

FIZYKOCHEMIA POLIMERÓW - ĆWICZENIE NR 6			
Temat ćwiczenia: OZNACZANIE PODSTAWOWYCH WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH I PRZETWÓRCZYCH TWORZYW SZTUCZNYCH			
Wydział:	TECHNOLOGIA CHEMICZNA	Stopień: II	Sem.: I
Specjalność:	Technologia Polimerów		

1. Cel ćwiczenia:

teoretyczny – zapoznanie się z wskaźnikami przetwarzalności tworzyw sztucznych oraz podstawowymi pojęciami reologii i ich zastosowaniem w przetwórstwie tworzyw sztucznych, ze szczególnym uwzględnieniem pomiarów typu *in-line* w procesie wytłaczania.

praktyczny – określenie wpływu dodatku napełniacza proszkowego (węglan wapnia) na przetwarzalność polietylenu małej gęstości (PE-LD), na podstawie oceny zmian masowego wskaźnika płynięcia (MFR); wyznaczenie wydajności wytłaczania oraz podstawowych parametrów reologicznych (wykładnik płynięcia (n), współczynnik konsystencji (k), przebiegi krzywych płynięcia oraz krzywych lepkości) w pomiarach prowadzonych w rzeczywistych warunkach procesu wytłaczania (pomiar typu *in-line*).

2. Zagadnienia teoretyczne:

właściwości przetwórcze tworzyw sztucznych (oznaczanie masowego (MFR) oraz objętościowego (MVR) wskaźnika szybkości płynięcia); podstawowe pojęcia reologii (odkształcanie, ścinanie proste, ciała reologicznie doskonałe, modele mechaniczne); płyny nienewtonowskie (płyny reostabilne, płyny reologicznie niestabilne, płyny lepkosprężyste, ogólne zasady pomiaru właściwości reologicznych płynów nienewtonowskich); reometry kapilarne – ogólne wiadomości o podstawach teoretycznych oraz budowie; reometry rotacyjne – podstawy teoretyczne, układ stożek – płytka, płytka – płytka.

3. Literatura:

1. T. Broniewski „*Metody badań i ocena własności tworzyw sztucznych*”, WNT, Warszawa 2000
2. Z. Kembłowski „*Reometria płynów nienewtonowskich*”, WNT, Warszawa 1973
3. W. Szlezyngier „*Podstawy reologii polimerów*” PRZ, Rzeszów 1994
4. J. Ferguson, Z. Kembłowski „*Reologia stosowana płynów*”, Wyd. Marcus, Łódź 1995
5. K. Wilczyński „*Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych*”, WNT, Warszawa 2001
6. A. Kloziński: „*Badania reologiczne polimerów termoplastycznych – charakterystyka pomiarów*”, [w:] Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo. Część 2, pod redakcją Tomasza Klepki, str. 140 – 151. Wydawnictwo Politechnika Lubelska, Lublin 2015

4. Spis odczynników:

- a) polietylen małej gęstości (PE-LD) FGNX 23D022 – charakterystyka: Załącznik 1.
- b) kompozyty polietylenu małej gęstości (PE-LD FGNX 23D022) zawierające 7, 14, 21 i 28 % mas. węgla wapnia.

5. Wykonanie ćwiczenia

5.1. Wyznaczanie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR).

Poniższy tekst stanowi instrukcję obsługi plastometru obciążnikowego, firmy Dynisco, model LM 4004. Budowa aparatu oraz procedura wyznaczania masowego wskaźnika szybkości płynięcia są zgodne z obowiązującą w tym zakresie normą (PN-EN ISO 1133-1: Oznaczenie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR) tworzyw termoplastycznych -- Część 1: Metoda standardowa).

Proszę o zapoznanie się i przyswojenie poniższej procedury postępowania. Dokładny przebieg ćwiczenia zostanie omówiony i zaprezentowany w trakcie zajęć laboratoryjnych.

Wartość masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) zostanie określona dla polietylenu małej gęstości oraz jego kompozytów zawierających 7, 14, 21 i 28 % mas. Materiały badawcze zostaną określone jako: PE-LD, K7, K14, K21 i K28.

Pomiary:

Uruchomienie urządzenia za pomocą przycisku znajdującego się na tylnej ścianie urządzenia

Wybrać odpowiednią metodę pomiarową: metoda A – wyznaczanie MFR

Metoda A:

- ustalić czas uplastyczniana tworzywa w cylindrze plastometru (MELT TIME): **240 s**,
- wprowadzić czas odcinania jednej próbki (CUT TIME), tak by długość wytłoczonej próbki była min 1 cm: **30 s**,
- wprowadzić ilość odcinanych próbek (OF CUTS): **5**,
- wybór obciążenia: 2,16 kg,
- wybór temperatury: 190 °C (PE).

Obliczenia

Obliczenia dla metody A prowadzone są następująco:

$$MFR = \frac{M \cdot 600}{T} \quad [\text{g}/10\text{min}] \quad (1)$$

gdzie:

M - masa próbki, g; T - czas odcięcia, s.

Załadowanie komory topienia

Wyjmij tłok i połóż go na bawełnianej szmatce. Sprawdź czy dysza jest na dnie komory. Napełnij miarkę odmierzoną ilością substancji (ok. 5g). Dodaj około 2/3 miarki do komory używając brązowego lejka. Ładowanie powinno odbywać się w dwóch etapach, pierwszy ok. 60% materiału. Ubij ubijakiem używając siły ok. 10kG. Ubijak może być włożony poprzez lejek. Jeśli nie można przepchnąć materiału przez lejek odsuń go (bez podnoszenia) na bok, ubij materiał bezpośrednio w komorze i ponów próbę. Pozostający materiał powinien zostać wypchnięty.

Przebieg (RUN)

Umieść tłok w komorze, tulejka prowadząca musi mieć możliwość swobodnego przemieszczania się - naciśnij **RUN** (wymóg normy). Naciśnięcie **RUN** uruchamia wewnętrzny program. Program ten nadzoruje poszczególne odcinki czasu. Oczekaj ustalony czas topienia.

Gdy czas topienia upłynie, a tłok obniży się do poziomu oznaczonej wcięciami na tłoku strefy pomiarowej odetnij wytłoczoną substancję równocześnie naciskając PW/RUN. Pomiar może się rozpocząć gdy nacięcie na tłoku zrówna się z górną krawędzią tulei prowadzącej. Musi się zakończyć nim ostatnie nacięcie na tłoku minie górną krawędź tulei prowadzącej.

Odcinanie

Gdy dolne nacięcie na tłoku dochodzi do górnej krawędzi tulei prowadzącej odciąć wytłoczona substancję równolegle naciskając **PW/RUN**. Używaj do tego załączonego noża, opierając go o dolną część dyszy. Po naciśnięciu **PW/RUN** Odliczający wstecz licznik czasu ukaże się z lewej strony wyświetlacza. 10 sekund przed końcem odliczania urządzenie wyda sygnał ostrzegawczy. Gdy maszyna zasygnalizuje koniec odliczania szybko odetnij próbkę przy dolnej krawędzi dyszy i naciśnij **PW/RUN** dla następnej próbki.

Ważenie próbek

Zważ próbki i wprowadź wyniki w gramach używając klawiatury i zatwierdź wciskając **PW/YES**. Używaj wagi o dokładności 0,001g. Współczynnik płynięcia zostanie natychmiast obliczony i wyświetlony. Zalecana masa odcinanej próbki to około 1 gram. Dobierz czas odcięcia tak, by masa próbki była co najmniej 0,5g. Jeśli plastometr współpracuje z drukarką wyniki zostaną wydrukowane po naciśnięciu **PW/END**. Po dokonaniu pomiarów wielokrotnych zostanie obliczona i wydrukowana średnia z pomiarów, odchyłka standardowa i współczynnik wariacji.

Czyszczenie urządzenia

Naciśnij obciążnik by wytłoczyć resztki materiału z komory topienia. Wyjmij tłok obracając go zgodnie z ruchem wskazówek zegara by przerwać uszczelnienie wytworzone przez stopioną substancję następnie wyciągnij w górę. *Uwaga: jeśli zbyt szybko wyciągniesz tłok możesz „wysać” dyszę wraz z nim.* Wytrzyj tłok bawełnianą szmatką. Wyjmij dyszę przeznaczonym do tego prętem i wyczyść odpowiednimi akcesoriami czyszczącymi. Połóż na wylocie dyszy dwie szmatki i prętem przeznaczonym do czyszczenia wciśnij je w dół. Ruszaj szmatkami kilka

razy w górę i w dół, następnie zmień szmatki i powtórz. Ostatnie szmatki powinny pozostać praktycznie czyste. Gdy to osiągniesz umieść dyszę i tłok w komorze, co pozwoli na wyrównanie temperatury przed następnym testem. Dla materiałów termicznie stabilnych (lepkość zmienia się mniej niż 5% przez pół godziny) zalecamy pomiędzy badaniem próbek tego samego materiału czyszczenie tylko komory. Dla materiałów degradujących się szybciej zalecamy czyszczenie zarówno komory jak i dyszy. Aby wyczyścić dyszę wyjmij ją przeznaczonym do tego prętem wypychając ją od dołu ku górze. Wytrzyj ją bawełnianą szmatką i przeczyszcz otwór załączonym wiertłem. Usuń zgromadzony na nawoju materiał i powtarzaj czynności, aż wiertło będzie przechodzić przez otwór swobodnie. Oczyszcz jeśli trzeba dolną i górną powierzchnię dyszy. Dla tworzyw szybko krystalizujących zalecamy wstępne przeczyszczenie otworu dyszy wiertłem gdy jeszcze jest ciepła i znajduje się w komorze. Znacznie ułatwi to czyszczenie. Gdy dysza jest na zewnątrz włóż ochronne okulary i zajrzyj z góry do komory czy jest całkowicie czysta. Ścianki czystej komory dają lustrzany odbłask. Jeśli nie jest czysta przetrzyj jeszcze kilka razy przy pomocy bawełnianych szmatek.

Wskazówki dla użytkowników:

Wskazówka 1. Wpuść dyszę do komory i nasłuchuj czy wyda podwójny dźwięk uderzenia o dno komory. Jeśli komora jest brudna dysza zawiesi się i nie usłyszysz dźwięku uderzenia.

Wskazówka 2. Jeśli używasz dyszy do PCV upewnij się, że wydobyłeś resztki materiału ze stożkowego zakończenia otworu dyszy (w dyszy standardowej zakończenia otworu są płaskie).

Dysza poza komorą stygnie szybko. Im dłużej jest poza komorą tym dłużej należy czekać na ustabilizowanie się temperatur. Minimalizując czas gdy dysza jest poza komorą możesz zwiększyć ilość testów, które możesz wykonać. Jeśli temperatura na wyświetlaczu pokazuje odbiega od temperatury SETPOINT 0,2° C można zacząć następny test. Ładowanie próbki spowoduje zachwianie temperatury, nawet gdy temperatura jest wcześniej ustalona. Czas topnienia pozwoli jednak próbce osiągnąć odpowiednią temperaturę przed pobraniem pierwszego odczytu.

Zawsze pozostawiaj komorę czystą

Jeśli urządzenie ma pozostać nieużywane przez dłuższy czas powinieneś zabezpieczyć komorę lekkim olejem maszynowym przed rdzewieniem. przed dokonaniem testu olej musi zostać usunięty.

Wyniki pomiarów

Na podstawie równania (1) wyznacz wartość masowego wskaźnika szybkości płynięcia analizowanych materiałów polimerowych. Wyznacz wykres zależności MFR w funkcji zawartości napelniacza w kompozycie ($MFR = f(\text{zawartość napelniacza, \% mas.})$). Określ wpływ dodatku napelniacza proszkowego (kredy), na przetwarzalność polietylenu.

5.2. Pomiary reologiczne w rzeczywistych warunkach procesu wytłaczania

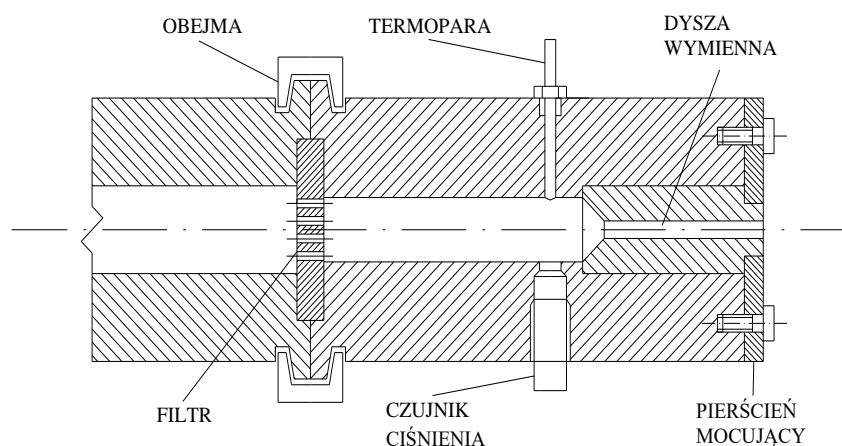
Proszę o zapoznanie się i przyswojenie poniższej procedury postępowania. Dokładny przebieg ćwiczenia zostanie omówiony i zaprezentowany w trakcie zajęć laboratoryjnych.

Charakterystyka właściwości reologicznych w rzeczywistych warunkach procesu wytłaczania (pomiary typu *in-line*), przeprowadzona zostanie dla PE-LD, podczas przepływu przez dysze pomiarowe o różnych wymiarach kanału przepływowego.

Przebieg ćwiczenia:

- zapoznanie się z budową i zasadą działania wyciarkarki;
- nastawa programu temperaturowego wyciarkarki – profil temperaturowy zgodny z zaleceniami prowadzącego;
- ocena masowego natężenia przepływu (\dot{M}) oraz całkowitego spadku ciśnienia na długości dyszy pomiarowej (Δp_c), dla różnych szybkości obrotowych ślimaka.

W trakcie procesu wytłaczania dla różnych szybkości obrotowych ślimaka $N [s^{-1}]$ należy odczytać wartości całkowitego spadku ciśnienia [Pa] oraz określić masowe natężenie przepływu [kg/s], dla wytłaczania przez reologiczną głowicę pomiarową z wymiennymi dyszami (rys. 1). W pomiarach zastosowano dysze cylindryczne o przekroju kołowym – wymiary dyszy pomiarowych zostaną podane w pliku pomiarowym.



Rys. 1. Reologiczna głowica pomiarowa typu *in-line*, z wymiennymi dyszami

Dla każdej stałej wartości szybkości obrotowej ślimaka dokonać odcięcia 5 próbek wytlóczyzny (w takim samym odstępie czasowym, np.: 30 s), a także 5 pomiarów Δp_c . Następnie określić masowe natężenie przepływu \dot{M} [kg/s], a wyznaczone wartości uśrednić.

5.2.1. Ocena wydajności wylączarki

Na podstawie masowego natężenia przepływu należy określić wydajność wylączarki. Wydajność masową wyznaczyć na podstawie poniższego wzoru:

$$\alpha_{doś} = \frac{\dot{M}}{N} \text{ [kg]} \quad (2)$$

gdzie: \dot{M} - masowe natężenie przepływu [kg/s], N – szybkość obrotowa ślimaka wylączarki (s^{-1}).

Wartość objętościowego natężenia przepływu (\dot{Q}) wyznaczyć, po uwzględnieniu gęstości polimeru w rzeczywistych warunkach procesu wylączania:

$$\dot{Q} = \frac{\dot{M}}{\rho_{(p,T)}} \text{ [m}^3\text{/s]} \quad (3)$$

gdzie: $\rho_{(p,T)}$ - gęstość polimeru w danych warunkach przetwórczych (ciśnieniu (p) i temperaturze (T)). Gęstość zostanie wyznaczona, na podstawie wykresów pV_T – dostarczonych przez prowadzącego (informacja zostanie zawarta w arkuszu pomiarowym).

Wydajność objętościową wylączania, wyznaczyć na podstawie równania:

$$\alpha_{doś}^* = \frac{\dot{Q}}{N} \text{ [m}^3\text{]} \quad (4)$$

5.2.2. Właściwości reologiczne polimeru w rzeczywistych warunkach procesu wylączania

Na podstawie wyznaczonych wartości całkowitego spadku ciśnienia oraz objętościowego natężenia przepływu należy wyznaczyć wartość naprężenia ścinającego (τ_w) oraz nieskorygowanej szybkości ścinania ($\dot{\gamma}_a$), dla stałych wartości szybkości obrotowej ślimaka, w oparciu o poniższe wzory:

$$\tau_w = \frac{\Delta p_c \cdot R}{2L} \text{ [Pa]} \quad (5)$$

gdzie: Δp_c – całkowity spadek ciśnienia na długości kanału dyszy [Pa], R – promień kanału dyszy [m], L – długość kanału dyszy [m].

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4 \cdot \dot{Q}}{\pi \cdot R^3} \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (6)$$

Analiza właściwości reologicznych polietylenu przeprowadzona zostanie w oparciu o model potęgowy Ostwalda-de-Waele'a:

$$\tau_w = K \cdot \dot{\gamma}_a^n \quad (7)$$

gdzie: K - współczynnik konsystencji ($\text{Pa} \cdot \text{s}^n$), $\dot{\gamma}_a$ - nieskorygowana szybkość ścinania (s^{-1}), n – wykładnik płynięcia (/).

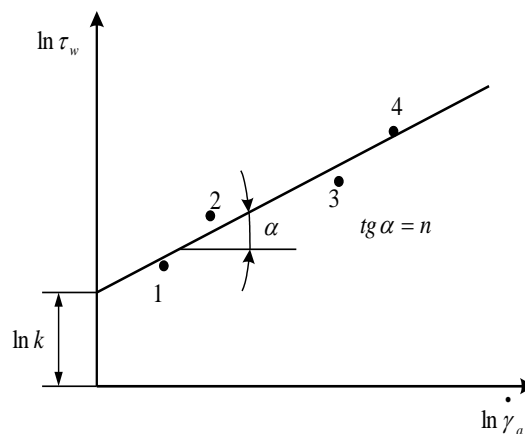
Otrzymane wartości τ_w oraz $\dot{\gamma}_a$ należy zlogarytmować a następnie należy narysować wykres: $\ln \tau_w = f(\ln \dot{\gamma}_a)$. Następnie wprowadzić linie trendu – zależność liniowa – z równania otrzymanej prostej określić parametry modelu potęgowego: K oraz n .

Równanie prostej: $y = ax + b$

gdzie: $a = n$

$b = \ln K$

Przykład wykresu przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat metody wyznaczania wykładnika płynięcia n i współczynnika konsystencji K ; 1, 2, 3,

4 – wyniki pomiarów τ_w i $\dot{\gamma}_a$.

Skorygowaną szybkość ścinania ($\dot{\gamma}_w$) wyznaczyć poprzez uwzględnienie poprawki Rabinowitscha, wówczas równanie (6) przyjmuje postać:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4 \cdot \dot{Q}}{\pi \cdot R^3} \cdot \left(\frac{3n+1}{4n} \right) [\text{s}^{-1}] \quad (8)$$

gdzie: $\frac{3n+1}{4n}$ – poprawka Rabinowitscha.

Lepkość skorygowaną (η_w) materiałów polimerowych, w warunkach przepływu przez zastosowane w pomiarach dysze, wyznaczyć z zależności:

$$\eta_w = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \quad (9)$$

Na podstawie obliczonych wielkości, należy sporządzić następujące wykresy (w przypadku pomiarów przeprowadzonych dla dwóch różnych dysz – krzywe należy zestawiać dla obu dysz na jednym wykresie):

- a) $\dot{Q} = f(N)$;
- b) $\Delta p_c = f(N)$;
- c) $\tau_w = f(\dot{\gamma}_a)$ oraz
- d) $\eta_w = f(\dot{\gamma}_w)$

Na podstawie przeprowadzonych badań wyciągnąć wnioski: wpływu warunków przetwórstwa na parametry reologiczne.

6. Załączniki

- a) karta charakterystyki polietylen Malen E FGNX 23D022