

ARKADIUSZ KLOZIŃSKI, TOMASZ STERZYŃSKI

Politechnika Poznańska
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Polimerów
Pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań
e-mail: Arkadiusz.Klozinski@put.poznan.pl

Ocena poprawek w pomiarach reometrycznych polietylenu^{*)}

Cz. II. WYKŁADNIK PŁYNIĘCIA, POPRAWKA RABINOWITSCHA^{**)}

Streszczenie — Przedstawiono wyniki badań wpływu poprawki Rabinowitscha na przebiegi krzywych płynięcia i krzywych lepkości dwóch typów polietylenu (PE-LD i PE-MD) oraz ich mieszaniny w stosunku 1:1. Badania reologiczne przeprowadzono w rzeczywistych warunkach procesu wytłaczania za pomocą reometru wytłaczarkowego, przy użyciu dysz cylindrycznych o przekroju kołowym i różnym stosunku L/D . Wykazano zmienność wykładnika płynięcia n w zakresie od 0,28 do 0,86, zależną od badanego układu. Zróżnicowanie wartości wykładnika płynięcia wynika z odmiennych wartości naprężenia stycznego τ_w oraz rozmaitych zakresów nieskorygowanej szybkości ścinania podczas przepływu tworzyw polimerowych przez dyszę danej długości i średnicy. Uwzględnienie wykładnika płynięcia w postaci poprawki Rabinowitscha wprowadziło korekty położenia krzywych lepkości odpowiadające zmianie lepkości sięgającej 75 %. Wyznaczone w badaniach wielkości reologiczne (wykładnik płynięcia, poprawka Rabinowitscha, naprężenie styczne, skorygowana szybkość ścinania, lepkość pozorna oraz lepkość skorygowana) zestawiono w postaci danych tabelarycznych.

Słowa kluczowe: pomiary reologiczne, polietylen, poprawka Rabinowitscha, wykładnik płynięcia n , krzywa płynięcia, krzywa lepkości.

EVALUATION OF CORRECTIONS IN RHEOLOGICAL MEASUREMENTS OF POLYETHYLENE. PART II. POWER LAW INDEX, RABINOWITSCH CORRECTION

Summary — The results of investigation of the effect of Rabinowitsch correction on the courses of flow curves and viscosity curves for two polyethylene grades (PE-LD and PE-MD) as well as their blend in the ratio 1:1 were presented (Table 1, Fig. 1—6). Rheological investigations were performed in the real conditions of extrusion process, using extrusion rheometer and cylindrical dies of circular cross-sections and various L/D ratios (Table 2 and 3). Power law index n was found to vary from 0.28 to 0.86 (Table 5), dependently on the system investigated. The differentiation in power law index values is due to different values of shear stress τ_w and various ranges of uncorrected shear rate during the polymer flow through the die of defined length and diameter. The application of real n -values in evaluation of the Rabinowitsch correction factor, related to changes of viscosity in the range of 75 % relative to non corrected values, reveals in a significant viscosity curves shift. Experimentally determined rheological values (power law index, Rabinowitsch correction, shear stress, corrected shear rate, apparent viscosity and corrected viscosity) are given in Tables 5—7.

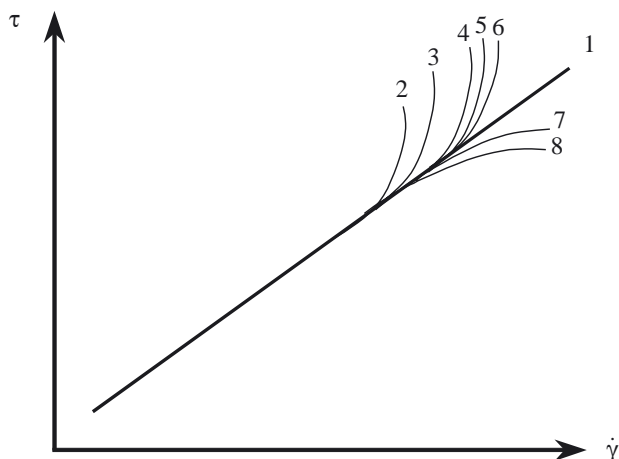
Key words: rheological measurements, polyethylene, Rabinowitsch correction, power law index n , flow curve, viscosity curve.

Przepływ w kanałach przyrządów pomiarowych (reometry kapilarne, reometry wytłaczarkowe), stanowiący podstawowe źródło informacji na temat właściwości reologicznych uplastycznionych tworzyw polimerowych, znacznie odbiega od założeń przyjętych w mode-

lowym przepływie Poiseuille'a. Odstępstwa występujące w rzeczywistym przepływie, takie jak efekt związany z energią kinetyczną tworzywa przepływającego, efekty końcowe (wlotowe i wylotowe), efekty: sprężysty, burzliwości, spadku ciśnienia przed wlotem do kapilary, ciepłny, poślizgu przy ścianie kapilary (określane mianem efektów ubocznych) — uwzględnia się za pomocą poprawek [1—4]. Pozwala to na skorygowanie m.in. wartości naprężenia stycznego (przy użyciu poprawki

^{*)} Artykuł oparty na treści referatu przedstawionego w ramach XI Profesorskich Warsztatów Naukowych, Bydgoszcz—Pieczyńska, 11—14 czerwca 2006 r.

^{***)} Cz. I — por. [7].



Rys. 1. Charakter krzywych płynięcia w zależności od efektów ubocznych: 1 — brak efektów ubocznych; efekty: 2 — związane z energią kinetyczną tworzywa przepływającego, 3 — końcowe (wlotowe i wylotowe), 4 — sprężysty, 5 — burzliwość, 6 — spadku ciśnienia przed wlotem do kapilary, 7 — cieplny, 8 — poślizgu przy ścianie kapilary [1—4]

Fig. 1. Secondary effects dependent flow curves: 1 — missing secondary effects; effects related to: 2 — kinetic energy of flowing polymer, 3 — entry/exit, 4 — elasticity, 5 — turbulence, 6 — pressure drop at capillary entry, 7 — thermal effect, 8 — wall slip [1—4]

Bagley'a [5, 6]) bądź szybkości ścinania (w wyniku uwzględnienia prędkości poślizgu przy ścianie kanału), co omówiono w pierwszej części tego artykułu [7]. Poprawki wyznacza się w odniesieniu do efektów odgrywających istotną rolę w danych warunkach oraz do kryteriów przepływu w przypadku, gdy można je określić ilościowo [3, 4].

Efekty uboczne występujące w przepływach uplastycznionych tworzyw polimerowych prowadzą do różnorodnego odchylenia krzywych płynięcia (rys. 1) oraz krzywych lepkości od ich rzeczywistego przebiegu.

Omawiana w dalszym tekście poprawka Rabinowitscha wynika z charakteru analizowanego płynu i wprowadza korektę szybkości ścinania; nie wiąże się ona przy tym bezpośrednio z efektami ubocznymi reometrii kapilarnej.

Jak wiadomo, naprężenie styczne przy ścianie kanału (τ_w) jest niezależne od równania konstytutywnego i w odniesieniu do uplastycznionych polimerów wyraża się je za pomocą wzorów analogicznych jak dla cieczy newtonowskiej. Mianowicie, w warunkach przepływu w kanałach o przekroju kołowym i osi prostej naprężenie to określa się równaniem (1):

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

gdzie: Δp_c — spadek ciśnienia na długości kanału, R — promień kanału, L — długość kanału.

Natomiast szybkość ścinania przy ścianie kanału w przypadku płynu nienewtonowskiego nie równa się szybkości ścinania w tym punkcie określonej dla płynu

newtonowskiego [1, 2, 8]. Wyznaczenie na podstawie wyników doświadczalnych skorygowanej szybkości ścinania płynu newtonowskiego jest możliwe dzięki wspomnianej poprawce Rabinowitscha wyrażającej się zależnością zaproponowaną w 1929 r. przez Rabinowitscha [9] oraz w 1931 r. przez Mooney'a [10]. Po uwzględnieniu tej poprawki znane równanie opisujące szybkość ścinania przy ścianie kanału na podstawie modelu potęgowego:

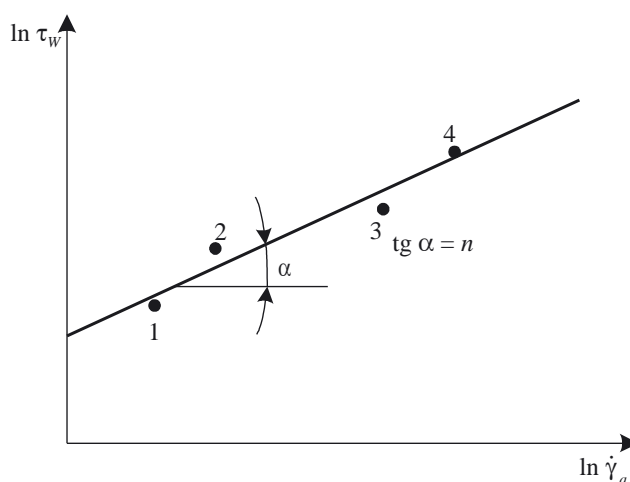
$$\dot{\gamma}_a = \frac{4\dot{Q}}{\pi R^3} \quad (2)$$

przybiera postać:

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

gdzie: $\dot{\gamma}_a$ — szybkość ścinania płynu newtonowskiego, zwana szybkością nieskorygowaną lub pozorną (indeks a — ang. apparent — pozorny) [3, 4, 11—19]; \dot{Q} — objętościowe natężenie przepływu; $\dot{\gamma}_w$ — szybkość ścinania płynu nienewtonowskiego przy ścianie kanału, nazywana w reologii polimerów szybkością skorygowaną [3, 4, 11] (lub prawdziwą, rzeczywistą — ang. true [12, 16, 17]); $(3n+1)/4n = Ra$ — poprawka Rabinowitscha; n — wykładnik płynięcia.

Wartość wykładnika płynięcia określa się z zależności naprężenia stycznego przy ścianie kanału od nieskorygowanej szybkości ścinania, przedstawionej w podwójnie logarytmicznym układzie współrzędnych $\tau_w = f(\dot{\gamma}_a)$ (rys. 2). Wykładnik płynięcia n jest współczynnikiem kierunkowym tej liniowej funkcji ($\text{tg} \alpha = n$), punkt



Rys. 2. Wykres zależności naprężenia stycznego τ_w w funkcji nieskorygowanej szybkości ścinania w podwójnie logarytmicznym układzie współrzędnych; 1, 2, 3, 4 — wyniki pomiarów [16]

Fig. 2. Shear stress τ_w versus uncorrected shear rate in double logarithmic coordinate system; 1, 2, 3, 4 — results of measurements [16]

zaś przecięcia prostej z osią rzędnych wyznacza współczynnik konsystencji k stanowiący miarę lepkości analizowanego materiału.

Uwzględnienie poprawki Rabinowitscha pozwala na prowadzenie obliczeń charakteryzujących płyny ni-newtonowskie, do których zalicza się uplastycznione i ciekłe tworzywa polimerowe, a zastosowanie w praktyce poprawki Rabinowitscha powoduje zmniejszenie wartości skorygowanej lepkości w stosunku do jej wartości nieskorygowanej. Skorygowana krzywa lepkości jest przesunięta względem krzywej lepkości pozornej w kierunku mniejszych wartości lepkości oraz większego zakresu szybkości ścinania [11]. Wyniki pomiarów reologicznych prowadzonych w szerokim przedziale szybkości ścinania, z uwzględnieniem poprawki Rabinowitscha, umożliwiają wyznaczenie rzeczywistego przebiegu krzywych płynięcia i krzywych lepkości, stanowiących podstawę charakterystyki przetwórczej tworzyw polimerowych.

Celem prezentowanej pracy jest ocena wykładnika płynięcia n na podstawie modelu potęgowego Ostwalda-de Waele oraz związanej z nim poprawki Rabinowitscha, a także określenie wpływu powyższych parametrów na przebiegi krzywej płynięcia i krzywej lepkości. Artykuł stanowi drugą część cyklu prac podejmujących tematykę oceny w pomiarach reometrycznych polietylenu znaczenia poprawek, wykonywanych w rzeczywistych warunkach przetwórczych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do badań użyto polietylenu małej gęstości PE-LD o nazwie handlowej „Malen E”, oznaczonego symbolem FABS 23-D 022 (produkt firmy Basell Orlen Polyolefins Sp. z o.o.), polietylenu średniej gęstości PE-MD o nazwie handlowej „Finathene[®]”, oznaczonego symbolem HF513 (produkt firmy Atofina S.A.) oraz mieszaniny sporządzonej na drodze mechanicznego wymieszania granulatów PE-LD/PE-MD w stosunku masowym 1/1. Podstawowe właściwości zastosowanych w badaniach materiałów przedstawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1. Podstawowe właściwości zastosowanych dwóch typów polietylenu (dane producenta) oraz ich mieszaniny
T a b l e 1. Basic properties of two grades of polyethylene used (producer's data) and their blend

Właściwość	PE-LD „FABS 23-D 022”	PE-MD „HF513”	PE-LD/ PE-MD = 1/1
Gęstość w temp. 23 °C, kg/m ³	919—923	934	927
Gęstość nasypowa w temp. 23 °C, kg/m ³	620	574	537
MFR _(2,16; 190) , g/10 min	1,8	0,11	1,01
Granica plastyczności, MPa	12	—	—
Naprężenie zrywające, MPa	14	—	—
Wydłużenie przy zerwaniu, %	600	—	—
Temperatura mięknięcia (VST 50 °C/h, 10 N)	96	113	105

Metodyka badań

Charakterystyki reologiczne badanych tworzyw polimerowych wyznaczano w rzeczywistych warunkach procesu wytłaczania, za pomocą reometru wytłaczarkowego. Szczegółowy opis stanowiska pomiarowego przedstawiono we wcześniejszych publikacjach [5, 6, 20—23] oraz w pierwszej części artykułu [7]. W badaniach zastosowano dysze kołowe o wartościach L i D przedstawionych w tabeli 2.

T a b e l a 2. Wymiary kanału dysz pomiarowych
T a b l e 2. Dimensions of the measuring dies' channels

Długość dyszy L , mm	Średnica dyszy D , mm					
20	2	3	4	5	8	10
30						

T a b e l a 3. Rozkład temperatury wytłaczania
T a b l e 3. Temperature distribution during extrusion

Badane tworzywo	Temperatura stref grzejnych, °C					
	zasyp	strefa 1	strefa 2	strefa 3	strefa 4	głowica
PE-LD	20	100	130	170	170	160
PE-LD/PE-MD		120	150			
PE-MD		120	150			

Pomiary prowadzono w określonych warunkach rozkładu temperatury stref grzejnych reometru w procesie wytłaczania, przedstawionych w tabeli 3. Temperaturę stref grzejnych dobrano tak, aby uzyskać pełne uplastycznienie oraz zbliżone wartości temperatury stosowanych polimerów w obszarze głowicy. Temperatura pomiarowa wszystkich analizowanych materiałów wynosiła $170 \pm 0,5$ °C.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Nieskorygowana szybkość ścinania

Zastosowanie w ocenie wartości wykładnika płynięcia dwóch typów polietylenu oraz ich mieszaniny (por. tabela 1), a także dwunastu dysz pomiarowych o zmiennym stosunku L/D (por. tabela 2) pozwoliło na przeprowadzenie badań w szerokim zakresie nieskorygowanej szybkości ścinania $\dot{\gamma}_a$ (tabela 4).

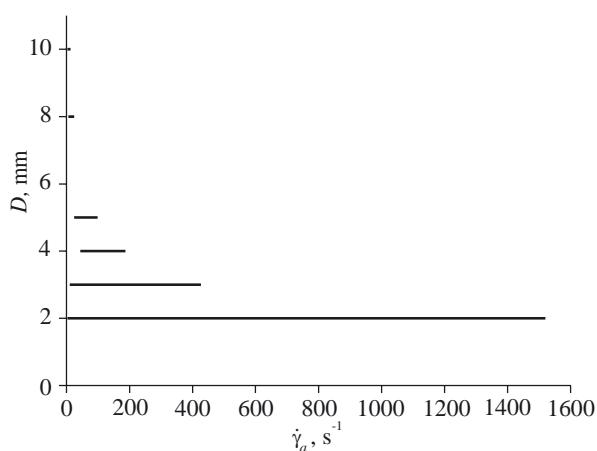
Z przedstawionych danych wynika, że nieskorygowana szybkość ścinania osiąga większe wartości w przepływach tworzyw polimerowych przez dłuższe dysze ($L = 30$ mm), co stanowi konsekwencję większych wartości objętościowego natężenia przepływu. Zakresy $\dot{\gamma}_a$ uzyskane podczas przepływu PE-LD przez dysze długości $L = 30$ mm i różnych średnic przedstawiono na rys. 3.

Tabela 4. Przedziały uzyskiwanej nieskorygowanej szybkości ścinania $\dot{\gamma}_a$ (w s^{-1}) stosowanych polietylenów w warunkach określonej długości dyszy

T a b l e 4. Ranges of uncorrected shear rate for polyethylene polymers used at given die length

Długość dyszy L , mm	PE-LD	PE-LD/PE-MD	PE-MD
20	3—1320	3—1270	3—1095
30	3—1520	3—1290	3—1180

Jak widać, największą wartość nieskorygowanej szybkości ścinania uzyskano podczas przepływu PE-LD przez dyszę średnicy 2 mm; stwierdzenie to dotyczy również pozostałych dwóch badanych materiałów



Rys. 3. Zakresy nieskorygowanej szybkości ścinania $\dot{\gamma}_a$ PE-LD w warunkach przepływu przez dysze długości $L = 30$ i średnicy $D = 2, 3, 4, 5, 8$ lub 10 mm

Fig. 3. Ranges of uncorrected shear rate $\dot{\gamma}_a$ of PE-LD for flow through the dies of length $L = 30$ mm and diameter $D = 2, 3, 4, 5, 8$ or 10 mm

w przypadku zastosowania dyszy długości zarówno 20 mm, jak i 30 mm. Najmniejszą natomiast wartość $\dot{\gamma}_a$ otrzymano w trakcie przepływu uplastycznionych polimerów przez największe dysze (średnice $D = 8$ oraz $D = 10$ mm). W odniesieniu do dyszy średnicy 10 mm, $\dot{\gamma}_a$ mieściła się w przedziale od ok. 3 do ok. 27 s^{-1} . Tak małe wartości szybkości ścinania, możliwe do uzyskania w warunkach najmniejszej szybkości obrotowej ślimaka (0,17 s^{-1}), odpowiadają wartościom osiąganym w badaniach reometrycznych przeprowadzanych przy użyciu reometrów rotacyjnych [14].

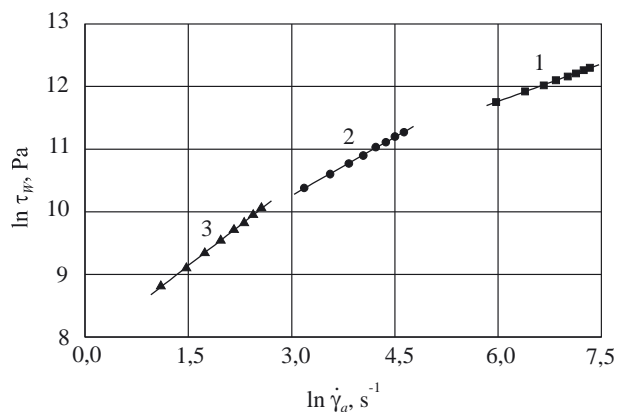
Poprawka Rabinowitscha

W celu określenia przebiegu krzywych płynięcia oraz wartości wykładnika płynięcia n na podstawie wyników badań przeprowadzonych przy użyciu reometru wytłaczarkowego, zastosowano procedurę pomiarowo-obliczeniową powszechnie stosowaną w reometrii kapi-

larnej. Wartości naprężenia stycznego oraz odpowiadające im wartości nieskorygowanej szybkości ścinania posłużyły do wyznaczenia zależności $\tau_w = f(\dot{\gamma}_a)$ i przedstawienia przebiegów nieskorygowanych krzywych płynięcia w podwójnie logarytmicznym układzie $\ln \tau_w = f(\dot{\gamma}_a)$, następnie — do określenia wykładników płynięcia n i wreszcie na ich podstawie — wartości poprawki Rabinowitscha Ra .

Rysunek 4 przedstawia wykres naprężenia stycznego w funkcji nieskorygowanej szybkości ścinania PE-LD podczas przepływu przez dysze długości $L = 20$ mm oraz średnicy 2, 5 lub 10 mm. Na podstawie regresji liniowej określono odpowiadającą zależności $\ln \tau_w = f(\dot{\gamma}_a)$ funkcję przebiegu prostej i jej współczynnik kierunkowy jako wartości wykładnika płynięcia n .

Graficzne przedstawienie zależności $\ln \tau_w = f(\dot{\gamma}_a)$ (por. rys. 4) pozwala na wykazanie różnic przebiegu krzywych płynięcia określonych w warunkach zmiennej długości i średnicy dyszy pomiarowej, a więc — różnych wartości naprężenia stycznego oraz nieskorygowanej szybkości ścinania.



Rys. 4. Wykres zależności naprężenia stycznego τ_w w funkcji nieskorygowanej szybkości ścinania $\dot{\gamma}_a$ w podwójnie logarytmicznym układzie współrzędnych wyznaczonej w odniesieniu do PE-LD przy użyciu dyszy długości $L = 20$ mm i średnicy $D = 2$ (1), 5 (2) lub 10 (3) mm

Fig. 4. Shear stress τ_w versus uncorrected shear rate $\dot{\gamma}_a$ in double logarithmic coordinate system for PE-LD and a die of length $L = 20$ mm and $D = 2$ (1), 5 (2) or 10 mm (3)

Wartości wykładnika n oraz odpowiadające im poprawki Rabinowitscha Ra , wyznaczone z przebiegu nieskorygowanych krzywych płynięcia, zestawiono w tabeli 5.

Z danych literaturowych wynika, że w odniesieniu do tworzyw termoplastycznych parametr n przybiera wartości z przedziału 0,19—0,80 a w przypadku PE-LD w temp. 160 °C, w zakresie szybkości ścinania 100—4000 s^{-1} , wartość n wynosi ok. 0,41 [8, 24]. Nasze dane doświadczalne (por. tabela 5) wskazują natomiast, że wartość wykładnika płynięcia analizowanych polimerów podczas przepływu przez dysze rozmaitej średnicy

i długości ulega zmianie. Większe wartości wykładnika n , a tym samym mniejsze poprawki Rabinowitscha, charakteryzują tworzywo polimerowe podczas przepływu przez dysze większej średnicy, ale mniejszej długości.

T a b e l a 5. Wyznaczone na podstawie nieskorygowanych krzywych płynięcia wartości wykładnika płynięcia n oraz poprawki Rabinowitscha Ra

T a b l e 5. Values of power law index n and Rabinowitsch correction Ra determined on the basis of uncorrected flow curves

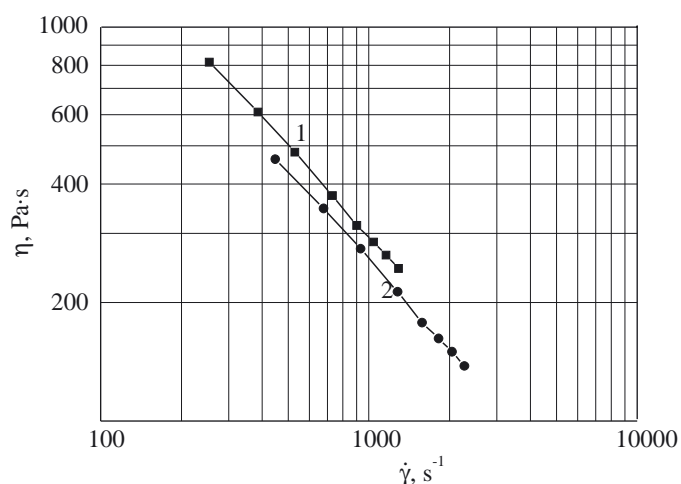
Długość dyszy L mm	Średnica dyszy D mm	PE-LD		PE-LD/PE-MD		PE-MD	
		n	Ra	n	Ra	n	Ra
20	2	0,40	1,375	0,32	1,531	0,30	1,583
	3	0,49	1,260	0,33	1,508	0,31	1,556
	4	0,55	1,205	0,34	1,485	0,38	1,408
	5	0,62	1,153	0,37	1,426	0,39	1,391
	8	0,85	1,044	0,56	1,196	0,50	1,250
	10	0,86	1,041	0,63	1,147	0,59	1,174
30	2	0,38	1,408	0,25	1,750	0,28	1,643
	3	0,45	1,306	0,35	1,464	0,30	1,583
	4	0,50	1,250	0,40	1,375	0,36	1,444
	5	0,52	1,231	0,43	1,331	0,38	1,408
	8	0,58	1,181	0,45	1,306	0,47	1,282
	10	0,63	1,147	0,46	1,293	0,48	1,271

Każdemu z analizowanych tworzyw w warunkach przepływu przez dysze takiej samej długości i średnicy odpowiadają inne wartości n oraz Ra . Największe wykładniki płynięcia charakteryzują PE-LD, mniejsze — mieszaninę, najmniejsze zaś — odnoszą się z reguły do PE-MD.

T a b e l a 6. Zestawienie parametrów reologicznych: $\tau_w, \dot{\gamma}_w, \eta_a, \eta_w$, dotyczących PE-LD, mieszaniny PE-LD/PE-MD i PE-MD, wyznaczonych przy użyciu dysz długości $L = 20$ mm i średnicy $D = 2, 3, 4, 5, 8$ lub 10 mm

T a b l e 6. Rheological parameters: $\tau_w, \dot{\gamma}_w, \eta_a, \eta_w$ of PE-LD, blend of PE-LD/PE-MD and PE-MD, determined with use of the dies of length $L = 20$ mm and diameter $D = 2, 3, 4, 5, 8$ or 10 mm

Badane tworzywo	Średnice D , mm	τ_w , kPa	$\dot{\gamma}_w, s^{-1}$	$\eta_a, Pa \cdot s$	$\eta_w, Pa \cdot s$
PE-LD	2	126—220	538—2090	322—144	235—105
	3	73—147	139—582	660—319	513—234
	4	49—108	56—237	1045—551	871—459
	5	32—78	27—118	1332—770	1158—669
	8	11—37	6—26	1815—1497	1745—1439
	10	6—23	3—14	2223—1803	2132—1729
PE-LD/PE-MD	2	281—360	758—2930	837—278	371—123
	3	148—246	138—618	1619—598	1077—398
	4	110—195	56—260	2841—1076	1987—752
	5	88—148	30—143	4330—1555	2900—1042
	8	38—98	6—28	7523—4141	6300—3470
	10	20—55	3—14	7610—4466	6623—3887
PE-MD	2	328—521	377—1740	1380—476	869—300
	3	258—398	131—539	3075—1157	1965—740
	4	184—322	52—210	4957—2155	3545—1541
	5	140—248	26—107	7488—3213	5387—2311
	8	76—158	6—24	16 002—8086	12 740—6438
	10	52—110	3—12	20 681—12 095	17 590—10 287



Rys. 5. Krzywe lepkości pozornej $\eta_a = f(\dot{\gamma}_a)$ (1) oraz lepkości skorygowanej $\eta_w = f(\dot{\gamma}_w)$ (2) mieszaniny PE-LD/PE-MD (dysza długości $L = 30$ mm i średnicy $D = 2$ mm)

Fig. 5. Apparent viscosity curve $\eta_a = f(\dot{\gamma}_a)$ (1) and corrected viscosity curve $\eta_w = f(\dot{\gamma}_w)$ (2) for the blend PE-LD/PE-MD (die length $L = 30$ mm and diameter $D = 2$ mm)

Na podstawie wartości wykładnika płynięcia n oraz poprawki Rabinowitscha i opierając się na równaniu (3) określono skorygowaną szybkość ścinania $\dot{\gamma}_w$, która następnie posłużyła do obliczenia skorygowanej lepkości analizowanych tworzyw polimerowych η_w , wg równania (4):

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

Przykładowy wykres przedstawiający wzajemne położenie krzywych lepkości pozornej $\eta_a = f(\dot{\gamma}_a)$ oraz lep-

Tabela 7. Zestawienie parametrów reologicznych: $\tau_w, \dot{\gamma}_w, \eta_a, \eta_w$, dotyczących PE-LD, mieszaniny PE-LD/PE-MD i PE-MD, wyznaczonych przy użyciu dysz długości $L = 30$ mm i średnicy $D = 2, 3, 4, 5, 8$ lub 10 mm

T a b l e 7. Rheological parameters: $\tau_w, \dot{\gamma}_w, \eta_a, \eta_w$ of PE-LD, blend of PE-LD/PE-MD and PE-MD, determined with use of the dies of length $L = 30$ mm and diameter $D = 2, 3, 4, 5, 8$ or 10 mm

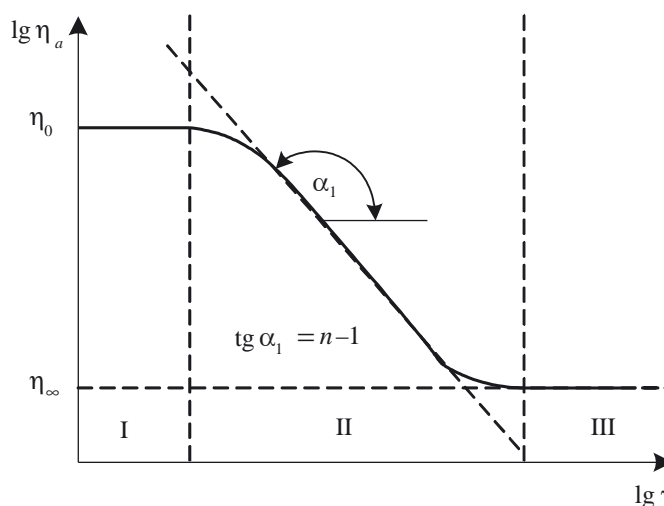
Badane tworzywo	Średnice D , mm	τ_w , kPa	$\dot{\gamma}_w, s^{-1}$	$\eta_a, Pa \cdot s$	$\eta_w, Pa \cdot s$
PE-LD	2	112—194	432—1740	363—155	261—111
	3	67—130	132—550	667—304	513—234
	4	44—91	55—233	1004—487	807—391
	5	33—69	30—122	1395—692	1129—560
	8	16—38	7—29	2848—1529	2407—1292
	10	11—26	3—14	3592—2042	3135—1782
PE-LD/PE-MD	2	207—314	447—2270	815—244	463—138
	3	115—212	136—616	1168—476	845—345
	4	101—180	61—287	2438—915	1668—626
	5	60—121	30—140	2663—1139	2017—863
	8	47—82	8—38	8431—3119	5767—2134
	10	28—57	4—17	9942—4255	7613—3259
PE-MD	2	328—494	344—1950	1216—419	737—254
	3	230—371	135—525	2450—1036	1706—708
	4	171—283	59—226	4189—1799	2923—1255
	5	133—233	30—124	6270—2621	4487—1857
	8	71—137	7—26	13 755—6657	10 729—5193
	10	53—104	3—13	19 681—9735	15 467—7651

kości skorygowanej $\eta_w = f(\dot{\gamma}_w)$, wyznaczony doświadczalnie w odniesieniu do mieszaniny PE-LD/PE-MD w warunkach przepływu przez dyszę długości $L = 30$ mm i średnicy $D = 2$ mm przedstawiono na rys. 5. Jak widać, korekta szybkości ścinania i lepkości (poprawka Rabinowitscha) powoduje zmiany wartości tych parametrów.

Z porównania lepkości pozornej i skorygowanej (por. tabele 5—7) wynika, że uwzględnienie $n = 0,30$ i odpowiadającej mu wartości $Ra = 1,583$ (PE-MD) powoduje aż 75-proc. korektę lepkości, natomiast w odniesieniu do PE-LD ($n = 0,86$ $Ra = 1,041$) korekta ta nie przekracza 10 %. Zmiany te uzasadniają konieczność zastosowania poprawki Rabinowitscha w celu określenia lepkości obu typów polietylenu oraz ich mieszaniny. Pominięcie poprawki powoduje, że wyznaczona wartość lepkości jest zawyżona; w niektórych przypadkach (małe wartości n) rozbieżność ta sięga nawet kilkudziesięciu procent.

W tabeli 6 i 7 przedstawiono wartości naprężenia stycznego τ_w , zakresy skorygowanej szybkości ścinania $\dot{\gamma}_w$ a także odpowiadające im przedziały pozornej oraz skorygowanej lepkości analizowanych polimerów podczas przepływu przez dysze długości odpowiednio $L = 20$ i $L = 30$ mm. W przypadku PE-LD, dysz długości $L = 20$ mm i różnych średnic (tabela 6) oraz skorygowanej szybkości ścinania zmiennej w zakresie 3—2090 s^{-1} , wartość skorygowanej lepkości mieściła się w granicach 105—2132 $Pa \cdot s$, natomiast w warunkach przepływu przez dyszę długości $L = 30$ mm (tabela 7), wartości skorygowanej szybkości ścinania znajdowały się w zakresie 3—1740 s^{-1} , skorygowanej lepkości — w granicach 111—3135 $Pa \cdot s$.

W odniesieniu do PE-MD i szybkości ścinania zbliżonych do szybkości ścinania PE-LD pojawiają się większe wartości lepkości. Mianowicie, w razie przepływu przez dysze długości $L = 20$ mm ze skorygowaną szybkością



Rys. 6. Krzywa lepkości tworzyw polimerowych [10—14, 19, 20]: I — pierwszy zakres newtonowskiego płynięcia, η_0 — lepkość zerowa, II — zakres nieneutronowskiego płynięcia, n — wykładnik płynięcia, III — drugi zakres newtonowskiego płynięcia, η_∞ — lepkość w warunkach wartości szybkości ścinania dążącej do nieskończoności

Fig. 6. Viscosity curve of polymers [10—14, 19, 20]; I — first range of Newtonian flow, η_0 — zero shear viscosity, II — range of non-Newtonian flow, n — power law index, III — second range of Newtonian flow, η_∞ — viscosity at infinite shear rate

ścianania zmienną w przedziale $3\text{--}1740\text{ s}^{-1}$ lepkość mieszciała się w granicach $300\text{--}17\,590\text{ Pa}\cdot\text{s}$, podczas zaś przepływu przez dysze długości $L = 30\text{ mm}$ ze skorygowaną szybkością ścinania zmienną w przedziale $3\text{--}1950\text{ s}^{-1}$ lepkość przybierała wartości z zakresu $254\text{--}15\,467\text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Analiza ta pozwala więc na stwierdzenie różnicy we właściwościach reologicznych polietylenu małej i średniej gęstości oraz ich mieszaniny.

Oprócz charakterystyki materiałowej, wymiary kanału dysz pomiarowych również stanowią czynnik decydujący o wartościach reologicznych wskaźników przetwórczych. W odniesieniu do każdej ze stosowanych dysz uzyskano inne przedziały lepkości (por. tabela 6 i 7). Zwiększeniu średnicy dyszy odpowiada wzrost zarówno lepkości polimeru, jak i wykładnika płynięcia (por. tabela 5). Zwiększenie wykładnika płynięcia — stanowiącego miarę nienewtonowskiego zachowania się płynu — wraz ze zwiększeniem lepkości można wytłumaczyć opierając się na schemacie prezentującym przebieg charakterystycznej krzywej lepkości tworzyw polimerowych obejmującej pierwszy zakres newtonowskiego płynięcia, zakres nienewtonowskiego płynięcia oraz drugi zakres newtonowskiego płynięcia (rys. 6).

Większa średnica dyszy przekłada się na mniejsze wartości $\dot{\gamma}_w$, czyli przesunięcie obszaru krzywej lepkości w kierunku pierwszego zakresu płynięcia newtonowskiego. Bardzo małym wartościom $\dot{\gamma}_w$ (z przedziału $3\text{--}30\text{ s}^{-1}$), gdy średnica dyszy $D = 8$ lub 10 mm , odpowiadają duże wartości skorygowanej lepkości polimeru. Na przykład, w przypadku PE-MD podczas przepływu przez dyszę średnicy $D = 10\text{ mm}$, lepkość osiągnęła wartość $17\,590\text{ Pa}\cdot\text{s}$. Wynika stąd, że zwiększenie wykładnika płynięcia n wraz ze wzrostem średnicy dyszy stanowi przyczynę dążenia wartości skorygowanej lepkości do tzw. lepkości zerowej η_0 . W obszarze niewielkich szybkości ścinania (por. rys. 6) obserwuje się newtonowski charakter zachowania się płynu, a więc wykładnik n równy jest jedności. Tak więc zastosowanie większej średnicy dyszy pomiarowej w warunkach odpowiednio małych wartości skorygowanej szybkości ścinania powoduje, że wartość n dąży do jedności a to odpowiada największej lepkości analizowanych tworzyw polimerowych.

Dalsze poznanie zależności pomiędzy lepkością polimeru, odpowiadającą jej wartością wykładnika płynięcia a wymiarami (L , D) kanału dyszy pomiarowej wymaga uwzględnienia pojawiającego się w przepływie zjawiska samorzutnego nagrzewania się polimeru. Zachodzi ono wskutek działania sił ścinających i tarcia występujących podczas przepływu przez dysze o zróżnicowanym stosunku L/D .

W naszych badaniach pominieliśmy omawiane zjawisko oraz jego wpływ na przebiegi krzywych lepkości. Uwzględnienie go planujemy na następnych etapach pracy dotyczących oceny właściwości reologicznych polietylenu w rzeczywistych warunkach przetwórstwa.

PODSUMOWANIE

Wykazaliśmy zmienność wartości wykładnika płynięcia n podczas przepływu dwóch typów polietylenu oraz ich mieszaniny przez dysze o danej charakterystyce dławienia (L/D), wynikającą ze zróżnicowanych w tych warunkach wartości naprężenia stycznego oraz zakresu szybkości ścinania.

Te badania reologiczne świadczą o bardzo istotnym wpływie wykładnika płynięcia n oraz poprawki Rabinowitscha Ra na przebieg krzywej płynięcia oraz krzywej lepkości analizowanych materiałów. Uwzględnienie poprawki Rabinowitscha wprowadza znaczne zmiany w przebiegu krzywej płynięcia oraz krzywej lepkości, co jest bezpośrednio determinowane wartością n . Podobnie jak w przypadku poślizgu [7], poprawka Rabinowitscha powoduje korektę lepkości wynoszącą od kilku do kilkudziesięciu procent jej wartości. Przedstawione wyniki świadczą o konieczności uwzględnienia wykładnika płynięcia w postaci poprawki Rabinowitscha w celu dokładnej oceny przebiegów krzywych płynięcia i lepkości, stanowiących jedno z podstawowych źródeł informacji na temat przetwarzalności tworzyw polimerowych.

Omówione zagadnienie dotyczy tylko korekty szybkości ścinania. Dokładna ocena właściwości reologicznych tworzyw polimerowych, analizowanych za pomocą różnych typów reometrów (kapilarnych, wytłaczarkowych, obrotowych) wymaga uwzględnienia wszystkich poprawek odnoszących się do efektów ubocznych towarzyszących badaniom reometrycznym, istotnych w danych pomiarach i możliwych do oceny ilościowej.

Jak wynika z wyników przedstawionych tu badań, korekta szybkości ścinania (w postaci poprawki Rabinowitscha) wywiera znaczny wpływ na wartość wyznaczonej lepkości.

LITERATURA

1. Kembłowski Z.: „Reometria płynów nienewtonowskich”, WNT, Warszawa 1973, str. 27—100.
2. Sikora R.: „Podstawy przetwórstwa tworzyw polimerowych”, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1992, str. 145—244.
3. Sikora R.: „Leksykon naukowo-techniczny. Wprowadzenie do przetwórstwa tworzyw polimerowych”, Wadim Plast Sp. J., Lublin 2002.
4. Praca zbiorowa: „Przetwórstwo tworzyw polimerowych. Podstawy logiczne, formalne i terminologiczne” (red. Sikora R.), Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2006, str. 99—127, 467—514.
5. Kloziński A., Sterzyński T.: IX Profesorskie Warsztaty Naukowe „Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych”, Szczecin—Dziwnówek 2004, Wydawnictwo Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 2004, str. 53—54.
6. Kloziński A., Sterzyński T.: *Polimery* 2005, 50, 455.
7. Kloziński A., Sterzyński T.: *Polimery* 2007, 52, 583.

8. Szlezyngier W.: „Podstawy reologii polimerów”, Politechnika Rzeszowska 1994, str. 48—69.
9. Rabinowitsch B.: *Z. Physik. Chem.* 1929, **145A**, 1.
10. Mooney M.: *J. Rheology* 1931, **2**, 210.
11. Wilczyński K.: „Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych”, WNT, Warszawa 2001, str. 99—125.
12. Laun H. M.: *Rheol. Acta*. 2004, **43**, 509.
13. Robert L., Demay Y., Vergnes B.: *Rheol. Acta* 2004, **43**, 89.
14. Schramm G.: „A Practical Approach to Rheology and Rheometry”, Gebrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe 1994, str. 3—27, 207—214 (tłum. polskie „Reologia. Podstawy i zastosowania”, Ośrodek Wydawnictw Naukowych PAN, Poznań 1998, str. 13—34, 191—197).
15. Birley A. W., Haworth B., Batchelor J.: „Physics of Plastics — Processing, Properties and Materials Engineering”, Hanser Publishers Münnich, Vienna, New York, Barcelona 1992, str. 59—91.
16. Liang Ji.-Z.: *Polym. Test.* 2002, **21**, 307.
17. Nakason C. i in.: *Polym. Test.* 2002, **21**, 449.
18. Abraham D.: *Polymer* 1998, **39**, nr 1, 117.
19. Chhabra R. P., Richardson J. F.: „Non-Newtonian Flow in the Process Industries — Fundamentals and Engineering Applications”, Butterworth — Heineemann 1999, str. 37—41.
20. Kloziński A., Kruszelnicka I., Sterzyński T.: w pracy zbiorowej „Postęp w przetwórstwie materiałów polimerowych” (red. Koszkul J.), Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002, str. 264—272.
21. Kloziński A., Sterzyński T.: „The Rheological Properties Measurements in a Real Extrusion Line”, 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Leipzig 2005.
22. Kloziński A.: Zeszyty Naukowe nr 246 — Chemia i Technologia Chemiczna 11, Wydawnictwo Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej, Bydgoszcz 2006, str. 69—72.
23. Kloziński A., Sterzyński T.: w [22], str. 73—77.
24. Wagner N. J., Prud'homme R. K.: *Current Opinion & Interface Sci.* 2001, **6**, 421.
25. Agassant J.-F. i in.: „Polymer Processing — Principles and Modeling”, Hanser Publishers 1991, str. 41—89.

Otrzymano 10 XI 2006 r.