

احمد نعمتی*

پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده علوم و تکنولوژی پلیمر

دریافت: ۲۶/۱۱/۷۹، پذیرش: ۱۷/۴/۸۰

چکیده

شکست مذاب در فرایند شکل دهی برخی پلیمرهای گرمناهم سبب ناصافی در سطح پلیمر می شود. پژوهشگران کوشیده اند تا با استفاده از مواد افزودنی، طراحی حدیده های مناسب و بکارگیری آلیاژهای فلزی مطلوب در ساخت بدنه حدیده از این پدیده جلوگیری کرده یا وقوع آن را به نحوی اندازه اندازند. در این پژوهش، وقوع پدیده شکست مذاب در فرایند روزنرانی پلی اتیلن سبک حطی مطالعه و مشخص شد که در آسانه بدنه مذاب شده فشار واقعی مواد به هنگام خروج از حدیده ناپایدار است و به اصطلاح افت و خیز دارد. همچنین، با استفاده از یک دستگاه روزنرانی (اکسپنژور) آزمایشگاهی که مجهز به حدیده شکافدار است خواص رئولوژیکی مذاب پلی اتیلن سبک حطی در سرعت های مختلف تولید بررسی شد. نتایج نشان می دهد که اندازه گیری فشار خروجی مواد در فرایند روزنرانی می تواند بعنوان روشی برای تعیین آسانه وقوع پدیده شکست مذاب بکار رود.

واژه های کلیدی: رئومتر شکافدار، شکست مذاب، رئولوژی مذاب، فشار خروجی، روزنرانی

Key Words: slit rheometer, melt fracture, melt rheology, exit pressure, extrusion

مقدمه

در فرایند شکل دهی برخی گرمناهمها نظیر پلی وینیل کلرید، پلی اتیلن، پلی استیرن، پلی استال و پلیمرهای آکریلیک، ویژگی انوعی که دارای جرم مولکولی زیاد و توزیع جرم مولکولی باریک اند، مشاهده می گردد که پس از گذر از حدی از سرعت تولید (یا تنشهای برشی)، ناصافیایی در سطح پلیمر روزنرانی شده ظاهر می گردد که بسته به میزان و شدت ناصافی به نامهای نظیر شکست مذاب، پوست کوسه ای و تغییر شکل حجیم (gross distortion) شناخته می شود و مناسفانه خواص پلیمر

*مسئول مکاتبات، پیامنگار: babanalbandia@ncc-nptc.org

بشدت تحت تاثیر آن قرار می گیرد [۴-۱]. پژوهشگران کوشیده اند تا با استفاده از مواد افزودنی، طراحی حدیده های مناسب از نظر شکل هندسی و نیز بکارگیری آلیاژهای فلزی مطلوب در ساخت بدنه حدیده از این پدیده جلوگیری کرده یا وقوع آن را به تعویق اندازند [۸-۵]. مثلا، دست اندرکاران شکل دهی پلیمرها دریافته اند که چنانچه از پلیمرهای فلئوئوردار به عنوان افزودنی در آمیزه گرمناهمها استفاده کنند، پدیده نامطلوب ناصافی سطح به تعویق می افتد و در سرعت های روزنرانی بیشتر روی می دهد [۷-۵]. با وجود پیشرفتهایی که در زمینه کنترل و جلوگیری از پدیده

پژوهشگران همچنین ابراز داشتند که علت ایجاد ناصافی سطح در آمیزه‌های بدون مواد بهبود دهنده جریان وجود سرعت کرنش کششی (extensional strain rate) زیاد در دیواره حذیده در آستانه خروج از آن است. همچنین، وجود بهبود دهنده‌های چسبندگی یا لغزش باعث کاهش میزان سرعت کرنش لایه مذاب در تماس با دیواره حذیده می‌شود که بدین ترتیب ناصافی سطح در *Archive of SLD* ظاهراً تضادهای موجود در منابع علمی در خصوص علت ناصافی سطح در فرایند روزنایی بعضی مواد پلیمری را برطرف می‌کند.

از آنجا که تشخیص وقوع پدیده شکست مذاب با مشاهده صورت می‌گیرد که حالی از خطا نیست، بنظر می‌رسد معرفی روشی که بتواند آستانه وقوع این پدیده را با اندازه‌گیری دقیق بک پارامتر مشخص کند، لازم و ضروری باشد. در این پژوهش، فشار مواد روزنایی شده در هنگام ترک حذیده که به آن فشار خروجی گفته می‌شود، اندازه‌گیری و تلاش شده است تا آستانه وقوع پدیده شکست مذاب با بررسی فشار خروجی مشخص گردد.

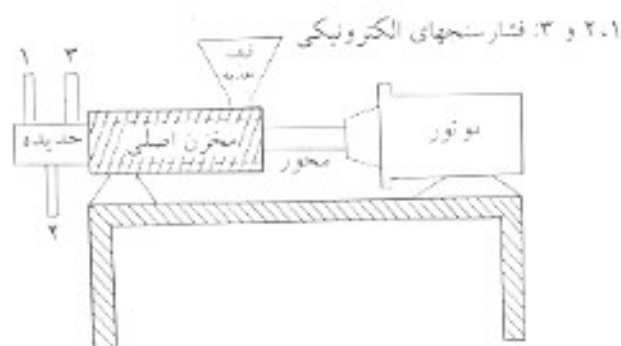
تجربی

مواد

در این پژوهش، از پلی‌اتیلن خطی مسک (LLDPE) با شاخص جریان مذاب (MI) $1/0 \text{ g}/10 \text{ mm}$ تولیدی شرکت ICI استفاده شد.

دستگاه

بک دستگاه روزنران آزمایشگاهی ساخت تایوان از جنس فولاد ضد زنگ به قطر $25/4 \text{ mm}$ و $L/D=20$ مجهز به حذیده شکافدار به ابعاد $H=1 \text{ mm}$ ، $W=25 \text{ mm}$ و $L=100 \text{ mm}$ برای مطالعه خواص رئولوژیکی مذاب پلیمر بکار گرفته شد. طرحی از این دستگاه در شکل ۱ نشان داده شده است که از موتور، مخزن اصلی، ماریج، قیف تغذیه، پایه نگهدارنده و حذیده شکافدار تشکیل یافته است. شکل ۲ تصویری از حذیده را نشان می‌دهد. در ضمن، سه عدد فشارسنج الکترونیکی ساخت شرکت آمریکایی Dynisco که در داخل حفره‌های تعبیه شده بر بدنه حذیده در فواصل $12/5$ ، $37/5$ و $62/5 \text{ mm}$ از لبه خروجی نصب شده است، برای خواندن فشار مواد مذاب در موقعیتهای مکانی مختلف از لبه آن استفاده شده است. بدین ترتیب که علائمی 10^7-10^8 خروجی از فشارسنجها به وسیله signal conditioning box اندازه‌گیری شده و به سیستم جمع‌آوری داده‌ها (Macpacq MP100 16-bit Board) انتقال می‌یابد. سپس، داده‌ها به بک کامپیوتر مکینتاش (I.C. Macintosh) برای ذخیره‌سازی و ارزیابی بعدی



شکل ۱- طرح دستگاه روزنران بکار رفته.

شکست مذاب صورت گرفته، پژوهشهای پایه برای بیان علت و عوامل آن هنوز انجام کافی نیافته است. بررسیهای رانامورنی طی سالهای ۱۹۸۶-۱۹۸۵ روی فرایند تولید فیلم به روش دمش پلی‌اتیلن مسک خطی (LLDPE) نشان می‌دهد که استفاده از حذیده‌های برنزی می‌تواند پدیده شکست مذاب را به تعویق انداخته و وقوع آن را در سرعتهای برش بیشتر، که مطابق با حداقل سه برابر افزایش تولید است، موجب شود [۱۲-۱۹]. رانامورنی این پدیده را به چسبندگی بهتر مذاب پلیمر به سطح حذیده نسبت داده و معتقد است که چسبندگی بیشتر مذاب به دیواره حذیده برنزی در مقایسه با حذیده‌های فولادی عامل جلوگیری از وقوع شکست مذاب در سرعتهای معمولی و انتقال آن به سرعتهای بیشتر بوده است.

بهبود دهنده‌های جریان مذاب، نظیر پلیمرهای فلئوئودار، همان‌طور که بیان شد برای حذف یا تضعیف پدیده شکست مذاب بکار می‌روند. تحقیقات رانامورنی نشان می‌دهد که بهبود چسبندگی مذاب به سطح حذیده باعث کاهش شکست مذاب می‌شود، در حالی که بهبود دهنده‌های جریان یا بهتر بگوییم کاهنده‌های شکست مذاب خود به گروه بهبود دهنده‌های چسبندگی یا بهبود دهنده‌های لغزش تعلق دارند. نهایت تضاد بهبود دهنده‌های جریان را پژوهشگران در سال ۱۹۹۳ مطالعه کرده [۱۳-۱۵] و از دو نوع پلیمر فلئوئودار به عنوان بهبود دهنده جریان مذاب پلی‌اتیلن سنگین در تحقیقات رئومتری با حذیده شکافدار (slit die) و لوله موئین استفاده کردند. نتایج بررسیهای آنان نشان می‌دهد که یکی از بهبود دهنده‌های جریان باعث کاهش لغزش لایه مذاب در تماس با دیواره حذیده شده، در حالی که دیگری لغزش را نسبت به آمیزه بدون افزودنی افزایش داده است و این در حالی بود که هر دو بهبود دهنده جریان، ناصافی سطح پلیمر روزنایی شده را بهبود می‌بخشیدند. بدین ترتیب آنان نتیجه‌گیری کردند که اساساً بهبود دهنده‌های چسبندگی (کاهنده‌های لغزش) و افزایش‌دهنده‌های لغزش می‌توانند باعث بهبود ظاهر سطح پلیمر روزنایی شده گردند. این

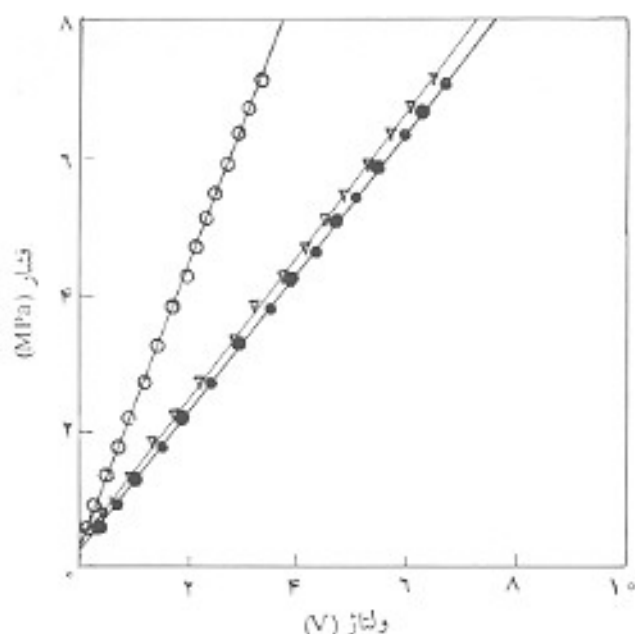
عبارت ریاضی برای هر یک از فشارسنجها بدست آمد که ولتاژ خوانده شده را به فشار ارتباط می‌داد.

بخش دوم آزمایشها اختصاص به بررسی رفتار رئولوژیکی مذاب پلیمر دارد. پس از تنظیم فشارسنجها، حدیده از رابط متصل به کپسول گاز نیتروژن جدا شده و دوباره به دستگاه روزنران متصل شد. اشاره می‌شود که در کلیه مراحل فوق گرم‌کنهای الکتریکی، مخزن دستگاه را گرم نگهداشته و پلیمر را به حالت مذاب حفظ می‌کرد. در پی استقرار مجدد حدیده در دستگاه، موتور روشن شده و آزمایشهای اندازه‌گیری فشار در سرعت‌های مختلف روزنرانی تا آستانه وقوع پدیده شکست مذاب انجام گرفت.

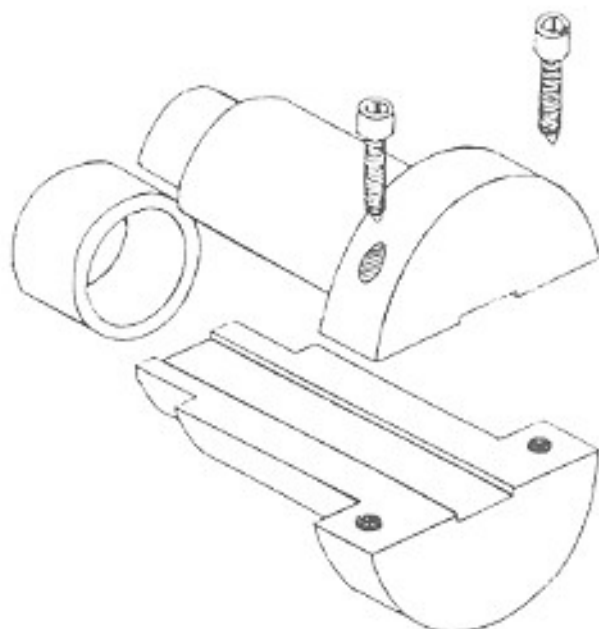
نتایج و بحث

شکل ۴ مقادیر غیر واقعی فشارهای اندازه‌گیری شده را که به دلیل تشخیص بهتر بزرگنمایی شده‌اند، نشان می‌دهد. با افزایش سرعت روزنرانی، فشارهای خوانده شده به وسیله فشارسنجها با روندی منظم و متناسب افزایش می‌یابد، بطوری که در هر سرعت تولید، نموداری که از اتصال مقادیر فشار به یکدیگر بدست می‌آید خطی باقی می‌ماند.

با دقت در این شکل می‌توان دید که فشار مواد مذاب داخل حدیده با نزدیک شدن به لبه خروجی آن کم می‌شود، ولی هیچ‌گاه صفر نمی‌شود. از آنجا که بطور عملی امکان اندازه‌گیری فشار



شکل ۳- نمودار درجه‌بندی فشارسنجها.



شکل ۲- تصویر حدیده شکافتار.

منظور می‌شود.

روشها

ابتدا فشارسنجها به کمک کامپیوتر و بک برنامه رایانه‌ای به نام Data Acquisition Software و بایره‌گیری از فشار ثابت بک کپسول گاز نیتروژن تحت فشار درجه‌بندی شد. در حالی که فرایند روزنرانی با سرعت متوسط در حال انجام بود، موتور دستگاه خاموش شد، سپس شکاف روی حدیده به وسیله بک قطعه فلز با روکش تفلون که تعدادی پیچ آن را به بدنه حدیده متصل می‌کرد مسدود شد. در پی آن، موتور دستگاه برای چند لحظه روشن شد تا همه حفره‌های احتمالی در مذاب داخل حدیده از پلیمر پر شود. در نهایت موتور دوباره خاموش شد و مجموعه حدیده همچنان که داغ بود از دستگاه جدا شده و از طریق اتصال به بک رابط به نام (dummy die) به کپسول گاز نیتروژن ارتباط داده شد. بدین ترتیب، فشار اعمال شده به وسیله کپسول گاز براحتی توسط فشارسنجهای نصب شده روی حدیده قابل اندازه‌گیری بود. با تنظیم شیر ورودی گاز به حدیده، فشارهای مختلفی به آن اعمال گردید و همزمان ولتاژ خوانده شده به وسیله فشارسنجها و نیز فشار نشان داده شده به وسیله دستگاه تنظیم کننده کپسول ثبت گردید. در ادامه، فشار خوانده شده از دستگاه تنظیم کننده در مقابل ولتاژ فشارسنجها ترسیم شد و بدین ترتیب نمودار درجه‌بندی هر یک از فشارسنجها بدست آمد که کاملاً خطی بود.

شکل ۳ نمودارهای درجه‌بندی فشارسنجها را نشان می‌دهد. همچنین با برازش نقاط این نمودار با تابع چندجمله‌ای درجه اول،

محاسبه کرد. از طرف دیگر، با توزین مقدار مواد روزنرانی شده در واحد زمان (W) و نیز دانستن چگالی مذاب پلیمر (W) و نیز دانستن چگالی مذاب پلیمر (W) و نیز دانستن چگالی مذاب پلیمر (W) می‌توان دبی حجمی (Q) مواد را مشخص کرد. بدین ترتیب با داشتن گرادیان فشار و دبی حجمی ماده مذاب و نیز ابعاد شکاف حدیده (w=25 mm و H=1 mm)، گرانیوی پلیمر در هر سرعت برش از طریق معادله *Equation of SLD* خواهد بود و در نهایت منحنی تغییرات گرانیوی در برابر سرعت برش ترسیم می‌شود:

$$Q = \frac{W}{d} \quad (1)$$

$$\bar{\gamma}_a = \frac{6Q}{wH^2} \quad (2)$$

$$\bar{\gamma} = \bar{\gamma}_a \frac{(1+2b)}{3b} \quad (3)$$

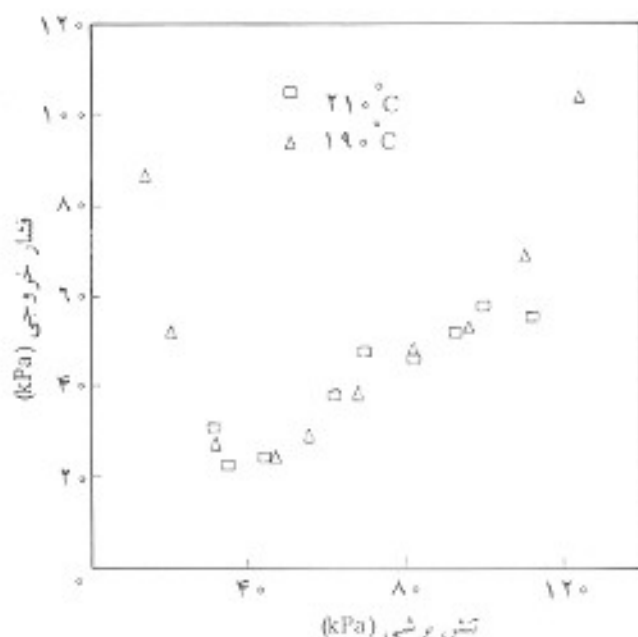
$$\tau_w = \left[\frac{dp}{dx} \right] H/2 \quad (4)$$

$$\eta = \frac{F_w}{\dot{\gamma}} \quad (5)$$

$$\tau_w = K_a \bar{\gamma}_a^b \quad (6)$$

$$\log \tau_w = \log K_a + b \log \bar{\gamma}_a \quad (7)$$

جدول ۱ پارامترهای اندازه‌گیری شده ($dp/dx, W$) و محاسبه شده براساس معادله‌های ۶-۱ را که برای تعیین گرانیوی لازم است، ارائه می‌دهد. همچنین، شکل ۸ منحنی گرانیوی در



شکل ۷- تغییرات فشار خروجی در برابر تنش برشی.

نباشد.

به عبارت دیگر، نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که به محض ظهور ناصافی در سطح پلیمر به هنگام روزنرانی، فشارهای خوانده شده به وسیله فشارسنجها ثابت نبوده و بطور مرتب بالا و پایین می‌روند. این امر بدین دلیل است که سرعت تغییر شکل کششی لایه مذاب در تماس با حدیده از حد توان پلیمر مذاب فراتر می‌رود و در نتیجه ناصافیایی در سطح پلیمر پس از خروج از حدیده ظاهر می‌شود.

با دقت در شکل ۵، ملاحظه می‌شود که می‌توان گرادیان فشار (dp/dx) ماده مذاب در حدیده را در هر یک از سرعتهای برش

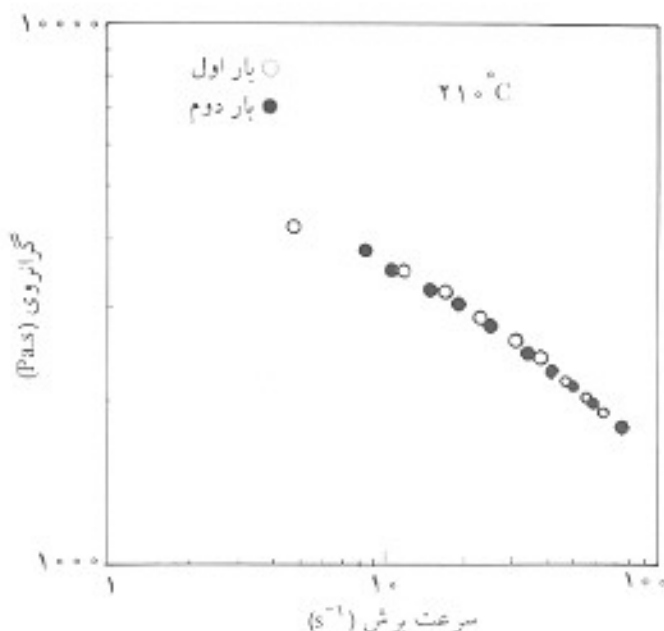
جدول ۱- پارامترهای اندازه‌گیری شده و محاسبه شده برای تعیین گرانیوی.

شماره آزمایش	W (g/min)	dp/dx (MPa/mm)	Q (m ³ /s)	$\bar{\gamma}_a = \frac{6Q}{wH^2}$ (s ⁻¹)	$\tau_w = \frac{(dp/dx)H}{2}$ (kPa)	$\bar{\gamma} = \bar{\gamma}_a \frac{(1+2b)}{3b}$ (s ⁻¹)	$\eta = \tau_w / \bar{\gamma}$ (Pa.s)
۱	۱/۷۴۹	۰/۰۸۰	۳/۱۳۵.۱۰ ^{-۸}	۱۸۸/۱	۴۰/۰۲	۲۲۵/۳۲	۱۷۷/۶۱
۲	۲/۷۸۳	۰/۱۱۲	۴/۶۳۹.۱۰ ^{-۸}	۲۷۸/۳۴	۵۶/۲	۲۳۳/۴۲	۱۶۸/۵۶
۳	۴/۷۱۹	۰/۱۶۴	۷/۸۶۵.۱۰ ^{-۸}	۴۷۱/۹	۸۱/۸	۵۶۵/۲۸	۱۴۴/۷
۴	۶/۹۸۰	۰/۱۹۳	۱۱/۶۳۳.۱۰ ^{-۸}	۶۹۸/۰	۹۶/۴	۸۳۶/۱۲	۱۱۵/۲۹
۵	۷/۶۷۹	۰/۲۱۲	۱۲/۷۹۸.۱۰ ^{-۸}	۷۶۷/۹	۱۰۵/۸	۹۱۹/۸۵	۱۱۵/۰۲
۶	۹/۷۳۵	۰/۲۳۳	۱۶/۲۲۴.۱۰ ^{-۸}	۹۷۳/۴	۱۱۶/۶	۱۱۶۶/۰۱	۱۰۰
۷	۱۲/۵۷۸	۰/۲۷۱	۲۰/۸۶۴.۱۰ ^{-۸}	۱۲۵۱/۸	۱۳۵/۳	۱۴۹۹/۵	۹۰/۲۳

* از ترسیم $\log \tau_w$ در برابر $\log \bar{\gamma}_a$ براساس معادله ۷، پارامتر b محاسبه شد (b=۰/۶۲۸).

melt fracture in molten polymers', *Polym. Plast. Tech. Eng.*, **37**, 3, 317, 1998.

- Cogswell F. N., "A method for reducing sharkskin on extruded polymeric materials", *U.S. Patent* 1 441 886, 1976.
- Ramamurthy A. V., "LLDPE Rheology and blown film fabrication", *Adv. Polym. Tech.*; **6**, 4, 489-99, 1986.
- Moynihan R. H. and Barid D. G. and Ramanathan R., "Additional observation on the surface melt fracture behaviour of linear low-density polyethylene", *J. Non-New. Fluid. Mech.*; **36**, 255, 1990.
- Halley P. and Mackay M. E., "The effect of metals on the processing of LLDPE through a slit die", *J. Rheol.*; **38**, 1, 1994.
- Smedt C. D. and Nam S., "The processing benefits of fluoroelastomer application in LLDPE", *Plast. Rub. Proc. Appl.*; **8**, 1, 11-16, 1987.
- Stewart C. W. and Dealy J. M., "Wall slip of molten high density polyethylene", *J. Rheol.*; **36**, 5, 967, 1992.
- Ramamurthy A. V., "Wall slip in viscous fluids and influence of materials of construction", *J. Rheol.*; **30**, 2, 337-57, 1986.
- Ramamurthy A. V., "Process for eliminating surface melt fracture during extrusion of thermoplastic polymers", *US. Patent* 4 554 120, 1985.
- Ramamurthy A. V., "Process for substantiall eliminating surface melt fracture when extruding ethylene polymer", *US. Patent* 4 522 776, 1985.
- Ramamurthy A. V., "Process for reducing surface melt fracture during extrusion of ethylene polymers", *US. Patent* 4 552 712, 1985.
- Hatzikiriakos S. G. and Dealy J. M., "Effects of interfacial conditions on wall slip and sharkskin melt fracture of HDPE", *Int. Polym. Proc.*; **8**, 1, 36-43, 1993.
- Hatzikiriakos S. G. and Dealy J. M., "Effect of surface coatings on wall slip of LLDPE", *Int. Polym. Proc.*; **8**, 1, 30-35, 1993.
- Hatzikiriakos S. G., "The onset of wall slip and sharkskin melt fracture in capillary flow", *Polym. Eng. Sci.*; **34**, 19, 1441, 1994.



شکل ۸- نمودار تغییرات گرادیوی در برابر سرعت برش برای LLDPE با $MFI=1/0 \text{ g}/10 \text{ min}$ در دمای 210°C .

برابر سرعت برش LLDPE. تراکه در این پژوهش بدست آمده نشان می دهد.

نتیجه گیری

- هنگام وقوع پدیده شکست مذاب، فشار ماده مذاب در حدیده ثابت نبوده و بطور مرتب کم و زیاد می شود. به عبارت دیگر، فشار خروجی قابل اندازه گیری نیست.
- اندازه گیری فشار خروجی مواد در فرایند روزنرانی می تواند به عنوان روشی برای تعیین آستانه وقوع پدیده شکست مذاب بکار رود، زیرا به هنگام وقوع این پدیده منحنی تغییرات فشار خروجی در برابر سرعت برشی تابیوسته می شود.
- با استفاده از یک روزنران آزمایشگاهی و تعدادی فشارسنج الکترونیکی براحتی می توان خواص رئولوژیکی پلیمر مذاب را بررسی کرد.

مراجع

- Oyanagi Y., "Melt fracture and sharkskin", *Prog. Rubber Plast. Tech.*, **13**, 4, 231, 1997.
- Sombatsompup N. and Wood A. K., "An examination of