

فرآیند پلیمرها در یک بازنگری جامع

کلید واژه:

فرآیند پلیمرها، انتقال اندازه حرکت و حرارت در فرآیند پلیمرها، ماشین آلات فرآیند پلیمرها

نقل و انتقال جامدات ذره‌ای^۱

بیشتر مواد اولیه و محصولات واسطه‌ای در فرآیند پلیمرها به صورت جامدات ذره‌ای اند که مستلزم انبار کردن، حمل و نقل، تغذیه به ماشین آلات از طریق سیلوها و قیفهای تغذیه^۲ و فشرده‌سازی هستند. این ذرات، تحت عملیات متنوع نوبتی و پیوسته دیگری که در صنایع پلیمری متداول است، قرار می‌گیرند. ذرات جامد را عموماً در دو گروه دانه‌ها (که معمولاً قطری بیشتر از یک میلی‌متر دارند) و بودرها (که معمولاً قطری کمتر از یکصد میکرومتر دارند) طبقه‌بندی می‌کنند.

قبل از سالهای ۱۸۸۰، طراحان تسهیلات انبارسازی انبوه و سیستمهای حمل و نقل جامدات ذره‌ای، فرض می‌کردند که آنها رفتاری شبیه سیالات دارند و فشار آنها را نیز بر اساس وزن مخصوص ظاهری

چکیده

در شماره قبل شرحی راجع به خصنهای ممتاز مواد پلیمری که عملیات فرآیندی منحصر به فرد آنها را ممکن می‌سازد، داده شد. همچنین وجوه تمایز بین فرآیندهای مهندسی نسیمی و فرآیندهای پلیمری ذکر گردید و اثر ساختار مولکولی پلیمر بر فرآیند، انتخاب دعای فرآیندی مناسب و نحوه ابداع یک راه حل مهندسی در خور خصوصیات پلیمرها، مورد بررسی قرار گرفت.

در این شماره در مورد جابه‌جاسازی جامدات ذره‌ای، رفتار بستر جامد، اثر اعمال تنش و گرنش بر بستر، انبارسازی جامدات ذره‌ای، مکانیزم نرم شدن و ذوب پلیمرها در اکسترودرها، فشردن پلیمر مذاب و پمپ کردن آن، مطالبی ارائه می‌شود.

Key Words:

1 - Polymer Processing, 2 - Momentum and Heat Transfer in Polymer Processing, 3 - Equipments of Polymer Processing

سیال تعیین می‌کردند [۲۰]. با این وجود، به زودی دریافتند که خواص سیستمهای جامدات ذره‌ای کاملاً پیچیده است و بین خواص سیالات و جامدات واقع می‌شوند. وقتی بستری از ذرات جامد تغییر شکل می‌یابد، هیچ رابطه ساده‌ای بین میدان تغییر شکل و توزیع تنشهای اعمال شده بر بستر ذرات جامد، وجود ندارد.

انتقال اندازه حرکت

توزیع تنش در جامدات ذره‌ای از عوامل زیر ناشی می‌شود [۲۱]:
 - انتقال اندازه حرکت همراه با جابه‌جاندن ذرات بین لایه‌هایی از جامدات ذره‌ای با حرکت نسبی
 - انتقال اندازه حرکت به وسیله برخورد های بین ذرات از لایه‌هایی با حرکت نسبی

- نیروهای بین ذره‌ای در نقاطی که تماس مستمر وجود دارد

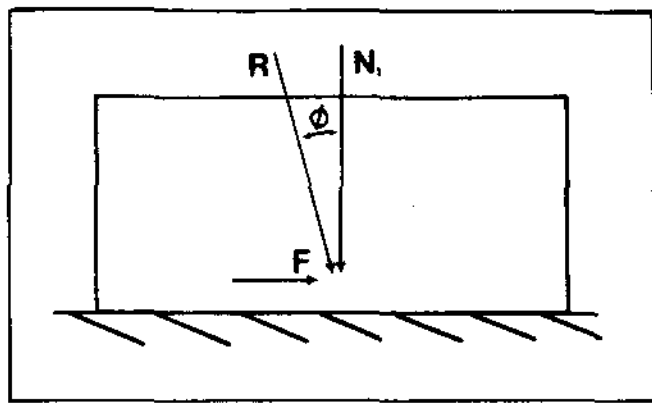
انتقال اندازه حرکت ناشی از برخورد بین ذرات، شبیه انتقال اندازه حرکت مولکولی در مایعات است. نیروهای بین ذرات در نقاط تماس، از هم شاخص‌ترند و به جامدات ذره‌ای ماهیت بی‌نظیری می‌بخشند. رفتار ذرات جامد شدیداً تحت تأثیر خواص اصطکاکی آنها و نیز وزن مخصوص انبوه آنهاست که به نوبه خود شدیداً تابع میدان تنش اعمال شده است. جامدات ذره‌ای همان‌گونه که قابلیت تشکیل تَل را دارند، می‌توانند تنش برشی را تحمل کنند.

Polymer Processing, An Overview
 Chemical Engineering Progress June 1987
 C.G. Gogos, Z. Tadmor
 ترجمه: دکتر فتح‌اله فرهادی

با این وجود چنانچه تنش برشی از مقدار تسلیم تجاوز کند، لغزشی در نقاط تماس ذره با ذره رخ می‌دهد. این موضوع در شکل ۱۱ که قطعه‌ای از ماده جامد بر روی سطحی از همان جنس قرار گرفته، نشان داده شده است. تنش برشی، $\tau_{12} = F/A$ آنقدر افزایش می‌یابد تا قطعه شروع به لغزش کند. طی عمل برش، اگر تنش قائم، $\tau_{11} = N_1/A$ افزایش یابد، مقدار تنش برشی بیشتری مورد نیاز است تا لغزش به وقوع بپیوندد.

نیروی حاصل، R ، با خط قائم بر سطح، زاویه θ می‌سازد که آنرا به عنوان زاویه اصطکاک می‌شناسند. رابطه‌ای خطی بین تنش برشی، τ_{12} و تنش نرمال، τ_{11} ، وجود دارد:

$$\tau_{12} = \tau_{11} \tan \theta = \tau_{11} f \quad (17)$$



شکل ۱۱ - نیروهای وارده بر قطعه‌ای در حال لغزش

در این رابطه، f ، ضریب اصطکاک لغزشی معرف مقاومت برشی پلی‌مر در مقابل تسلیم شده است. ضریب اصطکاک خاصیتی مادی است و به زبری ذره‌بینی سطح جامد، وجود آلودگیهای روی سطح، شیمی سطح و دما بستگی دارد. مقادیر نوعی ضرایب اصطکاک لغزشی برخی از رزینهای پلی‌مری^۲ در جدول ۲ آمده است.

اگرچه ضریب اصطکاک خاصیتی مادی است، ولی مقاومت برشی همان ماده به صورت انبوه (به شکل اجتماعی از جامدات ذره‌ای) تابع عوامل دیگری است. از جمله، درجه درهم‌رفتگی^۳ ذرات منفرد در یکدیگر که ضریب اصطکاک داخلی بستری از ذرات جامد را تعیین می‌کند، اهمیت ویژه‌ای دارد. این امر، اهمیت وزن مخصوص انبوه^۴ یک جامد ذره‌ای را روشن می‌سازد؛ تغییر آن به دلیل اعمال بار و تغییر شکل آن در شکل‌گیری نیروهای اصطکاکی بین ذرات بحرانی است.

جدول ۲ - ضرایب اصطکاک لغزشی در رزینهای پلی‌مری

نوع پلی‌مر	ضریب اصطکاک بین پلی‌مر و فولاد*	ضریب اصطکاک بین پلی‌مر - پلی‌مر
ناپلون	۰.۲۵	۰.۱۲۵
تفلون	۰.۱۰۴	۰.۱۰۴
پلی‌اتیلن	۰.۱۰۵ - ۰.۱۱۵	۰.۱۰۵ - ۰.۱۱۰
پلی‌استیرن	۰.۱۵ - ۰.۱۴	۰.۱۵ - ۰.۱۴
بی‌وی‌سی	۰.۱۵	۰.۱۶ - ۰.۱۴
پلی‌متیل متاکریلات	۰.۱۵ - ۰.۱۴۴	۰.۱۸ - ۰.۱۴
ساران	۰.۱۲۴ - ۰.۱۲۲	-

* فولاد صیقل یافته - از ماخذ [۲۸] دوباره نقل شده است.

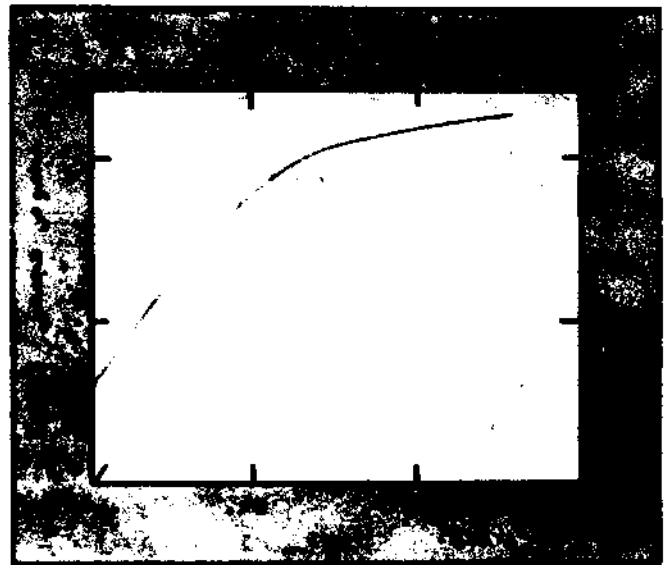
وزن مخصوص انبوه و ضریب اصطکاک داخلی جامدات ذره‌ای به نوبه خود متأثر از عوامل زیراند [۲۱]:
 ترکیب - خصوصیات تغییر شکل هر یک از ذرات اساساً تابع ترکیب آنها است.

توزیع اندازه ذرات - در یک سیستم جامدات ذره‌ای با توزیع گسترده اندازه ذرات، ذرات ریزتر فضای بین ذرات درشت‌تر را پر می‌کنند. در نتیجه وزن مخصوص انبوه سیستم زیادتر می‌شود. توزیع گسترده اندازه ذرات، منجر به نقاط تماس زیادتر بین ذرات می‌شود که خود در هم‌رفتگی بیشتر ذرات را موجب و منجر به ضریب اصطکاک داخلی بسزگرتری می‌شود.

شکل ذرات - ذرات پلی مری متشکل از دانه‌های گردتر، ضریب اصطکاک داخلی کوچکتری نسبت به ذرات متشکل از دانه‌های گوشه‌دار دارند. هرچه نسبت ذرات گوشه‌دار بیشتر باشد، در هم‌رفتگی نیز بیشتر است.

رابطه تنش - کرنش

یکی از روشهای تجربی تعیین ارتباط تنش با کرنش انبوه جامدات ذره‌ای آزمایش محکم‌سازی^{۱۱} یک‌بعدی است. در این آزمایش، در حالیکه بر روی نمونه‌ای استوانه‌ای شکل در امتداد محور فشار وارد می‌آید و از کرنشهای جانبی آن جلوگیری می‌شود. نسبت تنش جانبی به تنش محوری در چنین آزمایشی برابر واحد نیست. نتایج نوعی یک آزمایش محکم‌سازی یک‌بعدی در مورد پودر قالب‌گیری قتل فرمالدئید در شکل ۱۲ نشان داده شده است.



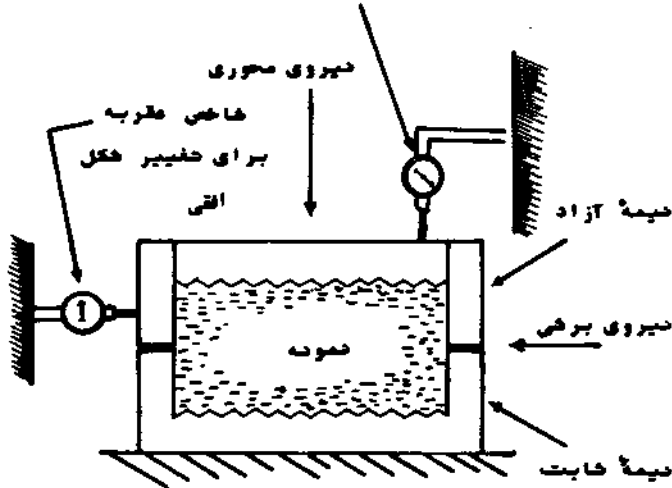
شکل ۱۲ - وزن مخصوص انبوه بر حسب فشار در مورد پودر قالب‌گیری قتل فرمالدئید در دمای ۲۵°C تحت آزمایش محکم‌سازی یک‌بعدی

وقتی وزن مخصوص انبوه افزایش یابد، فشار به صورت نسبی افزایش پیدا می‌کند. تغییر شکل عمدتاً پلاستیکی است. کاهش تنش محوری فقط سبب بازیابی تغییر شکل کشسان^{۱۱} که نسبتاً کوچک است، می‌شود. نمونه در چنین آرایشی، هرگز به مرز برش نمی‌رسد. کرنش نیز از

نوع کرنش حجمی^{۱۲} (یعنی نسبت تغییر حجم به حجم اولیه - م) است. بدین معنی که کرنش محوری به دلیل محدودیتهای جانبی، کوچک باقی می‌ماند.

طراحی یک دستگاه برش مستقیم نیز امکانپذیر است که به وسیله آن بستر ذرات در یک بعد تحت فشار قرار می‌گیرد و در عین حال در امتداد سطح افق بر آن برش اعمال می‌شود. در روش جعبه برش انتقالی^{۱۳}، شکل ۱۳، نمونه در یک جعبه محبوس می‌شود که در امتداد افق دو نیم شده است [۲۲]. در حالیکه تنش محوری نمونه را تحت فشار قرار می‌دهد، برش افقی بر روی نیمه آزاد جعبه اعمال می‌شود. نیم آزاد، در لحظه وادادن بستر ذرات جامد، بر روی نیمه ثابت می‌لغزد.

شماص مقربه برای حفییر شکل قائم

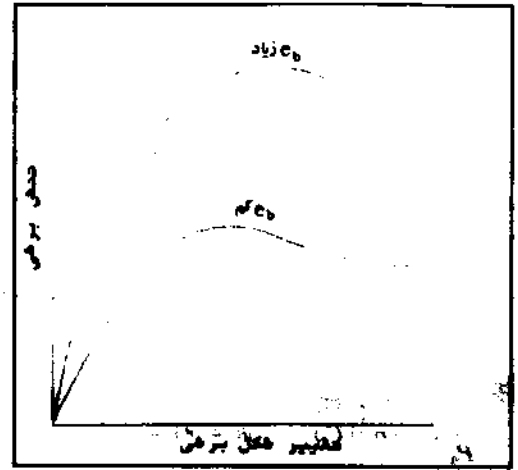


شکل ۱۳ - جعبه برش انتقالی [۲۸]

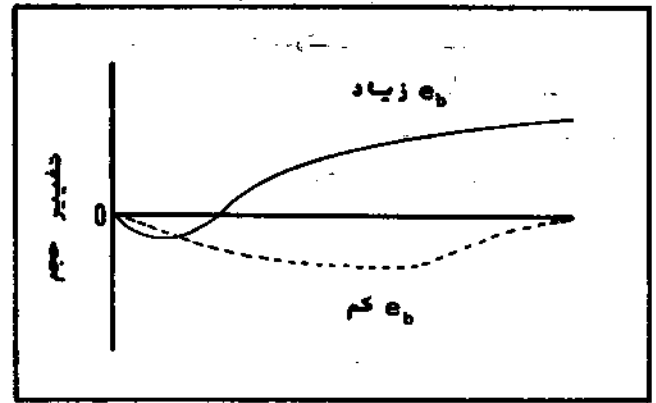
شکل ۱۴، رابطه نوعی تنش - کرنش جامدات ذره‌ای با وزن مخصوص انبوه کم و زیاد، در برش مستقیم را نشان می‌دهد. مقدار تنش برشی تا یک حداکثر افزایش می‌یابد که بازاه آن بستر ذرات وا می‌دهد. این نقطه معرف مقاومت بستر در مقابل برش یا نقطه وادادن برشی بستر است. همچنین شکل ۱۴ نشان می‌دهد که نمونه‌هایی از جامدات ذره‌ای که در ابتدا وزن مخصوص‌های انبوه متفاوتی داشته‌اند، رفتار برشی متفاوتی نیز از خود نشان می‌دهند.

نقش وزن مخصوص انبوه اولیه را می‌توان با ملاحظه تغییر حجم در اثر تغییر شکل، درک نمود (شکل ۱۵). به نظر می‌رسد که مواد دارای وزن مخصوص انبوه زیاد، رفتاری غیر عادی از خود نشان می‌دهند، زیرا در اثر فشار ابتدا حجم آنها افزایش می‌یابد. بخش عمده تغییر شکل در اثر اعمال برش مستقیم، نتیجه لغزش، غلطیدن و یا بازآرایی ذرات جامد نسبت به یکدیگر است. وقتی در هم‌رفتگی ذرات تنگاتنگ باشد، مثل رزینهایی با وزن مخصوص انبوه زیاد، برای برش انبوه جامد، لازم می‌شود که ذرات بر روی یکدیگر بغلطند که در نتیجه انبساط حاصل می‌شود. از سوی دیگر،

در مورد مواد دارای وزن مخصوص انبوه کم، ذرات ریزتری به هنگام تغییر شکل بستر، به داخل فضاهای خالی حرکت می‌کنند. بنابراین فشرده‌شدن بستر همراه با کاهش حجم خواهد بود.



شکل ۱۴ - تغییر شکل برشی جامدات ذره‌ای



تغییر حجم در اثر تغییر شکل جامدات ذره‌ای

مقاومت برشی جامدات ذره‌ای تابع فشردگی یا درجه درهم رفتگی ذرات منفرد است. این امر ایجاب می‌کند که جامدات دانه‌ای حین تغییر شکل تقویت یا تضعیف شوند [۲۶]. تغییر شکل ماده‌ای با وزن انبوه کم، تحت بار نسبتاً زیاد منجر به فشرده شدن و تقویت مجموعه ذرات می‌گردد. از طرف دیگر تغییر شکل ماده‌ای با چگالی انبوه زیاد، تحت بار نسبتاً کم، با انبساط و تضعیف همراه است.

علاوه بر مقاومت برشی داخلی بستری از جامدات ذره‌ای، اثرات متقابل بستر و جداره‌های طرف دربرگیرنده بستر نیز حائز اهمیت است. زبری سطح ظرف و همچنین خواص جامد ذره‌ای کنترل کننده این اثرات متقابل هستند.

معادلات طراحی، ذخیره‌سازی و انتقال

شماره اول - شماره دوم

این خصوصیات برجسته ذرات جامد را برای به دست آوردن معادلات طراحی، ذخیره‌سازی و انتقال جامدات ذره‌ای در فرآیند پلی‌مرها، می‌توان با چند تحلیل ساده، مورد استفاده قرار داد. توزیع فشار در سیلوها و قیف‌های تغذیه، فشرده‌سازی، جریان از طریق جابه‌جا سازی مکانیکی^{۱۷} و جریان جامدات ذره‌ای تحت القاء کشش^{۱۵}، مثالهایی از این معادلات اند [۱].

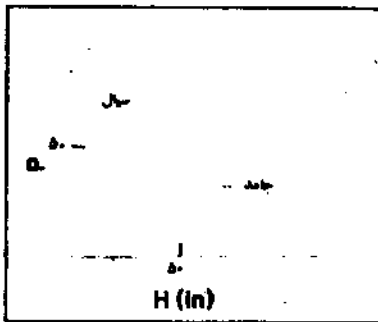
رابطه توزیع فشار در یک سیلوی قائم استوانه‌ای به قطر D و ارتفاع H توسط یانسن^{۱۶} [۲۳، ۲۴] به دست آمده است. وی فرض می‌کند که تنشهای قائم روی هر صفحه ثابت‌اند و به علاوه نسبت تنشهای افقی و قائم، K ، و وزن مخصوص انبوه، P_b ، نیز ثابت‌اند. از موازنه نیروها، فشار P حاصل می‌شود که تابعی از ارتفاع نقطه مورد نظر از کف سیلو، h ، و ضریب اصطکاک، f ، است:

وقتی ارتفاع سیلو، H ، به سمت بی‌نهایت میل می‌کند، فشار حداکثر در کف سیلو به یک مقدار ثابت نزدیک می‌شود.

$$P = \frac{\rho_b D}{4fK} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{4fK(h-H)}{D} \right] \right\} \quad (18)$$

$$P_{max} = \frac{\rho_b D}{4fK} \quad (19)$$

این بدان معنی است که فشار در بیش از یک ارتفاع معین بحرانی، به سمت مقدار ثابتی میل می‌کند. این امر در مورد یک قیف تغذیه استوانه‌ای که از مکعب‌های پلی‌استیرین پر شده، در شکل ۱۶ نشان داده شده است. نیروهای اصطکاک بین ذرات و بین دیواره‌ها و ذرات، پروفیل سرعتی را ایجاد می‌کند که بالاتر از یک ارتفاع بحرانی به یک مقدار ثابت میل خواهد کرد. بدیهی است که رابطه فشار - ارتفاع برای سیالات خطی است.



شکل ۱۶ - فشار در کف سیلو به صورت تابعی از ارتفاع در سیلوی استوانه‌ای

جریان از طریق جابه‌جا سازی مکانیکی و فشرده سازی^{۱۷}، تغییر تنشهای محوری بر حسب فاصله را می‌توان با همان مسرفروضات مورد استفاده در تحلیل یانسن، تعیین کرد. آرایش هندسی مربوطه در شکل ۱۷

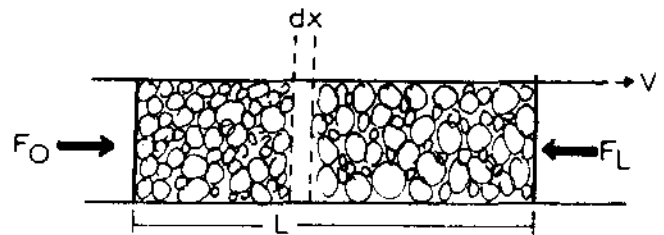
نشان داده شده است [۱]. از موازنه نیروهای وارده بر جزء حجمی به طول dx و پیرامون تر شده C و سطح مقطع A رابطه زیر حاصل می‌شود [۱]:

$$F_1 - (F_1 + dF_1) - C \left(\frac{F_1}{A} \right) K_f dx = 0 \quad (۲۰)$$

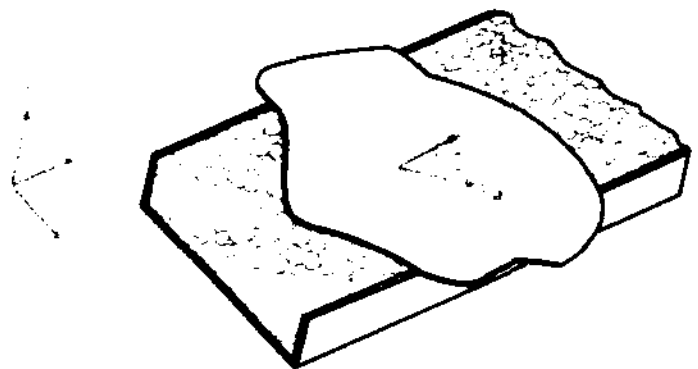
پس از انتگرال گیری، بروفیل فشار طی جابه‌جاسازی مکانیکی یا فشرده سازی از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$P_1 = P_0 e^{-\frac{K_f x}{A}} \quad (۲۱)$$

معادله (۲۱) نشان می‌دهد که در بستری از جامدات ذره‌ای، فشار نسبت به فاصله به صورت نمایی کاهش می‌یابد، درحالی‌که در جریان یک سیال، تغییر فشار خطی است. کاهش نمایی فشار، موجب تنوع قابل ملاحظه ماشینهای فشرده سازی و انتقال پلی‌مرهای جامد شده است. عموماً، در جابه‌جا کردن جامدات، از جابه‌جاسازی مکانیکی احتراز می‌شود و ترجیحاً از روشهای متکی بر القاء کشش استفاده می‌شود.



شکل ۱۷ - جریان جامدات ذره‌ای از طریق جابه‌جاسازی مکانیکی



شکل ۱۸ - انتقال جامدات ذره‌ای از طریق القاء کشش

روش کلی انتقال جامدات ذره‌ای در ماشین آلات فرآیندی، استفاده از مکانیزم القاء کشش است. این ماشین آلات شامل اکسترودرهای مجهز به

مارپیچ ساده بلاستیک کننده^{۱۸}، اکسترودرهای مجهز به مارپیچ دو قلو همسو گرد درگیر و غیر درگیر^{۱۹}، انواع مختلف همزنهای پیوسته و ماشینهای قالب‌گیری تزریقی رفت و برگشتی^{۲۰} می‌شوند. مکانیزم انتقال از طریق القاء کشش در شکل ۱۸ نشان داده شده است. بستر جامد تحت تأثیر کشش اصطکاکی وارد آمده از سوی صفحه بالایی، در جهت باین کانال به حرکت درمی‌آید. امتداد کانال را x و زاویه حرکت صفحه با این امتداد را θ می‌نامیم. کسانی که با ایجاد حالت بلاستیکی از طریق اکسترودر کردن آشنایی دارند، درخواهند یافت که صفحه بالایی معرف بدنه ثابت اکسترودر، θ ، زاویه نیغه مارپیچ و سرعت صفحه بالایی همان سرعت خطی مارپیچ است.

شکل ساده توزیع فشار در جریان تحت القاء کشش به صورت زیر است:

$$\frac{P_x}{P_0} = \exp \left[\left[C_1 f_1 \cos(\theta + \phi) - C_2 f_2 \right] \frac{K_f}{A} x \right] \quad (۲۲)$$

در این معادله، f_1 و f_2 ، ضرایب اصطکاک بر روی صفحه متحرک بالایی و صفحات ثابت هستند؛ C_1 و C_2 عبارتند از پیرامون تر شده صفحه متحرک و صفحات ثابت و ϕ عبارتست از زاویه انتقال جامدات که با افزایش مقدار حجمی جریان جامد، افزایش می‌یابد. این معادله نشان می‌دهد که جریان تحت القاء کشش جهت تحت فشار قرار دادن، فشرده سازی و جابه‌جا نمودن جامدات ذره‌ای در فرآیند پلی‌مرها، بسیار مناسب است. ضرایب اصطکاک سطوح متحرک و ثابت، f_1 و f_2 ، نقش قابل ملاحظه‌ای در جریان تحت القاء کشش، دارند. زیاد بودن مقادیر ضریب اصطکاک صفحه متحرک، f_1 ، و کم بودن مقادیر ضریب اصطکاک صفحه ثابت، f_2 ، موجب افزایش قابلیت تحت فشار قرار دادن تسوام با کشش می‌شود. به همین دلیل، در ایجاد حالت بلاستیکی از طریق اکسترودر کردن، سطح بدنه اکسترودر زیر و سطح مارپیچ آن صیقلی ساخته می‌شود.

گرچه بر اساس معادله (۲۲)، در اصل می‌توان فشارهای بسیار بالا را تولید کرد ولی در انتقال جامدات از طریق القاء - کشش به ندرت به فشارهای بالا دست می‌یابند؛ زیرا کشش اصطکاکی نیز موجب اتلاف انرژی به صورت حرارت می‌شود که در آن اتلاف انرژی، متناسب با فشار داخل کانال است [۲۵]. شار حرارتی، q_0 ، در فصل مشترک بستر جامد و صفحه، فیلمی از پلی‌مر مذاب ایجاد می‌کند. همزمان با تشکیل این فیلم، مکانیزم کشش اصطکاکی جامد - جامد، تبدیل به مکانیزم کشش ویسکوز می‌شود که تحت سلطه تنش‌های برشی پدید آمده در فیلم مذاب است.

ذوب، نرم و جامد شدن پلی‌مرها

در برخی از عملیات فرآیندی، پلی‌مرها احتیاج به ذوب یا نرم شدن دارند تا حالتی پیدا کنند که بتوان آنها را پمپ کرد یا تحت فشار قرار داد. عمل تحت فشار قرار دادن^{۲۱} جهت شکل دادن پلی‌مر مذاب به هنگام خروج از قالب اکسترودر، یا برای پر کردن حفره‌های قالب ضروری

رفتار نوعی دما - گنجایش ویژه حرارتی انواع پلی اتیلنهای تجاری در شکل ۱۹ نشان داده شده است. انحراف از خط مبنا، معرف گرمای نهان ذوب، ΔH ، مطابق تعریف زیر است:

$$\Delta H = \int_{T_m}^{T_m} C_p dT \quad (25)$$

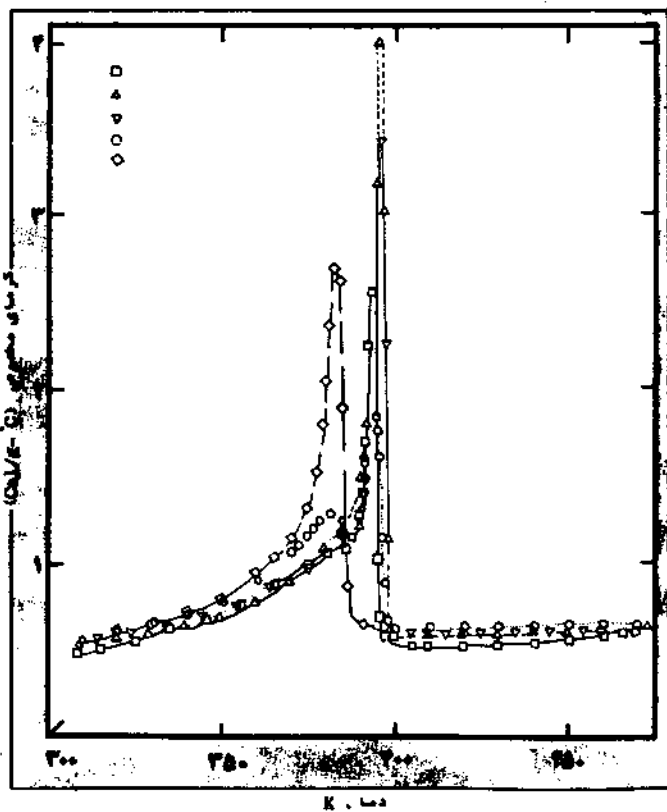
در این رابطه T_m مربوط به دمای شروع ذوب و T_m متناظر با دمای است که آخرین آثار ذوب از بین می رود و به دمای ذوب معروف است. در مورد هوموپلی مرها نیز دمای ذوب تابع وزن مولکولی پلی مر است:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{m\infty}} = \frac{VR M_n}{\Delta H M_n} \quad (26)$$

$T_{m\infty}$ عبارتست از دمای ذوب پلی مری با لول زنجیر بی نهایت و M_n وزن مولکولی مونومر است.

دمای ذوب پلی مرها، همچنین تابع فشار هیدرواستاتیک بر اساس رابطه کلازیوس - کلاپیرون^{۲۵} است:

$$(T_m)_p = (T_m)_{1atm} \exp \left(\frac{(\hat{V}_s - \hat{V}_l)(P - 1)}{\Delta H_f} \right) \quad (27)$$

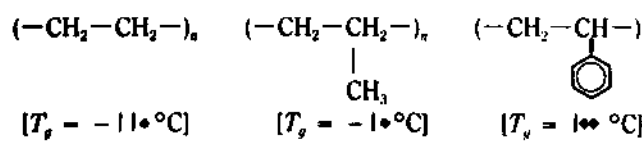


شکل ۱۹ - تغییرات گنجایش ویژه حرارتی بر حسب دما در مورد رزینهای پلی اتیلن در وزن مخصوصهای مختلف

است. پلی مرهای ترموپلاست پس از شکل یافتن نیاز به سرد و جامد شدن دارند.

دماهای فرآیندی حدود ۸۰ تا ۱۵۰°C بیش از دمای گذر شیشه‌ای^{۲۶} پلی مرهای بی شکل و ۱۰ تا ۱۰۰°C بیش از دمای ذوب پلی مرهای نیمه بلوری، هستند. (دمای گذر شیشه‌ای، دمایی است که در کمتر از آن هیچگونه حرکت مولکولی در مقیاس بزرگ میسر نیست و پلی مر بی شکل، خصوصیات یک شیشه را از خود نشان می دهد). در دماهای بالاتر از دمای گذر شیشه‌ای، پلی مرهای بی شکل اگر وزن مولکولی بایستی داشته باشند، رفتار مایعات ویسکوز و اگر وزن مولکولی بالایی داشته باشند، رفتار پلاستیکی از خود نشان می دهند. دمای گذر شیشه‌ای یک پلی مر، تحت تأثیر ساختار مولکولی و نیز توزیع وزن مولکولی آن است.

تأثیر ساختار مولکولی بر دمای گذر شیشه‌ای، ممکن است برجسته باشد؛ مثلاً افزودن یک گروه حلقوی صلب، دمای گذر شیشه‌ای، T_g ، پلی استیرن را در مقایسه با پلی اتیلن و پلی پروپیلن به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می دهد.



افزایش وزن مولکولی موجب افزایش دمای گذر شیشه‌ای بر اساس معادله فاکس و فلوری^{۲۷} می شود.

$$T_g = T_{g\infty} - K/M_n \quad (28)$$

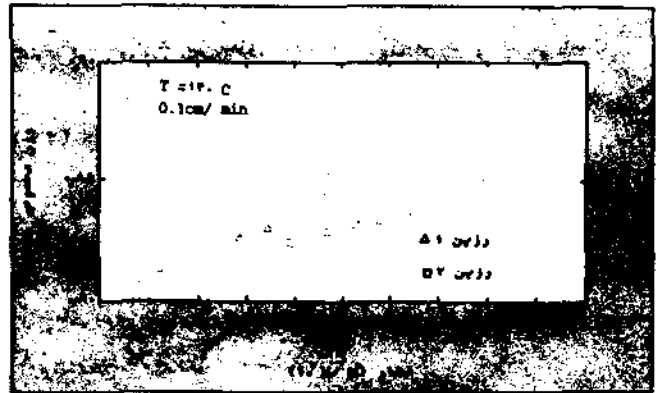
در این رابطه $T_{g\infty}$ عبارتست از دمای گذر شیشه‌ای برای وزن مولکولی بی نهایت، و ثابت K ، ضریبی خاص نوع پلی مر است. در دماهایی بیش از دمای گذر شیشه‌ای، تغییرات موثری در تحرک مولکولهای پلی مر و در ویسکوزیته آن رخ می دهد. تغییرات ویسکوزیته را می توان با رابطه تجربی ویلیامز - لندل - فری^{۲۸} (WLF) نشان داد:

$$\log(\eta/\eta_{T_g}) = \frac{-17.14(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} \quad (29)$$

این معادله تا ۱۰۰°C بالاتر از دمای گذر شیشه‌ای معتبر است. بنابراین رابطه، در دماهای بالاتر از دمای گذر شیشه‌ای، فرآیند پلی مرها به طور قابل ملاحظه‌ای آسانتر می شود و در این محدوده دما، ویسکوزیته برشی بزرگی حدود 10^{12} Pa.s را دارد.

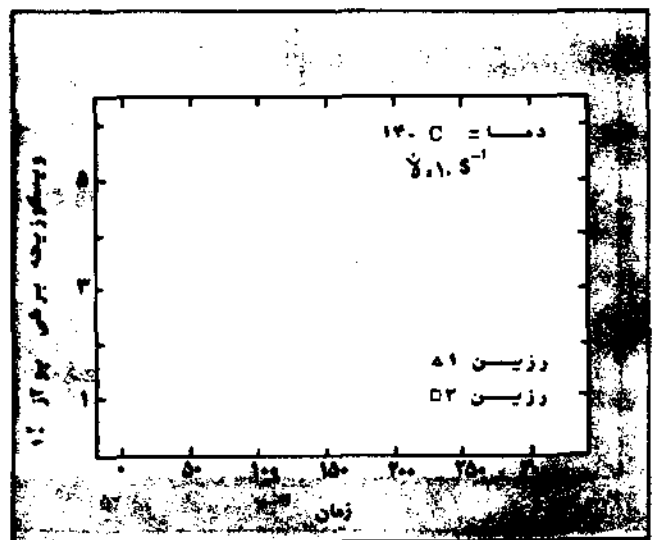
از سوی دیگر، در مورد پلی مرهای نیمه بلوری که تا حدودی نظم ساختاری دارند، دمای گذر مرتبه یکم، دمای ذوب باید شناخته شده باشد تا دمای فرآیندی - عملیاتی مناسبی بر اساس آن انتخاب شود.

نشان داده شده است که دمای ذوب در فشار p در رابطه اخیر تابع نمایی از فشار هیدرواستاتیک است. V_0, V_e معرف حجم مخصوص فاز بی شکل و بلوری پلی مراند. اثر فشار بر دمای ذوب در شکل ۲۰ نشان داده شده است، که در آن نمونه‌ای از پلی اتیلن سنگین در 150°C نگهداشته شده و وزن مذاب آن بر حسب فشار تعیین شده است [۲۶]. افزایش سریع وزن مخصوص بالای یک فشار بحرانی، نشان‌دهنده تبلور یا فتن نمونه است. دمای 150°C بخوبی از دمای ذوب پلی اتیلن سنگین در فشار جو، 134°C بالاتر است.



شکل ۲۰ - تبلور تحت القاء فشار در آزمایش فشار - حجم - دما [۲۶]

به علاوه، تبدیل درجه یکم حالت بلور فاز مذاب پلی مرها تابع تاریخچه تغییر شکل آنها است. این امر در شکل ۲۱ نشان داده شده است که در آن نمونه‌ای از پلی اتیلن سنگین را در دمای 140°C تحت اثر جریان برشی بکرواختی قرار داده‌اند. جهت باری ماکرومولکولها طی تغییر شکل، موجب تبلور آنها می‌شود که اثر بیرونی آن افزایش ویسکوزیته برشی است.



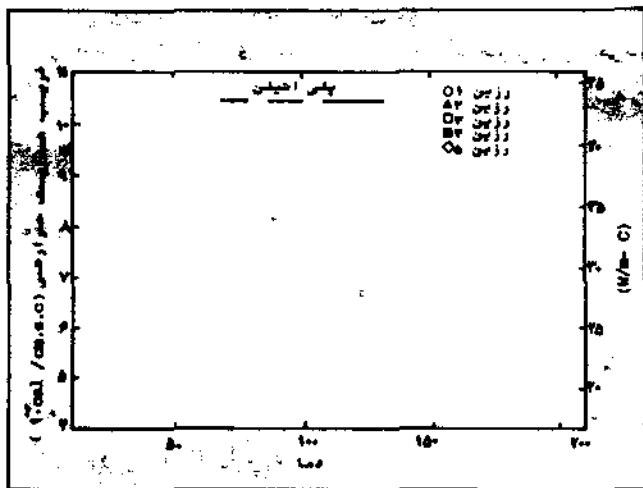
شکل ۲۱ - تبلور تحت القاء تنش در جریان برشی بکرواخت در آزمایش مخروط و صفحه

تمام روشهای ممکن برای بالا بردن دمای یک پلی مر جامد تا دمای بهینه فرآیندی، در موازنه انرژی حرارتی، معادله (۱۶)، آمده است. می‌توان دمای یک پلی مر جامد را از طریق هدایت حرارتی، فشرده سازی، تولید حرارت به دلیل مقاومت ویسکوزوز از طریق یک منبع حرارتی خارجی افزایش داد. در عمل، تنها از طریق هدایت حرارتی و منقبیح حرارتی خارجی می‌توان برای افزایش دمای جامدات تا رسیدن به نقطه ذوب استفاده کرد.

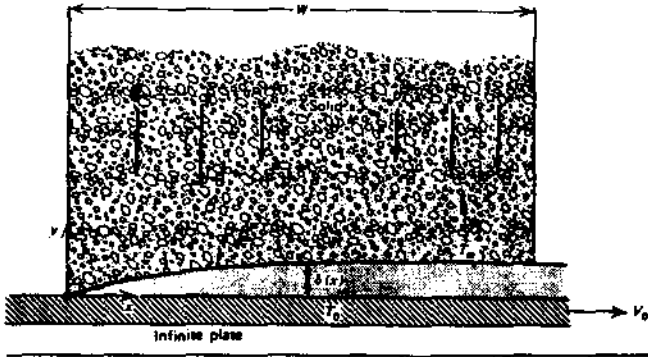
در حالیکه از اولتراسون (امواج مافوق صوت) و یا گرمایش دی الکتریک (به عنوان منبع خارجی) نیز برای گرم کردن پلی مرهای جامد استفاده می‌شود، گرم کردن از طریق هدایت حرارتی برای ذوب جامدات پلی مری اولویت دارد. شرایط مرزی نوعی عبارتند از:

- شار حرارتی هدایتی در حالی اعمال می‌شود که پلی مر به صورت ساندویچ بین دو صفحه داغ قرار دارد.
- شار حرارتی جابه‌جایی مانند گردش هوای داغ بر روی سطح
- شار حرارتی صادره از یک منبع تابش مادون قرمز یا مایکروویو بر روی سطح
- استفاده از مقاومت ویسکوز پلی مر برای تولید حرارت در فصل مشترک فیلم متحرک و مذاب پلی مر

گرچه می‌توان شارهای حرارتی قابل ملاحظه‌ای را بر سطوح اعمال نمود، ولی قابلیت گرم کردن توده پلی مری به علت مقادیر هدایت حرارتی نسبتاً کم پلی مرها، محدود است. مقادیر نوعی ضریب هدایت حرارتی در مورد پلی اتیلن در شکل ۲۲ آمده است. به علاوه اغلب رزینهای پلی مری در دماهای بالا، خیلی پایدار نیستند. ممکن است تجزیه حرارتی، اکسیداسیون یا واکنشهای ایجاد پیوند عرضی، که خواص محصول را به نحو نامطلوبی تغییر می‌دهند، رخ دهد. رفتار یک نوع پلی اتیلن حین اکسیداسیون در شکل ۲۳ نشان داده شده است. وقوع اکسیداسیون را می‌توان با افزایش ویسکوزیته در جریان برشی ساده ملاحظه کرد.



شکل ۲۲ - تغییرات ضریب هدایت حرارتی بر حسب دما در مورد انواع رزینهای پلی اتیلن



شکل ۲۴ - برداشت پلی‌مر مذاب از طریق جریان تحت القاء کنش

تحت فشار قراردادن و پمپ کردن

تحت فشار قراردادن و پمپ کردن از اولین مراحل شکل دادن رزینهای پلی‌مری است. مثلاً در قالب گیری تزریقی، برای جریان یافتن ماده مذاب در شیوری و مجرای توزیع جریان، و بر کردن حفره‌های قالب، باید آن را تحت فشارهای بالا، حدود هزاران پاوند بر اینچ مربع، قرارداد. در اکستروژن، ماده مذاب باید تحت فشار قرار گیرد تا بتوان دبی حجمی دلخواهی از ماده مذاب را از قالب عبور داد. خصوصیات تحت فشار قرار گرفتن و پمپ شدن پلی‌مرها تحت تأثیر رفتار رئولوژیک غیر نیوتونی آنهاست. رفتار پلی‌مرها عموماً به صورت زیر است:

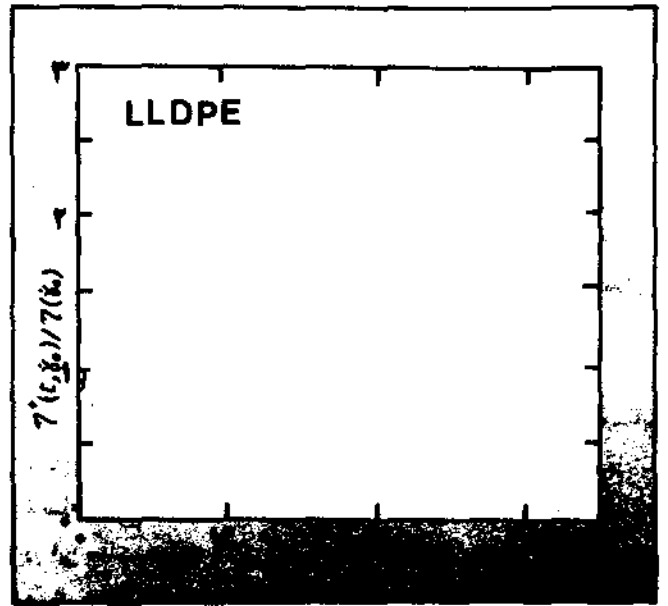
- تابع ویسکوزیته برشی هر ماده و شدیداً وابسته به میزان تغییر شکل، یعنی میزان برش در اعمال برش ساده است.

- پیدایش تنشهای نرمال حین تغییر شکل که شاخص کشسانی آنهاست.

- نوعی حافظه تحلیل رونده^{۱۹} را که باعث می‌شود رفتار سیال (پلی‌مر مذاب) متاثر از تازه‌ترین وقایع باشد به علاوه، رفتار رئولوژیک مسکن است شدیداً متاثر از سرگذشت ترمومکانیکی و تغییرات ساختار مولکولی در اثر اکسیداسیون و ایجاد پیوندهای عرضی باشد.

ویسکوزیته برشی و تنش

ویسکوزیته برشی و مقادیر تفاوت اولین تنش نرمال رزینهای پلی‌اتیلن در شکلهای ۲۵ و ۲۶ نشان داده شده‌اند. مقادیر نسبتاً بالای ویسکوزیته، بین 10^2 تا 10^4 Pa.s^۱، ماهیت شدیداً باریک‌شونده برش و مقادیر زیاد تفاوت اولین تنش نرمال که در دو شکل ۲۵ و ۲۶ نشان داده شده‌اند، از مشخصات اغلب مذابهای پلی‌مری هستند.



شکل ۲۳ - اکسیداسیون پلی‌اتیلن خطی تحت جریان برشی بکواخت

ضریب هدایت حرارتی کوچک و پایداری پلی‌مرها ایجاب می‌کند که لایه پلی‌مر مذاب یا نرم شده به یکی از دوروش زیر به صورت پیوسته‌ای برداشته شود.

- برداشت مذاب از طریق جریان تحت القاء کنش

- برداشت مذاب از طریق جریان تحت القاء فشار

روش اول، شکل ۲۴، متداولترین روش در فرآیند پلی‌مرهاست [۱]. در اینجا بستری از جامدات ذره‌ای به سمت جداره داغی فشرده می‌شود که در دمای T_0 قرار دارد و با سرعت V_0 حرکت می‌کند. لایه فیلم مذاب حاصل به دلیل حرکت صفحه کشیده می‌شود تا ذوب بیشتر را میسر سازد. فیلم مذاب ابتدا به واسطه هدایت حرارت از سطوح داغ و سپس به دلیل حرارت ناشی از اصطکاک تولیدی بین جامدات ذره‌ای و جداره متحرک تشکیل می‌شود. دمای سطح مشترک بین ذرات جامد و فیلم مذاب، دمای ذوب T_m است. در سراسر فیلم مذاب، حرارت ناشی از مقاومت ویسکوز، قابل ملاحظه است.

این روش ذوب، به صورت گسترده‌ای در فرآیند پلی‌مرها، از جمله در اکسترودرهای تک ماربیج و ماربیج دو قلو، ایجاد کننده حالت پلاستیکی و نیز در ماشینهای قالب گیری تزریقی رفت و برگشتی، مورد استفاده دارد. در اکسترودر تک ماربیجی، بستر جامد توسط دو تیغه مسجاور ماربیج، جداره اکسترودر، پایه ماربیج، محدود می‌شود. سرعت نسبی موجود بین پلی‌مر و جداره اکسترودر، ماده مذاب پلی‌مر را به سمت تیغه جلو بر هدایت می‌کند. در اینجا حجم مذاب افزایش یافته و به گردش در می‌آید. بدیهی است که هر چه به سمت جلو اکسترودر به پیش می‌رویم، درصد جامد در مجرای آن کاهش و درصد مذاب افزایش می‌یابد.

عموماً می‌توان بین روشهای زیر تمایز قائل شد:

- تحت فشار قرار دادن دینامیک از طریق سطح متحرک خارجی که پلی‌مر را به دنبال می‌کشد.
- استفاده از جابه‌جاسازی مکانیکی نظیر پمپ‌های بیستونی برای تحت فشار قرار دادن.
- هر دو روش تحت فشار قرار دادن در فرآیند پلی‌مرها متداول هستند.

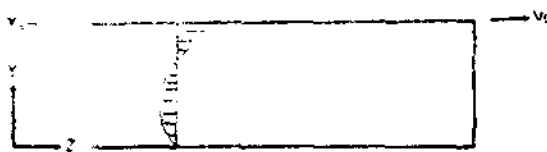
برای درک بهتر تحت فشار قرار دادن دینامیک، فرض می‌کنیم مطابق شکل ۲۷، جریانی غیر فشرده‌ای از مذاب پلی‌مر، بین دو صفحه افقی به فاصله H از یکدیگر، به صورت تک‌دما و کاملاً توسعه یافته‌تجاری باشد. در این حالت، صفحه بالایی با سرعت v حرکت می‌کند. اگر دو پستان دست جریان مانعی نباشد، میزان حجمی جریان به ازاء واحد عرض مجرا، q_e ، از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$q_e = \frac{V_0 H}{2} \quad (28)$$

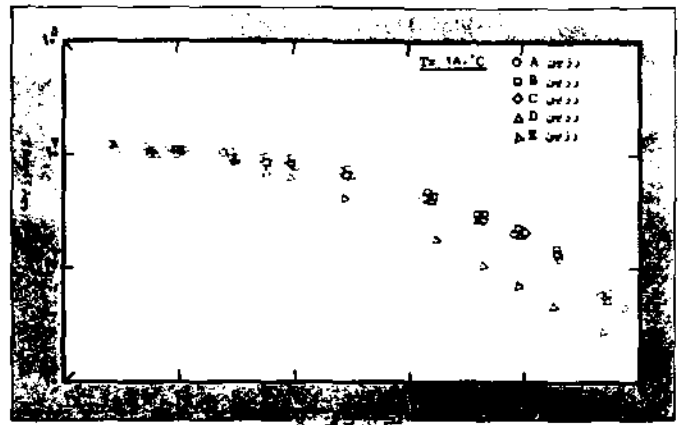
در چنین آرایشی، اگرچه به مقادیر حجمی جریان بالا می‌توان دست یافت، ولی مسلماً فشاری تولید نمی‌شود. با این وجود اگر مانعی نظیر یک شیر یا معبر مسدودشده‌ای در سر راه در پستان دست مجرا، مطابق شکل ۲۸، وجود داشته باشد، مؤلفه معادله حرکت در امتداد z ، به صورت زیر خواهد شد:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{-\partial \tau_{xz}}{\partial y} \quad (29)$$

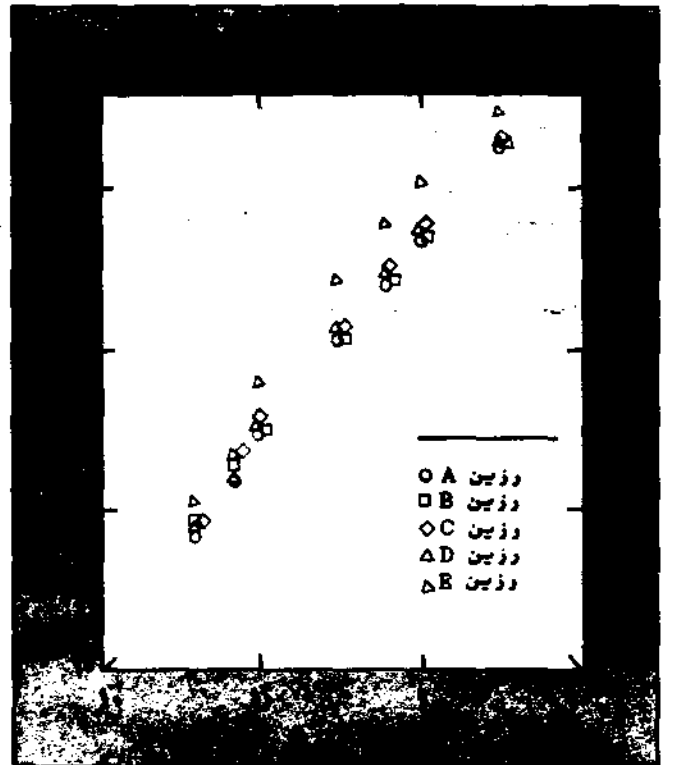
در این رابطه τ_{xz} عبارتست از تنش برشی. در این آرایش، مکانسیم کشش، موجب تولید گرادیان فشاری می‌شود که مقدار مطلق آن برابر مقدار مطلق افت فشار در دو سوی مانع است. این توانایی ایجاد فشار ناشی از توان ورودی در به حرکت درآوردن صفحه بالایی با سرعت v است.



شکل ۲۷ - جریان کششی خالص بین دو صفحه موازی



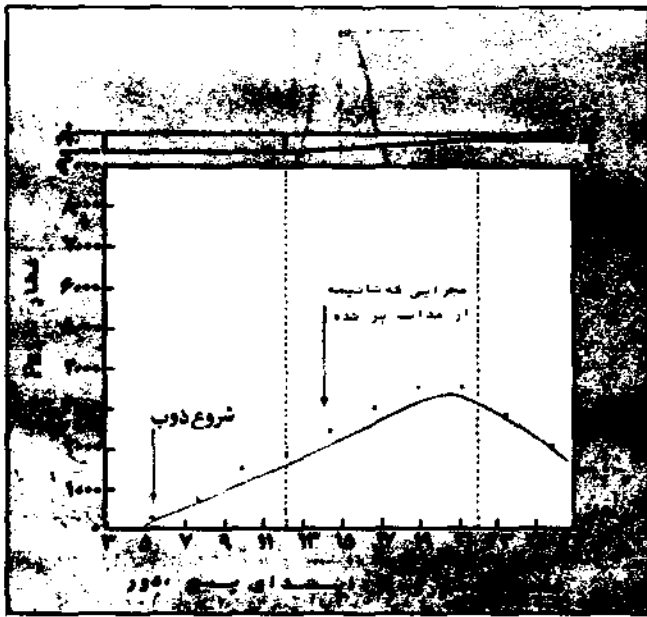
شکل ۲۵ - ویسکوزیته برسی به صورت تابعی از میزان برسی در رژیمهای پلی‌اتیلن



شکل ۲۶ - تفاوت اولین تنش نرمال رژیمهای پلی‌اتیلن

روشهای موجود برای پمپ کردن و تحت فشار قرار دادن مذابهای پلی‌مری توسط معادله (۹) بیان شده‌اند و نشان می‌دهند که یک مذاب را می‌توان از طریق شتاب، شتاب نقل و اعمال تنشهای خارجی تحت فشار قرار داد [۱]. معمولاً استفاده از نیروی نقل و شتاب مؤثر نیست، گرچه برخی فرآیندها نظیر ریخته‌گری، قالب‌گیری دورانی، و قالب‌گیری ساختاری در فشار پائین استثناء هستند. از سوی دیگر، ویسکوزیته برشی عموماً زیاد و ماهیت کشسان مذابهای پلی‌مری باعث می‌شود نیروهای ویسکوز (معادله ۱۱) مهمترین نیروها باشند. هرگاه مذاب توسط یک سطح متحرک کشیده یا به صورت مکانیکی جابه‌جا شود، این نیروها باید مدنظر قرار گیرند.

بروفیل فشار نوعی در اکسترودر ایجادکننده حالت پلاستیکی. در شکل ۳۱ نشان داده شده است [۲۸]. مقادیر مطلق افزایش فشار کلی تولید شده در اکسترودر ایجادکننده حالت پلاستیکی، برابر افت فشار مذاب در قالب به ازاء همان میزان جریان حجمی است. خصوصیات پمپ کردن در اکسترودرهای دوقلو با نیفه‌های استاندارد، غیردرگیر، ناهمسوگرد و اکسترودرهای دوقلو همسوگرد، درگیر، شبیه اکسترودرهای تک مارپیچی هستند. با این وجود، خصوصیات همزدگی از نظر گستردگی و شدت در این اکسترودرها کاملاً متفاوت هستند. از سوی دیگر، اکسترودرهای همسوگرد صفحه‌ای^۳، مذاب را با دو سطح متحرک و القاءکننده کنش، پمپ می‌کنند. بنابراین مقادیر زیادتری را می‌توان پمپ کرد.



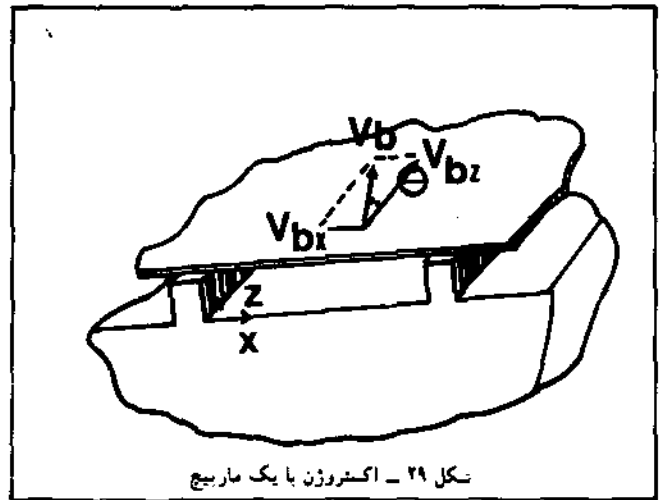
شکل ۳۱ - تغییرات فشار بر حسب فاصله در اکستروژن ایجادکننده حالت پلاستیکی برای رزین پلی‌اتیلن - سیک (LDPE)، در یک اکسترودر به قطر ۲۵ اینچ (۶۴ میلی‌متر) و نسبت طول به قطر به (۲۸) ۲۶ [۲۸].

برای پمپ کردن و تحت فشار قرار دادن مذاب پلی‌مری، ضرورت ندارد که دو سطح محدودکننده موازی باشند. این نوع جریان بین صفحات غیرموازی اساس کار در اکسترودرهایی است که دهانه‌های باریک‌شونده دارند. در این اکسترودرها عمق مجرا به صورت تابعی از فاصله از لبه شروع مارپیچ تغییر می‌کند. دستگاههایی مثل نورد، کلندر و دستگاههای روکش از این نوع هستند. در شکل ۳۲ توزیع فشار نوعی برای جریان یک مذاب پلی‌مری بین دو غلطک استوانه‌ای هم‌قطر و با سرعت‌های زاویه‌ای مساوی نشان داده شده است [۲۹ و ۱۶]. با کشاندن مذاب توسط دو غلطک به سمت طرف خروجی که سطح مقطع در آنجا به حداقل کاهش می‌یابد، می‌توان فشارهای زیاد تولید کرد.

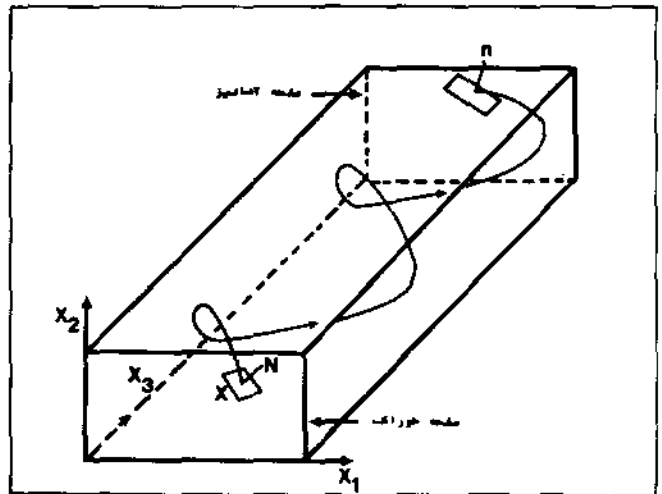
دومین مکانیزم موجود برای پمپ کردن و تحت فشار قرار دادن مایعات پلی‌مری، جابه‌جاسازی مکانیکی است. این مکانیزم در اکسترودرهای

شکل ۲۸ - جریان کنسی و فشاری بین دو صفحه موازی

راههای مختلف ایجاد فشار تحت القاء کنش و پمپ کردن در فرآیند پلی‌مرها، در شکلهای ۲۹ تا ۳۴ نشان داده شده‌اند. در شکل ۲۹ مجرای بدون بیچس برای اکستروژن دارای یک مارپیچ نشان داده شده مکه بدنه اکسترودر با زاویه θ نسبت به امتداد جریان مذاب به سمت پائین دست مجرا، در حال حرکت است. مؤلفه V_{bz} بدنه، سیال را در امتداد عمود بر محور مجرا می‌کشاند و منجر به حرکت گردشی سیال بین تیغه راننده و تیغه دنبال‌کننده^۴ می‌شود. از سوی دیگر، مؤلفه سرعت بدنه به سمت پائین دست مجرا، V_{bx} ، سیال را به سمت پائین دست مجرا (خروجی) می‌کشاند. در نتیجه، مذاب پمپ می‌شود و به سمت پائین دست مجرا، به صورت «مارپیچ در مارپیچ»، مطابق شکل ۳۰، جریان می‌یابد [۲۷].



شکل ۲۹ - اکستروژن با یک مارپیچ

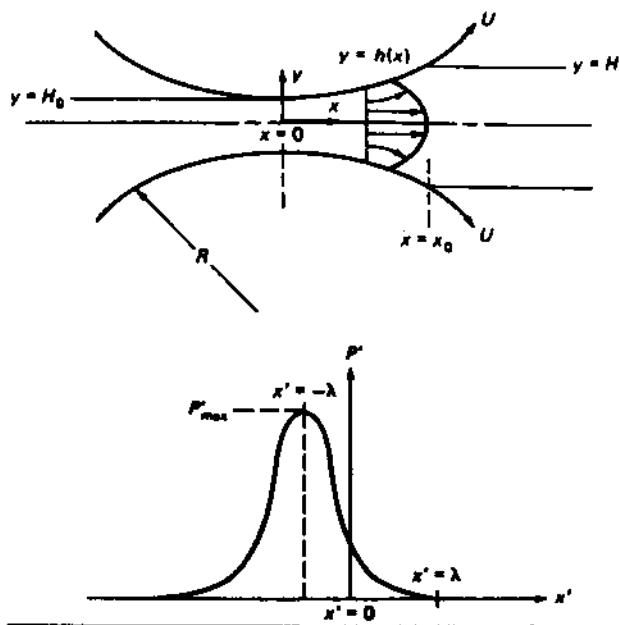


شکل ۳۰ - جریان مذاب به سمت پائین دست مجرا در اکسترودر با یک مارپیچ

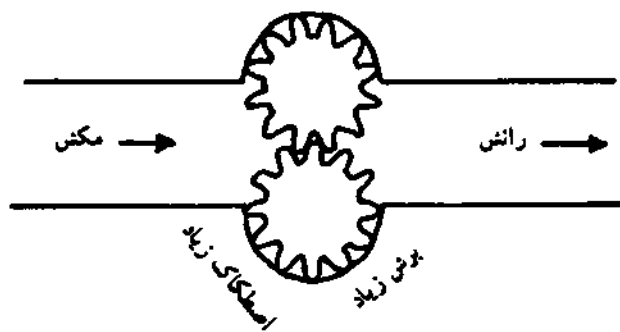
سیلندر - بیستونی، پمپ‌های دنده‌ای و اکسترودرهای دوقلو ناهمسوگرد و کاملاً درگیر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

تحت فشار قرار دادن به طور مفصل در مراجع [۲۹ و ۲۸ و ۱۶ و ۱] مورد بحث قرار گرفته‌اند.

در مقاله بعد و در شماره آینده در مورد همزدگی پلی‌مر مذاب، وسایل لازم برای انجام این مقصود، حذف مواد فرار و فرآیندهای دربرگیرنده واکنش توضیحاتی ارائه خواهد شد.



شکل ۳۲ - توزیع فشار بین دو غلطک دوار

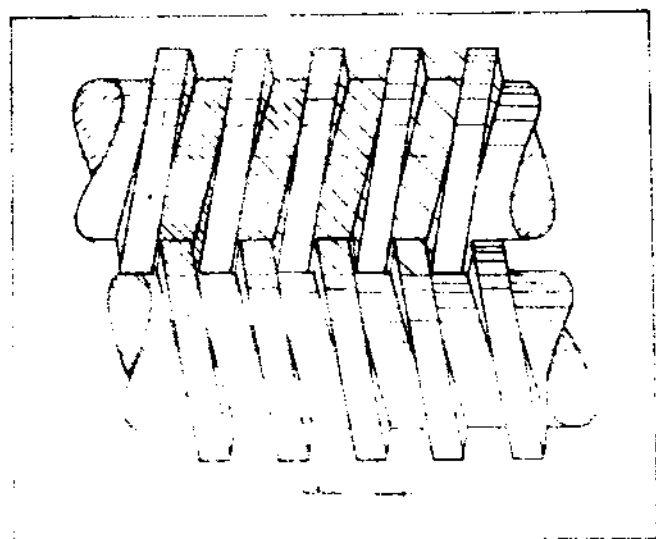


شکل ۳۳ - پمپ دنده‌ای

پمپ دنده‌ای به صورت ایده‌آل، حجم دقیقی از مذاب را در هر دور پمپ می‌کند و میزان حجمی جریان آنرا می‌توان با تغییر سرعت گردش تنظیم کرد (شکل ۳۳). از پمپ‌های دنده‌ای می‌توان در ویسکوزیته‌های برشی ۲۰۰۰۰ تا ۳۰۰۰۰۰ پواز استفاده کرد. علاوه بر این، جریان جرمی تا ۴۰۰۰۰۰ پاوند در ساعت (۲۵ مگاگرم در ساعت) و فشارهایی تا ۱۵۰۰۰ پاوند بر اینچ مربع (۱۰۳ مگاپاسکال) را می‌توان تولید کرد. از پمپ‌های دنده‌ای می‌توان به صورت سری با اکسترودرهای ایجادکننده حالت پلاستیکی نیز استفاده کرد، به نحوی که مذاب ارسالی به قالب را تحت فشار قرار داد تا میزان حجمی دلخواهی از جریان از آن عبور کند.

مکانیزم جابه‌جاسازی مکانیکی در اکسترودرهای دوقلوی درگیر ناهمسوگرد نیز مورد استفاده دارد. در شکل ۳۴ نمایش شماتیک آن آمده است. توده مذاب، به سمت پائین دست مجرا، به داخل قطعات جدا از هم و به شکل حرف لاتین C پمپ می‌شود. تیغه‌های مارپیج به منزله پمپ‌های جابه‌جاسازی عمل می‌کنند. میزان حجمی جریان مذاب، با چشم‌پوشی از نشت جریان، تابعی از آرایش هندسی و سرعت مارپیج است، به شرط آنکه مجرا از مذاب پر باشد.

مکانیزم تحت فشار قرار دادن و پمپ کردن تحت القاء کنش اهمیت مقادیر زیاد ویسکوزیته برشی پلی‌مرهای مذاب را نشان می‌دهد. از سوی دیگر، مقادیر زیاد ضریب اولین تنش نرمال آنها، می‌تواند جهت طراحی دستگاه‌های تحت فشار قرار دادن، نظیر اکسترودرهای تنش نرمال [۱۲]، مورد استفاده قرار گیرد. معادلات طراحی انواع فرآیندهای پمپ کردن و



شکل ۳۴ - اکسترودر دوقلو با تیغه استاندارد درگیر، ناهمسوگرد

- 4 - Particulate Solids
- 5 - Hoppers
- 6 - Apparent Fluid Density
- 7 - Polymeric Resins
- 8 - Degree of Interlocking
- 9 - Bulk Density
- 10 - Consolidation Test
- 11 - Elastic
- 12 - Volumetric Strain
- 13 - Translation Shear Box
- 14 - Mechanical displacement flow
- 15 - Drag - Induced Flow of Particulate Solids
- 16 - Janssen
- 17 - Compaction
- 18 - Plasticizing Single Screw Extruder
- 19 - Intermeshing Co-Rotating and Non-Intermeshing Twin Screw Extruder
- 20 - Reciprocating Injection Molding Machine
- 21 - Pressurization
- 22 - Glass Transition Temperature
- 23 - Fox and Flory
- 24 - Williams - Landel - Ferry
- 25 - Clausius - Clapeyron
- 26 - Cone and Plate Viscometer
- 27 - Conductive Heat Flux
- 28 - Convective Heat Flux
- 29 - Pushing and Trailing Flights
- 30 - Corotating Disk Extruder

References:

- [20] Smith, D., and R. Lohnes, "Particle characterization in Technology," Vol. 1, CRC Press, Boca Raton, FL (1986).
- [21] Jackson, R., *J. Rheol.*, 30, p. 907 (1986)
- [22] Bowles, J., "Engineering Properties of Solids and Their Measurements," Mc Graw Hill, New York (1978)
- [23] Janssen, H., *Z. Vereinsch. Dtsch. Ing.*, 39, P. 1045 (1895)
- [24] Janssen, H., *Proc. Inst. Civ. Eng. London*, P. 553 (1896)
- [25] Tadmor, Z., and E. Broyer, *Poly. Eng. Sci.*, 12, P. 379 (1972)
- [26] Kamal, M., D. Kalyon, and J. Delay, *poly. Eng. sci.*, 20 (17), P. 1117 (1980)
- [27] Chella, R., and J. Ottino, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 24, P. 170 (1985)
- [28] Tadmor, Z., and I. Keltin "Engineering Principles of Plastication Extrusion," R. Krieger, New York (1978)
- [29] Middleman, S., "Fundamentals of polymer processing," Mc Graw Hill, New York (1977)