

**Ewa Ołdak**

**Efekty masy cząsteczkowej  
w modelowaniu procesów formowania  
włókien ze stopionego polimeru**

**Praca doktorska**

**Praca doktorska wykonana w  
Pracowni Fizyki Polimerów  
Instytutu Podstawowych  
Problemów Techniki PAN  
ul. Świętokrzyska 21  
00-049 Warszawa**

**Promotor:**

**doc. dr hab. Leszek Jarecki**

**Warszawa, 2005**

Panu promotorowi

Doc. dr hab. Leszkowi Jareckiemu

pragnę złożyć serdeczne podziękowania za cierpliwość, życzliwość i wszechstronną pomoc w trakcie realizacji niniejszej pracy. Dziękuję także zespołowi Pracowni Fizyki Polimerów oraz Studium Doktoranckiemu Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN za możliwość kontynuowania studiów doktorskich.

*Ewa Ołdak*

## Spis treści

|  |     |
|--|-----|
| <i>Summary</i> .....   | 2   |
| <i>Streszczenie</i> .....  | 3   |
| 1. Wstęp.....  | 5   |
| 2. Przegląd literatury.....  | 8   |
| 2.1. Masa cząsteczkowa a właściwości reologiczne polimerów.....                    | 8   |
| 2.1.1. Charakterystyki masy cząsteczkowej.....                                     | 8   |
| 2.1.2. Lepkość istotna.....  | 10  |
| 2.1.3. Wpływ splątań.....  | 14  |
| 2.1.4. Deformacja łańcuchów polimeru w rozciąganiu.....                            | 19  |
| 2.2. Wpływ krystalizacji na reologię polimeru.....                                 | 20  |
| 2.2.1. Efekty żelowania w procesie krystalizacji.....                              | 21  |
| 2.2.2. Parametry strukturalne i kinetyczne żelowania wskutek krystalizacji.....    | 22  |
| 2.3. Przędzenie włókien, ich struktura i właściwości.....                          | 24  |
| 2.3.1. Charakterystyka procesów przędzenia.....                                    | 24  |
| 2.3.2. Charakterystyki struktury i właściwości mechanicznych włókien.....          | 27  |
| 2.3.3. Rola masy cząsteczkowej.....  | 31  |
| 2.3.4. Struktura włókien a właściwości mechaniczne.....                            | 34  |
| 2.3.5. Struktura włókien w szybkim przędzeniu.....                                 | 48  |
| 2.4. Matematyczne modelowanie procesu przędzenia włókien.....                      | 51  |
| 3. Cel i zakres pracy.....   | 56  |
| 4. Charakterystyka modelu przędzenia włókien ze stopionego polimeru.....           | 58  |
| 4.1. Dynamika procesu i równanie konstytutywne.....                                | 63  |
| 4.2. Lokalna lepkość polimeru.....   | 66  |
| 4.3. Lokalna siła rozciągająca.....  | 74  |
| 4.4. Bilans ciepła.....  | 76  |
| 4.5. Kinetyka krystalizacji.....   | 78  |
| 5. Wyniki obliczeń numerycznych i dyskusja.....                                    | 82  |
| 5.1. Układ równań przędzenia włókien ze stopionego polimeru.....                   | 82  |
| 5.2. Warunki początkowe układu równań przędzenia.....                              | 84  |
| 5.3. Prędkość odbioru włókna w zależności od siły początkowej.....                 | 88  |
| 5.4. Wpływ masy cząsteczkowej na zakresy szybkości przędzenia.....                 | 96  |
| 5.5. Osiowe profile dynamiki procesu przędzenia i kształtowania się struktury..... | 102 |
| 5.6. Orientacja amorficzna i stopień krystaliczności odbieranych włókien.....      | 116 |
| 6. Podsumowanie i wnioski.....   | 119 |
| 7. Spis literatury.....  | 123 |

## *Summary*

The role of molecular weight in the dynamics of melt spinning of a polymer crystallizing under tensile stress and structure development is investigated using mathematical modelling method. The computational model of the steady-state process involves solving of a set of four first-order differential equations determining axial profiles of the polymer velocity, temperature, crystallinity and tensile force, with the initial conditions fixed in time. In the computations, fifth-order Runge-Kutta procedure is applied. The computations are performed for PET, as a model polymer chosen for melt spinning processes involving stress-induced crystallization.

Effects of the molecular weight on the range of accessible spinning velocities determined by a maximum take-up velocity, as well as on the thickness of the as-spun fibers are characterized. A diagram in the space of take-up velocity vs. molecular weight is proposed which indicates ranges where amorphous and crystalline fibers are predicted, as well as a range of spinning speeds non-achievable for steady-state process. Effects of the molecular weight on the axial profiles of velocity, strain rate, temperature, rheological force, and the tensile stresses are discussed, as well as the effects on the development of oriented crystallization coupled with the dynamics of melt spinning process.

Example computations are performed for melt spinning of PET fibers in the entire range of available spinning velocities, with various values of the intrinsic viscosity of the polymer chosen from the range 0.4 – 1.4 dl/g, corresponding to the viscosity average molecular weight in the range 16,000 – 112,000.

One predicts in the computations that with increasing molecular weight, the range of effective elongation of the spun polymer fluid, with the highest axial velocity gradient, shifts towards the spinneret outflow. In the case of higher intrinsic viscosities, i.e. higher viscosity average molecular weights, oriented crystallization of the spun melt is induced at lower spinning speeds. The crystallization results also in bifurcation of the obtained solution of the melt spinning equations. The predicted tensile stresses increase significantly with increasing molecular weight, for the processes with online crystallization, as well as without the crystallization. The stress profiles and the value of the amorphous orientation factor at the solidification point, both increase considerably with increasing the intrinsic viscosity. Rather weak effects of the molecular weight are predicted for the temperature profiles and for the position of the solidification point, in particular for the case of processes producing amorphous fibers.

The model computations predict significant effects of the viscosity average molecular weight on the range of available thickness of the as-spun fibres, as a consequence of the influence of fast oriented crystallization on the viscosity of the spun polymer.

*Keywords:* modelling of melt spinning, dynamics of melt spinning, intrinsic viscosity, viscosity average molecular weight, amorphous orientation, oriented crystallization, fiber structure.

## *Streszczenie*

Na podstawie przeprowadzonego w niniejszej pracy przeglądu literatury stwierdzono, że badania doświadczalne prowadzone przez innych autorów wskazują znaczący wpływ masy cząsteczkowej polimeru na dynamikę procesu przedzenia włókien ze stopionego polimeru oraz na strukturę otrzymywanych włókien. Jednakże nieliczne w literaturze prace doświadczalne nad efektami masy cząsteczkowej w przedzeniu włókien nie mają charakteru badań systematycznych, a niektóre wysuwane tam wnioski są sprzeczne. Brakuje także opracowania efektów masy cząsteczkowej w procesie metodami modelowania komputerowego. Przegląd równań matematycznego modelu przedzenia włókien wskazuje, że wpływ masy cząsteczkowej polimeru na ten proces wynika z silnego uzależnienia lepkości przedzonego stopu od średniej lepkościowej masy cząsteczkowej, a także z wzajemnego sprzężenia lokalnej lepkości polimeru z lokalnym stopniem krystaliczności i naprężeniem rozciągającym.

W niniejszej pracy zastosowano metodę modelowania komputerowego do zbadania roli masy cząsteczkowej polimeru w dynamice przedzenia włókien ze stopionego polimeru oraz w kształtowaniu się ich struktury na przykładzie przedzenia włókien PET, z uwzględnieniem efektów krystalizacji orientowanej zachodzącej przy odpowiednio dużych naprężeniach rozciągających. Obliczenia modelowe, polegające na rozwiązaniu układu równań różniczkowych, zwyczajnych pierwszego rzędu na osiowe profile prędkości, temperatury, siły napinającej i stopnia krystaliczności przeprowadzone zostały, z określonymi warunkami brzegowymi z użyciem procedury numerycznej Runge-Kutta piątego rzędu.

Określono metodą numeryczną wpływ masy cząsteczkowej na zakresy szybkości przedzenia, w których otrzymywane są włókna amorficzne, włókna częściowo krystaliczne, oraz na maksymalną szybkość przedzenia, powyżej której stacjonarne rozwiązanie równań procesu nie istnieje, co może odpowiadać obserwowanemu eksperymentalnie zrywaniu się włókien przy zbyt dużych prędkościach odbioru. Zaproponowano odpowiedni diagram określający zakresy szybkości przedzenia w zależności od średniej lepkościowej masy cząsteczkowej dla otrzymywania włókien amorficznych, krystalicznych, a także zakres prędkości niedostępnych. Przewidziano wpływ masy cząsteczkowej na zakres możliwych do otrzymania grubości włókien.

Zbadano wpływ masy cząsteczkowej na osiowe profile prędkości, prędkości rozciągania, temperatury, siły reologicznej, naprężenia rozciągającego, oraz na wystąpienie krystalizacji orientowanej. Zbadano też znaczenie krystalizacji orientowanej w dynamice

procesu przędzenia w zależności od masy cząsteczkowej polimeru, w zakresie lepkości istotnej 0.4 - 1.4 dl/g odpowiadającej średniej lepkościowej masie cząsteczkowej PET w granicach 16,000 – 112,000, w pełnym zakresie szybkości przędzenia. Ze wzrostem masy cząsteczkowej następuje przesunięcie profilu prędkości w kierunku punktu wypływu stopu z filiiery. Przesunięcie to jest większe w przypadku szybszych procesów przędzenia. Przesunięciu temu towarzyszy wzrost osiowego gradientu prędkości. Krystalizacja orientowana i towarzysząca jej bifurkacja występuje w zakresie większych wartości lepkości istotnej polimeru. Ze wzrostem szybkości przędzenia zakres lepkości istotnej, w którym przewidywana jest krystalizacja i bifurkacja rozwiązania, przesuwa się w kierunku mniejszych wartości średniej lepkościowej masy cząsteczkowej. Ustalono, że wpływ masy cząsteczkowej polimeru na profile temperatury jest niewielki. Obliczenia wskazują na znaczny wzrost profilu lokalnego naprężenia rozciągającego ze wzrostem masy cząsteczkowej, zarówno w przypadku procesów bez krystalizacji, jak też z krystalizacją.

Podjęto także próbę określenia roli masy cząsteczkowej w kształtowaniu się orientacji molekularnej segmentów amorficznych i stopnia krystaliczności. Przeprowadzone obliczenia modelowe przewidują znaczny wzrost czynnika orientacji amorficznej odbieranego włókna ze wzrostem średniej lepkościowej masy cząsteczkowej. Wzrost ten jest silniejszy w przypadku procesów z krystalizacją orientowaną, w stosunku do procesów bez krystalizacji w bifurkacji przy tej samej prędkości odbioru. Stały stan orientacji fazy krystalicznej wzdłuż osi przędzenia, obserwowany doświadczalnie przez innych autorów, sugeruje, że orientacja kryształów kształtuje się w stosunkowo wąskim zakresie szybkiej krystalizacji orientowanej, w okolicach punktu zestalenia.

*Słowa kluczowe:* modelowanie przędzenia włókien ze stopu, dynamika przędzenia włókien, lepkość istotna, średnia lepkościowa masa cząsteczkowa, orientacja amorficzna, krystalizacja orientowana, struktura włókien.

## 1. Wstęp

Modelowanie matematyczne stanowi ważną metodę badań nad procesami technologicznymi formowania włókien polimerowych. Podstawową zaletą metody, w porównaniu z badaniami doświadczalnymi, jest możliwość uzyskania w krótkim czasie i stosunkowo małym kosztem dużego zasobu informacji na temat procesu. Liczba badanych wariantów i zakresy parametrów materiałowych są praktycznie biorąc nieograniczone.

Opracowanie modelu komputerowego takich procesów wymaga sformułowania odpowiednich równań matematycznych, z właściwie dobranymi zależnościami konstytutywnymi i parametrami materiałowymi. Kształt równań formowania i kompletność zawartych w nich informacji o procesie i materiale w znacznym stopniu decyduje o efektywności modelowania i poprawności uzyskanych wyników.

Podstawy matematycznego modelu przędzenia włókien ze stopionego polimeru były opracowane w latach 60-tych przez Ziabickiego [1-3], Andrews'a [4], Kase i Matsuo [5-7]). W ostatnich kilkunastu latach pojawiło się szereg opracowań rozwijających zarówno teorię procesu, jak i wiedzę w zakresie istotnych dla formowania właściwości materiałowych (Yasuda [8,9], Ishihara [10,11], Kikutani [12], Dutta [13], Ziabicki i in. [14-16]).

Modele matematyczne przędzenia włókien wychodzą z równań zachowania masy, pędu i energii, równań charakteryzujących właściwości reologiczne, przemiany strukturalne (orientacja molekularna, krystalizacja) oraz warunki graniczne. Badania modelowe, poza swoim głównym celem sformułowania kompletnego i efektywnego modelu komputerowego, są także źródłem ważnych wniosków dotyczących procesu i właściwości uzyskiwanych włókien.

Istniejące modele przędzenia często nie biorą pod uwagę ważnych efektów, uwzględniają je w sposób dowolny lub opierają się na zbyt ograniczonych charakterystykach materiałowych. Stąd też wynika konieczność prowadzenia dalszych prac badawczych, doświadczalnych i modelowych, nad szeregiem ważnych efektów, takich jak krystalizacja pod naprężeniem rozciągającym (krystalizacja orientowana), wpływ krystalizacji na reologię polimeru, rola masy cząsteczkowej.

Masa cząsteczkowa odgrywa ważną rolę we właściwościach reologicznych cieczy polimerowej i poprzez nie wpływa na profile prędkości, temperatury i naprężenia rozciągającego wzdłuż drogi formowania. W taki dość złożony sposób kontroluje krystalizację orientowaną, która z kolei prowadzi do znacznego ograniczenia płynności

polimeru i wzrostu naprężeń lokalnych, wynikiem czego są silne efekty w dynamice procesu [14-16].

Znaczenie masy cząsteczkowej w dynamice przędzenia oraz jej wpływ na strukturę i właściwości włókien zostały wskazane przez innych autorów w pracach doświadczalnych [17-20]. Wobec złożoności procesu, wyjaśnienie roli masy cząsteczkowej wymaga przeprowadzenia systematycznych badań doświadczalnych oraz modelowych, szczególnie w polimerach krystalizujących pod naprężeniem rozciągającym w procesach szybkiego przędzenia.

W niniejszej pracy podjęto badania roli masy cząsteczkowej metodą modelowania matematycznego w procesach przędzenia włókien ze stopionego polimeru krystalizującego. Analizę efektów masy cząsteczkowej w procesie przędzenia przeprowadzono na przykładzie politereftalanu etylenowego (PET), polimeru szeroko stosowanego do produkcji włókien tekstylnych. Polimer ten stosunkowo wolno krystalizuje w warunkach izotropowych i pod małymi naprężeniami rozciągającymi, tj. w procesach przędzenia z małymi i średnimi prędkościami odbioru. W procesach szybkiego przędzenia, w warunkach szybkiego rozciągania formowanej strugi stopu, polimer ten podlega szybkiej krystalizacji orientowanej pod wpływem dużego naprężenia rozciągającego. Stąd też przegląd literatury skoncentrowano głównie na tym polimerze.

Badania modelowe pozwalają na uzyskanie wniosków dotyczących roli masy cząsteczkowej w dynamice procesu przędzenia i kształtowaniu się struktury włókien. Badanie efektów masy cząsteczkowej pozwala także ocenić wpływ ewentualnej degradacji termicznej polimeru w zakresach wysokiej temperatury lub degradacji mechanicznej wskutek dużych naprężeń rozciągających w procesach szybkiego przędzenia.

Jednym z efektów obserwowanych doświadczalnie jest uzależnienie maksymalnej szybkości przędzenia od masy cząsteczkowej, sygnalizowane w pracy Huismana i in. [18] w przypadku przędzenia włókien PET. Krystalizacja orientowana w procesach szybkiego przędzenia PET prowadzi do ograniczenia szybkości przędzenia przez maksymalną, możliwą do osiągnięcia prędkość odbioru. W badaniach modelowych wyraża się to brakiem stacjonarnego rozwiązania układu równań procesu przędzenia [16]. Efekt ten, obserwowany doświadczalnie i stwierdzony w badaniach modelowych, jest konsekwencją ograniczenia płynności polimeru wskutek krystalizacji orientowanej i zestalenia się strugi po osiągnięciu pewnego krytycznego stopnia krystaliczności, co uniemożliwia osiąganie większej szybkości przędzenia.



Z przeprowadzonego przeglądu literatury wnioskuje się, że o właściwościach mechanicznych i użytkowych decyduje struktura otrzymywanych włókien. Korelacje doświadczalne pomiędzy strukturą a właściwościami mechanicznymi wskazują, że moduł sprężystości i wytrzymałość na zerwanie kontrolowane są głównie przez orientację segmentów łańcuchów polimeru w fazie amorficznej, a stabilność termiczną włókien zapewnia struktura krystaliczna [17,18,20,21].

Brakuje jednakże systematycznego zbadania efektów wynikających z doboru masy cząsteczkowej polimeru, zarówno metodami doświadczalnymi, jak też modelowania matematycznego. Zagadnienie to nabiera znaczenia w procesach szybkiego przędzenia, gdzie masa cząsteczkowa odgrywa rolę w ograniczeniu szybkości przędzenia wskutek krystalizacji orientowanej. Masa cząsteczkowa kontroluje lepkość polimeru i wpływa na lokalne naprężenie rozciągające, orientację molekularną i kinetykę krystalizacji orientowanej [22], a w konsekwencji na dynamikę procesu, strukturę i właściwości mechaniczne otrzymywanych włókien.

Efekty masy cząsteczkowej dotyczą reologii polimeru, które podlegają sprzężeniu z efektami temperatury i krystalizacji orientowanej podczas przędzenia. Czynniki te różnią się sposobem ich kontrolowania podczas procesu i dlatego też ważne jest poznanie roli każdego z nich. Analizę znaczenia masy cząsteczkowej polimeru, temperatury i krystalizacji orientowanej umożliwiają badania modelowe, które pozwalają dyskutować wpływ każdego z tych czynników indywidualnie. W niniejszej pracy przeprowadzono badania metodą modelowania komputerowego roli masy cząsteczkowej, najmniej zbadanego czynnika wpływającego na dynamikę procesu przędzenia i strukturę otrzymywanych włókien.

## 2. Przegląd literatury

### 2.1. Masa cząsteczkowa a właściwości reologiczne polimerów

Określony polimer stanowi zwykle mieszaninę makrocząsteczek różniących się ciężarem cząsteczkowym. Różne metody pomiaru dostarczają różnych średnich wartości ciężaru cząsteczkowego.

#### 2.1.1. Charakterystyki masy cząsteczkowej

Powszechnie stosowane w charakteryzowaniu polimerów są średni liczbowy ciężar cząsteczkowy,  $M_n$ , oraz średni wagowy ciężar cząsteczkowy,  $M_w$ . Wartość średnią  $M_n$  określa wzór

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i (w_i / M_i)} \quad (1)$$

a wartość średnią  $M_w$  wzór

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} \quad (2)$$

gdzie  $N_i$  jest liczbą,  $w_i$  - masą makrocząsteczek o ciężarze cząsteczkowym  $M_i$ .

Często wyznacza się też średni lepkościowy ciężar cząsteczkowy,  $M_\eta$ , opisany wzorem

$$M_\eta = \left[ \frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (3)$$

gdzie wykładnik  $a$  przyjmuje wartości w zakresie od 0.5 do 1.0, w zależności od rodzaju polimeru i stosowanego rozpuszczalnika.

Rzadziej stosuje się tzw. z-średni ciężar cząsteczkowy,  $M_z$ , zdefiniowany wzorem

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i} \quad (4)$$

Relacje pomiędzy poszczególnymi średnimi ciężarami cząsteczkowymi określa nierówność

$$M_n < M_\eta < M_w < M_z \quad (5)$$

Im bardziej niejednorodny jest polimer pod względem wielkości cząsteczek, tym bardziej różnią się od siebie wartości poszczególnych średnich ciężarów cząsteczkowych. Miarą polidispersyjności polimeru jest stosunek średniego wagowego do średniego liczbowego ciężaru cząsteczkowego,  $M_w/M_n$ . Im stosunek ten jest bliższy jedności, tym makrocząsteczki polimeru mniej różnią się między sobą ciężarem cząsteczkowym.

Masa cząsteczkowa polimeru opisywana jest za pomocą różnych charakteryzujących ją wielkości. Średnia masa cząsteczkowa wyrażana jest często za pomocą lepkości istotnej,  $[\eta]$ , zwanej też graniczną liczbą lepkościową, zdefiniowanej jako wartość graniczna wyrażenia

$$[\eta] \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \left[ \frac{\eta_{sp}}{c} \right] \quad (6)$$

dla nieskończenie rozcieńczonego roztworu polimeru,  $c=0$ . We wzorze tym  $\eta_{sp}$  oznacza lepkość właściwą roztworu polimeru

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1, \quad (7)$$

gdzie  $\eta_{rel}$  jest lepkością względną, będącą stosunkiem lepkości roztworu polimeru do lepkości rozpuszczalnika,  $\eta/\eta_0$ .

Dla roztworów rozcieńczonych stosuje się następujące wyrażenie

$$\ln \eta_{rel} = \ln (\eta_{sp} + 1) \cong \eta_{sp} - \eta_{sp}^2/2 + \dots, \quad (8)$$

Stąd, lepkość istotna przyjmuje także postać

$$[\eta] \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \left[ \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \right] \quad (9)$$

Lepkość istotną  $[\eta]$  wyraża się zwykle w dl/g.

Związek pomiędzy lepkością istotną,  $[\eta]$ , i średnią lepkościową masą cząsteczkową określa empiryczny wzór Marka-Houwinka [20]

$$[\eta] = KM_{\eta}^a \quad (10)$$

Parametry  $K$  i  $a$  są stałymi materiałowymi, charakterystycznymi dla danego układu polimer-rozpuszczalnik i zależnymi od temperatury. Wykładnik  $a$  przyjmuje wartości w zakresie 0.5-1.0. Wartość  $a = 0.5$  charakteryzuje kłębek statystyczny łańcucha polimeru w warunkach  $\Theta$ , hydrodynamicznie nieprzepuszczalny dla rozpuszczalnika w roztworze idealnym. Wartość asymptotyczna  $a = 1$  przypisana jest kłębkowi idealnie przepuszczalnemu dla rozpuszczalnika. W przypadku dobrych rozpuszczalników, wartości  $a$  zawarte są na ogół w zakresie 0.5-0.85. Stała  $K$  zależy od takich czynników budowy cząsteczkowej jak taktyczność, rozgałęzienia, itp.

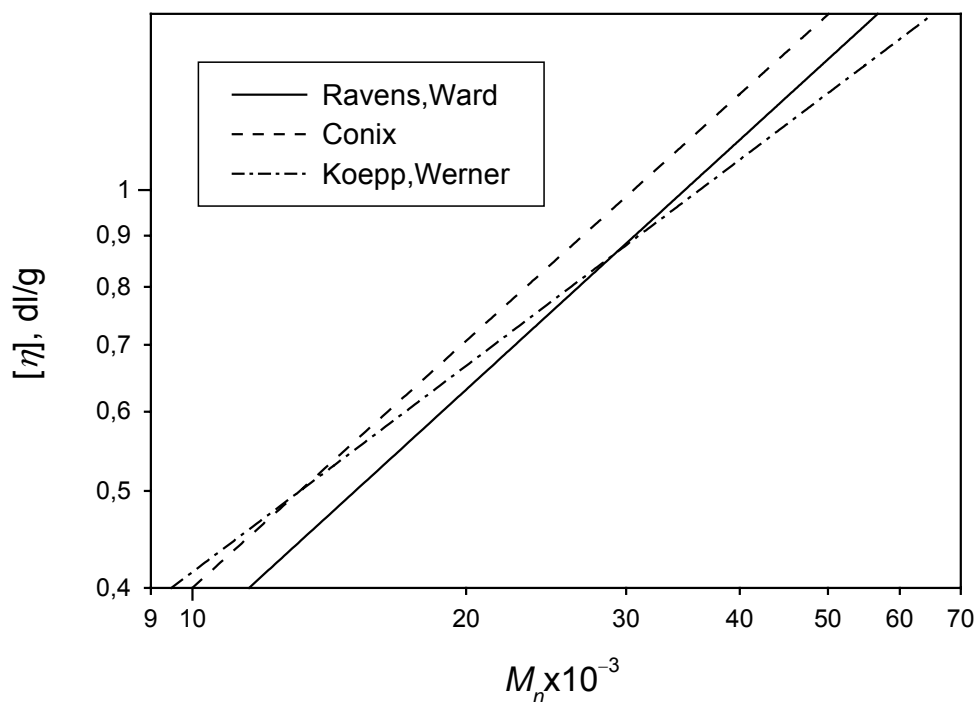
Równanie Marka-Houwinka spełnione jest w szerokim zakresie średnich mas cząsteczkowych. Wyznaczone z niego wartości średniej masy cząsteczkowej  $M_{\eta}$  zawarte są między średnią liczbową,  $M_n$ , i średnią wagową,  $M_w$ . Jednakże na ogół wartości  $M_{\eta}$  są bliższe  $M_w$ .

### 2.1.2. Lepkość istotna

Parametry  $K$  i  $a$  równania Marka-Houwinka otrzymywane są zazwyczaj z wykresu zależności  $\log[\eta]$  względem  $\log M$ , gdzie  $[\eta]$  jest lepkością istotną wyznaczoną dla niefrakcjonowanej próbki polimeru, a  $M$  odnosi się do średniej liczbowej lub średniej wagowej masy cząsteczkowej. Parametry prostej  $\log[\eta] - \log M$  powinny wyznaczać zależność Marka-Houwinka. Jednakże poprawne wartości współczynników  $K$  i  $a$  otrzymać można w przypadku polimeru względnie monodispersyjnego. W tym przypadku względnie monodispersyjne próbki PET powinny być przygotowane w szerokim zakresie mas cząsteczkowych, z wyznaczeniem ich lepkości istotnej  $[\eta]$ .

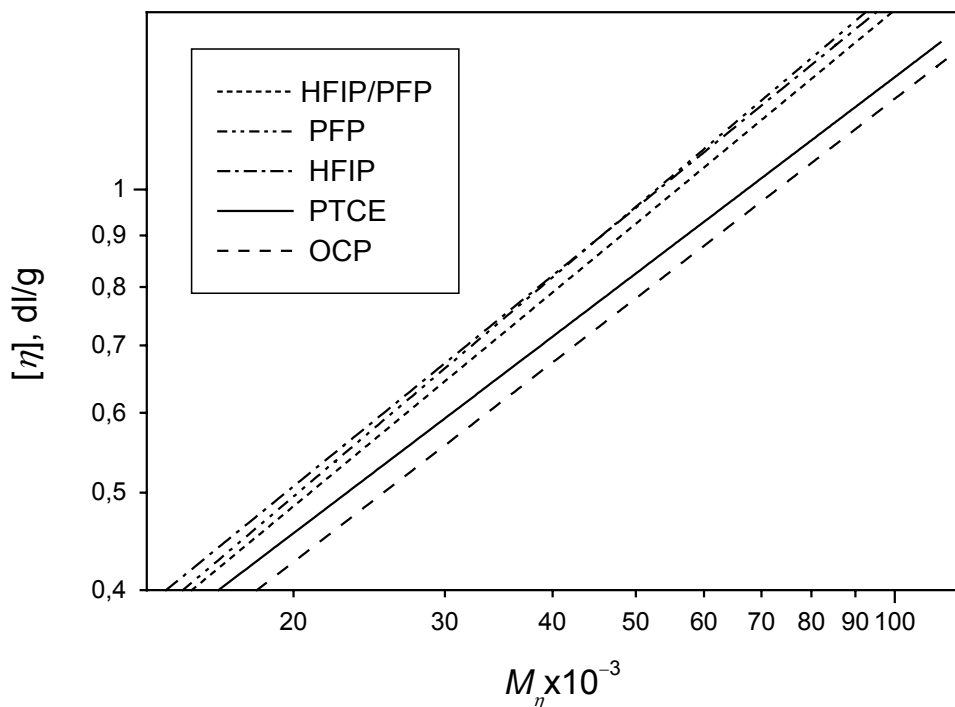
Rysunki 1 oraz 2 przedstawiają doświadczalne zależności  $[\eta]$  od średnich mas cząsteczkowych PET, w skalach logarytmicznych. Rysunek 1 ilustruje tę zależność, na podstawie danych z prac Ravensa [23], Conixa [24] i Koeppa [25], od średniej liczbowej masy cząsteczkowej  $M_n$  w szerokim zakresie  $[\eta]$  od 0.4 do 1.5 dl/g. Odpowiada to średniej

masie cząsteczkowej  $M_n$  w zakresach 11,500 – 56,700 wg Ravensa, 10,000 – 50,100 wg Conixa, oraz 9,500 – 65,300 wg Koeppa. Według tych danych, wartości  $M_n$  są zgodne w zakresie 20% w przypadku najniższych lepkości oraz w zakresie 30% dla najwyższych wartości  $[\eta]$ .



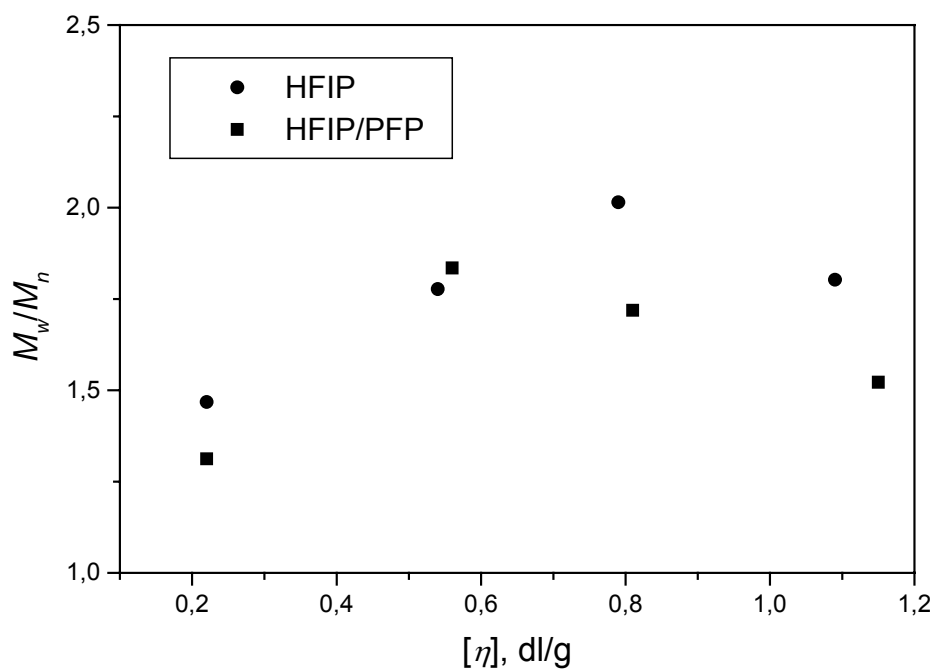
Rys. 1. Lepkość istotna,  $[\eta]$ , w zależności od średniej liczbowej masy cząsteczkowej,  $M_n$ , wyznaczona dla PET przez różnych autorów [23-25].

Rysunek 2 przedstawia zależność  $[\eta]$  od średniej lepkościowej masy cząsteczkowej,  $M_n$ , na podstawie danych z pracy Berkowitza [26] dla różnych rozpuszczalników. Wartości  $[\eta]$  w zakresie 0.4-1.5 dl/g odpowiadają średniej masie  $M_n$  w zakresie 18,100-135,100 dla ortochlorofenolu, 16,300-125,800 dla mieszaniny fenolu i tetrachloroetanu, 14,200-95,200 dla HFIP, 15,200-49,300 dla mieszaniny HFIP/PFP (50:50) oraz 14,900-92,500 dla PFP.

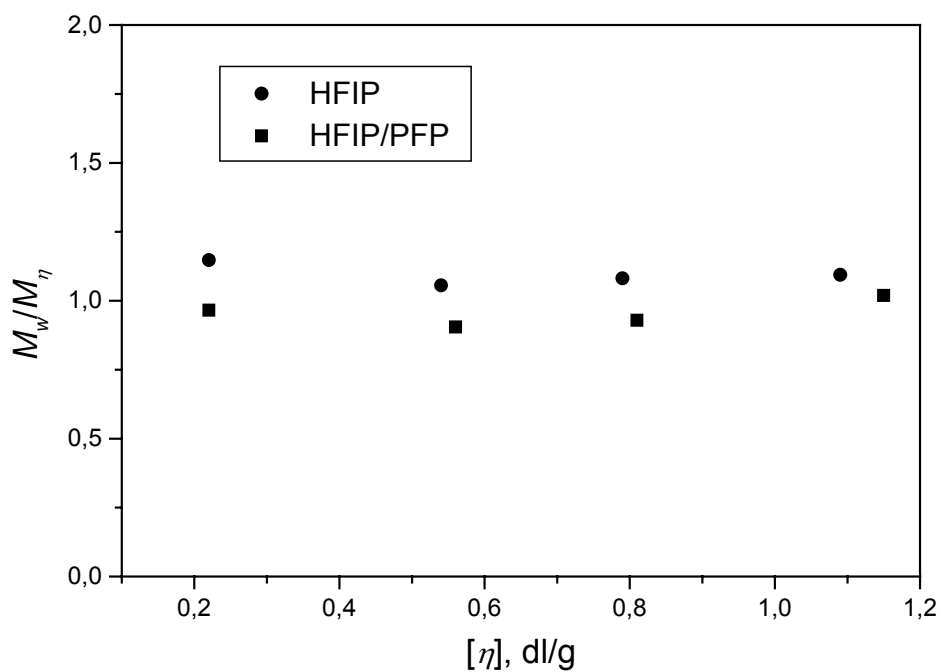


Rys. 2. Lepkość istotna,  $[\eta]$ , w zależności od średniej lepkościowej masy cząsteczkowej,  $M_\eta$ , wyznaczona dla PET przez Berkowitza [26] w przypadku różnych rozpuszczalników: HFIP – heksafluoroizopropanol, PFP – pentafluorofenol, PTCE – fenol/tetrachloroetan, OCP – ortochlorofenol.

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono wartości stosunku  $M_w/M_n$  i  $M_w/M_\eta$ , które charakteryzują polidispersyjność próbek PET o różnej lepkości istotnej badanych w pracy Berkowitza [26]. Wartości  $M_w/M_n$  zawarte są w zakresie 1.3–2.0 i są nieco niższe w przypadku stosowania mieszaniny HFIP/PFP. Wartości  $M_w/M_\eta$  dla obu rozpuszczalników są bliskie jedności. Pozwala to stosować wzór Marka-Houwinka używając również, z dobrym przybliżeniem, średniej wagowej masy cząsteczkowej PET.



Rys. 3. Stopień polidispersji,  $M_w/M_n$ , próbek PET o różnej lepkości istotnej  $[\eta]$  wg danych Berkowita [26] w przypadku rozpuszczalników: HFIP – heksafluoroizopropanol, PFP-pentafluorofenol.



Rys. 4. Stopień polidispersji,  $M_w/M_{\eta}$ , próbek PET o różnej lepkości istotnej  $[\eta]$  wg danych Berkowita [26] w przypadku rozpuszczalników: HFIP – heksafluoroizopropanol, PFP-pentafluorofenol.

### 2.1.3. Wpływ splątania

Właściwości reologiczne polimerów w stanie ciekłym są w dużym stopniu uwarunkowane oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Należą do nich oddziaływania energetyczne związane z siłami van der Waalsa i siłami dyspersyjnymi w układzie gęsto upakowanych makrocząsteczek. Oddziaływaniami typowymi w układach skondensowanych polimerów są także splątania. Istotę splątania kształtują dwa rodzaje oddziaływań: elastyczne (zachowawcze) i lepkie (dysypatywne). Efekty elastyczne towarzyszą przesunięciu łańcuchów w kierunku normalnym do płaszczyzny splątania, a efekty lepkie - poślizgowi jednego łańcucha względem drugiego bez przemieszczenia ich kontaktu [27].

Pojęcie splątania wprowadzone było we wczesnych latach sześćdziesiątych przez Bueche'go [28] i rozwinięte w latach osiemdziesiątych przez de Gennes'a [29], Doi'a, Edwards'a [30].

Zachowanie się lepkości polimerów w roztworze i w stanie stopionym wykazuje wyraźną zmianę w przypadku pojawienia się splątania. W przypadku krótkich łańcuchów, lepkość stopionego polimeru rośnie liniowo ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego. Dla długich łańcuchów lepkość zaczyna gwałtowniej wzrastać wskutek pojawienia się sieci splątania i wzrost ten nie ma już charakteru liniowego.

Splątania łańcuchów silnie wpływają na lepkosprężyste właściwości polimerów skondensowanych. Mechanizm płynięcia makrocząsteczek łańcuchowych w sieci splątania jest dość złożony. Bueche [28] sugerował ruchy łańcucha przypominające slalom, w których łańcuch omija segmenty sąsiednich splątanych łańcuchów. De Gennes [29] nazwał podobne ruchy reptacją, nawiązując do podobieństwa do ruchów węża.

Doi i Edwards [30] rozwinęli teorię reptacji de Gennes'a proponując opis dynamiki makrocząsteczki w stopionym polimerze za pomocą modelu ruchu łańcucha w topologicznej "rurze" wynikającej z sieci splątania. Rura w teorii reptacji stanowi topologiczną reprezentację więzów narzuconych na konfigurację łańcucha przez sieć splątania. Założenia tego modelu dotyczą ruchu łańcucha, na który składają się dwa mechanizmy. Względnie swobodny, wijący ruch termiczny łańcucha wzdłuż rury z określonym współczynnikiem tarcia oraz ciągły proces zaniku i tworzenia się nowego odcinka rury wskutek wypłytywania i wplątywania się łańcucha w istniejącą sieć splątania. Teoria Doi'a-Edwardsa koncentruje się na drugim mechanizmie. Grubość rury procesu reptacji jest stałą modelu i określona jest przez sieć splątania tworzących przeszkody ruchu łańcucha.

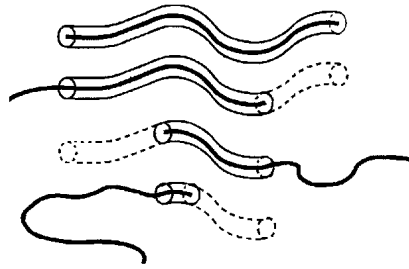


Rzeczywisty kształt łańcucha polimeru, jak i jego “drogi podstawowej” (*primitive path*), po której porusza się on w rurze podlegają statystyce gaussowskiej. W związku z tym, średnie odległości końców makrocząsteczki oraz jej drogi podstawowej są zgodne ze statystyką przypadkowego błędzenia i wynoszą

$$R_0^2 = N_R a_R^2 = l_{pr} a_{pr} \quad (11)$$

gdzie  $R_0^2$  jest średnim kwadratem odległości końców łańcucha,  $N_R$  - liczbą segmentów Rouse’a w łańcuchu,  $a_R$  - długością segmentu Rouse’a,  $l_{pr}$  - długością drogi podstawowej,  $a_{pr}$  - długością segmentu statystycznego drogi podstawowej.

Proces rozplątywania w wyniku ruchów termicznych, prowadzący do zaniku rury w danym kształcie, przedstawiony jest schematycznie na rysunku 5. Ruch łańcucha opisany jest jako dyfuzja wzdłuż jego konturu.



Rys. 5. Model reptacji z dekompozycją rury w wyniku podłużnego ruchu łańcucha; pozostające puste części rury zanikają [30].

Krzywoliniowy współczynnik dyfuzji łańcucha, związany z podłużnym jego ruchem w rurze, nie zależy od wymiarów i topologii sieci splątań i wyraża się znanym wzorem Einsteina

$$\hat{D} = \frac{kT}{\zeta_p} \quad (12)$$

gdzie  $k$  - stała Boltzmanna,  $T$  - temperatura bezwzględna,  $\zeta_p$  - współczynnik tarcia łańcucha będący sumą współczynników tarcia wszystkich segmentów wzdłuż jego konturu:

$$\zeta_p = N_R \zeta_R \quad (13)$$

Stąd, krzywoliniowy współczynnik dyfuzji łańcucha, wzdłuż konturu rury, jest odwrotnie proporcjonalny do długości konturowej łańcucha. Podłużny ruch dyfuzyjny w prowadzi do stopniowego wypłatywania się łańcucha z rury o zadanym konturze. Proces wypłatywania zakończony jest wówczas, kiedy początkowa rura danego łańcucha zaniknie całkowicie. Zanikają wtedy elementy początkowej konfiguracji łańcucha.

Czas potrzebny do całkowitego wypłatania łańcucha z rury,  $\tau$ , określony jest przez czas podłużnej dyfuzji łańcucha na drodze podstawowej,  $l_{pr}$

$$\tau \cong \frac{l_{pr}^2}{\hat{D}} \quad (14)$$

Z równań (11)-(14) otrzymuje się następującą zależność czasu wypłatywania się łańcucha od jego długości (masy cząsteczkowej) w trzeciej potęgze

$$\tau \sim \zeta_R N_R^3 \quad (15)$$

Z pomiarów doświadczalnych, zależność czasu wypłatywania się łańcucha od masy cząsteczkowej przyjmuje postać  $\tau \sim M^\nu$ , z wykładnikiem  $\nu$  w zakresie 3.2 – 3.6. Przedstawiony model Doi'a-Edwards'a przewiduje wartość  $\nu = 3$ . Zgodność pomiarów doświadczalnych z przewidywaniami modelu nie jest więc idealna. Mimo to jednak, teoria reptacji poprawnie wskazuje rząd efektów masy cząsteczkowej oraz splątań we właściwościach reologicznych polimerów skondensowanych.

Proces efektywnego wypłatania się łańcucha w modelu reptacji związany jest z dyfuzyjnym przesunięciem makrocząsteczki na drodze  $l_{pr}$ . Przy takim przesunięciu środek masy łańcucha przemieszcza się w przestrzeni fizycznej na średnią kwadratową odległość równą średniej kwadratowej odległości końców dyfundującego łańcucha

$$\langle \Delta r_c^2 \rangle \cong R_0^2 = l_{pr} a_{pr} \quad (16)$$

Związek pomiędzy przemieszczeniem w swobodnej przestrzeni trójwymiarowej, bez splątań, a współczynnikiem dyfuzji wyrażony jest wzorem

$$D = \frac{\langle \Delta r_c^2 \rangle}{6\Delta t} \quad (17)$$

gdzie  $\Delta t$  jest czasem przemieszczania. Stąd, zależność współczynnika autodyfuzji makrocząsteczek w stopionym polimerze od masy cząsteczkowej przyjmuje postać

$$D \sim \frac{l_{pr} a_{pr}}{\tau} \sim \frac{N_R}{N_R^3} \sim \frac{1}{M^2} \quad (18)$$

Model reptacji przewiduje, że przemiana struktury polimeru ze stanu bez splątań do stanu splątanego łańcuchów prowadzi do zmiany wykładnika w wyrażeniu na współczynnik dyfuzji,  $D \sim M^\nu$ , z wartości  $\nu = -1$  w modelu Rouse'a do wartości  $\nu = -2$  w modelu Doi'a-Edwardsa. Czas rozplątania  $\tau$ , z wykładnikiem 3 (wzór (15)), określa najdłuższy czas relaksacji w układzie skondensowanym i wyznacza lepkość polimeru.

Zwiększająca się zdolność łańcuchów do przeslizgiwania się między sobą ze wzrostem temperatury stanowi podstawę zależności lepkości stopionego polimeru,  $\eta$ , od temperatury  $T$ . Zależność ta została przedstawiona tzw. równaniem WLF [31, 32]:

$$\log\left(\frac{\eta}{\eta_{T_g}}\right) = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (19)$$

gdzie  $\eta_{T_g}$  - lepkość w temperaturze zeszklenia  $T_g$ .  $C_1$  i  $C_2$  - stałe charakterystyczne dla określonego polimeru. Jeżeli stałe te nie są znane, to na ogół stosuje się wartości średnie  $C_1 = 17.44$  i  $C_2 = 51.6$ .

Podstawowymi parametrami zależności lepkości od masy cząsteczkowej stopionego polimeru są stopień polimeryzacji,  $DP$ , który reprezentuje liczbę jednostek monomeru, oraz liczba atomów w łańcuchu głównym polimeru,  $Z$ . W przypadku polimerów akrylowych i winylowych  $Z = 2DP$ , podczas gdy dla dienów,  $Z = 4DP$ . Lepkość stopionego polimeru zależy w większym stopniu od ilości atomów w łańcuchu głównym niż w łańcuchach bocznych.

Stwierdzono również, że lepkość stopionego polimeru zależy od wagowo średniego stopnia polimeryzacji,  $Z_w$ . Zależność lepkości stopionego polimeru od masy cząsteczkowej można podzielić na dwa zakresy, w zależności od tego czy łańcuchy są wystarczająco długie aby mogły powstać splątania. Krytyczna długość łańcucha dla powstania efektywnych splątań,  $Z_{wc}$ , jest zdefiniowana jako średnia wagowa liczba atomów w łańcuchu polimeru wymagana do stworzenia splątania międzycząsteczkowego. Poniżej wartości krytycznej,  $Z_w < Z_{wc}$ , lepkość stopionego polimeru jest określona eksperymentalnie przez zależność

$$\eta = K_L Z_w \quad (20)$$

a powyżej niej,  $Z_w > Z_{wc}$ , przez zależność

$$\eta = K_H Z_w^{3.4} \quad (21)$$

gdzie  $K_L$  i  $K_H$  są stałymi materiałowymi dla polimeru, odpowiednio, o niskim i wysokim stopniu polimeryzacji. Zależność (20) reprezentuje liniowy wzrost lepkości ze wzrostem długości łańcucha, a zależność (21) wynika z efektów reptacyjnej dyfuzji łańcuchów w sieci splątania.

Teoria reptacji wskazuje, że w układach splątanych łańcuchów istnieje maksymalny czas relaksacji  $\tau$ , tj. czas niezbędny dla całkowitego zaniku rury o zadanym kształcie ograniczającej łańcuch. Czas niezbędny dla całkowitego zaniku rury wyjściowej i odtworzenia się rury w nowym kształcie zależy od kwadratu długości rury,  $l_{pr}^2$  (wzór 14).

Przyjmując, że iloczyn  $N_R a_R^2$  jest proporcjonalny do liczby atomów w łańcuchu głównym,  $Z$ , krzywoliniwny współczynnik dyfuzji łańcucha w rurze można przedstawić w postaci

$$\hat{D} = \frac{D_1}{Z} \quad (22)$$

gdzie  $D_1$  jest stałą niezależną od  $Z$ . Czas relaksacji  $\tau$  wyrazi się wtedy wzorem

$$\tau \cong \frac{Z l_{pr}^2}{D_1} \quad (23)$$

Długość drogi podstawowej łańcucha w rurze,  $l_{pr}$ , jest proporcjonalna do liczby atomów w łańcuchu głównym,  $Z$ . Stąd, czas relaksacji

$$\tau = \tau_1 Z^3 \quad (24)$$

Lepkość stopionego polimeru jest określona wzorem  $\eta = \tau E$ , gdzie  $E$  - moduł sprężystości,  $\tau$  - najdłuższy czas relaksacji łańcucha. Nawiązując do modelu reptacji, moduł  $E$  zależy od średniej odległości pomiędzy splątaniem i nie zależy od długości makrocząsteczki. Wówczas, lepkość jest proporcjonalna do liczby atomów  $Z$  w łańcuchu głównym, w trzeciej potęgę

$$\eta \propto Z^3 \quad (25)$$

Zależność potęgowa (25) nie jest idealnie zgodna z danymi doświadczalnymi, jednakże wyjaśnia naturę efektów splątania w lepkości polimeru, prowadzących do silnej zależności lepkości od masy cząsteczkowej.

#### 2.1.4. Deformacja łańcuchów polimeru w rozciąganiu

Średnia masa subłańcucha pomiędzy splątaniem,  $M_e$ , nie zależy od masy cząsteczkowej polimeru. Jednakże liczba splątania przypadających na jedną makrocząsteczkę wzrasta z masą cząsteczkową. Klasyczne teorie elastyczności kauczuku przewidują, że maksymalny stopień rozciągnięcia trwałej sieci polimerowej,  $\lambda_{max}$ , jest proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego masy cząsteczkowej łańcuchów pomiędzy węzłami sieci. Zakładając, że splątania w polimerze będą się zachowywać jak węzły, otrzymuje się

$$\lambda_{max} = (M_e/M_s)^{1/2} \quad (26)$$

gdzie  $M_s$  jest masą cząsteczkową segmentu statystycznego.

Minimalny stopień rozciągnięcia próbki polimeru potrzebny do całkowitego rozciągnięcia łańcucha,  $DR_{min}$ , z konfiguracji statystycznie skłębionej wyrażony jest wzorem

$$DR_{min} = \frac{L}{\langle r_0^2 \rangle^{1/2}} = \frac{L}{KM^{1/2}} = \frac{L_m M^{1/2}}{KM_m} \quad (27)$$

gdzie  $L$  jest długością konturową łańcucha,  $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$  - średnim liniowym wymiarem skłębionej makrocząsteczki,  $M$  - masą cząsteczkową,  $L_m$  - długością meru,  $M_m$  - masą cząsteczkową meru.

Jeśli skutek deformacji nie nastąpi rozplątanie łańcucha, to masa cząsteczkowa  $M$  w równaniu (28) zostanie zastąpiona przez  $M_e$  i minimalna deformacja prowadząca do pełnego rozciągnięcia łańcuchów  $DR_{min} = \lambda_{max}$ . W przypadku PET długość meru  $L_m = 10.8 \times 10^{-10}$  cm, masa meru  $M_m = 192$  g/mol,  $K = 0.97 \times 10^{-10}$  g<sup>1/2</sup> mol<sup>1/2</sup> cm. Masa cząsteczkowa pomiędzy sąsiadującymi splątaniem dla stopionego PET równa jest około 3500, co daje wartość  $\lambda_{max} \approx 3.43$ .

Efektywność rozciągania polimeru w stanie splątanym jest istotnym parametrem w ocenie stopnia deformacji makrocząsteczek oraz stopnia orientacji segmentów. Cechy te, tj. deformacja i orientacja molekularna, kontrolują właściwości mechaniczne polimeru. W przypadku PET stwierdzono doświadczalnie [33], że takie charakterystyki jak dwójłomność, moduł sprężystości oraz wytrzymałość na zerwanie włókien wzrastają ze wzrostem masy cząsteczkowej. Wyższa masa cząsteczkowa oznacza wyższą orientację łańcuchów. Nadanie łańcuchom większej orientacji, w przypadku większych wartości masy cząsteczkowej, oznacza wyższą efektywność procesu formowania.

Jeśli proces rozciągania nie powodowałby rozplątywania łańcuchów, to stopień rozciągnięcia makrocząsteczki łańcuchowej, dla ustalonego stopnia deformacji, będzie maleć ze wzrostem masy cząsteczkowej. Otrzymane rezultaty mogą sugerować więc, że rozciąganie powoduje rozplątywanie się łańcuchów, powoduje zmniejszenie liczby splątań i przyspieszenie poślizgu łańcuchów.

Badania doświadczalne [33] wykazały również, że stopień krystaliczności i czynnik orientacji krystalicznej praktycznie nie zależą od masy cząsteczkowej. Zatem wpływ masy cząsteczkowej na dwójłomność włókien wynika ze wzrostu orientacji fazy amorficznej ze wzrostem masy cząsteczkowej polimeru. Wzrost orientacji amorficznej wpływa na poprawę właściwości mechanicznych włókien, takich jak moduł sprężystości i wytrzymałość na zerwanie. Czas relaksacji łańcucha wydłuża się znacznie ze wzrostem masy cząsteczkowej, utrzymując tym samym wysoki stopień orientacji łańcuchów polimeru w przypadku rozciągania cieczy polimerowej o wysokiej masy cząsteczkowej.

## **2.2. Wpływ krystalizacji na reologię polimeru**

Wiele polimerów łańcuchowych stosowanych do formowania włókien wykazuje zdolność do krystalizacji. W odróżnieniu od substancji niskocząsteczkowych, polimery nie krystalizują w pełni. Z reguły uzyskuje się struktury częściowo krystaliczne zawierające wiele defektów, a także obszary nieuporządkowane zwane amorficznymi. Cechy te wynikają z przeszkód topologicznych, które uniemożliwiają pełną krystalizację długich splątanych makrocząsteczek łańcuchowych oraz z ograniczeń ruchów molekularnych niezbędnych do powstania kryształów.

W przypadku PET, przemiana polimeru amorficznego w krystaliczny w warunkach izotropowych, kiedy łańcuchy polimeru nie są deformowane i orientowane, jest procesem

stosunkowo powolnym. Połówkowy czas krystalizacji PET w temperaturze maksymalnej szybkości krystalizacji 190°C wynosi 42 sekundy [34]. Pod naprężeniem rozciągającym, w szybkim przedzeniu włókien następuje skutek orientacji molekularnej silne przyspieszenie krystalizacji tego polimeru o 5-6 rzędów wielkości [22].

W wyniku krystalizacji, zależnie od warunków procesu, powstają różne struktury nadcząsteczkowe. W przypadku powolnej krystalizacji, bez sił rozciągających, powstają struktury sferolityczne o uporządkowaniu radialnym lub pierścieniowym. Pod wpływem dużych naprężeń rozciągających powstaje materiał polikrystaliczny wolny od sferolitów. Podczas krystalizacji w warunkach silnej deformacji i orientacji molekularnej powstają zorientowane struktury fibrylarne. Fibryle są wydłużonymi zespołami zorientowanych krystalitów otoczonych obszarami niekrystalicznymi fragmentów łańcuchów z częściowo zorientowanymi segmentami. Taka struktura oraz orientacja segmentów w obszarach amorficznych mają decydujący wpływ na mechaniczne i użytkowe właściwości włókien.

Krystalizacja wpływa na właściwości reologiczne polimeru w związku z żelowaniem polimeru przez powstające węzły w postaci kryształów, wiążące makročąsteczki łańcuchowe w strukturę żelu. Efekty krystalizacji w reologii polimeru odgrywają ważną rolę w dynamice przedzenia włókien i kształtowaniu się ich struktury [14-16].

### **2.2.1. Efekty żelowania w procesie krystalizacji**

Własności reologiczne krystalizujących polimerów zmieniają się już we wczesnym etapie krystalizacji, kiedy stopień przemiany nie uwidoczni się jeszcze w szerokokątowym rozproszeniu rentgenowskim. Wczesny proces krystalizacji polimerów był przedmiotem szeregu prac badawczych [35-39,78]. Wpływ krystalizacji na płynność stopionego polimeru potwierdzony został doświadczalnie, gdzie przy stopniu krystaliczności około 1% następował wzrost lepkości polimeru [35, 36, 39]. Na tym etapie krystalizacja może być rozpatrywana jako proces fizycznego żelowania, gdzie powstające zarodki i agregaty krystaliczne odgrywają rolę fizycznych węzłów wiążących łańcuchy polimeru w sieć żelu [35].

W początkowym stadium krystalizacji, niewielkie objętościowo obszary krystaliczne tworzą fizyczne węzły łączące sąsiednie łańcuchy, czemu towarzyszy wzrost lepkości polimeru opisywany za pomocą modeli sieciowania [40, 41]. Powstające zarodki krystaliczne i kryształy zwiększają liczbę połączeń pomiędzy makročąsteczkami i ograniczają ich ruchy molekularne. Oddziaływania pomiędzy tak powiązаныmi grupami łańcuchów zależą od ich

wzajemnej odległości i kształtują właściwości reologiczne krystalizującej cieczy polimerowej. W wyniku takiego procesu występuje krytyczny stopień przemiany, który przyjmuje się jako “punkt żelowania”, gdzie układ przestaje być cieczą i ma strukturę sieci makroskopowej.

W porównaniu do chemicznie sieciujących systemów, zdefiniowanie punktu żelowania w żelach z fizycznymi węzłami stwarza pewne problemy. Punkt żelowania w znaczeniu chemicznym jest zdefiniowany w kategoriach zmiany masy cząsteczkowej,  $M_w$ . W procesach żelowania w wyniku krystalizacji masa cząsteczkowa polimeru faktycznie nie ulega zmianie. Przy tworzeniu agregatów krystalicznych z segmentów różnych łańcuchów, standardowe metody badania procesu żelowania nie mogą być stosowane.

Punkt krytyczny żelowania w krystalizującym polipropylenie izotaktycznym badali Schwittay, Mours i Winter [35], a kontynuacją ich pracy w zakresie początkowego stadium krystalizacji, w warunkach powolnego chłodzenia, zajęli się Pogodina i Winter [36]. W badaniach tych określono związki pomiędzy charakterystykami kinetycznymi krystalizacji i żelowania a parametrami strukturalnymi, takimi jak sztywność żelu, wykładnik relaksacji i stopień krystaliczności.

### 2.2.2. Parametry strukturalne i kinetyczne żelowania wskutek krystalizacji

Badania doświadczalne wykazały, że żele charakteryzują się prostymi i regularnymi właściwościami relaksacyjnymi, które wyrazić można za pomocą potęgowego zaniku dynamicznego modułu sprężystości,  $G$ , w czasie,  $t$  [39]:

$$G(t) = S t^{-n} \quad (28)$$

gdzie  $S$  jest parametrem sztywności żelu,  $n$  – wykładnikiem relaksacji o wartości w zakresie 0-1.

Właściwości relaksacyjne żelu wyraża się też za pomocą potęgowej zależności widma czasu relaksacji,  $\lambda$

$$H(\lambda) = \frac{S}{\Gamma(n)} \lambda^{-n} \quad (29)$$

w zakresie  $\lambda_0 < \lambda < \lambda_{pg}$  pomiędzy najkrótszym czasem relaksacji,  $\lambda_0$ , i czasem  $\lambda_{pg}$  odpowiadającym okresowi trwania największego agregatu.  $\Gamma(n)$  - funkcja specjalna.



Sztywność żelu wyraża się wzorem

$$S = G_0 \lambda_0^n \quad (30)$$

gdzie wartość parametru  $G_0$  jest zbliżona do równowagowej wartości modułu sprężystości polimeru w pełni usieciowanego. Iloczyn  $G_0 \lambda_0$  charakteryzuje lepkość układu przy zerowej prędkości ścinania.

Tworzące się kryształy pełnią funkcję wiązań łączących makrocząsteczki w obszerną sieć i osłabiają ruchliwość segmentów łańcuchów w układzie. Proces krystalizacji jest hamowany przez obecność splątania makrocząsteczek, a jego kinetyka ograniczona jest przez powolną dyfuzję łańcuchów pomiędzy splątaniem. W wyniku tego obszary krystaliczne i amorficzne mogą współistnieć w przechłodzonych materiałach polimerowych.

Schwittay, Mours i Winter [35] wyznaczyli, na przykładzie polipropylenu, wyrażenie na czas osiągnięcia punktu krytycznego żelowania w krystalizacji, w temperaturze  $T$ , przy przechłodzeniu  $\Delta T = T_m - T$ , w postaci

$$t_c = A \exp\left(-\frac{\Delta T}{B}\right) \quad (31)$$

gdzie  $T_m$  jest równowagową temperaturą topnienia kryształów. Parametr  $A = 215.6$  godzin,  $B = 4.71$  K. Czas, w którym polimer osiąga punkt krytyczny żelowania maleje wykładniczo ze stopniem przechłodzenia. Przechłodzenie  $\Delta T$  może być interpretowane jako termodynamiczna siła napędowa procesu krystalizacji, a parametr  $B$  jako energia aktywacji. Wzór (31) stosuje się w zakresie temperatury polipropylenu  $130^\circ\text{C} \leq T \leq 151^\circ\text{C}$ . W temperaturze poniżej  $100^\circ\text{C}$  dominują efekty dużej lepkości polimeru, w wyniku czego krystalizacja jest silnie zahamowana, pomimo znacznego przechłodzenia.

Stopień krystaliczności w punkcie krytycznym żelowania oszacowano stosując znane równanie Avrami'ego

$$X = 1 - \exp(-K t_c^n) \quad (32)$$

określające związek pomiędzy stopniem krystaliczności,  $X$ , i czasem krystalizacji,  $t_c$ . Stała szybkości krystalizacji  $K$  zależy od temperatury,  $n$  - wykładnik Avrami'ego odzwierciedlający geometrię wzrostu kryształów i charakter zarodkowania [42,43]. Czas żelowania przyjęto ze wzoru (31), a temperaturową zależność stałej  $K$  w postaci

$$\log K = A + BT \quad (33)$$

gdzie  $A = 96.99$ ,  $B = 0.25\text{K}^{-1}$ ,  $n = 2.5$ .

Stopień krystaliczności w krytycznym punkcie żelowania, w warunkach umiarkowanego przechłodzenia, nie przekracza wg autorów [36] wartości 1.2%, a wartości poniżej 1% obserwowano zarówno w warunkach małego jak i dużego przechłodzenia,  $\Delta T$ . Tak niewielkie wartości krystaliczności krytycznej wskazują, że do usieciowania polimeru wskutek krystalizacji potrzeba utworzenia objętościowo niewielu węzłów krystalicznych w istniejącej sieci splątań łańcuchów polimeru. Taka sieć jest jednakże słabo powiązana i daje miękki żel.

Przypuszcza się, że podobne właściwości cechują również inne polimery krystalizujące ze stanu stopionego. Na przykładzie polietylenu zauważono, że chociaż krystalizacja poliolefin o różnej strukturze molekularnej sprzyja powstawaniu różnorodnych morfologii krystalicznych, to stan żelu z charakterystyczną luźno związaną siecią w początkowym stadium krystalizacji wykazuje takie same cechy jak w innych polimerach krystalizujących.

Zestalenie się polimeru we wczesnym etapie krystalizacji wywiera znaczny wpływ na dynamikę przetwarzania polimerów w procesach technologicznych. W przypadku przędzenia włókien, proces żelowania wskutek krystalizacji jest źródłem wrażliwości polimeru na warunki przędzenia, za pomocą których można sterować dynamiką procesu i kształtowaniem się struktury. Istotną rolę może odgrywać masa cząsteczkowa, która silnie wpływa na lepkość polimeru.

## **2.3. Przędzenie włókien, ich struktura i właściwości**

### **2.3.1. Charakterystyka procesów przędzenia**

Proces przędzenia jest bardzo ważnym etapem w produkcji włókien syntetycznych. Istnieje wiele sposobów, za pomocą których można uformować włókna, jak przędzenie z roztworów na mokro, na sucho, czy też ze stopionego polimeru. Ta ostatnia metoda okazała się najdogodniejszą spośród istniejących metod. Polega ona na wytłaczaniu stopionego polimeru przez filierę, w temperaturze powyżej temperatury topnienia, do ośrodka chłodzącego, którym

zwykle jest powietrze o temperaturze pokojowej, gdzie struga polimeru jest rozciągana z dużą szybkością. Na końcu drogi przędzenia struga polimeru ulega zestaleniu, wskutek zeszklenia lub krystalizacji, i jest odbierana z prędkością znacznie większą od prędkości wypływu polimeru z otworów filiiery. Przędzenie włókien ze stopu stosuje się w przypadku polimerów takich jak poliamidy, poliestry, polietylen, polipropylen, czy polistyren [34], z których można uzyskać płynne stopy bez ich rozkładu termicznego.

Syntetyczne włókna poliestrowe czy poliamidowe formowane są zwykle ze stopionego polimeru. Proces formowania powinien być efektywny i prosty, a otrzymywane włókna powinny charakteryzować się wysoką orientacją molekularną, głównie amorficzną, i odpowiednim stopniem krystaliczności. Przykładem takiego efektywnego procesu jest proces jednoetapowy, z zastosowaniem dużych szybkości przędzenia, gdzie krystalizacja polimeru następuje podczas przędzenia w wyniku wysokiej orientacji molekularnej. Atrakcyjność takiego procesu polega na wysokiej produktywności, 5-15 razy wyższej w stosunku do procesu dwuetapowego, który wymaga dodatkowego rozciągania zestalonego włókna otrzymanego w etapie przędzenia celem nadania im większej orientacji molekularnej i krystaliczności [21]. Inne zalety procesu jednoetapowego to ograniczenie nakładu pracy, mniejsze zużycie energii, eliminacja dodatkowych operacji technologicznych występujących w procesach dwuetapowych. Ekonomiczny proces jednoetapowy oznacza obniżenie kosztów produkcji, który także może prowadzić do wytwarzania nowych rodzajów włókien.

Stosowanie bardzo dużych szybkości przędzenia prowadzi jednak do powstania problemów dotyczących stabilności procesu i jednorodności otrzymywanych włókien. Z tych powodów stosuje się też znane od wielu lat procesy dwuetapowe. Różnica pomiędzy tymi procesami polega na zastosowaniu bardzo dużych szybkości przędzenia w przypadku procesu jednoetapowego, zwykle z prędkością odbioru do około 6000 m/min, oraz prędkości w zakresie 1000-3000 m/min w przypadku procesu dwuetapowego [9,34].

Stosowane w przemyśle technologie formowania włókien podzieli się na następujące grupy:

1. formowanie ze stopu z małymi prędkościami odbioru, z dodatkowym rozciąganiem w stanie zestalonym z dużą szybkością,
2. formowanie ze stopu z dużymi prędkościami odbioru, powyżej 3000 m/min., z niekiedy dodatkowym umiarkowanym rozciąganiem,
3. formowanie ze stopu z różnymi prędkościami odbioru, bez dodatkowego rozciągania,
4. formowanie ze stopu z obróbką strefową (rozciąganie, odprężanie, grzanie, itp.),
5. formowanie z roztworu polimeru o wysokiej masie cząsteczkowej i poddanie rozciąganiu.

Pierwsze dwie grupy obejmują włókna produkowane w klasycznym, dwuetapowym procesie formowania. W grupie trzeciej struktura i właściwości włókien ukształtowana jest wyłącznie w procesie przedzenia ze stopu polimeru, przy zastosowaniu dużych naprężeń rozciągających, bez dodatkowych etapów obróbki. Grupa czwarta obejmuje technologie z procesami obróbki strefowej, opisane przez Kunugi i innych [44-51], oraz z innymi procesami, jak np. wibracyjne wyciąganie włókien na gorąco [52] czy wielostopniowe wyciąganie połączone ze strefowym wyciąganiem na gorąco [53]. Ostatnia, piąta grupa obejmuje włókna PET o bardzo wysokiej masie cząsteczkowej, z lepkością istotną powyżej 1.7 dl/g, które nie mogą być przedzione ze stanu stopionego [33, 54-58].

Różne aspekty przedzenia włókien ze stopionego polimeru badać można w dwóch kategoriach. Pierwsza dotyczy badania dynamiki procesu poprzez stosowanie różnych wartości parametrów, takich jak prędkość odbioru włókien, temperatura ośrodka, szybkość podawania masy przez otwory filiiery, itp. W przypadku szybkiego przedzenia ze stopu istotną rolę odgrywa krystalizacja pod wysokim naprężeniem rozciągającym. Jej efekty w reologii i dynamice procesu uzależnione są od masy cząsteczkowej polimeru. Druga kategoria badań dotyczy wpływu warunków przedzenia na kształtowanie się struktury, głównie orientacji molekularnej, amorficznej, oraz krystalizacji mającej decydujący wpływ na właściwości otrzymywanych włókien. Systematycznego zbadania wymaga rola masy cząsteczkowej w kształtowaniu się struktury i w dynamice procesu przedzenia z różnymi prędkościami odbioru, w zakresie prędkości tradycyjnych i szybkiego przedzenia.

Vassilatos i in. [59] analizując dane z wielu źródeł doszedł do wniosku, że liniowa zależność wytrzymałości na zerwanie od orientacji molekularnej jest silniejsza w przypadku włókien PET przedzionych z dużymi prędkościami, w stosunku do włókien otrzymanych w przedzeniu z małymi prędkościami, orientowanych w dodatkowym procesie wyciągania. Niektóre patenty [60, 61] z kolei zalecają dodatkowe umiarkowane wyciąganie włókien PET wstępnie zorientowanych w szybkim przedzeniu jako lepszą metodę dla uzyskiwania włókien wysokiej jakości, w miejsce przedzenia z niskimi i średnimi prędkościami, a następnie wyciągania.

W literaturze prowadzono wiele badań mających na celu powiązanie właściwości fizycznych polimerów, w szczególności włókien, ze strukturą nadmolekularną i warunkami procesów formowania. Szereg prac badawczych wskazuje, że krytycznym czynnikiem wpływającym na właściwości mechaniczne jest stopień orientacji molekularnej, który można określać z pomiarów dwójłomności. Inne z kolei prace, przykładowo dotyczące formowania włókien z wysokocząsteczkowego polietylenu, wskazują współczynnik wyciągania jako

czynnik skorelowany z własnościami mechanicznymi. Badania nad mechanicznymi właściwościami włókien PET wskazują czynniki strukturalne, którymi są orientacja amorficzna, stopień krystaliczności oraz lepkość istotna określająca masę cząsteczkową polimeru, jako wpływające na właściwości otrzymywanych włókien.

Wpływ masy cząsteczkowej na moduł sprężystości i wytrzymałość na zerwanie włókien otrzymywanych w różnych procesach technologicznych omówiony jest w pracach Ziabickiego [20], Sajkiewicza i in. [24]. W pracach tych poszukiwano cech struktury decydujących o właściwościach mechanicznych włókien, celem określenia wpływu parametrów procesu formowania na jakość otrzymywanych włókien.

Duże wartości modułu sprężystości i wytrzymałości włókien PET, dochodzące odpowiednio do 39 GPa i 2.3 GPa, obserwowano w przypadku wysokiej lepkości istotnej stosowanego polimeru wynoszącej 2.6 dl/g [54], formowanych z roztworu i następnie poddawanych rozciąganiu. Podobne charakterystyki mechaniczne uzyskano w przypadku włókien PET formowanych ze stopu polimeru o lepkości istotnej 0.7 dl/g, poddanych następnie wyciągnięciu strefowemu [52]. Wnioskuje się więc, że duże wartości modułu sprężystości otrzymać można przy relatywnie niskiej lepkości istotnej polimeru stosując odpowiednie metody wyciągania i obróbki cieplej w celu ukształtowania wysokiej orientacji molekularnej.

Wysokie właściwości mechaniczne włókien otrzymać można stosując odpowiedni proces przedzenia, rozciągania zestalonych włókien, czy też odpowiednią obróbkę cieplną. Ustalenie zależności pomiędzy warunkami na różnych etapach formowania a strukturą i właściwościami otrzymanych włókien stanowi podstawę opracowania procesów technologicznych. Istotną rolę odgrywa tu wiedza dotycząca roli średniej masy cząsteczkowej polimeru.

### **2.3.2. Charakterystyki struktury i właściwości mechanicznych włókien**

Do opisu struktury włókien powszechnie stosuje się dobrze znany dwufazowy model polimerów częściowo krystalicznych. W modelu tym domeny o krystalicznym uporządkowaniu segmentów makrocząsteczek występują na przemian z domenami amorficznymi charakteryzującymi się słabszym uporządkowaniem molekularnym. Makrocząsteczki wiążące obszary krystaliczne z amorficznymi zapewniają spójność włókien. W zależności od warunków formowania, makrocząsteczki polimeru są mniej lub bardziej

zorientowane wzdłuż osi włókna, różnie w obszarach krystalicznych i amorficznych. W ten sposób tworzą się tzw. fibryle, czyli jednostki strukturalne ze spójnością domen amorficznych i krystalicznych w kierunku podłużnym.

Obszary krystaliczne można potraktować jako jednorodne sztywne bloki. Natomiast obszary amorficzne wykazują całkowicie odmienny charakter i stanowią mechanicznie słabsze miejsca w dwufazowej strukturze włókna. Makrocząsteczki w fazie amorficznej wykazują więcej stopni swobody, co pozwala im na szybszą relaksację w podwyższonej temperaturze, powyżej  $T_g$ . Toteż faza amorficzna w głównej mierze określa mechaniczne zachowanie się włókien pod obciążeniem, czy też w podwyższonej temperaturze. Typowymi parametrami stosowanymi powszechnie do ilościowego charakteryzowania struktury włókien są czynniki orientacji fazy amorficznej i krystalicznej, stopień krystaliczności, rozmiary kryształów oraz długi okres powtarzalności.

Heuvel i in. [62] zidentyfikowali pięć parametrów strukturalnych odpowiedzialnych za własności mechaniczne na podstawie 295 różnych serii włókien PET. Są to lepkość istotna,  $[\eta]$ , jako miara średniej masy cząsteczkowej polimeru, czynnik orientacji amorficznej,  $f_a$ , ułamek objętościowy fazy amorficznej,  $1-X$ , czynnik rozkładu długości konturowej łańcuchów pomiędzy następującymi po sobie domenami krystalicznymi, oraz rozmiar indywidualnych obszarów amorficznych. Powyższe parametry, korelujące z właściwościami mechanicznymi, odnoszą się do fazy amorficznej. Regiony krystaliczne (stopień krystaliczności, rozmiary kryształów) mają swoje znaczenie w tym sensie, że bezpośrednio określają ilość materiału amorficznego oraz ziarnistość struktury.

Stein i Norris [63] określają czynnik orientacji fazy amorficznej,  $f_a$ , na podstawie pomiarów dwójłomności,  $\Delta n$ , odzwierciedlającej średnią orientację segmentów w obszarach amorficznych i krystalicznych:

$$f_a = \frac{\Delta n - X_V \Delta n_c^0 f_c}{\Delta n_a^0 (1 - X_V)} \quad (34)$$

gdzie  $X_V$  jest objętościowym stopniem krystaliczności,  $\Delta n_c^0$  i  $\Delta n_a^0$  oznaczają dwójłomność fazy krystalicznej i amorficznej o idealnej orientacji łańcuchów,  $f_c$  - czynnik orientacji fazy krystalicznej.

Ze stosowaniem wzoru (34) pojawiają się wątpliwości wynikające z przyjmowanymi w przypadku PET różnymi wartościami  $\Delta n_c^0$  i  $\Delta n_a^0$ . Na ogół w przypadku PET przyjmuje się wartości  $\Delta n_a^0 = 0.275$  oraz  $\Delta n_c^0 = 0.220$  podawane przez Dumbletona [64]. Wyniki badań

Kunugi i Suzuki [52] wskazują jednak, że wartości te prowadzą do niefizycznych wartości czynnika orientacji krystalicznej,  $f_c > 1$ . W konsekwencji, autorzy [52] przyjęli w swoich obliczeniach wartości  $\Delta n_a^0 = 0.275$  i  $\Delta n_c^0 = 0.310$  zaproponowane przez Gupta i in. [65].

Pojęcie stopnia krystaliczności odwołuje się do dwufazowego modelu polimerów krystalicznych. Jakkolwiek w polimerach mogą występować struktury pośrednie między idealną strukturą kryształu i w pełni nieuporządkowaną strukturą amorficzną, to na ogół przyjmuje się, że polimer częściowo krystaliczny jest mieszaniną tych dwóch skrajnych struktur, krystalicznej i amorficznej. Stopień krystaliczności definiuje się jako procentowy udział struktury krystalicznej w tej mieszaninie.

Stopień krystaliczności można wyznaczyć z pomiarów gęstości polimeru,  $\rho$ , korzystając z różnic gęstości fazy krystalicznej i amorficznej. Zakładając model dwufazowy polimeru otrzymuje się objętościowy stopień krystaliczności

$$X_V = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (35)$$

a wagowy stopień krystaliczności

$$X = \frac{\rho_c}{\rho} \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (36)$$

gdzie  $\rho_a$  i  $\rho_c$  są gęstościami fazy amorficznej i krystalicznej.

We wzorach (35, 36), w przypadku PET, pojawia się kolejne niejednoznaczności związane z wartościami  $\rho_a$  i  $\rho_c$ . Na ogół stopień krystaliczności włókien PET oblicza się na podstawie wartości podanych przez de Daubeny [66], gdzie  $\rho_a = 1.325 \text{ g/cm}^3$  i  $\rho_c = 1.455 \text{ g/cm}^3$ . Fakirov i in. [67] podali  $\rho_c = 1.515 \text{ g/cm}^3$ . Heuvel i in. [68] wykazali ponadto, że  $\rho_a$  i  $\rho_c$  zależą również od orientacji molekularnej. Obecnie, niektórzy autorzy opisują strukturę polimeru przyjmując model trójfazowy zakładający zorientowaną fazę amorficzną jako trzecią składową w układzie.

Stopień krystaliczności nie jest parametrem materiałowym polimerów i charakteryzuje próbki o określonej historii termicznej i mechanicznej. Struktura krystaliczna polimeru zależy od temperatury, czasu krystalizacji, naprężeń mechanicznych w procesie, ciśnienia, obecności substancji niskocząsteczkowych, itp. Za cechy materiałowe można by uznać potencjalną zdolność polimeru do krystalizacji oraz maksymalny stopień krystaliczności osiągalny w idealnych warunkach przemiany.

Do głównych parametrów charakteryzujących właściwości mechaniczne zalicza się moduł sprężystości, wytrzymałość na rozciąganie, skurcz w gorącym powietrzu, siłę skurczu. Krzywa modułu sprężystości, będąca pierwszą pochodną krzywej rozciągania, posiada dwa maksima [62]. Pierwsze maksimum pojawia się już przy bardzo małym odkształceniu, gdzie wnioskuje się, że rozpadanie się sieci splątń następuje przy stałej wartości odkształcenia, niezależnie od parametrów strukturalnych włókna. Heuvel i inni [62] uważają, że orientacja molekularna sprzyja tworzeniu się sieci o większej gęstości. Rozrywanie takiej sieci wymaga użycia większej siły, która określa większy moduł sprężystości.

Czynnikiem odpowiedzialnym za wytrzymałość na rozciąganie jest stopień krystaliczności, której obecność przyczynia się do zmniejszenia wydłużenia przy zerwaniu, jak też do zmniejszenia objętości fazy amorficznej, w której łańcuchy cząsteczek ulegają zerwaniu.

Zależność modułu sprężystości od wytrzymałości na zerwanie wykazuje charakter liniowy. Przeprowadzona w pracy [21] analiza danych doświadczalnych z wielu źródeł dostarcza informacji, że włókna PET formowane w różnych procesach wykazują zbliżone wartości modułu i wytrzymałości w zakresie mniejszych wartości tych parametrów, włączając także formowanie z roztworu polimeru o wysokiej masie cząsteczkowej. Potwierdza to przypuszczenie, że przy niezbyt dużej orientacji molekularnej zarówno moduł sprężystości jak i wytrzymałość na zerwanie nie zależą od masy cząsteczkowej. Z kolei, największe wartości tych parametrów otrzymuje się w przypadku włókien formowanych z polimeru o wysokiej masie cząsteczkowej, z roztworu z dodatkowym rozciąganiem w stanie stałym.

Kurczliwość włókien również można opisać w odniesieniu do parametrów strukturalnych. W temperaturach znacznie powyżej punktu zeszklenia polimeru, makrocząsteczki w fazie amorficznej wykazują dużą tendencję do skłębiania się w celu zwiększenia entropii. Jeśli włókno może zmieniać swoją długość, wtedy skłębianie się łańcuchów prowadzi do jego skurczu. W przeciwnym wypadku, kiedy długość włókna jest ustalona, proces ten powoduje wystąpienie określonej siły skurczu. Skurcz włókna rośnie ze wzrostem orientacji makrocząsteczek w obszarach amorficznych. Entropowe skłębianie się jest silniejsze w bardziej wyprostowanych częściach cząsteczek. Wąski rozkład długości łańcuchów wydaje się być bardziej korzystny dla uzyskania wysokiego skurczu. To sugeruje, że proces skłębiania się makrocząsteczek ma charakter integralny. Większa możliwość zbiorowego, skorelowanego ruchu makrocząsteczek występuje w przypadku, kiedy ich długości są zbliżone, tj. w przypadku wąskiego rozkładu masy cząsteczkowej.



### 2.3.3. Rola masy cząsteczkowej

Masa cząsteczkowa odgrywa ważną rolę w procesie formowania i nadawania włóknom odpowiednich właściwości mechanicznych. Chociaż nie odpowiada ona bezpośrednio za właściwości mechaniczne, to wiele danych doświadczalnych wskazuje na to, że poprzez dynamikę przedzenia wpływa na strukturę, moduł sprężystości i wytrzymałość włókien. Zauważono, że wytrzymałość na zerwanie włókien PET otrzymanych w różnych procesach wykazuje korelację z lepkością istotną. Zależność między modułem sprężystości a lepkością istotną polimeru wydaje się być mniej wyraźna [20].

W celu nadania włóknom lepszej wytrzymałości stosuje się polimery o wyższej masie cząsteczkowej. Jednak użycie zbyt dużej masy cząsteczkowej czyni proces przedzenia trudnym, bądź nawet niemożliwym. Masa cząsteczkowa polimeru i związane z nią właściwości reologiczne wpływają na dynamikę procesu przedzenia, strukturę otrzymanych włókien i ich podatność do przetwarzania (wyciągania), szczególnie przy użyciu dużych sił [59, 69-71]. Masa cząsteczkowa ma znaczny wpływ na siłę rozciągającą w procesach przedzenia [69, 72], orientację molekularną i krystalizację polimeru [59,70,71]. Stwierdzono, że siła rozciągająca w procesie przedzenia wzrasta z masą cząsteczkową polimeru [34,72]. Znaczenie masy cząsteczkowej w dynamice przedzenia i kształtowaniu struktury włókna nie jest jednakże wystarczająco dobrze zbadane i wymaga wyjaśnienia.

W niektórych patentach [60,61,73] zaleca się stosowanie dużych szybkości przedzenia, z dużymi siłami rozciągającymi. Inne technologie [74, 75] otrzymywanie włókien o wysokich parametrach użytkowych opierają się na stosowaniu małych szybkości przedzenia, z małą siłą napinającą, a następnie rozciąganiu z odpowiednią obróbką cieplną. Wysokie wartości modułu sprężystości i wytrzymałości włókien można otrzymać w obu tych metodach. Złożoność procesu przedzenia wynika z występowania w nim szeregu wzajemnie sprzężonych czynników, a jego optymalizacja wymaga poznania znaczenia tych czynników. Jednym z nich jest średnia masa cząsteczkowa polimeru.

Właściwości reologiczne polimeru kontrolują jego odkształcenie plastyczne w deformacji ścinającej i w rozciąganiu. W przedzeniu włókien ze stopionego polimeru, deformacja ścinająca występuje jedynie podczas przepływu polimeru przez dyszę filiiery. Natomiast w zakresie formowania na odcinku pomiędzy punktem wypływu z filiiery i punktem zestalania się polimeru występuje jednoosiowe rozciąganie cieczy polimerowej, a

dynamikę procesu kontroluje lepkość rozciągania. Lepkość rozciągania,  $\eta^*$ , zwana też lepkością Troutona

$$\eta^* = 3\eta \quad (37)$$

gdzie  $\eta$  jest lepkością ścinania. Im większa jest masa cząsteczkowa polimeru, a zatem dłuższy czas relaksacji, tym wyższa wartość lepkości ścinania i rozciągania.

Kiang i Cuculo [76] badali właściwości reologiczne w przepływie ścinającym i rozciągającym próbek stopionego PET o różnej średniej lepkościowej masie cząsteczkowej w zakresie 27,500-71,500. Wartości średniej masy cząsteczkowej wyznaczyli z równania Marka-Houwinka (10) przyjmując  $K = 7.44 \times 10^{-4}$  dl/g oraz  $a = 0.648$ . Z otrzymanych danych wynika, że PET zakresie szybkości ścinania  $0-10^2$  s<sup>-1</sup>, w tym zakresie masy cząsteczkowej, ma charakter lepkiej cieczy newtonowskiej. Powyżej tego zakresu szybkości ścinania lepkość znacznie maleje, szczególnie w przypadku polimeru o najwyższej masie cząsteczkowej 71,500. Polimery o średnich wartościach masy cząsteczkowej wykazywały mniejszą tendencję do spadku lepkości, zbliżoną do polimeru o najmniejszej masie 27,500, którego lepkość ulegała najmniejszym zmianom.

Dutta i Nadkarni [77] zaproponowali następujące wyrażenie na zależność lepkości ścinania stopionego PET od lepkości istotnej i temperatury

$$\eta_{melt} = 0.0976 [\eta]^{5.2893} \exp\left[\frac{6923.7}{T + 273.2}\right] \quad (38)$$

gdzie jednostką lepkości jest 1 puaz = 0.1 Pa·s,  $[\eta]$  określona jest w dl/g,  $T$  - w stopniach Celsjusza.

Wzór (10) pozwala na konwersję lepkości istotnej na średnią lepkościową masę cząsteczkową,  $M_\eta$ . Przyjmując  $K = 1.7 \times 10^{-4}$  oraz  $a = 0.83$  [20, 23], lepkość stopionego PET wyraża się wzorem

$$\eta_{melt} = 1.125 \times 10^{-21} M_\eta^{4.39} \exp\left[\frac{6923.7}{T + 273.2}\right] \quad (39)$$

wykazującym zależność lepkości od masy cząsteczkowej polimeru znacznie silniejszą niż to przewiduje teoria reptacji Doi'a-Edwardsa.

Huang i in. [33] otrzymali empiryczną zależność pozwalającą na konwersję lepkości istotnej PET na średnią liczbową masę cząsteczkową. Średnią lepkościową masę cząsteczkową we wzorze (10) można wtedy zastąpić średnią liczbową z parametrami  $K = 5.41 \times 10^{-5}$  i  $a = 0.898$ . Gregory i inni [79-81] wykazali, że w przypadku PET o lepkości istotnej w zakresie 0.6-1.0 dl/g i średniej wagowej masie cząsteczkowej w zakresie 20,000-70,000 lepkość stopionego polimeru  $\eta_{mel} \sim M_w^{3.5}$ .

W przypadku PET o bardzo dużej lepkości istotnej wynoszącej 2 dl/g i masie cząsteczkowej  $M_w = 230,000$  lepkość stopionego polimeru w temperaturze 300°C wynosi  $8 \times 10^4$  Pa·s. Na podstawie pomiarów doświadczalnych stwierdzono [82], że w przypadku tak dużych mas cząsteczkowych, lepkość stopu  $\eta_{mel} \sim M_w^{4.23}$ , tj. z potęgą wyższą niż to podawali Gregory i in. [79]. PET o tak dużej masie cząsteczkowej, zastosowany do przędzenia włókien ze stopu, wykazuje znaczny spadek lepkości istotnej wskutek degradacji termicznej w procesie, podczas gdy tradycyjnie używany polimer o lepkości istotnej 0.6 dl/g wykazuje zadowalającą stabilność [82]. Aby uniknąć degradacji polimeru należy obniżyć temperaturę procesu poniżej 280°C. Jednakże, w takiej temperaturze lepkość tego polimeru przekracza  $10^5$  Pa·s. Przy tak dużej lepkości pojawiają się poważne trudności w przędzeniu włókien.

Masa cząsteczkowa wpływa na opory płynięcia przez dysze filiiery podczas wytłaczania stopu, szczególnie przy wysokiej lepkości polimeru. Ciśnienie wytłaczania jest proporcjonalne do lepkości stopionego polimeru zgodnie ze wzorem

$$\Delta P = \frac{8W\eta_{melt}l_0}{\pi R_0^4} \quad (40)$$

gdzie  $W$  oznacza szybkość przepływu przez otwór filiiery wyrażoną w  $\text{cm}^3/\text{s}$ ,  $l_0$  oraz  $R_0$  oznaczają długość i promień kanału filiiery w cm. Jeśli lepkość istotna PET nie przekracza 0.8-0.9 dl/g, lepkość stopu w temperaturze 280-320°C wynosi poniżej 1000 Pa·s, a ciśnienie wytłaczania nie przekracza 15 MPa.

Wytłaczanie stopionego PET o wysokiej masie cząsteczkowej stwarza wiele problemów technicznych. W przypadku  $[\eta]$  w zakresie 0.9-1.4 dl/g lepkość wytłaczanego polimeru leży w zakresie 1000-7000 Pa·s. Ciśnienie wytłaczania w typowych temperaturach może wtedy przekraczać 1000 atm, a wypływ wysoce lepkiego stopu z dysz filiiery może być nierównomierny. W przypadku PET o wysokiej masie cząsteczkowej stosuje się wyższe temperatury formowania, około 335°C [83]. Zwiększanie temperatury prowadzi do obniżenia lepkości polimeru, ale może powodować degradację i wyciekanie polimeru [34, 84].

Metodą alternatywą do obniżania lepkości przez zwiększanie temperatury jest mieszanie polimeru z rozpuszczalnikiem lub plastyfikatorem. Wtedy włókna PET mogą być formowane z polimeru o dość wysokiej masie cząsteczkowej [33,54,57,58,85-88]. Tego typu włókna otrzymuje się także metodą polimeryzacji blokowej [89].

W konwencjonalnych procesach przędzenia włókien PET stosuje się zwykle polimer o lepkości istotnej nie przekraczającej 0.9 dl/g i uzyskuje włókna o wytrzymałości do 1.3 GPa. Po dodatkowej obróbce mechanicznej i termicznej uzyskuje się moduł sprężystości o wartości do 26 GPa. Maksymalny stopień wyciągnięcia włókien przędzonych ze stopionego PET o średnich wartościach lepkości istotnej wynosi 4-5.

Liczne badania nad przędzeniem włókien z żelu wysokocząsteczkowego polietylenu wykazały, że stopień wyciągnięcia takich włókien może osiągać wartości z zakresu 100-200 razy. Maksymalny stopień wyciągnięcia włókien przędzonych z żelu rośnie ze wzrostem masy cząsteczkowej polimeru. Wzrostowi stopnia wyciągnięcia towarzyszy liniowy wzrost modułu sprężystości i wytrzymałości na zerwanie.

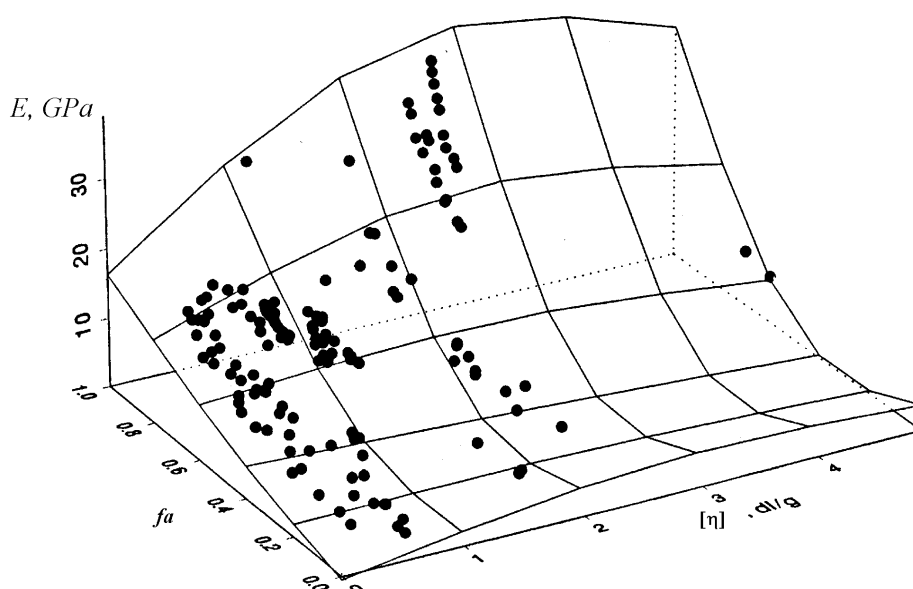
Huang, Ito i Kanamoto [33, 54, 57, 58, 86] wykazali, że podobne efekty masy cząsteczkowej obserwuje się w przypadku włókien PET przędzonych z roztworu polimeru o wysokiej masie cząsteczkowej. Maksymalny współczynnik wyciągnięcia takich włókien wzrasta ze wzrostem lepkości istotnej w zakresie 1.5 - 4.9. Moduł sprężystości i wytrzymałość na zerwanie tak przędzonych i wyciąganych włókien PET rosną z masą cząsteczkową polimeru i stopniem wyciągania [33]. W przypadku włókien PET, maksymalny współczynnik wyciągania wynoszący 16.4 otrzymano dla polimeru o lepkości istotnej 2.6 dl/g, a własności mechaniczne lepsze niż w przypadku włókien otrzymanych z polimeru o niższych wartościach [ $\eta$ ] [54].

Mechaniczne własności włókien formowanych z roztworu polimerów o wysokiej masie cząsteczkowej znacznie przekraczają własności innych włókien tylko w zakresie wysokiego czynnika orientacji fazy amorficznej,  $f_a > 0.8$ . Dla niższych wartości czynnika  $f_a$  właściwości wszystkich włókien są zbliżone.

#### **2.3.4. Struktura włókien a właściwości mechaniczne**

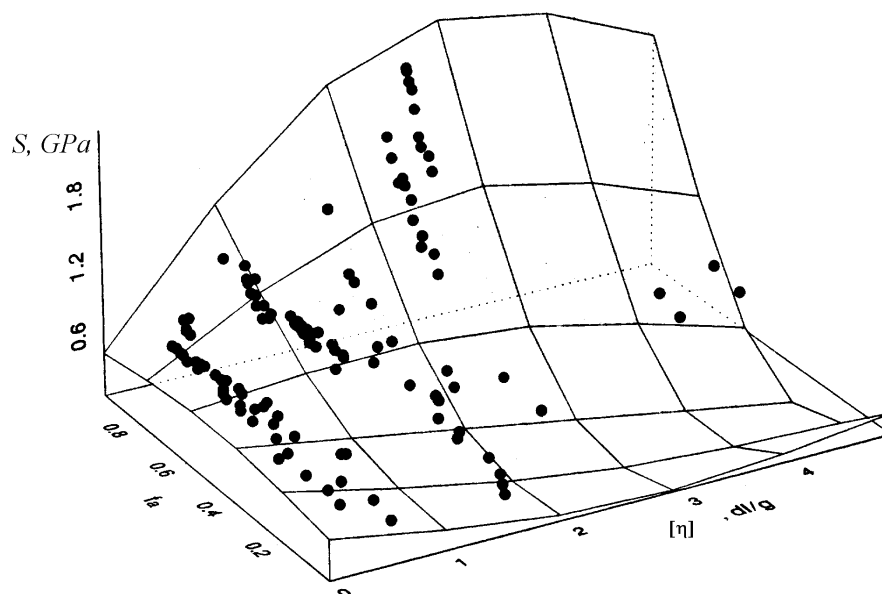
Wyniki badań doświadczalnych przedstawione w szeregu publikacjach wskazują w przypadku PET, że orientacja fazy amorficznej wpływa znacząco na moduł sprężystości i wytrzymałość włókien [21]. Z drugiej jednak strony stwierdza się, że warunki formowania nie

wpływają w sposób znaczący na zależności modułu i wytrzymałości na zerwanie od orientacji amorficznej włókien. Zależności właściwości mechanicznych włókien PET od czynnika orientacji amorficznej,  $f_a$ , i lepkości istotnej,  $[\eta]$ , podane w pracy [21] przedstawiono na rysunkach 6 i 7. W zakresie małych i średnich wartości czynnika  $f_a$  zarówno moduł sprężystości jak i wytrzymałość nie zależą od lepkości istotnej. Wpływ masy cząsteczkowej ma miejsce dopiero w zakresie dużych wartości czynnika orientacji fazy amorficznej,  $f_a > 0.8$ , gdzie wysoka masa cząsteczkowa sprzyja tworzeniu się wysokiej orientacji amorficznych segmentów łańcuchów.



Rys. 6. Moduł sprężystości,  $E$ , w zależności od czynnika orientacji amorficznej,  $f_a$ , i lepkości istotnej,  $[\eta]$ , włókien PET formowanych w różnych warunkach [21].

Inną zależność obserwuje się w przypadku dwójłomności, która odzwierciedla średnią orientację molekularną w obszarach amorficznych i krystalicznych. Względnie duże wartości wytrzymałości na zerwanie rzędu 1 GPa występują w zakresie niskiej dwójłomności  $\Delta n < 0.05$ , w przypadku włókien przędzonych z dużymi szybkościami, bez dodatkowego etapu rozciągania. Największe wartości wytrzymałości wynoszące 1.67 GPa, odpowiadające włóknom o dwójłomności  $\Delta n = 0.28$ , otrzymano w przypadku procesu z obróbką strefową [49].



Rys. 7. Wytrzymałość na zerwanie,  $S$ , w zależności od czynnika orientacji amorficznej,  $f_a$ , i lepkości istotnej,  $[\eta]$ , włókien PET formowanych w różnych warunkach [21].

W zakresie średnich orientacji molekularnych, włókna formowane przy użyciu dużych naprężeń w szybkim przedzeniu wykazują lepszą wytrzymałość na zerwanie niż włókna o tej samej orientacji formowane z zastosowaniem dodatkowego rozciągania włókien. Z kolei włókna przedzione ze stopu i poddane obróbce strefowej wykazują, w porównaniu z innymi metodami formowania, wyższą orientację amorficzną i krystaliczną.

Wartości modułu i wytrzymałości na rozciąganie włókien formowanych różnymi metodami są zbliżone do siebie w zakresie mniejszych ich wartości. Potwierdza to fakt, że w zakresie niezbyt wysokiej orientacji molekularnej moduł i wytrzymałość na zerwanie nie zależą od masy cząsteczkowej polimeru. Masa cząsteczkowa wpływa jednakże na kształtowanie się orientacji molekularnej poprzez dynamikę procesu przedzenia i w taki sposób decyduje o właściwościach otrzymywanych włókien.

W przypadku włókien formowanych z roztworu PET o wysokiej masie cząsteczkowej, poddanych dodatkowemu wyciąganiu, wartości modułu i wytrzymałości są największe ze wszystkich badanych metod. Obie metody formowania, ze stopionego PET z obróbką strefową i z roztworu polimeru o wysokiej masie cząsteczkowej, dostarczają włókna o najlepszych właściwościach mechanicznych. Chociaż mechanizm kształtowania się struktury

w obróbce strefowej nie jest jeszcze dobrze poznany, to dane eksperymentalne wskazują, że metoda ta, mimo umiarkowanej masy cząsteczkowej, również prowadzi do dużych wartości wytrzymałości i modułu [20].

Mniejszy wpływ na własności mechaniczne wykazują stopień krystaliczności, orientacja krystaliczna, długość okresu powtarzalności oraz wymiary kryształów. W zakresie czynnika orientacji fazy krystalicznej poniżej 0.8, moduł sprężystości i wytrzymałość włókien na zerwanie są niskie i nie zmieniają się z orientacją krystaliczną.

Włókna o dużym module i wytrzymałości wykazują wysoki czynnik orientacji krystalicznej, powyżej 0.9. Niezależnie od użytej metody formowania, wysoka orientacja krystaliczna zawsze występuje we włóknach o wysokich właściwościach mechanicznych, jednakże wartości czynnika orientacji krystalicznej nie decydują o cechach mechanicznych. Przykładowo, włókna PET formowane z roztworu polimeru o dużej masie cząsteczkowej, z czynnikiem orientacji krystalicznej 0.97, wykazują moduł sprężystości w szerokim zakresie 11.9 - 34.2 GPa, a wytrzymałość na zerwanie w zakresie 0.27 - 1.77 GPa. Włókna o podobnie wysokim czynniku orientacji krystalicznej wynoszącym 0.98, przedzione ze stopionego polimeru i poddane obróbce strefowej, wykazują moduł sprężystości również w szerokim zakresie 11.9 – 36 GPa, a wytrzymałość w zakresie 0.67 - 1.675 GPa. Mimo, że włókna wykazują podobny wysoki stopień orientacji krystalicznej, to ich orientacja krystaliczna nie określa jednoznacznie wysokich właściwości mechanicznych.

Fakt, że najlepsze właściwości mechaniczne w przypadku PET lub polietylenu wykazują włókna formowane z roztworu polimeru o wysokiej masie cząsteczkowej może wynikać z tego, że wysoka masa cząsteczkowa sprzyja kształtowaniu się wysokiej orientacji molekularnej przy osiągnięciu maksymalnego stopnia rozciągnięcia. Podobną rolę odgrywa rozciąganie strefowe, które kształtuje wysoką orientację molekularną i wysokie właściwości mechaniczne w przypadku niewysokich mas cząsteczkowych.

Znaczny wpływ masy cząsteczkowej na kształtowanie się struktury włókien jest faktem doświadczalnym, szczególnie w przypadku polimerów krystalizujących. W ostatnich kilkunastu latach pojawiło się szereg publikacji dotyczących kształtowania się struktury włókien w procesach przedzenia ze stopionego polimeru w różnych warunkach termicznych, przy różnych szybkościach odbioru. W przypadku PET i innych wolno krystalizujących polimerów, w zakresie małych szybkości przedzenia otrzymywane włókna są amorficzne, a powyżej pewnej krytycznej prędkości odbioru występuje krystalizacja przedzonego stopu indukowana naprężeniem rozciągającym. Wpływ masy cząsteczkowej na dynamikę

przędzenia i towarzyszące przemiany strukturalne nie jest jednak dobrze poznany i wymaga przeprowadzenia systematycznej analizy.

Kinetyka krystalizacji polimerów uzależniona jest generalnie od temperatury i naprężenia rozciągającego. Wpływ masy cząsteczkowej na kształtowanie się orientacji molekularnej i krystaliczności podczas przędzenia wynika bezpośredniego z efektów masy cząsteczkowej w lepkości, a w konsekwencji w naprężeniu rozciągającym, kontrolującym orientację molekularną i kinetykę krystalizacji orientowanej. Poza tym, krystalizacja silnie wpływa na właściwości reologiczne polimeru prowadząc do wzrostu lepkości oraz do zestalenia się polimeru wskutek krystalizacji pod odpowiednio dużym naprężeniem rozciągającym.

Huisman i in. [18] oraz Shimizu i in. [69] wykazali w zakresie średniej lepkościowej masy cząsteczkowej 18,400 - 40,000 znaczny wpływ masy cząsteczkowej polimeru na strukturę i właściwości włókien przędzonych ze stopionego PET z różnymi szybkościami. Badania obejmowały procesy z małymi i średnimi prędkościami odbioru, przy których otrzymywano włókna amorficzne, oraz szybkie przędzenie z krystalizacją orientowaną. Badania te wykazały znaczący wpływ masy cząsteczkowej.

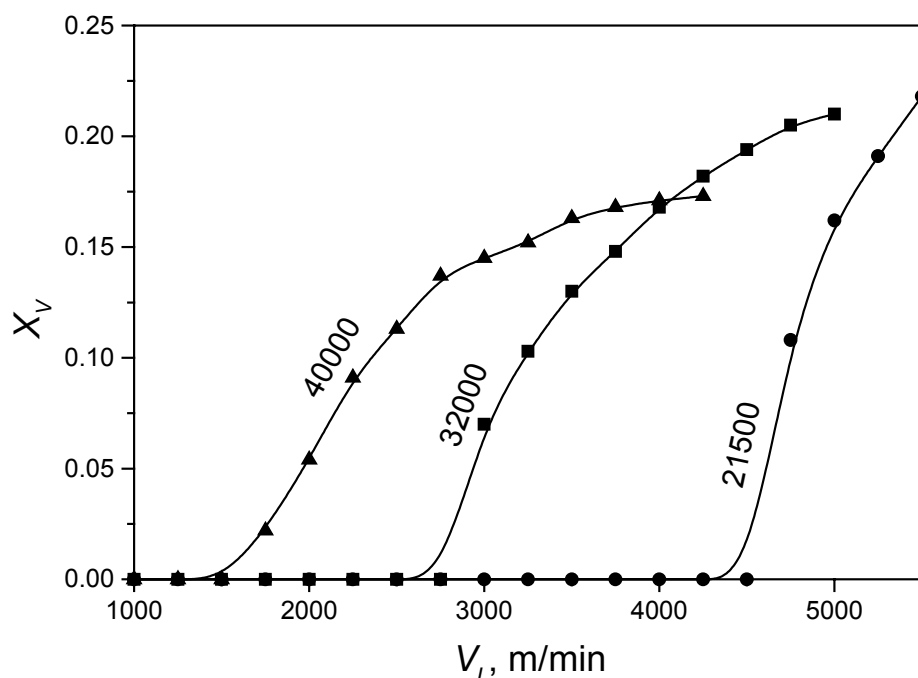
Rysunki 8-10 przedstawiają podane w pracy [18] zależności stopnia krystaliczności oraz czynników orientacji fazy krystalicznej i amorficznej przędzonych włókien PET w zależności od prędkości odbioru, w przypadku średnich lepkościowych mas cząsteczkowych polimeru wynoszących 21,500, 32,000 i 40,000. Stopień krystaliczności oceniano z pomiarów gęstości, czynnik orientacji krystalicznej z analizy szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej, a czynnik orientacji amorficznej na podstawie pomiarów modułu sonicznego, stopnia krystaliczności i czynnika orientacji krystalicznej. Prędkości odbioru włókien przędzonych z polimeru o najniższej masie cząsteczkowej 21,500 leżą w zakresie 1000 – 5500 m/min, w przypadku masy cząsteczkowej 32,000 w zakresie 1000 – 5000 m/min, a w przypadku masy 40,000 w zakresie 1000 – 4250 m/min.

Autorzy [18] stwierdzili występowanie granicy maksymalnych szybkości przędzenia, powyżej której następowało zrywanie się włókien, uzależnionej od masy cząsteczkowej. Granica ta ulega obniżeniu ze wzrostem masy cząsteczkowej od wartości 5500 m/min w przypadku masy najmniejszej, do 4250 m/min w przypadku masy cząsteczkowej największej. Grubość otrzymywanych włókien była ustalona w całym zakresie prędkości odbioru i wynosiła 5 dtex na pojedyncze włókno.

Autorzy prac [18,69] wnioskują, że w przypadku polimeru o najwyższej masie cząsteczkowej, włókna częściowo krystaliczne otrzymuje się ze znacznie mniejszą prędkością



odbioru, tj. z prędkością 2000 m/min, w porównaniu z włóknami otrzymywanymi z polimeru o średniej i niskiej masie cząsteczkowej, gdzie krystalizacja występuje już przy prędkościach odbioru, odpowiednio, 3000 i 4750 m/min (rysunek 8).



Rys. 8. Stopień krystaliczności,  $X_V$ , włókien PET przedzionych z polimeru o trzech różnych średnich mas cząsteczkowych,  $M_w$ , w zależności od prędkości odbioru,  $V_L$ , na podstawie danych z pracy [18]. Grubość włókna 5 dtex.

Masa cząsteczkowa wpływa także na stopień krystaliczności odbieranych włókien. Włókna przedzione z polimeru o niskiej i średniej masie cząsteczkowej charakteryzują się, przy tej samej prędkości odbioru, większym stopniem krystaliczności w porównaniu z włóknami przedzionymi z polimeru o dużej masie cząsteczkowej. Wnioskuje się więc, że krystalizacja podczas przedzenia ze stopu ma charakter krystalizacji orientowanej, indukowanej naprężeniem rozciągającym, a jej występowanie zależy nie tylko od szybkości przedzenia, ale także od masy cząsteczkowej użytego polimeru.

W pracy [18] zauważono też, że w przypadku polimeru o wysokiej masie cząsteczkowej otrzymuje się większe i dłuższe kryształy, powyżej 120 Å. Oznacza to również, że masa cząsteczkowa wpływa na stabilność termiczną struktury krystalicznej włókna związaną z wymiarami kryształów. Stwierdzono przykładowo, że skurcz włókien

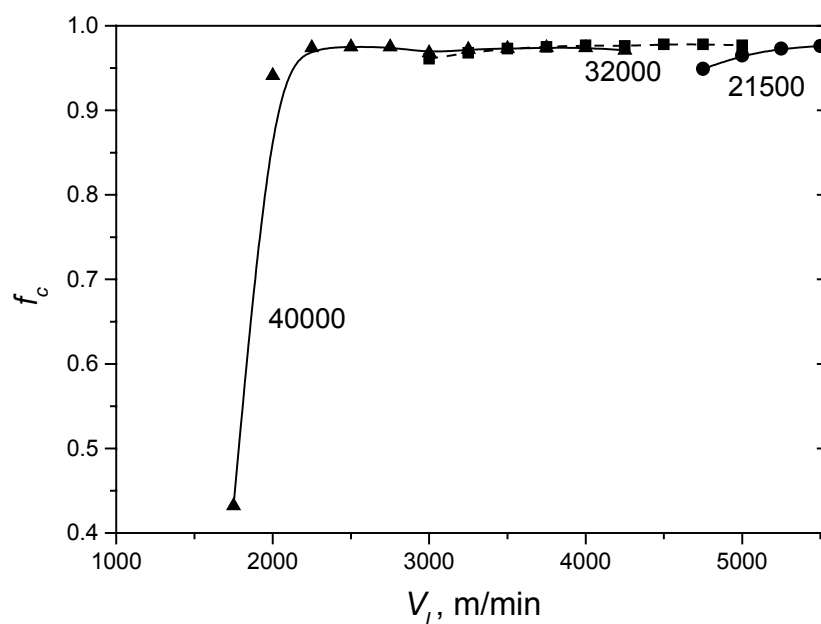
silnie związany ze stopniem krystaliczności spada gwałtownie w przypadku włókien przędzionych z prędkością 1500 m/min z polimeru o najwyższej masie cząsteczkowej, a w przypadku średniej wartości masy cząsteczkowej – w przypadku włókien przędzionych z prędkością 2500 m/min. Włókna o najniższej masie cząsteczkowej wykazują nieco odmienny charakter. Ich skurcz wzrasta stopniowo ze wzrostem szybkości odbioru w zakresie 1000 – 3000 m/min, a następnie silnie spada w przypadku włókien odbieranych prędkościami powyżej 4000 m/min.

Włókna otrzymane z polimeru o średniej i najniższej masie cząsteczkowej charakteryzują się temperaturą topnienia kryształów około 252°C, z tendencją do niewielkiego jej wzrostu w miarę zwiększania prędkości odbioru [18]. W przypadku prędkości odbioru powyżej 2750 m/min włókna PET o średniej wartości masy cząsteczkowej wykazywały wyższą temperaturę topnienia, około 265°C. Dużą różnicę w temperaturach topnienia wykazywały włókna PET o największej masie cząsteczkowej. Włókna przędzone z małymi prędkościami odbioru, do 2000 m/min, wykazywały temperaturę topnienia około 252°C, która następnie wzrosła do 275°C ze wzrostem szybkości przędzenia.

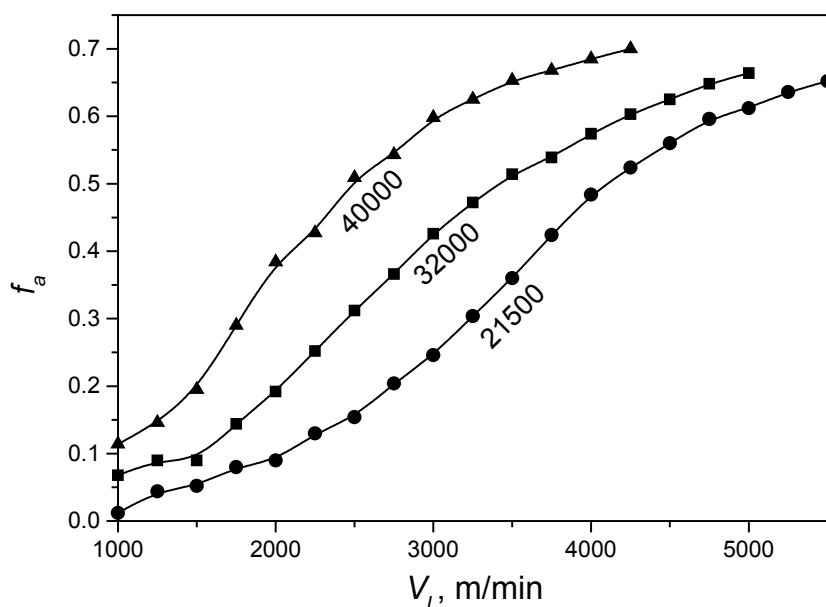
Czynnik orientacji fazy krystalicznej,  $f_c$ , surowych włókien PET, przędzionych z polimeru o różnych masach cząsteczkowych, przyjmuje bardzo duże wartości w zakresie 0.95 - 0.98, niezależnie od prędkości odbioru i masy cząsteczkowej polimeru (rysunek 9). Duże wartości czynnika  $f_c$  świadczą o wysokiej, prawie idealnej orientacji osi  $c$  kryształów kształtującej się podczas krystalizacji orientowanej w przędzeniu ze stopu.

Znaczne różnice występują natomiast w orientacji segmentów łańcuchów w domenach amorficznych [18,69]. Przy określonej prędkości odbioru,  $V_L$ , włókna przędzone z polimeru o wyższej masie cząsteczkowej wykazują większy stopień orientacji amorficznej, charakteryzowany czynnikiem orientacji amorficznej  $f_a$  (rysunek 10).

Podobne wyniki przedstawia również Dumbleton w pracy [72], które dotyczą dwójłomności włókien całkowicie amorficznych, otrzymywanych z małymi i średnimi prędkościami odbioru. Wyższą orientację amorficzną włókien w przypadku polimeru o większej masie cząsteczkowej autorzy [18,69,72] tłumaczą obniżoną ruchliwością dłuższych łańcuchów polimeru, dzięki czemu orientacja segmentów w obszarach amorficznych jest bardziej stabilna podczas przędzenia. Efektywna orientacja amorficzna kształtuje się jako wypadkowa procesów orientacji w wyniku rozciągania i termicznej relaksacji łańcuchów. Oba te procesy uzależnione są od średniej masy cząsteczkowej polimeru.



Rys. 9. Czynniki orientacji fazy krystalicznej,  $f_c$ , włókien PET przędzonych ze stopionego polimeru o różnych masach cząsteczkowych,  $M_\eta$ , w zależności od szybkości odbioru  $V_L$ , na podstawie danych z pracy [18]. Grubość włókna 5 dtex.



Rys. 10. Czynniki orientacji fazy amorficznej,  $f_a$ , włókien PET przędzonych z polimeru o różnych masach cząsteczkowych,  $M_\eta$ , w zależności od szybkości odbioru,  $V_L$ , wyznaczony w pracy [18] na podstawie pomiaru modułu sonicznego. Grubość włókna 5 dtex.

Przytoczone wyniki badań doświadczalnych wskazują na znaczny wpływ masy cząsteczkowej na strukturę przedzionych włókien, tak w procesach z krystalizacją, jak też bez krystalizacji.

Lin i Hauenstein [90] badali wpływ masy cząsteczkowej PET na lokalną temperaturę oraz lokalną prędkość formowanej strugi polimeru w różnych odległościach od filiiery, przy ustalonej prędkości odbioru. Na podstawie otrzymanych wyników wnioskuje, że szybkość chłodzenia strugi nie zależy od masy cząsteczkowej oraz, że głównym czynnikiem wpływającym na szybkość chłodzenia jest szybkość podawania polimeru przez filierę, tj. wydatek masy. Wnioskuje też, że masa cząsteczkowa ma niewielki wpływ na osiowy profil prędkości polimeru wzdłuż drogi przedzenia. Stwierdzili jednakże znaczny wzrost naprężeń w procesie ze wzrostem masy cząsteczkowej.

Wyniki badań doświadczalnych przeprowadzonych przez Huismana [18], Shimizu [69], Dumbletona [72], Lina, Hauensteina [90] i in. pozwalają przypuszczać, że orientacja molekularna włókien przedzionych ze stopu kształtowana jest przez naprężenie rozciągające, a nie przez szybkość rozciągania polimeru. Naprężenie to zależy zarówno od szybkości rozciągania, jak też od lepkości polimeru uzależnionej od średniej masy cząsteczkowej. Wnioskowanie takie jest zgodne z hipotezą postawioną w pracy [22], że orientacja amorficzna kontrolowana jest, zgodnie z prawem elastooptyki, przez naprężenie rozciągające w procesie.

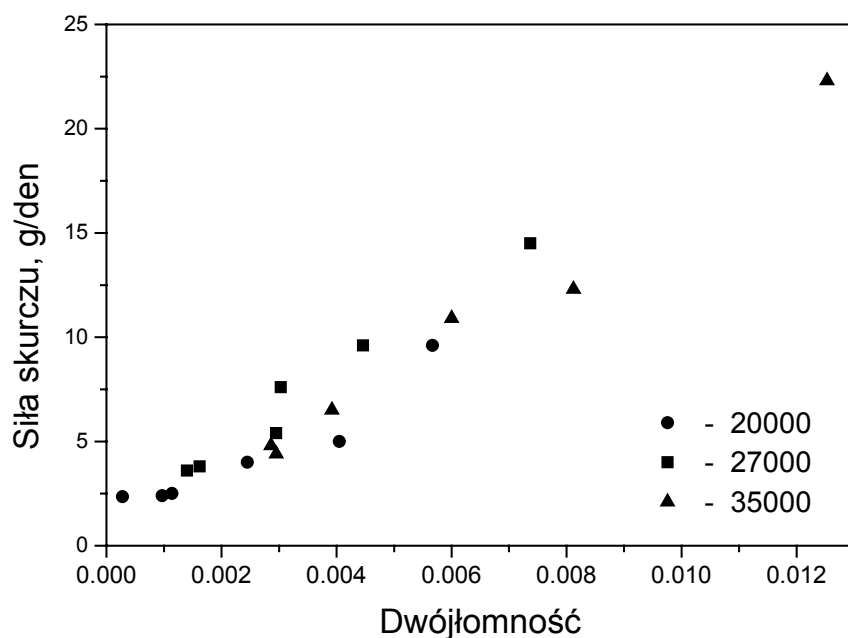
George [115] wskazuje ponadto, że kinetyka krystalizacji w przedzeniu ze stopu uzależniona jest od naprężenia w punkcie zestalenia się strugi. Obserwacje powyższe wskazują, że masa cząsteczkowa wpływa na dynamikę procesu przedzenia wpływając na naprężenie rozciągające, które z kolei wywołuje orientację segmentów łańcuchów i krystalizację orientowaną polimeru.

Warunki przedzenia, tj. prędkość odbioru, wydatek masy, temperatura procesu, itd., w sposób istotny wpływają na dynamikę procesu i na kształtowanie się struktury, a w konsekwencji na właściwości fizyczne i mechaniczne otrzymanych włókien. W warunkach niewielkiej orientacji molekularnej, w procesach z małymi i średnimi prędkościami odbioru, szybkość krystalizacji PET jest na tyle mała w porównaniu z szybkością chłodzenia polimeru, że otrzymuje się włókno praktycznie amorficzne. Główną cechą mającą silny wpływ na kinetykę krystalizacji jest orientacja amorficznych segmentów łańcuchów polimeru, uzależniona od warunków przedzenia oraz od masy cząsteczkowej użytego polimeru. Orientacja amorficzna z kolei, powodując znaczne przyspieszenie krystalizacji decyduje o zakresach otrzymywania włókien częściowo krystalicznych, czy też amorficznych. Stąd też

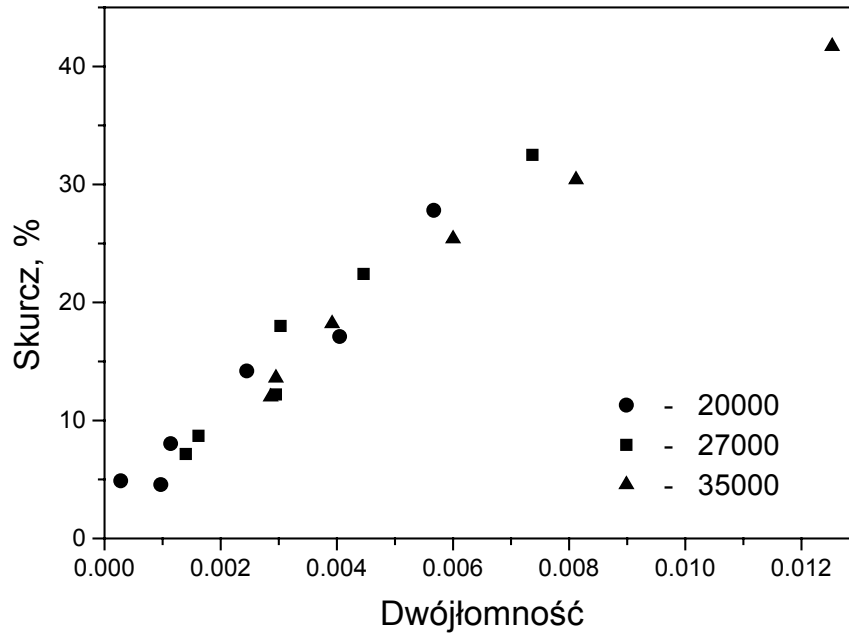
wynika wpływ masy cząsteczkowej polimeru na zakresy szybkości przędzenia z krystalizacją orientowaną przędzonego stopu.

Rysunki 11 i 12 ilustrują podane w pracy [72] zależności pomiędzy siłą skurczu i skurczem a dwójłomnością surowych amorficznych włókien PET, przędzonych z polimeru o trzech masach cząsteczkowych, 20,000, 27,000 i 35000. Przedstawione wyniki wskazują, że masa cząsteczkowa polimeru nie wpływa bezpośrednio na zależności pomiędzy tymi właściwościami a strukturą włókien. Skurcz oraz siła skurczu wzrastają monotonicznie ze wzrostem dwójłomności tych włókien, tj. ze wzrostem amorficznej orientacji molekularnej, niezależnie od średniej masy cząsteczkowej. Jednakże, masa cząsteczkowa wpływa znacznie na uzyskane wartości orientacji molekularnej. Im większa jest masa cząsteczkowa, tym większa jest dwójłomność i orientacja molekularna otrzymanych włókien [72, 92].

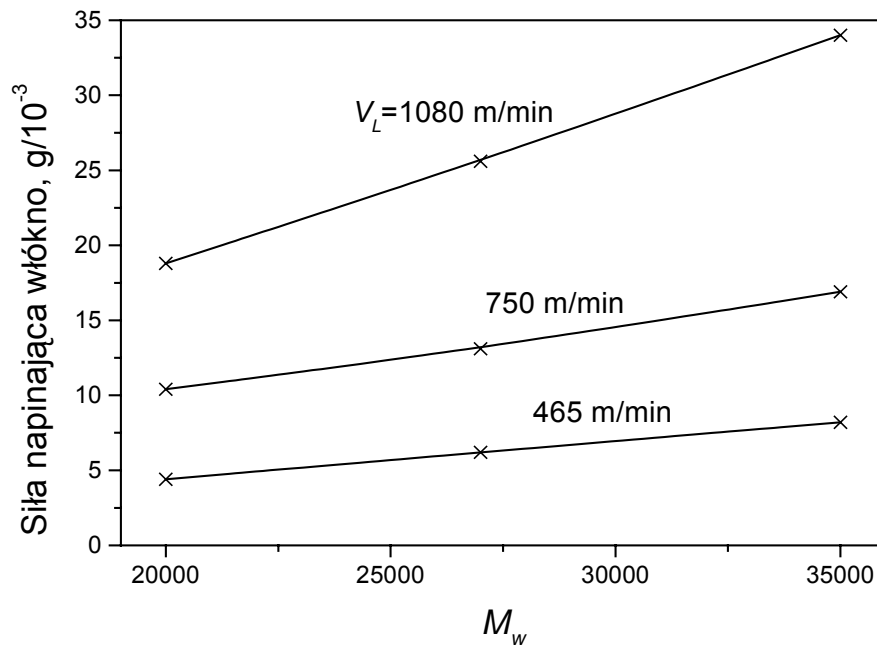
W pracy [72] stwierdzono również znaczny wpływ masy cząsteczkowej na siłę napinającą w procesach przędzenia. Ze wzrostem masy cząsteczkowej następuje, przy ustalonych innych parametrach procesu, tj. prędkości odbioru, temperatury, i wydatku masy, wzrost siły napinającej w badanym zakresie średniej masy cząsteczkowej 20,000 - 35,000 (rysunek 13). Wzrost ten jest silniejszy w przypadku szybszych procesów przędzenia.



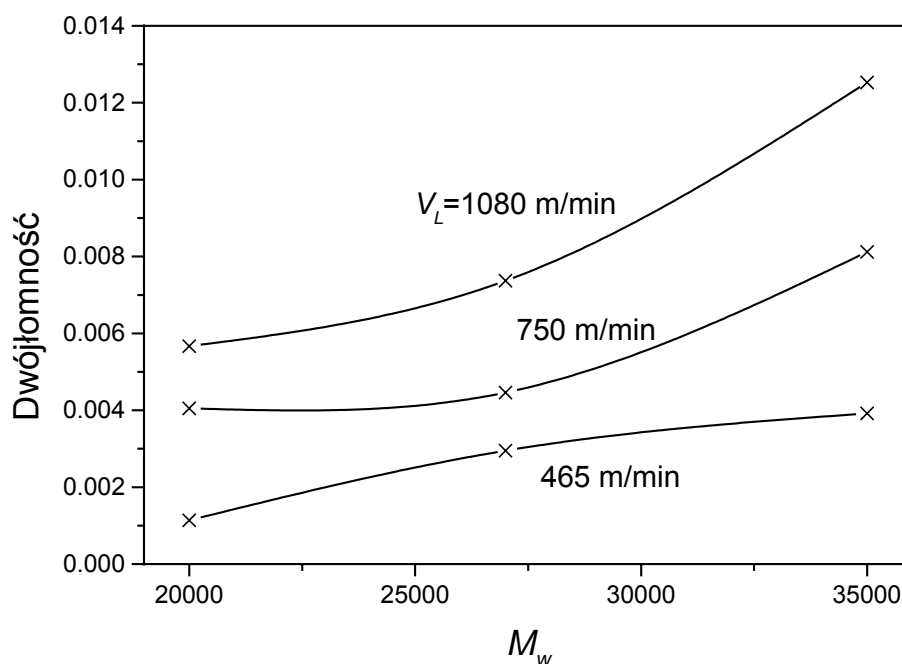
Rys. 11. Siła skurczu w zależności od dwójłomności włókien PET przędzonych ze stopionego polimeru o różnych masach cząsteczkowych,  $M_w$ , wg danych z pracy [72].



Rys. 12. Skurcz w zależności od dwójłomności włókien PET przędzonych ze stopionego polimeru o różnych masach cząsteczkowych,  $M_w$ , wg danych z pracy [72].



Rys. 13. Siła napinająca włókno w przędzeniu ze stopionego PET w zależności od średniej masy cząsteczkowej,  $M_w$ , wyznaczona w pracy [72] dla różnych prędkości odbioru,  $V_L$ .



Rys. 14. Dwójłomność przedzionych włókien PET w zależności od średniej masy cząsteczkowej,  $M_w$ , wyznaczona w pracy [72] dla różnych prędkości odbioru,  $V_L$ .

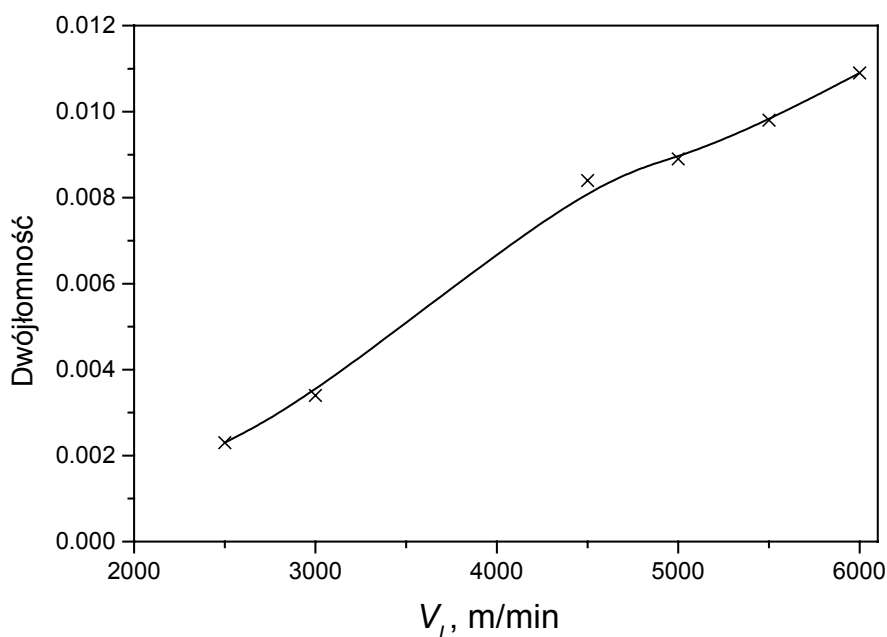
Podobne efekty masy cząsteczkowej obserwowano tam w przypadku dwójłomności otrzymywanych włókien amorficznych (rysunek 14). Można więc wnioskować, że orientacja amorficzna zależna jest, podobnie jak siła napinająca, nie tylko od szybkości rozciągania strugi, ale także od lepkości polimeru uzależnionej od średniej masy cząsteczkowej polimeru.

Wyniki badań wskazują, że orientacja segmentów łańcuchów w stopionym polimerze kształtowana jest przez naprężenie rozciągające. Wyniki te zgodne są z teoretycznym modelem orientacji polimerów pod wpływem naprężenia rozciągającego, podanym w pracy [91]. W przypadku procesu z krystalizacją występują dodatkowo efekty krystaliczności w lepkości polimeru, wynikające z żelowania struktury przez powstające domeny krystaliczne.

Orientacja fazy amorficznej jest ważnym czynnikiem struktury i ma decydujący wpływ na właściwości użytkowe włókien. Wyraźne związki pomiędzy kształtowaniem się struktury, naprężeniem i średnią masą cząsteczkową polimeru mogą być wykorzystane do projektowania, optymalizacji i kontrolowania procesów technologicznych w celu uzyskania włókien o żądanych właściwościach. Wpływ masy cząsteczkowej na dynamikę procesu i

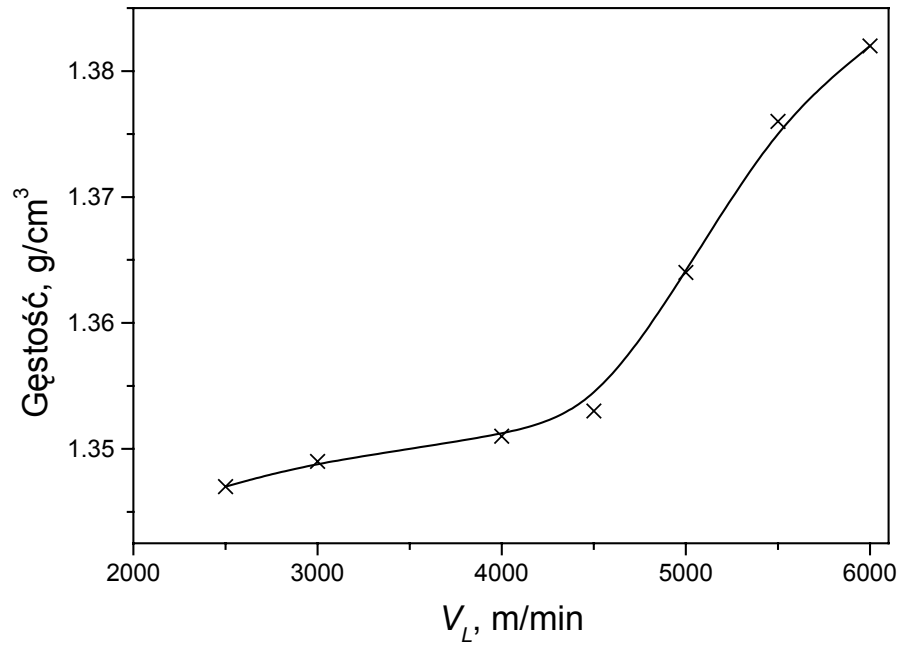
strukturę otrzymywanych włókien może mieć istotne znaczenie w przypadku procesów przędzenia z innych polimerów krystalizujących w warunkach silnej orientacji molekularnej.

Yasuda w pracy [9] badał zmiany w strukturze i właściwościach włókien PET w zależności od szybkości przędzenia w przypadku polimeru o ustalonej lepkości istotnej,  $[\eta] = 0.6$  dl/g. Rysunki 15-17 ilustrują otrzymane wyniki i przedstawiają wpływ szybkości przędzenia na dwójłomność, gęstość oraz skurcz otrzymanych włókien. W przypadku tej masy cząsteczkowej polimeru, gęstość otrzymywanych włókien gwałtownie wzrasta dla prędkości odbioru powyżej 4500 m/min w związku z krystalizacją orientowaną. Włókna o wyższej gęstości, częściowo krystaliczne, wykazują silnie ograniczony skurcz, w stosunku do skurczu włókien amorficznych otrzymanych z mniejszymi prędkościami odbioru. Gwałtowny spadek skurczu włókien szybko przędzonych z prędkościami 5000 m/min i wyższymi wiąże się z krystalizacją orientowaną. Spadek skurczu przedstawiony na rysunku 17 ilustruje znaczenie struktury krystalicznej we właściwościach włókien.

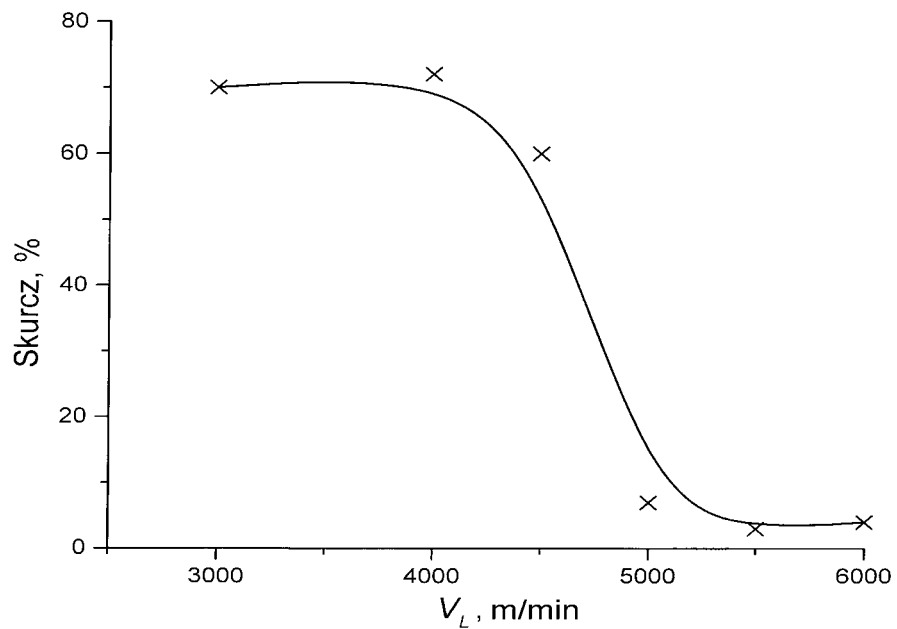


Rys. 15. Dwójłomność przędzonych włókien PET w zależności od prędkości odbioru,  $V_L$ , wg. danych z pracy [9] w przypadku polimeru o lepkości istotnej  $[\eta] = 0.6$  dl/g.





Rys. 16. Gęstość przędzonych włókien PET w zależności od prędkości odbioru,  $V_L$ , wg. danych z pracy [9] w przypadku polimeru o lepkości istotnej  $[\eta] = 0.6$  dl/g.



Rys. 17. Skurcz przędzonych włókien PET w zależności od prędkości odbioru,  $V_L$ , wg. danych z pracy [9] w przypadku polimeru o lepkości istotnej  $[\eta] = 0.6$  dl/g.

### 2.3.5. Struktura włókien w szybkim przędzeniu

Włókna przędzone ze stopionego PET o lepkości istotnej  $[\eta] = 0.63$  dl/g z prędkościami odbioru powyżej 4500 m/min wykazują wysoko zorientowaną strukturę krystaliczną, powstałą w wyniku krystalizacji orientowanej podczas przędzenia [92]. Włókna szybko przędzone, w stosunku do włókien otrzymywanych z mniejszymi szybkościami, z dodatkowym rozciąganiem i tzw. zimną krystalizacją, cechują się większą orientacją krystaliczną, bardziej doskonałą strukturą krystaliczną oraz blisko dwukrotnie większymi wymiarami kryształów. Wymiary kryształów w kierunkach krystalograficznych (100) i (010) posiadają wartości zbliżone, podczas gdy w przypadku włókien przędzonych z mniejszymi szybkościami wymiary kryształów w kierunku (010) są 1.5 razy większe niż w kierunku (100) [92].

W pracy [92] badano też wpływ temperatury chłodzenia stosowanego w przędzeniu oraz szybkości podawania masy na dwójłomność i krystaliczność włókien PET przy ustalonej prędkości odbioru 6000 m/min. Stwierdzono, że dwójłomność i stopień krystaliczności wzrastają z temperaturą chłodzącego powietrza oraz ze wzrostem wydatku masy, podczas gdy rozmiary powstających kryształów maleją. Zwiększający się równocześnie zakres kąta orientacji kryształów wskazuje zmniejszający się stopień orientacji kryształów ze wzrostem temperatury powietrza i wydatku masy. Duże, dobrze zorientowane kryształy powstają więc w przypadku mniejszych szybkości podawania masy i niższych temperatur chłodzącego powietrza. Jednakże stopień krystaliczności jest mniejszy ze względu na krótszy czas krystalizacji w procesach z mniejszym wydatkiem masy.

W celu uzyskania włókien o właściwościach podobnych do właściwości włókien uzyskanych konwencjonalną metodą dwuetapową należy stosować duże siły przędzenia, prowadzące w przypadku PET o lepkości istotnej około 0.6 dl/g do szybkości przędzenia powyżej 4000 m/min. Zakres szybkości przędzenia, przy których otrzymywane są włókna krystaliczne w takim procesie jednoetapowym uzależniony jest od średniej masy cząsteczkowej polimeru. Z tego też względu znaczenie masy cząsteczkowej w procesach szybkiego przędzenia powinno być lepiej zbadane.

Włókna poliestrowe otrzymywane w jednoetapowych procesach przędzenia z zastosowaniem dużych sił cechują się jednak mniejszym modułem Young'a, większym wydłużeniem do zerwania, mniejszym skurczem i mniejszą ciągliwością, w porównaniu z włóknami formowanymi metodami dwuetapowymi [94]. Różnice te spowodowane są różnicami w strukturze włókien. Włókna otrzymywane w procesach jednoetapowych, tj. w

szybkim przędzeniu, cechują się wyższym stopniem krystaliczności, ale niższą orientacją molekularną w stosunku do włókien otrzymywanych metodami dwuetapowymi.

Kolb i in. [96] otrzymali szczegółowe informacje dotyczące formowania się struktury włókien PET podczas przędzenia ze stopu z użyciem dużych sił metodą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej, z użyciem promieniowania synchrotronowego. Zastosowanie tej techniki dostarcza cennych informacji dotyczących kinetyki krystalizacji i kształtowania się orientacji krystalicznej, a także pozwala wyznaczyć profil średnicy strugi wzdłuż osi przędzenia. Do badań tych użyto polimer o lepkości istotnej  $[\eta] = 1.0$  dl/g i średniej wagowej masie cząsteczkowej 80,000 z zastosowaniem dużych prędkości odbioru, w zakresie 3500 – 4200 m/min. W przypadku prędkości 3500 m/min krystalizacji nie zanotowano i otrzymane włókno było amorficzne. Krystalizacja następowała przy prędkości 3600 m/min i przy prędkościach wyższych, a stopień krystaliczności otrzymywanych włókien był praktycznie identyczny, niezależnie od prędkości odbioru. Nie zanotowano też zmiany orientacji fazy krystalicznej wzdłuż osi przędzenia.

Dane podawane przez Kolba i in. [96] są jednakże sprzeczne z wynikami badań prowadzonych przez Huismana i in. [18], którzy otrzymywali krystaliczne włókna PET już z prędkością odbioru 2000 m/min, i z prędkościami większymi, w przypadku polimeru o średniej lepkościowej masie cząsteczkowej 40,000. Kolb i in. nie otrzymywali włókien krystalicznych w przypadku polimeru o większej masie cząsteczkowej, przy zastosowaniu szybszego przędzenia z prędkością 3500 m/min.

Wg danych [96] proces krystalizacji rozpoczynał się w odległości ok. 40 cm od filiiery, a maksymalną szybkość krystalizacji zanotowano w odległości ok. 56 cm. W badanym zakresie prędkości odbioru 3500 – 4200 m/min, proces krystalizacji zachodził w zakresie odległości 30 – 90 cm od filiiery. Otrzymywane włókna wykazywały stopień krystaliczności około 35%, dość wysoki w porównaniu z wynikami badań Huismana i in. [97], którzy w przypadku PET o lepkości istotnej  $[\eta] = 0.63$  dl/g otrzymywali, w porównywalnych warunkach przędzenia, włókna o krystaliczności około 5%. W przypadku większych szybkości przędzenia, do 6000 m/min, włókno charakteryzowało się końcowym stopniem krystaliczności około 24%.

Duży stopień krystaliczności włókien otrzymywanych w pracy [96] wynika z użycia polimeru o wyższej masie cząsteczkowej. Badania te są zgodne z wynikami prac Shimizu i in. [71,98], którzy obserwowali wzrost stopnia krystaliczności ze wzrostem średniej masy cząsteczkowej polimeru. Efekt ten autorzy [71,98] powiązali z wyższą siłą rozciągającą w

procesach przedzenia ze stopu polimeru o wyższej lepkości, wynikającej z większej masy cząsteczkowej.

Orientacja kryształów, podobnie jak w pracach innych autorów, okazała się równie wysoka [96]. W zakresie prędkości odbioru 3600 – 4000 m/min, wartości czynnika orientacji krystalicznej  $f_c \approx 0.9$ . Orientacja krystaliczna pozostawała niezmienna, wzdłuż osi przedzenia oraz i w odbieranym włóknie, w przypadku każdej szybkości odbioru. Fakt ten, zauważony również w pracach wcześniejszych [99-101], tłumaczy się tym, że powstawanie zorientowanej fazy krystalicznej kontrolowane jest procesem zarodkowania krystalizacji zorientowanej. Silnie zorientowane pod naprężeniem rozciągającym segmenty łańcuchów w obszarach amorficznych stanowią stosunkowo wąską frakcję polimeru. Pełnią one jednakże, wskutek wysokiego uporządkowania orientacji, funkcję zarodków krystalizacji zorientowanej [100]. Ta silnie zorientowana frakcja segmentów jest jednak zbyt mała, aby mogła być wykryta metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Jej obecność kontrolowana jest przez odpowiednio duże naprężenie rozciągające. Naprężenia z kolei uzależnione są od średniej masy cząsteczkowej polimeru, co po raz kolejny wskazuje na znaczenie masy cząsteczkowej polimeru w kształtowaniu się struktury włókien w procesach przedzenia.

W przypadku zbyt dużych szybkości przedzenia występuje zrywanie strugi podczas procesu. W pracy [94] tłumaczy się to tym, że przy zbyt dużych szybkościach przedzenia występuje znaczne przyspieszenie polimeru, większe szybkości rozciągania i szybsze schłodzenie polimeru. Prowadzi to do wystąpienia dużych naprężeń rozciągających, a szybkie schłodzenie - do dużego osiowego gradientu temperatury. W konsekwencji, włókno ulega zerwaniu z powodu skumulowania się zbyt dużych naprężeń. Podobnie, ograniczenie procesu w zakresie dużych szybkości przedzenia przewidziane jest w badaniach modelowych prowadzonych w pracach [16,102], wynikające z silnego wzrostu lepkości polimeru wskutek gwałtownej krystalizacji zorientowanej. Poznanie roli masy cząsteczkowej polimeru w dynamice przedzenia pojawia się więc jako jedno z ważniejszych zagadnień, szczególnie w przypadku procesów z dużymi prędkościami odbioru, gdzie efekty sprzężenia naprężenia, krystalizacji i masy cząsteczkowej ulegają nasileniu.

Według patentu [93], zrywanie się strugi związane jest z różnicą dwójłomności we włóknie, pomiędzy rdzeniem a powłoką zewnętrzną, powstałą w wyniku szybkiego chłodzenia strugi. Twierdzi się tam, że różnicom tym można zapobiec stosując starannie dobrane warunki chłodzenia. Sugerowano też, że zrywanie strugi może być zredukowane w przypadku, kiedy warunki przedzenia są dostosowane do zwiększenia stopnia orientacji molekularnej, z równoczesnym zahamowaniem krystalizacji. Nie wykluczono przy tym

możliwości dobierania odpowiedniego składu polimeru przeznaczonego dla procesów szybkiego przędzenia. Sugestie te są w zgodzie z przewidywaniami modelowymi w pracy [16], które wskazują, że ograniczenie szybkiego przędzenia następuje w wyniku szybkiej krystalizacji orientowanej.

Ponadto, w celu zminimalizowania zrywania się włókien w szybkim przędzeniu, Schubert [95] zasugerował, by strumień wypływającego z otworu filiiery polimeru był bardziej jednorodny, a wahania jego lepkości bardzo małe. Przedstawione obserwacje wskazują, że poznanie roli masy cząsteczkowej w zrywaniu się przędzonych włókien ma również swoje znaczenie.

#### **2.4. Matematyczne modelowanie procesu przędzenia włókien**

Cylindryczna symetria przędzonej strugi polimeru oraz założenie stacjonarności procesu pozwalają zredukować cztery zmienne procesu, tj. czas i trzy zmienne przestrzenne, do dwóch zmiennych przestrzennych: zmiennej radialnej,  $r$ , i osiowej,  $z$ . Powszechnie stosuje się założenie cienkiej strugi, co pozwala zaniedbać radialne rozkłady prędkości i temperatury polimeru [103], co dalej prowadzi do modelu jednowymiarowego, względem zmiennej osiowej  $z$ , określającej położenie na osi przędzenia.

Podstawę do takich uproszczeń dała teoretyczna analiza radialnego rozkładu prędkości przeprowadzona przez Kase [7]. Wnioskuje on, że w standardowych warunkach procesu, gdzie zwykle mamy do czynienia z cienką strugą polimeru, radialny gradient prędkości osiowej polimeru jest znikomo mały. Z kolei, radialny gradient temperatury także może być zaniedbany, w przypadku cienkich włókien, lub gdy przewodnictwo cieplne przędzonego materiału jest dostatecznie duże [14].

Radialne rozkłady temperatury są w sposób naturalny pominięte w modelach rozpatrujących temperatury uśrednione po przekroju poprzecznym strugi.

Jednofilamentowy stacjonarny model przędzenia włókien ze stopionego polimeru podlegającego krystalizacji podczas procesu jest modelem z jedną zmienną osiową,  $z$ . W przypadku przybliżenia równaniem konstytutywnym lepkiej cieczy Newtona, model przędzenia przedstawia układ czterech zwyczajnych równań różniczkowych, pierwszego rzędu kolejno na prędkość osiową, średnią temperaturę, siłę rozciągającą i stopień krystaliczności w funkcji jednej zmiennej  $z$ .

Przybliżenie krystalizującej lepkiej cieczy Newtona jest wystarczające w przypadku przędzenia ze stopionego PET [104,105]. W przypadku polimerów wykazujących silniejsze efekty lepkosprężyste, takich jak polietylen, polipropylen czy polistyren izotaktyczny, należy stosować reologiczne równanie konstytutywne z jednym lub większą liczbą czasów relaksacji. Prowadzi to do układu pięciu równań różniczkowych w modelu przędzenia [14]. Stosowane są też bardziej złożone modele reologiczne cieczy lepkosprężystej [116 – 124].

Równania modelu przędzenia włókien ze stopionego polimeru określają lokalną prędkość rozciąganej strugi,  $V(z)$ , uśrednioną po przekroju poprzecznym strugi, lokalną temperaturę,  $T(z)$ , siłę rozciągającą,  $F(z)$ , oraz stopień krystaliczności,  $X(z)$ , w funkcji odległości od filiiery,  $z$ . W przypadku modelu zakładającego ciecz lepkosprężystą występuje dodatkowo równanie określające lokalne ciśnienie hydrostatyczne [14].

Poniżej przedstawiono podstawowe równania matematycznego modelu przędzenia włókien ze stopionego polimeru. Równanie konstytutywne cieczy lepkiej Newtona poddawanej jednoosiowemu, izochorycznemu przepływowi rozciągającemu określa zależność pomiędzy osiowym gradientem prędkości strugi a naprężeniem rozciągającym  $\Delta p$  i przyjmuje następującą postać [14,34]:

$$\frac{dV}{dz} = \frac{1}{3\eta(T, X)} \Delta p \quad (41)$$

gdzie  $\eta$  - lokalna lepkość ścinania, zależna od temperatury,  $T(z)$ , i stopnia krystaliczności,  $X(z)$ .  $dV/dz$  - osiowy gradientem prędkości określający lokalną szybkość rozciągania polimeru.

Wzrost lepkości polimeru spowodowany obniżeniem temperatury lub krystalizacją prowadzi do spadku gradientu prędkości i spłaszczenia się profilu prędkości. Wskutek tego, rozciąganie strugi lokalizuje się w obszarach o mniejszej lepkości, tj. w pobliżu filiiery, gdzie polimer ma wyższą temperaturę i jest amorficzny.

W przypadku cieczy lepkosprężystej Maxwella, równanie reologiczne prowadzi do wyrażenia na gradient prędkości uzależniony również od czasu relaksacji,  $\tau$  [14]

$$\frac{dV}{dz} = \frac{\Delta p}{[3\eta(T, X) - \tau(T, X)\Delta p]} \quad (42)$$

Dłuższy czas relaksacji powoduje, przy zadanym naprężeniu rozciągania,  $\Delta p$ , wzrost lokalnego gradientu prędkości.

Równania konstytutywne w postaci (41) lub (42) przedstawiono z zaniedbaniem efektów zmiany gęstości wskutek zmiany temperatury i stopnia krystaliczności wzdłuż osi procesu. Efekty te są proporcjonalne do gradientu logarytmu gęstości [14] i mogą być zaniedbane jako stosunkowo małe.

Równanie bilansu energii cieplnej dla odcinka strugi o długości różniczkowej  $dz$ , poruszającego się z prędkością lokalną  $V(z)$ , prowadzi do następującego wyrażenia na osiowy gradient temperatury

$$\rho C_p \frac{dT}{dz} = -2\alpha^* \left( \frac{\pi\rho}{WW} \right)^{1/2} (T - T_s) + \rho\Delta h \frac{dX}{dz} + \frac{\Delta p}{V} \frac{dV}{dz} \quad (43)$$

gdzie  $\rho$  - gęstość polimeru w strudze,  $C_p$  - ciepło właściwe,  $\Delta h$  - ciepło krystalizacji jednostki objętości polimeru,  $W$  - wydatek masy,  $F$  - siła napinająca. Pierwszy człon prawej strony równania wynika z konwekcyjnej wymiany ciepła pomiędzy strugą o lokalnej temperaturze  $T$  a powietrzem o temperaturze  $T_s$ .  $\alpha^*$  - współczynnik konwekcyjnej wymiany ciepła. Kolejne człony mają charakter objętościowy i określają wpływ ciepła krystalizacji wynikający z kształtowania się gradientu krystaliczności,  $dX/dz$ , oraz ciepła lepkiego tarcia objętościowego w polimerze o gradiencie prędkości  $dV/dz$  pod naprężeniem rozciągającym  $\Delta p$ .

Efekt cieplny lepkiego tarcia objętościowego może być znaczący w przypadku grubszej strugi polimeru, pod dużym naprężeniem rozciągającym. W przypadku procesów ze standartowymi grubościami przedzionej strugi, ostatni człon we wzorze (43) wnosi niewielki wkład i jest zwykle pomijany, nawet przy dużych szybkościach przedzenia [14]. Główną rolę w kształtowaniu profilu temperatury odgrywa konwekcyjna wymiana ciepła struga-powietrze oraz, w mniejszym stopniu, człon związany z ciepłem krystalizacji.

Współczynnik wymiany ciepła,  $\alpha^*$ , zależy od lokalnej średnicy strugi, jej prędkości oraz temperatury i charakteru ośrodka chłodzącego. W literaturze istnieje szereg różnych wyrażeń określających współczynnik  $\alpha^*$ , wyznaczanych metodami korelacji empirycznych [5,6,106].

Bilans pędu różniczkowego odcinka strugi  $dz$  prowadzi do następującego wyrażenia na osiowy gradient reologicznej siły rozciągającej [14]

$$\frac{dF}{dz} = W \left( \frac{dV}{dz} - \frac{g}{V} \right) + \rho_s C_f V^2 \left( \frac{\pi W}{\rho V} \right)^{1/2} - \pi \frac{d}{dz} (\sigma R) \quad (44)$$

gdzie  $g$  - przyspieszenie grawitacyjne,  $\rho_s$  – gęstość powietrza,  $C_f$  - współczynnik tarcia powierzchniowego struga-powietrze,  $\sigma$  - napięcie powierzchniowe. Z korelacji doświadczalnych wynika, że współczynnik tarcia  $C_f$  wiąże się liczbą Reynoldsa,  $Re=2RV/\nu_s$ , wzorem  $C_f = 0.37Re^{-0.61}$  [107,108], gdzie  $\nu_s$  - lepkość kinematyczna powietrza,  $R$  - lokalny promień strugi wyznaczany z warunku zachowania masy

$$\rho(z)V(z)\pi R^2(z) = W = const \quad (45)$$

gdzie  $W$  - wydatek masy na jedno włókno, stały w procesach stacjonarnych.

Lokalna siła reologiczna  $F(z)$  kontrolowana jest przez siłę napinającą, nadaną przez urządzenie odbiorcze. Składa się na nią siła bezwładności, siła oporu powietrza, siła grawitacji oraz siła napięcia powierzchniowego. Wkład siły bezwładności oraz siły grawitacyjnej do osiowego gradientu siły rozciągającej,  $dF/dz$ , jest proporcjonalny do wydatku masy  $W$  i określony jest pierwszym członem prawej strony wzoru (44). W procesach z pionową zwykle orientacją osi przedzenia, siła grawitacji działa przeciwnie do siły bezwładności. W procesach z prędkościami odbioru rzędu kilku tysięcy metrów na minutę, siła bezwładności dominuje nad siłą grawitacji, która wnosi niewielki wkład [14]. Kolejny człon we wzorze (44) opisuje wkład siły oporu. W zakresie dużych szybkości przedzenia siła oporu powietrza dominuje nad pozostałymi siłami w pobliżu punktu odbioru włókna i odgrywają znaczącą rolę, wraz z siłą bezwładności, w dynamice procesu i kształtowaniu się struktury. Ostatni człon dotyczy siły napięcia powierzchniowego, która zwykle jest pomijana w przedzeniu włókien polimerowych.

Układ równań (41)-(44) stosowany jest przez wielu autorów w modelowaniu przedzenia włókien ze stopionego polimeru, bez krystalizacji w czasie procesu. W przypadku przedzenia ze stopionego PET, w zakresie małych i średnich szybkości przedzenia, krystalizacja jest na tyle powolna, że może być pominięta, a otrzymywane włókna są praktycznie amorficzne [34]. W szybkim przedzeniu włókien PET, z dużymi naprężeniami rozciągającymi, występuje krystalizacja orientowana [22, 109], a równania przedzenia uwzględniają efekty krystalizacji, zarówno w równaniu konstytutywnym (41) lub (42), jak też w równaniu bilansu energii cieplnej (43). Krystalizacja wpływa również, pośrednio, na gradient siły reologicznej (44), poprzez wpływ na gradient prędkości w równaniu konstytutywnym, prędkość strugi oraz wynikające stąd efekty w sile bezwładności i oporze ośrodka.



Quasistatyczne równanie kinetyki krystalizacji, typu Avrami'ego, zastosowane do nieizotermicznego procesu przędzenia włókien prowadzi do następującego wyrażenia na osiowy gradient stopnia krystaliczności [110,111]

$$\frac{dX}{dz} = n(1-X)[- \ln(1-X)] \frac{K_{st}(T, \Delta p)}{V} \quad (46)$$

gdzie  $n$  - wykładnik Avramiego,  $K_{st}$  - funkcja szybkości krystalizacji zależna od lokalnej temperatury,  $T(z)$ , i naprężenia rozciągającego,  $\Delta p(z)$ . Ziabicki w pracach [110,111] zaproponował następujące wyrażenie na tę charakterystykę kinetyczną krystalizacji

$$K_{st}(T, \Delta p) = K_{st}(T, \Delta p = 0) \exp[Af_a^2(\Delta p)] \quad (47)$$

z wykładniczą zależnością od kwadratu czynnika orientacji amorficznej,  $f_a$ , który jest kontrolowany przez naprężenie rozciągające,  $\Delta p$ , i gaussowską zależnością od temperatury  $T$  charakteryzowaną przez funkcję

$$K_{st}(T, \Delta p = 0) = K_{max} \exp\left[-4 \ln 2 \frac{(T - T_{max})^2}{D_{1/2}^2}\right]. \quad (48)$$

w zakresie pomiędzy punktem zeszklenia i topnienia,  $T_g < T < T_m$ . Parametry  $K_{max}$ ,  $T_{max}$  i  $D_{1/2}$  oznaczają maksymalną szybkość krystalizacji, temperaturę w maksimum oraz szerokość połówkową funkcji gaussowskiej.

Czynnik  $A$  we wzorze (47) zwany jest czynnikiem krystalizacji orientowanej, jest parametrem doświadczalnym i określa intensywność krystalizacji orientowanej. W przypadku PET doświadczalnie szacowane wartości czynnika  $A$  leżą w zakresie 200 – 1000 [112,113], co wskazuje na bardzo silny wpływ orientacji molekularnej (naprężenia rozciągającego) na kinetykę krystalizacji orientowanej.

Rozwiązanie układu różniczkowych równań przędzenia wymaga określenia warunków granicznych procesu oraz szeregu charakterystyk materiałowych polimeru. Analityczne rozwiązania układu równań procesu są możliwe jedynie w bardzo uproszczonych przypadkach, bez efektów krystalizacji [102]. Rozwiązanie układu w odniesieniu do procesów zbliżonych do rzeczywistych wymaga jednakże stosowania metod numerycznych.

### 3. Cel i zakres pracy

Z przeprowadzonego przeglądu literatury wynika, że średnia masa cząsteczkowa polimeru wpływa w sposób znaczący na dynamikę procesu przedzenia, głównie na naprężenie rozciągające oraz na kształtowanie się struktury formowanej strugi i odbieranych włókien. Głównie na orientację amorficzną i stopień krystaliczności. Badań doświadczalne przeprowadzone przez innych autorów na przykładzie PET wskazują, że masa cząsteczkowa polimeru wpływa znacząco na zakresy szybkości przedzenia, w których otrzymywane są włókna amorficzne i krystaliczne. Nieliczne istniejące prace dotyczące efektów masy cząsteczkowej w procesach przedzenia są niekompletne i w niektórych wnioskach ze sobą sprzeczne. Wskazuje to na konieczność przeprowadzenia systematycznych badań mających na celu wyjaśnienia charakteru wpływu masy cząsteczkowej, zarówno w zakresie dynamiki przedzenia, jak też kształtowania się struktury włókien. W przeglądzie literatury stwierdzono doświadczalnie znaczący wpływ średniej masy cząsteczkowej polimeru, na przykładzie przedzenia włókien PET, na naprężenie rozciągające oraz na kształtowanie się orientacji molekularnej i krystalizację orientowaną podczas procesu.

Poznanie roli masy cząsteczkowej w dynamice przedzenia i kształtowaniu struktury nabiera znaczenia w przypadku procesów szybkiego przedzenia, gdzie wymienione efekty są szczególnie silne i mogą odgrywać decydującą rolę w dynamice procesu i kształtowaniu się struktury. Znaczenia nabierają też obserwowane efekty masy cząsteczkowej w zrywaniu się włókien, w przypadku bardzo dużych prędkości odbioru, co może mieć znaczenie w określeniu roli masy cząsteczkowej w ograniczeniach procesu przedzenia.

W literaturze brakuje wciąż jakiegokolwiek analizy efektów masy cząsteczkowej w procesach przedzenia włókien przeprowadzonej metodą modelowania komputerowego. Modelowanie matematyczne stało się użyteczną metodą badania różnych zagadnień technologii formowania włókien ze względu na możliwość uzyskiwania małym kosztem wielu informacji w stosunkowo krótkim. Metoda modelowania pozwalała uzyskiwać cenne informacje o roli różnych czynników materiałowych i parametrów procesu w formowaniu włókien.

W niniejszej pracy zastosowano metodę modelowania komputerowego, na przykładzie PET, do systematycznego zbadania roli masy cząsteczkowej polimeru w procesach przedzenia włókien, szczególnie wyraźnej w przypadku użycia wolno krystalizujących polimerów. Masa cząsteczkowa polimeru silnie wpływa na lepkość przedzianej strugi, a w konsekwencji na dynamikę procesu, kształtowanie się struktury i właściwości użytkowe

otrzymywanych włókien. Efekty masy cząsteczkowej w przędzeniu ze stanu stopionego, przedstawione w pracach doświadczalnych cytowanych w przeglądzie literatury, są stosunkowo słabo zbadane, a nieliczne prace nie mają charakteru badań systematycznych. Szczególnie dotyczy to procesów z użyciem dużych sił rozciągających, gdzie szczególnego znaczenia nabiera krystalizacja orientowana podczas przędzenia.

Celem pracy jest uzyskanie, metodą modelowania komputerowego, wniosków dotyczących wpływu masy cząsteczkowej na dynamikę przędzenia włókien ze stopionego polimeru krystalizującego oraz na kształtowanie się ich struktury. Przy użyciu tej metody podjęta jest próba oceny efektów masy cząsteczkowej w dość złożonym procesie przędzenia ze stopionego polimeru, z uwzględnieniem krystalizacji orientowanej, zachodzącej w wolno krystalizujących polimerach przy odpowiednio dużym naprężeniu rozciągającym. Dotyczy to w szczególności:

- 1) scharakteryzowania wpływu masy cząsteczkowej na osiowe profile prędkości przędzonej strugi polimeru, prędkości rozciągania, temperatury, siły reologicznej, naprężenia rozciągającego, oraz na krystalizację orientowaną w pełnym zakresie szybkości przędzenia,

- 2) określenia roli masy cząsteczkowej w kształtowaniu się orientacji molekularnej segmentów amorficznych łańcuchów polimeru oraz stopnia krystaliczności wzdłuż osi przędzenia oraz w punkcie odbioru zestalonego włókna,

- 3) zbadanie wpływu masy cząsteczkowej na zakresy szybkości przędzenia, w których otrzymywane jest włókno amorficzne lub częściowo krystaliczne, oraz na ograniczenia szybkości przędzenia wynikające ze zrywania się włókien przy dużych prędkościach odbioru i na zakresy dostępnych grubości włókien.

Obliczenia modelowe polegające na rozwiązaniu układu równań różniczkowych zwyczajnych, pierwszego rzędu określających osiowe profile prędkości, temperatury, siły napinającej i stopnia krystaliczności przy zadanych warunkach brzegowych, przeprowadzono przy użyciu procedury numerycznej Runge-Kutta piątego rzędu [114] na przykładzie PET. Efekty masy cząsteczkowej dyskutowano zakładając konstytutywne równanie reologiczne krystalizującej lepkiej cieczy Newtona.

Podjęte badania mają znaczenie poznawcze, ale mogą też dostarczyć wniosków o charakterze praktycznym do celów projektowania i optymalizacji technologicznych procesów przędzenia włókien ze stopionych polimerów. Praca ma również na celu wniesienie wkładu w zbudowanie bardziej kompletnego modelu procesu przemysłowego opartego na mierzalnych charakterystykach materiałowych.

#### 4. Charakterystyka modelu przędzenia włókien ze stopionego polimeru

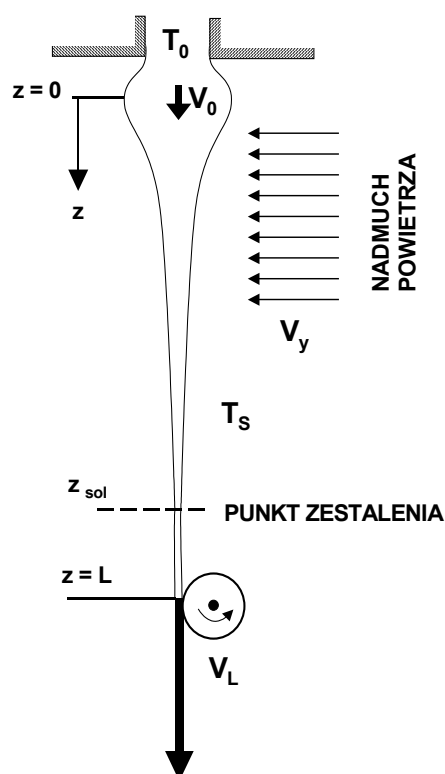
Analizę efektów masy cząsteczkowej w przędzeniu włókien ze stopionego polimeru podjęto w tej pracy z zastosowaniem metody matematycznego modelowania procesu. Do tego celu zaadoptowano istniejący ogólny model przędzenia włókien ze stopionego polimeru [33] wprowadzając uzależnienie lepkości od masy cząsteczkowej polimeru. Badane efekty masy cząsteczkowej dotyczą dynamiki procesu i przemian struktury zachodzących podczas procesu przędzenia i wynikają z uzależnionych właściwości reologicznych polimeru od masy cząsteczkowej. Zastosowano model pojedynczej strugi, który pozwala dyskutować wpływ masy cząsteczkowej w sposób izolowany od innych efektów wynikających z oddziaływania włókien w wiązce.

W procesie modelowym stopiony polimer, o temperaturze powyżej równowagowej temperatury topnienia, wyłaczany jest stacjonarnie, ze stałym wydatkiem masy, przez cienki cylindryczny otwór filiiery i poddawany rozciąganiu i chłodzeniu poprzecznym nadmuchem powietrza o temperaturze pokojowej. W przypadku PET, temperatura początkowa stopu wynosi około 300°C, a temperatura zestalonego włókna w punkcie odbioru około 20°C, około 50 stopni poniżej temperatury zeszklenia polimeru. Wypływająca struga polimeru jest rozciągana ze znaczną szybkością wskutek nawijania włókna na bęben odbierający, z prędkością znacznie większą od prędkości polimeru w punkcie wypływu.

W badaniach modelowych zwykle dyskutowany jest wpływ prędkości odbioru, a także warunków termicznych zastosowanych na osi procesu. W niniejszej pracy poddano dyskusji wpływ masy cząsteczkowej polimeru w modelowaniu dynamiki przędzenia włókien ze stopionego polimeru i kształtowania się struktury podczas procesu na przykładzie przędzenia włókien PET.

Bezpośrednio po wypływie polimeru z otworu filiiery, w krótkim przyfilierowym zakresie osi przędzenia występuje spęcznienie strugi wskutek relaksacji naprężeń ścinających powstałych podczas przepływu przez filierę. Powszechnie przyjmuje się, że poniżej krótkiej strefy spęcznienia, począwszy od punktu początkowego  $z = 0$  (rysunek 18), występuje wyłącznie przepływ rozciągający, z monotonicznym zwężaniem się strugi towarzyszącym wzrostowi prędkości polimeru do wartości końcowej,  $V_L$ , w punkcie odbioru,  $z = L$ , znacznie większej od wartości początkowej,  $V_0$ . Zestalenie się strugi we włókno następuje w wyniku zeszklenia lub krystalizacji polimeru w pewnym punkcie pośrednim między punktami wypływu i odbioru,  $z_{sol}$ . Począwszy od punktu zestalenia, prędkość włókna jest stała, równa

prędkości odbioru,  $V_L$ , jeśli przyjąć, że nie występuje deformacja plastyczna zestalonego włókna przed punktem odbioru.



Rys. 18. Schemat przedzenia włókna z pojedynczej strugi polimeru.  $T_0$ ,  $V_0$  – temperatura i prędkość początkowa,  $V_L$  – prędkość odbioru,  $T_s$  – temperatura powietrza,  $V_y$  – prędkość poprzecznego nadmuchu powietrza,  $L$  – długość osi przedzenia.

Przedzenie włókien ze stopionego polimeru odbywa się w warunkach silnie nieizotermicznych, z szybkością chłodzenia rzędu tysięcy stopni na sekundę. Zestalenie się polimeru następuje wskutek intensywnej wymiany ciepła pomiędzy formowaną strugą a ośrodkiem chłodzącym, którym zwykle jest powietrze o temperaturze pokojowej. W przypadku zestalenia się strugi w wyniku krystalizacji mamy do czynienia z intensywną krystalizacją orientowaną polimeru, zachodzącą na osi przedzenia w warunkach nieizotermicznych w bardzo krótkim czasie rzędu  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  sekundy. Charakter zestalenia się strugi oraz struktura polimeru w punkcie zestalenia zależą nie tylko od warunków termicznych procesu, intensywności chłodzenia i dynamiki kształtującej naprężenia w strudze, ale także od średniej masy cząsteczkowej, która wpływa na lepkość polimeru.

Szczegółowa analiza procesów przędzenia w różnych warunkach, raz ich modelowania, przedstawiona jest w pracach Ziabickiego [34,125], Petrie [103], White'a [126] i Denna [127]. Przędzenie włókien jest procesem stacjonarnym, gdzie warunkiem zachowania stacjonarności jest stacjonarność wypływu stopu z otworu filiiery, określona stałym wydatkiem masy w jednostce czasu, oraz stałość warunków termicznych i prędkości odbioru włókna. W literaturze brakuje jednakże opracowań dotyczących wpływu masy cząsteczkowej w modelowaniu procesów przędzenia włókien.

Numeryczna analiza procesu przędzenia przeprowadzona przez Kase [7] oraz badania doświadczalne Whipple'a i Hilla [128] pokazały, że radialny rozkład składowej osiowej prędkości na przekroju poprzecznym strugi jest bardzo bliski rozkładowi jednorodnemu, o płaskim profilu, z pomijalnym radialnym gradientem. Proces przędzenia traktowany jest zwykle jako jednoosiowy przepływ rozciągający, z jednorodnym radialnym rozkładem prędkości polimeru, równej prędkości średniej na przekroju poprzecznym strugi. W badaniach dynamiki procesu, radialny gradient prędkości jest zwykle pomijany wzdłuż całej osi procesu [34]. Proces przędzenia zachodzi pod wpływem osiowego gradientu prędkości określającego lokalną szybkość rozciągania polimeru.

Założenie cienkiej strugi, szeroko stosowane w modelowaniu przędzenia włókien pozwala również na zaniechanie radialnego gradientu temperatury [103]. W przeciwieństwie do wykazanego w literaturze płaskiego profilu prędkości [7,128], nie ma ogólnego uzasadnienia dla przyjęcia jednorodnego radialnego rozkładu temperatury na przekroju poprzecznym strugi. Założenie takie jest uzasadnione w przypadku procesów z cienką strugą polimeru lub w przypadku dużego przewodnictwa cieplnego przędzonej cieczy, np. w przypadku metali. Radialny rozkład temperatury jest zaniebdywany, w sposób oczywisty, w modelach stosujących temperatury uśrednione po całym przekroju poprzecznym strugi.

Rozwiązania technologiczne procesów przędzenia wymagają spełnienia warunku stacjonarności. W ustalonym zewnętrznym układzie współrzędnych, stacjonarność procesu oznacza zerowanie się pochodnych cząstkowych prędkości i temperatury względem czasu,  $t$ , w każdym punkcie osi przędzenia

$$\frac{\partial V}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (49)$$

Warunki te nie są spełnione w przypadku różnego rodzaju niestabilności [133].

Założenia cienkiej strugi oraz stacjonarności procesu, fizycznie uzasadnione i zwykle przyjmowane w typowych procesach przędzenia, redukują model matematyczny do zagadnienia jednowymiarowego, z odległością osiową od filiiery jako jedyną zmienną niezależną,  $z$ . Typowe modele przędzenia przyjmują prędkość osiową strugi,  $V(z)$ , i średnią temperaturę na przekroju poprzecznym,  $T(z)$ , jako funkcje jednej zmiennej  $z$ , określającej położenie na osi procesu.

W celu spełnienia warunków stacjonarności przyjmuje się stałą temperaturę początkową,  $T_0 = const$ , w punkcie początkowym  $z = 0$ , oraz stałą szybkość podawania masy,  $W = const$ , kontrolującą stałą prędkość początkową

$$V_0 = \frac{W}{\pi R_0^2 \rho_0} = const \quad (50)$$

gdzie  $R_0$  jest promieniem otworu filiiery,  $\rho_0$  - gęstością wypływającego polimeru. Odbiór zestalonego włókna odbywa się ze stałą prędkością  $V_L$  w punkcie końcowym osi przędzenia w odległości  $L$  od filiiery,  $z = L$ .

W procesach przędzenia ze stanu stopionego nie występuje wymiana masy pomiędzy strugą a otoczeniem gazowym, zwykle powietrzem. W związku z tym, w stacjonarnym modelu przędzenia przyjmuje się, że w każdym punkcie osi  $z$  spełnione jest prawo zachowania masy strugi

$$\pi R^2(z) \rho(z) V(z) = W = const. \quad (51)$$

gdzie  $R(z)$  - lokalny promień strugi,  $V(z)$  - lokalna prędkość,  $\rho(z)$  - lokalna gęstość polimeru. Prawo zachowania masy (51) określa związek pomiędzy lokalną prędkością polimeru,  $V(z)$ , i lokalnym promieniem strugi,  $d(z)$ .

Warunek zachowania masy (51) określa średnicę odbieranego włókna,  $d_L$ , malejącą ze wzrostem prędkości odbioru,  $V_L$ , zgodnie ze wzorem

$$d_L = 2 \left( \frac{W}{\pi \rho_L} \right)^{1/2} \frac{1}{V_L^{1/2}} \quad (52)$$

gdzie  $\rho_L$  - gęstość odbieranego włókna.

W matematycznym modelowaniu przędzenia zwykle badane są procesy z ustalonym wydatkiem masy,  $W$ , co dla różnych prędkości odbioru prowadzi do malejącej średnicy włókien ze wzrostem prędkości odbioru (wzór (51)).

Dla zapewnienia stałości średnicy odbieranych włókien,  $d_L$ , w przypadku różnych prędkości odbioru, należy założyć wydatek masy proporcjonalny do prędkości odbioru

$$W = C_W V_L \quad (53)$$

Średnica odbieranego włókna jest wtedy stała, niezależnie od  $V_L$  i wynosi

$$d_L = 2 \left( \frac{C_W}{\pi \rho_L} \right)^{1/2} = const \quad (54)$$

gdzie  $C_W$  jest stałą dla klasy procesów prowadzących do określonej grubości włókien. W klasie procesów ze stałą grubością odbieranych włókien, prędkość początkowa  $V_0$  jest proporcjonalna do prędkości odbioru  $V_L$  zgodnie ze wzorem

$$V_0 = \frac{C_W}{\pi R_0^2 \rho_0} V_L = \frac{\rho_L}{\rho_0} \left( \frac{d_L}{d_0} \right)^2 V_L \quad (55)$$

Prędkości odbioru przyjmują zwykle wartości w zakresie od kilkuset do kilku tysięcy metrów na minutę. Pomiedzy punktami wypływu,  $z = 0$ , i odbioru,  $z = L$ , ciecz polimerowa podlega deformacji rozciągającej, chłodzeniu i zestaleniu wskutek zeszklenia lub krystalizacji. Warunki termiczne i dynamiczne procesu wpływają na kształtowanie się orientacji molekularnej i stopnia krystaliczności wzdłuż osi przędzenia. Długość osi przędzenia leży zwykle w zakresie 2-5 metrów.

Struga polimeru jest chłodzona poprzecznym nadmuchem powietrza, zwykle o temperaturze pokojowej. Polimery o długim czasie relaksacji, jak np. poliolefiny, są często przędzone z zastosowaniem dodatkowego grzania na osi procesu w celu poprawy ich przędzalności. W przypadku typowych polimerów włóknotwórczych, tj. poliestrów i poliamidów, czas relaksacji w stanie stopionym jest stosunkowo krótki, rzędu  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  sekundy i w modelowaniu procesu przędzenia w przypadku takich polimerów zaniedbuje się zwykle efekty lepkości.



#### 4.1. Dynamika procesu i równanie konstytutywne

Rozciąganie cieczy polimerowej w procesie przedzenia następuje pod wpływem lokalnego naprężenia rozciągającego,  $\Delta p(z)$ , działającego na przekrój poprzeczny strugi w każdym punkcie osi  $z$  i odgrywającego główną rolę w dynamice procesu oraz kształtowaniu się struktury włókna [33]. Lokalna szybkość rozciągania strugi kontrolowana jest lokalnymi właściwościami reologicznymi polimeru.

Równanie równowagi pomiędzy lokalną siłą rozciągającą w punkcie  $z$ ,  $\pi R^2(z)\Delta p(z)$ , zwaną też siłą reologiczną wynikającą z naprężenia rozciągającego na przekroju poprzecznym strugi, a pozostałymi siłami w procesie sformułował Ziabicki [34]

$$\pi R^2(z)\Delta p(z) = F_L + \pi g \int_z^L \rho(z)R^2(z)dz - W[V_L - V(z)] - 2\pi \int_z^L p_{zr}(z)R(z)dz - \pi\alpha [R(z) - R_L] \quad (56)$$

gdzie  $F_L$  jest siłą odbioru włókna przyłożoną przez urządzenie odbiorcze w punkcie  $z = L$ , stałą w procesach stacjonarnych,  $F_L = const$ . Drugi człon prawej strony wzoru (56) określa siłę grawitacyjną działającą na przekrój poprzeczny strugi w punkcie  $z$ , pochodzącą od części strugi poniżej tego punktu. Siła odbioru i siła grawitacyjna podwyższają wartość siły reologicznej, a pozostałe siły, tj. siły bezwładności, oporu powietrza i napięcia powierzchniowego, obniżają jej wartość. Siła oporu powietrza wynika ze składowej ścinającej tensora naprężeń,  $p_{zr}$ , na granicy struga – ośrodek, stycznej do powierzchni strugi w kierunku osiowym.

W procesach z dużymi prędkościami odbioru, większego znaczenia nabierają siła bezwładności oraz siła oporu powietrza. Siła napięcia powierzchniowego może odgrywać większą rolę w przedzeniu włókien metali. W przypadku polimerów efekt ten jest niewielki i zwykle jest pomijany [34].

Przepływ cieczy polimerowej pod działaniem naprężeń reprezentowanych przez tensor naprężeń  $\sigma$  opisują równania konstytutywne cieczy lepkosprężystych mające postacie różniczkowe lub całkowite [129]. W procesach stacjonarnych, w każdym punkcie na osi przedzenia spełniony jest warunek

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 0 \quad (57)$$

W przypadku PET używanego do formowania włókien powszechnie przyjmuje się równanie konstytutywne lepkiej cieczy Newtona, z lepkością ścinania  $\eta$ , w postaci

$$\mathbf{p} = 2\eta\nabla\mathbf{V} \quad (58)$$

gdzie  $\mathbf{p}$  oznacza tensor naprężeń w polimerze kształtującego się pod wpływem deformacji

$$\mathbf{p} = \boldsymbol{\sigma} + p_0 \mathbf{I} \quad (59)$$

gdzie  $p_0$  - ciśnienie atmosferyczne,  $\nabla\mathbf{V}$  oznacza tensor gradientu prędkości,  $\mathbf{I}$  – tensor jednostkowy.

W zakresie szybkości rozciągania stosowanych w przypadku przędzenia włókien PET, lepkość ścinania,  $\eta$ , jest praktycznie niezależna od szybkości deformacji i może być przyjęta jako stała w przypadku określonej masy cząsteczkowej i temperatury [76, 145].

Tensor gradientu prędkości w przypadku jednoosiowego przepływu rozciągającego, w kierunku osi  $Z$  kartezjańskiego układu współrzędnych, ma symetrię jednoosiową i przyjmuje postać

$$\nabla\mathbf{V} = \nabla\mathbf{V}^T = \begin{bmatrix} q_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & q_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & q_{zz} \end{bmatrix} \quad (60)$$

gdzie  $q_{xx} = q_{yy} = \partial V_x / \partial x$ ,  $q_{zz} = \partial V_z / \partial z$  są osiowymi składowymi tensora gradientu prędkości określającymi szybkości rozciągania w kierunku poszczególnych osi.  $q_{zz}$  określa szybkość rozciągania w kierunku osi  $Z$ .

Równość gradientów prędkości w kierunkach prostopadłych do kierunku rozciągania,  $q_{xx} = q_{yy}$ , wynika z jednoosiowej symetrii procesu. Przy założeniu procesu izochorycznego,  $\text{div}\mathbf{V} = 0$ , spełniony jest związek

$$\text{tr}\nabla\mathbf{V} = 2q_{xx} + q_{zz} = 0 \quad (61)$$

Stąd też, szybkości rozciągania polimeru w kierunku prostopadłym do osi  $z$  procesu są ujemne

$$q_{xx} = q_{yy} = -\frac{1}{2}q_{zz} \quad (62)$$

W przypadku przedzenia ze stopu PET, ciecz polimerowa jest chłodzona od temperatury wypływającego stopu około 300°C do temperatury pokojowej i może podlegać częściowej krystalizacji orientowanej, wskutek czego gęstość polimeru wzrasta o 10-15%. Prowadzi to do nieznacznego odchylenia od równania (62). Jednakże, efekty nieizochoryczności są niewielkie [14] i są w pracy pominięte, w porównaniu ze znacznymi efektami w lepkości wynikającymi z chłodzenia, krystalizacji i masy cząsteczkowej użytego polimeru.

Krystalizacja silnie ogranicza płynność polimeru, a jego zestalenie wskutek krystalizacji następuje przy stosunkowo niskim stopniu krystaliczności, rzędu kilku, kilkunastu procent [35,36]. Tak więc w zakresie zmiennej  $z$ , w którym polimer jest płynny, stopień krystaliczności jest niewielki i efekty nieizochoryczności w składowych tensora gradientu prędkości (60) mogą być pominięte. W modelu procesu przyjęto izochoryczną deformację polimeru w każdym punkcie  $z$  osi przedzenia.

W przypadku PET, w modelowaniu dynamiki przedzenia powszechnie przyjmuje się równanie konstytutywne cieczy lepkiej Newtona, a odchylenie wyników od przewidywań modeli z zastosowaniem równania konstytutywnego cieczy lepkosprężystej są niewielkie [131]. Powszechnie przyjmuje się, że w przypadku PET reologia polimeru na osi przedzenia kontrolowana jest lokalną lepkością polimeru [8,14,15,34,125]. Poprawność założenia lepkiej cieczy Newtona w przypadku przedzenia włókien PET znajduje potwierdzenie w pracach doświadczalnych [90,105], gdzie badano lokalną lepkość rozciąganej strugi stopionego polimeru. Stwierdzono tam zgodność lokalnej lepkości polimeru z lepkością newtonowską mierzoną w warunkach laboratoryjnych, w różnych temperaturach.

W poliolefinach, w przypadku rozciągania wysoko polidispersyjnego stopionego polietylenu stwierdzono występowanie znacznych efektów lepkosprężystych [132]. Efekty lepkosprężyste w formowaniu włókien z takich polimerów dyskutowane były przez wielu autorów w pracach [103, 111, 116,134, 135].

W związku z jednosiową symetrią procesu przedzenia, tensor naprężeń przyjmuje symetrię jednoosiową ze składowymi:  $p_{zz}$  - naprężenie rozciągające wzdłuż osi procesu,  $p_{xx} = p_{yy}$  - składowe prostopadłe

$$\mathbf{p} = \begin{bmatrix} p_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & p_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & p_{zz} \end{bmatrix} \quad (63)$$

Składowe  $p_{zz}$  i  $p_{xx}$  można wyrazić przez naprężenie rozciągające,  $\Delta p = p_{zz} - p_{xx}$ , oraz przez ciśnienie hydrostatyczne,  $p_h = -(2p_{xx} + p_{zz})/3$ . Wtedy, w przypadku jedoosiowego rozciągania, równanie konstytutywne lepkiej cieczy Newtona sprowadza się do układu dwóch równań skalarnych

$$\Delta p = 3\eta q_{zz} \quad (64)$$

$$p_h = 0 \quad (65)$$

z lepkością rozciągania  $3\eta$ , zwaną też lepkością Troutona. Równania (64, 65) są równaniami konstytutywnymi stosowanymi w modelowaniu procesów przedzenia włókien PET.

Składowa osiowa  $V_z(z)$  lokalnej prędkości polimeru oznaczona jest dalej w pracy przez  $V(z)$  i nazywana lokalną osiową prędkością strugi, a szybkość rozciągania strugi wyznaczona jest przez osiowy gradient tej prędkości,  $q_{zz} = \partial V / \partial z$ . Przy zastosowaniu tych oznaczeń, równanie (64) prowadzi do następującego wyrażenia na osiowy gradient prędkości polimeru

$$\frac{dV}{dz} = \frac{\Delta p}{3\eta} \quad (66)$$

gdzie pochodne cząstkowe zastąpione są pochodnymi zwyczajnymi  $d/dz$ , z uwagi na stacjonarny, jednowymiarowy charakter procesu względem jednej zmiennej osiowej  $z$ .

## 4.2. Lokalna lepkość polimeru

Lokalna lepkość polimeru,  $\eta(z)$ , zależy od lokalnej temperatury strugi,  $T(z)$ , lokalnego stopnia krystaliczności,  $X(z)$ , oraz od średniej masy cząsteczkowej polimeru. Przy założeniu cienkiej strugi zaniedbano radialny rozkład temperatury w strudze [14] i przyjęto lokalną, średnią temperaturę na przekroju poprzecznym w punkcie  $z$ . Wtedy lepkość polimeru rozpatrywana jest jako funkcja jednej zmiennej  $z$

$$\eta(z) = \eta(T(z), X(z); M_{\eta}) \quad (67)$$

i zależy od zmiany temperatury i krystaliczności wzdłuż osi procesu. Zakłada się, że masa cząsteczkowa nie ulega zmianie w procesie, a lepkość polimeru zależy od średniej lepkościowej masy cząsteczkowej polimeru,  $M_{\eta}$ , parametrycznie. Osiowy profil lepkości

strugi, wynikający z osiowych profili temperatury i stopnia krystaliczności, odgrywa decydującą rolę w dynamice procesu formowania i kształtowaniu się struktury [14,16,102]. Wpływ na występowanie tych efektów ma też średnia masa cząsteczkowa polimeru, jako parametr procesu.

Nieliniowe efekty wynikające z zależności lepkości od szybkości rozciągania,  $\partial\eta/\partial z$ , są w równaniu konstytutywnym (64) mogą być pominięte jako niewielkie [14], w stosunku do silnego wzrostu lepkości w wyniku obniżenia temperatury,  $\partial\eta/\partial T$ , i krystalizacji,  $\partial\eta/\partial X$ , wzdłuż osi formowania

$$\left| \frac{\partial\eta}{\partial q_{zz}} \frac{\partial q_{zz}}{\partial z} \right| \ll \left| \frac{\partial\eta}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} \right| \quad (68)$$

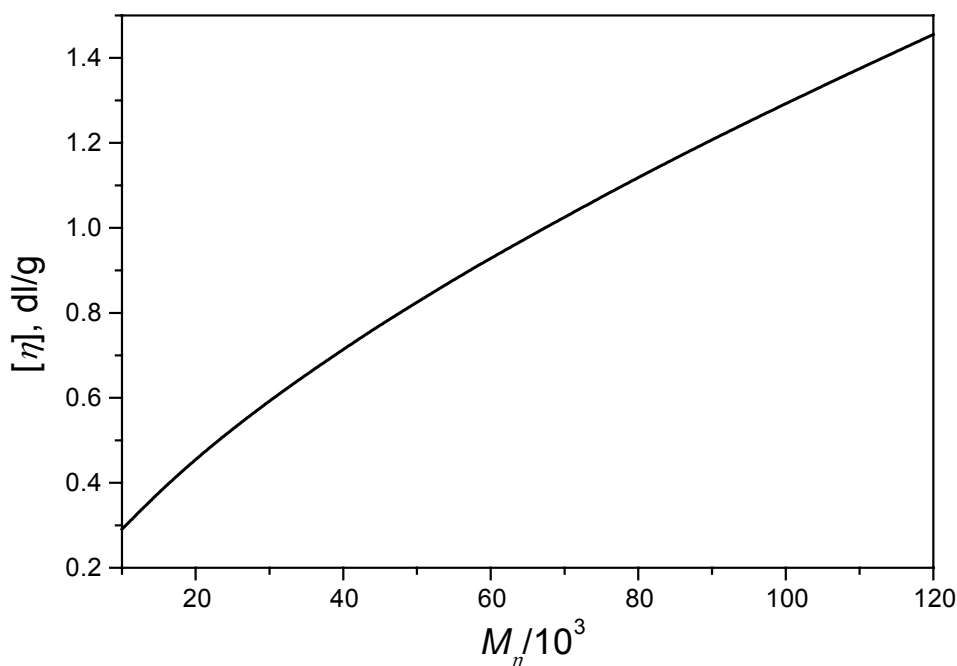
$$\left| \frac{\partial\eta}{\partial q_{zz}} \frac{\partial q_{zz}}{\partial z} \right| \ll \left| \frac{\partial\eta}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial z} \right| \quad (69)$$

W badaniach doświadczalnych oraz w matematycznym modelowaniu procesów przedzenia ze stopionego polimeru, średnią masę cząsteczkową charakteryzuje zwykle lepkość istotna,  $[\eta]$ . Związek pomiędzy  $[\eta]$  i średnią lepkościową masą cząsteczkową,  $M_\eta$ , określa wzór Marka-Houwinka (10).

W obliczeniach modelowych, w przypadku przedzenia włókien PET, przyjęto zależność lepkości istotnej  $[\eta]$  od masy cząsteczkowej  $M_\eta$  wyznaczoną przez Berkowitza [26] (rysunek 19) w postaci

$$[\eta] = 7.44 \times 10^{-4} M_\eta^{0.648} \quad (70)$$

gdzie  $[\eta]$  wyrażone jest w dl/g. W procesach przedzenia włókien PET stosuje się polimer o lepkości istotnej w zakresie 0.4-0.9 dl/g, co według wzoru (70) odpowiada masie cząsteczkowej  $M_\eta$  w zakresie 16,000 - 57,000.



Rys. 19. Lepkość istotna polimeru,  $[\eta]$ , w zależności od średniej lepkościowej masy cząsteczkowej,  $M_\eta$ , wyznaczone dla PET ze wzoru (10).  $K = 7.44 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.648$  [26].

Największe znalezione w literaturze wartości masy cząsteczkowej  $M_\eta$ , w przypadku włókien formowanych komercyjnie, odpowiadają lepkości istotnej w zakresie 1.3 - 1.6 dl/g [137]. Badania modelowe wpływu masy cząsteczkowej przeprowadzono w niniejszej pracy w zakresie lepkości istotnej PET 0.4 - 1.4 dl/g, co według wzoru (70) odpowiada średniej lepkościowej masie cząsteczkowej  $M_\eta$  w zakresie 16,000 - 112,000. Dolna granica tego zakresu dotyczy polimeru już o strukturze splątanej, gdzie stosunek średniej masy cząsteczkowej do średniej masy cząsteczkowej subłańcuchów pomiędzy splątaniem wynosi ponad cztery, tj. 16000/3500.

Przejście charakteru zależności lepkości stopionego polimeru od masy cząsteczkowej od zależności typu Rouse'a, z wykładnikiem jeden, do zależności z wykładnikiem 3.4 odpowiedzialnym za efekty splątań, zachodzi dla masy cząsteczkowej polimeru odpowiadającej dwu-, trzykrotnej masie cząsteczkowej subłańcuchów pomiędzy sąsiednimi splątaniem. Stąd też, lepkość polimeru w przyjętym zakresie lepkości istotnej,  $[\eta] \geq 0.4$  dl/g, opisywana jest zależnością z wykładnikiem 3.4 odzwierciedlającą efekty splątań.

Temperaturowa zależność lepkości ścinania opisywana jest zależnością typu Arrheniusa, z energią aktywacji  $E_a$  wynoszącą w przypadku PET ok. 13 kcal/mol, niezależną

od masy cząsteczkowej polimeru [34,77,90,138]. Lin i Hauenstein [90] wyznaczyli doświadczalnie wartość  $E_a$ , dobrze charakteryzującą zależność lokalnej lepkości stopionego PET od temperatury w procesach przędzenia ze stanu stopionego. Dutta i Nadkarni [77], na podstawie korelacji doświadczalnych podali zależność lepkości ścinania stopionego PET od lepkości istotnej  $[\eta]$  w postaci z arrheniusowską zależnością od temperatury:

$$\eta_{melt} = 9.76 \times 10^{-3} [\eta]^{5.2893} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (71)$$

gdzie lepkość wyrażona jest w Pa·s, lepkość istotna  $[\eta]$  w dl/g, energia aktywacji  $E_a/k = 6923.7$ ,  $T$  – temperatura Kelvina,  $k$  - stała Boltzmannna. Wzór (71) jest zgodny z doświadczalnymi wartościami lepkości PET o różnych wartościach  $[\eta]$  wziętych z szeregu różnych prac [20]. Przykładowo, w przypadku PET o lepkości istotnej  $[\eta] = 0.6$  dl/g wzór (71) przewiduje lepkość ścinania w temperaturze 300°C (573K)  $\eta_{melt} = 115.8$  Pa·s.

Wzory (70) i (71) prowadzą do zależności lepkości ścinania od średniej masy cząsteczkowej z wykładnikiem 3.427, zgodnym z obserwacjami doświadczalnymi dla polimerów o splecionej strukturze makrocząsteczek łańcuchowych

$$\eta_{melt} = 2.769 \times 10^{-19} M_\eta^{3.427} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (72)$$

Efektem termicznym krystalizacji polimeru jest wzrost temperatury polimeru w wyniku ciepła krystalizacji i odpowiadający mu spadek lepkości polimeru. Znaczenie tego efektu jest jednakże, niewielkie w porównaniu z silniejszym wpływem krystalizacji na wzrost lepkości wskutek tworzenia się struktury żelu z fizycznymi węzłami. Powstające fizyczne węzły, w postaci kryształów, pomiędzy makrocząsteczkami polimeru zmieniają właściwości reologiczne polimeru w całym zakresie przemiany, od amorficznej cieczy do częściowo krystalicznego stanu stałego. Proces zestalania się polimeru w wyniku krystalizacji rozpatrywany jest przez szereg autorów jako żelowanie [35,36], gdzie obszary krystaliczne traktowane są jako fizyczne węzły żelu.

Wpływ stopnia krystaliczności na lepkość polimeru przyjęto w postaci zaproponowanej przez Ziabickiego [40], wyprowadzonej na gruncie modelu reologii polimeru podlegającego sieciowaniu

$$\eta(T, X) = \eta_{melt}(T) \frac{1}{(1 - X / X^*)^\alpha} \quad (73)$$

z dwoma parametrami materiałowymi,  $X^*$  - krytycznym stopniem krystaliczności, przy którym lepkość dąży do nieskończoności i następuje zestalenie się polimeru, oraz  $\alpha$  - wykładnikiem krytycznym procesu.

Podobnego charakteru zależności otrzymali Del Gado i in. [41] na podstawie teoretycznej analizy procesu żelowania z zastosowaniem modelu zarodkowania powstających węzłów, która doprowadziła do podobnego opisu procesu w ujęciu parametrów krytycznych.

Badania doświadczalne reologii polimerów podczas krystalizacji, przeprowadzone przez innych autorów [39], wskazują podobny charakter zależności, z hiperbolicznym wzrostem lepkości do nieskończoności przy wzroście stopnia krystaliczności do pewnej wartości krytycznej. Silny wzrost lepkości w pobliżu tej wartości charakteryzowany jest wykładnikiem krytycznym  $\alpha$ . Jednakże brakuje wciąż wiarygodnych danych i systematycznych pomiarów doświadczalnych pozwalających określić charakter zależności i wartości tych parametrów.

W modelowaniu procesu przedzenia stosowane są też inne, znacznie różniące się między sobą, zależności lepkości od stopnia krystaliczności [39,98,141], a ich wybór ma charakter dowolny i nie jest poparty znaczącymi danymi doświadczalnymi. Zbudowanie poprawnych modeli reologii polimerów z efektami krystalizacji wciąż wymaga przeprowadzenia systematycznych, złożonych badań doświadczalnych.

W niniejszej pracy, do opisu wzrostu lepkości w funkcji lokalnej temperatury polimeru,  $T(z)$ , i stopnia krystaliczności,  $X(z)$ , przyjęto jest wzór (73), z parametrami  $X^* = 0.1$  i  $\alpha = 1$  [40]. Te same wartości parametrów stosowane były również przez innych autorów [14-16,124] w modelowaniu przedzenia włókien PET.

Lepkość krystalizującego polimeru w silnie nieizotermicznych warunkach przedzenia włókien ze stopu PET przyjęto w postaci iloczynu trzech funkcji,  $a_M$ ,  $a_T$ ,  $a_X$ , określających, kolejno, wpływ średniej masy cząsteczkowej, temperatury i stopnia krystaliczności polimeru

$$\eta(T, X; [\eta]) = \eta_0 a_M([\eta]) a_T(T) a_X(X) \quad (74)$$

Związek między  $[\eta]$  i średnią lepkościową masą cząsteczkową określa wzór (70). Funkcje  $a_M$ ,  $a_T$ ,  $a_X$  znormalizowano względem lepkości odniesienia,  $\eta_0$ , polimeru amorficznego o lepkości istotnej  $[\eta]_0$ , w określonej temperaturze  $T_0$  powyżej równowagowej

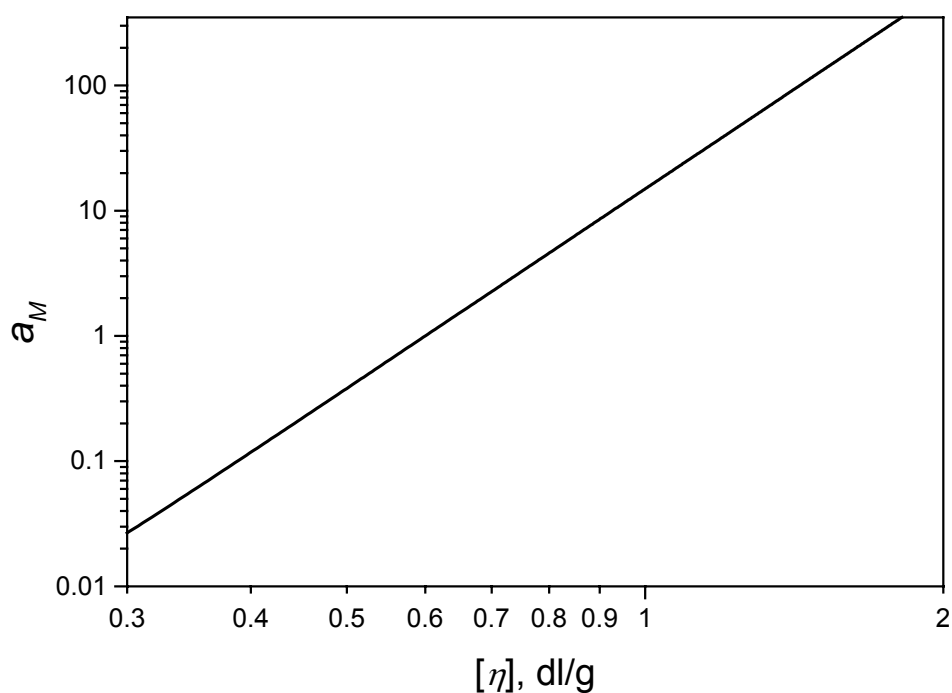


temperatury topnienia,  $T_0 > T_m^0$ . W modelowaniu procesu przyjęto temperaturę topnienia PET  $T_m^0 = 553\text{K}$  [14,16]. Lepkość odniesienia  $\eta_0$  we wzorze (74) przyjęto dla temperatury  $T_0 = 573\text{K}$  dla polimeru o lepkości istotnej  $[\eta]_0 = 0.6\text{ dl/g}$ , która odpowiada średniej lepkościowej masie cząsteczkowej  $M_\eta \approx 30,000$ . Według wzoru (71), przyjęta lepkość odniesienia wynosi  $\eta_0 = 115.8\text{ Pa}\cdot\text{s}$ .

Funkcja  $a_M([\eta])$  określająca wpływ średniej masy cząsteczkowej na lepkość przyjmuje, zgodnie ze wzorem (71) dla PET, postać

$$a_M([\eta]) = \left( \frac{[\eta]}{[\eta]_0} \right)^{5.2893} \quad (75)$$

i przedstawiona jest na rysunku 20.



Rys. 20. Funkcja  $a_M$  w zależności od lepkości istotnej polimeru,  $[\eta]$ , obliczona dla PET wg wzoru (75). Lepkość istotna odniesienia  $[\eta]_0 = 0.6\text{ dl/g}$ .

Funkcja  $a_T(T)$  z arrheniusowską zależnością od temperatury przyjmuje, wg. wzoru (71) dla PET, postać

$$a_T(T) = \exp\left[\frac{E_a}{k}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (76)$$

gdzie  $E_a/k = 6923.7\text{K}$  [77].

W przypadku przyjęcia temperaturowej zależności lepkości polimeru wg wzoru WLF, funkcja ta przyjmuje postać [147]

$$a_T(T) = \frac{T}{T_0} \exp\left[-17.44\left(\frac{T - T_g}{T - T_g + 51.6} - \frac{T_0 - T_g}{T_0 - T_g + 51.6}\right)\right] \quad (77)$$

gdzie  $T_g$  - temperatura zeszklenia polimeru. Temperatury  $T$ ,  $T_0$  i  $T_g$  wyrażone są w stopniach Kelvina. W obliczeniach modelowych dla PET przyjęto  $T_g = 343\text{K}$ .

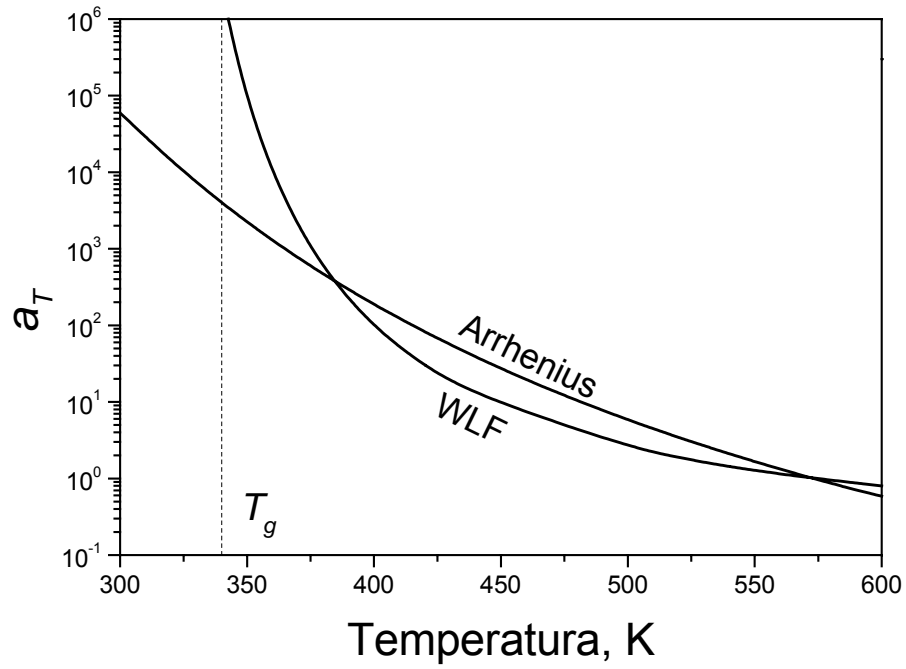
Rysunek 21 przedstawia funkcje  $a_T(T)$  obliczone ze wzorów (76) i (77) przyjmując temperaturę  $T_0 = 573\text{K}$ . Funkcja  $a_T(T)$  pozwala określić wpływ temperatury na lepkość wskutek chłodzenia wzdłuż osi przedzenia, a także w wyniku wydzielającego się ciepła krystalizacji.

Funkcję  $a_X(X)$  odpowiedzialną za efekty krystalizacji polimeru podczas przedzenia przyjęto jest w postaci

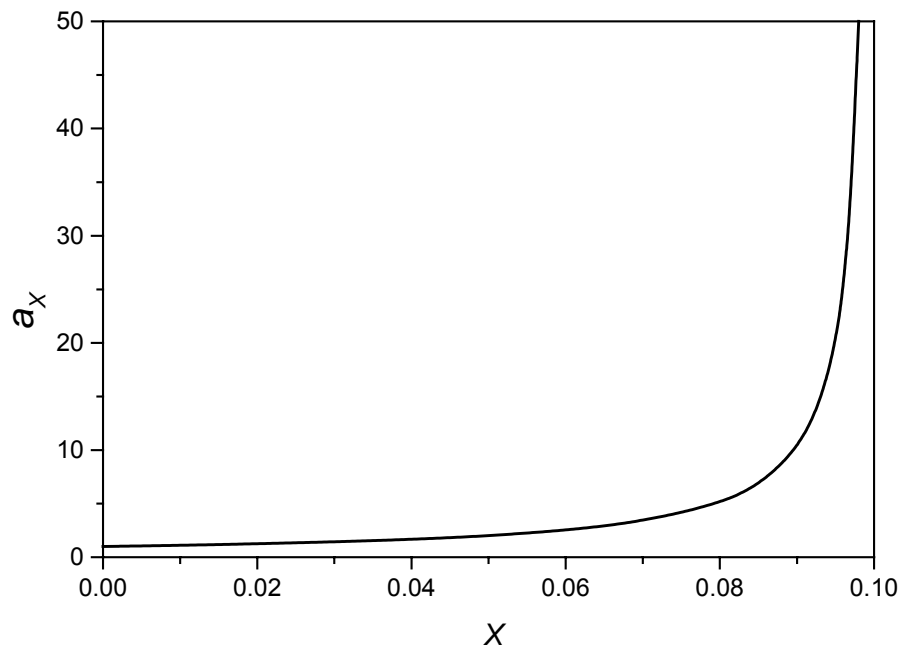
$$a_X(X) = \frac{1}{1 - X / X^*} \quad (78)$$

W obliczeniach modelowych dla PET przyjęto  $X^* = 0.1$ , a funkcję  $a_X(X)$  przy tym parametrze przedstawiono na rysunku 22.

Wartość  $a_M([\eta])$  jest w określonym procesie ustalona, pod warunkiem że nie następuje degradacja polimeru, np. degradacja termiczna lub degradacja pod wysokim naprężeniem. Jej wartość jest określona przez stałą w procesie średnią masę cząsteczkową (lepkość istotną  $[\eta]$ ). Zmienna średnia lepkościowa masa cząsteczkowa, w przypadku degradacji bądź też wskutek polimeryzacji podczas przedzenia, może być w tym modelu uwzględniona. Można to uwzględnić poprzez odpowiednie wyrażenie funkcji  $a_M([\eta])$  z osiowo zmienną lepkością istotną  $[\eta](z)$ . Efekty niestabilności masy cząsteczkowej nie są dyskutowane w obliczeniach modelowych podjętych w tej pracy, a funkcja  $a_M$  przyjmuje wartość stałego parametru.



Rys. 21. Funkcja  $a_T$  w zależności od temperatury  $T$ , obliczona dla PET wg wzorów (76), (77). Temperatura odniesienia  $T_0 = 573\text{K}$ .



Rys. 22. Funkcja  $a_X$  w zależności od stopnia krystaliczności polimeru, obliczona wg wzoru (78) w przypadku krytycznego stopnia krystaliczności  $X^* = 0.1$ .

### 4.3. Lokalna siła rozciągająca

Lokalna siła reologiczna działająca na przekrój poprzeczny strugi

$$F(z) = 4\pi R^2(z)\Delta p(z) \quad (79)$$

powoduje rozciąganie cieczy polimerowej. W wyniku różniczkowania równania równowagi (56) otrzymuje się następujące wyrażenie na osiowy gradient siły rozciągającej w punkcie  $z$

$$\frac{dF}{dz} = W\left(\frac{dV}{dz} - \frac{g}{V}\right) + 2\pi R(z)p_{zr}(z) - \pi \frac{d}{dz}(\alpha(z)R(z)) \quad (80)$$

gdzie ostatni człon odpowiedzialny za wpływ napięcia powierzchniowego jest zwykle pomijany.

Dominujący wkład do gradientu siły rozciągającej mają człon inercyjny,  $WdV/dz$ , i człon pochodzący od oporu powietrza, proporcjonalny do stycznego naprężenia ścinającego na granicy struga-powietrze,  $p_{zr}$ . Opór powietrza wpływa na dynamikę szczególnie silnie w przypadku przedzenia z dużymi prędkościami [14,34,109]. Znaczenie członu inercyjnego ujawnia się w zakresie dużych wartości osiowego gradientu prędkości,  $dV/dz$ , oraz w przypadku dużego wydatku masy,  $W$ . Z równania zachowania masy (55) wynika, że człon grawitacyjny jest proporcjonalny do  $W/V$ , wydatku masy zredukowanego przez lokalną prędkość, i jego znaczenie maleje ze wzrostem prędkości  $V$ .

Naprężenie ścinające na granicy struga-powietrze, wyznaczające opór powietrza przy prędkości  $V$ , określone jest znanym wzorem teorii warstwy granicznej

$$p_{zr} = \frac{1}{2}C_f\rho_s V^2 \quad (81)$$

gdzie  $C_f$  - współczynnik tarcia powierzchniowego struga-powietrze,  $\rho_s$  - gęstość powietrza.

Badania oporu powietrza działającego na poruszające się osiowo cylindryczne włókno przeprowadzone przez Matsui [107] na gruncie teorii warstwy granicznej, oraz badania doświadczalne Hamany, Matsui i Kato [143] doprowadziły do następującego wzoru empirycznego określającego zależność współczynnika tarcia powierzchniowego od liczby Reynoldsa

$$C_f = 0.37 Re^{-0.61} \quad (82)$$

Wzór (82) jest powszechnie stosowany w modelowaniu procesów formowania włókien, gdzie liczba Reynoldsa w przypadku cylindrycznego włókna o promieniu  $R$ , poruszającego się osiowo z prędkością  $V$ ,  $Re = 2RV/\nu_s$ . Gęstość  $\rho_s$  i lepkość kinematyczna  $\nu_s$  powietrza o temperaturze  $T_s$ , pod ciśnieniem atmosferycznym, dane są wzorami [14]

$$\rho_s = \frac{0.35232}{T_s} \quad (\text{g cm}^{-3}) \quad (83)$$

$$\nu_s = 4.1618 \times 10^{-5} \frac{T_s^{5/2}}{T_s + 114} \quad (\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) \quad (84)$$

Osiowy gradient siły rozciągającej, po wyrażeniu lokalnego promienia strugi  $R(z)$  przez jej lokalną prędkość  $V(z)$  i wydatek masy  $W$ , przyjmuje postać

$$\frac{dF}{dz} = W \left( \frac{dV}{dz} - \frac{g}{V(z)} \right) + 0.37\pi^{1/2} \left( \frac{\pi^{1/2}}{2} \right)^{0.61} \left( \frac{W}{\rho(z)} \right)^{1/2} \rho_s \left[ \nu_s \left( \frac{\rho(z)}{W} \right)^{1/2} \right]^{0.61} V^{1.195}(z) \quad (85)$$

gdzie pominięto człon napięcia powierzchniowego.  $\rho_s$ ,  $\nu_s$  są funkcjami temperatury powietrza  $T_s$ . Lokalna gęstość polimeru,  $\rho(z)$ , jest funkcją lokalnej temperatury strugi  $T(z)$ . Człony prawej strony równania (85) wnoszą do lokalnego gradientu siły rozciągającej wkłady: inercyjny – proporcjonalny do osiowego gradientu prędkości  $dV/dz$ , grawitacyjny – proporcjonalny do  $V^{-1}(z)$ , oraz oporu powietrza – proporcjonalny do  $V^{1.195}(z)$ .

Osiowy gradient siły rozciągającej,  $dF/dz$ , sprzężony jest z równaniem konstytutywnym (66) wyznaczającym osiowy gradient prędkości  $dV/dz$ , gdzie naprężenie  $\Delta p(z)$  określone jest przez lokalną siłę rozciągającą,  $F(z)$ . Po uwzględnieniu prawa zachowania masy w punkcie  $z$  otrzymuje się

$$\Delta p(z) = \frac{F(z)}{\pi R^2(z)} = \frac{\rho(z)V(z)F(z)}{W} \quad (86)$$

Równanie konstytutywne (66) pozwala wyrazić osiowy gradient prędkości w postaci

$$\frac{dV}{dz} = \frac{1}{3\eta(T(z), X(z); [\eta])} \frac{\rho(z)V(z)F(z)}{W} \quad (87)$$

Równania (85), (87) kontrolują lokalną siłę rozciągającą i prędkość i stosuje się je w modelowaniu dynamiki przędzenia ze stopu PET. Występujące charakterystyki materiałowe, lepkość  $\eta$  i gęstość  $\rho$ , są funkcjami temperatury,  $T(z)$ , i stopnia krystaliczności,  $X(z)$ , zmieniającymi się na osi procesu.

W przypadku procesu izotermicznego i bez krystalizacji, parametry materiałowe oraz warunki termiczne są niezależne od położenia na osi przędzenia,  $z$ . Wtedy równania (85) i (87) wyznaczające osiowe profile prędkości i siły rozciągającej,  $V(z)$ ,  $F(z)$ , stanowiłyby, z odpowiednimi warunkami brzegowymi, pełny układ równań procesu.

Realne procesy przędzenia zachodzą w warunkach silnie nieizotermicznych, z szybkością stygnięcia rzędu tysięcy stopni na sekundę oraz z krystalizacją orientowaną w procesach z większymi naprężeniami rozciągającymi, w przypadku PET, przy większych szybkościach odbioru. W takich procesach, równania dynamiki wymagają uzupełnienia równaniami określającymi osiowe profile temperatury polimeru oraz stopnia krystaliczności. Równania te wyprowadzane są z równań bilansu ciepła i kinetyki krystalizacji orientowanej.

#### 4.4. Bilans ciepła

Kolejne równanie procesu przędzenia wynika z bilansu ciepła w punkcie  $z$  osi procesu, w odniesieniu do różniczkowego odcinka  $dz$  strugi przebiegającego z prędkością  $V(z)$  w powietrzu o temperaturze  $T_s$ . Równanie bilansu ciepła prowadzi do osiowego gradientu temperatury formowanej strugi w punkcie  $z$  wyrażonego wzorem [14]

$$\rho C_p V \frac{dT}{dz} = -\frac{2\alpha^*}{\pi R} (T - T_s) + \rho \Delta h V \frac{dX}{dz} + \text{tr}(\mathbf{p} \cdot \nabla \mathbf{V}) \quad (88)$$

gdzie  $C_p$  - ciepło właściwe polimeru,  $\alpha^*$  - lokalny współczynnik konwekcyjnej wymiany ciepła pomiędzy strugą o temperaturze  $T(z)$  a powietrzem o temperaturze  $T_s$ ,  $\Delta h$  – ciepło krystalizacji jednostki masy. Temperatura  $T(z)$  uzależniona jest od intensywności konwekcyjnej wymiany ciepła pomiędzy strugą polimeru i powietrzem, wyrażonej przez pierwszy człon prawej strony równania (88). Następne człony uwzględniają, odpowiednio, wpływ wydzielającego się ciepła krystalizacji oraz ciepła lepkiego tarcia w objętości rozciąganej strugi.

Efekt cieplny lepkiego tarcia objętościowego może odgrywać pewną rolę w przypadku przędzenia bardzo grubych włókien z dużymi szybkościami. W przypadku włókien o

grubościach standartowych spełnione jest założenie cienkiej strugi i efekty cieplne lepkiego tarcia objętościowego mogą być pominięte [14].

W modelowaniu procesów przędzenia przyjmuje się liniową zależność gęstości i ciepła właściwego polimeru od temperatury

$$\rho(T) = \rho_0 - \rho_1[T(z) - 273] \quad (89)$$

$$C_p(T) = C_{p0} + C_{p1}[T(z) - 273] \quad (90)$$

W obliczeniach modelowych, w przypadku PET, przyjęto  $\rho_0 = 1.356 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\rho_1 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}\text{K}^{-1}$ ,  $C_{p0} = 0.3 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $C_{p1} = 6.0 \times 10^{-4} \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-2}$  [14].

Wymiana ciepła pomiędzy osiowo poruszającym się cylindrycznym włóknem i powietrzem badana była przez różnych autorów. Zwykle stosowana jest zależność otrzymana przez Kase [5,6] z badań korelacji doświadczalnych pomiędzy liczbami Nusselta,  $2R\alpha^*/\lambda_s$ , i Reynoldsa,  $2RV/\nu_s$ . Korelacje te wiążą współczynnik konwekcyjnej wymiany ciepła,  $\alpha^*$ , z lokalną prędkością,  $V$ , średnicą strugi,  $2R$ , i prędkością poprzecznego nadmuchu powietrza

$$\frac{2R\alpha^*}{\lambda_s} = 0.42 \left( \frac{2RV}{\nu_s} \right)^{1/3} \left[ 1 + \left( \frac{8V_y}{V} \right)^2 \right]^{1/6} \quad (91)$$

gdzie  $\lambda_s$ ,  $\nu_s$  oznaczają współczynnik przewodnictwa cieplnego i lepkość kinematyczną powietrza.  $V_y$  - prędkość poprzecznego nadmuchu powietrza.

Współczynnik przewodnictwa cieplnego, w przypadku powietrza o temperaturze  $T_s$  pod ciśnieniem atmosferycznym, wyraża się wzorem [14]

$$\lambda_s = 4.9805 \times 10^{-6} \frac{T_s^{3/2}}{T_s + 114} \quad (\text{cal K}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}) \quad (92)$$

Po uwzględnieniu współczynnika wymiany ciepła,  $\alpha^*$ , i wyrażeniu średnicy strugi przez jej lokalną prędkość, z warunku zachowania masy (51), otrzymuje się równanie określające osiowy gradient temperatury polimeru

$$C_p \frac{dT}{dz} = -0.42 \frac{2^{1/3}}{\pi^{1/6}} \frac{\lambda_s}{W} \left\{ \left( \frac{WV}{\rho\nu_s^2} \right) \left[ 1 + \left( \frac{8V_y}{V} \right)^2 \right] \right\}^{1/6} (T - T_s) + \Delta h \frac{dX}{dz} \quad (93)$$

Gradient temperatury uzależniony jest od lokalnej prędkości,  $V(z)$ , prędkości poprzecznego nadmuchu powietrza,  $V_y$ , i osiowego gradientu stopnia krystaliczności wynikającego z krystalizacji podczas procesu. W przypadku PET ciepło krystalizacji wynosi  $\Delta h = 123.7$  J/g. We wzorze (93) pominięto wpływ ciepła lepkiego tarcia objętościowego.

Szybkość krystalizacji orientowanej jest funkcją lokalnego naprężenia rozciągającego,  $\Delta p$ , toteż równanie (93) sprzężone jest z równaniami dynamiki określającymi gradient siły rozciągającej i prędkości strugi. Wpływ masy cząsteczkowej polimeru na gradient temperatury w równaniu (93) bezpośrednio nie występuje, lecz pośrednio poprzez wpływ lepkości polimeru na lokalną prędkość,  $V(z)$ , i siłę rozciągającą,  $F(z)$ , kontrolującą kinetykę krystalizacji orientowanej.

#### 4.5. Kinetyka krystalizacji

Krystalizacja strugi polimeru w procesach przedzenia ma charakter nieizotermiczny i zachodzi w warunkach orientacji molekularnej, silnej w procesach szybkiego przedzenia. Kinetyka krystalizacji w warunkach zmiennych wzdłuż osi procesu temperatury,  $T(z)$ , naprężenia rozciągającego,  $\Delta p(z)$ , określona jest w modelowaniu w przybliżeniu quasistatycznego modelu Avramiego, z funkcją szybkości krystalizacji,  $K_{st}$ , zależną od temperatury i naprężenia [110,144]:

$$K_{st}(T, \Delta p) = \frac{d}{dt} [-\ln(1 - X)]^{1/n} \quad (94)$$

gdzie  $X$  - stopień krystaliczności,  $n$  - wykładnik Avramiego,  $t$  - czas.

W stacjonarnym procesie przedzenia, osiowy gradient stopnia krystaliczności wyraża się przez szybkość krystalizacji zredukowaną przez lokalną prędkość polimeru. Prowadzi to, przy zastosowaniu wzoru Avramiego, do wyrażenia gradientu stopnia krystaliczności przez lokalny stopień krystaliczności,  $X(z)$ , prędkość polimeru,  $V(z)$ , oraz przez funkcję szybkości krystalizacji,  $K_{st}$ , kontrolowaną przez lokalną temperaturę i naprężenie

$$\frac{dX}{dz} = \frac{1}{V} \frac{dX}{dt} = n(1 - X) [-\ln(1 - X)]^{(n-1)/n} \frac{K_{st}(T, \Delta p)}{V} \quad (95)$$

przy założeniu stałości wykładnika Avramiego  $n$  w czasie procesu.



Funkcja szybkości krystalizacji orientowanej przyjęto w postaci zaproponowanej przez Ziabickiego [110] jako iloczyn funkcji temperatury i naprężenia rozciągającego

$$K_{st}(T, \Delta p) = K_{st}^0(T) \exp[Af_a^2(\Delta p)] \quad (96)$$

gdzie  $K_{st}^0(T)$  charakteryzuje temperaturową zależność szybkości krystalizacji polimeru w stanie nienaprzężonym,  $f_a$  jest czynnikiem orientacji amorficznej zależnym od naprężenia  $\Delta p$ , przyjmującym wartości pomiędzy zero w przypadku polimeru nienaprzężonego oraz jeden w przypadku idealnej osiowej orientacji amorficznych segmentów łańcuchów. Wpływ naprężenia rozciągającego na krystalizację określa funkcja wykładnicza kwadratu czynnika orientacji amorficznej,  $f_a^2(\Delta p)$ , pomnożonego przez bezwymiarowy współczynnik krystalizacji orientowanej  $A$ .

Z badań doświadczalnych przeprowadzonych przez Alfonso i Wasiaka [113] dla PET wynika, że wartości współczynnika  $A$  leżą w zakresie 200 - 1000. Wysokie wartości parametru  $A$  świadczą o silnym wpływie orientacji molekularnej na kinetykę krystalizacji, szczególnie w zakresie wysokich naprężeń rozciągających. Jednakże, w literaturze wciąż brakuje systematycznych badań mających na celu wyznaczenie wartości  $A$  oraz jego zależności od temperatury. W bieżących obliczeniach modelowych przyjęto wartości  $A = 250$  i  $500$  leżące w zakresie wartości oszacowanych doświadczalnie w pracy [113]. Wartości te przyjmowano też w innych obliczeniach modelowych w przypadku PET [14 - 16, 147]. Wartość  $A = 0$  określa proces bez krystalizacji orientowanej na osi przedzenia.

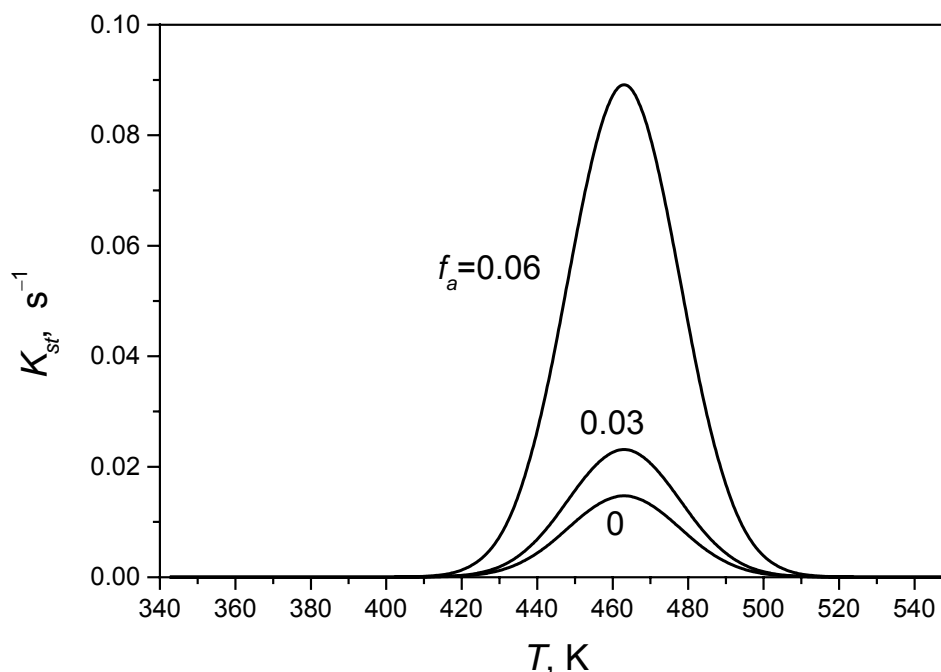
Temperaturowa zależność funkcji szybkości krystalizacji izotropowego polimeru nienaprzężonego przybliżona jest zaproponowaną przez Ziabickiego [34] funkcją gaussowską

$$K_{st}^0(T) = K_{max} \exp\left[-4\ln 2 \frac{(T - T_{max})^2}{D_{1/2}^2}\right] \quad (97)$$

gdzie  $K_{max}$ ,  $T_{max}$  są wartościami w maksimum,  $D_{1/2}$  - szerokością połówkową. Doświadczalne wartości parametrów wzoru (97) wynoszą, w przypadku PET,  $K_{max} = 0.016 \text{ s}^{-1}$ ,  $T_{max} = 463\text{K}$ ,  $D_{1/2} = 32\text{K}$  [34].

Przykładowe zależności funkcji szybkości krystalizacji,  $K_{st}$ , od temperatury obliczone dla PET ze wzorów (96,97) w przypadku trzech wartości czynnika orientacji amorficznej,  $f_a = 0, 0.03$  i  $0.06$ , przedstawiono na rysunku 23. Rysunek ten ilustruje silny wpływ orientacji molekularnej na funkcję szybkości krystalizacji. Czynniki  $f_a$  jest, w szczególności w

przypadku dużych naprężeń rozciągających, nieliniową funkcją  $\Delta p = \rho VF/W$ . Nieliniowość  $f_a$  w zakresie dużych naprężeń może mieć znaczenie w modelowaniu procesów w zakresie szybkiego przędzenia.



Rys. 23. Funkcja szybkości krystalizacji,  $K_{st}$ , w zależności od temperatury,  $T$ , obliczona dla PET ze wzorów (96), (97) w przypadku czynnika orientacji amorficznej  $f_a=0, 0.03, 0.06$ ;  $K_{max} = 0.016 \text{ s}^{-1}$ ,  $T_{max} = 463\text{K}$ ,  $D_{1/2} = 32\text{K}$ .

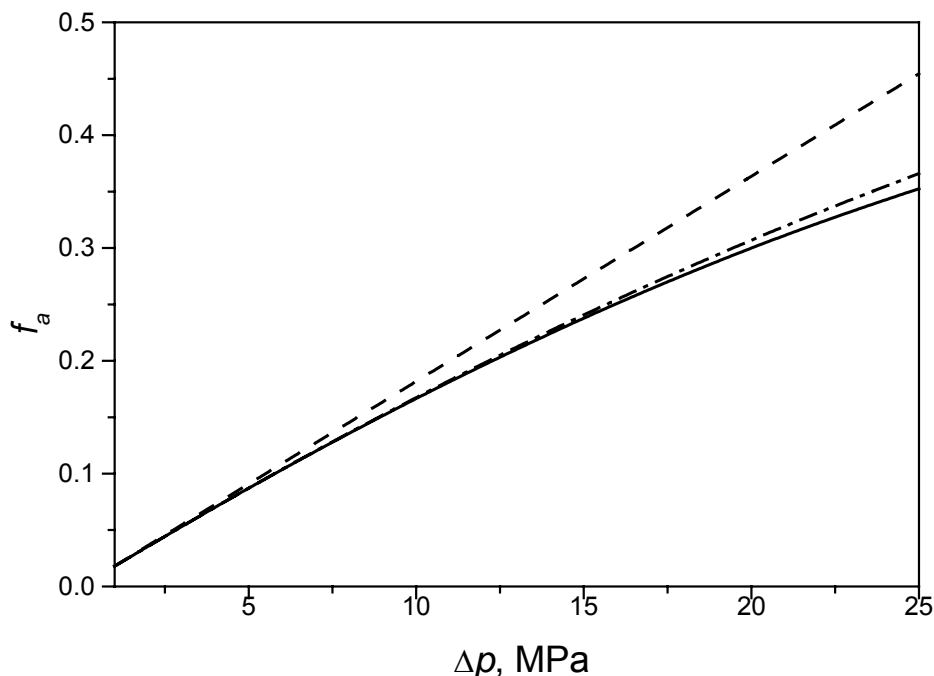
W obliczeniach modelowych przyjęto nieliniową zależność pomiędzy naprężeniem  $\Delta p$  a czynnikiem orientacji molekularnej,  $f_a$ , wyprowadzoną dla niegaussowskich łańcuchów polimeru w pracy [16,91]. Przyjęta do obliczeń modelowych zależność ma postać rozwinięcia czynnika  $f_a$  względem naprężenia rozciągającego  $\Delta p$  z dokładnością do trzeciego wyrazu

$$f_a(\Delta p) = Z \Delta p - \frac{3}{7} Z^2 (\Delta p)^2 - \frac{1}{7} Z^3 (\Delta p)^3 \quad (98)$$

gdzie współczynniki  $Z$  wyrażają się przez stosunek współczynnika elastoptycznego polimeru amorficznego do dwójłomności granicznej idealnie zorientowanego polimeru amorficznego,  $Z = C_{opt}/\Delta n_a^0$ .

Odchylenie kolejnych przybliżeń, tj. przybliżenia rzędu drugiego i trzeciego, od liniowego prawa elastoptyki, reprezentowanego przez pierwszy człon rozwinięcia (98),

przedstawiono na rysunku 24. W obliczeniach w przypadku PET przyjęto  $C_{opt} = 5.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{N}$  [146] oraz  $\Delta n_a^0 = 0.275$  [72].



Rys. 24. Czynniki orientacji amorficznej,  $f_a$ , w zależności od naprężenia rozciągającego,  $\Delta\rho$ , obliczony dla PET ze wzoru (98) – linia ciągła. Linia przerywana – liniowe prawo elastooptyki, linia przerywana-kropkowana – wyznaczona z dwóch członów wzoru (98).  $C_{opt} = 5.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{N}$ ,  $\Delta n_a^0 = 0.275$ .

Z rysunku 24 widać, że przybliżenie z dokładnością do drugiego wyrazu rozwinięcia staje się istotne w zakresie średnich wartości czynnika orientacji amorficznej,  $f_a > 0.15$ , a z dokładnością do trzeciego wyrazu w zakresie  $f_a > 0.30$ . Zakresy te odpowiadają naprężeniom rozciągającym powyżej, odpowiednio, 10 i 20 MPa.

Wartość wykładnika Avramiego  $n$  określili doświadczalnie Bragato i Gianotti [148] z pomiarów kinetyki krystalizacji włókien PET o różnych wartościach czynnika orientacji  $f_a$ . Autorzy [148] stwierdzili, że wykładnik  $n$  redukuje się od wartości  $n = 4$  w przypadku małych wartości czynnika orientacji amorficznej,  $f_a < 0.13$ , do  $n = 2$  w przypadku orientacji wyższych,  $f_a > 0.13$ . W obliczeniach podjętych w niniejszej pracy przyjęto stałą wartość  $n = 2$ , uzasadnioną w przypadku średnich i dużych wartości czynnika orientacji amorficznej.

## 5. Wyniki obliczeń numerycznych i dyskusja

Badania podjęte w tej pracy metodą modelowania komputerowego dotyczą wpływu masy cząsteczkowej polimeru na dynamikę przędzenia włókien ze stopionego polimeru oraz na kształtowanie się struktury podczas procesu, tj. orientacji molekularnej i stopnia krystaliczności. Obliczenia modelowe, polegające na rozwiązywaniu układu równań stacjonarnego procesu przędzenia z uwzględnieniem wpływu masy cząsteczkowej na lepkość przędzonego stopu, przeprowadzono na przykładzie PET w szerokim zakresie masy cząsteczkowej odpowiadającej lepkości istotnej  $[\eta]$  w zakresie 0.4 - 1.4 dl/g. Zaadoptowany do tego celu ogólny, stacjonarny model przędzenia [14] jest modelem jednowymiarowym, ze współrzędną osiową  $z$  określającą położenie na osi przędzenia jako jedyną zmienną niezależną.

### 5.1. Układ równań przędzenia włókien ze stopionego polimeru

Układ równań modelu określa osiowe profile prędkości,  $V(z)$ , temperatury,  $T(z)$ , siły rozciągającej,  $F(z)$ , oraz stopnia krystaliczności,  $X(z)$ , przy określonych parametrach procesu i parametrach materiałowych. Parametrami procesu są prędkość odbioru włókien,  $V_L$ , wydatek masy,  $W$ , temperatura i prędkość poprzecznego nadmuchu powietrza w strefie chłodzenia,  $T_s$ ,  $V_y$ . Istotnym parametrem materiałowym jest średnia masa cząsteczkowa polimeru, często reprezentowana przez lepkość istotną polimeru,  $[\eta]$ . W układzie równań procesu występują trzy równania zachowania, równanie konstytutywne cieczy lepkiej Newtona oraz równania kształtowania się struktury.

W skład równań zachowania wchodzi równanie zachowania masy (51), wiążące lokalną średnicę strugi z jej lokalną prędkością, oraz równania zachowania pędu i energii cieplnej, które określają osiowy gradient siły rozciągającej i temperatury:

$$\frac{dF}{dz} = W \frac{dV}{dz} - \frac{Wg}{V(z)} + 0.37 \frac{\pi^{0.805}}{2^{0.61}} \rho_s v_s^{0.61} \left( \frac{W}{\rho(z)} \right)^{0.195} V^{1.195}(z) \quad (99)$$

$$\frac{dT}{dz} = -0.42 \frac{2^{1/3}}{\pi^{1/6} v_s^{1/3} C_p W^{5/6}} \left\{ \left[ 1 + \left( \frac{8V_y}{V} \right)^2 \right] \frac{V}{\rho} \right\}^{1/6} (T - T_s) + \frac{\Delta h}{C_p} \frac{dX}{dz} \quad (100)$$

Równanie konstytutywne krystalizującej cieczy lepkiej Newtona określa osiowy gradient prędkości strugi

$$\frac{dV}{dz} = \frac{1}{3\eta(T(z), X(z); M_\eta)} \frac{\rho(z)V(z)F(z)}{W} \quad (101)$$

z lepkością uzależnioną od lokalnej temperatury,  $T(z)$ , stopnia krystaliczności,  $X(z)$ , i parametrycznie od średniej lepkościowej masy cząsteczkowej,  $M_\eta$ .

Równania kształtowania się struktury dotyczą krystalizacji orientowanej wzdłuż drogi przęczenia, w warunkach nieizotermicznych, w wyniku chłodzenia stopionego polimeru pod naprężeniem rozciągającym oraz orientacji segmentów amorficznych makrocząsteczek pod naprężeniem. Równanie kinetyki krystalizacji określa osiowy gradient stopnia krystaliczności

$$\frac{dX}{dz} = n(1-X)[-\ln(1-X)]^{(n-1)/n} \frac{K_{\max}}{V} \exp\left[-4\ln 2 \frac{(T-T_{\max})^2}{D_{1/2}^2} + Af_a^2(\Delta p)\right] \quad (102)$$

gdzie czynnik orientacji amorficznej określony jest z nieliniowego prawa elastooptyki uwzględniającego dodatkowo, poza członem liniowym, dwa nieliniowe człony rozwinięcia względem naprężenia rozciągającego,  $\Delta p$

$$f_a(\Delta p) \cong \frac{C_{opt}}{\Delta n_a^0} \Delta p - \frac{3}{7} \left(\frac{C_{opt}}{\Delta n_a^0}\right)^2 \Delta p^2 - \frac{1}{7} \left(\frac{C_{opt}}{\Delta n_a^0}\right)^3 \Delta p^3 \quad (103)$$

ze współczynnikami określonymi przez stosunek współczynnika elastooptyki do dwójłomności idealnie zorientowanych łańcuchów w fazie amorficznej,  $C_{opt}/\Delta n_a^0$ . W modelu przyjmuje się, że naprężenia w fazie amorficznej polimeru równe są lokalnemu naprężeniu rozciągającemu w strudze.

W przypadku PET, zależność lepkości od średniej lepkościowej masy cząsteczkowej,  $M_\eta$ , oraz od lokalnych wartości temperatury i stopnia krystaliczności polimeru,  $T$ ,  $X$ , przyjęto w postaci

$$\eta(T, X; M_\eta) = 2.769 \times 10^{-19} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \frac{M_\eta^{3.427}}{1-X/X^*} \quad (104)$$

gdzie związek pomiędzy  $M_\eta$  i  $[\eta]$  przyjęto w postaci zaproponowanej przez Berkowitza [26].

Układ równań (99) - (104) wyznacza osiowe profile prędkości, temperatury, naprężenia rozciągającego, stopnia krystaliczności i orientacji amorficznej wzdłuż osi formowanej strugi w całym zakresie szybkości przędzenia, tj. dla procesów z małymi i średnimi prędkościami odbioru oraz szybkiego przędzenia. Równanie (102) określające osiowy gradient stopnia krystaliczności,  $dX/dz$ , sprzężone jest z pozostałymi równaniami określającymi gradient temperatury (100), siły rozciągającej (99) i prędkości (101). Równania dynamiki procesu są sprzężone z równaniami bilansu ciepła i kinetyki krystalizacji poprzez lepkość zależną nie tylko od temperatury i stopnia krystaliczności polimeru, ale także od jego średniej masy cząsteczkowej.

Średnia masa cząsteczkowa polimeru może mieć znaczny wpływ, poprzez lepkość, na wzajemne sprzężenia pomiędzy silnie nieliniowymi równaniami procesu. Wpływ masy cząsteczkowej na charakterystyki przędzenia, wynikający ze sprzężeń między równaniami procesu, wymaga przeprowadzenia systematycznych badań w całym zakresie warunków. Badania takie podjęto w niniejszej pracy na przykładzie przędzenia włókien ze stopionego PET. Pozwolą one ocenić znaczenie masy cząsteczkowej w kształtowaniu się poszczególnych charakterystyk dynamicznych procesu oraz orientacji molekularnej w fazie amorficznej i stopnia krystaliczności. Te dwie podstawowe cechy struktury kontrolują właściwości mechaniczne i użytkowe otrzymywanych włókien.

## 5.2. Warunki początkowe układu równań przędzenia

Przyjęty układ równań procesu składający się z czterech równań różniczkowych, zwyczajnych, pierwszego rzędu określających osiowe profile prędkości, temperatury, siły rozciągającej i stopnia krystaliczności i wymaga sformułowania czterech warunków brzegowych dla tych funkcji. Wartości brzegowe w przypadku temperatury i stopnia krystaliczności są dobrze określone temperaturą wypływającego stopu,  $T_0$ , oraz zerowym stopniem krystaliczności polimeru,  $X_0 = 0$  w punkcie początkowym procesu,  $z = 0$ . Prędkość początkowa,  $V_0$ , jest określona przez wydatek masy,  $W$ . W stacjonarnych procesach przędzenia, warunki początkowe dla prędkości, temperatury i stopnia krystaliczności są ustalone w czasie i przyjmują postać

$$z = 0: \quad V = V_0 = \frac{W}{\pi R_0^2 \rho(T_0)} = const, \quad T = T_0 = const, \quad X = X_0 = 0 \quad (105)$$

gdzie  $\rho(T_0)$  jest gęstością wypływającego polimeru. Stała prędkość początkowa jest kontrolowana stałym wydatkiem masy. W przypadku procesów z ustaloną grubością odbieranych włókien wydatek masy jest, zgodnie ze wzorem (53), proporcjonalny do prędkości odbioru.

W rzeczywistych procesach przędzenia, czwarty warunek brzegowy dotyczy stałej prędkości odbioru włókna na końcu osi przędzenia

$$z = L: \quad V = V_L = const \quad (106)$$

Warunek (106), zadany w punkcie odbioru włókna, jest technicznie łatwiejszy do kontrolowania w procesach rzeczywistych niż warunek na siłę początkową, w punkcie  $z = 0$ . Jednakże procedura numeryczna rozwiązywania układu równań przędzenia wymaga, podobnie jak dla pozostałych trzech funkcji, określenia warunku początkowego również na siłę rozciągającą

$$z = 0: \quad F = F_0 = const \quad (107)$$

W procedurze numerycznej siła początkowa  $F_0$  dobierana jest tak, metodą prób i błędów, aby w wyniku uzyskać żadaną prędkość odbioru włókna,  $V_L$ . Tak więc zarówno w procesach rzeczywistych, jak też w modelowaniu, warunkami brzegowymi są temperatura wypływającego stopu, prędkość początkowa polimeru kontrolowana stałym w czasie wydatkiem masy,  $W$ , oraz prędkość odbioru włókna,  $V_L$ , pomimo, że w procedurze numerycznej dobierana jest do niej odpowiednia siła początkowa,  $F_0$ .

Stacjonarność procesu wymaga zachowania stałych w czasie warunków termicznych w otoczeniu strugi, wzdłuż całej osi przędzenia. Dotyczy to stałości temperatury chłodzącego powietrza i prędkości jego nadmuchu,  $T_s$ ,  $V_y$ . Temperatura powietrza w otoczeniu strugi ma również charakter warunku brzegowego, pozostającego po zaniedbaniu radialnych gradientów temperatury i prędkości polimeru. W procesach badanych w niniejszej pracy zakłada się chłodzenie strugi polimeru poprzecznym nadmuchem powietrza o ustalonej prędkości  $V_y$ , o temperaturze pokojowej, na odcinku osi przędzenia o długości 100 cm (Tabela 2). Punkt odbioru zestalonego włókna przyjęto w odległości  $z = L = 300$  cm od punktu wypływu z filiiery.

Tabela 1. Parametry procesu zastosowane do obliczeń modelowych przędzenia ze stopu PET.

| Parametr | Wartość                | Opis  |
|----------|------------------------|---|
| $d_0$    | 0.03 cm                | Średnica otworu filiiery  |
| $T_0$    | 573 K                  | Temperatura początkowa PET                                      |
| $T_s$    | 293 K                  | Temperatura poprzecznego nadmuchu powietrza ( $0 < z < 100$ cm) |
| $V_y$    | 40 cm/s                | Prędkość poprzecznego nadmuchu powietrza ( $0 < z < 100$ cm)    |
| $L$      | 300 cm                 | Odległość punktu odbioru włókna od filiiery                     |
| $V_L$    | pełny zakres           | Prędkość odbioru włókna   |
| $W$      | 0.04 g/s               | Wydatek masy - stały niezależnie od $V_L$                       |
|          | lub $(5/6)10^{-5} V_L$ | Wydatek masy w przypadku stałej grubości włókna 5 dtex          |
| $X_0$    | 0                      | Początkowy stopień krystaliczności                              |
| $F_0$    | pełny zakres           | Początkowa siła rozciągająca                                    |

Tabela 2. Parametry materiałowe zastosowane w modelowaniu przędzenia włókien PET.

| Parametr     | Wartość  | Opis  |
|--------------|--|---|
| $[\eta]$     | 0.4 - 1.4 dl/g                                       | Lepkość istotna                                     |
| $M_\eta$     | 16,400 - 112,000                                     | Średnia lepkościowa masa cząsteczkowa               |
| $E_a/k$      | 6923.7K  | Energia aktywacji transportu                        |
| $T_g$        | 340K   | Temperatura zeszklenia                              |
| $T_m^0$      | 553K   | Równowagowa temperatura topnienia kryształów        |
| $T_{max}$    | 463K   | Temperatura maksymalnej szybkości krystalizacji     |
| $K_{max}$    | $0.016 \text{ s}^{-1}$                               | Maksimum szybkości krystalizacji PET nienaprężonego |
| $D_{1/2}$    | 32.0K  | Szerokość połówkowa funkcji szybkości krystalizacji |
| $\Delta h$   | 123.7 J/g  | Ciepło topnienia kryształów                         |
| $n$          | 2  | Wykładnik Avramiego                                 |
| $A$          | 0, 250, 500  | Współczynnik krystalizacji orientowanej             |
| $\rho_0$     | $1.356 \text{ g/cm}^3$                               | Współczynniki rozwinięcia gęstości                  |
| $\rho_1$     | $5.0 \cdot 10^{-4} \text{ g/(K} \cdot \text{cm}^3)$  | względem temperatury                                |
| $C_{p0}$     | 0.3 cal/(K·g)  | Współczynniki rozwinięcia ciepła właściwego         |
| $C_{p1}$     | $6.0 \cdot 10^{-4} \text{ cal/(K}^2 \cdot \text{g)}$ | względem temperatury                                |
| $C_{opt_0}$  | $5.0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{N}$             | Współczynnik elastooptyki                           |
| $\Delta n_a$ | 0.275  | Dwójłomność graniczna polimeru amorficznego         |

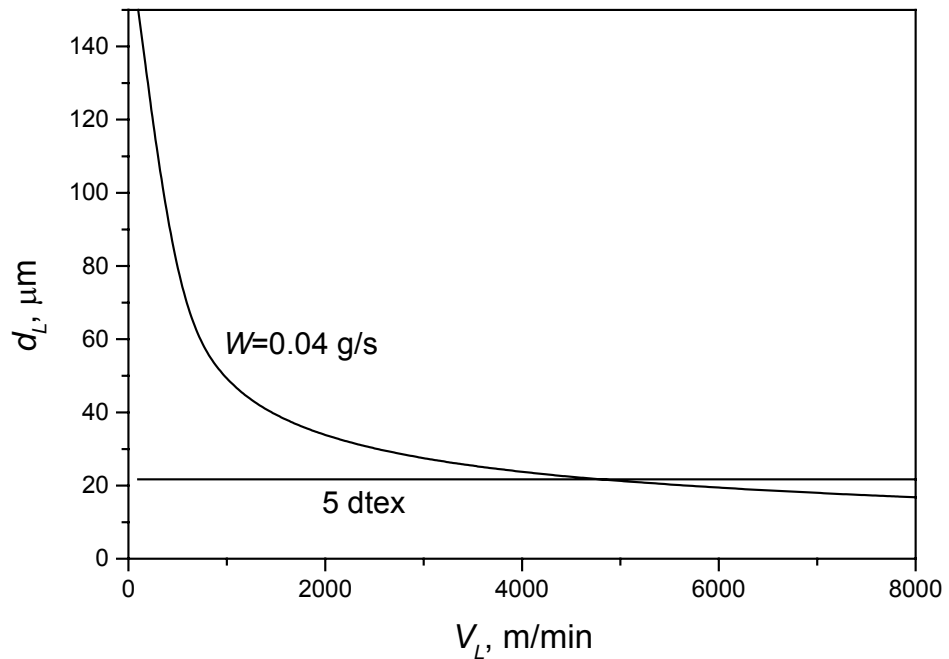


Układ równań (99) - (102) rozwiązywano numerycznie z zastosowaniem metody Runge-Kutta piątego rzędu, z warunkami początkowymi (105) i (107), przy wykorzystaniu standardowych procedur numerycznych [114]. Przyjęte w obliczeniach parametry procesu oraz dane materiałowe PET przedstawiono w Tabelach 1 i 2.

W modelowaniu procesów przędzenia różni autorzy przyjmują zwykle, że stopiony polimer wytłaczany jest ze stałym wydatkiem masy,  $W = const$ , jednakowym dla różnych prędkości odbioru włókna,  $V_L$ . W takich procesach średnica otrzymywanych włókien,  $d_L$ , maleje ze wzrostem prędkości odbioru (wzór (52)). Warunkiem stałej grubości odbieranego włókna w procesach z różnymi prędkościami  $V_L$ , zgodnie ze wzorem (53), jest wydatek masy proporcjonalny do prędkości odbioru,  $W \sim V_L$ .

Zależności średnicy włókien od prędkości odbioru,  $V_L$ , obliczone ze wzoru (52) w przypadku procesów z ustalonym wydatkiem masy  $W = 0.04 \text{ g/s}$  oraz ze wzoru (54) w przypadku procesów z wydatkiem masy proporcjonalnym do prędkości odbioru,  $W = C_W V_L$ , przedstawiono na rysunku 25. W obliczeniach przyjęto  $C_W = (d/6) \times 10^{-5} \text{ (g/s)(min/m)}$ , gdzie  $d$  jest zakładaną grubością włókien wyrażoną w dtexach. Obliczenia przeprowadzono w przypadku  $d = 5 \text{ dtex}$ . W celu oszacowania średnicy włókien PET założono stałą gęstość polimeru,  $\rho = 1.356 \text{ g/cm}^3$ .

W przypadku procesów ze stałym wydatkiem masy,  $W = 0.04 \text{ g/s}$ , w zakresie bardzo wolnego przędzenia średnica odbieranych włókien jest bardzo duża, około  $150 \mu\text{m}$ , i maleje do wartości około  $18 \mu\text{m}$  ze wzrostem prędkości odbioru do  $8000 \text{ m/min}$ . W przypadku procesów z wydatkiem masy proporcjonalnym  $V_L$ , ze współczynnikiem  $C_W$  prowadzącym do włókien o grubości  $5 \text{ dtex}$ , średnica odbieranych włókien wynosi  $21.75 \mu\text{m}$ .



Rys. 25. Średnica odbieranego włókna,  $d_L$ , w zależności od prędkości odbioru,  $V_L$ , w przypadkach stałego wydatku masy,  $W = 0.04 \text{ g/s}$ , oraz w przypadku  $W \propto V_L$  dla grubości 5 dtex.

### 5.3. Prędkość odbioru włókna w zależności od siły początkowej

Zależność prędkości odbioru  $V_L$  od siły początkowej  $F_0$  otrzymuje się z rozwiązania układu równań przedzenia (99) - (104) z warunkami początkowymi (105) i (107). Silnie nieliniowy charakter równań procesu wynika z uzależnienia lepkości polimeru od temperatury oraz stopnia krystaliczności, różnego dla różnych mas cząsteczkowych. Wskazuje to na konieczność zbadania dynamiki procesu oraz kształtowania się orientacji molekularnej i stopnia krystaliczności w pełnym zakresie wartości siły początkowej,  $F_0$ , w przypadku różnych wartości średniej lepkościowej masy cząsteczkowej  $M_\eta$  (lepkości istotnej  $[\eta]$ ). Szczególnie dotyczy to procesów szybkiego przedzenia, w których występowanie krystalizacji polimeru indukowanej dużymi naprężeniami rozciągającymi jest uzależnione od wartości  $M_\eta$ . Szczególnej uwagi oraz zbadania wymaga rola masy cząsteczkowej w określeniu warunków krytycznych wystąpienia krystalizacji orientowanej. Wybór PET dla przeprowadzenia obliczeń modelowych jest w tym przypadku celowy, ze względu na

występowanie krystalizacji orientowanej w procesach przędzenia z zastosowaniem odpowiednio dużych naprężeń rozciągających, nazywanych procesami szybkiego przędzenia.

Z obliczeń modelowych przeprowadzonych przez innych autorów [16,102] w przypadku PET wynika, że siła początkowa  $F_0$  jednoznacznie określa prędkość odbioru włókien w procesach bez krystalizacji orientowanej, gdzie zależność  $V_L$  od siły początkowej  $F_0$  jest monotoniczna, a odbierane włókno jest amorficzne. Wystąpienie krystalizacji orientowanej w szybkim przędzeniu wprowadza w układzie równań procesu duży osiowy gradient krystaliczności świadczący o bardzo szybkiej krystalizacji orientowanej, kontrolowany sprzężonymi z nim gradientami siły rozciągającej,  $dF/dz$ , i temperatury polimeru,  $dT/dz$ .

Krystalizacja zwiększa lokalną lepkość polimeru, a w konsekwencji obniża gradient prędkości strugi tak silne, że prędkość odbioru nie wzrasta dalej monotonicznie ze wzrostem siły początkowej  $F_0$  i wykazuje maksimum przy pewnej jej wartości  $F_0^*$ . Wystąpienie maksimum zależności  $V_L - F_0$  jest skutkiem wpływu krystalizacji orientowanej na lepkość, bardziej intensywnej w przypadku większych wartości siły początkowej. Konsekwencją maksimum w zakresie występowania krystalizacji orientowanej jest bifurkacja rozwiązania układu równań dla ustalonej prędkości odbioru  $V_L$  [16,102].

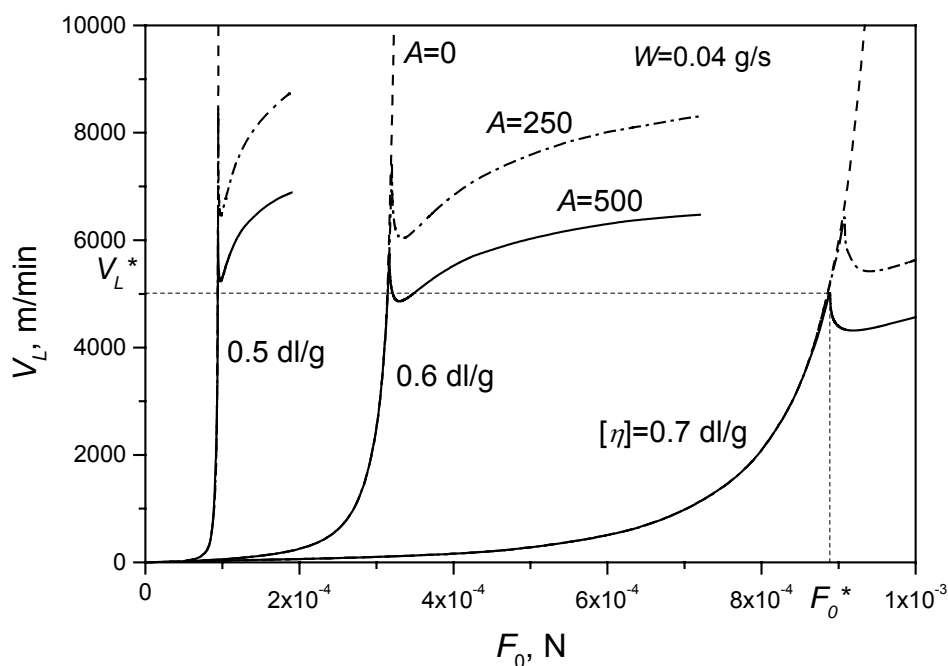
Jednoznaczne rozwiązanie, bez bifurkacji, ma miejsce w zakresie mniejszych wartości  $F_0$ , gdzie krystalizacja orientowana nie występuje. Wtedy, zależność pomiędzy siłą początkową i prędkością końcową jest jednoznaczna i wykazuje monotoniczny wzrost prędkości odbioru włókna ze wzrostem siły początkowej [102]. W tym zakresie układ równań procesu przewiduje otrzymywanie wyłącznie włókien amorficznych. W przypadku wyższych wartości  $F_0$ , w wyniku bifurkacji występują, przy tej samej prędkości odbioru, rozwiązania przewidujące otrzymywanie włókien amorficznych oraz włókien z krystalizacją orientowaną na osi przędzenia.

Rysunek 26 ilustruje zależność prędkości odbioru włókien PET od siły początkowej obliczone z układu równań (99) - (104) w przypadku procesów z ustalonym wydatkiem masy  $W = 0.04$  g/s dla trzech wartości lepkości istotnej polimeru  $[\eta] = 0.5, 0.6$  oraz  $0.7$  dl/g. Wartości te odpowiadają wartościom średniej lepkościowej masy cząsteczkowej polimeru  $M_\eta = 23,100, 30,600$  i  $38,800$ . Przedstawione zależności obliczono przyjmując kilka wartości parametru krystalizacji orientowanej  $A$ .

W przypadku  $A = 0$  model przewiduje otrzymywanie włókien wyłącznie amorficznych, a zależności  $V_L - F_0$  na rysunku 26 w przypadku różnych mas cząsteczkowych wykazują monotoniczny wzrost ze wzrostem siły początkowej (linie przerywane). Wzrost

lepkości polimeru na osi przędzenia w procesie z wartością  $A = 0$  (bez krystalizacji orientowanej) wynika wyłącznie z chłodzenia strugi. Nie jest on jednakże na tyle silny aby doprowadzić do wystąpienia maksimum. Maksimum  $V_L^*$  przy wartości  $F_0^*$  pojawia się w przypadku występowania krystalizacji orientowanej z parametrami  $A = 250$  (linia przerywana-kropkowana) oraz  $A = 500$  (linia ciągła).

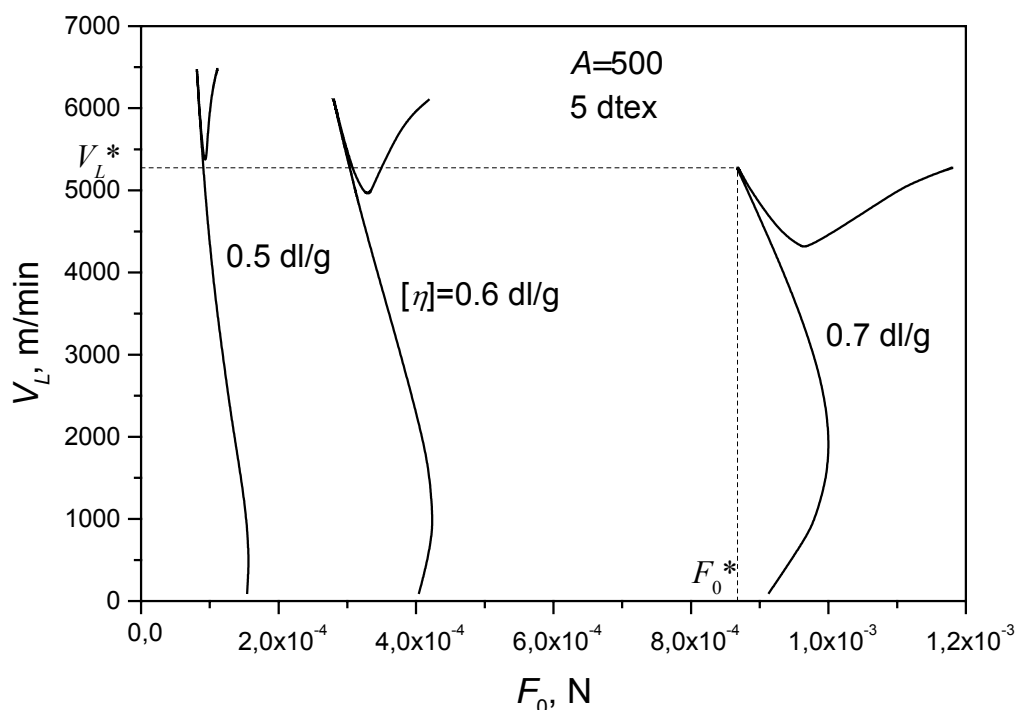
Maksimum występujące na zależnościach  $V_L - F_0$  dla procesów z krystalizacją analizowane było także przez innych autorów [102] i interpretowane jako efekt wzrostu lepkości polimeru wskutek krystalizacji orientowanej, której intensywność znacznie wzrasta ze wzrostem siły początkowej. Krystalizacja poprzez wpływ na lepkość prowadzi do ograniczania prędkości odbioru włókna, tym większego im większa jest siła  $F_0$  i pojawienia się maksimum na obliczanych zależnościach  $V_L - F_0$ .



Rys. 26. Prędkość odbioru włókna,  $V_L$ , w zależności od siły początkowej,  $F_0$ , obliczona dla PET z układu równań przędzenia (99)-(104) dla kilku wartości lepkości istotnej  $[\eta]$ , przy założeniu stałego wydatku masy,  $W = 0.04$  g/s, oraz  $A = 0, 250$  i  $500$ .  $V_L^*$ ,  $F_0^*$  - wartości w maksimum dla określonych wartości  $[\eta]$  i  $A$ .

Przedstawione na rysunku 26 wykresy  $V_L$  w funkcji  $F_0$  wskazują, że ze wzrostem masy cząsteczkowej maksymalna prędkość odbioru  $V_L^*$  maleje, przy jednoczesnym znacznym wzroście siły początkowej maksimum,  $F_0^*$ . Wyższa wartość współczynnika krystalizacji

orientowanej  $A$  prowadzi do niższych wartości maksymalnej prędkości odbioru,  $V_L^*$ , przy nieznacznie niższych wartościach  $F_0^*$ .



Rys. 27. Prędkość odbioru włókna,  $V_L$ , w zależności od siły początkowej,  $F_0$ , obliczona dla PET z układu równań przędzenia (99)-(104) dla kilku wartości lepkości istotnej,  $[\eta]$ , przy założeniu stałej grubości odbieranego włókna 5 dtex, oraz  $A = 500$ .  $V_L^*$ ,  $F_0^*$  - wartości w maksimum.

Rysunek 27 ilustruje zależności  $V_L - F_0$  obliczone dla PET w przypadku ustalonej grubości odbieranych włókien,  $d_L = 5$  dtex, dla tych samych trzech wartości lepkości istotnej polimeru  $[\eta] = 0.5, 0.6$  i  $0.7$  dl/g, w przypadku jednej wartości  $A = 500$ . Również w przypadku procesów z wydatkiem masy  $W$  proporcjonalnym do  $V_L$ , zapewniającym stałą grubość odbieranych włókien, wyznaczone zależności  $V_L$  od  $F_0$  przedstawiają maksimum, z wyraźnym wpływem masy cząsteczkowej polimeru na maksymalną prędkość odbioru. Wartości  $V_L^*$  również maleją ze wzrostem lepkości istotnej  $[\eta]$ , a odpowiadające im wartości krytyczne,  $F_0^*$ , znacznie wzrastają.

Stwierdzono w tych obliczeniach, że przy wartości krytycznej  $F_0^*$  prowadzącej do maksymalnej szybkości przędzenia, krystalizacja prowadzi do małej, 1-2% krystaliczności odbieranych włókien. Nieco wyższe wartości siły początkowej,  $F_0 > F_0^*$ , prowadzą do bardzo

silnego wzrostu stopnia krystaliczności i gwałtownego obniżenia prędkości odbioru włókna wskutek intensywnej krystalizacji orientowanej.

Zależności przedstawione na rysunkach 26 i 27 wskazują, że ograniczenie szybkości przędzenia przez maksymalną prędkość odbioru przewidywane jest zarówno w procesach z ustalonym wydatkiem masy, jak też w procesach z wydatkiem masy proporcjonalnym do prędkości odbioru. W obu przypadkach ograniczenie prędkości odbioru przez wartość maksymalną  $V_L^*$  występuje jako konsekwencja krystalizacji orientowanej, której intensywność charakteryzowana jest współczynnikiem  $A$ . Wartości  $V_L^*$  maleją ze wzrostem średniej lepkościowej masy cząsteczkowej, niezależnie od tego, czy jest to proces ze stałym wydatkiem masy, czy też ze stałą grubością odbieranych włókien. W obu typach procesów, ze wzrostem masy cząsteczkowej przewiduje się silny wzrost siły początkowej procesu prowadzącej do zadanej prędkości odbioru. Siła początkowa określa początkowy gradient prędkości, tj. szybkość rozciągania strugi w punkcie początkowym procesu.

Rysunek 28 przedstawia zależności początkowego gradientu prędkości polimeru,  $dV/dz|_{z=0}$ , od prędkości odbioru,  $V_L$ , obliczone z układu równań procesu w przypadku stałej grubości odbieranego włókna,  $d_L = 5 \text{ dtex}$ , oraz współczynnika  $A = 500$  w przypadku różnych wartości średniej lepkościowej masy cząsteczkowej w zakresie lepkości istotnej 0.4 - 0.9 dl/g. Odpowiada to wartościom  $M_\eta$  w zakresie 16,400-57,200.

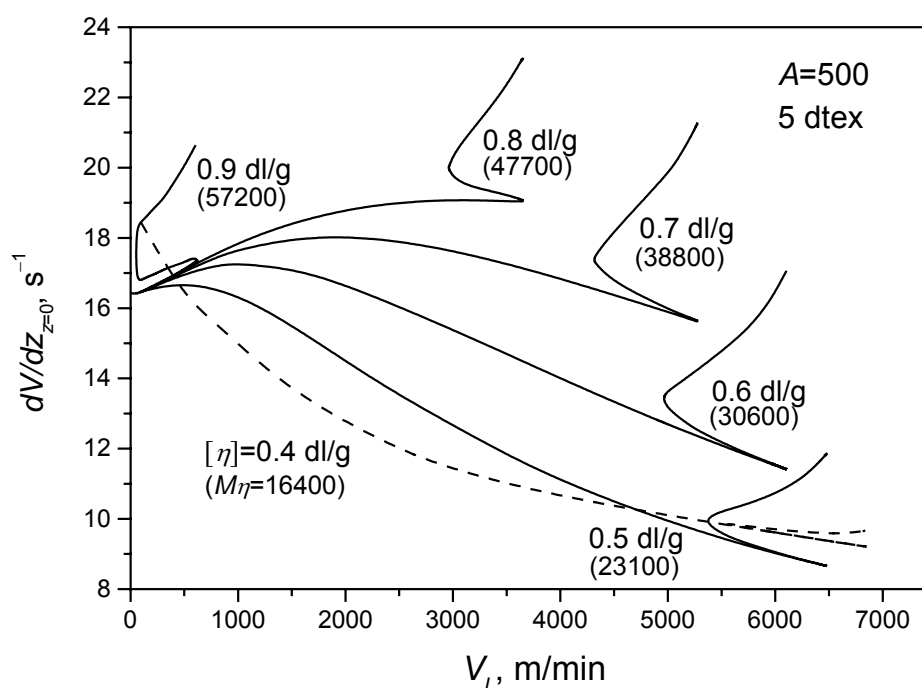
Początkowy gradient prędkości obliczano z równania konstytutywnego cieczy lepkiej Newtona w jednoosiowym przepływie rozciągającym. W punkcie początkowym strugi,  $z = 0$ , gdzie promień strugi  $R = d_0/2$ , temperatura polimeru  $T = T_0$  oraz siła  $F = F_0$ , początkowy gradient prędkości ze wzoru (66)

$$\frac{dV}{dz}|_{z=0} = \frac{4}{3\eta(T_0)} \frac{F_0}{\pi d_0^2} \quad (107)$$

Przykładowo, lepkość początkowa stopu w temperaturze 300°C obliczona ze wzoru (71) w przypadku lepkości istotnej polimeru  $[\eta] = 0.5, 0.6$  i  $0.7$  dl/g wynosi, odpowiednio, 44, 116 i 262 Pa·s. Początkowy gradient prędkości, różny dla różnych mas cząsteczkowych, jednoznacznie określa prędkość odbioru włókna. Z wykresów przedstawionych na rysunku 28 widać, że przy ustalonej prędkości  $V_L$  początkowy gradient prędkości znacznie rośnie ze wzrostem masy cząsteczkowej.

W przypadku szybkich procesów z dużymi prędkościami odbioru włókien, na rysunku 28 widoczna jest bifurkacja początkowego gradientu prędkości przy ustalonej

wartości  $V_L$ . Bifurkacja powodowana jest wg autorów pracy [102] krystalizacją orientowaną, której szybkość silnie wzrasta ze wzrostem naprężenia rozciągającego i jej wpływem na lepkość polimeru. W przypadku większych wartości  $[\eta]$ , bifurkacja przewidywana jest przy mniejszych wartościach  $V_L$ . Bifurkacje początkowego gradientu prędkości prowadzą do różnych rozwiązań układu równań przędnia, tj. różnych osiowych profili prędkości, temperatury, siły rozciągającej i stopnia krystaliczności.



Rys. 28. Początkowy gradient prędkości  $dV/dz|_{z=0}$  w zależności od prędkości odbioru włókna,  $V_L$ , obliczony dla PET z układu równań (99) - (104) dla różnych wartości  $[\eta]$  w przypadku stałej grubości włókna 5 dtex oraz czynnika  $A = 500$ . W nawiasach odpowiednie wartości średniej lepkościowej masy cząsteczkowej obliczone na podstawie wzoru (70).

Rozwiązania w bifurkacji różnią się zarówno dynamiką procesu, jak też kształtowaniem się struktury, co zilustrowane jest w następnym rozdziale różnymi osiowymi profilami poszczególnych charakterystyk, uzależnionymi od masy cząsteczkowej polimeru. Mniejsze wartości początkowego gradientu prędkości w bifurkacji przy określonej prędkości odbioru prowadzą do włókien amorficznych, a większe do włókien częściowo krystalicznych.

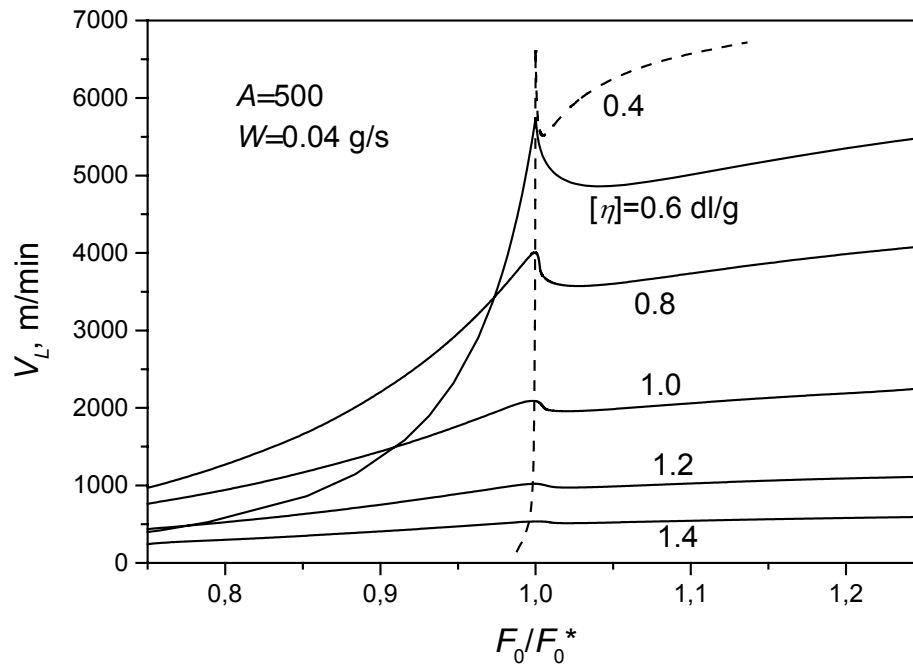
Rysunki 29 i 30 przedstawiają zależności  $V_L$  od zredukowanej siły początkowej  $F_0/F_0^*$  obliczone w przypadku różnych mas cząsteczkowych w szerszym zakresie lepkości istotnej  $[\eta]$ , odpowiednio dla procesów z ustalonym wydatkiem masy,  $W = 0.04$  g/s, oraz z ustaloną

grubością włókien 5 dtex. Wartość czynnika krystalizacji orientowanej  $A = 500$ . W obu typach procesów obliczenia modelowe przewidują występowanie maksimum prędkości odbioru,  $V_L^*$ , którego wartość ulega znacznemu obniżeniu ze wzrostem  $[\eta]$ .

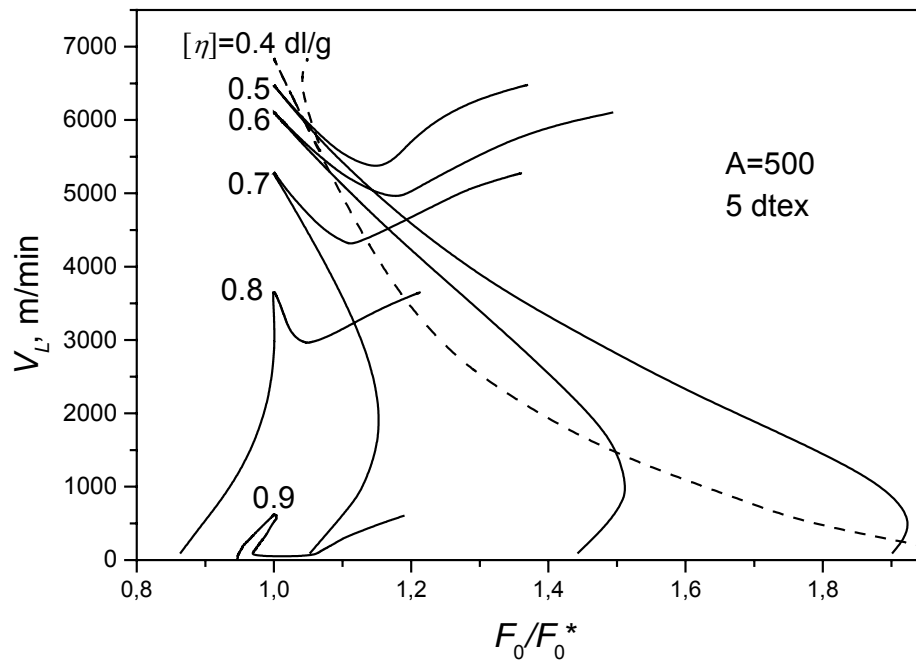
W przypadku procesów z ustalonym wydatkiem masy,  $W = 0.04$  g/s, wyznaczone maksimum prędkości odbioru obniża się od wartości bliskiej 7000 m/min w przypadku  $[\eta] = 0.4$  dl/g do około 500 m/min w przypadku  $[\eta] = 1.4$  dl/g. W procesach z ustaloną grubością włókien 5 dtex, górna granica lepkości istotnej  $[\eta]$ , przy której przewidywane maksimum prędkości odbioru wynosi 500 m/min ma wartość 0.9 dl/g, w stosunku do 1.4 dl/g w procesach z ustaloną wartością  $W = 0.04$  g/s, przy tej samej prędkości odbioru. To zróżnicowanie wskazuje na uzależnienie maksymalnej prędkości odbioru nie tylko od masy cząsteczkowej polimeru, ale także od grubości odbieranego włókna.

Z rysunku 29 widać, że obliczenia modelowe przewidują brak możliwości przędzenia włókien o grubości 5 dtex, tj. 21.75  $\mu\text{m}$ , z polimeru o lepkości istotnej  $[\eta]$  powyżej 0.9 dl/g. W przypadku procesów z wydatkiem masy  $W = 0.04$  g/s i prędkości odbioru 500 m/min średnica odbieranych włókien wynosi ok. 90  $\mu\text{m}$  (rysunek 25), a maksymalna lepkość istotna dopuszczająca przędzenie z tą prędkością jest znacznie większa i wynosi 1.4 dl/g. Przedstawione wyniki obliczeń wskazują więc, że przędzenie włókien z polimeru o dużej średniej lepkościowej masie cząsteczkowej ograniczone jest do mniejszych prędkości odbioru oraz do większej grubości włókien.





Rys. 29. Prędkość odbioru włókna,  $V_L$ , w zależności od zredukowanej siły początkowej,  $F_0/F_0^*$ , obliczona dla PET z układu równań (99) - (104) dla różnych wartości lepkości istotnej  $[\eta]$  w przypadku ustalonego wydatku masy,  $W = 0.04$  g/s, oraz  $A = 500$ .

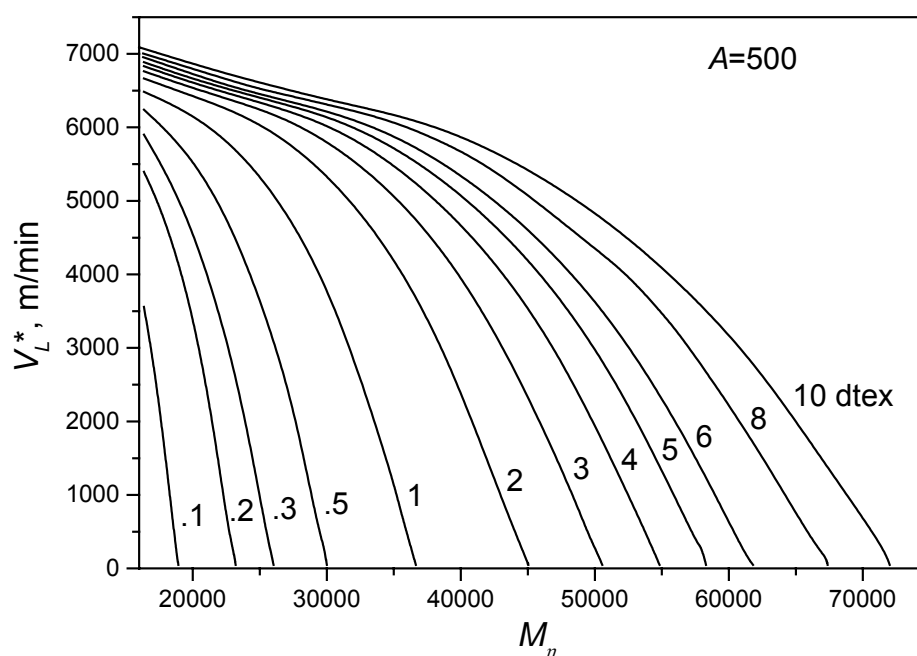


Rys. 30. Prędkość odbioru włókna,  $V_L$ , w zależności od zredukowanej siły początkowej,  $F_0/F_0^*$ , obliczona dla PET z układu równań (99) - (104) dla różnych wartości lepkości istotnej  $[\eta]$  w przypadku stałej grubości odbieranego włókna 5 dtex, oraz  $A = 500$ .

#### 5.4. Wpływ masy cząsteczkowej na zakresy szybkości przędzenia

Rysunek 31 ilustruje zależności maksymalnej prędkości odbioru,  $V_L^*$ , od średniej lepkościowej masy cząsteczkowej,  $M_\eta$ , obliczone przy ustalonej wartości parametru  $A = 500$  w przypadku różnych grubości odbieranych włókien PET w zakresie 0.1 - 10 dtex. Przedstawione zależności wskazują, że zakres dostępnych szybkości przędzenia uzależniony jest od wartości  $M_\eta$  oraz od grubości odbieranych włókien. Ze wzrostem  $M_\eta$  maksymalna prędkość odbioru włókna o zadanej grubości maleje, aż do zaniku możliwości przędzenia przy pewnej granicznej, górnej wartości masy cząsteczkowej. Ta graniczna wartość  $M_\eta$  wyznacza górną granicę średniej lepkościowej masy cząsteczkowej dopuszczającą otrzymywanie włókien o zadanej grubości.

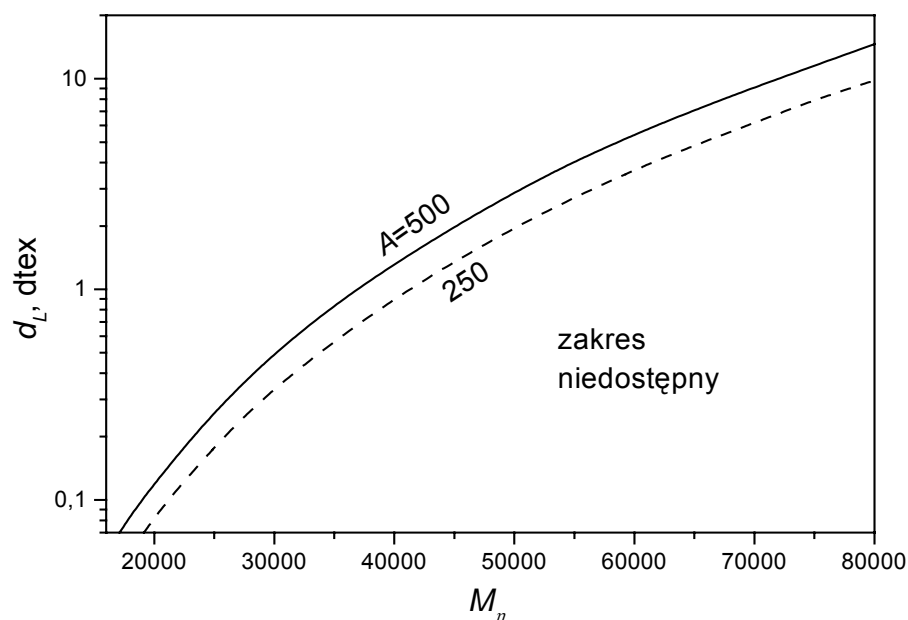
W obliczeniach przyjęto 50 m/min jako wartość prędkości odbioru, poniżej której zanika możliwość przędzenia włókien. Z wykresów przedstawionych na rysunku 31 widać, że w przypadku włókien cieńszych graniczna wartość  $M_\eta$  jest mniejsza, a ograniczenia dotyczące zakresu dopuszczalnej masy cząsteczkowej silniejsze. W przypadku  $M_\eta$  powyżej wartości granicznej proces przędzenia włókien o określonej grubości nie jest możliwy.



Rys. 31. Maksymalna prędkość odbioru,  $V_L^*$ , w zależności od średniej lepkościowej masy cząsteczkowej,  $M_\eta$ , obliczona dla PET z układu równań (99) - (104) dla różnych grubości odbieranego włókna, przy założeniu  $A = 500$ .

Przy ustalonej wartości  $M_\eta$  z kolei, maksymalna prędkość odbioru włókna wzrasta ze wzrostem jego grubości. Dla zadanej grubości włókien model przewiduje istnienie górnej granicznej wartości masy cząsteczkowej polimeru, powyżej której proces przędzenia nie jest możliwy. Grubość ta jest jednocześnie dolną granicą grubości włókien możliwych do otrzymywania w przypadku danej granicznej masy cząsteczkowej. Podobny wpływ masy cząsteczkowej polimeru na możliwość przędzenia cienkich włókien potwierdzają też obserwacje eksperymentalne [149].

Na rysunku 32 przedstawiono minimalną grubość włókien w zależności od średniej lepkościowej masy cząsteczkowej przewidywaną w obliczeniach dla PET przy założeniu współczynników  $A = 500$  i  $A = 250$ . Przedstawione krzywe wyznaczają zakresy grubości włókien dostępnych w procesach przędzenia w zależności od średniej lepkościowej masy cząsteczkowej oraz zakres niedostępny. Zakres niedostępny występuje poniżej krzywej określającej wartość krytyczną grubości w zależności od średniej lepkościowej masy cząsteczkowej  $M_\eta$ . Grubość krytyczna wyznacza dolną granicę dostępnych grubości włókien, silnie uzależnioną od masy cząsteczkowej polimeru. Ze wzrostem  $M_\eta$  w zakresie 20,000 - 80,000 przewidywana dolna granica grubości włókien wzrasta o dwa rzędy wielkości, od około 0.1 dtex do około 10 dtex.



Rys. 32. Minimalna grubość odbieranych włókien  $d_L$  w zależności od średniej lepkościowej masy cząsteczkowej,  $M_\eta$ , przewidywana dla PET z układu równań (99) - (104), przy założeniu  $A = 500$  (linia ciągła) oraz  $A = 250$  (linia przerywana).

Przedstawione wyniki obliczeń wskazują, że otrzymywanie włókien cieńszych wymaga stosowania polimeru o odpowiednio mniejszej masie cząsteczkowej, jednakże w zakresie zapewniającym stacjonarność procesu. Dolną granicą wartości  $[\eta]$ , dla których można było otrzymywać rozwiązanie układu równań przedzenia była wartość 0.4 dl/g. Poniżej tej wartości rozwiązanie wykazuje osobliwość obliczanej prędkości strugi polimeru świadczące o braku stacjonarnego rozwiązania układu równań przedzenia w przypadku polimeru o zbyt małej lepkości. Obliczenia wskazują też, że przyjęte wartości współczynnika krystalizacji orientowanej  $A$  mają niewielki wpływ na przewidywane zakresy dostępnych grubości włókien w zależności od masy cząsteczkowej.

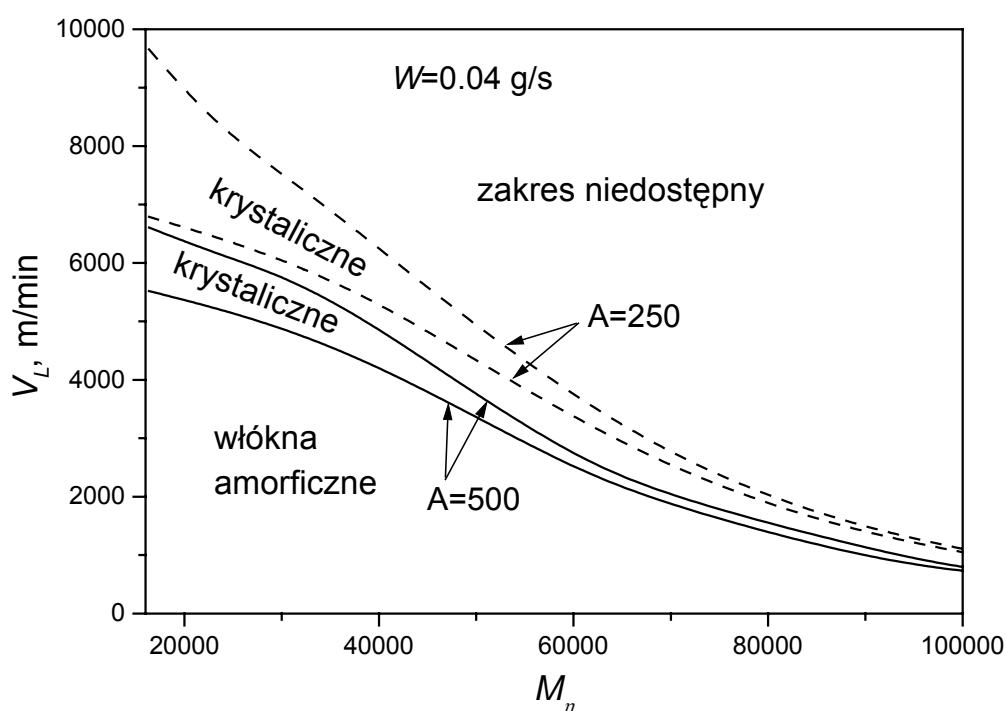
Rysunki 33 i 34 przedstawiają diagramy w przestrzeni prędkości odbioru,  $V_L$ , i średniej lepkościowej masy cząsteczkowej,  $M_\eta$ , ilustrujące zakresy, w których model przewiduje otrzymywanie włókien wyłącznie amorficznych, włókien częściowo krystalicznych, oraz zakres prędkości niedostępnych dla procesu. Zakresy przedstawione na tych diagramach obliczono w przypadku procesów z ustalonym wydatkiem masy  $W = 0.04$  g/s (rysunek 33) oraz w przypadku procesów z ustaloną grubością odbieranych włókien 5 dtex (rysunek 34), przy założeniu  $A = 500$  (linie ciągłe) oraz  $A = 250$  (linie przerywane). Diagramy na rysunkach 33 i 34 przewidują znaczne obniżanie się poszczególnych zakresów prędkości przedzenia ze wzrostem masy cząsteczkowej polimeru w obu typach procesów, tj. ze stałym wydatkiem masy oraz ze stałą grubością włókien.

Zakres prędkości przedzenia włókien amorficznych dotyczy małych wartości prędkości odbioru, w zakresie siły początkowej  $F_0$ , gdzie nie występuje bifurkacja rozwiązania. Zależności  $V_L - F_0$  na rysunkach 26 i 27 mają wtedy charakter monotoniczny. Przy odpowiednio dużej wartości siły początkowej, na wykresach  $V_L - F_0$  występuje bifurkacja rozwiązania w zakresie większych szybkości przedzenia. Występują wtedy różne wartości siły początkowej  $F_0$  prowadzące do tej samej wartości prędkości odbioru  $V_L$ , jednakże z różnymi rozwiązaniami - bez krystalizacji oraz z częściową krystalizacją polimeru na osi przedzenia.

W zakresie bifurkacji występują dwie wartości  $F_0$  prowadzące do różnych rozwiązań z krystalizacją orientowaną. W obliczeniach pominięto drugie rozwiązanie z krystalizacją, otrzymywane dla większej wartości  $F_0$ , jako rozwiązanie niefizyczne ponieważ prowadzi ono do dużo większych wartości siły rozciągającej na osi przedzenia.

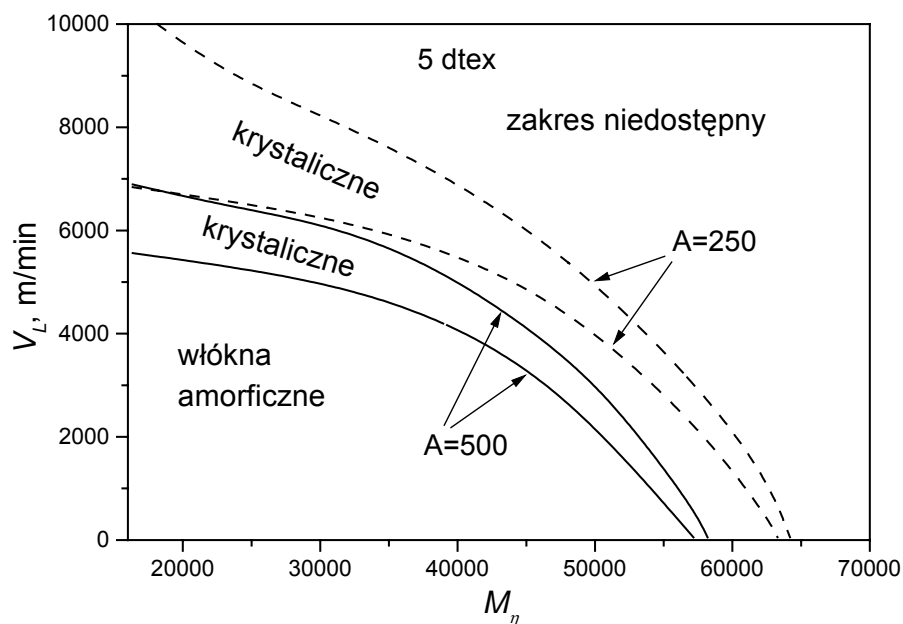
Zakres niedostępnych szybkości przedzenia dotyczy prędkości odbioru włókien przekraczających wartości maksymalne  $V_L^*$ . Zależności przedstawione na rysunkach 26, 27

oraz 29, 30 wskazują, że maksymalna prędkość odbioru maleje ze wzrostem średniej lepkościowej masy cząsteczkowej. W przypadku mniejszej wartości współczynnika  $A = 250$ , zakresy niedostępnych szybkości przędzenia przesunięte są na obu diagramach w kierunku większych prędkości odbioru (linie przerywane). Przesunięcie to wynika z mniejszej intensywności krystalizacji orientowanej, przy tej wartości współczynnika  $A$ , w stosunku do procesu z  $A = 500$  (linie ciągłe).

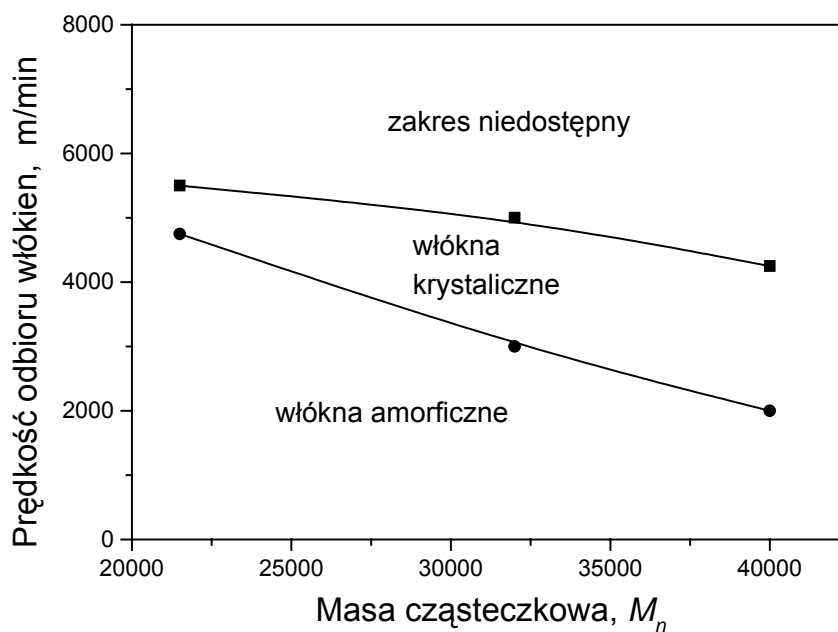


Rys. 33. Zakresy średniej lepkościowej masy cząsteczkowej,  $M_n$ , i prędkości odbioru,  $V_L$ , włókien amorficznych, krystalicznych, oraz zakres prędkości niedostępnych, wyznaczone dla PET z układu równań (99) - (104) w przypadku procesu z ustalonym wydatkiem masy,  $W = 0.04$  g/s, przy założeniu  $A = 500$  (linie ciągłe) oraz  $A = 250$  (linie przerywane).

Diagram na rysunku 34, wyznaczony w przypadku procesu ze stałą grubością odbieranych włókien 5 dtex, przewiduje istnienie zakresu bardzo dużych wartości  $M_n$  polimeru niedostępnych dla procesów przędzenia. Natomiast w przypadku procesów z ustalonym wydatkiem masy (rysunek 33) takie ograniczenie w zakresie dużych wartości  $M_n$  nie jest przez te obliczenia przewidywane. Wynika to stąd, że w klasie procesów z ustalonym wydatkiem masy obniżaniu się prędkości odbioru towarzyszy otrzymywanie coraz grubszych włókien, a wtedy zakres niedostępnych wartości  $M_n$  przesunął się do nieskończoności.



Rys. 34. Zakresy średniej lepkościowej masy cząsteczkowej,  $M_\eta$ , i prędkości odbioru,  $V_L$ , włókien amorficznych, krystalicznych, oraz zakres prędkości niedostępnych, wyznaczone dla PET z układu równań (99) - (104) w przypadku procesu z ustaloną grubością włókien 5 dtex, przy założeniu  $A = 500$  (linie ciągłe) oraz  $A = 250$  (linie przerywane).



Rys. 35. Zakresy średniej lepkościowej masy cząsteczkowej,  $M_\eta$ , i prędkości odbioru włókien PET amorficznych, krystalicznych, oraz zakres prędkości niedostępnych, na podstawie danych doświadczalnych Huismana i in. [18] w przypadku procesów z ustaloną grubością włókien 5 dtex.

Obliczenia przeprowadzone na przykładzie włókien PET przewidują, że ze wzrostem masy cząsteczkowej  $M_\eta$  polimeru następuje obniżenie zakresu szybkiego przędzenia, rozumianego jako procesu z krystalizacją orientowaną indukowaną dużym naprężeniem rozciągającym. Obniżenie to następuje od prędkości odbioru powyżej 5000 m/min w przypadku  $M_\eta = 20,000$  dla obu typów procesów, ze stałym wydatkiem masy i stałą grubością włókien, do prędkości około 2000 m/min w przypadku  $M_\eta = 60,000$  dla procesów ze stałym wydatkiem masy oraz  $M_\eta = 50,000$  dla procesów ze stałą grubością odbieranych włókien.

Rysunek 35 przedstawia diagram w przestrzeni średniej lepkościowej masy cząsteczkowej,  $M_\eta$ , i prędkości odbioru,  $V_L$ , otrzymany na podstawie danych doświadczalnych podanych przez Huismana i in. [18] dla przędzenia włókien PET z ustaloną grubością 5 dtex. Diagram ten, podobnie jak diagram przewidziany w bieżących obliczeniach dla tej samej grubości włókien, przedstawia zależne od średniej lepkościowej masy cząsteczkowej zakresy otrzymywania włókien amorficznych, częściowo krystalicznych oraz zakres prędkości niedostępnych. Zakres otrzymywania włókien krystalicznych ograniczony jest od góry maksymalnymi wartościami prędkości odbioru, z którymi możliwe było przędzenie włókien z polimeru o różnych masach cząsteczkowych [18]. Od dołu zakres ten ograniczony jest najmniejszymi wartościami prędkości odbioru, przy których autorzy [18] otrzymywali włókna częściowo krystaliczne. Dane te wykazują jakościową zgodność z diagramem przedstawionym na rysunku 34, otrzymanym na podstawie obliczeń w przypadku procesów przędzenia włókien o tej samej grubości.

Przewidywania modelowe, podobnie jak obserwacje doświadczalne [18], wskazują obniżenie dolnej i górnej granicy szybkości przędzenia włókien częściowo krystalicznych ze wzrostem  $M_\eta$ . W zakresie średniej lepkościowej masy cząsteczkowej 21,500 - 40,000 obserwowane doświadczalnie obniżenie dolnej granicy szybkości przędzenia włókien częściowo krystalicznych wynosi około 2700 m/min [18], podczas gdy obniżenie to przewidywane w obliczeniach wynosi około 1500 m/min, w przypadku obu przyjętych wartości  $A$ . Obniżenie górnej granicy procesów szybkiego przędzenia w tym zakresie masy cząsteczkowej wynosi około 1400 m/min, zarówno w obserwacji doświadczalnej [18], jak też w obliczeniach modelowych z parametrem  $A = 500$ .

Wnioskuje się więc, że przewidywania modelowe dotyczące wpływu masy cząsteczkowej na zakresy szybkości przędzenia włókien amorficznych, częściowo krystalicznych pod dużymi naprężeniami oraz na granicę dostępnych dla procesu

maksymalnych prędkości odbioru, wykazują jakościową zgodność z istniejącymi w literaturze danymi doświadczalnymi.

### 5.5. Osiowe profile dynamiki procesu przędzenia oraz kształtowania się struktury

Rozwiązaniami układu równań przędzenia (99) - (104) są prędkość i temperatura polimeru, siła rozciągająca strugę oraz stopień krystaliczności jako funkcje zmiennej osiowej  $z$  określającej odległość punktu na osi przędzenia od filiiery. W rozwiązywaniu układu równań zastosowano standardowe procedury numeryczne Runge-Kutta 5-tego rzędu [114], wychodząc z wartości początkowych poszukiwanych funkcji w punkcie wypływu stopionego polimeru z filiiery,  $z = 0$ . Poszukiwane funkcje obliczane są punkt po punkcie w całym zakresie zmiennej  $z$  pomiędzy punktem początkowym i punktem odbioru zestalonego włókna,  $z = L$ . Wyznaczone funkcje nazywane są profilami osiowymi charakteryzującymi dynamikę procesu przędzenia i kształtowanie się struktury wzdłuż osi procesu.

W celu zilustrowania wpływu masy cząsteczkowej na poszczególne profile osiowe na kolejnych rysunkach przedstawiono profile obliczone w przypadku procesów przędzenia włókien PET z ustaloną grubością 5 dtex dla różnych wartości lepkości istotnej polimeru,  $[\eta]$ . W obliczeniach przedstawionych profili przyjęto stałą wartość współczynnika krystalizacji orientowanej  $A = 500$ .

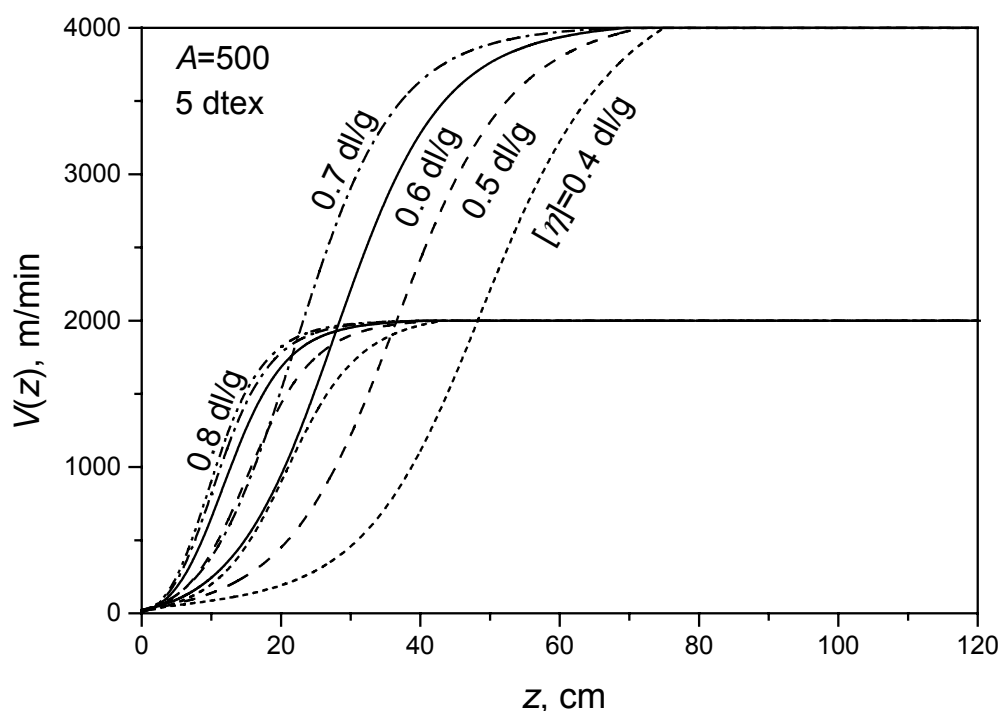
Na rysunkach 36-38 przedstawiono profile prędkości,  $V(z)$ , obliczone w przypadku prędkości odbioru 2000, 4000, 5000 i 6000 m/min, dla różnych wartości lepkości istotnej. Wartości lepkości istotnej wybrano z pełnego zakresu wartości  $[\eta]$  dopuszczających daną prędkość odbioru, zgodnie z charakterystykami  $V_L - F_0/F_0^*$  przedstawionymi na rysunku 30. W przypadku prędkości odbioru 2000 m/min wartości  $[\eta]$  wzięto z zakresu 0.4 - 0.8 dl/g, a w przypadku prędkości 6000 m/min, z zakresu 0.4 - 0.6 dl/g. Przedstawione wykresy wskazują, że przędzenie włókien z większymi prędkościami możliwe jest z zastosowaniem polimeru z mniejszymi wartościami  $[\eta]$ .

Profile prędkości przedstawione na rysunkach 36 - 38, obliczone w przypadku  $[\eta] = 0.6$  dl/g oznaczono linią ciągłą, a w przypadku pozostałych wartości  $[\eta]$  odpowiednimi liniami przerywanymi. Liniami pogrubionymi oznaczono profile otrzymane dla procesów z krystalizacją, a odpowiadającymi im liniami cienkimi profile dla procesów bez krystalizacji, przy tej samej prędkości odbioru. Bifurkacja rozwiązania prowadząca do różnych profili

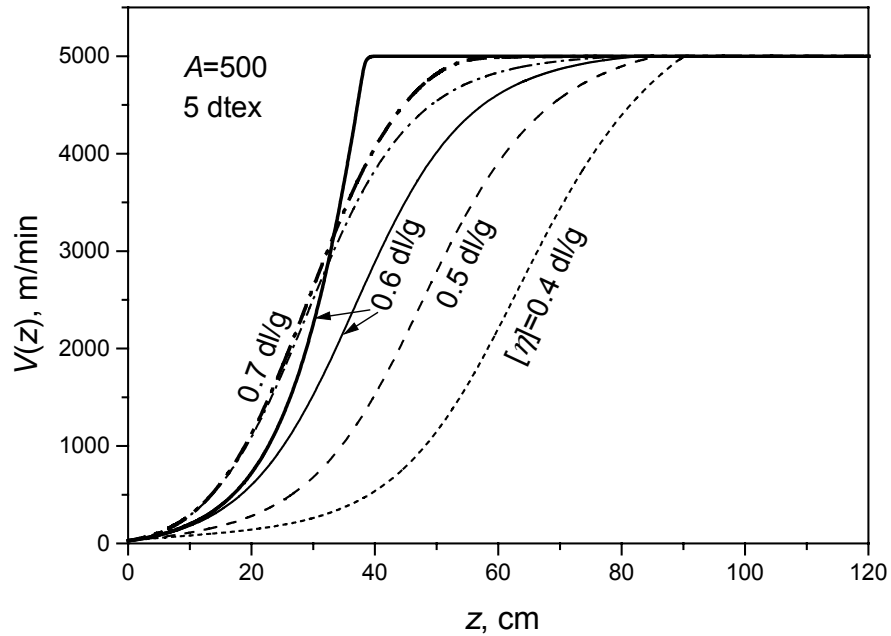


prędkości, z krystalizacją i bez, występuje w przypadku dużych prędkości odbioru, tj. 5000 i 6000 m/min (rysunki 37, 38). W przypadku prędkości 2000 i 4000 m/min krystalizacja polimeru oraz bifurkacja rozwiązania nie występuje.

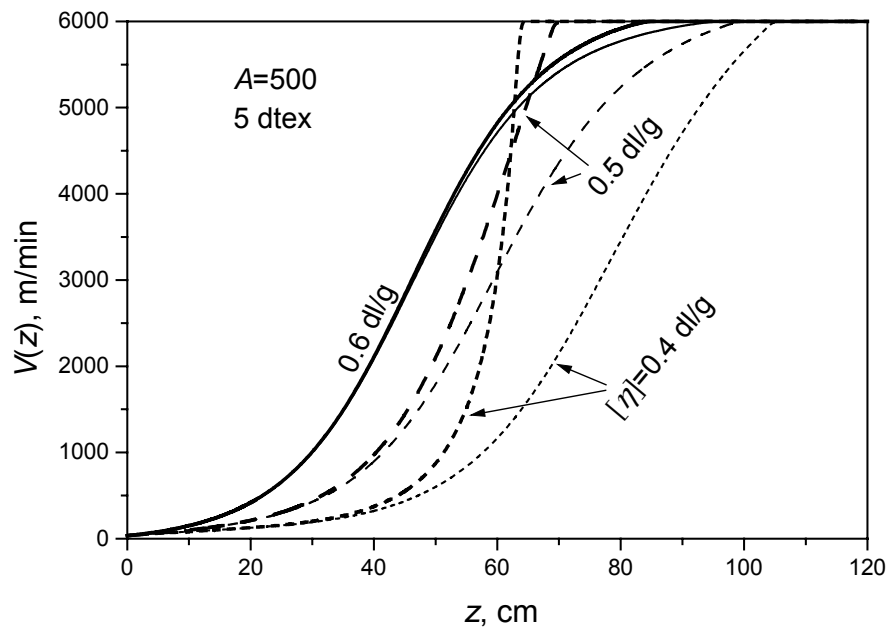
Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że w przypadku mniejszych prędkości odbioru możliwe jest przędzenie włókien z polimeru o większej średniej lepkościowej masie cząsteczkowej (większej wartości  $[\eta]$ ). Przykładowo, w przypadku  $V_L = 2000$  m/min możliwe jest przędzenie ze stopu PET w zakresie lepkości istotnej do 0.8 dl/g (rysunek 36). W przypadku  $V_L = 4000$  m/min i 5000 m/min górna granica dopuszczalnej wartości  $[\eta]$  obniża się do 0.7 dl/g (rysunek 37), a w przypadku prędkości 6000 m/min do 0.6 dl/g (rysunek 38).



Rys. 36. Osiowy profil prędkości,  $V(z)$ , w przypadku różnych wartości  $[\eta]$  obliczony z układu równań (99) - (104) dla przędzenia włókien PET z ustaloną grubością 5 dtex z prędkościami odbioru 2000 i 4000 m/min, przy założeniu  $A = 500$ . Linie ciągłe -  $[\eta] = 0.6$  dl/g, linie przerywane - jak dla prędkości 4000 m/min.



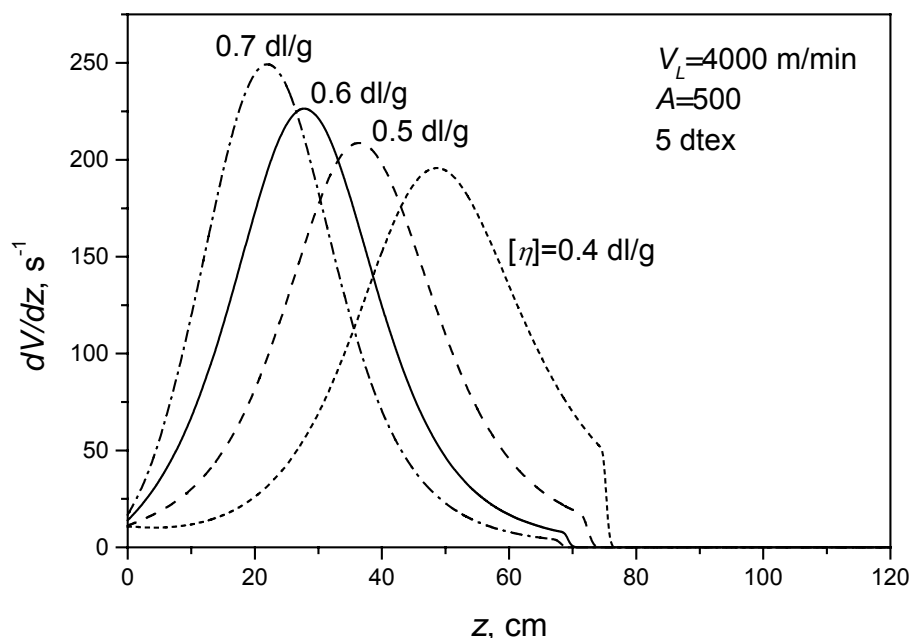
Rys. 37. Osiowy profil prędkości,  $V(z)$ , w przypadku różnych wartości  $[\eta]$ , obliczony z układu równań (99) - (104) dla przędzenia włókien PET z ustaloną grubością 5 dtex z prędkością odbioru 5000 m/min, przy założeniu  $A = 500$ . Linie cienkie - jak na rysunku 36, linie pogrubione - proces z krystalizacją orientowaną ( $[\eta] = 0.6$  i  $0.7$  dl/g).



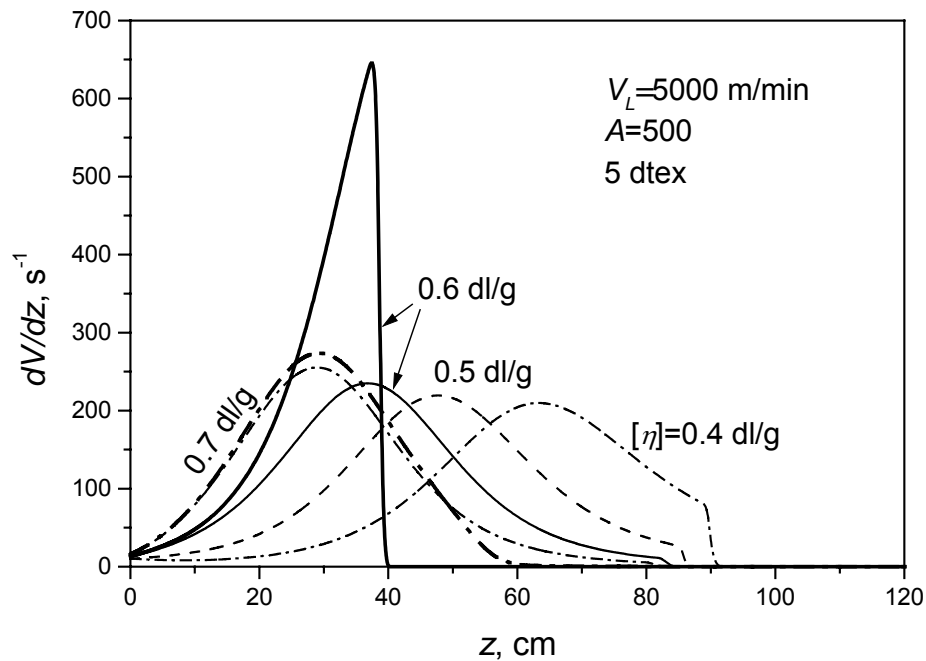
Rys. 38. Osiowy profil prędkości,  $V(z)$ , w przypadku różnych wartości  $[\eta]$ , obliczony z układu równań (99) - (104) dla przędzenia włókien PET z ustaloną grubością 5 dtex z prędkością odbioru 6000 m/min, przy założeniu  $A = 500$ . Linie cienkie - jak na rysunku 36, linie pogrubione - proces z krystalizacją orientowaną ( $[\eta] = 0.4, 0.5, 0.6$  dl/g).

Wykresy na rysunkach 36-38 wskazują, że ze wzrostem lepkości istotnej  $[\eta]$  następuje przesunięcie profili prędkości w kierunku punktu wypływu stopu z filiiery, tj. w kierunku wyższej temperatury polimeru. W konsekwencji, przesunięcie to prowadzi do kompensacji efektów wyższej masy cząsteczkowej w lepkości przez wyższą temperaturę polimeru. Przesunięcie profili prędkości występuje dla wszystkich szybkości przędzenia z tym, że w przypadku szybszych procesów przesunięcie to jest większe. Przewiduje się ponadto, że krystalizacja orientowana prowadzi do znacznie większego przesunięcia profilu prędkości w kierunku punktu wypływu z filiiery, w stosunku do profilu otrzymanego w przypadku rozwiązania bez krystalizacji przy tej samej prędkości odbioru.

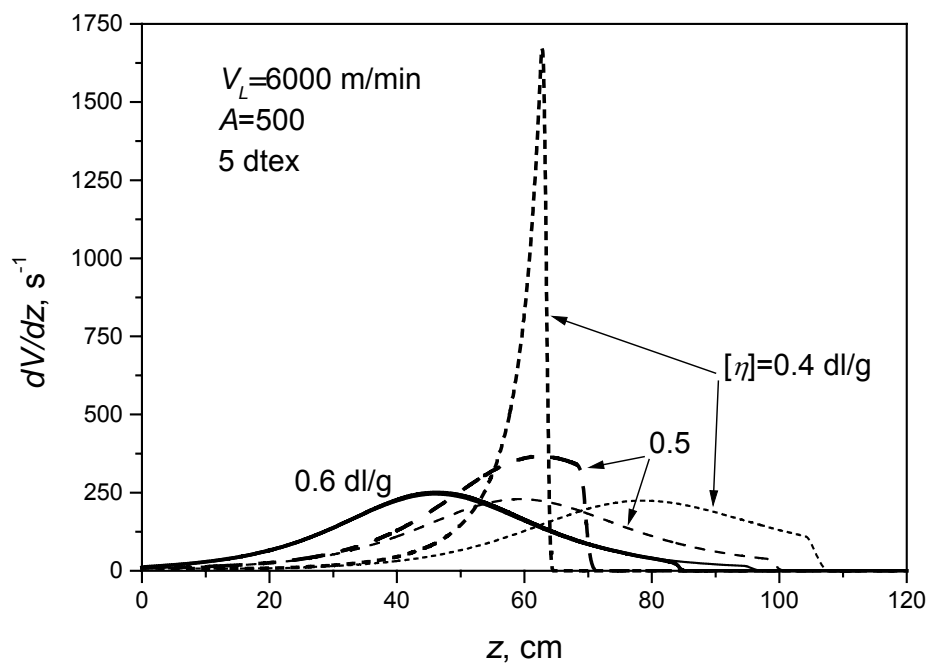
Rysunki 39-41 przedstawiają profile gradientu prędkości odpowiadające profilom prędkości na rysunkach 36-38. Linie pogrubione oznaczają profile w przypadku rozwiązań z krystalizacją. Duże wartości gradientu prędkości określają zakres silnego rozciągania strugi polimeru na osi procesu, a zanik gradientu prędkości do zera wyznacza punkt zestalenia się polimeru we włókno. Prędkość włókna pomiędzy punktami zestalenia i odbioru jest stała, a polimer nie podlega tam deformacji rozciągającej.



Rys. 39. Osiowy profil gradientu prędkości,  $dV/dz$ , w przypadku różnych wartości  $[\eta]$ , obliczony z układu równań (99) - (104) dla przędzenia włókien PET z ustaloną grubością 5 dtex z prędkością odbioru 4000 m/min, przy założeniu  $A = 500$ . Linie – jak na rysunku 36.



Rys. 40. Osiowy profil gradientu prędkości,  $dV/dz$ , w przypadku różnych wartości  $[\eta]$ , obliczony z układu równań (99) - (104) dla przędzenia włókien PET z ustaloną grubością 5 dtex z prędkością odbioru 5000 m/min, przy założeniu  $A = 500$ . Linie – jak na rysunku 37.



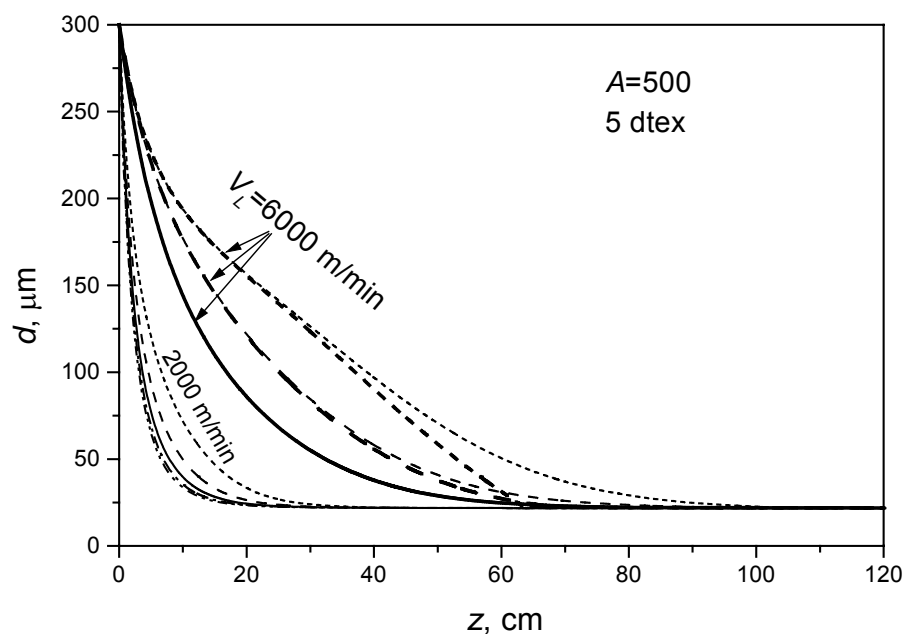
Rys. 41. Osiowy profil gradientu prędkości,  $dV/dz$ , w przypadku różnych wartości  $[\eta]$ , obliczony z układu równań (99) - (104) dla przędzenia włókien PET z ustaloną grubością 5 dtex z prędkością odbioru 6000 m/min, przy założeniu  $A = 500$ . Linie – jak na rysunku 38.

Przedstawione profile gradientu prędkości wskazują, że konsekwencją krystalizacji orientowanej jest znaczne przesunięcie punktu zestalenia w kierunku punktu wypływu z filiiery, w stosunku do zestalenia wskutek zeszklenia w przypadku włókien amorficznych. Przesunięciu temu towarzyszy silny wzrost osiowego gradientu prędkości.

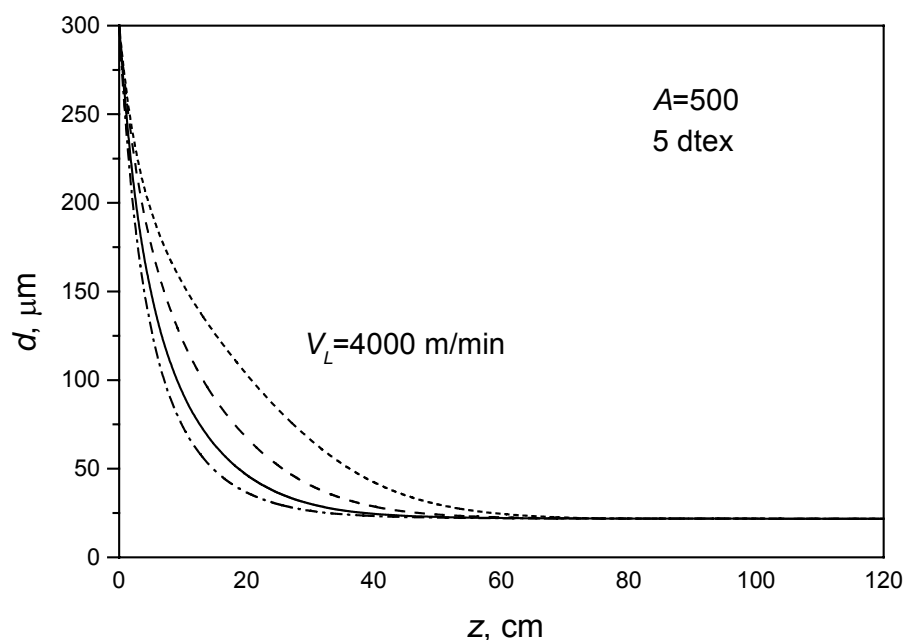
Rysunki 36 - 41 wskazują, że krystalizacja orientowana oraz towarzysząca jej bifurkacja rozwiązania, przy określonej prędkości odbioru, występuje w zakresie większych wartości masy cząsteczkowej polimeru. Ze wzrostem prędkości odbioru zakres ten przesuwa się w kierunku mniejszych wartości  $[\eta]$ , przykładowo od wartości leżących powyżej 0.6 dl/g w przypadku  $V_L = 5000$  m/min do wartości powyżej 0.4 dl/g w przypadku  $V_L = 6000$  m/min (rysunki 40 i 41).

Wzrostowi prędkości polimeru wzdłuż osi przedzenia z towarzyszy, zgodnie z prawem zachowania masy, zważanie się strugi polimeru. Osiowe profile średnicy strugi,  $d(z)$ , odpowiadające profilom prędkości na rysunkach 36 - 38 przedstawiono na rysunkach 42 i 43 dla różnych wartości  $[\eta]$ . Zważanie średnicy następuje w zakresie od 300  $\mu\text{m}$  w punkcie  $z=0$  do 21.75  $\mu\text{m}$  w punkcie zestalenia,  $z_{sol}$ , co odpowiada grubości masowej odbieranego włókna 5 dtex.

Zakresy silnego zważania się strugi odpowiadają zakresom dużych wartości osiowego gradientu prędkości przedstawionym na rysunkach (39) - (41). Zważanie się strugi polimeru jest bardziej gwałtowne w przypadku procesów w mniejszych prędkościami odbioru i zachodzi bliżej filiiery, co widać na rysunku 42, gdzie porównano procesy z prędkościami odbioru 2000 i 6000 m/min. Przy tej samej prędkości odbioru z kolei, zważanie się strugi zachodzi bardziej gwałtownie w przypadku polimeru o większej masie cząsteczkowej, co odpowiada większej szybkości rozciągania. Takie zachowanie się strugi w zależności od masy cząsteczkowej polimeru przewidziane jest w tych obliczeniach zarówno w przypadku przedzenia włókien amorficznych, jak też w procesach z krystalizacją orientowaną przy dostatecznie dużych naprężeniach. Jednakże w przypadku mniejszych prędkości odbioru, poniżej zakresu krystalizacji orientowanej, wpływ masy cząsteczkowej na zważanie się strugi jest wyraźnie słabszy.



Rys. 42. Osiowy profil średnicy strugi,  $d(z)$ , w przypadku różnych wartości  $[\eta]$  obliczony z układu równań (99) - (104) dla przedzenia włókien PET z ustaloną grubością 5 dtex z prędkościami odbioru 2000 i 6000 m/min, przy założeniu  $A = 500$ . Linie – jak na rysunkach 36 i 38.



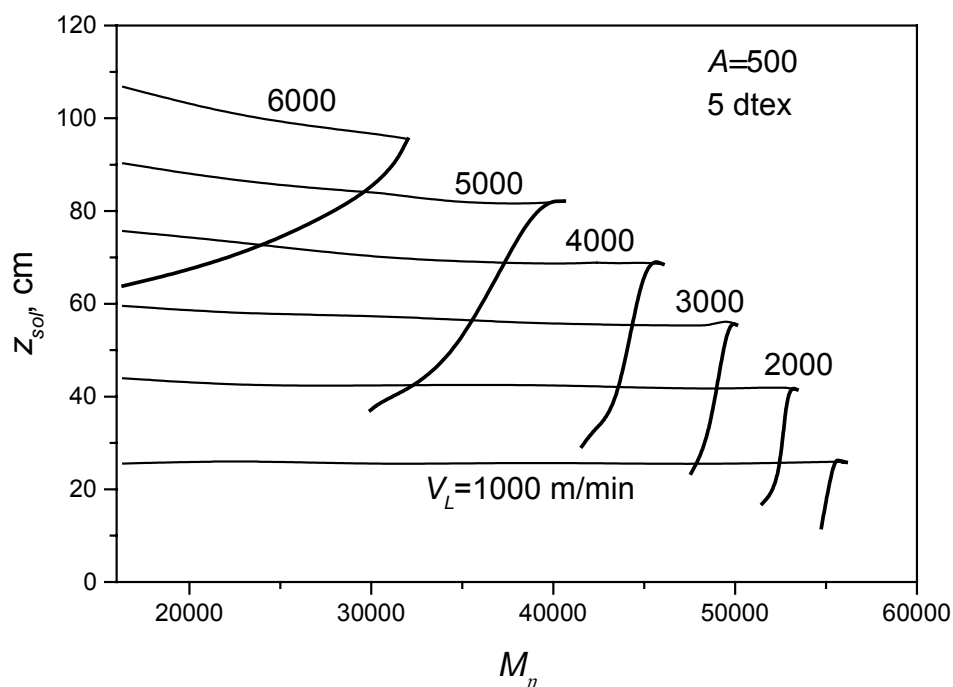
Rys. 43. Osiowy profil średnicy strugi,  $d(z)$ , w przypadku różnych wartości  $[\eta]$  obliczony z układu równań (99) - (104) dla przedzenia włókien PET z ustaloną grubością 5 dtex z prędkością odbioru 4000 m/min, przy założeniu  $A = 500$ . Linie – jak na rysunku 36.

Wyniki przeprowadzonych obliczeń wskazują, że w przypadku procesów bez krystalizacji wzrostowi masy cząsteczkowej towarzyszy niewielkie przesunięcie punktu zestalenia się włókna w kierunku punktu wypływu. W przypadku takich procesów, zestalenie się włókna następuje wskutek zeszklenia polimeru. Takie zachowanie ilustrują wyniki obliczeń przedstawione na rysunku 39 w przypadku procesów z prędkością odbioru 4000 m/min, gdzie ze wzrostem  $[\eta]$  w zakresie 0.4 - 0.7 dl/g następuje niewielkie przesunięcie punktu zestalenia, od położenia  $z_{sol} = 76$  cm do  $z_{sol} = 68$  cm. Do podobnego wniosku o niewielkim wpływie masy cząsteczkowej na położenie punktu zestalenia się włókien amorficznych doszli na podstawie obserwacji doświadczalnych Lin i Hauenstein [90].

W procesach z krystalizacją orientowaną, obliczenia modelowe przewidują znacznie wcześniejsze zestalenie się strugi w stosunku do procesów bez krystalizacji, przy tej samej prędkości odbioru (rysunek 42,  $V_L = 6000$  m/min). W przypadku polimeru o lepkości istotnej 0.6 dl/g i prędkości odbioru 5000 m/min przewidywane przesunięcie punktu zestalenia w kierunku filii wynosi około 42 cm, od położenia  $z_{sol} = 84$  cm w procesie bez krystalizacji do  $z_{sol} = 40$  cm z krystalizacją orientowaną.

Porównanie położenia punktu zestalenia na rysunkach 39 - 41 dla procesów z krystalizacją i bez krystalizacji, w przypadku różnych mas cząsteczkowych polimeru wskazuje, że masa cząsteczkowa wpływa na zróżnicowanie położenia punktu zestalenia silniej w procesach z krystalizacją orientowaną.

Położenie punktu zestalenia się strugi w zależności od średniej lepkościowej masy cząsteczkowej przedstawiono na rysunku 44 w przypadku różnych prędkości odbioru w zakresie 1000 – 6000 m/min. Rysunek ten przedstawia wyniki obliczeń przeprowadzonych dla procesów z ustaloną grubością włókien 5dtex, przy założeniu współczynnika krystalizacji orientowanej  $A = 500$ . Linie pogrubione określają zależności obliczone dla procesów z krystalizacją orientowaną z tym współczynnikiem. W przypadku procesów bez krystalizacji, masa cząsteczkowa polimeru nieznacznie wpływa na położenie punktu zestalenia, szczególnie przy mniejszych szybkościach przędzenia. Przewidywane, wskutek krystalizacji orientowanej, znaczne przesunięcie punktu zestalenia w kierunku filii jest silniej uzależnione od masy cząsteczkowej polimeru. Ze wzrostem  $M_\eta$  przewidywany punkt zestalenia w procesach z krystalizacją oddala się wyraźnie od filii, przy ustalonej prędkości odbioru  $V_L$ , podczas gdy w przypadku procesów otrzymywania włókien amorficznych następuje niewielkie jego przybliżenie.

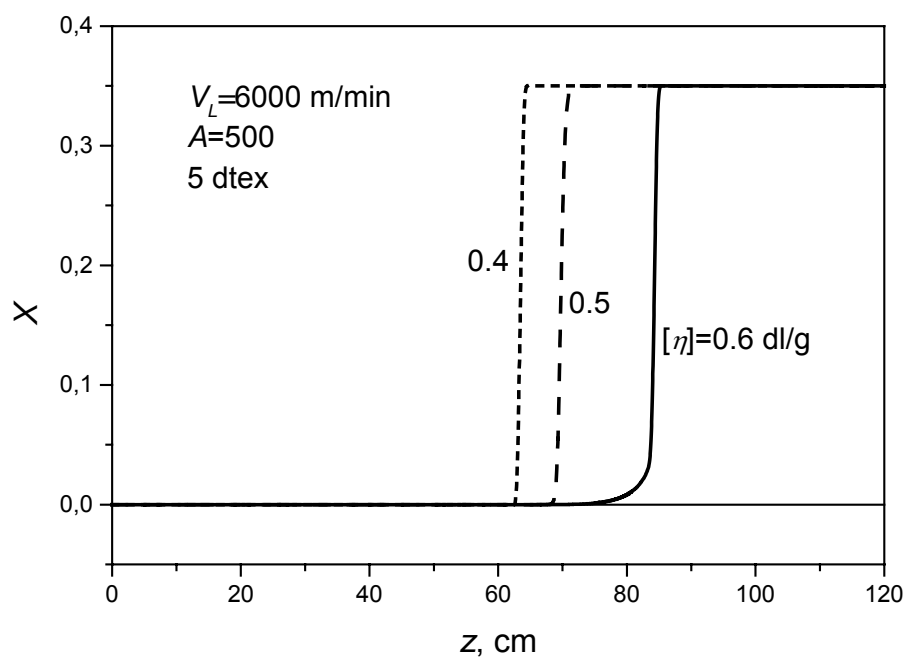


Rys. 44. Położenie punktu zestalenia,  $z_{sol}$ , w zależności od średniej lepkościowej masy cząsteczkowej,  $M_n$ , obliczony dla PET z układu równań (99) - (104) dla kilku prędkości odbioru,  $V_L$ , w przypadku stałej grubości włókien 5 dtex, przy założeniu  $A=500$ . Linie pogrubione - proces z krystalizacją orientowaną.

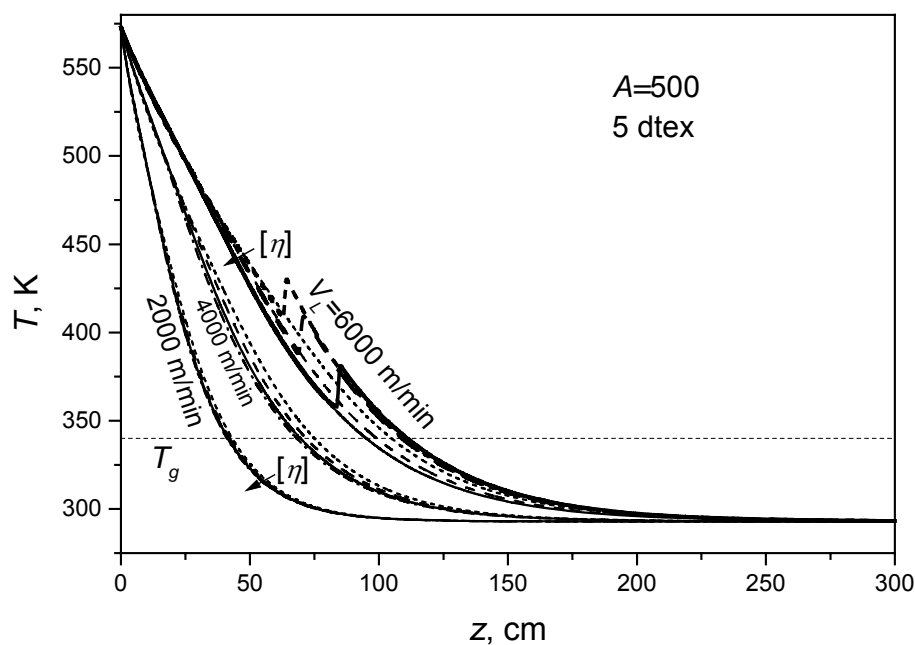
Wyniki obliczeń przedstawione na rysunku 44 wskazują, że odległość punktu zestalenia od punktu wypływu jest najmniejsza w przypadku procesów z małymi szybkościami przędzenia, a ze wzrostem prędkości odbioru następuje jego oddalanie się od filery. Krystalizacja orientowana prowadzi do znacznego przesunięcia punktu zestalenia z powrotem w kierunku filery. Przesunięcie to jest jednakże mniejsze w przypadku większej masy cząsteczkowej.

Wpływ masy cząsteczkowej na profile stopnia krystaliczności przewidywane w tych obliczeniach dla przędzenia włókien o grubości 5 dtex zilustrowany jest na rysunku 45 w przypadku prędkości odbioru 6000 m/min. W obliczeniach przyjęto maksymalny możliwy do osiągnięcia stopień krystaliczności włókien wynoszący 35%. Przedstawione wykresy wykazują gwałtowny wzrost stopnia krystaliczności w bardzo wąskim zakresie osi przędzenia, rzędu kilku centymetrów. Krystalizacja w przypadku polimeru o mniejszej wartości  $[\eta]$  przewidywana jest bliżej punktu wypływu i skorelowana z bifurkacją profili prędkości, gradientu prędkości, średnicy strugi, itd. (por. rysunki 38, 41 i 42 w przypadku  $V_L = 6000$  m/min).





Rys. 45. Osiowy profil stopnia krystaliczności,  $X(z)$ , w przypadku różnych wartości  $[\eta]$  obliczony z układu równań (99) - (104) dla przędzenia włókien PET z ustaloną grubością 5 dtex z prędkością odbioru 6000 m/min, przy założeniu  $A = 500$ . Linie – jak na rysunku 38.



Rys. 46. Osiowy profil temperatury,  $T(z)$ , w przypadku różnych wartości  $[\eta]$  obliczony z układu równań (99) - (104) dla przędzenia włókien PET z ustaloną grubością 5 dtex z prędkościami odbioru 2000, 4000 i 6000 m/min, przy założeniu  $A = 500$ . Linie – jak na rysunkach 36 i 38.

Profile temperatury wzdłuż osi przędzenia PET, obliczone dla ustalonej grubości odbieranych włókien 5 dtex przedstawiono na rysunku 46 dla różnych wartości  $[\eta]$  w przypadku prędkości odbioru 2000, 4000 i 6000 m/min, przy założeniu  $A = 500$ . W przypadku prędkości odbioru 6000 m/min, krystalizacja orientowana prowadzi do wystąpienia pików na profilach temperatury przedstawionych na rysunku 46. Przewidywany w obliczeniach lokalny wzrost temperatury polimeru, w zakresie tych pików, wynosi 15 - 20 stopni i występuje w bardzo wąskim zakresie drogi przędzenia, rzędu kilku centymetrów. Zakresy występowania pików krystalizacji na profilach temperatury skorelowane są z przewidywaną intensywną krystalizacją orientowaną, zilustrowaną na rysunku 45 stromymi profilami wzrostu stopnia krystaliczności. Krystalizacja ta prowadzi do osiągnięcia przyjętego w obliczeniach maksymalnego stopnia krystaliczności 0.35.

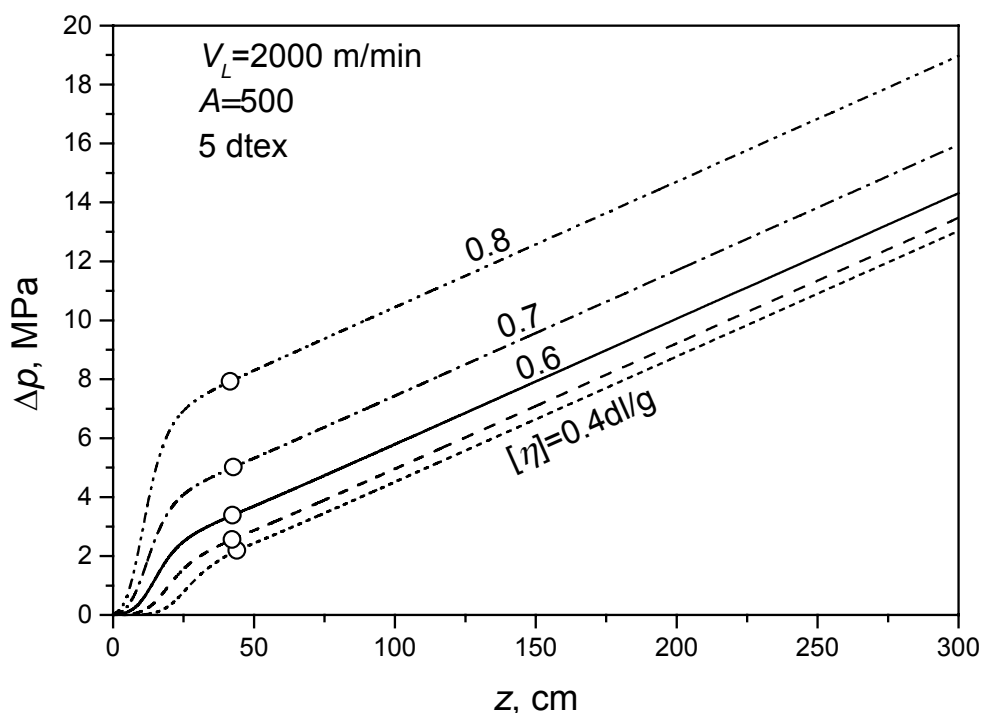
Wpływ masy cząsteczkowej polimeru na profile temperatury przedstawione na rysunku 46 jest jednakże niewielki. Do podobnego wniosku o niewielkim wpływie masy cząsteczkowej na profile temperatury doszli też Lin i Hauenstein [90] na podstawie obserwacji doświadczalnych. Nieco większe zróżnicowanie profili temperatury przewidywane jest w przypadku większych prędkości odbioru oraz w przypadku występowania krystalizacji orientowanej. Niewielkim zróżnicowaniem profili temperatury w procesach bez krystalizacji można tłumaczyć niewielkie zróżnicowanie punktu zestalenia strugi przez zeszklenie dla różnych wartości  $M_\eta$ . Wynika ono z niewielkiego zróżnicowania schłodzenia polimeru do temperatury zeszklenia  $T_g$ . W przypadku większych prędkości odbioru, zróżnicowanie to jest nieco większe, ze słabo malejącą odległością od filii punktu schłodzenia do  $T_g$  ze wzrostem  $M_\eta$ .

W przypadku krystalizacji orientowanej, obliczenia przewidują zestalenie się strugi w temperaturze kilkadziesiąt stopni powyżej  $T_g$ , z większym wpływem masy cząsteczkowej na temperaturę punktu zestalenia. Z porównania otrzymanych profili temperatury oraz stopnia krystaliczności z profilami gradientu prędkości, przykładowo w przypadku prędkości odbioru 6000 m/min (rysunki 41, 45, 46) wynika, że punkt zestalenia wskutek krystalizacji pokrywa się praktycznie z położeniem maksimum piku krystalizacji na profilach temperatury oraz z silnym wzrostem stopnia krystaliczności. Ze względu na to, że przewidywane zestalenie wskutek krystalizacji zachodzi w temperaturze znacznie powyżej  $T_g$ , punkt zestalenia położony jest bliżej punktu wypływu stopu z filii, w stosunku do procesu bez krystalizacji.

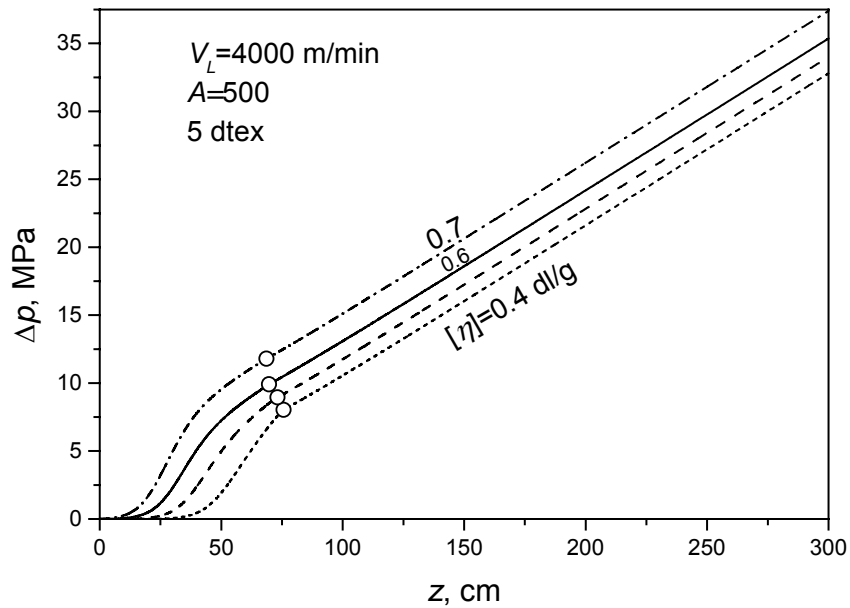
Przesunięcia pików krystalizacji widoczne na profilach temperatury na rysunku 46 ( $V_L = 6000$  m/min) dla różnych wartości  $[\eta]$ , wskazuje na wpływ średniej masy

cząsteczkowej polimeru na kinetykę krystalizacji orientowanej, indukowanej naprężeniem rozciągającym, a także na profile osiowe tego naprężenia.

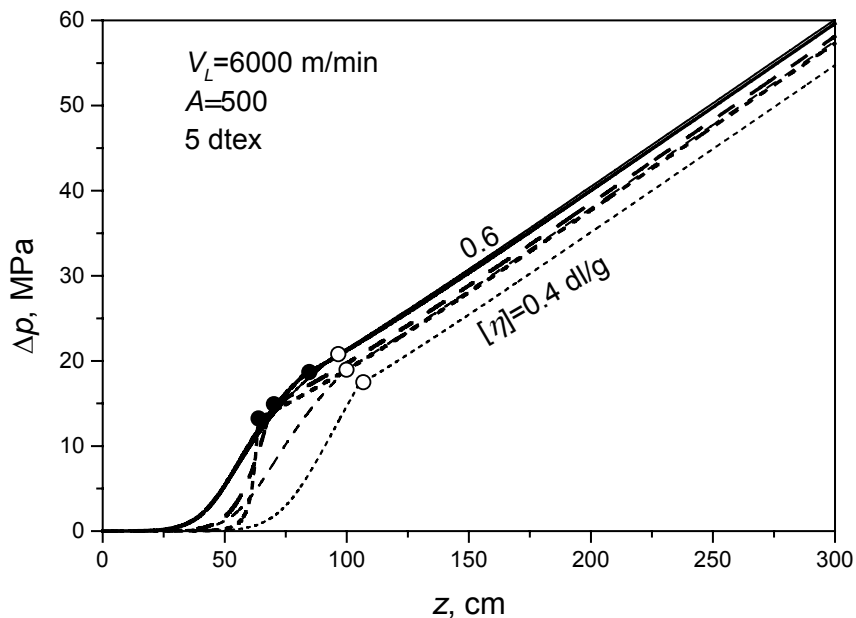
Rysunki 47 - 49 przedstawiają profile naprężenia rozciągającego,  $\Delta p(z)$ , w przypadku prędkości odbioru, odpowiednio, 2000, 4000 i 6000 m/min dla różnych wartości  $[\eta]$  w zakresie 0.4 - 0.8 dl/g. Profile te obliczono dla przedzenia włókien PET o ustalonej grubości 5 dtex, przy założeniu parametru krystalizacji orientowanej  $A = 500$ . Linie pogrubione ilustrują wyniki w przypadku procesu z krystalizacją orientowaną. Położenia punktu zestalenia oznaczono symbolami otwartymi w przypadku procesów bez krystalizacji oraz symbolami pełnymi w przypadku procesów z krystalizacją orientowaną.



Rys. 47. Osiowy profil naprężenia rozciągającego,  $\Delta p(z)$ , w przypadku różnych wartości  $[\eta]$  obliczony z układu równań (99) - (104) dla przedzenia włókien PET z ustaloną grubością 5 dtex z prędkością odbioru 2000 m/min, przy założeniu  $A = 500$ . Linie – jak na rysunku 36. Symbole otwarte – naprężenie w punktach zestalenia wskutek zeszklenia.



Rys. 48. Osiowy profil naprężenia rozciągającego,  $\Delta p(z)$ , w przypadku różnych wartości  $[\eta]$  obliczony z układu równań (99) - (104) dla przedzenia włókien PET z ustaloną grubością 5 dtex z prędkością odbioru 4000 m/min, przy założeniu  $A = 500$ . Linie - jak na rysunku 36. Symbole otwarte - punkty zeskalenia wskutek zeszklenia.



Rys. 49. Osiowy profil naprężenia rozciągającego,  $\Delta p(z)$ , w przypadku różnych wartości  $[\eta]$  obliczony z układu równań (99) - (104) dla przedzenia włókien PET z ustaloną grubością 5 dtex z prędkością odbioru 6000 m/min, przy założeniu  $A = 500$ . Linie - jak na rysunku 38. Symbole otwarte - punkty zeskalenia wskutek zeszklenia, symbole pełne - punkty zeskalenia wskutek krystalizacji orientowanej.

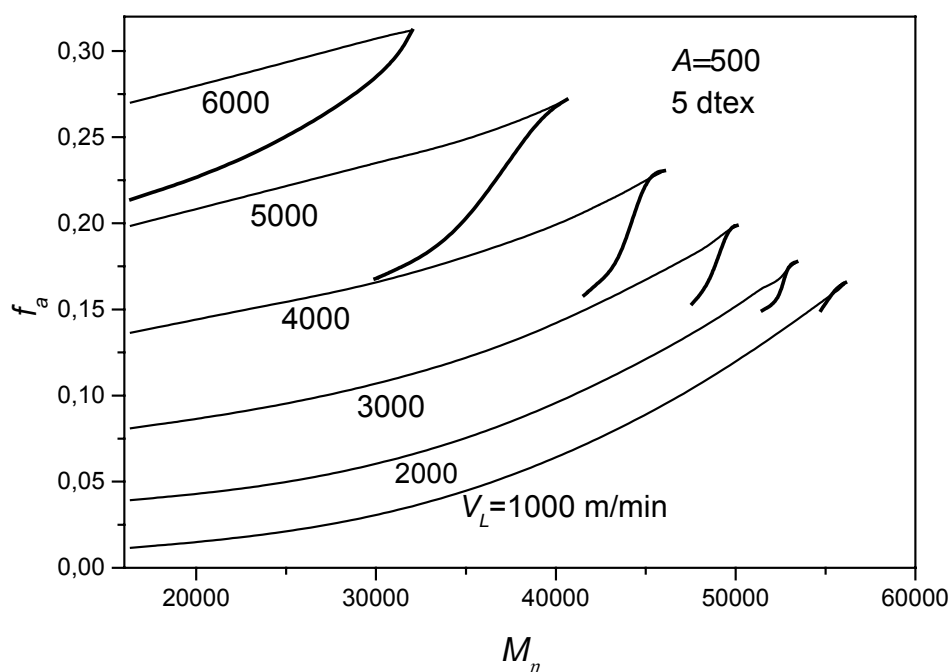
Wykresy na rysunkach 47 - 49 ilustrują wzrost naprężenia rozciągającego,  $\Delta p(z)$ , ze wzrostem średniej lepkościowej masy cząsteczkowej polimeru, zarówno w przypadku procesów bez krystalizacji, jak też z krystalizacją orientowaną. Ze wzrostem szybkości przędzenia przewiduje się zawężanie możliwego do zastosowania zakresu masy cząsteczkowej polimeru w przędzeniu włókien ze względu na uzależnienie maksymalnej prędkości odbioru od  $M_\eta$ .

Naprężenie rozciągające w punkcie zestalenia się strugi, obliczone w przypadku prędkości odbioru 2000 m/min, wzrasta czterokrotnie w zakresie 2 - 8 MPa ze wzrostem lepkości istotnej w zakresie 0.4 - 0.8 dl/g. W przypadku prędkości odbioru 4000 m/min naprężenie zestalenia rośnie, również w procesie bez krystalizacji, o około 60% ze wzrostem  $[\eta]$  w zakresie 0.4 - 0.7 dl/g, od wartości około 8 MPa do około 13 MPa. W przypadku prędkości odbioru 6000 m/min następuje, w wyniku krystalizacji orientowanej, bifurkacja rozwiązania w całym zakresie przyjętych wartości lepkości istotnej 0.4 - 0.6 dl/g, gdzie dla rozwiązania z krystalizacją naprężenie w punkcie zestalenia wzrasta o 40%, od około 13 MPa dla  $[\eta] = 0.4$  dl/g do około 18 MPa dla  $[\eta] = 0.6$  dl/g. Względny wpływ masy cząsteczkowej polimeru na naprężenie w punkcie zestalenia się włókna maleje ze wzrostem  $M_\eta$ .

Przeprowadzone obliczenia wskazują, że ze wzrostem  $M_\eta$  następuje znaczny wzrost naprężenia rozciągającego w punkcie zestalenia strugi, któremu powinien towarzyszyć także wzrost orientacji molekularnej otrzymywanego włókna. Zgodność przewidywanego położenia punktu zestalenia polimeru wskutek krystalizacji z położeniem temperaturowego piku krystalizacji, zakresem silnego wzrostu stopnia krystaliczności i redukcją do zera osiowego gradientu prędkości wynika ze sprzężenia dynamiki procesu z kształtowaniem się struktury. Wpływ masy cząsteczkowej na profile naprężenia, a w szczególności na naprężenie w punkcie zestalenia się polimeru we włókno, wskazuje na duże znaczenie tego czynnika w optymalizacji procesów przędzenia, głównie z punktu widzenia kształtowania orientacji molekularnej. Wnioski otrzymane w niniejszej pracy metodą modelowania, że masa cząsteczkowa ma znaczny wpływ na siłę reologiczną i naprężenie rozciągające są zgodne z obserwacjami doświadczalnymi innych autorów [34,69,72,90], gdzie stwierdzono znaczny wzrost naprężeń w procesach przędzenia ze wzrostem masy cząsteczkowej polimeru.

## 5.6. Orientacja amorficzna i stopień krystaliczności odbieranych włókien

Naprężenie rozciągające w punkcie zestalenia pozwala ocenić, na podstawie równania elastoptyki (98), czynnik orientacji amorficznej w zestalonym włóknie. Przyjmując, że zestalone włókno nie ulega rozciąganiu na dalszym etapie procesu pomiędzy punktami zestalenia i odbioru, stan orientacji amorficznej odbieranego włókna można ocenić na podstawie czynnika orientacji amorficznej obliczonego w punkcie zestalenia,  $z_{sol}$ . Wpływ masy cząsteczkowej na czynnik orientacji amorficznej określono na podstawie naprężenia rozciągającego w punkcie zestalenia, wychodząc z nieliniowego równania (98).



Rys. 50. Czynnik orientacji amorficznej w punkcie zestalenia,  $f_a$ , w zależności od średniej masy cząsteczkowej  $M_n$  obliczony dla PET w przypadku stałej grubości włókien 5 dtex, przy założeniu  $A = 500$ . Linie pogrubione - proces z krystalizacją orientowaną.

Rysunek 50 przedstawia zależności czynnika orientacji amorficznej,  $f_a$ , od średniej lepkościowej masy cząsteczkowej,  $M_n$ , obliczone dla procesów przedzenia z różnymi prędkościami odbioru, w zakresie 1000 – 6000 m/min. Grubość odbieranych włókien wynosi 5 dtex, a parametr krystalizacji orientowanej  $A = 500$ . W zakresie warunków procesu, gdzie nie występuje krystalizacja, wykresy na rysunku 50 ilustrują znaczny wzrost czynnika orientacji  $f_a$  ze wzrostem masy cząsteczkowej polimeru, w szerokim zakresie  $M_n$  w przypadku procesów z małymi prędkościami odbioru. W przypadku prędkości odbioru 2000 m/min,

wzrost  $M_\eta$  w zakresie 20,000 - 50,000 prowadzi do blisko 4 - krotnego wzrostu czynnika  $f_a$ , w zakresie 0.04 - 0.15.

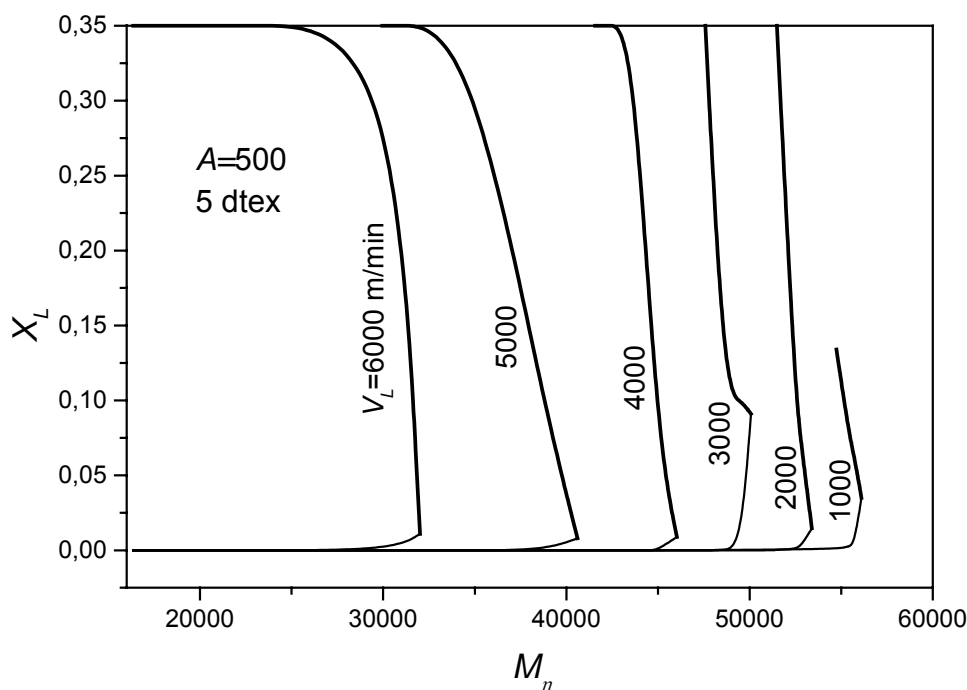
W przypadku szybkiego przędzenia z prędkością odbioru 6000 m/min, w procesie z krystalizacją orientowaną, wzrost masy cząsteczkowej  $M_\eta$  w zakresie 20,000 - 30,000 prowadzi do wzrostu obliczanego czynnika orientacji amorficznej  $f_a$  w zakresie 0.25 - 0.32. Obliczenia te przewidują jednakże, że ze wzrostem prędkości odbioru następuje obniżenie górnej granicy średniej lepkościowej masy cząsteczkowej, dla której możliwy jest proces przędzenia ze stanu stopionego.

Podobny charakter wpływu masy cząsteczkowej polimeru na czynnik orientacji  $f_a$  włókien PET przędzonych ze stopu wykazują wyniki badań doświadczalnych opublikowane przez innych autorów [18, 69, 72]. Dostępne w literaturze wartości doświadczalne czynnika orientacji amorficznej przędzonych włókien PET oparte są na pomiarze modułu sonicznego, który zwykle prowadzi do zawyżonych wartości czynnika  $f_a$ . W literaturze brakuje jednakże innych bardziej wiarygodnych danych dotyczących zależności czynnika orientacji  $f_a$  od średniej masy cząsteczkowej polimeru.

Przewidywany w obliczeniach wzrost czynnika orientacji amorficznej włókien ze wzrostem średniej lepkościowej masy cząsteczkowej polimeru jest dużo silniejszy w przypadku procesów szybkiego przędzenia, z krystalizacją orientowaną stopu zachodzącą na osi procesu (rysunek 50, linie pogrubione). W procesach rzeczywistych, w zakresie szybkiego przędzenia, fizycznie realizują się rozwiązania z krystalizacją przewidziane w bifurkacji, prowadzące do termodynamicznie bardziej stabilnej struktury krystalicznej. Dlatego też rozwiązanie układu równań przędzenia z krystalizacją orientowaną przyjmowane jest w modelowaniu jako rozwiązanie obrazujące rzeczywisty przebieg procesu, w stosunku do rozwiązania amorficznego w bifurkacji przy tej samej prędkości odbioru [16,102,147].

Rysunek 51 ilustruje końcowy stopień krystaliczności odbieranych włókien PET,  $X_L$ , w zależności od masy cząsteczkowej  $M_\eta$  obliczone w punkcie odbioru,  $z = L$ , w przypadku różnych prędkości odbioru. Przedstawione wykresy odpowiadają zależnościom czynnika orientacji amorficznej podanym na rysunku 50. Rysunek 51 przedstawia zakresy masy cząsteczkowej, gdzie model przewiduje, przy określonych prędkościach odbioru otrzymywanie włókien częściowo krystalicznych. Ze wzrostem szybkości przędzenia zakres wartości  $M_\eta$ , gdzie obliczenia przewidują wystąpienie krystalizacji orientowanej przesuwają się w kierunku mniejszych wartości, od bardzo wąskiego zakresu koło 57,000 w przypadku małej

prędkości odbioru 1000 m/min do znacznie szerszego zakresu 16,000 - 32,000 w przypadku szybkiego przędzenia z prędkością 6000 m/min.



Rys. 51. Stopień krystaliczności odbieranych włókien,  $X_L$ , w zależności od średniej lepkościowej masy cząsteczkowej,  $M_\eta$ , obliczony dla PET z układu równań przędzenia (99) - (104) dla kilku prędkości odbioru,  $V_L$ , w przypadku stałej grubości włókien 5 dtex, przy założeniu  $A = 500$ . Oznaczenia krzywych - jak na rysunku 50.

Dyskutowane wyniki otrzymano przy założeniu współczynnika krystalizacji orientowanej  $A = 500$ . Przyjęta wartość tego parametru ma charakter szacunkowy [113], a w literaturze wciąż brakuje dokładniejszych danych doświadczalnych dotyczących jego wartości. Mimo to jednakże, przyjmując taką szacunkową wartość  $A$  uzyskano informacje o charakterze i znaczeniu efektów masy cząsteczkowej polimeru w procesach przędzenia ze stopionego polimeru. Wnioski te są zgodne z obserwacjami doświadczalnymi innych autorów [59,70,71], gdzie stwierdzono znaczny wpływ masy cząsteczkowej na orientację amorficzną i krystalizację polimeru.

Masa cząsteczkowa polimeru odgrywa ważną rolę jako parametr wpływający na sprzężenia pomiędzy dynamiką procesu, głównie siłą reologiczną i naprężeniem rozciągającym, a kształtowaniem się struktury charakteryzowanej czynnikiem orientacji amorficznej oraz stopniem krystaliczności. Sprzężenia te występują na poziomie układu



różniczkowych równań procesu, z silnie nieliniowymi zależnościami w kinetyce krystalizacji orientowanej i lepkości krystalizującego polimeru, czego konsekwencją jest bifurkacja prowadząca, przy ustalonej prędkości odbioru, do rozwiązań z krystalizacją i bez krystalizacji.

Sprzężenia pomiędzy kształtującą się strukturą a dynamiką procesu przędzenia powodują, że masa cząsteczkowa staje się znaczącym parametrem procesu. Znaczenie masy cząsteczkowej w procesie ilustrowane jest osiowymi profilami poszczególnych wielkości, ilustrującymi wzajemne sprzężenia uzależnione od wartości lepkości istotnej polimeru. Przeprowadzone obliczenia pozwoliły, na przykładzie przędzenia włókien ze stopionego PET, uzyskać w sposób systematyczny znaczące informacje o wpływie masy cząsteczkowej polimeru na dynamikę procesu oraz na cechy struktury istotne z punktu widzenia właściwości użytkowych otrzymywanych włókien.

## 6. Podsumowanie i wnioski

Obliczenia modelowe przeprowadzone w tej pracy na przykładzie przędzenia włókien PET wykazały, że średnia lepkościowa masa cząsteczkowa polimeru jest parametrem układu równań przędzenia znacząco wpływającym na rozwiązania opisujące zarówno dynamikę procesu jak też kształtowanie się struktury włókien, tj. orientację molekularną i stopień krystaliczności, oraz na sprzężenia między dynamiką i charakterystykami struktury. W wyniku przeprowadzonych obliczeń modelowych przewidziano znaczny wpływ masy cząsteczkowej na zakresy szybkości przędzenia włókien amorficznych, krystalicznych oraz na zakres szybkości niedostępnych dla procesu, a także na osiowe profile prędkości, temperatury, naprężenia rozciągającego i stopnia krystaliczności.

### a) Wpływ masy cząsteczkowej na zakresy szybkości przędzenia.

Obliczenia modelowe przeprowadzone w przypadku procesów ze stałym wydatkiem masy oraz ze stałą grubością odbieranych włókien wykazują znaczący wpływ średniej lepkościowej masy cząsteczkowej  $M_\eta$  na minimalną szybkość przędzenia, powyżej której występuje krystalizacja orientowana polimeru. Masa cząsteczkowa  $M_\eta$  wpływa znacząco także na maksymalną szybkość przędzenia, powyżej której stacjonarny proces przędzenia nie jest już możliwy, co objawia się zrywaniem przędzonej strugi PET podawanym przez innych autorów [18,21,94]. Minimalna prędkość odbioru, przy której obliczenia modelowe

przewidują otrzymywanie włókien częściowo krystalicznych w jednoetapowym procesie przędzenia, bez dodatkowego etapu rozciągania i wygrzewania, obniża się ze wzrostem masy cząsteczkowej polimeru w obu typach procesów, ze stałym wydatkiem masy i ze stałą grubością odbieranych włókien. Podobnie obniża się też górna granica szybkości przędzenia wyznaczona przez maksymalną prędkość odbioru (rysunki 33, 34). Taki charakter wpływu masy cząsteczkowej na wymienione zakresy szybkości przędzenia jest zgodny z danymi doświadczalnymi innych autorów [18] przedstawionymi na rysunku (35).

Przewidywana w wyniku przeprowadzonych obliczeń modelowych maksymalna prędkość odbioru uzależniona jest także od grubości odbieranego włókna. Obliczenia przewidują, przy ustalonej grubości odbieranych włókien, znaczne obniżenie maksymalnej szybkości przędzenia ze wzrostem masy cząsteczkowej  $M_n$ , aż do zaniku możliwości przędzenia dla pewnej odpowiednio dużej wartości masy cząsteczkowej  $M_n$ . Wartość tej górnej granicznej masy cząsteczkowej, dla której zanika możliwość przędzenia, wzrasta z grubością włókien. Wyniki obliczeń wskazują, że w przypadku polimeru o dużej masie cząsteczkowej  $M_n$  możliwe jest przędzenie włókien grubszych, z mniejszymi prędkościami odbioru (rysunek 31). Z kolei, otrzymywania włókien stosunkowo cienkich przewidywane jest jedynie w przypadku polimeru o dostatecznie małej masie cząsteczkowej (rysunek 32).

Ze wzrostem masy cząsteczkowej znacznie wzrasta siła początkowa oraz początkowy gradient prędkości polimeru w punkcie wypływu z filiery (rysunki 26 - 28), niezależnie od tego czy jest to proces ze stałym wydatkiem masy, czy też ze stałą grubością odbieranych włókien .

Większa wartość współczynnika krystalizacji orientowanej  $A$  prowadzi do przesunięcia zakresów szybkości przędzenia włókien częściowo krystalicznych w kierunku mniejszych prędkości odbioru, ze względu na większą intensywność krystalizacji orientowanej przy określonym naprężeniu rozciągającym.

#### b) Wpływ masy cząsteczkowej na profile osiowe prędkości, temperatury, siły i naprężenia rozciągającego oraz stopnia krystaliczności.

Ze wzrostem masy cząsteczkowej  $M_n$  polimeru następuje przesunięcie osiowego profilu prędkości w kierunku punktu wypływu stopu z filiery, tj. w kierunku wyższej temperatury strugi na osi przędzenia. Przesunięcie to jest większe w przypadku szybszych procesów przędzenia. Obliczenia przewidują także, że przesunięciu temu towarzyszy wzrost osiowego gradientu prędkości, szczególnie silny w przypadku procesu z krystalizacją.

Krystalizacja orientowana i towarzysząca jej bifurkacja rozwiązania układu równań przędnia występuje w zakresie większych wartości lepkości istotnej polimeru. Ze wzrostem szybkości przędnia zakres lepkości istotnej, w którym przewidywana jest krystalizacja przędnego stopu i towarzysząca jej bifurkacja rozwiązania, przesuwa się w kierunku mniejszych wartości średniej lepkościowej masy cząsteczkowej.

Wpływ masy cząsteczkowej polimeru na profile temperatury jest niewielki, z nieco większym zróżnicowaniem w przypadku większych prędkości odbioru oraz występowania krystalizacji orientowanej. Przewidywane przesunięcia pików krystalizacji na profilach temperatury w zależności od lepkości istotnej polimeru wskazują na wyraźny wpływ masy cząsteczkowej  $M_n$  na kinetykę krystalizacji orientowanej oraz na profile osiowe naprężenia rozciągającego. Wyznaczone w obliczeniach osiowe profile naprężenia wykazują znaczący wzrost ze wzrostem masy cząsteczkowej, zarówno w procesach bez krystalizacji, jak też z krystalizacją orientowaną.

#### c) Wpływ masy cząsteczkowej na stopień orientacji amorficznej, stopień krystaliczności i położenia punktu zestalenia.

Głównym czynnikiem strukturalnym odpowiedzialnym za właściwości mechaniczne włókien jest stopień orientacji amorficznej, niezależnie od sposobu ukształtowania jej we włóknie. W wielu wypadkach wysoka masa cząsteczkowa promuje wysoką orientację molekularną [24].

Przeprowadzone w tej pracy obliczenia przewidują znaczny wzrost czynnika orientacji amorficznej odbieranych włókien ze wzrostem masy cząsteczkowej  $M_n$ . Wzrost ten jest silniejszy w przypadku procesów z krystalizacją orientowaną, tj. w procesach szybkiego przędnia. Podobny charakter zależności od średniej masy cząsteczkowej wykazują badania doświadczalne przeprowadzone przez innych autorów [18,69,72] na przykładzie przędnia włókien PET ze stopionego polimeru.

W wyniku przeprowadzonych obliczeń modelowych stwierdzono, że średnia masa cząsteczkowa  $M_n$  polimeru znacząco wpływa na możliwość otrzymania włókien częściowo krystalicznych przy zadanej szybkości przędnia. Ze wzrostem prędkości odbioru zakres masy cząsteczkowej, w którym przewiduje się otrzymywanie włókien krystalicznych przesuwa się od wąskiego zakresu stosunkowo dużych wartości w przypadku małych szybkości przędnia do małych i średnich wartości masy cząsteczkowej w przypadku procesów szybkiego przędnia, powyżej 4000 m/min.

Stała orientacja fazy krystalicznej wzdłuż osi przędzenia, od punktu zestalenia do punktu odbioru stwierdzona przez innych autorów [106] sugeruje, że orientacja kryształów kształtuje się w stosunkowo wąskim zakresie szybkiej krystalizacji orientowanej w okolicach punktu zestalenia. Obliczenia modelowe przewidują niewielki wpływ średniej masy cząsteczkowej  $M_n$  na położenie punktu zestalenia w przypadku procesów bez krystalizacji, poprzez zeszklenie w temperaturze poniżej punktu  $T_g$ , gdzie ze wzrostem  $M_n$  następuje niewielkie przesunięcie punktu zestalenia w kierunku wypływu stopu z filiiery. W procesach szybkiego przędzenia, z krystalizacją orientowaną, przewiduje się oddalanie punktu zestalenia od filiiery ze wzrostem  $M_n$ , z tym jednakże, że wskutek krystalizacji następuje znaczne przesunięcie tego punktu w kierunku do filiiery w porównaniu z procesami bez krystalizacji.

Wyniki obliczeń numerycznych wykazują jakościową zgodność z obserwacjami doświadczalnymi innych autorów wskazującymi, że masa cząsteczkowa i uzależnione od niej właściwości reologiczne polimeru wywierają znaczący wpływ na dynamikę procesu przędzenia włókien ze stopionego polimeru, ich strukturę, właściwości i podatność na dalsze przetwarzanie. Szczególnie znaczący efekt masy cząsteczkowej przewiduje się w przypadku określenia granicy szybkiego przędzenia. Wzrost lepkości istotnej polimeru, bez zmiany szybkości przędzenia, prowadzi do procesów z intensywną krystalizacją orientowaną na osi przędzenia.

## 7. Spis literatury

1. A. Ziabicki, K. Kędzierska, *Kolloid Z.*, **171**, 51 (1960)
2. A. Ziabicki, *Kolloid Z.*, 175, 14 (1961); **179**, 116 (1961)
3. A. Ziabicki, w: “*Man-Made Fibers. Science and Technology*”, red. H. Mark, S. Atlas i E. Cernia, Interscience, New York (1967), str. 56
4. E.H. Andrews, *Brit. J. Appl. Phys.*, **10**, 39 (1959)
5. S. Kase, T. Matsuo, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 2541 (1965)
6. S. Kase, T. Matsuo, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 251 (1967)
7. S. Kase, *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 3267 (1974)
8. H. Yasuda, Sugiyama, *Sen-I Gakkaishi* **35**, T370 (1979); **35**, T497 (1979); **40**, T227 (1984)
9. H. Yasuda, w książce: “*High-Speed Fiber Spinning*”, str. 363-381, red. A. Ziabicki, H. Kawai, Wiley-Interscience Publication, New York 1985
10. H. Ishihara, Hayashi S., *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **17**, 19 (1989); **20**, 109 (1992)
11. H. Ishihara, Hayashi S., H. Ikeuchi, *Int. Polymer Processing*, **4**, 91 (1989)
12. T. Kikutani, *Sen-I Gakkaishi*, **50**, P529 (1994)
13. A. Dutta, *Textile Research J.*, **57**, 13 (1987)
14. A. Ziabicki, L. Jarecki, Wasiak, *Comp. Theor. Polymer Sci.*, **8**, 143 (1998)
15. A. Ziabicki, L. Jarecki, *Polimery*, **43**, 293 (1998)
16. L. Jarecki, A. Ziabicki, A. Blim, *Computational and Theoretical Polymer Science*, **10**, 63 (2000)
17. H.M. Heuvel, R. Huisman, *J. Appl. Polymer Sci.*, **30**, 3069 (1985)
18. R. Huisman, H.M. Heuvel and C.J.M. van den Heuvel, *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, **16**, 7 (1991)
19. J. Hill and John A. Cuculo, *Journal of Applied Polymer Science*, **18**, 2569 (1974)
20. A. Ziabicki, *Textile Res. J.*, **66** (11), 705–712 (1996)
21. P. Sajkiewicz P, A. Ziabicki A., L. Jarecki, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, **6**, 44 (1998)
22. A. Ziabicki, L. Jarecki, w książce: “*High Speed Fiber Spinning*”, red. A. Ziabicki, H. Kawai, Wiley-Interscience Publication, New York 1985, str. 225
23. D.A.S. Ravens, I.M. Ward, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 151 (1961)
24. A. Conix, *Macromol. Chemie*, **26**, 226 (1958)
25. H.M. Koepp, H. Werner, *Macromol. Chemie*, **32**, 79 (1959)
26. S. Berkowitz, *J. Appl. Polymer. Sci.*, **29**, 4353 (1984)
27. A. Ziabicki, w książce: “*Chemia Polimerów*”, red. Z. Florjańczyk, S. Penczek, tom I, str. 49-96, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1995
28. F. Bueche, *J. Chem. Phys.* **25**, 599 (1956)
29. P.G. de Gennes, w książce: “*Scaling Concepts in Polymer Physics*”, Cornell University Press, London, 1979, str. 223
30. M. Doi, S.F. Edwards, w książce: “*The Theory of Polymer Dynamics*”, Clarendon Press, Oxford 1986, str. 226
31. J.D. Ferry, w książce: “*Lepkosprężystość Polimerów*”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1965, str. 200
32. G. Strobl, w książce: “*The Physics of Polymers*”, Springer-Verlag, Berlin 1996, str. 229
33. B. Huang, M. Ito, T. Kanamoto, *Polymer*, **35**, 1210 (1994)
34. A. Ziabicki, w książce: “*Fundamentals of Fiber Formation*”, J. Wiley, London, 1976
35. C. Schwittay, M. Mours, H. Winter, *Faraday Discuss.*, **101**, 93 (1995)
36. N.V. Pogodina, H.H. Winter, *Macromolecules*, **31**, 8164 (1998)
37. T. Okada, H. Saito, T. Inoue, *Macromolecules*, **25**, 1908 (1992)
38. R.H. Olley, D.C. Bassett, *Polymer*, **30**, 399 (1989)

39. G. Floudas, L. Hilliou, D. Lellinger, I. Alig, *Macromolecules*, **33**, 6466 (2000)
40. A. Ziabicki, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **30**, 157 (1988)
41. E. Del Gado, L de Arcangelis, A. Coniglio, *Eur. Phys. J. E*, **2**, 359 (2000)
42. H.P Frank, “*Polypropylene*”, Gordon and Breach Science, New York, 1968
43. G. Eder, H. Janeschitz-Kriegl, S. Liedauer, *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 629 (1990)
44. M. Evstatiev, S. Fakirov, A. Apostolov, H. Hristov, J.M. Schultz, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 964 (1992)
45. S. Fakirov, M. Evstatiev, J.M. Schultz, *Polymer*, **34**, 4669 (1993)
46. T. Kunugi, A. Suzuki, M. Hashimoto, *J. Appl. Polymer Sci.*, **26**, 1951 (1981)
47. T. Kunugi, A. Suzuki, M. Hashimoto, *J. Appl. Polymer Sci.*, **26**, 213 (1981)
48. T. Kunugi, C. Ichinose, A. Suzuki, *J. Appl. Polymer Sci.*, **31**, 429 (1986)
49. T. Kunugi, A. Suzuki, T. Tsuiki, *Kobunshi Ronbunshu*, **48**, 703 (1991)
50. T. Kunugi, w: “*Oriented Polymer Materials*”, red. S. Fakirov, Huthig Verlag, 394 (1996)
51. N. Okui, *Polym. Bull.*, **16**, 79 (1987)
52. T. Kunugi, A. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 713 (1996)
53. U. Goschel, *Polymer*, **33**, 1881 (1992)
54. B. Huang, M. Ito, T. Kanamoto, *Polymer*, **35**, 1329 (1994)
55. M. Ito, K. Takahashi, T. Kanamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1257 (1990)
56. M. Ito, T. Kanamoto, Meeting, Kyoto, 11-14.04.1989
57. M. Ito, K. Takahashi, T. Kanamoto, *Polymer Preprints Japan*, **38**, 4352 (1989)
58. M. Ito, K. Takahashi, T. Kanamoto, *Polymer*, **31**, 58 (1990)
59. G. Vassilatos, B.H. Knox, H.R.E. Frankfort, w książce: “*High-Speed Fiber Spinning*”, red. A. Ziabicki, H. Kawai, Interscience, New York 1985, str. 383-428
60. H.L. Davis, M.L. Jaffee, H.L. La Nieve, E.J. Powers. (Celanese), *US Pat.* 4,101,525, (1978)
61. Davis H.L., Jaffee M.L., LaNieve, H.L., Powers, E.J. (Celanese), *US Pat.* 4,195,052, (1980)
62. H.M. Heuvel, L.J. Lucas, C.J.M. van den Heuvel, A.P. de Weijer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1649 (1992)
63. R.S. Stein, F.H. Norrism, *J. Polym. Sci.*, **21**, 381 (1956)
64. J.H. Dumbleton, *J. Polym. Sci.*, A-2, **6**, 795 (1968)
65. V.B. Gupta, S.K. Sett, D.D. Deorukhkar, *Polymer Communic.*, **30**, 341 (1989)
66. R.P. de Daubeny, C.W. Bunn, C.J. Brown, *Proc. Roy. Soc.*, **A226**, 531 (1954)
67. S. Fakirov, E.W. Fisher, G.F. Schmidt, *Makromol. Chem.*, **176**, 2459 (1975)
68. H.M. Heuvel, R. Huisman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2229 (1978)
69. J. Shimizu, N. Okui, T. Kikutani, K. Toriumi, *Sen-I Gakkaishi*, **34**, 93 (1978)
70. G. Perez, w książce: “*High-Speed Fiber Spinning*”, red. A. Ziabicki, H. Kawai, Wiley-Interscience Publ., New York 1985, str. 333
71. J. Shimizu, N. Okui, T. Kikutani, w książce: “*High Speed Fiber Spinning*”, red. A. Ziabicki, H. Kawai, Wiley-Interscience Publ., New York 1985, str. 429
72. J.H. Dumbleton, *Textile Research Journal*, **40**, 1035 (1970)
73. E. McClary, (Fiber Ind.), *US Pat.* 4,414,169 (1983)
74. Y. Asada, O. Tsujii, (Teijin), *Jap. Pat.* 74-21,260 (1974)
75. W.N. Russell, J.I. Bruton, I.C. Twilley (Allied Chemical), *US Pat.* 4,113,821 (1978)
76. C.T. Kiang, J.A. Cuculo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 55 (1992)
77. A. Dutta, V.M. Nadkarni, *Textile Res. J.*, **54**, 35 (1984)
78. F. Chambon, H.H. Winter, *Polym. Bull.*, **13**, 499 (1985)
79. D.R. Gregory, M.T. Watson, *Journal of Polymer Science*, **30**, 399 (1970)
80. D.R. Gregory, *J. Applied Polymer Science*, **16**, 1479 (1972)
81. D.R. Gregory, *J. Applied Polymer Science*, **16**, 1489 (1972)

82. S. Tate, H. Narusawa, *Polymer*, **37**, 1583 (1996)
83. E.F. Harris, J.F.L. Roberts, (ICI), *US Pat.* 3,832,436 (1974)
84. A.B. Thompson, w książce: “*Fibre Structure*”, red. A. Hearle, R. Peters, Butterworth, Manchester 1963
85. S. Hagura, J. Fukui, H. Ito, (Mitsubishi Rayon), *Jap. Pat.* 92-073212 (1992)
86. M. Ito, Y. Wakayama, T. Kanamoto, (Rikkyo Daigaku), *Sen-I Gakkaishi*, **48**, 569 (1992)
87. K. Tani i in. (Toyobo), *Jap. Pat.* 91-294539 (1991)
88. K. Tani, K. Yabuki i in. (Toyobo), *Jap. Pat.* 90-92917 (1990)
89. K. Kurita i in. (Toyobo), *European Pat.* 251313 (1988)
90. L.C.T. Lin, J. Hauenstein, *J. Appl. Polymer Science*, **18**, 3509 (1974)
91. A. Ziabicki, L. Jarecki, *Colloid and Polymer Sci.*, **264**, 343 (1986)
92. H. Yasuda, H. Sugiyama, *Sen-I Gakkaishi*, **35**, 370 (1979)
93. *U.S. Pat.* 4,134,882 (1979)
94. T. Kawaguchi, w książce: “*High Speed Fiber Spinning*”, red. A. Ziabicki, H. Kawai, Wiley-Interscience Publ., New York 1985, str. 3
95. G. Schubert, *ITB Spinning*, **3**, 229 (1980)
96. R. Kolb, S. Seifert, N. Stribeck, H.G. Zachmann, *Polymer*, **41**, 2931 (2000)
97. R. Huisman, H.M. Heuvel, w książce: “*High-Speed Fiber Spinning*”, red. A. Ziabicki, H. Kawai, Wiley- Interscience Publ., New York 1985, str. 295
98. J. Shimizu, N. Okui, T. Kikutani, w książce: “*High Speed Fiber Spinning*”, red. A. Ziabicki, H. Kawai, Wiley-Interscience Publ., New York 1985, str. 173
99. J.E. Spruiell, J.L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 660 (1975)
100. M. Cakmak, A. Teitge, H.G. Zachmann, J.L. White, *J. Polymer Sci. B, Polymer Phys.*, **31**, 371 (1993)
101. R. Kolb, S. Seifert, N. Stribeck, H.G. Zachmann, *Polymer*, **41**, 2931 (2000)
102. L. Jarecki, A. Ziabicki, *Polimery*, **49**, 101 (2004)
103. C.J.S. Petrie, “*Elongational Flow*”, Pitman, London 1979
104. L.C. Lin, J. Hauenstein, *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 3509 (1974)
105. Y. Sano, K. Orii, N. Yamada, *Sen-I Gakkaishi*, **24**, 147 (1968)
106. L.R. Glicksman, *Glas Technol.*, **9**, 131 (1968)
107. M. Matsui, *Trans. Soc. Rheol.*, **20**, 465 (1976)
108. J. Gould, F.S. Smith, *J. Text. Inst.*, **71**, 38 (1980)
109. A. Ziabicki, w książce: “*High Speed Fiber Spinning*”, red. A. Ziabicki, H. Kawai, Wiley-Interscience Publ., New York 1985, str. 21
110. A. Ziabicki, *Colloid and Polymer Sci.*, **252**, 207 (1974)
111. A. Ziabicki, w: “*Fundamentals of Fiber Formation*”, Wiley, London 1976, str. 213
112. A. Wasiak, Prace IPPT nr 39 (1973)
113. G.C. Alfonso, M.P. Verdone, A. Wasiak, *Polymer*, **19**, 711 (1978)
114. W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, “*Numerical Recipes in Pascal*”, Cambridge University Press, Cambridge 1989
115. H.H. George, w książce: “*High Speed Fiber Spinning*”, red. A. Ziabicki, H. Kawai, Wiley-Interscience Publ., New York 1985, str. 271
116. M.M. Denn, C.J.S. Petrie, P. Avenas, *A.I.Ch.E.J.* **21**, 512 (1969)
117. J.L. White, Y. Ide, *J. Appl. Polymer Sci.*, **22**, 3057 (1978)
118. N. Phan-Thien, *J. Rheol.*, **22**, 259 (1978)
119. R. Keunings, M.J. Crochet, M.M. Denn, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **22**, 347 (1983)
120. B. Bernstein, M.K. Kadivar, D.S. Malkus, *Comput. Meth. Appl. Mech. Enging.*, **27**, 279 (1981)
121. R.S. Larson, *J. Rheol.*, **27**, 475 (1983)
122. Z. Chen, A.C. Papanastasiou, *Intern. Polymer Proc.*, **2**, 33 (1987)

123. V. Rauschenberger, H.M. Laun, *J. Rheol.*, **41**, 719 (1997)
124. E. Mitsoulis, M. Beaulne, *Adv. Polymer Technol.*, **19**, 155 (2000)
125. A. Ziabicki, H. Kawai, "*High Speed Fiber Spinning*", J. Wiley, New York 1985
126. J.L. White, *Polymer Enging. Rev.* **1**, 297 (1981)
127. M.M. Denn, w książce: "*Computational Analysis of Polymer Processing*", pod red. J.R.A. Pearson, S.M. Richardson, Applied Science Publ., London 1983
128. B.A. Whipple, C.T. Hill, *47-th Meeting of the Society of Rheology*, Amherst, Mass. (1974)
129. R.G. Larson, "*Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*", Butterworth 1988
130. J.L. White, *Sen I Gakkaishi*, **4**, 137 (1976)
131. T.S Papanastasiou, S.M. Alaie, Z. Chen, *Intern. Polymer Processing*, **9**, 2 (1994)
132. O. Ishizuka, K. Koyama, w książce: "*High Speed Fiber Spinning*", A. Ziabicki, H. Kawai (red.), J. Wiley, New York 1985, str. 151
133. S. Kase, w książce: "*High Speed Fiber Spinning*", A. Ziabicki, H. Kawai, Wiley, New York 1985, str. 67
134. J.R.A. Pearson, w książce: "*Mechanics of Polymer Processing*", Elsevier, London 1985, str. 424
135. A. Ziabicki, J. Tian, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **47**, 57 (1993)
136. A. Ziabicki, w książce: "*Fundamentals of Fiber Formation*", Wiley, London 1976, str. 21
137. H. Berg, *Chemiefasern.*, **3**, 215 (1972)
138. V. Cappuccino, A. Coen, F. Bertinotti, *Chim. Ind.*, **44**, 463 (1962)
139. R. Pantani, V. Speranza, G. Titomanlio, *Int. Polymer Proc.*, **16**, 61 (2001)
140. A. Ziabicki, L. Jarecki, A. Sorrentino, *e-Polymers*, No.072 (2004)
141. K. Katayama, M.G. Yoon, w książce: *High Speed Fiber Spinning*, red. A. Ziabicki, H. Kawai, Wiley-Interscience Publ., New York 1985, str. 207
142. D.R. Gregory, *Trans. Soc. Rheol.*, **17**, 191 (1973)
143. I.M. Hamana, M. Matsui, S. Kato, *Meiland Textilberichte*, **5**, 499 (1969)
144. A. Ziabicki, *Colloid Polymer Sci.*, **274**, 209 (1996)
145. V. Cappuccio, A. Coen, F. Bertinotti, *Chim. Ind.* **44**, 463 (1962)
146. D.W. van Krevelen, "*Properties of polymers*", Elsevier, Amsterdam 2001
147. A. Blim, "*Wpływ temperatury na strukturę i dynamikę formowania włókien poliestrowych*", praca doktorska, IPPT PAN, Warszawa 2004
148. G. Bragato, G. Gianotti, *Eur. Polymer J.*, **19**, 803 (1983)
149. W. Oppermann, Institute of Chemical Fibers, Denkendorf (Niemcy) 2002, *informacje niepublikowane*