



Preparation and Characterization of Wet Spun Fibers Based on TPU/PVDF/CNT

Ali Yekta Mahvizani¹, Mostafa Jamshidi Avanki¹, Mahdi Nouri^{1*}

¹ Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran.

Article Information	Abstract
<p>Article history:</p> <p>Received: 2025-09-28 Accepted: 2026-01-06</p>	<p>Wet spinning is a process in which the polymer–solvent solution is extruded through spinneret orifices into a coagulation bath. Upon contact with the bath medium, phase inversion occurs due to solvent–nonsolvent exchange, the solvent diffuses out of the polymer structure, and the solidification of the filament begins. Thermoplastic polyurethane (TPU) is a flexible and biocompatible polymer with high resistance to abrasion, tensile stress, and chemicals. Poly vinylidene fluoride (PVDF), due to its favorable mechanical strength, high thermal/chemical stability, and non-toxicity, is widely used, while multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) are employed to enhance the strength of composite fibers. In this study, the wet spinning process parameters for fabricating TPU, TPU/PVDF, and TPU/PVDF/MWCNT monofilaments were investigated. In general, increasing the polymer content in the spinning dope increased the fiber diameter, tensile strength, and elongation at break. The addition of PVDF, due to the increase in viscosity, led to larger fiber diameters; however, because of the inherently inelastic nature of PVDF, the tensile strength and initial modulus increased, while the elongation of fibers decreased. The incorporation of MWCNTs resulted in increased fiber modulus owing to the reinforcing effect of MWCNTs.</p>
<p>Keywords:</p> <p>Wet Spinning, Polyurethane, Polyvinylidene Fluoride (PVDF), Carbon Nanotubes (CNTs), Physical-Mechanical Characterization.</p>	

* Corresponding Author: mnouri69@guilan.ac.ir

تهیه و مشخصه یابی الیاف تولید شده به روش ترریسی بر پایه پلی یورتان، پلی وینیلیدین فلوراید و نانولوله کربنی

علی یکتا مهویزانی^۱، مصطفی جمشیدی اوانکی^۱، مهدی نوری^{*۱}

۱- دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۷/۰۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۰/۱۶	ترریسی فرایندی است که طی آن سیالی شامل پلیمر و حلال، از طریق روزنه‌های ریسنده به داخل حمام انعقاد وارد می‌شود. به هنگام تماس محلول با محیط حمام و وقوع وارونگی فاز ناشی از تبادل حلال و غیرحلال، حلال از ساختار پلیمر خارج شده و فرایند انجماد و تشکیل ساختار لیف آغاز می‌گردد. در این پژوهش، پلی یورتان گرمانرم (TPU) به دلیل انعطاف پذیری، زیست‌سازگاری و مقاومت بالا در برابر سایش، کشش و مواد شیمیایی، به‌عنوان یکی از اجزای اصلی به منظور تولید الیاف به روش ترریسی انتخاب شد. همچنین، پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) به سبب استحکام مکانیکی مناسب، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا و عدم سمی بودن، و نانولوله‌های کربنی چندجداره (MWCNT) به‌عنوان عامل تقویت‌کننده استحکام الیاف کامپوزیتی، به ترکیب افزوده شدند. تاثیر متغیرهای فرایندی در تولید مونوفیل‌های TPU/PVDF، TPU/PVDF/MWCNT و TPU/PVDF/MWCNT به روش ترریسی بررسی گردید و برخی از خصوصیات الیاف تولید شده نظیر استحکام، ازدیاد طول و مورفولوژی الیاف تعیین و مورد بحث قرار گرفت. به طور کلی افزایش غلظت پلیمر در محلول ریسندگی، مقدار قطر الیاف، استحکام و ازدیاد طول تا حد پارگی را افزایش می‌دهد. با افزوده شدن پلیمر PVDF با توجه به افزایش گرانروی، قطر الیاف زیاد شده و به دلیل طبیعت غیر کشسان PVDF مقدار استحکام و مدول اولیه افزایش پیدا کرده است اما مقدار ازدیاد طول الیاف دچار کاهش شده است. با افزوده شدن MWCNT مقدار مدول الیاف افزایش پیدا کرده است.
واژه‌های کلیدی: فرایند ترریسی، پلی یورتان، پلی وینیلیدین فلوراید، نانولوله‌های کربنی، مشخصه یابی فیزیکی-مکانیکی.	

۱ مقدمه

ترریسی فرایندی است که در آن سیالی و حلال از داخل روزنه‌های ریسنده که درون حمام انعقاد است، عبور کرده و با برخورد پلیمر با غیرحلال موجود در حمام به دلیل وارونگی فاز ناشی از تبادل حلال/غیر حلال و خروج حلال از پلیمر، لیف شروع به جامد شدن می‌کند و ساختار آن شکل می‌گیرد. پارامترهای متعددی بر سینتیک و ترمودینامیک فرایند ترریسی تأثیرگذار هستند که از جمله مهم‌ترین آن‌ها غلظت پلیمر و وزن مولکولی آن، سیستم حلال/غیرحلال حمام انعقاد، دمای فرایندی، نرخ خروج محلول از ریسنده، قطر نازل ریسنده و سرعت پیچش می‌باشند. فرایند انعقاد، پدیده‌ای بر پایه نفوذ است که متأثر از دما و محتویات حمام انعقاد می‌باشد؛ به طور مثال در اثر افزایش دما مقدار ثابت نفوذ افزایش پیدا کرده و این امر منجر به افزایش سرعت انعقاد می‌شود که به تبع آن منافذ سطحی بیشتری بر سطح لیف ایجاد می‌گردد و بر عکس؛ یعنی در صورت کاهش دما به دلیل کاهش سرعت انعقاد، سطح صاف‌تری شکل خواهد گرفت [۱].

نوع پلیمر و انتخاب حلال در فرایند وارونگی فاز نقشی اساسی دارند و قابلیت ریسندگی به وزن مولکولی پلیمر و گرانروی محلول بستگی دارد. سرعت انعقاد

پلیمر و ویژگی‌های سطحی الیاف تحت تأثیر تعاملات بین حلال/غیر حلال و حلال/پلیمر قرار می‌گیرند؛ همچنین غلظت پلیمر در محلول ریسندگی بر چگالی و تخلخل الیاف تأثیر می‌گذارد. با افزایش غلظت پلیمر، گرانروی محلول افزایش و سرعت نفوذ غیرحلال کاهش می‌یابد؛ در نتیجه الیافی با تخلخل کمتر حاصل خواهند شد. افزایش دما، گرانروی محلول را کاهش می‌دهد اما ممکن است باعث افزایش حفره‌های ماکروسکوپی شود که بر خواص مکانیکی تأثیر می‌گذارد [۲].

ویژگی‌های فیزیکی الیاف ترریسی شده می‌توانند تحت تأثیر ترکیب، غلظت و دمای حمام انعقاد قرار بگیرند؛ زیرا این موارد تأثیر قابل توجهی بر نرخ انعقاد دارند؛ به طور مثال یکی از راهکارها برای جلوگیری از شکل‌گیری ماکرو حفره‌ها افزودن حلال به حمام انعقاد است که به دلیل کاهش پتانسیل شیمیایی غیر حلال، نرخ تبادل حلال و غیر حلال کاهش پیدا می‌کند [۲]. دمای بالای حمام انعقاد، حلالیت متقابل حلال و غیرحلال را افزایش داده و احتمال تشکیل ماکرو حفره‌ها را بیشتر می‌کند [۳]. در دماهای پایین‌تر، نرخ خروج حلال از الیاف بیشتر از نفوذ غیرحلال است؛ در نتیجه منجر به تشکیل الیافی با اشکال نامنظم و حفره‌های کمتر و کوچک‌تر می‌شود. افزایش زمان

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: mnouri69@guilan.ac.ir

$1.118 g/cm^3$ ، پلی‌وینیلیدین‌فلوراید PVDF خریداری شده از شرکت Kynar 761 با وزن مولکولی $440000 g/mol$ و چگالی $1.77 g/cm^3$ ، نانولوله کربنی چند جداره با گروه عاملی کربوکسیل (MWCNT-COOH) محصول US-NANO با درصد گروه‌های عاملی COOH- به مقدار ۱/۲۳٪ و حلال دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) از شرکت مرک می‌باشند.

۲-۲ تجربیات

آماده سازی محلول TPU: مقدار لازم از TPU مطابق درصدهای موجود در جدول ۱ وزن شدند و حلال DMSO به آن‌ها اضافه شد؛ سپس توسط همزن با سرعت ۱۵۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۶۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۳ ساعت هم زده شد.

آماده سازی محلول TPU/PVDF: مقدار لازم از TPU و PVDF مطابق درصدهای موجود در جدول ۱ وزن شدند و حلال DMSO به آن‌ها اضافه شد؛ سپس توسط همزن با سرعت ۱۵۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۶۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۳ ساعت هم زده شد.

آماده سازی محلول TPU/PVDF/MWCNT: مقدار لازم از MWCNT مطابق درصدهای موجود در جدول ۱ وزن شدند و DMSO به آن‌ها اضافه شد؛ سپس توسط همزن با سرعت ۱۵۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۶۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۱ ساعت هم زده شد، پس از آن مقادیر مشخصی از TPU و PVDF (۱۰ درصد وزنی از هرکدام) توزین و به محلول اضافه شد. محلول توسط همزن با سرعت ۱۵۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۶۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۳ ساعت هم زده شد.

انعقاد باعث چیدمان بهتر زنجیره‌های پلیمری شده و سطح میکروالیاف را متراکم‌تر می‌کند [۴، ۵].

در ترریسی، سرعت ریسندگی تأثیر زیادی بر مورفولوژی الیاف دارد، به این صورت که افزایش سرعت ریسندگی باعث افزایش اثر تورم جت شده که بر نرخ انعقاد تأثیر گذاشته و موجب انعقاد ناکافی در بخش‌های داخلی لیف می‌شود [۶]. نسبت کشش بر جهت‌گیری مولکول‌های پلیمری در لیف تأثیرگذار است. با افزایش نسبت کشش، زنجیره‌های پلیمری در جهت محور اصلی لیف همسو شده که موجب افزایش استحکام و مدول اولیه الیاف خواهد شد [۷]. در برخی از الیاف پلیمری، فرآیند کشش می‌تواند بر دوشکستی تأثیر بگذارد که ناشی از افزایش جهت‌گیری مولکولی است. همچنین نسبت کشش بالاتر می‌تواند پایداری حرارتی را بهبود بخشد؛ زیرا نواحی آمورف که بیشتر مستعد تخریب هستند، کاهش پیدا می‌کنند.

TPU یک پلیمر انعطاف‌پذیر و زیست‌سازگار است که مقاومت بالایی در برابر سایش، کشش و مواد شیمیایی دارد و در صنایع مختلف مانند تولید کفش، قطعات خودرو و قاب‌های محافظ موبایل استفاده می‌شود. PVDF با داشتن خواص مکانیکی مناسب، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا و عدم سمی بودن، جزو گزینه‌های مورد توجه محققین است. به علاوه MWCNT به عنوان عاملی برای استحکام بخشیدن به الیاف کامپوزیتی شناخته می‌شود. در اینجا به بررسی متغیرهای فرایندی در تولید مونوفیلانتهای TPU، TPU:PVDF و TPU/PVDF/MWCNT به روش ترریسی پرداخته خواهد شد.

۲ مواد و روش‌ها

۱-۲ خصوصیات مواد اولیه

پلی‌پورتان گرمانرم (TPU) با نام تجاری TPU75A خریداری شده از شرکت Kimia Bonyan Kia با وزن مولکولی $107000 g/mol$ و چگالی

جدول ۱ مقادیر متغیرهای فرایند ترریسی

ردیف	TPU/PVDF/MWCNT			TPU/PVDF/MWCNT			TPU/PVDF/MWCNT		
	نسبت کشش	قطر روزنه (mm)	ردیف	نسبت کشش	قطر روزنه (mm)	ردیف	نسبت کشش	قطر روزنه (mm)	ردیف
1	-	1	8	-	0.2	15	-	0.4	10/10/12.5
2	2.69	1	9	-	0.4	16	2	0.4	10/10/5
3	5.38	1	10	-	0.4	17	2	0.4	10/10/7.5
4	-	0.4	11	-	0.4	18	1.5	0.4	10/10/10
5	-	0.4	12	-	0.4	19	1.5	0.4	10/10/12.5
6	-	0.4	13	-	0.4	-	-	-	10/10/7.5
7	-	0.2	14	-	0.4	-	-	-	10/10/10

بررسی مورفولوژی سطح مقطع: به منظور بررسی سطح مقطع، ایاف ریسیده شده در نیتروژن مایع غوطه‌ور و شکسته شدند تا از له شدن سطح مقطع جلوگیری شود. بعد از این مرحله به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی مورفولوژی سطح مقطع انجام شد.

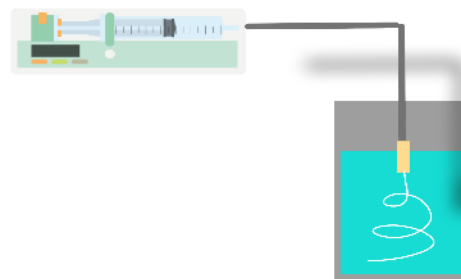
کدگذاری: نمونه‌ها با استفاده از کدگذاری عددی به صورت ((قطر روزنه)(مقدار کشش)(%TPU/%PVDF/%CNT)) مشخص شد تا شناسایی آن‌ها در مراحل مختلف آسان‌تر باشد.

۳ بحث و بررسی نتایج

انتخاب غلظت بهینه محلول TPU: در ابتدا به منظور دستیابی به لیفی با ویژگی‌های مکانیکی مطلوب، ایاف TPU با شرایط ذکر شده در بخش قبل ریسیده شدند. در این قسمت سعی بر آن شد که متغیرهای تأثیرگذار بر خواص فیزیکی از جمله غلظت محلول، قطر روزنه و کشش، بهینه‌سازی شوند که برای این منظور دیگر متغیرها مانند دمای حمام، فرمولاسیون حمام، نرخ تغذیه و دیگر متغیرهای مؤثر ثابت نگه داشته شد.

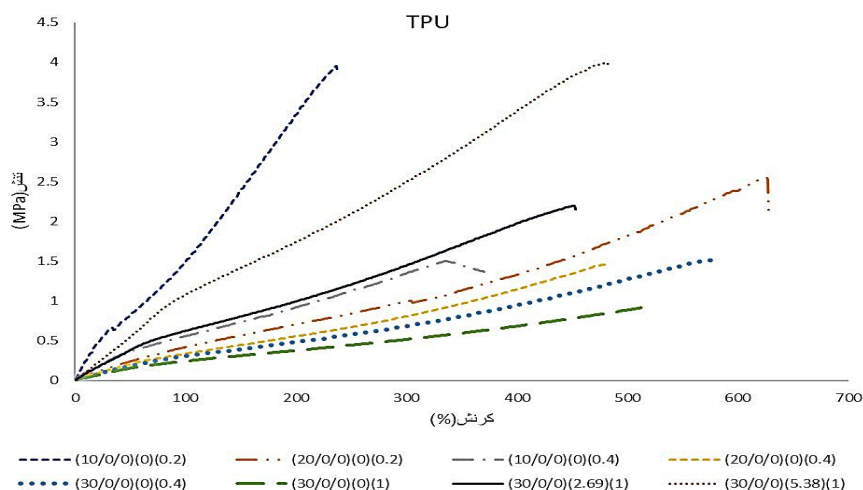
با توجه به نتایج آزمون استحکام سنجی در جدول ۲ (بدون در نظر گرفتن نتایج حاصل از کشش)، ایاف ریسیده شده با محلول ۲۰ درصد و روزنه ۰/۲ میلی‌متری و محلول ۳۰ درصد و روزنه ۱ میلی‌متری دارای خواص مکانیکی مناسب‌تری هستند اما لیف تشکیل شده با روزنه ۱ میلی‌متری قطر بالایی دارد که مناسب نیست. روزنه ۰/۲ میلی‌متری امکان تولید ایاف ظریف‌تری را فراهم می‌نماید اما به دلیل کوچک بودن روزنه و گرفتگی سر روزنه به علت انعقاد سریع محلول، استفاده از آن مشکل می‌باشد. ایاف تولید شده با محلول ۳۰٪ از خواص مکانیکی خوبی برخوردار هستند اما استفاده از روزنه ۱ میلی‌متری قطر نهایی ایاف را زیاد کرده و استفاده از روزنه ۰/۲ میلی‌متری به خصوص با محلول ۲۰٪ گرفتگی سر روزنه را تشدید می‌کند. به همین دلیل محلول ۲۰ درصد و روزنه ۰/۴ میلی‌متری (نمونه (20/0/0)(0)(0.4)) برای ادامه کار انتخاب شدند. داده‌های حاصل از آزمایشات در نرم‌افزار مینی‌تیب ۲۱ به منظور بررسی تأثیر هر کدام از متغیرها بر روی ویژگی‌های فیزیکی ایاف خروجی مورد تحلیل قرار گرفت که نتایج آن در شکل‌های ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ درج شده است. در شکل ۲ نمودار تنش-کرنش ایاف TPU خالص با شرایط ریسندگی مختلف قابل مشاهده است.

ترریسی: محلول‌های تهیه شده به داخل سرنگ منتقل شدند و مسیر لازم برای هدایت محلول از روزنه به حمام آماده شد شرحی از نحوه تولید ایاف در شکل ۱ نشان داده شده است. روزنه ریسنده در داخل حمام آب مقطر با دما ۲۰-۱۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و به کمک پمپ با نرخ ۸/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و بدون اعمال کشش محلول ریسندگی به داخل روزنه تغذیه و ترریسی انجام شد و در نهایت ایاف تولید شده بدون اعمال کشش جمع‌آوری گردید. پس از منعقد شدن ایاف، آن‌ها به مدت ۲ ساعت در آب مقطر برای خروج بیشتر حلال غوطه‌ور شدند.



شکل ۱ طرحی از دستگاه ترریسی مورد استفاده برای تهیه ایاف

کشش: پس از تولید ایاف به روش ترریسی، کشش به ایاف توسط دو موتور با دور متغیر و حمام آب گرم با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد مطابق جدول ۱ به وسیله ایجاد سرعت خطی متفاوت به فیلامنت تولید شده اعمال شد. نسبت کشش برابر حاصل تقسیم سرعت خطی غلتک دوم به اول است. آزمون تعیین استحکام ایاف: استحکام ایاف توسط استحکام سنج میکرو ۵۰ ساخت شرکت شرلی با استاندارد ملی ۲۷۹۴ انجام شد. فاصله بین فک‌ها روی عدد ۲۰ میلی‌متر تنظیم شد و نمونه‌های با طول ۳۰ میلی‌متر بر روی فک بسته شد. همچنین نرخ ازدیاد طول دستگاه بر روی عدد ۲۰ میلی‌متر بر دقیقه تنظیم شد. خروجی دستگاه به صورت نمودار نیرو-ازدیاد طول است و برای تبدیل به نمودار تنش-کرنش احتیاج به اندازه‌گیری قطر نمونه است. قطر ایاف به وسیله میکروسکوپ نوری و با کمک لامل مدرج میکرو اندازه گرفته شد. به کمک قطر نمونه، نمودار تنش-کرنش محاسبه و رسم شد. تحلیل نرم افزاری: به منظور بررسی اثر متغیرهای فرایندی از نرم‌افزار Minitab21 استفاده شد.



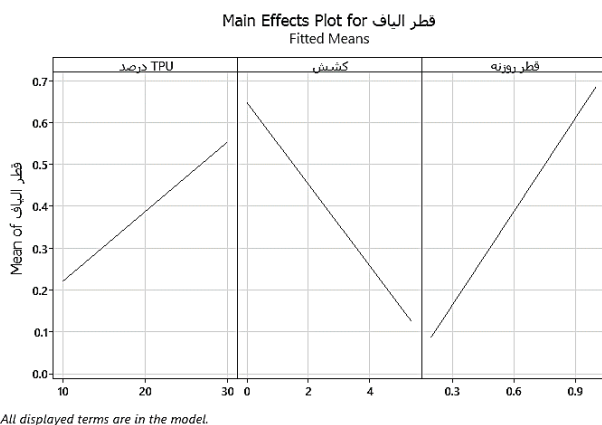
شکل ۲ نمودار تنش-کرنش ایاف ترریسی شده TPU

(کدگذاری عددی نمونه‌ها به صورت ((قطر روزنه)(مقدار کشش)(%TPU/%PVDF/%CNT)) می‌باشد.)

جدول ۲ نتایج تغییر متغیرهای تریسی TPU/PVDF/MWCNT

ردیف	ترکیب درصد مواد (%) TPU/PVDF/MWCNT	نسبت کشش	قطر روزنه (mm)	قطر الیاف (mm)	پارگی (mm)	ازدیاد طول تا حد پارگی (mm)	کار تا حد پارگی (MPa/m ³)	گرنش در پارگی (%)	استحکام (Mpa)	مدول اولیه (Mpa)
1	30/0/0	-	1	1.122	104.62	247.09	522.1	0.934	0.178	
2	30/0/0	2.69	1	0.84	90.99	520.28	454.95	2.197	0.698	
3	30/0/0	5.38	1	0.6	96/75	1011.60	483.75	4.005	1.282	
4	30/0/0	-	0.4	0.67	116/48	420.69	582.4	1.52	0.133	
5	20/0/0	-	0.4	0.49	96.8	337.36	484	1.405	0.233	
6	10/0/0	-	0.4	0.34	74.25	320.19	371.25	1.684	0.435	
7	20/0/0	-	0.2	0.35	125.32	714.01	626.6	2.550	-	
8	10/0/0	-	0.2	0.18	47.63	462.45	238.15	3.97	1.232	
9	15/5/0	-	0.4	0.47	122.32	1644.28	611.60	5.467	0.396	
10	10/10/0	-	0.4	0.67	65.23	446.20	326.15	1.930	4.457	
11	5/15/0	-	0.4	0.65	43.27	375.35	216.35	2.095	14.667	
12	10/10/5	-	0.4	0.67	65.23	446.20	326.15	1.929	4.457	
13	10/10/7.5	-	0.4	0.81	20.99	115.82	104.95	1.281	10.18	
14	10/10/10	-	0.4	0.88	41.30	202.12	206.50	1.210	6.533	
15	10/10/12.5	-	0.4	0.81	24.12	104.15	120.60	0.994	8.192	
16	10/10/5	2	0.4	0.85	37.62	102.80	188.10	0.922	8.288	
17	10/10/7.5	2	0.4	0.67	6.69	49.74	33.45	2.539	9.686	
18	10/10/10	1.5	0.4	0.8	6.5	36.58	32.55	1.546	10.702	
19	10/10/12.5	1.5	0.4	0.68	16.5	106.63	82.5	0.633	223.68	

می‌باشد. همچنین مطابق شکل ۳، افزایش قطر روزنه، افزایش قطر الیاف را در پی داشته است که این روند نیز قابل پیش‌بینی می‌باشد.

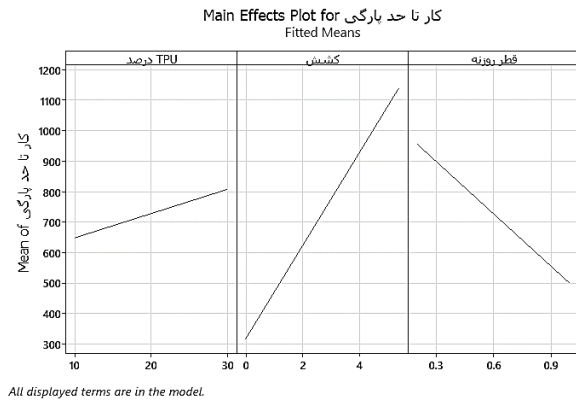


شکل ۳ تأثیر متغیرهای فرایندی بر روی قطر الیاف (TPU)

در شکل ۴ تغییرات مقدار استحکام با تغییر متغیرهای فرایندی نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که استحکام الیاف با افزایش مقدار TPU در محلول ریسندگی کاهش داشته است. همانگونه که در بخش قبل بیان شد، افزایش درصد TPU در محلول سبب افزایش تنش باقی مانده در الیاف و جمع‌شدگی الیاف نوریس شد که این موضوع باعث کاهش هم‌راستایی

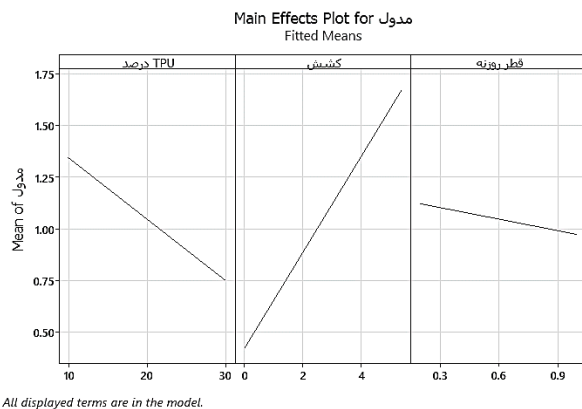
تحلیل نرم‌افزاری: به منظور تحلیل بهتر تاثیر شرایط ریسندگی بر خصوصیات الیاف تولید شده، نتایج حاصل که در جدول ۲ خلاصه شده‌اند، توسط نرم‌افزار مینی تب ۲۱ مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل از تاثیر عوامل بررسی شده بر قطر الیاف در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۳، درصد محلول TPU، میزان کشش و قطر روزنه هر سه تأثیر قابل توجهی بر قطر الیاف دارند. با افزایش درصد TPU قطر الیاف نوریس افزایش داشته است. این افزایش به ماهیت و رفتار الاستیک TPU مربوط می‌باشد. به هنگام عبور سیال ریسندگی از روزنه ریسنده، بخشی از تنش‌های اعمال شده به سیال ذخیره می‌گردد که پس از خروج سیال از ریسنده باعث تورم سیال و افزایش قطر الیاف نوریس می‌گردد. مقدار تورم روزنه بستگی به مقدار تنش باقی ماده در سیال و رفتار ویسکوالاستیک سیال ریسندگی دارد. با افزایش مقدار TPU و با توجه به رفتار الاستیک این پلیمر افزایش قطر پس از خروج سیال از ریسنده به مقدار بیشتری اتفاق می‌افتد که نتیجه آن افزایش قطر الیاف نوریس و مطابق نتایج شکل ۳ می‌باشد. از طرف دیگر افزایش غلظت پلیمر در محلول ریسندگی به دلیل افزایش زمان تنش‌زدایی پلیمر در محلول ریسندگی، باعث افزایش تنش ذخیره شده در سیال و در نهایت افزایش قطر الیاف نوریس خواهد شد. شکل ۳ کاهش قطر الیاف نوریس با افزایش میزان کشش را نشان می‌دهد که با توجه به تاثیر کشش بر قطر الیاف طبیعی

خاصیت کشسانی و انعطاف پذیری این پلیمر، کرنش نهایی افزایش یافته و در نتیجه مساحت زیر منحنی تنش-کرنش (کار تا حد پارگی) بزرگ تر شده است. از سوی دیگر، افزایش میزان کشش موجب آرایش یافتگی بیشتر زنجیره‌ها و افزایش استحکام نمونه‌ها گردیده و در نتیجه مساحت زیر منحنی و کار در حد پارگی افزایش یافته است. با این حال، افزایش قطر الیاف منجر به کاهش هم‌زمان استحکام و ازدیاد طول تا حد پارگی شده (شکل ۴) و در نتیجه مقدار کار تا حد پارگی کاهش یافته است.



شکل ۶ تأثیر متغیرهای فرایندی بر روی کار تا حد پارگی (TPU)

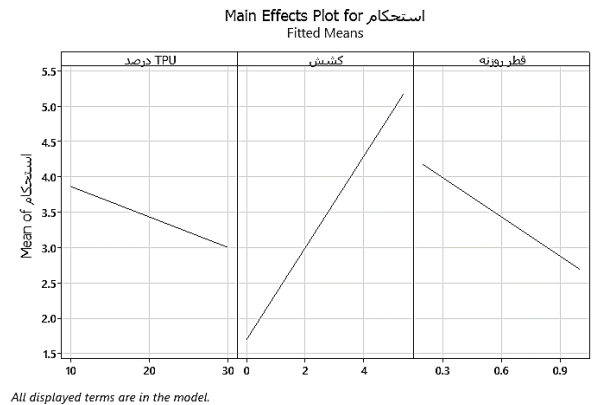
در شکل ۷، تأثیر متغیرهای ترریسی بر مقدار مدول الیاف نمایش داده شده است. با افزایش درصد کشش پس از تولید، افزایش چشمگیری در مدول یانگ مشاهده شده است که به آرایش یافتگی بیشتر زنجیره‌های TPU نسبت داده می‌شود. در این حالت، زنجیره‌ها در راستای محور لیف منظم‌تر شده و مقاومت در برابر تغییر شکل افزایش یافته است. در مقابل، با افزایش قطر روزنه، به دلیل کاهش نرخ برش در هنگام خروج محلول، کاهش نسبی جهت‌گیری مولکولی و کاهش جزئی مدول گزارش شده است [۸].



شکل ۷ تأثیر متغیرهای فرایندی بر روی مدول اولیه الیاف (TPU)

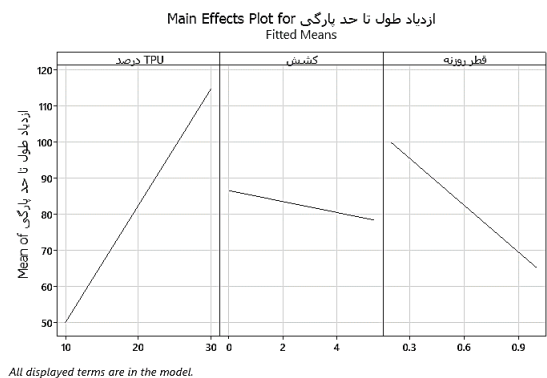
انتخاب غلظت بهینه محلول TPU/PVDF: با اضافه شدن نسبت PVDF به TPU، مقدار قطر، مدول و استحکام آن رو به افزایش می‌رود. همچنین مقدار ازدیاد طول تا حد پارگی نیز در نسبت‌های پایین PVDF افزایش اما مقدار آن با افزایش نسبت PVDF کاهش پیدا می‌کند. این روند افزایشی و کاهش‌ی برای کار در حد پارگی نیز صدق می‌کند. به نظر می‌رسد به دلیل طبیعت کشسان TPU در نسبت‌های پایین، اثر پلیمر PVDF محسوس نیست اما با

زنجیره‌های پلیمری در الیاف نوریس می‌شود؛ این موضوع مستقیماً به کاهش مدول و استحکام الیاف منجر می‌گردد، زیرا استحکام در پلیمرها به میزان جهت‌گیری زنجیره‌ها وابسته است. از سوی دیگر، افزایش میزان کشش موجب جهت‌گیری بیشتر زنجیره‌ها، افزایش کریستالینیتی و کاهش نواقص ساختاری شده و بنابراین استحکام به‌طور محسوسی افزایش می‌یابد که مطابق با نتایج شکل ۴ می‌باشد. مطابق با شکل ۴، همچنین با افزایش قطر روزنه میزان استحکام کاهش یافته است. می‌تواند به ایجاد نقص ساختاری بیشتر در ساختار الیاف به دلیل حفرات بیشتر الیاف قطورتر نسبت داده شود. حفرات و نقص ساختاری بیشتر در ساختار الیاف در بخش‌های بعدی مورد بحث قرار گرفته است.



شکل ۴ تأثیر متغیرهای فرایندی بر روی استحکام (TPU)

رابطه تأثیر متغیرهای ترریسی بر ازدیاد طول تا حد پارگی الیاف TPU در شکل ۵ نشان داده شده است. با افزایش درصد TPU، به دلیل ماهیت کشسان و انعطاف‌پذیر این پلیمر، میزان ازدیاد طول تا حد پارگی افزایش یافت. در مقابل، با افزایش مقدار کشش، ازدیاد طول کاهش پیدا کرد که ناشی از جهت‌گیری و آرایش منظم‌تر زنجیره‌های پلیمری در ساختار الیاف است. همچنین با افزایش قطر روزنه، به دلیل افزایش خلل و فرج و نواقص ساختاری در الیاف (شکل ۱۵)، الیاف پیش از دستیابی به کرنش نهایی دچار پارگی شدند و ازدیاد طول کمتری از خود نشان دادند.



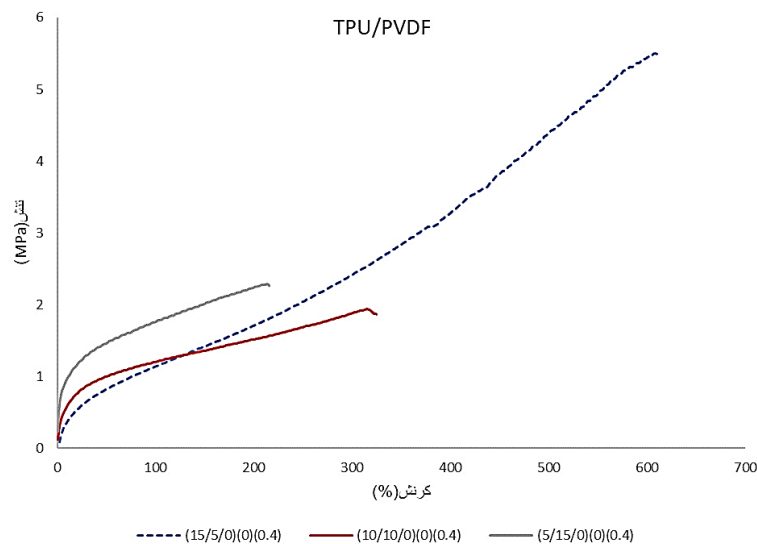
شکل ۵ تأثیر متغیرهای فرایندی بر روی ازدیاد طول تا حد پارگی (TPU)

شکل ۶ تاثیر شرایط ریسنجی را بر کار تا حد پارگی الیاف ترریسی شده را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۶ می‌توان دریافت که کشش بیشترین تأثیر را بر روی مقدار کار تا حد پارگی دارد. با افزایش درصد TPU، به دلیل افزایش

در شکل ۱۰ تأثیر متغیرهای فرایندی بر روی قطر الیاف درج شده است. افزایش درصد MWCNT موجب افزایش قطر الیاف می‌شود، زیرا نانولوله‌های کربنی به عنوان یک فاز جامد، شبکه‌ای فیزیکی و درهم‌تنیده با زنجیره‌های پلیمری TPU و PVDF تشکیل می‌دهند. این شبکه، مقاومت کل سیستم را در برابر تغییر شکل و جاری شدن در حین عبور از روزنه افزایش می‌دهد [۹]. در نتیجه، محلول پلیمری تمایل کمتری به نازک شدن در حین خروج از خود نشان می‌دهد. مهم‌تر از آن، با عبور این شبکه پلیمری-نانوذره‌ای از درون روزنه، تنش‌های الاستیک در آن ذخیره می‌شود. پس از خروج از روزنه و حذف محدودیت، این تنش‌ها آزاد شده و باعث تورم روزنه می‌گردد. هرچه درصد MWCNT بیشتر باشد، این شبکه مستحکم‌تر و این اثر تورمی شدیدتر است که به تولید الیافی با قطر بزرگ‌تر می‌انجامد. در مقابل، کشش، به طور مستقیم باعث کاهش قطر آن‌ها می‌شود.

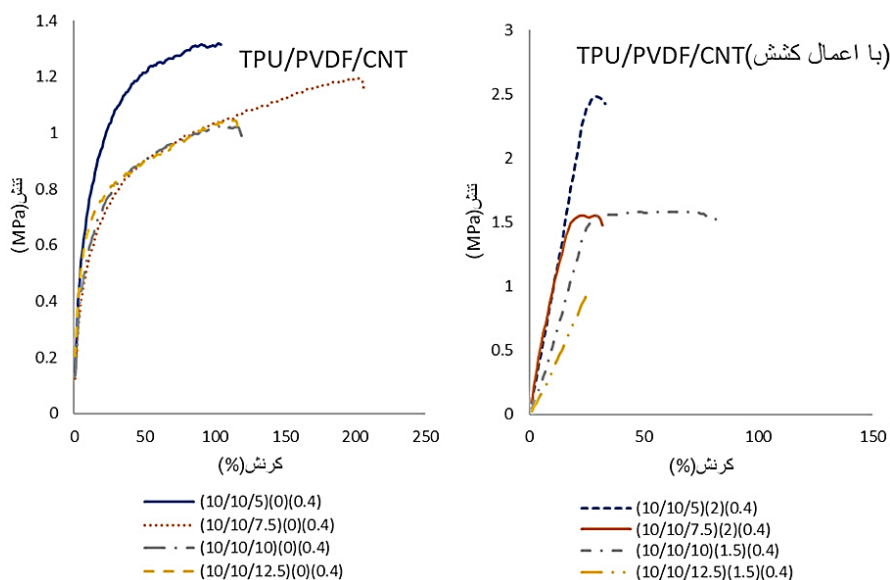
افزایش نسبت آن ویژگی غیر کشسانی PVDF بر ویژگی کشسانی TPU چیره می‌شود. به دلیل کمبود تعداد داده‌ها استفاده از مینی تب ۲۱ ممکن نیست. با توجه به غلظت مناسب محلول برای ترریسی، میزان کرنش و استحکام مطلوب لیف تولیدی، و همچنین با در نظر گرفتن اینکه لیف مقدار مناسبی از PVDF دارد، محلول حاوی ۲۰ درصد TPU و PVDF با نسبت ۱:۱ به عنوان ترکیب پایه برای ادامه فرایند انتخاب شد و مقادیر مختلف MWCNT به آن افزوده گردید. در شکل ۸ نمودار تنش-کرنش الیاف TPU/PVDF درج شده است.

نتایج حاصل از آزمون استحکام الیاف TPU/PVDF/MWCNT: در جدول ۲ و شکل ۹ نتایج حاصل از آزمون استحکام سنجی الیاف TPU/PVDF/MWCNT با درصدهای مختلف MWCNT درج شده است. در ادامه به بررسی و مقایسه تأثیر متغیرهای فرایندی بر روی خواص مکانیکی الیاف پرداخته خواهد شد.



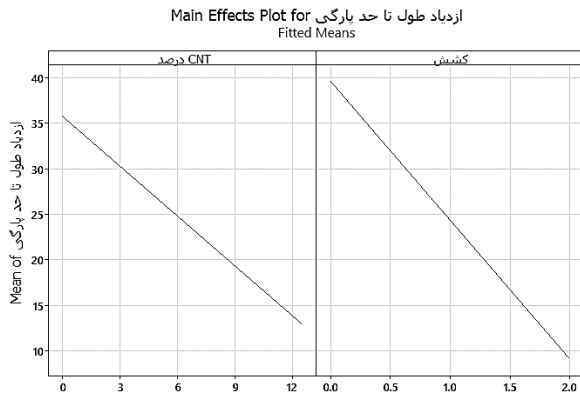
شکل ۸ نمودار تنش-کرنش الیاف ترریسی شده TPU/PVDF

(کدگذاری عددی نمونه‌ها به صورت ((قطر روزنه)(مقدار کشش)/%CNT / %PVDF / %TPU) می‌باشد.)



شکل ۹ نمودار تنش-کرنش الیاف ترریسی شده TPU/PVDF/MWCNT با بستر پلیمری 1:1 TPU/PVDF

(کدگذاری عددی نمونه‌ها به صورت ((قطر روزنه)(مقدار کشش)/%CNT / %PVDF / %TPU) می‌باشد.)

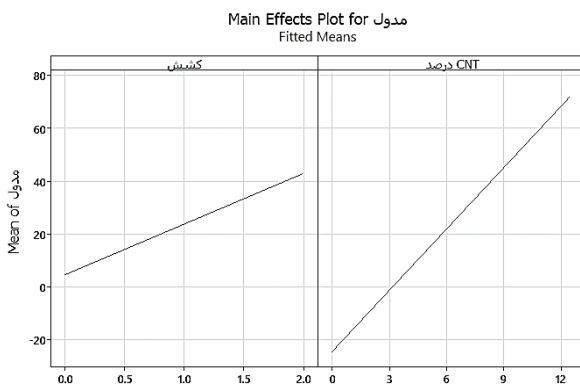


شکل ۱۲ تأثیر متغیرهای فرایندی بر روی ازدیاد طول تا حد پارگی (TPU/PVDF/MWCNT)

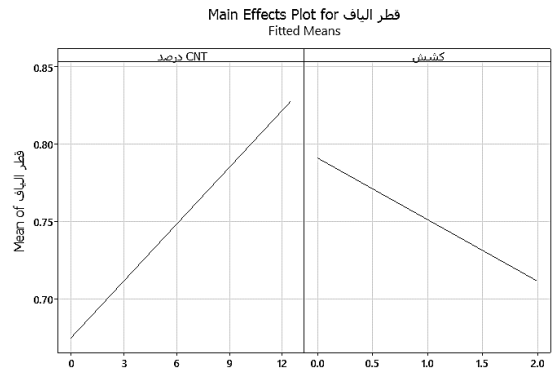


شکل ۱۳ تأثیر متغیرهای فرایندی بر روی کار تا حد پارگی (TPU/PVDF/MWCNT)

تأثیر مقدار MWCNT و کشش بر روی مقدار مدول اولیه الیاف در شکل ۱۴ نشان داده شده است. با افزایش میزان MWCNT مدول اولیه الیاف زیاد شده که این موضوع به دلیل خواص مکانیکی MWCNT و اثر مقاوم سازی آن است. با اعمال کشش، مقدار مدول اولیه افزایش پیدا کرده که به نظر می‌رسد بعد از کشش، افزایش میزان آرایش‌یافتگی زنجیرهای پلیمری موجب بهبود مدول اولیه الیاف شده است.

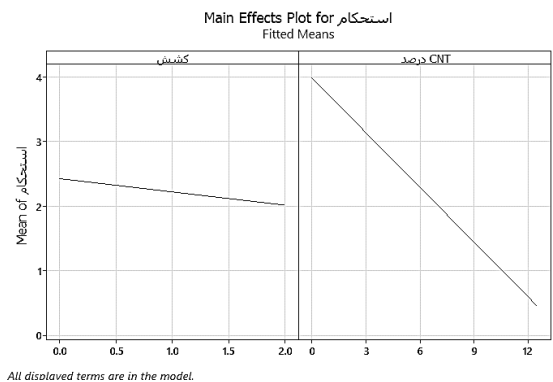


شکل ۱۴ تأثیر متغیرهای فرایندی بر روی مدول اولیه (TPU/PVDF/MWCNT)



شکل ۱۰ تأثیر متغیرهای فرایندی بر روی قطر الیاف (TPU/PVDF/MWCNT)

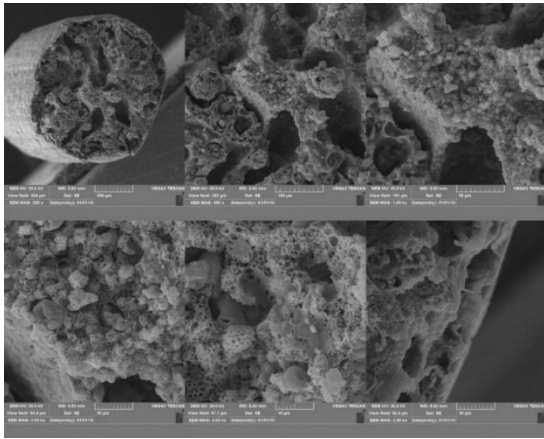
در شکل ۱۱ تأثیر متغیرها بر روی مقدار استحکام نهایی نشان داده شده است. با افزایش کشش، آرایش یافتگی زنجیرهای پلیمری افزایش پیدا کرده و پیرو آن استحکام افزایش پیدا می‌کند اما به نظر می‌رسد کاهش ملایم استحکام با افزایش کشش در نتیجه تجمع MWCNT و ایجاد نقاط ضعف ناشی از تخریب جزئی شبکه نانولوله‌ها و تضعیف چسبندگی بین فاز پلیمری نرم TPU، PVDF و MWCNTها باشد، زیرا در حین عملیات کشش احتمال جداشدگی یا توده‌شدن نانولوله‌ها در فصل مشترک افزایش می‌یابد. با افزایش درصد MWCNT انتظار می‌رود استحکام الیاف بهبود یابد؛ اما با توجه به وجود درصد بهینه MWCNT برای دستیابی به بیشینه استحکام، به نظر می‌رسد نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش خارج از محدوده درصد بهینه بوده‌اند و کاهش استحکام پس از عبور از این مقدار مشاهده شده است. پس از رسیدن به درصد بهینه، تمایل به تجمع پیدا می‌کند که این امر منجر به ایجاد عیوب ساختاری می‌شود. علاوه بر این، وجود حفرات ناشی از روش ترپرسی نیز کاهش استحکام را تشدید کرده است [۱۰].



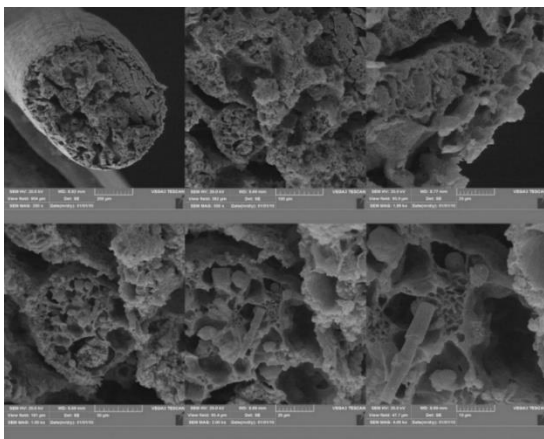
شکل ۱۱ تأثیر متغیرهای فرایندی بر روی استحکام (TPU/PVDF/MWCNT)

در شکل ۱۲ تأثیر متغیرها بر روی ازدیاد طول تا حد پارگی نمایش داده شده است. سخت شدن الیاف بعد از اضافه شدن MWCNT و اعمال کشش، منجر به کاهش کشسانی و در نتیجه کاهش ازدیاد طول تا حد پارگی الیاف شد.

تأثیر مقدار کشش و MWCNT بر روی مقدار کار تا حد پارگی در شکل ۱۳ نمایش داده شده؛ با افزایش مقدار MWCNT و اعمال کشش، مقدار استحکام و ازدیاد طول تا حد پارگی الیاف کاهش پیدا کرد و مقدار کار تا حد پارگی که برآیند این دو است مطابق انتظار کاهش یافت.



شکل ۱۷ تصویر SEM نمونه تریبسی شده با محلول ۱۰ درصد TPU، ۱۰ درصد PVDF و ۱۰ درصد MWCNT بدون اعمال کشش کد نمونه ((10/10/10)(0)(0.4))

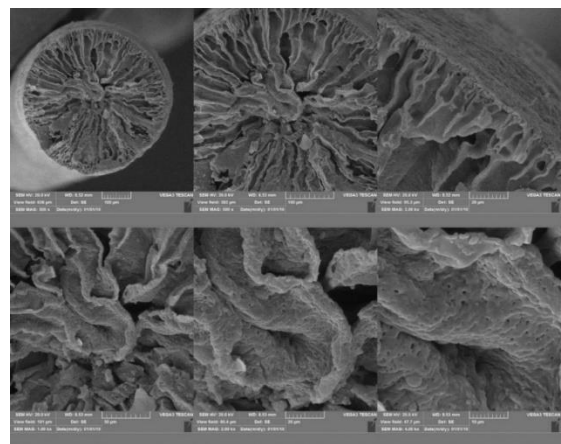


شکل ۱۸ تصویر SEM نمونه تریبسی شده با محلول ۱۰ درصد TPU، ۱۰ درصد PVDF (TPU:PVDF 1:1) و ۱۰ درصد MWCNT با اعمال کشش کد نمونه ((10/10/10)(1.5)(0.4))

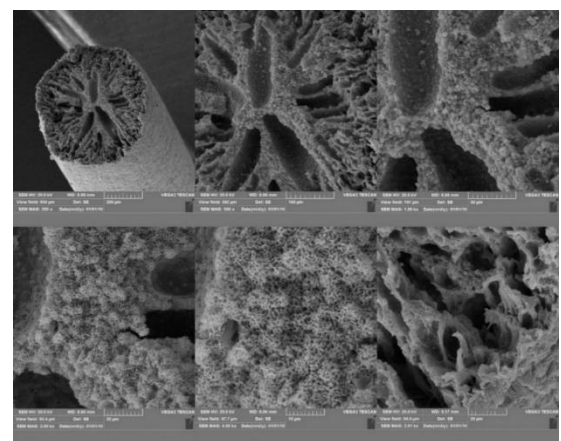
۴ نتیجه گیری

با توجه به نتایج حاصل از آزمون استحکام، افزایش درصد محلول ریسندگی در بهبود خصوصیات مکانیکی لیف دارای تأثیر مثبت است. افزایش قطر روزنه باعث افزایش قطر لیف و کاهش مقدار استحکام شد، اما با توجه به سطح زیر نمودار تنش-کرنش لیف با قطر کمتر دارای خصوصیات لیفی بهتری هستند. همچنین با افزودن پلیمر PVDF به TPU خواص آن از جمله مدول اولیه و استحکام بهبود یافتند. به علاوه با کشش لیف حاوی پلیمرهای TPU خواص مکانیکی بهبود پیدا کرده است که نشان دهنده نقش مهم کشش در بهبود آرایش یافتگی زنجیرهای پلیمری است. با افزودن MWCNT، استحکام نهایی لیف کاهش یافته است، اما مدول آن افزایش یافته که به دلیل طبیعت سخت کننده این نانوذرات انتظار می رود. MWCNT باعث افزایش سختی لیف می شود، بنابراین لیف با کرنش کمتر دچار پارگی می شوند. همچنین، پس از اعمال کشش، در لیف حاوی MWCNT تمرکز تنش و جدایش بین سطح نانو لوله های کربنی و ماتریس افزایش یافته که باعث افزایش نقص های ساختاری و شکست جزئی می شود [۱۱]. علاوه بر این، استفاده از روش تریبسی بدون اعمال کشش در طی فرایند و حضور حمام آب مقطر منجر به ایجاد

تحلیل میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM): به منظور تحلیل تصاویر SEM نمونه ها دو به دو مقایسه شدند تا تفاوت به وجود آمده از هر تغییر در نمونه ها نمایان شوند. در شکل ۱۵ کانال های شعاعی بزرگی وجود دارند که این کانال ها کشیده تر و واضح تر از نمونه های دیگر هستند، این تفاوت احتمالا به دلیل ویسکوزیته کمتر لیاف TPU خالص به نسبت بقیه لیاف است. با افزایش میزان PVDF در شکل ۱۶ و افزوده شدن MWCNT در شکل ۱۷ مقدار حفرات بزرگ کاهش پیدا کرده است. با اضافه شدن MWCNT در شکل ۱۷ و ۱۸ میزان ویسکوزیته افزایش پیدا کرده است [۹] که باعث کاهش حفرات بزرگ و نیز افزایش حفرات کوچک شده است. با افزوده شدن MWCNT در شکل ۱۷ و ۱۸ می توان اجسام هسته مانند در داخل سطح مقطع لیف مشاهده کرد که نشان دهنده عملکرد MWCNT به عنوان عامل هسته گذاری است. در شکل ۱۵ سطح مقطع دارای حفرات با سطح صاف تری نسبت به ۳ نمونه دیگر است که می تواند به دلیل غلظت کمتر محلول ریسندگی و سهولت خروج حلال از لیف هنگام انعقاد باشد. با اعمال کشش به لیف حاوی MWCNT در شکل ۱۸ مقدار حفرات بزرگ به وضوح کاهش پیدا کرده است که نشان دهنده نقش مفید کشش در بهبود آرایش یافتگی در فرایند ریسندگی است.



شکل ۱۵ تصویر SEM نمونه تریبسی شده با محلول ۲۰ درصد TPU - کد نمونه ((20/0/0)(0)(0.4))



شکل ۱۶ تصویر SEM نمونه تریبسی شده با محلول ۱۰ درصد TPU و ۱۰ درصد PVDF کد نمونه ((10/10/0)(0)(0.4))

خلل و فرج زیاد در سطح مقطع شده است؛ زیرا حمام آب مقطر باعث افزایش سرعت انقباض و به وجود آمدن ساختار اسفنجی در الیاف می‌شود.

مراجع

- [1] Puppi, D. and F. Chiellini, 2017. Wet-spinning of biomedical polymers: from single-fibre production to additive manufacturing of three-dimensional scaffolds. *Polymer International*. 66(12): p. 1690-1696.
- [2] Yang, D., et al., 2001. Controlling macrovoid formation in wet-spun polyaniline fibers. *Proc SPIE*. 4329.
- [3] Hořda, A.K. and I.F. Vankelecom, 2015. Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes. *Journal of Applied Polymer Science*. 132.(27)
- [4] Sobhanipour, P., R. Cheraghi, and A.A. Volinsky, 2011. Thermoporometry study of coagulation bath temperature effect on polyacrylonitrile fibers morphology. *Thermochimica Acta*. 518(1): p. 101-106.
- [5] Nevstrueva, D., et al., 2018. Effect of Precipitation Temperature on the Properties of Cellulose Ultrafiltration Membranes Prepared via Immersion Precipitation with Ionic Liquid as Solvent. *Membranes*. 8(4): p. 87.
- [6] Rohani Shirvan, A., A. Nouri, and A. Sutti, 2022. A perspective on the wet spinning process and its advancements in biomedical sciences. *European Polymer Journal*. 181: p. 111681.
- [7] Fahma, F., et al., 2020. Potential Application of Nanocellulose for Filaments Production: A Review. *Journal of Nanostructures*. 10(3): p. 553-563.
- [8] Ferry, J.D., 1980 *Viscoelastic properties of polymers*: John Wiley & Sons.
- [9] Mojtaba Alizadeh Darbandi, S., M. Nouri, and J. Mokhtari, 2012. Electrospun nanostructures based on polyurethane/MWCNTs for strain sensing applications. *Fibers and Polymers*, 2012. 13(9): p. 11-1131-26.
- [10] Yang, Z., et al., 2024. Wet-spinning of carbon nanotube fibers: dispersion, processing and properties. *National Science Review*. 11(10): p. nwae203.
- [11] Zwain, I.M. and A.S. Alithari, 2023. Improving the fatigue life of composite by using multiwall carbon nanotubes. *Open Engineering*. 13(1): p. 20220490.