzenie procesu wtryskiwania wymaga szczegółowego przeanalizowania wszystkich czynników wpływających na właściwości termodynamiczne wytworu, zwłaszcza wtedy, gdy podstawą badań optymalizacyjnych i symulacyjnych, dotyczących charakterystyk jakości wyprasek mają być zależności p - v - T , opisywane termodynamicznymi równaniami stanu.

Do tej pory nie ma w dostępnej literaturze wyników badań obejmujących w miarę obszerny wpływ warunków wtryskiwania na zależność p - v - T . Wydaje się zatem słuszne podjęcie próby przeprowadzenia analizy wpływu wybranych warunków przetwórstwa na tę zależność.

4.2. Charakterystyka badań

Charakterystyka badań doświadczalnych obejmuje sformułowanie celu i tez badawczych, opis stanowiska badawczego oraz właściwości polimeru przetwarzanego wraz z przygotowaniem próbek do badań. Zawiera także omówienie metody pomiarowej i przebiegu badań doświadczalnych. Obejmuje wreszcie prezentację wniosków i ustaleń wynikających z przeprowadzonych badań.

4.2.1. Cel badań i tezy badawcze

Celem głównym badań doświadczalnych jest poznanie wpływu wybranych warunków wtryskiwania, to jest prędkości wtryskiwania oraz ciśnienia docisku na niektóre właściwości termodynamiczne wyprasek z polipropylenu. Wybór tych warunków był podyktowany analizą badań rozpoznawczych, w których zaobserwowano ich największe oddziaływanie na zależność $p-v-T$.

Kolejnym celem badań jest analiza zależności $p-v-T$ oraz parametrów i wielkości pochodnych termodynamicznego równania stanu aproksymowanego różnymi modelami matematycznymi.

Tezy badawcze odnoszące się do badań doświadczalnych zostały sformułowane w rozdziale pierwszym rozprawy, ich weryfikacja i wnioski zostaną przedstawione w niniejszym rozdziale.

4.2.2. Stanowisko badawcze

W skład stanowiska badawczego wchodziły następujące elementy składowe:

- wtryskarka KM 65/160/61 firmy Krauss - Maffei, znajdująca się w Katedrze Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Zarządzania Produkcją Politechniki Częstochowskiej,
- urządzenie badawcze $p-v-T$ 100 firmy SWO Polymertechnik, będące w Katedrze Procesów Polimerowych Politechniki Lubelskiej.

Wtryskarka KM 65/160/C1 jest wtryskarką z napędem hydraulicznym. Podstawowe jej dane techniczne zostały zawarte w tabeli 4.1.

Tabela 4.1

Podstawowe dane techniczne wtryskarki KM 65/160/C1

Układ uplastyczniający	
Średnica ślimaka	30 mm
Stosunek L/D	23
Objętość skokowa	74 cm ³
Ciśnienie wtryskiwania	202,5 MPa
Największa masa wypraski	68 g
Układ narzędziowy	
Siła zamykania formy	650 kN
Wymiary płyty do mocowania formy	650 x 610 mm
Odstęp między kolumnami wtryskarki	405 x 405 mm
Droga otwierania formy	500 mm
Wysokość formy	250 mm

Urządzenie pvT 100, które stosowano w badaniach jest w istocie dylatometrem w pełni zautomatyzowanym, służącym do rejestracji zmian objętości właściwej polimeru w funkcji ciśnienia i temperatury. Metoda pomiaru jest też nazywana w skrócie „tłok-cylinder”, ponieważ próbka jest umieszczona w sztywnym cylindrze, a zadane wartości ciśnienia uzyskuje się dzięki obciążeniu tłoka. Ruch tłoka w wyniku zmian ciśnienia i temperatury jest wykorzystany do określenia objętości właściwej próbki. W celu uzyskania poprawnego pomiaru, cylinder musi być wypełniony całkowicie polimerem, który jest dlatego w stanie ciekłym. Konstrukcja cylindra powinna zapewniać całkowitą szczelność urządzenia.

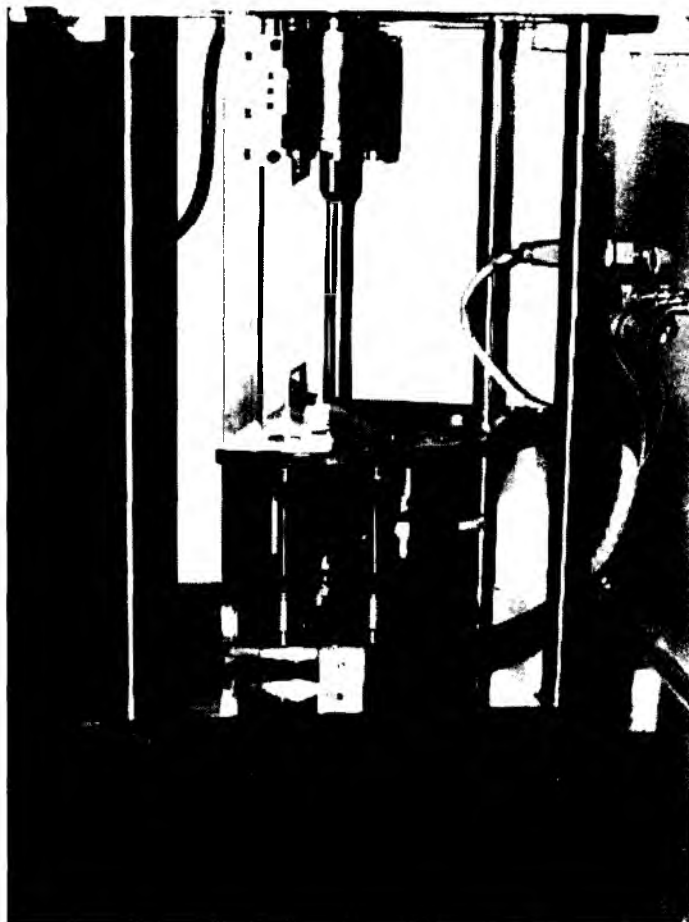
Urządzenie pvT 100 składa się z trzech głównych części [162]:

- centralnej jednostki pomiarowej, zaprojektowanej jako oddzielna konstrukcja, która znajduje się w ramie urządzenia,
- jednostki ciśnieniowej (hydraulicznej),
- jednostki kontrolnej i oceniającej.

Cylinder pomiarowy urządzenia, który jest zamocowany elastycznie między niższą i środkową płytą w trzech elementach biernych, obejmuje

łtok dolny, uszczelki, próbkę polimeru i tłok górny. Podczas pomiaru służy on jako komora ciśnienia. W komorze pomiarowej znajdują się trzy termopary w jednym otworze równoległym do osi cylindra, za pomocą których jest mierzona temperatura w osi wzdłużnej próbki. Cylinder pomiarowy zaprojektowano na ciśnienie do 250 MPa. Do standardowego zestawu tłoka ciśnieniowego należą tłoki górny i dolny, za pomocą których można przeprowadzać doświadczenia najwyżej do 420°C oraz 250 MPa. W urządzeniu zostały użyte dwa przetworniki ciśnieniowych czujników tensometrycznych zainstalowane w obwodzie hydraulicznym oleju. Komputer rejestruje dane, a także umożliwia analizę statystyczną wyników doświadczeń.

Na rysunku 4.1. przedstawiono wygląd komory pomiarowej z widocznym cylindrem pomiarowym.



Rys. 4.1. Wygląd komory pomiarowej urządzenia badawczego pvT 100

Pomiary przeprowadzono przy stałym ciśnieniu i stałej szybkości ochładzania. Dla każdej próbki uzyskano odpowiednie zależności objętości właściwej od temperatury przy zadanych wartościach ciśnienia 20, 50, 80, 110 oraz 140 MPa oraz przy szybkości ochładzania 2°C/min. W celu uzyskania krzywej dla ciśnienia atmosferycznego, przeprowadzono ekstrapolację na podstawie danych uzyskanych z pozostałych pomiarów. Przed każdym pomiarem dopasowywano odpowiednio skalę liniową w odniesieniu do zastosowanych uszczelek, w celu uwzględnienia ich grubości podczas pomiaru właściwego. Po wprowadzeniu wszystkich danych i określeniu skali liniowej, próbka była przeprowadzona, na skutek ogrzewania, w stan ciekły i podgrzana do temperatury najwyższej pomiaru, określanej dla danego polimeru, następnie uległa ściskaniu do zadanej wartości ciśnienia. Podczas pomiaru rejestrowana była zmiana objętości właściwej w funkcji temperatury.

4.2.3. Polimer stosowany do badań oraz przygotowanie próbek

W badaniach doświadczalnych przeprowadzanych w ramach rozprawy stosowano polipropylen izotaktyczny, o nazwie handlowej Malen P typ J-400, produkowany przez firmę Basell Orlen Polyolefins. Podstawowe właściwości polimeru badanego, według danych producenta, są następujące:

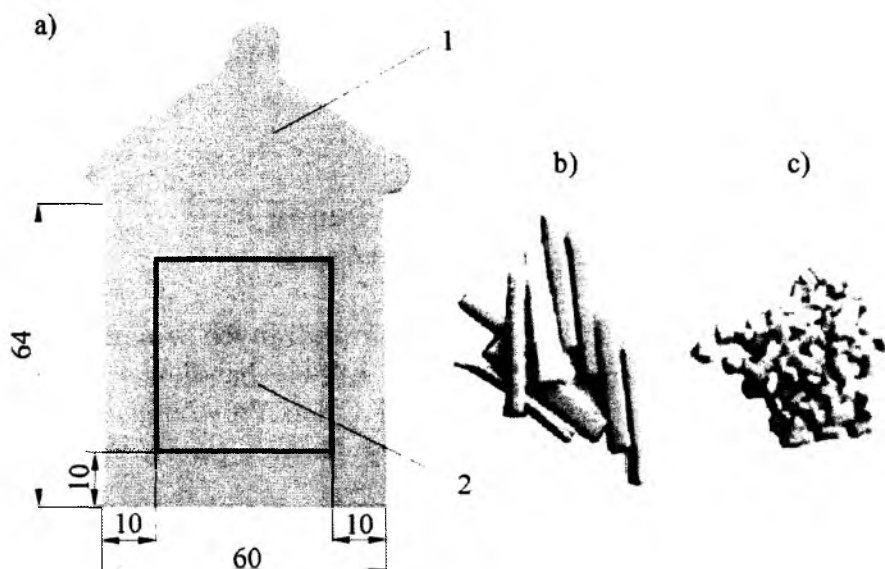
➤ gęstość	905÷917 kg/m ³
➤ masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR _{230; 2,16}	2,5÷3,5 g/10 min
➤ naprężenia zrywające	32 MPa
➤ granica plastyczności przy rozciąganiu	30 MPa
➤ wydłużenie przy zerwaniu	≥ 600%
➤ uderność z karbem według Izoda w temperaturze 23°C	5 kJ/m ²
➤ ciepło właściwe w temperaturze 230°C	1900 J/(kg K)
➤ temperatura mięknięcia według Vicata	148 °C
➤ wskaźnik izotaktyczności	95%

Przygotowanie próbek przebiegało w dwóch etapach. Najpierw uzyskano wypraski w procesie wtryskiwania (wtryskarka KM 65/160/C1), stosując

różne wartości prędkości wtryskiwania oraz ciśnienia docisku. W tabeli 4.2 zawarto warunki procesu wtryskiwania.

Wtryskiwanie przeprowadzono zmieniając prędkość wtryskiwania w zakresie od 0,02 m/s do 0,12 m/s, następnie zmieniano ciśnienie docisku w zakresie od 30 do 60 MPa co 7,5 MPa. Dla każdego warunku wtryskiwania wykonano po trzy wypraski, traktowane jako próbki wstępne.

Drugim etapem przygotowania próbek pomiarowych było wycięcie płytki ze środka wypraski przedstawionej na rysunku 4.2, a następnie metodą skrawania rozdrobnienie tej płytki, tworząc próbkę pomiarową regranulatu wykorzystaną do badań p-v-T.



Rys. 4.2. Sposób przygotowania próbki pomiarowej do badań p-v-T; a) widok próbki otrzymanej w procesie wtryskiwania, b) wygląd próbki pociętej, c) wygląd próbki rozdrobnionej; 1) część technologiczna próbki wraz z przewężką, 2) miejsce wycięcia płytki

Warunki procesu wtryskiwania

Tabela 4.2

$p_d = 30 \text{ MPa}$			$p_d = 37,5 \text{ MPa}$			$p_d = 45 \text{ MPa}$			$p_d = 52,5 \text{ MPa}$			$p_d = 60 \text{ MPa}$		
Próbka	v_w	t_w	Próbka	v_w	t_w	Próbka	v_w	t_w	Próbka	v_w	t_w	Próbka	v_w	t_w
nr	m/s	s	nr	m/s	s	nr	m/s	s	nr	m/s	s	nr	m/s	s
1.1	0,020	1,83	6.1	0,020	1,83	11.1	0,020	1,83	16.1	0,020	1,83	21.1	0,020	1,83
1.2			6.2			11.2			16.2			21.2		
1.3			6.3			11.3			16.3			21.3		
2.1	0,046	0,75	7.1	0,046	0,75	12.1	0,046	0,75	17.1	0,046	0,75	22.1	0,046	0,75
2.2			7.2			12.2			17.2			22.2		
2.3			7.3			12.3			17.3			22.3		
3.1	0,070	0,48	8.1	0,070	0,48	13.1	0,070	0,48	18.1	0,070	0,48	23.1	0,070	0,48
3.2			8.2			13.2			18.2			23.2		
3.3			8.3			13.3			18.3			23.3		
4.1	0,095	0,42	9.1	0,095	0,42	14.1	0,095	0,42	19.1	0,095	0,42	24.1	0,095	0,42
4.2			9.2			14.2			19.2			24.2		
4.3			9.3			14.3			19.3			24.3		
5.1	0,120	0,36	10.1	0,120	0,36	15.1	0,120	0,36	20.1	0,120	0,36	25.1	0,120	0,36
5.2			10.2			15.2			20.2			25.2		
5.3			10.3			15.3			20.3			25.3		

Uwaga: p_d - ciśnienie docisku, v_w - prędkość

4.2.4. Przebieg badań

Na podstawie przeglądu literatury i badań wstępnych, przyjęto jako czynniki zmienne ciśnienie docisku i prędkość wtryskiwania według programu opisanego w tabeli 4.2. W pierwszej serii pomiarów zmieniano prędkości wtryskiwania dla zadanych stałych wartości ciśnienia docisku, następnie przy ustalonej prędkości wtryskiwania zmieniano wartości ciśnienia docisku. Temperatura stref grzejnych układu uplastyczniającego została przyjęta 210, 215, 220 oraz 230°C. Ponadto czas docisku wynosił 15 s, czas ochładzania wypraski 20 s, a temperatura formy termostатовanej była stała i równa 40°C. Wszystko zgodnie z wartościami podawanymi w literaturze [183, 194, 234].

Po wtryskiwaniu próbki przetrzymywano w powietrzu o temperaturze $23 \pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej $55 \pm 5\%$, w czasie 16 h.

Podczas pomiarów p-v-T przyjęto następujące czynniki stałe:

- elementy geometryczne układu pomiarowego pvT 100,
- warunki pomiaru objętości właściwej w urządzeniu pomiarowym pvT 100, takie jak:

- szybkość ochładzania,
- ciśnienie dla danej szybkości ochładzania.

Czynniki badanymi bezpośrednio były:

- odległość między tłokami urządzenia pomiarowego pvT 100,
- masa próbki

Czynniki badanymi pośrednio były:

- objętość właściwa,
- temperatura przemiany fazowej,
- współczynniki ściśliwości i rozszerzalności cieplnej objętościowej.

Czynniki zakłócające, mogące wpływać na niekorzystnie na wyniki badań to głównie niestabilności

- niestabilność napięcia prądu elektrycznego, zmiany od 225 do 235 V,
- temperatura otoczenia ($18 \div 20$) $^\circ\text{C}$,
- wilgotność tworzywa wejściowego; zmiany od 0,04 do 0,06%
- zmienna masa próbki pomiarowej $\pm 5\%$ (dopuszczalna odchyłka masy rzeczywistej próbki od wartości masy wyliczonej przez program komputerowy urządzenia pvT 100.

Oceniono, że wpływ czynników zakłócających jest niewielki i może być pominięty bez szkody dla badań.

4.3. Rezultaty badań

Wyniki badań zostały przedstawione w formie wykresów p - v - T otrzymanych bezpośrednio z urządzenia badawczego p v T 100 oraz zależności współczynnika ściśliwości i współczynnika rozszerzalności cieplnej od temperatury i ciśnienia, obliczonych na podstawie wzorów wyprowadzonych w rozdziale trzecim niniejszej rozprawy. Współczynnik ściśliwości oraz współczynnik rozszerzalności cieplnej zostały wyznaczone według trzech modeli termodynamicznego równania stanu, to jest równania Taita, Inverse – Volume (IV) oraz IKV. W końcowej części rozdziału porównano uzyskane zależności z wykresami przedstawianymi w literaturze [212]. Oceniono także przydatność zastosowanych modeli matematycznych do wyznaczania współczynników ściśliwości i rozszerzalności cieplnej.

4.3.1. Wpływ prędkości wtryskiwania i ciśnienia docisku

Z wielu otrzymanych wyników badań doświadczalnych wybrano przykładowe zależności p - v - T przy stałym ciśnieniu docisku i zmieniającej się prędkości wtryskiwania oraz przy stałej prędkości wtryskiwania i zmieniającym się ciśnieniu docisku. Wyniki w postaci wykresów p - v - T przedstawiono na rysunkach 4.3, 4.4 oraz 4.5.

W tabeli 4.3 oraz 4.4 zostały ujęte stałe parametry równania Taita uzyskane w wyniku aproksymacji wyników pomiarów odnoszące się do rysunku 4.3, z wykorzystaniem metody najmniejszych kwadratów. Wielkości stałe w równaniu Taita określono oddzielnie dla stanu stałego i ciekłego polimeru przy poszczególnych prędkościach wtryskiwania i stałym ciśnieniu docisku równym 30 MPa. Równanie to stanowi dobrą reprezentację danych doświadczalnych, zarówno w stanie stałym jak i ciekłym, o czym świadczą błędy względne dopasowania tych danych do równania. Średni błąd względny aproksymacji zawierał się w przedziale od 0,14% do 0,48% natomiast błąd maksymalny – od 0,49% do 2,64 %.

Do aproksymacji wykorzystano równanie Taita opisane wzorem (2.22) – dla polimeru w stanie stałym oraz wzorem (2.24) – dla polimeru w stanie ciekłym. Temperaturę przemiany wyznaczono na podstawie równania (2.23).

Na rysunkach 4.3. oraz 4.4. zobrazowano wpływ prędkości wtryskiwania na zależność p - v - T przy stałym zadanym ciśnieniu docisku równym 30 MPa oraz 60 MPa. Natomiast na rysunku 4.5. przedstawiono wpływ

zmiennego ciśnienia docisku na tę zależność przy stałej prędkości wtryskiwania równej przykładowo 0,12 m/s. Zadane wartości ciśnienia 20, 50, 80, 110 oraz 140 MPa, pod którym przeprowadzono pomiary, zostały opisane z prawej strony wykresu.

Tabela 4.3

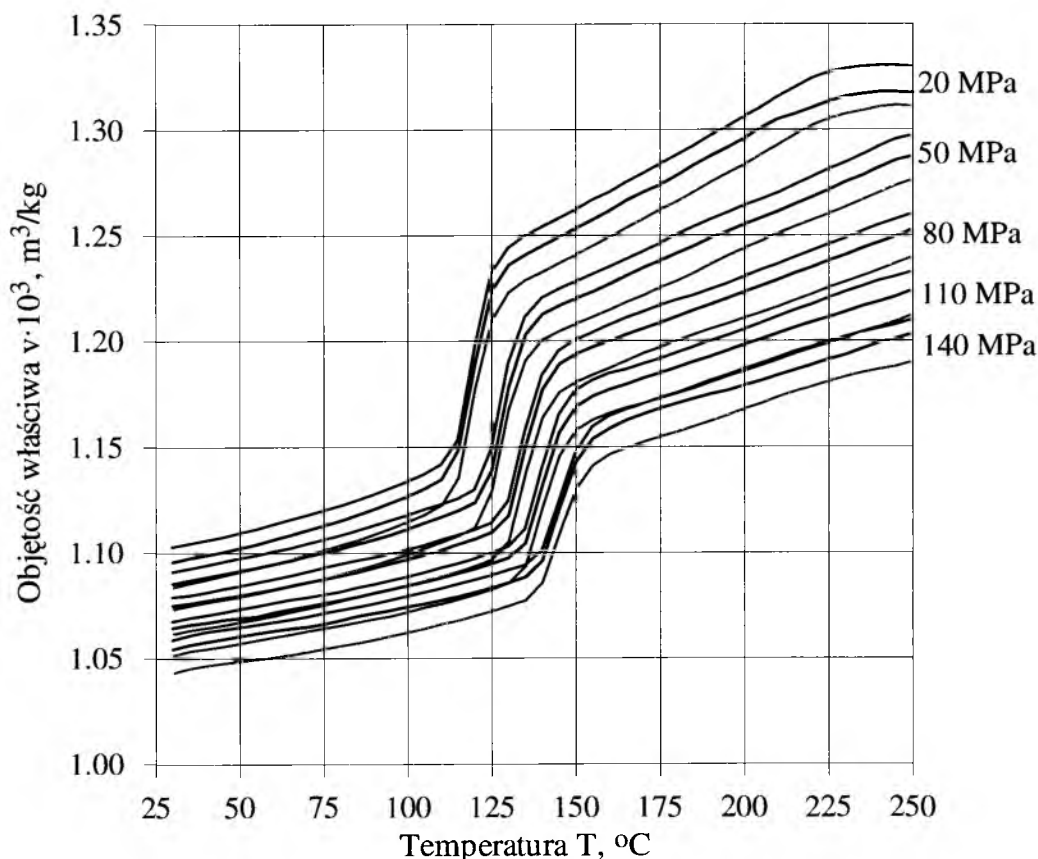
Wartości parametrów równania Taita dla polimeru w stanie stałym

Parametr	Prędkość wtryskiwania, m/s		
	0,02	0,07	0,12
b_{s1}	1,1330	1,1286	1,1385
b_{s2}	$3,3620 \cdot 10^{-4}$	$4,2602 \cdot 10^{-4}$	$3,1680 \cdot 10^{-4}$
b_{s3}	$2,1114 \cdot 10^8$	$1,6086 \cdot 10^8$	$2,0830 \cdot 10^8$
b_{s4}	$4,8692 \cdot 10^{-4}$	$3,6806 \cdot 10^{-3}$	$-3,5054 \cdot 10^{-4}$
b_{s5}	120,86	121,23	121,02
b_{s6}	$2,2904 \cdot 10^{-7}$	$2,4227 \cdot 10^{-7}$	$2,2831 \cdot 10^{-7}$
b_{s7}	0,1172	0,1054	0,1169
b_{s8}	0,1581	0,1393	0,1528
b_{s9}	$4,0281 \cdot 10^{-8}$	$3,6129 \cdot 10^{-8}$	$3,8925 \cdot 10^{-8}$

Tabela 4.4

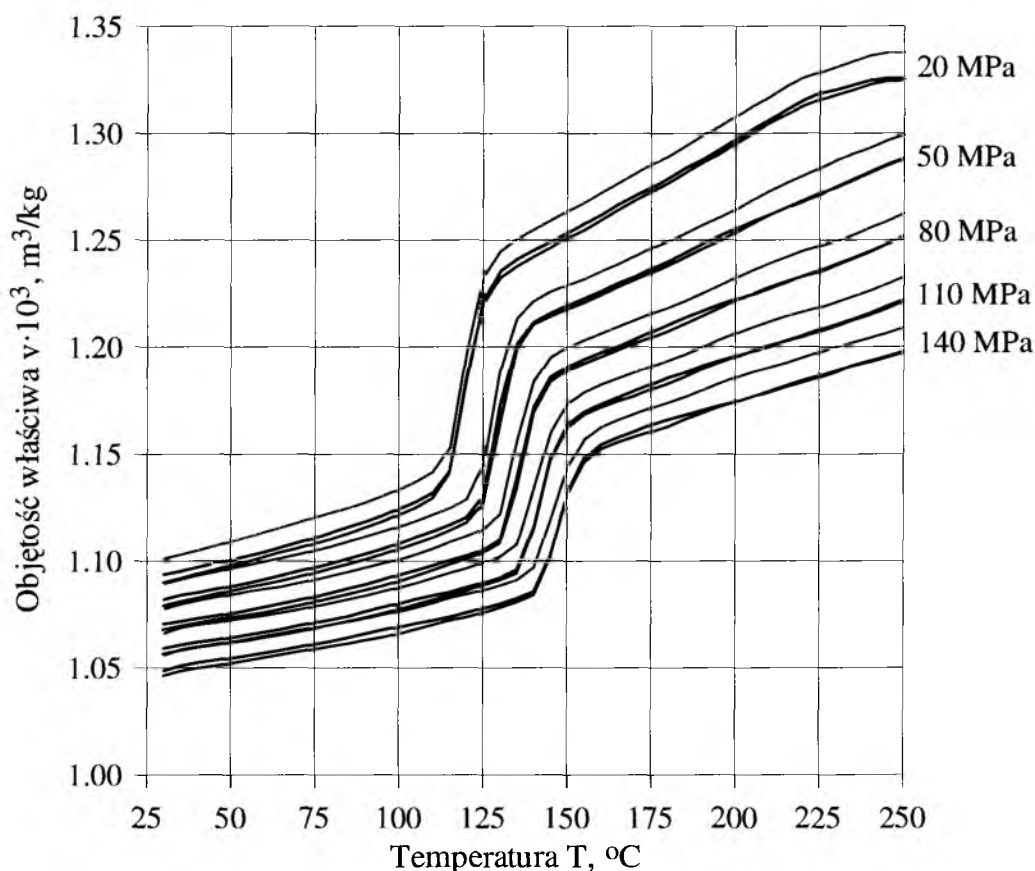
Wartości parametrów równania Taita dla polimeru w stanie ciekłym

Parametr	Prędkość wtryskiwania, m/s		
	0,02	0,07	0,12
b_{m1}	1,2502	1,2340	1,2554
b_{m2}	$8,8035 \cdot 10^{-4}$	$9,7918 \cdot 10^{-4}$	$9,7835 \cdot 10^{-4}$
b_{m3}	$8,8316 \cdot 10^{-7}$	$9,2495 \cdot 10^{-7}$	$8,9434 \cdot 10^{-7}$
b_{m4}	$4,4819 \cdot 10^{-3}$	$5,6616 \cdot 10^{-3}$	$5,3783 \cdot 10^{-3}$
b_{m5}	120,86	121,23	121,02
b_{m6}	$2,2904 \cdot 10^{-7}$	$2,4227 \cdot 10^{-7}$	$2,2831 \cdot 10^{-7}$



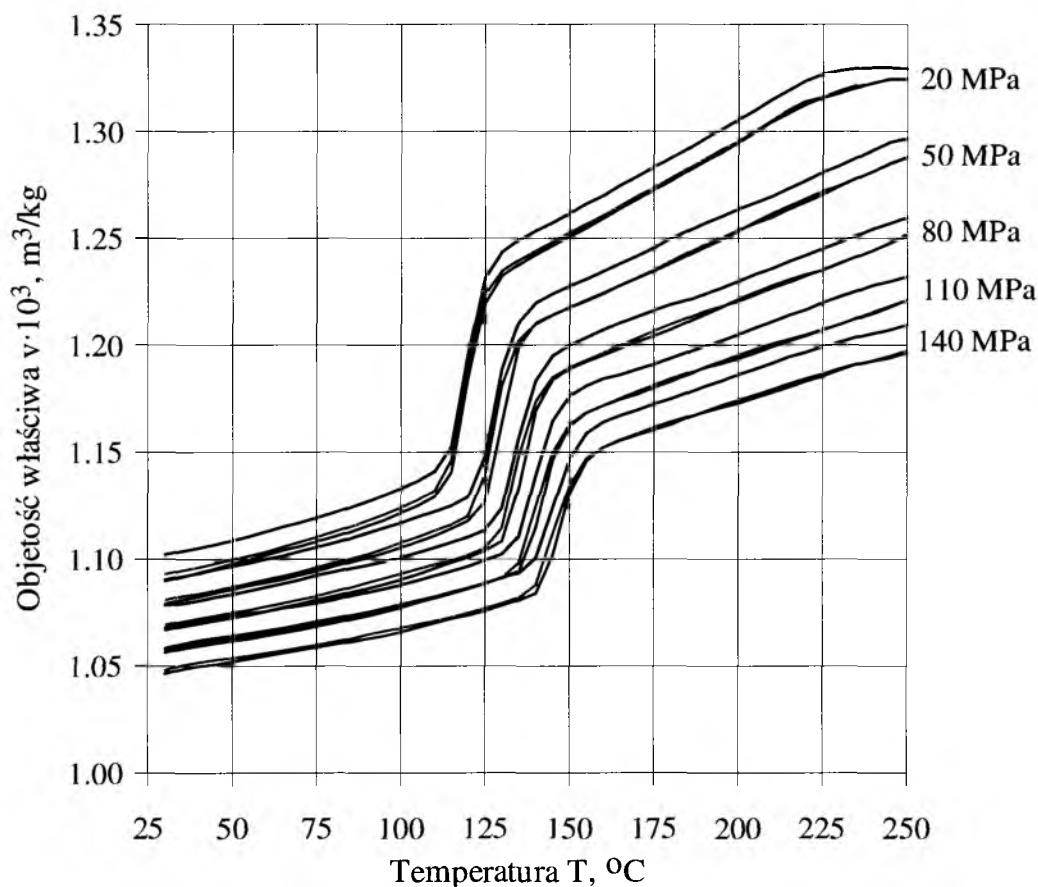
Rys. 4.3. Wykres p-v-T uzyskany przy stałym ciśnieniu docisku równym 30 MPa oraz wartości prędkości wtryskiwania równej 0,02 m/s (kolor czarny), 0,07 m/s (kolor czerwony), 0,12 m/s (kolor niebieski)

Różnice objętości właściwej, określane przy różnych wartościach prędkości wtryskiwania są widoczne w stanie stałym oraz w stanie ciekłym polimeru, szczególnie przy niższych wartościach ciśnienia pomiaru. W obszarze przemiany między początkiem i końcem krystalizacji izobary mają prawie identyczny przebieg. Zmiana prędkości wtryskiwania wpływa na zmianę objętości właściwej podobnie w stanie stałym i ciekłym polimeru, osiągając największą różnicę $0,02 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$. Zwiększanie prędkości wtryskiwania wpływa na zwiększanie się objętości właściwej, przykładowo od $1,310 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ do $1,329 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ pod ciśnieniem 20 MPa, a przez to zmniejszanie gęstości polimeru (rys. 4.3).



Rys. 4.4. Wykres p-v-T uzyskany przy stałym ciśnieniu docisku wynoszącym 60 MPa oraz wartości prędkości wtryskiwania równej 0,02 m/s (kolor czarny), 0,07 m/s (kolor czerwony), 0,12 m/s (kolor niebieski)

Wpływ prędkości wtryskiwania przy stałym, ale większym ciśnieniu docisku równym 60 MPa jest mniej widoczny (rys. 4.4). Zwiększanie ciśnienia docisku powoduje zmniejszenie objętości właściwej o wartość około $0,013 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ pod ciśnieniem 20 MPa, a tym samym zwiększanie gęstości polimeru (rys. 4.5). Przy zmiennym ciśnieniu docisku można zaobserwować większą różnicę w przebiegu krzywych w obszarze przemiany fazowej w porównaniu z wykresami uzyskanymi przy zmiennej prędkości wtryskiwania.



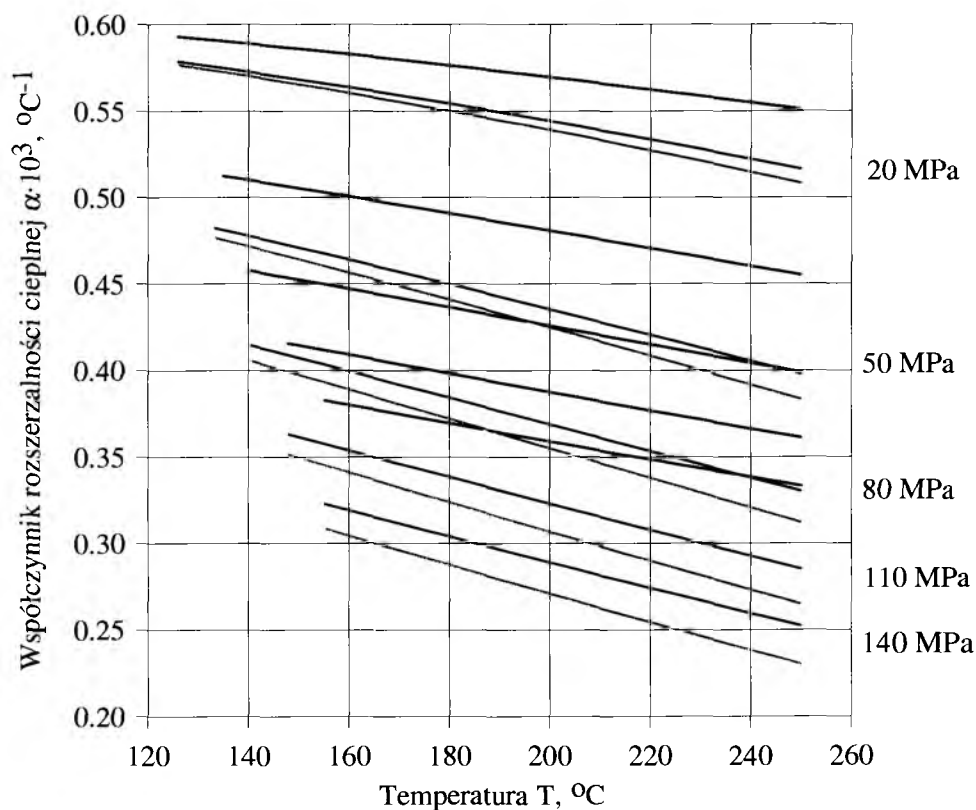
Rys. 4.5. Wykres p-v-T uzyskany przy stałej prędkości wtryskiwania wynoszącej 0,12 m/s oraz wartości ciśnienia docisku równej 30 MPa (kolor czarny), 45 MPa (kolor czerwony) oraz 60 MPa (kolor niebieski)

4.3.2. Współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz współczynnik ściśliwości

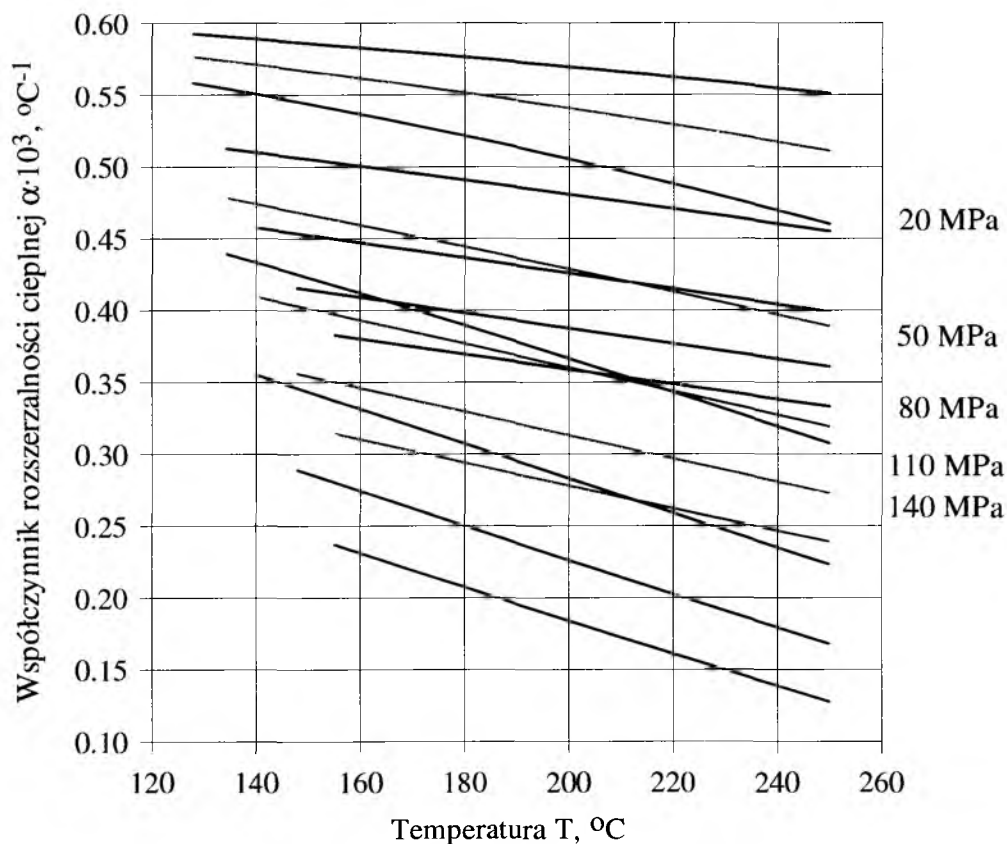
Współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz współczynnik ściśliwości zostały określone jako pochodne trzech doświadczalnych termodynamicznych równań stanu, scharakteryzowane w punkcie 2.4. niniejszej rozprawy, które znalazły zastosowanie w procesie wtryskiwania. Na rysunkach od 4.6 do 4.9 przedstawiono zależności współczynnika rozszerzalności cieplnej i współczynnika ściśliwości określonych na podstawie równania Taita, od wybranych warunków wtryskiwania. Współczynniki wyznaczono

dla stanu ciekłego polimeru, rozpoczynając obliczenia od temperatury przemiany fazowej.

Podobnie jak w przypadku analizowania zależności p - v - T , wybrano przykładowe wykresy charakteryzujące wpływ prędkości wtryskiwania na współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz współczynnik ściśliwości przy stałym ciśnieniu docisku, a także przy zmiennym ciśnieniu docisku i niezmienniej prędkości wtryskiwania. Rezultaty obliczeń zostały ujęte na rysunkach od 4.6. do 4.9.

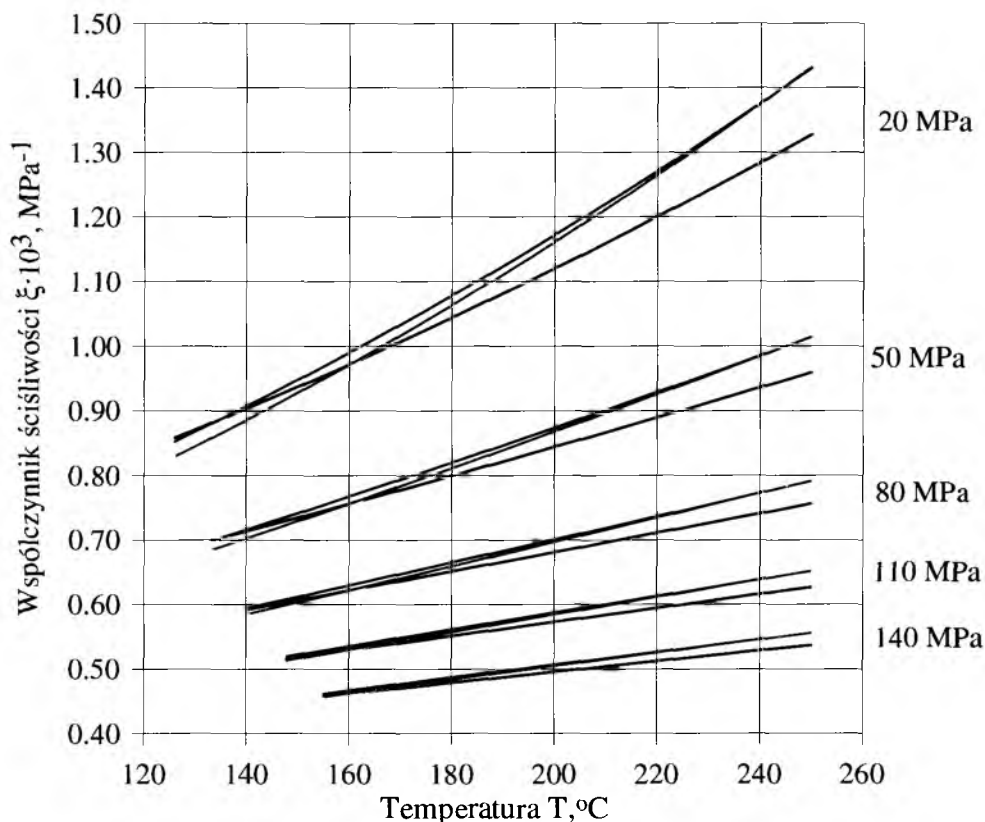


Rys. 4.6. Zależność współczynnika rozszerzalności cieplnej od temperatury, uzyskana przy stałym ciśnieniu docisku 30 MPa oraz wartości prędkości wtryskiwania równej 0,02 m/s (kolor czarny), 0,07 m/s (kolor czerwony), 0,12 m/s (kolor niebieski)



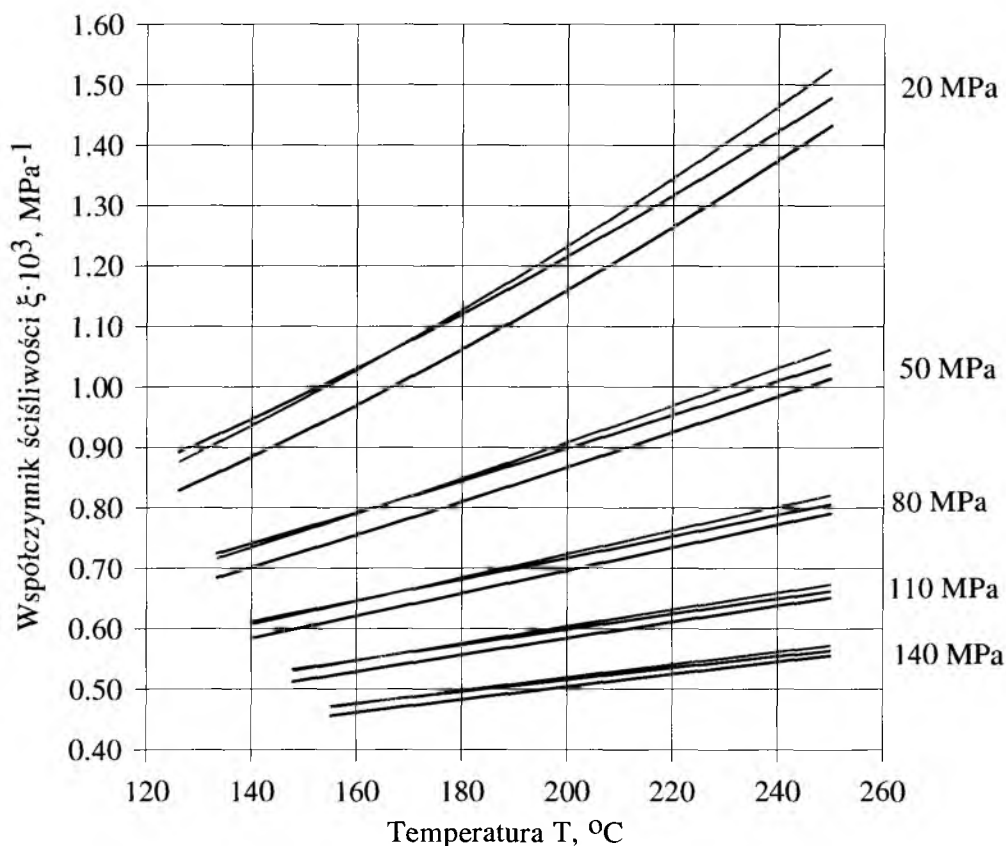
Rys. 4.7. Zależność współczynnika rozszerzalności cieplnej od temperatury, uzyskana przy stałej prędkości wtryskiwania 0,02 m/s oraz ciśnieniu docisku wynoszącym 30 MPa (kolor czarny), 45 MPa (kolor czerwony) oraz 60 MPa (kolor niebieski)

Analiza wykresów pozwala zauważyć, że zwiększenie prędkości wtryskiwania podczas procesu, powoduje wystąpienie różnicy w przebiegu zależności współczynnika rozszerzalności cieplnej od temperatury, określonym na podstawie termodynamicznego równania stanu Taita przy różnych wartościach ciśnienia. Wraz ze wzrostem prędkości wtryskiwania zmniejsza się wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej. Różnica ta wynosi przykładowo $0,06 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ pod ciśnieniem 50 MPa dla próbek uzyskanych przy prędkości wtryskiwania 0,02 oraz 0,12 m/s (rys. 4.6). Różnice dotyczą także przebiegu zależności współczynnika ściśliwości w funkcji temperatury i prędkości wtryskiwania (rys. 4.9).



Rys. 4.8. Zależność współczynnika ściśliwości od temperatury, uzyskana przy stałym ciśnieniu docisku 30 MPa oraz wartości prędkości wtryskiwania równej 0,02 m/s (kolor czarny), 0,07 m/s (kolor czerwony), 0,12 m/s (kolor niebieski)

Dla próbek otrzymanych przy większej prędkości wtryskiwania uzyskuje się większe wartości współczynnika ściśliwości (różnica $0,054 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$ pod ciśnieniem 50 MPa i w temperaturze 250°C). Ma to bezpośredni związek ze zmianą objętości właściwej oraz gęstości polimeru. Wraz ze wzrostem prędkości wtryskiwania zmniejsza się gęstość polimeru, co wpływa bezpośrednio na zmniejszenie wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej a zwiększenie współczynnika ściśliwości. Przy próbkach otrzymanych przy ciśnieniu docisku 60 MPa uzyskuje się mniejsze wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej (rys. 4.7) w porównaniu z próbkami otrzymanymi przy ciśnieniu docisku 30 MPa, natomiast większe są wartości współczynnika ściśliwości (rys. 4.9) w odniesieniu do tych samych warunków wtryskiwania.



Rys. 4.9. Zależność współczynnika ściśliwości od temperatury, uzyskana przy stałej prędkości wtryskiwania równej 0,07 m/s oraz wartości ciśnienia docisku wynoszącej 30 MPa (kolor czarny), 45 MPa (kolor czerwony) oraz 60 MPa (kolor niebieski)

Na kolejnych rysunkach 4.10 oraz 4.11 przedstawiono zależności współczynnika rozszerzalności cieplnej oraz współczynnika ściśliwości od prędkości wtryskiwania i ciśnienia docisku, określone na podstawie równania Inverse – Volume według wzoru (2.33) oraz (2.34). Stałe parametry równania obliczono podobnie jak dla modelu Taita, to znaczy w oparciu o pomiary zależności p - v - T podczas izobarycznego ochładzania polipropylenowych wyprasek wtryskowych, stosując metodę regresji dwustopniowej. Obliczenia zostały przeprowadzone w dwóch etapach, najpierw wykonano aproksymację, dopasowując wartości gęstości (odwrotności objętości właściwej), uzyskane doświadczalnie dla każdej izobary, za pomocą równania prostej o następującej postaci [30]

$$\rho(p, T) = Q_1 + Q_2 T \quad (4.1)$$

gdzie Q_1 oraz Q_2 oznaczają wielkości stałe.

Następnie Q_1 , jak również Q_2 zostały wykorzystane do wyznaczenia, metodą najmniejszych kwadratów, stałych parametrów wielomianów drugiego stopnia (4.2) oraz (4.3), będących jednocześnie stałymi równania Inverse-Volume, opisanego równaniem (1.80). Wielomiany te zastosowano do opisu zmian gęstości polimeru w danej temperaturze [30]. Mają one postać

$$Q_1 = \rho_{\infty} + ap + cp^2 \quad (4.2)$$

$$Q_2 = \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p=0} + bp + dp^2 \quad (4.3)$$

gdzie ρ_{∞} , a , c , $\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p=0}$, b , oraz d oznaczają stałe parametry równania

Inverse-Volume. Ich wartości zawarto w tabeli 4.5.

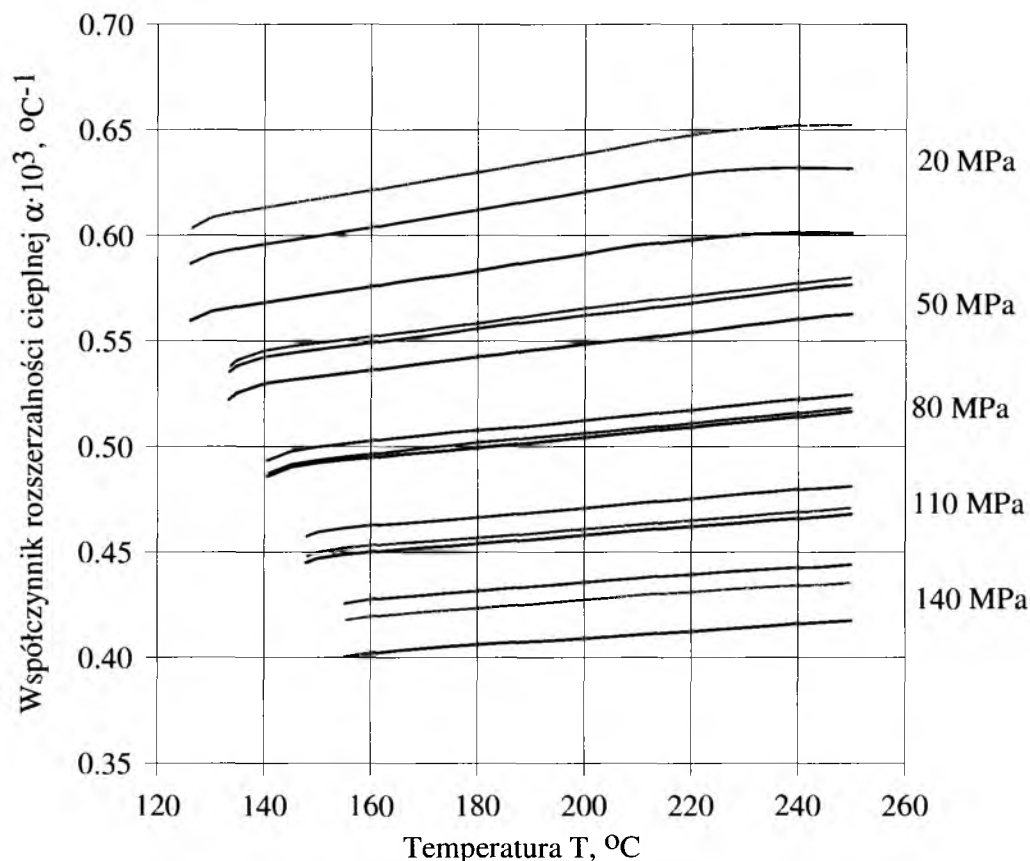
Tabela 4.5

Wartości parametrów równania Inverse-Volume

Parametr	ρ_{∞}	a	c	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p=0}$	b	d
	kg / m ³	kg/(m ³ · MPa)	1/ °C	kg/(m ³ · °C)	kg/(m ³ · °C ²)	1/ °C
Wartość	$0,85 \cdot 10^{-3}$	$7,21 \cdot 10^{-8}$	$-1,70 \cdot 10^{-8}$	$-4,97 \cdot 10^{-7}$	$1,11 \cdot 10^{-10}$	$-1,31 \cdot 10^{-11}$

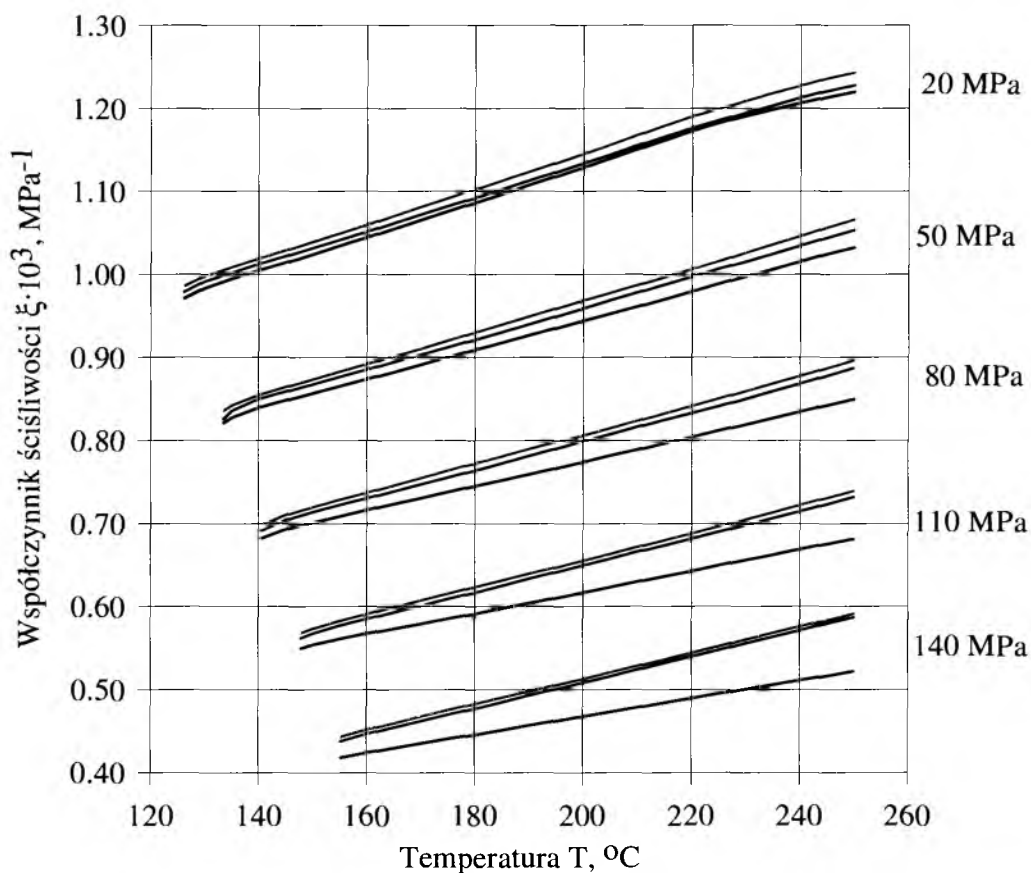
Analizując zależności przedstawione na rysunku 4.10 można zaobserwować, że współczynnik rozszerzalności cieplnej zmienia się wraz ze zmianą prędkości wtryskiwania, nie jest to jednak zależność jednoznaczna. Przy ciśnieniu 20 MPa największa różnica wartości współczynnika rozszerzalności występuje dla próbek uzyskanych przy prędkości wtryskiwania 0,02 oraz 0,07 m/s i wynosi $0,05 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Przebieg krzywych zależności współczynnika ściśliwości od temperatury i ciśnienia docisku jest prawie identyczny, co świadczy o niewielkim wpływie ciśnienia docisku na ten współczynnik (rys. 4.11).



Rys. 4.10. Współczynnik rozszerzalności cieplnej uzyskany przy stałym ciśnieniu docisku równym 30 MPa oraz wartości prędkości wtryskiwania wynoszącej 0,02 m/s (kolor czarny), 0,07 m/s (kolor czerwony), 0,12 m/s (kolor niebieski)

Współczynnik ścisłości i rozszerzalności cieplnej według modelu IKV obliczono, wykorzystując wzór (2.37) oraz (2.38). Stałe parametry równania IKV wyznaczono identycznie jak dla modelu Taita, za pomocą regresji krzywoliniowej z zastosowaniem metody najmniejszych kwadratów i zawarto w tabeli 4.6.



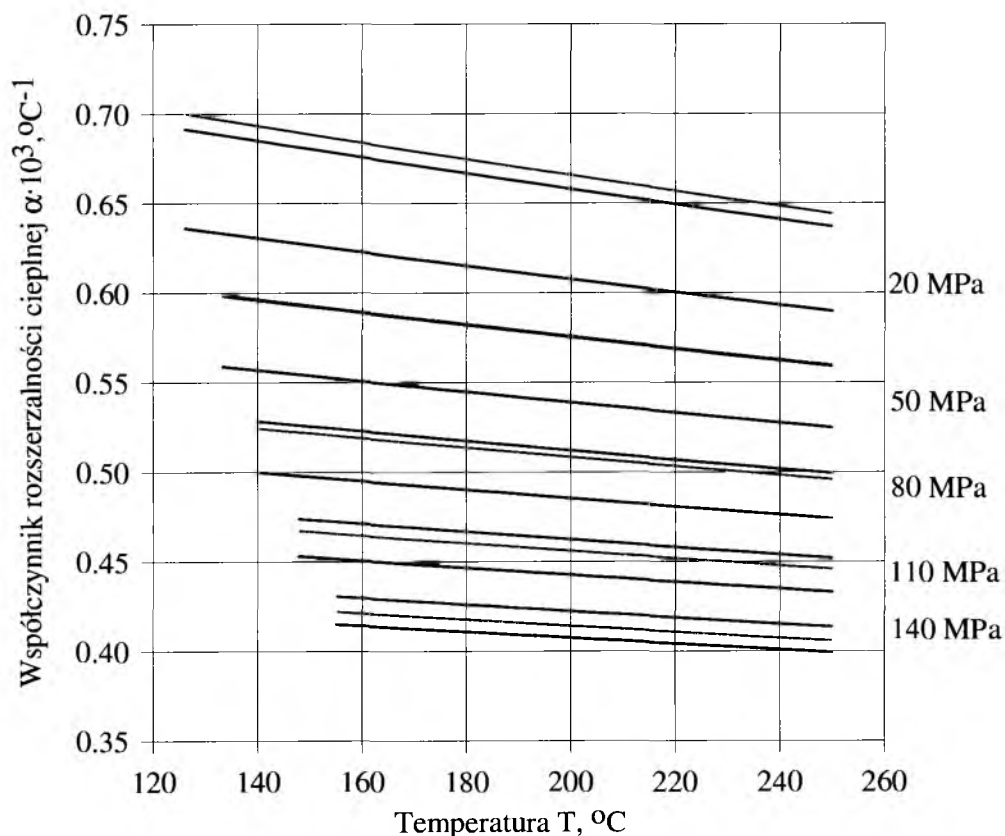
Rys. 4.11. Współczynnik ściśliwości uzyskany przy stałej prędkości wtryskiwania równej 0,12 m/s oraz wartości ciśnienia docisku wynoszącej 30 MPa (kolor czarny), 45 MPa (kolor czerwony) oraz 60 MPa (kolor niebieski)

Tabela 4.6

Wartości parametrów równania IKV

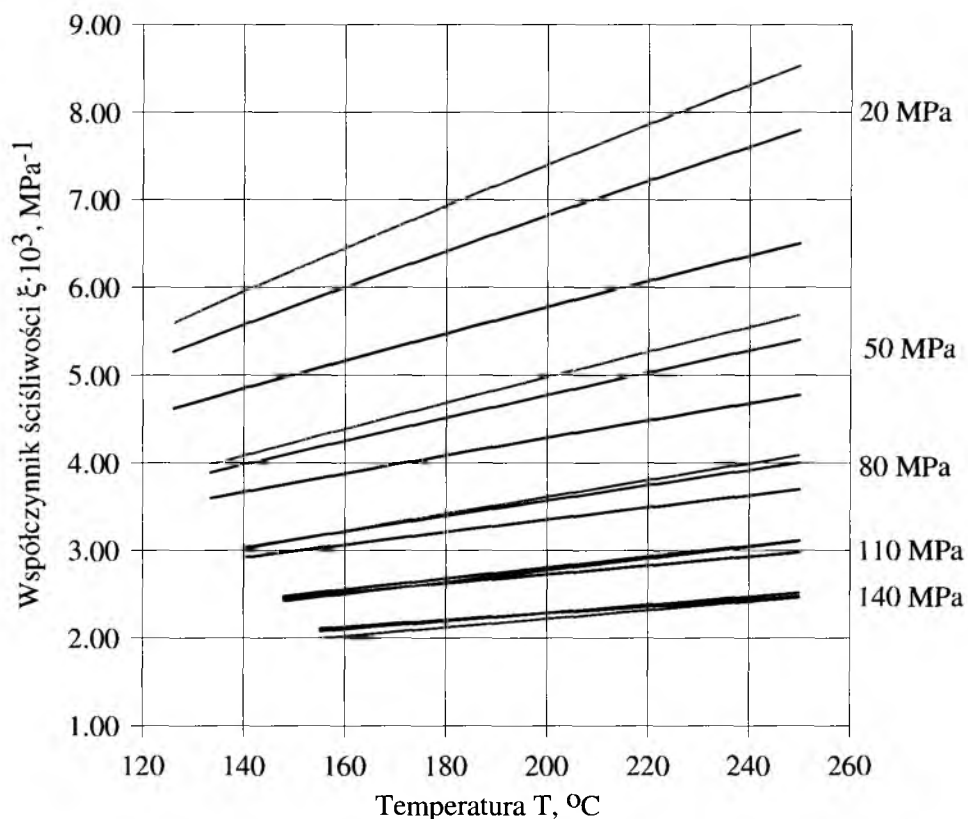
Parametr	K_1	K_2	K_3	K_4
Wartość	32233,20	1,44	1485,42	28310,80

Rezultaty obliczeń przedstawiono na rysunkach 4.12 oraz 4.13.



Rys. 4.12. Zależność współczynnika rozszerzalności cieplnej, uzyskana przy stałym ciśnieniu docisku równym 30 MPa oraz wartości prędkości wtryskiwania wynoszącej 0,02 m/s (kolor czarny), 0,07 m/s (kolor czerwony), 0,12 m/s (kolor niebieski)

Wpływ prędkości wtryskiwania oraz ciśnienia docisku na wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej oraz współczynnika ściśliwości określonego na podstawie modelu IKV jest widoczny, ale zależność ta, podobnie jak dla modelu Inverse-Volume, nie jest jednoznaczna. Największe różnice wartości współczynników nie zawsze odpowiadają największym różnicom wartości zmieniającej się prędkości wtryskiwania, czy ciśnienia docisku. Ponadto wartości współczynnika ściśliwości obliczone za pomocą tego modelu różnią się znacznie od wartości uzyskanych w oparciu o równanie Taita oraz IV. Być może wynika to z tego, że równanie IKV jest równaniem doświadczalnym, nie mającym uzasadnienia teoretycznego, a dodatkowo jego różniczkowanie może powiększać rozbieżności w stosunku do innych modeli matematycznych.



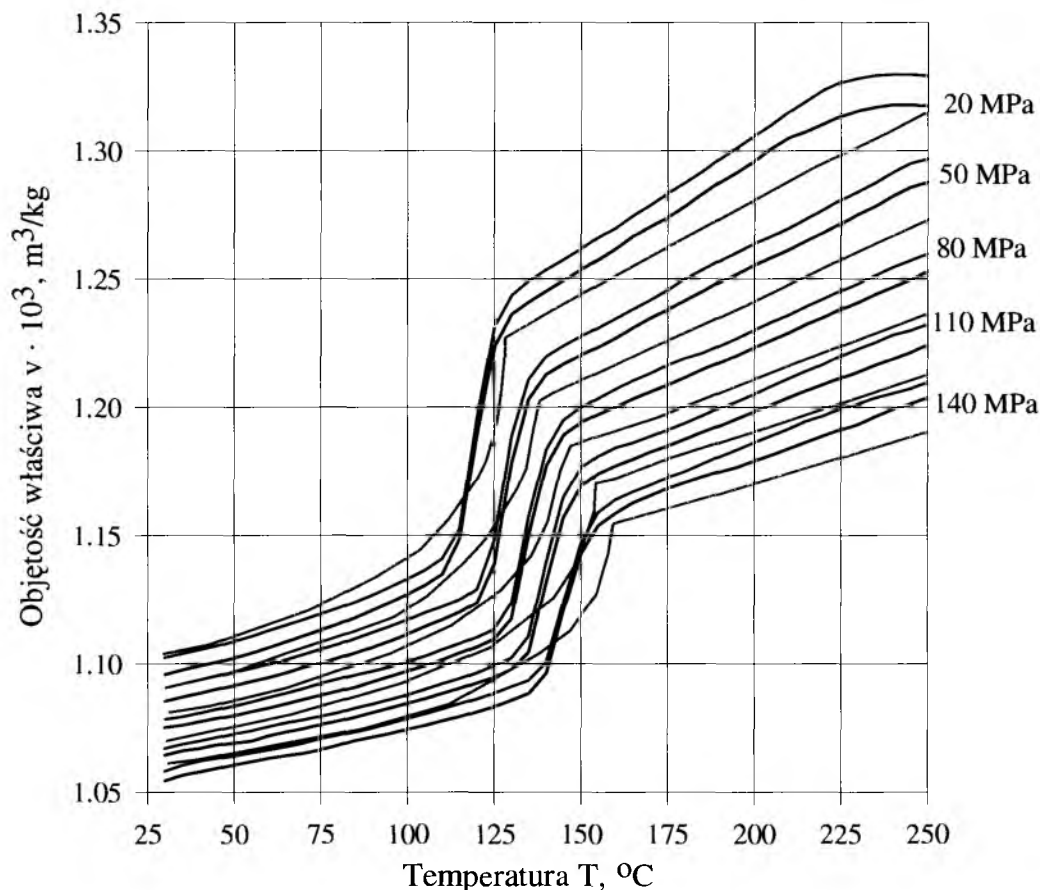
Rys. 4.13. Zależność współczynnika ściśliwości od temperatury, uzyskana przy stałym ciśnieniu docisku równym 30 MPa oraz wartości prędkości wtryskiwania równej 0,02 m/s (kolor czarny), 0,07 m/s (kolor czerwony), 0,12 m/s (kolor niebieski)

4.4. Porównanie zależności współczynnika rozszerzalności oraz współczynnika ściśliwości od warunków wtryskiwania

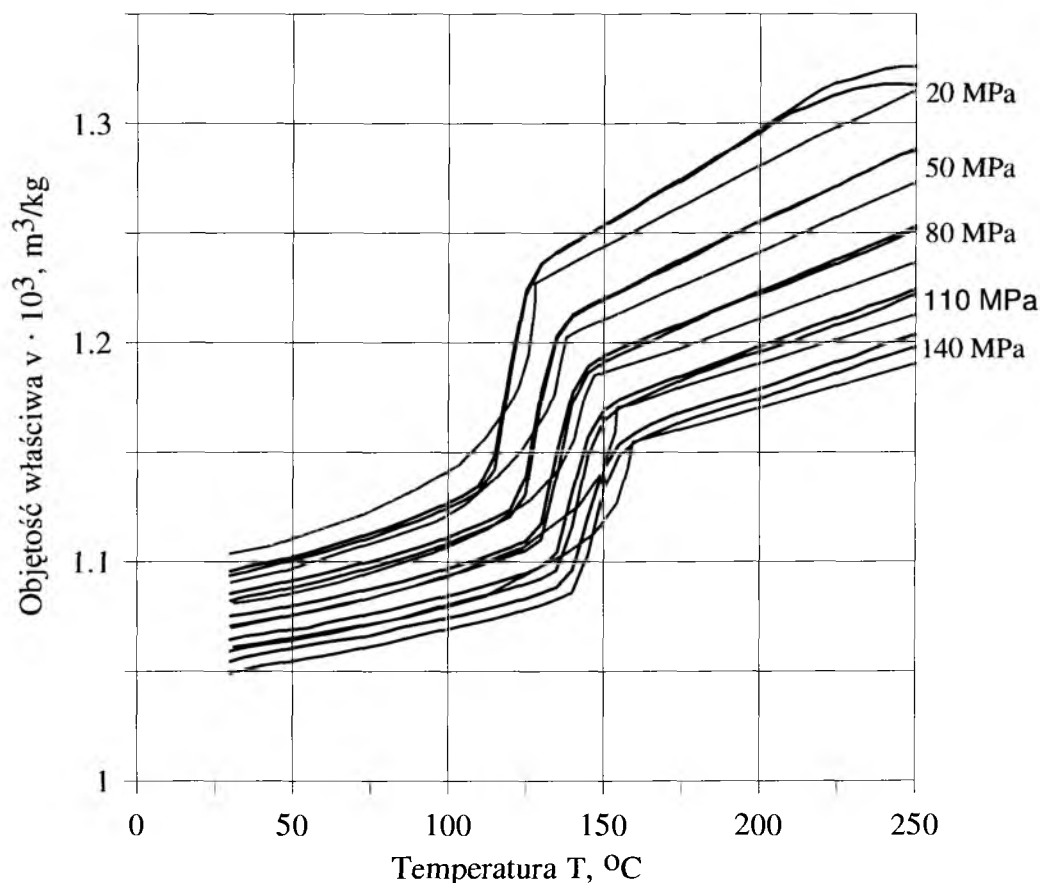
Ciśnienie docisku oraz szybkość wtryskiwania wpływają na przebieg zależności p - v - T , ale jest on istotny tylko w zakresie małych wartości ciśnienia pomiaru (do ciśnienia 50 MPa). Przyjmując poziom istotności $\alpha = 0,05$ dla pięciu punktów pomiarowych, krytyczny współczynnik korelacji wynosi 0,878, a badania istotności wykonuje się stosując statystykę opisywaną rozkładem t -Studenta. Przykładowo przy ciśnieniu 20 MPa współczynnik korelacji jest większy lub równy 0,878 przy prawie wszys-

tkich wartościach prędkości wtryskiwania i ciśnienia docisku, zmieniających się zgodnie z programem zawartym w tabeli 4.2. Nie zaobserwowano korelacji przy ciśnieniu pomiaru większym niż 50 MPa.

Na rysunku 4.14 oraz 4.15 zostały porównane wykresy p-v-T odniesione do próbek wtryskiwanych przy skrajnych wartościach prędkości wtryskiwania oraz skrajnych wartościach ciśnienia docisku z charakterystyką p-v-T polipropylenu wcześniej nie przetwarzanego, zawartą w literaturze[212].



Rys. 4.14. Porównanie zależności objętości właściwej od temperatury i ciśnienia przy skrajnej wartości prędkości wtryskiwania wynoszącej 0,02 m/s (kolor czarny) oraz 0,12 m/s (kolor niebieski) i stałej wartości ciśnienia docisku równej 30 MPa z danymi z literatury (kolor czerwony)



Rys. 4.15. Porównanie zależności objętości właściwej od temperatury i ciśnienia przy skrajnej wartości ciśnienia docisku równej 30 MPa (kolor czarny) oraz 60 MPa (kolor niebieski) i stałej wartości prędkości wtryskiwania wynoszącej 0,02 m/s z danymi z literatury (kolor czerwony)

Analizując rysunek 4.14 można zauważyć różnice wartości objętości właściwej badanego polimeru w porównaniu z danymi z literatury. Zatem warunki przetwórstwa wpływają na zależność objętości właściwej od temperatury i ciśnienia. Największe różnice objętości właściwej są zauważalne dla stanu ciekłego polimeru. Największa różnica w objętości właściwej próbek wtryskiwanych w stanie ciekłym wynosi $0,025 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$, czyli około 2%. W stanie stałym różnice są znacznie mniejsze i wynoszą $0,003 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$. Przebieg krzywej dla polipropylenu pierwotnego (na podstawie danych z literatury [212]) w obszarze przemiany fazowej różni się znacznie od krzywych uzyskanych w wyniku badań doświadczalnych. Jest to spowodowane wpływem warunków przetwórstwa, w jakich były przygo-

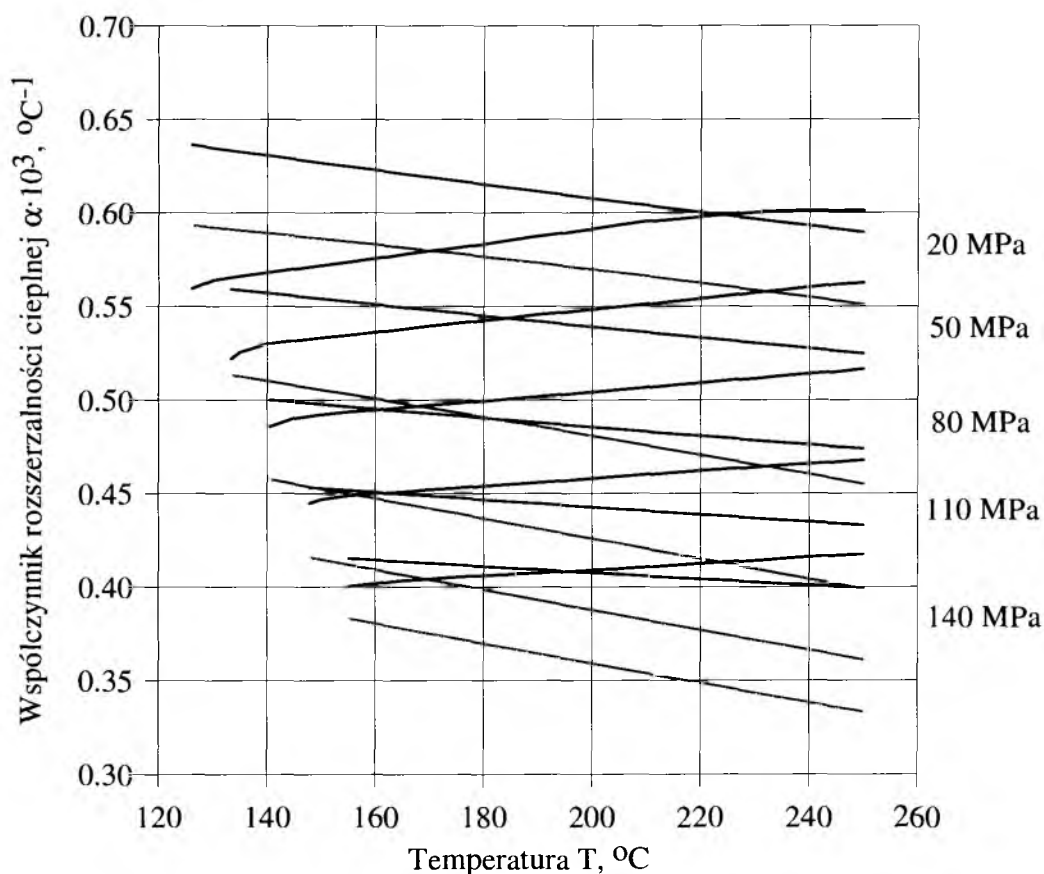
towane próbki do badań. Dla próbki wtryskiwanej przy przyjętej do badań największej wartości ciśnienia docisku (60 MPa) są widoczne różnice w objętości właściwej w obszarze stanu stałego polimeru w porównaniu z charakterystyką polimeru wcześniej nie przetwarzanego (rys.4.15).

Współczynnik rozszerzalności cieplnej również zmienia się w zależności od prędkości wtryskiwania i ciśnienia docisku. Zmiany te nie są jednak jednoznacznie zależne od zmieniających się warunków przetwórstwa. Wszystkie trzy równania dają zbliżone wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej.

Wpływ warunków wtryskiwania na współczynnik ściśliwości jest mniejszy niż na współczynnik rozszerzalności cieplnej. Największe różnice w wartościach tego współczynnika można zaobserwować przy wykorzystaniu równania IKV. Również dla tego równania wyniki obliczeń znacznie odbiegały od wyników uzyskanych w oparciu o dwa pozostałe modele.

Na rysunku 4.16 przedstawiono porównanie wyznaczonego współczynnika rozszerzalności cieplnej według modeli Taita, Inverse – Volume oraz IKV. Różnice pomiędzy wartościami współczynnika rozszerzalności cieplnej według modeli Inverse–Volume i Taita biorą się zapewne z konieczności przyjęcia stałego współczynnika rozszerzalności cieplnej α_0 we wzorze (1.72). W literaturze [212, 218, 246] jest podany bardzo szeroki zakres wartości tego współczynnika wynoszący od $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ do $6,75 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Współczynnik ściśliwości powiększa się ze wzrostem temperatury i maleje przy wzrastającym ciśnieniu w przypadku zastosowania wszystkich trzech modeli, wartości uzyskane w oparciu o model IKV znacznie różnią od wartości uzyskanych według modeli Taita oraz Inverse – Volume. Różnice mogą wynikać z tego, że termodynamiczne równanie stanu IKV jest równaniem całkowicie doświadczalnym, którego parametry nie mają sensu fizycznego. Współczynnik obliczony według modelu Taita oraz Inverse – Volume ma wartości od $0,3 \cdot 10^{-3}$ do $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$, natomiast według modelu IKV od $2 \cdot 10^{-3}$ do $11,5 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$. Zależność współczynnika ściśliwości od temperatury i ciśnienia według modelu Taita oraz Inverse–Volume zilustrowano na rysunku 4.17.

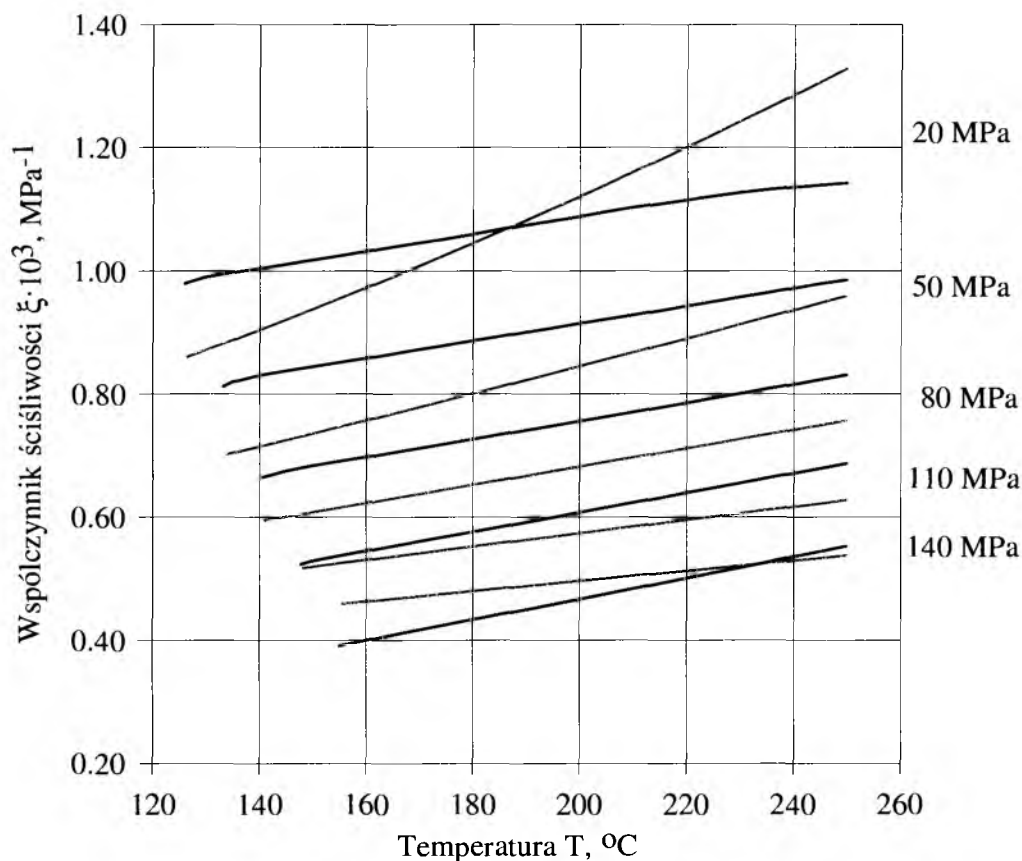


Rys. 4.16. Porównanie zależności współczynnika rozszerzalności cieplnej od ciśnienia i temperatury według modeli: kolor czarny – Inverse – Volume, kolor czerwony – Tait'a, kolor niebieski – IKV; $v_w=0,02$ m/s, $p_d=30$ MPa

Na rysunku 4.17 nie pokazano wartości współczynnika ściśliwości wyznaczonego według modelu IKV ze względu na znaczne różnice w stosunku do współczynnika określonego w oparciu o pozostałe modele matematyczne.

Analizując uzyskane wyniki w odniesieniu do zastosowanych modeli matematycznych, można zaobserwować, że współczynnik rozszerzalności cieplnej obliczony na podstawie równania Taita oraz IKV nieznacznie maleje wraz ze wzrostem temperatury i wyraźnie maleje ze wzrostem ciśnienia. W przypadku współczynników rozszerzalności wyznaczonych według modelu Inverse-Volume, widać odmienny przebieg krzywych. Wraz ze wzrostem temperatury, wartości tego współczynnika rosną wraz ze wzro-

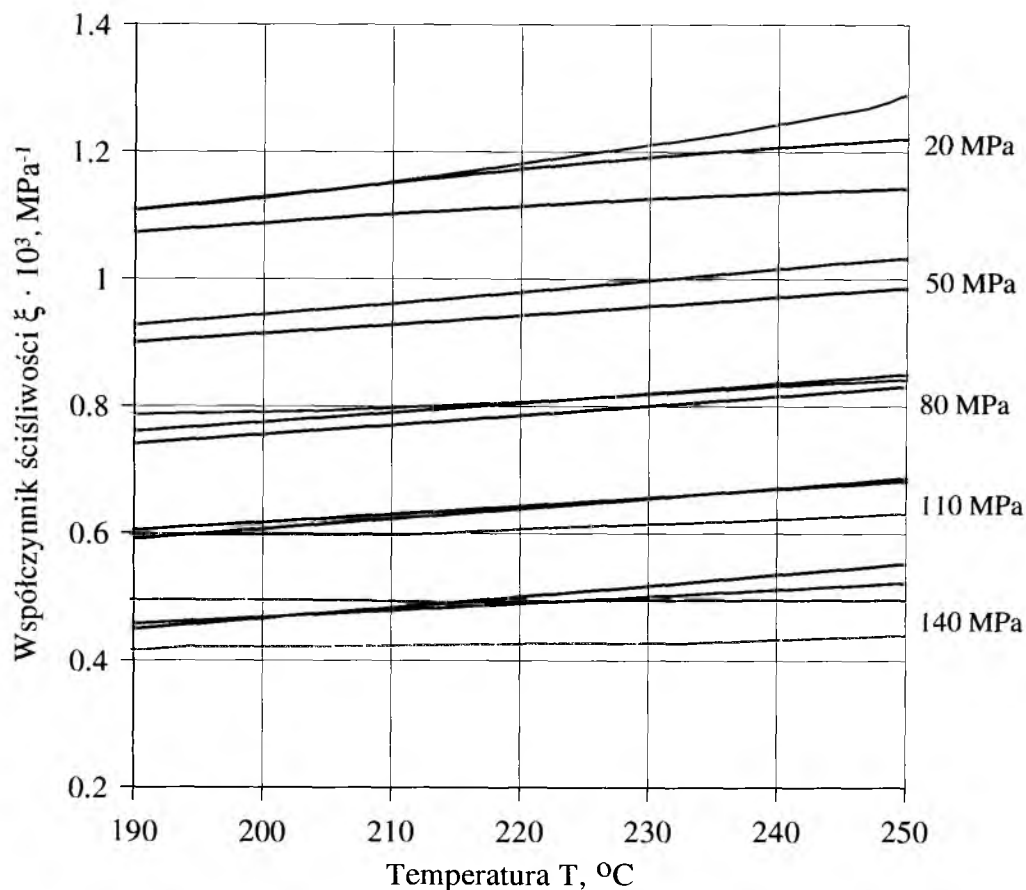
stem temperatury, co ma uzasadnienie w sensie fizycznym i jest najbliższe rzeczywistości.



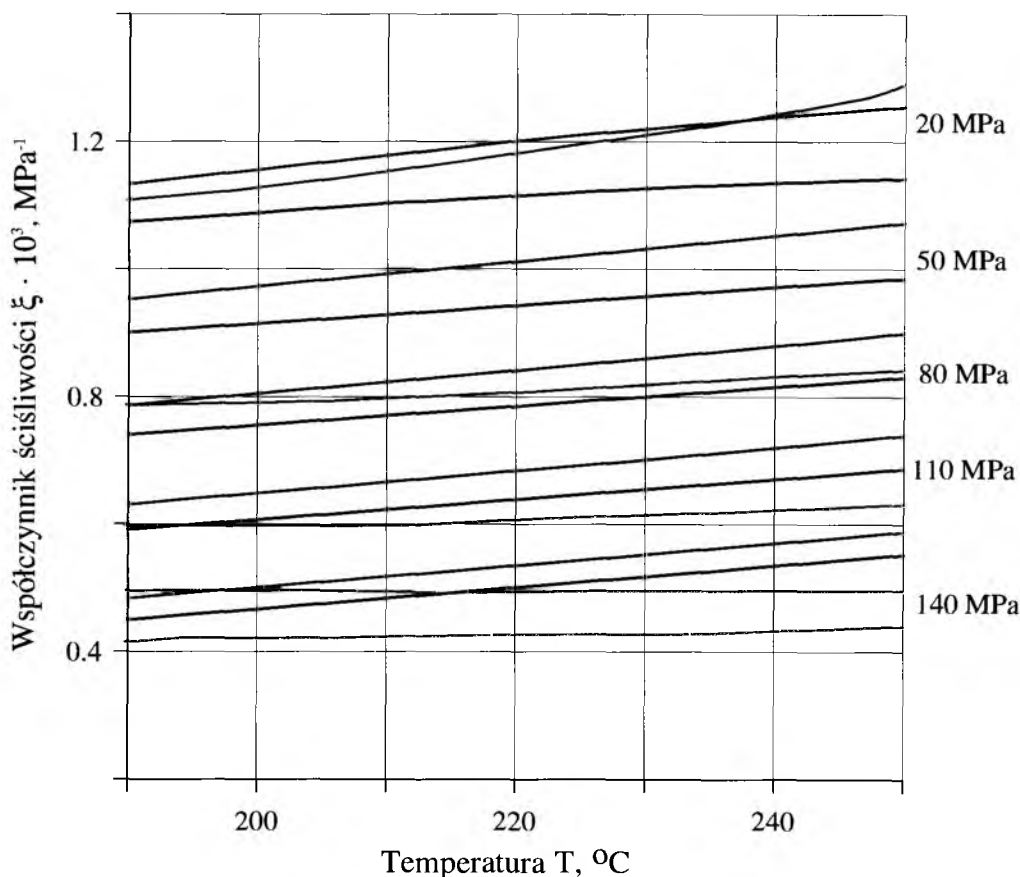
Rys. 4.17. Porównanie zależności współczynnika ściśliwości od ciśnienia i temperatury według modeli: kolor czarny – Inverse – Volume, kolor czerwony – Taita, uzyskanych przy prędkości wtryskiwania wynoszącej 0,02 m/s oraz ciśnieniu docisku równym 30 MPa

Na rysunku 4.18 oraz 4.19 porównano zależność współczynnika ściśliwości od temperatury i ciśnienia obliczonego według modelu Inverse – Volume z danymi z literatury [212]. Przedstawione w literaturze zależności współczynnika ściśliwości od temperatury dla polipropylenu nie uwzględniają wpływu warunków przetwórstwa na wartości tego współczynnika. Analizując rysunek 4.18 oraz 4.19 można zauważyć, że warunki przetwórstwa takie jak prędkość wtryskiwania oraz ciśnienie docisku wpływają na wartość współczynnika ściśliwości. Różnice są bardzo wyraźne złasz-

cza przy niższym ciśnieniu pomiaru. Na przykład przy ciśnieniu wynoszącym 50 MPa wartości współczynnika ściśliwości uzyskane przy skrajnych prędkościach wtryskiwania różnią się o $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$, co stanowi około 20 %.



Rys. 4.18. Porównanie zależności współczynnika ściśliwości przy skrajnej wartości prędkości wtryskiwania równej 0,02 m/s (kolor czarny) oraz 0,12 m/s (kolor niebieski) i stałej wartości ciśnienia docisku wynoszącej 30 MPa z danymi z literatury (kolor czerwony)



Rys. 4.19. Porównanie zależności współczynnika ściśliwości przy skrajnej wartości ciśnienia docisku równej 30 MPa (kolor czarny) oraz 60 MPa (kolor niebieski) i stałej wartości prędkości wtryskiwania wynoszącej 0,02 m/s z danymi z literatury (kolor czerwony)

4.5. Wnioski i ustalenia

Na podstawie przeprowadzonych badań doświadczalnych wpływu warunków wtryskiwania polipropylenu na zależność p - v - T można sformułować następujące wnioski i ustalenia.

Prędkość wtryskiwania oraz ciśnienie docisku wpływają na przebieg krzywych opisujących zależność objętości właściwej od temperatury i ciśnienia. Różnice pomiędzy wartościami objętości właściwej zależą od ciśnienia oraz stanu skupienia polimeru i są widoczne w obszarze mniejszych wartości ciśnienia pomiaru. Porównując próbki przy skrajnych wartościach

prędkości wtryskiwania i skrajnych wartościach ciśnieniach docisku, można zauważyć największą różnicę objętości właściwej przy ciśnieniu docisku wynoszącym 30 MPa oraz w stanie ciekłym polimeru. W obszarze przemiany fazowej, krzywe mają przebieg prawie identyczny.

Większe ciśnienie docisku powoduje zwiększenie gęstości polimeru, a tym samym skurczu objętościowego wypraski, co jest wynikiem gęstszego upakowania makrocząsteczek. Jest to zgodne z danymi podawanymi w literaturze [64, 156, 194]. Prędkość wtryskiwania także wpływa na zależność p - v - T , powodując zmniejszenie gęstości polimeru. Przyczyną może być degradacja mechaniczna polimeru, prowadząca do skracania jego makrocząsteczek.

Współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz współczynnik ściśliwości zależą od warunków wtryskiwania, nie jest to jednak zależność jednoznaczna. Nie zawsze skrajne warunki wtryskiwania powodują największą różnicę w uzyskanych wynikach. Ponadto wartości obu współczynników zależą od przyjętego modelu matematycznego termodynamicznego równania stanu.

Wpływ warunków wtryskiwania na zależność p - v - T oraz na współczynnik rozszerzalności cieplnej i współczynnik ściśliwości nie był do tej pory analizowany w dostępnej literaturze, wobec tego brak jest danych porównawczych.

Współczynnik rozszerzalności cieplnej ma podobne wartości w badanym zakresie ciśnienia i temperatury dla wszystkich trzech stosowanych w rozprawie termodynamicznych równań stanu, na podstawie których został określony. Współczynnik ściśliwości jest zbliżony co do wartości obliczonych w oparciu o model Taita oraz Inverse-Volume, natomiast wyniki uzyskane na podstawie zróżniczkowania równania IKV znacznie różnią się od pozostałych, chociaż uzyskuje się podobny przebieg krzywych.

Oceniając przydatność wybranych modeli do wyznaczania współczynnika rozszerzalności cieplnej w zależności od ciśnienia i temperatury można stwierdzić, że rezultaty najbardziej zgodne z podawanymi w literaturze [212] można uzyskać przy zastosowaniu modelu Inverse-Volume. Współczynnik rozszerzalności cieplnej rośnie tu wraz z temperaturą i maleje ze wzrostem ciśnienia, a współczynnik ściśliwości powiększa się wraz ze wzrostem obu tych wielkości.

Podsumowując, w celu efektywnego wykorzystania zależności p - v - T w procesie wtryskiwania należy uwzględnić, oprócz czynników przedstawionych w rozdziale drugim niniejszej rozprawy, także warunki, w jakich polimer jest przetwarzany. Intensywne warunki przetwórstwa, przyjmowane

z górnego zakresu wartości zalecanych w literaturze, powodują bowiem degradację mechaniczną polimeru, a w konsekwencji zmiany w jego strukturze, co wpływa bezpośrednio na jakość wyprasek. Istotny jest także wybór modelu matematycznego, na podstawie którego wykonuje się obliczenia współczynnika rozszerzalności cieplnej oraz współczynnika ściśliwości. Równania doświadczalne, nie mające uzasadnienia teoretycznego, takie jak na przykład równanie IKV, powinny mieć ograniczone zastosowanie przy wyznaczaniu wielkości pochodnych tych równań.

Rozdział V

PODSUMOWANIE

5.1. Wprowadzenie

Proces wtryskiwania jest jedną z najpowszechniej stosowanych metod przetwórstwa polimerów termoplastycznych i charakteryzuje się występowaniem złożonych zjawisk, przede wszystkim fizycznych w polimerze przetwarzanym podczas trwania procesu. Jest to proces cykliczny, nieizotermiczny, dynamiczny, o złożonej kinematyce układu roboczego, a zmiany stanu cieplnego polimeru charakteryzowane zależnością pomiędzy ciśnieniem, objętością właściwą a temperaturą (p - v - T) są niezwykle trudne do opisu matematycznego. Dlatego badania nad wykorzystaniem tych zależności ciągle trwają, a ich zastosowanie jest wciąż ograniczone.

W czasie ochładzania polimeru w gnieździe formującym formy wtryskowej następuje zmiana stanów skupienia polimeru i ostateczne konstytuowanie właściwości, struktury, kształtu i wymiarów wyprasek. Polimery częściowo krystaliczne ulegają w formie wtryskowej przemianie ze stanu ciekłego bezpostaciowego do stanu stałego częściowo krystalicznego. Zawartość poszczególnych faz w wytworach wpływa istotnie na ich właściwości fizyczne i użytkowe. Podczas ochładzania wypraska zmniejsza swoją objętość i wymiary, czyli kurczy się, czego miarą jest skurcz przetwórczy objętościowy i liniowy. Może również zachodzić zmiana jej kształtu. Przy analizowaniu skurczu objętościowego jest bardzo pomocna umiejętność interpretacji wykresów p - v - T z naniesionym przebiegiem procesu wtryskiwania, bowiem zmiany objętości właściwej polimeru dotyczą prawie wszystkich faz tego procesu.

Ciśnienie, objętość właściwa oraz temperatura (powiązane zależnościami p - v - T) mają bezpośredni wpływ na jakość i cechy użytkowe wytworów, a dzięki możliwości przedstawienia przebiegu procesu w danej chwili i w danym miejscu wypraski na wykresach p - v - T , rozwinęły się badania optymalizacji i sterowania procesem wtryskiwania. W procesie tym jest istotna także znajomość pochodnych objętości właściwej polimeru w zależności od ciśnienia i temperatury. Na podstawie pierwszej pochodnej funkcji, będącej modelem matematycznym równania stanu, można wyznaczyć współczynnik ściśliwości oraz współczynnik rozszerzalności cieplnej, niezbędne w symulacjach całej fazy ochładzania wypraski w gnieździe formy wtryskowej. Współczynniki te odgrywają także istotną rolę w projektowaniu wyprasek wtryskowych z uwzględnieniem skurczu objętościowego i odkształcenia przetwórczego polimeru przetwarzanego.

Właściwa analiza zależności p - v - T i ich pochodnych jest także niezbędnym narzędziem w nowoczesnych symulacjach komputerowych, szczególnie fazy docisku i ochładzania wypraski podczas procesu wtryskiwania. Zmiany objętości właściwej stanowią również dane wejściowe w symulacjach numerycznych stosowanych przy projektowaniu form wtryskowych. Znajomość zmian właściwości polimeru przetwarzanego w czasie pozwala znacznie skrócić czas działań optymalizacyjnych i projektowych, przyczynia się także do zwiększenia skuteczności sterowania procesem.

5.2. Wnioski i ustalenia końcowe

Porównanie wyników badań przedstawionych w niniejszej rozprawie z jej tezami badawczymi i celami stanowi podstawę do stwierdzenia, że tezy badawcze zostały zweryfikowane metodami naukowymi, a cele rozprawy osiągnięte. Sformułowano bowiem następujące wnioski i ustalenia końcowe.

Z przeprowadzonych badań teoretycznych wynika, że istnieje wiele czynników, które wpływają na przebieg zależności p - v - T , odniesionych do końcowego etapu procesu wtryskiwania polimerów termoplastycznych, związanego głównie, a niekiedy wyłącznie, z formą wtryskową. Wśród tych czynników najistotniejszymi są bez wątpienia szybkość ochładzania polimeru, temperatura, ciśnienie, a także bezpośrednio od nich zależna kinetyka krystalizacji w przypadku termoplastycznych polimerów częściowo krystalicznych.

Z przeprowadzonych badań symulacyjnych wynika, że szybkość ochładzania polimeru wpływa istotnie na kształt i wymiary wytworów, co skutkuje powstawaniem różnego skurczu objętościowego i odkształceń przetwórczych wypraski. Dla analizowanych w badaniach symulacyjnych wyprasek polipropylenowych, różnice wartości skurczu objętościowego odniesione do różnych warunków ochładzania, dochodzą do nawet 35 %.

Warunki procesu takie jak ciśnienie docisku, czy prędkość wtryskiwania także wpływają na wyniki symulacji. Jest to konsekwencją wpływu warunków przetwórstwa na zależności termodynamiczne, określające stan cieplny polimeru w gnieździe formy wtryskowej.

Badania doświadczalne potwierdzają wpływ prędkości wtryskiwania oraz ciśnienia docisku na przebieg krzywych opisujących zależność objętości właściwej od temperatury i ciśnienia. Ponadto różnice pomiędzy wartościami objętości właściwej wyprasek zależą od ciśnienia pomiarowego oraz stanu skupienia polimeru i są widoczne w obszarze mniejszych wartości ciśnienia. Porównując próbki uzyskane przy skrajnych wartościach prędkości wtryskiwania i skrajnych wartościach ciśnienia docisku, można zauważyć większe różnice objętości właściwej przy ciśnieniu docisku wynoszącym 30 MPa, w porównaniu z ciśnieniem docisku wynoszącym 60 MPa.

Współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz współczynnik ściśliwości zależą od warunków wtryskiwania, nie jest to jednak zależność jednoznaczna. Nie zawsze ekstremalne warunki wtryskiwania powodują największe różnice w uzyskanych wynikach obliczeń.

Znajomość zmian temperatury polimeru w czasie w połączeniu z kinetyką krystalizacji umożliwia wyznaczenie zależności p - v - T przy szybkim ochładzaniu, a więc w warunkach rzeczywistych procesu. Tak uzyskane zależności p - v - T powinny stanowić dane wejściowe przy działaniach optymalizacyjnych oraz w symulacjach komputerowych skurczu i odkształceń przetwórczych wypraski.

Krystalizacja, zachodząca podczas przetwórstwa jest procesem niezwykle złożonym, prowadzącym do powstania określonej struktury wypraski, a zatem bezpośrednio wpływa na jego jakość. W warunkach wtryskiwania krystalizacja jest procesem nieizotermicznym, co dodatkowo utrudnia jej poznanie. Opis matematyczny kinetyki krystalizacji wymaga określenia rozkładu temperatury wewnątrz polimeru poprzez rozwiązanie równania przewodzenia ciepła w postaci odpowiadającej charakterystyce

geometrycznej wytworu z podaniem odpowiednich warunków początkowych i brzegowych.

Opis kinetyki krystalizacji za pomocą modelu Nakamury-Hieberta daje dobre dopasowanie do danych doświadczalnych i może być wykorzystany z powodzeniem do scharakteryzowania tego procesu w warunkach wtryskiwania. Ponadto uwzględnia on wpływ ciśnienia na przebieg krystalizacji, co jest niezwykle istotne.

Badania symulacyjne skurczu jak i odkształceń przetwórczych wypraski, są wykorzystywane także przy projektowaniu form wtryskowych w celu zmniejszenia kosztów ich produkcji. Uwzględnia się w nich najczęściej standardowe dane uzyskiwane w warunkach równowagi termodynamicznej, a jak wykazano w rozdziale trzecim, obliczenia takie różnią się znacznie od tych, w których uwzględniono rzeczywiste warunki procesu. Symulacja rozkładu temperatury polimeru w gnieździe formy wtryskowej dostarcza także wiadomości niezbędnych do prawidłowego projektowania układu ochładzania gniazda formy wtryskowej.

Warunki procesu takie jak ciśnienie docisku, czy prędkość wtryskiwania również wpływają na wyniki symulacji. Jest to konsekwencją wpływu warunków przetwórstwa na zależności termodynamiczne, określające stan cieplny polimeru w gnieździe formy wtryskowej. Zatem znajomość tych zależności oraz ich zmian w czasie trwania procesu jest niezbędna w celu przeprowadzania symulacji komputerowych oraz badań zmierzających do optymalizacji procesu.

Współczynnik ściśliwości, współczynnik rozszerzalności oraz współczynnik rozprężliwości cieplnej, będące pochodnymi termodynamicznych równań stanu mają szerokie zastosowanie, między innymi w symulacjach komputerowych, umożliwiają także bliższe poznanie złożonego procesu wtryskiwania. Współczynnik rozszerzalności jest szczególnie istotny podczas wypełniania gniazda formującego formy wtryskowej ciekłym polimerem, a współczynnik ściśliwości - podczas fazy docisku procesu wtryskiwania.

Oceniając przydatność wybranych modeli matematycznych, w postaci termodynamicznego równania stanu, do obliczania współczynnika rozszerzalności cieplnej oraz współczynnika ściśliwości w zależności od ciśnienia i temperatury można stwierdzić, że najlepsze rezultaty można uzyskać przy zastosowaniu równania Inverse-Volume.

5.3. Zakończenie

Wyniki badań teoretycznych, symulacyjnych oraz doświadczalnych, przedstawione w ramach niniejszej rozprawy, wskazują na wpływ wielu czynników na zależności pomiędzy ciśnieniem, objętością właściwą a temperaturą wtryskiwanych polimerów termoplastycznych, a tym samym na właściwości, strukturę, kształt i wymiary wyprasek. Właściwa interpretacja przemian fizycznych, jakim podlega polimer pod wpływem tych warunków umożliwia efektywne wykorzystanie zależności p - v - T do sterowania procesem, a również do jego optymalizacji i symulacji. Jak wynika z przeprowadzonych badań nie jest to zadaniem łatwym, ale koniecznym ze względu na coraz wyższe wymagania stawiane wytworom, przy jednoczesnym i ciągłym dążeniu do podnoszenia efektywności procesu przetwórstwa.

W celu efektywnego wykorzystania zależności p - v - T w procesie wtryskiwania należy uwzględniać warunki, w jakich polimer jest przetwarzany. Warunki przetwórstwa, o wartościach liczbowych z górnych zalecanych zakresów, powodują bowiem degradację mechaniczną polimeru, a w konsekwencji zmiany w jego strukturze i właściwościach.

Rezultaty badań oraz wynikające z nich wnioski i ustalenia dają możliwość ich wykorzystania w dalszych pracach o podobnym charakterze oraz mogą wskazywać na kierunki przyszłych badań, takich jak na przykład:

- rozwój konstrukcji urządzeń badawczych umożliwiających prowadzenie pomiarów zmian objętości właściwej przy dużych szybkościach ochładzania polimerów z uwzględnieniem przemian fazowych i zmian ich struktury, co pozwoli na wykorzystanie, w badaniach symulacyjnych i optymalizacyjnych procesu, zależności p - v - T odniesionych do rzeczywistych warunków wtryskiwania,
- badania symulacji dynamicznych, które umożliwiłyby analizę zjawisk fizycznych i chemicznych zachodzących w polimerze przetwarzanym na poziomie cząsteczkowym, co może spowodować szersze zastosowanie termodynamicznych równań stanu, szczególnie teoretycznych, w modelowaniu wtryskiwania.

Przedstawiona w rozprawie metodyka badań może być wykorzystana w dalszych badaniach.

Mając na uwadze skomplikowany charakter przedstawionych zjawisk i procesów, a co za tym idzie wiele nie rozwiązanych problemów zwią-

zanych z zagadnieniami rozprawy, praca niniejsza stanowi pewną zamkniętą całość i można przyjąć, że jest skromnym, ale istotnym wkładem w lepsze poznanie procesów zachodzących w polimerze podczas wtryskiwania, zwłaszcza w fazie docisku i ochładzania wypraski w gnieździe formującym.

Wyniki tej rozprawy mogą być pomocne przy badaniach symulacyjnych wtryskiwania oraz opracowywaniu algorytmów zmierzających do optymalizacji procesu i ich inżynierskich zastosowań.

LITERATURA

- [1] Agrawal, A. R., Pandelidis I. O., Pecht M.: Injection-Molding Process Control – a Review. *Polymer Engineering and Science* 1987, 27, s. 1345.
- [2] Alexandrou A. N., Ahmed A.: Injection Molding Using a Generalized Eulerian Lagrangian Formulation. *Polymer Engineering and Science* 1993, 33, s. 1055.
- [3] Atkinson K. E.: *An Introduction to Numerical Analysis*. John Wiley & Sons, New York 1989.
- [4] Avrami M.: Kinetics of phase change. I. General theory. *Journal of Chemical Physics* 1939, 7, s. 1103.
- [5] Avrami M.: Kinetics of phase change. II. Transformation – time relations for random distribution of nuclei. *Journal of Chemical Physics* 1940, 8, s. 212.
- [6] Batch G.: Extension of 2^{1/2}D Control Volume Methods for Transverse Flow at Sprues, Gates and Junctions. *International Polymer Processing* 1998, 12, s. 257.
- [7] Beret S., Prausnitz J. M.: Densities of liquid polymers at high pressure. Pressure-volume-temperature measurements for polyethylene, polyisobutylene, poly(vinyl acetate), and poly(dimethylsiloxane) to 1 kbar. *Macromolecules* 1975, 8, s. 536.
- [8] Beret S., Prausnitz J. M.: A generalized van der Waals equation for polymers and other fluids. *Macromolecules* 1975, 8, s. 878.
- [9] Beret S., Prausnitz J. M.: Perturbed chain theory: an equation of state for fluids containing small and large molecule. *AIChE Journal* 1975, 21, s.1123.
- [10] Bikas A., Pantelelis N., Kanarachos A.: Computational tools for the optimal design of the injection moulding process. *Journal of Materials Processing Technology* 2002, 122, s. 112.
- [11] Bociaga E.: Wpływ temperatury formy i prędkości wtryskiwania na wybrane właściwości wyprasek polietylenowych. *Polimery* 2000, 45, s. 883.

-
- [12] Bociąga E.: Procesy determinujące przepływ tworzywa w formie wtryskowej i jego efektywność. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej. Częstochowa 2001.
- [13] Bociąga E., Sikora R., Samujło B.: Crystallinity and Thermodynamical Equation of State of Injection-Moulded Polyethylene Specimens. The Polymer Processing Society, Regional Meeting, Antalya-Türkiye 2001, s. 375.
- [14] Bociąga E., Samujło B.: Wpływ rozwiązania układu doprowadzającego polietylen do gniazda formy wtryskowej na jego termodynamiczne równanie stanu. Archiwum nauki o materiałach 2001, 22, s. 129.
- [15] Bociąga E., Sikora R.: Kryteria podobieństwa przepływów tworzyw polimerowych w zimnych kanałach form wtryskowych. Polimery 2004, 49, s. 36.
- [16] Bociąga E., Kowalska B., Samujło B.: The Influence of Mold Temperature on Morphology and Thermodynamic Equation of State of Polypropylene. The Polymer Processing Society, Annual Meeting and 20th Anniversary Celebration, Akron 2004, s. 198.
- [17] Bociąga E., Sikora R., Kowalska B.: The Effect of Cavity Filling Conditions on Structure of Injection Molded Parts, (w:) Nowe kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw sztucznych. Praca Zbiorowa. Wyd. Politechniki Poznańskiej. Poznań 2004, s.141.
- [18] Bogucki M., Płaska S., Stączek P.: Techniki eksperymentalne w optymalizacji procesu wtryskiwania tworzyw termoplastycznych – skurcz wtórny wyprasek. Polimery 2003, 48, s. 714.
- [19] Boublik T.: Hard sphere equation of state. AICHE Journal 1970, 19, s. 167.
- [20] Boublik T.: Hard convex body equation of state. Journal of Chemical Physics 1975, 63, s. 4084.
- [21] Boublik T., Nezbeda I.: Equation of state for hard dumbbells. Chemical Physics Letters 1977, 46, s. 315.
- [22] Boublik T.: Equation of state of hard body fluids. Molecular Physics 1986, 59, s. 371.
- [23] Boublik T.: Equation of state of linear fused hard-sphere models. Molecular Physics. 1989, 68, s.191.
- [24] Boublik T., Vega C., Diaz-Pena M.: Equation of state of chain molecules. Journal of Chemical Physics 1990, 93, s. 730.
- [25] Brannock G. R., Sanchez I. C.: Off-lattice van der Waals equations of state for polymer liquids. Macromolecules 1993, 26 s. 4970.

-
- [26] Brucato V., Piccarolo S., La Carrubba V.: An experimental methodology to study polymer crystallization under processing conditions. The influence of high cooling rates. *Chemical Engineering Science* 2002, 57, s. 4129.
 - [27] Buchmann M., Theriault R., Osswald T. A.: Polymer Flow Length Simulation During Injection Mold Filling. *Polymer Engineering and Science* 1997, 37, s. 667.
 - [28] Callies H., Kech A., Waschitschek K., Eyerer P.: Simulation of Injection Moulding Process for Examination of 3D Effects. The Polymer Processing Society, 15th European Meeting 'S Hertogenbosch 1999, s. 82.
 - [29] Capt L.: Pressure-Volume-Temperature Behavior and the Effect of Pressure on Crystallization Kinetics of Polyethylene Resins. MEng Thesis, McGill University, Montreal 1999.
 - [30] Capt L., Kamal M. R.: The Pressure-Volume-Temperature Behavior Polyethylene Melts. *International Polymer Processing* 2000, 1, s. 83.
 - [31] Carnahan N. F., Starling K. E.: Equation of state of nonattracting rigid sphere. *Journal of Chemical Physics* 1969, 51, s. 635.
 - [32] Carnahan N. F., Starling K. E.: Intermolecular repulsion and the equation of state for fluids. *AIChE Journal* 1972, 18, s.1184.
 - [33] Carreau P. J., De Kee D.C.R., Chhabra R. P.: *Rheology of Polymeric Systems. Principles and Applications*. Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York 1997.
 - [34] Chan T. V., Shyu G. D., Isayev A. I.: Master Curve Approach to Polymer Crystallization Kinetics. *Polymer Engineering and Science* 1995, 35, s. 733.
 - [35] Chan T. V., Isayev A. I.: Quiescent Polymer Crystallization: Modeling and Measurements. *Polymer Engineering and Science* 1994, 34, s. 461.
 - [36] Chang R. Y., Chen C. H., Su K. S.: Modifying the Tait Equation with Cooling-Rate Effects to Predict the Pressure-Volume-Temperature Behaviors of Amorphous Polymers: Modeling and Experiments. *Polymer Engineering and Science* 1996, 36, s. 1789.
 - [37] Chen B. S., Liu W. H.: Numerical Simulation of the Post-Filling Stage in Injection Molding with a Two-Phase Model. *Polymer Engineering and Science* 1994, 34, s. 835.

-
- [38] Chiang H. H., Hieber C. A., Wang K. K.: A Unified Simulation of the Filling and Postfilling Stages in Injection Molding. Part I: Formulation. Part II: Experimental Verification. *Polymer Engineering and Science* 1991, 31, s. 116, s. 125.
- [39] Chiu Ch. P., Shin M. Ch., Wei J. H.: Dynamic Modeling of the Mold Filling Process in an Injection Molding Machine. *Polymer Engineering and Science* 1991, 31, s. 1417.
- [40] Choi Ch.-H., White J. L.: Correlation and Modeling of the Occurrence of Different Crystalline Forms of Isotactic Polypropylene as a Function of Cooling Rate and Uniaxial Stress in Thin and Thick Parts. *Polymer Engineering and Science* 2000, 40, s. 645.
- [41] C-Mold Design Guide. A Resource for Plastics Engineers. C-Mold Ithaca, New York 1998.
- [42] C-Mold Reference Manual. C-Mold Ithaca, New York 1997.
- [43] Coccorullo I., Pantani R., Titomanlio G.: Crystallization kinetics and solidified structure in iPP under high cooling rates. *Polymer* 2003, 44, s. 307.
- [44] De Kee D., Chan Man Fong C. F., Sun N.: Useful Rheological Models for Industrial Applications. The Polymer Processing Society, 15th European Meeting 'S Hertogenbosch 1999, s. 151.
- [45] Dee G.T., Walsh D.J.: Equations of state for polymer liquids. A modified cell model equation of state for polymer liquids. *Macromolecules* 1988, 21, s. 811, s. 815.
- [46] Diakun J.: Procedury obliczeniowe. Symulacja, optymalizacja i obliczenia konstrukcyjne. *Polimery* 1999, 44, s. 390.
- [47] Donovan R. C.: A theoretical melting model for a reciprocating-screw injection molding machine. *Polymer Engineering and Science* 1971, 11, s. 361.
- [48] Douven L.F.A., Baaijens F.P.T., Meijer H.E.H.: The Computation of Properties of Injection-Moulded Products. *Progress in Polymer Science* 1995, 20, s. 403.
- [49] Duby R., Bell A. C., Gupta Y. P.: Control of Plastic Melt Temperature: a Multiple Input Multiple Output Model Predictive Approach. *Polymer Engineering and Science* 1997, 37, s. 1550.
- [50] Evans U. R.: The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals. *Transactions of the Faraday Society* 1945, 41, s. 365.
- [51] Ferguson J., Kemblowski Z.: Reologia stosowana płynów. Wyd. Marcus, Łódź 1995.

-
- [52] Flory J. E., Orwoll R. A., Vrij A.: Statistical thermodynamics of chain molecule liquids. I. An equation of state for normal paraffin hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society* 1964, 86, s. 3507.
 - [53] Gadalski R.: Nowa metoda wyznaczania charakterystyk p_vT dla tworzyw częściowo krystalicznych. *TS Raport* 1998, 7, s. 31.
 - [54] Gałęski A., Piórkowska E.: Computer Simulation of Three Dimensional Spherulite Growth. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 1981, 19, s. 731.
 - [55] Gałęski A., Piórkowska E.: Localized Volume Deficiencies as the Effect of Spherulite Growth. I. The Two-Dimensional Case. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 1983, 21, s. 1299.
 - [56] Gao F., Patterson W. I., Kamal M.R.: Self-tuning Cavity Pressure Control of Injection Molding Process. *Advances in Polymer Technology* 1994, 13, s. 111.
 - [57] Gdula S. J.: *Podstawy techniki cieplnej*. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1976.
 - [58] Gissing K., Knappe W.: Zum optimalen Nachdruckverlauf beim Spritzgießen thermoplastischer Kunststoffe. *Kunststoffe* 1983, 73, s. 241.
 - [59] Greene J. P.: Numerical Analysis of Injection Molding of Glass Fiber Reinforced Thermoplastics. Part I: Injection Pressures and Flow. *Polymer Engineering and Science* 1997, 37, s. 590.
 - [60] Grindstaff D. A., Griskey R. G.: Pressure-volume-temperature behavior of polyisobutylene. *Journal of Applied Polymer Science* 1968, 12, s. 1986.
 - [61] Guo J., Narh K. A.: Computer Simulation of Stress-induced Crystallization in Injection Molded Thermoplastics. *Polymer Engineering and Science* 2001, 41, s. 1996.
 - [62] Guo X., Isayev A. I.: Residual Stresses and Birefringence in Injection Molding of Semicrystalline Polymer. Part I, II. *International Polymer Processing* 1999, 14, s. 377, s. 387.
 - [63] Guo X., Isayev I., Demiray M.: Crystallinity and Microstructure in Injection Moldings of Isotactic Polypropylenes. Part I: A New Approach to Modeling and Model Parameters. Part II: Simulation and Experiment. *Polymer Engineering and Science* 1999, 39, s. 2096, s. 2132.

- [64] Han S., Wang K. K.: Shrinkage Prediction for Slowly-Crystallizing Thermoplastic Polymers in Injection Molding. *International Polymer Processing* 1997, 12, s. 228.
- [65] Han S., Wang K. K.: Use of the Fast-cool pvT Data for Shrinkage Analysis in Injection Molding. *International Polymer Processing* 2002, 17, s. 67.
- [66] Hang W. A., Griskey R. G.: Pressure-volume-temperature behavior of nylon 610. *Journal of Applied Polymer Science* 1966, 10, s. 1475.
- [67] Hartmann B., Haque M. A.: Equation of state for polymer liquids. *Journal of Applied Polymer Science* 1985, 30, s. 1553.
- [68] Haupt T.: *Podstawy termodynamiki*. Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Kraków 1980.
- [69] He W., Zhang Y. F., Lee S., Fuj J.Y.H., Nee A.Y.C.: Automated Process Parameter Resetting for Injection Molding: a Fuzzy-neuro Approach. *Journal of Intelligent Manufacturing* 1998, 9, s. 17.
- [70] Heneczkowski M., Sienko T.: Optymalizacja wtryskiwania wybranej kształtki z zastosowaniem symulacji za pomocą programu I-DEAS MS 6.0. (w:) *Materiały polimerowe i ich przetwórstwo*. Praca zbiorowa. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2000.
- [71] Hieber C. A.: Correlations for the quiescent crystallization kinetics of isotactic polypropylene and poly(ethylene terephthalate). *Polymer* 1995, 36, s. 1455.
- [72] Hieber C., A.: Modelling the pvT Behavior of Isotactic Polypropylene. *International Polymer Processing* 1997, 12, s. 249.
- [73] Hobbs C. B., Brown C. S.: Pressure/Volume/Temperature (PVT) Behaviour of Polymers During Rapid Cooling. *The Polymer Processing Society, 15th European Meeting 'S Hertogenbosch* 1999, s. 89.
- [74] Hoffman J. D., Davis G. T., Lauritzen J. I.: *Treatise on Solid State Chemistry: Crystalline and Non-crystalline Solids*, Vol. 3, J. B. Hannay, ed., Plenum, New York 1976.
- [75] Hofman T.: *Termodynamika molekularna*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2002.
- [76] Huang S. J., Lee T. H.: Application of Neural Networks in Injection Molding Process Control. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2003, 21, s. 956.
- [77] Hudson J. B.: *Thermodynamics of materials*. John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore 2000.

-
- [78] Jansen K. M. B., van Dijk D. J., Burgers E. V.: Experimental Validation of Shrinkage Prediction for Injection Molded Products. *International Polymer Processing* 1998, 13, s. 99.
 - [79] Jansen K. M. B.: Measurement and Prediction of Anisotropy in Injection Moulded PP Products. *International Polymer Processing* 1998, 13, s. 309.
 - [80] Jansen K. M. B., van Dijk D. J., Keizer K. P.: Warpage of Injection Moulded Plates and Corner Products. *International Polymer Processing* 1998, 13, s. 417.
 - [81] Johannaber F.: *Injection Molding Machines*. Carl Hanser Verlag. Munich-Vienna 1983.
 - [82] Johannaber F.: a) *Kunststoffe Maschiner Führer*. Carl Hanser Verlag, Munich-Vienna 1992, b) *Wtryskarki – Poradnik użytkownika*. Wydawnictwo Plastech, Warszawa 2000.
 - [83] Kalinowski E.: *Termodynamika*. Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1994.
 - [84] Kamal M. R., Kenig S.: *The Injection Molding of Thermoplastics. Part I: Theoretical Model. Part II: Experimental Test of the Model*. *Polymer Engineering and Science* 1972, 12, s. 294, s. 302.
 - [85] Kamal M. R., Levan N.T.: Comparison between some empirical equation of state for polymers. *Polymer Engineering and Science* 1973, 13, s. 131.
 - [86] Kamal M. R., Lafleur P. G.: Computer Simulation of Injection Molding. *Polymer Engineering and Science* 1982, 22, s. 1066.
 - [87] Kamal M. R., Patterson W.I., Couley N., Abu Fara D., Lohfink G.: Dynamics and Control of Pressure in the Injection Molding. *Polymer Engineering and Science* 1987, 27, s.1403.
 - [88] Kamal M. R., Huang T.: Morphological Observations in Injection Molding of Thermoplastics. *The Polymer Processing Society, North American Meeting, Toronto* 1998, s. 64.
 - [89] Karl V. H.: High-pressure dilatometer for determining important material properties for processing. *Kunststoffe German Plastics* 1978, 68 s.23.
 - [90] Kaul B. K., Donohue M. D., Prausnitz J. M.: Henry's constants and second virial coefficients from perturbed-hard-chain theory. *Fluid Phase Equilibria* 1980, 4, s. 171.
 - [91] Kazmer D., Barkan P.: Multi-Cavity Pressure Control in the Filling and Packing Stages of the Injection Molding Process. *Polymer Engineering and Science* 1997, 37, s. 1865.

-
- [92] Kembłowski Z.: Reometria płynów nienewtonowskich. WNT, Warszawa 1973.
- [93] Kennedy P.: Flow Analysis of Injection Molds. Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York 1995.
- [94] Klamka J.: Metody numeryczne. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2004.
- [95] Konzepte für die Verfahrensoptimierung. Materiały firmy Battenfeld.
- [96] Koppelman J. F., Fleischmann E.: Injection Moulding of Polypropylene. Kunststoffe German Plastics 1988, 78, s. 16.
- [97] Koszkuł J., Gnatowski A.: Wpływ parametrów wtryskiwania na skurcz przetwórczy kompozytów mieszaniny PA/PP z włóknem szklanym. (w:) Materiały polimerowe i ich przetwórstwo. Praca zbiorowa. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2000, s. 104.
- [98] Koszkuł J., Nabiałek J., Koszkuł M.: Symulacja wypełnienia gniazda formy wtryskowej z wykorzystaniem programu Moldflow Plastic Insight, (w:) Materiały polimerowe i ich przetwórstwo. Praca zbiorowa. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2000, s. 203.
- [99] Koszkuł J., Postawa P.: Kontrola jakości i nadzór procesu wtryskiwania z wykorzystaniem metod statystycznych. (w:) Materiały polimerowe i ich przetwórstwo. Praca zbiorowa. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002.
- [100] Kowalska B., Sikora R.: Experimental Method of Calculating Thermodynamic Equation of State for Polymers. VII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna nt. Nowe kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw sztucznych, Rydzyna 1998, s. 131.
- [101] Kowalska B., Samujło B., Jachowicz T.: The Influence of Aluminium Hydroxide on the Form of Spencer and Gilmore Thermodynamic Equation of State for Polymers, The Polymer Processing Society, 15th European Meeting 'S Hertogenbosch 1999, s. 145.
- [102] Kowalska B., Sikora R.: The Influence of the Cooling Time of the Injection Moulded Parts on PVT Behaviour. The Polymer Processing Society, 17th Annual Meeting, Montreal 2001, s. 149.
- [103] Kowalska B.: Termodynamiczne równania stanu polimerów a procesy przetwórcze. Polimery 2002, 3, s. 166.

- [104] Kowalska B.: Termodynamiczne równanie stanu polipropylenu w zależności od czasu ochładzania wyprasek wtryskowych. VII Profesorskie Warsztaty Naukowe nt. Przetwórstwo tworzyw polimerowych, Poznań-Puszczykowo 2002, s. 39.
- [105] Kowalska B., Sikora R.: Wpływ czasu ochładzania wyprasek wtryskowych na termodynamiczne równanie stanu. *Polimery* 2003, 5, s. 359.
- [106] Kowalska B.: Wpływ wybranych parametrów wtryskiwania na współczynnik ściśliwości oraz rozszerzalności cieplnej polipropylenu. VIII Profesorskie Warsztaty Naukowe nt. Przetwórstwo tworzyw polimerowych. Koszalin – Darłówek 2003, s. 53.
- [107] Kowalska B., Sikora J. W., Xu Z.,: Application of the Tait Equation of State to Injection Molding Process, (w:) Nowe kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw sztucznych. Praca zbiorowa. Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 2004, s. 174.
- [108] Kowalska B.: Oddziaływanie ciśnienia wtryskiwania na objętość właściwą polietylenu. IX Profesorskie Warsztaty Naukowe nt. Przetwórstwo tworzyw polimerowych, Szczecin- Dziwnówek, 2004, s. 37.
- [109] Kowalska B.: The Effect of Injection Pressure on Specific Volume and Course of Pressure in Mold Cavity of Low Density Polyethylene. The Polymer Processing Society, Annual Meeting and 20th Anniversary Celebration, Akron 2004, s.197.
- [110] Kowalska B.: Współczynnik rozprężliwości cieplnej polimerów. (w:) Materiały polimerowe i ich przetwórstwo. Praca zbiorowa. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004, s. 354.
- [111] Kowalska B., Samujło B.: Wpływ wielokrotnego przetwórstwa na właściwości termodynamiczne polipropylenu. X Profesorskie Warsztaty Naukowe nt. Przetwórstwo tworzyw polimerowych, Kazimierz Dolny 2005, s. 39.
- [112] Kuczmazewski J.: Niektóre problemy metodologiczne oceny właściwości adhezyjnych warstwy wierzchniej tworzyw. *Polimery* 2001, 46, s. 792.
- [113] Kwiecień J.: Kontrola ciśnienia wewnątrz formy - warunk produkcji jakościowej. (w:) Technologie wtryskiwania. Praca zbiorowa. Plastech, Warszawa 2000.
- [114] Lackowski B.: Czynniki wpływające na dokładność wymiarową wyprasek wtryskowych. *Mechanik* 1982, 8-9, s. 479.

- [115] Lau H. C. W., Wong T. T., Pun K. F.: Neural-fuzzy Modeling of Plastic Molding Machine for Intelligent Control. *Experts Systems with Applications* 1999, 17, s. 33.
- [116] Lee Ho-S.: Finite Element Analysis for the Flow Characteristics along the Thickness Direction in Injection Molding. *Polymer Engineering and Science* 1997, 37, s. 559.
- [117] Lennard – Jones J. E., Devonshire A. F.: Critical phenomena in gases. *Proceedings of the Royal Society* 1937, A 163, s. 53.
- [118] Lin H., Chen J. T., Lee M. J.: A cubic perturbed hard-chain equation of state. *Fluid Phase Equilibria* 1996, 126, s. 29.
- [119] Lipshitz S. D., Lavie R., Tadmor Z.: A Melting Model for Reciprocating Screw Injection-molding Machines. *Polymer Engineering and Science* 1974, 14, s. 553.
- [120] Liyong Yu L., Lee J., Koelling K. W.: Flow and Heat Transfer Simulation of Injection Molding with Microstructures. *Polymer Engineering and Science* 2004, 44, s. 1866.
- [121] Lyons C.G.: A simple equation of state for dense fluid. *Journal of Molecular Liquids* 1996, 69, s. 269.
- [122] Łączyński B.: *Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje i własności.* WNT, Warszawa 1982.
- [123] Madejski J.: *Termodynamika Techniczna.* Wyd. Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1984.
- [124] McKinney J.E., Simha R.: Thermodynamics of the densification process for polymer glasses. *Journal of Research* 1977, 81, s. 283.
- [125] Menges G., Thienel P.: Eine Messvorrichtung zur Aufnahme von p-v-T Diagrammen bei praktischen Abkühlgeschwindigkeiten. *Kunststoffe* 1975, 65, s. 696.
- [126] Menges G., Thienel P.: Pressure-Specific Volume-Temperature Behavior of Thermoplastics Under Normal Processing Conditions. *Polymer Engineering and Science* 1977, 17, s. 758.
- [127] Menges G.: *Spritzgiessen.* Hanser Verlag, Wien 1979.
- [128] Michaeli W., Lauterbach M.: The pmT Optimisation Procedure-Consequence of the p-v-T Konzept for Holding-pressure Control. *Kunststoffe German Plastics* 1988, 78, s.16.
- [129] Michaeli W., Galuschka S.: Auslegen von Heisskanalwerkzeugen mit Cadmould, Teil 2. *Plastverarbeiter* 1995, 46, s. 52.
- [130] Michaeli W., Niggemeier P.: Better Simulation of Shrinkage and Warpage. *Kunststoffe Plast Europe* 1999, 89, s. 17.

-
- [131] Michaeli W., Hoffmann S., Kratz M., Webelhaus K.: Simulation Opportunities by a Three-dimensional Calculation of Injection Molding based on the Finite Element Method. *International Polymer Processing* 2001, 16, s. 398.
- [132] Min B. H.: A study on Quality Monitoring of Injection-molded Parts. *Journal of Materials Processing Technology* 2003, 136, s. 1.
- [133] Mucha M.: *Polimery a ekologia*. Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź 2002.
- [134] Nakamura K., Katayama K., Amano T.: Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. II. Consideration of the isokinetic condition. *Journal of Applied Polymer Science* 1973, 17, s. 1031.
- [135] Nies E., Stroeks A.: A modified hole theory of polymeric fluids. 1. Equation of state of pure components. *Macromolecules* 1990, 23, s. 4088.
- [136] Olabisi O., Simha R.: Configurational Thermodynamic Properties of Amorphous Polymers and Polymer Melts. II. Theoretical Considerations. *Theoretical Considerations of Amorphous Polymers* 1975, 8, s. 211.
- [137] Osswald T. A., Turng L. S., Gramann P. J.: *Injection Molding Handbook*. Praca zbiorowa. Carl Hanser Verlag, Munich 2002.
- [138] Osswald T. A.: Describing Processing Operations with Models. *Kunststoffe Plast Europe* 2003, 10, s. 41.
- [139] Panayiotou C. Vera J. H.: Statistical thermodynamics of r-mer fluids and their mixtures. *Polymer Journal* 1982, 14, s. 681.
- [140] Pandelidis I., Zou Q.: Optimization of Injection Molding Design. Part I: Gate Location Optimization. *Polymer Engineering and Science* 1990, 30, s. 873.
- [141] Pantani R., Titomanlio G.: Analysis of Shrinkage Development of Injection Moulded Samples. The Polymer Processing Society, Europe/Africa Region Meeting, Gothenburg 1997, p. 3:13.
- [142] Papathanasiou T. D., Kamal M. R.: Filling of a Complex-Shaped Mold with a Viscoelastic Polymer. Part I: The Mathematical Model. *Polymer Engineering and Science* 1993, 33, s. 400.
- [143] Parekh V. S., Danner R. P.: Prediction of Polymer PVT Behavior Using the Group Contribution Lattice-Fluid EOS. *Journal of Polymer Science, Part B Polymer Physics* 1995, 33, s. 395.
- [144] Park J., Kim H.: A new equation of state based on hole theory. *Fluid Phase Equilibria* 1998, 144, s.77.

- [145] Park J., Hong M., Kim H.: A new equation of state based on hole theory: mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 1999, 161, s. 265.
- [146] Park K., Ahn J.: Design of Experiment Considering Two-way Interactions and its Applications to Injection Molding Process with Numerical Analysis. *Journal of Materials Processing Technology* 2004, 146, s. 221.
- [147] Pastine D. J., Warfield R.W.: Simple model for thermal pressure in molten polyethylene. *Polymer* 1981, 22, s. 1754.
- [148] Patel R. M., Spruiell J. E.: Crystallization Kinetics During Polymer Processing – Analysis of Available Approaches for Process Modeling. *Polymer Engineering and Science* 1991, 31, s. 730.
- [149] Piórkowska E., Gałęski A.: Kinytyka krystalizacji Polimerów. Cz. I. Teorie Avramiego i Evansa. Cz.II. Rozwój opisu matematycznego. *Polimery* 1994, 39, s. 333, s. 502.
- [150] Piórkowska E.: Krystalizacja sferolityczna polimerów – modelowanie i symulacja komputerowa. *Polimery* 2001, 46, s. 323.
- [151] Płaska S., Stączek P., Bogucki M.: Komputerowy system pomiarowo-sterujący dla wtryskarek ślimakowych. (w:) *Materiały polimerowe i ich przetwórstwo. Praca zbiorowa.* Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2000, s. 203.
- [152] Płaska S.: Wprowadzenie do statystycznego sterowania procesami technologicznymi. Wyd. Politechniki Lubelskiej, Lublin 2000.
- [153] Polański Z.: *Metody optymalizacji w technologii maszyn.* PWN, Warszawa 1977.
- [154] Polański Z.: *Planowanie doświadczeń w technice.* PWN, Warszawa 1984.
- [155] Połec K.: Sterowanie transputerowe – nowa wartość w technologii wtrysku, (w:) *Kierunki rozwoju technologii wtrysku. Praca zbiorowa.* Plastech, Warszawa 1994.
- [156] Pötsch G., Michaeli W.: *Injection Molding. An Introduction.* Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York 1995.
- [157] Prigogine I., Bellemans A., Mathot V.: *The molecular theory of solutions.* North-Holland, Amsterdam 1957.
- [158] *Processing of Thermoplastics Materials*, praca zbiorowa pod red. E. Bernhardta, Reinhold, New York 1959.
- [159] Progelhof R. C., Throne J. L.: *Polymer engineering principles. Properties, processes, and tests for design.* Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York-Barcelona 1993.

-
- [160] Przygocki W.: Metody fizyczne badań polimerów. PWN, Warszawa 1990.
- [161] Pudlik W.: Wymiana ciepła. Wyd. Uczelniane Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 1974.
- [162] pvT 100 Operation Manual. SWO Polymertechnik GmbH
- [163] Quach A., Simha R.: Pressure-volume-temperature and transitions of amorphous polymers; polystyrene and poly(ortomethylstyrene). Journal of Applied Physics 1971, 42, s. 4592.
- [164] Rao K., Griskey R.G.: An equation of state for molten polymers. Journal of Applied Polymer Science 1973, 17, s. 3293.
- [165] Redlich O., Kwong J. N. S.: On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State: Fugacities of Gaseous Solutions. Chemical Reviews 1949, 44, s. 233.
- [166] Rheinfeld D., Jensen R.: Anwendung von Prozeßregel- und -steuergeräten bei der Spritzgieß-Verarbeitung. Kunststoffe 1975, 65, s. 448.
- [167] Rodgers P. A.: Pressure-volume-temperature relationships for polymeric liquids: a review of equations of state and their characteristic parameters for 56 polymers. Journal of Applied Polymer Science 1993, 48, s. 1061.
- [168] Rosato D., Rosato D.: Injection Molding Handbook. Chapman & Hall, New York 1995.
- [169] Ross C., Malloy R., Chen S. J.: Melt viscosity monitoring as a measure of melt quality in injection molding. In SPE ANTEC Annual Technical Conference 1990, s. 243.
- [170] Rutkowska D., Piliński M., Rutkowski L.: Sieci neuronowe, algorytmy genetyczne i systemy rozmyte. PWN, Warszawa 1997.
- [171] Sado J.: Wybrane zagadnienia termodynamiki. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997.
- [172] Samujło B., Kowalska B.: Termodynamiczne równanie stanu polietylenu modyfikowanego antypirenami bezhalogenowymi. VIII Profesorskie Warsztaty Naukowe nt. Przetwórstwo tworzyw polimerowych. Koszalin - Darłowo 2003, s. 81.
- [173] Sanchez I.C., Lacombe R.H.: An Elementary Molecular Theory of Classical Fluids. Pure fluids. Journal of Physical Chemistry 1976, 80, s. 2352.

- [174] Sanchez I.C., Lacombe R.H.: An Elementary Equation of State for Polymer Liquids. *Journal of Polymer Science, Part C - Polymer Letters* 1977, 15, s. 71.
- [175] Sanchez I. C., Cho J. Chen W. J.: Universal Response of Polymers, Solvents, and Solutions to Pressure. *Macromolecules* 1993, 26, s. 4234.
- [176] Sanchez I. C., Cho J.: A universal equation of state for polymer liquids. *Polymer* 1995, 36, s. 2929.
- [177] Sanschagrin B.: Process control of injection molding. *Polymer Engineering and Science* 1983, 23, s. 431.
- [178] Sato Y., Hashiguchi H., Takishima S., Masuoka H.: Prediction of PVT properties of polymer melts with a new group-contribution equation of state. *Fluid Phase Equilibria* 1997, 144, s. 427.
- [179] Shelesh-Nezhad K., Siores E.: An Intelligent System for Plastic Injection Molding Process Design. *Journal of Materials Processing Technology* 1997, 63, s. 458.
- [180] Sikora R.: Wpływ parametrów wtryskiwania na strukturę wyprasek z polietylenu. *Prace Instytutu Technologii i Eksploatacji Maszyn, seria B, nr 9, Lublin* 1983, s. 41.
- [181] Sikora R.: Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje, właściwości i struktura. *Wyd. Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin* 1991.
- [182] Sikora R.: Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych. *Wyd. Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin* 1992.
- [183] Sikora R.: Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych. *WE, Warszawa* 1993.
- [184] Sikora R.: Termiczne równanie stanu polimerów. (w:) *Postęp w przetwórstwie tworzyw sztucznych. Praca zbiorowa. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa* 1997.
- [185] Sikora J. W., Kowalska B.: Some aspects of Spencer and Gilmore thermodynamic equation of state. *Archiwum nauki o materiałach* 1998, 19, s. 115.
- [186] Sikora R., Kowalska B., Xu Z.: Speed of the Screw and Thermal Equation of State of Autothermally Extruded Polyethylene. *The Polymer Processing Society, 14th Annual Meeting, Yokohama* 1998, s. 333.
- [187] Sikora R., Jachowicz T.: Komputerowa metoda wyznaczania stałych termicznego równania stanu polimerów Spencera i Gilmore'a. *Przetwórstwo tworzyw* 1999, 5, s. 429.

-
- [188] Sikora R., Bociaga E.: Wybrane zagadnienia przepływu tworzywa w formie wtryskowej. *Polimery* 2003, 48, s. 100.
- [189] Sikora R., Bociaga E.: Podobieństwo przepływów tworzyw polimerowych w kanałach narzędzi przetwórczych. *Polimery* 2003, 48, s. 753.
- [190] Simha R., Somcynsky T.: On the statistical Thermodynamics of spherical and chain molecule fluids. *Macromolecules* 1969, 2, s. 342.
- [191] Simha R., Wilson P.S., Olabisi O.: Pressure-volume-temperature properties of amorphous polymers: empirical and theoretical predictions. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 1973, 251, s. 402.
- [192] Simha R., Utracki L.A., Garcia-Rejon A.: Pressure-volume-temperature relations of poly- ϵ -caprolactam and its nanocomposite. *Composite Interfaces* 2001, 8, s. 345.
- [193] Smorawiński A.: Podstawy optymalizacji procesu wtrysku (cz.I), (cz.II). *Mechanik* 1982, 5, s. 299, 7, s. 409.
- [194] Smorawiński A.: *Technologia wtrysku*. WNT, I Wyd. Warszawa 1970, II Wyd. Warszawa 1989.
- [195] Smud S. M., Harper D. O., Deshpande B., Leffew K. W.: Advanced Process Control for Injection Molding. *Polymer Engineering and Science* 1991, 31, s. 1081.
- [196] Speight R. G., Coates P. D., Hull J. B., Peters C.: In-line process monitoring for injection moulding control. *Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers, Part E* 1997, 211, s. 115.
- [197] Spencer R. S., Gilmore G. D.: Equation of state for polystyrene. *Journal of Applied Physics* 1949, 20, s. 502.
- [198] Spencer R. S., Gilmore G. D.: Some Flow Phenomena in the Injection Molding of PS. *Journal of Colloid Science* 1951, 6, s. 118.
- [199] Staniszewski B.: *Wymiana ciepła. Podstawy teoretyczne*. PWN Warszawa 1980.
- [200] Stączek P.: Zadania symulacyjne logiki rozmytej w nadzorowaniu procesu wtryskiwania tworzyw, (w:): *Teka komisji budowy i eksploatacji maszyn, elektrotechniki, budownictwa*. Praca zbiorowa, Lublin 2003, s. 169.
- [201] Stączek P.: *Zautomatyzowana metoda diagnozowania i korygowania procesu wtryskiwania tworzyw termoplastycznych*. Rozprawa doktorska, Lublin 2004.
- [202] Steiner U.: Sterowanie wtryskarek serii C i MC firmy Krauss-Maffei. *TS Raport* 1999, 9, s. 4.

- [203] Sterzynski T., Huilier D.: Suport d'Enseignement en Mise en Oeuvre des Polymeres. Ecole d'Application des Hauts Polymères, Strasbourg 1990.
- [204] Szarawara J.: Termodynamika chemiczna stosowana. WNT, Warszawa 1997.
- [205] Szlezyngier W.: Tworzywa sztuczne. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996.
- [206] Szydłowski W., Brzozowski R.: Model matematyczny procesu wypełniania form wtryskowych przez termoplastyczne tworzywa sztuczne. Polimery 1984, 29, s. 110.
- [207] Tadmor Z., Lipshitz S. D., Lavie R.: Dynamic model of a plasticating extruder. Polymer Engineering and Science 1974, 14, s. 112.
- [208] Tait P.G.: Physics and chemistry of the voyage of H.M.S. Challenger. University Press, Cambridge 1888.
- [209] Tan V., Kamal M. R.: Morphological zones and orientation in injection-molded polyethylene. Journal of Applied Polymer Science 1978, 22, s. 2341.
- [210] Tanguy P. A., Grygiel J. M.: A Slightly Compressible Transient Finite Element Model of the Packing Phase in Injection Molding. Polymer Engineering and Science 1993, 33, s. 1229.
- [211] Теплофизические и реологические характеристики и коэффициенты трения наполненных термопластов. Справочник. Наукова Думка, Киев 1983.
- [212] Thienel P., Schmidt L.: Kenndaten für Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe Teil 1 Thermodynamik. Hanser 1979.
- [213] Titomanlio G., Speranza V., Brucato V.: On the Simulation of Thermoplastic Injection Molding Process. International Polymer Processing 1997, 12, s. 45.
- [214] Tucker L.Ch: Fundamentals of computer modeling for polymer processing. Carl Hanser Verlag, Munich-Vienna-New York 1989.
- [215] Utracki L.A., Simha R.: Analytical representation of solutions to lattice-hole theory. Macomolecular Theory and Simulations 2001, 10, s. 17.
- [216] Van der Beek M.H.E., Peters G.W.M, Meijer H.E.H. A Dilatometer to Measure the Influence of Cooling Rate and Melt Shearing on Specific Volume. International Polymer Processing 2005, 20, s.111.
- [217] van der Waals J. D.: Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeïstoffestand. PhD Thesis, University of Leiden, 1873.

-
- [218] van Krevelen D. W.: Properties of Polymers, Their Estimation and Correlation with Chemical Structure, Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions, 3rd edn. Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [219] Verhoyen O., Dupret F.: A Simplified Method for Introducing the Cross Viscosity Law in the Numerical Simulation of Hele Shaw Flow. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 1998, 74, s. 25.
- [220] VerWeyst B. E., Tucker III Ch. L., Foss P. H., O’Gara J. F.: Fiber Orientation in 3-D Injection Molded Features: Prediction and Experiment. The Polymer Processing Society, 15th European Meeting ‘S Hertogenbosch 1999, s. 85.
- [221] Wang W., Liu X., Zhong Ch. Twu Ch. H., Coon J. E.: Group contribution simplified hole theory equation of state for liquid polymers and solvents and their solutions. *Fluid Phase Equilibria* 1998, 144, s. 23.
- [222] Weidlich U., Gmehling J.: A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ_{∞} . *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1987, 26, s.1372.
- [223] Whitaker H.L., Griskey R.G.: A generalized equation of state for polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 1967, 11, s. 1001.
- [224] Wilczyński K.: Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych. WNT, Warszawa 2001.
- [225] Wilczyński K.: System CADMOULD-3D komputerowego modelowania procesu wtryskiwania tworzyw sztucznych – symulacja fazy wypełniania formy. *Polimery* 1999, 44, s. 407.
- [226] Wiśniewski S.: Termodynamika techniczna. WNT, Warszawa 1995.
- [227] Wiśniewski S., Wiśniewski T. S.: Wymiana ciepła. WNT, Warszawa 1997.
- [228] Woll S. L. B., Cooper D. J.: Pattern-Based Closed-Loop Quality Control for the Injection Molding Process. *Polymer Engineering and Science* 1997, 37, s. 801.
- [229] Wrzesiński Z.: Termodynamika. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa 2002.
- [230] Wunderlich B.: Thermal Analysis. Academic Press, Inc. Boston 1990.
- [231] Yao R. Y. V., Bhattacharya S. N., Kosior E. I., Shanks R. A., Austin C.: Control of moulding defects using programmed injection velocity. *Materials Forum* 1992, 17, s. 247.

- [232] Yu L., Lee L. J., Koelling K. W.: Flow and Heat Transfer Simulation of Injection Molding with Microstructures. *Polymer Engineering and Science* 2004, 44, s. 1866.
- [233] Zawistowski H.: Wykorzystanie zależności p-v-T do prowadzenia procesu wtrysku. *Technologie wtryskiwania i wytłaczania. Praca zbiorowa*. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1988, s. 5.
- [234] Zawistowski Z., Zięba S.: Ustawianie procesu wtrysku. *Plastech*, Warszawa 1995.
- [235] Zawistowski H.: Zabezpieczenie jakości wyprasek przez nadzór procesu wtryskiwania (SPC). *Mechanik* 1997, 2, s. 65.
- [236] Zawistowski H.: Teoria kształtowania właściwości wyrobów w procesie wtryskiwania, (w:) *Stosowanie i przetwórstwo materiałów polimerowych. Praca zbiorowa*. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1998, s. 109.
- [237] Zhong C., Wang W., Lu H.: Simplified hole theory equation of state for polymer liquids. *Fluid Phase Equilibria* 1993, 86, s.137.
- [238] Zhong C., Wang W., Lu H.: Application of the simplified hole theory equation of state to polymer solutions and blends. *Fluid Phase Equilibria* 1994, 102, s. 173.
- [239] Zhong Ch., Wang W., Lu H.: Open cell model equation of state for liquids. 1. P-V-T behavior for liquids and liquid polymers. *Macromolecules* 1994, 27, s. 660.
- [240] Ziabicki A.: Teoria zarodkowania krystalizacji polimerów. Cz. I. Modyfikacje klasycznej teorii zarodkowania. Cz. II. Wielowymiarowa teoria i przykłady jej stosowania. *Polimery* 2000, 45, s. 520, s. 581.
- [241] Zoller P.: The specific volume of poly(4-methylpentene-1) as a function of temperature (30° – 320°C) and pressure (0-2000 kg/cm²). *Journal of Applied Polymer Science* 1977, 21, s. 3129.
- [242] Zoller P.: The specific volume of poly(tetrafluoroethylene) as a function of temperature (30-372°C) and pressure (0-2000 kg/cm²). *Journal of Applied Polymer Science* 1978, 22, s. 633.
- [243] Zoller P.: Analysis of the equation of state of polyolefin melts in terms of the Simha-Somcynsky hole theory. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 1978, 16, s.1491.

-
- [244] Zoller P.: The pressure-volume temperature properties of three well-characterized low-density polyethylenes. *Journal of Applied Polymer Science* 1979, 23, s. 1051.
 - [245] Zoller P.: Analysis of the equation of state of polymer melts in terms of the Ising fluid model. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 1980, 18, s. 157.
 - [246] Zoller P.: pvT relationships and equations of state of polymers (w:) *Polymer handbook*. Springer–Verlag, Berlin-Heidelberg 1989.
 - [247] Żenkiewicz M.: *Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych*. WNT, Warszawa 2000.

PRZETWÓRCZE ASPEKTY TERMODYNAMICZNYCH WŁAŚCIWOŚCI POLIMERÓW TERMOPLASTYCZNYCH

STRESZCZENIE

Przedmiotem monografii jest charakterystyka termodynamicznych właściwości polimerów termoplastycznych oraz zależności pomiędzy ciśnieniem, objętością właściwą a temperaturą (p - v - T), analizowane w aspekcie możliwości ich wykorzystania w procesie wtryskiwania. Na podstawie analizy aktualnego stanu literatury scharakteryzowano najbardziej istotne czynniki mające wpływ na przebieg zależności p - v - T , do których zalicza się szybkość ochładzania, temperaturę, ciśnienie oraz, w przypadku polimerów częściowo krystalicznych, kinetykę krystalizacji. Na podstawie badań symulacyjnych wykazano, że szybkość ochładzania polimeru wpływa istotnie na kształt i wymiary wytworów, co skutkuje powstawaniem różnego skurczu objętościowego i odkształceń przetwórczych wypraski. Głównym celem badań doświadczalnych było podjęcie próby przeprowadzenia analizy wpływu wybranych warunków wtryskiwania, to jest prędkości wtryskiwania oraz ciśnienia docisku na niektóre właściwości termodynamiczne wyprasek z polipropylenu. Wybór tych warunków był podyktowany analizą badań rozpoznawczych, w których zaobserwowano ich największe oddziaływanie na zależność p - v - T . Kolejnym celem była analiza zależności p - v - T oraz wielkości pochodnych termodynamicznego równania stanu, to jest współczynnika rozszerzalności cieplnej oraz współczynnika ściśliwości, aproksymowanego różnymi modelami matematycznymi. Wykazano wpływ prędkości wtryskiwania oraz ciśnienia docisku na przebieg krzywych opisujących zależność objętości właściwej od temperatury i ciśnienia. Współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz współczynnik ściśliwości zależą od warunków wtryskiwania, nie jest to jednak zależność jednoznaczna. Rozprawę zakończono podsumowaniem oraz wnioskami o charakterze poznawczym i użytkowym.

PROCESSING ASPECTS OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THERMOPLASTIC POLYMERS

SUMMARY

Thermodynamic characteristic of thermoplastic polymers and the dependencies between the pressure, specific volume and temperature (p - v - T), analysed in relation to injection molding process, are the subject of this monograph. On the ground of the present literature state, the most significant factors, such as the cooling rate of polymer, temperature, pressure and in the case of semi-crystalline polymers - crystallization kinetics, affecting significantly the p - v - T behavior, have been characterized. It was found by means of the computer simulation, that there was a significant influence of cooling rate of polymer on a volumetric shrinkage and deflection of polypropylene moldings. The main aim of experimental research was making the efforts to study the influence of the selected injection molding parameters, such as injection molding velocity and the holding pressure on some thermodynamic properties of polypropylene moldings. This selection was made according to the preliminary research, in which the influence of these factors on p - v - T behavior was clearly visible. The next aim of the research was the analysis of p - v - T dependencies and the derivatives of thermodynamic equation of state, approximated by different mathematical models. It was found that the injection molding velocity and the holding pressure influence the p - v - T behavior. Also the derivatives of equation of state, that is the thermal compressibility and thermal expansion coefficient depend on injection molding parameters, but these dependencies are not evident. The monograph was ended with some recapitulation and conclusions of the cognitive and utility character.