

اثر مستریج دوده‌ای و کمک‌فرایندها بر پایه پلیمرهای فلئوروالاستومری و هایپربرنج بر شکست

مذاب آمیزه‌های پلی اتیلن دوقله‌ای

پدرام منافی^{۱*}، رضا راشدی^۲، اسماعیل قاسمی^۳ و کمال افزالی^۲

^۱ دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر، تهران، ایران.

^۲ مجتمع پتروشیمی جم، واحد تحقیق و توسعه، منطقه آزاد اقتصادی پارس جنوبی، عسلویه، ایران.

^۳ پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشگاه فرایند، گروه پلاستیک، تهران، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۱۱/۲۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۴/۲۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۵/۲۷

چکیده این پژوهش با دیدگاه تأثیر کمک‌فرایندهای پلیمری گوناگون بر پدیده چسبش-لغزش در آمیزه‌های پلی اتیلنی انجام شده است. در فرآیند اکستروژن پلیمرهای گرماترم هم‌چون پلی اتیلن‌ها برای این‌که محصولات مناسب و کارآمدی مانند پوشش‌های سیمی، لوله‌ها، بطری‌ها و فیلم‌ها تهیه شود، مطلوب است که محصولات نهایی، سطوحی صاف و صیقل داشته باشند. هم‌چنین در صنعت نیاز است که سرعت فرآیند اکستروژن تا حد ممکن بالا و فشار این فرآیند تا حد ممکن پایین باشد تا بتوان بیشترین استفاده را از ماشین‌آلات فرآیندی داشت و در نتیجه هزینه‌های فرآیندی را تا حد امکان کاهش داد. در این پژوهش ابتدا، مستریج‌های MBR و MBM (دارای ۳۵-۴۰٪ دوده) به پودر پلی اتیلن با چگالی زیاد (PE100) اضافه شد و اثر آن‌ها بر کاهش پدیده ویسکوالاستیکی تأیید شد. در مرحله بعد، سه نوع کمک‌فرآیند با نام‌های تجاری Viton، Fx و Daikin با غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ ppm برای کاهش پدیده ذکر شده به آمیزه‌های PE100MBR و PE100MBM اضافه شد. آزمون رئومتری لوله مویین به صورت کمی مشخص نمود که پدیده چسبش-لغزش چه تغییراتی داشته است. آزمون ریزینی نیز به‌طور کیفی تغییرات رخ داده در محصول اکستروژن شده را نمایش داد. آزمون گشتاورسنجی نیز اثر کمک‌فرایندها را بر آمپر و انرژی مصرف‌شده دستگاه تعیین نمود. در نهایت، به دلیل اهمیت کاهش انرژی در فرآیند و هم‌چنین بهبود کیفیت محصول نهایی، نمونه‌هایی با این ویژگی‌ها تولید شد. با توجه به ساختار کمک‌فرایندهای پلیمری که بر پایه فلئوروالاستومر و هایپربرنج‌ها می‌باشند، مشخص شد که افزودن این مواد باعث بهبود فرآیندپذیری و هم‌چنین تسهیل آن شده است و در آخر ظاهر محصول صاف‌تر و صیقل‌تر شده است.

کلمات کلیدی: پلی اتیلن دوقله‌ای، مستریج دوده، کمک فرآیند پلیمری، شکست مذاب، رئولوژی.

Effect of Carbon Black Masterbatch and Polymer Process Aids Based on Fluoroelastomer and Hyper Branch Polymers on Melt Fracture of Bimodal Polyethylene

Pedram Manafi^{1*}, Reza Rashedi², Ismail Ghasemi³ and Kamal Afzali²

¹ Amirkabir University of Technology, Department of Polymer Engineering and Color Technology, Tehran, Iran.

² Jam Petrochemical Company, South Pars Special Economic Zone, Research and Development Center, Asalouyeh, Iran.

³ Iran Polymer & Petrochemical Institute (IPPI), P.O. Box 14965-115, Tehran, Iran

Abstract This research has been conducted with the view of the effect of various polymeric processing aids (PPA) on the stick-slip phenomenon in polyethylene compounds. In the extrusion process of thermoplastic polymers, such as polyethylene, for proper and efficient products like wire coatings, pipes, bottles, and films, it is desirable that the final products, gain a smooth surfaces and be polished. In the industry, it is also necessary that the rate of extrusion process is as high as possible, dislike the pressure of this process is as low as possible, so that it can be used for the most part from process machines and thus reduce process costs so much as practical. In this study, MBM and MBR masterbatches (containing 35-40% carbon black) were added to high density polyethylene powder (PE100) and the effect of these masterbatches on the reduction of viscoelastic phenomenon was confirmed. In the next step, three types of PPA with commercial names of Viton, Fx and Daikin with concentrations of 50, 100 and 150 ppm were added to the PE100MBR and PE100MBM compounds to reduce the melt fracture of the samples. The capillary rheometry test determined the quantity changes in the stick-slip phenomenon. The microscopy test also showed qualitatively the changes that occurred in the extrudates. The torque meter test also determined the effect of the PPA on the ampere and the energy consumed by the extruder. Finally, samples were produced with these features due to the importance of reducing energy in the process as well as improving the quality of the extrudates. Depending on the structure of the fluoroelastomer and hyper branch polymers, it has been found that adding these kind of materials has improved processability, and finally the appearance of the product is smoother and polished.

Keywords: Bimodal high density polyethylene, Carbon black Masterbatch, Polymeric processing aids, Melt fracture, Rheology.

۱- مقدمه

عبارت شکست مذاب در سال ۱۹۵۶ توسط جان تردلا^۱ به منظور توصیف یکی از پدیده‌های تنش بحرانی معرفی شد. مشاهده شده است که برای محصول‌های چقرمه از جمله پلی اتیلن، رزین‌های آکریلیک، نایلون و تفلون (PTFE) در حین فرآیند اکستروژن، محصول با شکل سطح مقطع دای مطابقت ندارد. با توجه به شکست مذاب در فشار بحرانی و فشارهای بالاتر از آن، فرض شد که در مذاب‌های پلیمری ترک‌های کوچکی به وجود می‌آیند و در مجراهای ورودی دای توسعه و گسترش می‌یابند. آزمایش‌های تجربی انجام شده بر روی جریان ممکن است موجب به کار بردن واژگان شکست شده باشند. حدس تردلا این بود که در حین جریان، یک کرنش الاستیک ذاتی به مذاب تحمیل می‌گردد و ناتوانی مذاب پلیمر به تغییر شکل الاستیک، موجب شکست مذاب می‌گردد. شکست مذاب پلیمر و یا به طور خلاصه‌تر شکست مذاب از آن زمان برای توصیف کلی تمام انواع اعوجاج‌های محصول اکسترودری مورد استفاده قرار گرفته است [۱ و ۲].

در این زمینه عبارت‌هایی نیز تعریف شده‌اند که پدیده‌ها را به صورت مفهومی مشخص می‌کنند؛ اغتشاش ساختاری و آشفته‌گی الاستیک مثال‌های بارزی در این مورد هستند. نام گذاری اغتشاش خیلی صحیح به نظر نمی‌رسد، زیرا آشفته‌گی و اغتشاش برپایه اتلاف انرژی در جریان‌های گردابی است و در مذاب پلیمرها اتفاق نمی‌افتد. در مجموع، نام‌های انتخاب شده به طور حتمی در شفافیت موضوع کمکی نمی‌کنند و برخی از اختلاف‌ها ممکن است با هر تعریفی باقی بماند. می‌توان با اطمینان گفت که استفاده متداول از شکست مذاب برای تمام پدیده‌ها کافی است و شکست ممکن است همیشه به منشأ خود مرتبط نباشد. عبارت‌های "ناپایداری جریان مذاب"^۲ یا "اعوجاج محصول اکسترودر"^۳ به عنوان نام‌گذاری‌هایی کلی‌تر و عمومی‌تر به کار می‌روند. عبارت ناپایداری جریان مذاب بر روی منشأ تمرکز دارد درحالی‌که عبارت اعوجاج محصول اکسترودر، نتیجه نهایی را توصیف می‌کند. اعوجاج سطحی و حجمی محصول اکسترودر به عنوان دو نوع مجزا از شکست

مذاب در نظر گرفته می‌شوند [۳ و ۴].

اثر مواد افزودنی روی رفتار شکست مذاب پلیمرها پیچیده است و به طور معمول به خوبی درک نمی‌شود چراکه تأثیر آن‌ها روی شکست مذاب بسیار کم بررسی شده است. افزودنی‌ها بخش جدایی‌ناپذیری از پلیمرهای تجاری هستند که آن‌ها را به محصول نهایی تبدیل می‌کند. به طور معمول محدوده مواد افزودنی در پلیمرهای تجاری در غلظت‌های پایین (کمتر از ۱٪ وزنی) به کار برده می‌شود. استفاده از افزودنی‌ها با غلظت بالا به دلیل این که هیچ نتیجه‌ای نداشته است یا هزینه‌های اقتصادی اضافی بر جای گذاشته است، به طور معمول محدود است. هم‌چنین تعیین اثر یکی از آن‌ها یا تمامی آن‌ها امری دشوار است؛ با این حال محققان باید از وجود آن‌ها آگاه باشند. افزودنی‌ها به طور معمول مولکول‌های آلی با جرم مولکولی نسبی پایین هستند و به عنوان آنتی‌اکسیدان، پیگمنت، رنگ‌دانه، پایدارکننده UV، پایدارکننده دمایی، نرم‌کننده یا عامل لغزش مورد استفاده قرار می‌گیرند. لازم به توضیح است که دسته آخر شامل روان‌کننده‌ها، فلئورو الاستومرها و پلی‌سیلوکسان‌ها می‌شود. با توجه به مطالعات صورت گرفته، تنها تعداد اندکی از افزودنی‌ها در خصوص جلوگیری از شکست مذاب مؤثر هستند و به صورت تجاری برای جلوگیری دائمی از شکست مذاب مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۵-۸].

فلئوروپلیمرها عامل‌های لغزشی هستند که به طور نسبی بیشتر مورد بررسی قرار گرفته‌اند. قابلیت کاهش انحراف سطحی این دسته از افزودنی‌ها، عامل اصلی موفقیت تجاری آن‌ها به همراه پلی‌اولفین‌های خطی می‌باشد. از آن‌ها به طور معمول به عنوان کمک‌فرآیندهای پلیمری^۴ (PPA) نامبرده می‌شود. از فلئوروپلیمرها برای استفاده در دای یا به عبارت بهتر روکش نمودن یک دای بهره می‌برند. این دسته از افزودنی‌ها پیش از آغاز فرآیند به صورت محلولی یا اسپری به سطح دای آغشته می‌شوند و در حین فرآیند، به تدریج تخریب می‌گردند. در حالت دوم، آمیخته‌ای از یک فلئوروپلیمر و پلیمر (مستریج) محصول مورد نظر می‌باشد. فلئوروپلیمر به کندی (۳۰-۱۵ دقیقه) و در مدت اکستروژن به سمت دیواره دای حرکت می‌کند [۵]. در صورت حضور افزودنی‌های دیگر مانند عامل‌های

¹ John P. Tordella

² Melt flow instability

³ Extrudate distortion

⁴ Polymer processing aids

شامل پودریلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE) دوقله‌ای در گونه PE100 تهیه شده از پتروشیمی جم می‌باشد ($\rho = 0.949$ g/cm³, MFI = 0.3 g/10 min, 190°C, 5 kg) و همچنین از سایر افزودنی‌ها مثل دوده، استئارات کلسیم، استئارات روی، Irganox-1010، Irgafos-168 نیز استفاده شده است. در این پژوهش از کمک‌فرآیندهای با نام تجاری Viton (Palmer Holland) FX-5911، DaiKin و برای بهبود موارد ذکر شده، استفاده شده است. دو نوع مستریج تجاری دوده‌ای نیز از پتروشیمی جم با ترکیب درصد ۳۵-۴۰ درصد از دوده تهیه شد. تفاوت این دو نوع مستریج با توجه به اطلاعات دریافتی از تولیدکنندگان آنها در نوع دوده‌های مصرفی می‌باشد و دلیل استفاده از آنها سازگاری مناسب با PE100 می‌باشد.

آمیخته‌سازی در دستگاه اکسترودر دو ماریچچه هم‌سوگرد، مدل TSE20 از شرکت برابندر آلمان با پروفایل دمایی ۱۸۰ تا ۲۰۰°C برای PE100 در دور ۸۰rpm انجام شد. نمونه‌ها پس از گذشتن از حمام آب سرد، خنک شده و توسط دستگاه گرانول‌ساز به صورت گرانول برای آزمایش‌های بعدی تهیه گردیدند. جدول ۱ برای نمونه‌های PE100 فرمولاسیون آمیخته‌های تهیه شده را نشان می‌دهند. در این پژوهش از رئومتر موئین Goettfert مدل RG25 ساخت کشور آلمان استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ آزمون رئومتری موئین

عامل کمک‌فرآیندی باعث کاهش یا تأخیر در شکست مذاب، افت فشار اکستروژن و همچنین کاهش آمپر و گشتاور دستگاه می‌گردد. تغییرات تنش برشی دیواره بر حسب سرعت برشی نمونه‌های PE100 و مستریج‌های MBM و MBR در شکل نشان داده شده است. همان‌طور که معلوم است PE100 بیشترین تنش برشی هم در زنجیرهای کوتاه و هم زنجیرهای بلند را دارا می‌باشد. اما با افزودن مستریج این مقادیر به دلیل افزایش خواص ویسکوالاستیک در زنجیرهای کوتاه، کاهش می‌یابد. به عبارت بهتر، اضافه نمودن مستریج فرآیندپذیری را بهبود می‌بخشد. در این مستریج‌ها حدود ۴۰٪ دوده وجود دارد و این دوده‌ها بین زنجیرها قرار گرفته و سبب تسهیل حرکت

ضد انسداد^۱ یا پیگمنت‌ها، اثر مناسب روی شکست مذاب کاهش می‌یابد [۹]. یک عامل ضد انسداد متشکل از ذرات سخت مولکولی به‌عنوان مثال سیلیکا است که نقص‌های مولکولی روی سطح محصول ایجاد می‌کند تا از انسداد (به عنوان مثال، چسبندگی به فیلم‌ها) جلوگیری شود. نوع، شکل و اندازه این ذرات بسیار مهم است. برای تأثیرگذاری مطلوب، غلظت فلئوروپلیمر در پلیمرها باید بهینه‌سازی شوند [۱۰].

سازوکار واکنش فلئوروپلیمرها و عامل‌های لغزشی مربوطه یا PPAها را می‌توان برحسب سازوکار چسبش-لغزش بیان نمود [۱۱]. یعنی عامل لغزش از طریق پوشش مستقیم یا از طریق حرکت کند در فرآیند اکستروژن پیوسته، به راحتی به دیواره دای می‌چسبد و یک سطح با کشش پایین و لغزنده را ایجاد می‌کند. از همین رو، پلی‌اولفین غیرقطبی با این عامل لغزشی ناسازگار است. به عبارت دیگر، یک عامل لغزشی برای این منظور ایجاد می‌شود که از فرآیند لغزش-چسبش که موجب نوسانات تنش می‌شود، جلوگیری کند. این لغزش، تنش اضافی ناشی از کشش سطحی بین دیواره دای و مذاب پلیمر را کاهش می‌دهد و انحرافات سطحی را به تعویق می‌اندازد. البته، در صورتی که تنش طولی در امتداد دای و نزدیک به خروجی یا همین‌طور در ورودی دای بسیار زیاد شود، سرعت جریان بالا با وجود عامل‌های لغزشی یا PPAها، همچنان می‌تواند موجب شکست مذاب پلیمر شوند [۱۲].

در این پژوهش برای اولین بار، اثر کمک‌فرآیندهای (Viton, FX5911, DaiKin) همراه با مستریج‌های MBM و MBR بررسی شده است. کمک‌فرآیندها در مقادیرهای ppm ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ به‌عنوان متغیر در زمینه PE100 همراه با مستریج‌های ذکر شده، افزوده شده‌اند. سپس، اثر این PPAها در اکسترودر دو ماریچچه توسط گشتاور برحسب زمان دیده می‌شود. در نهایت، رئومتر موئین و آزمون ماکروسکوپی تفاوت‌های اثر چسبش-لغزش را در نمونه‌های مختلف آشکار می‌نماید.

۲- روش تحقیق

موادی که در این پروژه از آنها استفاده شده است

^۱anti-blocking

زنجیرها می‌شوند و در نتیجه خواص ویسکوالاستیک افزایش زیادی می‌یابند.

جدول ۱. فرمولاسیون استفاده شده برای PE100.

Row	Code (1Kg)	Additives (ppm)					
		Ca-Stearate	Zn-Stearate	Irganox-1010	Irgafos-168	PPA	M.B (%)
1	PE100 N	500	500	1800	1800	-	-
2	PE100 V50	500	500	1800	1800	50	-
3	PE100 V100	500	500	1800	1800	100	-
4	PE100 V150	500	500	1800	1800	150	-
5	PE100 MBR	500	500	1800	1800	-	2.3
6	PE100MBR V50	500	500	1800	1800	50	2.3
7	PE100MBR V100	500	500	1800	1800	100	2.3
8	PE100MBR V150	500	500	1800	1800	150	2.3
9	PE100MBR Fx50	500	500	1800	1800	50	2.3
10	PE100MBR Fx100	500	500	1800	1800	100	2.3
11	PE100MBR Fx150	500	500	1800	1800	150	2.3
12	PE100MBR daikin50	500	500	1800	1800	50	2.3
13	PE100MBR daikin100	500	500	1800	1800	100	2.3
14	PE100 MBM	500	500	1800	1800	-	2.3
15	PE100MBM V50	500	500	1800	1800	50	2.3
16	PE100MBM V100	500	500	1800	1800	100	2.3
17	PE100MBM V150	500	500	1800	1800	150	2.3
18	PE100MBM Fx50	500	500	1800	1800	50	2.3
19	PE100MBM Fx100	500	500	1800	1800	100	2.3
20	PE100MBM Fx150	500	500	1800	1800	150	2.3
21	PE100MBM daikin50	500	500	1800	1800	50	2.3
22	PE100MBM daikin100	500	500	1800	1800	100	2.3
23	PE100MBM daikin150	500	500	1800	1800	150	2.3

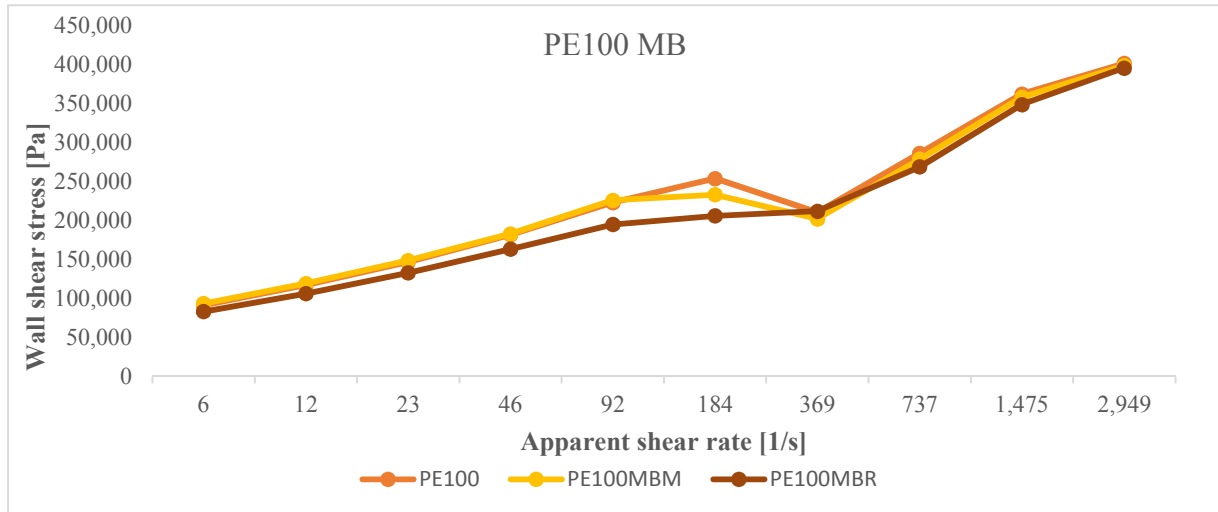
پدیده پوست کوسه‌ای^۱ اتفاق افتاده است. اما در مورد نمونه دارای مستریج MBM در قسمت‌های بعد بحث خواهد شد. شکل ۲ تنش برشی برحسب نرخ برش برای نمونه‌های دارای کمک‌فرآیند daikin را در پلیمر PE100 حاوی مستریج MBM نمایش می‌دهد. همان‌طور که مشخص است زنجیرهای کوتاه در تمامی نمونه‌های کمک‌فرآینددار تغییرات تنش برشی را نسبت به PE100MBM کاهش داده و باعث بهبود فرآیندپذیری می‌گردد. در این نمونه‌ها PE100MBM dai150 و PE100MBM dai100 اختلاف زیادی با هم ندارند و با کم شدن اختلاف تنش‌های بحرانی، توزیع جرم مولکولی پهن شده و زنجیرهای کوتاه باعث روان‌تر شدن خروج دیگر زنجیرها می‌شوند. شکل ۳ تنش برشی برحسب نرخ برش برای نمونه‌های دارای کمک‌فرآیند FX را در پلیمر PE100 حاوی مستریج MBM نمایش می‌دهد.

تنش بحرانی در شروع پدیده چسبش لغزش (σ_2) و انتهای آن (σ_3) و همچنین اختلاف آن‌ها در جدول ۲ آورده شده است. مشخص است در شروع این پدیده در سرعت برشی 92 s^{-1} ، با افزودن مستریج حاوی دوده، با افزایش خواص ویسکوالاستیک مواجه هستیم. با توجه به این نکته که پدیده چسبش لغزش اختلاف دو تنش بحرانی ($\sigma_2 - \sigma_3$) می‌باشد و هرچه این اختلاف افزایش یابد، می‌تواند نشان‌گر باریک‌تر شدن توزیع جرم مولکولی و همچنین، افزایش آن باشد.

لازم به توضیح است که در نمونه دارای مستریج MBR تنش برشی تقریباً به صورت یکنواخت افزایش یافته است. این گونه افزایش یکنواخت در تنش برشی، نمایان‌گر عدم وجود هر گونه ناصافی و پدید آمدن خواص ویسکوالاستیک است یا

¹ Shark Skin

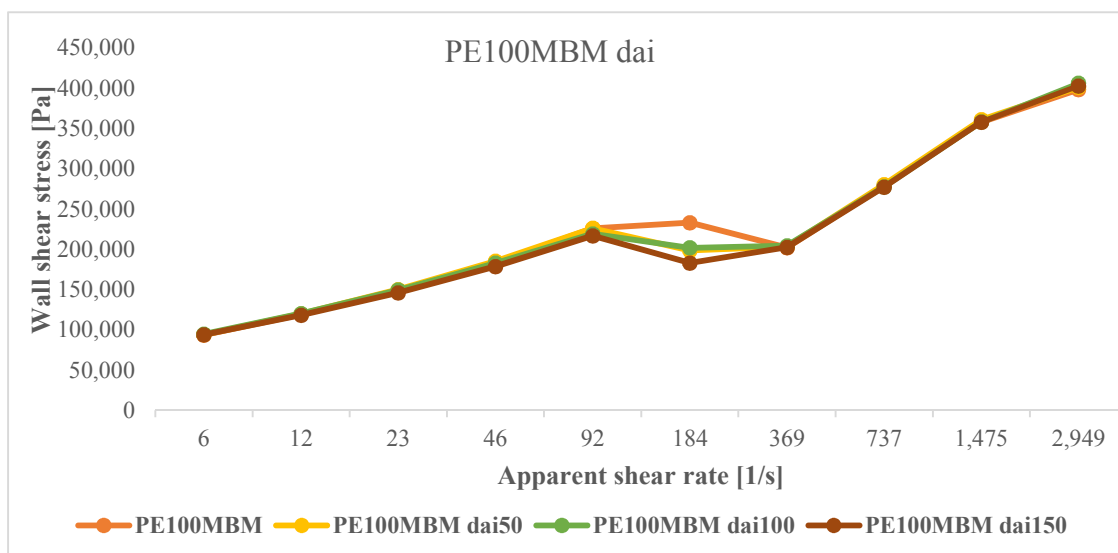
همانطور که مشخص است زنجیرهای کوتاه در تمامی نمونه‌های کمک‌فرآینددار تغییرات تنش برشی را نسبت به PE100MBM کاهش داده و باعث بهبود فرآیندپذیری می‌گردد.



شکل ۱. تغییرات تنش برشی دیواره برحسب سرعت برشی در PE100 و آمیزه‌های دارای مستریج.

جدول ۲ نقطه شروع تنش برشی بحرانی و سرعت برشی بحرانی PE100 و آمیزه‌های دارای مستریج.

	σ_2	σ_3	$\sigma_2 - \sigma_3$	$\dot{\gamma}$
PE100	222,776	210,088	12,688	92
PE100MBM	225,604	201,743	23,861	92
PE100 MBR	194,740	211,763	-17,023	92



شکل ۲. تغییرات تنش برشی دیواره بر حسب سرعت برشی در نمونه‌های دارای مستریج MBM و غلظت‌های مختلف از کمک‌فرآیند daikein.

انتقال تنش به زنجیرهای بزرگتر می‌گردند. این نوع کمک فرآیند به دلیل ساختار فلتوروالاستومری بهتر از زنجیرها رها شده و با بدنه فلز دای اصطکاک کمتری نشان داده است. لازم

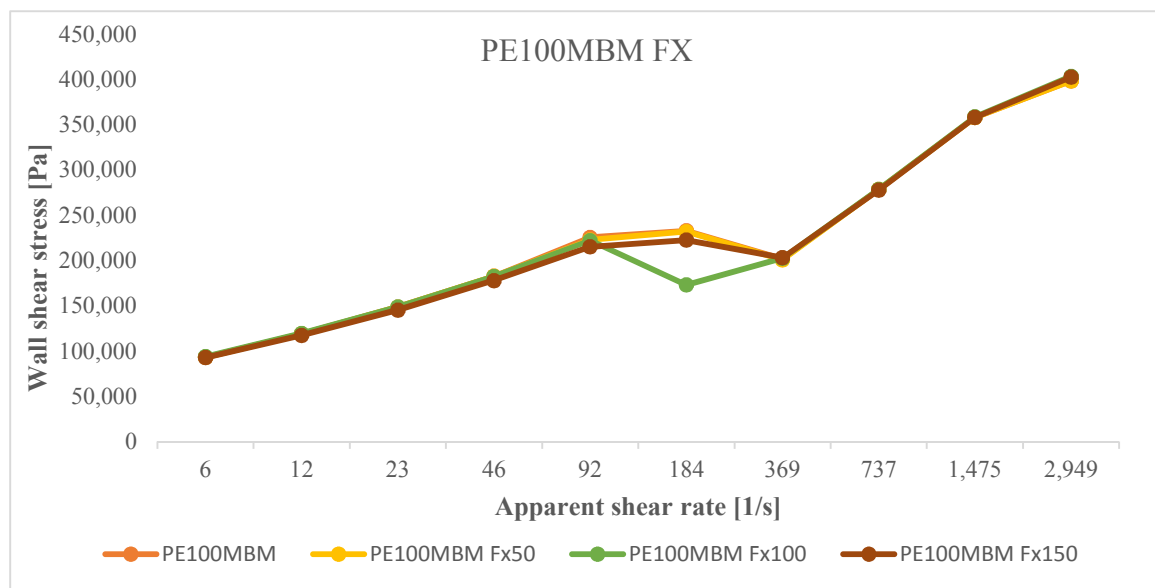
با توجه به جدول ۳ پیداست که با افزایش مقادیر کمک‌فرآیند FX، اختلاف تنش‌های بحرانی کاهش یافته و به تبع آن توزیع جرم مولکولی زیاد شده و زنجیرهای کوتاه باعث

جدول ۳. نقطه شروع تنش برشی بحرانی و سرعت برشی بحرانی PE100 و آمیزه‌های دارای مستریج MBM

	σ_2	σ_3	$\sigma_2 - \sigma_3$	$\dot{\gamma}$
PE100	222,776	210,089	12,688	92
PE100MBM	225,604	201,743	23,861	92
PE100MBM dai50	225,839	202,915	22,924	92
PE100MBM dai100	218,904	204,112	14,792	92
PE100MBM dai150	216,389	202,246	14,143	92
PE100MBM FX50	222,604	200,816	21,788	92
PE100MBM FX100	221,905	202,590	19,315	92
PE100MBM FX150	215,044	203,019	12,025	92
PE100MBM V50	225,205	201,836	23,369	92
PE100MBM V100	223,940	202,321	21,619	92
PE100MBM V150	224,036	202,994	21,042	92

به‌ذکر است این نوع کمک‌فرآیند نسبت به دو نوع دیگر از بازده مطلوب تری برخوردار بوده و اختلاف تنش‌های بحرانی با افزایش مقادیر کمک‌فرآیند، بیشتر کاهش می‌یابد.

شکل ۴ تنش برشی برحسب نرخ برش برای نمونه‌های دارای کمک‌فرآیند وایتون را در پلیمر PE100 حاوی مستریج MBM نمایش می‌دهد. همان‌طور که مشخص است زنجیرهای کوتاه در تمامی نمونه‌های کمک‌فرآینددار تغییرات تنش برشی را نسبت به PE100MBM کاهش داده و باعث بهبود فرآیندپذیری می‌گردد.



شکل ۳. تغییرات تنش برشی دیواره برحسب سرعت برشی در نمونه‌های دارای مستریج MBM و غلظت‌های مختلف از کمک‌فرآیند FX.

تغییرات تنش برشی دیواره برحسب سرعت برشی نمونه‌های PE100MBR با کمک‌فرآیندهای مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. لازم به یادآوری می‌باشد که نمونه دارای مستریج MBR، پدیده پوست‌کوسه‌ای شدن را از خود نمایش داده است. بی‌شک نمونه‌های دارای کمک‌فرآیند FX (شکل ۵-ب) نسبت به نمونه‌های دارای PPAهای V و daikin رفتار بهتری نشان می‌دهند.

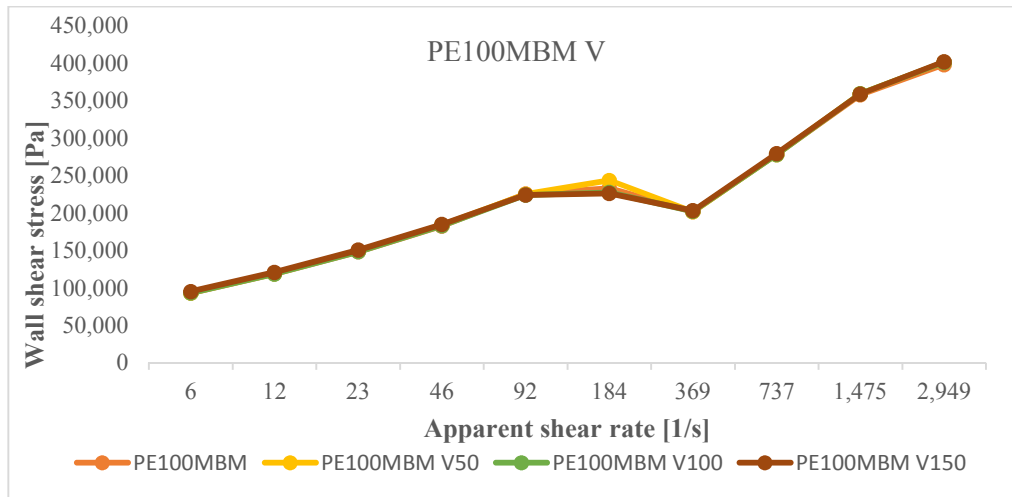
با افزایش میزان PPA از ۵۰ ppm به ۱۰۰ ppm و هم چنین از ۱۰۰ ppm به ۱۵۰ ppm زنجیرهای کوتاه باعث

با توجه به جدول ۳ پیدا است که با افزایش مقادیر کمک فرآیند V، اختلاف تنش‌های بحرانی کاهش یافته و به تبع آن توزیع جرم مولکولی زیاد شده و زنجیرهای کوتاه باعث انتقال تنش به زنجیرهای بزرگتر می‌گردند. این نوع کمک فرآیند به دلیل ساختار فلئوروالاستومری بهتر از زنجیرها رها شده و با بدنه فلز دای اصطکاک کمتری نشان داده است.

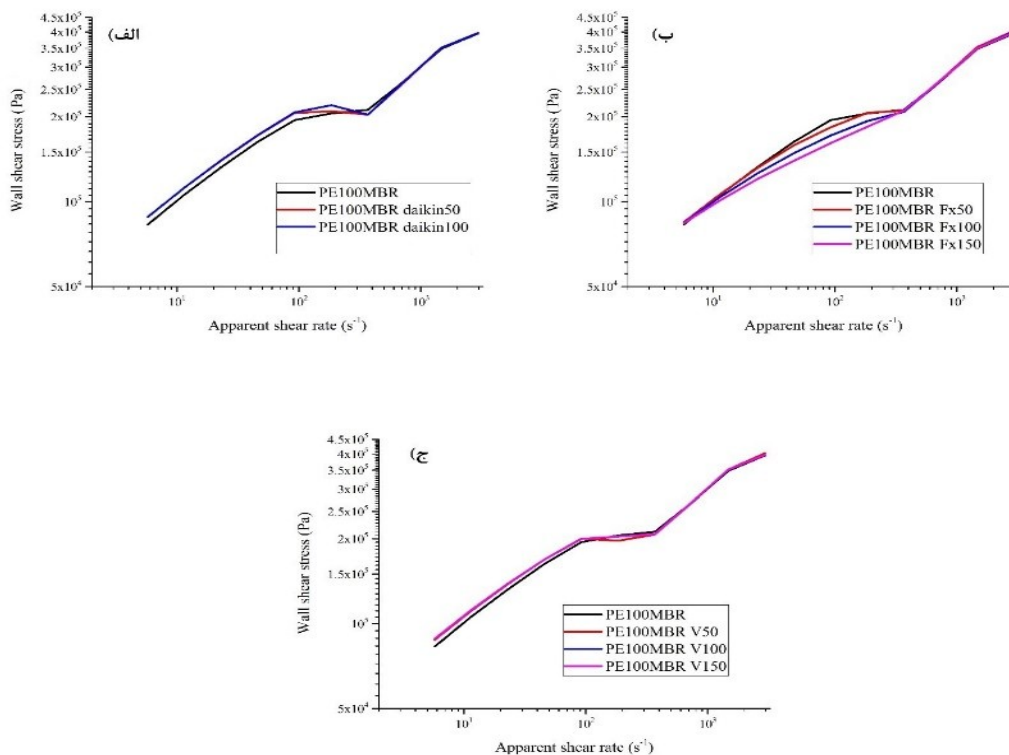
همان‌طور که مشخص است نمونه دارای کمک‌فرآیند FX با غلظت ۱۵۰ ppm دارای بهترین عملکرد بوده و این درصدها ترکیب پیشنهاد می‌گردد.

کمک فرآیند FX، پدیده پوست کوسه‌ای با افزایش میزان آن به مرور ناپدید می‌گردد. همان‌طور که از جدول ۴ نیز دریافت می‌شود با افزایش مقادیر کمک فرآیند، اختلاف تنش‌های بحرانی کاهش یافته و توزیع Mw پهن‌تر می‌شود.

مهاجرت راحت‌تر کمک فرآیندها به سطح و در نتیجه تسهیل فرآیندپذیری می‌شوند. همین‌طور زنجیرهای بزرگ ممانعت زیادی برای PPAها ایجاد نمی‌کنند. روند خروج زنجیرهای پلیمری از دای نیز مرتب و هم‌سان می‌گردد. در نمونه دارای



شکل ۴. تغییرات تنش برشی دیواره برحسب سرعت برشی در نمونه‌های دارای مسترچ MBM و غلظت‌های مختلف از کمک فرآیند V.



شکل ۵. تغییرات تنش برشی دیواره برحسب سرعت برشی در نمونه‌های دارای مسترچ MBR و غلظت‌های مختلف از کمک فرآیندهای متفاوت.

زنجیره‌ای می‌باشد [۱۳]. بروچارد^۱ و دی‌ژن^۲ نشان دادند که زنجیرهای متصل به دیواره در جهت جریان کشیده می‌شوند

بهترین و قابل قبول‌ترین سازوکار مولکولی برای پدیده شکست مذاب، انتقال گره خوردگی- واگره خوردگی بین مولکول‌های متصل به دیواره جامد و مولکول‌ها در توده

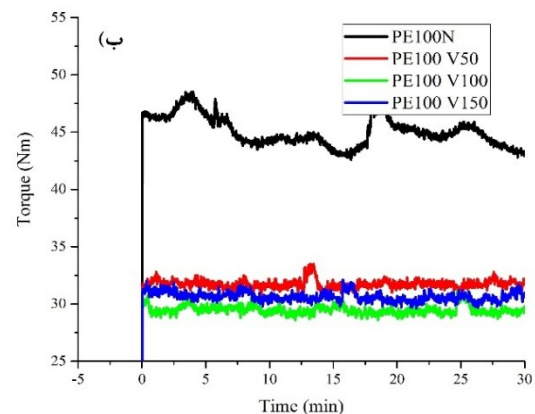
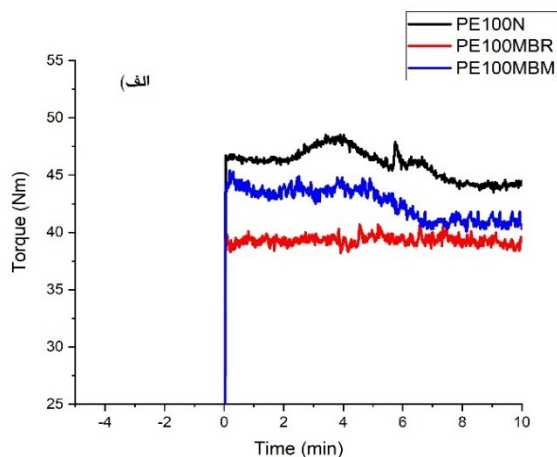
¹ Brochard
² de Gennes

جای واگره خورده‌گی بسیار زیاد و لغزش ناگهانی در زنجیرهای متصل با جرم مولکولی زیاد) [۱۶].

جدول ۴. نقطه شروع تنش برشی بحرانی و سرعت برشی بحرانی PE100 و آمیزه‌های دارای مستریج MBR

	σ_2	σ_3	$\sigma_2 - \sigma_3$	$\dot{\gamma}$
PE100MBR	194,740	211,764	-17,024	92
PE100MBR daikin 50	207,569	203,644	3,925	92
PE100MBR daikin 100	206,485	203,621	2,864	92
PE100MBR FX 50	183,616	210,686	-27,070	92
PE100MBR FX 100	171,630	208,575	-36,945	92
PE100MBR FX 150	161,390	210,525	-49,135	92
PE100MBR V50	200,323	207,234	-6,911	92
PE100MBR V100	199,842	207,680	-7,838	92
PE100MBR V150	198,723	207,505	-8,782	92

چراکه به مولکول‌های توده گره خورده‌اند. بعد از یک تنش برشی بحرانی، این گره‌خوردگی‌ها نمی‌توانند بار را تحمل کنند؛ زیرا، زنجیرهای متصل دیگر توانایی کشش به دلیل محدودیت طول زنجیرشان ندارند. در نتیجه این واگره خوردگی، یک انتقال از لغزش ضعیف به لغزش قدرتمند، اتفاق می‌افتد. در این حالت، زنجیرهای متصل، به آهستگی به شکل کلاف‌های تصادفی برمی‌گردند تا به زنجیرهای اطراف دوباره گره خورند. در این زمان، زنجیرهای واگره‌خورده توده پلیمری لغزش می‌یابند. این چرخه فرآیندی باعث نوسان در تنش برشی اعمالی توسط مولکول‌ها می‌گردد و باعث اختلاف بین تنش‌ها در نرخ برشی‌های مختلف می‌شود. طبق این صحبت‌ها، پدیده چسبش-لغزش توسط کوچک‌مولکول‌ها و عوامل کمک‌فرآیندی سرکوب یا کاهش می‌یابند. به عبارت دیگر، این‌ها به سطح مهاجرت کرده و مثل زنجیرهای متصل عمل می‌نمایند [۱۵]. این زنجیرهای متصل توانایی زیادی برای جهت‌گیری در جهت جریان ندارند پس به تدریج زنجیرهای توده می‌توانند روی آن‌ها لغزش با افزایش تنش برشی پیدا کنند (به



شکل ۶. نمودار گشتاور برحسب زمان (الف) PE100 و مستریج‌ها، (ب) PE100 و کمک فرآیندها.

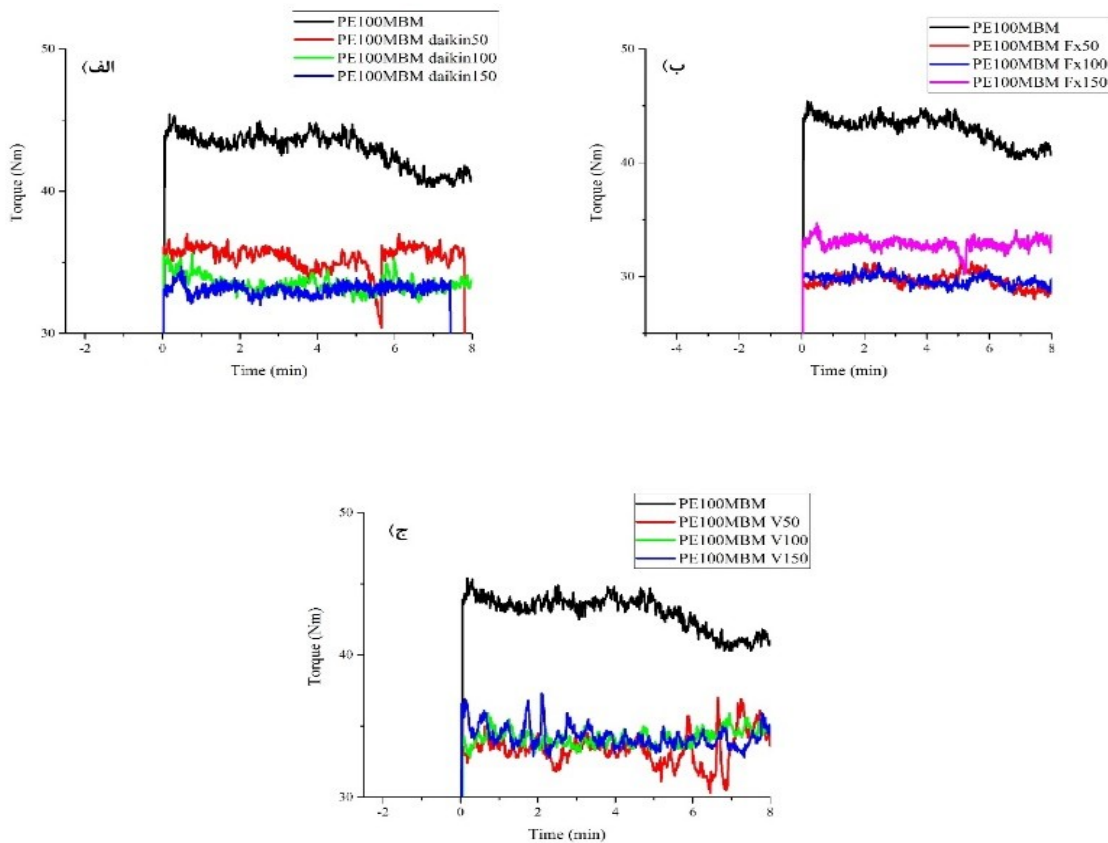
مختلف دارای گشتاور یکسان (۳۰-۳۳ Nm) هستند. این کمک‌فرآیندها که برپایه فلئوروالاستومر هستند به سطح مهاجرت کرده و باعث می‌شوند تا دیواره اصطکاک کمتری با زنجیرهای چسبیده به دیواره فلزی پیدا کند. در نتیجه، زنجیرهای پلیمری بسیار آسان‌تر از دای خارج می‌شوند. در این نمونه‌ها، PE100 V100 گشتاور کمتری نشان می‌دهد و به عنوان نمونه بهینه معرفی می‌گردد. در شکل ۷ مشخص است که وقتی به آمیزه PE100MBM کمک‌فرآیندهای مختلف زده

۳-۲ آزمون گشتاورسنجی

همان‌طور که از شکل ۶-الف مشخص است، بعد از اضافه کردن مستریج که حدود ۴۰٪ دوده دارد، گشتاور دستگاه اکسترودر دو ماریج کاهش یافته و دستگاه با انرژی کمتری کار می‌کند. علت این امر، وجود دوده می‌باشد که باعث شده زنجیرهای پلیمری راحت‌تر روی هم سر بخورند. شکل ۶-ب نیز نشان می‌دهد بعد از افزودن کمک‌فرآیند گشتاور دستگاه کاهش زیادی داشته و همگی به‌طور تقریبی در زمان‌های

۱۰۰ به عنوان نمونه منتخب قرار می‌گیرد. اما، در مقدار ppm ۱۵۰ چون بیشتر از حد معمول کمک‌فرآیند زده شده است، نمونه خوب عمل نمی‌کند.

شود، گشتاور کاهش محسوسی پیدا می‌نماید. همان‌طور که از شکل ۷-ب مشخص است، گشتاور در این آمیزه نسبت به نمونه‌های دیگر بیشتر کاهش می‌یابد. پس، PE100MBM FX



شکل ۷. نمودار گشتاور برحسب زمان PE100 با مستریج MBM همراه کمک‌فرآیندهای مختلف، (الف) daikin، (ب) FX و (ج) V.

نمی‌کنند. آغاز شکست مذاب، که به‌طور معمول به‌عنوان "جهش"^۳ بیان می‌شود، ممکن است به بیشینه تنش یک معادله اساسی ناپیوسته و در صورت وجود سرعتی غیرصفر در دیواره دای نیز مربوط باشد [۱۹]. مطالعاتی توسط رامامورتی^۴ [۲۰]، دن^۵ و کالیکا^۶ [۲۱] روی شکست مذاب LLDPE صورت گرفت، که این مطالعات نشان دادند که تغییر لغزش با آغاز مشاهده چشمی انحرافات سطحی محصول مرتبط است. دو دهه از آغاز مبحث علمی محاسبه سرعت لغزش قابل اندازه‌گیری با استفاده از روش مونی^۷ می‌گذرد.

در این مدت داده‌ها و استدلال‌های تجربی زیادی موافق و مخالف لغزش ارائه شده‌اند. در نهایت، حفظ این نظریه اساسی دشوار شده است. اما، ادعای این‌که علت لغزش سبب

نمودار گشتاور برحسب زمان PE100 با مستریج MBR همراه کمک‌فرآیندهای daikin، FX و V در شکل ۸ مشخص شده است. در این آمیزه به‌نظر می‌رسد که کمک‌فرآیندهای FX و V به‌طور تقریبی جواب‌های مشابهی می‌دهند. برای به‌دست آوردن بهترین پاسخ آزمایش‌های دیگری مثل آزمون رئومتری موینگی نیاز است. در آن آزمون تعیین شد که کمک‌فرآیند FX نتیجه بهتری می‌دهد و مناسب مستریج MBR است.

۳-۳ آزمون ماکروسکوپی

لمب^۱ و بنبوو^۲ [۱۷] اولین کسانی بودند که بیان کردند لغزش در امتداد دیواره دای باید به‌ظاهر انحراف محصول مربوط باشد. اما شواهد تجربی همیشه وجود لغزش [۱۸] را برای همه نوع شکست مذاب به‌صورتی متقاعدکننده تأیید

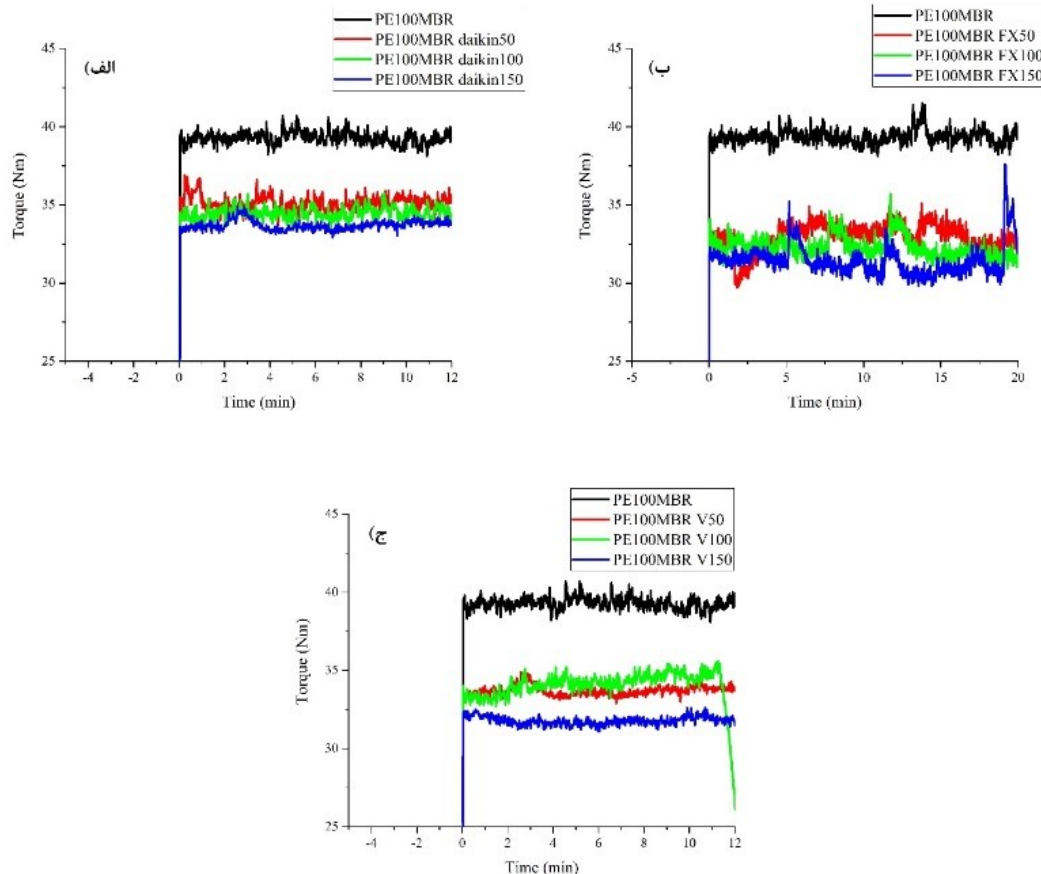
³spurt
⁴Ramamurthy
⁵Denn
⁶Kalika
⁷Mooney

¹ Lamb
² Benbow

دهدو این در حالی است که صافی محصول همچنان در حال افزایش است [۲۳].

این آزمایشات نشان می‌دهند که رابطه انحراف سطحی با لغزش به خوبی درک نشده است و شکست مذاب ممکن است تنها به لغزش مربوط نباشد [۲۴].

به وجود آمدن انحرافات سطحی می‌شود، با توجه به این حقیقت که یک لایه نازک از فلئوروپلیمر در دیواره دای شدت شکست مذاب را حتی اگر لغزش افزایش یابد، کاهش می‌دهد، منافات دارد [۲۲]. همچنین شواهدی عینی در زمینه استفاده از فلئوروپلیمرها وجود دارد که لغزش را کاهش و یا افزایش می



شکل ۸. نمودار گشتاور برحسب زمان PE100 با مستریج MBR همراه کمک‌فرآیندهای مختلف، الف) daikin، ب) FX و ج) V.

شکل ۱۰ تصویرهای ماکروسکوپی در نمونه‌های دارای مستریج MBM و غلظت‌های مختلف از کمک‌فرآیند daikin را بعد از تمام شدن سطح صاف در رئومتر لوله‌موئین در نرخ برش s^{-1} ۱۰۰ نمایش می‌دهد. در نمونه‌های با ۱۰۰ و ۱۵۰ ppm پدیده چسبش لغزش به‌طور کامل مشهود است و فاصله بین شیارها هم‌اندازه‌تر می‌باشند.

شکل ۱۱ تصویرهای ماکروسکوپی در نمونه‌های دارای مستریج MBM و غلظت‌های مختلف از کمک‌فرآیند FX را بعد از تمام شدن سطح صاف در رئومتر لوله‌موئین در نرخ برش s^{-1} ۱۰۰ نمایش می‌دهد.

در شکل ۹ تصویرهای ماکروسکوپی برای نمونه PE100 در سرعت‌های برشی s^{-1} ۸۰، ۱۰۰ و ۸۰۰ نمایش داده شده‌اند. با توجه به این نکته که تنش بحرانی (σ_2) در سرعت برشی s^{-1} ۹۲ شروع می‌گردد پس تصویر ماکروسکوپی در حدود این نرخ برش انتخاب می‌شوند. در نرخ برش s^{-1} ۸۰ که قبل از شروع تنش بحرانی است (شکل ۹-الف)، سطح نمونه به‌طور کامل صاف می‌باشد. ولی در نرخ برش s^{-1} ۱۰۰ از حالت صاف بودن خارج شده و کمی حالت چسبش لغزش پیدا می‌کند (شکل ۹-ب).

در نهایت در سرعت برشی s^{-1} ۸۰۰ محصول نهایی

شکل ۹-ج به‌صورت شکست مذاب ناموزون پیدا می‌کند.

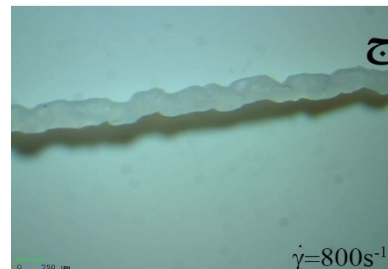
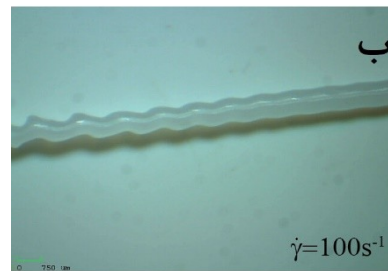
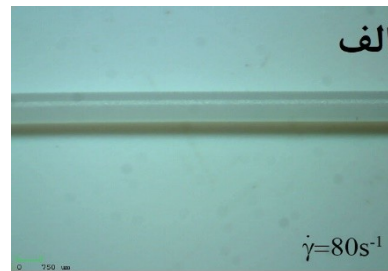
همانطور که مشخص است با افزایش مقادیر کمک فرآیند، سطح نمونه دارای شیارهای منظم تر شده است و پدیده چسبش لغزش بیشتر مشخص می‌گردد. در نمونه‌ی با ۱۵۰ ppm، پدیده چسبش لغزش به‌طور کامل مشهود است و فاصله بین شیارها هم‌اندازه‌تر شده‌اند.



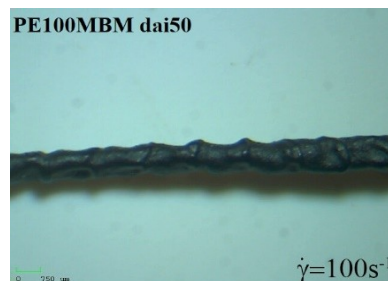
شکل ۱۱. تصویرهای میکروسکوپی برای نمونه‌ی PE100MBM در مقادیر مختلف از کمک‌فرآیند FX در سرعت برشی 100 s^{-1} .

شکل ۱۲ تصویرهای میکروسکوپی در نمونه‌های دارای مستریج MBM و غلظت‌های مختلف از کمک‌فرآیند وایتون را بعد از تمام شدن شدن سطح صاف در رئومتر لوله‌موئین در نرخ برش 100 s^{-1} نمایش می‌دهد.

با توجه به شکل مشخص است که با افزودن مقادیر مختلف کمک‌فرآیند تغییر چندانی در ظاهر نمونه پدید نمی‌آید و تأثیرگذار نبوده است. اختلاف تنش بحرانی در این نمونه‌ها نیز اختلاف زیادی با یکدیگر نداشتند و این نشان‌دهنده عدم بهبود در پدیده چسبش لغزش می‌باشد.



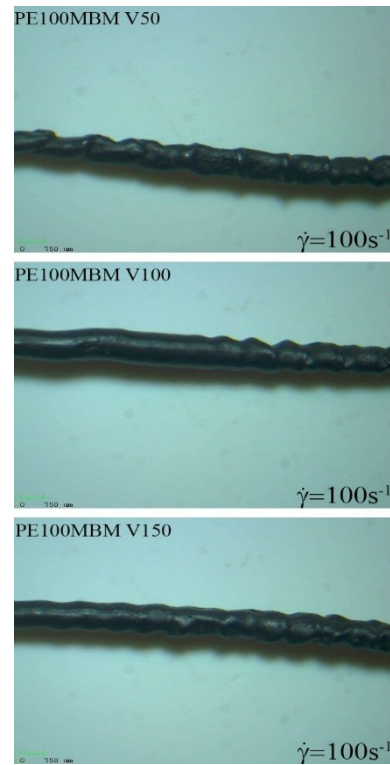
شکل ۹. تصویرهای میکروسکوپی برای نمونه PE100 در سرعت‌های برشی مختلف (در شکل سرعت‌های برشی نمایش داده شده‌اند).



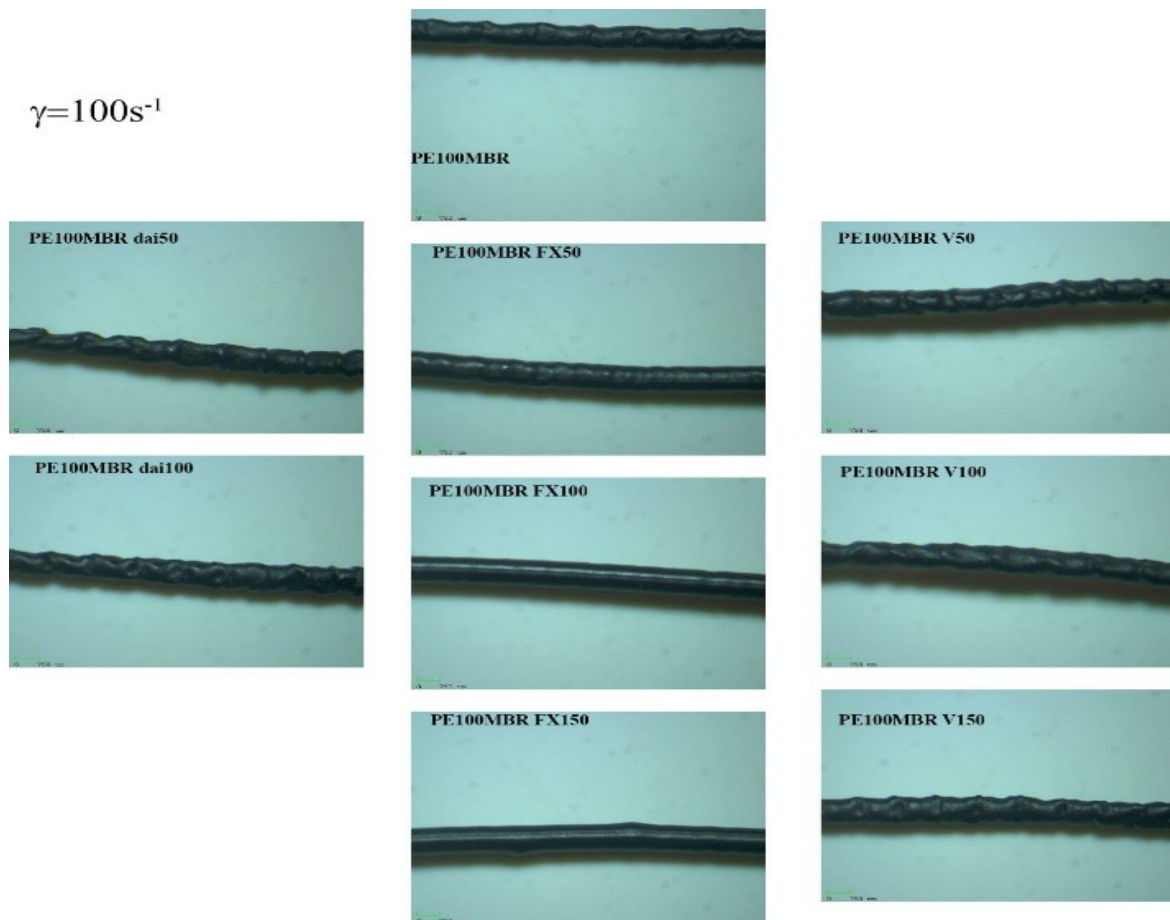
شکل ۱۰. تصویرهای میکروسکوپی برای نمونه‌ی PE100MBM در مقادیر

مختلف از کمک‌فرآیند daikin در سرعت برشی 100 s^{-1} . www.SID.ir

تصاویر ماکروسکوپی نمونه‌های دارای مستریج MBR در غلظت‌های مختلف از کمک‌فرآیندهای وایتون، daikin و FX، بعد از تمام شدن سطح صاف در رئومتر لوله‌موئین در نرخ برش 100 s^{-1} در شکل ۱۳ نمایش داده شده است. همان‌طور که مشخص است نمونه PE100 MBR به شکل پوست کوسه‌ای مشاهده می‌گردد. با اضافه نمودن کمک فرآیند daikin در غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ ppm و کمک‌فرآیند وایتونی در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ ppm بهبود چندانی مشاهده نمی‌گردد. اما با افزودن کمک‌فرآیند FX و افزایش غلظت آن، پدیده پوست کوسه‌ای کاهش می‌یابد و سطح تقریباً صافی پیدا می‌کند. به عبارت دیگر، در این نمونه‌ها، هم زنجیرهای کوتاه و هم زنجیرهای بلند، بهتر با کمک‌فرآیند فعل‌وانفعال داده و سبب شده‌اند که PPA به سطح مهاجرت کند.



شکل ۱۲. تصاویرهای ماکروسکوپی برای نمونه‌ی PE100MBM در مقادیر مختلف از کمک‌فرآیند وایتونی در سرعت برشی 100 s^{-1} .



شکل ۱۳. تصاویرهای ماکروسکوپی برای نمونه‌ی PE100MBR در مقادیر مختلف از کمک‌فرآیندهای daikin، FX، وایتون در سرعت برشی 100 s^{-1} .

polyethylene as effective polymer processing aid (PPA) for extrusion of a metallocene linear-low-density polyethylene (mLLDPE)", *Journal of Rheology*, 52 (2008) 243-260.

7. Bigio, D., Meillon, M.G., Kharchenko, S., Morgan, D., Zhou, H., Oriani, S., Macosko, C., Migler, K., "Coating kinetics of fluoropolymer processing aids for sharkskin elimination: The role of droplet size", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 131 (2005) 22-31.
8. Bigio, D., Meillon, M.G., Kharchenko, S.B., Morgan, D.C., Zhou, H., Oriani, S., Macosko, C., Migler, K.D., "Coating Kinetics of Fluoropolymer Process Aids for Sharkskin Elimination: The Role of Domain Size", *National Institute of Standards and Technology*, (2016).
9. Blong, T., Duchesne, D., "Atiblock/processing-aid interferences", *Plast Comp*, 13 (1990) 50-52.
10. Rudin, A., Worm, A., Blacklock, J., "Fluorocarbon Elastomer Aids Polyolefin Extrusion", *Plastics Engineering*, 42 (1986) 63-66.
11. Yang, X., Ishida, H., Wang, S.-Q., "Wall slip and absence of interfacial flow instabilities in capillary flow of various polymer melts", *Journal of Rheology*, 42 (1998) 63-80.
12. Ansari, M., Hatzikiriakos, S.G., Sukhadia, A.M., Rohlffing, D.C., "Melt fracture of two broad molecular weight distribution high-density polyethylenes", *Polymer Engineering & Science*, 52 (2012) 795-804.
13. Brochard, F., De Gennes, P., "Shear-dependent slippage at a polymer/solid interface", *Langmuir*, 8 (1992) 3033-3037.
14. Mhetar, V., Archer, L., "Slip in entangled polymer melts. 2. Effect of surface treatment", *Macromolecules*, 31 (1998) 8617-8622.
15. Joseph, D.D., "Steep wave fronts on extrudates of polymer melts and solutions: lubrication layers and boundary lubrication", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 70 (1997) 187-203.
16. Joshi, Y.M., Lele, A.K., Mashelkar, R., "Molecular model for wall slip: Role of convective constraint release", *Macromolecules*, 34 (2001) 3412-3420.
17. Benbow, J., Lamb, P., "New aspects of melt fracture", *Polymer Engineering & Science*, 3 (1963) 7-17.
18. Den Otter, J., Wales, J., Schijf, J., "The velocity profiles of molten polymers during laminar flow", *Rheologica Acta*, 6 (1967) 205-209.
19. Larson, R.G., "Instabilities in viscoelastic flows", *Rheologica Acta*, 31 (1992) 213-263.
20. Ramamurthy, A., "Wall slip in viscous fluids and influence of materials of construction", *Journal of Rheology*, 30 (1986) 337-357.
21. Kalika, D.S., Denn, M.M., "Wall Slip and Extrudate Distortion in Linear Low-Density Polyethylene", *Journal of Rheology*, 31 (1987) 815-834.
22. Cook, D., Cooke, R., Rudin, A., "Use of Chilled Die Lips to Improve Production Rates in Extrusion of PE", *International Polymer Processing*, 4 (1989) 73-77.
23. Hatzikiriakos, S.G., "Wall slip of linear polyethylenes and its role in melt fracture", (1991).
24. Anastasiadis, S.H., Hatzikiriakos, S.G., "The work of adhesion of polymer/wall interfaces and its association with the onset of wall slip", *Journal of Rheology*, 42 (1998) 795-812.

۴ - نتیجه گیری

در این گزارش آمیزه‌هایی برپایه پلی‌اتیلن با چگالی زیاد و توزیع دوقله‌ای جرم مولکولی در گونه PE100 تهیه‌شده از پتروشیمی جم و هم‌چنین مستریج‌های مشکی گونه‌های MBR، MBM (۴۰٪ دوده) همراه با عامل کمک فرآیندهای وایتون، FX و daikin در اکسترودر دو ماریچچه تهیه گردید. نتایج آزمون‌های گشتاورسنجی، رئومتر لوله موین و ماکروسکوپی نشان داد که وجود این عوامل کمک‌فرآیندی می‌تواند به نحو چشم‌گیری پدیده شکست مذاب را کاهش دهد. می‌توان نتیجه‌گیری کرد که شکست مذاب را می‌توان در دو سطح درک نمود. در سطح ماکروسکوپی، مشخصه الاستیک مذاب پلیمر و مفهوم لغزش در فصل مشترک کانال جریان- پلیمر به‌طور معمول پذیرفته شده است. اما علت آن لغزش نیست بلکه تنها به شکست مذاب به‌عنوان مشاهده قابل اندازه‌گیری ماکروسکوپی مربوط می‌باشد. در سطح مولکولی، لغزش یا از طریق فرآیندهای دینامیکی گره‌خوردگی یا واگره‌خوردگی (چسبندگی - لغزش) بین ماکرومولکول‌های متصل به دیواره کانال جریان و توده ماکرومولکول‌ها یا از طریق اتصال- جدایی ماکرومولکولی از دیواره کانال جریان قابل درک است.

سپاس‌گزاری

از معاونت محترم توسعه و پژوهش شرکت پتروشیمی جم، برای حمایت مالی و معنوی از این طرح پژوهشی تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Tordella, J.P., "Extrusion of polytetrafluoroethylene at temperatures above the normal melting point", ed: Google Patents, (1957).
2. Ansari, M., Mitsoulis, E., Hatzikiriakos, S.G., "Capillary extrusion and swell of a HDPE melt exhibiting slip", *Advances in Polymer Technology*, 32 (2013) 369-385.
3. Koopmans, R., Den Doelder, J., Molenaar, J., *Polymer melt fracture*, CRC Press, (2010).
4. Ansari, M., Inn, Y.W., Sukhadia, A.M., DesLauriers, P.J., Hatzikiriakos, S.G., "Wall slip of HDPEs: Molecular weight and molecular weight distribution effects", *Journal of Rheology*, 57 (2013) 927-948.
5. Kulikov, O., Hornung, K., Wagner, M., "Silanols cured by borates as lubricants in extrusion of LLDPE. Impact of elasticity of the lubricant on sliding friction", *Rheologica Acta*, 46 (2007) 741-754.
6. Wang, J., Kontopoulou, M., Ye, Z., Subramanian, R., Zhu, S., "Chain-topology-controlled hyperbranched