

بررسی ساختار پلی اتیلن بسیار سنگین (UHMWPE) و اثر پارامترهای ژل ریسی روی ساختار الیاف تولیدی

Gel Spinning of UHMWPE: Effect of Processing Parameters and Raw Materials on Fiber Structure

همایون معدل^{۱*}، محسن سعیدی انارکی^۱، رویا عامری^۲

۱- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۱۵/۱۴۳

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۱۵۱۷۵/۴۴۱۳

دریافت: ۸۳/۵/۲۴، پذیرش: ۸۳/۱۰/۲۲

چکیده

خواص الیاف پلی اتیلن با کارایی زیاد همچون مدول و استحکام کششی بسیار خوب به دلیل نوع ساختار بلوری ناشی از آرایش یافتگی و کشیدگی کامل زنجیرهای پلی اتیلن بسیار سنگین است. در این پژوهش، برای تولید الیاف پلی اتیلن، ابتدا نوع تجاری آن تجزیه و شناسایی و مجموعه‌ای از آزمایشهای هدفمند روی الیاف تجاری انجام و مشخصات فیزیکی و شیمیایی الیاف تجاری مانند وزن مولکولی، نوع بلورینگی و ساختار شیمیایی بررسی شد. در مرحله بعد به کمک نتایج بدست آمده از آزمایشهای شناسایی و منابع اطلاعاتی موجود، این الیاف در مقیاس آزمایشگاهی تولید شدند. نتایج نشان داد که ساختار بلوری الیاف پلی اتیلن تجاری فقط از نوع راست گوشه است. دمای ذوب الیاف تجاری $152/8^{\circ}\text{C}$ و ساختار این الیاف بیش از ۹۰ درصد بلوری است. ساختار بلوری الیاف تولیدی در این پژوهش نیز از نوع راست گوشه بوده و ۷۴ درصد آن به شکل بلور است. مدول الیاف تولیدی با نسبت کشش ۵۰، برابر با ۸۷ درصد مدول الیاف Spectra۹۰۰ با دنیر ۱۲۰۰ و استحکام کششی این الیاف ۷۴ درصد استحکام کششی الیاف Spectra۹۰۰ با دنیر ۱۴۰۰ است. همچنین، دمای ذوب الیاف پلی اتیلن تولیدی $148/4^{\circ}\text{C}$ است.

واژه‌های کلیدی

الیاف پلی اتیلن، پلی اتیلن با وزن مولکولی خیلی زیاد، کشش گرم، پراش پرتو ایکس، جهت یابی

مقدمه

الیافی با خواص مکانیکی خوب تولید کرد [۱-۶]. الیاف پلی اتیلن با کارایی زیاد به وسیله دو شرکت DSM هلند و Allied Signal ایالات متحده آمریکا به شکل تجاری به بازار عرضه می‌شود. الیاف پلی اتیلن بسیار سنگین به دلیل آرایش یافتگی و کشیدگی کامل زنجیرهای

پلی اتیلن با وزن مولکولی چند صد هزار به عنوان پلیمری تجاری با کاربری عمومی و ارزان قیمت شناخته شده است، به همین دلیل از آن در مصارفی که نیاز به خواص مکانیکی ویژه نیست استفاده می‌شود. طی فرایندی مناسب می‌توان از پلی اتیلن بسیار سنگین،

Key Words

Polyethylene fibers, UHMWPE, hot drawing, X-ray diffraction, orientation

جدول ۱ مشخصات الیاف Spectra ۹۰۰ و Spectra ۱۰۰۰ مورد استفاده در این پژوهش.

الیاف Spectra ۹۰۰	الیاف Spectra ۱۰۰۰	مشخصه
۱۲۰۰	۶۵۰	وزن واحد طول (den)
۲/۵۷	۳/۰۸	استحکام کششی (GPa)
۷۳	۱۰۱	مدول (GPa)
۳/۹	۳/۳	کرنش در نقطه شکست (%)

شکل فیلم نازک و از روش پرس گرم تهیه شد. تهیه نمونه برای دستگاه X-ray، با پیچیدن کاملاً منظم الیاف روی صفحه‌ای کاملاً بی شکل از پلی متیل متاکریلات به ابعاد $2 \times 2 \text{ cm}^2$ انجام گرفت.

فرایند ریسندگی در غلظت‌های مختلف از UHMWPE انجام و اثر غلظت بر فرایند ریسندگی و خواص نهایی بررسی شد. بدین منظور محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف از UHMWPE در حلال‌های با دمای جوش بالا مانند پارافین مایع و دکالین تهیه شد و سپس این محلول‌ها به محفظه نخ ریس منتقل و با اعمال فشار گاز نیتروژن فرایند ریسندگی انجام شد. لیف پس از خروج از نخ ریس وارد آب 30°C شد. پس از وارد شدن لیف در آب، مقداری از حلال با دمای جوش بالا به واسطه کاهش دما از لیف خارج و به شکل فازی غیرقابل امتزاج در آب نمایان می‌شود. فرایند استخراج با حلال دارای دمای جوش پایین برای

مولکولی دارای خواصی چون مدول زیاد هستند. با اعمال کشش روی الیاف تهیه شده از روش ژل رینی، می‌توان به نسبت‌های کشش بسیار زیاد (۲۰۰-۵۰ برابر) دست یافت [۷-۱۰]. نسبت‌های کشش زیاد برای دست‌یابی به مولکول‌های پلی اتیلن کاملاً کشیده و آرایش یافته ضروری است. خواص مکانیکی در جهت لیف متناسب با افزایش نسبت کشش به طور پیوسته افزایش می‌یابد تا اینکه در نسبت‌های کشش بیش از ۳۰ برابر، لیفی با مدول و استحکام کششی بسیار زیاد بدست می‌آید. (استحکام کششی بیش از ۳ GPa و مدول کششی بیش از ۱۵۰ GPa) [۷-۹]. خواص مکانیکی عالی زمانی بدست می‌آید که کشیدگی و آرایش یافتگی کامل زنجیرهای مولکولی پلیمر در جهت الیاف حاصل شود و از به وجود آمدن شبه بلورها و ساختار بلوری شیش کباب و لایه‌ای جلوگیری شود.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از الیاف تجاری Spectra ۹۰۰ و Spectra ۱۰۰۰ ساخت شرکت Honey Well استفاده شد. مشخصات این الیاف در جدول ۱ ارائه شده است. پودر UHMWPE از شرکت Evergrow Resources Baaf Beijing تهیه شد. همچنین، حلال‌های پارافین مایع و جامد صنعتی، دکالین و تولوئن ساخت شرکت مرک بکار رفت.

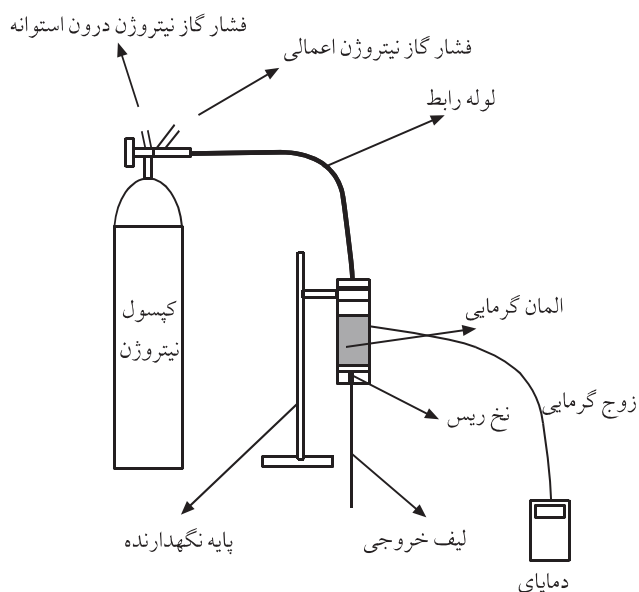
دستگاهها

در این پژوهش، از دستگاه پراش سنج MPD-Xpert ساخت شرکت Philips، دستگاه طیف‌سنجی زیرقرمز انتقال فوریه (FTIR) مدل FTS-۷ ساخت شرکت BIO-RAD و دستگاه تجزیه گرمایی تفاضلی (DTA) ساخت STA از نوع PL-STA ۱۵۰۰ استفاده شد.

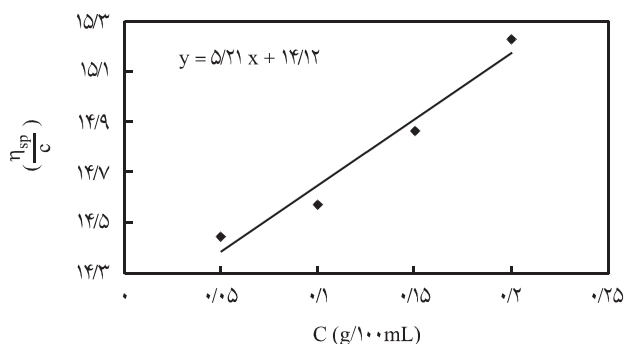
همچنین از دستگاه میکروسکوپ الکترون پویشی از نوع XL-۳۰ ساخت شرکت Philips با محدوده بزرگنمایی ۱۵۰۰/۰۰۰ و برای تعیین وزن مولکولی (\bar{M}_v) از گرانروی سنج آبلهود شماره ۱ استفاده شد. برای انجام آزمایش کشش روی الیاف تولید شده از دستگاه آزمایش Tensile Test مدل BZ ۲/۵/TH ۱S ساخت شرکت زوئیک استفاده شد. نمای دستگاه ریسندگی مورد استفاده در شکل ۱ ارائه شده است. فرایند کشش گرم به کمک دستگاه آزمایش کشش مجهز به محفظه تنظیم دما انجام شد.

روشها

نمونه مورد استفاده برای آزمایش طیف‌سنجی زیرقرمز انتقال فوریه به



شکل ۱ نمای دستگاه ریسندگی الیاف پلی اتیلن مورد استفاده در این پژوهش.



شکل ۲ نمودار تغییرات (η_{sp} / C) برحسب غلظت برای الیاف Spectra 1000.

ریسندگی و کشش گرم پلی اتیلن، حداقل وزن مولکولی UHMWPE مورد نیاز به عنوان ماده اولیه معین می شود. حلال مورد استفاده دکالین و دمای آزمایش 135°C بود [۱۲]. زمان عبور محلول در غلظت‌های مختلف اندازه گیری شد و پس از محاسبه (η_{sp} / C) ، نمودار تغییرات بر حسب غلظت رسم شده، با بدست آوردن عرض از مبدأ خط حاصل (میزان (η_{sp} / C) در غلظت صفر)، گرانیوی ذاتی $[\eta]$ معین شد (شکل ۲). در این شکل، C غلظت محلول پلی اتیلن در حلال دکالین بر حسب گرم پلی اتیلن در ۱۰۰ mL محلول و η_{sp} گرانیوی ویژه است. وزن مولکولی گرانیوی (\bar{M}_v) الیاف تجاری Spectra 1000، ۲ میلیون، پودر تجاری UHMWPE ۳/۷ میلیون و الیاف تولید شده پس از فرایند ریسندگی ۲/۷ میلیون بدست آمد (جدول ۲).

کاهش وزن مولکولی بر اثر فرایند ریسندگی بررسی شد. مقدار کاهش وزن مولکولی طی یک مرحله فرایند برابر با ۲۷ درصد بود.

تجزیه گرمایی تفاضلی (DTA)

با بررسی دمای ذوب الیاف تجاری به کمک دستگاه DTA و مقایسه آن

خارج سازی حلال دارای دمای جوش بالا استفاده می شود. در این روش لیف دارای حلال با دمای جوش بالا به مدت ۲۴ h در ظرف محتوی حلال با دمای جوش پایین مثل تولون یا هگزان قرار می گیرد. حلال با دمای جوش پایین در لیف در شرایط تهویه و در دمای محیط تبخیر می شود. روی لیف تولیدی فرایند کشش در چند مرحله اعمال می شود. فرایند کشش در دمای $90-120^{\circ}\text{C}$ و سرعت کشش 0.5mm/s انجام می گیرد. نسبت کشش در هر مرحله در فرایند کشش گرم از تقسیم طول لیف کشیده شده به طول اولیه محاسبه می شود.

نتایج و بحث

در این پژوهش، الیاف پلی اتیلن تجاری و ماده اولیه پودر پلی اتیلن تجزیه و شناسایی و الیاف پلی اتیلن از پودر UHMWPE تولید شد.

تعیین وزن مولکولی

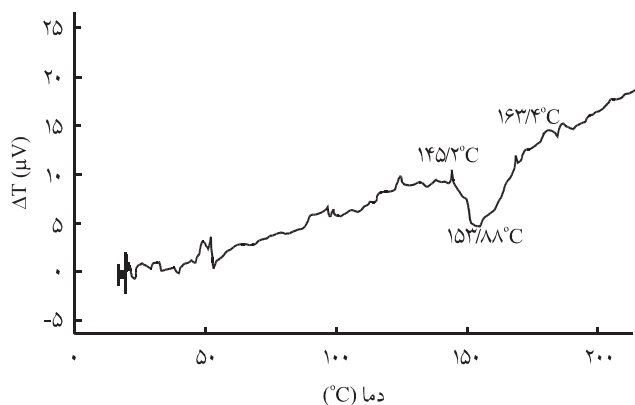
وزن مولکولی الیاف پلی اتیلن تجاری با استفاده از روش گرانیوی سنجی آبلهود معین شد تا وزن مولکولی مناسب برای تولید الیاف بدست آید. این مشخصه یکی از پارامترهای مهم برای تولید الیاف با خواص مکانیکی مطلوب است. در مقالات به وزن مولکولی حداقل ۱/۵ میلیون برای تولید الیاف با خواص مکانیکی مناسب اشاره شده است [۸،۹].

مولکولهای با وزن مولکولی کم در فرایند کشش به مقدار کمتری نسبت به مولکولهای با وزن مولکولی زیاد آرایش می یابند و سبب به وجود آمدن ساختار نامطلوب بلوری از نوع شیش کباب و هسته گذاری از نوع جهت دار روی بستر بلوری لیفی آرایش یافته (epitaxy) خواهند شد [۱۱]. با در نظر گرفتن کاهش وزن مولکولی در حین فرایندهای

جدول ۲ وزن مولکولی گرانیوی الیاف پلی اتیلن تجاری، پودر UHMWPE و الیاف تولیدی.

$\bar{M}_v \times 10^{-6}$	عرض از مبدأ* $[\eta]$	شیب*	(η_{sp} / C) در غلظت‌های مختلف $(\text{g}/100\text{mL})^{-1}$				غلظت $(\text{g}/100\text{mL})$
			۰/۲	۰/۱۵	۰/۱	۰/۰۵	
۲	۱۴/۱۲	۵/۲۱	۱۵/۲۲	۱۴/۸۶	۱۴/۵۷	۱۴/۴۴	الیاف تجاری Spectra 1000 پودر UHMWPE الیاف تولیدی
۳/۷	۲۲/۰۴	۵/۰۲	۲۲/۹۶	۲۲/۸۸	۲۲/۵۹	۲۲/۲۲	
۲/۷	۱۷/۲۸	۴/۵۳	۱۷/۱۵	۱۷/۰۷	۱۷/۶۵	۱۷/۵۳	

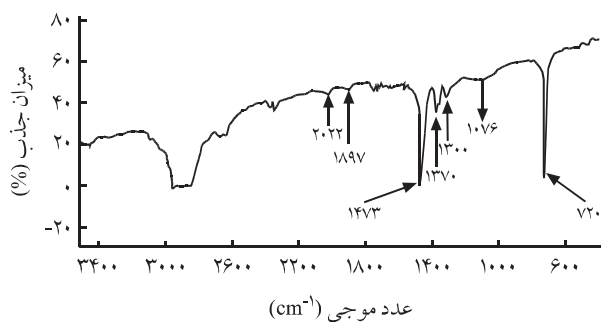
* شیب و عرض از مبدأ خط حاصل از تغییرات (η_{sp} / C) برحسب غلظت (C).



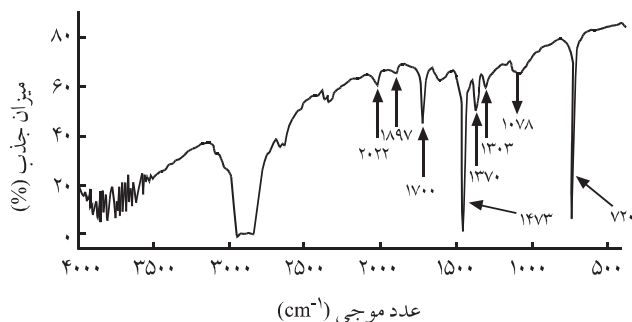
شکل ۳ نمودار تجزیه گرمایی پوششی الیاف Spectra ۱۰۰۰.

خزش زیاد یکی از معایب الیاف پلی اتیلن است، سعی می شود با استفاده از شاخه های جانبی کوچک در ساختار مولکولی، این نقص کاهش یابد. این شاخه های جانبی در خارج از ساختار بلوری آرایش یافته قرار می گیرند و سبب مقاومت در برابر لیز خوردن ساختارهای بلوری جهت گیری شده روی یکدیگر می شوند [۲].

در طیف سنجی زیرقرمز نوارهای مربوط به نواحی بی شکل و بلوری نیز بررسی شد. یکی از کاربردهای FTIR تعیین مقدار بلورینگی در



(الف)



(ب)

شکل ۴ طیف زیر قرمز انتقال فوریه: (الف) الیاف تجاری Spectra ۱۰۰۰ و (ب) پودر UHMWPE.

با دمای ذوب نمونه الیاف پس از افزایش دمای الیاف به بالای دمای ذوب (از بین رفتن آرایش یافتگی) مشاهده شد که جهت گیری سبب افزایش دمای ذوب الیاف نسبت به ماده اولیه آرایش نیافته می شود و دمای ذوب الیاف جهت گیری شده را می توان به عنوان معیاری برای تعیین مقدار جهت گیری در نظر گرفت [۱۳]. در این پژوهش، دمای ذوب الیاف تجاری Spectra ۱۰۰۰ برابر با ۱۵۳/۸°C بدست آمد و پس از مرحله ذوب و سرد شدن، دمای ذوب الیاف تجاری به ۱۴۴°C کاهش یافت که این کاهش به دلیل از بین رفتن آرایش یافتگی، تغییر درصد و نوع ساختار بلوری الیاف است.

دمای ذوب پودر تجاری UHMWPE، ۱۴۵/۳°C و دمای ذوب الیاف تولید شده در این پژوهش ۱۴۸/۴°C است (جدول ۳). افزایش دمای ذوب الیاف تولید شده در این پژوهش نسبت به پودر پلی اتیلن مورد استفاده نشان دهنده جهت گیری در الیاف تولیدی نسبت به ماده اولیه UHMWPE مورد استفاده است. نمودار تجزیه گرمایی تفاضلی الیاف Spectra ۱۰۰۰ در شکل ۳ ارائه شده است [۱۳].

طیف سنجی زیرقرمز انتقال فوریه FTIR

با استفاده از طیف سنجی زیرقرمز انتقال فوریه، ساختار شیمیایی الیاف و پودر UHMWPE مقایسه و بررسی شد. برای تهیه الیاف پلی اتیلن با آرایش یافتگی زیاد لازم است که از پلی اتیلن خطی با کمترین میزان شاخه های جانبی استفاده شود. با استفاده از طیف سنجی زیرقرمز انتقال فوریه مشاهده شد (شکل ۴) که پلی اتیلن مورد استفاده در ساخت الیاف UHMWPE تجاری در عده های موجی ۲۰۲۲ و ۱۳۷۰ cm⁻¹ دارای مقدار کمی شاخه های جانبی کوچک شامل گروه های متیل است. نوارهای جذب مربوط به شاخه های جانبی با نواری مشابه در هر نمونه مقایسه شد و نسبت جذب در الیاف پلی اتیلن ۱/۱ و در پودر UHMWPE برابر با ۱/۱ بدست آمد.

میزان نسبت های جذب در دو نمونه تقریباً یکسان است که بیانگر برابری مقدار شاخه های جانبی در دو نمونه است. با توجه به اینکه

جدول ۳ دمای ذوب الیاف پلی اتیلن تجاری، پودر UHMWPE و الیاف تولید شده.

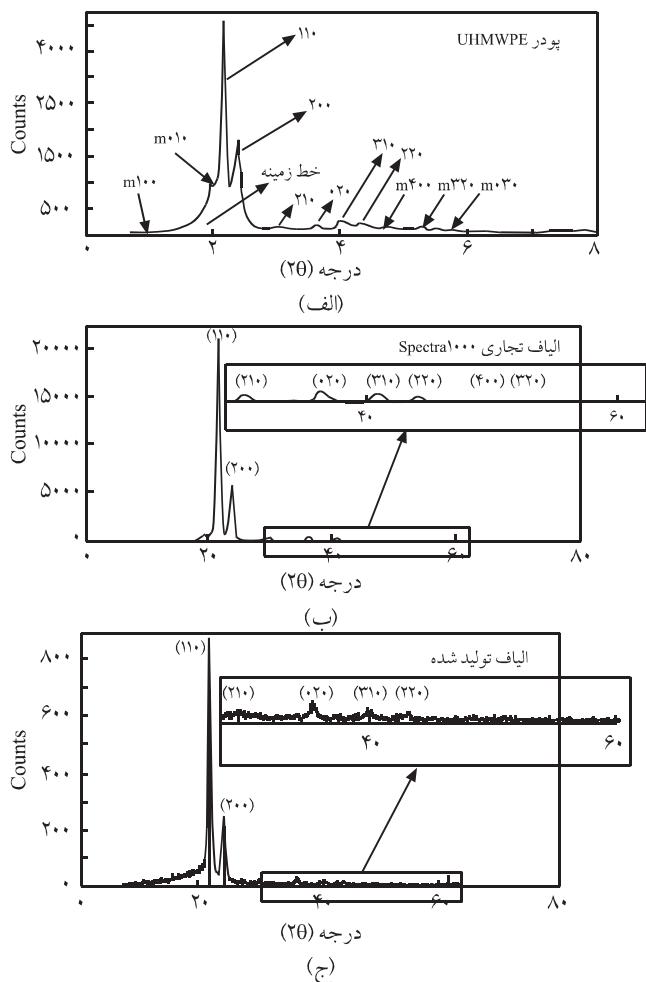
نمونه	دمای ذوب (°C)
الیاف تجاری	۱۵۳/۸
الیاف تجاری پس از افزایش دما بیشتر از دمای ذوب	۱۴۴
پودر UHMWPE	۱۴۵/۳
الیاف تولید شده	۱۴۸/۴

پایدار کننده از لیف تولیدی است.

پراش پرتو X

با آزمایش پراش پرتو X الیاف تجاری، ساختار بلوری این الیاف مطالعه شد. ساختار بلوری مشاهده شده در الیاف پلی اتیلن تجاری، ساختار بلوری راست گوشه (orthorhombic) است (شکل ۵). در این ساختار بلوری، $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ و $a \neq b \neq c$ است. ساختار بلوری پودر UHMWPE ترکیبی از ساختار بلوری راست گوشه و تک شیب (monoclinic)، $\beta \neq 90^\circ$ و $\alpha = \gamma = 90^\circ$ و $a \neq b \neq c$ است. در الیاف پلی اتیلن با افزایش آرایش یافتگی ساختار بلوری تک شیب حذف می شود [۱۵-۱۹].

با مقایسه نمودارهای پراش پرتو X الیاف تولید شده در این پژوهش با الیاف تجاری و پودر UHMWPE مشاهده شد که در ساختار بلوری لیف تولید شده فقط ساختار بلوری راست گوشه مشاهده می شود و



شکل ۵ نمودار پراش پرتو X: (الف) پودر UHMWPE، (ب) الیاف Spectra 1000 و (ج) الیاف تولید شده.

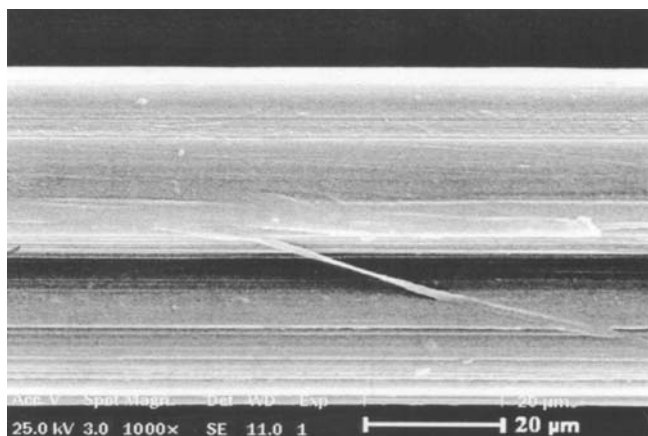
است. پژوهشگران رابطه ای خطی بین اندازه نوار مشاهده شده در عدد موجی 1897 cm^{-1} و مقدار بلورینگی بدست آمده از روش X-ray در پلی اتیلن بدست آوردند [۱۴]. نتایج بدست آمده از این نوار نسبت به ساختار شیمیایی پلی اتیلن مورد بررسی مثل شاخه های جانبی یا پیوندهای عرضی بسیار حساس است [۱۴]. این نوار به منظور مقایسه مقدار بلورینگی در دو نمونه پلی اتیلن مناسب است. با توجه به اینکه نمونه الیاف پلی اتیلن و پودر پلی اتیلن مورد استفاده در دستگاه FTIR به شکل فیلم بوده و از راه پرس گرم تهیه شده است جهت گیری در نمونه تهیه شده از الیاف کاملاً از بین رفته است و مقدار بلورینگی در نمونه الیاف با توجه به مرحله ذوب شدن و بلورینگی مجدد، بیانگر میزان دقیق بلورینگی در الیاف پلی اتیلن نیست. در این صورت مشاهده می شود مقدار بلورینگی در دو نمونه تهیه شده از الیاف پلی اتیلن تجاری و پودر پلی اتیلن یکسان است.

جذب مربوط به عدد موجی 1303 cm^{-1} مربوط به نواحی بی شکل در پلی اتیلن است. در جدول ۴ مشخصات نوارهای مشاهده شده در نمودار FTIR الیاف و ماده اولیه (شکل ۴) ارائه شده است [۱۲].

با مقایسه طیف FTIR الیاف تجاری مورد استفاده در این پژوهش و پودر UHMWPE با طیف استاندارد پلی اتیلن، هیچ نوار اضافی مربوط به ماده شیمیایی دیگر مثل حلال یا پایدار کننده و ضد اکسنده مشاهده نشد. این موضوع نشان دهنده جداسازی کامل حلالها و

جدول ۴ مشخصات نوارهای مشاهده شده در نمودار FTIR الیاف پلی اتیلن تجاری [۱۲].

مشخصات	عدد موجی (cm^{-1})
ارتعاشات کششی پیوندهای C-H	۲۸۰۰-۳۲۰۰
ارتعاشات کششی گروههای جانبی کوچک مانند گروه متیل	۲۰۲۲
جذب مربوط به مناطق بلوری	۱۸۹۷
گروه کربونیل، اکسایش نمونه	۱۷۰۰
ارتعاشات خمشی C-H	۱۴۷۳
ارتعاشات خمشی گروههای جانبی کوچک مانند گروه متیل	۱۳۷۰
جذب مربوط به مناطق بی شکل	۱۳۰۳
ارتعاشات کششی پیوند C-C	۱۰۷۸
ارتعاش مربوط به گروه CH_2 در خارج از سل واحد	۷۲۰



شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترون پوششی الیاف تجاری Spectra ۱۰۰۰ با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر.

خارجی به وسیله نیتروژن انجام شد. در غلظت ۳ درصد وزنی و دمای 150°C الیافی پیوسته و یکنواخت تولید شد. با افزایش دمای ریسندگی پدیده تورم حدیده سبب افزایش قابل توجه قطر لیف شده، محصول غیر یکنواخت می شود و کاهش دما سبب افزایش شدید گرانیروی و مسدود شدن نخ ریس می شود. اثر افزایش غلظت همانند اثر کاهش دما و اثر کاهش غلظت شبیه اثر افزایش دماست. پس از تعیین شرایط مناسب غلظت و دما، (محلول ۳ درصد وزنی و دمای 150°C) ژل ریزی در فشار ثابت ۱ bar و محلول ۳ درصد وزنی UHMWPE در حلال پارافین و دمای 150°C انجام شد. لیف تولیدی در این شرایط وارد حمام آب 30°C شده و سپس جمع آوری شد. فاصله نخ ریس تا حمام آب ۱۰ cm، قطر روزن نخ ریس ۷۵ mm و سرعت ریسندگی در حدود ۴ cm/s بود. در حین ریسندگی کشش خارجی بر لیف اعمال نشد. حلال با دمای جوش بالا به کمک روش استخراج از لیف خارج شد. در این مرحله الیاف تولیدی به مدت ۲۴ h در تولوئن در دمای محیط قرار گرفت و پس از این مدت تولوئن موجود در لیف در شرایط تهویه تبخیر شد و لیف تولیدی در فرایند کشش گرم قرار گرفت. فرایند کشش گرم به وسیله دستگاه کشش مجهز به محفظه کنترل دما و در دو مرحله انجام شد.

فرایند کشش گرم در دمای 90°C ، با فاصله فکهای برابر با ۴ cm و سرعت ۰/۵ mm/s انجام شد. نسبتهای کشش در هر مرحله و نسبت کشش نهایی در جدول ۶ و خواص مکانیکی الیاف تولیدی در جدول ۷ ارائه شده است.

با انحلال پلی اتیلن بسیار سنگین در حلال پارافین مایع تا حد زیادی گره خوردگیهای مولکولی در زنجیرهای پلی اتیلن (نسبت به حالت مذاب) کاهش می یابد که در این حالت شرایط لازم برای آرایش یافتگی

نوارهای مربوط به ساختار بلوری تک شیب در الیاف تولیدی ناپدید شده اند. این موضوع نشان دهنده اثر روش تولید و آرایش یافتگی بر ساختار بلوری و رابطه کشش الیاف با نوع ساختار بلوری است. در شکل ۵، طیف مربوط به پراش پرتو X از ساختار بلوری تک شیب و راست گوشه در الیاف تجاری، ماده اولیه UHMWPE و الیاف بدست آمده ارائه شده است. ساختار بلوری تک شیب با حرف m مشخص شده است.

مقدار درصد بلورینگی نسبی در الیاف تجاری، ماده اولیه UHMWPE و لیف تولید شده از سطح زیر نمودار پراش پرتو X محاسبه و در جدول ۵ ارائه شده است. مقدار بلورینگی در الیاف Spectra ۱۰۰۰ برابر با ۹۰ درصد، الیاف Spectra ۹۰۰ برابر با ۹۳ درصد، پودر UHMWPE برابر با ۶۶ درصد و الیاف تولید شده برابر با ۷۴ درصد است.

میکروسکوپ الکترون پوششی (SEM)

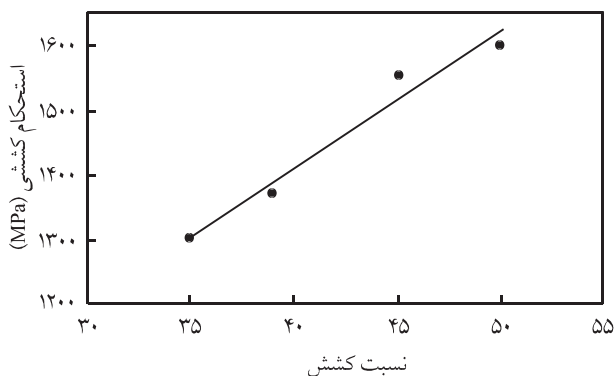
با بررسی الیاف پلی اتیلن تجاری به وسیله میکروسکوپ الکترون پوششی ساختار لیفچه ای الیاف مشاهده شد. (شکل ۶). این ساختار در الیاف پلی اتیلن در مقیاس میکروسکوپی، افزایش استحکام کششی و مدول در جهت طول و کاهش قابل توجه استحکام در جهت عرض را به همراه دارد [۵].

فرایند تولید الیاف پلی اتیلن

در این پژوهش، به منظور تولید الیاف UHMWPE از فرایند ژل ریزی استفاده شد. دستگاه مورد استفاده در این فرایند در شکل ۱ ارائه شده است. فرایند ریسندگی در محدوده دمایی $150-190^{\circ}\text{C}$ و ژلهایی با غلظت ۵-۲ درصد وزنی از UHMWPE در حلال پارافین مایع انجام شد. لازم به ذکر است که در این فرایند از ضد اکسنده استفاده نشد. ژلهای مورد نظر ابتدا خارج از نخ ریس تهیه و سپس به داخل آن منتقل شدند. پس از تثبیت دمای سامانه، فرایند ریسندگی در فشار ثابت از راه اعمال فشار

جدول ۵ درصد بلورینگی در نمونه های مورد آزمایش.

نمونه	بلورینگی (%)
الیاف تجاری Spectra ۱۰۰۰	۹۰
الیاف تجاری Spectra ۹۰۰	۹۳
پودر UHMWPE	۶۶
الیاف تولید شده	۷۴



شکل ۸ تغییرات استحکام کششی با نسبت کشش.

جدول ۶ نسبتهای کشش در فرایند کشش گرم.

نمونه	نسبت کشش در مرحله اول	نسبت کشش در مرحله دوم	نسبت کشش نهایی
۱	۵	۷	۳۵
۲	۶	۶/۵	۳۹
۳	۳	۱۵	۴۵
۴	۴	۱۲/۵	۵۰

جدول ۷ خواص مکانیکی الیاف تولیدی.

نمونه	نسبت کشش	مدول کشسانی (GPa)	استحکام کششی (MPa)	خطا (%)
۱	۳۵	۲۵	۱۳۰۰	۸/۷
۲	۳۹	۳۲	۱۳۷۰	۵/۵
۳	۴۵	۴۸	۱۵۵۰	۹/۲
۴	۵۰	۵۴	۱۶۰۰	۶/۴

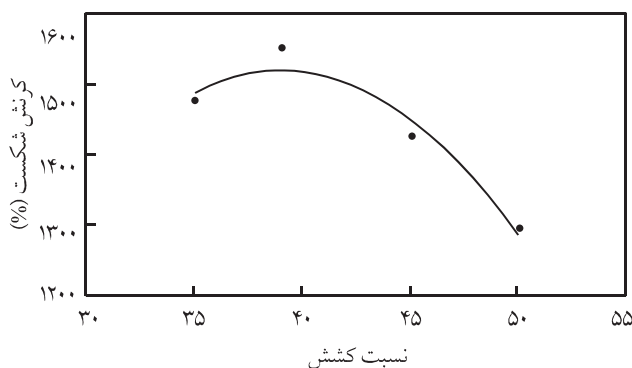
جدول ۸ مقایسه خواص مکانیکی الیاف تولید شده با الیاف تجاری Spectra ۱۰۰۰.

مشخصه	الیاف تولیدی	الیاف تجاری Spectra ۹۰۰ و Denier ۱۲۰۰
استحکام کششی (MPa)	۱۶	۲/۵۷
مدول کشسانی (GPa)	۵۴	۷۳
کرنش شکست (%)	۱۷/۸	۳/۹

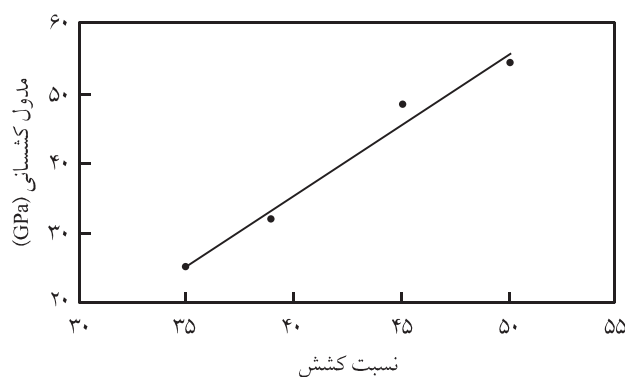
تغییرات مدول کشسانی، استحکام کششی و کرنش شکست الیاف یاد شده بر حسب نسبت کشش در شکل‌های ۹-۷ رسم شده است. با بررسی مدول، استحکام کششی و کرنش شکست بر حسب نسبت کشش مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت کشش، مدول و استحکام کششی به شکل خطی افزایش می‌یابد، ولی مقدار افزایش مدول سریعتر از استحکام کششی است [۲۰-۲۳].

به طور مثال با افزایش نسبت کشش از ۳۵ به ۵۰، مدول به اندازه ۱۱۶ درصد افزایش می‌یابد در صورتی که استحکام کششی ۲۳ درصد زیاد می‌شود. در این پژوهش، استحکام کششی الیاف تولیدی با نسبت کشش ۵۰، برابر با ۱۶۰۰ MPa و مدول کشسانی برابر با ۵۴ GPa بدست آمد. بدین ترتیب خواص الیاف تولید شده در این پژوهش به آستانه خواص الیاف تجاری Spectra ۹۰۰ نزدیک شد. مدول الیاف تولیدی با نسبت کشش ۵۰، برابر با ۸۷ درصد مدول الیاف Spectra ۹۰۰ با دنیر ۱۶۰۰ است و استحکام کششی این الیاف ۷۴ درصد استحکام کششی الیاف Spectra ۹۰۰ با دنیر ۱۴۰۰ است. در جدول ۸ خواص الیاف تولید شده با الیاف تجاری Spectra ۹۰۰ با دنیر ۱۲۰۰ مقایسه شده است.

مطلوب مولکولها در مرحله کشش ایجاد می‌شود. در فرایند کشش گرم پدیده آرایش یافتگی و باز شدن گره‌خوردگیهای زنجیرها به همراه لغزش آنها روی هم رخ می‌دهد [۴، ۵].



شکل ۹ تغییرات کرنش شکست با نسبت کشش.



شکل ۷ تغییرات مدول کشسانی با نسبت کشش.

نتیجه گیری

این پژوهش ساختار بلوری کاملاً از نوع راست گوشه است. آرایش یافتگی در نمونه الیاف تجاری سبب افزایش دمای ذوب به اندازه 10°C نسبت به ماده اولیه بدون آرایش یافتگی است. ساختار لیفچه ای در الیاف پلی اتیلن تجاری مشاهده شد. پس از انتخاب حلال مناسب (پارافین مایع) فرایند ریسندگی در شرایط بهینه دمای 150°C و غلظت ۳ درصد انجام شد و پس از عملیات استخراج، روی الیاف فرایند کشش گرم انجام شد و نسبتهای کشش ۳۵، ۳۹، ۴۵ و ۵۰ بدست آمد. در نهایت خواص مکانیکی الیاف تولیدی معین و با الیاف پلی اتیلن تجاری مقایسه شد. در این پژوهش، الیاف پلی اتیلن با خواص مکانیکی در آستانه خواص الیاف پلی اتیلن تجاری تولید شد.

در این پژوهش، الیاف پلی اتیلن تجاری تجزیه و شناسایی شدند. وزن مولکولی الیاف تجاری به کمک گرانونی سنج آبلهود معین شد و محدوده وزن مولکولی مورد نیاز برای تولید الیاف بیش از ۳ میلیون بدست آمد. وجود شاخه های جانبی و گروه های عاملی به کمک دستگاه طیف سنجی زیرقرمز انتقال فوریه بررسی شد. نوع ساختار بلوری و مقدار درصد بلورینگی در نمونه الیاف تجاری و ماده اولیه به کمک دستگاه پراش پرتو X معین شد. در الیاف پلی اتیلن ساختار بلوری از نوع راست گوشه است و در پودر UHMWPE ساختار بلوری ترکیبی از ساختار تک شیب و راست گوشه است. در الیاف تولید شده در

مراجع

- Carothers W. and Hill J.W., Studies of Polymerization and Ring Formation XV. Artificial Fiber from Synthetic Linear Condensation Super Polymer, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1579-1587, 1932.
- Jacobs V.M., Creep of Gel-Spun Polyethylene Fibers, PhD thesis, Eindhoven University, Material Science Center, 2000.
- Treloar L.R.G., Calculations of Elastic Modulus of Polymer Crystals: I. Polyethylene and Nylon 66, *Polymer*, **1**, 95-103, 1960.
- Cappacio G., Crampton T.A. and Ward I.M., The Drawing Behavior of Linear Polyethylene. I. Rate of Drawing as a Function of Polymer Molecular Weight and Initial Thermal Treatment, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1641-1658, 1976.
- Cappacio G., Crompton T.A. and Ward I.M., Drawing Behavior of Linear Polyethylene. II. Effect of Draw Temperature and Molecular Weight on Draw Ratio and Modulus, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 301-309, 1980.
- Ward I.M., The Cold Drawing of High Density Polyethylene, *J. Mater. Sci.*, **5**, 411-417, 1980.
- Smith P., Ultrahigh Strength Polyethylene Filaments by Solution Spinning and Hot Drawing, *Polym. Bull.*, **1**, 733-736, 1979.
- Penning A.J. and Smook J., Mechanical Properties of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene Fiber in Relation to Structural Changes and Chain Scissioning upon Spinning and Hot-Drawing, *J. Mater. Sci.*, **19**, 3443-3450, 1984.
- Penning A.J. and Zwijnenburg A., Tensile Force at Break of Gel-Spun/ Hot Drawn Polyethylene Fibers, *Colloid. Polym. Sci.*, **251**, 500-512, 1973.
- Penning A.J. and Schouteten C., Hydro Dynamically Induced Crystallization of Polymers from Solution. V. Tensile Properties of Fibrillar Polyethylene Crystals, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **38**, 167-193, 1972.
- Wunderlich B., *Macromolecular Physics: Crystals, Structure, Morphology and Defects*, Academic, London, 38-45, 1976.
- Mark J.E., *Polymer Data Handbook*, Oxford University, London, 493-512, 1999.
- Kwon Y.K., Boller A. and Pyda M., Melting and Heat Capacity of Gel-Spun, Ultra-High Molar Mass Polyethylene Fibers, *Polymer*, **41**, 6237-6249, 2000.
- Campbell D. and Pethrick R.A., *Polymer Characterization : Physical Techniques*, CRC, 2nd ed., London, 194-210, 2001.
- Song H.H. and Argon A.S., Morphology of Highly Textured High-Density Polyethylene, *Macromolecules*, **23**, 870-876, 1990.
- Lafrance C. and Pezolet M., Study of the Distribution of Molecular Orientation in High Oriented Polyethylene by X-ray Diffraction, *Macromolecules*, **243**, 4948-4956, 1991.
- Smith P. and Lemstra P.J., Tensile Strength of Highly Oriented Polyethylene. II. Effect of Molecular Weight Distribution, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 2229-2241, 1982.
- Smith P., Lemstra P.J. and Johannes A., Dry-Spinning Polymer Filaments, *UK Pat., GB 2,042,414*, 1981.
- Katamoo M. and Mantoka T.O., Process for Producing Stretched Filaments of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethyl-

- ene, *Eur Pat. 115,192*, 1984.
20. Wang J. and Smith K.J., The Breaking Strength of Ultra-High Molecular Weight 1. Polyethylene Fibers, *Polymer*, **40**, 7261-7274, 1999.
21. Lemstra P.J., Kirschbaum R., Ohta T. and Yasuda H., *Developments in Oriented Polymers*, 2nd ed., Applied Science, London, 47-54, 1988.
22. Cappacio G., Ward I.M. and Wilding M.A., Morphology of Isotropic and Oriented Linear Polyethylene Study by Small Angle X-ray Scattering. Raman Spectroscopy and Nitric Acid Etching, *Faraday Discussion of Chemical Society*, **68**, 328-344, 1979.
23. Ward M.I., *Structure and Properties of Oriented Polymers*, 2nd ed., Chapman and Hall, London, 141-163, 2000.