

بررسی نقش عوامل مؤثر بر سنتز آزمایشگاهی الیاف پلی پارافنیلن ترفتالامید

Role of the Effective Factors on Laboratory Synthesis of Poly(*p*-phenylene terephthalamide) Fibers

مژگان میرزاظاهری، مهدی باریکاتی

پژوهشگاه پلیمر ایران

دریافت: ۱۳۹۲/۲/۲۷، پذیرش: ۱۳۹۲/۷/۲۷

چکیده

الیاف مستحکم و چترمه پلی پارافنیلن ترفتالامید موسوم به کولار دارای خواص بسیار ویژه‌ای است که در ساختن قطعات خاص مهندسی و موارد دیگر مصرف دارد. در این پژوهش، ابتدا پلی پارافنیلن ترفتالامید از واکنش پلیمرشدن تراکمی در دمای کم و با استفاده از کاتالیزور تهیه شد. سپس، اثر عوامل مختلف بر سنتز پلیمر با گرانروی درونی زیاد بررسی گردید. آن‌گاه با بدست آوردن معادله ریاضی فرایند و نتایج حاصل از آن، مقادیر بهینه این عوامل محاسبه و بر اساس این محاسبات شرایط سنتز واکنش به گونه‌ای طراحی شد تا پلیمری با گرانروی درونی مناسب که قابل تبدیل به لیف باشد سنتز شود. سپس، در مرحله ریسندگی، این الیاف با استفاده از روش ریسندگی محلول تهیه شد. نتایج حاصل از تجربه عنصری، گرماسنجی پویایی نفاذی و ویژه تصویرهای میکروسکوب الکترونی گویای تشکیل ساختار ریزلیتجه‌ای در الیاف حاصل است.

واژه‌های کلیدی: پارافنیلن ترفتالامید، پلیمرشدن تراکمی، بطور مایع، ریسندگی محلول، الیاف کولار

Key Words: p-phenylene terephthalamide, polycondensation, liquid crystal, solution spinning, kevlar fibers

مقدمه

از زمان ابداع الیاف کولار توسط خانم پروفیسور استفان گوالک (از شرکت دوپان) [۱،۲] تاکنون حدود ۳۰ سال می‌گذرد. گرچه تاکنون پژوهشگران بسیاری در دنیا برای تهیه این الیاف تلاشها و آزمایشهای زیادی انجام داده‌اند. [۱،۳] ولی به دلیل مشکل بودن فراورش این الیاف عده‌ای دیگر بر آن شدند تا در کنار اصلاح شیمیایی این پلیمر به سراغ دیگر پلیمرها هم بروند [۴-۶]. در این راستا، تحقیقات وسیعی انجام گرفت که هنوز هم ادامه دارد و در نتیجه آن پژوهشگران با استفاده از روشهای اصلاح شیمیایی، کوپلیمرشدن و پیوند زنی شیمیایی به موادی جدید با خصوصیات مشابه کولار [۷،۸] دست یافتند و سعی کردند آنها را بدلیل آسانتر بودن فراورش جایگزین کولار سازند. ولی، علی‌رغم

همه تلاشهای بعمل آمده، به این نتیجه رسیدند که کولار به دلیل شکل کاملاً کشیده‌ای که دارد بسیار متمایز از دیگر پلیمرهای مقاوم در برابر گرماسختی، در حال حاضر حتی بر آن شده‌اند که روکش صندلی هواپیماها و در آینده روکش صندلی انواع دیگر وسایل نظیر را از کولار تهیه کنند که هم سبک و هم مقاوم در برابر آتش‌سوزی است [۹].

از ابتکارانی که در زمینه ریسندگی الیاف کولار انجام گرفت، استفاده از یک جداگر هوا بوسیله حرارت بلد [۱۰،۱۱] بود، بطوری که الیاف قبل از وارد شدن به حمام انعقاد در معرض جریان هوای داغ قرار می‌گیرند. این عمل منجر به تبخیر حلال از سطح لیف می‌شود، بطوری که وقتی الیاف وارد حمام انعقاد می‌شوند، این سطح نسبتاً خشک

تجربی

مواد

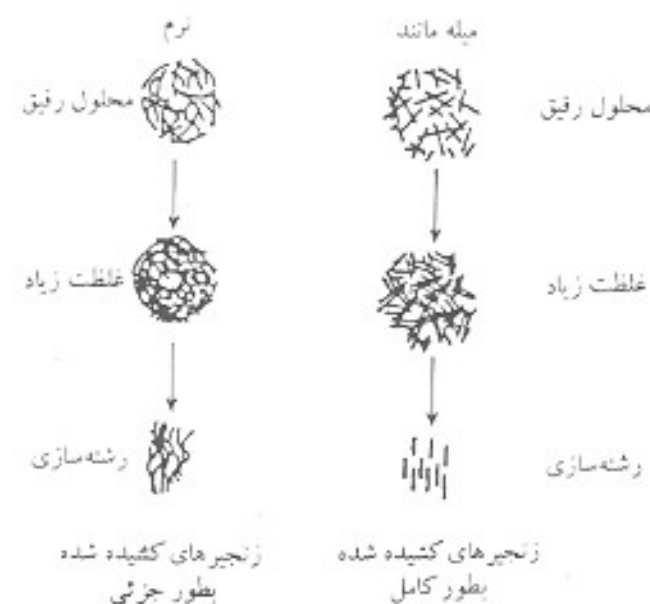
پارافینیل دی آمین و ترفتالوئیل دی کلرید در شرایط کاملاً خشک و به دور از نور نگهداری می شوند. این مواد از شرکت مرک تهیه شد. حلالهای دی متیل استایلد، دی متیل سولفوریک اسید، تتراهیدروفران، دی متیل فراماید و سولفوریک اسید از شرکت مرک و حلال N-متیل ۲-پیرولیدون از شرکت ری ایدل بدست آمد. حلال اخیر در شرایط مناسب روی الکهای مولکولی نگهداری می شود. نمکهای لیتیم کلرید و کلسیم کلرید بدون آب نیز تا ۲ ساعت قبل از شروع آزمایش در آن در دمای 140°C خشک شدند. کاتالیزور مصرف شده ۴-متیل پیریدین نیز از شرکت مرک بود.

دستگاهها

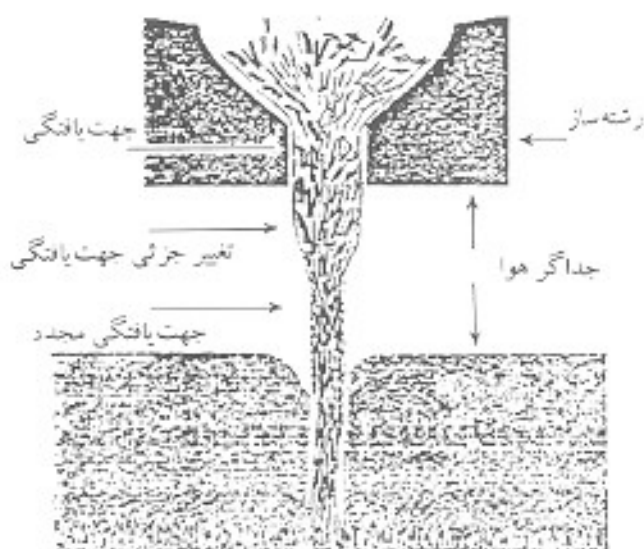
گرممانگاشت DSC-TGA با دستگاه پلیمر لآب مدل STA-۷۸۰ برداشت شد. برای اندازه گیری گرانیروی درونی از گرانیروی سنج موین مدل آبلهود استفاده شد. میکروسکوپ الکترون پویشی مورد استفاده از شرکت لیکا کمبریج مدل استریواسکن ۳۶۰ بود. تصویر نمونه ها پس از پوشش دهی با طلا در بزرگ نمایی 10 K تهیه شد. مقادیر کمی عناصر یا دستگاه تجزیه عنصری CHNO مدل ریپید هراوس معین شد.

روش

شرح مبوطی از روش سنتز پلیمر شدن تراکمی و همین طور مطالعه



شکل ۲- نمایش بلورسازی در پلیمرهای سخت زنجیر و نرم زنجیر.



شکل ۱- نمایش رشته سازی با جداگر هوا از محلول غلیظ پلی پارافینیل ترفتالامید در سولفوریک اسید.

به عنوان جداگر عمل می کند (شکل ۱) و باعث سرعت بخشیدن به شکل گیری و جامد شدن الیاف می شود و به همین جهت این روش را به عنوان روش ریستدگی تر - خشک می شناسند [۱۲-۱۰] برای تهیه محلول ریستدگی، پلیمر را به صورت پودر خشک شده زیر گاز نیتروژن خشک در سولفوریک اسید ۹۵ تا ۹۸ درصد حل می کنند. این فرایند باید تا حد امکان کوتاه و در دمای زیر 70°C انجام شود. نتایج حاصل از اندازه گیری گرانیروی درونی حاکی از این است که اگر دما بیش از حد بالا باشد، زنجیرهای پلیمر شکسته و منجر به افت شدید وزن مولکولی می شود [۱۳، ۲۰].

نکته مهم در تهیه این محلول غلظت پلیمر است. بسته به ساختار پلیمر، پلیمرها را به سه دسته سخت، نیمه سخت و نرم زنجیر تقسیم بندی می کنند. اگر برای پلیمرهای نرم زنجیر حالت تعادل ترمودینامیکی به صورت پیکربندی تا شده ماکرومولکولها باشد، برای پلیمرهای سخت زنجیر شکل یک میله نرم را دارد، در حالی که پلیمرهای نیمه سخت یک حالت پیکربندی واسطه به شکل کرم مانند دارند. مولکولهای پلیمر کولار از نوع میله مانندند [۱۰] و محلول آن خواص ویژه ای دارد و در حین عبور از روزنه های رشته ساز این مولکولهای میله مانند بطور منظم و به موازات هم قرار می گیرند و به صورت زنجیرهای کاملاً کشیده از روزنه های رشته ساز (شکل ۲) بیرون می آیند [۱۵، ۱۴].

در این پژوهش، سنتز پلیمر در دمای بین 0°C تا 15°C - با استفاده از کاتالیزور انجام شد و سپس با استفاده از سولفوریک اسید ۹۵ تا ۹۸ درصد محلول قابل ریستدگی بلور مایع تهیه و تحت شرایط مناسبی الیاف آن حاصل گردید.

جدول ۱- نتایج تجزیه گرمایی و گرانروی درونی پلیمر پلی(پارافینیل ترفتالامید) (بجز نمونه‌های ۲ و ۳ برای سایر نمونه‌ها از کاتالیزور ۷- پیکولین استفاده شده است).

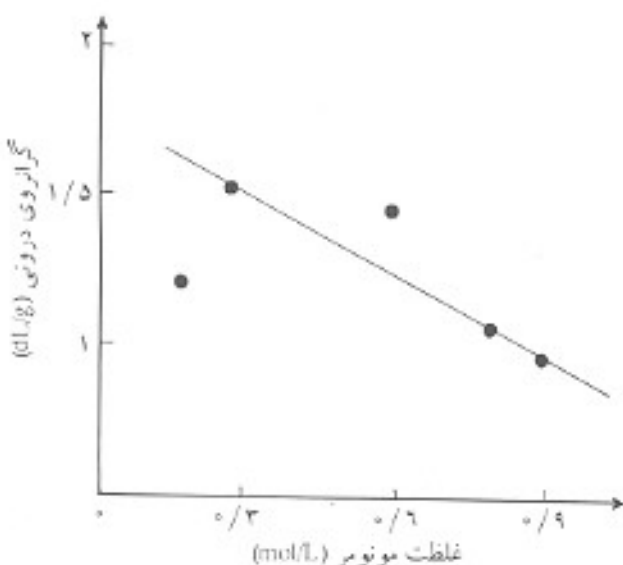
شماره نمونه‌ها	دمای واکنش (°C)	نوع حلال	نوع نمک	سرعت همزن (× ۲۸۰ rpm)	مدت همزدن (h)	بازده (%)	گرانروی درونی پلیمر (dl/g)	دمای شروع تخریب (°C)	دمای کاهش ۵۰ درصد وزن
۱	۰	DMAC	LiCl	۲	۱/۵	۸۵	۰/۲	۴۰۰	۶۰۰
۲	۰	DMAC	LiCl	۱	۲	۸۴	۰/۳۳	۴۵۰	۶۵۰
۳	-۸	NMP	CaCl _۲	۳-۴	۲	۸۵	۰/۴۹	۴۳۰	۶۲۰
۴	-۸	NMP	CaCl _۲	۵	۱/۵	۷۶	۰/۵۷	۵۰۰	۶۲۵
۵	-۸	NMP/DMAC	CaCl _۲ /LiCl	۱-۳	۱/۵	۸۲	۰/۳۵	تهیه نشد	تهیه نشد
۶	-۱۰	NMP	CaCl _۲	۳	۲	۹۳	۱/۹	۵۰۰	۶۲۰
۷	-۸	NMP	CaCl _۲	۱-۳	۰/۵	۹۵	۱/۳	۵۰۰	۶۳۰
۸	-۱۵	NMP	CaCl _۲	۲-۳	۲	۹۶	۱/۵	۴۴۰	۶۲۰

* نسبت NMP به DMAC و CaCl_۲ به LiCl به ترتیب ۱ به ۲ حجمی و وزنی است.

سنتز بدست آمد. بطورکلی، این معادله در شکل بدون بعد آن بصورت زیر است:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{111}(x_1^2 - \varphi) + b_{222}(x_2^2 - \varphi) + b_{333}(x_3^2 - \varphi) \quad (1)$$

که در آن b ها ضریبهای معادله، x ها متغیرهای مورد مطالعه در شکل بدون بعد، φ فاصله از مرکز طرح ارتوگونال تا هر نقطه روی طرح و y گرانروی درونی است که با جایگزین کردن مقادیر بدست آمده، معادله ۱ حاصل می‌شود. به دلیل محدودیت امکانات آزمایشگاهی، متغیرهای



شکل ۳- اثر غلظت مولی مونومرها بر گرانروی درونی محصول.

طیف زیرقرمز، گرمانگاشت و روش تعیین گرانروی درونی در مرجع ۱۶ آورده شده است.

نتایج

بررسی نقش عوامل مؤثر در تهیه الیاف پلی(پارافینیل ترفتالامید) با توجه به نتایج آزمایشهای انجام شده (جدول ۱) معلوم شد که عوامل زیادی چون غلظت اولیه مونومرها، نوع و درصد نمک، سرعت اضافه کردن ترفتالوئیل دی کلراید، زمان افزودن کاتالیزور، سرعت همزن، دما و شکل ظرف واکنش همگی در بدست آوردن پلیمری با وزن مولکولی مناسب دخالت دارد (جدولهای ۲ و ۳ و شکلهای ۱ تا ۳).

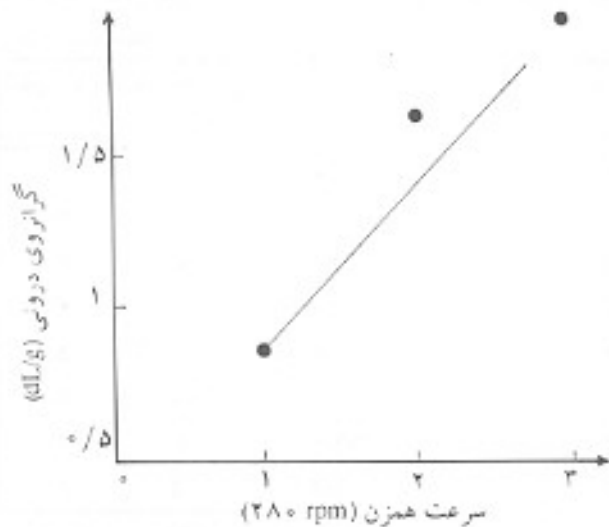
برای بدست آوردن شرایط بهینه واکنش از طرح ارتوگونال درجه دوم (second-order orthogonal design) استفاده شد و یک معادله حدسی برگشتی (estimated regression equation) برای این

جدول ۲- اثر شکل ظرف واکنش بر گرانروی درونی محصول در شرایط یکسان.

شکل ظرف واکنش	گرانروی درونی (dl/g)
بالن سه دهانه و همزن پره‌ای	۰/۲
راکتور و همزن لنگری	۰/۴

جدول ۳- اثر کاتالیزور بر گرانروی درونی محصول در شرایط یکسان.

کاتالیزور	گرانروی درونی (dl/g)
بدون کاتالیزور	۰/۴
با کاتالیزور	۱/۳

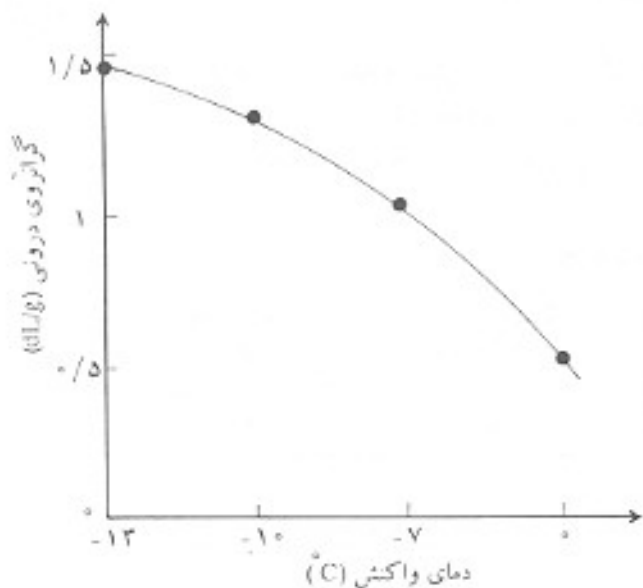


شکل ۶- اثر سرعت اختلاط بر غرانی درونی.

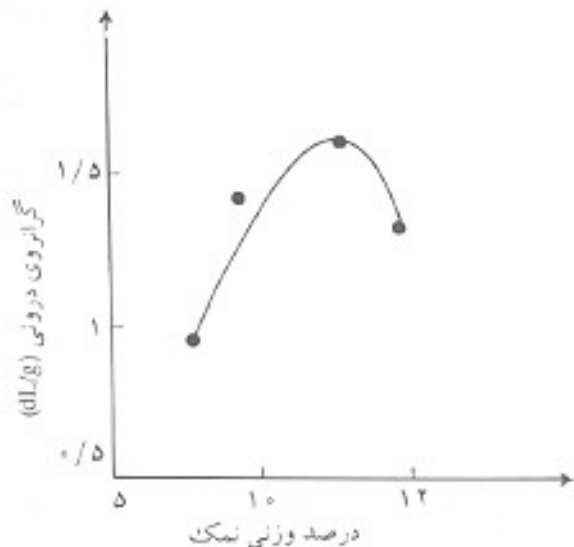
۱۵ آزمایش بود:

$$N = 2^2 + (2 \times 3) + 1 = 15 \quad (2)$$

که این آزمایشها انجام شد و غرانی درونی هر نمونه با استفاده از گراسروی - سنج موین آبلهود اندازه گیری شده و در جدول ۲ گزارش شده است. با در نظر گرفتن $\eta = 0.73$ و استفاده از معادله ها و جدولهای موجود [۲۱-۱۶] ضریبهای معادله ۱ محاسبه و معادله حدسی در شکل



شکل ۷- اثر دمای واکنش بر غرانی درونی محصول.



شکل ۴- اثر درصد نمک (در حلال NMP) بر غرانی درونی محصول.

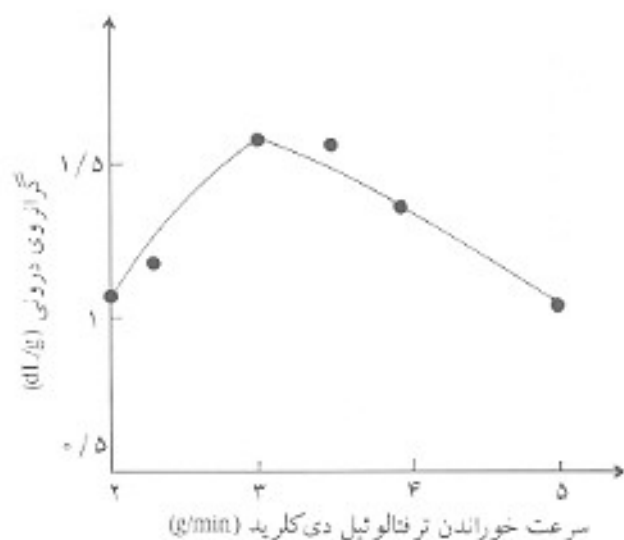
مورد بررسی در این معادله بصورت زیر در نظر گرفته شد:

X_1 : درصد مولی مونومرها (mol/L).

X_2 : درصد نمک افزوده شده.

X_3 : زمان افزودن کاتالیزور (min).

تعداد آزمایشهای لازم برای ماتریس طرح با توجه به سه متغیر $(n=3)$.



شکل ۵- اثر سرعت افزودن ترفالوئیل دی کلرید بر غرانی درونی محصول در سرعت همزن 2×280 rpm.

گرفتن سه عامل کافی نیست. بنابراین، پیشنهاد می‌شود که در ستر این پلیمر از وسایل کاملاً خودکار و مجهز برای منظور داشتن تمام عوامل مؤثر بهره‌جست تا بتوان پلیمری با وزن مولکولی هرچه بیشتر و مناسب‌تر برای تهیه لیف ستر کرد.

با گرفتن مشتق جزئی از این معادله نسبت به هر یک از متغیرها شرایط بهینه به صورت زیر معین گردید:

$$\frac{\partial y}{\partial X_1} = 0 \Rightarrow X_1 = 0.2 \text{ mol/L}$$

$$\frac{\partial y}{\partial X_2} = 0 \Rightarrow X_2 = 12/8 \%$$

$$\frac{\partial y}{\partial X_3} = 0 \Rightarrow X_3 = 7/8 \text{ min}$$

حال با در نظر گرفتن این نتایج، شرایط ستر پلیمر به گونه‌ای می‌باشد که پلیمری با گراروی درونی مناسب بدست می‌آید و سپس با استفاده از روش ریندنگی محلول و امکانات آزمایشگاهی موجود از پلیمر ستر شده، لیف تهیه شد [۲۳-۲۱].

بحث

فرایند تهیه پلیمرهای سنگین برای تهیه لیف به دلیل وجود انواع عوامل فیزیکی و شیمیایی حاکم بر آن بسیار مشکل و پیچیده است. نتایج آزمایشها نشان می‌دهد که برای تهیه محصولات با وزن مولکولی زیاد، مونومرهای اولیه با فعالیت بهینه در شرایط معین مورد نیازند. این فعالیت با انتخاب مناسب مونومر، حلال و کاتالیزور می‌تواند کنترل شود [۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۳]. حلال باید براحتی بتواند مونومرها و پلیمر حاصل را در خود حل کند، یعنی مواد واکنش دهنده را در تمام حجم پراکنده و تماس آنها را میسر سازد. حلالهای بی‌روتون نظیر HMPA، INMP در بیشتر موارد برای ستر پلی آمیدهای آروماتیک مناسب بوده‌اند. قابلیت حل کردن در مقادیر زیاد، تاثیر مونومرها از خواص سهم این حلالهاست که بر سینتیک پلیمر شدن تراکمی و جرم مولکولی پلیمر در حال تشکیل اثر دارد [۲۵، ۲۴].

- در تهیه این پلیمرهای سخت‌زنجیر دیده شده است که هرچه غلظت اولیه مونومرها کمتر باشد، گراروی درونی پلیمر حاصل بطور خطی بیشتر می‌شود (شکل ۱۳)، زیرا در این حالت احتمال وقوع واکنشهای جانبی نیز کمتر است.

- مونومر ترفتالوئیل دی‌کلرید به حالت پودر کاملاً ریز و با سرعتی آهسته به محیط خوراندن می‌شود (شکل ۵)، زیرا افزایش یکباره آن به محیط واکنش باعث افزایش سریع دمای آن منطقه و در نتیجه افت وزنی پلیمر حاصل می‌شود. بهترین سرعت خوراندن آن به محیط با در نظر

جدول ۴- مقادیر گراروی درونی اندازه‌گیری شده با گراروی سطح موین آبله‌ود برای هر آزمایش.

y	X _۲	X _۳	X _۱	N
(dl/g)	(min)	(%)	(mol/L)	
۰/۵۰	۳	۳	۰/۳	۱
۰/۴۰	۳	۳	۰/۹	۲
۱/۶۴	۳	۱۳	۰/۳	۳
۱/۰۰	۳	۱۳	۰/۹	۴
۱/۴۶	۷	۳	۰/۳	۵
۰/۴۳	۷	۳	۰/۹	۶
۱/۴۱	۷	۱۳	۰/۳	۷
۰/۶۲	۷	۱۳	۰/۹	۸
۰/۴۹	۵	۸	۰/۹۷	۹
۰/۸۰	۵	۸	۰/۳۵	۱۰
۱/۴۲	۵	۱۴/۰۸	۰/۶	۱۱
۰/۴۸	۵	۱/۹۳	۰/۶	۱۲
۱/۰۰	۷/۴۷	۸	۰/۶	۱۳
۱/۱۱	۲/۵۷	۸	۰/۶	۱۴
۱/۱۰	۵	۸	۰/۶	۱۵

بدون بعد آن به صورت زیر بدست آمد:

$$y = 1/39 - 0/27X_1 + 0/28X_2 - 0/14X_1X_2 - 0/28X_3 - 0/17X_1^2 \quad (3)$$

با جایگزین کردن مقادیر بدون بعد هر یک از متغیرها در این معادله حدسی، گراروی درونی برای هر آزمایش محاسبه شد که در جدول ۳ ارائه شده است.

برای آزمودن معادله، میانگین مربع مانده‌ها، (residual mean square، S^2_{res}) و مقدار F مدل (وارانس) محاسبه شد و مقدار F فیشر با استفاده از جدولها [۲۰-۱۷] بدست آمد:

$$S^2_{res} = 0/24$$

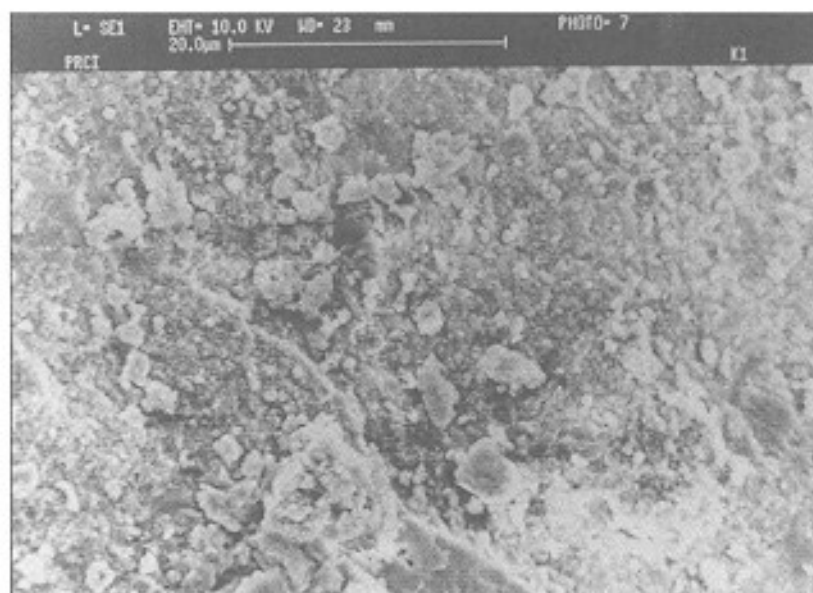
$$F_{مدل} = 60$$

$$F_{حدود} = 19/4$$

از آنجاکه مقدار F محاسبه شده بیش از مقدار بدست آمده از جدول است، بنابراین از معادله چنین برداشت می‌شود که برای مدل‌سازی این سیستم باید نقش تمام عوامل مؤثر بر ستر را بحساب آورد و تنها در نظر

جدول ۵- طرح ارتوگونال درجه ۲ با داشتن سه عامل و نتایج تجزیه واریانس (۱) تجزیه و محاسباتی.

N	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	x_9	x_{10}	x_{11}	x_{12}	x_{13}	x_{14}	x_{15}
1	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
6	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
8	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
9	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
10	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
11	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
12	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
13	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
14	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
15	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

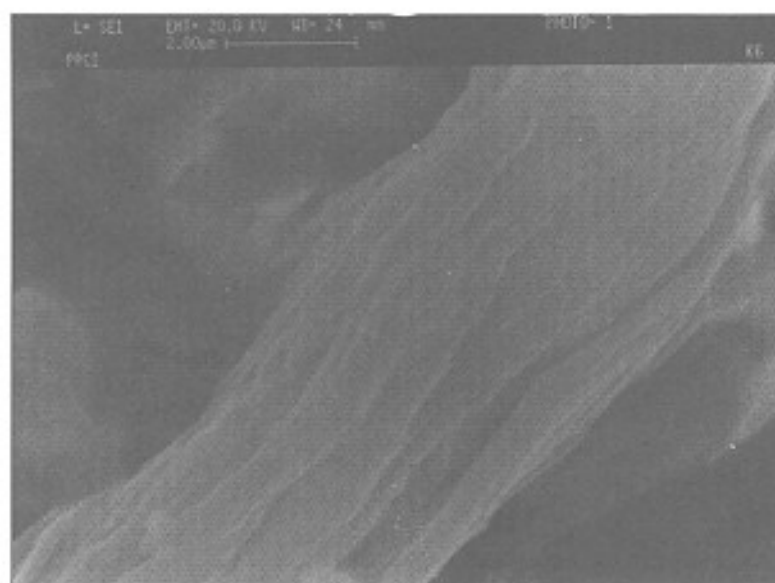


شکل ۸- تصویر SEM پلیمر سنتز شده با گرانروی درونی ۰/۲۳ dl/g.

محلول، مطابق با حلال بکار رفته می‌توان واکنش آسید دار شدن را در سیستم نمک- آمیدی طوری پیش برد که وزن مولکولی پلیمر حاصل برای تولید لیف کافی باشد. این مقدار برای نمک CaCl_2 در حلال NMP حدود ۱۰ تا ۱۳ درصد محاسبه شد (شکل ۴).

- واکنش سنتز پلی پارافینیل ترفنالا مید در حلالهای فعال علی‌رغم وجود گروههای عاملی فعال، به دلیل افزایش سریع گرانروی و زل شدن، بشدت کند می‌شود، بطوری که نمی‌توان پلیمری با وزن

گرفتن دیگر عوامل مؤثر بر واکنش حدود ۲ تا ۴ دقیقه است. - با افزایش قدرت انحلال پذیری محیط واکنش، عمر پلیمر حاصل در محلول بیشتر می‌شود که در آزمايشهای طولانی وزن مولکولی هم افزایش پیدا می‌کند. بدین منظور از نمکهای معدنی استفاده می‌شود، زیرا افزودن نمکهای LiCl , CaCl_2 به حلالهای آمیدی، عمل حل‌شوندگی را با توجه به مواد اولیه و پلیمر تشکیل شده شدت می‌بخشد. آزمايشهای انجام شده نشان می‌دهد که با انتخاب نوع و غلظت مناسب نمک در



شکل ۹- تصاویر SEM پلیمر سنتز شده با گرانروی درونی ۰/۹ dl/g.

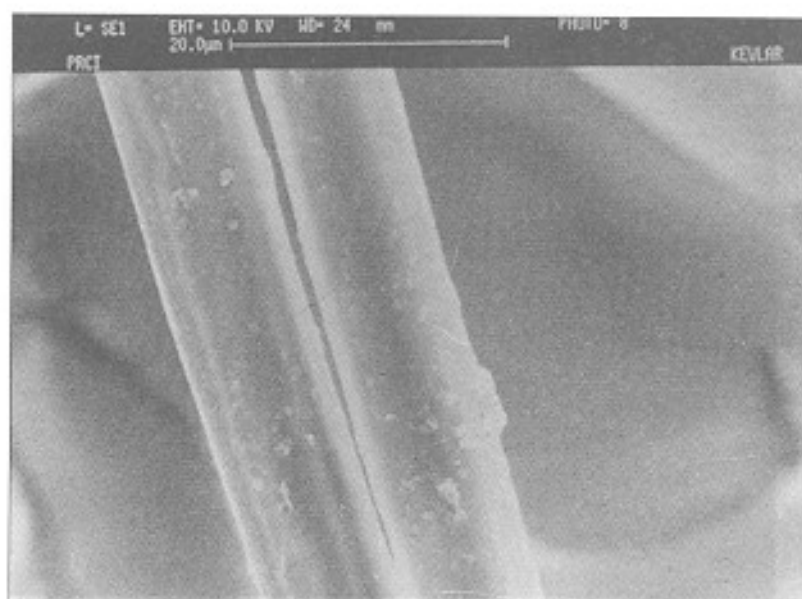


شکل ۱۰- تصویر SEM الیاف کولار ۴۹.

افزودن این کاتالیزور به محیط است، زیرا اگر بعد از زل شدن سیستم کاتالیزور به آن افزوده شود، چون قبلاً گروههای عاملی و فعال ترفالوئیل دی کلراید وارد واکنش شده اند، دیگر اثری روی افزایش جرم مولکولی پلیمر حاصل نخواهد داشت (شکل ۳). براساس آزمایشهای انجام شده این زمان حدود ۵-۸ دقیقه بعد از افزودن ترفالوئیل دی کلراید پودری شکل تخمین زده شد.

- مشاهده شده که همزدنهای جامع محیط واکنش، جرم مولکولی

مولکولی زیاد به دست آورد. مشاهده می شود که با کارگیری کاتالیزور بازی هم سرعت پلیمر شدن تراکمی و هم درجه پلیمر شدن قبل از زل شدن افزایش می یابد. زیرا، کاتالیزور بازی هم سرعت واکنش رفت پلیمر شدن تراکمی را افزایش می دهد و هم به دلیل افزایش خاصیت هسته دوستی محیط ناشی از قدرت زیاد آن، پروتون از کمپلکس واسط پارافینیل دی آمین و ترفالوئیل دی کلراید سریعتر جدا می شود که در نتیجه، تشکیل زل شتاب پیدا می کند (جدول ۳). نکته مهم زمان



شکل ۱۱- تصویر SEM الیاف تهیه شده در آزمایشگاه.

جدول ۶ - نتایج تجزیه عنصری.

نمونه تجزیه شده	درصد O	درصد H	درصد C	درصد N
۱	۲۰/۲	۴/۴	۶۶/۳	۹/۳
۲	۱۶/۸	۴/۵	۶۷/۸	۱۱/۰
۳	۱۶/۱	۴/۴	۶۸/۷	۱۱/۰
الیاف تهیه شده در آزمایشگاه	-	۴/۶	۶۵/۸	۱۰/۸
الیاف کولار ۴۹	۱۵/۷	۴/۲	۶۸/۹	۱۱/۶
مقادیر نظری	۱۳/۴۵	۴/۲	۷۰/۸	۱۱/۷۶

نتیجه گیری

برای تهیه لیاف مستحکم و چقرمه کولار، ابتدا پلیمر پلی پارافینیل ترنفلامید موسوم به کولار در دمای کم و با استفاده از کاتالیزور سنتز شد و بقیه شرایط سنتز نیز بگونه‌ای طراحی شد که از ته‌نشست پلیمر در حین سنتز [۱۶] جلوگیری بعمل آید. در نهایت، با اتصال زنجیرها به هم پلیمری با وزن مولکولی مناسب و ساختاری کاملاً خطی و کشیده بدست آمد. در مرحله بعد، محلول آن از الیاف تهیه شد که به دلیل نداشتن امکانات لازم، الیاف تهیه شده خشک و شکننده بودند. اما، تصویب‌های میکروسکوپ الکترونی تشکیل ساختار ریزلیفچه‌ای را در الیاف نشان می‌دهد.

در این پژوهش، با توجه به آزمایشهای انجام شده معلوم شد که رعایت نکات زیر الیاف بهتری را می‌توان تهیه کرد:

۱ - حلال NMP که مناسبتر از حلالهای DMAC, DMSO, DMF, THF و مخلوط آنها به نسبتهای مختلف است.

۲ - وجود نمک در حلال که باعث افزایش گرانی درونی پلیمر می‌شود. این نمک برای حلال NMP، $CaCl_2$ بدون آب در حدود ۱۳-۱۰ درصد و برای حلال DMAC، LiCl حدود ۳ درصد است.

۳ - استفاده از کاتالیزور بازی که تقریباً ۵ تا ۸ دقیقه پس از افزودن ترنفلوئیل کلرید به محیط خوراندن شود.

۴ - دمای واکنش در حدود ۱۵- تا ۲۰°C ..

۵ - سرعت زیاد اختلاط مواد که در این پژوهش تا ۹۰۰ rpm بود.

۶ - خوراندن ترنفلوئیل دی‌کلرید پودری شکل با سرعت آرام.

۷ - خالص و خشک بودن تمام مواد و وسایل بکار رفته.

۸ - شکل ظرف که باید بگونه‌ای باشد تا از جمع شدن مواد در گوشه‌ها و در نتیجه افت وزنی محصول جلوگیری شود.

۹ - شکل معادله ارتوگونال بدست آمده نشان می‌دهد که در سنتز این پلیمر باید نقش تمام عوامل مؤثر بررسی و در نظر گرفته شود که این خود مستلزم داشتن وسایل و امکانات کاملاً مجهز و خودکار است تا بتوان پلیمری با وزن مولکولی بیشتر و مناسبتر را برای تهیه الیاف سنتز کرد.

پلیمر حاصل را افزایش می‌دهد و رابطه‌ای خطی با افزایش گرانی درونی محصول دارد (شکل ۶)، زیرا از ته‌نشست محصول به صورت الیگومر جلوگیری می‌کند.

- افزایش دمای محیط واکنش باعث افت شدید وزن مولکولی می‌شود (شکل ۷). این مطلب به دلیل وقوع واکنشهای جانبی شکل تخمین زده شد.

- مشاهده شد که همزدهای جامع محیط واکنش، جرم مولکولی پلیمر حاصل را افزایش می‌دهد و رابطه‌ای خطی با افزایش گرانی درونی محصول دارد (شکل ۶)، زیرا از ته‌نشست محصول به صورت الیگومر جلوگیری می‌کند.

- افزایش دمای محیط واکنش باعث افت شدید وزن مولکولی می‌شود (شکل ۷). این مطلب به دلیل وقوع واکنشهای جانبی و غیر قابل کنترل است که در دماهای بالا احتمال آن زیاد می‌شود.

- مشاهده شد که ناخالصیهای موجود در حلال باعث کاهش قدرت حل‌کنندگی حلال و در مونومرها باعث اشتباه در سرعت خوراندن آنها می‌شود.

- همین‌طور مشاهده شد که شکل ظرف واکنش باید به گونه‌ای باشد (جدول ۲) که از تجمع مواد در گوشه‌ها و در نتیجه افت وزنی محصول جلوگیری شود.

شکل ۸ تصویر SEM پلیمر سنتز شده کولار با گرانی درونی ۰/۳۳ dl/g است، در حالی که شکل ۹ مربوط به پلیمری با گرانی درونی ۱/۹ dl/g است. از مقایسه دو شکل مشاهده می‌شود که ذرات از حالت کروی و پراکنده بصورت میله‌های کشیده درآمده و حالت لیفی به خود گرفته‌اند، یعنی با افزایش گرانی درونی یا به عبارتی وزن مولکولی، زنجیرها به دنبال هم و به موازات هم ردیف شده‌اند و در [۲۶، ۲۷] مرحله ریسندهایی قابلیت تبدیل به الیاف را دارند.

شکل ۱۰ ساختار ریزلیفچه‌ای الیاف کولار ۴۹ و شکل ۱۱ ساختار الیاف تهیه شده در آزمایشگاه را نشان می‌دهد.

در روش تجزیه عنصری به وسیله دستگاه CHN-O، پودر پلیمر سنتز شده و الیاف تهیه شده از آن و همچنین الیاف کولار ۴۹ آزمایش شده که نتایج در جدول ۶ ارائه شده است.

۱۶- میرزاطهاری مژگان، باریکانی مهدی، ستر پلی (پارافینیل ترفالامید) جهت تهیه ابر الیاف کولار، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال دهم، شماره سوم، پاییز ۱۳۷۶.

- 17 Hogg R.V.; *Engineering Statistics*; McMillan, USA, 1989.
- 18 Walpole R.E.; *Probability and Statistics for Engineers and Scientists*; McMillan, USA, 1993.
- 19 Akhnazarova S.; *Experiment of Optimization in Chemistry and Chemical Engineering*; Mir, Moscow, 1982.
- 20 Bauner E.L.; *A Statistical Manual for Chemist*; Academic, USA, 1971.
- 21 Kelker H. and Hatz R.; *Handbook of Liquid Crystals*; Verlag Chemie, Germany, 1980.
- 22 Ward I.M.; *Structure and Properties of Oriented Polymers*; Applied Science, London, 1975.
- 23 Wang S.; *Polymer*, **37**, 19, 4397-4402, 1996.
- 24 *Handbook of Polymer Synthesis*; Kricheldorf H.R. (Ed.); B, Marcel Dekker, USA, 1992.
- 25 Ibid, Pt. A.
- 26 Lewin M.; *Polymers for Advanced Technologies*; VCH, Germany, 1987.
- 27 Baer E. and Moot A.; *High Performance Polymers*; Hanser, Germany, 1991.

- 1 Allen G.; *Comprehensive Polymer Science*; **5**, Pergamon, U.K., 1989.
- 2 *Handbook of Fibre Science and Technology*; Lewin M. and Preston J. (Eds.), Marcel Dekker, USA, **3**, A, 1985.
- 3 Fitzgerald J.A.; U.S. Pat. 3, 850, 888; Dupont, 1974.
- 4 *Handbook of Fibre Science and Technology*; Lewin M. and Preston J. (Eds.), Marcel Dekker USA, **3**, B, 1989.
- 5 Yang C.P.; *J.Polym.Sci., Polym.Chem.*; **34**, 3, 341-8, Feb. 1996.
- 6 Krema R.; *Non Woven Textile*; SNTL, Manchester, 1967.
- 7 Yamada K.; *J.Appl.Polym.Sci.*; **60**, 11, 1847-53, 13th June 1996
- 8 Abis L.; *Macromolecules*; **28**, 17, 8699-705, 14th Aug 1995.
- 9 Vigo T.L.; *High-Tech Fibrous Material*; ACS, 1991.
- 10 *Strong Fibres*; Watt W. and Perov B.V. (Eds.); Elsevier, Netherland, 1988.
- 11 Bunsell A.R.; *Fibre Reinforcements for Composite Material*; Elsevier, Netherland, 1988.
- 12 Blades; V.S. Pat., 3,869, 429; Dupont, 1973.
- 13 Kwolek S.L.; U.S. Pat., 3,063,966; Dupont, 1962.
- 14 SRI International, Report No. 85; *Poly(p-phenylene terephthalamide) Yarn Manufacture*; Dupont, 1993.
- ۱۵- باریکانی مهدی، داستان کولار، انتشارات پژوهشگاه پلیمر ایران، سال ۱۳۷۴.