

بخی از ویژگیهای الیاف تولید شده از پلی آمید ۶ به روش ریسندگی تر

Some Properties of Polyamide 6 Fibers Produced by Wet-spinning

محمد کربیمی^{*}، محمد حقیقت کیش

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، مرکز تحقیقات الیاف مصنوعی و نساجی، صندوق پستی ۱۵۸۷۵/۴۴۳

دریافت: ۸۰/۰۳/۲۳، پذیرش: ۸۱/۰۷/۲۷

چکیده

یک دستگاه آزمایشگاهی ریسندگی تر ساخته شد و به وسیله آن رشته های پلی آمید ۶ در حمام انعقاد محلول فرمیک اسپ ب سولفات‌های مختلف در آب تولید گردید. برخی خواص رشته های تولید شده با استفاده از مشاهده میکروسکوپی، اندازه‌گیری خواص مکاتبکی، رفتار در میکروسکوب تور قطبیده و رنگپذیری بررسی و مشخص شد که سرعت انعقاد محلول ریسندگی در حمام انعقاد، ساختار داخلی رشته های تولید شده را کنترل می کند. تابع میکروسکوپی نشان می دهد که اعمال کشش در شرایط بخار سیر شده علاوه بر افزایش نظم مولکولی پلی آمید باعث می گردد که نسبت تخلخل در رشته های تولید شده کاهش یابد. بررسی تأثیر نمک در حمام انعقاد نشان می دهد که علاوه بر پایداری ریسندگی موجود می شود که کشش پذیری رشته در حمام انعقاد همچنین بعد از تولید در ناحیه کشش به مقدار زیادی افزایش یابد. افزایش استحکام به همراه وجود تخلخل در ساختار رشته های تولیدی در حمامهای دارای سولفات‌های مختلف، از جمله خصوصیات بارز آنهاست که ممکن است در تولید برخی صفاتیها مغایر باقی باشند.

واژه های کلیدی: پلی آمید ۶، ریسندگی تر، حمام انعقاد، خواص میکروسکوپی، نمک.

Key Words: polyamid 6, wet-spinning, coagulating bath, microscopic properties, salt

مقدمه

پلی کاپرولاکتان با جرم مولکولی در محدوده 1.85×10^4 تولید و در یک فرایند پس از ذوب به رشته های پلی آمید ۶ تبدیل می شود. خواص مهم این الیاف عبارتند از: رنگپذیری زیاد و تمایل آن به طیف وسیعی از دسته مواد رنگر، مقاومت شیمیایی خوب، وزن مخصوص نسبتاً کم و برگشت پذیری خوب [۱-۲]. به دلایل اقتصادی از ریسندگی تر (تر (رسی) برای تولید انبوه الیاف پلی آمید ۶ استفاده نمی شود و تا این هنگام ریسندگی مذاب روتی است که کاربرد صنعتی دارد [۳]. ریسندگی محلول (محلول

الیاف پلی آمید از مهمترین الیاف مصنوعی است، بطوری که تولید آن در سطح جهان در سال ۱۹۹۹ بعد از الیاف پلی استر حدود ۳۱۹ میلیون تن بود که در بین کل الیاف تولید شده سهمی حدود ۱۳/۲ درصد را شامل گردید [۱]. مالهاست که در کشور از کاپرولاکتان برای تولید پلی کاپرولاکتان و سرانجام تولید الیاف پلی آمید ۶ (نایلون ۶) برای صنایع مختلف از جمله جوراب باقی استفاده می شود. تولید رشته های پلی آمید ۶ به روش ریسندگی مذاب (مذاب رسی) انجام

* مسئول مکاتبات، بیام نگر: mkarimi@aut.ac.ir

مسیرهای انتقال جرم با استفاده از نسودار فاز تعادل ترمودینامیکی سعی کرده‌اند ساختار نهایی را توضیح دهند.

برای دستیابی به ساختار مناسب اسموک و همکاران [۱۴] از فرایند ریسندگی محلول پلی آمیدهای خصی استفاده کرده‌اند. نظر به اینکه آراسته شدن کامل مولکولهای زنجیری در امتداد لیف برای حصول استحکام زیاد مورد نظر است تاثیر همزدن در هنگام تبلور را نیز دوپرت و دیجک [۱۵] بررسی کرده‌اند و سرانجام ریسندگی تر پلی آمید ۶ مورد توجه اپشن و روزنال [۱۶] فراگرفته است که در این فرایند حمام انعقاد بکار رفته سولفوریک اسید بوده است.

ریسندگی تر الیاف پلی آمید ۶ در سطح آزمایشگاهی و نیمه صنعتی توسط پژوهشگران با هدفهای مختلف انجام گرفته است. به نقل از هانکوک و همکاران [۱۷] در سال ۱۹۵۰ تولید الیاف پلی آمید ۶ با روش ریسندگی تر و با استفاده از حلال فرمیک اسید تجربه شده و از الیاف تولید شده پارچه با کیفیت مطلوب تهیه شده است. ریسندگی تر پلی آمید ۶ با استفاده از حلالهای مختلف انجام گرفته است. استحکام زیاد در این موارد مورد توجه بوده است تا با تشکیل ساختار مناسب بدست آید.

در این پژوهش، الیاف پلی آمید ۶ با روش ریسندگی تر تولید شد و برخی خواص آن از قبیل خواص نوری، وزن مخصوص، رطوبت بازیافتی، خواص مقاومتی، رنگذیری مطالعه شد. از آنجا که برخی از خصوصیات محصر به این فرایند است و جالب توجه بنظر می‌رسد این فرایند تشرییع شده و همچنین نتایج بدست آمده با توجه به نظریه‌های موجود توجیه شده است.

تجربی

مواد

از پلی آمید ۶ نجاری به صورت دانه (تولید شده در شرکت الیاف نهران- ایران) با وزن مولکولی حدود 1.85×10^4 برای تهیه محلول ریسندگی استفاده شد. در تمام آزمایشها با ۱۸ درصد وزنی پلی آمید ۶ در حلال فرمیک اسید آزمایشگاهی از شرکت مرک محلول ریسندگی تهیه شد.

از حمامهای انعقاد مختلف برای انعقاد محلول ریسندگی پلی آمید ۶ استفاده شد که شرایط آن در جدول ۱ خلاصه شده است.

دستگاهها و روشها

شکل ۱ طرح اجمالی دستگاه ریسندگی تر ساخته شده را نشان می‌دهد. تزییق محلول ریسندگی به طرف رشته ساز با قطر روزنه

ریسی) و مهمنتیں آن ریسندگی تر الیاف پلی آمید ۶ از آن جهت مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است که امکان تولید الیاف با ساختارهای گوناگون از قبیل اسفنجه شکل، انگشتی شکل و ذره‌ای را فراهم می‌کند [۴]. کاربردهای مختلفی برای این الیاف، از جمله غشای پلیمری، الیاف با جرم مخصوص ظاهری کم، عایق گرمایی و استحکام زیاد، از راه انعقاد محلولهای پلیمری در شرایط کنترل شده امکان پذیر است [۴]. ریسندگی خشک (خشک ریسی)، پلی آمید نیز مورد توجه بوده است تا الیافی با ضریب کشسانی زیاد بدست آید [۵]. زیاییکی [۶] برای پلیمرهایی که به سهولت ذوب نمی‌شوند با در یک حلال تغییرپذیر مناسب حل نمی‌شود، فرایند ریسندگی تر را توصیه کرده است. در فرایند ریسندگی تر پلیمر حل شده در یک حلال از روزندهای رشته ساز به درون حمام انعقاد رانده می‌شود. حمام انعقاد دارای غیر حلالی برای پلیمر روسوب می‌کند و به صورت زله‌ای همراه با مقدار زیادی حلال و روسوب دهنده باقی می‌ماند. چگونگی تشکیل رشته در این فرایند بسیار پیچیده‌تر از فرایند تولید به وسیله ریسندگی مذاب است. فرایند ریسندگی مذاب همراه با یک انجام تحت تنش با انتقال گرمای همراه است، در حالی که در ریسندگی تر انعقاد تحت تنش، انتقال گرمای و انتقال جرم (انتقال حلال از درون لیف به خارج و انتقال غیر حلال از خارج به درون لیف) وجود دارد. وقتی رشته تیمه متعدد شده درون حمام انعقاد حرکت می‌کند نیروهای وارد بر آن که از اصطکاک بین محلول و رشته حاصل می‌شود فروزنی می‌یابد و محدودیتها بی در سرعت تولید بوجود می‌آورد. در هر حال، تشکیل ساختار ذره‌ای مناسب در این فرایند پیچیده همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است [۶]. بوجود آمدن این ساختار ذره‌ای ممکن است خواص جالب توجهی را برای الیاف تولید شده با این روش ایجاد کند. وجود پارامترهای متعدد در این روش که در فرایند ریسندگی مذاب وجود ندارد برای تشکیل ساختار مشخص مفید و مزیت بحساب می‌آید.

انعقاد پلیمر در غیر حلال حاصل جایه جایی حلال با غیر حلال و روسوب پلیمر است. انعقاد پلیمرها بر اساس تغییرات انرژی برهم کنش محلی پلیمر، منعقد کننده و حلال در مدل شبکه گاگنهایم، توسط پرازنیتر و همکاران [۷] مورد توجه قرار گرفته و به وسیله ترمومیا و الکساندرویکس [۹،۸،۴] مطالعه شده است. هانکوک و همکاران [۱۰] پدیده جایه جایی حلال و غیر حلال را از دیدگاه تغییر تنش فصل مشترک مورد توجه قرار داده‌اند و از پدیده ناپایداری مارانگونی برای توجیه رفتار انعقاد پلیمرها استفاده کرده‌اند. مک‌هاق، یولماز، کوهن و همکاران [۱۱-۱۲] امتزاج‌پذیری حلال و غیر حلال را دارای نقش مهمی در تعیین و کنترل ساختار نهایی می‌دانند و با تحلیل منطقی

عمود بر هم قرار داده شد و با چرخش کامل نمونه ها حول محور نوری میکروسکوپ مشاهدات ثبت و تحلیل گردید.

میکروسکوپ الکترون پویشی: مطالعه ساختار سطحی الیاف نایلون ۶ تولید شده به روش رسندگی تر به وسیله میکروسکوپ الکترون پویشی استرنو اسکن ساخت شرکت کمپریج انجام گردید. به دلیل مزیت ویژه SEM که عمق زیاد میدان آن است، مشخصه های سطحی و مقطع عرضی الیاف با کیفیت مطلوبی قابل مشاهده است. نمونه ها به طریق تبخیر در خلا با فلز طلا پوشش داده شد و سپس در میکروسکوپ مشاهده و تصویر برداری شد.

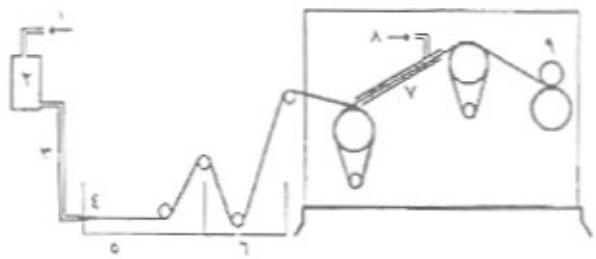
خواص مکانیکی: خواص مکانیکی الیاف به وسیله دستگاه فاف گراف مدل M تکس تکنا ساخت کشور آلمان اندازه گیری شد. قبل از آزمایش های اندازه گیری، نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت در شرایط ۲۲°C و ۶۵ درصد رطوبت نسبی قرار داده شد. فاصله فک های دستگاه ۲ cm و سرعت اعمال از دیاباد طول ۲۰ cm/min براي انجام آزمایشها اختخاب شد. اندازه گیری جرم خطی الیاف به وسیله دستگاه ویبرومات مدل M تکس تکنا ساخت کشور آلمان انجام شد.

جرم مخصوص: جرم مخصوص الیاف با روش غوطه وری در محلوت دو حلال امتزاج پذیر کریسن تراکلرید و هگزان ترمال اندازه گیری شد. نسبت تخلخل الیاف تولید شده به روش رسندگی تر در مقایسه با رسندگی مذاب (P) با استفاده از معادله (۱) محاسبه گردید.

$$P = \frac{(d_{\text{ex}} - d_{\text{in}})}{d_{\text{in}}} \times 100 \quad (1)$$

جدول ۱ - شرایط حمام انعقاد.

حمام انعقاد	محلول رسندگی
آب	
آب / فرمیک اسید (۱۵ درصد) (pH=۲/۵)	
آب / فرمیک اسید (۳۰ درصد) (pH=۲/۲)	
آب / فرمیک اسید (۵۰ درصد) (pH=۲)	فرمیک اسید/پلی آمید ۶
آب / سدیم سولفات (۱۰ درصد)	(۱۸ درصد)
آب / لیتیم سولفات (۷/۵ درصد)	
آب / پتاسیم سولفات (۱۲/۵ درصد)	



شکل ۱- طرح اجمالی دستگاه رسندگی تر: (۱) ورود گاز نیتروژن، (۲) محلول رسندگی، (۳) صافی، (۴) رشته ساز، (۵) حمام انعقاد، (۶) حمام شستشو، (۷) ناحیه کشش، (۸) ورود بخار سیر شده و پیچش رشته.

و نسبت طول به قطر ۵، و سپس انتقال آن به حمام انعقاد به وسیله فشار گاز نیتروژن روی مخزن محلول رسندگی انجام گردید. رشته متعدد شده بعد از عبور از چند غلتک راهنمایی از حمام شستشو تیز عبور داده شد. در ادامه رشته تولید شده تحت شرایط بخار سیر شده کشیده شد. سرعت غلتک پیچش بین ۳/۸ تا ۱۵/۲ m/min مغایر بود. دمای حمام انعقاد تحت کنترل نبود و فرایند رسندگی در دمای ۲۲ تا ۲۵ °C انجام شد.

در حمامهای انعقاد مختلف برای پایداری رسندگی رشته خروجی از رشته ساز در حمام انعقاد، سرعت غلتک و همچنین سرعت تزریق محلول رسندگی به حمام انعقاد متفاوت بود.

فرایند کشش یا لافالله پس از تولید الیاف و شستشو آنها انجام شد. ناحیه کشش در دستگاه تولید الیاف مجهز به تأمین بخار سیر شده بود. از این رو، الیاف در منطقه کشش تحت شرایط بخار سیر شده کشیده شدند. طول ناحیه کشش ۱۴ cm و طول منطقه گرمایی ۱۵ cm انتخاب گردید.

میکروسکوپ سوری عبوری و قطبیده: ساختار درونی الیاف به وسیله میکروسکوپ سوری عبوری مدل Carl Ziess Jena مجهر به دوربین عکسبرداری با تهیه نصاویر طولی و مقطع عرضی الیاف مطالعه شد. مقطع عرضی الیاف با ضخامت کمتر از ۲۰ میکرون به وسیله ریزبر شوارتز (Schwartz Microtom) تهیه شد. برای نگهداری الیاف از محلول حمیع کاتادا بالام استفاده شد. نمونه های طولی و مقطع عرضی بعد از قرار دادن بین لام و لامل و آغشتن آن با روغن غوطه وری با ضرب شکت ۱/۵۱۶ تصور برداری شد. رفتار سور قطبیده هنگام عبور از الیاف با استفاده از تجزیه گر و قطبیده عمود بر هم مطالعه گردید. نمونه الیاف بین قطبیده و تجزیه گر

جدول ۲ - خواص الیاف پلی آمید ۶ تولید شده به روش ریسندگی نر در حمامهای انعقاد مختلف و ریسندگی مذاب.

ریسندگی مذاب	حمام انعقاد					خواص رشته ها*
	آب / فرمیک اسید (۱۵ درصد)	آب / فرمیک اسید (۳۰ درصد)	آب	آب	آب	
-	۱/۹	۲/۶	۳/۸	۳/۸	۳/۸	سرعت برداشت (m/min)
-	۳	۳	۴	۱	۱	نسبت کلش
۰/۴۱	۰/۴۰	۰/۴۶	۰/۱۱	۰/۳۹	۰/۳۹	حرم مخصوص خطی (tex)
۵۶-۴۵	۱۴/۴-۱۷/۱	۱۳/۵-۱۵/۵	۱/۸-۳/۶	۱/۸-۳/۶	۱/۸-۳/۶	استحکام (g/tex)
۴۶-۴۸	۲۸-۳۴	۲۹-۳۲	۱-۵	۱-۵	۱-۵	ازدیاد طول ناپارگی (%)
۱/۱۴۵	۱/۰۹	۱/۰۹	۰/۹۴۶	۰/۹۰۱	۰/۹۰۱	حرم مخصوص (g/cm³)
-	۴/۸	۴/۸	۱۷	۲۱	۲۱	نسبت تخلخل
۴/۲	۴/۴	۴/۹	۴/۸	۴/۶	۴/۶	رطوبت بازیافتی (%)
۲۱/۳۵	۲۱/۶	۳۲/۲	۱۲/۲	۲۳/۵	۲۳/۵	قطر رشته (μm)
۰/۴۲	۰/۵۱	۰/۵۱	۰/۳۳	۱/۲۷	۱/۲۷	حرم مخصوص خطی (tex)
						محاسبه شده (tex)

*برای استحکام و ازدیاد طول ناپارگی دامنه تغییرات و برای بقیه خواص میانگین بیش از ۵ اندازه گیری نشان داده شده است.

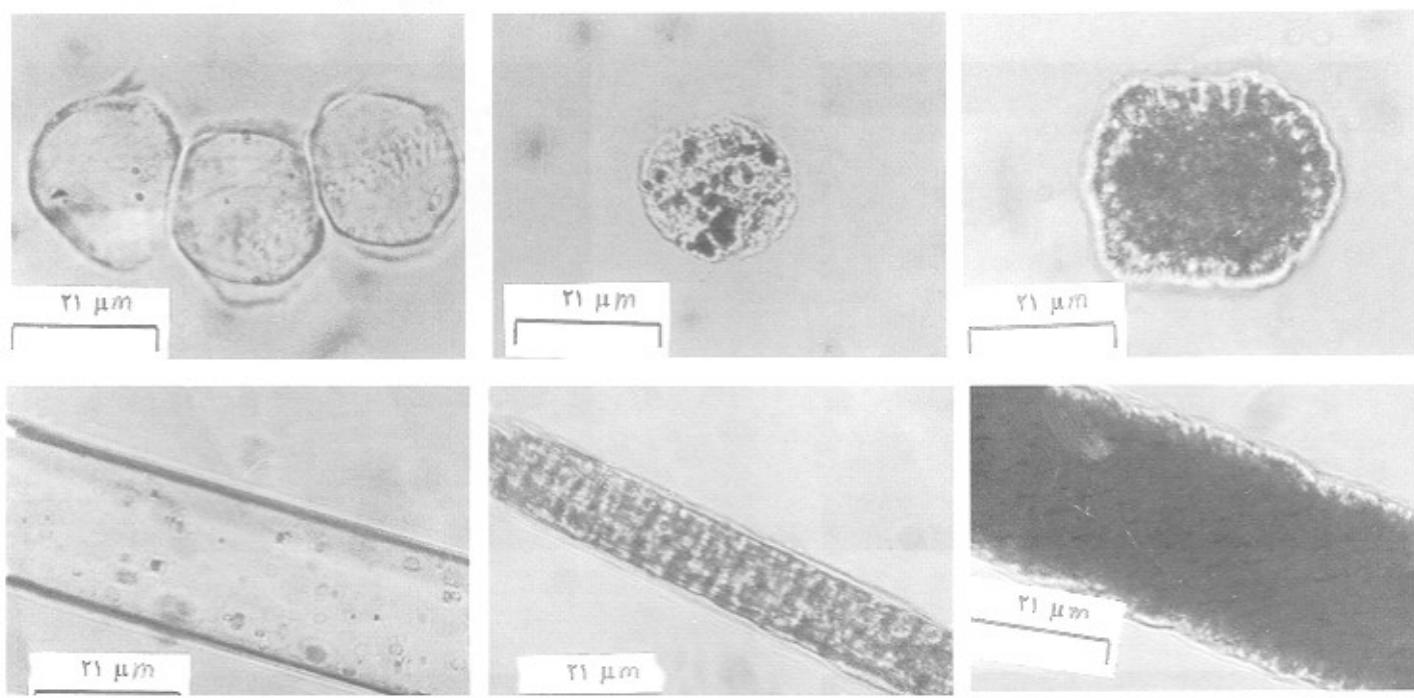
شامل ۱ درصد ماده رنگزا و ۱۰۰/۱ pH=۵/۵-۵ L/G=۵/۵ در داده شد و در مدت ۲۵ دقیقه دمای حمام به دمای جوش رسانده شد. بعد از ۱۰ دقیقه در دمای جوش، نمونه ها خارج و آبکشی گردید. مطابق با همین شرایط برای دو نمونه دیگر عمل شد با این تفاوت که بعد از زمان ۶۰ دقیقه در دمای جوش نمونه ها خارج و آبکشی شد. برای متوجه میزان برداشت ماده رنگزا از محلول بر اساس روش طیف سنجی نور مرئی [۱۶] به وسیله دستگاه طیف نورسنج عبوری Jenway مدل ۱۰۵ ساخت کشور انگلستان عمل شد.

که در آن ۴ گرم مخصوص الیاف و اندیشهای m و W بر ترتیب معرف الیاف تولید شده به وسیله ریسندگی مذاب و تراست. این کمبیت برای مقایسه الیاف تولید شده با روشها و شرایط مختلف مورد استفاده قرار گرفت و نشان دهنده کسر فضای خالی نسبت به حجم پلیمری است که به صورت مذاب تبدیل به الیاف شده است. برای نشان دادن تخلخل رابطه مشابه توسط پژوهشگران [۱۷] بکار رفته است، لیکن در آنجا تخلخل نسبت به پلی آمید کاملاً بلوری محاسبه شده است.

نتایج و بحث

ریسندگی در حمام آبی فرمیک اسید تولید مذاب و پایدار رشته با تعدادی حمام انعقاد شامل آب و محلول فرمیک اسید / آب با غلظتها متفاوت انجام گردید. مشخص شد که فرایند ریسندگی نر با محلول ریسندگی در حمامهای مختلفی امکان پذیر است. سرعت انعقاد رشته های سیال در محلولهای مختلف حمام انعقاد متفاوت بود، به همین دلیل سرعت تولید و مناسب با آن سرعت تغذیه به گونه ای که رشته سیال در حمام انعقاد تحت کشش باشد کنترل گردید.

اندازه گیری رطوبت بازیافتی رشته های پلی آمید ۶ تولید شده از روشهای ریسندگی تر و مذاب در شرایط رطوبت نسبی ۶۵ درصد و دمای ۲۲°C به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. خشک کردن نمونه ها در دمای ۱۰۴°C به مدت ۴ ساعت در آون اجسام گردید. رطوبت بازیافتی الیاف در شرایط فوق بر اساس وزن الیاف خشک محاسبه گردید [۱۸]. ریسندگی رشته های پلی آمید ۶ تولید شده به روش ریسندگی تر و مذاب همزمان در محلول رنگرزی با ماده رنگرزی اسیدی تکتیلون آبی G ۶ (Tectilon blue 6G) مطابق با شرایط رنگرزی انتخابی رنگرزی شد. علاوه بر این، نمونه ای از الیاف تولید شده به روش ریسندگی تر و مذاب بطور جداگانه در محلولهای رنگی بکسان



شکل ۲- مقایسه عکس‌های میکروسکوپ نوری الیاف تولید شده به روش ریستندگی تر (الف) در حمام انعقاد شامل آب، (ب) در حمام انعقاد شامل آب / فرمیک اسید (۳۰ درصد) و (ج) الیاف تولید شده به روش ریستندگی مذاب.

استحکام رشته های نیز افزایش یافت و مقدار آن در حدود $12/5-17/1$ گ/tex اندازه گیری شد. افزایش غلظت فرمیک اسید در حمام انعقاد تا حدود ۵۰ درصد باعث نایابداری رشته در حمام انعقاد گردید، به گونه ای که رشته در حمام انعقاد متلاشی شد. جرم مخصوص خطی رشته ها با استفاده از معادله (۲) که از رابطه ساده پیوستگی حاصل می شود محاسبه گردید [۶,۳].

$$T = (d \times a \times 10^5 / R) \times C \quad (2)$$

در این معادله T جرم مخصوص خطی (tex)، d جرم مخصوص

جدول ۳ - نتایج محاسبه غلظت مواد رنگرا.

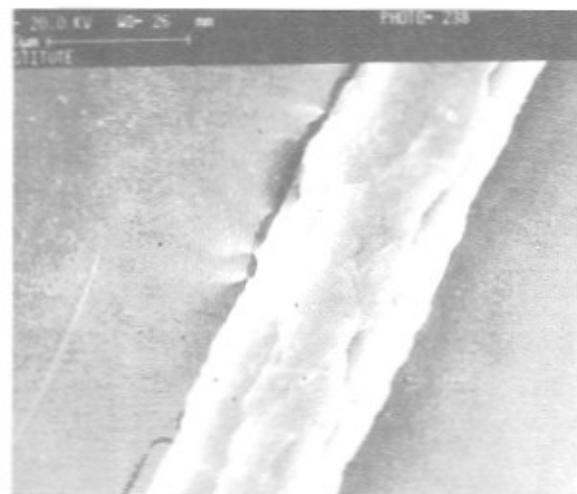
مقدار ماده رنگرای برداشت شده از محلول رنگ (%)		روش تهیه نمونه ها
بعد از ۱۰ دقیقه	در دمای جوش	
۴۳/۷	۴۶/۴	ریستندگی تر
۴۵/۷	۴۹/۶	ریستندگی مذاب

جدول ۲ خصوصیات مختلف الیاف پلی آمید ۶ تولید شده به روش ریستندگی تر را نشان می دهد. در آخرین سنتون این جدول خواص اندازه گیری شده الیاف پلی آمید ۶ نهیه شده به روش ریستندگی مذاب (نوع تجاری) با وزن مولکولی یکسان برای مقایسه ملاحظه می شود.

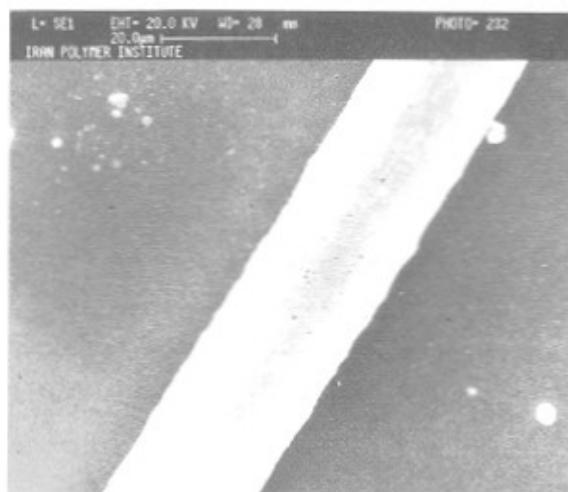
تولید رشته در حمام انعقاد آب با سرعت بیشتری نسبت به حمامهای انعقاد دیگر امکان پذیر بود. رشته های بدست آمده در حمام انعقاد آب در برابر نیروهای کششی و خمی مقاومت بسیار کمی نشان می دادند، بطوری که استحکام کششی رشته ها تا پارگی برابر $1/8-2/6$ گ/tex اندازه گیری شد. از دیاد طول ناپارگی این رشته های نیز کم و در حدود $1-5$ درصد بدست آمد. رشته های تولید شده در دمای محیط قابلیت کشش نداشتند. این رشته ها در شرایط بخار سیر شده 94°C کشیده شدند. اما، بطور متناسب و با فاصله تناوب کوتاه نقاط گردانی شکل که ممکن است محلهای کشش نیافر یافته باشد در رشته های مشاهده گردید. این رشته ها در نقاط گردانی شکل بر احتی و در اثر نیروی کم شکسته می شدند. استفاده از حمام اسیدی (فرمیک اسید / آب) با هدف کاهش سرعت انعقاد باعث گردید علاوه بر کاهش سرعت تولید، حداقل نسبت کشش پذیری نیز کاهش باید، لیکن کشش این رشته ها در مرحله کشش بطور یکنواخت ممکن گردید.



(ب)



(الف)



(ج)



(د)

شکل ۲- عکس‌های SEM از رشته‌های پلی آمید ۶ (الف) حمام اتعقاد آب و بدون کشش، (ب) حمام اتعقاد آب و بدون کشش (مقطع عرضی)، (ج) حمام اتعقاد آب و ۴ برابر کشش و (د) حمام اتعقاد آب / فرمیک اسید (۳۰ درصد) و ۳ برابر کشش.

محاسبه شده نشان دهنده وجود منافذ خالی و ساختار متخلخل در رشته‌های تولیدی است. در مقایسه با مراجع ملاحظه می‌شود که رشته‌های نولید شده در این پژوهش از استحکام نسبتاً خوبی برخوردار است. هانکوک و همکاران [۱۷] در نتایج کارهایشان افزایش استحکام رشته‌های را با کاهش pH حمام اتعقاد گزارش کرده‌اند و استحکام گزارش شده بر حسب شرایط در محدوده ۲/۶-۲/۷۵ g/tex است. شکل ۲ عکس‌های تهیه شده به وسیله میکروسکوپ نوری عبوری از رشته‌ها را نشان می‌دهد. ملاحظه

$a = \text{مساحت مقطع روزنه رشتہ‌ساز} (\text{cm}^2)$ ، $R = \text{تبت کشش}$ و $C = \text{غلظت پلیمر در حللاست}$. مقادیر محاسبه شده جرم مخصوص خطي رشته‌ها و همچنین مقادیر اندازه‌گيري شده آن در جدول ۲ داده شده است.

ملاحظه می‌شود که جرم مخصوص خطي اندازه‌گيري شده برای رشته‌های تولید شده به روش رسندگی نر بسیار کوچکتر از مقادیر محاسبه شده است. با توجه به اندازه و شکل سطح مقطع رشته‌های تولیدی و زیاد بودن نسی استحکام بر حسب گرم بر نکس، بنظر می‌رسد که اختلاف بین جرم مخصوص خطي اندازه‌گيري شده و

جدول ۴ - خواص ایاف پلی آمید ۶ تهیه شده به روش ریستندگی تر در حمام انعقاد دارای نمک.

حمام انعقاد					
خواص رشته ها					
ازدیاد طول تا پارگی (%)	استحکام (g/tex)	جرم مخصوص خطی (tex)	نسبت کشش	سرعت برداشت (m/min)	
۱۲۰-۱۵۰	۳/۶-۴/۵	۰/۴۶	۱	۲/۶۴	آب/اسیدیم سولفات (۱۰ درصد)
۱۵-۱۹	۲۴/۶-۲۶/۱	۰/۱۷	۴/۶	۲/۶۴	آب/اسیدیم سولفات (۱۰ درصد)
۱۴-۱۷	۲۷/۴-۳۲/۶	۰/۱۳	۵	۲/۲۶	آب/الکلیم سولفات (۷/۵ درصد)
۱۶-۲۲	۲۷/۸-۳۰/۸	۰/۱۸	۲/۱	۳/۷۷	آب/پتاسیم سولفات (۱۲ درصد)

شده است. اعمال کشش روی این رشته ها ناهمواری سطحی را کاهش می دهد. نوسانات غلظت در ناحیه مرزی حمام انعقاد و رشته، بر اساس پدیده مارانگونی، تغییرات کشش سطحی را به همراه دارد که خود سبب بروز سطوح انحنای فراوانی می شود که در اینجا از آن بنام سطوح ناهموار نام برده شد.

رشته های تهیه شده به روش ریستندگی تر و کشش نیافته، بین قطبته و تجزیه گر عمود بر هم در تمامی زوایای چرخش روش دیده می شوند. بنظر می رسد که رشته از ذراتی کوچکتر از قدرت نفیکیک میکروسکوپ ($d_{min} = 0.5 \mu\text{m}$) تشکیل شده است که هنگام چرخش رشته، هر یک از اجزا تاریک به حالت روش تغییر رنگ می دهد. کتاره های رشته از بدنه آن متفاوت و درخشنات دیده شد. شکل ۴ تصاویر حالت های مختلف از نمونه رشته متعقد شده در حمام آب و بدون کشش را نشان می دهد.

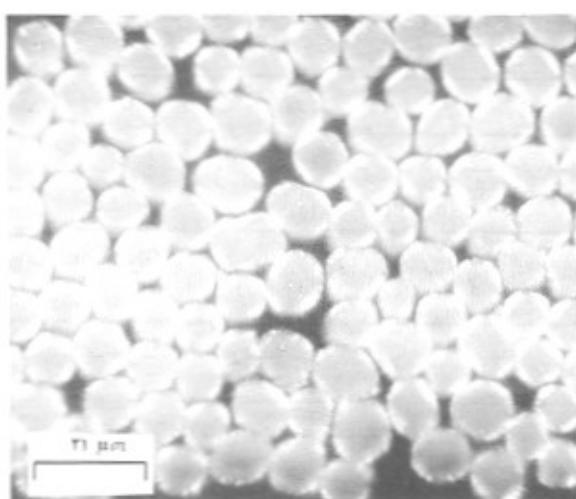
در این شکل راستای محور رشته در امتداد یکی از محورهای قطبته و تجزیه گر عمود بر هم است. ملاحظه می شود که رشته در این حالت روش دیده می شود. این بدان معفوم است که آرایش محوری وجود ندارد و رشته کشش یافته، بویژه هنگامی که در حمام pH ۱۱ کمتر تولید شده است، وقتی در راستای یکی از محورهای قطبته و تجزیه گر عمود بر هم قرار می گیرد نسبت به حالت قبل تاریکتر دیده می شود که نشان دهنده آرایش بیشتر مولکولی پلیمر در راستای محور رشته است.

رنگرزی همزمان رشته های پلی آمید ۶ تهیه شده به روش ریستندگی تر و مذاب با مواد رنگزای پراکنده و اسیدی مطابق با شرایط انتخابی [۲۰] با هدف مطالعه میزان رنگبزیری انجام گردید. مشاهده بصری نمونه ها نشان می دهد که رشته های تهیه شده به روش

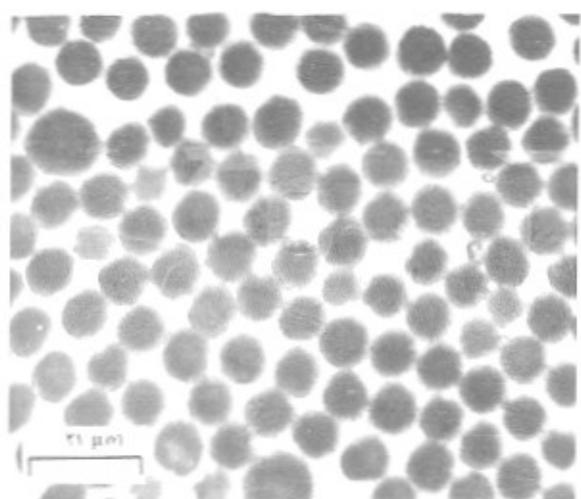
می تکردد که در تصاویر طولی و مقطع عرضی رشته تهیه شده به روش ریستندگی تر نواحی تیره که وسعت آن به نوع حمام انعقاد بستگی دارد فراوان دیده می شود. به علاوه، مشاهده می شود که با کاهش pH حمام انعقاد مناطق تیره رنگ کاهش می یابد. در مقایسه رشته نابلون ۶ تهیه شده به روش ریستندگی مذاب، نور برخوردی را بدون حذف عبور می دهد و منطقه تاریکی بر جای نمی گذارد. این مقایسه ناهمگنی ساختار ایاف تهیه شده به روش ریستندگی تر را نشان می دهد. هانکرک و همکاران [۱۷] در تحلیل الگوهای پراش با زاویه بار (WAXD) و با زاویه کوچک (SAXD) برای ساختار ایاف پلی آمید ۶ تهیه شده به روش ریستندگی نزدیک شرایط تقریبا مشابه، ساختاری مخلخل با منفذ ریز و درشت را توضیح می دهند.

افراش غیر حلal در محلولهای پلیمری ممکن است باعث جدایی فازی در آد شود. در این صورت یک فاز غنی از مولکولهای زنجیری و فاز دیگر غنی از حلal خواهد شد. در این فرایند نیز وقتی رشته سبال وارد حمام انعقاد می شود فضوز غیر حلal در آن آغاز می گردد، تا جایی که جدایی فاز در آد رخ می دهد. خروج حلal از رشته، مخلخلهای ریز و درشت در آن بر جای می گذارد و بیوسته بودن مسافت مستلزم جدایی فازی در ناحیه اسپینودال (spinodal) نسودار فازی است که با نظر کان و همکاران [۱۱] مطابقت دارد.

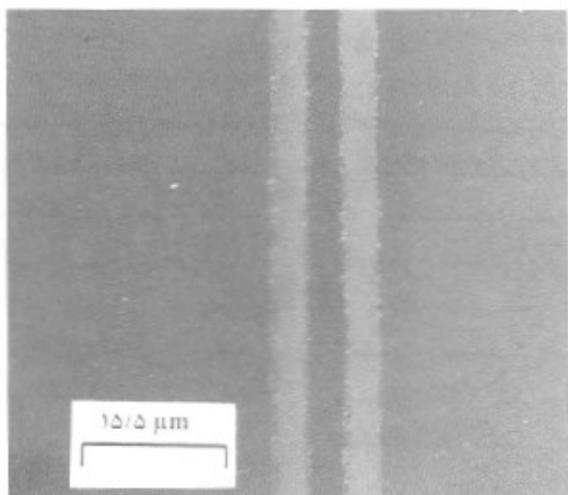
ساختار سطحی رشته های پلی آمید ۶ تولید شده به روش ریستندگی نزدیک مذاب به وسیله تهیه عکهای میکروسکوپ الکترون بیوشنی بررسی شد. (شکل ۳). شکل ۳(ب) مقطع عرضی رشته های بدست آمده از حمام انعقاد آب و بدون کشش را با حفره های کوچک و بزرگ نشان می دهد. سطح این رشته ها ناهموار و جمع



(ب)



(الف)



(ج)

شکل ۴- تصاویر میکروسکوب نوری عبوری و فطییده رشته های تولید شده در حمام انعقاد آب و کشش نیافته: (الف) نور غیر فطییده، (ب) فطییده و تجزیه گر عمود بر هم و (ج) محور لیف در راستای فطییده عمود بر تجزیه گر.

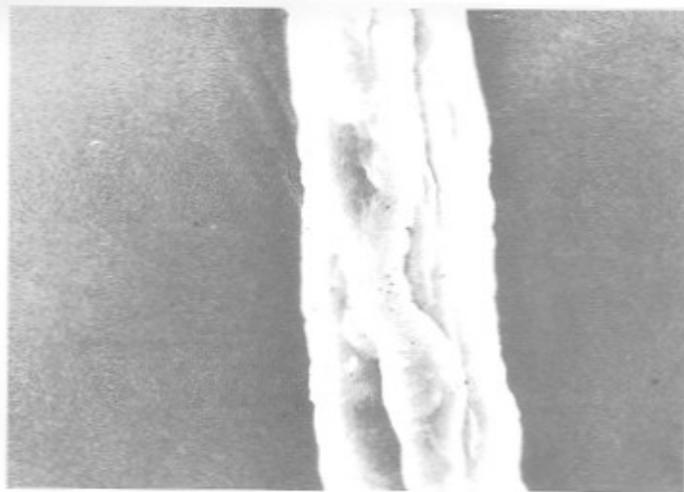
میکروسکوب نوری عبوری از مقطع عرضی رشته ها نشان می دهد که مواد رنگزای جذب شده روی رشته های تولید شده به روش ریستندگی مذاب در لایه های بیرونی تجمع زیادی دارند. در صورتی که در رشته های تولید شده به روش ریستندگی تر مواد رنگزای جذب شده تقریبا در همه سطح پراکنده شده است.

تاثیر نمک در حمام انعقاد افزودن نمک به حمام انعقاد سبب می شود که پایداری رشته در حمام انعقاد به نحو چشمگیری افزایش یابد. به علاوه، امکان کشش رشته در حمام انعقاد بمراتب بیشتر می شود و همچنین کشش بدبری رشته ها بعد از تولید در منطقه کشش افزایش می یابد.

مجله علم و تکنولوژی پلیمر سال پانزدهم، شماره ۲۴، خرداد-تیر ۱۳۸۱

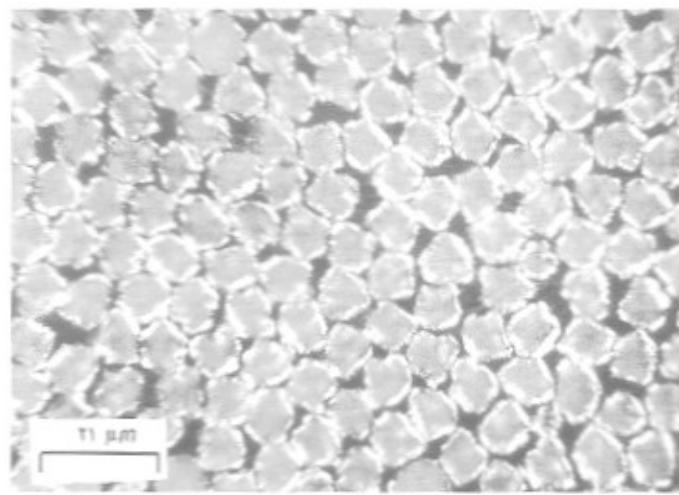
ریستندگی مذاب عمق رنگی بیشتری را در شرایط یکان تسان می دهد. به عبارتی، این رشته ها با ظاهری پر رنگر و شدت فام رنگی بیشتری مشاهده می شود. رنگرزی الیاف فوق بطور مجزا با ماده رنگزای اسیدی انجام گردید. محاسبه مواد رنگزای باقیمانده در پساب براساس نظریه بیر-لامبرت که توسط اسکوگ و وست [۱۹] توضیح داده شده است انجام شد.

این بار نتایج کاملاً متفاوتی نسبت به روش یاد شده بدست آمد. جدول ۳ درصد جذب مواد رنگزا را که بر اساس مقدار باقیمانده مواد رنگزا در پساب محاسبه شده است نشان می دهد. ملاحظه می شود که رشته های تولید شده به روش ریستندگی تر مقدار بیشتری از مواد رنگزا را از حمام رنگرزی برداشت کرده اند. مطالعه عکس های

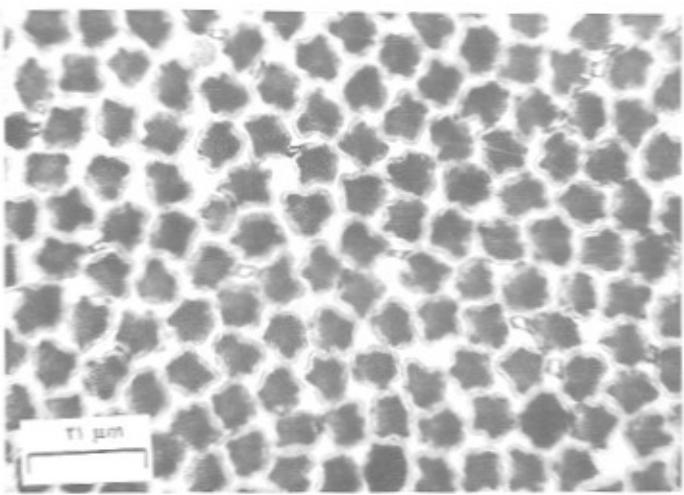


(ب)

(الف)



(د)



(ج)

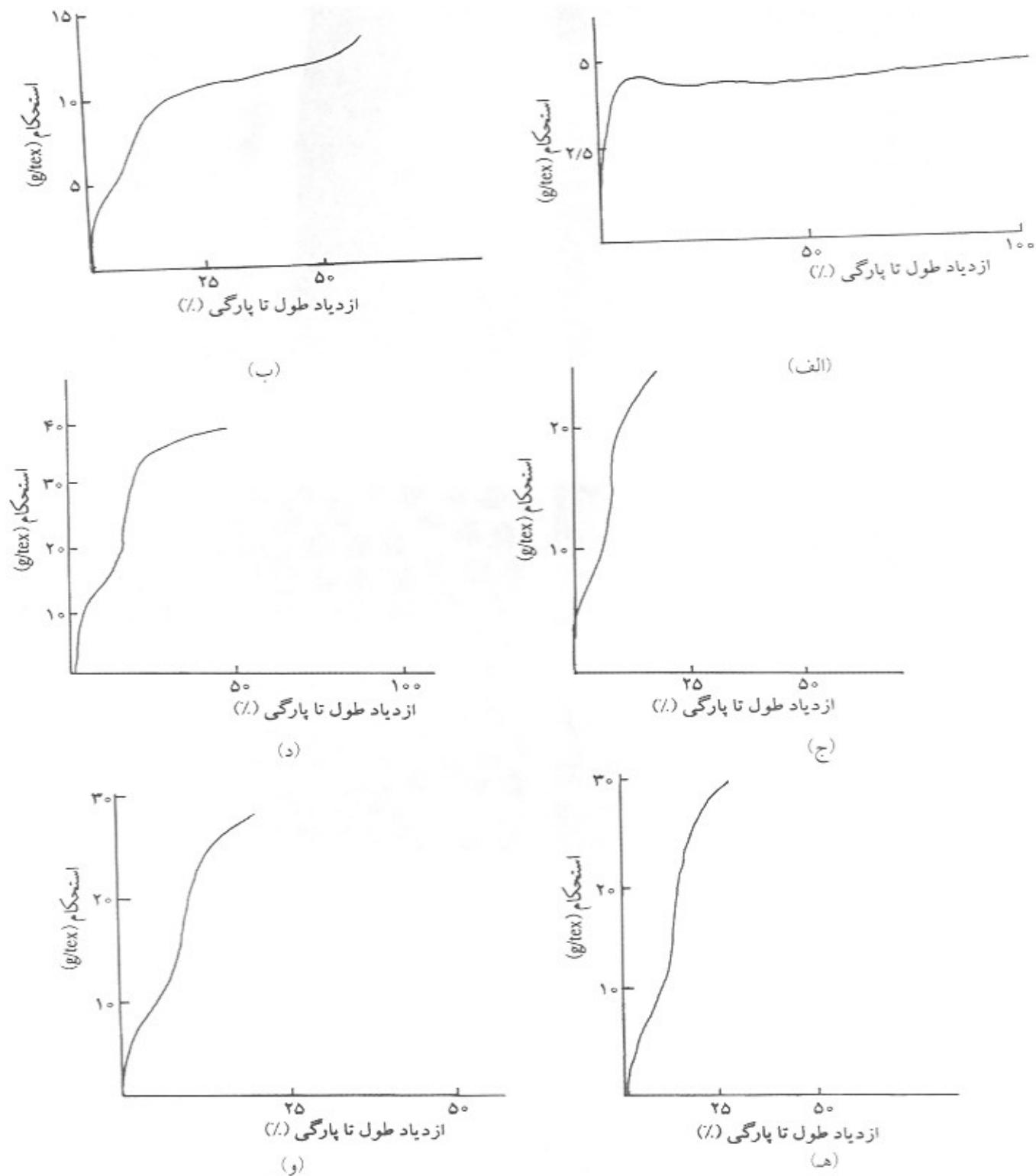
شکل ۵- تصاویر میکروسکوب نوری عبوری رشته های تولید شده در حمام انعقاد دارای سدیم سولفات: (الف) کشش نیافته، (ب) تبت کشش، (ج) مقطع عرضی رشته های کشش نیافته و (د) مقطع عرضی رشته های کشش نیافته در نور قطبیده.

رشته ها به مقدار زیادی مسوار می شود. نتایج متدرج در جدول ۵ بر اساس معادله (۲) محاسبه شده است. ملاحظه می گردد نسبت جرم مخصوص خطی اندازه گیری شده و محاسبه شده در مقایسه با نتایج جدول ۳ کاهش یافته است که این تغیر به دليل کاهش تخلخل است.

مولکول زنجیری پلی آمید^۶ به لحاظ داشتن گروههای عاملی آمیدی می تواند پیوندهای شیمیایی ببا برخی از یونها برقرار کند [۲۱]. از این رو، تشکیل این پیوندهای شیمیایی در طول زنجیر

جدول ۴ نتایج نمکهای سولفاتهای سدیم، لیتیم و بتامیم را در حمام انعقاد بر خواص اندازه گیری شده نشان می دهد. ملاحظه می شود که وجود نمک در حمام انعقاد سبب افزایش قابل ملاحظه ای در استحکام شده است، مشروط بر اینکه بالاقاصله بعد از تولید الاف تحت شرایط بخار سیر شده گشیده شوند.

شکل ۵ عکس های میکروسکوپی نوری عبوری نمونه های نهیه شده در حمام انعقاد دارای نمک را نشان می دهد. سطح رشته های کشش نیافته بسیار ناهموار است، در حالی که با اعمال کشش سطح



شکل ۶ - منحنیهای تنش - کرش (الف) حمام انعقاد شامل سدیم سولفات و رشته های نیمه کشیده شده با نسبت کشش ۲/۵۳، (ج) حمام انعقاد شامل سدیم سولفات و رشته های کاملا کشیده شده با نسبت کشش ۴/۶، (د) رشته های تولید شده به روش ریستندگی مذاب، (ه) حمام انعقاد شامل لینیم سولفات و رشته های کاملا کشیده شده با نسبت کشش ۵ و (و) حمام انعقاد شامل پتانسیم سولفات و رشته های کاملا کشیده شده با نسبت کشش ۳/۱

جدول ۵ - خواص ایاف پلی آمید ۶ تولید شده به وسیله ریستندگی تر در حمام انعقاد دارای نمک.

نسبت تخلخل (%)	روطوت بازیافنی (%)	جرم مخصوص خطی (tex)	اندازه گیری محسوب شده	جرم مخصوص (g/cm ³)	نسبت کشش	حمام انعقاد
۸/۳	۷/۶	۱/۴۸	۰/۴۶	۱/۰۵	۱	آب/سدیم سولفات (۱۰ درصد)
۲/۴	۵	۰/۳۴	۰/۱۷	۱/۱۱۷	۴/۶	آب/سدیم سولفات (۱۰ درصد)
۱/۷۵	۴/۹	۰/۳۱	۰/۱۳	۱/۱۲۵	۵	آب/لیتیم سولفات (۵/۵ درصد)
۳	۵/۲	۰/۵۱	۰/۱۸	۱/۱۱۱	۳/۱	آب/پتاسیم سولفات (۱۲/۳ درصد)

طرفقی، نفوذ یون نمک در لایه‌های سطحی بیشتر از لایه‌های درونی است. در نتیجه، پوسته رشته در فرایند انعقاد و همجنین بعد از آن در مرحله کشش از انعطاف پذیری بیشتری برخوردار است (شکل ۷). این پدیده علاوه بر امکان جمع شدگی در مقاطع عرضی رشته (شکل ۵ (الف) و (ج)) سبب می‌شود که رشته‌ها در دمای معمولی کشش پذیری داشته باشند.

نتیجه گیری

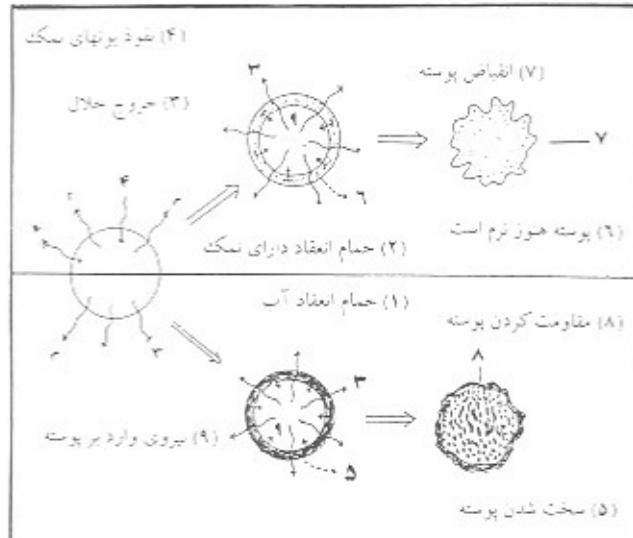
در مقایسه آزمایشگاهی رشته پلی آمید ۶ از راه ریستندگی تر تولید و

پلی آمید ۶ آن را مشابه یک پلی کتروولیت می‌سازد و همچون پلیمرهای یونی انعطاف پذیری پلیمر را کاهش می‌دهد. بدینهی است که در این شرایط فرایند بلوری شدن به سختی صورت می‌گیرد و می‌توان انتظار داشت که ابعاد بلورها کاهش یابد. این مشاهدات با نتایج بدست آمده توسط سیفریا و همکارانش توافق [۲۲] دارد.

کشش پذیری رشته‌های نوریس به عوامل زیادی بستگی دارد که یکی از آنها میزان بلورینگی رشته هاست. افزایش بلورینگی به همراه افزایش اندازه بلورها به عنوان گرههایی مانع کشش پذیری است. بخشی از مولکولهای زنجیری که در مناطق بی‌شکل اند در برابر نیروهای برشی و کششی مقاومتی نشان نمی‌دهند و در راستای نیرو از دیداد طول می‌باشد. از این رو، کاهش بلورینگی یا کاهش اندازه بلورها در رشته‌های منعطف شده در حمام انعقاد آب سبب افزایش قابلیت کشش رشته‌ها می‌شود.

شکل ۶ منحنیهای تنفس - کرنش رشته‌های با کششهای مختلف و تاثیر نمکهای مقاومت در حمام انعقاد را نشان می‌دهد. مقایسه این منحنیها با منحنیهای تنفس - کرنش بدست آمده برای پلی آمید ۶ تهیه شده با فرایند ریستندگی مذاب نشان می‌دهد، که رفتار تنفس - کرنش رشته‌های پلی آمید ۶ تهیه شده با روش ریستندگی تر در شرایطی شبیه ریستندگی مذاب می‌گردد. شکل منحنیها و نقطه تسلیم بستگی به فرایند کشش دارد.

نتخاب نمک سدیم سولفات بر این فرضیه استوار است که یون سدیم ب نفوذ به درون رشته در حمام انعقاد، در محلهای قطبی زنجیر پلی آمید ۶ قرار می‌گیرد [۲۱]. برهم کشکرونی این یونها با گروه پیتیدی پلی آمید ۶ مانع ایجاد پیوندهای هبدروژنی بین گروههای عاملی زنجیرهای پلی آمید با یکدیگر می‌شود. از این رو، آزادی حرکتی پیشنهاد شده برای مولکولهای زنجیری می‌توان متصور شد. از



شکل ۷ - فرضیه پیشنهاد شده برای نفوذ یونهای نمک به درون رشته در فرایند انعقاد.

می دهد.

درباره پلی آمید ۶ با وزن مولکولی بسیار زیاد، فرایند پذیری و شکل دهنی به دلیل گرانزوی زیاد آن در دمای مذاب بسیار منکل می نماید و افزایش دما برای کاهش گرانزوی سبب تخریب پلیمر می شود و چه بسا شرایط فرایند را حاد می کند. بنابراین، قابلیت‌های ریستندگی مذاب برای تهیه الیاف با کارایی ویژه کاهش می یابد. تهیه محلول ریستندگی (پلی آمید ۶) امکان شکل دهنی آن را به رشته‌های ظرفیت (الیاف) فراهم می کند. این در حالی است که وزن مولکولی بسیار زیاد پلیمر افزایش استحکام قابل توجهی را در این الیاف بوجود می آورد. بنابراین، بنظر می رسد که در آینده برای تولید الیاف پلی آمید با استحکام بسیار زیاد و ساختار ویژه از ریستندگی تر بهره گرفته شود.

مراجع

- Anonymous; "World Production of Chemical Fibers", *Melliand International*; 2, 84, 2000.
- Sbrolli W.; "Nylon 6", *Man-Made Fibers Science and Technology*; Mark H. F., Atlas S. M. and Cernia E. (Eds.), II, Interscience, New York, 227, 1967.
- Siclari F., "Fundamental Aspects of Wet-Spinning Solutions"; *Man-Made Fibers Science and Technology*; Mark H. F., Atlas S. M. and Cernia E. (Eds.), I, Interscience, New York, 95, 1967.
- Termonia Y.; "Fundamentals of Polymer Coagulation" *J. Polym. Sci.*, Part B, polymer Physics, **33**, 279-88, 1995.
- Gogolewski S. and Pennings A. J.; "High-modulus Fibres of Nylon-6 by a Dry-spinning Method", *Polymer*; **26**, 1394-1400, 1985.
- Ziabicki A.; *Fundamental of Fiber Formation*; Wiley-Interscience, New York, 251, 1976.
- Prausnitz J. M., Lichtenthaler R. N. and Azevedo E. G.; *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*; 3th Ed., Prentice Hall PTR, 1999.
- Termonia Y.; "Monte Carlo Diffusion Model of Polymer Coagulation", *Phys. Rev. Lett.*; **72**, 23, 3678-81, 1994.
- Alexandrowicz Z. and Termonia Y.; "A Stochastic Theory of Non-ideal Behaviour I: Microenvironment, Chemical Potential and Transport", *Molecular Phys.*; **38**, 1, 47-64, 1976.
- Hancock T. A., White J.L. and Spruiell J. E. "Mechanism of Formation of Fluted Void Superstructures in the Coagulation of Wet Spun Fibers and Application to Membranes", *Polym. Eng. Sci.*; **20**, 17, 1126-31, 1980.
- Cohen C., Tanny G. B. and Prager S.; "Diffusion-Controlled Formation of Porous Structures in Ternary Polymer Systems", *J. Polym. Sci.*, Part B: Polymer Physics, **17**, 477-89, 1979.
- Tsay C. S. and McHagh A. J.; "Mass Transfer Modeling of Asymmetric Membrane Formation by Phase Inversion", *J. Polym. Sci.*, Part B: Polymer Physics, **28**, 1327-65, 1990.
- McHagh J. and Yilmaz L.; "The Diffusion Equations Polymer Membrane Formation in Ternary Systems", *J. Polym. Sci.*, Part B: Polymer Physics, **23**, 1271-74, 1985.
- Smook J., Vos G. J. H. and Doppert H. L.; "A Semiempiric Model for Establishing the Drawability of Solution-Spun Linear Polyamides

ملاحظه شد که عوامل متعدد و معمول مانند ترکیبات محلول حمام اعقاد و کشش هنگام نولید بر پایداری و خواص رشته‌ها بخوبی بارزی موثر است که باید در مقیاس بزرگتر و مجهزتری ارزیابی شود. برخی از تغییرات ساختاری که در ریستندگی تر می توان بوجود آورد بررسی شد.

تولید الیاف پلی آمید ۶ از راه ریستندگی تر سبب می شود که خواصی کاملاً متفاوت از نوع ریستندگی مذاب بودست آید. ساختار متخلخل و شاهمواری سطحی که از مهمترین آنهاست بشدت تحت تاثیر شرایط اعقاد محلول ریستندگی پلی آمید ۶ است. کشش پذیری این الیاف که احتمالاً در بهبود خواص آنها مؤثر است، به چگونگی انعفاد محلول ریستندگی وابسته است. فشرده‌گی ساختار که در مرحله انعفاد از طریق اسپینودال محلول ریستندگی بدست می آید میزان کشش پذیری رشته را افزایش

- and Other Flexible Chain Polymers", *J. Appl. Polym. Sci.*; **41**, 105-16, 1990.
15. Doppert H. L. and Dijk J. G. V.; "Stirring-Induced Solution Crystallization of Ultra High Molecular Weight Polyamide 6", *J. Appl. Polym. Sci.*; **36**, 1177-89, 1988.
16. Epstein M. E. and Rosenthal A. J.; "Spinning of Polyamides from Sulfuric Acid Solution", *Text. Res. J.*; **9**, 813, 1966.
17. Hancock T. A., Spruiell J. E. and White J.L.; "Wet Spinning of Aliphatic and Aromatic Polyamides", *J. Appl. Polym. Sci.*; **21**, 1227, 1977.
18. Morton W. E. and Hearle J. W. S.; *Physical Properties of Textile Fiber*; 2th Ed., The Textile Institute, Manchester, England, 1986.
19. Skoog D. A. and West D. M.; *Fundamentals of Analytical Chemistry*; 3th Ed., Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
20. Nunn D. M.; *The Dyeing of Synthetic-Polymer and Acetate Fibres*; Dyers, New York, 243, 1979.
21. Kim H. and Harget P. J.; "Glass Transition Temperature of Nylon 6-Inorganic Salt Mixtures", *J. Appl. Phys.*; **50**, 10, 6072-6, 1979.
22. Valenti B., Bianchi E., Greppi G., Tealdi A. and Ciferri A.; "Bulk Properties of Synthetic Polymer-Inorganic Salt Systems Melt Behavior of Salted Poly(caproamide)", *J. Phys. Chem.*; **77**, 3, 389-95, 1973.