



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

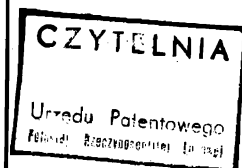
Zgłoszono: 08.01.75 (P. 206649)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.75

Opis patentowy opublikowano: 15.01.1980

Int. Cl.² G01N 11/00



Twórcy wynalazku: Lech Czarnecki, Andrzej Płochocki

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób oceny przetwarzalności tworzyw termoplastycznych na podstawie właściwości płynięcia w stanie stopionym

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oceny przetwarzalności tworzyw termoplastycznych na podstawie właściwości płynięcia w stanie stopionym, znajdujący zastosowania w kontroli jakości polimerów, przy optymalizacji parametrów procesu wytwarzania i przetwórstwa oraz przy doborze tworzywa do konkretnego zastosowania.

Zasadniczą właściwością tworzywa jest jego zdolność do przetwarzania w różne formy użytkowe. Dotychczas proces przetwórstwa był rozpatrywany z punktu widzenia wpływu parametrów konstrukcyjnych maszyn przetwórczych i parametrów technologicznych, natomiast własności tworzywa albo nie były brane pod uwagę, albo dla danej grupy polimerów były przyjmowane jako niezmiennie. W stosowanych dotychczas sposobach kwalifikacji tworzywa na odmiany podstawę stanowi gęstość i wskaźnik płynięcia mierzony ilością masy tworzywa wypływającego w znormalizowanych warunkach przez dyszę o określonej średnicy.

Sporadycznie, jako parametry uzupełniające stosuje się wskaźnik spęcznienia mierzony stosunkiem średnicy wytłoczonego tworzywa do średnicy dyszy. Parametry te nie wystarczają jednak do oceny własności przetwórczych stanowią one jedynie podstawy podziału na odmiany handlowe. Przetwarzalność tworzyw termoplastycznych oceniano dotychczas próbą technologiczną na maszynach produkcyjnych.

Uzyskaną partię próbną poddawano próbom ja-

2

kościowym tj., badano funkcjonalność wyrobu np. wybrane właściwości wytrzymałościowe, takie jak wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, udarność itp. tolerancję wymiarową, minimum wad powierzchniowych, własności optyczne, takie jak przepuszczalność światła, zmętnienie, połysk itp. Próba technologiczna wymaga dużych ilości surowca, od kilkudziesięciu do kilkuset kilogramów, wyłączenia maszyny z normalnej produkcji, jest długotrwała i kosztowna.

Odtworzenie w mniejszej skali drogą modelowania rzeczywistych warunków występujących w urządzeniu produkcyjnym jest w przypadku stopionych polimerów, jako sprężystej cieczy nienewtonowskiej, bardzo trudne. Ponadto modelowanie procesu zakłada powtarzalność własności polimerów, co jest praktycznie wykluczone, bowiem jak wykazały badania opisane przez L. L. Chappey'a w Rhed. Acta, 8 497 (1969) oraz przez K. Shirayama w Kobunoshi Kagaku 28, 156 (1971), na przykład polietyleny nawet tej samej odmiany handlowej, o bardzo zbliżonych własnościach znamionowych, takich jak wskaźnik płynięcia czy gęstość, w sposób istotny różnią się podczas procesu przetwórstwa. Wszelkie więc zabiegi podejmowane przez konstruktorów maszyn i technologów przetwórców są ograniczone właściwościami lepko-sprężystymi tworzywa zmieniającymi się pod wpływem parametrów technologicznych. O przetwarzalności tworzyw termoplastycznych decydu-

ją własności płynięcia i sprężystości stopionego polimeru przejawiające się podczas ścinania i rozciągania.

Wyznaczanie w bezpośrednim pomiarze podatności na rozciąganie polimerów w stanie stopionym w zakresie szybkości odkształcania występujących w rzeczywistych procesach przetwórstwa było według dotychczas znanych metod niemożliwe.

Sposobem według wynalazku, przy użyciu zbiornika z kapilarą ocenia się podatność polimeru na rozciąganie w stanie stopionym.

Przy ocenie przetwarzalności tworzyw termoplastycznych sposobem według wynalazku wnioskuje się o podatności polimeru na rozciąganie w stanie stopionym na podstawie wyznaczonej krzywej płynięcia podczas ścinania i odpowiednich obliczeń. W tym celu mierzy się ilość wypływającą z kapilary w jednostce czasu masy tworzywa. Pomiar przeprowadza się przy co najmniej ośmiu wartościach ciśnienia w zakresie 20–300 kG cm⁻² i przy użyciu co najmniej trzech kapilar o różnym stosunku długości do średnicy wynoszącym powyżej 5 oraz przy co najmniej trzech różnych temperaturach różniących się o więcej niż 10°C, z przedziału 150–300°C. Na tej podstawie wykreśla się izotermiczne krzywe płynięcia podczas ścinania według znanego modelu paraboli logarytmicznej.

$$\lg P_{12} = A + B \lg \dot{\gamma} + C \lg^2 \dot{\gamma}$$

gdzie: P_{12} — napężenie styczne z uwzględnieniem poprawki Bagley'a

$\dot{\gamma}$ — szybkość ścinania z uwzględnieniem poprawki Rabinowitscha

A, B, C — wyznaczone stałe charakteryzujące polimer.

Obliczenia można przeprowadzić przy wykorzystaniu odpowiednich programów na EMC. Dla określenia przetwarzalności wykorzystuje się wartość współczynnika C krzywej płynięcia dobrze przetwarzalnych termoplastów. Różnice w wartościach współczynnika C krzywej płynięcia podczas ścinania wyznaczonej w różnych temperaturach nie powinny przekraczać 50%. Wykorzystując te same wyniki pomiarów można uzupełnić kryteria przetwarzalności tworzywa termoplastycznego przez wyznaczenie izotermicznej krzywej strat ciśnienia na wlocie do kapilary (P_0) w zależności od szybkości ścinania w temperaturze 150–300°C według znanego modelu paraboli logarytmicznej:

$$\lg \Delta P_0 = A_0 + B_0 \lg \dot{\gamma} + C_0 \lg^2 \dot{\gamma}$$

gdzie $\dot{\gamma}$ ma wyżej podane znaczenie, a A_0 , B_0 , C_0 mają znaczenie podane dla A, B, C.

Obliczenia można przeprowadzać przy wykorzystaniu EMC. W wyniku przeprowadzonych badań i obliczeń stwierdzono, że charakter przebiegu krzywej strat ciśnienia na wlocie do kapilary odpowiada krzywej płynięcia podczas rozciągania. Dla tworzyw termoplastycznych dobrze przetwarzalnych w zakresie temperatury i szybkości ścinania odpowiadających warunkom przetwórstwa, izoter-

miczny przebieg strat ciśnienia na wlocie do kapilary powinien być monotoniczny, korzystnie rosnący. Również straty ciśnienia w funkcji temperatury powinny zmieniać się w sposób monotoniczny, ale korzystnie malejący.

Sposób według wynalazku pozwala ocenić przetwarzalność tworzyw termoplastycznych na małych, około 200 g próbkach, przy użyciu jednego prostego aparatu. Sposób oceny przetwarzalności tworzyw jest użyteczny zarówno w procesie ich wytwarzania, jak i przetwarzania, oraz do systematycznej kontroli własności przetwórczych, jak również dla oceny nowootrzymanych surowców.

Sposób według wynalazku jest także przydatny przy modelowaniu procesu technologicznego, przewidywaniu własności gotowego wyrobu, oraz przy projektowaniu maszyn przetwórczych i oprzyrządowania.

Sposób według wynalazku wydatnie zmniejsza ilość odpadów, skracając czas produkcji rozruchowej oraz optymalizuje parametry procesu.

Poniższe przykłady bliżej wyjaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I. Do pojemnika reometru kapilarnego ogrzanego do temperatury 150°C i wyposażonego w kapilarę o długości równej 52 średnicom zasypuje się granulki polietylenu w takiej ilości, aby wysokość wypełniania zbiornika wynosiła 50 mm. Po 10 minutach przebywania polietylenu w zbiorniku zamyka się wlot zbiornika kulką stalową. Do zbiornika reometru doprowadza się azot z butli i poprzez kulkę stalową wywiera się zmienne naciśnienie na polietylen i mierzy za każdym razem masę wypływającego z kapilary polietylenu i czas wypływu.

Po wykonaniu pomiarów dla 8 wartości ciśnienia badania powtarza się podwyższając temperaturę zbiornika reometru do 190 i wreszcie 220°C. Następnie zmieniają się kapilary w reometrze stosując kolejno kapilary o długości (l) równej 29, 21 i 14 średnic (d). Dla każdej kapilary przeprowadza się po 8 pomiarów w temperaturze 150, 190 i 220°C i mierzy za każdym razem ilość wypływającej z kapilary masy polietylenu i czas wypływu. Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli I.

Tablica I

	Tem- pera- tura °C	Kapi- lary	Nr pomiaru	Masa wytłó- czyzny g	Czas płynię- cia t, sek.	Ciśnie- nie p, kG cm ⁻²
1	2	3	4	5	6	7
1	150	l=29d	1	0,660	193,2	49,0
			2	0,072	136,8	63,0
			3	0,079	126,0	70,0
			4	0,100	107,8	83,0
			5	0,109	81,2	95,5
			6	0,140	73,4	108,5
			7	0,164	63,7	122,0
			8	0,154	39,8	141,0

c.d. Tablicy I

1	2	3	4	5	6	7
2	150	l=52d	1	0,073	215,3	70,0
			2	0,076	152,9	83,0
			3	0,095	139,6	96,0
			4	0,097	122,1	102,0
			5	0,106	115,2	108,5
			6	0,108	104,6	115,0
			7	0,115	100,6	122,0
			8	0,113	65,0	141,0
3	150	l=14d	1	0,043	180,9	21,0
			2	0,071	102,8	35,0
			3	0,105	80,4	49,0
			4	0,135	55,8	63,0
			5	0,141	46,0	70,0
			6	0,147	35,2	83,0
			7	0,157	21,7	95,5
			8	0,192	17,2	108,5
4	150	l=21d	1	0,058	180,0	35,0
			2	0,086	125,3	49,0
			3	0,111	88,8	63,0
			4	0,105	65,7	70,0
			5	0,137	64,6	83,0
			6	0,160	50,8	95,5
			7	0,149	33,4	108,5
			8	0,137	21,2	122,0
5	190	l=14d	1	0,102	155,0	21,0
			2	0,120	63,2	35,0
			3	0,158	40,4	49,0
			4	0,193	25,1	63,0
			5	0,193	21,5	70,0
			6	0,210	18,4	77,0
			7	0,185	12,5	83,0
			8	0,203	11,2	90,0
6	190	l=21d	1	0,089	192,9	21,0
			2	0,108	90,7	35,0
			3	0,118	49,7	49,0
			4	0,142	35,9	63,0
			5	0,150	31,6	70,0
			6	0,173	25,5	83,0
			7	0,193	20,6	95,5
			8	0,207	14,0	108,5
7	190	l=29d	1	0,087	131,1	35,0
			2	0,138	106,9	49,0
			3	0,158	77,8	63,0
			4	0,1314	55,4	70,0
			5	0,159	46,0	83,0
			6	0,165	35,0	95,5
			7	0,194	29,7	108,3
			8	0,130	15,8	122,0
8	190	l=52d	1	0,114	185,6	49,0
			2	0,122	120,7	63,0
			3	0,132	112,0	70,0
			4	0,119	71,9	83,0
			5	0,114	51,8	95,5
			6	0,123	41,9	108,5
			7	0,136	35,6	122,0
			8	0,130	20,0	130,0
9	220	l=14d	1	0,156	104,8	21,0
			2	0,165	60,6	25,0
			3	0,192	44,0	35,0
			4	0,191	30,8	40,0

c.d. Tablicy I

1	2	3	4	5	6	7
5			5	0,226	27,2	49,0
			6	0,241	17,2	63,0
			7	0,253	14,8	70,0
			8	0,273	12,4	78,5
10	220	l=21d	1	0,130	121,2	21,0
			2	0,175	99,8	25,0
			3	0,154	58,8	35,0
			4	0,166	33,6	49,0
			5	0,198	24,5	63,0
			6	0,231	21,3	70,0
			7	0,266	21,2	78,5
			8	0,207	13,6	83,5
20	220	l=29d	1	0,80	139,7	21,0
			2	0,100	105,6	25,0
			3	0,122	88,0	35,0
			4	0,168	67,1	49,0
			5	0,180	45,6	63,0
			6	0,205	44,5	70,0
			7	0,241	36,8	83,0
			8	0,250	27,4	95,5
25	220	l=52d	1	0,068	202,0	21,0
			2	0,082	105,3	35,0
			3	0,118	84,0	49,0
			4	0,190	53,0	63,0
			5	0,118	46,1	70,0
			6	0,127	35,0	83,0
			7	0,142	28,8	95,5
			8	0,135	20,6	108,5

Obliczone na podstawie tych wyników współczynniki równania krzywych płynięcia w różnych temperaturach przedstawia tablica II.

Tablica II

L. p.	Temperatura, °C	Współczynniki równania krzywej płynięcia		
		A	B	C
40	150	5,50±0,05	0,45±0,03	-0,07±0,02
	190	5,19±0,04	0,59±0,03	-0,07±0,02
	220	5,00±0,09	0,64±0,1	-0,07±0,02

Różnice w wartościach współczynnika C wyznaczonego w różnych temperaturach nie przekraczają 50%, co potwierdza, dobre własności przetwórcze badanego polietylenu. Następnie na podstawie uzyskanych wyników wyznaczają się również równanie strat ciśnienia na wlocie do kapilary w funkcji szybkości ścinania.

Tablica III

L. p.	Temperatura °C	Współczynniki równania strat ciśnienia na wlocie do kapilary		
		A ₀	B ₀	C ₀
60	150	6,07	0,84	0,26
	190	5,38	0,29	0,52
	220	5,19	0,52	0,30

Współczynniki równania dla różnych temperatur przedstawia tablica III.

Straty ciśnienia na wlocie do kapilary rosną ze wzrostem szybkości płynięcia i maleją ze wzrostem temperatury, co stanowi kolejne potwierdzenie dobrej przetwarzalności badanego polietylenu.

Przykład II. W sposób opisany w przykładzie I bada się mieszaninę polietylenów o różnym stopniu rozgałęzienia, z tym, że zbiornik napienia się do 80 mm. Pomiary prowadzi się przy długości kapilary równej 46 średnicom. Wyznaczone współczynniki równania krzywej płynięcia przedstawia tablica IV.

Tablica IV

L. p.	Temperatura °C	Współczynniki równania krzywej płynięcia		
		A	B	C
1	150	5,50±0,05	0,45±0,03	-0,07±0,03
2	190	5,19±0,05	0,59±0,03	-0,03±0,01
3	220	5,00±0,09	0,64±0,10	-0,14±0,05

Różnice w wartościach współczynnika C w różnych temperaturach przekraczają 50%, co podobnie jak w przykładzie III świadczy o złej przetwarzalności badanej mieszaniny. Współczynniki równania strat na wlocie kapilary w funkcji szybkości ścinania podaje tablica V.

Tablica V

L. p.	Temperatura °C	Współczynniki strat na wlocie do kapilary		
		A ₀	B ₀	C ₀
1	150	5,85	1,40	-0,32
2	190	6,16	1,08	-0,48
3	220	6,66	-0,09	0,29

Zmiany strat ciśnienia na wlocie do kapilary zarówno w funkcji szybkości ścinania, jak i temperatury wykazują ekstremum, a więc nie spełniają warunku monotoniczności, co potwierdza złą przetwarzalność. Istotnie podczas wytłaczania tej mieszaniny występuje rwanie się folii, a sama folia wykazuje bardzo liczne wady optyczne powierzchni, takie jak uszkodzenia typu linii śrubowej,

chropowatość powierzchni, smugi, gruzelki, a współczynnik adsorpcji światła wynosi 95 cm⁻¹.

Przykład III. W sposób opisany w przykładzie I bada się polipropylen, z tą różnicą, że stosuje się kapilary o długości odpowiadającej 5, 16 i 21 średnicom, a pomiary wykonuje się w temperaturze 180, 200, 230°C. Wyznaczone współczynniki równania krzywej płynięcia przedstawia tablica VI.

Tablica VI

L. p.	Temperatura °C	Współczynniki równania krzywej płynięcia		
		A	B	C
1	180	4,30±0,05	0,52±0,03	-0,09±0,02
2	200	4,10±0,05	0,65±0,04	-0,09±0,02
3	230	3,89±0,09	0,84±0,10	-0,09±0,02

Stałość współczynnika C w różnych temperaturach świadczy o dobrej przetwarzalności badanego polipropylenu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oceny przetwarzalności tworzyw termoplastycznych na podstawie pomiaru właściwości płynięcia w stanie stopionym, polegający na pomiarze ilości wypływającego z kapilary termoplastu w jednostce czasu, **znamienny tym**, że pomiary przeprowadza się dla co najmniej ośmiu wartości ciśnienia 20—300 kG cm⁻² i używając co najmniej trzech kapilar o różnym stosunku długości do średnicy wynoszącym powyżej 5 oraz przy co najmniej trzech różnych temperaturach w zakresie 150—300°C różniących się o więcej niż 10°C i wyznacza się izotermiczne krzywe płynięcia oraz izotermiczne krzywe strat ciśnienia na wlocie do kapilary w funkcji szybkości ścinania według modelu paraboli logarytmicznej, a następnie dokonuje się oceny przetwarzalności na podstawie porównania wartości współczynnika paraboli przy szybkości ścinania w najwyższej potęgze w równaniu krzywej płynięcia z wartościami wzorcowymi charakterystycznymi dla termoplastów dobrze przetwarzalnych oraz na podstawie analitycznego zbadania tak wyznaczonych krzywych płynięcia i krzywych strat ciśnienia na wlocie do kapilary pod kątem ich monotoniczności i kierunku zależności funkcjonalnej.