ساز و کار تاثیر گذاری واکس پلی اتیلن در فراورش فرمولاسیون های پلیمری

محمد میلاد عبدالهی[1*]، احسان صباغ هرندی[2]، احمد رضا شفیعی زادگان اصفهان[3]

۱- کارشناس تحقیقات، شرکت مانا شیمی آریا پیوند سپاهان (miladab1353@gmail.com)

۲- مدیر عامل، شرکت مانا شیمی آریا پیوند سپاهان (e.sabbagh.h@hotmail.com)

۳- عضو هیأت علمی دانشگاه صنعتی اصفهان (shafieizadegan@cc.iut.ac.ir)

چکیده

واکس های پلی اتلینی به منظور بهبود پراکنش ذرات پرکننده و رنگدانه به طور گسترده در تولید مسترچ ها و کامپاندهای پلیمری استفاده می شود. تنش سطحی پایین پلی اتیلن واکس باعث می شود یک پوشش واکس روی ذرات ایجاد شود. قرار گرفتن واکس در بین ذرات جامد به دلیل تغییر یافتن ماهیت فضای بین دو ذره، سبب می شود نیروی جاذبه بلند برد ون در والسی که به همدیگر وارد می کنند کمتر شود و لذا شکستن خوشه های آن ها با نیروی هیدوردینامیکی کمتری امکان پذیر شود. روان کننده ها در فرمولاسیون پلی وینیل کلراید سخت اهمیت ویژه ای دارند. روان کننده ها در صورتی که به شکل صحیح فرمول بندی شوند رفتار ذوب پلی وینیل کلراید را بهبود می بخشند و در نتیجه مصرف انرژی دستگاه شکل دهی را کاهش داده و موجب افزایش سرعت تولید می شوند. علاوه بر این، روان کننده ها می توانند باعث براقیت سطح محصول شوند، به عنوان عامل رهایش از قالب عمل کنند و از تجمع مواد و سوختگی در داخل ماردون جلوگیری کنند. در این مطالعه به نقش واکس های پلی اتیلنی در فرآیند شکل دهی پلیمر ها پرداخته شده است.

واژه های کلیدی: واکس پلی اتیلن، روان کننده، پلی وینیل کلراید، افزودنی

مقدمه

یکی از مهمترین افزودنی ها در صنعت پلیمر، واکس ها هستند. واکس ها برای طیف وسیعی از کاربردها به کار گرفته می شوند به عنوان مثال می توانند برای کنترل فرآیند شکل دهی یا بهبود خواص سطح به فرمولاسیون اضافه شوند. واکس ها از نظر منشا می توانند طبیعی مثل مونتان واکس و کارنوبا واکس و یا سنتزی باشند.

واکس های پلی اتیلنی از جمله واکس های سنتزی می باشند که بسته به ساختار مولکولی آنها و نحوه چینش مونومر ها می توانند باعث ایجاد خواص ویژه ای در فرآیند و محصول نهایی شوند. مهمترین مشخصات واکس های پلی اتیلنی عبارتند از دمای ذوب، ساختار بلورها، دمای بلورینگی، ویسکوزیته مذاب، قطبیت و فعالیت، سختی، براقیت، آب گریزی، چسبندگی، پایداری حرارتی و قابلیت تشکیل فیلم.

با بهینه سازی ساختار واکس پلی اتیلن و تنظیم ویژگی های بالا، می توان واکسی را تولید کرد که کارکردهای زیر را داشته باشد.

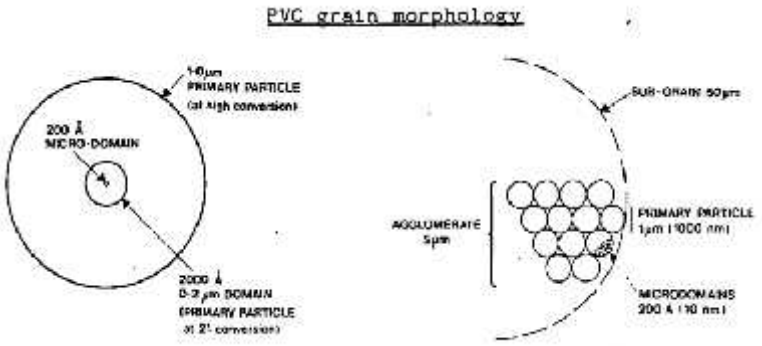
- **روان کننده:** با کاهش اصطکاک و بسته به قطبیت و سازگاری می تواند نقش روان کننده داخلی و خارجی را در حین فرآیند تامین کند.

- **عامل تر کننده و پراکنده ساز:** با پوشش دادن سطح رنگدانه و فیلر ها به پخش بهتر آن ها در ماتریس کمک می کند.
- **بهبود سطح محصول:** واکس پلی اتیلن به صورت یک فیلم نازک روی رنگ و پوشش ها تشکیل می شود و یک سطح صاف، آب گریز، براق و مقاوم در برابر مواد شیمیایی و خط و خش تشکیل می دهد.
- **عامل رهایش از قالب:** پلی اتیلن واکس یک لایه خنثی و غیر چسبنده روی قطعه تشکیل می دهد و جدایش از قالب را تسهیل می کند.
- **تنظیم ویسکوزیته:** با کاهش ویسکوزیته فرآیند پذیری را آسان می کند.
- **کنترل رئولوژی:** برای تنظیم رئولوژی در رنگ ها و پالیش ها استفاده می شود.

دو عملکرد اول یعنی روان کنندگی و پخش کنندگی واکس مقصود این مطالعه است. روان کننده ها در شکل دهی قطعات سخت PVC از اهمیت ویژه ای برخوردارند. در بخش ابتدایی نقش واکس های پلی اتیلن در فرمولاسیون PVC سخت بررسی شده است و سپس از دیدگاه شیمی فیزیکی عملکرد پخش کنندگی واکس ها در پلیمرها مطالعه شده است.

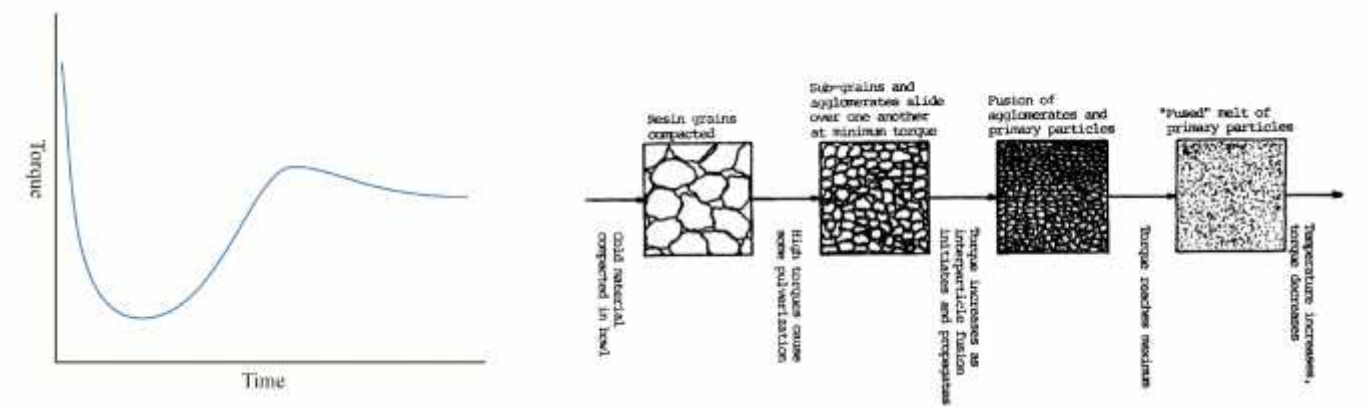
واکس پلی اتیلن در PVC

قبل از بررسی عملکرد واکس در PVC، لازم است مکانیزم ذوب PVC شناخته شود. فرآیند ذوب PVC متفاوت با سایر پلیمر ها است. پودر PVC ذوب نشده تشکیل شده از دانه هایی (ذرات ثانوی) با اندازه ۱۰۰ تا ۱۵۰ میکرون که با چشم غیر مسلح مشاهده می شوند. این دانه ها از تجمع میکروذرات (ذرات اولیه) که ۱ الی ۲ میکرون قطر دارند، تشکیل شده اند. میکروذرات به صورت متراکم نیستند و لذا دانه ها ساختار متخلخل دارند. علاوه بر این، هر میکروذره از تجمع چندین ساختار کوچکتر به نام نودول (Nodule) ساخته شده است. اندازه نودول ها بین ۲۰-۱۰ نانومتر است[1–3]. (شکل۱). برای دست یابی به خواص مکانیکی خوب، مرزهای دانه ها باید از بین بروند و میکروذرات به صورت متراکم کنار هم قرار گیرند. در دمای کمتر از ۱۹۰ درجه سانتیگراد دانه ها به میکروذرات شکسته می شوند. هنگامی که دما از ۱۹۰ درجه فراتر رود، میکروذرات به نودول ها شکسته می شود و مرزها از بین می روند. به این فرآیند ذوب یا ژل شدن PVC می گویند[2]. بنابراین مذاب خالص PVC وجود ندارد بلکه جریانی از ذرات اولیه وجود دارد.



شکل ۱مورفولوژی ذرات PVC

شکل ۲ گشتاور دستگاه مخلوط کن داخلی را برای ذوب PVC به همراه مورفولوژی آن در زمان های مختلف نشان می دهد. در ابتدا گشتاور بالا باعث شکست شدن دانه ها می شود. در مینیمم گشتاور دانه ها شکسته شده و روی هم سر می خورند. پس از گذشا مدتی مرزهای دانه ها از بین رفته و میکروذرات ذوب شده و گشتاور افزایش پیدا می کند. پس از مدتی گشتاور کاهش می یابد که می تواند به خاطر ذوب شدن کامل و افز ایش دما و کاهش ویسکوزیته باشد[4].

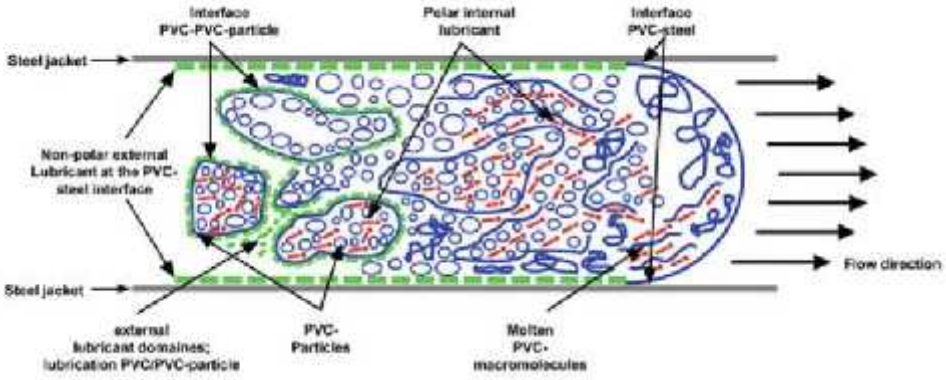


شکل ۲ نمودار گشتاور- زمان و مورفولوژی ذوب PVC در زمان های مختلف

با استفاده صحیح از روان کننده ها می توان رفتار ذوب PVC را در کنترل خود قرار داد و نمودار گشتاور شکل ۲ را تغییر داد. اما پاسخ به این سوال که نمودار گشتاور زمان را چگونه باید تنظیم کرد بسته به فرآیند شکل دهی و محصول دارد. برای مثال وقتی از دای با نسبت فشردگی کم استفاده شود مواد قبل از رسیدن به دای باید کامل ذوب شده باشد ولی هنگامی که از دای با نسبت فشردگی بالا استفاده شود نیازی به درجه ذوب بالا قبل از دای نیست. همچنین باید دقت داشت که همیشه درجه ذوب بالا به منزله خواص بالاتر نیست . برای مثال با افزایش دما ، درجه ژل شدن PVC افزایش می یابد اما از یک جایی به بعد چقرمگی و ضربه پذیری کم می شود[4].

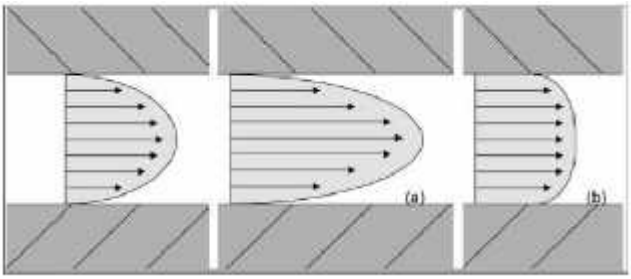
ویسکوزیته بالای PVC فرآیند پذیری آن را سخت می کند و استفاده از روان کننده ها در فرمولاسیون ضروری است. ویسکوزیته بالای PVC سبب می شود انرژی زیادی به منظور شکل دهی آن مصرف شود و همچنین ویسکوزیته بالای آن باعث چسبیدن به سطح فلزی می شود. روان کننده ها از بروز چنین مشکلاتی جلوگیری می کنند و همچنین پخش فیلر در آن را بهبود می دهند. به طور رایج روان کننده ها را به دو دسته داخلی و خارجی طبقه بندی کرده اند اما اکثر روان کننده ها می توانند هر دو نقش را تؤمان ایفا کنند. روان کننده های داخلی اصطکاک بین مولکولی را در حین ذوب کم می کنند و لذا ویسکزیته کاهش می یابد و شکل دهر راحت تر می شود. روان کننده داخلی تاثیر کمی بر زمان ذوب دارد و ممکن است قابل حل در PVC باشد. مقدار کمی از نرم کننده ها مثل دی اوکتیل فتالات می تواند به عنوان روان کننده داخلی محسوب شود. این نوع روان کننده ها خاصیت جدایش از سطح خوبی ندارند و باعث نرم شدگی و کاهش دمای انتقال شیشه ای می شوند. روان کننده های داخلی معمولا دارای گروه های قطبی هستند و سازگاری بیشتری با PVC دارند.

روان کننده های خارجی اصطکاک بین سطح داغ فلز و مذاب را کاهش می دهد و باعث می شود مذاب راحت تر از اکسترودر خارج شود. استفاده از روان کننده های خارجی به تنهایی، ذوب را به تاخیر می اندازد و تاثیری بر دمای انتقال شیشه ای و ویسکوزیته ندارند. طبق این دسته بندی الکل های چرب، استئارات فلزی و استر ها روان کننده داخلی و واکس پارافینی، پلی اتیلنی و روغن های معدنی روان کننده خارجی محسوب می شوند. شکل ۳ و ۴ نحوه اثر گذاری واکس بر رفتار مذاب PVC را نشان می دهد [5]. روان کننده داخلی با کاهش اصطکاک درون ذرات PVC، انتقال تنش را به داخل مذاب راحت تر می کند و باعث



شکل ۳ عملکرد روان کننده داخلی و روان کننده خارجی در ذوب PVC

می شود پروفایل سرعت مذاب تیز تر شود ، در قسمت دیواره ها سرعت کمتر است و این باعث می شود که مواد در کنار دیـواره بـا سرعت کمتری حرکت کند و این امر سبب سوختگی در دیواره می شود. روان کننده خارجی، با کاهش اصطکاک روی سطح فلـز و دیواره، باعث لغزندگی روی دیواره و حرکت قطعه ای[1]مذاب می گردد. این موضوع می تواند تنش وارد به مذاب را کم کنـد و روی زمان ژل شدن پی وی سی تاثیر گذار باشد.

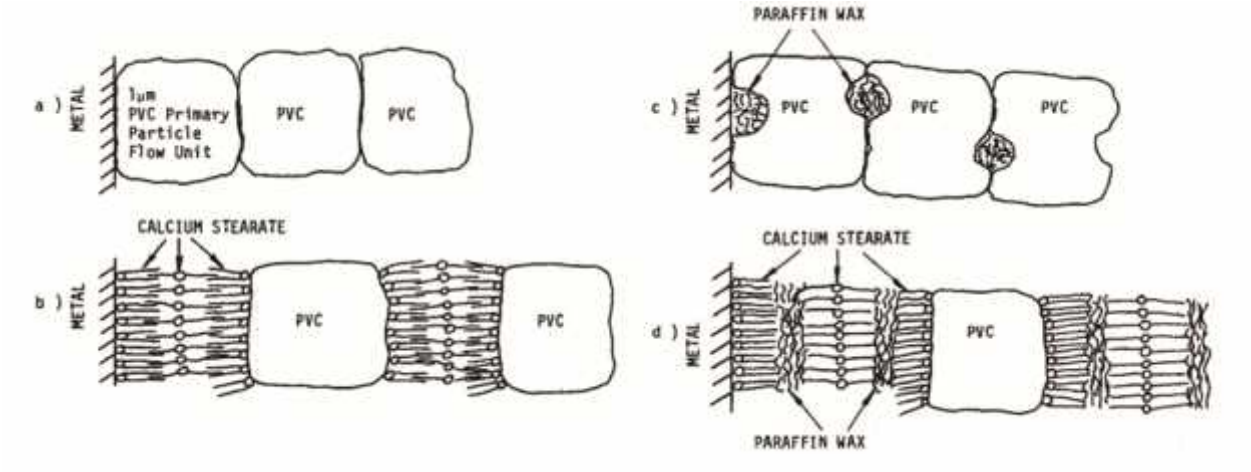


شکل ٤ اثر روان کننده داخلی و خارجی بر حرکت مذاب، (a) روان کننده داخلی، (b) روان کننده خارجی

این نوع دسته بندی روان کننده ها ابتدایی است و همیشه صادق نیست. به عنوان مثال گزارش شده کلسیم اسـتئارات عملکـرد آن بیشتر به سمت روان کننده خارجی است اما ذوب را تسریع می کند و ویسکوزیته را افزایش می دهد در حـالی کـه بـر اسـاس دسته بندی گفته شده کلسیم استئارات روان کننده داخلی است. همچنین پارافین واکـس کـه یـک روان کننـده خـارجی اسـت ، چسبندگی به سطح فلز را بهتر نکرده در حالی که کلسیم استئارات خاصیت رهایش از قالب را بهتر می کند[6].

سامرز[7] برای توجیه رفتار روان کننده ها پیشنهاد داد به جای تقسیم بندی روان کننده داخلی و خارجی، به روان کننـده هـا از دیدگاه عوامل فعال سطحی نگاه کرد. عوامل فعال سطحی معمولا یک سر قطبی دارند که به مواد قطبـی مـی چسـبند و سـر غیـر قطبی آن تمایل به مواد غیر قطبی دارد. همچنین بر همکنش های قطبی قوی تر از غیر قطبی است. رابینویچ و همکاران [6] مشاهده کردند استفاده همزمان از کلسیم استئارات و پارافین واکس اثر هم افزایی روی فرآیند پذیری PVC دارد. این دو روان کننده اگر با

[1] Plug flow



شکل ۵مکانیزم ژل شدن PVC a) بدون روان کننده، b) در حضور کلسیم استئارات، c) با پارافین واکس d) در حضور کلسیم استئارات و پارافین واکس

هم در فرمولاسیون به کار روند، گشتاور دستگاه را کاهش داد و مصرف انرژی دستگاه کم می شود. شکست مذاب کمتر شده و در نتیجه چقرمگی افزایش می یابد.

مکانیزم روان کنندگی بر اساس عوامل فعال سطحی در شکل ۵ نشان داده شده است[6] اگر روان کننده وجود نداشته باشد، هنگامی که ذرات میکرومتری و بلور های آن شروع به ذوب شدن کنند، زنجیرها در میان مرزهای ذرات میکرونی داخل یکدیگر نفوذ کرده و مرزها را از بین می برند. زنجیر PVC قطبی است و تمایل دارد به سطح فلزی دستگاه بچسبد (شکل ۵-الف)

کلسیم استئارات یک نمک فلزی با گروه قطبی CaOOC و یک زنجیر هیدورکربن ۱۶ کربنه است. اگر کلسیم استئارات به PVC اضافه شود، سر قطبی آن با سطح فلز و میکروذرات PVC جاذبه ایجاد می کند و زنجیر هیدروکربن نقش روان کنندگی ایجاد کرده و بین PVC و فلز فاصله ایجاد می کند و خاصیت لغزندگی به سطح می دهد. همچنین گروه های قطبی کلسیم استئارات به یکدیگر می چسبند و یک لایه ویسکوز تشکیل می دهند. (شکل ۵-ب) هنگامی که کلسیم استئارات در بین ذرات اولیه قرار گیرد، ذرات اولیه را به هم متصل نگه می داردو انتقال نیروی برشی بهتر انجام می شود و در نتیجه به عنوان بهبود دهنده ذوب عمل می کند. کلسیم استئارات می تواند باعث افزایش گشتاور دستگاه و ویسکوزیته در مراحل ابتدایی شود.

هنگامی که از پارافین واکس غیر قطبی استفاده شد، به خوبی نمی تواند سطح قطبی فلز را پوشش دهد و لذا PVC به سطح فلز می چسبد (شکل ۵-پ). اما اگر از پارافین واکس و کلسیم استئارات همزمان استفاده شود بر همکنش ضعیف پارافین و هیدروکربن کلسیم استئارات سبب می شود که یک فیلم متحرک و لغزنده بین لایه های کلسیم استئارات در بین ذرات اولیه PVC و در بین PVC و سطح فلز قرار گرفته اند، ایجاد شود (شکل ۵-ت) این مکانیسم دلیل اثر هم افزایی این دو روان کننده است که هم ذوب را بهبود می بخشد و هم ویسکوزیته را پایین می آورد و هم حرکت مذاب در داخل دستگاه را راحت می کند و خاصیت رهایش از سطح بهتری ایجاد می کند. طبق این مکانیزم هر افزودنی که باعث سر خوردن ذرات اولیه روی هم شود، ذوب را به تاخیر می اندازد و اگر باعث چسبیدن آنها شود ذوب را تسریع می کند[8].

با این مکانیزم می توان عملکرد واکس های پلی اتیلن را نیز تفسیر کرد با این تفاوت که واکس های پلی اتیلنی قدرت مانور بیشتری در نقش روان کنندگی نسبت به پارافین واکس و کلسیم استئارات دارند. برای مثال با افزایش عدد اسیدی واکس قطبی پلی اتیلن، می توان تعداد گروه های قطبی را افزایش داد و لذا شبکه ای قوی تر بین ذرات اولیه ایجاد کرد که سبب تسریع ذوب می شود. همچنین با تغییر وزن مولکولی میتوان کنترل بهتری روی ویسکوزیته داشت.

چن و همکاران[1] مشاهده کردند واکس اکسید پلی اتیلن هنگامی که بیشتر از phr ۱ استفاده شود ذوب را تسریع می کند. استفده همزمان واکس اکسید و پلی اتیلن کلرینه شده اثر هم افزایی بر ذوب PVC دارد و زمان ذوب را از ۱۰۰ ثانیه به ۳۰ ثانیه کاهش داد.

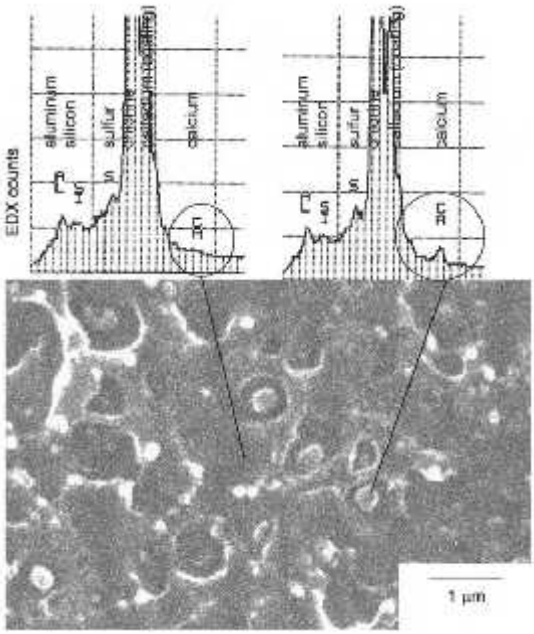
واکس اکسید پلی اتیلن به خاطر گروه های قطبی، سازگاری جزئی با PVC دارد و باعث افزایش فشار اکسترودر و انرژی مصرفی دستگاه می شوند چون که به ژل شدن کمک می کند و علاوه بر این، تاثیر مثبت بر براقیت محصول نهایی دارد[2]. هر چه ویسکوزیته و عدد اسیدی واکس قطبی افزایش یابد گشتاور دستگاه نیز بیشتر می شود [2]. با افزایش عدد اسیدی، بر همکنش بین واکس و ذرات اولیه قوی تر شده و با افزایش گروه خوردگی، شبکه بین ذرات اولیه محکم تر شده و لذا انتقال تنش و حرارت بهبود یافته و ذوب شدن سریع تر اتفاق می افتد[8].

واکس های غیر قطبی به دلیل ایجاد فاصله بین سطح فلز و تشکیل لایه لغزنده، انتقال حرارت و تنش را دچار مشکل می کند و باعث تاخیر در ژل شدن می شود. این نوع واکس در ترکیب با واکس های قطبی نقش روان کنندگی خارجی را ایفا کرده و حرکت مذاب را تسریع می کند و لذ مصرف انرژی دستگاه کم شده و خروج مواد از قالب را حت تر صورت می گیرد.[2]

گرچه روان کننده ها فرآیند پذیری PVC را آسان می کند اما اگر در ساخت فرمولاسیون آنها دقت نشود می توانند اثرت سوء داشته باشند. علاوه بر انتقال حرارت از دیواره های داغ اکسترودر، قسمت اعظم انرژی لازم برای ذوب PVC از طریق نیروهای مکانیکی تامین می شود [8] نیروهای هیدرودینامیکی وارد بر مذاب به خاطر وجود اصطکاک و ویسکوزیته بالا، گرمای لازم برای ذوب را ایجاد می کنند. در صورتی که از واکس پلی اتیلن بیش از نیاز استفاده شود ، چون ویکسوزته آن پایین است باعث سر خوردن ذرات PVC می شود و تامین گرما از نیروهای مکانیکی را کاهش می دهد و سبب شده PVC به صورت ژل نشده از دستگاه خارج شود. روان کننده هایی که سازگاری خوبی با PVC دارند سبب نرم شدگی محصول نهایی می شوند.

دمای PVC وقتی به بالاتر از ۱۷۷ درجه سانتیگراد می رسد، نقص ها و بلور های کوچک آن ذوب شده و به زنجیر های PVC اجازه نفوذ در بین ذرات اولیه را می دهد [6]. در صورتی که مقدار روان کننده بالا باشد، فیلم روان کننده که بین ذرات اولیه PVC قرار گرفته ضخیم است و نفوذ زنجیرهای PVC در بین ذرات اولیه سخت تر می شود و لذا تاخیر در ذوب ایجاد می شود.با افزایش دما در طول اکسترودر، تحرک پذیری زنجیر ها افزایش می یابد، ذرات اولیه داخل هم نفوذ کرده و سطح آنها ناپدید می شود. در این مرحله سطح ذرات ۹۹,۹٪ کاهش یافته و مساله که مطرح می شود این است که روان کننده ها که در سطح قرار داشتند کجا رفته اند!

در مراحل ابتدایی ذوب (۱۷۷ درجه سانتیگراد) مورفولوژی روان کننده هایی چون کلسیم استئارات و واکس اکسید، به صورت فاز پیوسته است اما با افزایش دما به بالای ۲۰۰ درجه سانتیگراد مرزها از بین رفته و PVC تبدیل به فاز پیسوته شده. بسته به



شکل ٦مورفولوژی قطره ای کلسیم استئارات پس از ذوب کامل PVC

ماهیت و رئولوژی روان کننده ها، مورفولوژی فاز گسسته روان کننده می تواند به صورت قطره، رشته یا ورق باشد. شکل ۶ سطح شکست PVC که در دمای ۲۰۱ درجه سانتیگراد شکل دهی شده را نشان می دهد [7]. کلسیم استئارات به صورت قطرات گسسته در فاز پیوسته PVC قرار گرفته است. این نقاط ، نقص در ساختار محسوب می شود و باعث افت خواص نهایی محصول می گردد. در صورتی که روان کننده مثل واکس پارافینی وسیکوزیته پایین داشته باشد شکست آن به قطره سخت است و تمایل به تشکیل فیلم یا رشته دارد. این فیلم ها یا رشته ها بسته به مقدار روان کننده به کار رفته می توانند با هم ادغام کنند و ضخیم تر شود. در نتیجه ایجاد گره خوردگی در میان فیلم روان کننده سخت می شود و در مرز روان کننده و PVC شکست مذاب اتفاق می افتد. یکی از دلایل افت خواص با افزایش دمای مذاب و میزان ژل شدن می تواند نقص هایی باشد که روان کننده در دمای بالا ایجاد می کنند.

یکی دیگر از اثرات منفی واکس های پلی اتیلنی، پدیده اندود شده[1] است. اندود شدن به تشکیل رسوبات ناخواسته بر روی سطح فلزی دستگاه شکل دهی تحت تاثیر روان کننده ها و استابیلایزر ها گفته می شود. اندود شدن باعث آلودگی محصول نهایی شده و تمیزن کردن دستگاه زمان بر و نیازمند متوقف کرده خط تولید است.

دلیل اندود شدن به خوبی شناخته شده نیست اما فرمولاسیون و شرایط فرآیند به شدت روی آن تاثیر گذار است[5]. ترکیبات اندود شده عمدتا شامل فلزات است که داخل استابیلایزر وجود داشته و مواد آلی که از روان کننده ها نشأت می گیرد [9]. شناخته شده ترین مکانیزم برای اندود شدن توسط لیپولت مطرح شده است[5,9,10]. روان کننده ها که بیشتر ترکیبات هیدروکربنی هستند افزودنی های غیر آلی و استابیلایزر را در خود حل می کنند. وقتی دمای مذاب به ۱۷۵ درجه سانتیگراد می رسد، کلسیم استئارات در مخلوط هیدروکربن-استابیلایزر حل می شود و کمپلکس تشکیل می دهد. این کمپلکس تمایل به جذب روی افزودنی های غیر آلی دارد تا آنها را غیر قطبی کند. وقتی این کمپلکس استابیلایزر-هیدروکربن-کلسیم استئارات به ناحیه افت فشار[2] اکسترودر می رسد، دمای آن به زیر ۱۷۵ درجه سانتیگراد افت پیدا می کند و باعث رسوب دادن کمپلکس شده. کمپلکس بر روی سطح فلزی رسوب داده و مستعد برای رسوب دهی سایر مواد غیر آلی است.

یکی از دلایل اندود شدن مهاجرت واکس از داخل PVC به سطح است زیرا در حین مهاجرت به سطح، افزودنی های غیر آلی را نیز با خود به سطح می آورد. هرچه میزان واکس بیشتر باشد مهاجرت سطح بیشتر است و در نتیجه مقدار اندود شدن افزایش می یابد. هر چه واکس قطبی تر و ویسکوز تر باشد مهاجرت آن به سطح سخت تر است و انتظار می رود مقدار اندود شدن کاهش یابد اما این مسأله به تنهایی صحیح نیست. وارشنی و همکاران [10] مشاهده کردند واکس قطبی به تنهایی اگر در فرمولاسیون PVC به کار رود، میزان اندود شدن آن بیشتر از واکس غیر قطبی تنها است. واکس قطبی دیر تر مهاجرت به سطح انجام داده و خاصیت لغزندگی به دیواره نمی دهد چون گروه های قطبی آن تمایل به چسبندگی به دیواره دارند و هنگامی که در نواحی انتهایی اکسترودر به سطح مهاجرت می کنند باعث چسبندگی به سطح فلز و اندود شدن می شود. اگر از واکس های غیر قطبی با دمای ذوب پایین استفاده شود در همان ابتدای مارپیچ دستگاه، به سطح مهاجرت کرده و سریعا بر روی سطح فلزی دستگاه گسترش می یابد. واکس غیر قطبی به دلیل تشکیل فیلم متحرک روی سطح، خاصیت لغزندگی به سطک می دهد و مانع از تجمع رسوبات می گردد.

بنابراین استفاده همزمان از واکس غیر قطبی با دمای ذوب پایین و واکس قطبی می تواند اثر هم افزایی بر اندود شدن داشته باشد به این صورت که واکس غیر قطبی سریعا در اکسترودر فعال شده و یکی لایه لغزنده روی سطح فلز ایجاد می کند. همچنین واکس قطبی مهاجرت به سطح را کند کرده و در صورتی که به سطح مهاجرت کند به دلیل وجود فیلم لغزنده نمی تواند تشکیل رسود ب دهد و از اندود شدن جلوگیری می کند.

[1] Plate-Out
[2] Decompression zone

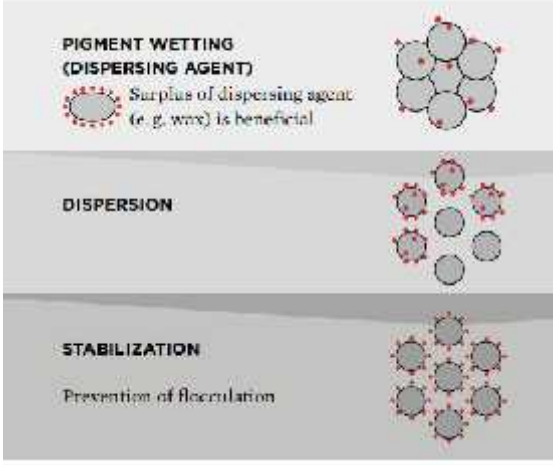
واکس پلی اتیلن در مستربچ و کامپاند

یکی از عوامل مهم تاثیر گذار بر خواص نهایی محصول، امتزاج پذیری مواد به کار رفته در فرمولاسیون است. به طور کلی می توان گفت اکثر پلیمر ها در یکدیگر نامحلول اند. تا کنون مطالعات زیادی در خصوص امتزاج پذیری آلیاژهای پلی اتیلن انجام شده است[11,12] . تعداد شاخه های جانبی روی زنجیر اصلی پلی اتیلن مهمترین اثر را بر روی امتزاج پذیری آلیاژ های پلی اتیلنی دارد. برای مثال آلیاژ HDPE/LLDPE هم در فاز بلور و هم در فاز آمورف محلول اند. اما متوسط تعداد شاخه ها هر چه بیشتر باشد این امتزاج پذیری را تحت تاثیر قرار می دهد. گزارش شده است اگر تعداد شاخه های LLDPE به ازای ۱۰۰۰ کربن زنجیر اصلی کمتر از ۲۰ باشد در HDPE محلول است و اگر تعداد شاخه از ۳۰ عدد تجاوز کند، دو فاز می شود. بر خلاف تعدا شاخه، طول شاخه ها اثر کمتری دارد. شاخه ها باعث می شوند ضخامت لاملاها[1] کمتر شد و نقطه ذوب را کاهش می دهد. همچنین وزن مولکولی HDPE هر چه کمتر باشد امتزاج پذیری بهتر است. آلیاژ LDPE/LLDPE در هر ۲ فاز بلور و آمورف امتزاج ناپذیر اند. در مورد امتزاج پذیری HDPE/LDPE اتفاق نظر وجود ندارد. برخی آن را تک فاز و برخی امتزاج ناپذیر گزارش کرده اند.

واکس های پلی اتیلنی شامل طیف وسیعی از وزن مولکولی و درجه شاخه ای هستند. در صورتی که بخواهیم امتزاج پذیری با پلی اتیلن داشته باشد بهتر است از واکس استفاده شود که دمای بلورنگی و درجه شاخه ای نزدیک به ماتریس پلی اتیلن داشته باشد. معمولا برای واکس های تجاری، میزان شاخه ای بودن گزارش نمی شود اما می توان با مقایسه دانسیته و دمای ذوب، میزان بلورینگی و در نتیجه میزان شاخه ای بودن را مقایسه کرد.

پلی اتیلن واکس به دلیل ماهیت اولفینی که دارد سازگاری آن با پلی اولفین ها خوب است اگرچه ممکن است نامحلول باشد پلی اتیلن واکس را می توان به عنوان عامل تر کننده و پخش کننده فیلر و رنگدانه در مستربچ ها و کامپاند های اولفینی به کار برد.

پخش رنگدانه در ماتریس شامل ۳ مرحله تر شوندگی[2]، پراکنش [3] و پایداری[4] است. (شکل ۷)



شکل ۷ مراحل مختلف پخش

مهمترین مرحله برای پراکنش خوب رنگدانه، تر شدن سطح خوشه ها و ذرات اولیه است. تشکیل یک لایه واکس روی ذرات باعث می شود فضای بین ذرات عوض شده، ثابت دی الکتریک تغییر یافته و در نهایت نیروهای جاذبه بلند بردی که ذرات به هم

[1] Lamella
[2] Wetting
[3] Dispersing
[4] Stabilizing

وارد می کنند کاهش یافته و نتیجه آن شکست آسان تر خوشه ها است. معادله زیر نیروی بلند بردی که دو ذره کروی به هم وارد می کنند را نشان می دهد. در این معادله A ثابت هاماکر، D فاصله دو ذره و R شعاع دو ذره است.

$$F = \frac{-A}{6D^2}\left(\frac{R_1R_2}{R_1R_2}\right)$$

هنگامی که یک سیال (۳) بین دو ذره (۱) قرار گیرد، ثابت هاماکر از فرمول زیر به دست می آید:

$$A_{131} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}\right)^2$$

با پوشش دادن واکس روی رنگدانه ها مقدار ثابت A تغییر می کند و از مقدار نیرو کاسته می شود.

ضریب پخش شوندگی (spreading coefficient) تمایل پخش شدن مایع ۱ روی سطح مایع یا جامد ۲ را اندازه گیری می کند. ضریب پخش شوندگی از تفاوت کار چسبندگی (adhesion) $W_{1,2}$ و کار چسبی (cohesion) $W_{1,1}$ بدست می آید.

$$S = W_{1,2} - W_{1,1}$$

این ضریب می تواند از تنش سطحی $\gamma 1$ و $\gamma 2$ و تنش بین سطحی $\gamma 1,2$ نیز محاسبه می شود.

$$S = \gamma_2 - (\gamma_1 + \gamma_{1,2})$$

اگر S مثبت باشد مایع ۱ روی سطح ۲ پخش می شود و اگر منفی باشد سطح۲ توسط مایع ۱ خیس نمی شود.

تنش ین سطحی از فرمول زیر بدست می آید:

$$\gamma_{1,2} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}$$

از دو معادله فوق داریم:

$$S = 2\left(\sqrt{\gamma_1^d \gamma_1^d} - \gamma_1\right)$$

از دو معادله فوق می توان نتیجه گرفت که هر چه تنش سطحی عامل تر کننده کمتر باشد، قابلیت تر کنندگی آن بیشتر است. واکس های پلی اتیلن انرژی سطحی کمتری دارند (۳۵ mN/m) از این منظر مطلوب اند.

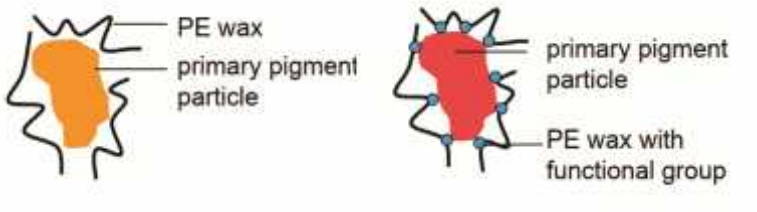
معادله بالا نشان می دهد که واکس های پلی اتیلنی قابلیت خیس کردن سطح را دارند اما لازم است سرعت تر کردن سطح هم بالا باشد. سرعت نفوذ یک مایع در میان خوشه های ذرات جامد توسط معادله واشبرن محاسبه می شود.

$$V = \frac{dl}{dt} = \frac{r}{2l\eta}\gamma\cos\theta$$

در این معادله v سرعت نفوذ، l عمق نمود، t زمان، η ویسکوزیته مایع، r قطر سیلندر موینه که بین ذرات جامد است، γ تنش سطحی مایع و θ زاویه تماس مایع و فیلر است. بنابراین هر چه خوشه ها فشرده تر باشد r کمتر می شود و نفوذ دیرتر اتفاق می افتد. همچنین اگر ویسکوزیته واکس کم باشد سرعت خیس کردن سطح افزایش می یابد.

بعد از خیس شدن سطح نوبت به پخش کردن خوشه ها است. با نفوذ واکس در بین ذرات نیروی کمتری شکستن خوشه ها لازم است. شکستن با کمک نیروهای هیدوردینامیکی انجام می شود. همچنین واکس ویسکوزیته کامپاند را پایین می آورد و اجازه می دهد ماشین با شدت بیشتری مواد را اختلاط کند. کاهش ویسکوزیته در مستربچ مطلوب است چون معمولا ویکسوزیته مستربچ پایین تر از پلیمری است که قرار است رنگ شود زیرا ویسکوزیته پایین، پراکنش را بهتر می کند و رنگ یکنواخت حاصل می شود.

بعد از اینکه خوشه ها شکسته شد و ذرات اولیه به صورت منفرد در فضا پخش شد لازم است که این پخش پایدار شود. اگر پایدار نباشد بعد از خروج از اکسترودر یا در مراحل بعدی شکل دهی، ذرات با نیروهای بلند برد جاذبه ای که در بین خود دارند دوباره تشکیل خوشه می دهند.. این پایداری می تواند با ممانعت فضایی که واکس جذب شده روی سطح ایجاد می کند، تشکیل شود. اگر رنگدانه قطبی باشد و از واکس قطبی استفاده شود بر همکنش واکس و رنگدانه قوی تر می شوند و نیروی دافعه بین ذرات بهتر عمل می کند. شکل ۸ تفاوت واکس قطبی و غیر قطبی را در پوشش دادن رنگدانه نشان می دهد.



شکل ۸ برهمکنش واکس قطبی و واکس غیر قطبی با رنگدانه

برای نقش پایدارکنندگی وزن مولکولی بالا مطلوب است اما وزن مولکولی بالا همراه با افزایش ویسکوزیته است که کارکرد واکس در ۲ مرحله قبل را مختل می کند.

در صورتی که واکس به شکل درست و به میزان مناسب برای تولید مستربچ و کامپاند استفاده شود باعث می شود خوشه های رنگدانه به ذرات اصلی خود شکسته شوند و در نتیجه رنگ یکنواخت تری ایجاد می شود و برای دستیابی به شدت رنگ مشخص از مقدار کمتری رنگدانه استفاده می شود. قابلیت جریان پذیری مستربچ افزایش می یابد و احتمال شکست الیاف در نخ ریسی کاهش می یابد. گرفتگی فیلتر دستگاه کمتر می شود و فشار اکسترودر کاهش می یابد. همچنین با کاهش ویسکوزیته توسط واکس سرعت تولید افزایش پیدا می کند.

واکس اثر رهایش از قالب ایجاد می کند و براقیت سطح را افزایش می دهد و سطح را یکنواخت می کند و خاصیت آب گریزی به سطح می دهد.

نتیجه گیری

در این مطالعه اثر واکس پلی اتیلن بر PVC و مستر بچ و کامپاند بررسی شد. واکس پلی اتیلن قطبی و غیر قطبی به صورت هم زمان اثر هم افزایی بر مذاب PVC دارد. فرمولاسیون بهینه، زمان ژل را کاهش داده، اندود شدن را کم می کند و سطح نمونه را براق می کند. همچنین اثر ویسکوزیته و قطبیت بر روی عملکرد پخش پلی اتیلن واکس بررسی شد. هر چه وزن مولکولی کمتر باشد، به معنای این است که ویسکوزیته کمتر است و لذا سرعت نفوذ در داخل خوشه ها بیشتر است. وزن مولکول بالا، پایداری پخش را بهبود می بخشد. ماهیت غیر قطبی واکس سبب خاصیت تر کنندگی آن می شود، اما در آن سو قطبیت بیشتر باعث بر همکنش قوی تر با سطح فیلر و رنگدانه می شود.

مراجع

(1) Chen, C.; Mao, C.; Lo, Y. Study of Fusion Percolation Thresholds of Rigid PVC Compounds. **2001**, 3022–3029.
(2) Treffler, B. Impact of Lubricants on Processing Behaviour of U-PVC. **2005**, *34* (3), 143–148.
(3) Vashney, N. Lubrication Effects on Die Plateout in Leas Stabilised Rigid Poly(Vinyl Chloride) Extrusion. *Dotoral Thesis, Lougbrgh. Univ.* **2004**.
(4) Pedersen, T. C. Process and Material Considerations in the Industrial Application. **1984**, *6* (3).
(5) Coomas, S. Development and Evaluation of an Acrylic Lubricant for PVC Formulation. **2016**.
(6) Rabinovitch, E. B.; Lacatus, E.; Summers, J. W. The Lubrication Mechanism of Calcium

Stearate / Paraffin Wax Systems in PVC Compounds. **1984**, *6* (3).
(7) Summers, J. W. Lubrication Mechanism of Poly (Vinyl Chloride) Compounds : Changes Upon PVC Fusion (Gelation). **2005**.
(8) Berard, M.; C, D. D. E. L. L. Fusion Mechanism in Rigid PVC. **2002**, *8* (4), 246–250.
(9) Gilbert, M.; Varshney, N.; Soom, K. Van; Schiller, M. Plate-Out in PVC Extrusion . I . Analysis of Plate-Out. No. iv, 3–9.
(10) Neil Varshney, Marianne Gilber, Marc Walon, M. S. Plate-out in PVC Extrusion. II. Lubricant Effects on Teh Formation of Die Plate-out in Lead-Based Rigid PVC Formulation. *J. vinyl Addit. Technol.* **2012**, *18*, 209–215.
(11) Hussein, I. A. Influence of Composition Ditributon and Branch Content on the Miscibility of M-LLDPE and HDPE Blends; Rheological Investigation. *Marcomolecules* **2003**, *36*, 2024–2031.
(12) Liyan zhao, P. choi. A Review of the Miscibility of Polyethylene Blends. *Mater. Manuf. Process.* **2006**, *21*, 135–142.