

TOMASZ RUSIECKI, RYSZARD STELLER

Politechnika Wrocławska

Wydział Chemiczny

Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych

ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

## Badania procesu pulweryzacji metodą ścinania w stanie stałym w warunkach różnych przepływów ścinających

### STUDY ON THE SOLID-STATE SHEAR PULVERIZATION IN SHEAR FLOW CONDITIONS

**Summary** — The results of PE-LD pulverization during either pressure or drag shear flows were presented. The processes have been carried out in specially designed heads with gap channels. The polymer was powdered in both flow alternatives' conditions. It was found that PE-LD pulverization occurred suddenly and in the whole mass of the polymer being in the field of suitably big shear forces. Temperature range observed, allowing this phenomenon occurring, was very narrow. Pulverization efficiency is the greatest at temperature about 104 °C and shear rate is in the range 0.1—10 s<sup>-1</sup>. Contrary to the past literature contributions it was stated that high pressure is not a necessary condition of pulverization as this phenomenon occurred also during drag flow with no pressure. Sieve analysis was used for characterization of grain size distribution and average size of grain of the products formed in various conditions of the process in pressure alternative (Table 1, Fig. 6a, b).

**Key words:** pulverization, solid-state shear extrusion, pressure flow, drag flow, low-density polyethylene.

W naszym poprzednim artykule [1] przedstawiliśmy dwa podstawowe kierunki badań w dziedzinie pulweryzacji<sup>\*)</sup> polimerów, mianowicie prace obejmujące budowę maszyn i narzędzi służących do tego celu oraz badania związane z homogenizacją tworzyw niekompatybilnych. Jak podkreśliliśmy tam, żaden z tych kierunków nie doprowadził do jednoznacznego określenia mechanizmu pulweryzacji. W [1] opisaliśmy również niektóre hipotezy zmierzające do wyjaśnienia tego zagadnienia stwierdzając, że istotny wpływ wywiera konstrukcja wyciarki i wynikająca z niej możliwość uzyskiwania pożądanych parametrów procesu. Wpływ trzech z tych parametrów, mianowicie temperatury, wartości sił ścinających oraz ciśnienia omówiliśmy w niniejszym artykule.

Ze względu na złożoność przepływu tworzywa w kanale układu uplastyczniającego wyciarki i zachodzących tam zmian stanu fizycznego polimeru, do obserwacji i opisu zjawiska pulweryzacji wygodniej posłużyć się doświadczalnymi układami modelowymi sy-

mulującymi warunki panujące podczas wytłaczania. Tak właśnie postąpiliśmy w referowanej poniżej pracy. Natomiast dotychczas za jedyny układ modelowy, w którym prowadzono pulweryzację, można uważać kowadło Bridgmana [2, 3]; jego budowa nie ma jednak nic wspólnego z budową kanału układu uplastyczniającego wyciarki.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

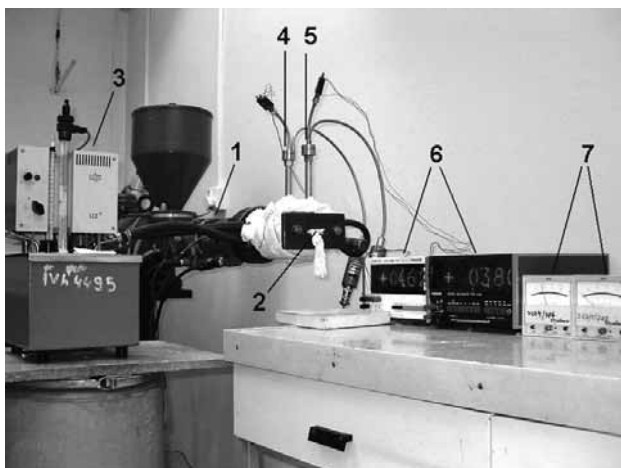
#### Materiały

Do badań pulweryzacji posłużył PE-LD („Malen E”, produkt PKN Orlen) — bądź pierwotny w postaci granulatu, bądź po jednym cyklu wytłaczania w postaci folii.

#### Aparatura i sposób postępowania

Zaprojektowano i wykonano układy modelowe sprzężone z aparaturą pomiarową, które posłużyły do symulacji procesu pulweryzacji w warunkach różnych przepływów ścinających w kanale szczelinowym.

<sup>\*)</sup> Określenie „pulweryzacja” można traktować jako równoważne z coraz częściej używaną definicją „rozdrabnianie wyciarkarskie”.

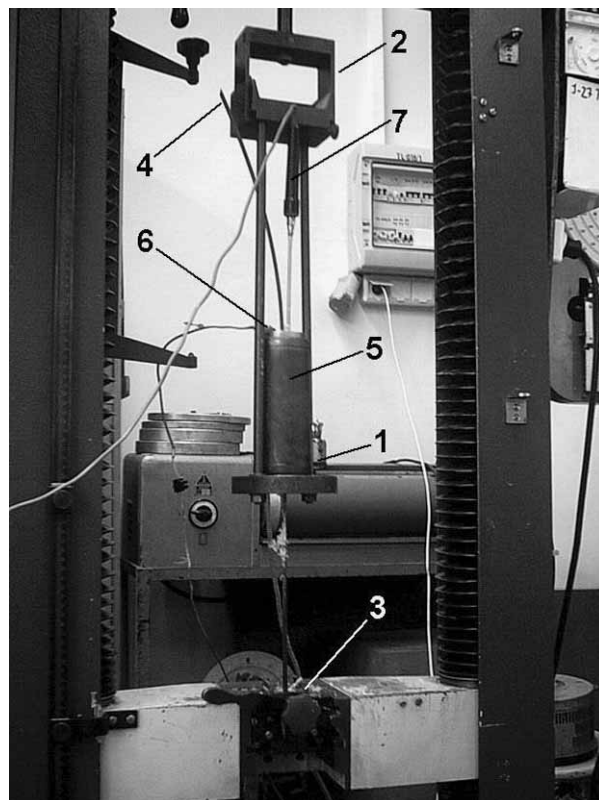


Rys. 1. Układ modelowy użyty do pulweryzacji PE-LD w trakcie przepływu ciśnieniowego: 1 — wylączarka, 2 — głowica wylączarska, 3 — termostatowana łaźnia olejowa, 4, 5 — czujniki ciśnienia i temperatury, 6 — woltomierze, 7 — rejestratory ciśnienia

Fig. 1. Model unit for PE-LD pulverization during pressure flow: 1 — extruder, 2 — extrusion head, 3 — oil bath, 4, 5 — sensors of pressure and temperature, 6 — voltmeters, 7 — pressure recorders

Pierwszy układ (modelujący przepływ ciśnieniowy) stanowiła głowica wylączarska (rys. 1), w której przepływ był powodowany spadkiem ciśnienia wzdłuż kanału; wymiary szczeliny wynosiły 210×24×3 mm. Głowicę zamontowano w jednoślismakowej wylączarce laboratoryjnej „SO 25” (wyprodukowanej w Krakowskiej Fabryce Kabli i Maszyn Kablowych) o stosunku długości części roboczej ślimaka do jego średnicy  $L/D = 24$ , wyposażonej w silnik prądu stałego o mocy 3,5 kW. Tworzywo uplastycznione w cylindrze wylączarki (1) było transportowane wprost do szczelinowego kanału głowicy (2). W pierwszej, ogrzewanej części głowicy (2) określano rozkład prędkości przepływu tworzywa wzdłuż kanału; zastosowano przy tym termostatowaną łaźnię olejową (3) pozwalającą na utrzymanie odpowiednio wysokiej temperatury w tej strefie. Drugą, zaizolowaną część głowicy chłodzono wyłącznie konwekcyjnie, nie wykorzystując wbudowanego układu kanałów chłodzących, ponieważ zależało nam na nieznanym obniżeniu temperatury tworzywa wylączanego do poziomu temperatury mięknięcia, w której zachodzi pulweryzacja. Głowicę zaopatrzono dodatkowo w odpowiednio rozmieszczone zintegrowane czujniki ciśnienia i temperatury (4, 5) sprzężone z aparaturą pomiarową, mianowicie z rejestratorami ciśnienia (7) i woltmierzami (6), których wskazania zmieniały się liniowo wraz ze zmianą temperatury. Układ do pomiaru temperatury wyskalowano w termostatowanej łaźni olejowej według wskazań termometru kontrolnego.

Drugi układ, modelujący przepływ wleczony (rys. 2), stanowiła głowica, w której przepływ był wymuszony względnym ruchem tworzonych w toku badania



Rys. 2. Układ modelowy użyty do pulweryzacji PE-LD w trakcie przepływu wleczonego: 1 — głowica, 2, 3 — uchwyty maszyny do badań wytrzymałościowych, 4 — taśma stalowa, 5 — grzejnik pierścieniowy, 6, 7 — termopary

Fig. 2. Model unit for PE-LD pulverization during drag flow: 1 — head, 2, 3 — holders, 4 — steel belt, 5 — heater, 6, 7 — thermocouples

„ścian” kanału. Głowicę (1) montowano w jednym z uchwytów maszyny do badań wytrzymałościowych (2), a w drugim uchwycie (3) umieszczano stalową taśmę (4), która odpowiednio prowadzona przebiegała przez szczelinowy kanał głowicy (1), dzieląc go na połowy. Wymiary utworzonych w ten sposób kanałów wynosiły 180×17×1,2 mm. Po obu stronach znajdującej się w głowicy taśmy umieszczano paski z badanej folii PE-LD. Taśmę przeciągano przez głowicę ze stałą prędkością, jednocześnie rejestrując siłę niezbędną do podtrzymania tego ruchu. Odpowiednie ogrzanie folii zapewniał grzejnik pierścieniowy (5) sprzężony z czujnikiem temperatury (6), umieszczonym w połowie długości głowicy i w odległości ok. 0,5 cm od wewnętrznej ścianki kanału; pozwoliło to na pomiar temperatury zbliżonej do rzeczywistej temperatury tworzywa. W celu uzyskania możliwie najmniejszej różnicy między tymi wartościami temperatury głowicę wykonano z mosiądzu — materiału charakteryzującego się dobrym przewodnictwem cieplnym. Drugi czujnik temperatury (7) umieszczono w odległości ok. 0,5 cm od końca głowicy i w takiej samej odległości od wewnętrznej ścianki kanału; w ten sposób oszacowano temperaturę tworzywa na wyjściu z głowicy, gdzie spodziewano się konwekcyjnych strat ciepła.

## Ocena produktów pulweryzacji

Produkty oceniano na podstawie badania rozkładu wymiarów ich ziaren określanego metodą analizy sitowej z zastosowaniem kompletu sit z oczkami: 75, 200, 500, 750, 1200 i 2000  $\mu\text{m}$ . Doboru sit dokonywano na podstawie wstępnej analizy wymiarów ziaren ocenianych metodą mikroskopową. Zważone próbki polimeru po pulweryzacji umieszczano w górnym sicie (o największym wymiarze oczek) i wytrząsano mechanicznie w ciągu 30 min, po czym ważono frakcje zbierające się na kolejnych sitach.

Na tej podstawie obliczano dwa poniższe istotne parametry charakteryzujące wymiary ziaren badanego produktu:

— Medianę, czyli wartość środkową odpowiadającą wymiarowi ziaren odnoszemu się do 50-proc. skumulowanego udziału masowego kolejnych frakcji sitowych.

— Średnią ważoną geometryczną ( $x_{sr}$ ) opisaną wzorem (I)

$$x_{sr} = \exp \left( \sum_{i=1}^n w_i \ln \sqrt{x_i x_{i+1}} \right) \quad (I)$$

gdzie:  $w_i$  — ułamek masowy  $i$ -tej frakcji sitowej,  $x_i$  — wymiar oczek  $i$ -tego sita (jako  $x_1$  przyjęto sito o wymiarze oczek 20  $\mu\text{m}$ , co umożliwiło orientacyjne określenie frakcji sitowej o wymiarach ziaren <75  $\mu\text{m}$ ).

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

### Pulweryzacja PE-LD podczas przepływu ciśnieniowego

Pierwszą serię prób pulweryzacji polietylenu w głowicy prowadziliśmy obecnie, podobnie jak we wcześniejszym badaniu procesu pulweryzacji, w cylindrze wylączarki [1], intensywnie chłodząc tworzywo w końcowej strefie cylindra; miało to umożliwić odpowiednie obniżenie temperatury tworzywa uplastycznionego. Natomiast ogrzewaliśmy cylinder wylączarki i pierwszą część głowicy [wartości temperatury dwóch stref grzejnych cylindra wynosiły odpowiednio:  $T_1 = 180\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 200\text{ }^\circ\text{C}$ , a temperatura łaźni olejowej ogrzewającej pierwszą część głowicy ( $T_3$ ) —  $180\text{ }^\circ\text{C}$ ]. Druga część głowicy była intensywnie chłodzona wodą przepływającą przez odpowiednio rozplanowane kanały, co pozwoliło na obniżenie temperatury w tej części do ok.  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Wylączenie prowadziliśmy stosując ustalone różne obroty ślimaka, zmieniające się w zakresie  $0,05\text{--}0,2\text{ s}^{-1}$ .

Wszelkie próby pulweryzacji prowadzone w takich warunkach zakończyły się niepowodzeniem. Przyczyną tego stanu rzeczy było zapychanie się szczelinowego kanału zestalonym tworzywem i jednoczesny wypływ tworzywa uplastycznionego przez nieszczelności głowicy powstające w tych warunkach. Towarzyszący temu

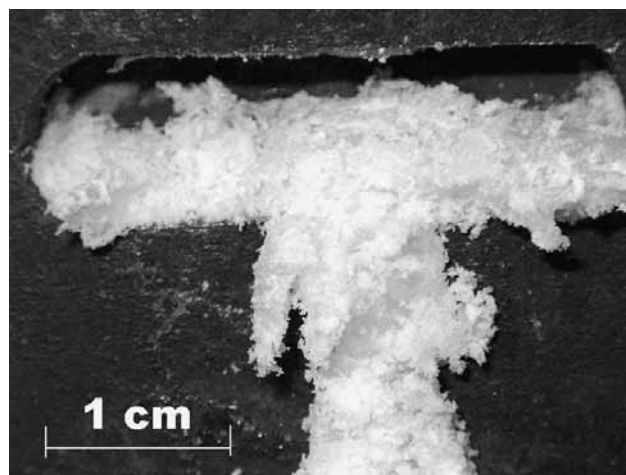
pobór prądu przez silnik wylączarki przekraczał 10 A, co jest wartością bliską znamionowej.

Również próby prowadzone w warunkach analogicznych do wyżej przedstawionych, ale z chłodzeniem zastosowanym dopiero w momencie ustabilizowanego wylączenia tworzywa przez gorącą głowicę, kończyły się podobnie. Z chwilą dostatecznego schłodzenia części głowicy właściwie wylączenie ulegało zatrzymaniu oraz następował wypływ tworzywa wspomnianymi nieszczelnościami. Aby wyeliminować to niekorzystne zjawisko zminimalizowaliśmy różnicę temperatury występującą wzdłuż głowicy. Rezygnacja z wodnego chłodzenia oraz izolacja cieplna wcześniej chłodzonej części głowicy zmniejszająca konwekcyjne straty ciepła pozwoliła na znaczne obniżenie temperatury zamierzonej pulweryzacji i w konsekwencji na zwiększenie lepkości podawanego przez wylączarkę tworzywa; spowodowało to niemal całkowite wyeliminowanie opisywanego wcześniej wycieku.

Wartości temperatury procesu wynosiły tu odpowiednio:  $T_1 = 120\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 140\text{ }^\circ\text{C}$  oraz  $T_3 = 140\text{ }^\circ\text{C}$ , a zmierzona również temperatura końca głowicy — ok.  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Stosowano szybkość rotacji ślimaka ok.  $0,05\text{ s}^{-1}$ , co powodowało pobór prądu przez silnik wylączarki wahający się w przedziale 4—6 A.

Otrzymywana w takich warunkach wylóczyna ulegała intensywnemu sproszkowaniu w obszarach przyściennych (rys. 3). Udział sproszkowanego produktu nie przekraczał 20%. W przepływie ciśnieniowym, ze względu na minimalny udział sił ścinających w centralnej części kanału, nie spodziewaliśmy się zresztą pulweryzacji w całej masie wylączonego polimeru.

Brak chłodzenia drugiej części głowicy spowodował, że proces był trudny do kontrolowania, stabilizował się w ciągu aż paru godzin, a przy tym przebiegał jedynie w stosunkowo wąskim zakresie regulowanych parametrów. Zwiększenie wartości którejkolwiek temperatury przetwórstwa zaledwie o parę stopni już po upływie ok.



Rys. 3. Wylączone proszek PE-LD opuszczający głowicę  
Fig. 3. Extruded PE-LD powder leaving the head



0,5 h powodowało wytłaczanie wyłącznie tworzywa uplastycznionego, nieznaczne zaś obniżenie tej temperatury wywoływało zapychanie się kanału zestalonym tworzywem i wspomniany wypływ tworzywa nieszczelnościami głowicy na skutek wzrostu oporu wytłaczania. Także niewielka zmiana szybkości obrotów ślimaka — o ok. 20 % — powodowała również, po pewnym czasie, przerwanie pulweryzacji. Skutkiem zmniejszenia tej szybkości, czyli powolniejszego wytłaczania tworzywa przez kanał, było to, że zestalało się ono i zapychało układ przepływowy głowicy. Z kolei przyspieszenie obrotów ślimaka prowadziło do niedostatecznego schłodzenia polietylenu lub jego pewnych partii i w konsekwencji do wytłaczania wąskiego strumienia tworzywa uplastycznionego z jednoczesnym zatrzymaniem wytłaczania w całym przekroju kanału.

W toku obserwacji zmian postaci tworzywa wzdłuż kanału głowicy kilkakrotnie zatrzymywaliśmy ustabilizowany proces wytłaczania. Następnie zdejmowaliśmy i rozkręcaliśmy głowicę, z której w kolejnych cyklach wyjmowaliśmy paski tworzywa. Rysunek 4 przedstawia dwa z takich pasków. Na podstawie obserwacji wizualnych, stwierdziliśmy obecność trzech stref, w których powierzchnia wytłoczyny ulegała zróżnicowanym zmianom. Strefy ponumerowano w porządku rosnącym w kierunku wytłaczania. W strefie pierwszej (1), stanowiącej orientacyjnie 1/3 długości głowicy, znajduje się wyłącznie uplastycznione tworzywo, strefa druga (2) to obszar rozciągający się na ponad połowę długości głowicy, w którym to obszarze uplastycznione tworzywo ulegało niewielkiemu powierzchniowemu zaburzeniu przepływu. Wskazują na to zarówno niejednorodny kształt powierzchni, jak i obecność mleczno-białych „za-

dziorów”. Ostatnia, trzecia strefa (3) o długości nieprzekraczającej 1,5 cm to strefa, gdzie następowała pulweryzacja tworzywa w obszarach przyściennych. Tworzył się tu biały nalot będący sprasowanym proszkiem, który po opuszczeniu głowicy swobodnie się opasywał obok wytłaczanego uplastycznionego rdzenia.

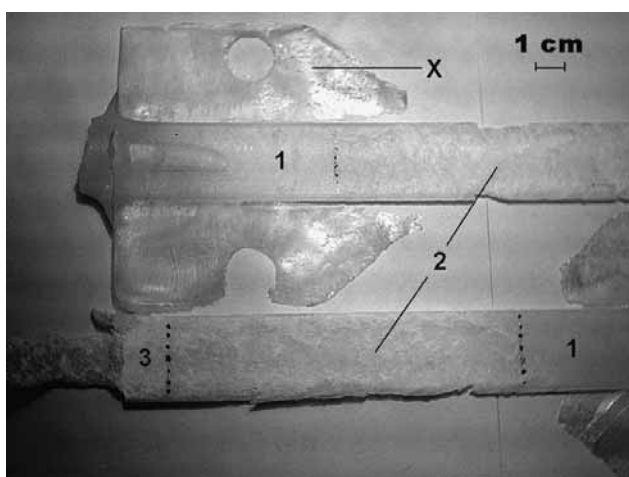
W sąsiedztwie pierwszej strefy (rys. 4) zaobserwowaliśmy nadlewy tworzywa (X) stanowiące opisywany wcześniej wypływ tworzywa nieszczelnościami. Nieszczelności nie udało się do końca wyeliminować, jednak znacznie ograniczono ilość wyciekającego tworzywa. Określony procentowo udział strat powodowanych wyciekami wynosił znacznie mniej niż 1 %.

Obserwacja postaci tworzywa znajdującego się w głowicy posłużyła do odpowiedniego rozmieszczenia dwóch czujników pomiarowych. Czujniki pozwalające na jednoczesną rejestrację temperatury i ciśnienia wywieranego przez tworzywo uplastycznione zamontowaliśmy w głowicy, w środku wyznaczonych wcześniej dwóch ostatnich stref, tj. w odległości 8 i 90 mm od końca głowicy.

Dalsze wytłaczanie prowadziliśmy w warunkach nieznacznie różniących się od warunków opisanej powyżej serii prób. W pierwszym przypadku temperatura stref grzejnych wylączarki wynosiła odpowiednio  $T_1 = 120\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 140\text{ }^\circ\text{C}$ , a temperatura łaźni olejowej ( $T_3$ ), wynosiła ok.  $135\text{ }^\circ\text{C}$  (zamiast  $140\text{ }^\circ\text{C}$ ). Szybkość obrotowa ślimaka miała wartość ok.  $0,05\text{ s}^{-1}$ , a towarzyszące jej obciążenie prądowe silnika wylączarki zmniejszyło się do 2–4 A. Zmierzone w takich warunkach przez czujniki (4 i 5, rys. 1) temperatura i ciśnienie panujące na powierzchni tworzywa malały w kierunku wytłaczania i wynosiły odpowiednio  $T_4 = 112\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_1 = 16,0\text{ MPa}$  oraz  $T_5 = 103,5\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_2 = 1,5\text{ MPa}$ . Wartość masowego natężenia przepływu to  $0,078\text{ kg/h}$ , a związanej z nim prędkości wytłaczania — ok.  $4,2 \cdot 10^{-4}\text{ m/s}$ .

W drugim przypadku nieznacznie obniżyliśmy temperaturę przetwórstwa do granicznej dolnej wartości, pozwalającej jeszcze na prowadzenie efektywnego i stabilnego procesu pulweryzacji. Temperatura stref grzejnych cylindra wylączarki wynosiła odpowiednio  $T_1 = 120\text{ }^\circ\text{C}$  i  $T_2 = 135\text{ }^\circ\text{C}$  (zamiast  $140\text{ }^\circ\text{C}$ ), temperatura łaźni olejowej  $T_3$  została obniżona o  $5\text{ }^\circ\text{C}$  do  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . Obniżenie temperatury przetwórstwa pozwoliło na zwiększenie szybkości wytłaczania wciąż jednak jeszcze limitowanej małą efektywnością chłodzenia w drugiej strefie głowicy. Szybkość obrotowa ślimaka wzrosła tu do ok.  $0,08\text{ s}^{-1}$ , a pobór prądu przez silnik wylączarki mieścił się w przedziale 3–4 A. Zmierzone temperatura i ciśnienie panujące wewnątrz głowicy odpowiednio:  $T_4 = 112\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_1 = 17,0\text{ MPa}$  oraz  $T_5 = 104\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_2 = 2,0\text{ MPa}$ . Wspomniane zwiększenie szybkości obrotów ślimaka spowodowało wzrost masowego natężenia przepływu do  $0,128\text{ kg/h}$  i odpowiednio szybkości wytłaczania do ok.  $5,8 \cdot 10^{-4}\text{ m/s}$ .

Oszacowano również szybkość ścinania w obu przypadkach. W tego rodzaju przepływie trudno jest ustalić

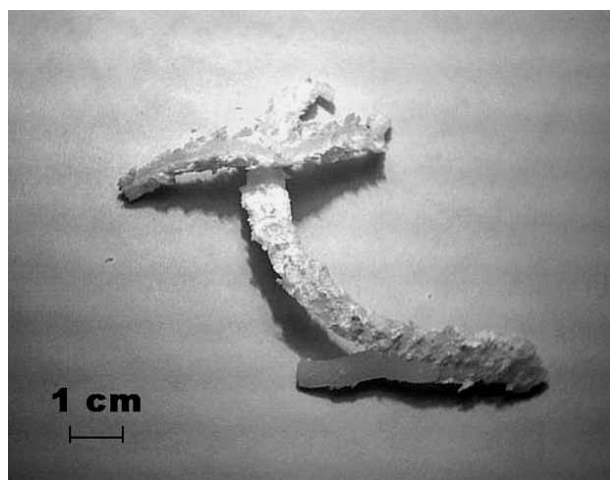


Rys. 4. Wytłoczyna wyjęta z głowicy bezpośrednio po zatrzymaniu procesu pulweryzacji: 1 — strefa uplastycznionego tworzywa, 2 — strefa zestalania się, 3 — strefa pulweryzacji, X — wyciek tworzywa

Fig. 4. Extrudate taken out of a head just after pulverization process stopping: 1 — zone of molten polymer, 2 — solidification zone, 3 — pulverization zone, X — polymer leakage

grubość warstwy, w której zachodzi pulweryzacja, gdyż w teorii względna prędkość warstw maleje do zera w połowie wysokości kanału. Porównywanie grubości wytłoczonego litego rdzenia tworzywa nierozdrobnionego i wysokości kanału również traci sens ze względu na efekt pęcznienia wytłaczanego strumienia. W celu oszacowania szybkości ścinania posłużyliśmy się więc uogólnionym modelem, w którym założono, że zjawisko pulweryzacji zachodzi w warstwie znajdującej się pomiędzy ścianą kanału i niezdolnym do odkształcenia litym rdzeniem tworzywa. Biorąc pod uwagę szczelinyowy przekrój kanału oraz fakt, że udział masowy polimeru sproszkowanego wahał się w granicach 20 %, mogliśmy przyjąć, że proces zachodził w dwóch obszarach przyściennych (każdy grubości równej w przybliżeniu 1/10 wysokości kanału). Oszacowane tym sposobem szybkości ścinania wynosiły odpowiednio: 1,4 oraz 1,9 s<sup>-1</sup>. Wartości te mogą być zawyżone, gdyż warstwy tworzywa nierozdrobnionego najprawdopodobniej również ulegały względnym przemieszczeniom.

Czujnik pomiarowy znajdujący się na końcu głowicy (5 na rys. 1) rejestrował warunki, w których zachodziła pulweryzacja tworzywa. Zarejestrowany spadek ciśnienia wzdłuż kanału do pewnej niezerowej wartości jest typowy dla tego typu przepływu i tym samym wskazuje na zapoczątkowanie pulweryzacji bez powodowanego spadkiem ciśnienia gwałtownego uwolnienia nagromadzonej w materiale energii sprężystej. Na podstawie tej obserwacji wywnioskowaliśmy, że ciśnienie nie jest jednym z najważniejszych parametrów odpowiedzialnych za występowanie zjawiska pulweryzacji, lecz spełnia raczej rolę pomocniczą, gdyż generuje „adhezję” tworzywa do ścianek kanału, wpływając na wartość siły nacisku wprost proporcjonalnej do siły tarcia. Umożliwia to względne przemieszczanie się warstw tworzywa, czyli ścinanie, które wraz z odpowiednią temperaturą stanowi kluczowy czynnik odpowiedzialny za pulweryzację. Proces zachodzi w wąskim przedziale wartości temperatury mieszczącym się w granicach 103–105 °C, przy czym najlepsze rezultaty otrzymaliśmy w temp. 104 °C, co potwierdza wyniki wcześniejszych badań pulweryzacji prowadzonej w cylindrze wytłaczarki [1]. W tempe-



Rys. 5. Wytłoczyna otrzymana w wyniku pulweryzacji PE-LD

Fig. 5. Extrudate obtained as a result of PE-LD pulverization

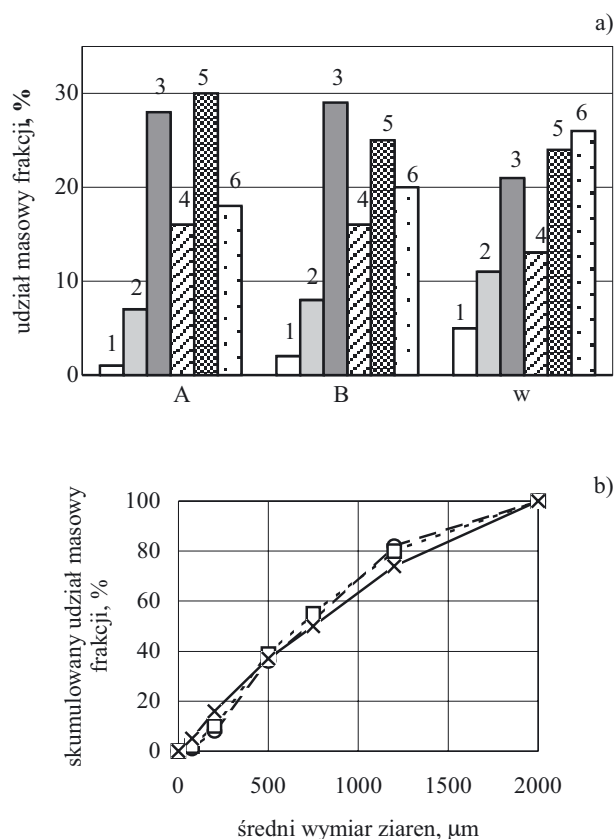
raturze 104,5 °C wyraźnie zwiększał się udział wytłoczyny uplastycznionej w stosunku do wytłaczanego proszku, który już nie powstawał w temperaturze przekraczającej 105 °C. Z kolei, gdy temperatura w strefie pulweryzacji ( $T_5$ ) spadła poniżej 103 °C, wytłoczoną stanowiła zestalająca się taśma, dokładnie odwzorowująca swoim kształtem przekrój kanału głowicy. Na powierzchni wytłoczyny znajdowały się nieliczne płytkie zadziory i miejscami śladowe ilości proszku. Ponadto wytłaczanie w temp. <103 °C powodowało wzrost oporów wytłaczania, co prowadziło do zwiększenia objętości wycieku tworzywa w pierwszej części głowicy oraz niedopuszczalnego wzrostu obciążenia silnika wytłaczarki.

W próbach pulweryzacji otrzymywaliśmy wytłoczoną (rys. 5) w postaci postrzępionej przy bocznych krawędziach taśmy, której szerokość ulegała przypadkowym zmianom. Cała powierzchnia taśmy pokryta jest mleczno-białymi strukturami w postaci płytek wykazujących tendencję do dalszego rozdrobnienia i osypywania się w postaci proszku. Pozostała część wytłoczyny stanowią lite fragmenty tworzywa o różnych wymiarach oraz proszek polimerowy. Z wytłoczonej taśmy bez trudu

T a b e l a 1. Warunki pulweryzacji i wyniki analizy sitowej sproszkowanych próbek PE-LD  
T a b l e 1. Pulverization conditions and sieve analysis results of PE-LD powdered samples

Nr prób.	Temp., °C					Ciśnienie w głowicy MPa		Szybkość obrotów ślimaka s <sup>-1</sup>	Pobór prądu A	Masowe natężenie przepływu kg/h	Średnie wymiary ziaren	
	cylindra		łaźni olejowej (T <sub>3</sub> )	głowicy		strefa zestalania się (P <sub>1</sub> )	strefa pulweryzacji (P <sub>2</sub> )				mediana μm	średnia ważona geometryczna μm
	strefa przemiany (T <sub>1</sub> )	strefa dozowania (T <sub>2</sub> )		strefa zestalania się (T <sub>4</sub> )	strefa pulweryzacji (T <sub>5</sub> )							
A	120	140	135	112	103,5	16,0	1,5	0,05	2–4	0,078	721	596
B	120	135	130	112	104	17,0	2,0	0,08	3–4	0,128	672	565
w <sup>*)</sup>	120	80	—	—	—	—	—	0,25	4	0,70	754	550

\*) w — próbka porównawcza z publikacji [1] wytłaczana z tego samego gatunku PE-LD i wytłaczana z zastosowaniem tej samej wytłaczarki.



Rys. 6. Wyniki analizy sitowej sproszkowanego PE-LD (A, B, w — numery próbek, por. tabela 1); a) rozkład średnich wymiarów ziaren (w  $\mu\text{m}$ ): 1 — <75, 2 — od 75 do 200, 3 — od 200 do 500, 4 — od 500 do 750, 5 — od 750 do 1200, 6 — od 1200 do 2000; b) skumulowany udział masowy frakcji: o — próbka A, □ — próbka B, × — próbka w

Fig. 6. Results of sieve analysis of powdered PE-LD (A, B, w — samples' numbers, see Table 1); a) — average grain size distribution (in  $\mu\text{m}$ ): 1 — from 75 to 200, 2 — from 200 to 500, 3 — from 500 to 750, 4 — from 750 to 1200, 5 — from 1200 to 2000; b) cumulative weight fraction part: o — sample A, □ — sample B, × — sample w

usuowano większość proszkowego nalotu, który wraz z innymi luźnymi fragmentami tworzywa oraz wytłoczonym proszkiem poddawaliśmy analizie sitowej. Wyniki zawiera tabela 1 oraz rys. 6.

Wyższy stopień rozdrobnienia próbki B niż próbki A to efekt prowadzenia procesu pulweryzacji w głowicy w optymalnej temperaturze  $T_5 = 104\text{ }^\circ\text{C}$ , a nie  $103,5\text{ }^\circ\text{C}$ , jak w przypadku próbki A. Świadczy to o wpływie nawet tak niewielkiej zmiany temperatury (o  $0,5\text{ }^\circ\text{C}$ ) na przebieg procesu pulweryzacji.

#### Pulweryzacja PE-LD podczas przepływu wleczonego

Drugi układ modelowy, w odróżnieniu od wcześniej przedstawionego, ze względów konstrukcyjnych (brak podajnika tworzywa, którym w poprzednim przypadku była wytłaczarka) pozwalał na badanie procesu pulweryzacji w trakcie przepływu wleczonego tylko w sposób

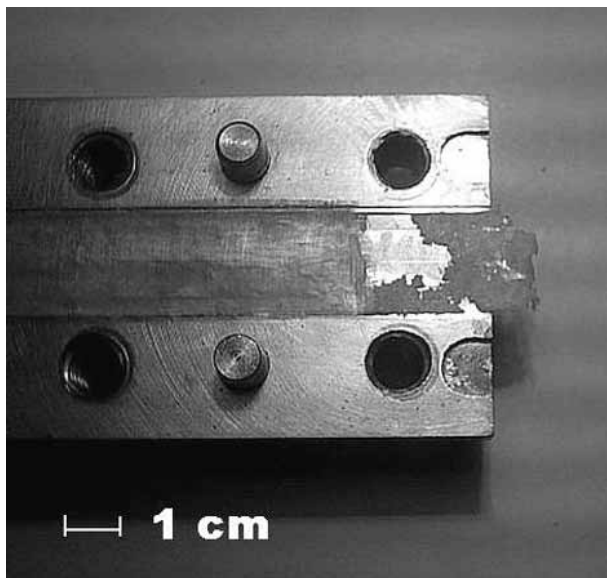
periodyczny. Po zmontowaniu urządzenia (por. część doświadczalna i rys. 2) ogrzewaliśmy głowicę w ciągu ok.  $0,5\text{ h}$  w temp. ok.  $115\text{ }^\circ\text{C}$ , co umożliwiło uplastycznienie tworzywa w postaci pasków z folii PE-LD i jego „przyklejenie się” do ścianek szczelinowego kanału, ograniczonego płaszczyznami nieruchomej głowicy i ruchomej taśmy. Temperatura zmierzona na końcu głowicy wynosiła ok.  $110\text{ }^\circ\text{C}$ . Następnie nieznacznie obniżaliśmy temperaturę (do ok.  $112\text{ }^\circ\text{C}$  w centralnej części głowicy i ok.  $107\text{ }^\circ\text{C}$  na jej końcu). W takich warunkach zadawaliśmy ruch stalowej taśmy z niewielką prędkością ok.  $3,6 \cdot 10^{-4}\text{ m/s}$ ; zmierzona siła niezbędna do podtrzymania tego ruchu wahała się w granicach  $300\text{--}400\text{ N}$ . Większe prędkości powodowały wysuwanie się taśmy z głowicy, nie wymuszając jednak przy tym wymaganego jednostajnego przepływu tworzywa ze względu na występowanie powierzchniowego poślizgu na granicy kontaktu polimer–stalowa taśma. Innym argumentem przemawiającym za tak małą prędkością ruchu taśmy była konieczność ogrzania jej do odpowiednio wysokiej temperatury w wyniku kontaktu z gorącym tworzywem. Przedłużenie czasu przejścia taśmy przez głowicę powodowało, że na jej końcu temperatura taśmy była już w równowadze z temperaturą głowicy i tworzywa.

Takie małe prędkości przesuwu taśmy powodowały jednak mniejszą skuteczność sproszkowania. Wartość tej prędkości względem nieruchomych ścian kanału jest bowiem proporcjonalna do generowanych naprężeń ścinających w trakcie przepływu i prawdopodobnie zbyt małe szybkości ścinania nie powodowały na tyle dużych naprężeń w materiale, aby umożliwić jego dezintegrację. Ponadto, w przypadku powolnych odkształceń polimeru może zachodzić relaksacja naprężeń z szybkością konkurującą z szybkością odkształcania.

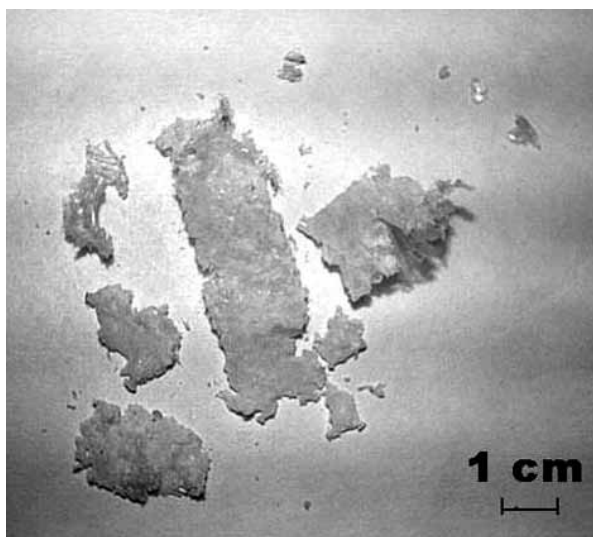
Występowanie zjawiska pulweryzacji w trakcie przepływu wleczonego potwierdza przypuszczenie, że początkowa obecność odpowiednio wysokiego ciśnienia nie jest warunkiem koniecznym, aby mógł zająć proces pulweryzacji. Dodatkowo, znajomość wymiarów kanału i szybkości przesuwu taśmy pozwoliła na orientacyjne określenie minimalnej szybkości ścinania powodującej ten proces; wynosi ona ok.  $0,1\text{ s}^{-1}$ . Naprężenie ścinające odnoszące się do procesu prowadzonego z szybkością ścinania równą  $0,3\text{ s}^{-1}$  to ok.  $5 \cdot 10^4\text{ Pa}$ . Wartość ta dotyczy jednak tworzywa znajdującego się w całej długości kanału, także tego uplastycznionego i dlatego nie może być wyznacznikiem generowanych w trakcie pulweryzacji naprężeń.

W wyniku prób pulweryzacji polimeru w podanych warunkach, otrzymywaliśmy wytłoczony produkt występujący bądź w postaci większych fragmentów odwzorowujących swoim kształtem światło szczelinowego kanału, bądź też rozsypującego się proszku. Rysunek 7 przedstawia fragment głowicy rozmontowanej bezpośrednio po zatrzymaniu procesu. Obserwacja postaci znajdującego się w kanale tworzywa wskazuje na spodziewany przebieg zjawiska, zachodzącego w całej ma-





Rys. 7. Widok kanału głowicy i postaci wytłoczonego PE-LD  
 Fig. 7. View of head channel of form of PE-LD extruded



Rys. 8. Wytłoczyna otrzymana w procesie pulweryzacji PE-LD  
 Fig. 8. Extrudate obtained in PE-LD pulverization process

sie polimeru; wynika to z generowania, teoretycznie biorąc, stałych wartości naprężenia ścinającego wzdłuż wysokości kanału w przepływie wleczonym. Przedstawione na rys. 8 nierozdrobnione fragmenty wykazywały — na skutek obecności w całej masie licznych pęknięć — tendencję do dalszego rozdrobnienia. Zjawisko zachodziło w końcowym fragmencie głowicy (na wysokości mocowania kołnierza), gdzie zmierzona temperatura (107 °C) była już odpowiednio niska do tego, aby nastąpiło rozdrobnienie tworzywa. Należy tutaj podkreślić, że mierzyliśmy temperaturę głowicy, która jed-

nak mogła być o parę stopni wyższa od temperatury opuszczającej ją wytłoczynę, dlatego też nie może być ona wyznacznikiem temperatury przetwórstwa tego polimeru.

#### PODSUMOWANIE

Badania przeprowadzone w układach modelowych pozwoliły na przybliżenie mechanizmu pulweryzacji PE-LD. Zjawisko zachodzi nagle i w całej masie polimeru, znajdującej się w odpowiednich warunkach. Główne czynniki odpowiedzialne za występowanie zjawiska to odpowiednia temperatura i szybkość ścinania; w wyniku ich działania dochodzi do nagłego sproszkowania tworzywa. W literaturze [4, 5] dominuje natomiast teoria na temat wspólnego wpływu trzech czynników: temperatury, siły ścinającej i ciśnienia; ich odpowiedni dobór umożliwia pulweryzację. Spadek ciśnienia miał przy tym powodować gwałtowne uwolnienie nagromadzonej wcześniej w materiale energii sprężystej i w konsekwencji jego sproszkowanie. W świetle przeprowadzonych przez nas badań oddziaływanie ciśnienia nie wydaje się być warunkiem koniecznym do zajścia procesu pulweryzacji. Niepodważalnym dowodem tego faktu jest występowanie zjawiska w trakcie przepływu wleczanego, w którym nie występuje ciśnieniowa składowa przepływu. Ponadto określiliśmy ilościowe przedziały dwóch pozostałych parametrów warunkujących omawiane zjawisko. Mianowicie, pulweryzacja PE-LD zachodziła najbardziej efektywnie w temp. ok. 104 °C, w przybliżeniu stanowiącej dolną temperaturę krystalizacji tego polimeru. Oszacowana szybkość ścinania, umożliwiająca sproszkowanie mieści się w przedziale 0,1—10 s<sup>-1</sup>. Mniejsza szybkość może nie powodować powstawania odpowiednio dużych naprężeń ścinających w zdolnym do ich relaksacji tworzywie, natomiast w warunkach większej szybkości mogą powstawać zaburzenia przepływu oraz pojawiać się utrudnienia w utrzymaniu jednakowej temperatury wskutek nierównomiernego ogrzewania różnych partii tworzywa w wyniku tarcia.

#### LITERATURA

1. Rusiecki T., Steller R.: *Polimery* 2004, **49**, 202.
2. Bridgman P. W.: *Physical Rev.* 1935, **48**, 825.
3. Schocke D., Arastoopour H., Bernstein B.: *Powder Technol.* 1999, **102**, 207.
4. Wolfson S. A., Nikolskii V. G.: *Polym. Sci. USSR — Series B* 1994, **36**, 861.
5. Wolfson S. A., Nikolskii V. G.: *Polym. Eng. Sci.* 1997, **37**, 1294.

Otrzymano 23 VIII 2004 r.