



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

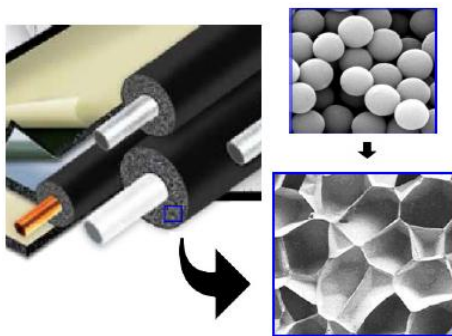
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ:
ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

Παραγωγή πολυμερικού αφρού

Εργοσκληρυνόμενα και θερμοσκληρυνόμενα
ιξωδοελαστικά ρευστά

Αλεξάνδρα Χριστιανάκη

Επιβλέπων: Αλέξανδρος Δ. Γκότσης



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
«ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ»

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΥ ΑΦΡΟΥ

Εργοσκληρυνόμενα και θερμοσκληρυνόμενα
ιξωδοελαστικά ρευστά

Αλεξάνδρα Χριστιανάκη

Διπλωματική διατριβή υποβληθήσα στα πλαίσια των απαιτήσεων για
την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης
στο πρόγραμμα

«ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ»

του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης

17 Οκτωβρίου, 2014

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Αλεξάνδρα Χριστιανάκη,
αρ. μητρώου: 2011040307

e-mail: alexchrist_86@hotmail.com

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:

1. Αλέξανδρος Δ. Γκότσης, αναπλ. καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης, επιβλέπων
2. Κωνσταντίνος Προβιδάκης, καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης
3. Μαρία Σταυρουλάκη, επικ. καθηγήτρια Πολυτεχνείου Κρήτης

Παρουσιάστηκε στην επιτροπή την Πέμπτη, 23 Οκτωβρίου, 2014

Εικόνα εξωφύλλου:

Εφαρμογή πολυμερικού αφρού στη μόνωση σωλήνων νερού θέρμανσης.

ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ:

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Κτήριο Επιστημών, Πανεπιστημιούπολη, Κουνουπιδιανά, 73100 Χανιά

τηλ. 2821037259

fax. 2821037672

e-mail: gotsis@science.tuc.gr

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Οι πολυμερικοί αφροί χρησιμοποιούνται σε μια ευρεία ποικιλία εφαρμογών λόγω του χαμηλού βάρους τους, της θερμικής μόνωσης όπως και των ιδιοτήτων απορρόφησης κραδασμών. Τα αφρώδη πολυμερή μπορούν να παραχθούν από θερμοπλαστικά πολυμερή, θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες ή βουλκανισμένα ελαστομερή. Στην περίπτωση των θερμοπλαστικών πολυμερών ο αφρισμός πραγματοποιείται σε τηγμένη κατάσταση του υλικού και η στερεοποίηση λαμβάνεται με ψύξη. Στην περίπτωση όμως των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών η στερεοποίηση γίνεται με αντίδραση πολυμερισμού/βουλκανισμού, λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα με την παραγωγή των φυσαλίδων του αφρού.

Η ενσωμάτωση των φυσαλίδων στο πολυμερές επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός «παράγοντα διόγκωσης». Δύο τύποι παραγόντων διόγκωσης που χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον σε θερμοπλαστικά ή θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή. Ο πρώτος τύπος περιλαμβάνει ένα αέριο, ή ένα πτητικό διαλύτη, ο οποίος ωθείται υπό υψηλή πίεση για να διαλυθεί μέσα στο υγρό υλικό. Κατά την ελάττωση της πίεσης, το αέριο εξέρχεται από το διάλυμα, αυτό απελευθερώνεται εντός του υλικού μέσω μιας διαδικασίας πυρήνωσης και ανάπτυξης με τη μορφή φυσαλίδων, και έτσι παράγεται αφρός. Ο δεύτερος τύπος χρησιμοποιεί τη χημική αποσύνθεση μιας εκρηκτικής ουσίας που έχει διασπαρεί στο υγρό. Αυτό συμβαίνει όταν η θερμοκρασία του μίγματος καθίσταται υψηλότερη από τη θερμοκρασία αποσύνθεσης του παράγοντα διόγκωσης. Τα προϊόντα της αποσύνθεσης είναι τα αέρια τα οποία σχηματίζουν τις φυσαλίδες στον αφρό. Υπάρχει επίσης η πιθανότητα ότι το αέριο μπορεί να παραχθεί από την αντίδραση πολυμερισμού, π.χ. ο ατμός του νερού κατά την διάρκεια της αντίδρασης πολυμερισμού συμπύκνωσης από πολυουρεθάνη.

Η ανάπτυξη της φυσαλίδας πρόκειται για μια ακτινική ροή του ιξωδοελαστικού ρευστού, μια εφελκυστική ροή. Η ιξωδοελαστικότητα των ρευστών προσδιορίζει τη σχέση μεταξύ των τάσεων και του ρυθμού παραμόρφωσης στη ροή, άρα και του ρυθμού ανάπτυξης της φυσαλίδας. Οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες προσδιορίζονται από τη μοριακή δομή του πολυμερικού ρευστού, δηλαδή από το βαθμό και τον τύπο της διακλάδωσης. Εάν μια αντίδραση σταυροδεσμών (cross-linking reaction) λαμβάνει επίσης χώρα, τότε η δομή θα εξελίσσεται με το χρόνο. Αυτή η εξέλιξη θα οδηγήσει σε αλλαγή της ιξωδοελαστικότητας άρα και του ρυθμού ανάπτυξης της φυσαλίδας.

Η πυκνότητα του παραγόμενου αφρού εξαρτάται από τον παράγοντα διόγκωσης, τον ρυθμό της αντίδρασης του βουλκανισμού, αν υπάρχει, το μέγεθος του κόκκου του παράγοντα διόγκωσης, το αρχικό φάσμα χαλάρωσης του πολυμερούς και τον αριθμό των διακλαδώσεων.

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της ανάπτυξης των φυσαλίδων μέσα σε ένα ιξωδοελαστικό πολυμερικό ρευστό και συγκεκριμένα σε εργοσκληρυνόμενο πολυμερές. Το υπολογιστικό μέρος χωρίζεται σε δύο φάσεις:

- Στην πρώτη φάση έγινε μελέτη της ανάπτυξης της φυσαλίδας αερίου στο αρχικό στάδιο της διαδικασίας του αφρισμού με διαφορετικές προσεγγίσεις οι οποίες έχουν να κάνουν με τον υπολογισμό του ιξώδους και την αλλαγή της ιξωδοελαστικότητας δηλαδή της εργοσκληρυνσης. Η αλλαγή της ιξωδοελαστικότητας εξαρτάται από τη μοριακή δομή του πολυμερούς και, ειδικότερα, από τον βαθμό και τον τύπο της διακλάδωσης του. Η ιξωδοελαστικότητα του πολυμερικού τήγματος και η επίδραση της διακλάδωσης υπολογίζεται στην παρούσα εργασία με την εφαρμογή της θεωρίας του Tsenoglou et al. [43] για το διακλαδισμένο πολυμερικό τήγμα με απλουστευμένο βέβαια (κατά προσέγ-

γιση) τρόπο. Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιείται ένα μαθηματικό μοντέλο ψευδο-σταθερής κατάστασης (quasi-steady state), όπου όλες οι σχετικές παράμετροι (συσσωρευμένη παραμόρφωση, ρυθμός παραμόρφωσης και ιξώδεις) υπολογίζονται στο τέλος κάθε χρονικού βήματος και χρησιμοποιούνται για το επόμενο και έτσι υπολογίζεται και η εργοσκληρυνόμενη συμπεριφορά του ιξώδους εφελκυσμού.

- Στην δεύτερη φάση έγινε μελέτη της ανάπτυξης της φυσαλίδας αερίου στο τελικό στάδιο του αφρισμού. Το μαθηματικό μοντέλο που χρησιμοποιήσαμε για τους υπολογισμούς μας υποθέτει ότι οι φυσαλίδες ίσου μεγέθους όταν έρθουν σε επαφή και ακουμπήσουν η μία την άλλη, έχουν μια μέγιστη ακτίνα και σχηματίζεται δομή FCC. Συνεχίζουν να αναπτύσσονται και λόγω παραμόρφωσης το σφαιρικό σχήμα της φυσαλίδας μετατρέπεται σε «κυβικό». Στο τέλος της διαδικασίας, ή όταν έχει ολοκληρωθεί ο βουλκανισμός (εάν υπάρχει), η ανάπτυξη των φυσαλίδων σταματάει.

Ο στόχος της μελέτης είναι να παράγει γνώση που μπορεί να εφαρμοστεί σε μια συνεχή διαδικασία για την κατασκευή του πολυμερικού δομικού αφρού που χρησιμοποιείται για τη θερμική μόνωση.

Περιεχόμενα

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΥΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΥΣ ΑΦΡΟΥΣ	7
1.1	ΒΑΣΙΚΕΣ ΠΡΟΥΠΟΘΕΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΑΦΡΩΝ ^[1]	7
2	ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΦΡΙΣΜΟΥ	15
2.1	ΔΟΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΥ ΑΦΡΟΥ	15
2.2	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΑΦΡΩΝ ^[9,10]	18
2.2.1	Μηχανικές Ιδιότητες αφρού	19
2.2.2	Θερμικές ιδιότητες αφρού ^[10]	20
2.3	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ^[1]	23
3	ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΑΦΡΟΥ	25
3.1	ΦΥΣΙΚΟΣ ΑΦΡΙΣΜΟΣ	25
3.1.1	Το αέριο ως φυσικός παράγοντας διόγκωσης	26
3.1.2	Υγρά και στερεά ως φυσικοί παράγοντες διόγκωσης	26
3.1.3	Παράγοντες πυρήνωσης (nucleating agents)	27
3.2	ΧΗΜΙΚΟΣ ΑΦΡΙΣΜΟΣ	27
3.2.1	Ενδόθερμοι και εξώθερμοι χημικοί παράγοντες διόγκωσης	29
3.2.2	Επιλογή χημικού παράγοντα διόγκωσης	30
3.3	ΔΙΟΓΚΟΥΜΕΝΑ ΜΙΚΡΟΣΦΑΙΡΙΔΙΑ	32
3.3.1	Υλικά και ιδιότητες ^[16]	32
3.3.2	Μέθοδοι επεξεργασίας με διογκούμενα μικροσφαιρίδια ^[16]	34
3.4	Θερμοσκληρυνόμενα και ελαστομερή	35
3.5	ΜΟΝΩΜΕΝΟΙ ΣΩΛΗΝΕΣ ΝΕΡΟΥ	36
4	ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΑΦΡΟΥ	39
4.1	ΣΥΝΤΟΜΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΡΕΟΛΟΓΙΑ ^[20]	39
4.1.1	Ιξώδες διάτμησης (shear viscosity) ^[21]	41
4.1.2	Εφελκυστικό ιξώδες (extensional viscosity) ^[20]	42
4.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΔΙΟΓΚΩΤΙΚΟΥ ΣΤΟ ΙΞΩΔΕΣ ^[23]	43
4.3	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΡΕΟΛΟΓΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ	45
5	ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΦΥΣΑΛΙΔΩΝ ΑΠΟ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟ ΑΕΡΙΟ	47
5.1	ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ	47
5.1.1	Μοντέλο ανάπτυξης μεμονωμένης φυσαλίδας (single bubble)	47
5.1.2	Μοντέλο κυψελίδας (cell model)	49
5.2	ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ	50
5.2.1	Η ροή του υγρού γύρω από την φυσαλίδα	51
5.2.2	Η πίεση στο εσωτερικό της φυσαλίδας	52

6	ΑΦΡΟΣ ΑΠΟ ΕΡΓΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΑ ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΑ	55
6.1	ΕΡΓΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	55
6.1.1	Θερμοπλαστικά βουλκανισμένα ελαστομερή (TPV) ^[44]	56
6.1.2	Διακλαδισμένες πολυολεφίνες (branched polyolefins) ^[22]	56
6.1.3	Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή: πολυουρεθάνη	57
6.2	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΦΡΟΥ	58
6.2.1	Αφρός από βουλκανισμένα ελαστομερή: ^[45]	58
6.2.2	Αφρός από διακλαδισμένες πολυολεφίνες: ^[46]	58
6.2.3	Αφρός από πολυουρεθάνη ^[47]	58
6.3	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΡΓΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	59
6.3.1	Ρεολογία	59
6.3.2	Αντοχή τήγματος (melt strength) ^[50]	60
6.3.3	Σημασία της ρεολογίας και της αντοχής τήγματος στην ποιότητα του αφρού	60
6.4	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΚΛΑΔΩΣΕΩΝ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ^[22,43,47]	61
6.4.1	Το μοντέλο του ελαστικού υγρού (rubberlike-liquid model) του Lodge με συνάρτηση απόσβεσης	61
6.4.2	Επίδραση του βαθμού διακλάδωσης σε διακλαδισμένα πολυμερή	64
7	ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΦΡΙΣΜΟΥ	67
7.1	ΝΕΥΤΩΝΕΙΑ ΡΕΥΣΤΑ	67
7.2	ΕΡΓΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΟ ΡΕΥΣΤΟ	70
7.2.1	Προσέγγιση GNF	71
7.2.2	2η Προσέγγιση: Ιξώδες εφελκυσμού σε ισοδιαξονική (equibiaxial) εφελκυστική ροή με συνάρτηση απόσβεσης	72
8	ΤΕΛΙΚΑ ΣΤΑΔΙΑ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ	81
8.1	ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΑΦΡΟΥ	81
8.2	ΤΕΛΙΚΑ ΣΤΑΔΙΑ	83
9	ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	87
A	ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ	93
A.1	Γενικευμένο Ιξωδοελαστικό Ρευστό	93
B	ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ	95
B.1	Καταστατική εξίσωση του Finger	95
B.2	Ελαστικό ρευστό του Lodge (1956):	96
C	ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΡΟΗΣ	97
C.1	Η συνάρτηση απόσβεσης (damping function)	97
D	ΛΙΓΑ ΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΓΛΩΣΣΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΙΣΜΟΥ MATLAB	99
D.1	Διαφορικές εξισώσεις στη MATLAB	99

DECLARATION

I hereby declare that the work presented here has been my independent work and has been performed during the course of my M.Sc. studies at the Department of Applied Sciences, Technical University of Crete, Chania.

All contributions drawn from external sources have been acknowledged with due reference to the literature.

ΔΗΛΩΣΗ

Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή είναι προϊόν ανεξάρτητης εργασίας μου που διεξήχθη κατά τις μεταπτυχιακές μου σπουδές στο Γενικό τμήμα του Πολυτεχνείου Κρήτης, στα Χανιά.

Για ό,τι δεδομένα ή πληροφορίες χρησιμοποίησα που προέρχονται από εξωτερικές πηγές έχουν δοθεί οι αρμόζουσες αναγνώσεις και αναφορές.

Αλεξάνδρα Χριστιανάκη

Ευχαριστίες

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες σε όσους συνέβαλαν στη εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας και συγκεκριμένα προς:

Τον επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Αλέξανδρο Γκότση, για την εμπιστοσύνη την οποία επέδειξε προς το πρόσωπο μου αναθέτοντάς μου την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής, όσο και για την πολύτιμη βοήθειά του κατά την υπολογιστική διαδικασία όπως και κατά τη συγγραφή της εργασίας.

Τον μεταπτυχιακό φοιτητή κ. Εμμανουήλ Ορφανουδάκη για την αμέριστη βοήθειά του κατά την υπολογιστική διαδικασία της εργασίας και συγκεκριμένα την βοήθεια του στις γνώσεις που μου παρείχε σχετικά με την χρήση του προγράμματος Matlab .

Η έρευνα για την επίδραση των διακλαδώσεων στη ρεολογία των πολυμερών και στην διεργασιμότητα των υλικών αυτών, μέρος της οποίας είναι και η παρούσα εργασία, υποστηρίζεται οικονομικά από την Ευρωπαϊκή Ένωση και το υπουργείο παιδείας μέσω του προγράμματος COVISCO του ΘΑΛΗΣ, επιχειρησιακό πρόγραμμα Εκπαίδευση και δια Βίου Μάθηση, ΕΣΠΑ.



ABSTRACT

Polymeric structural foams are used in a wide variety of applications due to their low weight, thermal insulation and sound- and shock-absorbing properties. Polymeric foams can be produced from thermoplastic, thermohardening or vulcanisable elastomers. In thermoplastic setting the foaming takes place in the molten state of the material and solidification is obtained by cooling. In thermosetting systems the solidification by polymerisation/vulcanisation reaction takes place simultaneously with the generation of the bubbles of the foam.

The incorporation of the bubbles in polymers is achieved by using a “foaming agent”. Two types of foaming agents are mostly used in thermoplastic or thermosetting/elastomeric polymers, the physical foaming agents and the chemical foaming agents.

The growth of the bubble involves radial flow in the surrounding viscoelastic fluid which is an extensional flow. The viscoelasticity of the fluid determines the relation between stresses and deformation rates in the flow, and, thus, the growth rate of the bubble. The viscoelastic properties are determined, in turn, by the molecular structure of the polymeric fluid, i.e. by the degree and type of branching. The density of the produced foam depends on the foaming agent, the rate of the vulcanisation reaction, if any, the foaming agent grain size, the initial relaxation spectrum of the polymer and the branching number. This is a study of the growth of bubbles within a viscoelastic polymeric fluid and particularly strain hardening polymeric fluid. The computational part is “divided” into two parts:

- At the first part, the study of (single) bubble growth takes place at the first stage of foaming with different approaches. These numerical approaches calculate the strain hardening behavior of elongational viscosity of a long-chain branched polymer. A quasi steady state approach is used, where all the relevant parameters (accumulated strain, strain rate and viscosity) are calculated at the end of each time step and used for the next.
- At the second part, the study of bubble growth takes place at the final stage of foaming. The numerical model which is presented assumes that the bubbles have already reached the FCC maximum packing of equal bubbles and continue growing by deforming into quasi cubic shapes. At the end of the process the growth of the bubbles stops.

The goal of this study is to generate knowledge that can be applied in a continuing process for the manufacturing of polymeric structural foam used for thermal insulation.

The main conclusions of this work were the following:

- Bubble growth in a strain hardening fluid is an equibiaxial elongational flow with

compression in a quasi-steady state. Melt strength and strain hardening are essential parameters in an elongational flow for foaming.

- One of the major reasons that strain hardening and enhanced melt strength are desired for branched PP is the possibility of using this polymer in the production of high-quality foam. High-quality foam is a low-density foam with small-sized bubbles and cells and narrow cell size distribution.
- The most spectacular change of the rheology of the PP melt on addition of long-chain branches occurs during elongational flow. Then the elongational viscosity of the melt becomes strain hardening. Strain hardening characterizes the increase of the number of branches per molecule.
- Parameters, such as relaxation time and relaxation modulus, of the polymer that is used for foaming influence the bubble growth in a strain hardening fluid.
- The density of the produced foam depends on the nature and the average grain size of the foaming agent, the rate of the vulcanisation reaction in cross-linking systems, the initial relaxation spectrum of the polymer and its initial branching structure.
- The evolution of the density in the foam is directly correlated to the bubble expansion. For a given foaming agent, the rate of this expansion is determined by the evolving viscoelasticity of the polymer and its ability for strain hardening. The model developed can describe these changes and be used to optimise the process by facilitating the proper choice for the values of all these parameters.
- The time allowed for foaming should have ended, or the pressure within the bubble should have decreased sufficiently, before the thickness of the membranes separating the deformed bubbles becomes too thin and the foam unusable. It is the task of the engineer to set the operating parameters of the process so that the growth stops, either by saturation or by quenching at the desired bubble size.
- The insulation ability of polymeric foams strongly depends on its density and the cell size. The smaller the size, the higher the insulation, partly because of the reduced radiation effects in the cell during heat transfer. Foams produced by strain hardening polymers have small cell size because of the increased viscosity by the long chain branches of the polymer, so they have high insulation ability.

Κεφάλαιο 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΥΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΥΣ ΑΦΡΟΥΣ

Τα πλαστικά υλικά με πορώδες > 50 % παράγονται με μια διεργασία που καλείται αφρισμός. Τόσο τα θερμοπλαστικά όσο και τα θερμοσκληρυνόμενα υλικά, μπορούν να παρασκευαστούν σαν αφρώδη, εάν εσωκλείσουμε στην μάζα τους πριν την κατεργασία ένα παράγοντα διόγκωσης ο οποίος με την θέρμανση διασπάται υπό έκλυση αερίου. Έτσι έχουμε την δημιουργία φυσαλίδων αερίου στην υγρή μάζα του πολυμερούς, οι οποίες άμα ψυχθούν παραμένουν σαν πόροι και παίρνουν μια σπογγώδη δομή. Το ίδιο φαινόμενο μπορεί να συμβεί και με την έγχυση φυσαλίδων ενός αδρανούς αερίου μέσα σε ένα λιωμένο υλικό. Μερικά από τα συνήθη αφρώδη πολυμερή είναι η πολυουρεθάνη, το καουτσούκ, το πολυστυρένιο και το πολυβινυλοχλωρίδιο κ.ά. [1]

1.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΠΡΟΥΠΟΘΕΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΑΦΡΩΝ ^[1]

Η ύλη διαχωρίζεται, γενικά, σε τρεις φάσεις: αέριο, υγρό και στερεό. Τα αέρια δεν έχουν καθορισμένο όγκο και σχήμα. Φυσικά ή τεχνητά συνυπάρχουν με τις άλλες δύο φάσεις και κάποια παραδείγματα που το αποδεικνύουν είναι το σφουγγάρι, ο φελλός, το αεροτζέλ και το κέικ. Στην πραγματικότητα, τα μόρια του αερίου είναι ικανά να διαχέονται στην υγρή και την στερεή φάση ώστε να δημιουργηθούν μίγματα. Ο πίνακας 1.1 παρουσιάζει μια σύνοψη των “τυπικών” διφασικών μιγμάτων αερίου/υγρού και αερίου/στερεού.

Η λέξη «αφρός» αναφέρεται σε ένα υλικό που αποτελείται από σφαιρικά αέρια εγκλείσματα διεσπαρμένα σε ένα πυκνό συνεχές μέσο. Ο Πίνακας 1.2 παρουσιάζει μερικά τυπικά φυσικά και τεχνητά αφρώδη προϊόντα, από την αφρώδη ελαφρόπετρα μέχρι τον αφρό στα μαξιλάρια στο κάθισμα του αυτοκινήτου.

Η διαδικασία αφρισμού συμβαίνει όταν τα ελεύθερα μόρια του αερίου μετατρέπονται σε σφαιρικές φυσαλίδες μέσα στη μήτρα. Αυτό συνήθως λαμβάνει χώρα όταν οι περιβάλλουσες συνθήκες αλλάζουν πολύ απότομα και η καινούργια ισορροπία δεν μπορεί να επιτευχθεί. Αυτό που συνήθως εμποδίζει την επίτευξη της ισορροπίας είναι η ανάγκη μεταφοράς μάζας, δηλαδή η διάχυση και η εξάτμιση. Ο αφρισμός μπορεί να θεωρηθεί ως μια μετάβαση από μια σταθερή ομογενή κατάσταση προς μία μετασταθή ή ασταθή ετερογενή κατάσταση. Στην περίπτωση του βρασμού, για παράδειγμα, υπερθερμαίνοντας το σταθερό υγρό διάλυμα δημιουργούνται φυσαλίδες

και συνυπάρχουν δύο φάσεις μέχρι το υγρό να εξαντληθεί για να σχηματιστεί μία ομογενοποιημένη κατάσταση ατμού.

Η συμπυκνωμένη φάση που περιβάλλει τις φυσαλίδες του αερίου μπορεί να ενισχυθεί περαιτέρω (π.χ., με ψύξη), για να διατηρήσει τις χρήσιμες επιδράσεις της στη δυναμική διαδικασία του αφρισμού και έτσι να παραχθούν σταθερά αφρώδη προϊόντα. Η διαδικασία της σκλήρυνσης πρέπει να προχωρήσει ταχύτερα από την συμπύκνωση της αέριας φάσης αλλιώς οι φυσαλίδες μπορεί να συρρικνωθούν και να επανέλθουν στην υγρή (μη αφρώδη) κατάσταση. Ο χρόνος της διεργασίας παίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Ο αφρισμός, λοιπόν, είναι μια διεργασία που μετατρέπει τον ασταθή αφρό σε ένα σταθερό και χρήσιμο προϊόν.

Η μεθοδολογία του αφρισμού συνήθως συνίσταται στην εισαγωγή μιας αέριας φάσης σε ένα τήγμα, οπότε δημιουργείται αφρός του αερίου, και στη συνέχεια στη στερεοποίηση του τήγματος πριν συμπυκνωθούν οι αέριες φυσαλίδες ή καταρρεύσουν ξανά στην υγρή κατάσταση. Οι φυσαλίδες παράγονται με σφαιρικό σχήμα επειδή η μορφή αυτή έχει τη χαμηλότερη επιφανειακή ενέργεια για ένα δεδομένο όγκο. Αυτή η μορφή, λοιπόν, είναι το ιδανικό σχήμα για την ασθενή (αέρια) φάση ώστε να διατηρηθεί μέσα στην πυκνή (υγρή ή στερεά) φάση. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1.1, το αέριο θεωρείται ότι είναι η αδύναμη φάση. Έτσι πρέπει να αντισταθμίσει τόσο την πίεση του υγρού που το περιβάλλει όσο και τη δύναμη, F , της επιφανειακής τάσης, προκειμένου να επιβιώσει υπό τη μορφή μιας φυσαλίδας. Έτσι:

$$P_B = P + F/A, \quad (1.1)$$

όπου, P_B , P , και A , υποδηλώνουν την πίεση της φυσαλίδας, την ευρύτερη πίεση και την επιφάνεια της φυσαλίδας, αντίστοιχα. Όταν η περιβάλλουσα φάση είναι σε υγρή κατάσταση η εξίσωση 1.1 γίνεται:

$$P_B = P + 2\sigma/R_B, \quad (1.2)$$

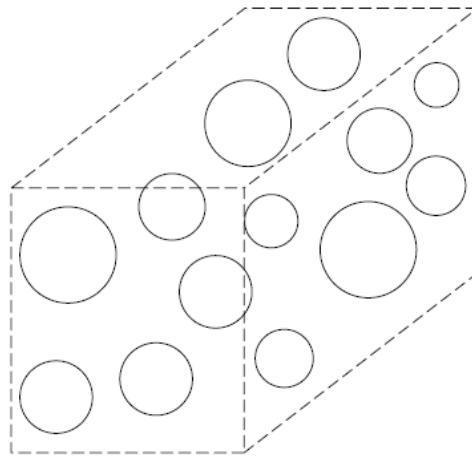
όπου σ και R_B αντιπροσωπεύουν την επιφανειακή τάση και την ακτίνα της φυσαλίδας, αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται σαφές στον πίνακα 1.3, υπάρχουν διάφορες δυνατότητες εισαγωγής εξωτερικών μορίων αερίου σε ένα δεδομένο όγκο που καταλαμβάνεται από ένα υγρό ή στερεό. Τα μόρια του αερίου είναι αρκετά μικρά ώστε να εδραιωθούν στις δομικές τρύπες του υγρού ή στερεού που το περιβάλλει και να σχηματίσει διάλυμα.

Ωστόσο, για μια φυσαλίδα που πρόκειται να παραχθεί, πρέπει να συγκεντρωθεί ένας επαρκής αριθμός των μορίων του αερίου, προκειμένου να ξεπεραστεί η αντίσταση της περιβάλλουσας μήτρας. Σε αυτό το πλαίσιο, μια σημαντική παράμετρος γνωστή ως η κρίσιμη ακτίνα φυσαλίδας, μπορεί να προσδιοριστεί σύμφωνα με την

Πίνακας 1.1: Διφασικά συστήματα αερίων

Φαινόμενο	Ορολογία
Φυσαλίδες αερίου στην κορυφή του υγρού	Αφρός
Φυσαλίδες αερίου διεσπαρμένες στο υγρό	Φυσαλίδες γαλακτώματος
Υγρές φυσαλίδες σε υγρό	Γαλάκτωμα
Υγρές φυσαλίδες σε στερεό	Γέλη (ζελέ)
Φυσαλίδες αερίου σε στερεό	Αφρός



Σχήμα 1.1: Φυσαλίδες αερίου σε πυκνό πλέγμα

ακόλουθη εξίσωση:

$$R_{cr} = 2\sigma / (P_B - P) \quad (1.3)$$

Ως εκ τούτου, εάν η ακτίνα της φυσαλίδας είναι μικρότερη από την κρίσιμη ακτίνα, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η δύναμη της επιφανειακής τάσης θα προκαλέσει τις συστάδες του αερίου να καταρρεύσουν. Σε μια κατάσταση τελικής ισορροπίας, η P_B θα πρέπει να είναι η ίδια όπως η P και, ως εκ τούτου, η R_{cr} γίνεται άπειρη. Αυτό δείχνει ότι ένα σφαιρικό σχήμα δεν θα μπορούσε να επιτευχθεί όταν το μέγεθος των φυσαλίδων είναι μικρότερο από την κρίσιμη ακτίνα η οποία τείνει στο άπειρο. Αλλά όταν δεν υπάρχει ισορροπία, το σύστημα θα περάσει από μια σειρά καταστάσεων μη ισορροπίας για να φτάσει σε μια άλλη ισορροπία, και σε αυτή τη διαδικασία, μπορεί να εμφανιστούν φυσαλίδες. Για παράδειγμα, όταν μία χαμηλότερη πίεση εφαρμόζεται ξαφνικά (δηλαδή, $P < P_B$) σε μία κατάσταση ισορροπίας, το αέριο βγαίνει από το διάλυμα και η εμφάνιση φυσαλίδων γίνεται ένας τρόπος για να αποκατασταθεί η καινούργια διφασική ισορροπία. Η εμφάνιση φυσαλίδων είναι ένας «επιθετικός» τρόπος για τη δημιουργία μιας σημαντικής έκτασης εσωτερικής επιφανείας, μέσω της οποίας γίνεται διάχυση, η οποία, με τη σειρά της, διαλύει τις ενεργητικές ανισότητες. Το δυναμικό αυτό φαινόμενο σε μια ασταθή κατάσταση είναι συχνό και η συνεχής παραγωγή φυσαλίδων (π.χ. στον βρασμό), ή η ανάπτυξη της φυσαλίδας (π.χ., στον

Πίνακας 1.2: «Κοινά» αφρώδη προϊόντα

Φυσικά:	Ελαφρόπετρα, κορμός δέντρου, ξύλο, φελλός,
Τρόφιμα:	Ποπ κορν, ζύμη από αλεύρι, δημητριακά
Πλαστικά:	μαξιλάρι καθίσματος, σωσίβια, μόνωση σκάφους
Εξοπλισμός αυτοκινήτου:	Υποβραχίονο, επένδυση, προφυλακτήρας
Αθλητικός εξοπλισμός:	Κράνος, επιγονατίδες, σανίδες του σερφ
Ιατρικός εξοπλισμός:	Ταινίες, υποστηρίγματα λαιμού

Πίνακας 1.3: Μέθοδοι για την εισαγωγή ενός αερίου σε υγρά και σε στερεά υλικά

- Διάλυση αερίου υπό πίεση σε ένα υγρό και στερεό
- Έγχυση αερίου σε τήγμα π.χ. χύτευση με έγχυση υποβοηθούμενη από έγχυση αερίου (gas-assisted injection moulding)
- Χημική αντίδραση ώστε να μετατραπεί το αέριο σε υγρό ή τήγμα
- Μερική αποσύνθεση του τηγμένου πολυμερούς
- Διείσδυση έγκλειστης αέριας φάσης πολυμερούς σε υγρό ή στερεό για περαιτέρω διόγκωση
- Αντίδραση με υγρό για σχηματισμό φυσαλίδων π.χ. όξινο ανθρακικό νάτριο σε νερό
- Διείσδυση αέρα μέσα σε υγρό για επεξεργασία σε υψηλή θερμοκρασία ή υψηλό κενό

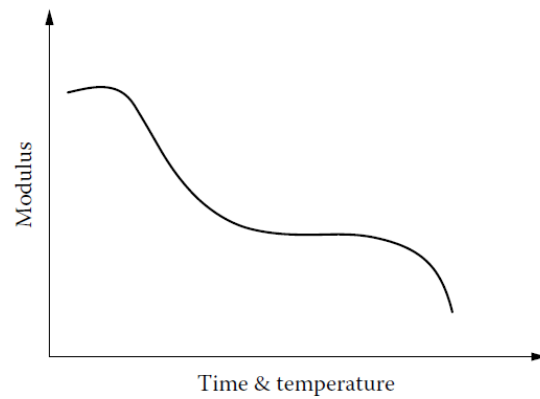
πολυμερικό αφρό) θα εμφανιστούν μέχρις ότου το σύστημα σταθεροποιηθεί. Σε κάθε περίπτωση, η δυναμική αυτή κατάσταση μπορεί να αξιοποιηθεί έγκαιρα για χρήσιμες εφαρμογές.

Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι, όταν η φυσαλίδα είναι πολύ μικρή σε μέγεθος, η πίεση στο εσωτερικό της είναι σχετικά υψηλή, προκειμένου να διατηρηθεί η δύναμη της επιφανειακής τάσης. Παρά το γεγονός ότι η δύναμη της άνωσης είναι χαμηλή λόγω του μικρού μεγέθους των φυσαλίδων, η υψηλή εσωτερική πίεση της φυσαλίδας καθιστά τη διαδικασία δημιουργίας αφρού εξαιρετικά ασταθή. Αυτές οι ασταθείς φυσαλίδες αυξάνουν σε μέγεθος, κάτι που μειώνει τη βαθμίδα της πίεσης στη διεπιφάνεια. Η κατάρρευση των τοιχωμάτων των φυσαλίδων θα ήταν αναπόφευκτη, όταν οι φυσαλίδες έρθουν σε επαφή, αλλά η λέπτυνση των τοιχωμάτων μέσω της απορροής υλικού γίνεται σταδιακά. Η κίνηση της φυσαλίδας εμποδίζεται από την περιβάλλουσα ιξώδη φάση. Κατά συνέπεια, οι φυσαλίδες έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, δίνοντας καλύτερη ευκαιρία στην ιξώδη φάση για να στερεοποιηθεί σε μια σταθερή αφρώδη δομή.

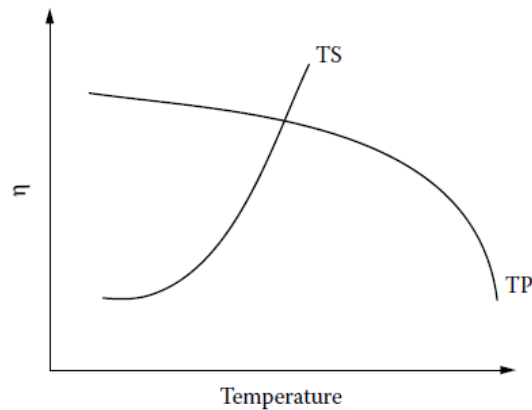
Τα πολυμερή (ή πλαστικά) υλικά κατηγοριοποιούνται σε θερμοπλαστικά και σε θερμοσκληρυνόμενα, σύμφωνα με τον τρόπο με τον οποίο ανταποκρίνονται στις θερμοκρασιακές μεταβολές [2]:

Θερμοπλαστικά: γίνονται πιο μαλακά όταν θερμαίνονται και σκληραίνουν όταν ψύχονται. Τα υλικά αυτά μπορούν να υποστούν κατεργασία μετά από εφαρμογή υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Είναι μαλακά και όλκιμα υλικά. Η αλυσίδα τους είναι συνήθως ευέλικτη και η δομή της μπορεί να είναι γραμμική ή διακλαδισμένη.

Θερμοσκληρυνόμενα: γίνονται μόνιμως σκληρά μετά την αντίδραση διασταύρωσης και δεν μαλακώνουν εάν θερμανθούν. Κατά την αρχική θερμική επεξεργασία δημιουργούνται ομοιοπολικοί σταυροδεσμοί μεταξύ γειτονικών μοριακών αλυσίδων. Μόνο η θέρμανση σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες θα προκαλέσει σπάσιμο αυτών των σταυροδεσμών και υποβάθμιση του πολυμερούς (αποσύνθεση). Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι γενικώς σκληρότερα, ανθεκτικότερα και πιο ψαθυρά από τα θερμοπλαστικά και παρουσιάζουν μεγαλύ-



Σχήμα 1.2: Ιξωδοελαστική συμπεριφορά των πολυμερών [1]



Σχήμα 1.3: Η μεταβολή του ιξώδους με την αύξηση της θερμοκρασίας για θερμοπλαστικά (TP) και θερμοσκληρυνόμενα (TS) πολυμερή.[1]

τερη σταθερότητα στις διαστάσεις τους.

Ελαστομερή: είναι σαν τα θερμοσκληρυνόμενα αλλά σχηματίζουν πιο αραιά δίκτυα. Έτσι και αυτά δεν μπορούν να λιώσουν με θέρμανση αλλά έχουν χαμηλή ακαμψία (μέτρο ελαστικότητας) και πολύ μεγάλο όριο ελαστικότητας.

Κάποια παραδείγματα διασταυρωμένων και δικτυωμένων πολυμερών είναι το βουλκανισμένο καουτσούκ, οι εποξειδικές ρητίνες, τα φαινολικά και κάποιες πολυεστερικές ρητίνες.

Οι αλυσίδες των πολυμερών συγκρατούνται μεταξύ τους με van der Waals δυνάμεις και με διαπλοκές των αλυσίδων τους (διαπλοκές). Έτσι παρουσιάζουν μια μοναδική ιξωδοελαστική συμπεριφορά, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1.2.

Στο Σχήμα 1.3 απεικονίζεται η διαφορά της μεταβολής του ιξώδους με την αύξηση της θερμοκρασίας για θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα. Εκεί παρατηρείται ότι στα θερμοπλαστικά το ιξώδες μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας

ενώ στα θερμοσκληρυνόμενα το ιξώδες αυξάνεται. Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι η καμπύλη για τα θερμοπλαστικά είναι αναπαραγωγίσιμη, λόγω ψύξης και αναθέρμανσης, ενώ στα θερμοσκληρυνόμενα, μετά την αρχική θέρμανση, το υλικό μετατρέπεται σε στερεό με το ιξώδες του να αυξάνεται στο άπειρο. Η αντίδραση διασταύρωσης δεν αναστρέφεται με αναθέρμανση και το υλικό δεν μπορεί να υγροποιηθεί πλέον.

Σε αντίθεση με τα κρυσταλλικά υλικά, τα οποία χαρακτηρίζονται από την απότομη αλλαγή της κατάστασής τους σε μία δεδομένη θερμοκρασία (σημείο τήξεως), τα θερμοπλαστικά πολυμερή μπορούν να παρουσιάσουν δύο τέτοιες αλλαγές κατάστασης: την υαλώδη μετάπτωση και την τήξη των κρυστάλλων.

Κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως, T_g , οι πολυμερικές αλυσίδες ενός άμορφου πολυμερούς, ή του άμορφου μέρους ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς είναι παγωμένες στον χώρο, χωρίς όμως να παρουσιάζουν την τάξη μακράς εμβέλειας που χαρακτηρίζει τα κρυσταλλικά στερεά. Καθώς η θερμοκρασία υπερβεί το T_g , οι αλυσίδες αρχίζουν να μπορούν να κινούνται. Αν ένα πολυμερές είναι ημικρυσταλλικό, το κρυσταλλικό του μέρος λιώνει στο σημείο τήξης για τον σχηματισμό ενός πολυμερικού τήγματος. Λόγω της θερμο-αναστρέψιμης φύσης τους, τα θερμοπλαστικά είναι η προτιμώμενη κατηγορία υλικών για τις διεργασίες μορφοποίησης. Σε κατάσταση τήγματος, μπορούν να συνδυαστούν και να συνυπάρξουν με άλλα πολυμερή ή αέρια. Επιπλέον, η ιξωδοελαστική φύση των θερμοπλαστικών τα «προικίζει» με την κατάλληλη δύναμη (ή αντίσταση) για τον έλεγχο των φαινόμενων αστάθειας κατά τη δημιουργία του αφρού και έτσι σταθεροποιείται η διεργασία για ένα υψηλής ποιότητας αφρώδες πλαστικό προϊόν.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι αφροί από θερμοπλαστικό και θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές παρασκευάζονται με πολύ διαφορετικές διεργασίες. Η επιτυχής παραγωγή θερμοπλαστικών αφρών βασίζεται στον έλεγχο της πίεσης και της θερμοκρασίας. Από την άλλη πλευρά, η παραγωγή θερμοσκληρυνόμενων αφρών φαίνεται να εξαρτάται περισσότερο από τη συνταγή των συστατικών και τις αντιδράσεις κινητικής τους. Ο πίνακας 1.4 συγκρίνει θερμοσκληρυνόμενα και θερμοπλαστικά, και τους αντίστοιχους μηχανισμούς δημιουργίας αφρού.

Άλλη μία κατηγορία υλικών από τα οποία μπορεί να παραχθεί αφρός είναι τα βουλκανισμένα ελαστομερή. Η διαδικασία σχηματισμού σταυροδεσμών στα ελαστομερή ονομάζεται βουλκανισμός, ο οποίος επιτυγχάνεται με μια μη αντιστρεπτή χημική αντίδραση, η οποία συνήθως πραγματοποιείται σε υψηλή θερμοκρασία. Στις περισσότερες αντιδράσεις βουλκανισμού προστίθενται ενώσεις του θείου στο ελαστομερές. Η βασική διαφορά των ελαστομερών με τα υπόλοιπα θερμοσκληρυνόμενα

Πίνακας 1.4: Σύγκριση μηχανισμών δημιουργίας αφρού μεταξύ θερμοπλαστικών και θερμοσκληρυνόμενων αφρών

	Αέριο μέσα στο σύστημα	Δημιουργία αφρού	Σταθεροποίηση
Θερμοπλαστικά	Διάλυση ή αποσύνθεση	Υπερκορεσμός	Ψύξη
Θερμοσκληρυνόμενα	Χημική αντίδραση	ανάπτυξη φυσαλίδας	Πολυμερισμός, διασταύρωση και Ψύξη

είναι ότι σχηματίζουν ποιο αραιό δίκτυο. Αυτός είναι και ο λόγος που έχουν πιο χαμηλό μέτρο ελαστικότητας.

Η παραγωγή αφρού είναι ένα μοναδικό φαινόμενο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά σε έναν μεγάλο αριθμό εφαρμογών. Η παρουσία των αέριων εγκλεισμάτων στο προϊόν μειώνει το ρυθμό μεταφοράς θερμότητας και δίνει υψηλές ιδιότητες μόνωσης στην αφρώδη δομή.

χζ Η παραγωγή θερμοπλαστικών και θερμοσκληρυνόμενων υλικών έχει συμβάλει σημαντικά στην ανάπτυξη της βιομηχανίας πολυμερικού αφρού, η οποία χρονολογείται στο πρώτο μισό του 20ου αιώνα. Οι μοναδικές ιδιότητες των αφρών έχουν ενισχύσει την αγορά των πολυμερικών υλικών με μια ευρεία ποικιλία πιθανών εφαρμογών. Αυτό υπήρξε η κινητήρια δύναμη πίσω από την γρήγορη ανάπτυξη των τεχνολογιών δημιουργίας αφρού κατά τη διάρκεια του δεύτερου μισού του 20ου αιώνα.

Η ανάπτυξη των διαφόρων τεχνολογιών για τη σύνθεση των πολυμερών και, πιο πρόσφατα, της νέας σχεδίασης του εξοπλισμού επεξεργασίας πολυμερών, ήταν ο βασικός παράγοντας που ώθησε την ανάπτυξη των πολυμερικών αφρών μεταξύ του 1950 και του 1970. Με βάση αυτή την υποδομή, οι προσπάθειες των επιστημόνων και των μηχανικών σε όλο τον κόσμο οδήγησαν στην ικανοποιητική κατανόηση των μηχανισμών δημιουργίας αφρού όπως και σε βελτιωμένες τεχνικές για την αποτελεσματική παραγωγή του. Μετά τη δεκαετία του 1980, η εξελιγμένη γνώση σε περιβαλλοντικά θέματα των δύο τύπων πολυμερικών υλικών και η ανάπτυξη νέων ουσιών διόγκωσης (foaming agents) συνέβαλε περαιτέρω στην ενίσχυση της βιομηχανίας του αφρού. Συνεχώς καταβάλλονται σημαντικές προσπάθειες στον κλάδο προς τη γεφύρωση του χάσματος μεταξύ μιας καθαρά επιστημονικής και μιας καθαρά πρακτικής προσέγγισης. Ο Πίνακας 1.5 παρουσιάζει ένα αριθμό κοινών μεθόδων για την κατασκευή πολυμερικών αφρών.

Η σταθερή αύξηση της κατανάλωσης του πολυμερικού αφρού τις τελευταίες δεκαετίες είναι αδιάσειστη απόδειξη της σημασίας του για την κοινωνία μας. Η κατανάλωση του αφρού ξεπέρασε τη χρήση μετάλλων (κατ' όγκον) στα μέσα της δεκαετίας του 1980. Ομοίως, τα πλαστικά έχουν αντικαταστήσει πολλά παραδοσιακά ξύλινα και μεταλλικά προϊόντα. Ο Πίνακας 1.6 δείχνει αυτή την ανάπτυξη των πολυμερικών αφρών με την πάροδο του χρόνου.

Πίνακας 1.5: Μέθοδοι κατασκευής πολυμερικών αφρών.

Θερμοπλαστικά:

Εξώθηση, Χύτευση με έγχυση, μικροσφαιρίδια, Περιστροφική χύτευση, Συμπίεση με χύτευση, Θερμότητα φούρνου

Θερμοσκληρυνόμενα:

Αφρισμός αντίδρασης, Χύτευση, Χύτευση με έγχυση

Πίνακας 1.6: Χρονική εξέλιξη πολυμερικών αφρών

ΧΡΟΝΙΑ	ΤΥΠΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΥ ΑΦΡΟΥ
1931	Αφρός πολυστυρενίου
1937	Αφρός πολουρεθάνης
1941	Αφρός πολυαιθυλενίου
1944	Αφρός πολυστυρενίου με εξώθηση
1945	Άκαμπτος αφρός πολουρεθάνης
1952	Εύκαμπτος αφρός πολουρεθάνης
1954	Διογκούμενα μικροσφαιρίδια
1959	Παραγωγή άκαμπτου αφρού πολουρεθάνης
1962	Αφρός πολυστυρενίου με χύτευση με έγχυση
1962	Αφρός αιθυλενίου με εξώθηση
1967	Αφρός διπλού κοχλία
1967	ABS αφρός με χύτευση με έγχυση
1968	Άκαμπτος ισοκυανουρικός αφρός
1972	Αφρός προπυλενίου με εξώθηση
1982	Εξώθηση συσσωρευτή
1984	Αφρός πολυπροπυλενίου με χύτευση
1990	Αφρός PET με εξώθηση

Κεφάλαιο 2

ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΦΡΙΣΜΟΥ

Αφρισμός σημαίνει η δημιουργία κυψελίδων που περιέχουν φυσαλίδες αερίου μέσα σε ένα υλικό. Η έννοια του αφρισμού θα αναφερθεί αρκετές φορές σε αυτή την εργασία διότι η κατανόηση της έννοιας είναι η βάση για την κατανόηση της ανάπτυξης των φυσαλίδων. Πολυμερικοί αφροί, όπως αναφέραμε και στο 1ο Κεφάλαιο, μπορεί επίσης να ονομάζονται τα κυψελιδικά ή διογκωμένα πλαστικά.

Η δομή του αφρού και οι ιδιότητες τους παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην χρήση αφρωδών υλικών. Λόγω της άμορφης δομής των πολυμερών, όταν το αέριο διαχυθεί μέσα από την επιφάνεια του υλικού και ο αέρας αντικαταστήσει το αέριο στις κυψελίδες, το σύστημα προσπαθεί να φθάσει σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα. Αυτό συμβαίνει σε αφρούς από θερμοπλαστικά πολυμερή, ανεξάρτητα από τη μέθοδο διόγκωσης. Σε αφρούς από θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, το υψηλό ιξώδες λόγω των διακλαδώσεων της πολυμερικής μήτρας εμποδίζει το αέριο να διαχυθεί στο πολυμερές και παραμένει στις φυσαλίδες. Ο αφρισμός, γενικά, χρησιμοποιείται για να μειώσει την πυκνότητα του προϊόντος, άρα το κόστος υλικού και το βάρος του, να αυξήσει τη θερμική και ακουστική μόνωση και να βελτιώσει την σταθερότητα διαστάσεων [4,5].

2.1 ΔΟΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΥ ΑΦΡΟΥ

Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι αφρού, οι εύκαμπτοι και άκαμπτοι. Οι εύκαμπτοι αφροί έχουν μία δομή ανοικτής κυψέλης και μπορεί να παραχθεί τόσο σε υψηλές όσο και σε χαμηλές πυκνότητες. Οι εφαρμογές περιλαμβάνουν προστατευτικά για τα έπιπλα και τα αυτοκίνητα, τα στρώματα και τα μαξιλάρια, της αυτοκινητοβιομηχανίας τελειώματα, και σόλες παπουτσιών. Οι άκαμπτοι αφροί είναι ιδιαίτερα διακλαδισμένα πολυμερή με μια δομή κλειστής κυψέλης που αποτρέπει την κίνηση του αερίου. Κύρια εφαρμογή τους είναι η μόνωση των κτιρίων, των ψυγείων και τους καταψυκτών όπως και των ψυγείων οχημάτων μεταφοράς [6].

Οι περισσότεροι αφροί σχηματίζονται με μηχανισμό που περιλαμβάνει πυρήνωση (nucleation) και ανάπτυξη των φυσαλίδων αερίου (growth) σε μια μήτρα πολυμερούς. Καθώς οι φυσαλίδες μεγαλώνουν, οι αλλαγές της δομής του αφρού μπορούν να περιγραφούν ως εξής (σχήμα 2.1) [13]:

- Αρχικά, μικρές διεσπαρμένες σφαιρικές φυσαλίδες παράγονται στην υγρή μήτρα, προκαλώντας μια μικρή μείωση της πυκνότητας.
- Κατά τη διάρκεια της ανάμιξης προκύπτει η δημιουργία φυσαλίδων αέρα (air bubbles) στο εσωτερικό του υγρού, οι οποίες ενεργούν ως σημείο πυρήνωσης (nucleation point), έτσι ώστε μέσα σε αυτές να διοχετευτούν τα αέρια διόγκωσης που δημιουργούνται από τις αντιδράσεις. Ο χρόνος που χρειάζεται ώστε τα αέρια διόγκωσης που έχουν δημιουργηθεί να διαχυθούν σ' αυτές τις φυσαλίδες είναι περίπου 10 δευτερόλεπτα.
- Ενώ οι φυσαλίδες μεγαλώνουν, αλλά εξακολουθούν να παραμένουν σφαιρικές. Η μείωση της πυκνότητας του αφρού επιτυγχάνεται όταν οι ισομεγέθεις φυσαλίδες πλησιάσουν μια κρυσταλλική δομή μέγιστης πλήρωσης, δηλαδή, όταν έρθουν σε επαφή μεταξύ τους.
- Την χρονική στιγμή που ο όγκος που καταλαμβάνουν οι φυσαλίδες μέσα στο πολυμερές ξεπεράσει περίπου το 74%, αρχίζουν να χάνουν το σφαιρικό τους σχήμα και να μετασχηματίζονται σε πολύεδρα. Αυτά τα πολύεδρα είναι κατά προσέγγιση σαν ένα πενταγωνικό δωδεκάεδρο, ή δεκατετράεδρο όπως φαίνεται στα σχήματα 2.2 και 2.3 [18].
- Στο τελικό στάδιο η αύξηση του ιξώδους οδηγεί στη στερεοποίηση του υλικού. Η μεγάλη αύξηση του μεγέθους των φυσαλίδων μπορεί να οδηγήσει σε έναν αφρό ανοιχτών κυψελίδων.
- Το μέγεθος και ο αριθμός των φυσαλίδων δεν είναι πάντοτε εφικτό να ρυθμιστεί επακριβώς στις μεθόδους παραγωγής. Ωστόσο υπάρχουν αρκετοί τρόποι με τους οποίους εξασφαλίζεται ο ικανοποιητικός αριθμός πυρήνων με κατάλληλο μέγεθος, ο οποίος είναι απαραίτητος για να ξεκινήσει ο σχηματισμός αφρού [13].

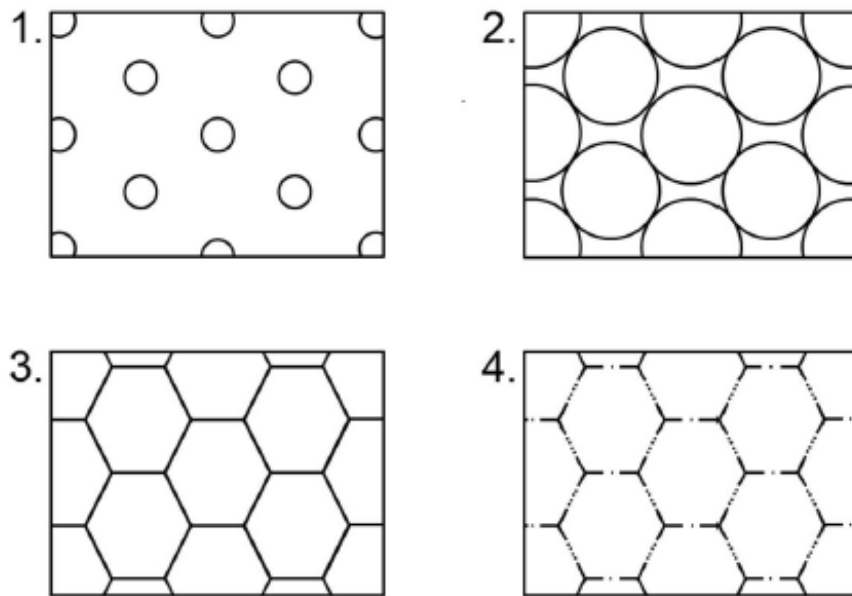
Ανάλογα με τον βαθμό διόγκωσης και την συγκεκριμένη σύνθεση, οι αφροί μπορούν να έχουν ένα οποιοδήποτε συνδυασμό αυτών των δομών. Ένας ολοκληρωμένος χαρακτηρισμός μπορεί να περιλαμβάνει :

1. Την πυκνότητα του αφρού, που συνήθως εκφράζεται ως kg/m^3 . Ένα πιο θεμελιώδες μέτρο είναι η σχετική πυκνότητα (ϕ), δηλαδή, η πυκνότητα του αφρού (ρ_f) σε σύγκριση με την πυκνότητα του αρχικού πολυμερούς (ρ_s):

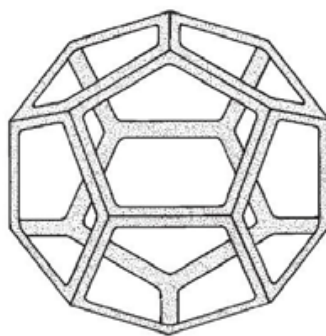
$$\phi = \rho_f / \rho_s \quad (2.1)$$

Η σχετική πυκνότητα μπορεί επίσης να θεωρηθεί και ως το κλάσμα όγκου του πολυμερούς στον τελικό αφρό. με βάση την πυκνότητα οι αφροί διαχωρίζονται σε χαμηλής ή υψηλής πυκνότητας αφρούς. Οι χαμηλής πυκνότητας αφροί γενικά θεωρούνται εκείνοι με το κλάσμα όγκου του πολυμερούς $< 0,1$. Στην πραγματικότητα, αυτός ο διαχωρισμός είναι πολύ γενικός και ένας πιο ακριβής τρόπος είναι ο διαχωρισμός τους σε πέντε κατηγορίες (με βάση την πυκνότητα). Π.χ. για αφρούς πολυολεφινών έχουμε:

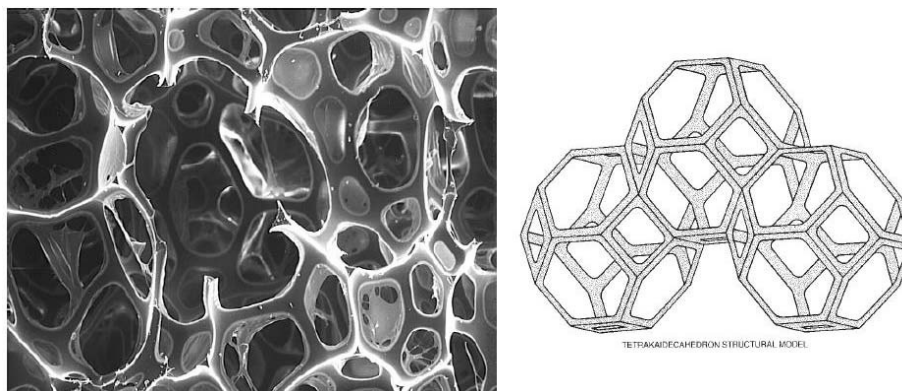
- Πολύ ελαφρύς ($3\text{-}50 \text{ kg / m}^3$)
- Ελαφρύς ($50\text{-}200 \text{ kg / m}^3$)
- Κανονικός ($200\text{-}500 \text{ kg / m}^3$)



Σχήμα 2.1: Απεικονίσεις βασικών σταδίων αφρισμού: 1. εμπυρήνωση φυσαλίδας (nucleation)· 2. ανάπτυξη (growth) φυσαλίδας· 3. αλλαγή σε πολυεδρική δομή· 4. δομή ανοικτής κυψελίδας λόγω μεγάλης αύξησης του μεγέθους.



Σχήμα 2.2: Δομή πεντάγωνου δωδεκάεδρου [8]



Σχήμα 2.3: Πραγματική και Θεωρητική προσέγγιση της δομής του αφρού πολυουρεθάνης

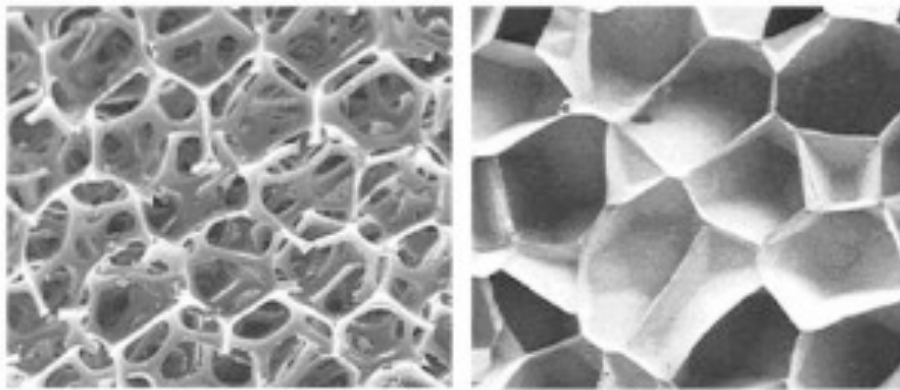
- Βαρύς ($500-700 \text{ kg / m}^3$)
- Πολύ βαρύς ($>700 \text{ kg / m}^3$)

Οι υψηλής πυκνότητας αφροί χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλού μηχανικού φορτίου ενώ οι χαμηλής πυκνότητας αφροί χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές μόνωσης [7,14].

2. Για να έχουμε πλήρη γνώση της δομής ενός αφρού πρέπει να γνωρίζουμε το ακριβές μέγεθος, τη μορφή, και τη θέση κάθε κυψελίδας. Η γνώση όμως αυτών των πληροφοριών είναι δύσκολη, και συνήθως μη πρακτική. Για αυτό το λόγο, γίνονται ορισμένες προσεγγίσεις για τον υπολογισμό αυτών των στοιχείων. Έτσι, οι διάμετροι των κυψελίδων και οι μέσοι όγκοι τους χρησιμοποιούνται συχνά για να χαρακτηρίσουν το μέγεθος τους, υποθέτοντας μια κανονική κατανομή μεγέθους των κυψελίδων.
3. Μια άλλη μεταβλητή που παίζει σπουδαίο ρόλο στις ιδιότητες των πολυμερικών αφρών είναι το αν έχουν δομή ανοιχτής ή κλειστής κυψελίδας. Συχνά αυτό εξαρτάται από την πολυμερική μήτρα: εάν είναι θερμοπλαστική ή θερμοσκληρυνόμενη. Συνήθως από θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή προκύπτουν δομές κλειστής κυψελίδας.
4. Ανισοτροπία στις ιδιότητες όταν οι αφροί γίνονται σε συνθήκες που παράγουν γεωμετρική ανισομετρία. Αυτή είναι συχνή περίπτωση σε αφρούς που παράγονται με διαδικασίες εξώθησης όπου οι κυψελίδες έχουν κάποια πλευρική παραμόρφωση. Έτσι υπάρχουν διαφορές ανάμεσα στις φυσικές ιδιότητες στην κατεύθυνση παραγωγής (machine direction) και εγκάρσια (cross direction).

2.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΑΦΡΩΝ [9.10]

Οι πολυμερικοί αφροί παρουσιάζουν ποικιλία στις μηχανικές, θερμικές ιδιότητες, στις ιδιότητες μεταφοράς θερμότητας και διαπερατότητας αερίων. Εδώ θα αναφερθούμε κυρίως στις μηχανικές και τις θερμικές ιδιότητες των αφρών.



Σχήμα 2.4: Δομή (α) ανοιχτής και (β) κλειστής κυψελίδας

2.2.1 Μηχανικές Ιδιότητες αφρού

Γενικά, υπάρχουν τρεις περιοχές, στο διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης των πολυμερικών αφρών, που προκύπτει από ένα πείραμα συμπίεσης (σχήμα 2.5).

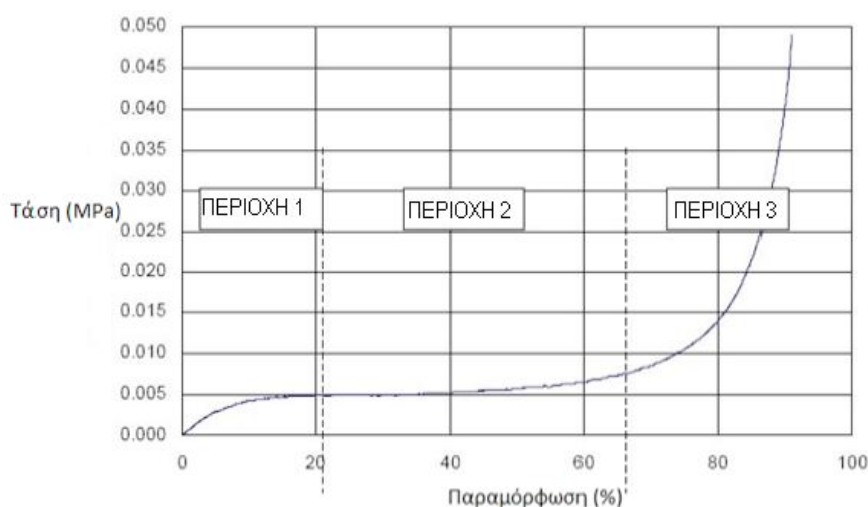
Περιοχή 1: Πρόκειται για μια αρχική περιοχή στο τέλος της οποίας ξεκινάει η πλαστική παραμόρφωση. Στην αρχική αυτή περιοχή, οι αφροί συνήθως παρουσιάζουν μια ακαμψία (stiffness), που προέρχεται από τις ελαστικές ιδιότητες του υλικού της μήτρας. Εάν το υλικό είναι θερμοσκληρυνόμενο ή εργοσκληρυνόμενο, το μέτρο ελαστικότητας της μήτρας είναι αρκετά μεγάλο.

Περιοχή 2: Είναι η αρχική περιοχή της πλαστικής παραμόρφωσης που οδηγεί σε μια επίπεδη περιοχή (πλατό) συμπίεσης. Μετά την διαρροή (yielding), το αέριο που υπάρχουν στον αφρό επηρεάζεται. Στους κλειστούς αφρούς (closed cell foams), όταν η πίεση του αερίου στην κυψελίδα αποκτήσει αρκετά υψηλή τιμή μπορεί να σπάσει τα τοιχώματα των κυψελίδων. Με αυτό τον τρόπο απελευθερώνεται το αέριο στην ατμόσφαιρα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μόνιμη ρήξη της κυψελίδας και την πρόκληση μη ανακτήσιμης ζημιάς στο υλικό του αφρού.

Περιοχή 3: Πρόκειται για την περιοχή της πυκνοποίησης. Όταν όλες οι κυψελίδες διαρραγούν ή καταρρεύσουν αρχίζει η συμπίκνωση-πυκνοποίηση. Ο αφρός αρχίζει πλέον να συμπεριφέρεται περισσότερο σαν ελαστομερές, σύμφωνα με την σχέση τάσης-παραμόρφωσης που χαρακτηρίζει το υλικό της μήτρας και ο όγκος μειώνεται.

Σε μεγάλες θλιπτικές παραμορφώσεις η καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης αυξάνεται απότομα λόγω της συμπίκνωση-πυκνοποίησης. Η κλίση είναι σημαντικά υψηλότερη από το αρχικό μέτρο ελαστικότητας. Η τελική παραμόρφωση κατά τη θραύση είναι μικρότερη από ό,τι μπορεί να υπολογιστεί από την παραδοχή ότι είναι το σημείο στο οποίο όλοι οι πόροι έχουν «εξαλειφθεί», καθώς τα τοιχώματα της κυψελίδας ενώνονται σε μια κάπως χαμηλότερη παραμόρφωση.

Χρησιμοποιώντας εξιδανικευμένες δομές κυψελίδων είναι δυνατόν να υπολογισθούν ιδιότητες του αφρού, όπως το μέτρο του Young, το μέτρο διάτμησης, η ελαστική τάση κατάρρευσης και ο λόγος Poisson, με βάση την δομή του, τις ιδιότητες



Σχήμα 2.5: Διάγραμμα τάσης- παραμόρφωσης πολυμερικού αφρού που έχει υποβληθεί σε συμπίεση

της πολυμερικής μήτρας, και τη σχετική πυκνότητά του. Ωστόσο, για πρακτικούς σκοπούς, και επειδή σε πολλούς αφρούς οι αρχικές πολυμερικές ιδιότητες έχουν τροποποιηθεί με χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την κατασκευή του αφρού, όπως η δημιουργία σταυροδεσμών (cross-linking), οι ιδιότητες αφρού μετρούνται και δίνονται από τους κατασκευαστές σε πίνακες ή διαγράμματα.

2.2.2 Θερμικές ιδιότητες αφρού ^[10]

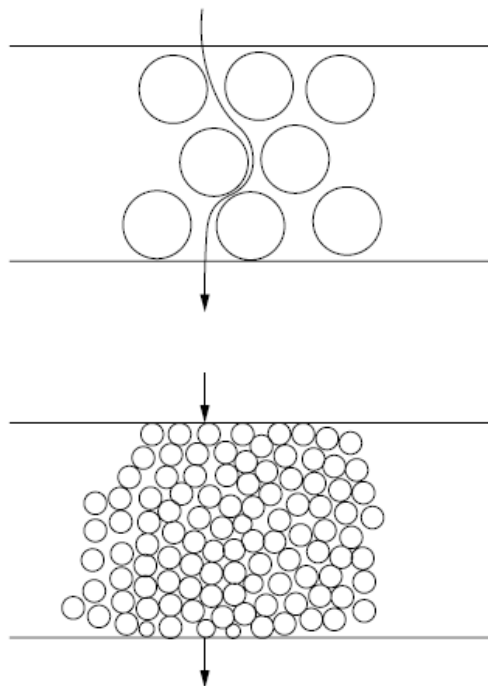
Θερμική αγωγιμότητα

Μια σημαντική εφαρμογή των πολυμερικών αφρών είναι η θερμική μόνωση σε τομείς όπως η οικοδομή και οι κατασκευές (μόνωση τοίχου και δαπέδου, μόνωση σωληνώσεων). Οι θερμομονωτικές ιδιότητες των πολυμερικών αφρών έχουν τα εξής πλεονεκτήματα: καλύτερη μόνωση, ευκολότερος χειρισμός, δεν υπάρχει απορρόφηση νερού (σε αφρούς κλειστών κυψελίδων), χαμηλό κόστος. Ο αφρός πολυστυρενίου και ο άκαμπτος αφρός πολυουρεθάνης χρησιμοποιούνται σε πολύ μεγάλες ποσότητες.

Η μεταφορά θερμότητας σε έναν αφρό γίνεται με τέσσερις μηχανισμούς:

1. αγωγή μέσω του στερεού πολυμερούς
2. αγωγή μέσω του αερίου
3. συναγωγή στις κυψελίδες
4. ακτινοβολία μέσω των τοιχωμάτων της κυψελίδας και των κενών

Η θερμική μεταφορά με συναγωγή είναι σημαντική μόνο σε αφρούς που έχουν εξαιρετικά μεγάλα μεγέθη κυψελίδων, μεγαλύτερα από περίπου 10 mm, και μπορούν ως εκ τούτου να παραμεληθούν στους περισσότερους εμπορικούς αφρούς, οι οποίοι έχουν μεγέθη κυψελίδων περίπου 0.1–2 mm.

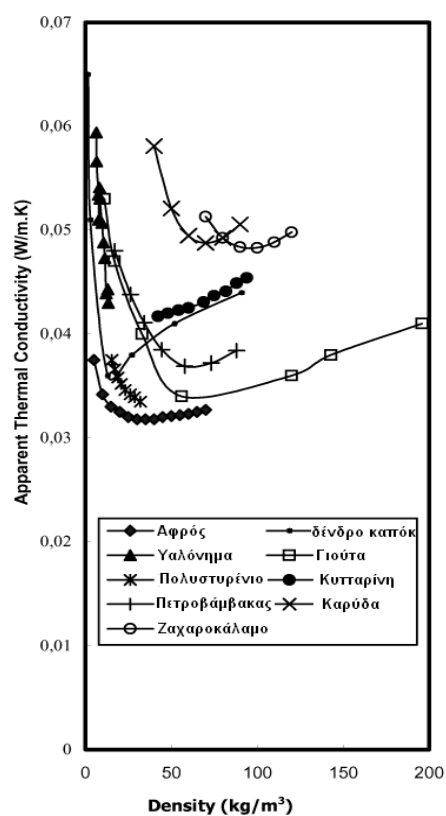


Σχήμα 2.6: Μεταφορά θερμότητας και μάζας σε πολυμερικό αφρό με διαφορετικές κατανομές μεγέθους κυψελίδας

Καθώς η πυκνότητα του αφρού μειώνεται, η θερμική αγωγιμότητα μέσω του στερεού πολυμερούς μειώνεται αντίστοιχα. Η αγωγιμότητα του αφρού πέφτει στο ελάχιστο (για κλειστές κυψελίδες) με μια σχετική πυκνότητα περίπου 0.05. Κάτω από αυτή την τιμή η συμβολή της ακτινοβολίας αυξάνεται απότομα καθώς η πυκνότητα του αφρού πλησιάζει το μηδέν, λόγω της αύξησης της διαφάνειας των τοιχωμάτων των κυψελίδων σε ακτινοβολία.

Το μέγεθος των κυψελίδων παίζει σημαντικό ρόλο στην μεταφορά θερμότητας όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.6. Για παράδειγμα, η επίδραση του μεγέθους των κυψελίδων στη θερμική αγωγιμότητα σε αφρούς με κυψελίδες διαμέτρου μικρότερης από 2 mm είναι σχετικά μικρή και μειώνεται όσο το μέγεθος των κυψελίδων μειώνεται. Κάποιες μικρές βελτιώσεις (μειώσεις) στην θερμική αγωγιμότητα μπορούν να γίνουν με την τροποποίηση της δομής των κυψελίδων έτσι ώστε να αυξηθεί η ανακλαστικότητα των τοιχωμάτων της κυψελίδας και έτσι να μειωθεί η μεταφορά θερμότητας με την ακτινοβολία.

Η θερμική μεταφορά στον αφρό μειώνεται απότομα καθώς πέφτει η θερμοκρασία, δεδομένου ότι η θερμική αγωγιμότητα των στερεών και των αερίων και η ακτινοβολία μειώνονται με τη θερμοκρασία. Οι θερμική αγωγιμότητα των αφρών υπολογίζεται και αναφέρεται σε κανονική θερμοκρασία, συνήθως στους 10 ° C. Στο σχήμα 2.7 παρατηρούμε μια σύγκριση τιμών αγωγιμότητας του πολυμερικού αφρού με διάφορα υλικά που χρησιμοποιούνται για μόνωση.



Σχήμα 2.7: Σύγκριση θερμικής αγωγιμότητας πολυμερικού αφρού με διάφορα θερμομονωτικά υλικά

Άλλες θερμικές ιδιότητες

Το σημείο τήξεως ενός αφρού είναι ουσιαστικά εκείνο του στερεού πολυμερούς. Η αλλαγή από στερεό σε υγρό μπορεί να είναι μια σχετικά απότομη μετάβαση, όπως για τον αφρό που παράγεται από πολυμερή με μεγάλη κρυσταλλικότητα, π.χ. το υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (μετάβαση τήξεως), ή μία ευρύτερη μετάβαση, όπως για τον αφρό από πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (μετάπτωση τήξης αλλά χαμηλή κρυσταλλικότητα) ή πολυστυρένιο (υαλώδης μετάπτωση).

Η ειδική θερμότητα ενός αφρού είναι ουσιαστικά εκείνη του στερεού από το οποίο είναι κατασκευασμένο, δεδομένου ότι η συνεισφορά από το εμπεριεχόμενο αέριο είναι πολύ μικρή.

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής είναι, όπως η ειδική θερμότητα, ουσιαστικά εκείνος του στερεού πολυμερούς. Οι περισσότεροι πολυμερικοί αφροί έχουν ένα συντελεστή διαστολής περίπου 10^{-4} K^{-1} . Ωστόσο, πλαστικοί ή ελαστικοί αφροί κλειστής κυψελίδας χαμηλής πυκνότητας έχουν υψηλότερους συντελεστές διαστολής λόγω της πίεσης που εξασκείται επί του αφρού από το εμπεριεχόμενο αέριο καθώς η θερμοκρασία αυξάνει. Η αρχική επέκταση με τη θερμοκρασία σε τέτοια αφρώδη υλικά χαμηλής πυκνότητας συχνά ακολουθείται από μία μείωση του όγκου λόγω της διάχυσης του αερίου έξω από τον αφρό και, εάν η θερμοκρασία είναι επαρκώς υψηλή και πλησιάζει το σημείο τήξεως του πολυμερούς, ο όγκος μπορεί να μειωθεί σε λιγότερο από το αρχικό, όταν οι κυψελίδες του αφρού αρχίζουν να καταρρέουν.

2.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ^[1]

Η κατανάλωση των πολυμερών έχει αυξηθεί κατά πολύ από τις αρχές του 20ου αιώνα. Κατά τα τελευταία 25 χρόνια, η χρήση του αφρού έχει αυξηθεί δραματικά. Φαίνεται ότι η αύξηση της ογκομετρικής κατανάλωσης των αφρών έχει υπερβεί εκείνη των πολυμερών, ακόμη και τώρα που οι αφροί υπόκεινται σε αυστηρότερους περιβαλλοντικούς κανονισμούς.

Νέα προϊόντα αντικαθιστούν υπάρχοντα προϊόντα και δημιουργούνται νέες εφαρμογές. Η αγορά συνεχίζει να έχει νέες απαιτήσεις, μερικές από τις οποίες προκύπτουν άμεσα από τις απαιτήσεις των καταναλωτών. Η εφαρμογή του αφρού που ξεκίνησε για την επίπλευση, και στη συνέχεια για τα υλικά συσκευασίας, αναπτύχθηκαν περαιτέρω με καινοτόμους αφρούς γύρω στη δεκαετία του 1970. Έκτοτε, πολλές εφαρμογές έχουν αναπτυχθεί στους τομείς των κατασκευών, της αυτοκινητοβιομηχανίας, του αθλητισμού, των ηλεκτρονικών, των ιατρικών συσκευών, κ.ο.κ. Πρόσφατα γίνεται προσπάθεια να μειωθεί το μέγεθος των κυψελίδων έως το επίπεδο του νανομέτρου.

Στον 21ο αιώνα οι ανεπτυγμένες χώρες εξακολουθούν να απαιτούν υψηλά πρότυπα διαβίωσης, τα οποία δημιουργούν ευκαιρίες σε νέα προϊόντα (π.χ., αναψυχής, αυτοκινήτων, ιατρικές, αθλητικές κ.α.) να εισέλθουν στην αγορά. Τα αφρώδη πολυμερή είναι υλικά πρώτης επιλογής για την κάλυψη πολλών από αυτές τις ανάγκες, λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους. Αυτή η ανάπτυξη νέων προϊόντων μπορεί να γίνει μια σημαντική κινητήρια δύναμη για την παγκόσμια κατανάλωση πολυμερικού αφρού. Συσκευασίες, ηλεκτρονικά και κατασκευές είναι καλά παραδείγματα αυτής της τάσης στο παρελθόν και αναμένεται ότι πολλές άλλες εφαρμογές θα χρησιμοποι-

ήσουν αφρώδη πλαστικά για να ικανοποιηθούν οι διάφορες απαιτήσεις της κοινωνίας.

Αν και οι πολυμερικοί αφροί δεν είναι απολύτως απαραίτητοι για τη διατήρηση της ζωής, εμπλουτίζουν τις συνθήκες διαβίωσης μας. Η τεχνολογία, οι επιχειρήσεις, και η επιστήμη θα πρέπει να εργαστούν από κοινού για να εξασφαλίσουν μια ισορροπημένη και υγιή ανάπτυξη της βιομηχανίας του αφρού.

Στον Πίνακα 2.1 παρατηρούμε κάποια πλεονεκτήματα που έχουν να κάνουν με την μόνωση και την χρήση του πολυμερικού αφρού.

Πίνακας 2.1: Πλεονεκτήματα μόνωσης με πολυμερικό αφρό

Άμεσα πλεονεκτήματα	Έμμεσα πλεονεκτήματα
Θερμική μόνωση	μείωση του CO ₂ και NO _x λόγω λιγότερης χρήσης του λέβητα
Απορρόφηση ήχου	μείωση χρήσης θερμικών ρευστών για θέρμανση σπιτιών
Υψηλή ενεργειακή απόδοση	Εξοικονόμηση υλικών
Λιγότερο επιρρεπής στην υγρασία και στην ανάπτυξη μυκήτων	Εξελιγμένη ποιότητα ζωής
Ακαμψία ως μέρος κατασκευής	Οικονομία, απλούστερη κατασκευή

Κεφάλαιο 3

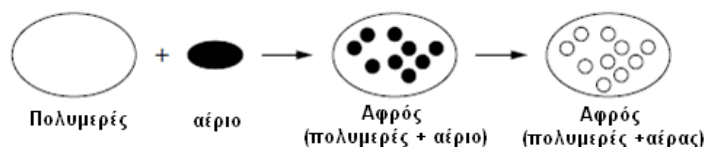
ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΑΦΡΟΥ

Η δημιουργία αφρού γίνεται κυρίως με χημικό ή φυσικό αφρισμό. Οι χημικές και φυσικές μέθοδοι βασίζονται στους παράγοντες διόγκωσης (blowing or «foaming» agents), πρόσθετες ουσίες οι οποίες είναι το «μέσο» για την απελευθέρωση του αερίου μέσα στο σύστημα. Αυτές οι μέθοδοι δημιουργούν κυψελίδες, τα τοιχώματα των οποίων αποτελούνται από την πολυμερική μήτρα. Το πολυμερές διογκώνεται όταν οι θερμικές συνθήκες γίνουν κατάλληλες κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας [14].

Κάθε αέριο μπορεί να χρησιμεύσει σαν ένας φυσικός παράγοντας διόγκωσης, αλλά δεν μπορεί κάθε αέριο να εφαρμοστεί το ίδιο εύκολα στη διαδικασία αφρισμού. Στην πραγματικότητα, μερικά αέρια είναι φιλικότερα από κάποια άλλα, από την άποψη της διαλυτότητας, της αστάθειας, και του συντελεστή διάχυσης. Η ποιότητα, η ποσότητα αλλά και η φύση του παράγοντα διόγκωσης, αποτελούν βασικούς παράγοντες για την παραγωγή αφρώδους δομής με επιθυμητές ιδιότητες. Ο ρόλος του παράγοντα διόγκωσης είναι σαν ενός "καταλύτη" λόγω της συμμετοχής του στην διαδικασία αφρισμού (βλέπε σχήμα 3.1).

3.1 ΦΥΣΙΚΟΣ ΑΦΡΙΣΜΟΣ

Οι φυσικοί παράγοντες διόγκωσης (Physical Blowing Agents), σχηματίζουν αέριο όταν υποστούν μια αλλαγή στη φυσική κατάστασή τους. Είναι συνήθως αδρανή αέρια, τα οποία διαλύονται στο τήγμα του πολυμερούς, ή υγρά που έχουν ένα χαμηλό σημείο βρασμού. Οι στερεοί φυσικοί παράγοντες αφρισμού χρησιμοποιούνται σε θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή και σε βουλκανιζόμενα ελαστομερή. Είναι σημαντικό για ένα πετυχημένο αφρισμό ο φυσικός παράγοντας διόγκωσης να διαλύεται πλήρως στο τηγμένο πολυμερές. Η διάλυση εξαρτάται από την διαλυτότητα του παράγοντα διόγκωσης, την πίεση κορεσμού, τον βαθμό ανάμιξης και τον χρόνο παραμονής [11,15].



Σχήμα 3.1: Διαδικασία αφρισμού πολυμερικού υλικού [1].

3.1.1 Το αέριο ως φυσικός παράγοντας διόγκωσης

Το αέριο ως φυσικός παράγοντας διόγκωσης στη διαδικασία αφρισμού βασίζεται στην διάχυση. Το υλικό πρώτα φτάνει σε σημείο κορεσμού με το αέριο υπό υψηλή πίεση, και όταν μειώνεται η πίεση, το αέριο διαχέεται στο υλικό της μήτρας και έτσι προκύπτει ο αφρισμός. Αέρια που χρησιμοποιούνται με αυτό τον τρόπο είναι : άζωτο (N_2), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), βουτάνιο, υδρογόνο, ήλιο και πολλά άλλα, αλλά κυρίως χρησιμοποιούνται N_2 και CO_2 [14].

Σήμερα χρησιμοποιείται το διοξείδιο του άνθρακα ως παράγοντας διόγκωσης σε όλες τις καταστάσεις του. Είναι φθινό, ασφαλές για χρήση, άφθονο και ασφαλές για το περιβάλλον, ακόμα και αν είναι ένα αέριο του θερμοκηπίου. Έχει επίσης υψηλή διαλυτότητα στα πολυμερικά τήγματα, η οποία επιτρέπει υψηλό κορεσμό σε χαμηλές πιέσεις, αλλά επιβραδύνει το ρυθμό της πτώσης πίεσης. Αυτό αναγκάζει τις κυψελίδες να διογκώνονται για περισσότερο χρόνο και το μέγεθος των κυψελίδων είναι πιο δύσκολο να παραμείνει μικρό. Το πρόβλημα εμφανίζεται κυρίως σε αφρισμό προϊόντων μεγάλου μεγέθους. Τις καλύτερες ιδιότητες για την χρήση του ως παράγοντας διόγκωσης τις αποκτά το CO_2 στην υπερκρίσιμη κατάσταση (πάνω από $31^\circ C$ θερμοκρασία και 7.38 MPa πίεση).

Το άζωτο έχει μερικά από τα ίδια πλεονεκτήματα με το CO_2 . Είναι ασφαλές στη χρήση του, φθινό και άφθονο και ουδέτερο για το περιβάλλον. Επιπλέον, έχει ορισμένα πλεονεκτήματα σε σύγκριση με το διοξείδιο του άνθρακα. Για αφρούς με το ίδιο ποσοστό βάρους φυσικού παράγοντα διόγκωσης, το N_2 επιτυγχάνει υψηλότερη αναλογία κυψελικής πυκνότητας και διόγκωσης. Τα αφρώδη προϊόντα με N_2 συρρικνώνονται επίσης λιγότερο, καθώς είναι το κύριο συστατικό στην ατμόσφαιρα και η διάχυση μέσα και έξω από το υλικό είναι σχεδόν ίση. Το μειονέκτημα είναι ότι το N_2 έχει χαμηλή διαλυτότητα σε πολυμερικά τήγματα, και εξαιτίας αυτού η χρήση του περιορίζεται κυρίως σε «μικροαφρούς» [12].

3.1.2 Υγρά και στερεά ως φυσικοί παράγοντες διόγκωσης

Τα υγρά χαμηλού σημείου βρασμού ελευθερώνουν αέριο μέσα στο σύστημα όταν η θερμοκρασία αυξάνεται ή η πίεση μειώνεται. Η θερμοκρασία μπορεί να αυξηθεί με θέρμανση του συστήματος ή από εξώθερμες αντιδράσεις, όπως είναι ο πολυμερισμός. Πολλά υγρά χρησιμοποιούνται όπως υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, αιθέρες και κετόνες κ.ά. [13]. Μία ομάδα υγρών που χρησιμοποιείται είναι οι αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες, μεταξύ των οποίων οι πιο σημαντικοί ήταν οι χλωροφθοράνθρακες (CFC), οι οποίοι τώρα έχουν πια απαγορευθεί λόγω της συμμετοχής τους στην καταστροφή του στρώματος του όζοντος στην ατμόσφαιρα.

Το πιο επιλεκτικό υποκατάστατο των χλωροφθορανθράκων είναι οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, συμπεριλαμβανομένων των διαφόρων πεντανίων. Επιθυμητά χαρακτηριστικά είναι η μη αναφλεξιμότητα, η χαμηλή τοξικότητα, χαμηλοί συντελεστές διάχυσης σε πολυμερικά τήγματα, και χαμηλοί συντελεστές θερμικής αγωγιμότητας οι οποίοι επιτρέπουν στη διαδικασία αφρισμού να ελέγχεται με ακρίβεια, το χαμηλό κόστος, να είναι φιλικό προς το περιβάλλον και είναι συμβατό με τα πολυμερή.

Οι υδρογονάνθρακες έχουν επίσης τα δικά τους μειονεκτήματα. Πρώτον, έχουν τη δική τους επίδραση στο περιβάλλον. Η χρήση τους είναι περιορισμένη, ιδιαίτερα σε πυκνοκατοικημένες περιοχές. Δεύτερον, οι υδρογονάνθρακες είναι εξαιρετικά εύφλεκτο υλικό, πράγμα που σημαίνει ότι, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν, πρέπει να γίνουν επενδύσεις σε μηχανήματα και σε συνθήκες εργασίας. [13]

Το νερό δεν έχει χρησιμοποιηθεί και πολύ ως φυσικός παράγοντας διόγκωσης

αλλά έχει βρεθεί χρήσιμο στην βιομηχανία θερμοπλαστικών ελαστομερών, ειδικά στον αφρισμό βουλκανισμένων θερμοπλαστικών ελαστομερών. Τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα του νερού είναι η χαμηλή τιμή του, η αφθονία και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Ωστόσο, έχει ορισμένα ειδικά χαρακτηριστικά ως φυσικός παράγοντας διόγκωσης. Έχει χαμηλή πτητικότητα και διαλυτότητα σε σύγκριση με άλλους παράγοντες αλλά επιτρέπει επίσης τη χρήση χαμηλότερων πιέσεων κατά τον αφρισμό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα μη-πεπιεσμένο υγρό και επιτρέπει την καλή ακρίβεια μέτρησης [14, 23].

Τα στερεά δεν είναι ακριβώς φυσικοί παράγοντες διόγκωσης αλλά περισσότερο προσροφητικοί παράγοντες. Το στερεό πρώτα φτάνει σε κορεσμό με το αέριο ή το υγρό χαμηλού σημείου βρασμού υπό πίεση και κατά τη διάρκεια του αφρισμού εκκλύει το αέριο με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τα αέρια που χρησιμοποιούνται με αυτό τον τρόπο είναι: μεθυλενοχλωρίδιο, χλωραμίνη και ακετόνη, ενώ τα περισσότερα υγρά που αναφέρθηκαν πριν μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν. Το στερεό υλικό μπορεί να είναι άνθρακας και άργιλος, μεταξύ άλλων. Στερεά χρησιμοποιούνται μόνο για θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή και για βουλκανισμένα ελαστομερή. Χρησιμοποιώντας υπερ-μικροπορώδες άνθρακα κορεσμένο με CO_2 εξασφαλίζεται αφρισμός υπό συνθήκες βουλκανισμού. Αλλιώς, μόνο σε υψηλής πυκνότητας αφρούς με ετερογενείς δομές κυψελίδων μπορεί να επιτευχθεί αυτή η μέθοδος [14].

3.1.3 Παράγοντες πυρήνωσης (nucleating agents)

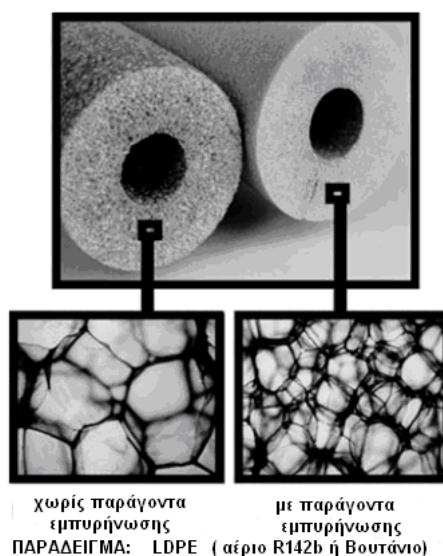
Οι παράγοντες πυρήνωσης χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με φυσικούς παράγοντες διόγκωσης για να ενισχύσουν την ομογενή πυρήνωση της κυψελίδας. Έτσι έχουμε στενή κατανομή μεγέθους των κυψελίδων και σταθερή πυκνότητα κυψελίδας όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2:

Οι παράγοντες πυρήνωσης μπορεί να είναι αέρια που παράγουν υπέρκορο διάλυμα πριν από την χρήση ενός φυσικού παράγοντα διόγκωσης, λεπτές σκόνες που δρουν ως στερεές επιφάνειες για πυρήνωση των κυψελίδων ή χημικοί παράγοντες διογκώσεως (chemical blowing agents). Στην περίπτωση της σκόνης ο παράγοντας πυρήνωσης παραμένει θερμικά σταθερός κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αφρισμού, ενώ οι χημικοί παράγοντες διογκωσης υφίστανται κάποια χημική αντίδραση. Συνήθως οι χημικοί παράγοντες διογκωσης που χρησιμοποιούνται με αυτό τον τρόπο βασίζονται σε ενδόθερμη αντίδραση, όπως μίγματα κιτρικού οξέος και όξινου ανθρακικού νατρίου. Τα αέρια είναι ως επί το πλείστον αυτά που χρησιμοποιούνται ως φυσικοί παράγοντες διογκωσης, και περιλαμβάνουν το CO_2 , N_2 και τον αέρα. Οι σκόνες μπορεί να είναι ταλκ, διοξείδιο του πυριτίου ή στεατικό ασβέστιο κ.ά. [13].

Στη διαδικασία αφρισμού θερμοπλαστικών ελαστομερών οι παράγοντες πυρήνωσης είναι συνήθως σκόνες και ειδικά ταλκ. Έχει παρατηρηθεί ότι όταν χρησιμοποιούνται χαμηλές συγκεντρώσεις φυσικών παραγόντων διογκωσης έχουμε αυξημένη πυκνότητα των κυψελίδων, αλλά με υψηλές συγκεντρώσεις φυσικών παραγόντων διογκωσης δεν έχουν το ίδιο αποτέλεσμα.

3.2 ΧΗΜΙΚΟΣ ΑΦΡΙΣΜΟΣ

Οι χημικοί παράγοντες διογκωσης, είναι χημικές ουσίες που αντιδρούν σε υψηλές θερμοκρασίες και απελευθερώνουν αέρια τα οποία ενεργοποιούν τη διαδικασία αφρισμού. Οι χημικοί παράγοντες διογκωσης είναι πιο συχνά ενώσεις που περιέχουν περισσότερα από ένα στοιχείο. Τα στοιχεία αυτά είναι επιταχυντές, οι οποίες ελέγχουν



Σχήμα 3.2: Σύγκριση αφρού με LDPE με προσθήκη παράγοντα πυρήνωσης και χωρίς προσθήκη

Πίνακας 3.1: Φυσικοί παράγοντες διόγκωσης

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΔΙΟΓΚΩΣΗΣ

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΤΥΠΟΣ	ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ (g/mol)	ΣΗΜΕΙΟ ΒΡΑΣΜΟΥ (°C)	ΠΙΕΣΗ ΑΤΜΟΥ 20°C (psi)	ΣΧΕΤ.ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΥΓΡΟΥ 20°C	ΑΝΑΦΛΕΞΙΜΟΤΗΤΑ LEL–UEL (Vol. % in Air)
Nitrogen	N ₂	28.01	−195.81	—	0.807	None
Carbon dioxide	CO ₂	44.01	−78	829.62	1.52	None
Water	H ₂ O	18.02	100	0.339	1	None
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46.07	78.35	0.849	0.79	3.3–19
Propane	C ₃ H ₈	44.10	−42.05	121.495	0.507	2.1–9.5
n-butane	C ₄ H ₁₀	58.12	−0.15	30.098	0.6	1.9–8.5
i-butane	C ₄ H ₁₀	58.12	−11.15	43.628	0.562	1.8–9.5
n-pentane	C ₅ H ₁₂	72.15	36.05	8.202	0.626	1.4–7.8
i-pentane	C ₅ H ₁₂	72.15	27.95	11.122	0.62	1.3–8.3
Cyclopentane	C ₅ H ₁₀	70.13	49.25	5.020	0.745	1.1–8.7
HCFC-22	CHF ₂ Cl	86.47	−40.78	132.093	1.194	None
HCFC-142b	CF ₂ ClCH ₃	100.49	−9.95	42.06	1.12	6.0–18.0
HFC-152a	CHF ₂ CH ₃	66.05	−24.7	84.697	0.9	5.1–17.1
HFC-134a	CH ₂ FCF ₃	102.03	−26.55	82.53	1.21	None
HFC-245fa	CHF ₂ CH ₂ CF ₃	134.05	15.35	17.98	1.35	None
HFC-365mfc	CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃	148.08	40.2	6.28	1.27	3.8–13.3
CFC-11	CFCl ₃	137.37	23.75	12.860	1.46	None
CFC-12	CF ₂ Cl ₂	120.91	−30.15	82.24	1.29	None
CFC-113	CF ₂ ClCF ₂ Cl	187.37	47.85	5.49	1.55	None
CFC-114	CFCl ₂ CF ₂ Cl	170.92	3.75	26.665	1.44	None
Methylal	CH ₃ OCH ₂ OCH ₃	76.09	41.85	6.267	0.8669	2.2–13.8

Πίνακας 3.2: Σύγκριση μεταξύ ενδόθερμων και εξώθερμων χημικών παραγόντων διόγκωσης [19]

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΕΞΩΘΕΡΜΟΙ	ΕΝΔΟΘΕΡΜΟΙ & ΕΞΩΘΕΡΜΟΙ	ΕΝΔΟΘΕΡΜΟΙ
Μείωση πυκνότητας	άριστη	Πολύ καλή	καλή
Δομή κυψελίδας	παχιά	μέση	λεπτή
Χρώμα	κίτρινο	ωχροκίτρινο	άσπρο
Αποχρωματισμός	ναι	μικρό ποσοστό	καθόλου
Οσμή	διαπεραστική (NH ₃)	ελαφριά	CO ₂
Αέριο	NH ₂ κ.ά.	Κυρίως N ₂ /CO ₂	CO ₂ , CO
Περιβαλ.επιβάρυνση	χαμηλή	χαμηλή	Πολύ μικρή ή καθόλου

την ταχύτητα της αντίδρασης, και ρυθμιστές κυψελίδων, οι οποίοι ελέγχουν την δομή της κυψελίδας. Η αντίδραση μπορεί να είναι αναστρέψιμη ή μη αναστρέψιμη αποσύνθεση, ή μια αντίδραση μεταξύ δύο στοιχείων. Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί, ο χημικός παράγοντας διόγκωσης πρέπει να είναι αρκετά σταθερός για να μην αντιδρά υπό κανονικές συνθήκες επεξεργασίας, μόνο στις υψηλότερες θερμοκρασίες της διαδικασίας.

Οι χημικοί παράγοντες διόγκωσης είναι συνήθως πιο ακριβοί από τους φυσικούς, και είναι ο λόγος που χρησιμοποιούνται σπάνια για την παραγωγή αφρών χαμηλής πυκνότητας. Αν και η ίδια η χημική ουσία είναι ακριβή, οι χημικοί παράγοντες δεν απαιτούν συχνά επενδύσεις σε μηχανήματα επεξεργασίας, όπως με τους φυσικούς, και μπορούν να υποβάλλονται σε επεξεργασία με σχεδόν όλες τις υπάρχουσες τεχνικές επεξεργασίας του πολυμερούς. Συνήθως είναι σκόνες που δεν χρειάζονται ειδικό εξοπλισμό αποθήκευσης ή χειρισμού, και μπορούν να προστεθούν μόλις σε μία χοάνη ή μπορούν να αναμιχθούν εύκολα με το υλικό. Είναι επίσης σύνηθες να χρησιμοποιούνται πολλαπλοί χημικοί παράγοντες συγχρόνως για να επιτευχθεί μία απαιτούμενη δομή, για παράδειγμα ένα μίγμα από ενδοθερμικούς και εξωθερμικούς παράγοντες. [13, 14]

3.2.1 Ενδόθερμοι και εξώθερμοι χημικοί παράγοντες διόγκωσης

Οι χημικοί παράγοντες διόγκωσης μπορούν να χωριστούν σε ενδόθερμους, οι οποίοι απορροφούν τη θερμότητα κατά την αποσύνθεσή τους, και εξώθερμους, οι οποίοι απελευθερώνουν θερμότητα. Αυτό επηρεάζει τη θερμοκρασία τήξης ελαφρώς, αλλά την αντίδραση σε μεγάλο βαθμό. Μια σύγκριση μεταξύ των δύο ομάδων χημικών παραγόντων διόγκωσης παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.2.

Η αντίδραση των εξώθερμων χημικών παραγόντων διόγκωσης είναι δύσκολο να ελεγχθεί, και μόλις αρχίζει είναι δύσκολο να σταματήσει πριν τελειώσει. Αυτός είναι ο λόγος που συνήθως παράγουν περισσότερο αέριο και ως εκ τούτου δημιουργούν υψηλότερες πιέσεις, οι οποίες τα καθιστούν ιδανικά για διεργασίες αφρισμού που χρειάζονται υψηλή πίεση. Οι δομές των κυψελίδων που παράγουν είναι συνήθως ετερογενείς. Το αζοδικαρβοναμίδιο (ADC) χρησιμοποιείται στις μέρες μας ως χημικός παράγοντας διόγκωσης. Είναι εξώθερμος και χρησιμοποιείται μόνος του ή και σε

μείγματα. Κατά τη διάρκεια της αποσύνθεσης απελευθερώνει κυρίως N_2 , αλλά επίσης και CO_2 , CO και αμμωνία. Το αζοδικαρβοναμίδιο είναι μια κιτρινωπή σκόνη που παράγει λευκό ή υπόλευκο υπόλειμμα κατά τη διάρκεια της αποσύνθεσης, καθώς και στερεά προϊόντα [13].

Οι ενδόθερμοι χημικοί παράγοντες διόγκωσης παράγουν αφρό με μικρότερα μεγέθη κυψελίδων, με καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και πιο ελεγχόμενη επεξεργασία. Δείχνουν, επίσης, λιγότερο αποχρωματισμό και θεωρούνται ασφαλέστεροι. Ένα μειονέκτημά τους είναι ότι χρειάζεται περισσότερη ενέργεια για την διεργασία και μεγαλύτερους χρόνους. Από ενδόθερμους χημικούς παράγοντες διόγκωσης αυτός που χρησιμοποιείται πιο πολύ είναι το όξινο ανθρακικό νάτριο. Είναι μια ανόργανη ουσία, σε αντίθεση με τους οργανικούς χημικούς παράγοντες διόγκωσης, που είναι οι περισσότεροι. Κατά τη διάρκεια της αποσύνθεσης αποδίδει CO_2 , και νερό, και ως εκ τούτου δεν μπορούν να χρησιμοποιηθεί με πολυμερή τα οποία μπορούν να υδrolυθούν [15].

3.2.2 Επιλογή χημικού παράγοντα διόγκωσης

Κατά την επιλογή του χημικού παράγοντα διόγκωσης θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν κάποιοι παράμετροι.

1. Η θερμοκρασία επεξεργασίας πρέπει να είναι συμβατή με τη θερμοκρασία αντίδρασης του χημικού παράγοντα. Η αντίδραση πρέπει να λάβει χώρα όταν το πολυμερές φθάσει το σωστό ιξώδες. Μπορούν να προστεθούν ενεργοποιητές, οι οποίοι μειώνουν τη θερμοκρασία της αντίδρασης, για να διευρυνθεί το φάσμα θερμοκρασίας.
2. Η ποσότητα του αερίου που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης θα πρέπει να ταιριάζει με την επιθυμητή πυκνότητα του αφρού και το ίδιο το αέριο πρέπει να είναι συμβατό με το εν λόγω υλικό. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως σχετικά με τους φυσικούς παράγοντες, διαφορετικά αέρια είναι περισσότερο συμβατά με διαφορετικά υλικά και παράγουν διαφορετικές δομές κυψέλης. Αυτός ο κανόνας ισχύει και με τους χημικούς παράγοντες διόγκωσης.
3. Ο ρυθμός αντίδρασης πρέπει να ταιριάζει με την επίδραση της θερμότητας της αντίδρασης (ενδοθερμική ή εξωθερμική) στη διαδικασία που λαμβάνεται υπόψη.

Στον πίνακα 3.3 παρουσιάζονται κάποια παραδείγματα χημικών παραγόντων ενδόθερμων και εξώθερμων που χρησιμοποιούνται στον αφρισμό με τις χαρακτηριστικές ιδιότητές τους.

Οι χημικοί παράγοντες χρησιμοποιούνται σήμερα σε πολλές εφαρμογές στην βιομηχανία των πλαστικών. Αναλυτικότερα οι εφαρμογές και τα εμπορικά χαρακτηριστικά τους είναι τα εξής [52]:

- Αζοδικαρβοναμίδιο: πορτοκαλί/κίτρινη κρυσταλλική μορφή ή σε μορφή σκόνης, μη τοξικό και δεν προκαλεί ερεθισμούς. Η χρήση του παράγει μικρού μεγέθους προϊόντα και με στενή κατανομή μεγέθους. Εφαρμόζεται για αφρισμό σε συνθετικό/φυσικό καουτσούκ, σε μίγματα PVC, σε πολυολεφίνες, σε ABS και σε υψηλής αντοχής φύλλα διογκωμένου πολυστυρενίου, για την κατασκευή μονωτικών σωλήνων και επίσης χρησιμοποιείται ως χημικός παράγοντας διόγκωσης σε τρόφιμα π.χ. στο ζυμαρί.

Πίνακας 3.3: Χημικοί παράγοντες διόγκωσης

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΔΙΟΓΚΩΣΗΣ				
ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΤΥΠΟΣ	Θερμοκρασία Αποσύνθεσης σε οC	Gas yield @STP x 10 ⁻³ m ³ /kg	ΑΕΡΙΑ
Azodicarbonamide (ADC)	Exo	200-230	220-245	N ₂ , CO, NH ₃ , O ₂
4,4-Oxybis(benzenesulfonyl- hydrazide) (OBSh)	Exo	150-160	120-125	N ₂ , H ₂ O
<i>p</i> -Toluenesulfonylhydrazide (TSH)	Exo	110-120	110-115	N ₂ , H ₂ O
<i>p</i> -Toluenesulfonylsemicarbazide (TSS)	Exo	215-235	120-140	N ₂ , CO ₂
Dinitrosopentamethylenetetramine	Exo	195	190-200	N ₂ , NH ₃ , HCHO
Polyphenylene sulfoxide (PPSO)	Exo	300-340	80-100	SO ₂ , CO, CO ₂
Sodium bicarbonate	Endo	120-150	130-170	CO ₂ , H ₂ O
Zinc carbonate	Endo			CO ₂
Citric acid derivatives	Endo	200-220	110-150	CO ₂ , H ₂ O
5-Phenyltetrazole	Endo	240-250	190-210	N ₂

- OBSH: άσπρο χρώμα, σε μορφή κρυσταλλικού στερεού ή σκόνης (oil-treated). Εφαρμόζεται για αφρισμό σε διακλαδισμένο PE, PVC, σε εποξειδικές και φαινολικές ρητίνες. Χρησιμοποιείται για την κατασκευή θερμομονωτικών υλικών βασισμένα σε μίγματα από συνθετικό καουτσούκ και θερμοπλαστικά (π.χ. νιτριλιοβουταδιένιο, PVC). Κάποια παραδείγματα είναι τα αφρώδεις ράβδοι και σωλήνες μόνωσης. Λειτουργεί και ως παράγοντας διόγκωσης και ως παράγοντας διασταυρώσεων.
- p-Toluenesulfonylhydrazide: σε μορφή άσπρης σκόνης, μη χρωστική, δεν προκαλεί αποχρωματισμό, μη τοξική και άοσμη. Χρησιμοποιείται σε ελαστομερή και πλαστικά όπως PVC, EVA, πολυολεφίνες και πολυστυρένιο.
- DNTP: στερεό σε μορφή άσπρης σκόνης, άοσμο, μη υγροσκοπικό, μη χρωστικό, δεν προκαλεί αποχρωματισμούς, αποτελεσματικό, εύφλεκτο στερεό, προκαλεί ελάχιστους ερεθισμούς και σε πολύ χαμηλά επίπεδα τοξικότητας. Είναι αδιάλυτο σε νερό, σε αλκοόλες και σε αλειφατικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή προϊόντων όπως σόλες παπουτσιών, στην αυτοκινητοβιομηχανία, για προϊόντα θερμικής μόνωσης και για παιδικά παιχνίδια όπως μπάλες.
- Διττανθρακικό νάτριο: σε μορφή άσπρης σκόνης, άοσμο, μη τοξικό. Χρησιμοποιείται σαν ενδιάμεσο για την κατασκευή της σόδας, για την κατασκευή ελαστομερικών σφουγγαριών με ανοιχτές κυψελίδες, για κατασκευή μονοαξονικών καλωδίων και για κατασκευή προϊόντων από συνθετικό φελλό.

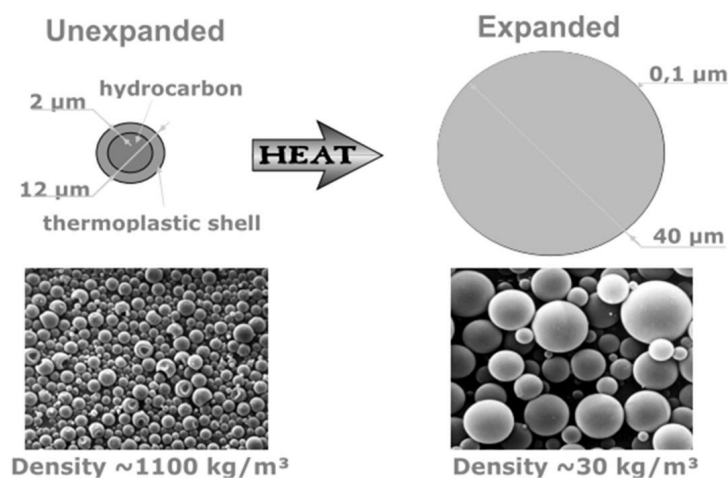
3.3 ΔΙΟΓΚΟΥΜΕΝΑ ΜΙΚΡΟΣΦΑΙΡΙΔΙΑ

Τα διογκούμενα μικροσφαιρίδια είναι μικρές σφαίρες πολυμερούς οι οποίες περιέχουν πτητικούς υδρογονάνθρακες. Όταν θερμαίνεται, το πολυμερές μαλακώνει και η πίεση του αερίου υδρογονάνθρακα αυξάνει. Εάν η εξωτερική πίεση είναι υψηλή οι σφαίρες παραμένουν μικρές ή διογκώνονται ελαφρώς. Όταν η εξωτερική πίεση μειώνεται, όπως όταν το υλικό εκβάλλεται από τον εκβολέα ή εγχέεται σε ένα καλούπι, οι σφαίρες διογκώνονται σε έναν όγκο 40-70 φορές μεγαλύτερο από τον αρχικό όγκο τους. Το σχήμα 3.3 απεικονίζει τη μεταβολή σε μικροσφαίρες κατόπιν διόγκωσης [16].

3.3.1 Υλικά και ιδιότητες^[16]

Προκειμένου να διατηρηθεί το αέριο μέσα στο υλικό του κελύφους των σφαιρών πρέπει να έχει καλές ιδιότητες φραγής. Τα κελύφη των διογκούμενων μικροσφαιριδίων είναι κατασκευασμένα από συμπολυμερή με διαφορετικές ιδιότητες ώστε να χρησιμοποιηθούν σε διαφορετικές συνθήκες. Επίσης, οι υδρογονάνθρακες ποικίλλουν. Με αυτό τον τρόπο επιλέγεται ο κατάλληλος τύπος μικροσφαιρών για κάθε εφαρμογή.

Οι διογκούμενες μικροσφαίρες παράγονται με πολυμερισμό αιωρήματος. Τα μονομερή, από τα οποία αποτελείται το κέλυφος, και ο επιθυμητός υδρογονάνθρακας αναμιγνύονται και στη συνέχεια διασπείρονται σε νερό. Η διασπορά στη συνέχεια θερμαίνεται με ένα διαλυτό οργανικό εκκινητή για να αρχίσει ο πολυμερισμός και αναδύονται συνεχώς. Έτσι δημιουργούνται σφαίρες πολυμερούς οι οποίες ενθυλακώνουν τον υδρογονάνθρακα. Το μέσο μέγεθος των κυψελίδων μπορεί να ελεγχθεί με την αλλαγή της συνταγής και την ανάμιξη της ταχύτητα της διασποράς. Μετά την



Σχήμα 3.3: Απεικόνιση από μη διογκωμένα και διογκωμένα μικροσφαιρίδια [16]

παραγωγή, οι σφαίρες διαχωρίζονται σε διάφορες ομάδες μεγέθους. Με αυτόν τον τρόπο ελέγχεται το μέγεθος της κυψελίδας στο τελικό προϊόν.

Υπάρχει μεγάλη ποικιλία πολυμερών που μπορούν να υποστούν την διεργασία του αφρισμού με διογκούμενα μικροσφαιρίδια. Αυτό συμβαίνει επειδή το αέριο ενθλακώνεται εντός του υλικού της σφαίρας, πράγμα που σημαίνει ότι η ίδια η μήτρα δεν χρειάζεται να είναι σε θέση να έχει ιδιότητες φραγής. Αυτό που απαιτείται από το πολυμερές είναι να μπορεί να υπόκειται σε επεξεργασία τήγματος σε θερμοκρασία αρκετά χαμηλή, ώστε να επιτρέπει τη χρήση των μικροσφαιριδίων. Εάν η θερμοκρασία είναι πολύ υψηλή, οι μικροσφαίρες «σπάνε» και καταρρέουν. Η υψηλότερη θερμοκρασία επεξεργασίας για υψηλού βαθμού θερμοκρασίας σφαιριδίων είναι 260 °C, αλλά για τα περισσότερα σφαιρίδια η θερμοκρασία δεν πρέπει να ανεβαίνει πάνω από 200 °C ή μικρότερη. Η χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία είναι 100° C. Πλαστικά με χαμηλό ιξώδες διάτμησης είναι πιο εύκολο να υποστούν αφρισμό. Μερικά από τα θερμοπλαστικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυστυρένιο (PS), οξικό βινυλοαιθυλένιο (EVA), και το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC). Είναι δύσκολο να προβλεφθούν οι αλλαγές στη δομή του αφρού όταν αλλάζουν οι παράμετροι της διεργασίας και απαραίτητη είναι η βελτιστοποίηση. Όλα τα υλικά που έχουν υποστεί αφρισμό μπορούν επίσης να περιέχουν γυαλί ή ίνες ξύλου, νανοσωματίδια, ή ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3).

Εκτός από το μειωμένο βάρος και την πυκνότητα, τα διογκούμενα μικροσφαιρίδια προσφέρουν βελτιωμένη θερμική και ηχητική μόνωση, απορρόφηση κραδασμών και δονήσεων, και αντιολισθητικές ιδιότητες. Μπορούν επίσης να βελτιώσουν την αισθητική της επιφάνειας και τη βελτίωση της σταθερότητας των διαστάσεων. Μηχανικές ιδιότητες, όπως η αντοχή στο σκίσιμο και στον εφελκυσμό, μειώνονται όπως και με όλες τις μεθόδους δημιουργίας αφρού, αν και οι σχετικές τιμές, οι οποίες λαμβάνουν υπόψη τη μείωση της πυκνότητας, ως επί το πλείστον παραμένουν ίδιες.

Όταν τα προϊόντα μορφοποιούνται με χύτευση με έγχυση (injection molding), τα διογκούμενα μικροσφαιρίδια χρησιμοποιούνται συνήθως για τα παχιά και απλά σημεία. Κάποιες σημαντικές εφαρμογές τους είναι οι σόλες παπουτσιών και τα συνθετικά πώματα κρασιού. Η μέθοδος μορφοποίησης της εξώθησης (extrusion) χρησιμο-

ποιείται για την κατασκευή καλωδίων, σωλήνων και στην αυτοκινητοβιομηχανία για εκβολή συνθέτου προφίλ. Στα πολυμερή, οι διογκούμενες μικροσφαίρες χρησιμοποιούνται συνήθως για αφρισμό, αλλά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και ως χαμηλού βάρους πληρωτικά υλικά. Οι σφαίρες αναπτύχθηκαν για πρώτη φορά για τη βιομηχανία χαρτιού, όπου εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται κυρίως ως πληρωτικά υλικά, πράγμα που σημαίνει υψηλότερη ακαμψία με χαμηλό βάρος.

3.3.2 Μέθοδοι επεξεργασίας με διογκούμενα μικροσφαιρίδια^[16]

Αφρώδη προϊόντα από διογκούμενα μικροσφαιρίδια μπορούν να μορφοποιηθούν με τις περισσότερες μεθόδους μορφοποίησης πλαστικών, όπως εξώθηση, χύτευση με έγχυση, εμφύσηση φιλμ (film blowing), θερμομόρφωση (thermoforming), περιστροφική χύτευση (rotational moulding) και κυλίνδρωση (calendering). Τα μικροσφαιρίδια χρησιμοποιούνται συχνά με χημικούς παράγοντες διόγκωσης ώστε να σχηματιστεί αφρός με τη βέλτιστη διόγκωση και την βέλτιστη δομή κυψελίδων.

Χύτευση με έγχυση (injection moulding)

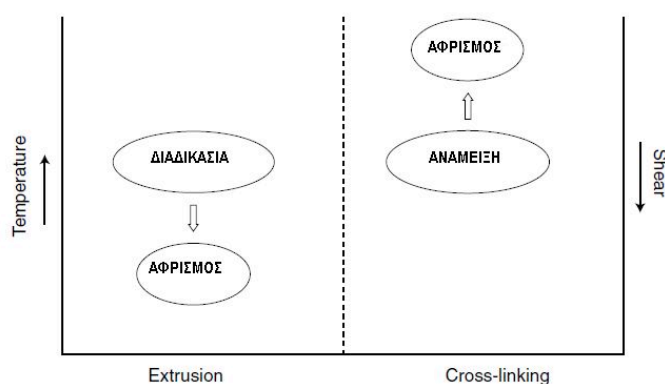
Κατά τη διάρκεια της χύτευσης με έγχυση τα μικροσφαιρίδια δεν διογκώνονται πριν από την έγχυση στο καλούπι. Η πίεση στο εσωτερικό του κάννης της μονάδας έγχυσης είναι μεγάλη και εκτονώνεται μόνο μετά το ακροφύσιο. Τα διογκούμενα μικροσφαιρίδια δεν αλλάζουν πολύ τη διεργασία. Για ποιοτικά προϊόντα πρέπει να αποφεύγεται η πτώση της πίεσης στο εσωτερικό του κυλίνδρου. Τα μικροσφαιρίδια πρέπει να βλέπουν τη μέγιστη θερμοκρασία μόνο για μικρό χρονικό διάστημα, αμέσως πριν την έγχυση. Ο «κύκλος» χρόνου πρέπει να είναι μικρός και ο χρόνος ψύξεως μπορεί να μειωθεί σε σύγκριση με τα στερεά στοιχεία. Αν ο χρόνος ψύξεως είναι μεγάλος, ο κοχλίας δεν θα μπορεί να γεμίσει μέχρι την επόμενη έγχυση. Επίσης η ταχύτητα έγχυσης πρέπει να είναι αρκετά υψηλή για να εξασφαλιστεί γρήγορη πλήρωση του καλουπιού, αλλά τόσο ώστε να μην προκαλέσει μεγάλη θερμότητα τριβής.

Οι απαιτήσεις για το καλούπι είναι πιο σημαντικές. Η γεωμετρία του δεν πρέπει να είναι υπερβολικά περίπλοκη και θα πρέπει να αποφεύγονται τα λεπτά τοιχώματα. Ένα πάχος τοιχώματος μικρότερο από 3 mm, δεν αφήνει αρκετό χώρο για την επαρκή διόγκωση. Αν ένα τμήμα του προϊόντος έχει μεταβαλλόμενο πάχος με λεπτά τμήματα τοιχώματος, τα διαφορετικά τμήματα αφρού θα προκαλέσουν διαφορές της πυκνότητας στο προϊόν και διαφορές στις ιδιότητες. Μπορεί επίσης να υπάρξουν προβλήματα κατά την κατασκευή μεγάλων προϊόντων, καθώς η ψύξη στο κέντρο τους μπορεί να πάρει πολύ χρόνο και οι σφαίρες να αρχίσουν να καταρρέουν. Το μέγιστο πάχος ποικίλει με τη θερμοκρασία του υλικού και την επεξεργασία.

Εξώθηση (extrusion)

Στην εξώθηση τα μικροσφαιρίδια διογκώνονται αφού έχουν εξωθηθεί μέσω μιας μήτρας εκβολής. Περισσότερες είναι οι απαιτήσεις μιας μηχανής εξώθησης από μιας μηχανής χύτευσης με έγχυση. Πρώτον, ο λόγος διαστάσεων (μήκος/διάμετρος) της μήτρας εκβολής θα πρέπει να είναι 32 ή λιγότερο. Η πίεση εντός της κάννης εμποδίζει την πρόωρη διόγκωση των σφαιριδίων και έτσι κενό ή ζώνες εξαερισμού δεν συνιστώνται.

Όπως και με την χύτευση με έγχυση, κατά την εξώθηση ο χρόνος όπου τα σφαιρίδια υποβάλλονται σε υψηλές θερμοκρασίες θα πρέπει να είναι όσο το δυνατό συντομότερος. Αν ο χρόνος παραμονής είναι πολύ μεγάλος, τα κελύφη θα αρχίσουν



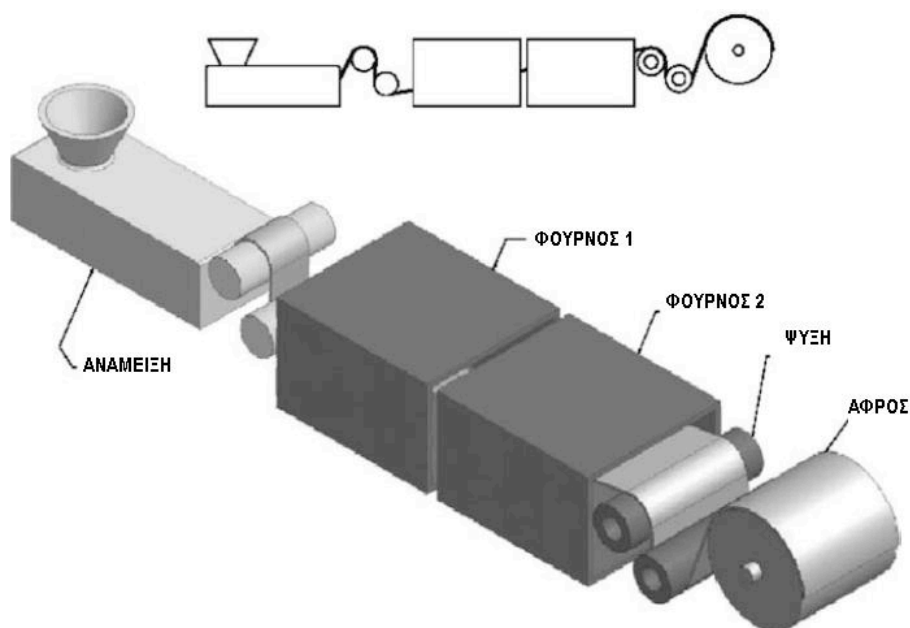
Σχήμα 3.4: Σύγκριση της διαδικασίας της εξώθησης (extrusion) αφρού με τον αφρισμό θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών (cross-linking)

να παραμορφώνονται και το αέριο θα διαφύγει. Επίσης, η θερμοκρασία πρέπει να είναι χαμηλότερη στη χοάνη και υψηλότερη λίγο πριν από τη μήτρα εκβολής. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η αντοχή του τήγματος του αφρώδους υλικού δεν είναι τόσο μεγάλη όσο των στερεών, έτσι η ταχύτητα του εκβόλου δεν πρέπει να αυξηθεί απότομα. Η ψύξη μπορεί να ενισχυθεί, δεδομένου ότι σταματάει την ανάπτυξη των κυψελίδων και ως εκ τούτου η γρήγορη ψύξη δίνει στο προφίλ μια ομαλότερη επιφάνεια. Εάν απαιτείται ακόμη πιο λεία επιφάνεια, ένα στερεό στρώμα επιφάνειας θα πρέπει να συν-εξωθηθεί.

3.4 ΑΦΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΩΝ (CROSS-LINKING PROCESS) [10]

Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που χρησιμοποιούνται στην διεργασία αφρισμού θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών και ελαστομερών, η αντοχή του υλικού πρέπει να είναι υψηλή. Αυτό επιτυγχάνεται με μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα του υλικού ή με την προσθήκη χημικών δεσμών. Είναι μια διεργασία αφρισμού με μηδενική διάτμηση και με δημιουργία σταυροδεσμών πριν τη δημιουργία του αφρού. Ο χημικός παράγοντας διόγκωσης και ο παράγοντας πρόκλησης διασταυρώσεων (cross-linking agent) αναμειγνύονται στο μονομερές και αφού περάσουν μέσα από φούρνο όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5, ενεργοποιείται πρώτα η αντίδραση διασταύρωσης (cross-linking reaction) και έπειτα ακολουθεί ο χημικός αφρισμός. Έτσι προκύπτει αφρός σε ένα διασταυρωμένο υλικό (cross-linked foam).

Το Σχήμα 3.5 δείχνει τη γενική διεργασία αφρισμού ελαστομερών (cross-linking process). Η λεπτή δομή της κυψελίδας, η ανθεκτικότητα, και η θερμική ισχύς του παραγόμενου αφρού είναι βασικά χαρακτηριστικά της διεργασίας τα οποία την έκαναν σημαντική στον τομέα της βιομηχανίας. Προκειμένου να βελτιωθεί η μορφολογία και οι ιδιότητες του αφρού, και να παραχθεί ο βέλτιστος αφρός με τον βέλτιστο βαθμό διασταυρώσεων είναι σημαντικό να κατανοήσουμε πλήρως τον μηχανισμό για το πώς επηρεάζουν οι σταυροδεσμοί την ποιότητα του παραγόμενου αφρού κάτι το οποίο θα



Σχήμα 3.5: Παράδειγμα διεργασίας αφρισμού θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών και ελαστομερών (Cross-linking process)

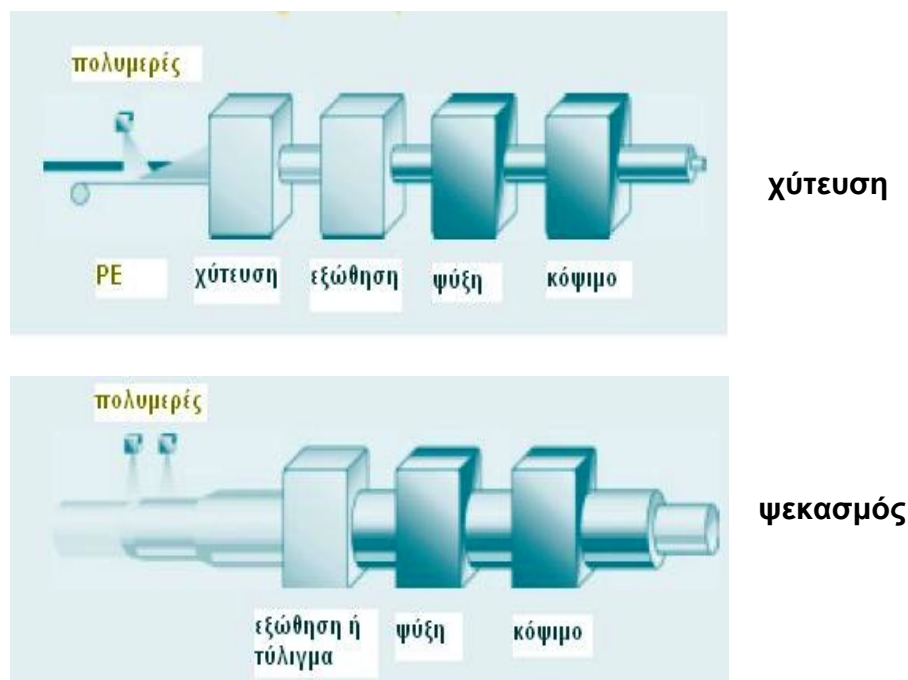
μελετήσουμε στα παρακάτω κεφάλαια και στηρίζεται κυρίως στην ρεολογικές ιδιότητες των πολυμερικών ρευστών.

3.5 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΣΩΛΗΝΩΝ ΜΟΝΩΜΕΝΩΝ ΜΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟ ΑΦΡΟ (ISORIRE® 3i^[51])

Η εταιρία Isorire-3i κατασκευάζει σωλήνες μονωμένους με πολυμερικό αφρό με δομή κλειστών κυψελίδων. Οι σωλήνες isorire προσφέρουν την πιο αποτελεσματική μόνωση με το χαμηλότερο κόστος, μεγιστοποιώντας την εξοικονόμηση ενέργειας. Οι πολυμερικοί αφροί κλειστών κυψελίδων παράγονται από πολυμερή όπως πολυουρεθάνη, πολυολεφίνες και ελαστομερή.

Οι σωλήνες είναι συστήματα σωλήνα σε σωλήνα (pipe-in-pipe) με ένα εσωτερικό σωλήνα από μαλακό χάλυβα, βουλκανισμένο πολυαιθυλένιο (PEX), μαλακό χαλκό ή αλουμίνιο. Ο εξωτερικός σωλήνας είναι συνήθως κατασκευασμένο από πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE), αν και μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί PVC ή ελαστομερές. Οι σωλήνες παρέχουν έναν ευνοϊκό συνδυασμό ιδιοτήτων όπως υψηλή ευελιξία, αυξημένη θερμική αντοχή και καλή μόνωση.

- Η ασυνεχής κατασκευή σωλήνων περιλαμβάνει την πλήρωση της κοιλότητας που προκύπτει μεταξύ ενός εσωτερικού σωλήνα από χάλυβα και ενός εξωτερικού σωλήνα από υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (HDPE) με το αφρώδες υλικό. Η καλή ποιότητα της μόνωσης επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως τον έλεγχο της θερμοκρασίας, την επεξεργασία των επιφανειών και την



Σχήμα 3.6: Συνεχής διεργασία κατασκευής σωλήνων από πολυμερικό αφρό με χύτευση και με ψεκασμό

πυκνότητα του αφρού και τον χρόνο την στιγμή της πλήρωσης. Η σωστή πρόσφυση του αφρού απαιτεί σωλήνες από χάλυβα. Η πυκνότητα την στιγμή της πλήρωσης θα πρέπει να είναι αρκετά υψηλή για να μπορεί ο αφρός να γεμίσει πλήρως το σωλήνα στο χρόνο που απαιτείται. Εάν ο αφρός δεν φτάσει στα άκρα του σωλήνα, ο αφρός θα επιμηκυνθεί με αποτέλεσμα την κακή μηχανική αντοχή στα άκρα του σωλήνα. Οι ασυνεχείς τεχνικές παράγουν ένα ευρύ φάσμα διαστάσεων του σωλήνα.

- Η συνεχής κατασκευή σωλήνων αποτελείται από δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, ο αφρός τοποθετείται γύρω από τον εσωτερικό σωλήνα με χύτευση ή με ψεκασμό. Κατά το δεύτερο στάδιο ο εξωτερικός σωλήνας (περίβλημα) εξωθείται ή τυλίγεται γύρω από τον προ-διαμορφωμένο αφρό. Τέλος, οι σωλήνες κόβονται σε επιθυμητά μήκη. Αυτή η διαδικασία απαιτεί τη χρήση τροποποιημένων συστημάτων αφρού. Οι συνεχείς τεχνικές είναι κυρίως κατάλληλες για μεγαλύτερες κατασκευές σωλήνων και παράγουν μεγάλες ποσότητες από σωλήνες ίδιας διαμέτρου. Τα οφέλη αυτής της προσέγγισης είναι η γρήγορη και συνεπής παραγωγή σωλήνων σε σχετικά χαμηλό κόστος. Το κόστος των υλικών εξαρτάται από την πυκνότητα πλήρωσης του αφρού και το πάχος του σωλήνα περιβλήματος. Η συνεχής τεχνική χύτευσης είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για την παραγωγή εύκαμπτων σωλήνων, καθώς η τεχνική αυτή δεν επιβάλλει περιορισμούς στο μήκος των σωλήνων που παράγονται.



Σχήμα 3.7: Μόνωση και μονωμένοι σωλήνες που παρασκευάζει η εταιρία Isoripe 3i.

Κεφάλαιο 4

ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΑΦΡΟΥ

Ρεολογία είναι η μελέτη της παραμόρφωσης της ύλης. Ένα ιδανικό στερεό συνήθως «αντιδρά» σε μια δύναμη με μια παραμόρφωση και αποθήκευση ελαστικής ενέργειας. Ένα ιδανικό υγρό, ωστόσο, θα ρεύσει και θα διαχέει την ενέργεια συνεχώς σε απώλειες του ιξώδους. Μία από τις βασικές ιδιότητες ενός ρευστού που καθορίζουν τη ροή τους είναι το ιξώδες, το οποίο μετρά την αντίσταση στη ροή.

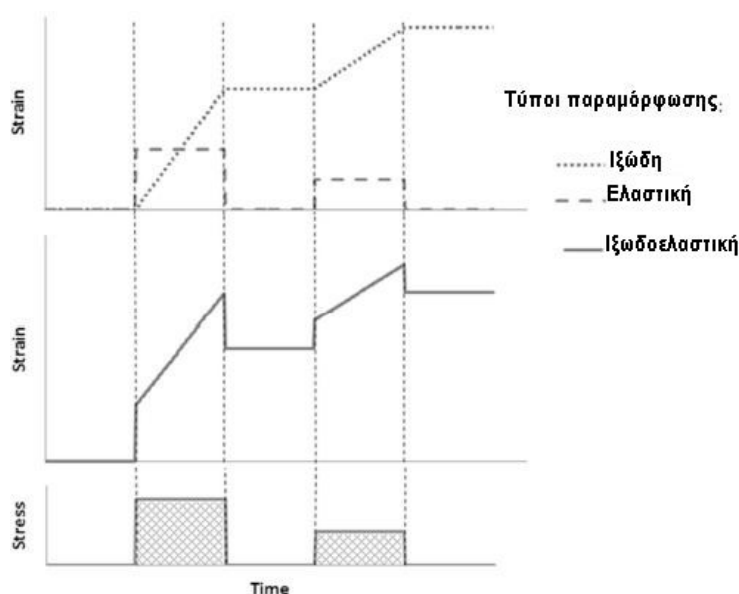
Οι ρεολογικές ιδιότητες επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό το σχηματισμό και την επεξεργασία του αφρού. Για να κατανοήσουμε τη διαδικασία του αφρισμού πρέπει να κατανοήσουμε και την ρεολογία των υλικών. Η επίδραση της ρεολογίας στην διαδικασία του αφρισμού μπορεί να διαιρεθεί σε δύο αλληλένδετα πεδία: την επίδραση του παράγοντα διόγκωσης στο ιξώδες και την επίδραση των ρεολογικών ιδιοτήτων στην πυρήνωση (nucleation) των κυψελίδων και στην ανάπτυξη της φυσαλίδας. Η προσθήκη του παράγοντα διόγκωσης αλλάζει τις απαιτούμενες παραμέτρους επεξεργασίας, αλλά επίσης έχει μια επιρροή κατά την διάρκεια του σχηματισμού των κυψελίδων, οπότε παίζει σημαντικό ρόλο στις ρεολογικές ιδιότητες του μίγματος.

Τα αφρώδη θερμοπλαστικά διαφέρουν σημαντικά από τα αφρώδη βουλκανισμένα ελαστομερή όπως και τα διακλαδισμένα πολυμερή σε αυτόν τον τομέα. Η δομή των δύο φάσεων των βουλκανισμένων ελαστομερών και των διακλαδισμένων πολυμερών κάνουν τα φαινόμενα περισσότερο πολύπλοκα. Υπάρχει επίσης δυσκολία στη μέτρηση του ιξώδους στα διαλύματα του πολυμερούς με αέρια (παράγοντας διόγκωσης), επειδή η πίεση πρέπει να είναι αρκετά υψηλή ώστε το αέριο να παραμείνει διαλυμένο.

4.1 ΣΥΝΤΟΜΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΡΕΟΛΟΓΙΑ^[20]

Για να συζητήσουμε την ρεολογία στη διαδικασία του αφρισμού, ορισμένες βασικές αρχές της ρεολογίας πρέπει να γίνουν κατανοητές. Σημαντικός κλάδος της ρεολογίας είναι η υπολογιστική ρεολογία σκοπός της οποίας είναι η ανάπτυξη και η επίλυση μαθηματικών μοντέλων. Η υπολογιστική ρεολογία χρησιμοποιεί ρεολογικές καταστατικές εξισώσεις οι οποίες περιγράφουν την ιξωδοελαστική συμπεριφορά των πολυμερών.

Σε αυτό το κεφάλαιο τα ρεολογικά φαινόμενα παρουσιάζονται στην πιο απλή μορφή τους. Πολλά διαφορετικά μοντέλα έχουν εισαχθεί για να την εξήγηση των ρε-



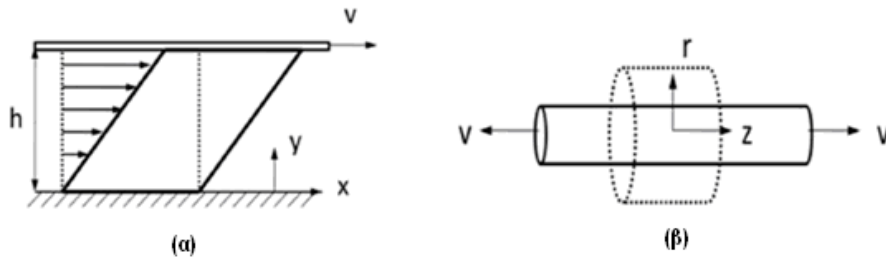
Σχήμα 4.1: Μία απλοποιημένη απεικόνιση τριών τύπων παραμόρφωσης, ιξώδης, ελαστική και ιξωδοελαστική, ως απόκριση στην διαδοχή των τάσεων που παρουσιάζονται στο κατώτερο τμήμα της εικόνας.

ολογικών φαινομένων. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για τον υπολογισμό τιμών για τις ρεολογικές ιδιότητες. Αυτοί που χρησιμοποιούνται στο πειραματικό/υπολογιστικό μέρος, θα αναφερθούν στα παρακάτω κεφάλαια.

Τα πολυμερή είναι ιξωδοελαστικά υλικά, πράγμα που σημαίνει ότι εμφανίζουν τόσο ελαστική όσο και ιξώδη συμπεριφορά. Η ελαστική παραμόρφωση είναι ανεξάρτητη του χρόνου και αναστρέψιμη. Όταν εφαρμόζεται τάση σε ένα ελαστικό υλικό η αντίστοιχη παραμόρφωση συμβαίνει αμέσως, και όταν η τάση στη συνέχεια απομακρύνεται το υλικό επανέρχεται στην προηγούμενη κατάστασή του. Η ιξώδης παραμόρφωση είναι εξαρτώμενη από το χρόνο και μη αναστρέψιμη. Κατά την εφαρμογή της τάσης, ένα ιξώδες ρευστό παραμορφώνεται συνέχεια με τον χρόνο. Όταν αφαιρεθεί η τάση η παραμόρφωση είναι μόνιμη. Ιξωδοελαστικότητα σημαίνει ότι μέρος της παραμόρφωσης του υλικού ως αποτέλεσμα της τάσης είναι ελαστική και μέρος είναι ιξώδης. Μετά την εφαρμογή της τάσης στο υλικό παρατηρείται μια άμεση (ελαστική) παραμόρφωση, η οποία αυξάνει με τον χρόνο. Όταν η τάση αφαιρείται, η αρχική άμεση παραμόρφωση χάνεται ενώ η υπόλοιπη παραμένει. Οι διάφορες παραμορφώσεις απεικονίζονται σε απλοποιημένη μορφή στο σχήμα 4.1. Το σχήμα αυτό δεν περιλαμβάνει την ανελαστική απόκριση του υλικού που συνυπάρχει με την ιξωδοελαστική.

Η ιξωδοελαστική συμπεριφορά του σχήματος δεν αντιστοιχεί πλήρως προς την πραγματικότητα, αλλά είναι μία αναπαράσταση του μοντέλου Maxwell, σύμφωνα με την οποία οι ελαστικές παραμορφώσεις και οι ιξώδεις είναι ξεχωριστές και δεν επηρεάζουν η μία την άλλη.

Για να χαρακτηριστεί η ρεολογία ενός πολυμερικού ρευστού, το υλικό γενικά υποβάλλεται σε δύο απλές ρεομετρικές ροές: διατμητική ροή και ροή εφελκυσμού. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.2(α) και στην εξίσωση (4.1), κατά τη διάτμηση έχουμε στοι-



Σχήμα 4.2: Απεικονίσεις απλών ροών για ρεολογικό χαρακτηρισμό, όπου V είναι η ταχύτητα: (α) απλή διάτμηση (simple shearing)· (β) ροή εφελκυσμού (elongational flow)

χεία μόνο εκτός διαγωνίου στον τανυστή του ρυθμού παραμόρφωσης, D . Στη διάτμηση η απόσταση μεταξύ των τοπικών στοιχείων του ρευστού στις ροϊκές γραμμές μεγαλώνει γραμμικά με τον χρόνο.

$$D = \begin{bmatrix} 0 & \dot{\gamma}_{xy}(t) & 0 \\ \dot{\gamma}_{xy}(t) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (4.1)$$

όπου $\dot{\gamma}_{xy}(t)$ είναι ο ρυθμός διάτμησης συναρτήσει του χρόνου.

Το σχήμα 4.2(β) και η εξίσωση (4.1) απεικονίζει τη ροή εφελκυσμού, η οποία είναι ελεύθερη από στροβιλισμό και τα τοπικά στοιχεία του ρευστού διαχωρίζονται εκθετικά με τον χρόνο, με αποτέλεσμα μια πολύ ισχυρότερη παραμόρφωση.

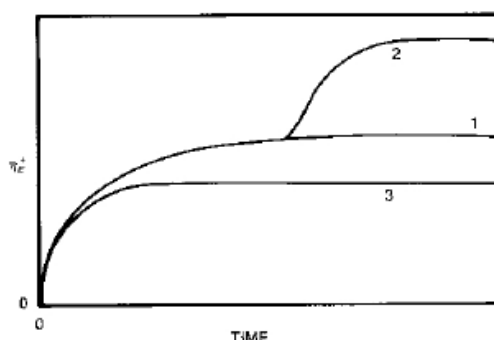
$$D = \begin{bmatrix} -(1+b)\dot{\epsilon}(t) & 0 & 0 \\ 0 & -(1-b)\dot{\epsilon}(t) & 0 \\ 0 & 0 & -(1-b)\dot{\epsilon}(t) \end{bmatrix}, \quad (4.2)$$

όπου $\dot{\epsilon}(t)$ είναι ρυθμός εφελκυστική παραμόρφωσης συναρτήσει του χρόνου και το b είναι ο τύπος της ροής. Οι κύριοι τύποι είναι ο μονοαξονικός εφελκυσμός (uniaxial elongation) ($b = 0$), επίπεδος εφελκυσμός (planar elongation) ($b = 1$), και διαξονικός εφελκυσμός (biaxial elongation) ($b = 0$), όλα σχετικά με την επεξεργασία του αφρού.

4.1.1 Ιξώδες διάτμησης (shear viscosity)^[21]

Στην επεξεργασία των πολυμερών μια πολύ σημαντική ρεολογική παράμετρος είναι το ιξώδες διάτμησης, συνήθως αναφέρεται απλώς ως ιξώδες. Ο απλούστερος τρόπος εξέτασης του ιξώδους διάτμησης είναι μέσω της απλής διατμητικής ροής. Στην πράξη το υλικό τοποθετείται μεταξύ δύο πλακών, η μια πλάκα παραμένει στη θέση της, ενώ η άλλη κινείται αξονικά. Η ροή απεικονίζεται στο σχήμα 4.1. Το ιξώδες διάτμησης δίνει την ικανότητα του υλικού να ανθίσταται στην διατμητική τάση. Όταν εφαρμόζεται ίδια τάση, σε υλικό υψηλού ιξώδους παρατηρείται κάποιος ρυθμός παραμόρφωσης, και με χαμηλό ιξώδες ο ρυθμός παραμόρφωσης αυξάνει.

Τα υλικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα την μεταβολή του διατμητικού ιξώδους τους, όταν ο ρυθμός διάτμησης μεταβάλλεται. Τα Νευτώνεια ρευστά, συμπεριλαμβανομένου του νερού, έχουν σταθερό ιξώδες διάτμησης. Τα υλικά με διαφορετικές συμπεριφορές, ονομάζονται μη-Νευτώνεια ρευστά. Όταν το ιξώδες



Σχήμα 4.3: Η ανάπτυξη του ιξώδους ενός ρευστού σε ένα πείραμα ροής εφελκυσμού. Η καμπύλη “1” δείχνει την ανταπόκριση (response) του υλικού που προβλέπεται από την γραμμική ιξωδοελαστικότητα. Η καμπύλη “2” δείχνει συμπεριφορά εργοσκληρυνσης και η καμπύλη “3” δείχνει συμπεριφορά «λέπτυνσης».

μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης έχουμε ρευστά shear thinning. Στην αντίθετη περίπτωση έχουμε shear thickening. Η διατμητική «λέπτυνση» του ιξώδους είναι η πιο κοινή στα πολυμερή, ενώ η διατμητική σκλήρυνση είναι πιο σπάνια. Όταν ο ρυθμός διατμητική παραμόρφωσης τείνει στο μηδέν το ιξώδες των περισσοτέρων τηγμάτων πολυμερών αποκτά μια σταθερή τιμή, η_0 . Σε υψηλότερους ρυθμούς διάτμησης η τιμή του ιξώδους μειώνεται.

4.1.2 Εφελκυστικό ιξώδες (extensional viscosity)^[20]

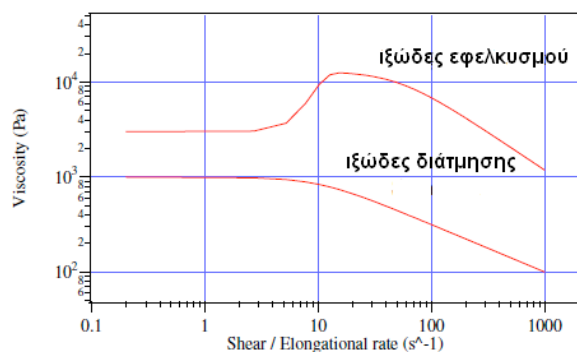
Στις διεργασίες παραγωγής αφρού, το ιξώδες εφελκυσμού είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος. Ιξώδες εφελκυσμού είναι η ικανότητα των υλικών να ανθίστανται στις ροές εφελκυσμού (μονοαξονικού, διαξονικού ή επίπεδου). Η αντοχή τήγματος, είναι μία άλλη ιδιότητα του ρευστού χρήσιμη στον αφρισμό. Είναι η μέγιστη εφελκυστική τάση που μπορεί να εφαρμοστεί στο τήγμα και να κρατήσει τη συνοχή του. Για εφελκυστική ροή κατά μήκος του άξονα z , το ιξώδες εφελκυσμού ορίζεται ως:

$$\eta_E = \frac{\sigma_{zz} - \sigma_{xx}}{\dot{\epsilon}} \quad (4.3)$$

Στα Νευτώνεια ρευστά το ιξώδες εφελκυσμού είναι σταθερό και ισούται με $3\eta_0$ όπου η_0 είναι το ιξώδες διάτμησης. Για τα ιξωδοελαστικά ρευστά το ιξώδες εφελκυσμού είναι αρκετά υψηλότερο από τρεις φορές το διατμητικό ιξώδες, και μπορεί να είναι εργοσκληρυνόμενο, να αυξάνει, δηλαδή, με την συσσωρευμένη παραμόρφωση.

Η εργοσκληρυνση (strain hardening ή extensional thickening) είναι ένα σημαντικό φαινόμενο στις εφελκυστικές ροές. Η ιδέα της εργοσκληρυνσης βασίζεται στην σύγκριση της καμπύλης ανάπτυξης της τάσης μετά την εκκίνηση της ροής με την καμπύλη που προβλέπεται από την θεωρία της γραμμικής ιξωδοελαστικότητας. Εάν η τάση αυξηθεί πιο γρήγορα τότε έχουμε εργοσκληρυνση. Αυτό επεξηγείται στο Σχήμα 4.3.

Σχεδόν όλες οι διεργασίες πολυμερών περιλαμβάνουν εφελκυστικές ροές ή στοιχεία εφελκυστικής ροής σε κάποιο βαθμό. Για παράδειγμα, η συγκλίνουσα ροή (converging flow) (περιέχει επιτάχυνση - acceleration) ή η αποκλίνουσα ροή (diverging



Σχήμα 4.4: Σύγκριση ιξώδους εφελκυσμού και διάτμησης σε σταθερή κατάσταση.

(περιέχει επιβράδυνση - deceleration) υπονοούν κάποιο βαθμό εφελκυστικής ροής. Όμως σε τέτοιες ροές η διάτμηση εξακολουθεί να είναι η επικρατέστερη συνιστώσα της ροής. Οι διεργασίες του αφρισμού (foaming) αλλά και άλλες όπως το τράβηγμα ίνας, η εμφύσηση φιλμ, η έγχυση με εμφύσηση κ.ά. περιλαμβάνουν ροές με σημαντικά στοιχεία εφελκυστικής ροής. Η απαρχή ασταθειών σε τέτοιες ροές (ταλαντώσεις κ.λπ.) πιστεύεται ότι εξαρτάται από τις εφελκυστικές ρεολογικές ιδιότητες.

Το Σχήμα 4.4 συγκρίνει το ιξώδες εφελκυσμού και το ιξώδες διάτμησης σε σταθερή κατάσταση [50] ενός τυπικού πολυμερούς τήγματος.

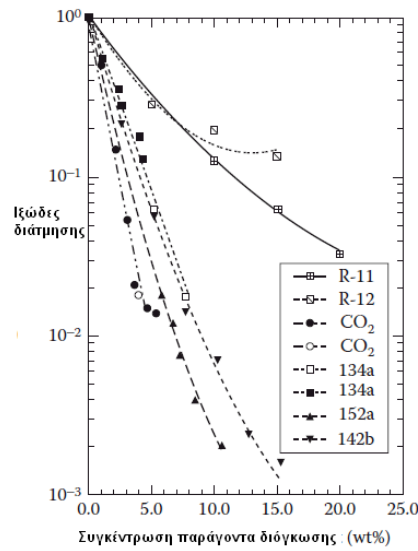
4.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΔΙΟΓΚΩΤΙΚΟΥ ΣΤΟ ΙΞΩΔΕΣ^[23]

Η προσθήκη μιας αξιοσημείωτης ποσότητας αερίου σε μία μήτρα πολυμερούς έχει μεγάλη επίδραση στις ιδιότητες του υλικού, και αυτό σχετίζεται με τις ρεολογικές ιδιότητες. Η προσθήκη των παραγόντων διόγκωσης αλλάζει το ιξώδες των υλικών. Ο παράγοντας διόγκωσης έχει επίδραση και στο ιξώδες διάτμησης και στο ιξώδες εφελκυσμού.

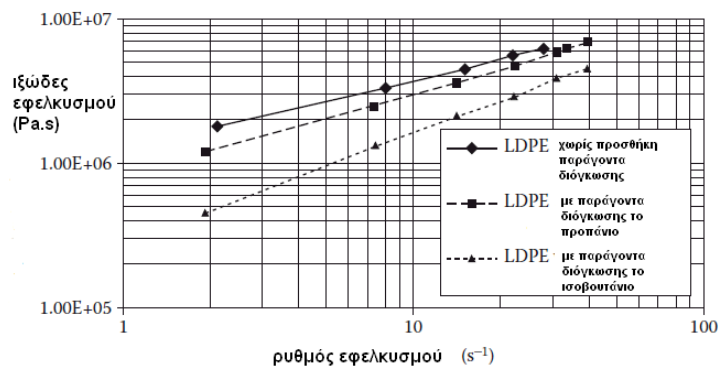
Η επίδραση του παράγοντα διόγκωσης στο διατμητικό ιξώδες έχει ερευνηθεί αρκετά, κυρίως για φυσικούς παράγοντες διόγκωσης, όπως διαλυμένα αέρια και πτητικά υγρά. Ο βαθμός της μείωσης του ιξώδους διαφέρει ανάλογα με το υλικό και τη δομή του: η αύξηση της περιεκτικότητας του διαλυμένου παράγοντα διόγκωσης μειώνει το ιξώδες. Στους φυσικούς παράγοντες διόγκωσης (PBAs) η προσθήκη CO₂ βρέθηκε να έχει μια μεγαλύτερη επίδραση στο διατμητικό ιξώδες από ότι το N₂. Στο σχήμα 4.5 απεικονίζεται η επίδραση των (φυσικών) παραγόντων διόγκωσης στο ιξώδες διάτμησης:

Η επίδραση στο ιξώδες εφελκυσμού έχει μελετηθεί πολύ λιγότερο από ό,τι το διατμητικό ιξώδες, κάτι που οφείλεται κυρίως στις δυσκολίες της μέτρησης. Με τη σημερινή τεχνολογία είναι αδύνατο να δημιουργηθεί μια εφελκυστική ροή, δηλαδή μια ροή χωρίς διάτμηση, για υλικά κορεσμένα σε αέριο. Προκειμένου να διατηρηθεί ο επιθυμητός κορεσμός, η θερμοκρασία και η πίεση πρέπει να ρυθμίζονται αυστηρά. Στο σχήμα 4.6 φαίνεται η επίδραση των παραγόντων διόγκωσης στο ιξώδες εφελκυσμού.

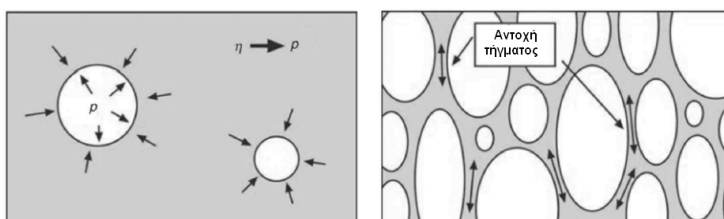
Καθώς ενδιαφέρον προκαλεί το φαινόμενο της διάχυσης του αερίου (στην πε-



Σχήμα 4.5: Μείωση του ιξώδους διάτμησης σε πολυστυρένιο (PS) με προσθήκη ποικίλων (φυσικών) παραγόντων διόγκωσης στους 150 ° C. [1]



Σχήμα 4.6: Σύγκριση ιξώδους εφελκυσμού για πολυαιθυλένιο με προσθήκη παραγόντα διόγκωσης και χωρίς προσθήκη στους 150 ° C [1].



Σχήμα 4.7: Δυνάμεις που επηρεάζουν την ανάπτυξη της φυσαλίδας.

ρίπτωση φυσικού παράγοντα διόγκωσης) εντός του πολυμερούς σχετικά με το διατμητικό ιξώδες, εξίσου το ενδιαφέρον για το ιξώδες εφελκυσμού κορυφώνεται, καθώς το αέριο διαχέεται από το υλικό στις αναπτυσσόμενες κυψελίδες. Όταν η συγκέντρωση του παράγοντα διόγκωσης μικραίνει στη μήτρα, αυξάνεται το ιξώδες εφελκυσμού. Δηλαδή όσο ο παράγοντας διόγκωσης διαχέεται προς τις κυψελίδες, το τήγμα γρήγορα σκληραίνει, επιβραδύνοντας την ανάπτυξη των κυψελίδων, η οποία μπορεί ακόμα και να σταματήσει.

4.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΡΕΟΛΟΓΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ

Κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των κυψελίδων τόσο το διατμητικό όσο και το ιξώδες εφελκυσμού είναι σημαντικά, αλλά το τελευταίο παίζει μεγαλύτερο ρόλο. Οι κυψελίδες αναπτύσσονται από τις τάσεις που προκαλεί η πίεση του αερίου εντός των κυψελίδων. Η πίεση αυτή εξισορροπείται από την πίεση του τήγματος. Υψηλότερο ιξώδες προκαλεί χαμηλότερους ρυθμούς ανάπτυξης των κυψελίδων και, έτσι, μικρότερες κυψελίδες δημιουργούνται με πιο ομοιογενής κυψελιδική δομή. Όπως οι κυψελίδες μεγαλώνουν, τα τοιχώματά τους εφελκύνονται και γίνονται λεπτότερα.

Προκειμένου το υλικό να διατηρήσει την ακεραιότητά του και τα τοιχώματα να μην υποστούν ρήξη και να καταρρεύσουν, μια αρκετά υψηλή αντοχή τήγματος είναι απαραίτητη. Και τα δύο φαινόμενα απεικονίζονται στο σχήμα 4.7 [24].

Άρα οι ρεολογικές ιδιότητες επηρεάζουν την ανάπτυξη των κυψελίδων. Για παράδειγμα, οι εφελκυστικές ιδιότητες ενός πολυμερούς επηρεάζουν την παραμόρφωση της επιφάνειας της διογκωμένης κυψελίδας, η οποία έχει υποστεί διαξονικό εφελκυσμό. Πολλές μελέτες βρήκαν ότι οι αφροί που παράγονται με διακλαδισμένο πολυπροπυλένιο παρουσιάζουν περισσότερο ομοιόμορφες κατανομές μεγέθους των κυψελίδων και λιγότερα ανοίγματα (δηλαδή, λιγότερες ρήξεις των τοιχωμάτων των κυψελίδων) από αφρούς που παράγονται με γραμμικό πολυπροπυλένιο. Άρα εδώ παρατηρούμε τον ρόλο των διακλαδώσεων για την καλύτερη και πιο ανθεκτική δημιουργία του αφρού.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως οι κυψελίδες αναπτύσσονται όσο το ιξώδες του υλικού το επιτρέπει, ή μέχρι την κατάρρευση των τοιχωμάτων τους. Κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης της κυψελίδας όταν χρησιμοποιείται φυσικός παράγοντας διόγκωσης, το αέριο διαχέεται προς τις κυψελίδες, η συγκέντρωσή του στη μήτρα μειώνεται και το ιξώδες της αυξάνει. Επίσης, στην αύξηση του ιξώδους συμβάλλουν και οι νόμοι της θερμοδυναμικής: Η διάχυση του αερίου, καθώς και η ανάπτυξη των

κυψελίδων είναι και οι δύο ενδόθερμες διαδικασίες και προκαλούν την ψύξη του περιβάλλοντος υλικού αυξάνοντας έτσι το ιξώδες [23].

Κεφάλαιο 5

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΦΥΣΑΛΙΔΩΝ ΑΠΟ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟ ΑΕΡΙΟ

5.1 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΦΥΣΑΛΙΔΩΝ

Η ανάπτυξη των φυσαλίδων αντίστοιχα σε πολυμερικά τήγματα ή άλλα υγρά στα οποία το αέριο είναι αρχικά διαλυμένο έχουν γίνει αντικείμενα έρευνας σε πολλές πειραματικές και θεωρητικές μελέτες, ήδη από το 1917. Σχεδόν όλα τα μοντέλα ανάπτυξης φυσαλίδας μπορούν να ταξινομηθούν στο μοντέλο ανάπτυξης μεμονωμένης φυσαλίδας και στο μοντέλο της κυψελίδας (δηλαδή, πλήθος φυσαλίδων διογκώνονται χωρίς αλληλεπίδραση).

5.1.1 Μοντέλο ανάπτυξης μεμονωμένης φυσαλίδας (single bubble)

Το μοντέλο αυτό μελετά την ανάπτυξη μιας μεμονωμένης φυσαλίδας σε μια μεγάλη ποσότητα υγρού. Οι Rayleigh [25], Epstein και Plesset [26], και Scriven [27] ήταν από τους πρώτους ερευνητές που το χρησιμοποίησαν ως το βασικό μοντέλο για τη διεξαγωγή θεωρητικών ή πειραματικών ερευνών για την ανάπτυξη φυσαλίδων σε ένα σύστημα όπου το αέριο που τις προκαλεί είναι διαλυμένο στη μήτρα. Η ανάλυση της διάχυσης που προκαλείται από την ανάπτυξη της φυσαλίδας σε ιζώδη ρευστά τόσο με τη μεταφορά μάζας όσο και της ορμής ερευνήθηκε αρχικά από τους Barlow και Langois [28]. Χρησιμοποίησαν τη προσέγγιση λεπτού οριακού στρώματος, η οποία υποθέτει ότι ο βαθμίδα συγκέντρωσης του αερίου περιορίζεται μέσα σε ένα λεπτό κέλυφος γύρω από την φυσαλίδα. Αυτή είναι μια ευρέως υιοθετημένη προσέγγιση που επιτρέπει σε μεγάλο βαθμό την απλοποίηση των εξισώσεων που διέπουν τη μεταφορά μάζας στο ιζώδες ρευστό. Επιπλέον, οι Barlow και Langois [28], καθώς και διάφοροι άλλοι ερευνητές θεωρούν ότι η παροχή φυσικού αερίου είναι απεριόριστη, και ως εκ τούτου η ομοιόμορφη συγκέντρωση μακριά από την επιφάνεια της φυσαλίδας είναι πάντα ταυτόσημη με το αρχικό της επίπεδο. Κατά τη διάρκεια του αφρισμού των πολυμερών, ωστόσο, η διαθεσιμότητα του διαλυμένου αερίου είναι πεπερασμένη. Ως εκ τούτου, το διαλυμένο αέριο τελικά θα εξαντληθεί και δεν θα μπορεί να συνεχίσει να διατηρεί την ανάπτυξη της φυσαλίδας. Παρά τις ελλείψεις αυτές, το έργο τους θεωρείται ότι είναι βελτιωμένο σε σχέση με προηγούμενες μελέτες [26], στις οποίες είχε μελετηθεί μόνο η διαδικασία της διάχυσης στην ανάπτυξη φυσαλίδων και είχαν παραμεληθεί οι υδροδυναμικές επιδράσεις.

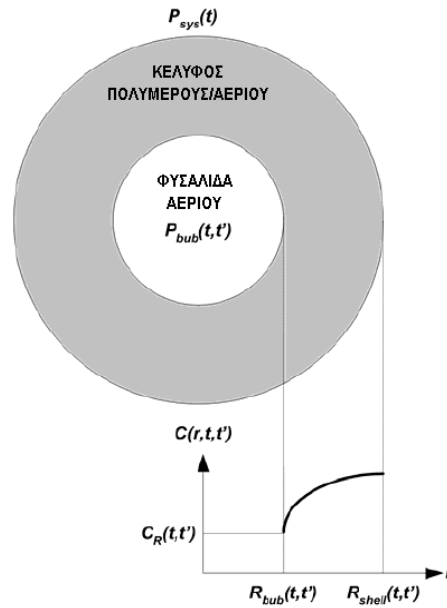
Οι Street et al. [30] εξέτασαν την ανάπτυξη μιας σφαιρικής στατικής κοιλότητας σε ένα ιξωδοελαστικό ρευστό που υπακούει την καταστατική εξίσωση του Oldroyd. Η σχετική εργασία των Fogler και Goddard [31] ανέλυσε την συρρίκνωση μιας μεγάλης φυσαλίδας σε ένα ασυμπίεστο ιξωδοελαστικό υγρό που ακολουθεί το ιξωδοελαστικό, γραμμικό μοντέλο του γενικευμένου τύπου του Maxwell. Σε αυτήν την περίπτωση, η δρώσα δύναμη για την αλλαγή του όγκου της σφαιρικής κοιλότητας θεωρήθηκε ότι είναι η διαφορά μεταξύ των πραγματικών και των εσωτερικών πιέσεων στην ισορροπία. Δεδομένου ότι η μεταφορά μάζας είχε παραμεληθεί, η πίεση στην κοιλότητα παρέμενε σταθερή, έτσι απλοποιείται κατά πολύ η ανάλυση. Σε αντίθεση με τους Street et al. [30] και Fogler και Goddard [31], οι Zana και Leal [29] συνδύασαν τη διαδικασία μεταφοράς μάζας και τη ροή του υγρού που προκαλείται από την εσωτερική πίεση (δηλαδή, τη συγκέντρωση του αερίου), η οποία δεν παραμένει σταθερή. Θεωρώντας τόσο ένα Νευτώνειο υγρό όσο και ένα ιξωδοελαστικό υγρό του τροποποιημένου μοντέλου του Oldroyd σε ισόθερμη διεργασία, η μελέτη αυτή δείχνει ότι ο ρυθμός κατάρρευσης και η εσωτερική πίεση της φυσαλίδας για ένα ιξωδοελαστικό υγρό διαφέρουν σημαντικά από τις τιμές ενός Νευτώνειου υγρού, ειδικά κατά τη διάρκεια των αρχικών και των τελευταίων σταδίων της διαδικασίας. Καμία αστάθεια δεν εντοπίστηκε στην ανάπτυξη φυσαλίδων λόγω του πολύ σύντομου χρονικού διαστήματος που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς.

Οι Street et al. [30] επέκτειναν την προηγούμενη εργασία [28] στην αριθμητική προσομοίωση της διαδικασίας της ανάπτυξης της φυσαλίδας σε ένα υγρό άπειρου όγκου μέσο υπό μη ισόθερμες συνθήκες. Το θεωρητικό τους μοντέλο θεωρεί τη μεταφορά θερμότητας, μάζας, και ορμής που διέπουν την ανάπτυξη μιας φυσαλίδας αερίου σε ένα διάλυμα αποτελούμενο από ένα ιξωδοελαστικό ρευστό και ένα διαλυμένο παράγοντα διόγκωσης. Εντόπισαν ότι οι πιο σημαντικές παράμετροι που ελέγχουν τον ρυθμό ανάπτυξης είναι η ικανότητα διάχυσης και η συγκέντρωση του παράγοντα διόγκωσης, ο βαθμός ιξώδους του τήγματος, και ο βαθμός στον οποίο το υγρό έχει υποστεί διατμητική «λέπτυνση».

Οι Han και Yoo [38] πραγματοποίησαν μια πειραματική έρευνα και μια θεωρητική μελέτη για τη διευκρίνιση της ταλαντευόμενης συμπεριφοράς μιας φυσαλίδας αερίου σε ένα ιξωδοελαστικό ρευστό. Η ρεολογικές ιδιότητες του ρευστού διαμορφώθηκαν σύμφωνα με το μοντέλο Zaremba-DeWitt. Έλαβαν υπόψη τόσο τις υδροδυναμικές επιδράσεις όσο και της διάχυσης. Χρησιμοποίησαν μια πολυωνυμική προσέγγιση τρίτου βαθμού για το προφίλ της συγκέντρωσης του αερίου γύρω από τη φυσαλίδα, και τη μέθοδο των πεπερασμένων διαφορών για να λύσουν τις εξισώσεις. Η μελέτη τους έδειξε ότι η διαχυτότητα του αερίου έχει μια βαθιά επίδραση στην εμφάνιση της αστάθειας. Επιπλέον, ανέφεραν ότι ενώ η ελαστικότητα του τήγματος ενισχύει την αστάθεια στην ανάπτυξη των φυσαλίδων, το ιξώδες την καταστέλλει.

Οι Venerus et al. [32] διατύπωσαν ένα αυστηρό μοντέλο για να περιγράψουν την ανάπτυξη της φυσαλίδας σε ένα μη-γραμμικό ιξωδοελαστικό ρευστό. Η επαγωγική και διαχυτική μεταφορά μάζας, καθώς και η επιφανειακή τάση και η αδράνεια είχαν ληφθεί υπόψη στη μελέτη τους. Βρήκαν ότι η επίδραση της ρεολογίας των μη γραμμικών ρευστών στη δυναμική της ανάπτυξης της φυσαλίδας είναι σχετικά μικρή σε σύγκριση με την ελαστικότητα του ρευστού. Χρησιμοποιώντας το μοντέλο που αναπτύχθηκε, αξιολογήθηκαν διάφορες προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνται από προηγούμενες έρευνες και έδειξαν ότι η προσέγγιση λεπτού οριακού στρώματος έχει ένα πολύ περιορισμένο εύρος εφαρμογής.

Οι προαναφερθείσες θεμελιώδεις έρευνες για την ανάπτυξη της φυσαλίδας έχουν οδηγήσει σε αυξημένη κατανόηση των φαινομένων. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια του πολυμερικού αφρισμού, ένα πλήθος φυσαλίδων διογκώνεται ταυτόχρονα, και οι φυ-



Σχήμα 5.1: Απεικόνιση κυψελίδας

σαλίδες διογκώνονται κοντά η μία με την άλλη με μια περιορισμένη παροχή αερίου. Στο πλαίσιο αυτό, η πρακτική εφαρμογή του μοντέλου της ανάπτυξης μεμονωμένης φυσαλίδας στη βιομηχανία πολυμερικών αφρών ήταν πολύ περιορισμένη [36].

5.1.2 Μοντέλο κυψελίδας (cell model)

Προκειμένου να αντιμετωπιστούν τα προσεγγιστικά προβλήματα του μοντέλου ανάπτυξης μεμονωμένης φυσαλίδας, οι Amon και Denson [36] εισήγαγαν το μοντέλο των κυψελίδων, το οποίο υποθέτει ότι μία μεγάλη ποσότητα των φυσαλίδων αερίου διογκώνονται σε μικρή απόσταση μεταξύ τους σε ένα διάλυμα πολυμερούς/αερίου. Αυτό το μοντέλο αντιπροσωπεύει μια σημαντική πρόοδο στον τομέα της προσομοίωσης της ανάπτυξης της φυσαλίδας. Περιέγραψε την πραγματική κατάσταση του αφρισμού πιο ρεαλιστικά διαιρώντας το διάλυμα πολυμερούς/αερίου σε σφαιρικές μοναδιαίες κυψελίδες που αποτελούνται από ίσες και περιορισμένες ποσότητες διαλυμένου αερίου. Μία απεικόνιση του μοντέλου κυψελίδας απεικονίζεται στο Σχήμα 5.1. Στο σχήμα αυτό, $P_{bub}(t, t')$ είναι η πίεση της φυσαλίδας σε χρόνο t για την πυρήνωση της φυσαλίδας σε χρόνο t' , $R_{bub}(t, t')$ και $R_{shell}(t, t')$ είναι η αντίστοιχη ακτίνα φυσαλίδας και η ακτίνα του κελύφους του πολυμερούς/αερίου, $C(r, t, t')$ είναι η συγκέντρωση του διαλυμένου αερίου στην ακτινική θέση r , και $C_R(t, t')$ είναι η συγκέντρωση του διαλυμένου αερίου στη διεπιφάνεια υγρού/αερίου.

Υποθέτοντας ότι το τήγμα του πολυμερούς και το αέριο στη κυψελίδα συμπεριφέρεται σαν Νευτώνειο ρευστό και σαν ιδανικό αέριο, αντίστοιχα, οι συγγραφείς εφάρμοσαν το μοντέλο της κυψελίδας για να προσομοιώσουν την ανάπτυξη των φυσαλίδων κατά τη διάρκεια του πολυμερικού αφρισμού. Σε αντίθεση με το πρότυπο της μεμονωμένης φυσαλίδας, το μοντέλο τους απέδωσε μια πεπερασμένη ακτίνα για την διογκωμένη φυσαλίδα. Επιπλέον, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η επιφανειακή

τάση και η αρχική ακτίνα έχουν μικρότερη επίδραση στη δυναμική της ανάπτυξης των φυσαλίδων από τη θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη (δηλαδή, τον βαθμό υπερκορεσμού), καθώς και από τη μεταφορά μάζας και ορμής. Αργότερα, επέκτειναν το έργο τους στη διεργασία χύτευσης δομικού αφρού χαμηλής πίεσης (structural foam molding) εξετάζοντας τη μεταφορά θερμότητας, τη στερεοποίηση, και τη ροή στο καλούπι [33,34]. Το προβλεπόμενο προφίλ ανάπτυξης φυσαλίδων ήταν σε καλή ποιοτική συμφωνία με τις πειραματικές μετρήσεις της πυκνότητας των διογκωμένων θερμοπλαστικών πολυμερικών αφρών.

Οι Arefmanesh και Advani εφάρμοσαν επίσης το μοντέλο των κυψελίδων σε μια διαδικασία χύτευσης δομικού αφρού χαμηλής πίεσης και μελέτησαν την ταυτόχρονη ανάπτυξη ενός δεδομένου αριθμού κυψελίδων σε ένα Νευτώνειο ρευστό [37]. Στο έργο τους προσεγγίζουν τον βαθμό συγκέντρωσης του διαλυμένου αερίου στη μοναδιαία κυψελίδα με ένα πολυωνυμικό προφίλ. Υπέθεσαν ότι η περαιτέρω ανάπτυξη των κυψελίδων είναι ισοθερμική και ότι το αέριο μέσα σε κάθε διογκωμένη κυψελίδα συμπεριφέρεται σαν ιδανικό. Αργότερα, επέκτειναν τις έρευνές τους εξετάζοντας τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες (με βάση το μοντέλο του Maxwell) του ρευστού και τις μη ισοθερμικές επιδράσεις [34]. Επιδράσεις διαφόρων παραμέτρων στη δυναμική της ανάπτυξης των φυσαλίδων ερευνήθηκαν σε αυτές τις μελέτες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η υψηλότερη διαχυτότητα του αερίου βελτιώνει το ρυθμό ανάπτυξης των φυσαλίδων, ενώ το υψηλότερο ιξώδες την επιβραδύνει, ειδικά στο αρχικό στάδιο ανάπτυξης. Παρ' όλα αυτά, η επίδραση του ιξώδους καθίσταται αμελητέα καθώς προχωρά η ανάπτυξη.

Οι Ramesh et al. πρότειναν ένα τροποποιημένο ιξωδοελαστικό μοντέλο κυψελίδας, το οποίο αντιπροσωπεύει την επίδραση της περιεκτικότητας του διαλυμένου αερίου και της θερμοκρασίας στις ρεολογικές και άλλες φυσικές ιδιότητες [35]. Χρησιμοποίησαν το μοντέλο του Maxwell για να περιγράψουν την ιξωδοελαστική ιδιότητα του πολυμερούς/αερίου, προσομοίωσαν της ανάπτυξης των σφαιρικών φυσαλίδων κατά την διάρκεια της διαδικασίας αφρισμού και σύγκριναν τα αποτελέσματα με πειραματικά δεδομένα. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης έδειξαν ότι οι προβλέψεις με βάση το τροποποιημένο μοντέλο της κυψελίδας ήταν σε ποιοτική συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, ενώ η ποσοτική συμφωνία ήταν επίσης ικανοποιητική. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης έδειξαν ότι η απώλεια του φυσικού αερίου στο περιβάλλον, η περιεκτικότητα του διαλυμένου αερίου, και οι παροδικές επιπτώσεις της ψύξης είναι οι πιο σημαντικοί παράγοντες που διέπουν την ανάπτυξη της φυσαλίδας.

Στην παρούσα εργασία θα στηριχτούμε στις έρευνες των Papanastasiou et al. [39], Pearson και Middleman [40], και Johnson και Middleman [42] και στις σχετικές μοντελοποιήσεις για την ανάπτυξη της φυσαλίδας. Η έρευνά τους στηρίζεται στην ισοθερμική ανάπτυξη, χωρίς φαινόμενα μεταφοράς σε ιξωδοελαστικό ρευστό. Λεπτομέρειες για την έρευνά τους αναφέρονται στην παρακάτω ενότητα.

5.2 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΗΣ ΦΥΣΑΛΙΔΑΣ

Η ανάπτυξη μιας φυσαλίδας αερίου δημιουργεί μια διαξονική τάνυση του υγρού που την περιβάλει. Μετρώντας την ανάπτυξη της φυσαλίδας οι Pearson και Middleman [40] και Johnson και Middleman [42] υπολόγισαν το ιξώδες εφελκυσμού αρκετών πολυμερικών διαλυμάτων χαμηλού ιξώδους ($10^2 - 10^3$ Pa.s) σε ένα ευρύ φάσμα ρυθμών παραμόρφωσης ($10^{-1} - 10$ s $^{-1}$). Διαπίστωσαν ότι σε ιξωδοελαστικά υλικά ο ρυθμός κατάρρευσης ήταν μεγαλύτερος από ό,τι σε Νευτώνεια υγρά του ίδιου ιξώδους διάτμησης, η_0 . Ανέλυσαν τη ροή χρησιμοποιώντας διάφορες καταστατικές εξισώσεις,

για να προβλέψουν την τάση, δηλαδή, την πίεση στο εσωτερικό της φυσαλίδας. Το στιγμιαίο ιξώδες επιμήκυνσης του ρευστού δεν μπορεί να υπολογισθεί με ακρίβεια, επειδή η πίεση στη διεπιφάνεια φυσαλίδας / υγρού δεν μπορεί να μετρηθεί. Ωστόσο, οι Pearson και Middleman [40,41] όρισαν ένα «φαινομενικό ιξώδες εφελκυσμού», το οποίο υπολογίζεται εύκολα από τη πίεση στο εσωτερικό της φυσαλίδας, και που παρέχει μια καλή εκτίμηση του πραγματικού ιξώδους εφελκυσμού.

Η ανάλυση των Papanastasiou et al.[39] της ανάπτυξης της φυσαλίδας στηρίζεται και αυτή σε ισοθερμική ανάπτυξη χωρίς φαινόμενα μεταφοράς σε ένα ιξωδοελαστικό ρευστό. Αρχικά η φυσαλίδα είναι στάσιμη και το αέριο μέσα είναι σε ισορροπία, ώστε η πίεση να ισορροπεί με την υδροστατική πίεση, δηλαδή την επίδραση της επιφανειακής τάσης σε μια καμπύλη διεπιφάνειας. Τότε η πίεση εντός της φυσαλίδας αλλάζει ελαφρώς. Η αύξηση της πίεσης οδηγεί στην ανάπτυξη της φυσαλίδας, ενώ η πτώση της πίεσης οδηγεί στην κατάρρευση.

Στην παρούσα μελέτη η ρεολογία του ιξωδοελαστικού υγρού ακολουθεί μια μη-γραμμική, ολοκληρωτική καταστατική εξίσωση. Αυτή η εξίσωση ισχύει για μείγματα εφελκυστικής και διατμητικής ροής, και προβλέπει μεταβατικές και σταθερές συνθήκες λειτουργίας στην απλή διάτμηση, στον μονοαξονικό και τον διαξονικό εφελκυσμό. Η φυσαλίδα θεωρείται ότι έχει δημιουργηθεί από την «έκρηξη» ενός κόκκου του παράγοντα διόγκωσης. Αυτό λαμβάνει χώρα σε μια ορισμένη θερμοκρασία και αμέσως παράγεται μία ποσότητα αερίου. Η πίεση των φυσαλίδων κορυφώνεται σε $t = 0$ και στη συνέχεια μειώνεται καθώς η φυσαλίδα διογκώνεται. Η τελευταία διαδικασία λαμβάνει χώρα σε σταθερή θερμοκρασία (θ_0), τη θερμοκρασία της «έκρηξης». Σε ελαστομερείς αφρούς, η αντίδραση διασταύρωσης (cross-linking reaction) λαμβάνει χώρα καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας.

5.2.1 Η ροή του υγρού γύρω από την φυσαλίδα

Σύστημα σφαιρικών συντεταγμένων χρησιμοποιείται με αρχή το κέντρο της φυσαλίδας. $R(t)$ είναι η ακτίνα της φυσαλίδας σε χρόνο t . Καθώς η φυσαλίδα διογκώνεται, το τοίχωμα της ωθεί το υγρό που την περιβάλλει στην κατεύθυνση r . Λόγω της συμμετρίας του συστήματος, οι κατευθύνσεις ϕ και θ είναι ισοδύναμες.

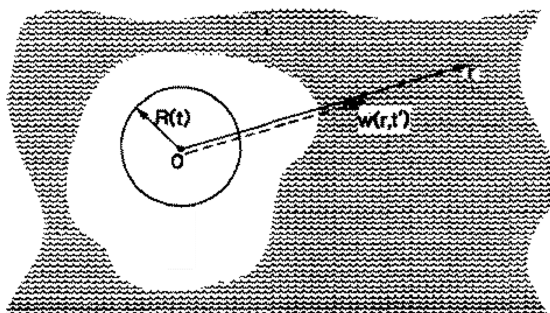
Σύμφωνα με τις θεωρίες των Pearson και Middleman [40,41] και Papanastasiou et al. [39] η εφαρμογή της εξίσωσης της συνέχειας για την διόγκωση της φυσαλίδας σε σφαιρικές συντεταγμένες δίνει την ταχύτητα στο ρευστό σε μία απόσταση r από το κέντρο της φυσαλίδας (Σχήμα 5.1) και τον ρυθμό τάνυσης εκεί:

$$u(r, t) = \frac{\dot{R}(t)R^2(t)}{r^2} \Rightarrow \dot{\epsilon}_{rr}(r, t) = \frac{\partial u(r, t)}{\partial r} = -\frac{2\dot{R}(t)R^2(t)}{r^3}. \quad (5.1)$$

Η συνιστώσα r των εξισώσεων του ισοζυγίου της ορμής (σε σφαιρικές συντεταγμένες) όταν εφαρμοσθεί στο πεδίο ροής που δημιουργείται από την ανάπτυξη της φυσαλίδας ολοκληρώνεται από το $R(t)$ ως το άπειρο και δίνει:

$$\rho R_0^2 \left[\frac{d^2 R}{dt^2} R + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 \right] = P(t) + 2 \int_R^\infty \frac{\sigma_{rr}(r, t) - \sigma_{\theta\theta}(r, t)}{r} dr \quad (5.2)$$

Αδιαστατικοποιούμε τις συνιστώσες r και R διαιρώντας τις με ένα κατάλληλο μήκος, δηλαδή, το αρχικό μέγεθος της φυσαλίδας, R_0 (αυτό θα είναι το μέσο μέγεθος των τεμαχιδίων της σκόνης του παράγοντα διόγκωσης). Οι νέες r και R τώρα είναι ίσες με r/R_0 και R/R_0 αντίστοιχα. Η δεξιά μεριά της παραπάνω εξίσωσης αντιπροσωπεύει την πίεση και τις τάσεις, οι οποίοι έχουν τάξεις μεγέθους πιο ψηλές τιμές από



Σχήμα 5.2: Η διογκούμενη φυσαλίδα και οι γραμμές ροής του υγρού που περιβάλλει την φυσαλίδα.

ό,τι στην αριστερή μεριά. Έτσι μπορούμε να αμελήσουμε τους αριστερούς όρους. Τελικά, διαφορίζοντας ως προς r , προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{\partial P}{\partial r} = 2 \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{r} \quad (5.3)$$

5.2.2 Η πίεση στο εσωτερικό της φυσαλίδας

Η πίεση στο εσωτερικό της φυσαλίδας, $P=P(t,R)$ μπορεί να υπολογιστεί υποθέτοντας ότι το αέριο που παράγεται από τον παράγοντα διόγκωσης είναι ιδανικό. Εάν η «έκρηξη» αναπτύσσεται γρήγορα, τότε θέτοντας q_0 το ποσό (mol) του παραγόμενου αερίου ανά κόκκο και P_0 την πίεση στο αρχικό όγκο του (στερεού) κόκκου του παράγοντα διόγκωσης βάση καταστατικής εξίσωσης έχουμε ($PV = q_0 RT$):

$$P(t) = \frac{q_0 R' T}{\frac{4}{3}\pi R^3(t)} = P_0 \frac{R_0^3}{R^3(t)}, \quad (5.4)$$

όπου R' η σταθερά του αερίου. Γυρνώντας στις αδιάστατες ποσότητες έχουμε:

$$P(t) = \frac{P_0}{R^3(t)}. \quad (5.5)$$

Όπως παρατηρείται από την παραπάνω εξίσωση η πίεση μειώνεται όσο η φυσαλίδα διογκώνεται. Για την εκτίμηση του P_0 παίζει ρόλο το μέγεθος και ο όγκος του κόκκου του παράγοντα διόγκωσης.

Ένας τρόπος για να εκτιμηθεί η αρχική πίεση P_0 όταν ο κόκκος εκρήγνυται, είναι να χρησιμοποιηθούν τα δεδομένα του κατασκευαστή του παράγοντα διόγκωσης. Εάν η αποσύνθεση των κόκκων δεν είναι εκρηκτική δηλαδή, όταν η παραγωγή του αερίου είναι σταδιακή, τότε το P_0 στην εξίσωση 5.5 δεν μπορεί να θεωρηθεί ως σταθερό και γίνεται συνάρτηση του χρόνου: $P_0(t)$. Π.χ., για μία γραμμική αντίδραση αποσύνθεσης με σταθερά k' , η πίεση εν απουσία ροής αυξάνεται ως $P_0 = P_0^0 [1 - \exp\{-k't\}]$ και η εξίσωση 5.5 γίνεται:

$$P(t) = \frac{P_0^0 [1 - \exp\{-k't\}]}{R^3(t)} \quad (5.6)$$

Η κινητική σταθερά k' εξαρτάται από τη θερμοκρασία από τη σχέση του Arrhenius. Το κλάσμα όγκου του παράγοντα διόγκωσης ϕ , το μέγεθος κόκκου, R_0 (αρχική ακτίνα του κόκκου) και ο αριθμός των κόκκων ανά μονάδα όγκο, n , συνδέονται ως εξής:

$$n = \frac{\phi m_m}{(4\pi/3)\rho_m R_0^3}, \quad (5.7)$$

όπου m_m είναι η μάζα της μήτρας και ρ_m η πυκνότητά της.

Κεφάλαιο 6

ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΑΦΡΟΥ ΜΕ ΕΡΓΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΑ ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΑ

Η διαδικασία του αφρισμού προκαλεί εφελκυστικές παραμορφώσεις, λόγω του ότι, κατά την ανάπτυξη των φυσαλίδων, τα τοιχώματα των κυψελίδων υφίστανται τάνυση. Εργοσκλήρυνση (strain hardening) (όπως αναφέραμε προηγουμένως) είναι η αύξηση του ιξώδους εφελκυσμού πάνω από τη γραμμική ιξωδοελαστική καμπύλη. Αυτό το αυξημένο ιξώδες βοηθά στην αποφυγή κατάρρευσης των τοιχωμάτων και συνένωσης των κυψελίδων, και ουσιαστικά διευρύνει το παράθυρο συνθηκών επεξεργασίας.

Ο κύριος τύπος παραμόρφωσης κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης της φυσαλίδας είναι ο διαξονικός εφελκυσμός. Η συμπεριφορά εργοσκλήρυνσης είναι παρούσα και σε διαξονικό και σε μονοαξονικό εφελκυσμό. Η παραμόρφωση κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αφρισμού τυπικά λαμβάνει χώρα σε ένα σύντομο χρονικό διάστημα, μόλις λίγα δευτερόλεπτα. Η ρεολογική συμπεριφορά κατά τη διάρκεια του εφελκυσμού είναι, επομένως, ένας σημαντικός δείκτης για την επιλογή του πολυμερούς που πρόκειται να χρησιμοποιήσουμε για αφρισμό, ιδιαίτερα όταν έχουμε εργοσκλήρυνση.

6.1 ΕΡΓΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Πολυμερή με εργοσκληρυνόμενο ιξώδες εφελκυσμού είναι κυρίως τα διακλαδισμένα (branched) θερμοπλαστικά πολυμερή ή τα μερικώς διασταυρωμένα (crosslinked) πολυμερή, διότι αυτά παρουσιάζουν μεγαλύτερη πιθανότητα διαπλοκών των μορίων τους στο τήγμα, η οποία αυξάνει όσο αυξάνει και ο αριθμός των διακλαδώσεων ή σταυροδεσμών. Άλλα πολυμερικά συστήματα που παρουσιάζουν εργοσκλήρυνση είναι τα θερμοπλαστικά βουλκανισμένα ελαστομερή, θερμοπλαστικά πολυμερή που έχουν υποστεί μερικό βουλκανισμό, δηλαδή τα ελαστομερή, οι βουλκανισμένες πολυολεφίνες, όπως το διασταυρωμένο πολυπροπυλένιο (crosslinked PP) και το πολυαιθυλένιο (crosslinked PE), και θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, όπως η πολυουρεθάνη, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης θερμοσκλήρυνσης/βουλκανισμού.

6.1.1 Θερμοπλαστικά βουλκανισμένα ελαστομερή (TPV)^[44]

Τα θερμοπλαστικά προϊόντα βουλκανισμένου ελαστομερούς, (TPV) είναι μια ειδική κατηγορία «θερμοπλαστικών ελαστομερών» (TPE). Αποτελούνται από μίγματα θερμοπλαστικών υλικών με βουλκανισμένα ελαστομερή. Το χαρακτηριστικό τους είναι ότι έχουν τις ιδιότητες ενός ελαστομερούς αλλά μπορούν να λιώσουν στις θερμοκρασίες των διεργασιών μορφοποίησης.

Σε μια ιδανική περίπτωση, η φάση του ελαστομερούς διασπείρεται σε σωματίδια διαμέτρου περίπου 1μm στη θερμοπλαστική μήτρα ενώ η ποσότητα του θερμοπλαστικού υλικού είναι σχετικά μικρή. Όταν το υλικό στη συνέχεια θερμαίνεται, το θερμοπλαστικό λιώνει και επιτρέπει στα σωματίδια του ελαστομερούς να κινηθούν εύκολα στο τήγμα. Τα βουλκανισμένα ελαστομερή παρασκευάζονται με μια διαδικασία που ονομάζεται «δυναμικός βουλκανισμός», όπου το ελαστομερές βουλκανίζεται κατά την διάρκεια της διαδικασίας της ανάμιξης του συνολικού μίγματος. Η ανάμιξη γίνεται συνήθως σε συνθήκες ισχυρής διατμητικής ροής. Ο βαθμός διασταύρωσης της φάσης του ελαστομερούς είναι συνήθως κοντά στο 100%, ο οποίος είναι απαραίτητος για να δώσει στο TPV καλές ελαστικές ιδιότητες.

Το πιο κοινό TPV περιέχει βουλκανισμένο EPDM (αιθυλένιο-προπυλένιο-μονομερές διένιο) και πολυπροπυλένιο (PP). Μια μεγάλη ποικιλία από ελαστομερή και ημι-κρυσταλλικά θερμοπλαστικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε TPV αλλά μόνο ένα μικρό τμήμα των εν λόγω συνδυασμών είναι χρήσιμα για πρακτικούς σκοπούς. Ένας κατάλληλος συνδυασμός συστατικών πρέπει να παρουσιάζει χαμηλή διεπιφανειακή τάση και ικανοποιητική κρυσταλλικότητα (τουλάχιστον 15%) στο θερμοπλαστικό. Άλλα θερμοπλαστικά που χρησιμοποιούνται είναι οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες (π.χ., πολυαιθυλενικός τερεφθαλικός εστέρας, PET) ή το πολυαιθυλένιο (PE) σε συνδυασμό με ελαστομερές βουτυλονιτριλίου (NBR) ή ισοβουτυλένιο-ισοπρένιο (IIR), αντίστοιχα.

Οι ιδιότητες των TPV είναι πολύ καλές και συχνά καλύτερες από τα απλά θερμοπλαστικά ελαστομερή (TPE) τα οποία βασίζονται σε συμπολυμερή κατά συστάδες. Σε σύγκριση, τα TPV έχουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, αντοχή σε κόπωση και σταθερότητα τήγματος. Κρατούν, επίσης, τις ιδιοτήτές τους σε υψηλές θερμοκρασίες, και παρουσιάζουν λιγότερη αστάθεια στη διεργασία της εξώθησης. Οι βελτιωμένες αυτές ιδιότητες είναι το αποτέλεσμα των ελαστομερικών σωματιδίων που σχηματίζουν ένα δίκτυο μέσα στη θερμοπλαστική μήτρα κατά τη διάρκεια της ψύξης του υλικού. Τα TPV δεν έχουν ισχυρά εργοσκληρυνόμενο ιξώδες σε ροές εφελκυσμού.

6.1.2 Διακλαδισμένες πολυολεφίνες (branched polyolefins)^[22]

Οι πολυολεφίνες είναι προϊόντα πολυμερισμού ολεφινών (αλκένια). Το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο είναι οι πιο κοινές πολυολεφίνες, και είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη ομάδα των θερμοπλαστικών πολυμερών σήμερα. Το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο (iPP) είναι το πολυμερικό εμπόρευμα με τη μεγαλύτερη κατανάλωση στη σημερινή παγκόσμια αγορά των πολυμερών υλικών. Το iPP έχει πολλές πλεονεκτικές ιδιότητες σε σύγκριση με τις άλλες πολυολεφίνες, όπως το PS και PVC: Έχει υψηλότερο σημείο τήξεως και χαμηλότερη πυκνότητα, παρουσιάζει εξαιρετική χημική αντοχή, κοστίζει λιγότερο στην παραγωγή του και δεν παρουσιάζει πρόβλημα ανακύκλωσης, όπως, π.χ., το PVC.

Οι πολυολεφίνες εμφανίζουν μια μεγάλη ποικιλία μηχανικών ιδιοτήτων τόσο στη στερεά όσο και στην τηγμένη κατάσταση. Αυτό οφείλεται σε διαφορές στη μοριακή αρχιτεκτονική τους, η οποία περιγράφεται από το μοριακό τους βάρος, M_w , την κατανομή του μοριακού βάρους (MWD) και τον αριθμό, την κατανομή και το μήκος των

διακλαδώσεων στην κεντρική αλυσίδα. Υλικά όπως πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE), και το γραμμικό πολυπροπυλένιο (PP) διαφέρουν ποιοτικά το ένα από το άλλο κυρίως λόγω της δομής των διακλαδώσεών τους.

Οι διαφορές στην δομή των μακρομορίων των διαφόρων τύπων πολυαιθυλενίου έχουν να κάνουν με την ύπαρξη ή μη και τον αριθμό των διακλαδώσεων στον κορμό της αλυσίδας. Το LDPE είναι ένα τυπικό πολυμερές με πολύ διακλαδισμένη δομή. Υπάρχουν πολλές διακλαδώσεις μακράς αλυσίδας. Το HDPE δεν έχει μακριές διακλαδώσεις και έτσι έχει διαφορετική κρυσταλλικότητα, διαφορετική πυκνότητα, διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες και διαφορετική αντοχή τήγματος. Το LLDPE έχει πολλούς κοντούς κλάδους στον κορμό της αλυσίδας του. Τέλος το PP είναι γραμμικό πολυμερές. Με κατάλληλη επεξεργασία μπορούν να προστεθούν λίγες διακλαδώσεις μακράς αλυσίδας.

Οι διαφορές στον αριθμό και τον τύπο διακλαδώσεων αντανακλώνται στην κρυσταλλικότητα τους και την πυκνότητα στη στερεά κατάσταση, στις μηχανικές τους ιδιότητες και στη ρεολογία τους. Το τελευταίο επηρεάζει τους τρόπους που αυτά τα υλικά μπορούν να υποβληθούν σε επεξεργασία και τις εφαρμογές τους όπως για παράδειγμα στη διαδικασία του αφρισμού όπου και μελετάμε. Το LDPE θεωρείται ως ένα πολυμερές με πυκνές διακλαδώσεις μακράς αλυσίδας. Το διακλαδισμένο PP είναι συνήθως ένα πολυμερές με αραιές διακλαδώσεις μακράς αλυσίδας, δηλαδή χαμηλό βαθμό διακλάδωσης, π.χ. λιγότερο από μία διακλάδωση ανά αλυσίδα.

Ως διακλαδώσεις μακράς αλυσίδας ορίζονται κλάδοι, ως επί το πλείστον από χημικά ίδιο μονομερές, με μήκος πάνω από εκατό μονομερών. Λόγω του μήκους τους, οι κλάδοι αυτοί δρουν τοπικά ως ανεξάρτητες αλυσίδες, είναι εύκαμπτοι και εμπλέκονται σε διαπλοκές (entanglements) με τους γείτονες τους, αλλά συγκρατούνται στις κινήσεις τους από τις ρίζες τους στην αλυσίδα. Ο υδροδυναμικός όγκος μιας διακλαδισμένης αλυσίδας, είναι μικρότερος από αυτόν μιας γραμμικής αλυσίδας με το ίδιο μοριακό βάρος. Έτσι οι διακλαδώσεις μακράς αλυσίδας προκαλούν μια μεγάλη αύξηση της ελαστικότητας του τήγματος με μια μικρή, ή ακόμα και αρνητική, αύξηση του διατμητικού ιξώδους σε σχέση με τις γραμμικές αλυσίδες του ίδιου μοριακού βάρους. Οι κοντές διακλαδώσεις δεν μπορούν να παρέχουν επιπλέον διαπλοκές. Αντιθέτως, πολλές κοντές αλυσίδες σε μια εύκαμπτη αλυσίδα θα μπορούσε να μειώσουν ακόμη και την ευελιξία της κύριας αλυσίδας, προστατεύοντας την αλυσίδα από το περιβάλλον της, και έτσι να μειώσουν την πιθανότητα διαπλοκών και την ελαστικότητα του τήγματος.

6.1.3 Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή: πολυουρεθάνη

Το όνομα πολυουρεθάνη προήλθε από το μονομερές της, την αιθυλική καρβαμδική ένωση, γνωστή και ως ουρεθάνη. Πέραν της ενσωμάτωσης του δεσμού της ουρεθάνης αυτά τα υλικά εμπεριέχουν επίσης, μερικές φορές αρκετούς διαφορετικούς τύπους ενώσεων, όπως το αμίδιο, την ουρία, τον αιθέρα και τον εστέρα. Ο δεσμός της ουρεθάνης διαμορφώνεται από την αντίδραση μιας ομάδας ισοκυανίου με την αλκοολούχα ομάδα ενός άλλου αντιδρώντος συστατικού. Ένα από τα μεγάλα οφέλη της πολυουρεθάνης είναι η ευελιξία στην σύσταση της. Ανάλογα με την εφαρμογή, η πυκνότητα και η ακαμψία της πολυουρεθάνης μπορούν να διαφοροποιηθούν με την κατάλληλη επιλογή και αναλογία των συστατικών για την επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων του προϊόντος.

6.2 ΑΦΡΟΣ ΑΠΟ ΒΟΥΛΚΑΝΙΣΜΕΝΑ Η ΕΡΓΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

6.2.1 Αφρός από βουλκανισμένα ελαστομερή: ^[45]

Είναι γνωστό ότι οι αφροί από βουλκανισμένο ελαστομερές μπορούν να παρασκευαστούν με θέρμανση ενός μίγματος που περιέχει ένα βουλκανιζόμενο ελαστομερές, παράγοντες βουλκανισμού και ένα χημικό παράγοντα διόγκωσης. Οι αφροί που δημιουργούνται έχουν δομή κλειστής κυψελίδας. Παράγονται με τρεις τυπικές διαδικασίες: χύτευση υπό χαμηλή πίεση, χύτευση υπό υψηλή πίεση, ή εξώθηση. Τα χημικά μέσα διόγκωσης χρησιμοποιούνται, όπως ενώσεις αζώτου (azo compounds), οι νιτροσο-αμίνες, και σουλφονυλικά υδραζίδια.

Οι ενώσεις αυτές παράγουν τα αέρια που απαιτούνται για την διόγκωση με τη θερμική τους αποσύνθεση. Ως εκ τούτου, δεδομένου ότι οι αντιδράσεις βουλκανισμού ελέγχονται επίσης θερμικά, είναι κρίσιμη ανάγκη να βρεθεί η κατάλληλη θερμοκρασία για να λάβουν χώρα και οι δύο αυτές αντιδράσεις προκειμένου να παραχθούν ποιοτικά προϊόντα αφρού.

Η ανάγκη για την εξισορρόπηση του ρυθμού σκλήρυνσης με το ρυθμό διόγκωσης είναι ένα μειονέκτημα της τεχνικής αυτής. Εάν το ελαστομερές υποστεί σημαντική σκλήρυνση πριν από την παραγωγή του αερίου, παράγεται προϊόν με πολύ μικρή διόγκωση χωρίς πλήρη αφρισμό. Εναλλακτικά, εάν μία σημαντική ποσότητα αερίου παραχθεί πριν από τον βουλκανισμό, θα ακολουθήσει κατάρρευση της δομής του αφρού.

6.2.2 Αφρός από διακλαδισμένες πολυολεφίνες: ^[46]

Το κύριο χαρακτηριστικό των προϊόντων αυτών είναι ότι αποτελούνται από σχεδόν 100% αφρό κλειστών κυψελίδων. Είναι ελαφρά και ευέλικτα, και προσφέρουν εξαιρετικά χαρακτηριστικά, όπως θερμική μόνωση, αντοχή στην κρούση, θερμική αντοχή και αντίσταση στη φλόγα.

Οι αφροί πολυολεφίνης φτιάχνονται από πολυμερή με διακλαδώσεις στις αλυσίδες τους και με δομή κλειστής κυψελίδας. Ο θερμοπλαστικός χαρακτήρας τους επιτρέπει την εφαρμογή τους σε ένα ευρύ φάσμα τεχνικών επεξεργασίας και η δομή κλειστών κυψελίδων οδηγεί σε ένα χαμηλό επίπεδο της απορρόφησης νερού και σκόνης. Οι αφροί αυτοί παρουσιάζουν υψηλή αντοχή σε χημικά και καλή αντοχή στη φθορά και στην υπεριώδη ακτινοβολία (UV).

Η θερμική αγωγιμότητα είναι μια από τις πιο σημαντικές λειτουργικές παραμέτρους κατά την εφαρμογή και τη χρήση του αφρού. Η μονωτική συμπεριφορά των αφρών αυξάνεται με τη μείωση της πυκνότητάς τους, ακόμη κι αν υπάρχουν κάποιοι πρακτικοί περιορισμοί σε αυτό, τόσο κατά τη διαδικασία παρασκευής όσο και κατά την εκπλήρωση ορισμένων βασικών μηχανικών απαιτήσεων.

6.2.3 Αφρός από πολυουρεθάνη ^[47]

Ο άκαμπτοι αφροί πολυουρεθάνης χρησιμοποιούνται για κατασκευαστικές και μονωτικές χρήσεις, ενώ οι εύκαμπτοι χρησιμοποιούνται σε μια μεγάλη ποικιλία εφαρμογών. Ο άκαμπτος αφρός ανήκει στα οργανικά τεχνητά θερμομονωτικά υλικά κλειστής κυψελωτής δομής.

Ο αφρός πολυουρεθάνης είναι θερμοσκληρυνόμενος αφρός, του οποίου οι πόροι σε ποσοστό τουλάχιστον 90% είναι κλειστοί. Παρασκευάζεται με την βοήθεια καταλυτών και προωθητικών μέσων, μέσω της χημικής αντίδρασης των πολυϊσοκυανικών ενώσεων με πολυόλες. Κατά τη διεργασία δημιουργούνται κλειστές κυψέλες μέσα στις οποίες παγιδεύεται το αέριο που χρησιμοποιείται σαν διογκωτικό μέσο. Το αέριο καλύπτει το 97% περίπου του όγκου του μονωτικού αφρού, δίνοντας έτσι υψηλές θερμομονωτικές ιδιότητες με ιδιαίτερα χαμηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του αφρού πολυουρεθάνης είναι ο χαμηλός συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας, η μικρή υδροαπορρόφηση, ο ικανοποιητικός συντελεστής διάχυσης υδρατμών και η σταθερότητα διαστάσεων.

Όσον αφορά στην αντοχή σε εφελκυσμό ο αφρός πολυουρεθάνης αντέχει σε αναπτυσσόμενες τάσεις που κυμαίνονται από 20 έως 30 N/cm². Ο συντελεστής αντίστασης στη διάχυση υδρατμών φτάνει από 50 έως και πάνω από 100 και παρουσιάζει εξαιρετικά μικρή απορρόφηση υγρασίας. Ουσιαστικά πρόκειται για ένα αδιάβροχο υλικό, λόγω της κλειστής δομής των κυψελίδων του.

Ο αφρός πολυουρεθάνης επηρεάζεται αν μείνει εκτεθειμένος στην ηλιακή ακτινοβολία, καθώς οι επιφανειακές κυψελίδες αδυνατίζουν και το υλικό θρυμματίζεται. Διαθέτει ιδιαίτερα καλές συγκολλητικές ιδιότητες, αφού προσκολλάται στα περισσότερα οικοδομικά υλικά για αυτό και συχνά παρασκευάζεται επί τόπου στα έργα με εκτόξευση με ψεκασμό. Τέλος, το υλικό δεν παρέχει ικανοποιητική προστασία ηχομόνωσης και ως εκ τούτου δεν χρησιμοποιείται ως ηχομονωτικό υλικό.

6.3 ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΡΓΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ [22]

6.3.1 Ρεολογία

Η ρεολογία του τήγματος ενός πολυμερούς επηρεάζεται έντονα από τη μοριακή αρχιτεκτονική: τη διακλάδωση αλυσίδας και την κατανομή του μοριακού βάρους. Για παράδειγμα, από αυτά εξαρτάται εάν θα προκληθεί εργοσκήρυνση στο ιξώδες εφελκυσμού του τήγματος διότι οδηγούν σε αυξημένο αριθμό περιελίξεων και σε καλύτερη συνδεσιμότητα δικτύου. Ενώ πολυμερή με στενή κατανομή μοριακού βάρους ή απουσία διακλαδώσεων δεν παρουσιάζουν εργοσκήρυνση στο ιξώδες εφελκυσμού (δηλαδή, $\eta_E \approx 3\eta_0$).

Η εργοσκήρυνση σε εφελκυστικές ροές προκαλείται κυρίως από τις διακλαδώσεις μακράς αλυσίδας σε διάφορα πολυμερή και ιδιαίτερα στο LDPE. Για παράδειγμα, το LDPE έχει έντονη συμπεριφορά εργοσκήρυνσης, ενώ το γραμμικό HDPE με παρόμοιο ιξώδες διάτμησης δείχνει πολύ λιγότερη εργοσκήρυνση. Ο ρυθμός της εργοσκήρυνσης αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε διακλαδώσεις. Ο αριθμός των διαπλοκών ανά διακλάδωση είναι σημαντική παράμετρος που επηρεάζει τόσο τη συμπεριφορά στη διάτμηση όσο και στον εφελκυσμό. Μικρές ποσότητες διακλαδώσεων μακράς αλυσίδας αυξάνουν τόσο το μηδενικό ιξώδες διάτμησης, όσο και την εργοσκήρυνση του ιξώδους εφελκυσμού, η_E^+ . Υψηλές τιμές του βαθμού διακλάδωσης, n , μπορούν να μειώσουν το διατμητικό ιξώδες, η_0 , ενώ εξακολουθούν να ενισχύουν την εργοσκήρυνσή του η_E^+ και την ελαστικότητα του τήγματος. Από την άλλη πλευρά, κλάδοι κοντύτεροι από το μήκος των περιελίξεων δεν προκαλούν συμπεριφορά εργοσκήρυνσης.

Η ρεολογία έχει αποδειχθεί ότι είναι μια αξιόπιστη μέθοδος για την επαλήθευση της ύπαρξης μεγάλων διακλαδώσεων σχετικά με την πολυμερική αλυσίδα και η πιο εύκολη από τις διαθέσιμες μεθόδους για εφαρμογή.

6.3.2 Αντοχή τήγματος (melt strength)^[50]

Η αντοχή τήγματος (melt strength) ορίζεται ως η μέγιστη δύναμη με την οποία μπορούμε να τραβήξουμε μια τηγμένη κυλινδρική ίνα και να μην σπάσει. Οι υψηλές τιμές της αντοχής τήγματος είναι επιθυμητές σε ροές εφελκυσμού σε τηγμένη κατάσταση, όπως στον αφρισμό. Η υψηλή αντοχή τήγματος συνήθως συνοδεύεται από εργοσκλήρυνση του ιξώδους εφελκυσμού. Η αύξηση της μέσης μοριακής μάζας ενός πολυμερούς έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερο ιξώδες διάτμησης, καθώς και υψηλότερη αντοχή τήγματος. Η αντοχή τήγματος επίσης αυξάνει όταν η κατανομή του μοριακού βάρους γίνεται ευρύτερη.

Παρ' όλα αυτά, κατά την προσθήκη διακλαδώσεων μακράς αλυσίδας στο πολυμερές, η αντοχή τήγματος αυξάνει πολύ πιο δραματικά από ό,τι το ιξώδες διάτμησης. Αυτή η επίδραση αποδίδεται στη συμπεριφορά εργοσκλήρυνσης του ιξώδους εφελκυσμού του τήγματος. Κοντές διακλαδώσεις δεν φαίνεται να έχουν το ίδιο αποτέλεσμα. Έχει βρεθεί ότι τα διακλαδισμένα πολυμερή παρουσιάζουν πολύ υψηλότερη αντοχή τήγματος από τα αντίστοιχα πολυμερή με γραμμικές αλυσίδες και ίδιο μοριακό βάρος.

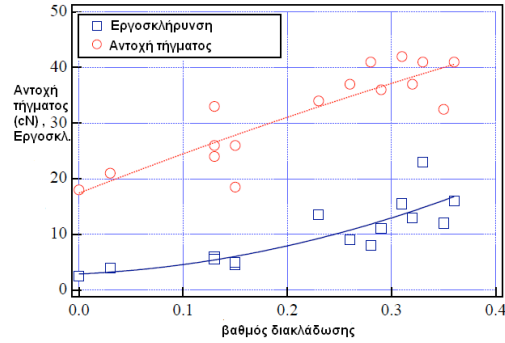
Η προσθήκη διακλαδώσεων μακράς αλυσίδας μπορεί να γίνει είτε με χρήση ακτινοβολίας δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία προκαλεί σχάση μερικών αλυσίδων και προσκόλλησή τους σε άλλες, είτε με χρήση ειδικών υπεροξειδίων, είτε με χρήση υπεροξειδίων μαζί με ειδικά συνδυαστικά αντιδραστήρια (co-agents). Ένα παράδειγμα αύξησης αντοχής τήγματος και εργοσκλήρυνσης με σταδιακή προσθήκη διακλαδώσεων μακράς αλυσίδας σε γραμμικό πολυπροπυλένιο φαίνεται στο σχήμα 6.1.

Μια άλλη μέθοδος αύξησης της αντοχής τήγματος είναι η ανάμιξη του γραμμικού πολυμερούς με μικρή ποσότητα από το ίδιο πολυμερές αλλά με μεγάλο μοριακό βάρος, δημιουργώντας έτσι μια δικομβική (bimodal) κατανομή μοριακής μάζας.

Η αντοχή τήγματος ενός πολυμερούς μετριέται με τη συσκευή Rheotens®. Το έμβολο εξέρχεται με σταθερή παροχή από μια κυλινδρική μήτρα εκβολής στο τέλος ενός εκβολέα και τραβιέται ανάμεσα σε δύο κυλίνδρους της συσκευής με αυξανόμενη ταχύτητα. Η συσκευή μετρά συνεχώς τη δύναμη που απαιτείται. Η μέγιστη δύναμη που μετριέται πριν η ρευστή ίνα σπάσει σε υψηλές ταχύτητες είναι η αντοχή τήγματος (σε cN).

6.3.3 Σημασία της ρεολογίας και της αντοχής τήγματος στην ποιότητα του αφρού

Σύμφωνα με τον Gotsis [22] μεγάλη σημασία όπως είδαμε προηγουμένως παίζει η ρεολογία και η αντοχή τήγματος στην ποιότητα του αφρού. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 6.2 όπου συσχετίζει την ποιότητα του αφρού με την ιξωδοελαστικότητα του πολυμερούς και την αντοχή τήγματος του. Στο σχήμα αυτό παρουσιάζονται μικρογραφίες αέρωσης ηλεκτρονίων (SEM) του αφρού που έγινε χρησιμοποιώντας (αρχικά γραμμικό) πολυπροπυλένιο τροποποιημένο ώστε να αποκτήσει διαφορετικούς βαθμούς διακλάδωσης, n . Παρατηρούνται διαφορές στην ποιότητα του αφρού ακόμα και αν το αρχικό PP είναι το ίδιο αλλά διαφέρει η ποσότητα του προστιθέμενου υπεροξειδίου. Χωρίς καμία προσθήκη υπεροξειδίου ($n = 0$) δεν υπάρχει αρκετή διόγκωση



Σχήμα 6.1: Ο δείκτης εργοσκληρυνσης και η αντοχή τήγματος ως συνάρτηση του βαθμού διακλάδωσης δειγμάτων πολυπροπυλενίου. Όλα τα δείγματα παρασκευάστηκαν με τροποποίηση του ίδιου πολυμερούς χρησιμοποιώντας διαφορετικές ποσότητες τροποποιητή. [50]

των φυσαλίδων και ο αφρισμός δεν επαρκεί. Η καλύτερη ποιότητα αφρού βρίσκεται στην τέταρτη εικόνα, όπου $n = 0, 3$ και παρουσιάζεται ελάχιστο στο μέσο μέγεθος των κυψελίδων και η στενότερη κατανομή μεγέθους των κυψελίδων.

Η μείωση της πυκνότητας του αφρού υπολογίζεται με βάση τον συνολικό όγκο:

$$\frac{\rho_0}{\rho(t)} = \frac{V_0 + V_{bubble}(t)}{V_0} = 1 + \phi R^3(t), \quad (6.1)$$

όπου ϕ είναι το κλάσμα όγκου του παράγοντα διόγκωσης και R είναι η κανονικοποιημένη (αδιάστατη) ακτίνα της φυσαλίδας.

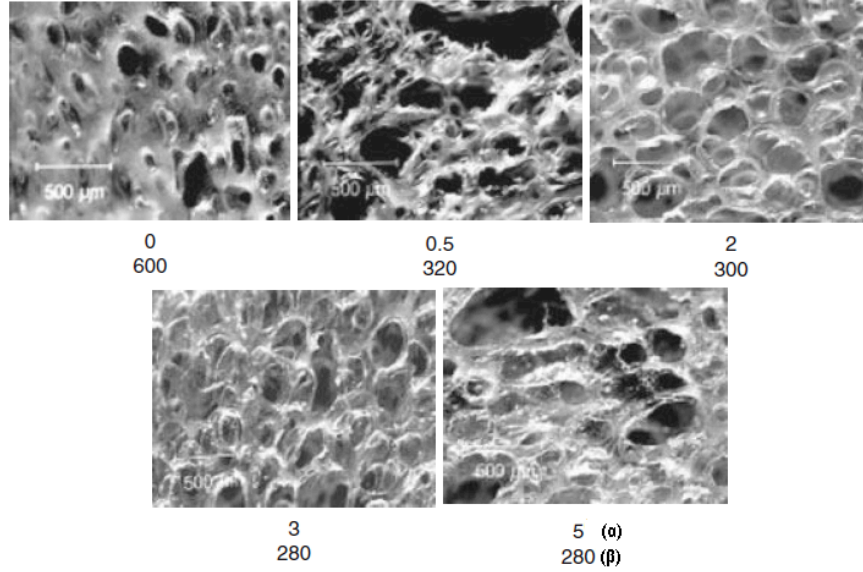
6.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΚΛΑΔΩΣΕΩΝ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ [22,43,47]

Σε μεγάλες παραμορφώσεις και για εργοσκληρυνόμενα πολυμερή, το ιξώδες εφελκυσμού μπορεί να περιγραφεί με μια εκθετική συνάρτηση της παραμόρφωσης (strain), ε , ως $\eta_E^+(\varepsilon) \approx C_1 \exp\{k_1 \varepsilon\}$. Η εκθετική μορφή του $\eta_E^+(\varepsilon)$ προτείνει την χρήση ενός ειδικού φορμαλισμού για την περιγραφή της μη γραμμικής ιξωδοελαστικής απόκρισης κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του ιξώδους εφελκυσμού. Αυτό σκιαγραφείται κατωτέρω, όπως αναφέρθηκε από τους Tsenoglou et al. [43] και τους Gotsis et al. [47]

6.4.1 Το μοντέλο του ελαστικού υγρού (rubberlike-liquid model) του Lodge με συνάρτηση απόσβεσης

Η ανάπτυξη της τάσης κατά τη διάρκεια του μονοαξονικού εφελκυσμού των πολυμερικών τμημάτων μπορεί να περιγραφεί από πολλά ιξωδοελαστικά μοντέλα. Η σχέση που συνδέει την τάση με την παραμόρφωση ενός ιξωδοελαστικού ρευστού είναι:

$$\sigma = \int_{-\infty}^t \mu(t-t') h(\lambda) \mathbf{F}(t-t') dt'. \quad (6.2)$$



Σχήμα 6.2: Εικόνες από SEM αφρού παρασκευασμένου από τροποποιημένο πολυπροπυλένιο. (α) mmol προστιθέμενου υπεροξειδίου ανά 100 gr PP· (β) πυκνότητα του παραγόμενου αφρού σε kg/m³

Στη παραπάνω εξίσωση το \mathbf{F} απεικονίζει τον τανυστή Finger, $h(\lambda)$ είναι συνάρτηση απόσβεσης, λ είναι ο βαθμός επέκτασης ως συνάρτηση του παρόντος και του προηγούμενου χρόνου ($\lambda(t, t')$) και μ είναι η συνάρτηση μνήμης η οποία περιέχει όλες τις πληροφορίες για το πώς αντιδρά το υλικό στην παραμόρφωση. Ο τανυστής \mathbf{F} εξαρτάται από την γεωμετρία του ρευστού και στην περίπτωση μονοαξονικού εφελκυσμού με σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης, $\dot{\epsilon}$, παρουσιάζεται παρακάτω:

$$\mathbf{F}(t - t') = \begin{bmatrix} \exp(2\dot{\epsilon}(t - t')) & 0 & 0 \\ 0 & \exp(-\dot{\epsilon}(t - t')) & 0 \\ 0 & 0 & \exp(-\dot{\epsilon}(t - t')) \end{bmatrix}. \quad (6.3)$$

Η συνάρτηση μνήμης, $\mu(t)$, είναι μία υλική ιδιότητα και εξαρτάται από το φάσμα χαλάρωσης (relaxation spectrum) του τήγματος. Μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μορφή για $\mu(t)$ προέρχεται από το γενικευμένο μοντέλο του Maxwell:

$$\mu(t) = -\frac{dG(t)}{dt} = \sum_{i=1}^k \frac{G_i(t)}{\tau_i} = \sum_{i=1}^k \frac{G_i(0)}{\tau_i} \exp\left\{-\frac{t}{\tau_i}\right\}, \quad (6.4)$$

όπου $(\tau_i, G_i(0))$ είναι οι χρόνοι και τα αντίστοιχα μέτρα χαλάρωσης που υπολογίζονται από τις μετρήσεις των δυναμικών μέτρων διάτμησης του ρευστού στην ίδια θερμοκρασία.

Η συνάρτηση απόσβεσης, $h(\lambda)$, δίνει τον βαθμό της μείωσης της τάσης, λόγω της μείωσης της πυκνότητας των διαπλοκών μετά από μια παραμόρφωση λ . Οι Tsenoglou et al. [43] εφάρμοσαν την θεωρία της μη-γραμμικής ιξωδοελαστικότητας σε γενικές ροές εφελκυσμού με πεδίο ταχυτήτων $u_i = e_i x_i$, όπου $i = 1, 2, 3$ και $e_1 + e_2 + e_3 = 0$.

Ο τανυστής του ρυθμού παραμόρφωσης, D , για ένα ασυμπίεστο ρευστό σε μια τέτοια ροή, είναι:

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} e_1 & 0 & 0 \\ 0 & e_2 & 0 \\ 0 & 0 & e_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{\varepsilon}_1 & 0 & 0 \\ 0 & m\dot{\varepsilon}_2 & 0 \\ 0 & 0 & -(m+1)\dot{\varepsilon}_3 \end{bmatrix}. \quad (6.5)$$

Εδώ ισχύει, $e_1 \geq e_2 \geq e_3$ και $-0.5 \geq m \geq 1$. Για μονοαξονικό (uniaxial, π.χ., αξονοσυμμετρικό) εφελκυσμό $m = -0.5$, για επίπεδο (planar) εφελκυσμό $m = 0$ και για διαξονικό (biaxial) εφελκυσμό (συμπίεση) $m = 1$.

Σε μια εφελκυστική ροή η σχετική (λογαριθμική) παραμόρφωση του Henky, ε , και η κύρια αναλογία του βαθμού επέκτασης, λ , συνδέονται με την παρακάτω σχέση:

$$\lambda = \exp(\varepsilon) = \exp\left(\sum_{t'}^t \dot{\varepsilon}(t'') dt''\right) \quad (6.6)$$

Ο τανυστής F , ο οποίος εκφράζει την παραμόρφωση την δεδομένη στιγμή σε σχέση με την κατάσταση στον προηγούμενο χρόνο, δίνεται από την σχέση:

$$\mathbf{F}(t') = \begin{bmatrix} \lambda^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda^{2m} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda^{-2(m+1)} \end{bmatrix}. \quad (6.7)$$

Μια απλή μορφή για την συνάρτηση απόσβεσης $h(\lambda)$ που εκφράζει την ανάπτυξη του ιξώδους εφελκυσμού, η_E^+ , και την επίδραση των διακλαδώσεων μακράς αλυσίδας, είναι η ακόλουθη:

$$h(\lambda) = \lambda^{-\beta}. \quad (6.8)$$

Εδώ το β (≥ 0) είναι μια ρυθμιζόμενη παράμετρος που εξαρτάται από τον αριθμό διακλαδώσεων. Η αύξηση του Bn οδηγεί σε καλύτερη συνδεσιμότητα του δικτύου και βελτιώνει την αντίσταση στην καταστροφή του δικτύου και έτσι οδηγούμαστε σε μικρότερη απόσβεση της τάσης και σε μικρότερες τιμές του β .

Συνδυάζοντας τις σχέσεις 6.7, 6.8 και 6.2 έχουμε:

$$\boldsymbol{\sigma} = \int_{-\infty}^t \mu(t-t') \begin{bmatrix} \lambda(t,t')^{2-b} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda(t,t')^{2m-b} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda(t,t')^{-2(m+1)-b} \end{bmatrix}. \quad (6.9)$$

Χρησιμοποιώντας την σχέση 6.4, που συσχετίζει την συνάρτηση μνήμης με το μέτρο χαλάρωσης, τότε οι διαφορές των τάσεων σε εφελκυστική ροή η οποία ξεκινάει σε $t = 0$ έχει την μορφή:

$$N_1^+(t, \dot{\varepsilon}) = \sigma_{22} - \sigma_{11} = \sum_{i=1}^k g_i \left[\frac{(2-\beta)\tau_i \dot{\varepsilon} \lambda_t^{2-\beta} G_i(t) - G_i(0)}{(2-\beta)\dot{\varepsilon}\tau_i - 1} - \frac{(2m-\beta)\tau_i \dot{\varepsilon} \lambda_t^{2m-\beta} G_i(t) - G_i(0)}{(2m-\beta)\dot{\varepsilon}\tau_i - 1} \right] \quad (6.10)$$

$$N_2^+(t, \dot{\varepsilon}) = \sigma_{22} - \sigma_{33} = \sum_{i=1}^k g_i \left[\frac{(2-\beta)\tau_i \dot{\varepsilon} \lambda_t^{2-\beta} G_i(t) - G_i(0)}{(2-\beta)\dot{\varepsilon}\tau_i - 1} - \frac{(2m+\beta+2)\tau_i \dot{\varepsilon} \lambda_t^{-2-2m-\beta} G_i(t) + G_i(0)}{(2m+\beta+2)\dot{\varepsilon}\tau_i + 1} \right], \quad (6.11)$$

όπου $\lambda_t = \exp(\dot{\epsilon}t)$, $G(t) = G(0) \exp(-t/\tau)$ και $G(0) = \rho RT/M_e$, όπου ρ είναι η πυκνότητα του πολυμερούς (10^3 kg/m^3), $R = 8.3 \text{ J/(mol K)}$, T η θερμοκρασία (σε βαθμούς K) και M_e είναι το μοριακό βάρος για διαπλοκές, ένα μέτρο της ακαμψίας της αλυσίδας.

Συγκρίνοντας την τιμή του β ($0 \leq \beta \leq 2$) με το γινόμενο του ρυθμού παραμόρφωσης \times τον χρόνο χαλάρωσης, μπορεί να προβλεφτεί είτε εργοσκληρυνση είτε πλαστικότητα. Η προϋπόθεση για να υπάρξει πλαστική ροή είναι:

$$\dot{\epsilon} < \min_{1 \leq i \leq k} \frac{1}{(2 - \beta)\tau_i} . \quad (6.12)$$

Τότε, το ιξώδες φτάνει σε μια τιμή σταθερής κατάστασης όπως φαίνεται παρακάτω:

$$\eta_1(\dot{\epsilon}) = \frac{N_1}{\dot{\epsilon}} = 2(1 - m) \sum_{i=1}^k \frac{\tau_i G_i(0)}{[1 - (2 - \beta)\dot{\epsilon}\tau_i][1 + (2m + \beta + 2)\dot{\epsilon}\tau_i]} \quad (6.13)$$

$$\eta_1(\dot{\epsilon}) = \frac{N_2}{\dot{\epsilon}} = 2(2 + m) \sum_{i=1}^k \frac{\tau_i G_i(0)}{[1 - (2 - \beta)\dot{\epsilon}\tau_i][1 - (2m - \beta)\dot{\epsilon}\tau_i]} . \quad (6.14)$$

Τα ιξώδη τείνουν να παρουσιάζουν συμπεριφορά εργοσκληρυνσης (strain hardening) σε χρόνους ισοδύναμους με:

$$t_{SHI1} = \frac{1}{2(1 - m)\dot{\epsilon}} \ln \left\{ \frac{(2m - \beta) \sum_{i=1}^k G_i(t)(2m - \beta - 1/\dot{\epsilon}\tau_i)}{(2 - \beta) \sum_{i=1}^k G_i(t)(2 - \beta - 1/\dot{\epsilon}\tau_i)} \right\} \quad (6.15)$$

$$t_{SHI2} = \frac{1}{2(1 - m)\dot{\epsilon}} \ln \left\{ \frac{(2m + \beta + 2) \sum_{i=1}^k G_i(t)(2m + \beta + 2 - 1/\dot{\epsilon}\tau_i)}{(2 - \beta) \sum_{i=1}^k G_i(t)(2 - \beta - 1/\dot{\epsilon}\tau_i)} \right\} , \quad (6.16)$$

υπό την προϋπόθεση ότι η έκφραση στην παρένθεση εντός του λογαριθμικού όρου έχει τιμή μεγαλύτερη από 1, δηλαδή με την προϋπόθεση ότι $-0.5 \leq m \leq 0$.

Έχει παρατηρηθεί πειραματικά ότι στα πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους η ανάπτυξη της εφελκυστικής τάσης αρχίζει να αποκλίνει από την γραμμική συμπεριφορά με παρόμοιο τρόπο με αυτό του σχήματος 6.3. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας, που είναι ένα ισχυρά διακλαδισμένο πολυμερές, η τάση αυξάνεται σημαντικά πάνω από το γραμμικό όριο.

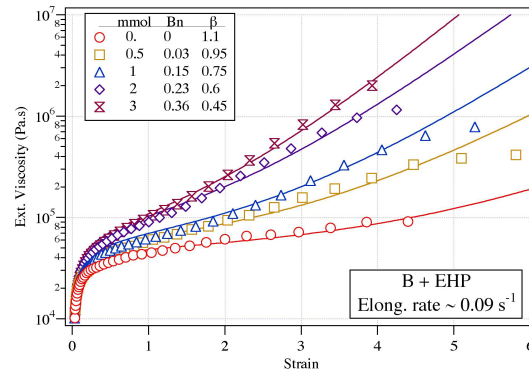
6.4.2 Επίδραση του βαθμού διακλάδωσης σε διακλαδισμένα πολυμερή

Οι παραπάνω θεωρίες θα χρησιμοποιηθούν τώρα για τον υπολογισμό του η^+ για διακλαδισμένα πολυμερή όπως αυτά που αναφέραμε στην αρχή του κεφαλαίου. Ο βαθμός επέκτασης (ή τάνυσης) μιας μονοδιάστατης εφελκυστικής ροής με σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης $\dot{\epsilon}$, είναι:

$$\lambda = \exp \epsilon = \exp \dot{\epsilon} t .$$

Έτσι $\epsilon = \ln(\lambda)$ και η συνάρτηση απόσβεσης γίνεται:

$$h(\epsilon) = \exp\{-\beta\epsilon\} = \exp\{-\beta\dot{\epsilon}t\} . \quad (6.17)$$



Σχήμα 6.3: Η ανάπτυξη του ιξώδους εφελκυσμού τμημάτων πολυπροπυλενίου που έχουν με διαφορετικούς βαθμούς διακλαδώσεων και διαφορετικές τιμές της παραμέτρου β .

Με αυτή την συνάρτηση απόσβεσης (6.17) το μοντέλο του ελαστικού υγρού του Lodge μας δίνει την παρακάτω σχέση για την ανάπτυξη του ιξώδους στην εφελκυστική ροή:

$$\begin{aligned}\eta_E^+ &= \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{zz}}{\dot{\varepsilon}} \\ &= \frac{1}{\dot{\varepsilon}} \int_{-\infty}^t \mu(t-t') \exp[-\beta \dot{\varepsilon}(t-t')] [\exp\{2\dot{\varepsilon}(t-t')\} - \exp\{\dot{\varepsilon}(t-t')\}] dt'\end{aligned}\quad (6.18)$$

Η παράμετρος απόσβεσης β αντιπροσωπεύει την πιθανότητα διαπλοκών (entanglements). Εξαρτάται από τον αριθμό των διακλαδώσεων στις αλυσίδες. Τον βαθμό απόσβεσης της τάσης λόγω παραμόρφωσης επηρεάζουν και η γεωμετρία της ροής και η μοριακή δομή του τμήματος. Παραμορφώσεις με ίδια ένταση αλλά με διαφορετικό m διαφέρουν στην ικανότητα τους να καταστρέψουν τη διασυνδεσιμότητα του δικτυώματος, είτε μέσω εξαφάνισης επαφών ή απώλειας του προσανατολισμού των μερών. Η ένταση της εργοσκήρυνσης ακολουθεί, γενικά, την εξής κατάταξη ροών: μονοαξονική > επίπεδη > διαξονική. Ο βαθμός της απόσβεσης λόγω παραμόρφωσης ακολουθεί την ανάποδη κατάταξη. Οι Tsenoglou et al. [45] προτείνουν την ακόλουθη σχέση ανάμεσα στο β και στο m .

$$\beta = \beta_u \left(2 - \exp \left\{ -\sqrt{\frac{m+0.5}{0.6}} \right\} \right). \quad (6.19)$$

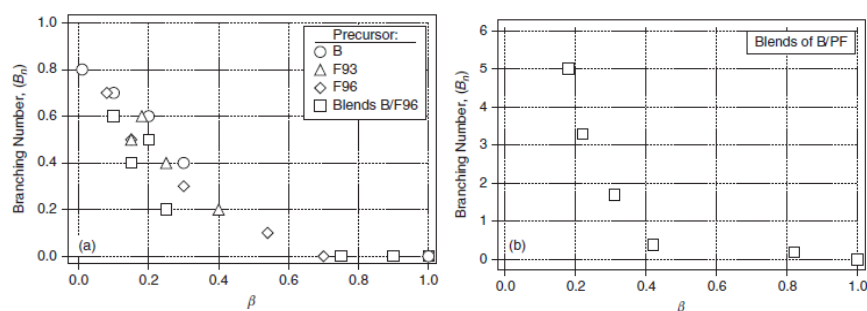
Μια εμπειρική σχέση μεταξύ του β και του βαθμού διακλάδωσης Bn , δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\beta = 2 \exp\{-\alpha \sqrt[3]{Bn}\}. \quad (6.20)$$

Η παράμετρος α δεν είναι μια καθολική σταθερά αλλά εξαρτάται από το εύρος της κατανομής του μοριακού βάρους και τις λεπτομέρειες των διακλαδώσεων.

Τιμές για $\beta > 2$ δεν είναι δεκτές γιατί οδηγούν στην μείωση του $\eta_E^+(\varepsilon)$ για ψηλές τιμές του ε (strain). Άρα για τις τιμές του β στην περιοχή $0 \leq \beta \leq 2$ ισχύει:

- Για $\beta = 0$: δεν υπάρχει απόσβεση ($h(\varepsilon) = 1$) και έχουμε μέγιστη πιθανότητα περιελίξεων (entanglements). Προβλέπεται συμπεριφορά εργοσκήρυνσης για



Σχήμα 6.4: Αριθμός διακλαδώσεων συναρτήσει της παραμέτρου β . (a) Αρχικό υλικό προπυλένιο. B: Borealis HC1000[®]· F93: BP/Amoco, Fortilene F9300[®]· F96: Fortilene F9600. Δικαρβονικό υπεροξείδιο P-26 (dimyristyl, Akzo-Nobel) χρησιμοποιήθηκε ως εκκινητής για τις αντιδράσεις τροποποίησης του πολυπροπυλενίου. (b) PF: Profax[®] (εμπορικό διακλαδισμένο PP). Το μίγμα B/F96 διαφέρει διότι έχουν και τα δύο ευρύτερη κατανομή μοριακού βάρους και διακλαδώσεις. δεδομένα από μίγματα με γραμμικές και διακλαδισμένες αλυσίδες. [22]

μεγάλους ρυθμούς παραμόρφωσης και δεν υπάρχει σταθερή κατάσταση. Αυτό είναι ισοδύναμο με την παραμόρφωση ενός διασταυρωμένου ελαστομερούς.

- Για $\beta = 2$: υπάρχει πλήρης απόσβεση και δεν προβλέπεται συμπεριφορά εργοσκλήρυνσης. Το ιξώδες εφελκυσμού δεν επιταχύνεται απλώς αυξάνει μονότονα και φτάνει σε μια τιμή σταθερής κατάστασης.
- Για $0 < \beta < 2$: ο βαθμός απόσβεσης αυξάνει όσο αυξάνει το β . Για $\beta \geq 1$ έχουμε ουσιαστικά γραμμικά μόρια.

Το σχήμα 6.4 από τα δεδομένα του Gotsis [22] περιγράφει την σχέση (6.20). Παρατηρούμε την μονοτονική μείωση της παραμέτρου β όσο αυξάνεται ο βαθμός διακλαδώσεων n . Για $n \leq 0.8$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί το β σαν μέτρο του βαθμού διακλάδωσης. Όλα τα τμήματα που έχουν $n > 0.8$ (διακλαδώσεις μακράς αλυσίδας ανά μόριο) μπορούν να περιγραφούν με το αρχικό μοντέλο του Lodge χωρίς την ανάγκη μιας συνάρτησης απόσβεσης ($\beta = 0$) και θα συμπεριφέρονται ως γενικευμένα κατά Χουκ στερεά, ακόμη και σε μεγάλες παραμορφώσεις. Άρα, η μέθοδος δεν είναι αρκετά εκλεκτική για μεγάλες τιμές του βαθμού διακλάδωσης.

Κεφάλαιο 7

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΗΣ ΦΥΣΑΛΙΔΑΣ ΑΕΡΙΟΥ ΣΤΟ ΑΡΧΙΚΟ ΣΤΑΔΙΟ ΑΦΡΙΣΜΟΥ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται ένα μαθηματικό μοντέλο το οποίο μελετά την ανάπτυξη των φυσαλίδων σε ένα ιξωδοελαστικό πολυμερικό ρευστό. Σκοπός της μελέτης αυτής είναι να παράγει γνώση για την δημιουργία δομικού πολυμερικού αφρού θερμικής μόνωσης. Γι' αυτό το λόγο στην εργασία μελετάμε την ανάπτυξη της φυσαλίδας αρχικά σε Νευτώνεια υλικά και έπειτα σε εργοσκληρυνόμενο υλικά, τα οποία είναι και ο τελικός σκοπός μας από την στιγμή που είναι ιδανικά για θερμική μόνωση.

Όλη η μελέτη βασίζεται σε μαθηματική ανάλυση η οποία επιλύθηκε με την χρήση του λογισμικού Matlab για την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων και συγκεκριμένα με την υπορουτίνα ode45.

Το Matlab είναι ένα σύγχρονο ολοκληρωμένο μαθηματικό λογισμικό πακέτο που χρησιμοποιείται σε πανεπιστημιακά μαθήματα αλλά και ερευνητικές και άλλες εφαρμογές με επιστημονικούς υπολογισμούς (scientific computing). Είναι ένα διαδραστικό (interactive) πρόγραμμα για αριθμητικούς υπολογισμούς και οπτική παρουσίαση δεδομένων (data visualization) με δυνατότητες προγραμματισμού που το καθιστούν ένα ισχυρό και χρήσιμο εργαλείο στις μαθηματικές και φυσικές επιστήμες.

7.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΦΥΣΑΛΙΔΑΣ ΑΕΡΙΟΥ ΣΕ ΝΕΥΤΩΝΕΙΑ ΡΕΥΣΤΑ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Νευτώνειο ρευστό είναι ένα υγρό στο οποίο οι τάσεις ροής είναι ευθέως ανάλογες με το ρυθμό παραμόρφωσης. Ένα ρευστό είναι Νευτώνειο εάν οι τανυστές που περιγράφουν την τάση και τον ρυθμό παραμόρφωσης σχετίζονται άμεσα μέσω μιας σταθεράς αναλογίας, τον συντελεστή του ιξώδους, ο οποίος δεν εξαρτάται από την κατάσταση της τάσης και την ταχύτητα της ροής. Καθώς είναι το πιο απλό ρευστό η υπόθεση Νευτώνειας συμπεριφοράς είναι πάντα η πρώτη προσέγγιση σε κάθε μαθηματική μοντελοποίηση ροής. Πάνω σε αυτή την προσέγγιση βασίζονται οι μετέπειτα βελτιώσεις.

Στην παρούσα εργασία, λοιπόν, αρχίζουμε με την προσομοίωση μιας μεμονωμένης φυσαλίδας αερίου που αναπτύσσεται μέσα σε ένα Νευτώνειο ρευστό ισόθερμα και χωρίς αντίδραση βουλκανισμού.

Το Νευτώνειο ρευστό είναι μια απλή περίπτωση αργής εφελκυστικής ροής και ο τανυστής του ρυθμού παραμόρφωσης γίνεται:

$$\dot{\epsilon} = \begin{bmatrix} 2\frac{\partial u_r}{\partial r} & 0 & 0 \\ 0 & 2\frac{u_r}{r} & 0 \\ 0 & 0 & 2\frac{u_r}{r} \end{bmatrix} = \dot{\epsilon} \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (7.1)$$

Ο ρυθμός παραμόρφωσης δίνεται από την εξίσωση (5.1) που αναφέραμε στο 5ο Κεφάλαιο. Ο τανυστής της τάσης είναι:

$$\sigma = -\mu \frac{2\dot{R}R^2}{r^3} \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (7.2)$$

Οι Pearson και Middleman [40,41] υπέδειξαν ότι στην εξίσωση 5.2, εάν οι όροι αδράνειας είναι πολύ μικροί, όπως σε ένα Νευτώνειο ρευστό, τότε μπορούμε να παραμελήσουμε όλους τους όρους που βρίσκονται στην δεξιά μεριά και η εξίσωση να απλοποιηθεί στην μορφή:

$$\begin{aligned} 0 &= P(t) + 2 \int_R^\infty \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{r} dr = P(t) - 6\mu \int_R^\infty \frac{\dot{\epsilon}}{r} dr \\ \Rightarrow P(t) - 6\mu \int_R^\infty \frac{-2R^2\dot{R}}{r^4} dr &= P(t) - 4\mu \frac{\dot{R}}{R} \end{aligned} \quad (7.3)$$

Από την στιγμή που αυτό που θέλουμε να μελετήσουμε είναι ο ρυθμός μεταβολής της ακτίνας της φυσαλίδας τότε θα πρέπει να βρούμε την παράγωγο της R λύνοντας την παραπάνω εξίσωση ως προς dR/dt και έτσι προκύπτει η διαφορική εξίσωση (για $R=1$ σε χρόνο $t=0$):

$$\frac{dR(t)}{dt} - \frac{P(t)R(t)}{4\mu} = 0, \quad (7.4)$$

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (5.4) για την πίεση $P(t)$ η διαφορική εξίσωση που πρέπει να λύσουμε γίνεται:

$$\frac{dR(t)}{dt} - \frac{A}{R(t)^2} = 0, \quad (7.5)$$

όπου $A = \frac{P_0}{4\mu}$. Η εξίσωση αυτή μπορεί να επιλυθεί αναλυτικά και δίνει:

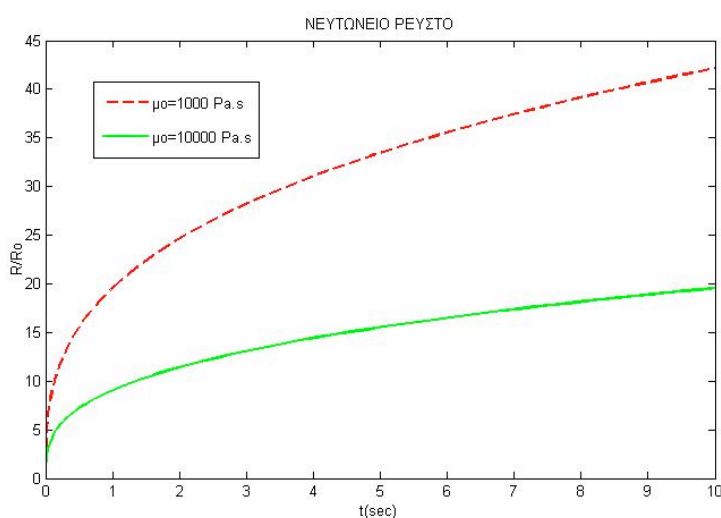
$$R(t)^3 - 1 = 3At \Rightarrow R(t) = \sqrt[3]{1 + 3At}. \quad (7.6)$$

Για την εκτίμηση της αρχικής πίεσης, $P_0 \sim 10^7$ Pa θεωρήσαμε ως παράγοντα διόγκωσης το dinitroso pentamethylene tetramine (DNPT) το οποίο αποσυντίθεται μη αντιστρεπτά και εξωθερμικά στους 130-205 °C για να δώσει μία απόδοση αερίου 200-260 mL/g.

Μία άλλη εκτίμηση της αρχικής πίεσης της φυσαλίδας μπορεί να υπολογιστεί από τον όγκο του κόκκου του παράγοντα διόγκωσης που αποσυντίθεται σε αέριο αζώτου και αρχικό μέγεθος κόκκου $\sim 20 \mu\text{m}$ και $V_0 \approx 10^{-14} \text{ m}^3$ μας δίνουν $n_f \approx 10^{-8} \text{ mol}$

Πίνακας 7.1: Αρχικές συνθήκες για τον υπολογισμό της ανάπτυξης της φυσαλίδας του αερίου

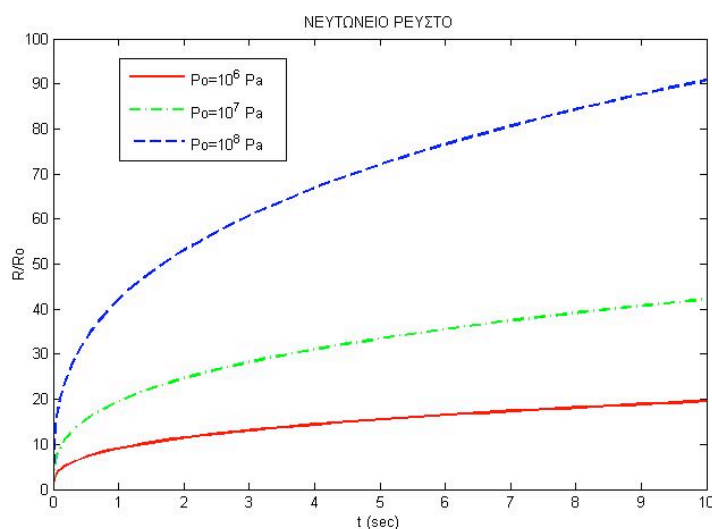
ΜΕΓΕΘΟΣ	ΣΥΜΒΟΛΟ	ΤΙΜΗ
Αρχική ακτίνα φυσαλίδας	R_0	1
Αρχική πίεση	P_0	10^7 Pa



Σχήμα 7.1: Απεικόνιση του ρυθμού μεταβολής της ακτίνας της φυσαλίδας σε Νευτώνειο ρευστό για διαφορετικές τιμές ιξώδους.

ανά κόκκο και αρχική πίεση $P_0 \approx 10^8$ Pa. Από την στιγμή όμως που η αποσύνθεση γίνεται γρήγορα αλλά όχι ακαριαία μια πιο ρεαλιστική εκτίμηση για την πίεση είναι $P_0 \approx 10^7$ Pa. Για αυτά τα δεδομένα και για σταθερό ιξώδες $\mu \approx 10^3$ Pa.s η εκτιμώμενη τιμή του γίνεται 10^{-4} .

Η λύση της διαφορικής εξίσωσης (7.6) απεικονίζεται στα σχήματα 7.1 και 7.2, όπου παρατηρούμε την επίδραση του ιξώδους και της πίεσης στην ανάπτυξη της φυσαλίδας: όσο μικρότερο το ιξώδες τόσο γρηγορότερη είναι η ανάπτυξη της ακτίνας άρα και της φυσαλίδας, κάτι που είναι φυσιολογικό απ'τη στιγμή που το ιξώδες ανθίσταται στην ανάπτυξη της φυσαλίδας. Στο σχήμα παρατηρούμε επίσης ότι όσο μεγαλύτερη είναι η πίεση στο εσωτερικό της φυσαλίδας τόσο μεγαλύτερη είναι και η ανάπτυξη της ακτίνας. Αυτό συμβαίνει διότι οι φυσαλίδες αναπτύσσονται από την πίεση που προκαλείται από τη διάχυση του αερίου εντός της φυσαλίδας. Η πίεση εξισορροπείται από την πίεση του τήγματος, η οποία καθορίζεται κυρίως από το ιξώδες και γι'αυτό τον λόγο για χαμηλό ιξώδες και υψηλή πίεση έχουμε μεγαλύτερη ανάπτυξη φυσαλίδας ενώ για υψηλό ιξώδες και χαμηλή πίεση η ανάπτυξη της φυσαλίδας είναι μικρότερη.



Σχήμα 7.2: Απεικόνιση του ρυθμού μεταβολής της ακτίνας της φυσαλίδας σε Νευτώνειο ρευστό για διαφορετικές τιμές πίεσης με $\mu_0 = 1000 \text{ Pa.s}$

7.2 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΦΥΣΑΛΙΔΑΣ ΑΕΡΙΟΥ ΣΕ ΕΡΓΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΟ ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΟ ΡΕΥΣΤΟ ΣΕ ΣΤΑΘΕΡΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Προηγουμένως μελετήσαμε την ανάπτυξη της φυσαλίδας αερίου σε Νευτώνεια ρευστά ενώ σε αυτήν την ενότητα θα μελετήσουμε την ανάπτυξη σε (μη Νευτώνεια) ιξώδοελαστικά ρευστά και συγκεκριμένα σε εργοσκληρυνόμενα (strain hardening) ρευστά.

Τα ιξώδοελαστικά ρευστά παρουσιάζουν ιδιαίτερη συμπεριφορά λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους. Αυτό που χαρακτηρίζει αυτά τα ρευστά είναι η μη γραμμική σχέση μεταξύ ιξώδους και εφελκυστικής παραμόρφωσης. Με τη εφαρμογή εφελκυστικής τάσης κάποια από αυτά αυξάνουν και κάποια ελαττώνουν το ιξώδες τους. Για να περιγράψουμε πιο απλά την μη γραμμικότητα της σχέσης μεταξύ ιξώδους και εφαρμοζόμενης τάσης, όταν δέχονται εφελκυστικές δυνάμεις που αλλάζουν την κινητική τους κατάσταση (δόνηση, ανάδευση, τοπική πίεση, μηχανική τάση), τα ρευστά αυτά αλλάζουν ραγδαία το ιξώδες τους, με συνηθέστερη την περίπτωση της αύξησης του ιξώδους, δηλαδή την αύξηση δυσκολίας της ροής.

Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν και τα εργοσκληρυνόμενα ρευστά ή πολυμερή. Εργοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι τα πολυμερή τα οποία σε μια ροή εφελκυσμού και μετά από κάποια παραμόρφωση (strain), το ιξώδες εφελκυσμού παρουσιάζει μια ισχυρή εκθετική επιτάχυνση, ενώ σταθερή κατάσταση δεν επιτυγχάνεται.

Στην παρούσα εργασία μελετάμε με διάφορους προσεγγιστικούς τρόπους την ανάπτυξη της φυσαλίδας αερίου κατά την διαδικασία του αφρισμού από εργοσκληρυνόμενο πολυμερές σε σταθερή θερμοκρασία, υπολογίζοντας τη μεταβολή του ιξώδους διαφορετικά σε κάθε προσέγγιση. Η εργοσκληρυνση είναι αυτή που προκαλεί βελτίωση των ιδιοτήτων επεξεργασίας των πολυμερών που μας ενδιαφέρουν και που θα

μελετήσουμε παρακάτω.

7.2.1 1η Προσέγγιση: Εργοσκήρυνση με το μοντέλο του Γενικευμένου Νευτώνειου Ρευστού (GNF)

Όπως έχουμε αναφερθεί στο Θεωρητικό μέρος της εργασίας, η ποιότητα του παραγόμενου αφρού εξαρτάται από την ρεολογία και την αντοχή τήγματος του πολυμερούς που έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή. Σύμφωνα με τους Lagendijk et al. [49], όταν ένα πολυμερές έχει σχετικά υψηλή τιμή αντοχής τήγματος τότε θα παραχθεί αφρός με χαμηλή πυκνότητα, μικρό μέγεθος κυψελίδων και στενή κατανομή μεγέθους, πράγμα που σημαίνει καλύτερη ποιότητα αφρού και πιο ανθεκτικός αφρός. Όμως η αντοχή τήγματος επηρεάζεται από την ικανότητα εργοσκήρυνσης του πολυμερούς.

Λόγω του ότι η ανάπτυξη της φυσαλίδας είναι εφελκυστική ροή, η αντοχή τήγματος παίζει σημαντικό ρόλο. Η εργοσκήρυνση αυξάνει την αντοχή τήγματος οπότε από πολυμερή που έχουν εργοσκληρυνόμενη συμπεριφορά στο ιξώδες τους παράγεται αφρός καλύτερης ποιότητας. Άρα αυτό που πρέπει να κάνουμε είναι να συνδυάσουμε την εργοσκήρυνση με το μοντέλο ανάπτυξης φυσαλίδας που αναλύσαμε προηγουμένως.

Στην παρούσα εργασία η εργοσκήρυνση του ιξώδους περιλαμβάνεται στο μοντέλο που αναλύσαμε προηγουμένως με μια προσέγγιση ψευδο-σταθερής κατάστασης. Ο υπολογισμός της ανάπτυξης της ακτίνας της φυσαλίδας αερίου σε εργοσκληρυνόμενο ρευστό γίνεται με την επίλυση της εξίσωσης (7.6) μόνο που στην έκφραση για το $A(t)$ της εξίσωσης αυτής θα χρησιμοποιήσουμε ένα ιξώδες το οποίο αλλάζει ως συνάρτηση της παραμόρφωσης, ε , σε κάθε βήμα του χρόνου. Η πιο απλή προσέγγιση για να προσθέσουμε εργοσκήρυνση στο ιξώδες είναι να χρησιμοποιήσουμε ένα μοντέλο εκθετικού νόμου με παράμετρο τη συνολική παραμόρφωση που έχει υποστεί το ρευστό σε κάθε χρονικό βήμα. Το ιξώδες υπολογίζεται στην αρχή κάθε βήματος από την παραμόρφωση που έχει υποστεί σε όλα τα προηγούμενα βήματα και η εξίσωση του ιξώδους εργοσκήρυνσης δίνεται από την σχέση:

$$\eta_E^+ = \mu \exp \left\{ \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right\}, \quad (7.7)$$

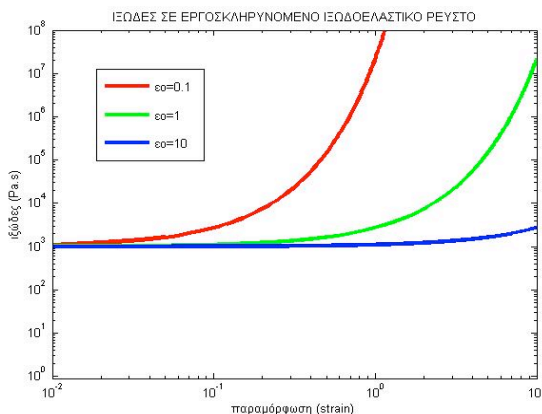
όπου ε_0 είναι μια εκτίμηση του βαθμού εργοσκήρυνσης που βασίζεται σε μια μονοαξονική εφελκυστική ροή του τήγματος, άρα κατά κάποιο τρόπο αντιπροσωπεύει τον βαθμό διακλάδωσης. Οπότε η εξίσωση που πρέπει να λυθεί ως προς $R(t)$ είναι:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{A(t)}{R^2} \quad \mu\epsilon \quad A(t) = \frac{P_0}{4\mu_0 \exp(\varepsilon(t)/\varepsilon_0)}. \quad (7.8)$$

Την παραμόρφωση, ε , του ρευστού την υπολογίζουμε ενσωματώνοντας στο ρυθμό παραμόρφωσης την συνθήκη $r = R$. Τότε η εξίσωση για τον υπολογισμό του ρυθμού παραμόρφωσης και της παραμόρφωσης, ε , γίνεται:

$$|\dot{\varepsilon}| = \frac{2\dot{R}(t)}{R(t)} \Rightarrow \varepsilon = \int_0^t \frac{2A(t)}{R^3} dt. \quad (7.9)$$

Σε αυτήν την προσέγγιση δεν έχουμε καθόλου απόσβεση. Επίσης δεν έχουμε πειραματικά δεδομένα για (equibiaxial) ισοδιαξονική ροή παρά μόνο για μονοαξονική ροή. Υποθέτουμε, λοιπόν ότι η επίδραση της παραμόρφωσης στο ιξώδες είναι και στις δύο αυτές ροές ισοδύναμη, κάτι που δεν είναι απόλυτα ακριβές.



Σχήμα 7.3: Υπολογισμός του ιξώδους, η_e^+ για διαφορετικά ε_0 , συναρτήσει της παραμόρφωσης, ε .

Η επίλυση της διαφορικής εξίσωσης γίνεται με την χρήση της Matlab και την υπορουτίνα ode45. Στα σχήματα (7.3) και (7.4) απεικονίζεται η εκθετική αύξηση του ιξώδους συναρτήσει της παραμόρφωσης και η ανάπτυξη της φυσαλίδας, αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας αυτή τη προσέγγιση και για διαφορετικά ε_0 .

Στο σχήμα 7.3 παρατηρούμε ότι όσο μικρότερο είναι το ε_0 τόσο πιο απότομα αυξάνεται το ιξώδες, ενώ για μεγαλύτερα ε_0 το ιξώδες αυξάνεται πιο αργά. Η παραμόρφωση είναι ανάλογη του χρόνου. Στο σχήμα 7.5 παρατηρούμε ότι για μικρότερα ε_0 η ανάπτυξη της φυσαλίδας είναι μικρότερη και από μια χρονική στιγμή και μετά σταματάει να αναπτύσσεται ενώ για μεγαλύτερα ε_0 η φυσαλίδα αναπτύσσεται αρκετά αλλά όχι τόσο όσο στην περίπτωση που δεν έχουμε εργοσκήρυνση και έχουμε μόνο βουλκανισμό.

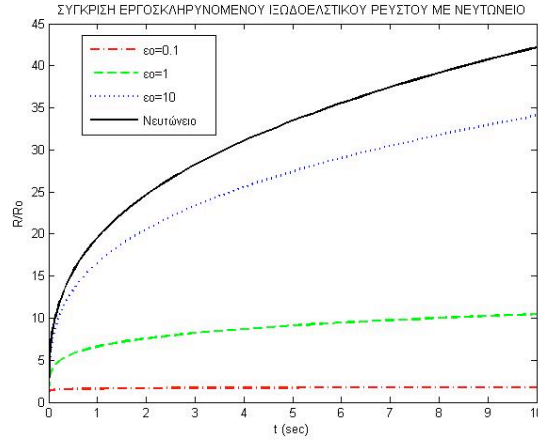
Άρα παρατηρούμε τον ρόλο που παίζει το ε_0 δηλαδή ο βαθμός εργοσκήρυνσης στην αύξηση του ιξώδους όπως και στην ανάπτυξη της φυσαλίδας για ένα εργοσκληρυνόμενο πολυμερές.

7.2.2 2η Προσέγγιση: Ιξώδες εφελκυσμού σε ισοδιαξονική (equibiaxial) εφελκυστική ροή με συνάρτηση απόσβεσης

Το ιξώδες εφελκυσμού είναι αυτό που καθορίζει την ανάπτυξη της φυσαλίδας. Η ροή του ρευστού γύρω από την διογκούμενη φυσαλίδα είναι μια ισοδιαξονική (equibiaxial) ροή εφελκυσμού. Οι Tsenoglou et al. [43] πρότειναν την ακόλουθη σχέση (6.18) για το ιξώδες εφελκυσμού σε μία τέτοια ροή και για σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης:

$$\begin{aligned}\eta_B^+ &= \frac{\sigma_{\phi\phi} - \sigma_{rr}}{\dot{\varepsilon}} \approx \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{zz}}{\dot{\varepsilon}} \\ &= \frac{1}{\dot{\varepsilon}} \int_{-\infty}^t \mu(t-t') \exp[-\beta\dot{\varepsilon}(t-t')] [\exp\{2\dot{\varepsilon}(t-t')\} - \exp\{\dot{\varepsilon}(t-t')\}] dt'\end{aligned}\quad (7.10)$$

Με βάση τη σχέση αυτή προκύπτει σύμφωνα με τον Tsenoglou et al. [43] και τις αντίστοιχες πράξεις η σχέση (6.10). Στην περίπτωση όμως της φυσαλίδας του αερίου σε



Σχήμα 7.4: Υπολογισμός ανάπτυξης της φυσαλίδας για διαφορετικά ε_0 σε ισοθερμική κατάσταση. Για την περίπτωση που δεν έχουμε εργοσκληρυνση το ε_0 ορίστηκε στο άπειρο, έτσι ώστε οι όροι της εργοσκληρυνσης να μηδενίζονται.

εργοσκληρυνόμενο πολυμερές έχουμε ισοδιαξονικό (equibiaxial) εφελκυσμό (συμπίεση) άρα για την παραπάνω σχέση η παράμετρος m παίρνει την τιμή $m=1$ και η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$\eta_B^+ = \sum_{i=1}^k g_i \left[\frac{(2-\beta)\tau_i \exp\{(2-\beta)\dot{\varepsilon}t + t/\tau_i\} - 1/\dot{\varepsilon}}{(2-\beta)\dot{\varepsilon}\tau_i - 1} - \frac{(\beta+4)\tau_i \exp\{-(\beta+4)\dot{\varepsilon}t + t/\tau_i\} + 1/\dot{\varepsilon}}{(\beta+4)\dot{\varepsilon}\tau_i + 1} \right] . \quad (7.11)$$

Ενώ για μονοαξονικό (uniaxial) εφελκυσμό το m παίρνει την τιμή $m=-0.5$ και η σχέση για το ιξώδες γίνεται:

$$\eta_E^+ = \sum_{i=1}^k g_i \left[\frac{(2-\beta)\tau_i \exp\{(2-\beta)\dot{\varepsilon}t + t/\tau_i\} - 1/\dot{\varepsilon}}{(2-\beta)\dot{\varepsilon}\tau_i - 1} - \frac{(\beta+1)\tau_i \exp\{-(\beta+1)\dot{\varepsilon}t + t/\tau_i\} + 1/\dot{\varepsilon}}{(\beta+1)\dot{\varepsilon}\tau_i + 1} \right] . \quad (7.12)$$

Οπότε, για τον υπολογισμό της ανάπτυξης της φυσαλίδας ενσωματώσαμε την παραπάνω σχέση για το ιξώδες στην διαφορική εξίσωση (7.5) που βγάλαμε για το Νευτώνειο ρευστό και η σχέση παίρνει την μορφή:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{P_0}{4\eta_B(t)R^2} . \quad (7.13)$$

Το πολυμερές που χρησιμοποιήσαμε αρχικά για να συγκρίνουμε τους υπολογισμούς μας σε αυτήν την προσέγγιση ήταν ένα διακλαδισμένο (branched) πολυπροπυλένιο (PP1 στην αναφορά [48]) με τις εξής παραμέτρους για τους χρόνους και τα αντίστοιχα μέτρα χαλάρωσης:

Πίνακας 7.2: Παράμετροι ιξωδοελαστικότητας του πολυπροπυλενίου που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του ιξώδους εφελκυσμού

Χρόνος χαλάρωσης (τ_i)	Μέτρο χαλάρωσης (g_i)
0.004	56000
0.048	14000
0.34	5300
0.92	2500
2.46	1600
17.6	500
50	350
100	320

 $\beta = 0.5$
 $\mu_0 = 40000 \text{ Pa.s}$

Υπολογισμός ιξώδους για μονοαξονικό εφελκυσμό

Σαν 1ο βήμα χρησιμοποιήσαμε την σχέση των Tsenoglou et al. για το ιξώδες, αρχικά για μονοαξονικό εφελκυσμό, δηλαδή την σχέση (7.12), με τις τιμές του παραπάνω μοντέλου για τ_i και g_i , αλλά για διαφορετικές τιμές του β (βαθμός απόσβεσης) κάθε φορά που υπολογίζαμε το ιξώδες, ώστε να αποδείξουμε ότι τα αποτελέσματα ισχύουν, και να λύσουμε κατόπιν και για ισοδιαξονικό εφελκυσμό. Το τελευταίο είναι ο στόχος της παρούσης εργασίας. Εδώ πρέπει να σημειώσουμε ότι ο ρυθμός παραμόρφωσης, $\dot{\epsilon}$, στις παρακάτω λύσεις είναι σταθερός. Διαφορετικές τιμές ρυθμού παραμόρφωσης δοκιμάστηκαν για κάθε τιμή του β που επιλέχθηκε. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 7.5:

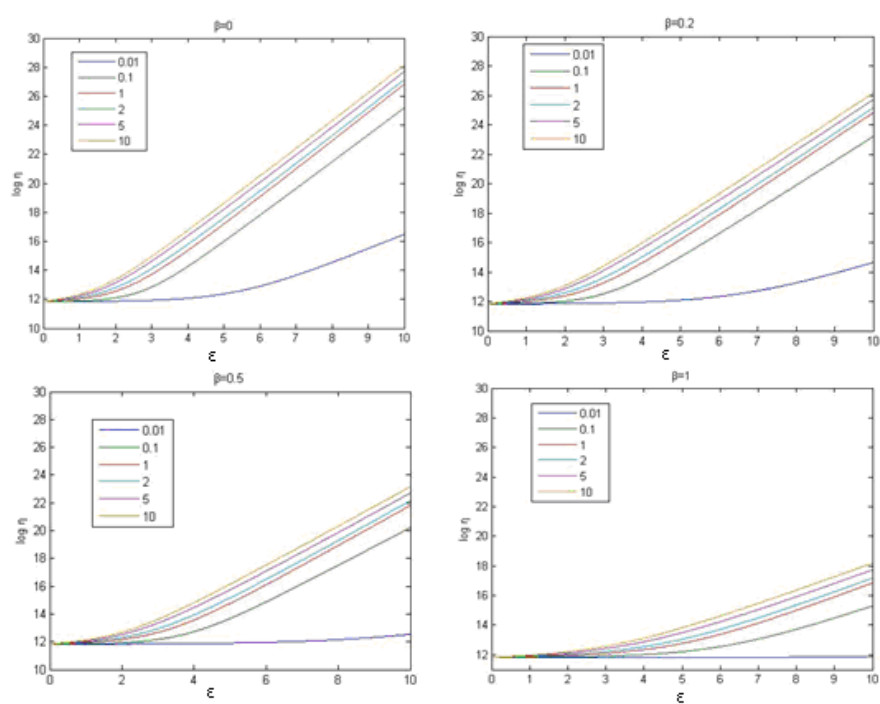
Στο σχήμα αυτό βλέπουμε μια σύγκριση για το ιξώδες εφελκυσμού σε μονοαξονική τάνυση και βλέπουμε τον ρόλο που παίζει η τιμή του β , η παράμετρος απόσβεσης, η παραμόρφωση ($\epsilon = \dot{\epsilon} t$) όπως και ο ρυθμός παραμόρφωσης, $\dot{\epsilon}$, για κάθε β . Γνωρίζουμε από την θεωρία ότι η παράμετρος απόσβεσης, β , σχετίζεται άμεσα με τον βαθμό διακλάδωσης, Bn και πως όσο αυξάνεται η παράμετρος απόσβεσης, τόσο μειώνεται ο βαθμός διακλάδωσης. Για $\beta = 1$ το ρευστό τείνει να γίνει γραμμικό και γι' αυτό το ιξώδες είναι χαμηλό, ενώ για $\beta = 0$ δεν υπάρχει απόσβεση, το ιξώδες είναι υψηλό και υπάρχει μεγάλη πιθανότητα διαπλοκών της αλυσίδας του διακλαδισμένου πολυμερούς άρα και αύξηση της εργοσκήρυνσης.

Σαν πρώτη παρατήρηση στο σχήμα 7.5 βλέπουμε ότι όσο μεγαλύτερο είναι το β τόσο μικρότερο είναι το ιξώδες, δηλαδή μεγαλύτερος βαθμός διακλάδωσης σημαίνει και μεγαλύτερο ιξώδες και αντίστοιχα μικρότερη ανάπτυξη φυσαλίδας αερίου. Μια δεύτερη παρατήρηση είναι ότι για κάθε τιμή του β , όσο μικρότερος είναι ο ρυθμός παραμόρφωσης, $\dot{\epsilon}$, τόσο μικρότερο είναι και το ιξώδες.

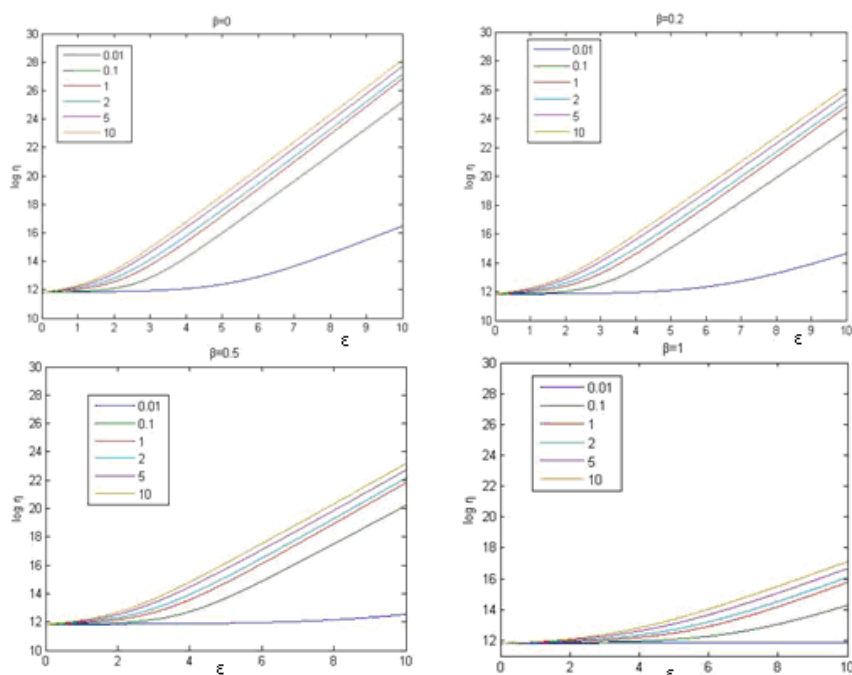
Άρα σε μονοαξονική εφελκυστική ροή με σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης ισχύει ότι μεγάλος βαθμός διακλάδωσης σημαίνει μεγάλο ιξώδες, μεγάλη αντοχή τήγματος, μικρή παράμετρος απόσβεσης και μικρή ανάπτυξη της φυσαλίδας.

Υπολογισμός ιξώδους για ισοδιαξονικό εφελκυσμό

Στην παρούσα εργασία αυτό που μας ενδιαφέρει είναι η μελέτη της ανάπτυξης φυσαλίδας αερίου σε αφρό από εργοσκληρυνόμενο πολυμερές. Σε αυτήν την περίπτωση όπως έχουμε ξανά αναφέρει το πολυμερές ακολουθεί μια εφελκυστική ροή και συ-



Σχήμα 7.5: Αύξηση ιξώδους εφελκυσμού για μονοαξονικό εφελκυσμό για διαφορετικές τιμές ρυθμού παραμόρφωσης για κάθε τιμή του β (βαθμός απόσβεσης).



Σχήμα 7.6: Αύξηση ιξώδους εφελκυσμού για ισοδιαξονικό εφελκυσμό για διαφορετικές τιμές ρυθμού παραμόρφωσης για κάθε τιμή του β (παράμετρος απόσβεσης).

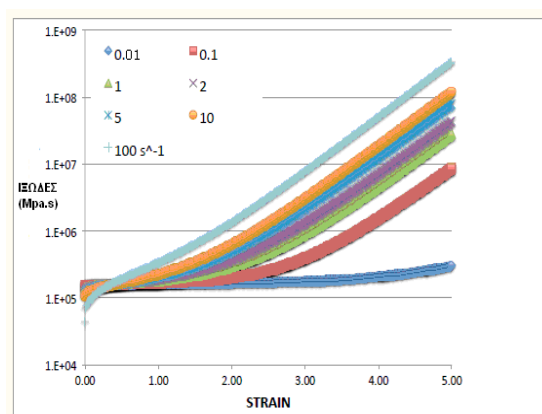
γκεκριμένα μια ισοδιαξονική εφελκυστική ροή με μεταβαλλόμενο ρυθμό παραμόρφωσης, $\dot{\epsilon}$.

• **Σταθερός ρυθμός παραμόρφωσης, (steady state) :**

Σαν πρώτο βήμα μελετήσαμε την αύξηση του ιξώδους σε μια μονοαξονική εφελκυστική ροή σε σταθερή κατάσταση για να αποδείξουμε ότι ισχύουν οι σχέσεις για το ιξώδες που προέβλεψαν οι Tsenoglou et al. Σε αυτό το στάδιο, αφού επιβεβαιώσαμε τις σχέσεις των Tsenoglou et al., το επόμενο βήμα είναι να κάνουμε το ίδιο και για ισοδιαξονική ροή με σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης, ώστε σαν τελικό στάδιο για την συγκεκριμένη προσέγγιση να υπολογίσουμε το ιξώδες σε ισοδιαξονική ροή αλλά με μεταβαλλόμενο ρυθμό παραμόρφωσης, που είναι και ο στόχος μας. Έπειτα θα μπορούμε να υπολογίσουμε και την ανάπτυξη της φυσαλίδας του αερίου αυτή τη φορά λαμβάνοντας υπόψη τον βαθμό απόσβεσης πράγμα που στην πρώτη προσέγγιση δεν υπήρχε.

Οπότε επαναλαμβάνουμε το πρώτο βήμα για ισοδιαξονικό εφελκυσμό, διαφορετικά β και διαφορετικούς ρυθμούς παραμόρφωσης και για κάθε β υπολογίσαμε το ιξώδες εφελκυσμού χρησιμοποιώντας όμως την σχέση (7.11). Τα αποτελέσματα φαίνονται στα σχήματα 7.6 και 7.7.

Παρατηρούμε ότι δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές με τους υπολογισμούς στον μονοαξονικό εφελκυσμό και αυτό συμβαίνει διότι ο μόνος όρος που αλλάζει είναι η παράμετρος m στην σχέση (6.9) του θεωρητικού μέρους όπου για μονοαξονικό εφελκυσμό είναι $m = -0.5$ ενώ για ισοδιαξονικό είναι $m = 1$. Άρα και στην ισοδιαξονική



Σχήμα 7.7: Γραφική παράσταση ιξώδους (η_E) – παραμόρφωσης (ϵ) για σταθερούς ρυθμούς παραμόρφωσης ($\dot{\epsilon}$) για διακλαδισμένο PP1 με $\beta=0.5$.

εφελκυστική ροή με σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης ισχύει ότι μεγάλος βαθμός διακλάδωσης σημαίνει μεγάλο ιξώδες, μικρή παράμετρος απόσβεσης και μικρή ανάπτυξη της φυσαλίδας. Μία πιο ξεκάθαρη απεικόνιση της μεταβολής του ιξώδους σε διαξονικό εφελκυσμό σε σταθερή κατάσταση φαίνεται στο σχήμα 7.7.

• **Μεταβαλλόμενος ρυθμός παραμόρφωσης, (quasi-steady state) :**

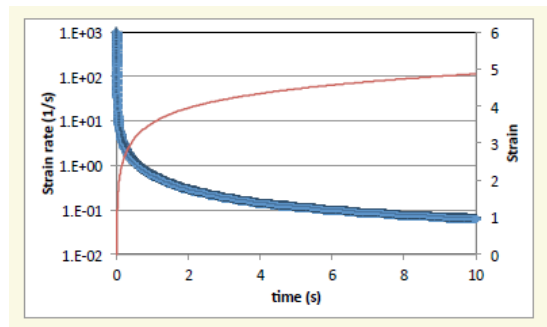
Σε αυτήν την περίπτωση για τον υπολογισμό του ιξώδους εφελκυσμού με μεταβαλλόμενο ρυθμό παραμόρφωσης σε ισοδιαξονική εφελκυστική ροή χρησιμοποιήσαμε τα δεδομένα για το πολυμερές του διακλαδισμένου (branched) πολυπροπυλενίου (PP1) του οποίου τα χαρακτηριστικά αναφέρονται στον Πίνακα 7.2.

Χρησιμοποιώντας λοιπόν την σχέση (7.11) για τον υπολογισμό του ιξώδους και ενσωματώνοντας σε αυτή τη μεταβολή του ρυθμού παραμόρφωσης από το μοντέλο του Νευτώνειου ρευστού που δίνεται από την σχέση (7.9) μπορούμε να υπολογίσουμε την παραμόρφωση (strain), τον ρυθμό παραμόρφωσης (strain rate), την αύξηση του ιξώδους του συγκεκριμένου διακλαδισμένου πολυπροπυλενίου και τέλος την ανάπτυξη της φυσαλίδας. Τα αποτελέσματα των παραπάνω υπολογισμών φαίνονται στα παρακάτω σχήματα:

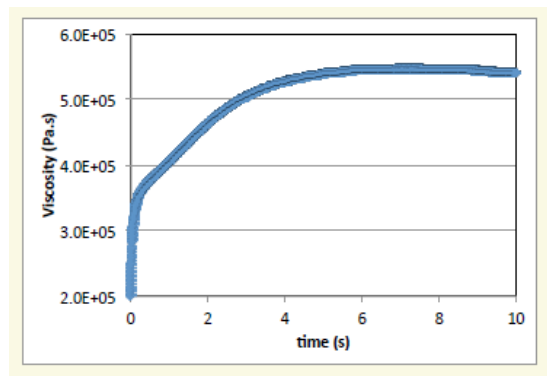
Στο σχήμα 7.8 παρατηρούμε την αύξηση της παραμόρφωσης (strain) και την αντίστοιχη μείωση του ρυθμού παραμόρφωσης (strain rate) με το χρόνο για το μοντέλο του διακλαδισμένου PP1 και τις αντίστοιχες παραμέτρους, χρησιμοποιώντας την εξίσωση (7.11).

Στο σχήμα 7.9 παρατηρούμε την απότομη αύξηση του ιξώδους εφελκυσμού σε μικρούς χρόνους όπως και ήταν αναμενόμενο από την στιγμή που πρόκειται για εργοσκληρυνόμενο πολυμερές και όπως γνωρίζουμε η εργοσκλήρυνση οφείλεται στον βαθμό διακλάδωσης του πολυμερούς. Από κάποια στιγμή και μετά σταματάει η απότομη αύξηση, περίπου στα 10 s όπου υπολογίζουμε ότι είναι ο χρόνος μέχρι η φυσαλίδα να χάσει το σφαιρικό της σχήμα (θα το αναλύσουμε παρακάτω) λόγω της επαφής της με άλλες αλυσίδες όπου και προκύπτει η στερεοποίηση του αφρού..

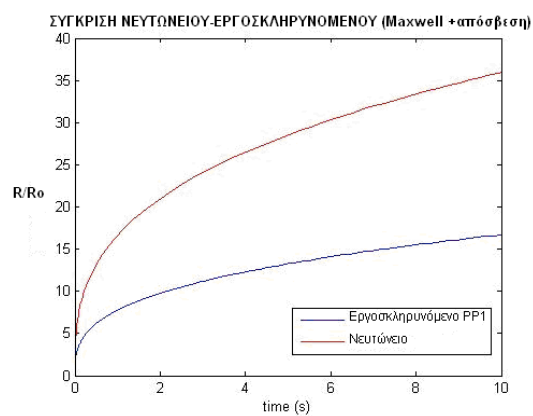
Στο σχήμα 7.10 παρατηρούμε ότι στο εργοσκληρυνόμενο ρευστό του διακλαδισμένου PP1 η ανάπτυξη της φυσαλίδας είναι σαφώς μικρότερη από αυτή του Νευτώνειου. Αυτό οφείλεται στο βαθμό διακλάδωσης του πολυμερούς, όπως έχουμε ανα-



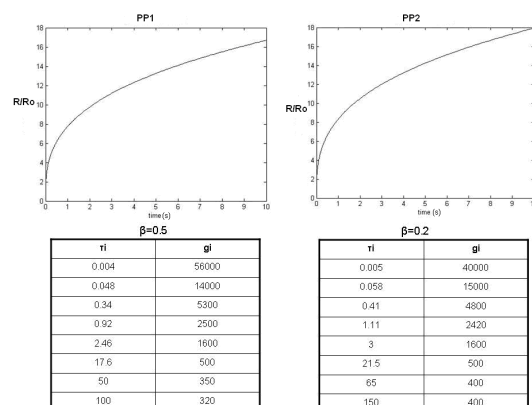
Σχήμα 7.8: Υπολογισμός ρυθμού παραμόρφωσης(strain rate) και παραμόρφωσης (strain) συναρτήσει του χρόνου t , για διακλαδισμένο PP1.



Σχήμα 7.9: Υπολογισμός ιξώδους εφελκυσμού συναρτήσει του χρόνου για διακλαδισμένο PP1.



Σχήμα 7.10: Σύγκριση του Νευτώνειου ρευστού με του εργοσκληρυνόμενου ρευστού σύμφωνα με την σχέση του ιξώδους που λαμβάνει υπόψη την απόσβεση.



Σχήμα 7.11: Σύγκριση μεταξύ δύο διαφορετικών διακλαδισμένων πολυπροπυλενίων, PP1 και PP2, με διαφορετικές παραμέτρους τ_i και g_i και παράμετρο απόσβεσης, β .

φέρει και στις προηγούμενες περιπτώσεις. Άρα και στην ισοδιαξονική (equibiaxial) επεκτατική ροή με μεταβαλλόμενο ρυθμό παραμόρφωσης λόγω εργοσκληρυνσης του πολυμερούς από τις διακλαδώσεις έχουμε μεγαλύτερη αντοχή τήγματος και αυξημένο ιξώδες, άρα και η ποιότητα του αφρού είναι τελικά καλύτερη.

Άλλος ένας παράγοντας που παίζει ρόλο στην ανάπτυξη της φυσαλίδας και στην ποιότητα του αφρού εκτός από την παράμετρο απόσβεσης, β , που σχετίζεται με τον βαθμό διακλάδωσης είναι οι τιμές των παραμέτρων, τ_i (χρόνοι χαλάρωσης) και g_i (μέτρα χαλάρωσης), που αντιστοιχούν σε κάθε πολυμερές. Γι' αυτό τον λόγο υπολογίσαμε με τον ίδιο τρόπο την ανάπτυξη της φυσαλίδας και για ένα δεύτερο μοντέλο διακλαδισμένου πολυπροπυλενίου PP2 με διαφορετικές παραμέτρους τ_i και g_i όπως και το β , και τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 7.11

Με βάση ό,τι έχουμε υπολογίσει μέχρι τώρα και τα αποτελέσματα που πήραμε, το συμπέρασμα σχετικά με την ανάπτυξη της φυσαλίδας είναι πως μικρή τιμή της παραμέτρου απόσβεσης σημαίνει μεγάλος βαθμός διακλαδώσεων, κάτι που έχει ως συνέπεια αυξημένο ιξώδες, μεγάλη αντοχή τήγματος και, άρα, μικρότερη ανάπτυξη της φυσαλίδας.

Στο σχήμα 7.11, όμως, παρατηρούμε πως το PP2 όπου έχει μικρότερο συντελεστή απόσβεσης, έχει λίγο μεγαλύτερη ανάπτυξη φυσαλίδας από το PP1, παρόλο που έχει μεγαλύτερη παράμετρο απόσβεσης. Σε αυτό το σημείο λοιπόν παρατηρούμε τον ρόλο των παραμέτρων τ_i και g_i για κάθε πολυμερές στον υπολογισμό του ιξώδους με βάση της σχέση (7.11) και στη συνέχεια στον υπολογισμό της ανάπτυξης της φυσαλίδας όπου επηρεάζουν το αναμενόμενο μέχρις στιγμής αποτέλεσμα.

3η Προσέγγιση: Ιξώδες εξαρτώμενο από τον χρόνο και την χωρική θέση στο ρευστό

(¹)

Αυτή η προσέγγιση είναι λιγότερο απλοποιημένη από τις προηγούμενες που αναλύσαμε μέχρι τώρα. Σε αυτή την προσέγγιση θα υπολογίσουμε την ανάπτυξη της φυσαλίδας υπολογίζοντας το ιξώδες το οποίο δεν είναι σταθερό σε κάθε χρονικό βήμα αλλά εξαρτάται από τον χρόνο και την χωρική θέση στο ρευστό, r (Σχ. 5.2).

¹ Αυτή η προσέγγιση θα αναπτυχθεί πληρέστερα σε μια επόμενη ερευνητική εργασία

Αρχικά πηγαίνουμε πίσω στον υπολογισμό της ανάπτυξης φυσαλίδας σε Νευτώνεια ρευστά και παίρνουμε την σχέση (7.3). Λύνοντας την σχέση αυτή για την ανάπτυξη φυσαλίδας σε μη-Νευτώνεια ρευστά και χρησιμοποιώντας τον κατάλληλο ταυισμό για τον ρυθμό παραμόρφωσης, $\dot{\varepsilon}$, προκύπτει η εξής σχέση:

$$0 = P(t) + 2 \int_R^\infty \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{r} dr \Rightarrow P(t) = 12 \int_R^\infty \frac{\eta \dot{R} R^2}{r^3} r$$

$$\Rightarrow P(t) = 12 \dot{R} R^2 \int_R^{R_m} \frac{\eta}{r^3} dr . \quad (7.14)$$

Υποθέτουμε ότι η περιοχή παραμόρφωσης του ρευστού γύρω από τη διογκούμενη φυσαλίδα επεκτείνεται από την επιφάνεια της φυσαλίδας μέχρι το μισό της αδιάστατης απόστασης μεταξύ των κέντρων των γειτονικών φυσαλίδων, R_m . Η ακτίνα R_m προσδιορίζεται από τον αριθμό των διεσπαρμένων κόκκων του παράγοντα διάσπασης στο ρευστό υποθέτοντας χωρική διάταξη FCC (θα το αναλύσουμε στο επόμενο κεφάλαιο) μεταξύ των σφαιρών, η οποία θα αυξηθεί τελικά σε μία μέγιστη ακτίνα μέχρι να γεμίσει το χώρο. Το ιξώδες, το οποίο δίνεται από την σχέση (7.11) και το αναλύσαμε στην 2η προσέγγιση, εξαρτάται από την παραμόρφωση, ε , και τον ρυθμό παραμόρφωσης, $\dot{\varepsilon}$, ενώ στην σχέση (7.14) το ιξώδες εξαρτάται από το χρόνο, t , και τη χωρική θέση στο ρευστό, r . Από την στιγμή που το ιξώδες εξαρτάται από το r είναι δύσκολο να υπολογιστεί αναλυτικά, αλλά το ολοκλήρωμα, $I_{nt}(R)$ μπορεί να υπολογισθεί αριθμητικά σε κάθε χρονικό βήμα. Έτσι η πίεση στο εσωτερικό της φυσαλίδας γίνεται:

$$P(t) = 12 \dot{R} R^2 I_{nt}(R) . \quad (7.15)$$

Λύνοντας ως προς $\dot{R} = dR/dt$ για να υπολογίσουμε τον ρυθμό μεταβολής της ακτίνας προκύπτει η προσεγγιστική εξίσωση:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{P_0}{I_{nt}(t) R^2 t} \quad (7.16)$$

$$\text{με } I_{nt} \approx \int_R^{R_m} \frac{\langle \eta(\varepsilon(R, R_m)) \rangle}{r^3} dr = \frac{\eta_B(R)}{4} (R^{-2} - R_m^{-2}) .$$

Το αριθμητικό σύστημα που πρέπει να λυθεί χρησιμοποιεί διακριτά βήματα χρόνου σε μια ψευδο-σταθερή κατάσταση. Στο τέλος του κάθε χρονικού βήματος υπολογίζονται όλες οι σχετικές ποσότητες, όπως την πίεση, η ακτίνα της φυσαλίδας, η παραμόρφωση, ο ρυθμός παραμόρφωσης και η θερμοκρασία (αν χρειάζεται). Τότε χρησιμοποιούνται αυτές τις τιμές για τον υπολογισμό των τιμών κατά το τέλος του επόμενου χρονικού βήματος, κ.λ.π. Το ιξώδες σε οποιοδήποτε $r \in (R, R_m)$ αξιολογείται κατά την έναρξη του κάθε χρονικού βήματος με βάση την παραμόρφωση που έχει υποστεί το ρευστό σε όλα τα προηγούμενα βήματα. Η παραμόρφωση, ε , αξιολογείται με την ενσωμάτωση του ρυθμού παραμόρφωσης:

$$|\dot{\varepsilon}| = \frac{2 \dot{R}(t) R^2(t)}{r^3} \Rightarrow \varepsilon = \frac{2}{r^3} \int_0^t \dot{R} R^2 dt$$

και για $r = R$ η σχέση γίνεται:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{2 \dot{R}}{R} = \frac{dR}{R} \Rightarrow \varepsilon = 2 \ln R . \quad (7.17)$$

Κεφάλαιο 8

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΗΣ ΦΥΣΑΛΙΔΑΣ ΣΤΑ ΤΕΛΙΚΑ ΣΤΑΔΙΑ ΤΟΥ ΑΦΡΙΣΜΟΥ

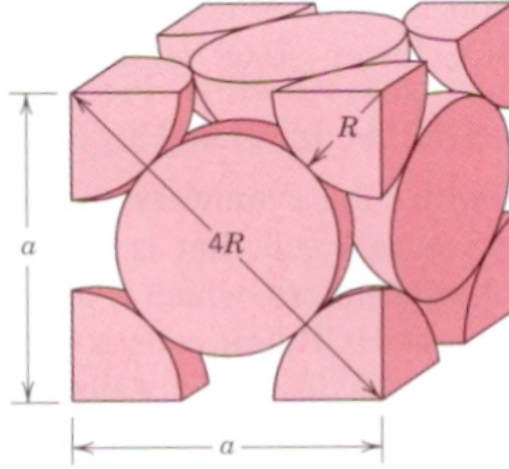
Σε αυτό το κεφάλαιο αναλύεται μαθηματικά η ανάπτυξη της φυσαλίδας αερίου στα τελικά στάδια της διαδικασίας του αφρισμού. Οπότε τα στοιχεία που θα μελετήσουμε είναι η πυκνότητα του αφρού και η εξέλιξη της κατά την διάρκεια του αφρισμού όπως και το τελικό σχήμα που παίρνουν οι φυσαλίδες μόλις τελειώσει η διαδικασία του αφρισμού. Μέχρι τώρα ασχοληθήκαμε με ένα μοντέλο μεμονωμένης φυσαλίδας (single bubble) ενώ σε αυτό το στάδιο επειδή η φυσαλίδα έχει αναπτυχθεί αρκετά και έχει έρθει σε επαφή με τις γειτονικές φυσαλίδες θα αναλύσουμε ένα μοντέλο κυψελίδας (cell growth), «κυβικής» φυσαλίδας σε συνδυασμό με τον μοντέλο μεμονωμένης φυσαλίδας.

8.1 ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΑΦΡΟΥ

Για την τελική πυκνότητα του αφρού σημαντικό ρόλο παίζει ο παράγοντας διόγκωσης που χρησιμοποιήθηκε όπως και η ποσότητά του. Για τον υπολογισμό της πυκνότητας, λοιπόν, υποθέτουμε ότι έχουμε n διασκορπισμένα σωματίδια του παράγοντα διόγκωσης (κόκκους, grain) σε αρχικό όγκο πολυμερούς V_0 . Θεωρώντας τους κόκκους σφαιρικούς με μέση (ισοδύναμη) ακτίνα R_0 , το κλάσμα όγκου των σωματιδίων αυτών δίνεται από την σχέση:

$$\phi = \frac{nV_{grain}}{V_0} \quad n = \frac{\phi V_0}{\frac{4}{3}\pi R_0^3}.$$

Οι κόκκοι οι οποίοι είναι διασκορπισμένοι στο πολυμερές θα γίνουν οι πυρήνες των φυσαλίδων, οι οποίες θα αναπτυχθούν τόσο ώστε να ακουμπήσει η μία φυσαλίδα την γειτονική της και να σχηματιστεί μια κυβική εδροκεντρωμένη πυκνή στοίβαξη, FCC (Face Centered Cubic), υποθέτοντας πάντα ότι έχουμε ίσου μεγέθους φυσαλίδες. Άρα, όταν η φυσαλίδα φτάνει στην μέγιστη ανάπτυξη της και πριν χάσει το σφαιρικό της σχήμα, η κυψελίδα που χρησιμοποιούμε για τους υπολογισμούς μας έχει αποκτήσει δομή FCC (Σχ. 8.1).



Σχήμα 8.1: Σε αυτό το σημείο οι διογκούμενες φυσαλίδες σχηματίζουν FCC δομή.

Ο συνολικός όγκος σε χρόνο t είναι το άθροισμα του αρχικού όγκου και του όγκου των ανεπτυγμένων φυσαλίδων και δίνεται από την σχέση:

$$V(t) = V_0 + nV_{bubble} = \frac{\phi V_0}{V_{grain}} V_{bubble} = V_0 \left(1 + \phi \frac{V_{bubble}}{V_{grain}} \right). \quad (8.1)$$

Όσο αυξάνεται ο όγκος του αφρού κατά την διάρκεια ανάπτυξης των φυσαλίδων, η πυκνότητά του μειώνεται. Για να εκτιμήσουμε λοιπόν την εξέλιξη της πυκνότητας εκφράζουμε αρχικά αυτήν την αύξηση του όγκου ως $x^3(t)$, και σε συνδυασμό με την σχέση 8.1 έχουμε το εξής αποτέλεσμα:

$$x^3 = \frac{\rho_0}{\rho(t)} = \frac{V(t)}{V_0} = 1 + \phi R^3(t) \quad (8.2)$$

$$\rho(t) = (\rho_0(1 + \phi R^3(t)))^{-1}.$$

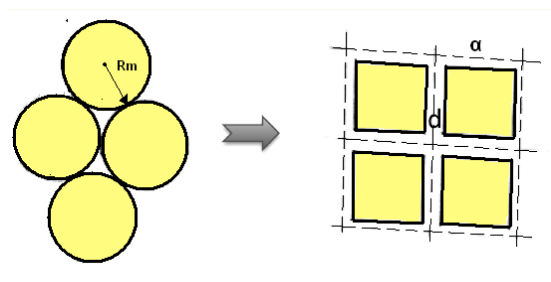
Η δομή FCC της κυψελίδας σημαίνει ότι το 74% του όγκου της κυψελίδας καλύπτεται από το αέριο και μόλις το 26% καλύπτεται από το πολυμερές. Όταν οι φυσαλίδες λοιπόν ακουμπήσουν η μία την άλλη και σχηματίσουν δομή FCC τότε η ακτίνα τους γίνεται μέγιστη από, άρα $R_m = R_{max}$. Όποτε για τον όγκο των φυσαλίδων ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$\frac{4n}{3} \pi R_{max}^3 = \frac{0.74}{0.26} V_0. \quad (8.3)$$

Αν συνδυάσουμε τις σχέσεις (8.2) και (8.3) μπορούμε να υπολογίσουμε την ακτίνα R_m της φυσαλίδας σε αυτή τη δομή:

$$R_m = \sqrt[3]{\frac{2.85}{\phi}} = 1.418 \phi^{-1/3}. \quad (8.4)$$

Εάν γνωρίζουμε το R_m με την παραπάνω σχέση μπορούμε να υπολογίσουμε το κλάσμα όγκου του παράγοντα διόγκωσης ώστε να υπολογίσουμε τον ρυθμό μεταβολής της πυκνότητας του αφρού. Για παράδειγμα, ένα θέλουμε αφρό με $R_m = 0.5 \text{ mm}$,



Σχήμα 8.2: Μετατροπή των σφαιρικών φυσαλίδων σε κυβικές.

αν οι κόκκοι του διογκωτικού έχουν μέση ισοδύναμη ακτίνα $50\ \mu\text{m}$, τότε με βάση την σχέση (8.4) το κλάσμα όγκου του παράγοντα διόγκωσης θα πρέπει να είναι $\phi \sim 0.3\%$.

Άρα το συμπέρασμα είναι πως με αυτόν τον τρόπο μπορούμε να υπολογίσουμε την ποσότητα του παράγοντα διόγκωσης που θα χρησιμοποιήσουμε για την δημιουργία του αφρού που θέλουμε για να πετύχουμε αφρό με βέλτιστες ιδιότητες.

8.2 ΣΧΗΜΑ ΦΥΣΑΛΙΔΩΝ ΣΤΟ ΤΕΛΙΚΟ ΣΤΑΔΙΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ

Στην ενότητα 8.1 αναφέραμε πως η φυσαλίδα κατά την ανάπτυξη της στα τελικά στάδια, μόλις φτάσει στο σημείο να έρθει σε επαφή με τις γειτονικές ίσου μεγέθους φυσαλίδες αποκτά μια μέγιστη ακτίνα R_m . Οι φυσαλίδες, όμως, συνεχίζουν να αναπτύσσονται ενώ έχουν έρθει σε επαφή μεταξύ τους ($R > R_m$) με αποτέλεσμα είτε να εισχωρήσει η μία μέσα στην άλλη ή να αλλάξει το σφαιρικό τους σχήμα σε ένα τρισδιάστατο (3D) στερεοσκοπικό σχήμα που θα τους επιτρέψει να αυξήσουν τον όγκο τους χωρίς να διαρραγούν (π.χ. δωδεκάεδρα ή δεκατετράεδρα).

Επειδή όμως η περίπτωση που θέλουμε να αναλύσουμε αφορά για ιξωδοελαστικά και κυρίως για εργοσκληρυνόμενα πολυμερή, δεν συμβαίνει η περίπτωση του να εισχωρήσει η μία φυσαλίδα μέσα στην άλλη, λόγω της εργοσκληρυνσης της πολυμερικής μήτρας, δηλαδή, του αυξημένου ιξώδους που εμποδίζει την κατάρρευση. Το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση πολυμερικής μήτρας που έχει υποστεί μεγάλο βαθμό αντίδρασης βουλκανισμού. Επομένως, για τους αφρούς χαμηλής πυκνότητας με φυσαλίδες ίσου μεγέθους που έχουμε αναλύσει μέχρι τώρα, όταν οι φυσαλίδες ξεπεράσουν το σημείο που ακουμπά η μία την άλλη και σχηματιστεί η πυκνή δομή FCC, δηλαδή σε πυκνότητα μικρότερη του 26% της αρχικής πολυμερικής μήτρας, θα χάσουν το σφαιρικό τους σχήμα.

Τα δύο πιο απλά τακτικά 3D σχήματα που μπορούν να γεμίσουν πλήρως τον χώρο είναι το τετράεδρο και ο κύβος. Σαν πιο απλή μορφή για τους υπολογισμούς μας επιλέξαμε τον κύβο, την οποία χρησιμοποιήσαμε για να εκτιμήσουμε την κατάσταση όπου οι φυσαλίδες αναπτύσσονται πέραν της πυκνής FCC δομής. Έτσι θεωρούμε ότι οι φυσαλίδες ανασυντάσσονται τότε σε ένα σύστημα κυβικών φυσαλίδων ίσου μεγέθους που διαχωρίζονται μεταξύ τους από έξι μεμβράνες πολυμερικής μήτρας. Οι (αδιάστατες) ακμές των κυβικών φυσαλίδων έχουν (σχετικό) μήκος $a_0 < 2R_m$, όπου $R_0 R_m$ πρέπει να έχει μια τιμή περίπου $0,5\ \text{mm}$ για έναν λεπτό αφρό. Η μετατροπή της σφαιρικής φυσαλίδας σε κυβική παρουσιάζεται στο σχήμα 8.2.

Μετατρέποντας λοιπόν τις σφαιρικές φυσαλίδες σε κυβικές, η σχέση μεταξύ της ακτίνας μιας σφαιρικής φυσαλίδας και της ακμής της κυβικής φυσαλίδας με βάση τον

ίσο όγκο τους, V_m , είναι η εξής:

$$V_m = \frac{4}{3}\pi R_0^3 R_m^3 = a_0^3 \Rightarrow a_0 = \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}} R_0 R_m = 2.29\phi^{-1/3} R_0 . \quad (8.5)$$

Το υπόλοιπο του όγκου του πολυμερικού υλικού, το οποίο είναι 26% του συνολικού όγκου, μοιράζεται στις έξι μεμβράνες μεταξύ των κυβικών φυσαλίδων και έχουν την μορφή τετραγωνικών πλακών με πάχος d_0 και πλάτος $d_0 + a_0$:

$$d_0 = R_0 \left[\left(\frac{4\pi}{3} \frac{3.85}{\phi} \right)^{1/3} - \left(\frac{4\pi}{3} \frac{2.85}{\phi} \right)^{1/3} \right] = 0.24\phi^{1/3} R_0 . \quad (8.6)$$

Αυτές οι τετραγωνικές πλάκες θα επεκταθούν διαζονικά από μια τάση $\sigma_E = P_{bubble}$. Κατά την επέκταση το πλάτος, a , θα αυξάνεται ενώ το πάχος, d , θα μειώνεται. Η αύξηση του πλάτους υπολογίζεται παρακάτω:

$$\sigma_E = P(t) = 3\eta(t, \varepsilon)\dot{\varepsilon} \quad \mu\epsilon \quad \dot{\varepsilon} = -\frac{1}{d} \frac{dd}{dt} \approx \frac{2}{a} \frac{da}{dt}$$

$$\frac{1}{a} \frac{da}{dt} = \frac{P(t)}{6\eta(t)} \quad (8.7)$$

Το αέριο στο εσωτερικό της κυβικής φυσαλίδας θεωρούμε ότι ακολουθεί το νόμο του ιδανικού αερίου και έτσι μπορούμε να εκτιμήσουμε την πίεση:

$$P = P_m \frac{V_m}{V} \frac{T}{T_m} = P_m \frac{a_0^3}{a^3} \frac{T}{T_m} . \quad (8.8)$$

Όπου P_m και T_m αντιπροσωπεύουν την πίεση και την θερμοκρασία στο εσωτερικό των φυσαλίδων όταν έχουν σχηματίσει την πυκνή δομή FCC, και έχουν αποκτήσει μέγιστη ακτίνα R_m σε χρόνο t_m . Η περαιτέρω επέκταση των «κυβικών» πλέον φυσαλίδων μπορεί να υπολογιστεί συνδυάζοντας τις σχέσεις (8.7) και (8.6) και ολοκληρώνοντας από t_m σε t , αφού υπολογίζουμε την επέκταση για χρόνο $t > t_m$. Έτσι έχουμε τα εξής αποτελέσματα:

$$a(t) = a_0 \sqrt[3]{1 + \frac{P_m}{T_m} \int_{t_m}^t \frac{T(t')}{\eta(\varepsilon, t')} dt} , \quad (8.9)$$

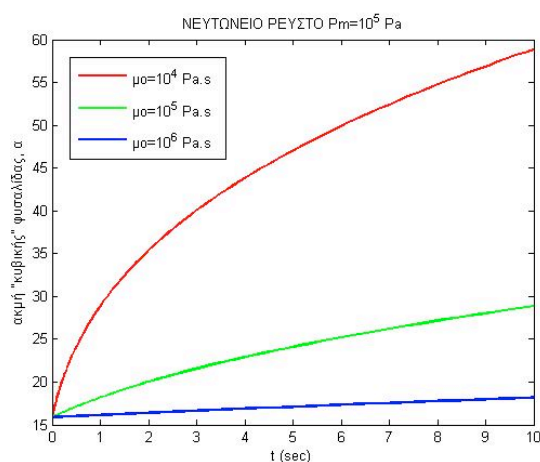
$$\mu\epsilon \quad \varepsilon(t') = \varepsilon_m + 2 \ln \frac{a(t')}{a_0} . \quad (8.10)$$

Όπου ε_m είναι η συσσωρευμένη παραμόρφωση στο χρόνο t_m . Η ανάπτυξη της ισοδύναμης (σχετικής) ακτίνας των φυσαλίδων σε χρόνους μετά από την στιγμή που έχουν αποκτήσει σχετική ακτίνα ίση με R_m , λόγω FCC δομής, υπολογίζεται παρακάτω:

$$R_{eq}(t) = R_m \sqrt[3]{1 + \frac{P_m}{T_m} \int_{t_m}^t \frac{T(t')}{\eta(\varepsilon, t')} dt} . \quad (8.11)$$

Για την ισόθερμη περίπτωση Νευτώνειου ρευστού η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$R_{eq}(t) = R_m \sqrt[3]{1 + 3 \frac{P_m}{\mu} (t - t_m)} . \quad (8.12)$$



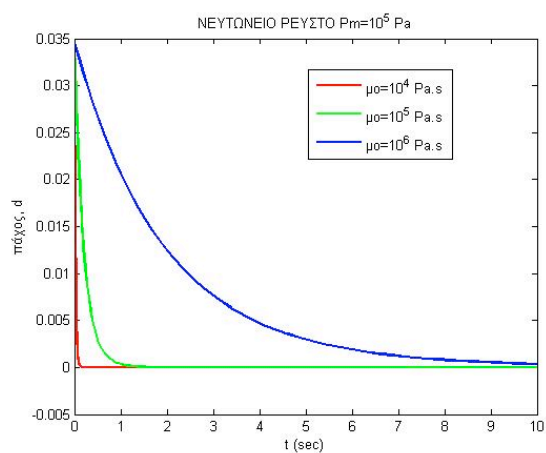
Σχήμα 8.3: Ανάπτυξη ακμής «κυβικής» φυσαλίδας για Νευτώνειο ρευστό

Σε ένα Νευτώνειο ρευστό και σε σταθερή θερμοκρασία υποθέτουμε ότι αν ο χρόνος για να φτάσουν οι φυσαλίδες σε δομή FCC είναι περίπου 10 s και $R_m = 10$ άρα $\phi = 0.3\%$ σύμφωνα με την σχέση (8.4), η πίεση στο εσωτερικό της φυσαλίδας από 10^7 Pa, όταν ξεκινάει ο αφρισμός, έχει μειωθεί σε 10^5 Pa άρα $P_m = 10^5$ Pa. Η αύξηση του μήκους των ακμών κατά την ανάπτυξη των «κυβικών» πλέον φυσαλίδων όπως και η αντίστοιχη μείωση του πάχους των τετραγωνικών πλακών με το πολυμερικό υλικό για διάφορες τιμές σταθερού ιξώδους συνδυάζοντας τις σχέσεις (8.5), (8.6) και (8.7) παριστάνονται στο σχήμα 8.3 και στο σχήμα 8.4 αντίστοιχα:

Πήραμε διάφορες τιμές για το σταθερό ιξώδες και αυτό που παρατηρούμε για τον Νευτώνειο ρευστό είναι πως όσο πιο μεγάλο είναι το ιξώδες η ανάπτυξη της ακμής είναι μικρότερη ενώ η αντίστοιχη μείωση του πάχους γίνεται πιο αργά σε σχέση με το μικρότερο ιξώδες. Άρα για να αποφύγουμε την κατάρρευση των κυβικών φυσαλίδων το ιξώδες πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο και αυτό όπως είδαμε στο υπολογιστικό μέρος πετυχαίνεται με την αύξηση της εργοσκήρυσης η οποία γίνεται με την προσθήκη διακλαδώσεων μακράς αλυσίδας στο πολυμερικό ρευστό.

Μια συνοπτική περιγραφή της διαδικασίας ανάπτυξης της φυσαλίδας στα τελικά στάδια μέχρι η διόγκωση του αφρού να φτάσει στο 95% του όγκου των φυσαλίδων είναι η εξής:

- Για τον υπολογισμό της ανάπτυξης των παραμορφωμένων πλέον φυσαλίδων χρησιμοποιούμε τις εξισώσεις (8.10) και (8.11) όπου το ιξώδες εξαρτάται από τον χρόνο και την παραμόρφωση (strain).
- Για να αποφευχθεί μεγάλη λέπτυνση των μεμβρανών των παραμορφωμένων φυσαλίδων και κατά συνέπεια η αχρηστία του αφρού:
 - ☐ σε περίπτωση βουλκανισμού η αντίδραση θα πρέπει να έχει ολοκληρωθεί πριν συμβεί μεγάλη λέπτυνση
 - ☐ ο επιτρεπόμενος χρόνος αφρισμού θα πρέπει να έχει τελειώσει
 - ☐ η πίεση στο εσωτερικό της φυσαλίδας θα πρέπει να έχει μειωθεί σημαντικά



Σχήμα 8.4: Μείωση πάχους τετραγωνικών πλακών του πολυμερικού υλικού για Νευτώνειο ρευστό

Γι' αυτό τον λόγο ο μηχανικός κατά την διαδικασία του αφρισμού θα πρέπει να θέσει παραμέτρους χειρισμού της διαδικασίας έτσι ώστε η ανάπτυξη να σταματάει είτε από κορεσμό (saturation) είτε από απόσβεση (quenching) στο επιθυμητό μέγεθος φυσαλίδας.

Κεφάλαιο 9

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε ένας αριθμός περιπτώσεων (προσεγγίσεων) για την ανάπτυξη μιας φυσαλίδας ενός ιξωδοελαστικού ρευστού και συγκεκριμένα εργοσκληρυνόμενου σε σταθερή θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα της εργοσκληρυνόμενης συμπεριφοράς του ρευστού εξαρτώνται αρχικά από τις εξελισσόμενες αλλαγές στο φάσμα χαλάρωσης του πολυμερούς και του βαθμού διακλάδωσης. Και οι δύο από αυτές μπορούν να αλλάξουν το ιξώδες εφελκυσμού του τήγματος και την συμπεριφορά εργοσκληρίνωσης. Η μεταβαλλόμενη ιξωδοελαστικότητα του τήγματος επηρεάζει τον ρυθμό ανάπτυξης των φυσαλίδων και το τελικό μέγεθος τους.

Σύμφωνα με την μαθηματική μοντελοποίηση και τους υπολογισμούς που έγιναν στην παρούσα εργασία σχετικά με την ανάπτυξη της φυσαλίδας αερίου, κατά την διαδικασία του αφρισμού, σε εργοσκληρυνόμενο πολυμερές για σταθερή θερμοκρασία προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η ανάπτυξη φυσαλίδας αερίου σε εργοσκληρυνόμενο πολυμερές που μελετήθηκε πρόκειται για μια εφελκυστική ισοδιαξονική (equibiaxial) ροή με συμπίεση σε ημισταθερή κατάσταση που σημαίνει πως ο ρυθμός παραμόρφωσης δεν είναι σταθερός σε σταθερή θερμοκρασία. Για να μπορέσουμε να υπολογίσουμε την ανάπτυξη σε τέτοιες συνθήκες μελετήθηκαν αρκετές περιπτώσεις (όπως περιπτώσεις Νευτώνειο ρευστού, μονοαξονική και διαξονική ροή εφελκυσμού σε σταθερή κατάσταση) ώστε να μπορέσουμε να συγκρίνουμε αποτελέσματα.
- Στην εφελκυστική ροή παίζει πολύ σημαντικό ρόλο η αντοχή του τήγματος και η εργοσκληρίνωση του πολυμερούς που χρησιμοποιήθηκε για τον αφρισμό.
- Η πρώτη προσέγγιση που συσχετίζει την εργοσκληρίνωση με το Γενικευμένο Νευτώνειο Ρευστό ισχύει μόνο για μονοαξονική (uniaxial), ροή εφελκυσμού (για διαξονική δεν υπάρχουν δεδομένα) και δεν υπάρχει απόσβεση.
- Η ποιότητα του αφρού εξαρτάται από την αλλαγή της ιξωδοελαστικότητας και από την αντοχή του τήγματος. Μεγάλη αντοχή τήγματος (τηγμένου πολυμερούς) σημαίνει ότι προκύπτει χαμηλής πυκνότητας αφρός, μικρό μέγεθος φυσαλίδων και κυψελίδων, στενή κατανομή μεγέθους φυσαλίδων και άρα καλή ποιότητα αφρού.
- Για σταθερή κατάσταση (steady state) δηλαδή σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης, σε διαξονική εφελκυστική ροή με συμπίεση στην ανάπτυξη της φυσαλίδας βασικός παράγοντας για την μεταβολή της ιξωδοελαστικότητας σε διακλαδισμένο

πολυπροπυλένιο είναι η παράμετρος απόσβεσης, β , η οποία σχετίζεται άμεσα με τον βαθμό διακλάδωσης. Όσο αυξάνεται ο βαθμός διακλαδώσεων, Bn , τόσο μειώνεται η παράμετρος απόσβεσης. Για $\beta \geq 1$ το διακλαδισμένο πολυμερές τείνει να γίνει γραμμικό και δεν υπάρχει αρκετή εγροσκληρυνση. Για $\beta = 0$ δεν υπάρχει απόσβεση και η αύξηση του ιξώδους είναι μεγάλη, όπως και η πιθανότητα διαπλοκών των αλυσίδων του πολυμερούς.

- Εάν ένα βουλκανιζόμενο πολυμερές έχει βαθμό απόσβεσης $\beta > 1$ τότε ξεκινά την διαδικασία του αφρισμού σαν μη εργοσκληρυνόμενο αλλά κατά το στάδιο της στερεοποίησης η απόσβεση μειώνεται και έτσι το πολυμερές κάποια στιγμή μετατρέπεται σε εργοσκληρυνόμενο.
- Στην διαδικασία του αφρισμού με διακλαδισμένο πολυπροπυλένιο ο βαθμός διακλαδώσεων παίζει μεγάλο ρόλο. Όσο μειώνεται ο βαθμός απόσβεσης και αυξάνεται ο αριθμός των διακλαδώσεων έχουμε αύξηση του ιξώδους άρα και μεγαλύτερη αντοχή τήγματος και μικρότερη ανάπτυξη της φυσαλίδας. Οπότε, παρατηρείται εργοσκληρυνόμενη συμπεριφορά η οποία οφείλεται κυρίως στο βαθμό διακλαδώσεων.
- Για ψευδο-σταθερή κατάσταση (μεταβαλλόμενος ρυθμός παραμόρφωσης) σε ισοδιαξονική ροή εφελκυσμού και για συγκεκριμένο βαθμό απόσβεσης, άρα συγκεκριμένο βαθμό διακλάδωσης του πολυμερούς (όπως το διακλαδισμένο πολυπροπυλένιο με $\beta=0.5$ που χρησιμοποιήσαμε για τους υπολογισμούς μας), το ιξώδες έχει αυξηθεί αρκετά και η ανάπτυξη της φυσαλίδας είναι μικρή. Αυτό σημαίνει ότι η αντοχή του τήγματος είναι μεγάλη άρα και η ποιότητα του αφρού υψηλή.
- Η πυκνότητα του παραγόμενου αφρού εξαρτάται από τη φύση και το μέσο μέγεθος κόκκων του παράγοντα διόγκωσης, το ρυθμό της αντίδρασης βουλκανισμού (εάν υπάρχει), το αρχικό φάσμα χαλάρωσης του πολυμερούς και τον αρχικό βαθμό διακλαδώσεων.
- Η εξέλιξη της πυκνότητας στον αφρό συσχετίζεται άμεσα με την ανάπτυξη της φυσαλίδας. Για ένα δεδομένο παράγοντα διόγκωσης, ο ρυθμός αυτής της ανάπτυξης καθορίζεται από την εξελισσόμενη ιξωδοελαστικότητα και εργοσκληρυνση του πολυμερούς. Το μοντέλο που αναπτύχθηκε μπορεί να περιγράψει αυτές τις αλλαγές και να χρησιμοποιηθεί για να βελτιστοποιήσει τη διαδικασία αφρισμού ακόμα και για βουλκανιζόμενα πολυμερή, διευκολύνοντας την κατάλληλη επιλογή για τις τιμές όλων αυτών των παραμέτρων.
- η διαδικασία του αφρισμού πρέπει να έχει τελειώσει, σε περίπτωση βουλκανισμού ο βουλκανισμός πρέπει να έχει ολοκληρωθεί, ή η πίεση στο εσωτερικό της φυσαλίδας πρέπει να έχει μειωθεί σημαντικά, πριν οι μεμβράνες ανάμεσα στις παραμορφωμένες φυσαλίδες λεπτύνουν αρκετά, για να έχουμε τον επιθυμητό σταθερό αφρό. Εξαρτάται από τον μηχανικό και από τους κατάλληλους χειρισμούς που θα κάνει ώστε η διαδικασία αφρισμού να σταματήσει από κορεσμό ή στερεοποίηση στο κατάλληλο μέγεθος της φυσαλίδας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Shau-Tarng Lee, Chul B. Park, and N.S. Ramesh, Polymeric Foams: Science and Technology, CRC, 2007
2. William D. Callister, Jr., Materials Science and Engineering, An introduction, 5th edition, 2000, p. 593
3. Suh, N.P., Innovation in Polymer Processing, Stevenson, J., Ed., Hansen, 1996, chap.3
4. Nema, A.K., Deshmukh, A.V., Palanivelu, K., Sharma, S.K. & Malik, T. Effect of exo- and endothermic blowing and wetting agents on morphology, density and hardness of thermoplastic polyurethanes foams. Journal of Cellular Plastics. (2008), pp. 277-292.
5. Eaves, D. Polymer Foams : Trends in Use and Technology. Shrewsbury, GBR 2001, Smithers Rapra, Rapra Industry Analysis Report Series. p.155
6. B.T. Poh and C.S. Te. Cure index and activation energy of vulcanization of natural rubber and epoxidized natural rubber vulcanized in the presence of antioxidants. J. Appl. Pol. Sci., 77:3234–3238, 2000.
7. David Eaves, Handbook of polymer foams, United Kingdom, 2004
8. Jones, R. E.; Fesman, G. “Air Flow Measurement and Its Relations to Cell Structure, Physical Properties, and Processability for Flexible Urethane Foam”, J. Cell. Plast. 1965.
9. Avalle M, Belingardi G, Montanini R. Characterization of polymeric structural foams under compressive impact loading by means of energy-absorption diagram. Int J of Impact Engineering 2001;25:455-72
10. Shau-Tarng Lee and Dieter Scholz, Technology and Developments in Regulation, Process, and Products, CRC, 2009
11. Kim, S.G., Park, C.B. & Sain, M. Foamability of thermoplastic vulcanizates blown with various physical blowing agents. Journal of Cellular Plastics.44(2008)1, pp. 53-67
12. Kim, S.G., Lee, J.W.S., Park, C.B. & Sain, M. Enhancing cell nucleation of thermoplastic polyolefin foam blown with nitrogen. Journal of Applied Polymer Science. 118 (2010), pp. 1691–1703
13. Handbook of Polymer Foams. Shrewsbury, GBR 2004, Smithers Rapra.

14. Klemptner, D.& Frisch, K.C. Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology. Munich, Vienna, New York, Barcelona 1991, Hanser..
15. Calhoun, A.& Golmanavich, J. Plastics Technician's Toolbox, Volumes 1-6. Brookfield, CT 2002, Society of Plastics Engineers. p.787.
16. Jönsson, L. Foaming of TPE with thermally expandable microspheres. Thermo-plastic Elastomers 2010, Cologne, Germany 26-27/10/2010. Shawbury, GBR 2010, iSmithers Rapra Publishing. p.10
17. Jones, R. E.; Fesman, G. "Air Flow Measurement and Its Relations to Cell Structure, Physical Properties, and Processability for Flexible Urethane Foam", J. Cell. Plast. 1965, 1/1, 200-216
18. Gibson LJ; Ashby MF; Cellular Solids - Structure and Properties, 2nd Ed., Cambridge University Press: (1997)
19. Eaves, D. Polymer Foams : Trends in Use and Technology. Shrewsbury, GBR 2001, Smithers Rapra, Rapra Industry Analysis Report Series. p 155
20. Bird, R. B., R. C. Armstrong and O. Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. 1, Fluid Mechanics, John Wiley & Son, New York, (1987)
21. Aho, J. Rheological Characterization of Polymer Melts in Shear and Extension: Measurement Reliability and Data for Practical Processing. Doctor of Science Thesis. Tampere 2011, Tampere University of Technology, Department of Materials Science.
22. A. D. Gotsis "Branched Polyolefins", Applied Polymer Rheology: Polymeric Fluids with Industrial Applications, First Edition, John Wiley & Son ,2012 pp, 60-109.
23. Wang, J. Rheology of Foaming Polymers and Its Influence on Microcellular Processing. Doctor of Philosophy Thesis. Toronto 2009, University of Toronto, Department of Mechanical and Industrial Engineering. p.117.
24. Gunkel, F., Spörrer, A.N.J., Lim, G.T., Sampath, D.S.B. & Altstädt, V. Understanding melt rheology and foamability of polypropylene-based TPO blends. Journal of Cellular Plastics. 44(2008)4, pp. 307-325
25. Rayleigh, L., "On the Pressure Developed in a Liquid During the Collapse of a Spherical Cavity," Philosophical Magazine, v. 34, pp. 94-98, 1917.
26. Epstein, P.S. and Plesset, M.S., "The Stability of Gas Bubbles in Liquid-Gas Solutions," The Journal of Chemical Physics, Vol. 18, No. 9, pp. 1305, 1950.
27. Scriven, L.E., "On the Dynamics of Phase Growth," Chemical Engineering Science, Vol.10, No. 1, pp. 1-13, 1959.
28. Barlow, E.J. and Langlois, W.E., "Diffusion of Gas from a Liquid into an Expanding Bubble," IBM Journal of Research and Development, Vol. 6, No., pp. 329-337, 1962.
29. Zana E. and Leal, L.G., "Dissolution of a Stationary Gas Bubble in a Quiescent, Viscoelastic Liquid," Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, Vol. 14, No. 3, pp. 175-182, 1975

30. Street, J.R., The Rheology of Phase Growth in Elastic Liquid, *Journal of Rheology*, Vol.12, No. 1, pp. 103-131, 1968.
31. Fogler, H.S. and Goddard, J.D., "Collapse of Spherical Cavities in Viscoelastic Fluids," *Physics of Fluids*, Vol. 13, No. 5, pp. 1135-1141, 1970.
32. Venerus, D.C., Yala, N. and Bernstein, B., "Analysis of Diffusion-Induced Bubble Growth in Viscoelastic Liquids," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 75, No. 1, pp.55-75, 1998.
33. Arefmanesh, A. and Advani, S.G., "An Accurate Numerical Solution for Mass Diffusion-Induced Bubble Growth in Viscous Liquids Containing Limited Dissolved Gas, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 35, No. 7, pp. 1711-1722, 1992.
34. Arefmanesh, A. and Advani, S.G., "Nonisothermal Bubble Growth in Polymer Foams," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 35, No. 3, pp. 252-260, 1995.
35. Ramesh, N.S., Campbell, G.A., and Rasmussen, D.H., "Numerical and Experimental Studies of Bubble Growth during the Microcellular Foaming Process," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 31, No. 23, pp. 1657-1664, 1991.
36. Amon, M. and Denson, C.D., "A Study of the Dynamics of Foam Growth Analysis of the Growth of Closely Spaced Spherical Bubbles," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 24, No. 13 pp. 1026-1034, 1984.
37. Arefmanesh, A. and Advani, S.G., "Diffusion-induced Growth of a Gas Bubble in a Viscoelastic Fluid," *Rheologica Acta*, Vol. 30, No. 3, pp. 274-283, 1991.
38. Han, C.D. and Yoo, H.J., "Studies on Structural Foam Processing: IV. Bubble Growth During Mold Filling," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 21, No. 9, pp. 518-533, 1981.
39. A.C. Papanastasiou, L.E. Scriven, and C.W. Macosko. Bubble growth and collapse in viscoelastic liquids analyzed. *J.Non Newt.Fl.Mech.*, 16:53-75, 1984.
40. G. Pearson and S. Middleman. Elongational flow behavior of viscoelastic liquids: Part i: Modeling of bubble collapse. *AIChE journal*, 23(5):714-722, 1977.
41. G. Pearson and S. Middleman. Elongational flow behavior of viscoelastic liquids: Part ii. Definition and measurement of apparent elongational viscosity. *AIChE journal*, 23(5):722-725, 1977
42. E.D. Johnson and S. Middleman, *Polym. Eng. Sci.*, 18 (1978) 963.
43. C. Tsenoglou, P. Vogiatzis, and A.D. Gotsis. A generalised theory for the elongational flow of branched polymers. *J.Non Newt.Fl.Mech.*, 138:33-43, 2006.15
44. Drobny, J.G. *Handbook of Thermoplastic Elastomers*. Norwich 2007, William Andrew Publishing/Plastics Design Library. p.432
45. Chester J. Kmiec. Michael F. Novits, *Foaming and vulcanizing of elastomeric polymers*, 1986
46. M. A. Rodriguez-Perez, O. Alonso, J. Souto & J. A. de Saja, *Thermal Conductivity of Physically Crosslinked Closed Cell Polyolefin Foams*, Spain, 1996

47. Zollner, R. (1985) Properties of PU rigid foam. In Polyurethane Handbook (ed. G. Oertel). Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York.
48. A.D. Gotsis, B.L.F. Zeevenhoven, and C. Tsenoglou, J. Rheol, 48, 895–914 (2004).
49. R.P. Lagendijk, A.H. Hogt, A. Buijtenhuijs, and A.D. Gotsis. Peroxydicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties. Polymer, 42(25): 10035–10043, 2001.
50. Αλέξανδρος Δ. Γκότσης, Πολυμερικά Υλικά: Ειδικά κεφάλαια επιστήμης πολυμερών, υπό έκδοση, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2014
51. Huntsman Polyurethanes, Global expertise in Pipe insulation, <http://www.huntsman.com/>
52. Blowing Agents, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley publ, reprinted by Icod Associates LLC.

Παράρτημα Α

ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ

Α.1 Το Γενικευμένο Ιξωδοελαστικό Ρευστό για πολυμερικά υλικά

Για να περιγράψουμε πραγματικά ιξωδοελαστικά υλικά με πολύπλοκη ρεολογική συμπεριφορά, μπορούμε να συνδυάσουμε ένα, δύο ή περισσότερα στοιχεία χαλάρωσης (relaxation modes). Το κάθε στοιχείο, k , περιγράφει την απόκριση ενός εμβόλου μέσα σε ένα κύλινδρο ο οποίος περιέχει ένα Νευτώνειο ρευστό με ιξώδες η_k , ή ενός ελατηρίου με σταθερά G_k , ή έναν συνδυασμό αυτών των δύο. Π.χ. μπορούμε να προσθέσουμε πολλά στοιχεία Maxwell εν παραλλήλω ή σε σειρά, όπου κάθε «στοιχείο» με δείκτη k αντιστοιχεί σε ένα «χρόνο χαλάρωσης», $\tau_k = \eta_k/G_k$, και την αντίστοιχη «ένταση χαλάρωσης», $g_k = G_k$ του υλικού.

Το γραμμικό ιξωδοελαστικό μοντέλο του Maxwell, ένα στοιχείο εμβόλου-κυλίνδρου σε σειρά με ένα ελατήριο δίνει:

$$\sigma_{ij} + \frac{\eta}{G} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial t} = -\eta \frac{\partial \gamma_{ij}}{\partial t}$$

Το αντίστοιχο του Voigt (εν παραλλήλω) δίνει:

$$\sigma_{ij} = G\gamma_{ij} + \eta \frac{\partial \gamma_{ij}}{\partial t}$$

Το Γενικευμένο Μοντέλο του Maxwell, ή Γενικευμένο Γραμμικό Ιξωδοελαστικό Μοντέλο, ΓΓΙΜ, έχει n στοιχεία Maxwell εν παραλλήλω:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k=1}^n \sigma_{ij}^{(k)} \quad \sigma_{ij}^{(k)} + \tau_k \frac{\partial \sigma_{ij}^{(k)}}{\partial t} = -\gamma_k \tau_k \frac{\partial \gamma_{ij}}{\partial t}$$

Εκτός από τη διαφορική μορφή, το ΓΓΙΜ μπορεί να γραφεί σε ολοκληρωτική μορφή και να αντιστοιχηθεί με τις συναρτήσεις απόκρισης. Αυτό, π.χ., για την τάση γίνεται σε όρους:

$$\text{Της συνάρτησης μνήμης,} \quad \mu(t-t') \quad \sigma = - \int_{-\infty}^t \mu(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' ,$$

$$\text{ή του μέτρου χαλάρωσης,} \quad G(t-t') \quad \sigma = - \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' ,$$

Για συγκεκριμένες περιπτώσεις μπορούμε να αναγνωρίσουμε σε τι αντιστοιχεί η συνάρτηση μνήμης. Π.χ., θεωρώντας n στοιχεία Maxwell εν παραλλήλω:

$$\sigma = \sum_{k=1}^n \sigma_k = \gamma \sum_{k=1}^n G_k \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right)$$

Αν τεθεί αυτό στη μορφή: $\sigma = \int_{-\infty}^t \mu(t-t')\gamma(t') dt'$, τότε η συνάρτηση μνήμης γίνεται:

$$\mu(t) = \sum_{k=1}^n G_k \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right)$$

Παράρτημα Β

ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗ ΡΟΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Οι καταστατικές εξισώσεις που συνδέουν την παραμόρφωση και τη ροή των πολυμερών με τις τάσεις που αναπτύσσονται και που περιγράφονται παρακάτω είναι βασισμένες στις αρχές της μηχανικής του συνεχούς μέσου. Όπως και η κλασσική θεωρία της ελαστοελαστικότητας, οι καταστατικές εξισώσεις αυτές επεκτείνουν τις θεωρίες της ελαστικότητας σε περιοχές μεγάλων παραμορφώσεων και είναι είτε γραμμικές είτε όχι.

B.1 Καταστατική εξίσωση του Finger

Ο τανυστής παραμόρφωσης, που χρησιμοποιούμε στην κλασσική μηχανική, ε , περιγράφει τις αλλαγές στις αποστάσεις και στις γωνίες γύρω από κάθε σημείο στο συνεχές μέσο, αλλά εμπεριέχει και τυχόν περιστροφές άκαμπτου σώματος. Αυτές οι περιστροφές, όμως, δεν αντιπροσωπεύουν την κατάσταση του υλικού και πρέπει να αφαιρεθούν από τους υπολογισμούς των τάσεων. Αντικειμενικοί τανυστές παραμόρφωσης, που δεν περιέχουν το στοιχείο της περιστροφής άκαμπτου σώματος, είναι οι τανυστές του Cauchy και του Finger.

Μια απλή καταστατική εξίσωση που περιγράφει τη σχέση τάσης – παραμόρφωσης σε ένα στερεό και εφαρμόζει αντικειμενικούς τανυστές είναι η ακόλουθη:

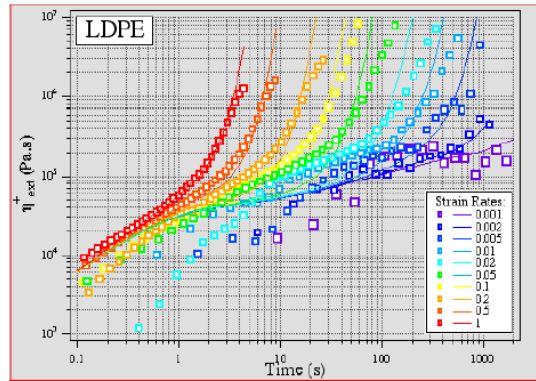
$$\boldsymbol{\sigma} = b_0 \boldsymbol{\delta} + b_1 \mathbf{B} + b_{-1} \mathbf{B}^{-1}$$

Τα b_i είναι συναρτήσεις των αναλλοίωτων (invariants) του τανυστή του Finger, \mathbf{B} .

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΟΥ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΥΣ ΤΟΥ z :

$$\text{Ο τανυστής του Finger: } \mathbf{B} = \begin{bmatrix} \lambda^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda^2 \end{bmatrix}$$

$$\text{Οι τάσεις: } \sigma_{zz} - \sigma_{xx} = \sigma_{zz} - \sigma_{yy} = G(\lambda^2 - \lambda^{-1})$$



Σχήμα Β.1: Οι προβλέψεις του μοντέλου του Lodge για το ιξώδες σε μονοαξονικό εφελκυσμό.

Β.2 Ελαστικό ρευστό του Lodge (1956):

Αν θεωρήσουμε τις συναρτήσεις απόκρισης, χρησιμοποιώντας τον αντικειμενικό ταυυστή του Finger και το μοντέλο του Maxwell για τη συνάρτηση μνήμης, έχουμε το μοντέλο του Ελαστικού Ρευστού του Lodge:

$$\sigma = - \int_{-\infty}^t \mu(t-t') \mathbf{B}(t, t') dt'$$

$$\sigma = - \int_{-\infty}^t G(t-t') \frac{\partial \mathbf{B}(t, t')}{\partial t'} dt'$$

$$\text{με} \quad \mu(t) = \sum_k^n G_k \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right), \quad \mu(t) = \frac{dG(t)}{dt}$$

Παράρτημα C

ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΡΟΗΣ

C.1 Η συνάρτηση απόσβεσης (damping function)

Η συνάρτηση απόκρισης του τύπου:

$$\sigma = - \int_{-\infty}^t \mu(t-t') \mathbf{B}(t, t') dt'$$

είναι μια γραμμική (ως προς το \mathbf{B}) καταστατική εξίσωση ροής. Όταν οι ιδιότητες του υλικού, εκτός από τον χρόνο, εξαρτώνται και από την παραμόρφωση, τότε η γραμμική αυτή σχέση δεν επαρκεί. Για να διορθωθεί η συνάρτηση απόκρισης στην περίπτωση αυτή, εισάγουμε δίπλα στη συνάρτηση μνήμης και μια συνάρτηση απόσβεσης, $h(B)$ ή $h(\varepsilon)$, η οποία δίνει αυτήν την εξάρτηση από τη παραμόρφωση:

$$\sigma = - \int_{-\infty}^t \mu(t-t') h(\varepsilon(t, t')) \mathbf{B}(t, t') dt'$$

Η συνάρτηση απόσβεσης, $h(\lambda)$ δίνει την έκταση της απόσβεσης της τάσης εξαιτίας της μείωσης της πυκνότητας των διαπλοκών μετά από μια παραμόρφωση, λ . Με άλλα λόγια, δίνει την απόκλιση της συμπεριφοράς του υλικού από τη γραμμική ιξωδοελαστική συμπεριφορά. Η συνάρτηση αυτή εξαρτάται από τις δύο αναλλοίωτες του τανυστή παραμόρφωσης, \mathbf{B} :

$$I_1 = \text{tr} \mathbf{B} \quad (\text{C.1})$$

$$I_2 = ((\text{tr} \mathbf{B})^2 - \text{tr} \mathbf{B}^2)/2 \quad (\text{C.2})$$

Οι μορφές των αναλλοίωτων του \mathbf{B} για απλές ροές φαίνονται στον Πίνακα C.1:

Ένα παράδειγμα για τη συνάρτηση απόσβεσης, $h(\lambda)$, έχει προταθεί από τον Wagner:

$$h(I_1, I_2) = \exp \left(-\beta \sqrt{\alpha I_1 + (1 - \alpha) I_2 - 3} \right)$$

Η παρακάτω εξίσωση για τη συνάρτηση απόσβεσης προτάθηκε από τον Παπαναστασίου:

$$h(I_1, I_2) = \frac{\alpha}{(\alpha - 3) + \beta I_1 + (1 - \beta) I_2}$$

Πίνακας C.1: Πρώτη και δεύτερη αναλλοίωτη του τανυστή του Finger ως συναρτήσεις της διατμητικής ή της εφελκυστικής (Hencky) παραμόρφωσης.

Τύπος ροής	I_1	I_2
Απλή διάτμηση	$3 + \gamma^2$	$3 + \gamma^2$
Μονοαξονικός εφελκυσμός	$\exp\{2\varepsilon\} + 2 \exp\{-\varepsilon\}$	$2 \exp\{\varepsilon\} + \exp\{-2\varepsilon\}$
Ισο-διαξονικός εφελκυσμός	$\exp\{-2\varepsilon\} + 2 \exp\{\varepsilon\}$	$2 \exp\{-\varepsilon\} + \exp\{2\varepsilon\}$
Εφελκυσμός στο επίπεδο	$1 + \exp\{-2\varepsilon\} + \exp\{2\varepsilon\}$	$1 + \exp\{2\varepsilon\} + \exp\{-2\varepsilon\}$

Μια άλλη, απλή μορφή της συνάρτησης $h(\lambda)$, που ταιριάζει με ό,τι έχει παρατηρηθεί π.χ. στις ροές μονοαξονικού εφελκυσμού, δηλαδή με την εκθετική ανάπτυξη του ιξώδους εφελκυσμού και την εξάρτησή του από τις μοριακές διακλαδώσεις, είναι η ακόλουθη:

$$h(\lambda) = \lambda^{-\beta}$$

Εδώ, το β (≥ 0) είναι μια παράμετρος που εκφράζει τον βαθμό ευκολίας απώλειας των διαπλοκών και που πρέπει να εξαρτάται από τον βαθμό διακλάδωσης, Bn . Η αύξηση του Bn οδηγεί σε καλύτερη συνδεσιμότητα του προσωρινού δικτυώματος, ενισχυμένη αντίσταση στην καταστροφή του δικτυώματος από την παραμόρφωση και, άρα, σε λιγότερη απόσβεση των τάσεων (damping) και μικρότερες τιμές της παραμέτρου β .

Οι παραπάνω καταστατικές εξισώσεις, μαζί με τα ισοζύγια μάζας, ορμής και ενέργειας χρησιμοποιούνται για την επίλυση ενός προβλήματος ροής, π.χ. σε μια μηχανή μορφοποίησης πολυμερών. Η λύση θα μας δώσει την κατάσταση του υλικού σε κάθε σημείο στη μηχανή, καθώς και τη μορφή και τις ιδιότητές του στην έξοδο. Από την άλλη, η σχέση της παραμέτρου β με τον Bn μπορεί να οδηγήσει στην εκτίμηση του βαθμού διακλάδωσης από μετρήσεις του ιξώδους εφελκυσμού.

Παράρτημα D

ΛΙΓΑ ΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΓΛΩΣΣΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΙΣΜΟΥ MATLAB

D.1 Διαφορικές εξισώσεις στη MATLAB

Όπως υποδηλώνεται και από το όνομά της, η γλώσσα προγραμματισμού Matlab είναι ειδικά σχεδιασμένη για υπολογισμούς με πίνακες, όπως η επίλυση γραμμικών συστημάτων, η εύρεση ιδιοτιμών και ιδιοδιανυσμάτων, η αντιστροφή τετραγωνικών πινάκων κλπ. Επιπλέον είναι εφοδιασμένη με πολλές επιλογές για γραφικά (δηλ. την κατασκευή γραφικών παραστάσεων) και προγράμματα γραμμένα στη δική του γλώσσα προγραμματισμού για την επίλυση άλλων προβλημάτων όπως η εύρεση των ριζών μη γραμμικής εξίσωσης, η επίλυση μη γραμμικών συστημάτων, η επίλυση προβλημάτων αρχικών τιμών με συνήθεις διαφορικές εξισώσεις κ.ά. Η Matlab είναι σχεδιασμένη για την αριθμητική επίλυση προβλημάτων σε αριθμητική πεπερασμένης ακρίβειας (finite-precision arithmetic), δηλαδή δεν βρίσκει την ακριβή αλλά μια προσεγγιστική λύση ενός προβλήματος.

Για την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων για τον υπολογισμό της μεταβολής του ιξώδους του πολυμερικού αφρού και της ακτίνας της φυσαλίδας χρησιμοποιήσαμε την εντολή ode45 της Matlab. Με την εντολή ode45 η Matlab επιλέγει το βήμα της με τέτοιο τρόπο ώστε η λύση που παίρνουμε να έχει (απόλυτη) ακρίβεια 10^{-6} . Μπορούμε, αν θέλουμε, να αυξομειώσουμε την ακρίβεια στην εντολή ode45 με το να δώσουμε περισσότερα δεδομένα εξόδου.

Οι εντολές επίλυσης προβλημάτων αρχικών τιμών στη MATLAB υπολογίζουν το ιστορικό στο χρόνο ενός συστήματος διαφορικών εξισώσεων πρώτου βαθμού με γνωστές αρχικές συνθήκες. Σε μαθηματικούς όρους, αυτά τα προβλήματα έχουν τη μορφή:

$$\dot{\mathbf{y}} = \mathbf{f}(t, \mathbf{y}) \quad \mathbf{y}(t_0) = \mathbf{y}_0,$$

που είναι η διανυσματική σημειογραφία για το σύστημα των διαφορικών εξισώσεων.

$$\begin{aligned} \dot{y}_1 &= f_1(t, y_1, y_2, \dots, y_n) & y_1(t_0) &= y_{10} \\ \dot{y}_2 &= f_2(t, y_1, y_2, \dots, y_n) & y_2(t_0) &= y_{20} \\ &\vdots & &\vdots \\ \dot{y}_n &= f_n(t, y_1, y_2, \dots, y_n) & y_n(t_0) &= y_{n0} \end{aligned}$$

Όπου $\dot{y}_i = dy_i/dt$, n είναι ο αριθμός των διαφορικών εξισώσεων πρώτου βαθμού και y_{i0} είναι η αρχική συνθήκη που αφορά την εξίσωση i . Όταν ένα σύστημα δεν ορίζεται ως σύστημα διαφορικών εξισώσεων πρώτου βαθμού, πρέπει να γραφτεί με αυτό τον τρόπο. Δηλαδή, όλες οι εξισώσεις θα έπρεπε να είναι πρώτης τάξεως, αλλά μεγαλύτερης τάξης διαφορικές εξισώσεις μπορούν πάντα να γραφτούν σαν ένα σύστημα πολλαπλών εξισώσεων πρώτης τάξης.

Για να μπορεί να λυθεί ένα σύστημα διαφορικών εξισώσεων, πρέπει να κωδικοποιηθούν οι διαφορικές εξισώσεις σε ένα αρχείο «.m» ως $ydot = odefile(t, y)$. Δηλαδή, το αρχείο πρέπει να δέχεται ένα χρόνο t και μία λύση y , και να επιστρέφει τιμές για τις παραγώγους.

Οι εντολές επίλυσης διαφορικών εξισώσεων, όπως η `ode45`, της Matlab είναι σχεδιασμένες ώστε να διαχειρίζονται συνήθεις διαφορικές εξισώσεις. Αυτές είναι διαφορικές εξισώσεις που περιέχουν μία ή παραπάνω παραγώγους μίας εξαρτημένης μεταβλητής y σε σχέση με μία ανεξάρτητη μεταβλητή t , κατά το σύνηθες αναφερόμενη ως χρόνος. Η παράγωγος της y σε σχέση με το t αναγράφεται ως \dot{y} και η δεύτερη παράγωγος ως \ddot{y} .

Οι συνήθεις διαφορικές εξισώσεις συχνά περιλαμβάνουν έναν αριθμό από εξαρτημένες μεταβλητές, όπως επίσης και παραγώγους μεγαλύτερης της πρώτης τάξης. Για να χρησιμοποιηθούν οι επιλυτές κανονικών διαφορικών εξισώσεων (ODE solvers) της MATLAB, πρέπει οι εξισώσεις δεύτερης και μεγαλύτερης τάξης να ξαναγραφτούν σαν ένα ισοδύναμο σύστημα πρώτης τάξης διαφορικών εξισώσεων όσον αφορά ένα διάνυσμα y και τη πρώτη παράγωγό του.

$$\dot{y} = F(t, y)$$

Μόλις αναπαρασταθεί η εξίσωση με αυτό τον τρόπο, το πρόγραμμα μπορεί να τη κωδικοποιήσει σε ένα ODE αρχείο .m που μπορεί να χρησιμοποιήσει την εντολή επίλυσης (π.χ. `ode45`). Γενικά, υπάρχουν πολλές συναρτήσεις $y(t)$ οι οποίες ικανοποιούν μία δεδομένη συνήθης διαφορική εξίσωση, οπότε είναι απαραίτητες περαιτέρω πληροφορίες για να καθορίσουν τη ζητούμενη λύση. Σε ένα πρόβλημα αρχικών τιμών, η ζητούμενη λύση έχει μία συγκεκριμένη αρχική συνθήκη. Δηλαδή, η μεταβλητή y ισούται με y_0 σε μία δεδομένη αρχική χρονική στιγμή t_0 .

Ένα πρόβλημα αρχικής τιμής για ένα ODE είναι:

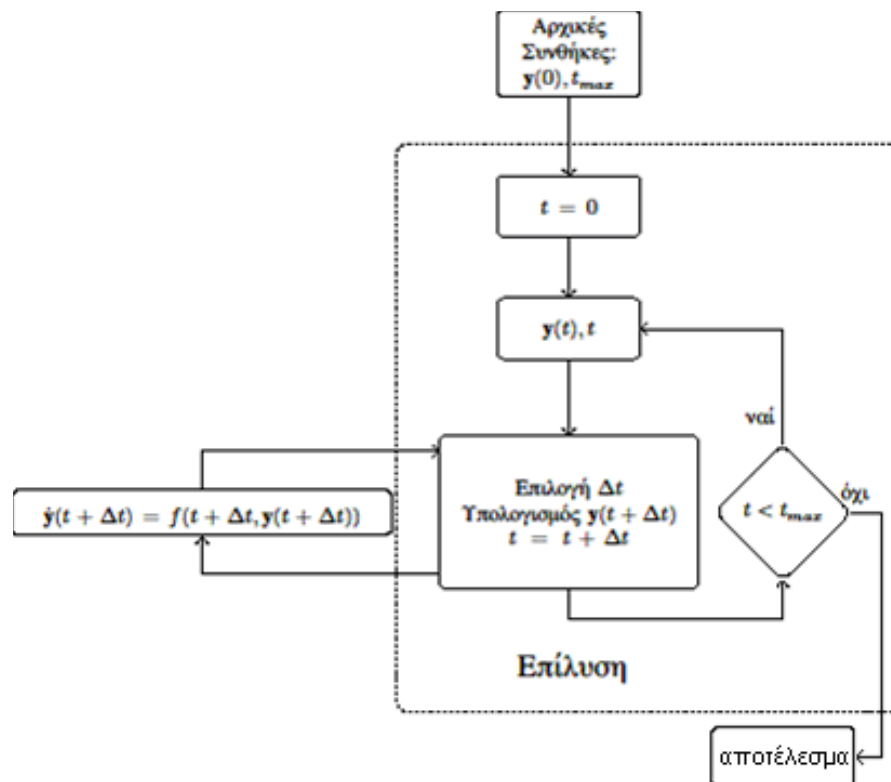
$$\dot{y} = F(t, y) \quad y_0(t_0) = y_0.$$

Π.χ. για αρχικές συνθήκες $y_1(0) = 0$, $y_2(0) = 1$, $y_3(0) = -1$ για να χρησιμοποιηθεί το βοήθημα επίλυσης `ode45` και να βρούμε λύση στο πρόβλημα των παραπάνω αρχικών τιμών στο χρονικό διάστημα $[0 \ 1]$, καλούμε:

$$[T,Y]=ode45('F',[0 \ 1],[0 \ 1 \ -1]);$$

Κάθε στήλη στο διάνυσμα λύσης Y αντιστοιχεί σε μία χρονική στιγμή από το διάνυσμα στήλης T . Για να εμφανιστεί το διάγραμμα της λύσης ως συνάρτηση του χρόνου, χρησιμοποιούμε τον παρακάτω κώδικα:

$$\text{plot}(T,Y(:,1));$$



Σχήμα D.1: Διάγραμμα ροής για υπολογισμό διαφορικών εξισώσεων χρονικά εξαρτωμένων.

D.2 Κώδικας MATLAB που χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς

```
close all (Κλείσε τα γραφήματα)
clear (Σβησε όλες τις μεταβλητές)
time=[0 10];
mu0=10^4;
P0=10^7;

[a, b]=ode45(@newtonianiso,time,1,[],10^3,P0);
plot(a,b,'r')
hold on
[a, b]=ode45(@newtonianiso,time,1,[],10^4,P0);
plot(a,b,'g')
```

```
function [dR]=newtonianiso(t,R,mu0,P0)

    dR= P0/(R^2*4*mu0);

end
```

```
close all (Κλείσε τα γραφήματα)
clear (Σβησε όλες τις μεταβλητές)
time=[0 10];
mu0=10^3;
P0=10^7;
eps0=10;

eps0=0.1
eps=[0:0.01:10];
loglog(eps,mu0*exp(eps/eps0),'r')
hold on

eps0=1
loglog(eps,mu0*exp(eps/eps0),'g')
hold on

eps0=10
loglog(eps,mu0*exp(eps/eps0),'b')
hold on

axis([0 max(eps) 9*10^-1 10^8])
```

```
function [dv]=newtonianiso_sh(t,v,mu0,P0,eps0)

R=v(1);
eps=v(2);
dv=zeros(2,1);
A=P0/(4*mu0*exp(eps/eps0));
dv(1)= A/R^2;
dv(2)=2*dv(1)/R;

end
```



```

close all (Κλείσει τα γραφήματα)
clear (Σβησε όλες τις μεταβλητές)
time=[0 10];
mu0=10^3;
P0=10^7;
eps0=10;

[a, b]=ode45(@newtonianiso_sh,time,[1 0]',[],mu0,P0,0.1)
plot(a,b(:,1),'r')
hold on
[a, b]=ode45(@newtonianiso_sh,time,[1 0]',[],mu0,P0,1)
plot(a,b(:,1),'g')
hold on
[a, b]=ode45(@newtonianiso_sh,time,[1 0]',[],mu0,P0,10)
plot(a,b(:,1),'b')
hold on
[a, b]=ode45(@newtonianiso_sh,time,[1 0]',[],mu0,P0,inf)
plot(a,b(:,1),'k')

```

```

function [dv]=newtonianiso_sh(t,v,mu0,P0,eps0)

R=v(1);
eps=v(2);
dv=zeros(2,1);
A=P0/(4*mu0*exp(eps/eps0));
dv(1)= A/R^2;
dv(2)=2*dv(1)/R;

end

```

```

close all
clear

Ts=[0.004 0.048 0.34 0.92 2.46 17.6 50 100];
Gs=[56000 14000 5300 2500 1600 500 350 320];

beta=0.01;
m=1;
G=[Ts' Gs'];
epss=[0:0.01:10];
v=zeros(size(epss));
epsds=[0.01 0.1 1 2 5 10];
result=zeros(length(epsds),length(epss));
for k=1:length(epsds)
    for i=1:length(epss)
        v(i)=viscosity( G,beta,m,epss(i),epsds(k) );
    end
    result(k,:)=v;
end
plot(epss,log(result));

```

```

function [ mu ] = viscosity( G,beta,m,eps,edot )
[x y]=size(G);
mu=0;
for i=1:x

    T=G(i,1);
    g=G(i,2);
    G0=1;
    Gt=exp(-eps/(edot*T));
    t1=((2-beta)*edot*T*exp(eps)^(2-beta)*Gt-G0)/((2-
    beta)*edot*T-1);
    t2=((beta+2+2*m)*edot*T*exp(eps)^(-beta-2-2*m)*Gt-
    G0)/((beta+2+2*m)*edot*T+1);
    m=g*(t1-t2);

    if(isnan(mu)||isinf(mu)||mu<0)
        m=0;
    end
    mu=mu+m;

end
if(isnan(mu)||isinf(mu)||mu<=0)
    mu=1e20;
end
end

```

```

close all (Κλείσε τα γραφήματα)
clear (Σβησε όλες τις μεταβλητές)
time=[0 0.1];
mu0=10^5;
P0=10^6;
phi=0.003;
a0=2.29*phi^(-1/3);
d0=0.24*phi^(1/3);

[a, b]=ode45(@newtoniancube,time,[a0 d0],[],a0,10^4,P0);
plot(a,b(:,2),'r')
hold on
[a, b]=ode45(@newtoniancube,time,[a0 d0],[],a0,10^5,P0);
plot(a,b(:,2),'g')
[a, b]=ode45(@newtoniancube,time,[a0 d0],[],a0,10^6,P0);
plot(a,b(:,2),'b')

```

```

function [dv]=newtoniancube(t,v,a0,mu0,P0)

a=v(1);
d=v(2);
dv=zeros(2,1);
dv(1)=P0*((a0/a)^3*a)/(6*mu0);
dv(2)=-P0*((a0/a)^3*a)*2*d/(6*mu0);

end

```

Κατάλογος πινάκων

1.1	Διφασικά συστήματα αερίων	8
1.2	«Κοινά» αφρώδη προϊόντα	9
1.3	Μέθοδοι για την εισαγωγή ενός αερίου σε υγρά και σε στερεά υλικά	10
1.4	Σύγκριση μηχανισμών δημιουργίας αφρού μεταξύ θερμοπλαστικών και θερμοσκληρυνόμενων αφρών	12
1.5	Μέθοδοι κατασκευής πολυμερικών αφρών.	13
1.6	Χρονική εξέλιξη πολυμερικών αφρών	14
2.1	Πλεονεκτήματα μόνωσης με πολυμερικό αφρό	24
3.1	Φυσικοί παράγοντες διόγκωσης	28
3.2	Σύγκριση μεταξύ ενδόθερμων και εξώθερμων χημικών παραγόντων διόγκωσης [19]	29
3.3	Χημικοί παράγοντες διόγκωσης	31
7.1	Αρχικές συνθήκες για τον υπολογισμό της ανάπτυξης της φυσαλίδας του αερίου	69
7.2	Παράμετροι ιξωδοελαστικότητας του πολυπροπυλενίου που χρησι- μοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του ιξώδους εφελκυσμού	74
C.1	Πρώτη και δεύτερη αναλλοίωτη του τανυστή του Finger ως συναρτή- σεις της διατμητικής ή της εφελκυστικής (Hensky) παραμόρφωσης. .	98

Κατάλογος σχημάτων

1.1	Φυσαλίδες αερίου σε πυκνό πλέγμα	9
1.2	Ιξωδοελαστική συμπεριφορά των πολυμερών [1]	11
1.3	Η μεταβολή του ιξώδους με την αύξηση της θερμοκρασίας για θερμοπλαστικά (TP) και θερμοσκληρυνόμενα (TS) πολυμερή.[1]	11
2.1	Απεικονίσεις βασικών σταδίων αφρισμού: 1. εμπυρήνωση φυσαλίδας (nucleation)· 2. ανάπτυξη (growth) φυσαλίδας· 3. αλλαγή σε πολυεδρική δομή· 4. δομή ανοικτής κυψελίδας λόγω μεγάλης αύξησης του μεγέθους.	17
2.2	Δομή πεντάγωνου δωδεκάεδρου [8]	17
2.3	Πραγματική και Θεωρητική προσέγγιση της δομής του αφρού πολυουρεθάνης	18
2.4	Δομή (α) ανοικτής και (β) κλειστής κυψελίδας	19
2.5	Διάγραμμα τάσης- παραμόρφωσης πολυμερικού αφρού που έχει υποβληθεί σε συμπίεση	20
2.6	Μεταφορά θερμότητας και μάζας σε πολυμερικό αφρό με διαφορετικές κατανομές μεγέθους κυψελίδας	21
2.7	Σύγκριση θερμικής αγωγιμότητας πολυμερικού αφρού με διάφορα θερμομονωτικά υλικά	22
3.1	Διαδικασία αφρισμού πολυμερικού υλικού [1].	25
3.2	Σύγκριση αφρού με LDPE με προσθήκη παράγοντα πυρήνωσης και χωρίς προσθήκη	28
3.3	Απεικόνιση από μη διογκωμένα και διογκωμένα μικροσφαιρίδια [16]	33
3.4	Σύγκριση της διαδικασίας της εξώθησης (extrusion) αφρού με τον αφρισμό θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών (cross-linking)	35
3.5	Παράδειγμα διεργασίας αφρισμού θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών και ελαστομερών (Cross-linking process)	36
3.6	Συνεχής διεργασία κατασκευής σωλήνων από πολυμερικό αφρό με χύτευση και με ψεκασμό	37
3.7	Μόνωση και μονωμένοι σωλήνες που παρασκευάζει η εταιρία Isoripe 3i.	38
4.1	Μία απλοποιημένη απεικόνιση τριών τύπων παραμόρφωσης, ιξώδους, ελαστική και ιξωδοελαστική, ως απόκριση στην διαδοχή των τάσεων που παρουσιάζονται στο κατώτερο τμήμα της εικόνας.	40

4.2	Απεικονίσεις απλών ροών για ρεολογικό χαρακτηρισμό, όπου V είναι η ταχύτητα: (α) απλή διάτμηση (simple shearing)· (β) ροή εφελκυσμού (elongational flow)	41
4.3	Η ανάπτυξη του ιξώδους ενός ρευστού σε ένα πείραμα ροής εφελκυσμού. Η καμπύλη “1” δείχνει την ανταπόκριση (response) του υλικού που προβλέπεται από την γραμμική ιξωδοελαστικότητα. Η καμπύλη “2” δείχνει συμπεριφορά εργοσκήρυνσης και η καμπύλη “3” δείχνει συμπεριφορά «λέπτυνσης».	42
4.4	Σύγκριση ιξώδους εφελκυσμού και διάτμησης σε σταθερή κατάσταση.	43
4.5	Μείωση του ιξώδους διάτμησης σε πολυστυρένιο (PS) με προσθήκη ποικίλων (φυσικών) παραγόντων διόγκωσης στους 150 ° C. [1]	44
4.6	Σύγκριση ιξώδους εφελκυσμού για πολυαιθυλένιο με προσθήκη παράγοντα διόγκωσης και χωρίς προσθήκη στους 150 ° C [1].	44
4.7	Δυνάμεις που επηρεάζουν την ανάπτυξη της φυσαλίδας.	45
5.1	Απεικόνιση κυψελίδας	49
5.2	Η διογκούμενη φυσαλίδα και οι γραμμές ροής του υγρού που περιβάλλει την φυσαλίδα.	52
6.1	Ο δείκτης εργοσκήρυνσης και η αντοχή τήγματος ως συνάρτηση του βαθμού διακλάδωσης δειγμάτων πολυπροπυλενίου. Όλα τα δείγματα παρασκευάστηκαν με τροποποίηση του ίδιου πολυμερούς χρησιμοποιώντας διαφορετικές ποσότητες τροποποιητή. [50]	61
6.2	Εικόνες από SEM αφρού παρασκευασμένου από τροποποιημένο πολυπροπυλένιο. (α) mmol προστιθεμένου υπεροξειδίου ανά 100 gr PP· (β) πυκνότητα του παραγόμενου αφρού σε kg/m ³	62
6.3	Η ανάπτυξη του ιξώδους εφελκυσμού τηγμάτων πολυπροπυλενίου που έχουν με διαφορετικούς βαθμούς διακλαδώσεων και διαφορετικές τιμές της παραμέτρου β.	65
6.4	Αριθμός διακλαδώσεων συναρτήσει της παραμέτρου β. (α) Αρχικό υλικό προπυλένιο. B: Borealis HC1000®· F93: BP/Amoco, Fortilene F9300®· F96: Fortilene F9600. Δικαρβονικό υπεροξείδιο P-26 (dimyristyl, Akzo-Nobel) χρησιμοποιήθηκε ως εκκινητής για τις αντιδράσεις τροποποίησης του πολυπροπυλενίου. (b) PF: Profax® (εμπορικό διακλαδισμένο PP). Το μίγμα B/F96 διαφέρει διότι έχουν και τα δύο ευρύτερη κατανομή μοριακού βάρους και διακλαδώσεις, δεδομένα από μίγματα με γραμμικές και διακλαδισμένες αλυσίδες. [22]	66
7.1	Απεικόνιση του ρυθμού μεταβολής της ακτίνας της φυσαλίδας σε Νευτώνειο ρευστό για διαφορετικές τιμές ιξώδους.	69
7.2	Απεικόνιση του ρυθμού μεταβολής της ακτίνας της φυσαλίδας σε Νευτώνειο ρευστό για διαφορετικές τιμές πίεσης με $\mu_0 = 1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$	70
7.3	Υπολογισμός του ιξώδους, η_e^+ για διαφορετικά ε_0 , συναρτήσει της παραμόρφωσης, ε	72
7.4	Υπολογισμός ανάπτυξης της φυσαλίδας για διαφορετικά ε_0 σε ισοθερμική κατάσταση. Για την περίπτωση που δεν έχουμε εργοσκήρυνση το ε_0 ορίστηκε στο άπειρο, έτσι ώστε οι όροι της εργοσκήρυνσης να μηδενίζονται.	73

7.5	Αύξηση ιξώδους εφελκυσμού για μονοαξονικό εφελκυσμό για διαφορετικές τιμές ρυθμού παραμόρφωσης για κάθε τιμή του β (βαθμός απόσβεσης).	75
7.6	Αύξηση ιξώδους εφελκυσμού για ισοδιαξονικό εφελκυσμό για διαφορετικές τιμές ρυθμού παραμόρφωσης για κάθε τιμή του β (παράμετρος απόσβεσης).	76
7.7	Γραφική παράσταση ιξώδους (η_E) – παραμόρφωσης (ϵ) για σταθερούς ρυθμούς παραμόρφωσης ($\dot{\epsilon}$) για διακλαδισμένο PP1 με $\beta=0.5$.	77
7.8	Υπολογισμός ρυθμού παραμόρφωσης(strain rate) και παραμόρφωσης(strain) συναρτήσει του χρόνου t , για διακλαδισμένο PP1.	78
7.9	Υπολογισμός ιξώδους εφελκυσμού συναρτήσει του χρόνου για διακλαδισμένο PP1.	78
7.10	Σύγκριση του Νευτώνειου ρευστού με του εργοσκληρυνόμενου ρευστού σύμφωνα με την σχέση του ιξώδους που λαμβάνει υπόψη την απόσβεση.	78
7.11	Σύγκριση μεταξύ δύο διαφορετικών διακλαδισμένων πολυπροπυλενίων, PP1 και PP2, με διαφορετικές παραμέτρους τ_i και g_i και παράμετρο απόσβεσης, β .	79
8.1	Σε αυτό το σημείο οι διογκούμενες φυσαλίδες σχηματίζουν FCC δομή.	82
8.2	Μετατροπή των σφαιρικών φυσαλίδων σε κυβικές.	83
8.3	Ανάπτυξη ακμής «κυβικής» φυσαλίδας για Νευτώνειο ρευστό	85
8.4	Μείωση πάχους τετραγωνικών πλακών του πολυμερικού υλικού για Νευτώνειο ρευστό	86
B.1	Οι προβλέψεις του μοντέλου του Lodge για το ιξώδες σε μονοαξονικό εφελκυσμό.	96
D.1	Διάγραμμα ροής για υπολογισμό διαφορικών εξισώσεων χρονικά εξαρτώμενων.	101

Curriculum Vitae

Γεννήθηκα στα Χανιά τον Απρίλιο του 1986. Το 2004 αποφοίτησα από το 5ο Ενιαίο Λύκειο Χανίων και ξεκίνησα τις σπουδές μου στο τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης (Θετικών και Τεχνολογικών επιστημών) στο Ηράκλειο. Αποφοίτησα το 2010 και το χρονικό διάστημα 2010-2011 δούλεψα ως εκπαιδευτικός Η/Υ στο πρόγραμμα MS Office στην εταιρεία Expert-in στα Χανιά. Το 2011 ξεκίνησα τις μεταπτυχιακές σπουδές μου στο Μεταπτυχιακό πρόγραμμα του Πολυτεχνείου Κρήτης, «Μηχανική και Τεχνολογία Υλικών και Κατασκευών» όπου και ολοκληρώνω το 2014 με την παρουσίαση της παρούσας διπλωματικής διατριβής.

