

BEATA KOWALSKA

Politechnika Lubelska

Katedra Procesów Polimerowych

ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin

Termodynamiczne równania stanu polimerów a procesy przetwórcze

THE THERMODYNAMIC EQUATIONS OF STATE (EoS) AND PROCESSING OF POLYMERS

Summary — Thermodynamic EoS of polymers are reviewed and their applications to processing of polymers are presented. Of the theoretical EoS, the Simha—Somcynski equation (cellular model), the Ising equation (crystal lattice model applied to liquid polymers), the Pastine—Warfield equation (liquid polymer chain vibrating in a rigid cylinder), and the Whitaker—Griskey equation (based on the theory of corresponding states) are discussed. Of the empirical EoS, the Spencer—Gilmore and the Tait equations are described, most frequently used in the processing of polymers. EoS applications to injection molding are presented in terms of p - v - T diagrams used to analyze forming cavity processes and injection-compression molding. Possible applications of EoS are explored, intended to describe a large number of polymers differing in property data and aggregation states over broad pressure and temperature ranges. The relationships between EoS and polymer processing fundamentals have so far been little looked into.

Key words: theoretical and empirical thermodynamic equations of state, p - v - T diagrams, polymer processing fundamentals.

Procesy cieplne, obok procesów reologicznych, warunkują zachowanie się tworzywa w narzędziu przetwórczym oraz właściwości i strukturę wytworów. Stan cieplny tworzywa określają następujące wielkości: ciśnienie p , objętość właściwa v oraz temperatura T . W przetwórstwie duże znaczenie ma zależność objętości właściwej od temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym [1]. Zależność pomiędzy ciśnieniem, objętością i temperaturą nazywa się termodynamicznym równaniem stanu lub, krócej, po prostu równaniem stanu. W warunkach równowagi równanie stanu układu jednofazowego spełnia ogólną zależność (1) [2]

$$F(T, p, v) = 0 \quad (1)$$

Najprostszym termodynamicznym równaniem stanu jest równanie odniesione do gazu doskonałego w postaci

$$p v = n R T \quad (2)$$

gdzie: R — uniwersalna stała gazowa, [$R = 8314 \text{ J}/(\text{kmol}\cdot\text{K})$], n — liczba moli substancji.

Równanie to zostało wyprowadzone z założeniem, że cząsteczki gazu są masami punktowymi, a więc nie mają żadnej objętości własnej, oraz nie oddziałują ze sobą, poza chwilą sprężystego zderzenia. Cząsteczki gazów rzeczywistych mają jednak objętość własną, zatem efektyw-

na objętość dostępna ruchom cząsteczek jest mniejsza od całkowitej objętości układu. Wzajemne przyciąganie cząsteczek powoduje zmniejszenie ciśnienia, jakie cząsteczki nieoddziałujące ze sobą wywierałyby na ścianki naczynia, w którym gaz się znajduje. Aby uwzględnić objętość własną cząsteczek, Van der Waals wprowadził poprawkę dotyczącą objętości gazu i zmniejszył ją do wielkości „czynnej”, odejmując tak zwany kowolumen b , równy sumie elementarnych sfer dookoła wszystkich cząsteczek. W przypadku cząsteczek kulistych, b staje się równe czterokrotnej ich objętości. Poprawka dotycząca 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 ρ [3]; zależność tę przedstawia równanie (3):

$$\Delta p = a\rho^2 = \frac{a}{v^2} \quad (3)$$

gdzie: a — współczynnik proporcjonalności niezależny od parametrów stanu.

W związku z tym zamiast równania (2) w jego prościej postaci ($p v = R T$) otrzymuje się:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R T \quad (4)$$

Jest to równanie algebraiczne trzeciego stopnia ze względu na v ; po przekształceniach przybiera ono postać:

$$v^3 - \frac{bp + RT}{p}v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0 \quad (5)$$

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

Jako termodynamiczne parametry bezwymiarowe można przyjąć stosunki parametrów do ich wartości w stanie krytycznym (nazywane również parametrami redukującymi, oznaczonymi poniżej gwiazdką). W ten sposób otrzymuje się parametry zredukowane (oznaczone symbolem $\tilde{}$) [4, 5]:

$$\tilde{p} = \frac{p}{p^*}; \quad \tilde{v} = \frac{v}{v^*}; \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (6)$$

W wyniku wprowadzenia parametrów zredukowanych do równania Van der Waalsa otrzymuje się zredukowane równanie stanu w postaci bezwymiarowej zawierającej tylko stałe uniwersalne (bez stałych materiałowych):

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2}\right)(3\tilde{v} - 1) = 8\tilde{T} \quad (7)$$

Równanie (7), tak samo jak dowolne inne równanie stanu w postaci bezwymiarowej, stanowi kryterium podobieństwa termodynamicznego; nazywa się je równaniem stanów odpowiadających sobie [3]. Różne substancje znajdują się w stanach odpowiadających sobie wtedy, gdy ich parametry zredukowane mają odpowiednio takie same wartości liczbowe. Punkty krytyczne każdej substancji są stanami odpowiadającymi sobie. Z zasady tej wynika również, że jeżeli dwa dowolne płyny mają identyczne dwa parametry zredukowane, to i pozostały ich parametr zredukowany ma taką samą wartość. Stosowanie zasady stanów odpowiadających sobie w obliczeniach technicznych ma bardzo duże znaczenie.

Zgodnie z powyższą zasadą zależność

$$F(\tilde{p}, \tilde{v}, \tilde{T}) = 0 \quad (8)$$

jest najbardziej uniwersalnym równaniem stanu gazów i cieczy rzeczywistych. Jednak z danych doświadczalnych wynika [2], że stan porównywanych substancji nie zawsze można opisać za pomocą tylko trzech parametrów zredukowanych. Rozwinięto więc tę teorię wprowadzając czwarty parametr — tzw. kryterium określające A . Zatem:

$$F(\tilde{p}, \tilde{v}, \tilde{T}, A) = 0 \quad (9)$$

Wartość A , która charakteryzuje indywidualne właściwości ciał, może być zdefiniowana w różny sposób. Najczęściej kryterium to stanowi współczynnik kompresji substancji w punkcie krytycznym [2]:

$$Z^* = \frac{p^* v^*}{RT^*} \quad (10)$$

W dalszym tekście przedstawimy, jak zależności p - v - T mogą być wykorzystane do bliższego poznania

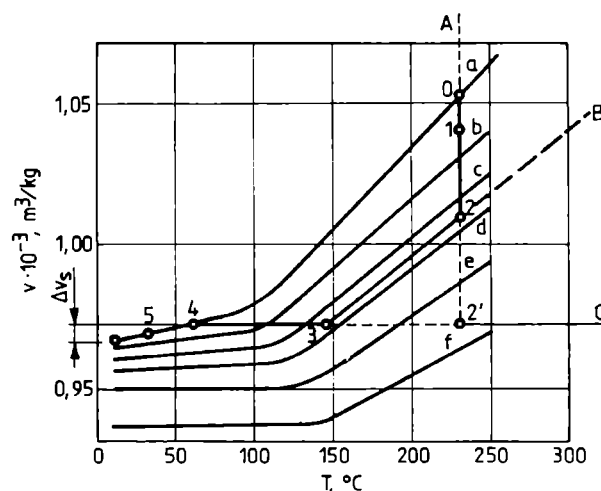
zjawisk zachodzących w procesie przetwórstwa oraz do określania związków pomiędzy czynnikami technologicznymi tego procesu.

WYKORZYSTANIE TERMODYNAMICZNEGO RÓWNIANIA STANU W PRZETWÓRSTWIE POLIMERÓW

Wykorzystanie równania stanu w przetwórstwie polimerów zostanie scharakteryzowane na przykładzie jednej z najważniejszych metod przetwórczych, mianowicie wtryskiwania.

Podstawowymi czynnikami procesu wtryskiwania są temperatura, ciśnienie i czas; mogą one zmieniać się w szerokim zakresie. Zmienne ciśnienie zewnętrzne wpływa m.in. na gęstość tworzywa oraz kształt i wymiary wypraski. Realizując określony program zmiany ciśnienia zewnętrznego, optymalizuje się wiele właściwości wypraski [6—10].

Równoczesna rejestracja ciśnienia i temperatury w tym samym miejscu gniazda formującego umożliwia naniesienie przebiegu ich zmian na wykresie p - v - T (rys. 1 i 2). Teoretyczny przebieg procesu (rys. 1) następuje wzdłuż linii prostych: izotermy wtrysku A , izobary odpowiadającej fazie docisku B i izochory ochładzania C [11, 12].

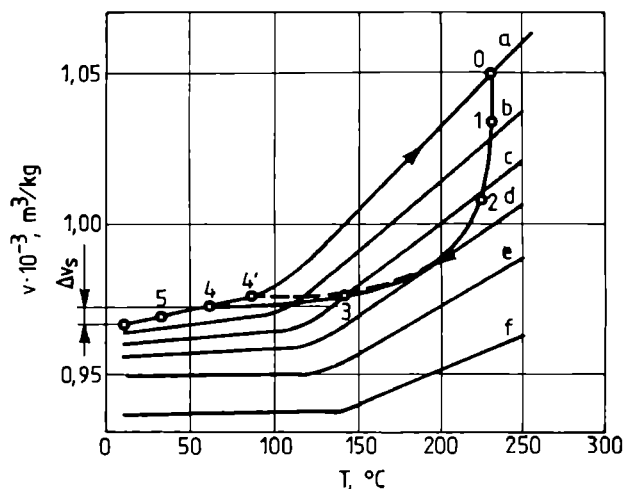


Rys. 1. Wykres p - v - T teoretycznego przebiegu procesu wtryskiwania polistyrenu; izobary odpowiadają ciśnieniu (w MPa): a — 0,1, b — 20, c — 40, d — 60, e — 100, f — 160 (dalsze objaśnienia w tekście) [7, 8]

Fig. 1. The p - v - T diagrams representing a theoretical injection molding cycle for polystyrene; isobars at: a — 0.1, b — 20, c — 40, d — 60, e — 100, f — 160 MPa (for further explanations, see text) [7, 8]

W punkcie 0 izotermy A tworzywo dochodzi do czujnika ciśnienia. Punkt 1 oznacza całkowite objętościowe wypełnienie gniazda formującego w warunkach niskiego ciśnienia. Szybkie sprężanie ciekłego tworzywa w gnieździe przedstawia linia 1—2. Tworzywo sprężone do ciśnienia o wartości określonej izobarą przebiegającą przez punkt 2 i chłodzone zostaje utrzymane na tej

samej izobarze aż do chwili osiągnięcia temperatury, w której następuje zestalenie tworzywa w przewężce (punkt 3). Jest to bardzo istotny punkt procesu wtryskiwania, który dalej przebiega samorzutnie, aż do chwili, gdy ciśnienie tworzywa osiągnie wartość określoną izobarą 0,1 MPa (punkt 4). Dalsze ochładzanie tworzywa powoduje zmniejszenie jego objętości, a zatem pojawia się skurcz przetwórczy.



Rys. 2. Wykres p - v - T rzeczywistego przebiegu procesu wtryskiwania polistyrenu; oznaczenie izobar jak na rys. 1 (dalsze objaśnienia w tekście) [7, 8]

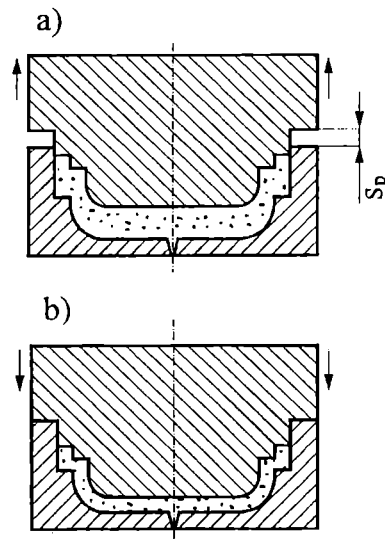
Fig. 2. The p - v - T diagram for a real injection molding cycle for polystyrene [7, 8] (for symbols on isobars, see Fig. 1)

Rzeczywisty przebieg procesu wtryskiwania (rys. 2) odbiega od założeń teoretycznych. Uzyskanie stałej wartości skurczu (Δv_s) jest utrudnione ze względu na zmienność położenia punktu zestalenia tworzywa w przewężce oraz późniejsze niekontrolowane zmiany objętości właściwej [11].

Zależności p - v - T mogą być wykorzystane do analizy procesów zachodzących w gnieździe formującym podczas różnych rodzajów wtryskiwania, np. wtryskiwania z dociskaniem (*injection-compression moulding*) [13, 14]. Ta metoda wtryskiwania znalazła zastosowanie do wytwarzania wyprasek o wysokiej jakości (np. części składowe urządzeń optycznych, płyty CD). Przetwórczy skurcz objętościowy wypraski, ochładzanej w szczelnie zamkniętej formie, jest kompensowany zmniejszeniem wymiarów gniazda formy w fazie dociskania. Proces ten wymaga zastosowania dwustopniowego zamykania formy oraz dodatkowej siły dociskania, dostosowanej do warunków procesu. Fazę wtryskiwania oraz dociskania formy przedstawiono schematycznie na rys. 3.

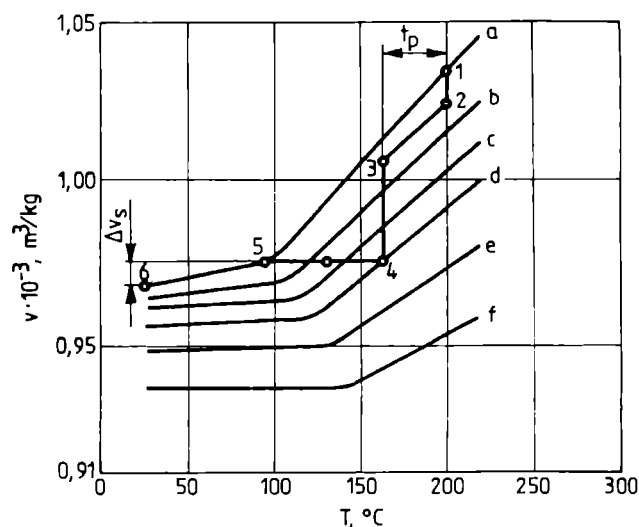
Do określania wartości skurczu przetwórczego wyprasek, towarzyszącego wtryskiwaniu z dociskaniem, można wykorzystać wykresy p - v - T (rys. 4).

Napełnianiu gniazda formującego odpowiada na rys. 4 punkt 1. Podczas płynięcia tworzywa, utrzymuje się ciśnienie nieznacznie tylko wyższe od ciśnienia at-



Rys. 3. Schemat przebiegu procesu wtryskiwania z dociskaniem: a — faza wtrysku, b — faza docisku (s_p — szerokość szczeliny kompensującej skurcz objętościowy) [9]

Fig. 3. The p - v - T diagram for injection-compression molding: a — injection, b — compression (s_p — compression gap compensating the volume contraction) [9]



Rys. 4. Wykres p - v - T procesu wtryskiwania z dociskaniem polistyrenu; oznaczenie izobar jak na rys. 1 (dalsze objaśnienia w tekście) [9]

Fig. 4. The p - v - T diagram illustrating injection-compression molding of polystyrene (for isobar designations, see Fig. 1; further explanations in text) [9]

mosferycznego (punkt 2), aż do chwili samoistnego uszczelnienia formy (punkt 3). Następnie objętość gniazda formującego zostaje redukowana w wyniku docisku, co powoduje wzrost ciśnienia w formie (punkt 4). Koniec ochładzania wypraski (punkt 5) następuje na izobarze odpowiadającej ciśnieniu atmosferycznemu. Niewielki skurcz przetwórczy (Δv_s) powstaje po otwarciu formy i ochłodzeniu wypraski do temperatury otoczenia.

Ważnym parametrem jest czas opóźnienia dociskania t_p określany na podstawie wykresu p - v - T . Koniec dociskania (punkt 3) powinien nastąpić w chwili uszczelnienia formy, w przeciwnym bowiem razie może nastąpić przepływ tworzywa w kierunku kanału doprowadzającego i nawet dalej — w kierunku dyszy wtryskarki.

Najczęściej zależności między ciśnieniem, objętością właściwą i temperaturą polimerów wyznacza się doświadczalnie. Do tego celu można też wykorzystywać równania matematyczne (teoretyczne i doświadczalne) stanowiące rozwinięcie termodynamicznego równania stanu.

PRZEGLĄD RÓWNAŃ TEORETYCZNYCH

Równania teoretyczne powstały głównie na podstawie znanej z mechaniki statystycznej zależności wiążącej ciśnienie z objętością właściwą i temperaturą [15]:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial v} \right)_T \quad (11)$$

gdzie: k — stała Boltzmann, Z — funkcja rozdziału określona na poziomie atomowym.

Bezpośrednie określenie funkcji rozdziału jest bardzo trudne, dlatego niezbędne są pewne założenia, co do struktury makrocząstek oraz sił międzycząstkowych.

Równanie Simhy—Somcynsky'ego

Simha i Somcynsky [16] zmodyfikowali model komórkowy, zaproponowany przez Lennard-Jonesa i Devonshire'a [17]. Zdefiniowali oni wielkość y zależną od temperatury, zakładając objętość wolnych przestrzeni („dziur”) w układzie jako $(1-y)$. Teoria „dziur” Simhy—Somcynsky'ego pozwoliła na zdefiniowanie równań opisujących zmienne zredukowane. Zmienne redukujące v^* , T^* , p^* charakteryzujące każdy polimer, zostały zdefiniowane w następujący sposób [18—21]:

$$v^* = Nsv^* = \frac{N_A}{M} v^* \quad (12)$$

$$T^* = \frac{(z-2)se^*}{ck} \quad (13)$$

$$p^* = \frac{(z-2)e^*}{v^*} \quad (14)$$

gdzie: v^* — objętość segmentu makrocząsteczki, N — liczba makrocząstek polimeru, N_A — liczba Avogadro, M — ciężar cząsteczkowy segmentu makrocząsteczki, e^* — minimum międzysegmentowej energii potencjalnej, s — liczba segmentów w makrocząsteczce, z — liczba koordynacyjna, k — stała Boltzmann, c — liczba zewnętrznych stopni swobody makrocząsteczki.

Równanie stanu odnoszące się do zmiennych zredukowanych ma postać:

$$\frac{\tilde{p}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \left[1 - 2^{-\frac{1}{6}} y(y\tilde{v})^{-\frac{1}{3}} \right]^{-1} + \left(\frac{2y}{\tilde{T}} \right) (y\tilde{v})^{-2} [1,011(y\tilde{v})]^{-2} - 1,2045 \quad (15)$$

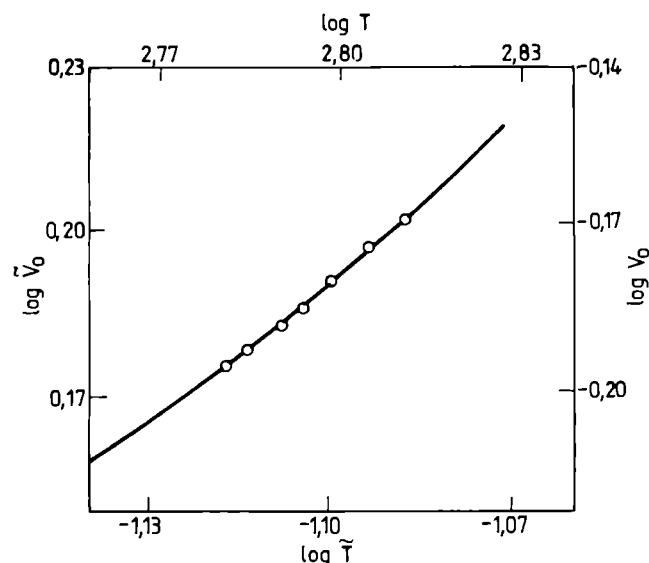
Zgodnie z teorią Simhy—Somcynsky'ego, y określa węzły sieci *quasi*-krystalicznej obsadzone segmentami makrocząstek; zatem $(1-y)$ jest obszarem „wolnych” przestrzeni między segmentami i stąd gdy $s \rightarrow \infty$, to równanie (15) można zapisać w postaci:

$$\left(\frac{s}{3c} \right) [1 + y^{-1} \ln(1-y)] = \quad (16)$$

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

Wyrażenie $3c/s$ to tzw. „współczynnik elastyczności”, który charakteryzuje układ. Wyniki uzyskane w przypadku różnych wartości tego współczynnika pokrywają się, dlatego najczęściej przyjmuje się $3c/s = 1$.

P. Zoller [21] określił parametry redukujące PTFE w stanie ciekłym, wykorzystując równania (15) i (16). Rozwiązanie tych równań, gdy $\tilde{p} = 0$ pozwala na wyznaczenie teoretycznej izobary odpowiadającej ciśnieniu atmosferycznemu w zależności od temperatury zredukowanej (rys. 5).



Rys. 5. Izobara $p = 0$ dotycząca PTFE wyznaczona doświadczalnie w stanie ciekłym (punkty) i nałożona zgodnie z zasadą superpozycji na izobare teoretyczną (linia ciągła) [17]

Fig. 5. The experimental isobar at $p = 0$ determined for molten PTFE (solid points), superimposed on the theoretical ($p = 0$) isobar (continuous line) [17]

Punkty doświadczalne zależności $\log v_p$ — $\log T$ przesunięto równoległe do osi, zgodnie z zasadami superpozycji, aż do uzyskania zadawalających rezultatów. Dzięki zastosowaniu tej zasady można na podstawie rys. 5 określić parametry redukujące: $T^* = 7906$ K oraz $v^* = 0,424 \cdot 10^{-3}$ m³/kg. Redukujący parametr ciśnienia p^* został wyznaczony na podstawie teorii Simhy—Somcynsky'ego w przypadku każdej wartości ciśnienia zredukowanego.

Równanie Isinga

Większość równań stanu polimerów wykorzystuje model komórkowy, który wymaga oddzielenia wewnętrznych i zewnętrznych stopni swobody. Zewnętrzne stopnie swobody, przypisywane segmentowi łańcucha polimeru, są mniejsze niż w przypadku związku małej cząsteczkowego. Ponieważ model Isinga nie uwzględnia modelu komórkowego, to nie pojawia się konieczność rozdzielania wewnętrznych i zewnętrznych stopni swobody [22].

Równanie Isinga odnoszące się do parametrów zredukowanych polimerów w stanie ciekłym ma postać:

$$\tilde{p}^2 + \tilde{p} + \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{p}) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \tilde{p} \right] = 0 \quad (17)$$

gdzie: r — liczba węzłów w sieci krystalicznej zajmowanych przez r -ty mer.

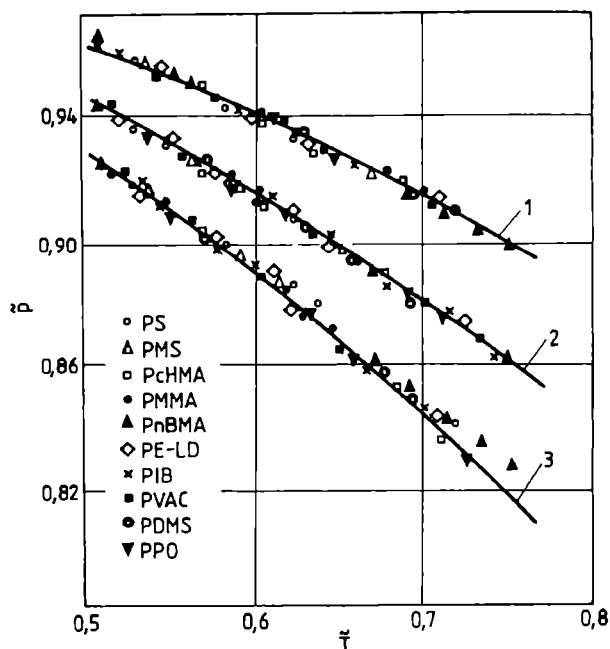
Parametry redukujące można odnieść do ciężaru cząsteczkowego za pomocą równania:

$$\frac{RT^* \rho^*}{p^*} = \frac{M}{r} \quad (18)$$

Ponieważ w zredukowanym równaniu stanu (17) występuje parametr r , to zasada stanów odpowiadających sobie nie jest spełniona. Jednak w przypadku polimeru w stanie ciekłym wartość $r \rightarrow \infty$, a równanie (17) sprowadza się do postaci:

$$\tilde{p}^2 + \tilde{p} + \tilde{T} [\ln(1 - \tilde{p}) + \tilde{p}] = 0 \quad (19)$$

Tak więc polimery w stanie ciekłym o odpowiednio dużym ciężarze cząsteczkowym powinny spełniać zasadę stanów odpowiadających sobie. Zostało to potwierdzone doświadczalnie przez I. C. Sanchez i R. H. Lacombe [22].



Na wykresie (rys. 6) widać, że w przypadku 10 zbadanych polimerów zasada stanów odpowiadających sobie jest spełniona w szerokim przedziale temperatury i ciśnienia. Linie są teoretycznymi izobarami obliczonymi z równania (19) na podstawie oznaczonego zredukowanego ciśnienia i doświadczalnych pomiarów gęstości odpowiednio pomniejszonych o parametry redukujące. Maksymalny błąd w obliczeniach gęstości wynosi 1,2%, a przeciętny 0,2%. Błędy doświadczalne oznaczania gęstości mieszczą się w przedziale 0,01—0,05%.

Równanie Isinga przybliża dane doświadczalne znacznie bardziej niż skomplikowane równania oparte na modelu komórkowym. Dodatkowo może ono opisywać właściwości płynów o małym ciężarze cząsteczkowym.

Równanie Pastine'a i Warfielda

Trójparametrowe równanie stanu, wyrażone za pomocą zmiennych zredukowanych, zaproponowali D. J. Postine i R. W. Warfield [23]. Zostało ono wyprowadzone w odniesieniu do polimerów w stanie ciekłym na podstawie teorii łańcucha drgającego w sztywnym cylindrze (*vibrating chain in a rigid cylinder*). Można je przedstawić za pomocą ogólnej zależności:

$$p(v, T) = p_0(v) + A(v)T^{\frac{3}{2}} \quad (20)$$

gdzie: A — funkcja objętości, p_0 — ciśnienie wewnętrzne zależne od energii wewnętrznej polimeru.

Wykorzystując zależność Simhy—Somcynsky'ego w warunkach ciśnienia atmosferycznego, omawiane równanie stanu można zapisać w postaci:

$$\ln v(0, T) = \ln v(0, 0) + \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (21)$$

W równaniu (21) wartości $v(0, 0)$ oznaczane dalej jako v_0 oraz T_0 odgrywają rolę współczynników tego równania. Przyjmując, że:

$$A(v) = \frac{f(v)}{T_0^{\frac{3}{2}}} \quad (22)$$

oraz wykorzystując równania (20) i (21) otrzymuje się zależność:

$$\frac{p(v, T)}{f(v)} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} - \ln \frac{v}{v_0} \quad (23)$$

Rys. 6. Graficzna interpretacja zasady stanów odpowiadających sobie zastosowanej do 10 różnych polimerów; linie są teoretycznymi izobarami obliczonymi z równania (19) w odniesieniu do różnych wartości \tilde{p} : 1 — $\tilde{p} = 0,25$, 2 — $\tilde{p} = 0,10$, 3 — $\tilde{p} = 0$ [18]

Fig. 6. The graphical presentation of the corresponding states principle for 10 polymers, showing CSP to be applicable to polymers; lines represent theoretical isobars calculated from eqn. (19) at \tilde{p} -values of: 1 — 0.25, 2 — 0.10, 3 — 0 [18]

w której $f(v)$ ma wymiar ciśnienia.

Pastine i Warfield badali polimery w zakresie ciśnienia 0–200 MPa, w temperaturze przekraczającej (do 100°C) temperaturę odpowiedniej przemiany fazowej danego polimeru.

Na podstawie danych doświadczalnych określili oni $f(v)$ w postaci:

$$f(v) = B^* \left(\frac{v}{v^*} \right)^{-5} \quad (24)$$

gdzie: B^* — parametr o wymiarze ciśnienia.

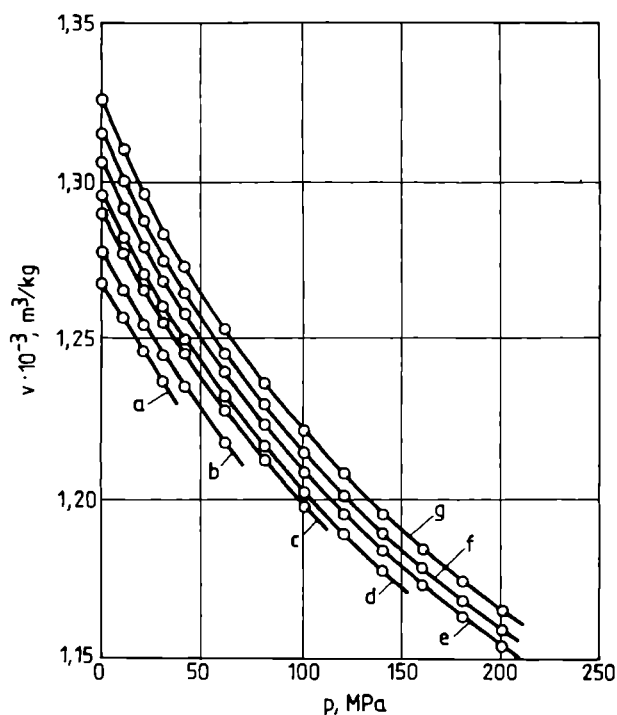
Wymienieni autorzy zdefiniowali B^* , v^* , T^* jako parametry redukujące, określając je metodą ekstrapolacji do temp. 0°C i ciśnienia równego zero. Podstawiając $f(v)$ do równania stanu (23) otrzymuje się:

$$\left(\frac{p}{B^*} \right) \cdot \left(\frac{v}{v^*} \right)^5 = \left(\frac{T}{T^*} \right)^2 - \ln \left(\frac{v}{v^*} \right) \quad (25)$$

Wprowadzenie zmiennych zredukowanych $\tilde{p} = p/B^*$, $\tilde{v} = v/v^*$, $\tilde{T} = T/T^*$ upraszcza równanie (25) do postaci:

$$\tilde{p}\tilde{v}^5 = \tilde{T}^2 - \ln \tilde{v} \quad (26)$$

spełniającej zasadę stanów odpowiadających sobie.

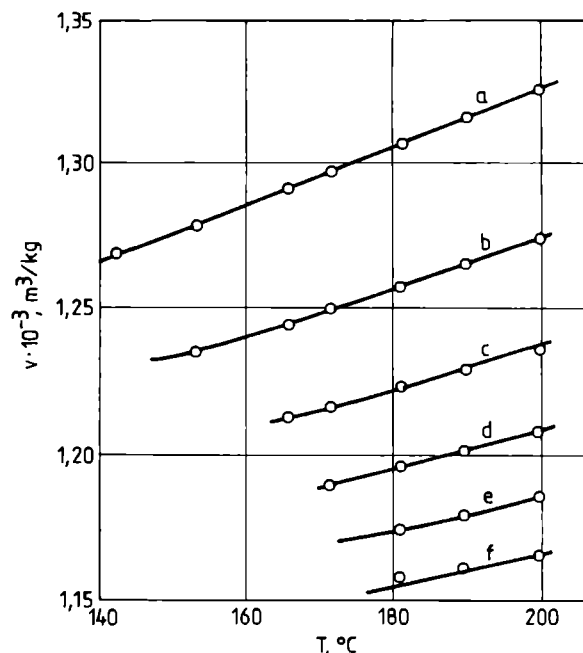


Rys. 7. Izotermy PE-HD odpowiadające temperaturze: a — 142,1 °C, b — 152,9 °C, c — 165,4 °C, d — 171,1 °C, e — 180,9 °C, f — 189,6 °C, g — 199,7 °C [punkty (o) oznaczają dane doświadczalne, teoretyczne linie ciągłe wyznaczone z równania (26)] [19]

Fig. 7. The HDPE isotherms at: a — 142.1, b — 152.9, c — 165.4, d — 171.1, e — 180.9, f — 189.6, g — 199.7 °C [o — experimental data; lines are theoretical, based on eqn.(26)] [19]

W celu porównania wartości otrzymanych z równania (26) z danymi doświadczalnymi [23], określono naj-

pierw objętość właściwą v_0 oraz temperaturę T_0 wstawiając do równania (25) $p = 0$. Następnie wyznaczono parametr B_0 , wykreślając zależność $p = f(T^{3/2})$ w warunkach stałej objętości właściwej. Parametry redukujące ustalono porównując wartości objętości właściwych określonych doświadczalnie z wartościami obliczonymi z równania (26). Wyniki dotyczące PE-HD w postaci graficznej izoterm teoretycznych i doświadczalnych przedstawia rys. 7. Odpowiednie wyniki dotyczące izobar ilustruje rys. 8. W obu tych przypadkach dokładność porównania danych doświadczalnych i teoretycznych wynosi ok. 0,001 cm³/g.



Rys. 8. Izobary PE-HD odpowiadające ciśnieniu (w MPa): a — 0,1, b — 40, c — 80, d — 120, e — 160, f — 200 [punkty (o) oznaczają dane doświadczalne, teoretyczne linie ciągłe wyznaczone z równania (26)] [19]

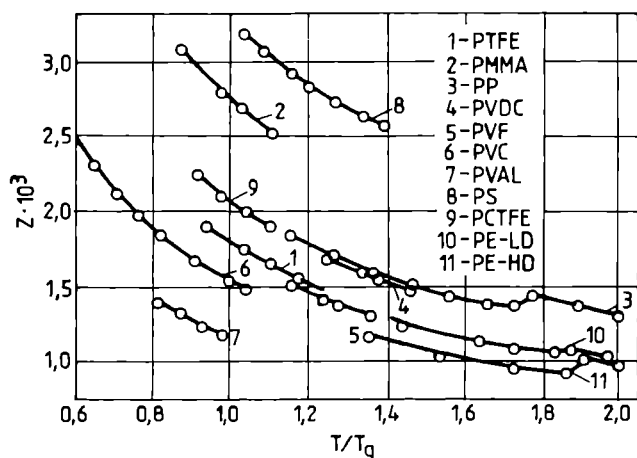
Fig. 8. The HDPE isobars at: a — 0.1, b — 40, c — 80, d — 120, e — 160, f — 200 MPa [o — experimental data; lines are theoretical, based on eqn. (26)] [19]

Równanie Whitakera—Griskey'a

Równanie to zostało wyprowadzone na podstawie teorii stanów odpowiadających sobie [24]. Rozważając współczynnik kompresji:

$$Z = \frac{pv}{RT} \quad (27)$$

zaobserwowano, że na wykresie zależności Z od temperatury zredukowanej (T/T_g) występuje zbiór odpowiadających sobie (przesuniętych równolegle względem siebie) krzywych wyznaczonych w odniesieniu do różnych polimerów pod ciśnieniem atmosferycznym (rys. 9).



Rys. 9. Wykres zależności współczynnika kompresji (Z) od temperatury zredukowanej (T/T_g) pod ciśnieniem atmosferycznym w przypadku 11 różnych polimerów [20]

Fig. 9. Polymer compressibility factor (Z) in relation to reduced temperature (T/T_g) at atmospheric pressure for: 1 — PTFE, 2 — poly(methyl methacrylate), 3 — PP, 4 — poly(vinylidene fluoride), 5 — poly(vinyl fluoride), 6 — PVC, 7 — PVA, 8 — PS, 9 — polychlorotrifluoroethylene, 10 — PE-LD, 11 — PE-HD [20]

Na podstawie danych z rys. 9 otrzymano następującą ogólną zależność pomiędzy temperaturą (T w K), ciśnieniem (p w Pa) i objętością właściwą (V w m^3):

$$V = \left(\frac{0,01205}{\rho_0^{0,9421}} \right) p^{n-1} \left(\frac{T}{T_s} \right)^{m+1} R \quad (28)$$

gdzie: ρ_0 — gęstość w temp. 25°C i pod ciśnieniem $0,1 \text{ MPa}$, T_s — temperatura zeszklenia, R — uniwersalna stała gazowa w $J/(kg \cdot K)$, m oraz n — parametry równania.

Średni błąd danych obliczonych z równania (28) oraz danych doświadczalnych wynosi 2% . Jedynie w obszarze topnienia polimerów równanie (28) nie odpowiada danym doświadczalnym — występuje nieciągłość w przypadku wszystkich badanych polimerów mających wyraźnie określony obszar topnienia.

Ostatecznie, po zróżniczkowaniu równania Whitakera—Griskey'a oraz przyjęciu określonych wartości stałych i wykładników potęg, otrzymuje się zależność:

$$V = K \left(\frac{T}{T_s} \right)^x p^y \quad (29)$$

gdzie: x oraz y — wykładniki będące funkcjami ciśnienia, K — funkcja gęstości w temp. 25°C i pod ciśnieniem $0,1 \text{ MPa}$ [24].

PRZEGLĄD RÓWNAŃ DOŚWIADCZALNYCH

Równanie Spencera—Gilmore'a

Termodynamiczne równanie stanu polimerów wynikające z równania Van der Waalsa zostało zaproponowane przez Spencera i Gilmore'a [25—30] w postaci:

$$(p + \pi_i) \cdot (v_M - \omega_M) = RT \quad (30)$$

gdzie: p — ciśnienie zewnętrzne bezwzględne, π_i — ciśnienie wewnętrzne (ciśnienie kohezji) przyjmowane jako niezależne od objętości, v_M — objętość właściwa odniesiona do jednego kilomola polimeru pod ciśnieniem p oraz w temperaturze T , ω_M — współczynnik stanowiący stałą objętość makrocząsteczki polimeru w temperaturze zera bezwzględnego.

Jeżeli uwzględnimy związek pomiędzy objętością właściwą odniesioną do jednego kilomola, czyli

$$v_M = M_0 v \quad (31)$$

gdzie: M_0 — masa molowa w (g/mol) , wówczas równanie (30) przybiera postać:

$$(p + \pi_i) \cdot (v - \omega) = \frac{RT}{M_0} \quad (32)$$

w której ω jest wielkością stałą odniesioną do jednego kilograma polimeru (m^3/kg).

Podstawiając do równania (32) wyrażenie

$$\frac{R}{M_0} = R' \quad (33)$$

gdzie: R' — indywidualna stała gazowa wyrażona w $J/(kg \cdot K)$, uzyskuje się termodynamiczne równanie stanu polimerów w następującej postaci:

$$(p + \pi_i) (v - \omega) = R'T \quad (34)$$

Równania (32) i (34) mają duże znaczenie ze względu na możliwości pomiarowe. Model Spencera—Gilmore'a stanowi wprawdzie jeden z najstarszych modeli, wciąż jednak jest chętnie stosowany w badaniach polimerów [27—32].

Równanie Taita

Równanie Taita przedstawia zmianę objętości właściwej wzdłuż izotermy w zależności od dwóch zmiennych parametrów — $B(T)$ oraz $C(T)$ [19, 20]:

$$v(p, T) = v(0, T) \left\{ 1 - C \ln \left[1 + \frac{p}{B(T)} \right] \right\} \quad (35)$$

gdzie: $v(p, T)$ — objętość właściwa pod ciśnieniem p oraz w temperaturze T , C — stała uniwersalna równa $0,0984$, $B(T)$ — parametr określany zależnością

$$B(T) = B_0 \exp(-B_1 T) \quad (36)$$

gdzie: B_0 i B_1 — stałe charakterystyczne dla danego polimeru.

Objętość pod ciśnieniem atmosferycznym oznaczana jako $v(0, T)$ i określona w wyniku ekstrapolacji, może być przedstawiona w postaci wielomianu w temperaturze $T < T_m$

$$v(0, T) = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 + A_3 T^3 + \dots \quad (37)$$

lub w postaci wykładniczej, gdy $T > T_m$

$$v(0, T) = v_0 \exp(\alpha_0 T) \quad (38)$$

gdzie: v_0 — objętość właściwa odniesiona do ciśnienia atmosferycznego, α_0 — współczynnik rozszerzalności objętościowej pod ciśnieniem atmosferycznym.

Autorzy [19] wyznaczyli parametr B niektórych polimerów w stanie ciekłym i stałym. W tabeli 1 zestawiono uśrednione wartości tego parametru w przedziale temperatury odpowiadającej stanowi ciekłemu wybranych polimerów.

T a b e l a 1. Wartości doświadczalne i teoretyczne parametru B polimerów w stanie ciekłym [19]

T a b l e 1. Experimental and theoretical values of B parameter of polymers in liquid state [19]

Polimer i odpowiadające mu równanie teoretyczne	$T, ^\circ\text{C}$	Parametr B , MPa	
		doświad.	teoret.
PS $B = 2435 \exp(-4,14 \cdot 10^{-3} T)$	248,9	85,1	86,8
	229,0	95,9	94,3
	202,8	106,7	105,1
	178,71	116,1	116,1
	162,3	123,2	124,3
	145,2	132,5	133,4
	136,7	138,5	138,2
	126,0	143,8	143,5
	115,4	151,9	150,9
PMMA $B = 3850 \exp(-6,72 \cdot 10^{-3} T)$	139,3	150,6	151,0
	129,7	161,8	161,0
	119,8	171,7	172,1
PVC $B = 3522 \exp(-5,65 \cdot 10^{-3} T)$	97,0	202,5	203,5
	90,6	212,8	211,0
	82,0	220,7	221,5

Maksymalne rozbieżności pomiędzy zawartymi w tabeli 1 obliczeniami teoretycznymi i wynikami doświadczalnymi dotyczącymi PS, PMMA i PVC wynoszą odpowiednio 1,96%, 0,005% oraz 0,8%.

PODSUMOWANIE

Istnieje wiele postaci matematycznych termodynamicznego równania stanu polimerów. Przyczyną tej różnorodności jest odmienny sposób podejścia do problemu i jego rozwiązania. Ponadto, równanie takie musi odpowiadać licznym i trudnym do jednoczesnego spełnienia wymienionym niżej kryteriom [24]:

— powinno ono mieć zastosowanie w szerokim zakresie ciśnienia i temperatury;

— jego postać matematyczna musi być uogólniona, aby można je było stosować do wielu polimerów, różniących się właściwościami i stanami skupienia;

— powinno być proste i łatwe w użyciu;

— ma także umożliwiać obliczenie zależności termodynamicznych polimeru, gdy znane są tylko względnie łatwe do zmierzenia właściwości fizyczne, takie jak tem-

peratura zeszklenia lub topnienia pod ciśnieniem atmosferycznym oraz gęstość w temp. 20°C i pod ciśnieniem atmosferycznym.

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

W dziedzinie przetwórstwa zastosowanie znalazły równania doświadczalne, głównie równanie Gilmore'a—Spencera oraz równanie Taita, w których stałe zostały dostosowane do warunków konkretnego procesu przetwórczego. Zależności między tymi warunkami są bardzo złożone, dlatego wykorzystanie równań jest jednak wciąż ograniczone, a literatura dotycząca tych zagadnień niewystarczająca.

W procesach przetwórczych istotna jest również znajomość pochodnych objętości właściwej w funkcji ciśnienia i temperatury. Na podstawie pierwszej pochodnej można wyznaczyć współczynniki rozszerzalności objętościowej oraz współczynniki ściśliwości, odgrywające dużą rolę w projektowaniu wymiarów wyprasek wtryskowych. Doświadczalne równania stanu, po zróżniczkowaniu, określają wartości tych współczynników.

Analiza literatury świadczy m.in. o wciąż małej wiedzy na temat zależności pomiędzy równaniami stanu a podstawami przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych. W związku z tym, w odrębnym artykule zostaną przedstawione wyniki badań własnych dotyczących wpływu ochładzania wyprasek wtryskowych na termodynamiczne równanie stanu.

LITERATURA

1. Sikora R.: „Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1992, od str. 83.
2. Szarawara J.: „Termodynamika chemiczna stosowana”, WNT, Warszawa 1997, od str. 71.
3. Haupt T.: „Podstawy termodynamiki”, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Kraków 1980, od str. 13.
4. Kalinowski E.: „Termodynamika”, Politechnika Wroclawska, Wrocław 1994, od str. 113.
5. Madejski J.: „Termodynamika techniczna”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2000, od str. 101.
6. Smorawiński A.: „Technologia wtrysku”, WNT, Warszawa 1984, od str. 224.
7. Johannaber F.: „Kunststoff Maschinen Führer”, Carl Hanser Verlag, Monachium-Wiedeń 1992, od str. 156; Johannaber F.: „Wtryskarki — Poradnik użytkownika”, Wydawnictwo Plastech, Warszawa 2000, od str. 183.
8. Lackowski B.: *Mechanik* 1982, 55, 479.

9. Zawistowski H.: Materiały z Krajowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Technologie wtryskiwania i wytłaczania”, Częstochowa 1988, str. 5.
10. „Konzepte für die Verfahrensoptimierung”, Materiały firmy Battenfeld, str. 90.
11. Zawistowski H.: *Mechanik* 1990, 63, 213.
12. Rheinfeld D., Jensen R.: *Kunststoffe* 1975, 65, 448.
13. Knappe W., Lampl A.: *Kunststoffe* 1984, 74, 79.
14. Friedrichs B., Friesenbichler W., Gissing K.: *Kunststoffe* 1990, 80, 583.
15. Tucker L. Ch.: „Fundamentals of Computer Modeling for Polymer Processing”, Carl Hanser Verlag, Monachium-Wiedeń-Nowy Jork 1989, str. 34.
16. Simha R., Somcynsky T.: *Macromolecules* 1969, 2, 342.
17. Lennard-Jones J. E., Devonshire A. F.: *Proc. Roy. Soc.* 1937, A163, 53.
18. McKinney J. E., Simha R.: *J. Res.* 1977, 81, 283.
19. Simha R., Wilson P. S., Olabisi O.: *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 1973, 251, 402.
20. Zoller P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1979, 23, 1051.
21. Zoller P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1978, 22, 633.
22. Sanchez I. C., Lacombe R. H.: *Polym. Lett. Ed.* 1977, 15, 71.
23. Hartmann B., Haque A. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1985, 30, 1553.
24. Rao K., Giskey R. G.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1973, 17, 3293.
25. Spencer R. S., Gilmore G. D.: *J. Appl. Phys.* 1949, 20, 502.
26. Praca zbiorowa: „Processing of Thermoplastics Materials” (red. Bernhardt E.), Reinhold, Nowy Jork 1959.
27. Guo X., Isayer A. I., Guo L.: *Polym. Eng. Sci.* 1999, 39, 2096.
28. Sikora J. W., Kowalska B.: *Archiwum nauki o materiałach* 1998, 19, 115.
29. Bociąga E., Samujło B.: „The Influence of Constructional Solution of the Injection Moulded Runner System on the Thermal Equation of State of Polyethylene”, The Polymer Processing Society, Europe/Africa Regional Meeting, Zlin, Czechy 2000, str. 215.
30. Bociąga E., Samujło B.: *Archiwum nauki o materiałach* (w druku).
31. 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, Fifteenth Annual Meeting, 's-Hertogenbosch, Holandia 1999, str. 145.
32. Sikora R., Kowalska B., Xu Z.: „Speed of the Screw and Thermal Equation of State of Autothermally Extruded Polyethylene”: The Polymer Processing Society, Fourteenth Annual Meeting, Yokohama, Japonia 1998, str. 333.

Otrzymano 19 III 2001 r.

W kolejnym zeszycie ukaza się następujące artykuły:

- Termoplastyczne elastomery wytwarzane z mieszanin polimerów
- Sieciowanie samoprzylepnych poliakrylanowych wodnych klejów dyspersyjnych
- Współprzenikające sieci polimerowe z poliuretanu i poliestru
- Wpływ składu oraz zjawiska inwersji fazowej w mieszaninach PET/PE-LD i PET/PP na ich właściwości mechaniczne i reologiczne oraz na strukturę morfologiczną
- Biodegradacja polietylenu modyfikowanego poliestrem „Bionolle®”
- Wpływ modyfikacji poli(ε-kaprolaktonu) na jego biodegradację w warunkach naturalnych
- Zastosowanie termolizatów mieszanin odpadowego poliwęglanu z ekstraktem furfurołowym do modyfikacji asfaltu naftowego
- Recykling materiałowy litych poliuretanów o dużej twardości