

فرایند شکل دهی پلی اتیلن خطی سبک با استفاده از فلوئورو الاستومرها

The Use of Fluoroelastomers in Processing of LLDPE Films

علی احمدی، همایون حسین خانی، مینا فراخی شاندریز

پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده پلیمر

دریافت: ۷۳/۶/۹۶، پذیرش: ۷۳/۱۱/۹۵

چکیده

اختلاف سیستم اکستروژن پلی اتیلن خطی سبک با پلی اتیلن سبک به دلیل خطی بودن و توزیع جرم مولکولی باریک آن است. این پلیمر با ۳۰٪ رشد مصرف، سهم بزرگی از بازار پلی اولفین اروپای غربی را به خود اختصاص داده است که دلیل آن خواص عالی، قیمت مناسب و کارایی آن است. هر چند این ماده به صورت فیلم بسیار مطلوب است، ولی فراورش آن در اکسترودرهای فیلم دمشی صنعتی و استاندارد با موانعی روبروست.

اکستروژن پلی اتیلن خطی سبک به تنهایی نیاز به بهینه‌سازی ماشین آلات ویژه فراورش پلی اتیلن سبک و سنگین جهت دستیابی به محصولی با کیفیت خوب و سرعت تولید قابل قبول دارد. برای تولید فیلم دمشی پلی اتیلن خطی سبک تغییراتی در ماشین آلات اکستروژن داده می‌شود که تغییر پیچ حدیده و حلقه هوا از آن جمله‌اند. روش دیگر فراورش پلی اتیلن خطی سبک، استفاده از مواد افزودنی است تا به کمک آن بتوان محصولی مرغوب تولید کرد. استفاده از مقادیر کم فلوئورو الاستومرها فرایندپذیری پلیمر یاد شده را بهبود می‌بخشد و به عنوان روان کننده سرعت خروج مذاب پلیمر از شکافهای باریک حدیده را امکان پذیر می‌سازد.

در این مقاله چگونگی استفاده از یک فلوئورو الاستومر به عنوان کمک فراورش، مقادیر مناسب و آثار مثبت آن بررسی می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پلی اتیلن خطی سبک، اکستروژن، افزودنیها، کمک فراورش، فلوئورو الاستومر

Keywords: linear low density polyethylene, extrusion, additives, processing aid, fluoroelastomer

مقدمه

حدود ۶۰ سال از عمر صنعت پلی اتیلن می‌گذرد. در طول این مدت مصرف این پلیمر از رشد بالایی برخوردار بوده است. مصرف پلی اتیلن در جهان در سال ۱۹۸۲ پانزده میلیون تن بوده و در سال ۱۹۹۰ به بیست و هفت میلیون تن رسیده است. در سال ۱۹۸۴ مقدار تولید انواع پلی اتیلن در آمریکا به ۶/۶ میلیون تن رسیده که ۲/۸ میلیون تن مربوط به پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE) و ۳/۸ میلیون تن متعلق به پلی اتیلن با چگالی پایین (LDPE, LLDPE) بوده است.

پلی اتیلن خطی سبک (LLDPE) در سال ۱۹۷۷ توسط شرکت یونیون کارباید در آمریکا با روش یونیپول (unipol) تهیه شد. پس از تولید این پلیمر بازار پلی اتیلن دچار آشفتگی شد و LLDPE رشد سریعتری نسبت به سایر پلی اولفینها پیدا کرد، به طوری که تولید این پلیمر در سال ۱۹۸۵ در آمریکا به ۱/۳ میلیون تن رسید. تولید پلی اتیلن خطی سبک روش صنعتی تولید پلی اتیلن را تغییر داد، به طوری

که این پلیمر در فشار ۳۰۰ psi و ۱۰۰°C با هزینه‌ای به مراتب کمتر از پلی اتیلن سبک تولید شد. پلی اتیلن سبک به مدت پنجاه سال در فشار ۵۰۰۰ psi و دمای ۲۰۰°C تهیه می‌شد [۱].

یکی از روشهای فراورش پلی اتیلن خطی سبک بدون تغییر دستگاه اکستروژن یا قطعات آن، استفاده از فلوئورو الاستومرهاست. استفاده از فلوئورو الاستومرها در فراورش LLDPE مزیتهایی نسبت به مواد افزودنی دیگر دارد. فلوئورو الاستومر به عنوان روان کننده برای خروج آسان پلیمر از حدیده عمل می‌کند و باعث افزایش راندمان می‌شود، در حالی که افزودنیهای معدنی موجود در آمیزه ممکن است سطح حدیده را از وجود فلوئورو الاستومر پاکسازی کنند و بدین وسیله راندمان را کاهش دهند. اگر مقدار بیشتری فلوئورو الاستومر همراه با پرکننده به کار رود، باعث یکپارختی پراکندگی پرکننده در آمیزه می‌شود و فرایند را نیز بهبود می‌بخشد.

بحث

رزین نسبت به LDPE، این پلیمر جایگزین سایر پلی اتیلنها در مصارف خانگی شده است [۳]. در شکل ۲ تغییرات دمای ذوب پلی اتیلن خطی سبک با چگالی آن نشان داده شده است [۲].

شرایط عملیاتی تولید پلی اتیلن خطی سبک LLDPE با استفاده از فلوتوروالاستومر

همان طور که اشاره شد، استفاده از مواد کمکی نظیر فلوتوروالاستومر این امکان را فراهم می سازد که بدون هیچ گونه تغییری در دستگاه اکسترودر، پلی اتیلن خطی سبک را با راندمان بیشتر تولید کرد.

چگونگی فرآوری

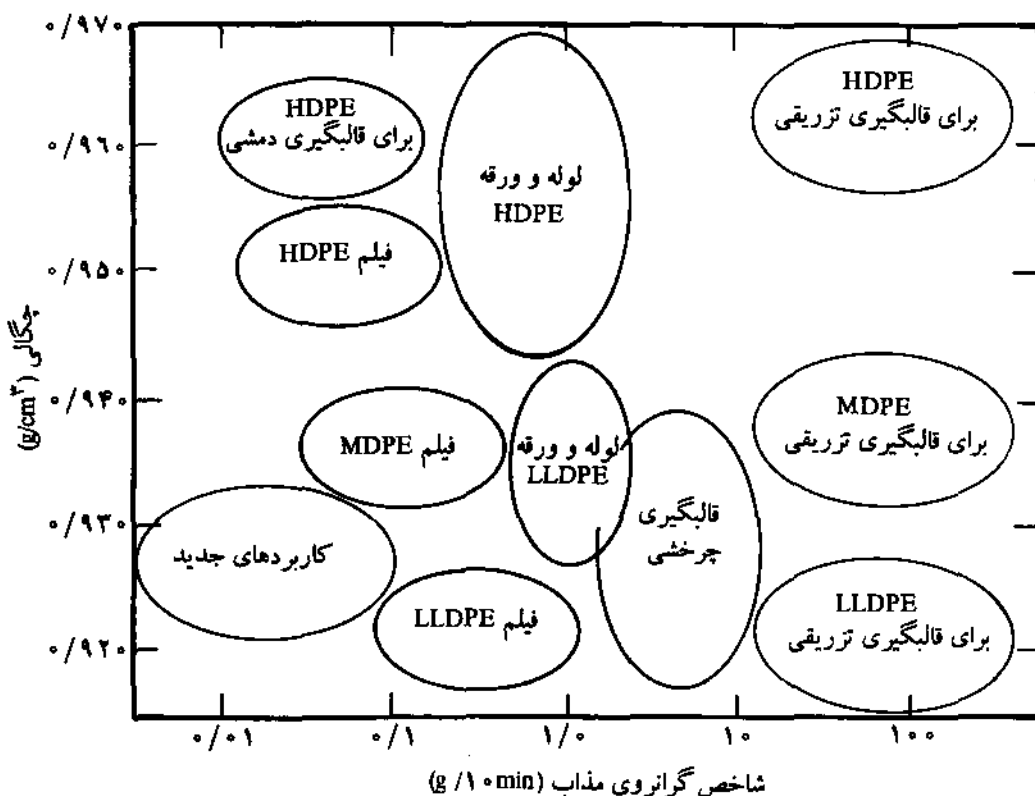
همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، در فرایند فیلم دمشی با اکستروژن مذاب پلیمر و عبور آن از یک حدیله استوانه ای (annular die) فیلم نازکی تولید می شود. مذاب پلیمر به شکل لوله از حدیله خارج شده و به وسیله یک دستگاه بالابرنده به سمت بالا کشیده می شود. در زیر حدیله مجرای هوایی وجود دارد که لوله را به شکل حباب در می آورد. یک حلقه هوا نیز برای سرد کردن سریع حباب به کار برده می شود که آن را در فاصله کمی از خروجی حدیله و در بالای آن جامد

انواع پلی اتیلن معمولاً به وسیله چگالی و روشهای تولید طبقه بندی می شوند که با توجه به وارد شدن پلی اتیلن خطی بهتر است طبقه بندی را به طرف شاخه ای یا خطی بودن پلیمر سوق داد.

یکی دیگر از مشخصه های پلی اولفینها، شاخص گرانشی (MFI) است که در مورد پلی اتیلنهای خطی از ۰/۰۱ گرم تا حدود ۱ گرم در دقیقه متغیر است و این مقادیر جرمهای مولکولی سی تا سیصد هزار را در برمی گیرد [۲]. در شکل ۱ انواع پلی اتیلن با توجه به نوع مصرف و شاخص گرانشی مذاب و چگالی طبقه بندی شده اند.

اصولاً پلی اتیلن پلیمری نیمه بلوری است و پلی اتیلن خطی با محدوده چگالی ۰/۹۱۵-۰/۹۱۷ g/cm^۳ از درجه بلورینگی ۲۵ تا ۷۵ درصد برخوردار است و در فیلم، سیم و کابل و همچنین قالبگیری تزریقی، چرخشی و دمشی مصرف دارد.

بهبود خواص چقرمگی و سفتی این پلیمر نسبت به پلی اتیلن سبک، مصرف آن را در ساخت وسایل آشپزخانه، اسباب بازی، وسایل اداری و صنعتی افزایش داده است. پلی اتیلن خطی به مقدار ۷۰ درصد برای تولید فیلم، ۲۰ درصد در قالبگیری چرخشی و دمشی و حدود ۱۰ درصد در قالبگیری تزریقی مصرف می شود. با توجه به سفتی بالاتر این



شکل ۱- نوع مصرف و شاخص گرانشی مذاب پلی اتیلن خطی سبک بر حسب چگالی [۲].

و مقدار فلوئور آن بالغ بر ۶۵ درصد وزنی است. برای مخلوط شدن بهتر، ابتدا آمیزه‌ای که شامل ۳۳ درصد الاستومر و ۶۷ درصد پلی‌اتیلن خطی است آماده می‌کنیم. سپس با پلی‌اتیلن خالص نمونه‌هایی با غلظت ۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۳۰۰۰ ppm می‌سازیم. مطالعات نشان می‌دهد که ماده کمکی سطح حدیده را می‌پوشاند و به عنوان یک عامل لغزنده عمل می‌کند. سرعت لغزندگی با استفاده از منحنی سرعت برشی ظاهری ($\dot{\gamma}_A$) و روابط زیر به دست می‌آید:

$$Q = (\pi R^3 / 4) \dot{\gamma}_A + \pi R^2 V$$

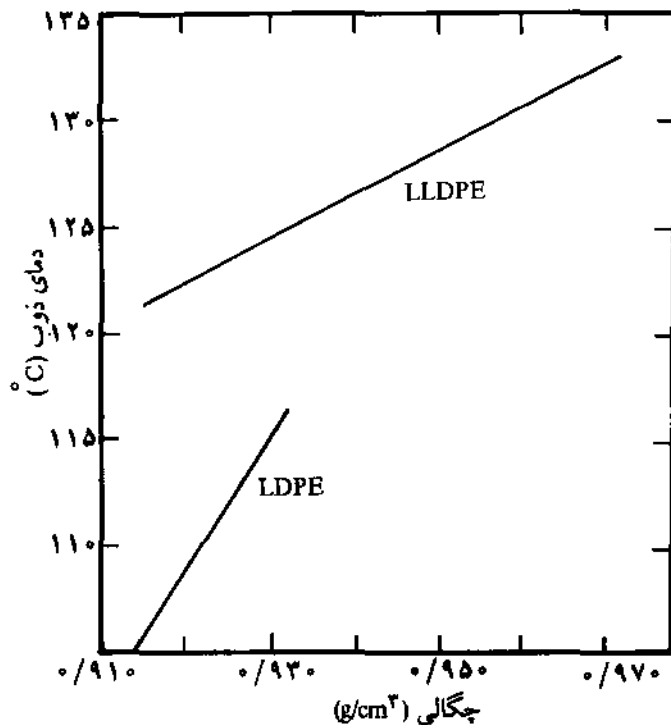
$$\dot{\gamma}_A = 4Q / \pi R^3 = \dot{\gamma} + (4V / R)$$

که در آن Q سرعت جریان حجمی، R شعاع حدیده و $\dot{\gamma}_A$ سرعت برشی ظاهری است و فرض می‌شود که سرعت لغزش V فقط به سرعت برش بستگی دارد. منحنی ویژه گرانروی (η) بر حسب سرعت برشی با مقادیر مختلفی از فلوئورو الاستومر که با استفاده از رثومتر موین به دست آمده در شکل ۴ نشان داده شده است.

همان‌طور که از این شکل پیداست، با افزایش مقدار الاستومر گرانروی کاهش می‌یابد و این موضوع در سرعت برشی $100 s^{-1}$ در شکل ۵ نشان داده شده است. نمونه‌های اکسترود شده که رشته‌ای هستند توسط طیف‌بینی فوتوالکترن پرتو ایکس (ESCA) تجزیه شده‌اند [۵]. بدین ترتیب که ابتدا رشته‌ها در نیتروژن مایع قرار می‌گیرد و مقاطعی از آنها بریده می‌شود. آن گاه با ESCA مقطع عرضی آنها بررسی و مقدار غلظت فلوئور در قسمتهای مختلف آن اندازه‌گیری می‌شود (جدول ۱). اطلاعات به دست آمده نشان می‌دهد که مقدار الاستومر در سطح نمونه بسیار بیشتر از قسمتهای دیگر است. ملاحظه می‌شود که مواد کمکی به

جدول ۱ - نتایج تجزیه ESCA در سطح جانبی و در مقطع عرضی رشته‌ها [۵]

درصد تقریبی اتم فلوئور	نمونه
	سطح جانبی
۱/۲	فلوئورو الاستومر ۲۵۰ ppm
۳/۱	فلوئورو الاستومر ۵۰۰ ppm
۳/۸	فلوئورو الاستومر ۱۰۰۰ ppm
	مقطع عرضی
-	فلوئورو الاستومر ۲۵۰ ppm
-	فلوئورو الاستومر ۵۰۰ ppm
-	فلوئورو الاستومر ۱۰۰۰ ppm



شکل ۲ - تغییرات دمای ذوب با چگالی برای LLDPE و LDPE [۲].

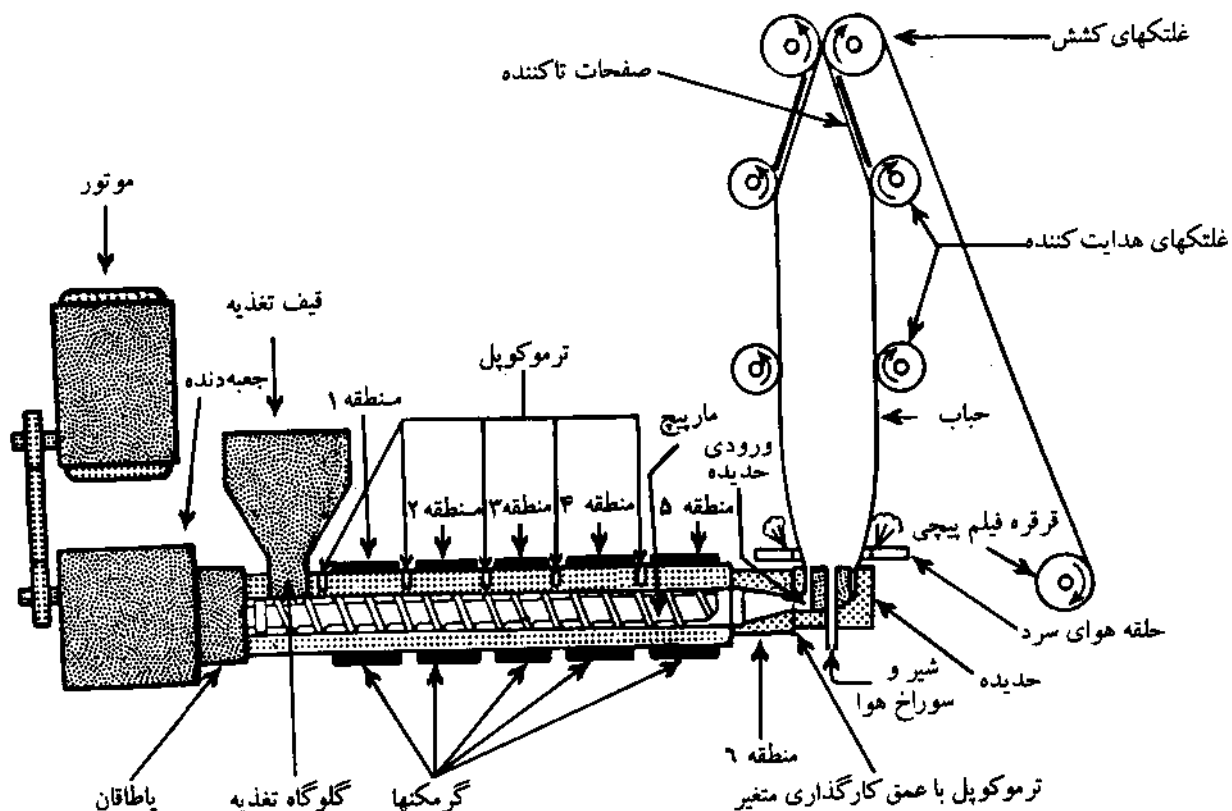
می‌کند. آن گاه این حباب جامد و باد شده در حین عبور از غلتکها سرد می‌شود.

غلتکهای عبور دهنده فیلم سرعت متغیری دارند و بنابراین کشش طولی (محوری) مطلوب را برای بالا بردن فیلم فراهم می‌آورند. تماس بین غلتکها طوری است که از خروج هوای داخل حباب جلوگیری کرده و فشاری ثابت، کمی بیشتر از یک اتمسفر، در داخل حباب ایجاد می‌کند. فشار داخلی حباب به وسیله تنظیم کننده هوای موجود در زیر حدیده کنترل می‌شود [۴].

مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که مواد کمکی به طرف سطح حدیده حرکت می‌کنند و به عنوان روان کننده مقدار فشار را کاهش می‌دهند و مشکلات فراورش را کم می‌کنند. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، از انواع مواد کمکی که در فراورش پلی‌اتیلن خطی به کار می‌روند، فلوئورو الاستومرها هستند که در مقادیر خیلی کم مصرف می‌شوند. این مواد می‌توانند فرایندپذیری را بهبود بخشند و سرعت خروج مذاب از شکافهای باریک حدیده را افزایش دهند و کیفیت بهتر محصول را امکان‌پذیر سازند [۵].

مکانیسم عمل

ماده کمک فراورش مورد استفاده در این روش کوپلیمر وینیلیدین فلوئورید هگزا فلوئورو پروپیلن است. وزن مولکولی M_n آن ۷۰,۰۰۰

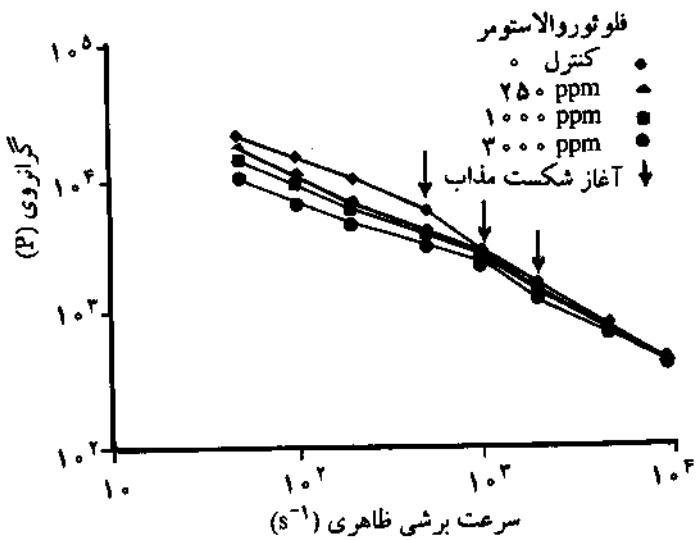


شکل ۳- طرح سیستم اکستروژن فیلم دمشی [۴].

طرف سطح حدیده و مذاب پلیمر حرکت می کند و به عنوان روان کننده باعث کاهش سرعت برشی می شود، بنابراین مشکلات فرآورش را کم می کند.

عوامل مؤثر بر این مهاجرت احتمالاً عبارتند از: سرعت برشی جریان در حدیده، اختلاف چگالی LLDPE (0.92 g/cm^3) و فلوئوروالاستومر (1.89 g/cm^3) و انرژی سطحی بین فازهای پلی اتیلن و فلوئوروالاستومر که کار در این زمینه همچنان ادامه دارد.

فلوئوروالاستومر که به عنوان روان کننده عمل می کند، غشای نازکی روی حدیده باقی می گذارد. برای تحقیق بیشتر در این زمینه چند آمیزه با درصد مشخصی از فلوئوروالاستومر تهیه و توسط یک رنومتر موین مورد آزمایش قرار گرفته است [۵]. در این آزمایشها مشخص شده است که با مصرف این ماده فشار اکستروژن افزایش می یابد و چنانچه محفظه دستگاه در هر آزمایش با حلال تمیز شود، در مراحل بعدی این الاستومر در قسمت حدیده به صورت غشایی باقی می ماند و آثار آن روی فشار حاصل از اکستروژن کاملاً مشخص است. برای پاک کردن کامل آن باید محفظه دستگاه را چندبار با LLDPE خالص تمیز کرد.



شکل ۴- گرانروی (η) بر حسب سرعت برشی ظاهری ($\dot{\gamma}_A$) در دمای 190°C و $L/D=40$ (نسبت طول به قطر حدیده رنومتر موین) و قطر حدیده 0.5 mm [۵].

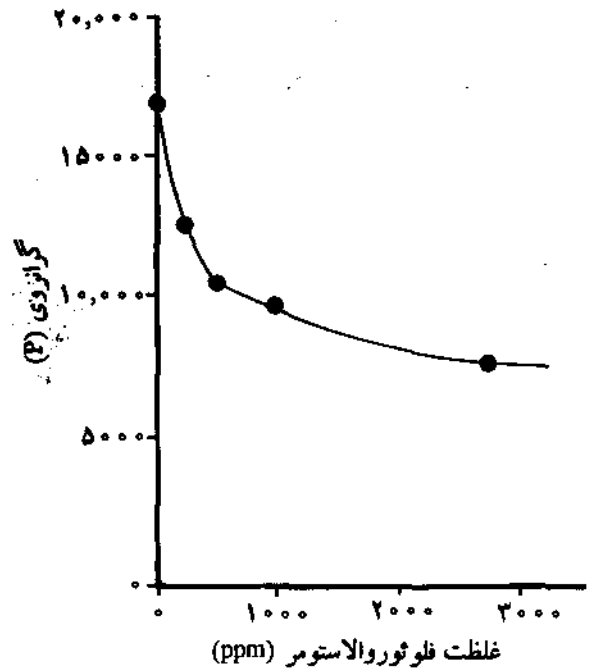
جدول ۲- اثر فلوتوروالاستومر در بهبود سرعت برشی و حذف شکست مذاب [۵].

شکست مذاب سرعت برشی (S ⁻¹)	خطدار شدن سرعت برشی (S ⁻¹)	دما (°C)	مواد
۹۱۰	۵۰۰	۱۸۰	پلی اتیلن خطی سبک
۱۲۰۰	۵۷۰	۱۹۰	
۱۸۰۰	۷۸۰	۲۰۵	
-	۵۵۰	۱۸۰	پلی اتیلن خطی سبک با
-	۸۰۰	۱۹۰	فلوتوروالاستومر
-	-	۲۰۵	(۵۰۰ ppm)

دستگاه ایجاد شود. روش ساده تر استفاده از مواد افزودنی مانند یک فلوتوروالاستومر است. مصرف این ماده افزودنی به میزان بسیار کم در آمیزه باعث می شود تا سطح حدیده لغزنده شود و پلیمر یاد شده به راحتی از حدیده بیرون آید. با افزایش مقدار فلوتوروالاستومر فشار اکستروژن بالا می رود و در نتیجه سرعت لغزش افزایش می یابد که نتیجه آن سهولت اکستروژن است.

مراجع

- ۱- مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال هفتم، شماره اول، صفحه ۵۷ تا ۶۸، ۱۳۷۳.
- 2 *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 6, 429-454, Second ed., 1985.
- 3 *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 7, 76, Second ed., 1985.
- 4 Veazey E.L., Banette T. L. and Pate T.; *Plast. Eng.*; 33; Sep. 1984.
- 5 De Snedt C. and Nam S., *Plast. Rubb. Proc. Appl.*, 8, 1, 11-16, 1987.



شکل ۵- تغییرات گرانروی بر حسب غلظت فلوتوروالاستومر، سرعت برشی ۱۰۰ s⁻¹ و قطر داخلی حدیده رثومترومیین ۵/۰ mm است [۵].

اشاره می شود که اثر فلوتوروالاستومر با اضافه کردن پرکننده، ضد اکسنده و سایر مواد افزودنی کاهش می یابد و دلیل آن پاک شدن الاستومر از حدیده توسط مواد افزودنی است. فلوتوروالاستومرها حتی توسط آمیزه های رنگی از روی حدیده پاک می شوند. بالا بردن درصد فلوتوروالاستومر (۵۰۰ ppm) و پراکندگی کامل مواد افزودنی تا حدود زیادی مشکل فراورش پلی اتیلن خطی دارای مواد افزودنی را حل می کند (جدول ۲).

نتیجه گیری

فراورش پلی اتیلن خطی سبک در دستگاه اکسترودر ویژه پلی اتیلن سبک همراه با مشکلاتی است که برای رفع آنها باید تغییراتی در