



الیاف

الیاف نایلونی آلیفاتیک با مدول بالا توسط ترکیب همتافت اسید لوئیس

ترجمه: مهندس امیر هلالی *

چکیده

ما تلاش‌هایی را برای تهیه الیاف با کارایی بالا با استفاده از روش ترکیب همتافت اسید لوئیس با نایلون‌های وزن مولکولی بالا انجام داده‌ایم. در این تحقیق نایلون ۶ وزن مولکولی (تا ۵۵۰,۰۰۰ گرم/مول) با کمی انشعاب توسط یک پلیمریزاسیون غیر یونی ϵ -caprolactam توسعه یافت. ما در نهایت ژل‌ریسی پلی و نیل الکل بی‌آرایش و نایلون ۶ را نشان داده‌ایم. الیاف با عملکرد فوق‌العاده بالا مبتنی بر نایلون ۶ و پلی و نیل الکل (PVA) به دست آمدند.

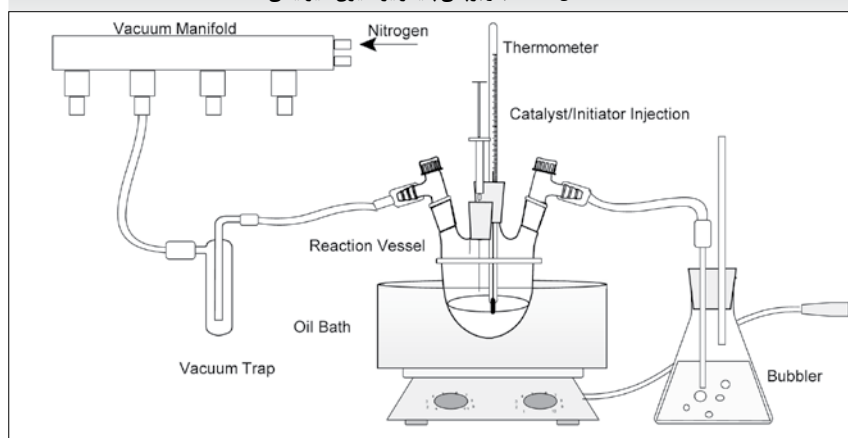
مقدمه

در طی سال‌های گذشته، تعداد بیشماری از پیشرفت‌ها در زمینه توسعه الیاف پلیمری برای کاربردهای مهندسی با عملکرد بالا بوقوع پیوسته است [۱]. تا به امروز، دو مسیر تحقیقاتی عمده برای تولید اینگونه الیاف طی شده است. اولین مسیر شامل تولید الیاف از پلیمرهای جدید یا استفاده از تکنیک‌های ویژه بوده که با روش‌های متداول ذوب، تروخشک‌ریسی متفاوت بوده است. در این رویکرد دو طبقه وجود دارد: (۱) فرایند یک میله جامد یا پلیمرهای کریستالی مایع نظیر Zylon (Vectran و PBO، ۲ Kelvar) پردازش پلیمرهای زنجیری قابل انعطاف به درون ساختارهایی نظیر پلی‌استر، پلی‌امیدها، و پلی‌اولفین‌ها. دومین مسیر شامل استفاده از ابریشم‌های بشر ساخت و ابریشم‌هایی نظیر پلیمرهایی است که مبتنی بر بیوتکنولوژی برای عملکرد بالا می‌باشد. در هر

حال، هزینه‌ی زیاد تولید با استفاده از این رویکرد مانع از این کار می‌شود [۲،۳]. در گروه دوم تکنولوژی‌های غیرمتداول ریسندگی برای پلیمرهای نیمه کریستالی رایج برای بهبود ویژگی‌های الیاف با هزینه‌ای مناسب استفاده می‌شود. در این رابطه، چندین روش کشش برای تولید ساختارهای با آرایش یافتگی بسیار زیاد از پلیمرهای زنجیره‌ای قابل انعطاف استفاده شده است که شامل اکستروژن حالت جامد، کو-اکستروژن حالت جامد، محلول و ژل‌ریسی، و کشش منطقه‌ای و روش‌های تقویت‌کننده می‌باشد [۴-۸]. اکثر این روش‌ها از چندین مرحله کشش به منظور دست یافتن به میزان بالای آرایش‌یافتگی استفاده می‌نمایند. لازم است مکانیزم یا وسیله‌ای جهت افت تنش به دست آورد که امکان کشش را برای ایجاد آن در مراحل بعدی ممکن سازد. در این رابطه، ژل‌ریسی

روشی مهم برای تولید الیاف با استحکام و مدول بالا از پلیمرهای زنجیری قابل انعطاف می‌باشد. جنبه‌ی مهم ژل‌ریسی این است که امکان کشش یک پلیمر خیلی رقیق به هم پیوسته شبکه‌ای را با نسبت کشش فوق‌العاده بالا فراهم می‌آورد. روش متداول فرایند، ذوب یک پلیمر و تبدیل آن به فیلامنت یعنی «ذوب‌ریسی» تنها در خصوص پلیمرهایی تا یک وزن مولکولی خاص میسر می‌باشد. برای وزن‌های مولکولی بیشتر، ویسکوزیته‌های مذاب برای فرایند ذوب بسیار بالا هستند. در هر صورت، مفهوم «ژل‌ریسی» امکان پردازش و تشکیل بعدی الیاف را از پلیمر با وزن مولکولی بسیار بالا فراهم می‌سازد. موفقیت این روش در گرو کاهش به هم پیوستگی مولکولی در ژل و کشش موثر زنجیره‌های پلیمری در میدان جریان می‌باشد [۹]. شواهد زیادی در نوشته‌ها وجود دارد که این روش را می‌توان برای تولید

شکل ۱- نصب و برپائی پلیمریزاسیون آنیونیکی



درجه سانتیگراد تبدیل به ژل و الیاف از ژل‌ریسیده شد. هنگامیکه الیاف اکسترود شدند در نفت سفید منعقد گشته و به میزان ۷ برابر کشیده شدند تا الیاف با استحکام $g/denier$ ۱۳/۲ و کشش تا حد پارگی ۱۶ درصد تولید نمایند [۳۵]. در کار فعلی، ما تمرکز را بر به حداقل رساندن میزان پیوند های هیدروژنی در نایلون ۶ و پلی‌وینیل الکل بی‌آرایش توسط ژل‌شدن قابل برگشت با دما با آن-متیل پیرولیدینون در تلاش برای تولید الیاف با عملکرد بالا قرار می‌دهیم.

روش تجربی مواد

در این کار ما از دو نوع مختلف پلیمرهای نایلون ۶ متفاوت از نظر وزن مولکولی استفاده کردیم. اولی نایلون ۶ با ویسکوزیته بالا است که از شرکت BASF خریداری شده است (نام تجاری آن ULTRAMID B40 01 می‌باشد و از این پس تحت عنوان N6 HV نامبرده می‌شود)، دومی پلیمر نایلون ۶ با وزن مولکولی فوق‌العاده بالاست که در آزمایشگاهمان واقع در دانشکده نساجی دانشگاه ایالت کارولینای شمالی (NC) توسط آنوشری موهان، دانشجوی تحصیلات تکمیلی دانشگاه که با ما در این پروژه کار می‌کند، تهیه شده است. این نمونه توسط پلیمریزاسیون غیریونی حلقه گشا تهیه شده و ما به آن تحت عنوان N6 AP اشاره می‌کنیم. روش تجربی برای ساخت نایلون ۶ با وزن مولکولی بالا از یودا و همکارانش [۳۶] به دست آمد. شکل ۱، ترتیب و نصب کردن وسایل پلیمریزاسیون را نشان می‌دهد.

مونومر ϵ -caprolactam خالص ۹۹٪ از BASF فراهم شد. ابتدا رطوبت از ϵ -caprolactam توسط گاز نیتروژن حبایی برای یک ساعت در دمای ۱۲۰ درجه در ظرف راکتور خشک از بین

برده شد. سپس دما به ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت، اولین زنجیره، آن-استیل-کاپرولاکتام که از Sgma-Aldrich به دست آمده بود، به درون ϵ -caprolactam و تزریق گردید و نیتروژن حبایی برای ۱۵ دقیقه بیشتر اعمال شد. کاتالیست، اتیل منیزیم برومید به دست آمده از Sigma-Aldrich در مرحله بعد برای اینکه پلیمریزاسیون به‌وقوع بپیوندد به درون ϵ -caprolactam تزریق گردید. پلیمر به دست آمده سپس جمع شده و دو بار برای ۵ ساعت در آب جوش استخراج گردید تا کلیه مواد خارجی از بین برود. روش استخراج که به تأیید Ueda و همکارانش می‌باشد نشان می‌دهد که در مقایسه با سایر فرایندها مقدار اولیگومر در نایلون ۶ پلیمری شده با وزن مولکولی بالا، مقدار کمی می‌باشد. تشکیل اولیگومرهای حلقوی در نایلون پلیمری شده آبکافتی به دلیل عدم حضور گروه پایانی آمینو می‌باشد. گروه انتهایی آمینو به گروه آمید داخلی حمله می‌کند تا اولیگومرهای حلقوی را تشکیل دهد.

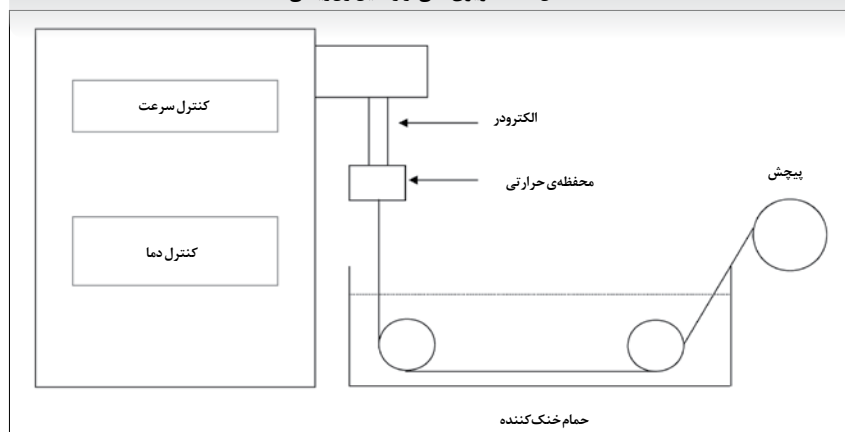
واکنش‌های محدود بین لاکتام و لاکتام-آنیون و هیدرولیز اندک پلیمر منجر به مقدار کم گروه پایانی آمینو می‌شود، و نیز منجر به عدم حضور گروه پایانی آمینو می‌شود. غلظت کاتالیست $0.5/mol$ بوده است. وزن‌های مولکولی دو پلیمر نایلون ۶ در آزمایشگاه از ویسکوزیته ذاتی با استفاده از اسید فرمیک به عنوان حلال در ۲۵ درجه سانتی‌گراد با استفاده از یک ویسکومتر Ubbelohde اندازه‌گیری شد. وزن‌های مولکولی میانگین ویسکوزیته $63000 g/mol$ برای N6 HV و $55000 g/mol$ برای N6 AP می‌باشد. آنها از معادله Mark-Houwink وثابت K و a که برای سیستم نایلون ۶/اسید فرمیک $dL/g \times 10^{-5}$ و 0.182 بودند، استفاده شد [۳۷]. PVA بی‌آرایش با وزن مولکولی بسیار بالا از شرکت Kuraray خریداری

الیافی با مقاومت و مدول بالا از پلیمر پلی‌اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا (UHMW-PE) استفاده نمود. در سال ۱۹۷۹، DSM فرایند تولید این الیاف و روش ژل‌ریسی را اختراع و به ثبت رسانید. یکی از اولین انتشارات ژل‌ریسی از پلی‌اتیلن در سال ۱۹۷۹ توسط Smith, Lemstra, Kalb و Pennings [۱۱] چاپ شد. در سال‌های بعد تحقیقات بسیاری در این حوزه انجام گرفت و از همه مهم‌تر چندین حق امتیاز در این رابطه به ثبت رسید [۲۱-۱۲]. همچنین فرآیند مشابهی برای پلیمرهایی که دارای پلاریته کمی هستند نظیر پلی‌آکریلونیتریل، پلی‌وینیل الکل و پلی-ال-لاکتیک اسید قابل اعمال می‌باشد. [۲۴-۲۲].

PVA برای تشکیل ژل‌هایی در حلال‌های مختلفی نظیر اتیلن گلیکول (EG)، دی‌متیل سولفوکساید (DMSO)، ترکیب DMSO/آب، مخلوط فنول/آب و آن-متیل پیرولیدینون (NMP) شناخته می‌شود. بافت PVA/EG و ژل‌های آب PVA/DMSO منجر به الیافی با خواص مکانیکی فوق‌العاده بهبود یافته در مقایسه با الیاف قدیمی PVA می‌باشد [۲۳، ۳۳-۲۵]. بر خلاف پلی‌اتیلن ژل‌ریسی شده و پلی‌وینیل الکل، برای پلی‌آمیده، محلول‌ریسی خیلی موثر نبوده است. عدم قابلیت کشش زیاد در الیاف نایلونی عمدتاً به دلیل حضور پیوندهای هیدروژنی بین‌مولکولی بوده که بین گروه‌های آمید مجاور اتصال برقرار می‌نماید. چون نایلون‌ها دارای نقاط ذوب بالاتری هستند، لذا نایلون با مدول بالا دارای طیف دمایی بالاتری نسبت به آنچه پلی‌اتیلن دارای مدول بالا دارد، می‌باشد. اتصال ثانویه بین مولکولی قوی بر مدول‌های بالاتر و خصوصیات محکم‌تر در این پلیمر تأثیر گذاشته و در عین حال از بی‌شکل شدن این پلیمرها جلوگیری به‌عمل می‌آورد.

تلاش جهت ژل‌ریسی نایلون ۶ برای تولید لیف با خاصیت مکانیکی بهتر توسط Cho و همکارانش صورت گرفته است [۳۴]. آنها الیاف را از محلول گرم نایلون ۶ در بنزین الکل ریسیدند لیکن قادر بودند تا الیاف ریسیده شده را با نسبت کشش ۶-۵ برابر مورد عملیات کشش قرار دهند. آنها یک مدول معقول $6/2 GPA$ و استحکام کم $0.5-0.6 Gpa$ را به دست آوردند. جدای از این در یک اختراع ثبت شده ژاپنی [که به شرکت صنایع شیمیایی آساهی در ژاپن داده شد] چپس‌های نایلون ۶۶ ($Mn=210000 g/mole$) در آن-متیل-۲-پیرولیدینون با تراکم ۱۰٪ در حضور کلرید لیتیم (نسبت مولی ۱:۱/۴ مبتنی بر گروه آمیده) در ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد حل گردید. پس از سرد شدن در دمای اتاق محلول در دمای ۱۳۷

شکل ۲- تصویری کلی از وسایل ژل رسی



نسبت‌های کشش بالاتر، هم مقاومت کششی و مدول الیاف N6 AP بالاتر بودند. این امر شبیه رفتاری است که توسط Pennings و همکارانش برای الیاف N6 خشک‌رسی شده از مخلوط‌های هم-حلال اسید فورمیک و کلروفرم [۴۲] مشاهده گردید. آنها مقاومت بیشتر ۱/۰ GPa و مدول تا ۱۹ GPa را در کارشان از یک وزن مولکولی بیشتر حدود ۳/۵ میلیون گرم/مول گزارش کردند. در این کار ما حتی مقادیر بیشتری برای مقاومت کششی و مدول را به ترتیب تا ۱.۲۳ GPa و ۲۵ GPa برای الیاف N6 AP به دست آوردیم.

درست مانند الیاف نایلون ۶، مقاومت و مدول هر دو افزایش یافتند، در حالیکه درصد کشش تا حد پارگی برای الیاف PVA نیز کاهش یافت. همانگونه که پیش تر در بخش تجربه اشاره شد، لیف PVA درون حمام خنک کننده در مقایسه با هر دو لیف نایلون ۶ به مقدار بیشتری کشیده می‌شود. همچنین درست مانند نایلون ۶، PVA نیز اتصال هیدروژن بین مولکولی دارد، اما تعداد و شدت شبکه اتصال هیدروژن ممکن است شبیه نباشد و منجر به کشش پذیری بهتر در مقایسه با نایلون ۶ شود. ژل رسی PVA از ژل‌های PVA-NMP قبلاً آزمایش نشده و در این کار ما مقاومت بیشتری را تا ۱/۸۲ GPa و مدول بالاتری را تا ۴۰ GPa برای الیاف ژل رسی شده PVA از NMP به دست آوردیم. یامانورا و همکارانش ژل شدن PVA را در مخلوط‌های فنول و آب و الیاف ژل رسی شده از ژل با محتوای فنول ۷۵٪ بررسی نمودند. آنها مقاومت کششی و مدول را به ترتیب ۱/۳ GPa و ۲۸/۵ GPa برای بیشترین الیاف کشیده شده به دست آوردند [۳۳]. یامانورا و کاماکورا الیاف PVA ژل رسی شده را از مخلوط DMSO و آب تهیه نمودند و بیشترین سختی و ضریب را به ترتیب ۱/۷-۱/۵ GPa و ۳۴ GPa برای الیاف ریسده شده از مخلوط ۸۰/۲۰ DMSO/آب گزارش کردند [۲۹]. سوزوکی و همکارانش عملکرد بالای الیاف PVA را از ژل‌های PVA/EG به دست آوردند و میزان سختی تا ۱/۴ GPa و مدول تا ۴۰-۳۵ GPa را برای الیاف PVA بی‌آرایش که به بیشترین میزان کشیده شده بودند حاصل کردند [۳۱].

پی‌نوشت:

* کارشناس صنایع نساجی دانشگاه آزاد کاشان

ماخذ:

National Textile Center Annual Report: November 2008 NTC

نظیر ۵، ۷/۵، ۱۰، ۱۲/۵ و ۱۵ درصد تهیه شدند. برای ریسندگی این پلیمر غلظت مناسب ۱۳٪ تشخیص داده شد. پس از حل شدن کامل، محلول داغ به درون دستگاه اکستروژن لیف منتقل شد و در دمای ۱۵۵ درجه با استفاده از همان دستگاه رشته ساز که برای نایلون ۶ استفاده شده بود، ریسیده شد. نسبت کشش در حمام برای PVA ۵/۱۳ بوده و لیف ریسیده شده بدون NMP با استفاده از فقط هگزان تولید گردید و به دست آمد. جزئیات ساخت حمام خنک‌کننده، و روش حذف NMP در گزارشی که برای چاپ در جایی دیگر ارسال خواهد شد توضیح داده می‌شود [۳۸].

نتایج و بحث

مشخصات مکانیکی الیاف ژل رسی شده از N6 AP، HV، N6 AP و PVA پس از حذف NMP و کشش گرم، متغیر است. سختی و مدول هر سه پلیمر با افزایش نسبت کشش افزایش یافت در حالیکه درصد کشش تا پارگی کاهش یافت. این رفتار قبل و بعد از کشش گرم [۳۹] برای پلیمرهای نیمه کریستالی مشاهده می‌شود. در بررسی حاضر حداکثر نسبت کشش کسب شده برای الیاف N6 HV ۶/۶۵ بوده و یک نسبت کشش به مقدار ۸/۹۷ برای الیاف N6 AP به دست آمد. همچنین، همانگونه که قبلاً اشاره شده الیاف N6 AP در حمام خنک‌کننده قبل از برداشت در مقایسه با الیاف N6 HV بیشتر کشیده شد. این به دلیل این است که پلیمر N6 AP دارای وزن مولکولی بیشتری در مقایسه با N6 HV بوده که روزه کشش زنجیره‌ها را درست مانند سایر پلیمرها [۳۹-۴۱] فراهم می‌کند. در نسبت‌های کشش پایین، مقاومت‌های کششی دو لیف مشابه هم بوده ولی مدول الیاف N6 AP در مقایسه با الیاف N6 HV به طور چشمگیری بیشتر بود. برای

شده و همچنین در این کار از آن استفاده شد. این دارای میزان پلیمریزاسیون ۹۱۵۰ و میزان هیدرولیز ۹۹/۸ درصد می‌باشد. از Aldrich NMP به عنوان یک حلال با درجه بیوتک با حداقل مقدار آب محتوی خریداری گردید.

تشکیل ژل و ژل رسی

ژل‌های N6 HV توسط حل کردن پلیمر در آن-متیل پیرولیدینون (NMP) در دمای ۱۷۵ تا ۱۸۰ درجه سانتیگراد تحت محیط نیتروژن برای غلظت‌های پلیمری مختلف نظیر ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد تهیه گردید. برای ریسندگی این پلیمر غلظت مناسب ۳۳٪ تشخیص داده شد. قبل از حل شدن، پلیمر برای ۲۴ ساعت در آن خلاء در دمای ۶۰ درجه خشک شد. پس از حل شدن کامل محلول داغ به دستگاه اکستروژن لیف منتقل شد (همانگونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود) و در ۱۸۰ درجه ریسیده شد. یک دستگاه رشته ساز تک سوراخ با قطر ۲۵۰ μm و نسبت طول به قطر ۱:۱ برای ریسندگی استفاده شد. پس از انجام اکستروژن، الیاف ژل در هوا خارج شده و سپس به درون حمام خنک کننده (که حدود ۱۰ سانتی متر پایین تر از رشته ساز می‌باشد) وارد می‌شود و سپس دور یک بوبین تحت کشیدگی پیچیده می‌شود. نسبت کشش در حمام به عنوان نسبت سرعت برداشت به سرعت خروج لیف از دستگاه رشته ساز محاسبه گردید. در این حالت، ما قادر بودیم تالیاف را به نسبت کشش ۳/۸۶ ریسندگی کنیم.

روشی مشابه برای ژل کردن و ریسندگی N6 AP استفاده گردید. غلظت مناسب برای ریسندگی ۱۵٪ و نسبت کشش در حمام برای این پلیمر ۴/۲۶ بود. ژل‌های a-PVA از طریق حل کردن پلیمر در آن-متیل پیرولیدینون (NMP) در دمای ۱۴۵-۱۵۰ درجه سانتیگراد در محیط نیتروژن برای غلظت‌های مختلفی