

LESZEK JARECKI

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN
ul. Świętokrzyska 21, 00-049 Warszawa

Komputerowe modelowanie procesu formowania włókien ze stopionego polimeru krystalizującego

Cz. I. MODEL MATEMATYCZNY

COMPUTER MODELING OF MELT SPINNING FROM A CRYSTALLIZING POLYMER. Part I. THE MATHEMATICAL MODEL

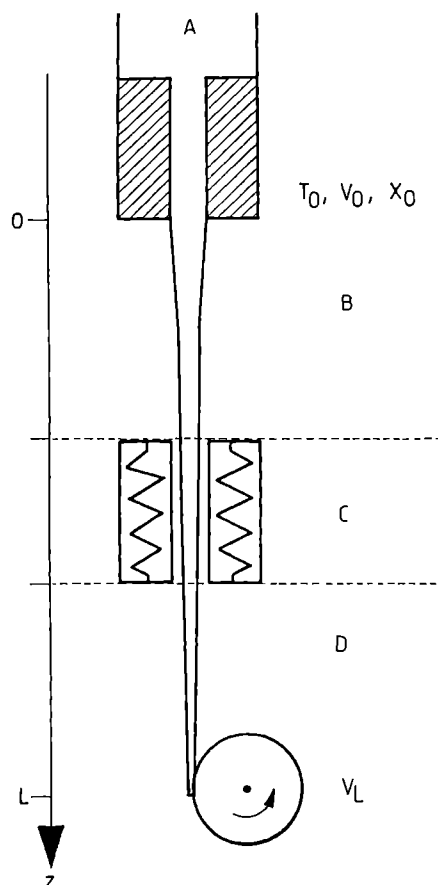
Summary — The model tries to allow for the essential effects occurring in the melt spinning process. The basic dynamic equations were reformulated to include heat production resulting from viscous dissipation of energy in the bulk and nonisochoric effects associated with temperature- and crystallinity-dependent variations in polymer density (eqns. 36a—36e). An additional first-order differential equation is introduced to allow for stress-induced crystallization. Crystallization affects the temperature profile and contributes a heat term in the energy balance equation. This influences significantly the rheology (viscosity) of the polymer as also the momentum balance equation and spinning dynamics. Maxwell's upper-convected model is used to allow for viscoelasticity. The effects obtained are compared with the model that assumes the occurrence of a purely Newtonian viscous fluid. The model allows for the occurrence of heating/cooling zones having various temperatures and for various air cross-blow rates. The effects discussed are illustrated with axial profiles of local velocity, temperature, tensile stress and crystallinity, all computed for melt spinning from poly(ethylene terephthalate) (PET) (Figs. 2—4, 7—9, Part II). Melt spinning from PET involving zone heating allowed to disclose a limited range of spinning speeds and zone temperatures, and also multiple solutions of the model, consequent upon coupling of stress-induced crystallization and crystallinity-controlled solidification. The range of admissible spinning speeds is governed by the temperature of the heating zone. Model computations showed zone heating to increase considerably amorphous orientation at moderate take-up speeds and to reduce appreciably the take-up stress.

Key words: melt spinning, mathematical model of melt spinning, computer modeling, extensional flow, Newtonian fluid, Maxwell fluid, molecular orientation, nonisothermal crystallization, oriented crystallization, melt spinning from poly(ethylene terephthalate).

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA MODELOWANEGO PROCESU

Formowanie włókien ze stopionego polimeru jest podstawowym procesem technologii wytwarzania włókien sztucznych. Proces ten polega na rozciąganiu i równoczesnym chłodzeniu strugi stopionego polimeru wypływającej z otworu filiiery, zwykle o przekroju kołystym. Silne jednoosiowe rozciąganie cieczy polimerowej następuje w wyniku nawijania zestalonego końca strugi na bęben, umieszczony na końcu drogi formowania, z prędkością odbioru znacznie większą od prędkości

wypływu. Zestalenie następuje zwykle wskutek schłodzenia polimeru do temperatury niższej od temperatury zeszklenia lub też w wyniku krystalizacji. W niektórych rozwiązaniach technologicznych stosuje się dodatkowo strefę grzania na drodze formowania strugi (rys. 1). W procesach formowania ciecz polimerowa jest poddana jednoosiowemu rozciąganiu ze stosunkowo dużym osiowym gradientem prędkości [1, 2]. Chłodzenie strugi podczas formowania odbywa się zwykle z zastosowaniem poprzecznego nadmuchu powietrza o temperaturze pokojowej.



Rys. 1. Schemat formowania włókna ze stopionego polimeru z zastosowaniem strefy grzania; A — stopiony polimer, B — strefa chłodzenia, C — strefa grzania, D — strefa chłodzenia; T_0 , V_0 oraz X_0 — odpowiednio początkowe wartości temperatury, szybkości osiowej i stopnia krystaliczności ($X_0 = 0$), V_L — szybkość osiowa w punkcie odbioru

Fig. 1. The spinning line with a heating zone: A — polymer melt, B — cooling zone, C — heating zone, D — cooling zone, T_0 , V_0 , X_0 — initial temperature, axial velocity and crystallinity ($X_0 = 0$), resp., V_L — axial velocity at the take-up step

Formowanie włókien ze stopionego polimeru prowadzi się w warunkach zapewniających stacjonarność procesu, tj. stosując ustalone wartości temperatury początkowej polimeru, prędkości wypływu i odbioru oraz ustalone warunki chłodzenia. Kształtowanie się osiowego (wzdłuż drogi formowania) profilu prędkości i temperatury jest procesem złożonym, kontrolowanym przez reologiczne właściwości cieczy polimerowej. W przypadku polimerów zdolnych do krystalizacji, zachowanie reologiczne znacznie się komplikuje w wyniku krystalizacji orientowanej, indukowanej naprężeniem rozciągającym.

Jak już wspomniano, w ostatnich latach w procesach technologicznych formowania wprowadzono grzanie strefowe rozciąganej strugi polegające na zastosowaniu komory z gorącym powietrzem [3]. Taki sposób otrzymywania włókien poli(tereftalanu etylenowego) (PET) prowadzi do istotnej modyfikacji właściwości mecha-

nicznych i struktury, np. do podwyższenia stopnia orientacji molekularnej; krystalizacja podczas formowania strugi zachodzi wówczas w warunkach znacznie mniejszej prędkości formowania [4]. Rola grzania strefowego nie jest jednak wystarczająco zbadana i wymaga prowadzenia dalszych prac, m.in. z zastosowaniem modelowania komputerowego [5].

Faktem doświadczalnym jest istotny wpływ ciężaru cząsteczkowego na dynamikę procesu formowania, strukturę oraz właściwości otrzymywanych włókien [6—8], zwłaszcza w przypadku polimerów ulegających krystalizacji orientowanej podczas formowania, takich jak np. PET.

Ewolucja prędkości, temperatury, naprężenia i stopnia krystaliczności wzdłuż drogi formowania jest procesem złożonym, w którym następuje wzajemne sprzężenie tych czynników. Badanie modelowe dynamiki formowania włókien w różnych warunkach chłodzenia/grzania wymaga stosowania metod komputerowych. Symulacja komputerowa procesu formowania może służyć rozwiązywaniu różnych problemów technologicznych z pominięciem kosztownych przemysłowych badań doświadczalnych. Stosując metody komputerowe można badać znaczenie różnych parametrów procesu (temperatura filiiery, wydatek masy, prędkość odbioru włókna, warunki chłodzenia), jak również charakterystyk materiałowych (rodzaj polimeru oraz jego ciężar cząsteczkowy i zdolność do krystalizacji).

Korelacje doświadczalne pomiędzy strukturą a właściwościami mechanicznymi otrzymywanych włókien wskazują, że wytrzymałość na zerwanie oraz moduł sprężystości jest kontrolowany przez orientację molekularną w obszarach amorficznych, a stabilność termiczną zapewnia struktura krystaliczna [1, 2, 9—11]. Wysoki stopień orientacji frakcji amorficznej określa jednoznacznie dobre właściwości mechaniczne, niezależnie od zastosowanej technologii. Wpływ krystaliczności nie jest już tak istotny, chociaż spełnia ona rolę stabilizującą strukturę włókien i modyfikuje ich wybarwialność. Jednoznaczne korelacje struktura/właściwości wskazują drogę kształtowania cech użytkowych włókien poprzez formowanie odpowiedniej struktury w odpowiednio dobranym procesie technologicznym. Otwiera to możliwości projektowania z zastosowaniem metod modelowania komputerowego właściwych procesów formowania w zależności od żądanych właściwości włókien.

Celem badań nad komputerowym symulowaniem formowania włókien powinno być zbudowanie modelu kompletnego, efektywnego i opartego na bezpośrednio mierzalnych charakterystykach procesu oraz materiału [12]. Zbudowanie takiego modelu może mieć także znaczenie dydaktyczne.

Podstawy matematycznego modelu formowania włókien ze stopionego polimeru zostały opracowane w latach 60. przez Andrews [13], Ziabickiego [14—16] oraz Kase i Matsuo [17, 18]. W ciągu ostatnich kilkunastu lat pojawiło się szereg opracowań rozwijających teo-

rię formowania i wiedzę w zakresie właściwości materiałowych oraz samego procesu formowania [19–26]. Opracowywanie kompletnego modelu komputerowego wymaga wciąż jeszcze prowadzenia intensywnych badań szeregu ważnych efektów, m.in. wpływu krystalizacji orientowanej oraz ciężaru cząsteczkowego na właściwości reologiczne, roli strefowego grzania/chłodzenia rozciąganej strugi itp.

Niektóre aspekty związane z efektami krystalizacji oraz grzania strefowego w modelowaniu procesu podjęto w pracach [5, 12, 25]. Podjęto też badania modelowe wpływu ciężaru cząsteczkowego [27], zwłaszcza w warunkach krystalizacji orientowanej w formowanej strudze pod wpływem naprężenia rozciągającego. Poniżej przedstawiono podstawowe założenia stosowanego modelu matematycznego oraz omówiono wyniki naszych badań, przede wszystkim w zakresie roli lepkości cieczy polimerowej kontrolowanej przez zmienną temperaturę i krystalizację orientowaną, efektów krystalizacji oraz grzania strefowego w dynamice formowania włókien stopionego polimeru, a także w zakresie znaczenia czasu relaksacji. W szczególności zwróciliśmy uwagę na rolę niebadanych jeszcze w literaturze efektów cieplnych rozproszenia energii podczas szybkiej deformacji cieczy lepkiej (*viscous dissipation*) oraz nieizochorycznego charakteru procesu w związku ze zmianą gęstości polimeru podczas schładzania i krystalizacji strugi. W badaniach modelowych staraliśmy się uwzględnić także inne aspekty procesu, ważne z punktu widzenia zbudowania kompletnego modelu komputerowego.

CHARAKTERYSTYKA PODSTAWOWYCH ZAŁOŻEŃ MODELU

W rzeczywistych procesach formowania włókien, stopiony polimer wypływa z filii równocześnie z wielu otworów średnicy rzędu ułamka milimetra, tworząc wiązkę cienkich strug poddanych silnemu osiowemu rozciąganiu i chłodzeniu. Strugi cieczy w wiązce ulegają zestaleniu w wyniku obniżenia temperatury do wartości niższej od temperatury zeszklenia bądź wskutek krystalizacji. Oddziaływania aerodynamiczne i termiczne pomiędzy poszczególnymi elementami wiązki powodują, że warunki dynamiczne indywidualnej strugi w wiązce są inne niż w procesie z pojedynczą strugą. W kompletnym modelu procesu, efekty oddziaływania w wiązce są dość istotne i nie mogą być pominięte. Jednakże w badaniach nad znaczeniem poszczególnych charakterystyk materiałowych i parametrów procesu prościej jest ograniczyć się do układu z pojedynczą strugą zarówno w modelowaniu komputerowym, jak i w badaniach doświadczalnych. Ograniczenie się do modelu pojedynczej strugi prowadzi do znacznego uproszczenia metody z zachowaniem jednakże możliwości zbadania roli szeregu wspomnianych charakterystyk i parametrów. Znakomita większość prac dotyczących matematycznego modelowania procesu formowania ze sto-

pionego polimeru opiera się na założeniu pojedynczej strugi, a mimo to uzyskane wnioski mają zastosowanie także do warunków panujących w wiązce.

Innym powszechnie stosowanym założeniem w modelowaniu komputerowym jest założenie stacjonarności procesu, prowadzące do ustalonych w czasie osiowych profili prędkości i temperatury. W procesach technologicznych stacjonarność procesu wymaga kontroli stabilności jego parametrów, takich jak temperatura początkowa, prędkość podawania polimeru i odbioru zestalonego włókna lub warunków chłodzenia oraz stabilności charakterystyk materiałowych, jak np. ciężar cząsteczkowy. Stacjonarność procesu formowania jest wymagana dla zapewnienia jednorodności otrzymywanych włókien stanowiącej ważny czynnik z punktu widzenia technologii dalszego ich przetwarzania, jak również stałości właściwości użytkowych. Opracowano także modele formowania w warunkach niestacjonarnych [28, 29], głównie w celu badania stabilności oraz wrażliwości procesu na różne zaburzenia.

Przyjęcie cylindrycznej symetrii strugi redukuje zależności geometryczne procesu do dwóch zmiennych — osiowej i radialnej. Radialne profile prędkości są prawie płaskie i wskazują na dominację jednoosiowego przepływu rozciągającego, z zaniedbywalnym udziałem przepływu ścinającego [1, 15, 30]. Jednoosiowy przepływ rozciągający wywołuje osiową orientację segmentów i deformację łańcuchów w wyniku przyłożonego naprężenia rozciągającego. Związek pomiędzy stanem orientacji molekularnej a naprężeniem określa prawo elastooptyki.

Innym szeroko stosowanym założeniem jest tzw. założenie cienkiego włókna (*thin filament approximation*) pozwalające na zaniedbanie radialnego zróżnicowania temperatury. Radialny gradient temperatury nie występuje w sposób oczywisty w modelach przyjmujących temperaturę średnią w przekroju poprzecznym włókna. W rzeczywistości, niewielkie radialne zróżnicowanie temperatury w strudze prowadzi do pewnego radialnego zróżnicowania dwójłomności (orientacji molekularnej), ważnego z punktu widzenia fizycznych właściwości włókna.

Założenia czystego przepływu rozciągającego oraz cienkiego włókna pozwalają na pominięcie radialnych gradientów prędkości i temperatury, co w połączeniu z założeniem stacjonarności redukuje zagadnienie do modelu jednowymiarowego, w którym prędkość osiowa V i temperatura T strugi są funkcjami jednej zmiennej, tj. odległości osiowej z od punktu wypływu z filii.

Lokalne naprężenie rozciągające w strudze jest określone jako stosunek lokalnej siły napinającej do lokalnego przekroju strugi, F/S . Tak określone naprężenie ma sens naprężenia średniego w przekroju poprzecznym, a z zastosowaniem założenia cienkiego włókna jest zwykle dobrym przybliżeniem naprężenia rzeczywistego. W przypadku grubszych włókien, większy radialny gradient temperatury może być źródłem znacznie większego zróżnicowania naprężenia w przekroju poprzecznym w

związku z dużą wrażliwością parametrów reologicznych polimeru na zmiany temperatury.

W wielu modelach formowania włókien właściwości reologiczne polimeru opisuje się modelem newtonowskiej cieczy lepkiej, z lepkością zależną wyłącznie od temperatury. Z badań doświadczalnych wynika, że model lepkiej cieczy newtonowskiej z zaniedbywalnymi efektami sprężystymi stosuje się w przypadku formowania włókien ze stopionego PET [31, 32]. Czysto lepkie właściwości reologiczne w procesach formowania wynikają ze stosunkowo krótkiego czasu relaksacji (ok. $2 \cdot 10^{-3}$ s) PET używanego do produkcji włókien. Czysto lepkościowe modele reologiczne stosuje się także w odniesieniu do formowania włókien z alifatycznych poliesterów oraz poliamidów.

W przypadku czasów relaksacji rzędu sekund i dłuższych należy jednak stosować modele reologiczne cieczy lepkosprężystej. Dotyczy to formowania włókien z polietylenu i polipropylenu o dużym ciężarze cząsteczkowym. Najprostszy model cieczy lepkosprężystej stosowany w modelowaniu stanowi model cieczy Maxwella z jednym czasem relaksacji i lepkością jako parametrami [12, 33–35]. Coraz częściej stosuje się też modele całkowite z wieloma czasami relaksacji [26, 36–39].

Przyjęcie wymienionych założeń pozwala na sformułowanie stosunkowo prostego matematycznego modelu formowania, z którego uzyskuje się szereg ważnych informacji o znaczeniu różnych parametrów i ich efektach w przebiegu (profilu) temperatury, prędkości, naprężenia rozciągającego, krystalizacji. Obliczenia prowadzone punkt po punkcie wzdłuż drogi formowania pozwalają także na ocenę roli poszczególnych składowych dynamicznych, takich jak opór powietrza, siła reologiczna (lepka, lepkosprężysta), siła grawitacyjna, napięcie powierzchniowe itd.

PODSTAWOWE RÓWNANIA MODELU

Matematyczny model formowania włókien ze stopionego polimeru formuje się na podstawie praw zachowania masy, pędu i energii oraz równania konstytutywnego określającego właściwości reologiczne cieczy polimerowej. W przypadku polimerów krystalizujących uwzględnia się także równanie opisujące kinetykę krystalizacji orientowanej.

Równanie zachowania masy

W procesach formowania włókien ze stopionego polimeru, gdzie temperatura strugi spada o 100–200°C, masa właściwa polimeru zmienia się o 10–15%. Również krystalizacja przyczynia się do zmiany gęstości materiału. W związku z tym przepływ cieczy polimerowej w rozciąganej strudze nie jest izochoryczny i w modelu formowania należy uwzględnić efekty nieizochoryczne związane ze zmianą gęstości wskutek chłodzenia i krystalizacji. W procesach stacjonarnych ogólna

postać lokalnego równania zachowania masy ze zmienną gęstością ρ cieczy wyraża się wzorem [12]:

$$\operatorname{div}(\rho \mathbf{V}) = \rho \operatorname{div} \mathbf{V} + \mathbf{V} \operatorname{grad} \rho = 0 \quad (1)$$

gdzie: \mathbf{V} — wektor prędkości cieczy w danym punkcie.

Niezerowy gradient gęstości $\operatorname{grad} \rho$ powoduje, że równanie ciągłości (1) różni się od równania $\operatorname{div} \mathbf{V} = 0$ w przepływach izochorycznych.

W przypadku jednoosiowego przepływu rozciągającego, równanie ciągłości (1) określa tensor gradientu prędkości (szybkości deformacji) w postaci diagonalnej [12]:

$$\dot{\epsilon} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}(1+\epsilon) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(1+\epsilon) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \frac{dV}{dz} \quad (2)$$

gdzie: o_s z (trzecia współrzędna) wyznacza kierunek rozciągania, dV/dz — osiowy gradient składowej osiowej prędkości ($V = V_z$).

Poprawka ϵ wynika z nieizochorycznego charakteru przepływu i jest określona wzorem:

$$\epsilon(z) = \frac{d \ln \rho / dz}{d \ln V / dz} \quad (3)$$

W procesie ze stałą gęstością polimeru $\epsilon = 0$, tensor (2) redukuje się do postaci znanej w przypadku jednoosiowego rozciągającego przepływu izochorycznego.

W modelu formowania postuluje się brak wymiany masy pomiędzy strugą a otoczeniem (powietrzem). Prowadzi to do następującego związku pomiędzy lokalną prędkością osiową $V(z)$, lokalnym promieniem strugi $r(z)$ i lokalną gęstością $\rho(z)$:

$$\pi r^2(z) \rho(z) V(z) = W = \text{const} \quad (4)$$

gdzie: W — wydatek masy w jednostce czasu, przyjęty jako stała procesu.

Zależność (4) ma charakter prawa zachowania masy w sensie braku wymiany masy pomiędzy strugą a otoczeniem, co pozwala na wyrażenie lokalnego promienia strugi przez jej lokalną prędkość oraz gęstość.

Równanie zachowania pędu

Zasada zachowania pędu prowadzi do związku pomiędzy różniczkową zmianą siły napinającej strugę, dF , na różniczkowym odcinku drogi formowania pomiędzy punktami z i $z + dz$, a pozostałymi siłami występującymi w procesie [1]. Siła napinająca F jest nałożona przez urządzenie odbierające na strugę na jej zastalonym końcu. Związek ten pozwala na wyrażenie osiowego gradientu siły napinającej w punkcie z przez, kolejno, siłę bezwładności, siłę oporu powietrza, grawitację i napięcie powierzchniowe w postaci

$$\frac{dF}{dz} = W \frac{dV}{dz} + 2\pi r p_{\text{w}} - \pi r^2 \rho g - \pi \frac{d(r\sigma)}{dz} \quad (5)$$

gdzie: σ — napięcie powierzchniowe cieczy polimerowej w punkcie z strugi, g — przyspieszenie ziemskie, p_{zr} — naprężenie ścinające wynikające z tarcia powietrza, styczne do powierzchni strugi w punkcie z.

Naprężenie p_{zr} wyraża się na gruncie teorii warstwy granicznej przez kwadrat prędkości:

$$p_{zr} = C_f(V, r) \frac{\rho_s V^2}{2} \quad (6)$$

gdzie: C_f — współczynnik tarcia powierzchniowego zależny od lokalnej prędkości $V(z)$ i promienia $r(z)$, ρ_s — gęstość ośrodka (powietrza).

Współczynnik tarcia wyznaczony z korelacji doświadczalnych wyraża się wzorem [40—45]:

$$C_f = \alpha \text{Re}^{-\beta} \quad (7)$$

gdzie: $\text{Re} = 2rV/\nu_s$ — liczba Reynoldsa, ν_s — lepkość kinematyczna powietrza.

W obliczeniach przyjmowano wartości $\alpha = 0,37$; $\beta = 0,61$ [41, 44], powszechnie stosowane przez innych autorów. W przypadku tych wartości parametrów α i β opór powietrza p_{zr} wyraża się w dynach/cm², średnica $2r$ w cm, prędkość V w cm/s.

Konsekwencją osiowej symetrii procesu jest diagonalna postać tensora naprężeń p . W układzie odniesienia z osią z pokrywającą się z kierunkiem rozciągania strugi, tensor naprężeń ma następującą postać:

$$p = \begin{bmatrix} p_{rr} & 0 & 0 \\ 0 & p_{rr} & 0 \\ 0 & 0 & p_{zz} \end{bmatrix} \quad (8)$$

Składową radialną p_{rr} i osiową p_{zz} w dowolnym punkcie można wyrazić przez naprężenie rozciągające $\Delta p = p_{zz} - p_{rr}$ i ślad tensora naprężeń $\text{tr}p = p_{zz} + 2 p_{rr}$ [12]:

$$p_{zz} = (2\Delta p + \text{tr}p) / 3 \quad (9a)$$

$$p_{rr} = (-\Delta p + \text{tr}p) / 3 \quad (9b)$$

a naprężenie rozciągające $\Delta p(z)$ przez siłę napinającą podzieloną przez przekrój strugi:

$$\Delta p(z) = \frac{F(z)}{\pi r^2(z)} \quad (10)$$

Naprężenie $\Delta p(z)$ pozwala na określenie orientacji molekularnej z prawa elastooptyki. Liniowe prawo elastooptyki przybiera znaną postać [46—48]:

$$\Delta n = C_{opt} \Delta p \quad (11)$$

gdzie: C_{opt} — stała elastooptyczna.

Deformacja i orientacja molekularna w cieczy polimerowej poddanej jednoosiowemu rozciąganiu może być jednoznacznie określona przez drugi moment funkcji rozkładu orientacji segmentów łańcuchów [49], nazywany zwykle czynnikiem orientacji amorficznej f_a . Prowadzi to do relacji naprężenie/orientacja molekularna cieczy polimerowych, analogicznej do zależności powszechnie znanej z teorii elastyczności kauczuku, linio-

wej w stosunkowo szerokim zakresie naprężenia [50—52]:

$$f_a = \frac{C_{opt}}{\Delta n_a^0} \Delta p \quad (12)$$

gdzie: Δn_a^0 — dwójłomność graniczna idealnie zorientowanych łańcuchów w fazie amorficznej.

W ogólności, czynnik orientacji amorficznej jest nieliniową funkcją naprężenia. Liniowe prawo elastooptyki nie może obejmować zakresu silnych deformacji i orientacji łańcuchów w przypadku formowania włókien z dużą szybkością, w warunkach oddziaływania znacznych naprężeń rozciągających. Nieliniowy związek pomiędzy czynnikiem orientacji amorficznej a naprężeniem został sformułowany w pracy [5], z założeniem niegaussowskiej statystyki konfiguracyjnej łańcuchów polimeru [52] i przybiera postać rozwinięcia w szereg:

$$f_a(\Delta p) = Z\Delta p - \frac{3}{7}Z^2(\Delta p)^2 - \frac{1}{7}Z^3(\Delta p)^3 - \dots \quad (13)$$

z jednym parametrem materiałowym $Z = C_{opt}/\Delta n_a^0$ będącym stosunkiem stałej elastooptycznej do dwójłomności granicznej. Z równania (13) widać, że pierwszy wyraz odpowiadający liniowemu prawu elastooptyki rośnie do nieskończoności ze wzrostem naprężenia, a kolejne człony nieliniowe prowadzą do zmniejszenia tej wartości. Z powodów geometrycznych czynnik f_a nie może jednak przekroczyć jedności, dlatego też liniowe prawo elastooptyki nie jest spełnione w pełnym zakresie naprężeń.

Stosowanie nieliniowej zależności (13) może okazać się konieczne w przypadku modelowania procesu formowania włókien z dużą szybkością, kiedy to wskutek dużych naprężeń rozciągających występuje krystalizacja orientowana, której szybkość jest bardzo wrażliwa na stan orientacji amorficznej [53]. Określenie wartości szybkości krystalizacji odpowiadającej drastycznej zmianie właściwości reologicznych materiału wymaga dokładnego określenia czynnika orientacji, toteż ograniczenie się do liniowego prawa elastooptyki prowadzi do przeszacowania efektów i znacznych odchyłeń przewidywań modelu.

Równanie zachowania energii

Zasada zachowania energii w odniesieniu do odcinka $z, z + dz$ strugi poruszającej się z prędkością osiową $V(z)$ w środowisku gazowym (powietrze) o temperaturze $T_s(z)$ prowadzi do następującego równania na osiowy gradient temperatury $T(z)$ [12, 25]:

$$\rho C_p \frac{dT}{dz} = -\frac{2\alpha^*}{Vr} (T - T_s) + \rho \Delta h \frac{dX}{dz} + \frac{1}{V} \text{tr}(p\dot{e}) \quad (14)$$

W równaniu (14) człony po prawej stronie określają kolejno wymianę ciepła pomiędzy strugą a otoczeniem ze współczynnikiem wymiany α^* , efekt cieplny krystalizacji z entalpią właściwą krystalizacji Δh oraz ciepło lepkiego tarcia objętościowego w rozciągającym polime-

rze; dX/dz to osiowy gradient stopnia krystaliczności, C_p — ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem. Wszystkie właściwości materiałowe i zmienne dynamiczne procesy są funkcjami położenia z wzdłuż drogi formowania.

Współczynnik wymiany ciepła w przypadku cienkiego cylindrycznego włókna o promieniu r chłodzonego strumieniem powietrza wyznacza się z następującego związku empirycznego [17, 18, 53]:

$$\text{Nu} = 0,42 \left[1 + \left(\frac{8V_y}{V} \right)^2 \right]^{1/6} \cdot \text{Re}^{1/3} \quad (15)$$

gdzie: $\text{Nu} = 2r\alpha^*/\lambda_s$ i $\text{Re} = 2rV/\nu_s$ — odpowiednio liczby Nusselta i Reynoldsa, λ_s — lokalny współczynnik przewodnictwa cieplnego, ν_s — lepkość kinematyczna powietrza, V — składowa osiowa wektora prędkości strugi, V_y — składowa poprzeczna wektora prędkości powietrza (nadmuchu).

W odniesieniu do chłodzącego powietrza o temperaturze pokojowej, współczynnik wymiany ciepła struga/powietrze wyraża się wzorem

$$\alpha^* = 4,857 \cdot 10^{-5} \left(\frac{V}{4r^2} \right)^{1/3} \left[1 + \left(\frac{8V_y}{V} \right)^2 \right]^{1/6} \quad (16)$$

W równaniu (16) promień r wyrażony jest w cm, prędkość V oraz V_y w cm/s, a α^* w $\text{cal}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{s})$.

Efekty cieplne krystalizacji są uwarunkowane szybkością krystalizacji polimeru. Pochodna osiowa stopnia krystaliczności wyraża się przez szybkość krystalizacji i prędkość strugi w danym punkcie z zależności $dX/dz = V(z)dX/dt$. Przemiana następuje w zmiennej temperaturze i pod wpływem zmiennego naprężenia. Stosowane powszechnie modele kinetyczne krystalizacji mają charakter quasi-statyczny, z temperaturą i naprężeniem (czynnikiem orientacji amorficznej) jako zmiennymi niezależnymi. Wciąż brakuje wiarygodnych charakterystyk materiałowych dotyczących pełniejszego modelu krystalizacji nieizotermicznej, uwzględniającego efekty szybkości zmiany temperatury i naprężenia, które w przypadku formowania z dużą szybkością mogą mieć istotne znaczenie. W naszych obliczeniach z konieczności ograniczamy się do quasi-statycznego przybliżenia kinetyki krystalizacji.

Szybkość krystalizacji nieizotermicznej w przybliżeniu quasi-statycznym wynika bezpośrednio z równania Avramiego [25, 54, 55]:

$$\frac{d}{dt} [-\ln(1-X)]^{1/n} = K_{st}(T, \Delta p) \quad (17)$$

gdzie: K_{st} — tzw. stała kinetyczna krystalizacji stacjonarnej, zależna od temperatury T oraz od naprężenia rozciągającego Δp w punkcie z ; n — wykładnik Avramiego przybierający wartości z zakresu 1—4.

Zależność naprężenie/orientacja amorficzna określa równanie (12) lub (13).

Stać kinetyczna krystalizacji nieizotermicznej pod naprężeniem Δp wyraża się iloczynem stałej szybkości krystalizacji izotropowej $K_{st}(T, 0)$ i funkcji wykładniczej

szeregu potęgowego względem Δp [12, 25, 55, 56] odpowiedzianej za efekty orientacji:

$$K_{st}(T, \Delta p) = K_{st}(T, 0) \exp[C_2(\Delta p)^2 + C_3(\Delta p)^3 + \dots] \quad (18)$$

gdzie: C_2, C_3 — stałe materiałowe.

Równania (17) i (18) prowadzą do następującego wyrażenia na szybkość krystalizacji orientowanej:

$$\dot{X} = nK_{st}(T, 0) \exp[C_2(\Delta p)^2 + C_3(\Delta p)^3 + \dots] \cdot (1-X)[- \ln(1-X)]^{(n-1)/n} \quad (19)$$

gdzie: \dot{X} — pochodna stopnia krystaliczności względem czasu.

Temperaturową zależność stałej szybkości krystalizacji izotropowej przybliży się obciętą funkcją Gaussa [1]:

$$K_{st}(T, 0) = \begin{cases} K_{\max} \exp \left[-4 \ln 2 \frac{(T - T_{\max})^2}{D_{1/2}^2} \right] & \text{gd } T_x < T < T_m \\ 0 & \text{gd } T \leq T_x \text{ oraz } T \geq T_m \end{cases} \quad (20)$$

gdzie: K_{\max} , T_{\max} i $D_{1/2}$ — parametry materiałowe określone przez położenie maksimum i szerokość połowkową szybkości krystalizacji, T_x i T_m — punkty obcięcia funkcji odpowiednio w temperaturze zeszklenia i w równowagowej temperaturze topnienia.

W obliczeniach modelowych [5, 12, 25] efekty krystalizacji orientowanej uwzględniono z dokładnością do pierwszego (kwadratowego) wyrazu rozwinięcia względem naprężenia wg równania (18), tj. wyrazu ze współczynnikiem

$$C_2 = \left(\frac{C_{opt}}{\Delta r_n^0} \right)^2 A \quad (21)$$

gdzie: A — bezwymiarowy parametr doświadczalny [54].

Objętościowa gęstość wytwarzania ciepła w wyniku lepkiego tarcia rozciąganego polimeru przybiera postać [wyrażenia (2), (3), (8), (9)]:

$$\text{tr}(\mathbf{p}\dot{\mathbf{e}}) = \Delta p \left(\frac{dV}{z} + \frac{V}{3} \frac{d \ln \rho}{dz} \right) + p_n V \frac{d \ln \rho}{dz} \quad (22)$$

i składa się z członu związanego z naprężeniem rozciągającym oraz członu wynikającego z efektów nieizochorycznych pod ciśnieniem hydrostatycznym $p_n = -\text{tr} \mathbf{p} / 3$.

Reologiczne równanie konstytutywne

Najprostszy model cieczy lepko-sprężystej stanowi model cieczy Maxwella z jednym czasem relaksacji. Równanie konstytutywne takiej cieczy przybiera następującą postać z założeniem zaniedbywalnych radialnych gradientów prędkości i naprężenia [12]:

$$\tau V \frac{d\mathbf{p}}{dz} + \mathbf{p} = -p_0 \mathbf{I} + 2\eta \dot{\mathbf{e}} \quad (23)$$

gdzie: τ — czas relaksacji, η — lepkość ścinania, p_0 — ciśnienie atmosferyczne.

Z równania (23), po uwzględnieniu efektów nieizochorycznych wynikających ze zmiennej temperatury

oraz krystalizacji, otrzymuje się następujące równania różniczkowe opisujące naprężenie rozciągające Δp oraz ciśnienie hydrostatyczne p_h :

$$\tau V \frac{d\Delta p}{dz} + \Delta p = 3\eta \left(\frac{dV}{dz} + \frac{1}{3} V \frac{d \ln \rho}{dz} \right) \quad (24)$$

$$\tau V \frac{dp_h}{dz} + p_h = p_0 + \frac{2}{3} \eta V \frac{d \ln \rho}{dz} \quad (25)$$

gdzie: 3η — lepkość w jednoosiowym przepływie rozciągającym, zwana lepkością troutonowską.

W równaniach (24) i (25), w wyniku zmiany gęstości polimeru wzdłuż drogi formowania, pojawiają się człony nieizochoryczne.

Najprostszym modelem reologicznym przyjmowanym w modelowaniu formowania włókien ze stopionego polimeru jest model cieczy lepkiej ze zmiennym lokalnym współczynnikiem lepkości $\eta(T, X, \dot{\epsilon})$ zależnym od temperatury, stopnia krystaliczności i szybkości deformacji $\dot{\epsilon}$. Konstytutywne równanie cieczy lepkiej otrzymuje się z zależności (23) po podstawieniu zerowego czasu relaksacji, a równania (24) i (25) redukują się do postaci

$$\Delta p = 3\eta \left(\frac{dV}{dz} + \frac{1}{3} V \frac{d \ln \rho}{dz} \right) \quad (26)$$

$$p_h = p_0 + \frac{2}{3} \eta V \frac{d \ln \rho}{dz} \quad (27)$$

W równaniach (26) i (27) dotyczących czystej cieczy lepkiej wciąż pozostają efekty nieizochorycznego charakteru procesu.

W porównaniu z efektami temperatury i krystalizacji, wpływ szybkości deformacji $\dot{\epsilon}$ na lepkość polimeru jest znacznie słabszy i zwykle pomija się go w modelowaniu komputerowym. Przybliżenie newtonowskiej cieczy lepkiej jest często stosowane [32, 43] i w sposób zadowalający opisuje dynamikę formowania włókien w przypadku alifatycznych poliestrów lub poliamidów, tj. polimerów charakteryzujących się znaczną sprężystością i krótkim czasem relaksacji, co pozwala na pominięcie efektów lepkośćprężystych.

WPLYW TEMPERATURY I KRystaliczności NA LEPKOŚĆ

Osiowy gradient lepkości wzdłuż drogi formowania strugi odgrywa istotną rolę w dynamice formowania; w modelowaniu procesu musi opierać się on na właściwych danych doświadczalnych, dobranych odpowiednio do użytego materiału. Lokalna lepkość polimeru w rozciąganej strudze zależy od lokalnej temperatury T i lokalnego stopnia krystaliczności X . W przypadku bez krystalizacji, lepkość w funkcji temperatury jest opisywana zależnością Arrheniusa z energią aktywacji E_a :

$$\eta_{stop}(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (28)$$

gdzie: k — stała Boltzmann, T — temperatura w K; η_0 —

lepkościowa stała materiałowa zależna od granicznej liczby lepkościowej $[\eta]$.

W przypadku PET stała lepkościowa η_0 wykazuje korelację doświadczalną [48] z wartością $[\eta]$, mianowicie:

$$\eta_0 = 0,0976 [\eta]^{5,2893} \quad (29)$$

przy czym η_0 wyraża się w puazach ($1 P = 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$), $[\eta]$ w dl/g.

Graniczna liczba lepkościowa polimerów liniowych jest, jak wiadomo, funkcją ciężaru cząsteczkowego i wyraża się wzorem Marka—Houwinka

$$[\eta] = KM_n^\alpha \quad (30)$$

gdzie: M_n — lepkościowo średni ciężar cząsteczkowy, K oraz α — stałe materiałowe.

W przypadku PET wykładnik α przybiera wartości w zakresie od 0,68 do 0,83 [11], a do formowania włókien stosuje się polimer o $[\eta]$ w zakresie 0,6—1,0 dl/g, co odpowiada średniemu ciężarowi cząsteczkowemu wynoszącemu 20 000—40 000. Polimer o większym ciężarze cząsteczkowym wymaga stosowania rozpuszczalnika lub plastyfikatora.

W obliczeniach modelu formowania włókien ze stopionego PET przyjmowano stałe $K = 1,7$; $\alpha = 0,83$ [57]. Wzory (29) i (30) prowadzą wtedy do następującej zależności stałej lepkościowej od ciężaru cząsteczkowego polimeru:

$$\eta_0 = 1,125 \cdot 10^{-21} M_n^{4,39} \quad (31)$$

Reptacyjny model splątania Doi—Edwardsa prowadzi do wniosku, że stała lepkościowa stopionego polimeru jest proporcjonalna do trzeciej potęgi jego ciężaru cząsteczkowego, $\eta_0 \sim M^3$. Doświadczalne wartości wykładnika są zwykle większe i mieszczą się w zakresie 3—3,7. W przypadku formowania włókien ze stopionego PET, uzyskane korelacje doświadczalne wskazują na jeszcze silniejszą zależność od ciężaru cząsteczkowego, niż to wskazuje wzór (31).

Znaczna wrażliwość lepkości na ciężar cząsteczkowy może być źródłem niestacjonarności procesu formowania i istotnych niejednorodności otrzymywanych włókien w przypadku niestabilności ciężaru cząsteczkowego, np. wskutek degradacji termicznej, zmiennego przebiegu polimeryzacji równoczesnej z formowaniem itp.

Równania typu (28) z jedną energią aktywacji i różnymi stałymi lepkościowymi η_0 , stosuje się do modelowania procesu formowania włókien z PET [32]. W przypadku polipropylenu, w opisujących lepkość wzorach typu Arrheniusa występują dwie energie aktywacji, różne w różnych zakresach temperatury [58]. Przyjmuje się również, że poniżej temperatury zeszklenia lepkość osiąga wartość nieskończoną.

Alternatywnym równaniem określającym temperaturową zależność lepkości jest zależność Williamsa—Landel—Ferry'ego (WLF) z temperaturą zeszklenia T_g jako parametrem materiałowym:

$$\eta_{stop}(T) = \eta(T_g) \exp\left(-40,16 \frac{T - T_g}{51,6 + T - T_g}\right) \quad (32)$$

W odróżnieniu od równania (28) z energią aktywacji, zależność (32) typu WLF charakteryzuje się dużym wzrostem lepkości w pobliżu temperatury zeszklenia.

Krystalizacja podczas formowania silnie zmienia właściwości reologiczne polimeru. W obliczeniach modelowych [5, 12, 25, 27, 59] reologiczne efekty krystalizacji uwzględniano na drodze wprowadzenia lepkości zależnej także od lokalnego stopnia krystaliczności X . Przyjęto, że lepkość krystalizującego polimeru $\eta(T, X)$ w lokalnej temperaturze T i w odniesieniu do stopnia krystaliczności X wyraża się iloczynem lepkości stopionego polimeru η_{stop} , zależnej tylko od temperatury, oraz pewnej funkcji η_X odpowiedzialnej za efekty krystaliczności:

$$\eta(T, X) = \eta_{stop}(T) \cdot \eta_X(X) \quad (33)$$

Postacie funkcji $\eta_X(X)$ proponowane w literaturze przez różnych autorów różnią się między sobą, co wynika z braku wiarygodnych danych doświadczalnych na ten temat. Ziabicki [60] zaproponował dwuparametrową zależność:

$$\eta_X(X) = \frac{1}{(1 - X/X^*)^a} \quad (34)$$

wyprowadzoną na podstawie modelu tworzenia się struktury żelu w procesach sieciowania. Krystalizacja odgrywa tu rolę sieciowania z krystalitami jako węzłami sieci. X^* oznacza krytyczny stopień krystaliczności mieszczący się w zakresie 0,01–0,1, odpowiadający zanikowi płynności polimeru i zestaleniu strugi. Wykładnik a wynosi 1 w przypadku małych ciężarów cząsteczkowych oraz 3,4 w przypadku dużych.

Zastosowany model lepkością ciecży Maxwella wymaga wiarygodnych informacji, dotyczących zależności czasu relaksacji od temperatury i stopnia krystaliczności. Informacji takich jest wciąż niewiele, toteż przyjęto, podobnie jak we wcześniejszych zastosowaniach [1, 61], że moduł ścinania G jest stały. Czas relaksacji τ zmienia się wtedy z temperaturą i ze stopniem krystaliczności tak samo jak lepkość [12]:

$$\tau(T, X) = \eta(T, X)/G \quad (35)$$

Moduł G może być przyjęty we wzorze (35) jako niezmienny, ponieważ lepkość η jest tu znacznie silniej zależna od temperatury i stopnia krystaliczności.

UKŁAD RÓWNAŃ MODELU MATEMATYCZNEGO

Stacjonarny, jednowymiarowy model formowania włókien z polimeru krystalizującego opisuje w przypadku ciecży lepkością ciecży Maxwella układ pięciu równań różniczkowych pierwszego rzędu przedstawiających prędkość osiową $V(z)$, temperaturę $T(z)$, siłę napinającą $F(z)$, stopień krystaliczności $X(z)$ oraz ciśnienie hydrostatyczne $p_h(z)$ względem zmiennej z określającej położenie wzdłuż drogi formowania [12]:

$$\frac{dV}{dz} = \frac{\rho VF}{3\eta W - \tau \rho VF} \left[1 + \tau V \frac{d \ln F}{dz} + \left(\tau V - \frac{\eta W}{\rho F} \right) \frac{d \ln \rho}{dz} \right] \quad (36a)$$

$$C_p \frac{dT}{dz} = -2\alpha \cdot \left(\frac{\pi}{\rho W V} \right)^{1/2} (T - T_s) + \Delta h \frac{dX}{dz} + \frac{F}{W} \frac{dV}{dz} + \left(\frac{VF}{3W} + \frac{p_h}{\rho} \right) \frac{d \ln \rho}{dz} \quad (36b)$$

$$\frac{dF}{dz} = W \frac{dV}{dz} + \left(\rho_s C_f V^2 + \frac{\sigma}{2} \frac{d \ln(\rho V)}{dz} \right) \left(\frac{\pi W}{\rho V} \right)^{1/2} - \frac{Wg}{V} \quad (36c)$$

$$\frac{dX}{dz} = \frac{n}{V} (1 - X) [-\ln(1 - X)]^{(n-1)/n} K_s(T, 0) \cdot \exp \left[C_2 \left(\frac{\rho VF}{W} \right)^2 + C_3 \left(\frac{\rho VF}{W} \right)^3 + \dots \right] \quad (36d)$$

$$\tau \frac{dp_h}{dz} = \frac{1}{V} (p_0 - p_h) + \frac{2\eta}{3} \frac{d \ln \rho}{dz} \quad (36e)$$

W układzie równań (36a)–(36e) W (wydatek masy) jest stałą procesu; gęstość ρ , ciepło właściwe C_p , lepkość ścinania η , czas relaksacji τ , ciepło krystalizacji Δh , napięcie powierzchniowe σ stanowią charakterystyki materiałowe polimeru. $K(T, 0)$ jest funkcją stacjonarnej szybkości krystalizacji polimeru w stanie nienapężonym (izotropowym), n jest wykładnikiem Avramiego charakteryzującym typ zarodkowania i zależności geometryczne wzrostu obszarów krystalicznych, stałe materiałowe C_i określają efekty naprężenia rozciągającego w kinetyce krystalizacji, p_0 jest ciśnieniem atmosferycznym.

Równanie (36a) otrzymuje się z równania konstytutywnego z uwzględnieniem związku pomiędzy naprężeniem i siłą rozciągającą. Równanie (36b) wynika z równania zachowania energii, uwzględniającego wymianę ciepła struga/powietrze, proporcjonalną do różnicy temperatury $T - T_s$, ciepło krystalizacji i objętościową energię tarcia lepkiego wyrażoną przez ostatnie dwa człony. Kolejne człony prawej strony równania (36c) odpowiadają sile bezwładności, sile oporu powietrza, napięcia powierzchniowego i grawitacji. Kinetyka krystalizacji orientowanej jest kontrolowana przez funkcję wykładniczą szeregu potęgowego lokalnego naprężenia rozciągającego, wyrażającego się przez $\rho FV/W$ [równanie (36d)]. Równanie (36e) na ciśnienie hydrostatyczne w rozciąganej strudze w przypadku ciecży lepkiej ($\tau = 0$) i procesu izochorycznego ($\rho = \text{const}$) prowadzi do ciśnienia stałego $p_h = p_0$. Wtedy układ równań (36a–e) redukuje się do czterech równań różniczkowych opisujących $V(z)$, $T(z)$, $F(z)$ i $X(z)$.

Rozwiązanie układu pięciu równań różniczkowych pierwszego rzędu wymaga określenia wartości szukanych funkcji w punktach brzegowych zmiennej niezależnej. Zastosowane do obliczeń numeryczne procedury rozwiązywania układu równań (36a–e) opierają się na metodzie Runge–Kutta, która wymaga sformułowania zagadnienia brzegowego w postaci zagadnienia z warunkami początkowymi w punkcie $z = 0$:

$$V = V_0, T = T_0, F = F_0, X = 0, p_h = p_0 \quad (37)$$

W punkcie początkowym, przyjmowanym jako punkt wyjścia polimeru z filii, określone są wartości czte-

rech spośród pięciu poszukiwanych funkcji, tj. prędkość początkowa, temperatura wypływu, stopień krystaliczności ($= 0$) i ciśnienie atmosferyczne. Prędkość początkową określa wydatek masy W gdy zadana jest średnica filery d_0 :

$$V_0 = \frac{4W}{\pi d_0^2 \rho(T_0)} \quad (38)$$

Brakuje natomiast informacji dotyczącej początkowej siły napinającej F_0 . W rzeczywistych procesach formowania warunek siły początkowej jest zastąpiony prędkością końcową V_L nałożoną przez urządzenie odbierające włókno w punkcie $z = L$ (por. rys. 1). Do rozwiązania równań formowania (36a—e) z warunkami początkowymi (37) zastosowano procedurę numeryczną, zgodnie z którą podawane są próbne wartości siły początkowej F_0 , doprowadzające do żądanej prędkości końcowej V_L .

Kształt rozwiązań $V(z)$, $T(z)$, $F(z)$, $X(z)$, $p_i(z)$ równań formowania zależy od pól temperatury i prędkości w otaczającym ośrodku gazowym (powietrzu), prowadzących do określonych przebiegów temperatury $T_s(z)$ i prędkości poprzecznej $V_y(z)$ powietrza wzdłuż drogi formowania. Wielkości te wpływają na intensywność wymiany ciepła struga/ośrodek gazowy w wyniku zmiany różnicy temperatury $T - T_s$ i współczynnika wymiany ciepła α^* w równaniu (36b) oraz na siłę oporu powietrza wskutek zmiany współczynnika tarcia powierzchniowego C_f strugi w równaniu (36c). Zmianie temperatury powietrza towarzyszy zmiana jego gęstości, lepkości kinematycznej i współczynnika przewodnictwa cieplnego. Zależności tych wielkości od temperatury zostały uwzględnione w opracowanym modelu [12].

Model pozwala na przewidywanie osiowych profili prędkości, temperatury, naprężenia, stopnia krystaliczności i ciśnienia hydrostatycznego w procesach z dowolnie zaprojektowanymi strefami chłodzenia/grzania. Wprowadzenie do modelu takich stref polega na podaniu zakresów zmiennej z , temperatury powietrza T_s i prędkości poprzecznego nadmuchu V_y w odniesieniu do każdej z nich.

Przedstawiony model matematyczny charakteryzują następujące parametry procesu: wydatek masy W , temperatura początkowa polimeru wpływającego z filery T_0 , średnica otworu filery d_0 , długość drogi formowania L , prędkość odbioru włókna V_L , temperatura otaczającego powietrza T_s , prędkość nadmuchu poprzecznego V_y . W przypadku strefowego grzania/chłodzenia wystąpią dodatkowo pary parametrów T_s , V_y w każdej strefie.

Parametrami materiałowymi procesu są charakterystyki określające temperaturowe zależności lepkości polimeru, jego czasu relaksacji, gęstości, ciepła właściwego i szybkości krystalizacji oraz parametry określające kinetykę krystalizacji pod naprężeniem, wpływ stopnia krystaliczności na właściwości reologiczne (lepkość), a

także ciepło krystalizacji i napięcie powierzchniowe.

Zastosowanie modelu oraz wyniki obliczeń numerycznych są omówione w części II pracy.

LITERATURA

- [1] Ziabicki A.: „Fundamentals of Fiber Formation”, Wiley, Londyn 1976. [2] „High Speed Fiber Spinning” (red. Ziabicki A., Kawai H.), Wiley, Nowy Jork 1985. [3] Kawaguchi T.: w [2], str. 3. [4] Mercurio F.: „Spinning of polyester fibers. Correlations of spinning conditions, structure and properties” (praca doktorska), Uniwersytet w Genewi, 1997. [5] Jarecki L., Ziabicki A., Blim A.: *Computational Theor. Polym. Sci.* 2000, 10, 63. [6] Heuvel H. M., Huisman R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1985, 30, 3069. [7] Huisman R., Heuvel H. M., Heuvel C. J. M.: *Ind. J. Fibre Text. Res.* 1991, 16, 7. [8] Hill J. W., Cuculo J. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1974, 18, 2569. [9] Heuvel H. M., Lucas L. J., van den Heuvel C. J. M., de Weijet A. P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, 45, 1649. [10] Sajkiewicz P., Ziabicki A., Jarecki L.: *Fibers and Textiles in Eastern Europe* 1998, 44. [11] Ziabicki A.: *Textile Res. J.* 1996, 66, 705. [12] Ziabicki A., Jarecki L.: *Computational Theoret. Polym. Sci.* 1998, 8, 156. [13] Andrews E. H.: *Brit. J. Appl. Phys.* 1959, 10, 39. [14] Ziabicki A., Kędzierska K.: *Kolloid Z.* 1960, 171, 51. [15] Ziabicki A.: *Kolloid Z.* 1961, 175, 14; 1961, 179, 116. [16] Ziabicki A.: w „Man-Made Fibers. Science and Technology” (red. Mark H., Atlas S., Cernia E.), Interscience, Nowy Jork 1967, str. 56. [17] Kase S., Matsuo T.: *J. Polym. Sci.* 1965, A-3, 2541. [18] Kase S., Matsuo T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1967, 11, 251. [19] Yasuda H., Sugiyama H.: *Sen-I Gakkaishi* 1979, 35, T370; 1979, 35, T497; 1984, 40, T227. [20] Yasuda H.: w [2], str. 363. [21] Ishihara H., Hayashi S.: *Nihon Reoraji Gakkaishi* 1989, 17, 19; 1992, 20, 109. [22] Ishihara H., Hayashi S., Ikeuchi H.: *Int. Polym. Processing* 1989, 4, 91. [23] Kikutani T.: *Sen-I Gakkaishi* 1994, 50, P529. [24] Dutta A.: *Textile Res. J.* 1987, 57, 13. [25] Ziabicki A., Jarecki L.: *Polimery* 1998, 43, 293. [26] Mitsoulis E., Beaulne M.: *Adv. Polym. Technol.* 2000, 19, 155. [27] Jarecki L., Ziabicki A., Oldak E.: praca w przygotowaniu. [28] Kase S., Matsuo T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1967, 11, 251. [29] Matsui M.: w [2], str. 37. [30] Kase S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1974, 18, 3267. [31] Sano Y., Orii K., Yamada N.: *Sen-I Gakkaishi* 1968, 24, 147. [32] Lin L. C. T., Hauenstein J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1974, 18, 3509. [33] Spearot J. A., Metzner A. B.: *Trans. Soc. Rheol.* 1972, 16, 495. [34] Denn M. M., Petrie C. J. S., Avenas P.: *AIChEJ* 1975, 21, 791. [35] Pearson J. R. A.: „Mechanics of Polymer Engineering”, Elsevier, Londyn 1985, str. 424. [36] Chen I. J., Hager G. E., Abbott L. E., Bogue D. C., White J. L.: *Trans. Soc. Rheol.* 1972, 16, 473. [37] Acierno D., Dalton J. N., Rodrigues J. M., White J. L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1971, 15, 2395. [38] Matsui M., Bogue D. C.: *Polym. Eng. Sci.* 1976, 16, 737. [39] Papanastasiou T. S., Alaie S. M., Chen Z.: *Int. Polym. Processing* 1994, 9, 148. [40] Sakiadis B. C.: *AIChE J.* 1961, 7, 467. [41] Matsui M.: *Trans. Soc. Rheol.* 1976, 20, 465. [42] Hamana L., Matsui M., Kato S.: *Meiland Textilberichte* 1969, 5, 499. [43] Sano Y., Orii K.: *Sen-I Gakkaishi* 1968, 24, 212. [44] Gould J., Smith F. S.: *J. Textile Inst.* 1980, 71, 38. [45] Shimizu J., Okui N., Kikutani T.: w [2], str. 173. [46] Yasuda H., Sugiyama M., Yanagawa H.: *Sen-I Gakkaishi* 1979, 35, 370. [47] George H. H.: *Polym. Eng. Sci.* 1982, 22, 292. [48] Dutta A., Nadkarni V. M.: *Textile Res. Inst.* 1984, 54, 35. [49] Ziabicki A.: *Colloid Polym. Sci.* 1974, 252, 207. [50] Stein R. S.: *J. Polym. Sci.* 1959, 34, 709. [51] Wasiak A.: *Colloid Polym. Sci.* 1981, 259, 135. [52] Ziabicki A., Jarecki L.: *Colloid Polym. Sci.* 1986, 264, 343. [53] Glicksman L. R.: *Glass Technol.* 1968, 9, 11. [54] Alfonso G. C., Verdoni M. P., Wasiak A.: *Polymer* 1978, 19, 711. [55] Ziabicki A.: *Colloid Polym. Sci.* 1974, 252, 207. [56] Ziabicki A.: *Colloid Polym. Sci.* 1996, 274, 209. [57] Ravens D. A. S., Ward I. M.: *Trans. Faraday Soc.* 1961, 57, 150. [58] Sano Y., Orii K., Yamada N.: *Sen-I Gakkaishi* 1968, 24, 147. [59] Ziabicki A., Jarecki L.: „Komputerowe modelowanie w chemii i fizyce polimerów”, Seminarium, Rzeszów 1997. [60] Ziabicki A.: *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1988, 30, 157. [61] Ziabicki A., Tian J.: *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1993, 47, 57.