

پلی مری شدن و کف کنندگی.

مراحل مقدماتی نوعاً در یک دستگاه از تجهیزات فرآیند پلی مرها به صورت پیوسته (اکسترودرها) و یا نوبتی (قالب گیری تسزریقی) انجام می شود. هر ماشین فرآیند پلی مری معرف یک راه حل مهندسی جهت تحقق هر یک از مراحل مقدماتی فوق است که بر اساس مکانیزمی خاص و با آرایش هندسی معین، با بهره گیری از خواص پلی مرها و در نظر داشتن محدودیتهای آنها انجام می گیرد. شکل ۱ آرایش مراحل فرآیند پلی مرها را نشان می دهد. مهندسین شیمی با پدیده های متداول در مراحل مقدماتی فرآیندهای پلی مری سر و کار روزمره دارند که عبارتند از: جابه جا کردن پودرها و

کلید واژه:

۱) فرآیند پلی مرها

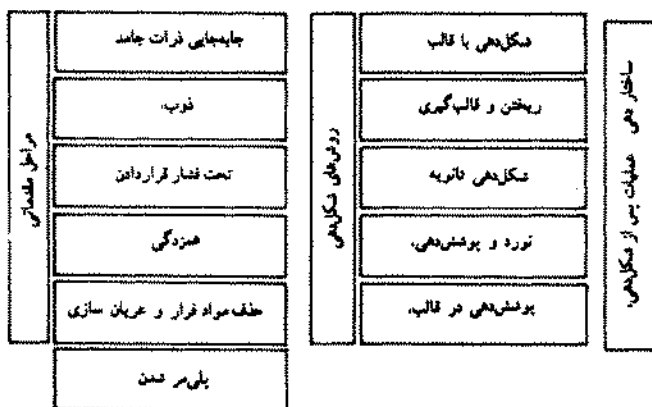
۲) رفتار ماکرومولکولها در فرآیند ۳) ماهیت پلی مرها

۴) اثر ماهیت پلی مرها بر فرآیند

فرآیند پلی مرها، مجموعه عملیاتی است که بر روی سیستمهای پلی مری اعمال می شود، تا درجه سودمندی آنها را افزایش دهد. این کار از طریق تبدیل پلی مرها به محصولات تمام شده، شکل گرفته ساختار یافته و از نظر داخلی «جهت دار شده» امکان پذیر است. حالت شکل پذیر و مذاب پلی مرهای ترموپلاست در دماهای بالا، و حالتی که پلاستیکهای ترموست قبل از اکسپانژ شکل نهایی خود دارند، این امکان را به وجود می آورد تا از پلی مرها، محصولات تمام شده ای با اشکال ساده یا بسیار پیچیده، با روشی پیوسته یا نوبتی تولید کرد. چون عملیات شکل دهی پلی مرها را می توان نسبتاً سریع و آسان انجام داد، آنها برای تولید انبوه مناسب اند. بدون شک سودمندی مواد پلی مری و تأثیر ژرف آن بر زندگی مسدردن و تکنولوژی امروزی نه تنها به دلیل سهولت و تنوع روشهای شکل دهی موجود بلکه به دلیل خواص ذاتی پلی مرها نیز می باشد.

در آماده سازی پلی مرها برای فرآیند شکل دهی نهایی، عملیات زیر که «مراحل مقدماتی» نام دارند، در ماشین آلات فرآیند پسلی مری انجام می شوند: جابه جایی ذرات جامد، ذوب بسترهای ذرات فشرده، به جریان انداختن و تحت فشار قرار دادن مواد مذاب پلی مری حاصل، همزدگی که در ابتدا به صورت جریان لایه ای است، حذف مواد فرار و عریان سازی و برحسب لزوم تغییرات شیمیایی و فیزیکی توسط واکنشهای شیمیایی نظیر

ماده خام → محصول تمام شده

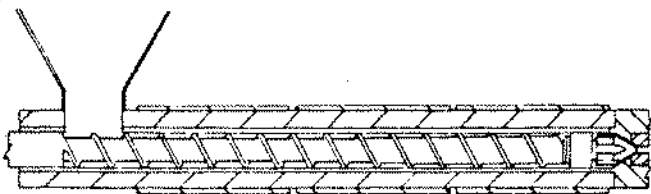
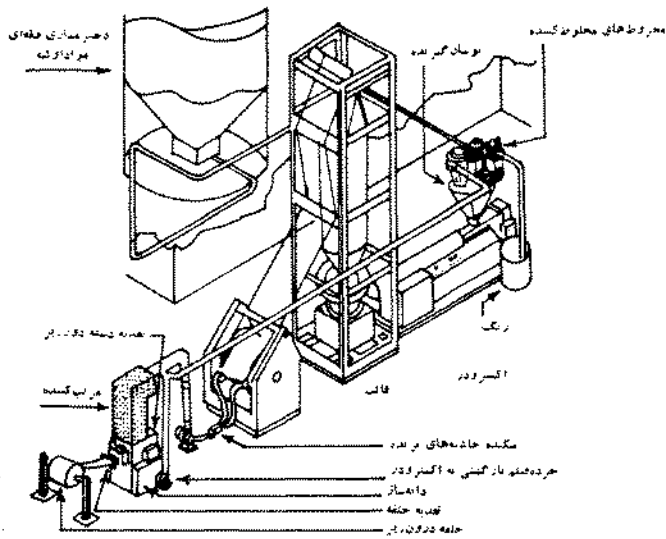


شکل ۱- آرایش مراحل فرآیند پلی مرها

پرکنها، ذوب مواد جامد، به جریان انداختن، تحت فشار قرار دادن، همزدگی مایعات، حذف مواد فرار از جامدات و مایعات، و واکنشهای شیمیایی. اختلاف بین مسائل مهندسی شیمی و مسائل فرآیند پلی مرها در این است که مکانیزمهای مورد استفاده جهت اجرای مراحل مقدماتی در

Key words:

- 1) Polymer processing
- 2) Macromolecules behavior in processing
- 3) The nature of polymers
- 4) Effects of polymer nature on processing.



شکل ۲- سطح تولید فیلم بادی و مقطع اکسترودر

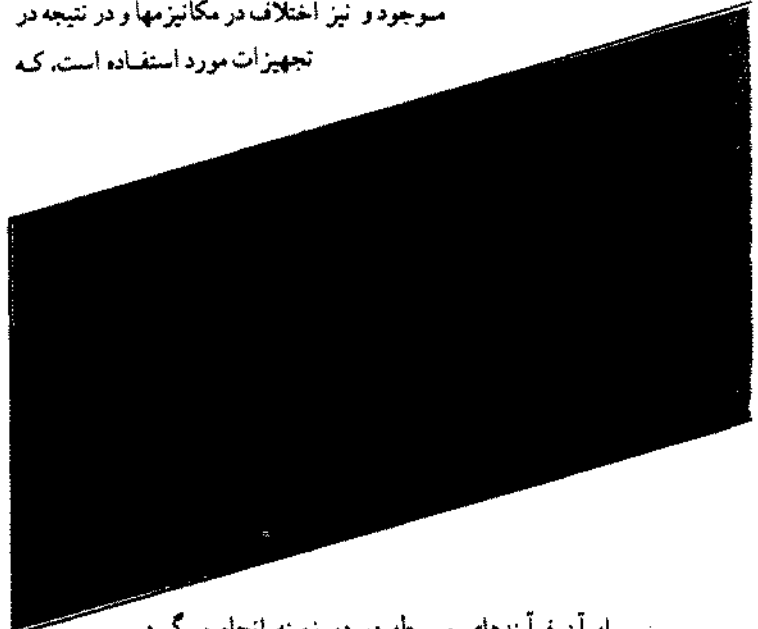
ذرات مخلوط شده خوراک وارد مجرای ماریجی می‌شوند که بین ماریجی اکسترودر در حال چرخش و بدنه ثابت وجود دارد. این مجرای ماریجی در داخل مجرای علی‌رغم گرادیان فشار مثبتی که ایجاد شده، فشرده و به جلو رانده می‌شوند. در پایان منطقه ورود خوراک، که تنها به اندازه چند دور ماریجی طول دارد، بدنه را تا دمایی کاملاً بالاتر از دمای ذوب یا دمایی گذر شیشه‌ای پلی‌مر است، گرم می‌کنند.

به دلیل انتقال حرارت هدایتی، فیلم نازکی از پلی‌مر مذاب در نزدیکی بدنه تشکیل می‌شود که موجب شروع فرآیند ذوب می‌گردد. به محض اینکه این فیلم تشکیل شد، توسط سرعت نسبی بین بستر جامد فشرده شده و بدنه، بریده می‌شود. اعمال تنش برشی بر این ماده مذاب با ویسکوزیته بالا، موجب تولید انرژی ویسکوز بسیار زیادی می‌گردد که خود سهم عمده‌ای در میزان ذوب شدن پلی‌مر دارد. وقتی ضخامت لایه مذاب فوق از فاصله لقی ماریجی و بدنه بیشتر شد، لایه تیفه‌های ماریجی به منزله کاردک عمل می‌کنند و ماده مذاب را از منطقه داغ بدنه جدا می‌سازند و به داخل حوضچه مواد مذاب می‌رانند که در تماس بسیار نزدیک با تسوده ذرات فشرده قرار دارند. نیروهای هیدروستاتیکی در داخل حوضچه مذاب، بستر ذرات جامد را با فشار به سمت بدنه داغ، جاییکه جامدات تازه در حال ذوب هستند، می‌رانند؛ این عمل باعث پیشرفت فرآیند ذوب تا از بین رفتن و یا خرد شدن بستر جامد می‌گردد (۲ و ۳).

از لحظه ذوب شدن، ماده پلی‌مری همچنانکه بطور پیوسته و لایه‌ای

دورشته فوق، به دلیل وجود اختلافات عمده در ماهیت مواد مونومری و پلی‌مری لزوماً مختلف هستند. اختلافات اولیه عبارتند از: ویسکوزیته بسیار زیاد (و ماهیت غیر نیوتونی)، مواد مذاب پلی‌مری که تعیین‌کننده لایه‌ای بودن همزدگی جریان تحت القاء نیروی مقاوم در مقابل حرکت ذوب (گرم کردن) در حال پراکندگی، حذف مواد فرار در جریان لایه‌ای عمود بر سطوح آزاد، از جمله خصلت‌های قابل توجه پلی‌مرها، قابلیت تجزیه آنها در اثر حرارت و کوچک بودن ضریب نفوذپذیری حرارتی آنها است که مستلزم جدا کردن ماده مذاب پلی‌مر تازه تشکیل یافته از سطوح داغ است. این کار نیز معمولاً بوسیله جریانی از نسوج کششی انجام می‌گیرد. در فرآیند پلی‌مرها، عمدتاً جریانهای لایه‌ای و خزنده حاکم‌اند. در حالیکه در غالب فرآیندهای مهندسی شیمی کلاسیک، جریانهای درهم وجود دارد.

هدف این مقاله آشنا ساختن مهندسی شیمی با فرآیند پلی‌مرها از طریق تأکید بر ریشه‌های مشترک پدیده‌های انتقال و واکنشهای موجود و نیز اختلاف در مکانیزمها و در نتیجه در تجهیزات مورد استفاده است، که



پوسیده آن فرآیندهای مربوطه در دو زمینه انجام می‌گیرد.
خط فرآیند پلی‌مرها

یک خط تولید فیلم بادی پلی‌مری، شکل ۲، مورد استفاده قرار گرفته است تا بازیگری جامع در مورد عملیات و پدیده‌های انتقال دخیل در فرآیند پلی‌مرها را امکانپذیر سازد. اکسترودر، از اولین تجهیزات فرآیندی، با مخلوطی از پلی‌مر بکر (به صورت پودری یا دانه) و پلی‌مر بازیافتی بطور پیوسته تغذیه می‌شود. پلی‌مر بازیافتی با استفاده از آراستن ضروری محصول (برش حاشیه اضافی فیلم) و نیز استفاده از حلقه‌های فیلم خارج از رده به دلیل کیفیت نازل و دورریز در دستگاه دانه‌ساز، تهیه می‌شود. این دو جریان پلی‌مر بکر و بازیافتی، به همراه افزودنیهای دیگر (در این مورد مواد رنگی) در یک مخلوط‌کن آماده می‌شوند. همین مخلوط‌کن، به نوبه خود، مخلوط را به صورت کنترل شده‌ای به قیف تغذیه اکسترودر تحویل می‌دهد.

همزده می‌شود. به سمت دهانه خروجی اکسترودر رانده شده تا بر خلاف گردادیان مثبت فشار حاصل از دمیدن، بر روی قالب فیلم عمل کنند. عبور ماده مذاب از قالب موجب تشکیل فیلم کیسه‌ای پلی‌مر می‌گردد. اُفت فشار در دو سری قالبهایی از این نوع در مقادیر جریان فرآیندی متداول حدود ۲۰۰۰ تا ۵۰۰۰ پوند بر اینچ مربع (۱۴ تا ۳۴ مگاپاسکال) است. تعبیه تجهیزات همزدگی در نزدیکی انتهای ساریج موجب همزدگی پراکنده می‌شود. این عمل، همراه با همزدگی لایه‌ای موجب تشکیل جریانی از پلی‌مر مذاب می‌گردد که در امتداد ماشین، یکواخت است. هدف از طراحی در تحقق مراحل مقدماتی عملیات داخل اکسترودر عبارت است از تولید جریانی از ماده پلی‌مری مذاب که دمای متوسط بر اساس سطح مقطع و توزیع غلظت مواد افزودنی بر حسب زمان، مقدار ثابتی باشد. از سوی دیگر قالب، عهده‌دار شکل دادن به محصول مذاب است، در این مورد فیلمی کیسه‌ای که در آن توزیع غلظت، دما، مواد افزودنی و ابعاد در امتداد ماشین اکسترودر یا عمود بر آن و روند جریان ثابت است

فیلم مذاب حاصل توسط جریانی از هوای در حال گردش با فشاری بیش از جو، و به وسیله عمل مسدود کردن دو غلطک در بالای فیلم، به صورت کیسه‌ای باد کرده درمی‌آید. این دو غلطک در بالای برج، فیلم پلی‌مری باد کرده را با سرعتی کنترل شده به بالا می‌کشند که کش آمدن فیلم در امتداد محور را میسر می‌سازد. عمل کش آمدن تنها در طول بخش پائینی فیلم باد کرده رخ می‌دهد. در بیرون کیسه نیز یک جریان هوای حلقوی فیلم مذاب را از طریق جا به جایی اجباری سرد می‌کند تا انجماد حاصل شود. به دلیل انجماد، عمل کش آمدن ناشی از بالا کشیدن فیلم توسط غلطکهای دوار، و کش آمدن شعاعی ناشی از فشار هوا در داخل کیسه با مقاومت روبرو می‌شود. منطقه‌ای که در آن کش آمدن متوقف می‌شود و عمل انجماد سطح خارجی صورت می‌گیرد «خط انجماد» نامیده می‌شود.

خنک کردن پس از قالبگیری و کش آمدن فیلم کیسه‌ای مذاب موجب تولید فیلم نازکتری می‌گردد که در امتداد محور و عمود بر آن جهت‌دار شده است. میزان نازکی تابع شدت خنک کردن شرایط عملیاتی و ساختار ماکرومولکولی پلی‌مر یعنی وزن مولکولی، شاخه‌ای بودن زنجیر و چگونگی توزیع وزن مولکولی آن است. جهت‌دار شدن ماکرومولکولها بر خواص مکانیکی و نوری فیلم حاصل اثر دارد و موجب تولید محصولات و ساختارهای داخلی متنوعی می‌شود. شکل دهی پلی‌مرها و عملیات پس از شکل دهی، این اثرات را بر «ساختار پذیری» پلی‌مرها دارند.

مراحل باقی مانده در تولید محصول فیلم باد شده عبارتند از: برش لبه‌های تا خورده فیلم، که خوراک دستگاه دانه‌ساز مسواد بساز یافتنی را تشکیل می‌دهد، به صورت توپ درآوردن هر یک از دو لایه فیلم پس از برش لبه‌ها، آماده‌سازی الکتریکی سطح فیلم برای چاپ و عملیات نهایی محصول مثل کیسه‌سازی. غالباً تمام عملیات پائین دستی فوق به صورت پیوسته همراه با اکسترودر انجام می‌شود.

ماهیت پلی‌مرها:

اساس کار در تشکیل پلی‌مرهای طبیعی یا مصنوعی قابلیت اتصال

مکرر مونومر با خودش از طریق پیوندهای شیمیایی کووالان است. فرآیند شیمیایی فوق را پلی‌مر شدن می‌نامند و مولکولهای بلند زنجیر می‌توانند خطی، شاخه‌دار یا به صورت شبکه‌های سه بعدی باشند.

پلی‌مرهای تجاری تقریباً همواره به صورت مخلوط با پلی‌مرهای دیگر (آمیزه‌ها) یا با افزودنی‌هایی در حالت جامد، مسایع و یسازگاری عرضه می‌شوند. این کار به منظور بهبود خواص محصول نهایی، کاهش قیمت و افزایش فرآیند پذیری پلی‌مر صورت می‌گیرد.

از نظر خواص و مصارف نهایی، پلی‌مرهای خالص، ترکیب شده با آمیزه‌ای را می‌توان به سه گروه عمده تقسیم کرد: پلاستیکها، الاستومرها و الیاف. در این مقاله اصطلاح پلی‌مر مستقل از کار برد آن به صورت عام به کار برده می‌شود، زیرا عملیات فرآیندی بر روی پلی‌مرها در هر سه مورد مصداق دارد.

با استفاده از یک مونومر معین، انواع متعددی از پلی‌مرها را می‌توان از طریق شیمیایی تولید نمود. با تغییر شرایط پلی‌مر شدن، وزن مولکولی، تعداد شاخه‌های جانبی و چگالی پیوندهای عرضی را می‌توان تغییر داد. به علاوه چون پلی‌مر شدن دستخوش حوادث تصادفی بیشمار است، پلی‌مرهای حاصل را با توزیع طولی و تعداد شاخه‌های جانبی مشخص می‌سازند. این توزیع می‌تواند محدود و یا گسترده باشد بنابراین وزن مولکولی، شاخه‌دار شدن و چگالی پیوندهای عرضی را بر حسب کمیتهای متوسط بیان می‌کنند. مثلاً دو جور وزن مولکولی متوسط عنوان می‌شود:

وزن مولکولی متوسط عددی، M_n ، طول زنجیر متوسط عددی مربوطه X_n که معرف سهم زنجیرهای هم طول بر اساس کسر عددی آنها در نمونه است، وزن مولکولی متوسط بر اساس وزن، M_w ، طول زنجیر بر اساس وزن، X_w که به نوبه خود معرف سهم زنجیرها بر اساس کسر وزنی آنها در نمونه است. این کمیتهای مشخصاً چنین تعریف می‌شوند:

$$(۱) \quad \bar{M}_n = \bar{M}_w \bar{X}_n = \sum_{i=1}^{\infty} XY_i$$

$$(۲) \quad \bar{M}_w = \bar{M}_w \bar{X}_w = \sum_{i=1}^{\infty} XW_i$$

در اینجا M_n عبارتست از وزن مولکولی مونومر و Y_x و W_x عبارتند از کسر مولی و وزنی زنجیرهای حاوی X قطعه مونومری.

دیگر متغیرهای ساختاری پلی‌مرها که از نظر شیمیایی امکان دگرگونی دارند عبارتند از: نظم تکرار در درون زنجیر، نظم فضایی، خصوصاً در پلی (آلفا - اولفین‌ها)، نظیر پلی پروپیلن، و ترکیب و نظم کوپلی‌مر مانند آنچه در ساختارهای کوپلی‌مر قطعه‌ای و پیوندی به صورت تصادفی و متناوب به وقوع می‌پیوندد. توجه به این نکته اهمیت دارد که با استفاده از یک مونومر یا مونومرهای کوپلی‌مر کننده معین در آغاز کار، تعداد بیشماری از ساختارهای مولکولی را می‌توان از طریق شیمیایی به دست آورد که نتیجه آن تولید محصولاتی با خواص فیزیکی متفاوت است.

از آنجا که پلی‌مرها دارای مولکولهای زنجیر مانند بزرگ شامل چندین پیوند کووالان یگانه هستند، این امکان را دارند که صورتبندیهای بسیار

متعددی را به خود بگیرند که درجه آن در حالت سکون به دما و عوامل فضایی بستگی دارد. این صورتبندیهای مولکولهای زنجیر که از دورانهای حول پیوندهای اولیه یگانه حاصل می‌گردد، ممکن است محلی (تصادفی، زیگزاگ، ماریجی) یا در گستره طولانی کل زنجیر توصیف شود (پیچک تصادفی، ناشده یا گسترش یافته). در مورد صورتبندیهای دارای گستره طولانی، درجه گسترش زنجیر و تسواتر شدن زنجیر را می‌توان از طریق اعمال تغییر شکلهای برشی یا کششی با اعمال حرارتی خاصی نظیر تنش‌زدایی القاء نمود. مراحل فرآیندی پلی‌مرها که موجب جهت‌دار شدن و تنش‌زدایی پلی‌مر مذاب می‌گردد، صورتبندیهای زنجیری طولانی و در نتیجه خواص آنها را متاثر می‌سازد. صورتبندیهای زنجیری ناشده معرف نواحی بلوری پلی‌مر است. صورتبندیهای پیچکی تصادفی و نیز پیچکی تصادفی کشیده شده (جهت‌دار) معرف پلی‌مرهای بی‌شکل در حالت مایع مذاب، لاستیکی قابل انعطاف یا جامد (پیچکهای صلب) است. هر واحد مر (جزء سازنده) در یک مولکول پلی‌مری، جایگاهی برای پیوندهای بین مولکولی است. از آنجا که تعداد واحدهای مر در داخل مولکول پلی‌مر زیاد است، نوع و اهمیت ساختاری پیوندی بین مولکولی بین زنجیرها نیز زیاد است. مواد پلی‌مری در رابطه زیر صدق می‌کنند:

$$\left(\sum_{i=1}^n \text{استحکام هر یک از انواع} \right) > \left(\text{استحکام مجموعه نیروهای پیوندهای اصلی موجود} \right) \left(\text{بین مولکولی در هر مر} \right)$$

رابطه فوق وقتی $\bar{M}_n > 200$ در مورد پیوندهای قوی هیدروژنی، نیروهای دو قطبی و چنانچه $\bar{M}_n > 500$ در مورد نیروهای ضعیف پراکندگی صادق است. مفهوم ضمنی رابطه فوق این است که پلی‌مرها یا جامداند یا مایعات بسیار ویسکوز که با افزایش وزن مولکولی، ویسکوزیته آنها و نیز مدول آنها افزایش می‌یابد. در دماهای بالا به جای تبخیر، تجزیه حرارتی یا برش زنجیر رخ می‌دهد. چنانچه طول زنجیر از حد معینی بیشتر باشد، آشفته‌گی زنجیرها علاوه بر پیوندهای مولکولی به ذوب پلی‌مر کمک می‌کنند و خواص حالت جامد پلی‌مر را که به عنوان نیروهای بین مولکولی اضافی عمل می‌کند تحت تاثیر قرار می‌دهد.

فاصله بین واحدهای مولد پیوند تعیین کننده درجه کارایی نیروهای بین مولکولی است زیرا با تقریب اول این نیروها تابع عکس توان هفتم فاصله فوق هستند. پلی‌مرها به دو طبقه بزرگ بی‌شکل و نیمه بلوری تقسیم می‌شوند. پلی‌مرهای بی‌شکل از زنجیرهای پیچکی و پیچکی کشیده شده که به صورت تصادفی تجمع یافته‌اند و از مشخصات آنها یک انتقال درجه دوم اصلی، و دمای گذر شیشه‌ای در محدوده T_g گزارش شده است. در دمایی کمتر از T_g زنجیرها صلب‌اند و بالاتر از آن انعطاف‌پذیر و البته به دلیل حرکتهای گرمایی همواره در حال تغییر صورتبندی مولکولی هستند. پلی‌مرهای نیمه بلوری در دمایی کمتر از دمای ذوب بخش بلوری خود T_m دارای دو ناحیه بی‌شکل و بلوری‌اند. ناحیه بی‌شکل به تغییر دما پاسخ می‌دهد. یعنی همانگونه که در بالا ذکر شد دارای یک T_g است.

نواحی بلوری حاوی انبوه‌های از خرده بلورهای ناشده است که غالباً

علوم و تکنولوژی پلیمر

دارای شکل گوی سنگ هستند. اندازه و تعداد گوی سنگها و میزان خرده بلوری بودن و شدت تبلور آنها شدیداً تابع دمای تنش‌زدایی و نیز جهت بایی زنجیرهای ماکرومولکولی حین تبلور است. فرآیندهای پلی‌مری می‌تواند شکل شناسی بلوری پلی‌مرهای نیمه بلوری و در نتیجه خواص آنها را متاثر سازد. تبلور زنجیرهای گسترش یافته شدیداً جهت‌دار، به نایزوتروپی قوی و شکل شناسیهای نایزوتروپی در اثر تشکیل نطفه‌های خام پلی‌مری در طول خطوطی به موازات امتداد گسترش منجر می‌شود (۴). در الیاف و نیز در سطح قطعات نیمه بلوری که به روش قالب‌گیری تزریقی (۵) تهیه شده‌اند، چنین ساختارهایی متداول است.

تغییر حجم مخصوص پلی‌مرهای بی‌شکل و نیمه بلوری با دما در شکل ۳ نشان داده شده است. مقادیر حجم مخصوص در دماهای مختلف معرف استحکام پیوندهای ثانویه است. پلی‌مرها را می‌توان بر اساس دمای گذر شیشه‌ای و دمای ذوب به طبقات زیر تقسیم کرد:

— الاستومرها، پلی‌مرهایی هستند با پیوندهای عرضی یا آشفته‌گی شدید بین زنجیری یا نواحی ریز بلوری و T_m آنها بنحوی است که در رابطه $T_m < T_g + 75^\circ C$ صدق می‌کنند.

— پلی‌مرهای شیشه‌گونه، مواد بی‌شکلی هستند که T_m آنها در رابطه $T_m > T_g + 75^\circ C$ صدق می‌کند.

— پلی‌مرهای نیمه بلوری موادی هستند با ۵۰ تا ۹۰٪ حالت خسرده بلوری که دمای T_m آنها بسیار پائین‌تر و دمای T_m آنها بسیار بالاتر از T_m است.

— الیاف، پلی‌مرهایی به غایت بلوری هستند که به آسانی جهت‌دار می‌شوند و T_m آنها طوری است که رابطه $T_m > T_g + 150^\circ C$ برقرار است.

برخی از پلی‌مرها نظیر نایلون ۶، پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن ترفتالات کاربرد دوگانه‌ای هم به عنوان پلاستیک و هم الیاف را دارند.

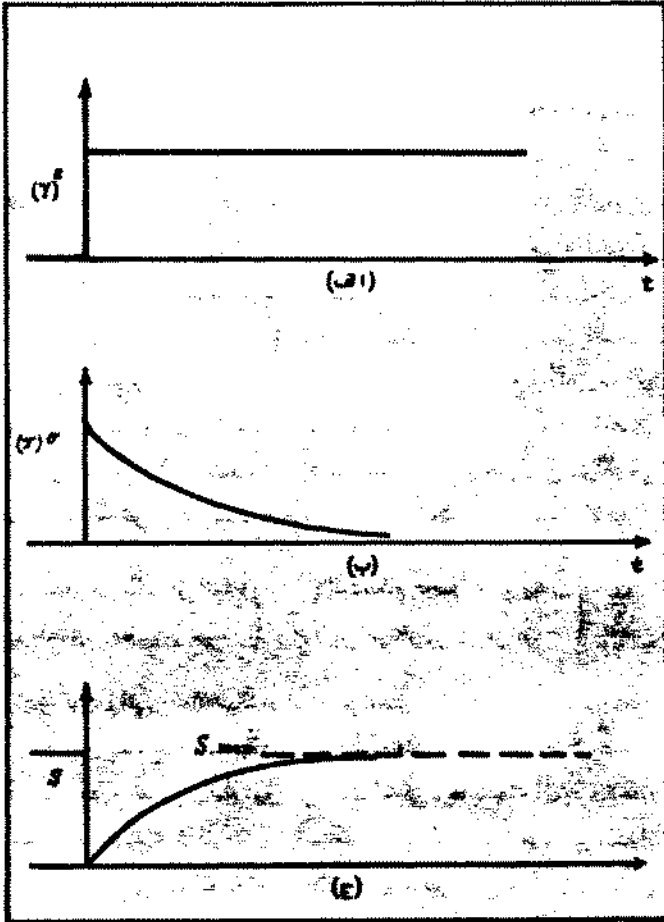
مولکولهای پلی‌مری در همه حالات بی‌شکل، در صورتبندیهای دوربرد و پیچکهای تصادفی در حال تعادل وجود دارند. این مولکولها در حالت شیشه‌ای صورتبندیهای منجمد شده دارند. در حالت‌های مذاب و لاستیکی، صورتبندیها همواره در حال تغییراند و مولکولها بسیار شبیه به یک دسته کرهای خاکی آشفته، در حال حرکت به اطراف هستند. وقتی یک حالت شیشه‌ای را با اعمال زور و آدار به تغییر شکل می‌کنیم، پلی‌مر با مقادیر کمی کرنش و مقاومت زیاد تغییر می‌یابد ولی بعد می‌شکند. وقتی سیستمهای پلی‌مری مذاب یا لاستیکی تحت کرنش قرار گیرند، پیچکهای تصادفی بین آشفته‌گیهای تحت کرنش قرار می‌گیرند و درجه کلی پراکندگی تصادفی و آنتروپی صورتبندی افزایش می‌یابند.

گرایش این سیستمهای تحت کرنش به بازگشت به پیچکهای تصادفی بدون کرنش یا مقاومت نیروی کشسان آنتروپی، f ، مواجه می‌شود. این نیرو در مورد ساختارهای با پیوند عرضی توسط نظریه کشسانی لاستیک بیان می‌شود:

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)^{T,P} \quad (3)$$

گشت.

با این وجود ماریپی شدن زنجیرها امری ناگهانی نیست، زیرا قطعات زنجیر باید بر نیروهای ثانوی غلبه کنند و بر آشفتگیهای حین جریان فائق آیند. رفتار پلی مرهای بی شکل انعطاف پذیر در شکل ۴ نشان داده شده است.

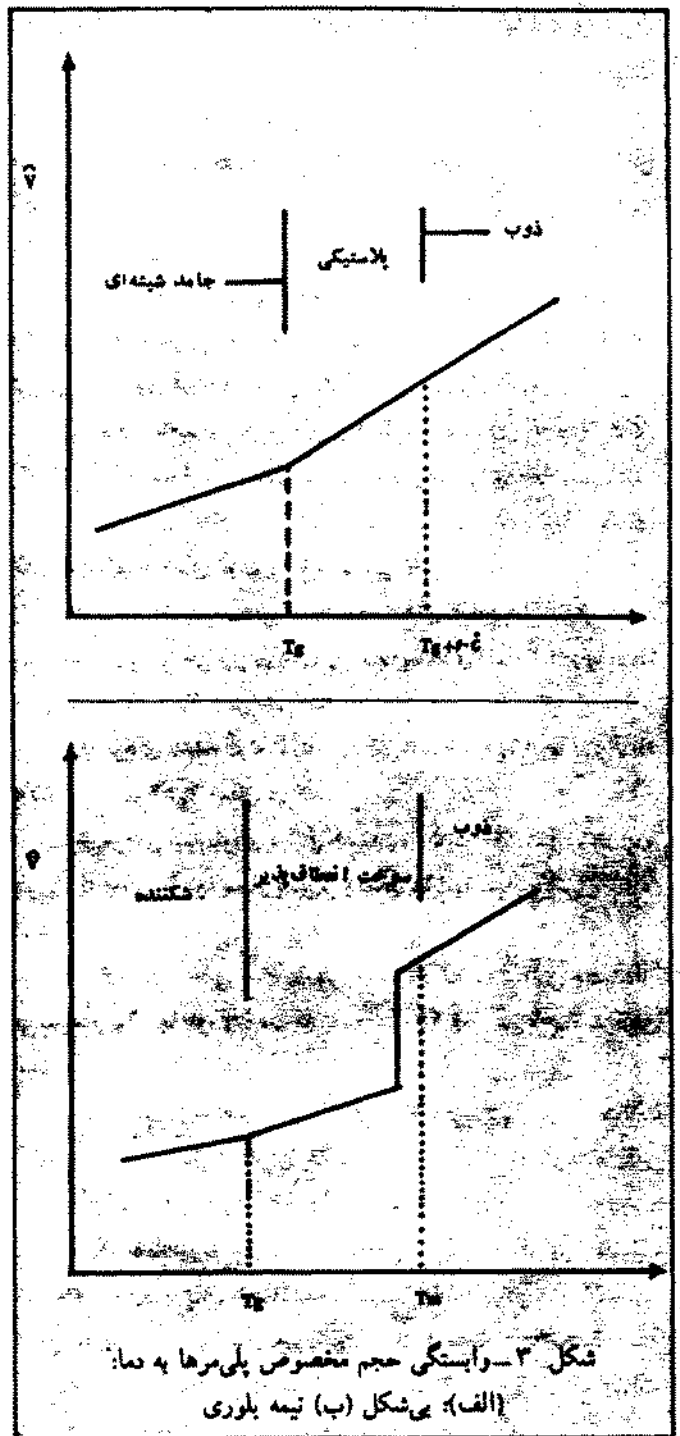


شکل ۴ - فرآیند آسایش تنش در پلی مرهای بی شکل انعطاف پذیر: (الف) کرنش اعمال شده (ب) آسایش تنش حاصل (نیروی انقباضی) (ج) آنژیوی صورتبندی وابسته به زمان سیستم

با فرض یک تلاشی نهایی ساده، شکل ۴ - ب، یک زمان آسایش (λ) که شاخص سختی حرکت ماریپهای انعطاف پذیر است می توان تعریف کرد که طی آن آنژیوی مقدار بیشینه ای کسب می کند. عدد بدون بعد سورامیزان ساده ای از جهت دار شدن اکتسایبی است که با رابطه زیر تعریف می شود:

$$De = \frac{\lambda}{t_{exp}} \quad (5)$$

که در آن t_{exp} عبارت از زمان واگذار شده توسط آزمایشگر، برای وقوع حرکات ماریپی است. چنین می توان نتیجه گرفت که:
الف - وقتی $De \rightarrow 0$ ، $t_{exp} \rightarrow \infty$ یعنی پلی مر مذاب رفتاری نظیر جامدات دارد، زیرا وقت پاسخگویی برای جریان یافتن را ندارد.
ب - وقتی $De \rightarrow \infty$ ، $t_{exp} \rightarrow 0$ یعنی پلی مر مذاب رفتاری نظیر مایعات



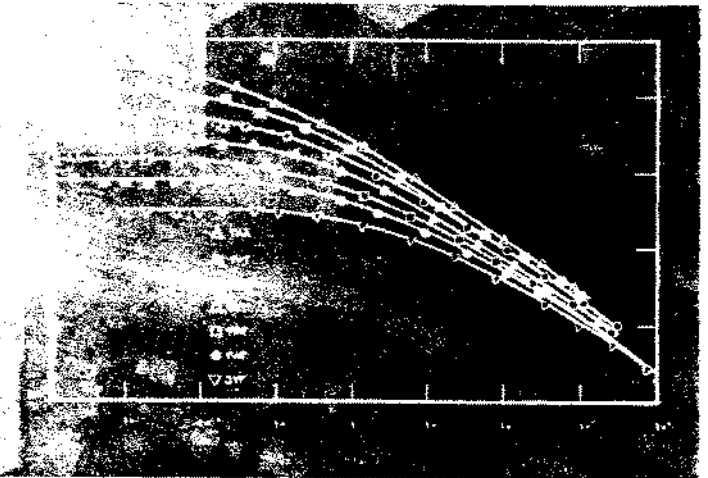
شکل ۳ - وابستگی حجم مخصوص پلی مرها به دما: (الف) بی شکل (ب) نیمه بلوری

در این رابطه e عبارتست از کسل کرنش اعمال شده و S آنژیوی صورتبندی است که به صورت زیر بیان می شود: $S = kL_0 \Omega$ (۴) که Ω عبارتست از تعداد کل صورتبندیهای دوربرد موجود در یک سیستم تحت سطح معینی از کرنش. با افزایش کرنش، S کاهش می یابد زیرا برای زنجیرهای تحت کرنش محدودیت صورتبندی وجود دارد. پلی مرهای مذاب که پیوندهای عرضی ندارند ولی آشفته اند دارای کتسانی آنژیوی هستند. با این وجود تنش انقباضی با زمان آسایش می یابد، زیرا حین جریان زنجیرها به حالت پیچکهای تصادفی باز خواهند

دارد زیرا وقت بسیار زیادی برای جساری شدن و به صورت ماریجهای تصادفی در آمدن را دارد.

ج - به ازاء هر مقدار دیگر عدد دیورا، پلی مر، مذاب ویسکوالاستیک است؛ یعنی بعضاً به منزله اجسام جامد کشسان و بعضاً به منزله سیالات ویسکوز عمل می کنند. از آنجا که زمانهای آسایش آنها در مرتبه شانیه است، تحت شرایط فرآیندهای عملیاتی نیز، رفتار ویسکوالاستیک دارند.

نظیر چنین استدلالی را جهت تشریح نحوه وابستگی ویسکوزیته پلی مر مذاب به میزان تنش برشی اعمال شده، می توان مطرح نمود (شکل ۵). میزان ویسکوزیته پلی اتیلن سبک مذاب نسبتاً بالاست. علت آن تعداد زیاد پیوندهای بین مولکولی و آشفنگیها است.



شکل ۵ - ویسکوزیته غیر نیوتونی پلی اتیلن سبک مذاب در دماهای مختلف. داده های مربوط به تنش برشی کمتر از $5 \times 10^{-2} \text{ N/m}^2$ با یک رنومتر مخروط و صفحه ای از نوع وایزبرگ^۲ به دست آمده اند، ویسکوزیته در تنش های بالاتر با استفاده از ویسکوزیته لوله موئین به دست آمده است.

محدوده ویسکوزیته آن بین 10^5 تا حدود $5 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ یعنی 10^4 تا 10^8 برابر ویسکوزیته مونومر مایع است. این ویسکوزیته با افزایش مقدار تنش برشی و همچنین با افزایش دما کاهش می یابد. حساسیت جریان به دما یا انرژی فعالساز با افزایش مقدار تنش زدایی کاهش می یابد.

اکنون سعی می کنیم این پدیده را بر حسب عدد دیورا بیان کنیم تا فهم آن آسانتر شود: زمان واگذار شده از سوی آزمایشگر جهت حرکت سیال، برابر است با $(\frac{L}{v})$. هر چه مقدار تنش برشی کمتر باشد، زمان بیشتری برای حرکت های زنجیر اختصاص یافته است. هر چه حرکت در مقابل نیروهای ثانویه و آشفنگیها بیشتر باشد انرژی ناشی از اصطکاک صادره بیشتر و در نتیجه ویسکوزیته نیز بیشتر می شود. سقف رفتار نیوتونی مشاهده شده در مورد کلیه دماهای آمده در شکل ۵ شاخص یک عدد دیورایی است که برای موارد عملی صفر یعنی $\frac{1}{\dot{\gamma}} \ll \lambda$ است. همچنانکه مقدار تنش برشی افزایش می یابد، ویسکوزیته کم می شود. پلی مر مذاب رفتار شبه پلاستیکی با کم شدن تنش برشی از خود نشان

می دهد. به ازاء مقادیر اضافی تنش برشی، حرکات ماکرومولکولی که دقت بیشتری در مقایسه با η مجاز را طلب می کنند، کاملاً به وقوع نخواهد پیوست. در نتیجه همچنانکه پلی مر مذاب بسخش عمده تری از انرژی مکانیکی اعمال شده را در خود نگاه می دارد و بخش کمتری از آن را تلف می کند (بر حسب جهت دار شدن اگسایب زنجیر)، ویسکوزیته نیز آفت می کند. اگر به ازاء این مقادیر تنش برشی جریان قطع شود، پلی مر مذاب، بخشی از کرنش اعمال شده را باز می یابد.

عبارات: ویسکوالاستیک، وابستگی به مقدار تنش برشی، و شبه پلاستیک در مورد پلی مرها، از وقوع یک پدیدیده واحد خبر می دهند: ساختارهای ماکرومولکولی جریان یافته ای (ولی نه به مفهوم جریان یافتن به منتهی درجه) که حین جریان جهت دار می شوند و در نتیجه دارای خواص آنروپی الاستیک هستند.

اثر دما بر ویسکوزیته پلی مر مذاب را به صورت تئوری کلاسیک می توان بیان کرد:

$$\eta/\gamma = A \exp(\Delta G/RT) \quad (6)$$

در اینجا A عبارت از مقدار ثابت پیش نمایی و ΔG انرژی فعالساز جریان آزاد سیال است. در مورد مونومرها ΔG مقدار ثابتی مستقل از مقدار تنش برشی است. در پلی مر مذاب ΔG به مقدار تنش برشی اعمال شده وابسته است، زیرا با افزایش مقدار تنش برشی، حرکات زنجیر متداول در جریان به وقوع نمی پیوندد و سیال با ویسکوزیته کمتر و کشسانی بیشتر حاصل می شود. در این حالت سیال دیگر تغییر کرده است. با افزایش مقدار تنش برشی حرکات زنجیری با برد کوتاهتر مستلزم مقادیر کوچکتر ΔG بوده و در نتیجه ویسکوزیته پلی مر مذاب حاصل در مقادیر تنش برشی بالا، به دما کمتر حساس است. به علاوه، سقف رفتار نیوتونی سیالات در دماهای بالاتر به مقدار تنش برشی بالاتر گسترش می یابد، چون با افزایش دما، زمان آسایش کاهش می یابد؛ حرکات مولکولی در دماهای بالاتر و در زنجیرهای پلی مر مذاب با پیوندهای شل تر، آسانتر پدیدار می شوند.

محدوده مقدار تنش برشی مفید در عملیات فرآیندی پلی مرها تقریباً بین ۱ تا 10^6 است. همچنانکه از شکل ۵ پدیداست، منحنی تغییرات ویسکوزیته بر حسب مقدار تنش برشی در مختصات لگاریتمی در منطقه مفید برای عملیات فرآیندی، به وضوح خطی است. در مورد پلی مرهای متداول، شیب آن بین 0.3 تا 0.85 است. این خطی بودن بر معادله اساس رئولوژیک، با قانون توانی به صورت زیر اشاره دارد:

$$\tau = -\eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} \quad (7)$$

که در اینجا τ تنش برشی و $\dot{\gamma}$ عبارتست از:

$$\eta = m \dot{\gamma}^{n-1} \quad (8)$$

در رابطه اخیر m (بر حسب Ns^m/m^2) شاخص سازگاری و ثابتی وابسته به زمان است که معرف ویسکوزیته $n=1$ است. $\dot{\gamma}$ کمیت بدون بعدی است که شاخص قانون توانی نام دارد. همچنانکه برد و همکارانش (۷) بیان کردند: «این عبارت ساده بدون شک از مشهورترین روابط تجربی است

که در کارهای مهندسی، گسترده‌ترین کاربرد را دارد. بسیاری از مسائل جریان ویژه سیالات و انتقال حرارت با استفاده از آن حل شده‌اند و ثابت شده است نتایج حاصله مفیدند.»

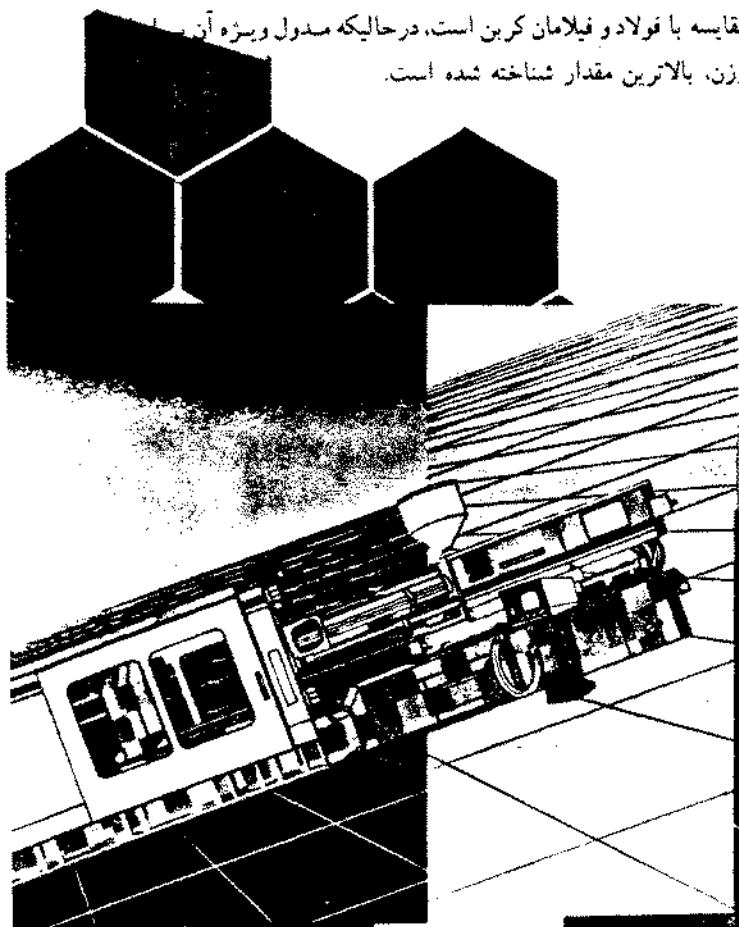
اثرات ماهیت پلی‌مر بر عملیات فرآیندی:

ماهیت پلی‌مرها که شرح مختصر آن در این مقاله آمده است، اثرات عمیقی بر محصولات حاصل از فرآیندها و ماهیت مراحل مقدماتی عملیات تولید به کار رفته، دارند.

ساختار پذیری محصولات حاصل از انجام عملیات تولیدی بر روی پلی‌مرها - طی مراحل شکل‌دهی و پس از شکل‌دهی در سلسله عملیات انجام شده بر روی پلی‌مرها، جهت دار شدن در حالت مذاب پلی‌مر امکان‌پذیر است. این جهت‌دار شدن ممکن است حفظ شود و یا اگر زمان تجزیه برای انجماد پذیری مذاب در مقایسه با زمان آسایش کوچک باشد، یعنی اگر $De > 1$ یا $De \gg 1$ باشد، جهت‌داری به صورت جزئی باقی می‌ماند. ساختارپذیری وقتی رخ می‌دهد که جهت‌داری مورد نظر حفظ و به محصول نهائی منتقل شود.

اجتناب از ساختارپذیری پلی‌مرهایی که عملیاتی بر روی آنها انجام شده، مشکل است، زیرا قطعات پلی‌مری معمولاً نازک هستند و فرآیندهای انتقال حرارت بسیار شدید است. با این وجود غالباً ساختارپذیری تنها در سطح یا سطوح قطعات به وقوع می‌پیوندد و بطن قطعه پلی‌مری برای مدت طولانی‌تری داغ باقی می‌ماند و بنابراین جهت‌داری خود را از دست می‌دهد. نمونه‌هایی از ساختارپذیری برای مقصودهای خاص را در تحقیقات «ریستن خاص» پلی‌مرهای انعطاف‌پذیر برخی از محققین (۸) و نیز با پلی‌مرهایی که نظم بلوری مایع ناشی از زنجیرهای سخت را دارند (۹) می‌توان سراغ گرفت. کارهایی جهت ساختاری‌پذیری پلی‌مرها در دو امتداد، بر روی پلی‌مرهای بی‌شکل (۱۰) و پلی‌مرهای نیمه‌بلوری با استفاده از قالب‌گیری گردش و فرآیندهای قالب‌گیری - اکسترود انجام گرفته است (۱۱).

در جدول ۱ مدول و مدول ویژه پلی‌مرهای متداول که به طور خاصی ساختار پذیرفته‌اند و نیز مقادیر مسوادیگره آمده است. مدول کششی پلی‌اتیلن سنگین که به طول متداول فرآیند پذیرفته است یک تا دو مرتبه بزرگی کمتر از آن فولاد، آلومینیوم، الیاف شیشه و فیلامان کربن است. ولی مدول پلی‌اتیلن سنگین وقتی به صورت اکسترودی کشیده شود یا به صورت خاصی در سرما کشیده شود به اندازه ده واحد بزرگتر و قابل مقایسه با آلومینیوم و الیاف شیشه است. به علاوه مدول کششی محاسبه شده نظری در مورد زنجیرهای پلی‌اتیلن سنگین کاملاً گسترش یافته قابل مقایسه با فولاد و فیلامان کربن است، درحالی‌که مدول ویژه آن بسیار بزرگتر و وزن، بالاترین مقدار شناخته شده است.



وزن مخصوص	معامله کششی	معامله انقباضی	معامله انبساطی
۱۲۵	۲۱۵	۲۱۵	۲۱۵
۱۲۵	۲۱۵	۲۱۵	۲۱۵
۱۲۵	۲۱۵	۲۱۵	۲۱۵
۲۵	۲۱۵	۲۱۵	۲۱۵
۲۱	۲۱۵	۲۱۵	۲۱۵

- a) Southern, J.H., and R.S. Porter, J. Appl. Poly. Sci., 14, P. 2305 (1970)
- b) Capaccio, G., and I. M. Ward, Poly. Eng. Sci., 15, P. 219 (1975).
- c) Watt, W.N. Phillips, and W. Johnson, the Engineer (May 27, 1960).
- d) Sakurada, I., T. Ito, and K. Na Kamae, J. Poly. Sci., C15, P. 75 (1966)

است. یعنی درمورد پلی مرهای مذاب

$$\nabla P = - \nabla \cdot \tau \quad (10)$$

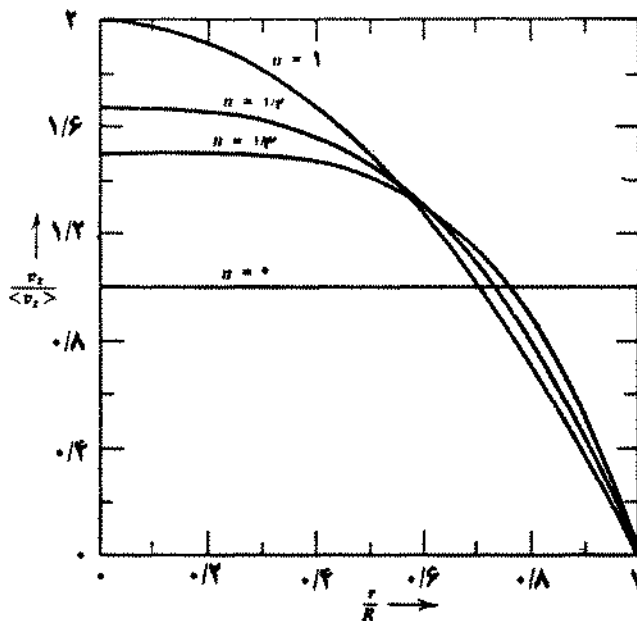
تحت فشار قرار دادن دیسک و اسکوز به وسیله عمل کشیده شدن یک صفحه مطابق شکل ۶ چنین پدیده‌ای را در یک پلی مر مذاب می‌توان ایجاد نمود. با تعبیه یک مانع پله‌ای در صفحه ثابت پائینی، یک پروفایل سرعت غیر خطی در سیال ایجاد می‌شود که در آن $\partial^2 v_z / \partial y^2 \neq 0$ است. این امر به نوبه خود موجب پیدایش عبارت غیر صفر $\partial \tau_y$ می‌گردد که بزرگی آن متناسب با ویسکوزیته‌ای است که مولد گرادیان فشاری $\partial P / \partial z$ است. این مقدار قبل از مانع پله‌ای مثبت و پس از مانع منفی می‌باشد. بنابراین ویسکوزیته بسیار زیاد پلی مر مذاب معیاری برای تولید گرادیانهای فشار بالاست.

خواص مکانیکی و خواص نوری خصوصاً فیلمها را از طریق کنترل سرعت تبلور و تعداد مراکز تولید نطفه همگن می‌توان به نحو دلخواه تحت تاثیر قرار داد.

جریان یافتن و تحت فشار قرار دادن پاسخ هر مایع به نیروهای خارجی توسط معادله حرکت زیر بیان می‌شود.

$$\nabla P = - \nabla \cdot \tau - P \frac{DV}{Dt} + \rho g \quad (9)$$

که در آن P عبارت است از فشار، v میدان سرعت، τ میدان تنش، ρ وزن مخصوص و g شتاب ثقل. معادله فوق نشان می‌دهد که سه مکانیزم تحت فشار قرار دادن وجود دارد که از سه جمله سمت راست ناشی می‌شود. تنها در مورد پلی مرهای مذاب عبارت ۳.۱ که متناسب با ویسکوزیته است، معرف مکانیزم قابل ملاحظه‌ای برای ایجاد گرادیانهای بزرگ فشاری



شکل ۸- پروفایل سرعت داخل لوله برای سیالهای نیوتونی و توانی. در مورد جریان با پروفایل سرعت تخت $n=0$ و در مورد سیالهای نیوتنی با پروفایل سهموی $n=1$ است

در مورد سیالات تابع قانون توانی هرچه توان (n) کوچکتر باشد بخشی از هسته جریان که بدون تغییر شکل جاری خواهد شد، بزرگتر خواهد بود. از سوی دیگر در نزدیکی دیواره، گسرادیان‌های سرعت $\frac{\partial v_z}{\partial r} = \dot{\gamma}$ بزرگترند.

از رفتار فوق نتایج زیر حاصل می‌شود: انرژی مکانیکی که به دلیل ویسکوزیته سیال به گرما تبدیل می‌شود توسط عبارت انرژی گرمایی ناشی از ویسکوزیته (VED) بیان می‌گردد:

$$VED = \frac{-\tau}{\dot{\gamma}}$$

در مورد جریان سیالات نیوتونی در داخل لوله‌ها

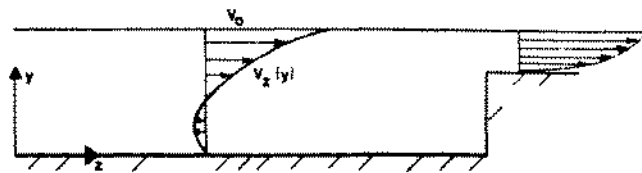
$$\tau = -\mu \dot{\gamma} \quad (12)$$

$$VED = \mu \dot{\gamma}^2 \quad (13)$$

در مورد سیالات تابع قانون توانی $\tau = -m\dot{\gamma}^{n-1}(\dot{\gamma}) = m\dot{\gamma}^n$ و $VED = m\dot{\gamma}^{n+1}$

اگر n بزرگتر یا مساوی m فرض شود، که غالباً چنین است، انرژی گرمایی ناشی از ویسکوزیته، در تنش برشی بالا، برای سیالات نیوتونی بیشتر از سیالات تابع قانون توانی دارای رفتار شبه پلاستیک، است. برای عملیات فرآیندی پلی‌مری که در مقادیر بالای تنشهای برشی انجام می‌شود این امر خبر خوبی است.

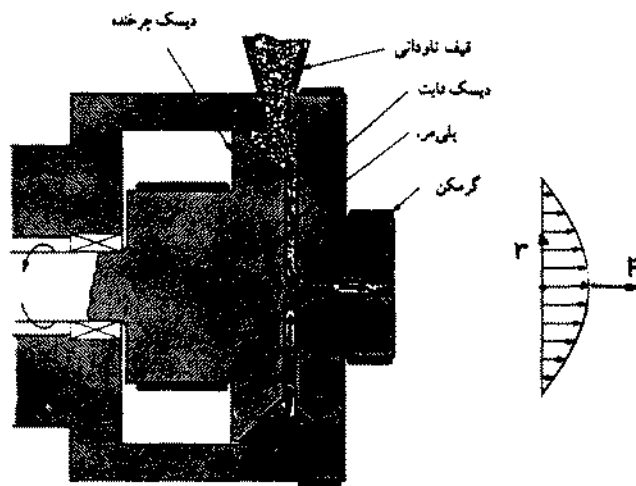
این خبر خوب باید توسط واقعیت دیگری معتبر گردد که مقادیر کمتر انرژی گرمایی ناشی از ویسکوزیته در سیالات شبه پلاستیک به صورت ناهمسانی نیز توزیع می‌شود. این گرما تقریباً به طور کامل صرف گرم کردن



شکل ۶- وسیله ساده تحت فشار قرار دادن دینامیک ویسکوز

در اثر عمل کشیده شدن صفحه بالایی بر روی پلی‌مر مذاب، در صورتی که پله مانع جریان نگردد، هیچ تحت فشار قرار دانی رخ نمی‌دهد و مقادیر زیاد جریان نیز مشاهده نمی‌شود. هرچه معبر باریک‌تر شود، گرادیان فشار تولیدی بزرگتر و مقدار جریان کمتر خواهد بود. این پمپ ابتدایی از نظر طرز کار، سلف اکسترودرهای ماریچی و قالب مربوطه است که بارزترین مثال اعمال فشار دینامیک ویسکوز و تجهیزات شکل دهی در عملیات فرآیندی پلی‌مرهاست.

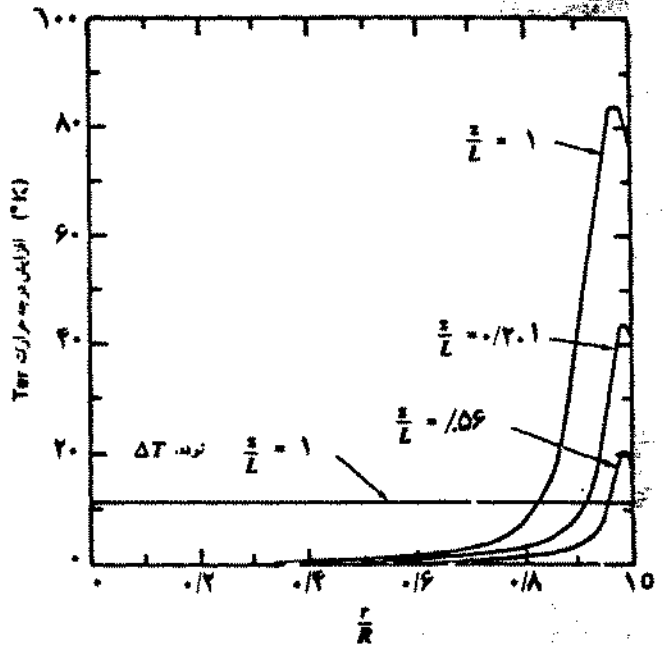
اعمال فشار دینامیک ویسکوز تنها مکانسیم اعمال فشار نسائی از عبارت $\nabla \cdot \tau$ تولید شده توسط جریانه‌های کششی اعمال شده از خارج نیست. چون جریانه‌های برشی موجب تولید تنشهای نرمال در پلی‌مر مذاب، به دلیل جهت دار شدن زنجیرها می‌شود، این جریانه‌ها موجب پسیدایش عبارات $\nabla \cdot \tau$ اضافی است که به نوبه خود گرادیان فشار را تولید خواهند کرد. این را اعمال فشار تنش نرمال دینامیک می‌نامند. در اکسترودرهای با تنش نرمال (ماکسول) (۱۲) از چنین مکانیزمی استفاده می‌شود (شکل ۷) که در آنها $\frac{\partial P}{\partial z}$ تابع ویسکوزیته نیست ولی از ضرائب تفاوت تنش نرمال تبعیت می‌کند.



شکل ۷- اکسترودر با تنش نرمال برای پلاستیکی کردن پلی‌مرها

گرمایش ویسکوز و تجزیه گرمایی خصلت شبه پلاستیکی بر جریانه‌های فشاری نظیر جریان بر قالبها اثر می‌گذارد و موجب می‌شود که پروفایل سرعت حاصل بیشتر تخت باشد. این امر در مورد جریانه‌های داخل یک

لایمهای سیال نزدیک به جداره لوله می‌گردد. این امر ممکن است ایجاد مزاحمت کند، چون این لایمها جریان کندی دارند و زمان اقامت آنها در لوله زیاد است و در نتیجه به میزان قابل ملاحظه‌ای گرم می‌شوند. به علاوه از آنجا که ضریب نفوذ حرارتی پلی‌مرهای مذاب شبه پلاستیک بسیار کم است (در مرتبه $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) گرمای تولیدی از لایمهای بیرونی به لایمهای سیال سردتر درونی که مجوس شده‌اند، نفوذ می‌کند. نتایج محاسبات نشان می‌دهد (شکل ۹) که افزایش دمایی برابر 80°C برای لایمهای سیال در نزدیکی جداره خروجی نیز امکانپذیر است.



شکل ۹ - پروفایل دمایی محاسبه شده برای ABS Sycolac T جاری در لوله [AIChEJ., 20, p785, sept., 1974]

در حالیکه ناهمگونی دمایی پلی‌مر مذاب خروجی نامطلوب است، اما نگرانی حقیقی تجزیه حرارتی به دلیل سطح بالای گرمایش ناشی از تنش برشی است. پلی‌مرها به دلیل ماهیت ماکرومولکولی خود در معرض تجزیه حرارتی قرار دارند. به ازاء هر دمایی ذوب، یک زمان القاء $\theta(T)$ قبل از شروع تجزیه حرارتی وجود دارد. این زمان با افزایش دما به صورت نمایی کاهش می‌یابد و با افزودن مقادیر بیشتر پایدار کننده‌ها می‌توان آن را طولانی کرد. برای زمانهای بیشتر از $\theta(T)$ میزان تجزیه حرارتی با افزایش دما به صورت نمایی افزایش می‌یابد. وقتی پلی‌مر مذاب داغ باشد، زمانهای تماس حدود فقط چند دقیقه، برای تجزیه حرارتی کافی است. در عملیات فرآیندی پلی‌مرها علاوه بر نگرانی در مورد دماهای ذوب بالای ناشی از تنشهای ویسکوز، باید از مناطق ساکن حتی در دماهای ملایم نیز اجتناب کرد. به همین دلیل تمام انتقالها از مجاری باریک شونده، تدریجاً تغییر می‌یابند تا از جریانهای گردشی بزرگ که موجب اقامتهای طولانی می‌شوند، اجتناب گردد.

علوم و تکنولوژی پلیمر

تأثیر ماهیت پلی‌مرها بر مراحل اولیه ذوب در موازنه انرژی حرارتی (معادله ۱۶) همه مکانیزمهای گرمایی (ذوب شدن) و سرمایی ممکن در مورد یک ماده غیر قابل فشردن، جمع‌آوری شده‌اند که ρ وزن مخصوص

$$\rho C_v \frac{DT}{Dt} = \nabla \cdot \nabla T + \eta \dot{\gamma} / \gamma + S \quad (16)$$

به ظرفیت حرارتی در حجم ثابت، k ضریب هدایت حرارتی و S نیز

$$\eta \dot{\gamma} (\gamma) = - \dot{\gamma} = VED \quad \text{معرف}$$

هر نوع منبع حرارتی، نظیر یک واکنش شیمیایی است. دمایی یک جسم را یا از طریق اعمال هدایت حرارتی بر سطح بیرونی آن و نفوذ شار حرارتی حاصل در جسم به مرور زمان و یا از طریق وادار کردن جسم به حرکت می‌توان تغییر داد. در نتیجه VED ایجاد شده با ویسکوزیته متناسب است. در نهایت با تعبیه یک منبع شیمیایی می‌توان دمایی جسم را تغییر داد. وقتی معادله ۱۶ در مورد حرارت دادن به یک ماده پلی‌میری به کسار گرفته می‌شود، با توجه به ماهیت و خواص پلی‌مرها، کارهایی که باید یا نباید انجام داد را می‌توان تعیین کرد تا روشهای بهینه و حساس را برای گرم کردن پلی‌مرها به کار گرفت. هدایت فی‌نفسه روش موثری برای گرم کردن پلی‌مرها نیست، چنانچه بخواهیم هدایت حرارتی روش موثری گردد، باید دمایی سطح داغ در تماس با پلی‌مرها را بسیار بالا نگاه داشت، زیرا هدایت حرارتی پلی‌مرها بسیار کم است (پلی‌مرها عایق حرارتی هستند). با این وجود هدایت می‌تواند موجب تشکیل یک لایه نازک مذاب (که لازمه جریان یافتن است) گردد، که وقتی لایه مجبور به جریان یافتن شود به‌طور خودکار مقادیر زیادی گرما تأمین و در نتیجه به هدایت حرارتی کمک کند.

وقتی لایه مذاب مجدداً به جریان یافتن وادار شود، مذابی با ویسکوزیته بسیار زیاد می‌تواند تشکیل گردد که حاصل از گرم کردن پلی‌مر است، نه قابلیت برای گرم کردن آن. علاوه بر این اگر لایه مذاب را با اعمال نیرو از سطح داغ دور کنیم، به دو هدف مهم‌تر برای ذوب کردن این و موثر دست یافته‌ایم: ۱ - امکان تجزیه حرارتی را تقلیل داده‌ایم ۲ - به بخش جامد تازه پلی‌میری اجازه داده‌ایم تا در تماس با سطح داغ قرار گیرد، بدون آنکه لایه مذاب عایق قبلی، واسطه‌ای برای ذوب شدن باشد. همه مطالب فوق مکانیزم ذوب را در عملیات فرآیندی پلی‌مرها در بر می‌گیرد که به ذوب هدایتی پلی‌مر توأم با خارج کردن اجباری مذاب معروف است.

تأثیر ماهیت پلی‌مرها بر مرحله مسقدماتی همزدگی

جهت کاهش غیریکتواختی یک مخلوط عملیات همزدگی انجام می‌شود. این کار فقط از طریق اعمال حرکت فیزیکی بر محتویات مخلوط امکانپذیر است. سه نوع حرکت اساسی همزدگی وجود دارد. برادگی (۱۳) این سه نوع حرکت را به‌طور کلی نفوذ می‌نامند و آنها را به این صورت تقسیم‌بندی می‌کند: نفوذ سلکولی، نفوذ چرخانه‌ای و نفوذ انبوه. نفوذ سلکولی فرآیندی است که به دلیل گرادیان غلظت (بتانسیل شیمیایی) خودبه‌خود انجام می‌گیرد. این شکل همزدگی مکانیزم حاکم در همزدگی گازها و مایعات با ویسکوزیته کم است. در همزدگی درهم، نفوذ

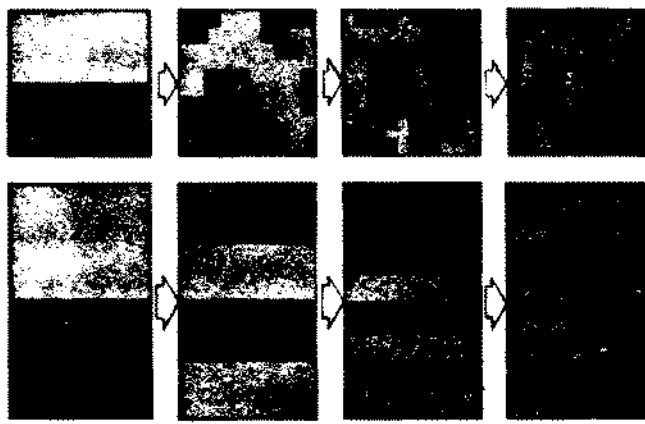
ملکولی تحت الشعاع حرکات تصادفی چرخانه‌ها قرار می‌گیرد که در مقیاس وسیع در فرآیندهای نفوذ انبوه یا جریانهای جابه‌جایی ممکن است رخ دهد.

در عملیات فرآیندی پلی‌مرها، به دلیل ویسکوزیته بسیار زیاد پلی‌مر مذاب، به نفوذ چرخانه‌های بندرت برخورداریم خورد و نفوذ ملکولی نیز تقریباً اهمیتی ندارد، زیرا بسیار کند است. بنابراین تنها مکانیزم همزدگی حاکم، همزدگی ناشی از حرکت جابه‌جایی سیال است. در اختلاط جامد - جامد نیز تنها مکانیزم حاکم، جابه‌جایی است.

با این وجود اگر یکی از اجزاء مشکله دارای جرم ملکولی پایین باشد (نظیر برخی آنتی‌اکسیدانها، عوامل کف‌زا، رنگهای مورد استفاده در الیاف، افزودنیهای ایجادکننده لغزش)، نفوذ ملکولی منوط در فرآیند اختلاط، عامل مهمی است. به علاوه مفید بسودن چنین افزودنیهایی در محصول تمام شده به نفوذ ملکولی منوط می‌باشد. طبعاً نفوذ مولکولی، در فرآیندهای تحت سلطه انتقال جرم نظیر عریان‌سازی و حذف مواد فرسار نقش مهمی به عهده دارد.

جابه‌جایی مستلزم حرکت ذرات و لخته‌های سیال با کلوخه‌های جامد از یک موقعیت فضایی به یک موقعیت دیگر در سیستم است. جابه‌جایی به یکی از دو صورت زیر به همزدگی منجر می‌گردد. یکی اینکه سطح مشترک بین جزء مشکله فرعی و اصلی افزایش یابد (۴) و دیگر اینکه بدون آنکه سطح مشترک افزایش یابد جزء مشکله فرعی در سراسر جزء مشکله اصلی پخش گردد (۱۵). مورد اول ترجیحاً در همزدگی مایع به مایع و مورد دوم در اختلاط جامد - مایع و جامد - جامد مصداق پیدا می‌کند. با یک جابه‌جایی ساده توده ماده، از حرکت تویی سیال می‌توان به همزدگی جابه‌جایی دست یافت و نیازی به تغییر شکل پیوسته ماده نیست. بنابراین، این عمل را همزدگی جابه‌جایی توده، همزدگی جابه‌جایی تویی یا به طور ساده همزدگی توزیعی می‌توان نامید. اسپنسر و وایلی (۱۴) این نوع را همزدگی تکراری نام نهاده‌اند و مک‌کلوی (۱۶) عبارت همزدگی ساده را به کار برده است. این نوع همزدگی از طریق بازآرایی مکرر جزء فرعی، می‌تواند غیریکواختی را در اصل تا حد مولکولی کاهش دهد. بازآرایی مکرر در همزدگی توزیعی می‌تواند منظم یا تصادفی باشد. اولی فرآیندی است که مثلاً در مخلوط کن ۷ شکل و بسیاری از مخلوط‌کنهای جامد - جامد دیگر رخ می‌دهد و دومی جزئی از مکانیزم همزدگی در برخی از مخلوط‌کنهای ساکن است. این دو نوع همزدگی توزیعی در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

همزدگی جابه‌جایی را با اعمال تغییر شکل طی جریان لایه‌ای می‌توان پدید آورد که آن را همزدگی جابه‌جایی لایه‌ای، همزدگی خطوط جریان (۱۴) یا به عبارت ساده تر همزدگی لایه‌ای (۱۶) می‌نامند. در عملیات فرآیندی همزدگی مایع - مایع و جامد - مایع از طریق همزدگی جابه‌جایی لایه‌ای در انواع جریانها، جریان برشی، جریان کششی و جریان توام با فشردن (ورزیدن)، رخ می‌دهد. با اینحال جریان برشی، غالباً از نوع گردش نقش عمده را در فرآیندها ایفا می‌کند.



شکل ۱۰ - همزدگی توزیعی - (a) بازآرایی تصادفی نظیر آنچه که در مخلوط‌کنهای ۷ شکل رخ می‌دهد، (b) بازآرایی منظم نظیر آنچه در همزنهای ساکن به طور جزئی رخ می‌دهد.

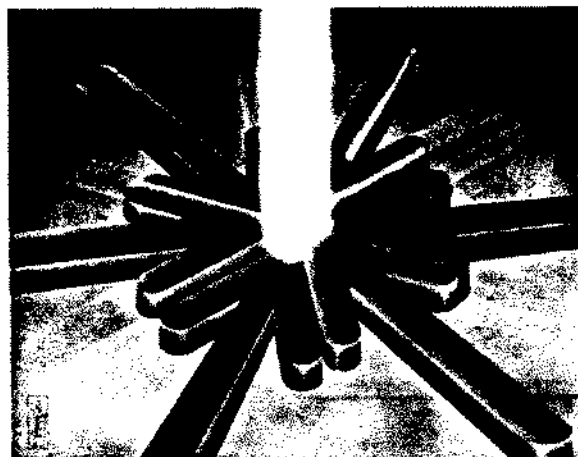
اگر یک سیستم مایع - مایع از طریق مکانیزم جابه‌جایی لایه‌ای همزده شود، تغییر شکل دائمی یا کرنش بر سیستم باید اعمال نمود (۱۴). اصطلاح کرنش در زمینه همزدگی جابه‌جایی لایه‌ای، شامل کرنشهای کشسان یا کرنشهای تأخیری کشسان نیست و مسلماً دوران یا انتقال جسم صلب را دربر نمی‌گیرد. علاوه بر این واضح است که برای افزایش سطح مشترک، هر دو فاز باید جریان یابند. بنابراین نسبت ویسکوزیته فازها (همچنین خاصیت ویسکوالاستیک فازها که موجب بازآرایی تنش می‌شوند)، نقش مهمی در همزدگی لایه‌ای ایفا می‌کند.

از بحث فوق چنین نتیجه می‌شود که در همزدگی لایه‌ای متغییر، کرنش تعیین‌کننده است و میزان اعمال تنش و کرنش نقشی ندارد. در واقع در مورد تمامی عملیاتی که در آنها مواد مورد استفاده یک نقطه تسلیم ندارند (و مخلوط‌شدنی هستند) چنین امری صادق است (۱۷). در این موارد، تا آنجا که به درجه همزدگی مربوط می‌شود، تنشهای برشی نقشی ندارند (البته در مورد توان لازم نقش دارند). وقتی جزئی وجود دارد که نقطه به ازاء تنش تسلیم معینی می‌شکند، تنشهای محلی نقش بسیار تعیین‌کننده‌ای در عملیات همزدگی ایفا می‌کنند. کلوخه‌های دوده و لخته‌های پلی‌مری ویسکوالاستیک مثالهایی از این رده اجزاء هستند. در مورد سیستمهای ویسکوالاستیک میزان تجمع تنش یا سرگذشت تنشهای محلی به‌خصوص می‌تواند حائز اهمیت بسیار باشد. این نوع همزدگی را در مورد مخلوط‌های جامد - مایع، همزدگی پراکنده (۱۶) و در مورد مخلوط‌های مایع - مایع همگن‌سازی می‌نامند.

در عملیات فرآیندی پلی‌مرها، همزدگی پراکنده و غیرپراکنده را بسیط و متمرکز نیز می‌نامند. نوع اساسی حرکت که در همزدگی بسیط وجود دارد، از طریق جابه‌جایی به دست می‌آید. همزدگی ممکن است توزیعی یا لایه‌ای باشد. مکانیزم اعمال همزدگی بسیط بر مساده ممکن است یک فرآیند بازآرایی منظم یا تصادفی باشد. همزدگی متمرکز (یعنی همزدگی لایه‌ای) از طریق تغییر شکل ماده در الگوهای مختلف جریان لایه‌ای نظیر

- [1] Tadmor, Z., and C.G. Gogos, "Principles of Polymer Processing," John Wiley, New York (1979).
- [2] Maddock, B.H., Soc. Plast. Eng. J., 15, p. 383 (1959).
- [3] Tadmor, Z., I.J. Duvdevani, and I. Klein, Poly. Eng. Sci., 7, p. 198 (1967).
- [4] Keller, A., and M.J. Machin, J. Macromol. Sci. Phys., B 1, p. 41 (1967).
- [5] Tan, V., and M.R. Kamal, J. Appl. Poly. Sci., 22, P. 2341 (1978).
- [6] Flory, P.J., "Principles of Polymer Chemistry," Ch. 11, Cornell Univ. Press, Ithaca, NY (1953).
- [7] Bird, R.B., R.C., Armstrong, and O. Hassager, "Dynamics of Polymeric Liquids," Vol. 1, John Wiley, New York (1977).
- [8] Odell, J.A., D.T; Grubb, and A. Keller, Polymer, 19, P. 617 (1978).
- [9] Schaeffgen, J.R., et al., "Ultra-High Modulus Polymers," Ch. 6, Applied Science Publishers, Barking, Essex, England (1979).
- [10] Cleerehan, K.J., Soc. Plast. Eng., J., 23, p. 43 (1967).
- [11] Zahariades, A.E., J. Appl. Poly. Sci., 29, p. 867 (1984).
- [12] Maxwell, B., and A.J. Scalora, Mod. Plast., 37, p. 107 (1959).
- [13] Brodkey, R.S., "Fluid Motion and Mixing" in "Mixing", Vol. 1, Ch. 2. Academic Press, New York (1966).
- [14] Spencer, R.S., and R.N. Wiley, J. Colloid Sci., 6, p. 133 (1951).
- [15] Bergen, J.T., G.W. Carrier, and J.A. Krumbaugh, "Criteria For Mixing and Mixing Process," Soc. of Plastics Engrs. Nat. Techn. Conf., Detroit (Jan. 1958).
- [16] Mckelvey, J. M., "Polymer Processing," John Wiley, New York (1962).
- [17] Irving, H.F., and R.L. Saxton, "Mixing in High Viscosity Materials" in "Mixing," Vol. 2, Ch. 8, Academic Press, New York (1967).
- [18] Biesenberger, J.A., and D.H. Sebastian, "Principles of Polymerization Engineering," Ch. 5, John Wiley, New York (1953); J.A. Biesenberger and C.G. Gogos, Poly. Eng. Sci., 20, p. 837 (1980).
- [19] Domine, J.D., and C.G. Gogos, Poly. Eng. Sci., 20, p. 847 (1980).

ادامه دارد...



جریانهای برشی، جریانهای کششی یا جریانهای فشاری، امکانپذیر است.

حذف مواد فرار و واکنشهای شیمیایی:

در عملیات فرآیندی پلی مرها و واکنشهای شیمیایی نظیر اکستروژن و اکنش پذیر (REX) (8) و شکل دهی، نظیر قالب گیری تزریقی و اکنش پذیر (RIM) (9)، را می توان انجام داد.

در قالب گیری تزریقی و اکنش پذیر، یک سیستم دو جزئی با ویسکوزیته نسبتاً کم که کاملاً اختلاط یافته اند، تحت فشار خارجی قالب را پر می کنند. جریان پرکننده قالب از نوع لایه ای است. مقداری از واکنش حین پر کردن قالب رخ می دهد و این امر مستلزم رعایت ویسکوزیته معینی در مخلوط و اکنش را برای هر ذره در تمام خطوط مسیر است. پس از اتمام عمل پر کردن قالب پلی مر شدن به صورت درجا تکمیل خواهد شد.

تجهیزات عملیات فرآیندی پلی مرها نظیر اکسترودرها، از طریق تحت فشار قرار دادن دینامیک ویسکوز، دارای مکانیزم قدرتمندی جهت تأثیر گذاشتن بر جریان لایه ای در سیستمهای بسیار ویسکوز و اکنش زا هستند. در واقع این دستگاهها تجهیزات ایده آلی برای پلی مرشدنهای پیشرفته هستند. مساله اساسی در طراحی، تأمین زمان اقامت کافی برای پلی مر شدن است.

چون کار طراحی مشکل است، تنها برخی از سیستمهای پلی مر شدن برای اکستروژن و اکنش زا مناسب هستند. حذف مواد فرار در سیستمهای واکنش زا و غیر واکنش زا منوط به دو خاصیت کلیدی پلی مر مذاب است. ویسکوزیته بسیار زیاد که تنها جریان خزننده پلی مرها و نسفود پساین مولکولهای کوچک در پلی مر مذاب را ممکن می سازد. با این وجود این مرحله اولیه را در میدانهای جریان القایی کششی که در آن پلی مر مذاب تنها بخشی از مجاری تجهیزات فرآیندی را پر می کند و در نتیجه سطوح آزاد تشکیل می شود، می توان به طور موثری به انجام رساند. در یک اکسترودر جزئاً پر شده، بخش مذاب در حال گردش موجب تجدید ماده با سطح آزاد می شود و لایه های غنی از مولکولهای کوچک را به سطح آزاد می آورد. بنابراین میزان حذف مواد فرار (\bar{M}_w) را افزایش می دهد. فیلم نازک روی جداره اکسترودر که حداقل به صورت جزئی تجدید می شود، سهم قابل ملاحظه ای در فرآیند (\bar{M}_w) دارد.

در این مقاله بررسی جامعی در مورد اثر ماهیت چند چهره و منحصر به فرد پلی مرها در انتخاب مکانیزمهای خاص برای مراحل مقدماتی عملیات فرآیندی پلی مرها ارائه شد.

در شماره های آینده مباحث جابه جایی ذرات جامد، ذوب، نرم شدن و جامد شدن پلی مرها، و تحت فشار قرار دادن و پمپ کردن پلی مرها، همزدگی، حذف مواد فرار و فرآیندهای واکنش دار مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

