

واژه‌های کلیدی:

ژل‌ریسی
پلی‌اتیلن با وزن مولکولی
فوق سنگین
خواص مکانیکی
ریسندگی

مروری بر ژل‌ریسی الیاف پلی‌اتیلن با وزن مولکولی فوق سنگین

محسن گرجی*، علی رضائی

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی

چکیده ...

با توجه به پیشرفت روزافزون در زمینه تولید الیاف با کارایی بالا، در این مقاله مروری سعی بر معرفی و واکاوی تولید الیاف پلی‌اتیلن با وزن مولکولی فوق سنگین و همچنین بررسی خواص و ویژگی‌های آن است. الیاف پلی‌اتیلن با وزن مولکولی فوق سنگین، الیافی هستند که وزن مولکولی‌شان بین ۳ تا ۶ میلیون است و به علت خواص مکانیکی منحصر به فردشان، در صنایع نظامی (زره‌های شخصی و وسایل نقلیه ضدگلوله)، دریایی، ماشین‌آلات، دستکش‌های ضدبرش، تجهیزات کوه‌نوردی، نخ ماهی‌گیری، طناب‌های چتر ورزشی، چتربال، کشتی و ... کاربرد ویژه‌ای دارند. در این تحقیق روش‌های مختلف تولید این الیاف ارائه شده و روش صنعتی ژل‌ریسی همراه با کشش داغ مورد توجه بیشتر قرار گرفته است. با توجه به ویژگی‌ها و خواص الیاف تولیدی از جمله خواص مکانیکی (استحکام کششی، مدول و ازدیاد طول و ...) و خواص حرارتی، به بررسی تأثیر مؤلفه‌های مختلف مواد و فرایند بر تولید هرچه بهتر این الیاف پرداخته شده است. در انتها، به استفاده از فناوری‌های نوین در تولید الیاف پلی‌اتیلن با وزن مولکولی فوق سنگین توجه و به اختصار قابلیت‌های مختلف این حوزه معرفی شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

mgorji@aut.ac.ir

۱ مقدمه

پلی اتیلن‌ها از خانواده پلیمرهای گرمانرم (Thermoplastic) هستند که از طریق پلیمری شدن گاز اتیلن (C_2H_4) به دست می‌آید. با کنترل کاتالیزور و روش پلیمری شدن این ماده، می‌توان خواص مختلفی چون چگالی، بلورینگی، درجه شاخه‌ای، وزن مولکولی و ... را کنترل و در نتیجه به مواد با قابلیت‌های متفاوت دست پیدا کرد. این پلیمر با توجه به درجه پلیمری شدن، دارای وزن مولکولی سبک، متوسط و سنگین و فوق سنگین است. پلی اتیلن‌های با وزن مولکولی بین ۳-۶ میلیون را پلی اتیلن با وزن مولکولی فوق سنگین (UHMWPE) (Ultra-High Molecular Weight Polyethylene) می‌نامند [۱].

در این مطالعه، به جای استفاده از عبارت پلی اتیلن با وزن مولکولی فوق سنگین (UHMWPE) از پلی اتیلن UHM استفاده می‌شود.

پلی اتیلن UHM تحت عنوان پلی اتیلن مدول بالا ((High Modulus Polyethylene (HMPE)) یا پلی اتیلن با عملکرد بالا ((High Performance Polyethylene (HPPE)) نیز شناخته می‌شود. این پلیمر دارای زنجیره مولکولی بسیار بلندی است (۲۵۰-۱۰۰ هزار مونومر در یک مولکول) و باعث می‌شود تا با تقویت پیوند بین مولکولی، بار به طور مؤثرتری به پیکره (Backbone) پلیمر منتقل شود که این امر منجر به پیدایش ماده‌ای بسیار سخت (Rigid)، با بالاترین استحکام ضربه نسبت به تمامی گرمانرم‌های ساخته شده می‌شود [۲]. این پلیمر، بی‌بو، بی‌مزه و غیرسمی است و به شدت نسبت به مواد شیمیایی خورنده، به جز اسیدهای اکسیدکننده مقاوم است. همچنین دارای جذب رطوبت بسیار پایین، ضریب اصطکاک خیلی کم، قابلیت خودروان‌شوندگی (Self-lubricant) و مقاومت بالا در برابر سایش است. در برخی اشکال، ۱۵ برابر مقاوم‌تر از فولاد کربن است. ضریب اصطکاک این ماده به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر از نایلون و استال (Acetal (R1R2C(OH)OR) بوده و با ضریب اصطکاک (PTFE Poly Tetra Fluoro Ethylene) تفلون برابر است هر چند پلی اتیلن UHM مقاومت سایشی بهتری نسبت به PTFE دارد [۲].

پلی اتیلن UHM از زنجیره‌های بسیار بلند پلی اتیلن که همه در یک جهت قرار گرفته‌اند، ساخته شده است. این مولکول استحکامش را تا حد زیادی از طول هر تک مولکول (زنجیره) گرفته است. پیوندهای

واندروالس بین مولکول‌ها برای هر اتم، نسبتاً ضعیف است؛ اما به دلیل طویل بودن مولکول، همپوشانی‌های بزرگی به وجود می‌آید که قدرت تحمل نیروهای برشی را افزایش می‌دهد. هر زنجیره به زنجیره‌های دیگر با پیوندهای واندروالس زیادی متصل شده است که باعث بالا رفتن استحکام بین مولکولی کلی می‌شود [۲]. وقتی این پلیمر به شکل لیف درآید، زنجیره‌های پلی اتیلن می‌توانند در یک آرایش یافتگی موازی بیش از ۹۰٪ و بلورینگی ۷۵-۳۹٪ قرار گیرند.

تحریک حرارتی محلی، نظم بلوری زنجیره پلی اتیلن را در محل تحریک به واسطه پیوند ضعیف بین مولکولی پلیمر به راحتی برهم می‌زند؛ بنابراین پلی اتیلن UHM مقاومت حرارتی بسیار ضعیف‌تری نسبت به سایر لیاف با استحکام بالا دارد. نقطه ذوب آن حدود ۱۳۶-۱۳۰ درجه سانتی‌گراد بوده، بهتر است که این لیاف در شرایط دمایی بیشتر از ۱۰۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد برای دوره زمانی طولانی استفاده نشود. همچنین این لیاف در دمای کمتر از ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد ترد و شکننده می‌شوند. ساختار ساده مولکول، خواص شیمیایی و سطحی را نیز افزایش می‌دهد. برای مثال گروه‌های قطبی در اکثر پلیمرها به راحتی با آب پیوند می‌دهند و چون اتیلن چنین گروه‌هایی ندارد، پلی اتیلن UHM به آسانی آب و رطوبت جذب نمی‌کند و پیوند آن را به دیگر پلیمرها مشکل می‌سازد. به همین دلیل، پوست با آن ارتباط برقرار نکرده، سطح لیف لغزنده احساس می‌شود. از آنجایی که این پلیمر دارای گروه‌های شیمیایی مثل گروه‌های استری، آمیدی یا هیدروکسیلی نیست (که نسبت به حمله عوامل تهاجمی حساس هستند)، نسبت به آب، رطوبت، اکثر مواد شیمیایی، نور UV و ریزاندام‌واره‌ها بسیار مقاوم است [۲].

پلی اتیلن UHM به شکل‌های گوناگون قابل کاربرد است که از رایج‌ترین این اشکال می‌توان به میله‌ها، صفحات، غشاها و لیاف اشاره کرد. لیاف پلی اتیلن UHM به دلیل آرایش یافتگی و کشیدگی کامل زنجیره‌های مولکولی دارای خواصی چون مدول زیاد هستند. از خواص مکانیکی لیف پلی اتیلن UHM می‌توان به استحکام و مدول کششی بسیار زیاد (استحکام کششی بیش از ۳ GPa و مدول کششی بیش از ۱۵۰ GPa) اشاره کرد. در جدول ۱ برخی از خواص لیاف پلی اتیلن UHM در مقایسه با برخی لیاف با کارایی بالا آورده شده است.

جدول ۱ برخی از خواص لیف پلی اتیلن UHM در مقایسه با الیاف مرسوم با کارایی بالا [۲].

چگالی (g/cm ³)	نسبت استحکام به وزن (kN.m/kg)	مدول یانگ (GPa)	استحکام نهایی (MPa)	مواد
۰٫۹۷	۳۶۱۹	۱۵۰	۲۳۰۰-۳۵۰۰	لیف پلی اتیلن UHM
۱٫۴۴	۲۵۱۴	۷۰٫۵-۱۱۲٫۴	۲۷۵۷	لیف کولار (آرامید)
۱٫۷۵	۲۴۵۷	۳۰۰-۴۰۰	۴۱۳۷	لیف کربن
۲٫۵۵	۱۳۰۷	۸۰	۳۴۵۰	لیف شیشه E
۲٫۴۷	۱۹۰۶	۹۰	۴۷۱۰	لیف شیشه S
۷٫۸	۲۵۴	۲۰۰	۴۰۰	آلیاژ فولاد ASTM A36
۲٫۶۳-۲٫۸	۲۲۲	۷۰	۲۴۸-۴۸۳	آلیاژ آلومینیوم

مکانیکی به دست آمده راضی کننده نبود [۷]. پس از آن، با استفاده از روش اکستروژن در حالت جامد به تولید این گونه الیاف پرداختند [۸]. بدین صورت که قطعه‌ای جامد از پلیمر با فشار زیاد از روزنه‌ای (دای) عبور داده می‌شود و شکل می‌گیرد. در این روش فشارهای خیلی بالا مورد نیاز است و محدودیت‌های ناشی از وزن مولکولی (همانند روش ذوب‌ریسی) در روش اکستروژن در حالت جامد نیز خود را آشکار می‌کند. یکی دیگر از روش‌ها، استفاده از فن رشد در سطح است که توسط پنینگ (Penning) و همکاران توسعه داده شد. اگر محلول پلی اتیلن UHM در محدوده دمایی مشخص (بالا تر از دمای بلورینگی محلول ساکن) هم‌زده شود، رسوب لیفی بر روی میله هم‌زن ایجاد می‌شود که از توده‌های سیخ کباب تشکیل شده است. از این خاصیت استفاده کرده و به تولید این گونه الیاف پرداختند. لیفی به داخل محلول در حال جریان وارد شده، خلاف جهت جریان کشیده می‌شود. به این ترتیب الیاف روی لیف مورد نظر رشد می‌کنند (شکل ۱ الف)). این روش نقطه عطفی در تولید الیاف پلی اتیلن UHM بود زیرا در این روش الیاف پلی اتیلن با خواص مکانیکی ناب از محلول رقیق پلی اتیلن UHM قابل تولید است. اما این روش هم با مشکلاتی مواجه است. با افزایش دما (و به تبع آن مدول) بیشینه سرعت تولید، کاهش می‌یابد. در نتیجه سرعت تولید این روش خیلی پایین بوده، قابلیت صنعتی شدن ندارد. به علاوه به منظور تولید الیاف با خواص مناسب و یکنواخت، لازم است که غلظت محلول همواره ثابت بماند که کنترل این امر در مقیاس صنعتی بسیار دشوار است. با این وجود روش رشد،

تولیدکنندگان مختلفی به تولید پودر پلی اتیلن UHM می‌پردازند که از معروف‌ترین آن‌ها می‌توان به شرکت Good Fellow [۳] و شرکت مواد شیمیایی میتسوئی (تحت نام تجاری MIPELON) [۴] اشاره کرد. در میان تولیدکنندگان الیاف پلی اتیلن UHM، دو شرکت هلندی DSM که الیاف پلی اتیلن UHM را با نام تجاری Dyneema عرضه کرده [۵] و شرکت HoneyWell که در ایالات متحده آمریکا بوده، محصول خود را تحت عنوان الیاف Spectra به بازار عرضه می‌کند، از مشهورترین تولیدکنندگان این الیاف هستند [۶].

۲ تولید الیاف پلی اتیلن

در اکثر فرایندهای ریسندگی الیاف مصنوعی، پلیمری که قرار است ریسیده شود به حالت سیال درآمده، از طریق اکسترودر به رشته‌ساز رفته، ریسیده می‌شود تا الیاف شکل بگیرند. مهم‌ترین انواع ریسندگی الیاف مصنوعی ذوب‌ریسی، تریسی، خشک‌ریسی و ژل‌ریسی است. اگر پلیمر مورد نظر گرمانرم باشد، به راحتی قابل ذوب است؛ در غیر این صورت باید در حلال، حل شده یا به‌طور شیمیایی عمل شود تا به شکل مشتقات گرمانرم یا قابل انحلال در بیاید. اگر از محلول پلیمری استفاده شود، بعد از مرحله ریسندگی، باید حلال را خارج کرد. روش‌های زیادی برای تولید الیاف پلی اتیلن UHM وجود دارد. در ابتدا با استفاده از فرایند ذوب رسی به تولید این الیاف پرداختند که با توجه به مشکلات موجود (گره‌خوردگی در زنجیره مولکولی بلند) موفق به اعمال کشش‌های بالا نشدند و به همین دلیل خواص

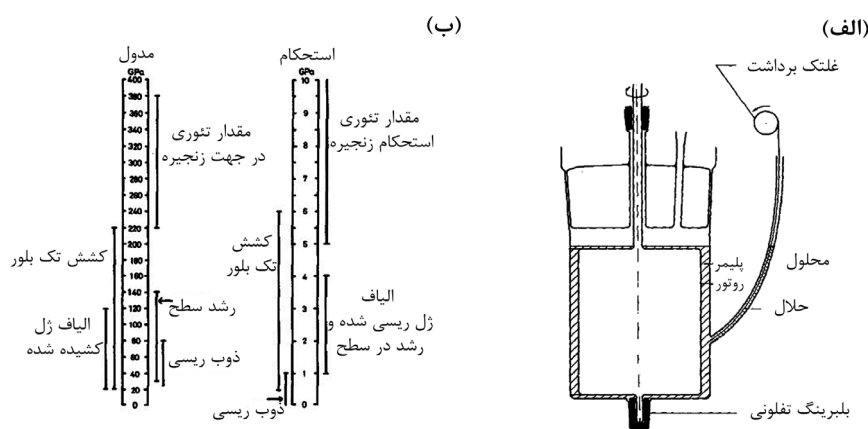
جدول ۲ مقایسه مدول و استحکام کششی الیاف پلی اتیلن UHM تولید شده در روش های مختلف.

روش ریسندگی	مرجع	مدول (GPa)	استحکام (GPa)
ریسندگی مذاب	[۷]	۷۰	۱
اکستروژن در حالت جامد	[۸]	۷۰	۱
رشد در سطح	[۹-۱۲]	۱۰۰	۳
ژل ریزی	[۲۰ و ۲۱]	۱۰۰ <	۳-۴
کشش مجموعه های حاوی تک بلورهای پلی اتیلن	[۲۲ و ۲۳]	۲۲۰	۶
فرایند عاری از حلال	[۲۴]	۱۱۰	۳/۵

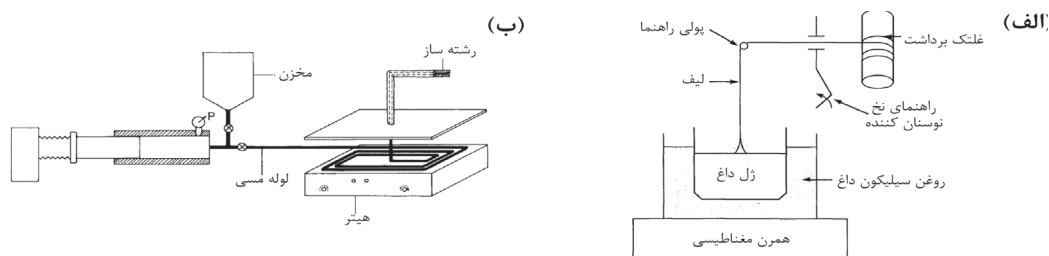
مکانیکی عالی در الیاف تولیدی می شود. اما در این روش برای رشد و ایجاد تک بلورها، کوچک ترین تغییر در دما می تواند قابلیت کشش پذیری و به تبع آن خواص مکانیکی حاصله را تنزل بخشد [۲۲ و ۲۳]. در روشی دیگر که به فرایند عاری از حلال معروف است به جای تولید محلول رقیق از پلی اتیلن، با استفاده از روش های خاصی پلی اتیلن UHM را به گونه ای تولید می کنند که فاقد گره خوردگی باشد و سپس همانند روش قبل، الیاف را تولید می کنند که این روش هم به دلیل حساس بودن فرایند به دما، مورد پذیرش واقع نشد [۲۴]. در جدول ۲ مدول و استحکام کششی الیاف پلی اتیلن UHM که از روش های مختلف فوق به دست آمده، مقایسه شده است.

همچنین در شکل ۱ (ب) نیز طرحواره بازه های مدول و استحکام کششی برای حالت نظری و روش های فوق آورده شده است. از روش های دیگری که بر پایه ژل ریزی طراحی شده

سطح اطلاعات گسترده ای در مورد چگونگی شکل گیری الیاف ارائه کرد و ویژگی های الیاف ریسیده شده از این روش، به روش ژل ریزی نزدیک تر است [۱۹-۹]. با توجه به مشکلات ارائه شده، اسمیت (Esmit) و لمسترا (Lemstra) در سال ۱۹۸۰ روش جایگزینی برای آن استفاده کردند که بر مبنای ژل ریزی همراه با کشش داغ است که می تواند در سرعت های بالا به طور مداوم انجام پذیر باشد (این موضوع به طور گسترده در ادامه توضیح داده خواهد شد) [۲۰ و ۲۱]. از روش های دیگر می توان به روش کشش مجموعه ای از تک بلورهای پلی اتیلن اشاره کرد. بدین صورت که با استفاده از مجموعه ای از تک بلورهای پلی اتیلن که به اندازه کافی فشرده شده باشند می توان به نسبت های کشش بسیار زیاد و در نتیجه مدول کششی بالا دست یافت. تک بلورهای پلی اتیلن را با استفاده از اکستروژن در حالت جامد تولید می کنند و سپس مرحله کشش با نسبت بالا به آن اعمال می کنند که منجر به خواص

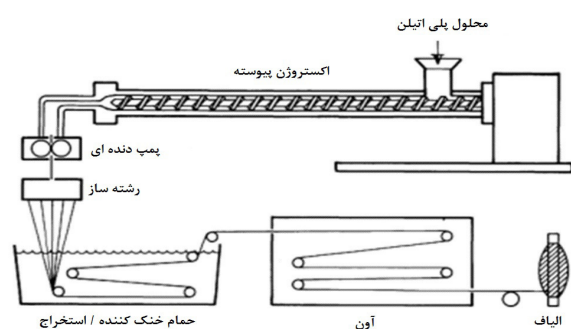


شکل ۱ (الف) طرحواره روش رشد سطحی [۱۳]. (ب) مقایسه مدول و استحکام کششی با مقدار نظری [۱۱].



شکل ۲ (الف) روش ژل‌ریسی بدون نازل [۲۵]، (ب) روش تعلیقی رسی [۲۶].

است و اگر این محلول رقیق نباشد، محلولی با گرانی مناسب برای ریسندگی به دست نمی‌آید. مولکول‌های پلی‌اتیلن انرژی پتانسیل کمی دارند؛ به همین دلیل زنجیره این مولکول بسیار منعطف بوده، به آسانی خم می‌شود. بنابراین هرچه وزن مولکولی این پلیمر بالاتر رود، انعطاف آن بیشتر می‌شود. در نتیجه هنگام انحلال پلی‌اتیلن UHM پدیده گره‌خوردگی مولکول‌ها رخ می‌دهد. برای رفع این مشکل، باید انحلال سریع و محلول خیلی رقیق باشد و بلافاصله ژل‌ریسی انجام شود. به همین منظور در اختراعات متعددی به این موضوع مهم پرداخته شده، تجهیزاتی برای انحلال بهتر پلی‌اتیلن UHM تعبیه شده است که به صورت پیوسته انحلال را انجام می‌دهد و محلول را به مرحله بعدی منتقل می‌کند [۲۷] یا به وسیله شانه‌هایی طول زنجیره را مستقیم کرده، از گره خوردن جلوگیری می‌کند [۲۸] و [۲۹] یا با استفاده از دو مخزن فرایند انحلال را تسریع و محلول را همگن‌تر می‌کند [۳۰-۳۳]. محلول مناسب به دست آمده در این مرحله، «ژل» نام دارد که از آن در فرایند ژل‌ریسی استفاده می‌شود.



شکل ۳ طرحواره دستگاه ژل‌ریسی.

می‌توان به ریسندگی بدون نازل که الیاف را به طور مستقیم با وارد کردن سرخ به مخزنی که حاوی ژل است، بیرون کشیده، روی غلتک می‌پیچند (شکل ۲ (الف)) [۲۵]. در روش دیگری که به نام تعلیقی رسی است، تعلیقی به لوله مسی وارد شده، در حین ریسندگی، با عبور لوله حاوی تعلیقی از روی گرم‌کن، انحلال انجام شده، با خروج محلول از رشته‌ساز، الیاف تولید می‌شود (شکل ۲ (ب)) [۲۶].

۱-۲ ژل‌ریسی همراه با کشش داغ

ژل‌ریسی را به نام تر-خشک رسی نیز می‌شناسند که بیشتر برای تهیه الیاف با استحکام بالا و خواص منحصربه‌فرد به کار می‌رود. در حالت ژل، زنجیره‌های پلیمری در کنار هم پیوند می‌خورند و این پیوندها نیروهای درون‌زنجیره‌ای قوی تولید کرده که باعث افزایش استحکام کششی می‌شود. زنجیره‌های پلیمری درون الیاف، درجه آرایش‌یافتگی بالایی دارند که استحکام بالایی را نتیجه می‌دهند. روش ژل‌ریسی با توجه به مراحل و فرایند تولید الیاف پلی‌اتیلن UHM به عنوان روشی صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد که در ادامه به توضیح اجزای مختلف هر قسمت از این روش پرداخته می‌شود. در شکل ۳، طرحواره مراحل تولید الیاف پلی‌اتیلن به روش ژل‌ریسی نشان داده شده است.

۱-۱-۲ آماده‌سازی محلول

به منظور ریسندگی الیاف، پودر پلی‌اتیلن UHM در حلال مناسبی حل می‌شود. این حلال می‌تواند مایعی آلی یا معدنی مانند دکالین، پارافین و ... باشد. این محلول باید به صورت تعلیقی بسیار رقیقی باشد، زیرا وزن مولکولی پلیمر بسیار بالا و طول زنجیره آن بلند

۲-۱-۲ ریسندگی

پس از فرایند انحلال، ژل به اکسترودر منتقل می‌شود. در این راستا دستگاه‌های خودکاری اختراع شده‌اند که ژل را به اکسترودر وارد می‌کنند [۳۴]. می‌توان از اکسترودرهای تک‌ماردون یا دوماردون یا هر دو همچنین از چندین اکسترودر پس از یکدیگر استفاده کرد. ماردون اکسترودرها می‌توانند شکل سطحی خاصی داشته باشند [۳۵]. پس از آن، محلول از پمپ دنده‌ای به رشته‌ساز انتقال می‌یابد. رشته‌ساز، صفحه‌ای سوراخ‌دار است که معمولاً سوراخ‌های آن مدور بوده، تراکم این سوراخ‌ها در واحد سطح اهمیت زیادی دارد. با عبور ژل از این سوراخ‌ها، الیاف ژل‌مانند (ژل‌لیف‌ها) تشکیل می‌شوند.

۲-۱-۳ خنک‌سازی و استخراج حلال

ژل‌لیف‌ها مسیری را در هوا از رشته‌ساز تا حمام خنک‌کننده طی می‌کنند تا خشک شوند. به دلیل بالا بودن دمای ژل-لیف‌ها، آن‌ها را از حمام خنک‌کننده که می‌تواند حاوی آب یا ماده خنک‌کننده دیگر باشد، عبور می‌دهند تا سرد شوند. در مواقعی که سرعت ریسندگی بالاست، برای جلوگیری از پدیده پیچش الیاف و جلوگیری از اختلالات، الیاف را به جای عبور از هوا مستقیماً وارد کانال آب می‌کنند تا تحت کنترل بیشتری قرار گیرند [۳۶ و ۳۷].

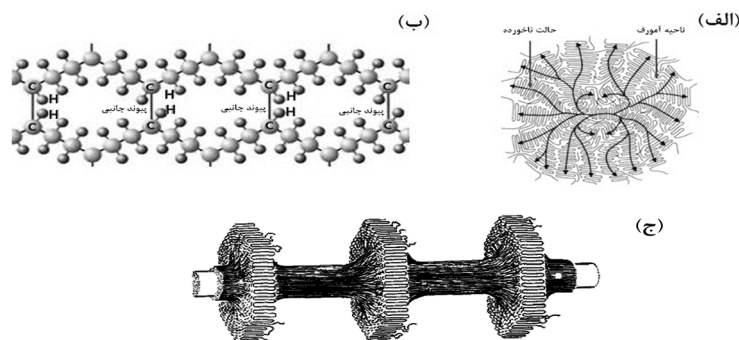
الیاف تشکیل شده حاوی بخشی حلال و بخشی پلیمر هستند. برای استخراج حلال از الیاف، آن‌ها را از حمامی حاوی مایع استخراج‌کننده (عامل استخراج) عبور می‌دهند که این مایع استخراج باید فرّار باشد [۳۸ و ۳۹]. در این حمام حین عبور الیاف، حلال فرّار موجود در حمام، جایگزین بخشی از حلال موجود در ژل‌لیف‌ها می‌شود. بخش دیگر حلال موجود در الیاف بدون جایگزینی خارج خواهد شد. نرخ خروج حلال بسیار مهم است و اگر با سرعت زیادی خارج شود سبب ایجاد حفره و تخلخل در الیاف می‌شود [۳۹]. گاهی از غلتک‌های فشارنده نیز برای خروج حلال کمک می‌گیرند [۴۰] یا حذف حلال را در چندین مرحله به آرامی و با دقت بالا انجام می‌دهند [۴۱].

۲-۱-۴ خشک کردن و کشش

به منظور کسب آرایش‌یافتگی مناسب و تبخیر حلال

فرّار موجود در الیاف، توصیه می‌شود که الیاف را ۳ الی ۴ مرتبه در شرایط هوای داغ (Hot Air) کشید. نسبت کشش کل برای دستیابی به حداکثر آرایش‌یافتگی باید بالا باشد. همچنین می‌توان برای خشک کردن الیاف از دستگاه‌های خشک‌کن قبل از کشش استفاده کرد [۴۲]. پس از آن الیاف دیگر حالت ژل نداشته، شکل جامد به خود می‌گیرند. این قسمت از کلیدی‌ترین قسمت‌های ریسندگی محسوب می‌شود و محققان زیادی بر روی این قسمت تحقیق کرده‌اند. به طور مثال با استفاده از جعبه داغ، هوای اطراف الیاف را گرم کرده، کشش در این حالت انجام می‌شود [۴۳ و ۴۴] یا با استفاده از کشش دو مرحله‌ای به صورت جداگانه یا پیوسته به تولید الیاف می‌پردازند [۴۵ و ۴۶]. پس از آن الیاف به دور بوبین پیچیده می‌شوند.

در مرحله کشش، زنجیره‌های طویل مولکول از حالت تاخورده (Lamellae) به حالت کشیده و مستقیم (Straight) درخواهند آمد. لازم به ذکر است حالت تاخورده، حالتی فیزیکی از پلیمر است که در آن پلیمر حالتی تا شده داشته و آرایش یافته نیست که طرحواره آن در شکل ۴ (الف) نشان داده شده است. نکته مهم دیگر در استحکام این الیاف، شکل پیوند جانبی (Crosslink) پلیمرهاست. برای دستیابی به استحکامی مطلوب، باید مولکول‌های پلیمر دارای پیوند بین مولکولی قوی باشند. از آنجایی که پلی‌اتیلن مولکولی غیرقطبی است، دستیابی به چنین چیزی مشکل است. از این رو ترجیح بر آن است که پلی‌اتیلن کاملاً خطی نبوده و دارای شاخه باشد، که اصطلاحاً به آن حالت سیخ‌کباب می‌گویند (شکل ۴ (ج)). این شاخه‌ها خود از یک یا چند مولکول اتیلن تشکیل می‌شوند (شکل ۴ (ب)). اگر این شاخه‌ها باعث پیوند دو زنجیره مولکولی شود، پیوند جانبی رخ داده، استحکام لیف بالا می‌رود. الیافی که کمتر از ۶۰٪ آرایش‌یافتگی دارند، جز الیاف معمولی حساب شده، الیاف با کارایی بالا تا ۸۵٪ آرایش‌یافتگی دارند [۴۷]. نکته‌ای که در مورد الیاف پلی‌اتیلن UHM مهم است، وزن مولکولی پلیمر و درصد آرایش‌یافتگی الیاف است. هرچه وزن مولکولی بالاتر باشد، زنجیره مولکولی بلندتر می‌شود که این امر در استحکام و مدول الیاف نقش بسزایی دارد. باید توجه داشت که این زنجیره هرچند هم که بلند باشند باید نسبت به محور لیف، آرایش



شکل ۴ (الف) نشان دهنده مولکول در حالت تاخوردہ (Lamella)، (ب) حالت پیوند جانبی در مولکول پلی اتیلن. (ج) طرحواره حالت سیخ کباب [۴۷].

حل شده و در محلول باقی می ماند. به همین دلیل، پودر پلی اتیلن UHM الک می شود تا اندازه ذرات از ۰/۵ mm بزرگ تر نباشد [۴۸].

در حالت کلی، وقتی محلولی با انحلال پلی اتیلن UHM (۱۰-۲ درصد وزنی) در دمای نسبتاً بالا (معمولاً ۱۴۰ °C) آماده می شود، به ناچار تخریب اکسایشی حرارتی رخ می دهد، که خواص لیف نهایی را تنزل می بخشد. به منظور آماده سازی الیاف پلی اتیلن UHM، افزودن مقدار مناسبی آنتی اکسیدان یا عامل پایدارکننده حرارتی، روشی معمول برای مقاومت در برابر تخریب پلی اتیلن UHM حین انحلال است. آلکیل و پراکسی رادیکال ها، هیدروپراکسیدها و برش بتا پس از تجزیه هیدروپراکسیدها به کربوکسیل و گروه انتهایی رادیکال آلکیلی به عنوان عناصر عمده در اکسایش کلی شناخته شده اند. زیائو (Xiao) [۴۹]، تخریب و پایداری محلول دکالین/پلی اتیلن را با ۳ آنتی اکسیدان فنولی، اوکتادکیل بتا- (۳و۵-دی-ترت-بوتیل-۴-هیدروکسی فنل) پروپیونات (۱۰۷۶)، تتراکسی {متیلن-بتا- (۳و۵-دی-ترت-بوتیل-۴-هیدروکسی فنل) پروپیونات} متان (۱۰۱۰) و او۱و۳-تریس (۲-متیل-۴-هیدروکسی-۵-ترت-بوتیل فنیل)-بتان (CA) و آنتی اکسیدان کمکی، دیلاریل تیودی پروپونات (DLTP) بررسی کرد. از تحلیل داده های به دست آمده از این مطالعه، نتیجه گرفته می شود که تأثیر ۱۰۷۶ در بین ۱۰۷۶ و ۱۰۱۰ و CA از بین آنتی اکسیدان های فنولی بیشتر بوده، آنتی اکسیدان کمکی نیز در پایداری محلول پلی اتیلن UHM / دکالین وقتی با یکی از سه آنتی اکسیدان فنولی ترکیب می شود، مؤثر است.

یافته باشد تا بتواند مقاومت بیشتری در برابر نیروها داشته، استحکام بالایی از خود نشان دهد و این امر با کمک چند مرحله کشش امکان پذیر است.

۳ عوامل مؤثر بر تولید الیاف پلی اتیلن ۳-۱ آماده سازی محلول

پلی اتیلن UHM به سختی در حلال حل می شود و محلول فقط در دمای ۱۰۰ °C و بالاتر وجود دارد و وقتی سرد شود، سفت می شود و به حالت ژل برمی گردد. همچنین محلول همگن ریسندگی نباید شامل ذرات ژل، جامد یا حباب گاز باشد. تجربه نشان می دهد که حل شدن پلی اتیلن مانند بقیه پلیمرها، شامل ۲ مرحله است: متورم شدن پلیمر و حل شدن ذرات ژل متورم شده. با اضافه کردن پودر پلی اتیلن UHM به حلال پترولاتوم (Petrolatum)، متورم شدن در دمای ۱۲۰ °C - ۱۱۰ و حل شدن در دمای ۱۴۰ °C - ۱۳۵ انجام می شود. گرم کردن آرام (۳-۴ °C/min) تعلیقی پودر پلی اتیلن UHM در حلال همراه با هم زدن زیاد برای به دست آوردن محلول همگن نیاز است. اگر برای حل کردن پلیمر در حلال داغ (بالای ۱۳۰ °C) از نرخ گرمایی خیلی بالا استفاده شود، متورم شدن بدون قاعده انجام شده و ذرات پلی اتیلن UHM به صورت توده چگال به هم می چسبند و نمی توانند حل شوند [۴۸]. نتایج خوب فقط در زمان استفاده از تجهیزاتی که دارای خاصیت خود تمیزکنندگی سطح (Self-Cleaning Surface) در طول عملیات است، به دست می آید. همچنین ذرات پلیمر پراکنده درشت (اندازه ذرات ۱-۲ mm) خیلی کم

۲-۳ غلظت

آزمایش‌ها نشان می‌دهد که همواره غلظت بهینه‌ای وجود دارد که تولید استحکام حداکثری برای هر نمونه از پلیمر را تضمین می‌کند. هر انحرافی نتیجه نامطلوب دارد. وقتی که غلظت کاهش یابد، ژل، هم چسبی (Cohesion) را از دست می‌دهد و وقتی افزایش می‌یابد، قابلیت کشیدگی به علت افزایش تعداد پیوندهای مولکولی، کمتر شده، خواص مکانیکی الیاف کاهش می‌یابد. در تولید صنعتی الیاف پلی‌اتیلن UHM به روش ژل‌ریسی، افزایش غلظت، در صورتی که اثرات سوئی بر خواص مکانیکی الیاف نداشته باشد، مفید است و اجازه افزایش قابل توجه در قابلیت تولید را می‌دهد [۴۸].

در جدول ۳ نمونه‌ای از الیاف پلی‌اتیلن UHM با غلظت‌های مختلف آورده شده است. مشخص است که وقتی غلظت محلول و در نتیجه قابلیت تولید تجهیزات ۲/۲ برابر افزایش یابد (در مقایسه با حالت بهینه)، الیاف تقریباً ۸۵٪ استحکام و سفتی را نگه می‌دارند. افزایش غلظت، هم چسبی ژل را زیاده‌تر می‌کند و چگالی زنجیره انتقال یافته در ساختار الیاف کشیده شده کاهش یافته، خواص مکانیکی آن تنزل می‌یابد [۴۸].

۳-۳ وزن مولکولی

افزایش وزن مولکولی از $2/4 \times 10^6$ به $(6-7) \times 10^6$ ، نسبت کشش و در نتیجه خواص مکانیکی الیاف کشیده شده را افزایش می‌دهد. افزایش اضافی وزن مولکولی، قابلیت حل شدن پلیمر را سخت می‌کند؛ بنابراین ذرات ژل همواره در محلول ژل حضور دارند، ریسندگی ناپایدار شده، در

نتیجه باعث نایکنواختی در الیاف نهایی می‌شود [۴۸]. در مطالعه دیگری مشاهده شد دو نمونه الیاف پلی‌اتیلن UHM با وزن مولکولی $M_w = 4 \times 10^6$ و $M_w = 1/5 \times 10^6$ ، منحنی استحکام و مدول بر حسب نسبت کشش (λ) یکسانی را ارائه داده‌اند که تا حد زیادی غافلگیرکننده است؛ زیرا هر دو، اختلال در میدان ریسندگی و مرحله کشش و همچنین نقص‌هایی در لیف جامد را نشان دادند که این عوامل به طول زنجیره مولکولی بستگی دارد. این پدیده را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که زنجیره‌های بلند در طول ریسندگی و کشش داغ تنزل پیدا کرده، به طوری که به وزن مولکولی تقریباً یکسان می‌رسند [۵۰].

۴-۳ دمای ریسندگی

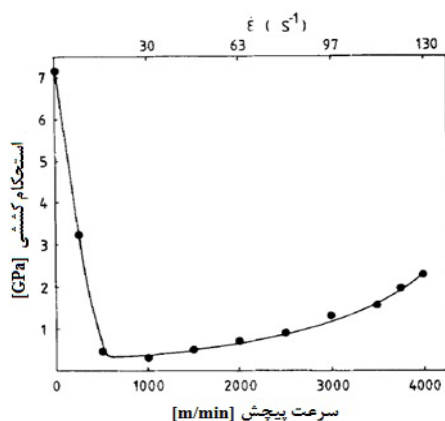
دمای محلول ریسندگی (T_{sp})، هیدرودینامیک فرایند ریسندگی را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد. افزایش T_{sp} باعث تسریع استراحت (Relaxation) تنش شده، جذب سطحی ماکرومولکولی روی دیواره کانال رشته‌ساز کاهش یافته، در نتیجه شرایط ریسندگی بهبود می‌یابد. به هر حال، افزایش بیش از حد T_{sp} می‌تواند باعث ایجاد پتانسیل تخریب (Degradation) پلیمر شده، فرایند، به علت کاهش گرانیوی محلول به زیر حد قابل قبول ناپایدار شود [۴۸].

۵-۳ هندسه روزنه

ناپایداری‌های جریان کشسان نیز می‌تواند به وسیله میدان جریان در روزنه باشد. به منظور درک تأثیر میدان جریان در خروجی اکسترودر، روزنه استوانه‌ای با روزنه مخروطی شکل دارای زاویه ورودی ۷۴ درجه جایگزین

جدول ۳ خواص مکانیکی الیاف تولید شده از محلول پلی‌اتیلن UHM/پترولاتوم در غلظت‌های متفاوت [۴۸].

غلظت (%)	استحکام در پارگی (GPa)	مدول کشسانی (GPa)	ازدیاد طول در پارگی (%)
۳،۰	۲،۳۰	۷۸	۴،۹
۴،۰	۲،۷۵	۹۴	۴،۶
۴،۵	۲،۸۳	۹۰	۵،۰
۵،۰	۲،۶۷	۹۲	۴،۵
۱۰،۰	۲،۴۰	۷۵	۴،۸

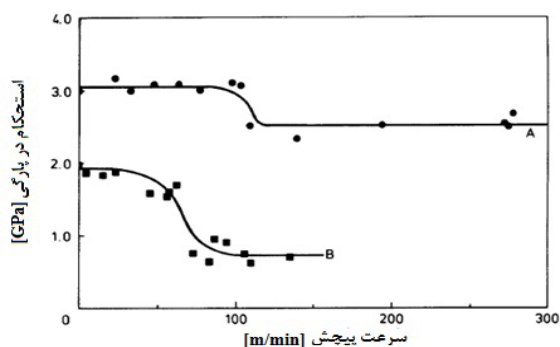


شکل ۶ استحکام کششی الیاف پلی اتیلن UHM به عنوان تابعی از سرعت پیچش و نرخ جریان ازدیاد طول در خط ریسندگی [۵۳].

تولید قرار دارد. در یکی از مطالعات پنینگ (Pennings) و همکارانش [۵۳] الیاف ریسیده شده در دمای 220°C دارای استحکام کششی در محدوده $7/2 - 0/3$ GPa است. این تغییرات، تابع سرعت غلتک برداشت، از 1 m/min تا 4000 m/min است. شکل ۶ این تغییرات را نشان می دهد و در ضمن نرخ جریان ازدیاد طول مربوط را بیان می کند [۵۳]. در چندین تحقیق دیگر این پدیده اثبات شده است که با افزایش سرعت پیچش، استحکام الیاف کاهش می یابد [۵۲، ۵۴، ۵۵]. نتیجه اصلی بررسی ها این است که ژل ریزی پلی اتیلن UHM در سرعت بالا امکان پذیر است، در حالی که شرایطی از قبیل نرخ اکستروژن و دمای بالا که از پارگی شبکه درگیر جلوگیری می کند، استفاده شوند [۵۵].

۳-۸ تأثیر افزودنی ها

با توجه به تحقیقات گسترده ای که در مورد اضافه کردن افزودنی های مختلف به محلول ژل شده است، نشان داده شد که افزودنی ها قادر به کاهش جریان های ناپایدار در هنگام ریسندگی هستند. استفاده از افزودنی با وزن مولکولی پایین می تواند در جلوگیری از ناپایداری اکستروژن پلیمر مؤثر باشد. از معروف ترین افزودنی های مورد استفاده، آلومینیوم استئارات (Aluminum Stearate) است که تقریباً به اندازه یک درصد وزنی در محلول اضافه می شود و اجازه بالا بردن سرعت برداشت را



شکل ۵ استحکام کششی الیاف پلی اتیلن UHM در برابر سرعت پیچش. رشته ساز با روزنه مخروطی (A) و روزنه استوانه ای (B) [۵۱].

شد. این جایگزینی باعث کاهش مشخصی در استحکام کششی شده که توسط منحنی شکل ۵ نشان داده می شود. در واقع این نتایج اظهار می کنند که افزایش تنش های برشی در دیواره و شیب سرعت ازدیاد طول در روزنه استوانه ای، ناپایداری جریان را بالا می برد [۵۱]. این حقیقت که لایه ژل نازکی روی دیواره روزنه باقی می ماند، نشان می دهد که جذب سطحی مولکول های پلی اتیلن UHM روی دیواره روزنه ممکن است نقش آسکار در تعیین محدوده انتقال مواد ژل در اکستروژر، ایفا کند. این موضوع با مشاهده این که بعد از سرد شدن اکستروژر، ژل پلی اتیلن UHM به مقدار زیادی به ماریچ و دیواره روزنه می چسبند، اثبات شده است [۵۲].

۳-۶ سرعت ریسندگی

اغلب، افزایش سرعت ریسندگی (v_{sp})، جریان محلول را منحرف می کند و به علت افزایش تغییر شکل کشسان، خواص مکانیکی محصول نهایی را تنزل می بخشد. به هر حال، آزمایش ها در ریسندگی ژل لیف از محلول پلی اتیلن UHM نشان می دهد که افزایش v_{sp} از $1/5$ به $7/5$ متر بر دقیقه، خواص مکانیکی الیاف کشیده شده نهایی را بهبود می بخشد [۴۸]. بنابراین نمی توان به صورت قطعی در این باره نظر داد و با توجه به مواد مورد استفاده باید سرعت بهینه را به دست آورد.

۳-۷ سرعت برداشت

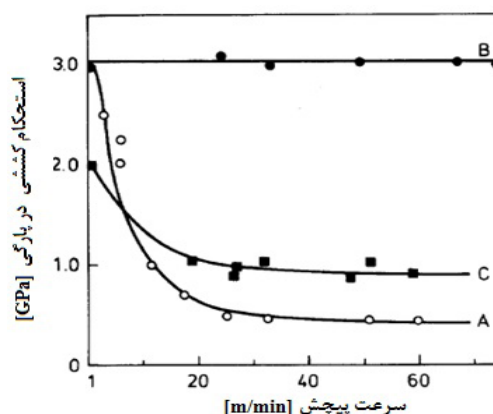
از مؤلفه های متغیر فرایند تولید، می توان به سرعت غلتک برداشت اشاره کرد. این غلتک در انتهای مراحل

که این افزودنی در ژل ریزی تأثیر خواهد داشت. اضافه کردن ۰/۳۵ درصد وزنی دوده با اندازه ذرات کوچک در محلول ۵ درصد وزنی پلی اتیلن، ۷ درصد وزنی دوده در لیف را نتیجه می دهد. در این حالت استحکام کششی بعد از استخراج و کشش داغ ۳/۲ GPa است. غلظت بالاتر دوده در ژل، برای مثال ۱ درصد وزنی، متناظر با ۲۰ درصد وزنی در لیف نهایی استحکام کششی را کم کرده و به ۱/۵ GPa می رساند؛ زیرا ظاهراً درگیری ها نمی توانند به آسانی بلغزند و بنابراین به زودی موجب اغتشاش کشسان می شود [۵۱]. در شکل ۷ تأثیر اضافه کردن دوده بر روی استحکام الیاف نشان داده شده است.

۹-۳ استخراج

فرایند استخراج ژل، فرایندی است که عامل استخراج در ژل نفوذ می کند و جایگزین حلال اصلی می شود. معمولاً عامل استخراج باید دارای شرایط سازگاری عالی با حلال اصلی، نقطه جوش پایین و تبخیر بالا، حالت پایدار درشت مولکول های ژل در طول یا بعد از فرایند استخراج، در دسترس، قیمت پایین و امکان استفاده در مقیاس صنعتی باشد [۵۶]. ریزساختار الیاف پلی اتیلن UHM ژل ریزی شده قبل از کشش داغ، به شرایط ریسندگی و فرایند استخراج بستگی دارد. پنینگ [۵۷] نشان داد که استحکام کششی در پارگی الیاف به دست آمده به وسیله کشش داغ در نسبت کشش بیشینه، رابطه نزدیکی با ریزساختار الیاف ژل استخراج شده دارد. در مرحله استخراج، در هنگام تبخیر حلال، گسترش تنش در الیاف در طول فرایند تبخیر رخ می دهد که به علت نیروهای کشسان ناحیه آمورف و کشیدگی سطحی همراه با ایجاد سطح مشترک جدید پلی اتیلن/هوا به جای سطح مشترک حلال/پلی اتیلن است. به خصوص در مورد هگزان این تنش ها به تغییرات ریزساختاری منجر می شود [۵۷]. در کار تحقیقاتی دیگری، یوفنگ (Yufeng) [۵۶] با استفاده از صوت، مقدار استخراج را بررسی کرد. شکل ۸ تغییر نرخ استخراج نسبت به زمان را نشان می دهد. می توان مشاهده کرد که نرخ استخراج در ابتدا به سرعت افزایش می یابد و سپس به سطحی مشخص، همگرا می شود. نرخ توازن - استخراج (Balance - Extraction Rate) کشش ریسندگی نزدیک ۹۰٪ است. تحقیقات تکمیلی نشان داد که نرخ توازن - استخراج کشش ریسندگی با نسبت حمام و تعداد دفعاتی که استخراج صورت می گیرد مرتبط است [۵۶].

می دهد [۵۱]. به علاوه زمانی که اکسترودر خنک می شود، مواد ژل به ماردون نمی چسبند. بنابراین جذب سطحی (Adsorption) مولکول های پلی اتیلن UHM شدیداً به وسیله آلومینیوم استنارات کاهش می یابد. احتمالاً یون آهن آلومینیوم استنارات، اثر متقابل قوی تری با سطح آهنی روزنه دارد. بنابراین جذب سطحی، لایه ای آلومینیوم استنارات را بین محلول پلیمر جاری و دیواره روزنه شکل خواهد داد و همچنین سبب کاهش احتمال وقوع ناپایداری اغتشاش کشسان (Elastic Turbulence) می شود. همچنین در محلول های شامل حلال پارافین، گرانیروی حلال به وسیله اضافه کردن آلومینیوم استنارات در محلول ریسندگی افزایش می یابد. در ماده ای با گرانیروی بیشتر از سر خوردن زنجیره پلی اتیلن UHM از میان درگیری جلوگیری خواهد شد که این افزایش گرانیروی به علت تجزیه آلومینیوم استنارات در روغن پارافین است [۵۲]. در شکل ۷ منحنی سرعت پیچش بر حسب استحکام در حضور افزودنی های مختلف (آلومینیوم استنارات و دوده) ارائه شده است که به وضوح این امر را تأیید می کند. از افزودنی های دیگر، دوده است. دوده، شدت نایکنواختی های اکسترود شده را کاهش می دهد. با جذب بخشی از زنجیره مولکول پلی اتیلن روی سطح ذرات کربن، به نظر می رسد آزاد کردن مولکول ها با تأخیر مواجه شده، استحکام پلیمر مذاب افزایش می یابد. از این رو می توان انتظار داشت



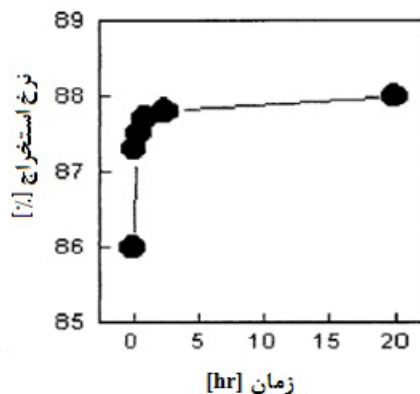
شکل ۷ استحکام کششی الیاف پلی اتیلن UHM در برابر سرعت پیچش. منحنی A اطلاعات برای ژلی شامل ۵ wt% پلی اتیلن UHM در روغن پارافین؛ منحنی B تأثیر اضافه کردن ۱ wt% آلومینیوم استنارات در ژل؛ منحنی C ژل همچنین شامل ۱ wt% از دوده [۵۱].

رابطه استحکام کششی و نسبت کشش، در نسبت های کشش بالا، از حالت خطی خارج شده، به مقدار معینی همگرا می شود. از مؤلفه های مؤثر بر قابلیت کشش می توان به نوع و غلظت حلال اشاره کرد. برای این منظور، اسمیت (Smith) و همکاران [۵۹] دو محلول با غلظت های مختلف تهیه کرده، تأثیر آن را روی قابلیت کشش بررسی کردند. بدین ترتیب با این پدیده جذاب مواجه شدند که الیاف پلی اتیلن UHM که از محلول رقیق رسیده شده است قابلیت کشش افزایش یافته ای را در مقایسه با الیاف به دست آمده از محلول غلیظ نمایش می دهند [۵۹].

از دیگر مؤلفه ها می توان به تأثیر دمای کشش اشاره کرد. دامنه بالای دما که پلی اتیلن خطی می تواند به طور مؤثر با نسبت کشش بالا کشیده شود، به وزن مولکولی و پراکندگی آن بستگی دارد. نتایج به دست آمده از تحقیق اسمیت و همکاران [۶۰] را می توان بدین گونه شرح داد که کشش داغ ژل های پلی اتیلن UHM روی حضور حلال در الیاف ژل تأثیر ندارد و همچنین نسبت کشش پیشینه برای الیاف ژل استخراج شده و خشک شده به تدریج با افزایش دمای کشش افزایش می یابد. در برخی از تحقیقات به کشش دو مرحله ای اشاره شده است که می تواند کشش هر مرحله را کاهش دهد و همچنین قابلیت کشش را بالاتر برده، در نتیجه منجر به خواص مکانیکی بهتر در الیاف تولیدی شود [۶۱].

۱۱-۳ قطر لیف

برای بررسی این مؤلفه، الیاف را با قطرهای مختلف سوراخ رشته ساز تولید کردند و برای این که تأثیر

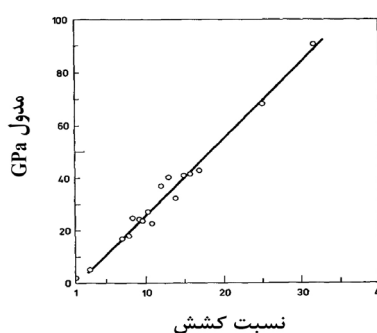
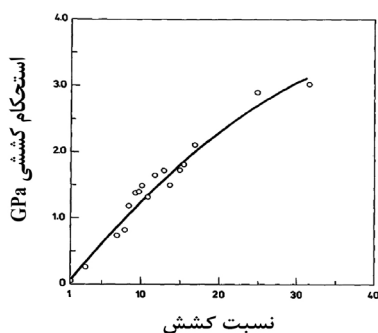


شکل ۸ تغییرات نرخ استخراج با زمان [۵۶].

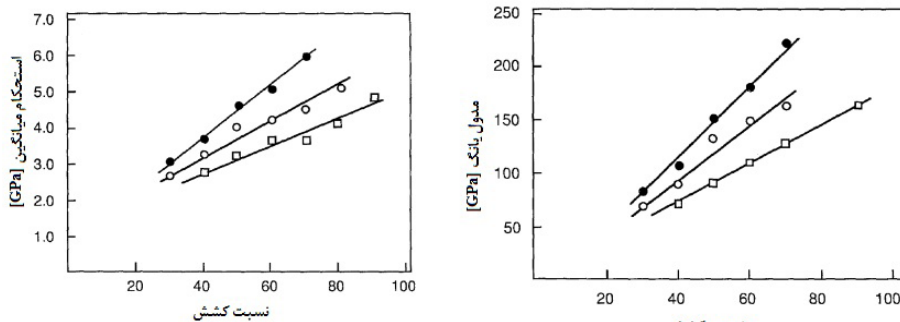
ژل تازه رسیده شده پلی اتیلن UHM آماده شده تحت کشش ریسندگی و دمای خنک سازی پایین، به وسیله استخراج (مقدار استخراج) و شرایط خشک کردن مناسب (در شرایط جمع شدگی آزاد) می تواند در قابلیت کشش بعدی خوب و سرانجام ساختار بهتر و رفتار عالی، نتیجه بخش باشد [۵۶].

۱۰-۳ تأثیر مرحله کشش

فرایند کشش به طور مؤثر خواص مکانیکی الیاف را بهبود می بخشد. نسبت کشش با مدول و همچنین استحکام رابطه ای مستقیم دارد [۵۸]. در شکل ۹ این رابطه به خوبی نشان داده شده است. مشابه خواص مکانیکی، ویژگی های گرمایی به شدت به نسبت کشش وابسته است. همان گونه که در شکل ۹ نشان داده شده است، مدول یانگ با نسبت کشش رابطه ای خطی دارد؛ ولی



شکل ۹ رابطه مدول یانگ و استحکام کششی در برابر کشش الیاف پلی اتیلن UHM [۵۸].



شکل ۱۰ تأثیر نسبت کشش روی استحکام کششی و مدول یانگ پلی اتیلن UHM، رسیده شده با استفاده از روزنه با قطر ۰/۵ mm (●)؛ ۱/۰ mm (○) و ۲/۰ mm (□) [۶۲].

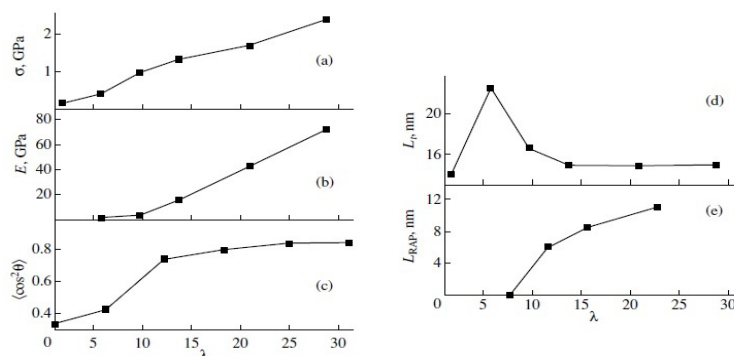
(θ) زاویه بین محور آرایش یافتگی و محور مولکول) نیز به عنوان یکی از مؤلفه‌های تعیین آرایش یافتگی افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش نسبت کشش، اندازه ناحیه بلور زیاد شده، به مقدار مشخصی همگرا می‌شود. طرحواره تغییر در ساختار لیف پلی اتیلن UHM در کشش می‌تواند مانند شکل ۱۲ باشد. در کشش، آرایش یافتگی ژلیف‌های پلی اتیلن UHM به علت مستقیم شدن چین‌های بلورهای لایه‌ای بالا می‌رود، که به نوبه خود تداوم بلوری را در جهت محور لیف افزایش داده، خواص کشسانی بالای لیف نهایی را تضمین می‌کند [۶۴].

در مطالعه‌ای دیگر، تغییرات در ریزساختار لیف پلی اتیلن UHM ژل‌ریسی شده با حلال کروسن، حین فرایند کشش بررسی شد. با افزایش نسبت کشش، زنجیرهای درشت مولکول‌های چین خورده، کشیده

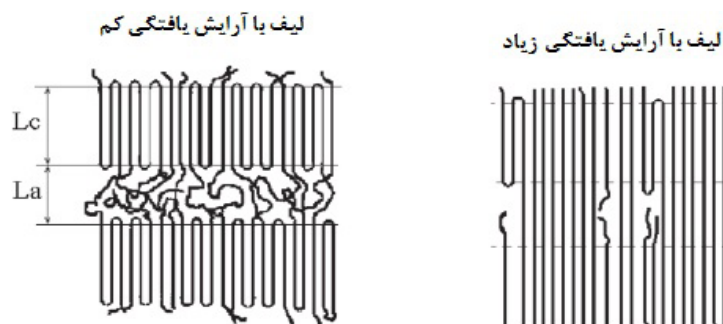
هندسه رشته‌ساز را حذف کنند، سرعت ریسندگی را به پایین‌ترین حد خود رسانند. بدین ترتیب الیاف با قطرهای مختلف و آرایش یافتگی و خواص فیزیکی یکسان از رشته‌ساز خارج شد. نشان داده شده است که هر چه قطر لیف کمتر باشد، بدیهی است که میزان کشش بیشینه آن کمتر بوده ولی استحکام و مدول بالاتری نسبت به الیاف با قطرهای بیشتر دارد [۶۲]. شکل ۱۰ این موضوع را نشان می‌دهد.

۱۲-۳ ریزساختار

نتایج تحقیقات پیچیده روی خواص مکانیکی و ساختار الیاف پلی اتیلن UHM به عنوان تابعی از نسبت کشش (λ) در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل ۱۱ مشخص است، با افزایش نسبت کشش، استحکام کششی و مدول یانگ و $\cos 2\theta$



شکل ۱۱ ارتباط استحکام (a)؛ مدول کشسان (b)؛ آرایش یافتگی مولکولی در بلورها (c)؛ معکوس اندازه بلور (d)؛ محور طولی فاز آمورف سفت (e) در برابر نسبت کشش الیاف پلی اتیلن UHM [۶۳].



شکل ۱۲ مدل ساختاری لیف پلی اتیلن UHM کم و زیاد آرایش یافته تولید شده با ژلریسی: L_c و L_a به ترتیب ابعاد طولی فاز بلور و آمورف [۶۴].

است و با الیاف تولیدی به روش ژلریسی با کشش داغ مقایسه شده است. میزان آرایش یافتگی و درجه بلورینگی در الیاف ژلریسی شده بالاتر بوده، همچنین استحکام و مدول کمتری در روش فلش ریسی به دست آمده است ولی همچنان در حد قابل قبولی است؛ اما سطح مخصوص میکروالیاف تولیدی بالاتر از الیاف ژلریسی شده است [۶۷].

الکتروریسی: روش الکتروریسی به عنوان روشی مؤثر و چندمنظوره برای تبدیل محلول به نانو/میکروالیاف ممتد در میدان‌های الکتریکی بالا شناخته شده است. در این روش محلول در میدان الکتریکی قوی قرار می‌گیرد و از نازل به سمت صفحه جمع‌کننده‌ای که در فاصله مناسب قرار گرفته است پرتاب می‌شود و در هنگام پرتاب، حلال فرار از محلول جدا شده، الیاف به وجود می‌آید.

متأسفانه پلی اتیلن UHM به علت گرانبروی بالا و حلالیت پایین در حلال‌های آلی، به سختی الکتروریسی می‌شود. برای الکتروریسی این ماده، پودر پلی اتیلن UHM در مخلوط p-زایلن و کلروهگزانون (CH) حل شد. چون الکتروریسی شامل تبخیر سریع حلال است، فراریت حلال نقشی عمده در تشکیل نانو ساختارها ایفا می‌کند. میانگین قطر لیف با افزایش فراریت حلال، کاهش می‌یابد. بهترین حلال فرار برای پلی اتیلن UHM p-زایلن است که حلال قابل قبول برای الکتروریسی پلی اتیلن UHM با توجه به دمای جوش 138°C است، ولی این حلال رسانایی الکتریکی (pS m^{-1}) ۳ و ثابت دی‌الکتریک (ϵ_r) خیلی کمی دارد. بنابراین CH به p-زایلن افزوده می‌شود تا رسانایی الکتریکی

می‌شوند. هم‌زمان در قسمت بلوری راست‌گوشه، در الیاف، محور b و محور a سلول واحد کاهش یافته ولی محور c به ندرت تغییر کرده، ابعاد بلورها تمایل به افزایش دارند [۶۵].

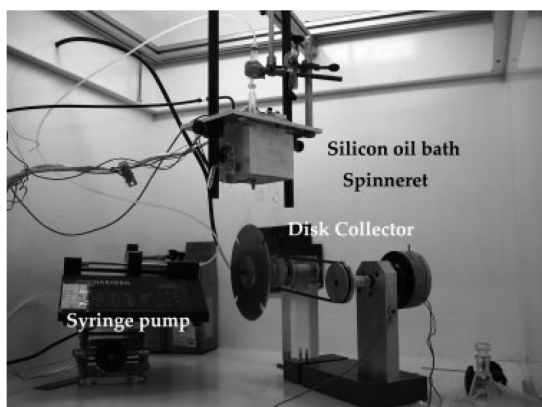
در برخی از تحقیقات روند بلورشدگی و رفتار ریزساختاری الیاف تولید شده با استفاده از روابط ریاضی، شبیه‌سازی رایانه‌ای شده است [۶۶].

۴ فناوری‌های نوین در حوزه پلی اتیلن با وزن مولکولی فوق سنگین

۴-۱ روش‌های نوین ریسندگی

باوری عمومی وجود دارد که برخی ویژگی‌های مطلوب از جمله نسبت بالای سطح به حجم، انعطاف‌پذیری در عملکرد سطحی و همچنین خواص مکانیکی عالی زمانی به دست می‌آید که قطر الیاف تا حد میکرو/نانومتر کاهش یابد. مطمئناً پلی اتیلن UHM با این مشخصات مطلوب در کاربردهای زیادی توسعه خواهد یافت. به همین دلیل محققان به دنبال روش‌های نوینی هستند که این‌گونه الیاف را تولید کنند.

فلش‌ریسی: فلش‌ریسی (Flash Spinning)، روشی نوین در تولید رشته‌های پلیمری محسوب می‌شود. در این روش، پلیمر در حاللی حل می‌شود که این حلال فقط در دمای بالای نقطه جوش پلیمر قابل حل است. سپس محلول در منطقه‌ای با فشار و دمای کمتر اکستروژد می‌شود و در نهایت، گرما دادن شدید باعث می‌شود که حلال بخار شود و سپس رشته تولیدی سرد شده، شکل می‌گیرد. در تحقیقی به تولید میکروالیاف پلی اتیلن UHM با استفاده از این روش پرداخته شده



شکل ۱۳ دستگاه آزمایشگاهی تولید نانوالیاف پلی اتیلن UHM [۶۸].

وزن مولکولی بالای آن‌ها، نانولوله‌ها در همه حلال‌های مناسب برای پلی اتیلن UHM نامحلول است. در حقیقت، پیدا کردن حلالی که در آن نانولوله‌ها به طور ترمودینامیکی قابل حل باشد وضعیت ایده‌آلی خواهد بود که انرژی آزاد مخلوط شدن منفی است. به هر حال، وزن مولکولی و سختی زیاد نانولوله‌ها منجر به آنتروپی بسیار پایین مخلوط می‌شود. با توجه به جاذبه‌های متقابل نانولوله‌ها، آنتالپی اختلاط به طور کلی برای همه مخلوط‌های نانولوله-حلال قابل تصور، مثبت انتظار می‌رود و در نتیجه انرژی آزاد مثبت مخلوط، مانع حل شدن نانولوله می‌شود [۷۱]. حلال قابل قبول متقابل برای پلی اتیلن و CNT-دی کلروبنزن (o-Dichlorobenzene (o-DCB)) است. اگرچه حلال نسبتاً ضعیفی برای پلی اتیلن UHM است، اما خواص قابل قبولی برای الکترورسی دارد، از قبیل قابلیت رسانایی الکتریکی (17×10^6 pS/m)، ثابت دی‌الکتریک (۷/۵)، دمای جوش 180°C و تعلیقی شبه پایدار با CNT تشکیل می‌شود [۷۰].

تعلیقی CNT در o-DCB در دمای اتاق برای بیشتر از ۳ روز پایدار است. مشکل این است که پلی اتیلن UHM در دمای اتاق قابل حل در o-DCB نیست. پودر پلی اتیلن UHM در o-DCB داغ (حدود 140°C) با استفاده از هم‌زن مغناطیسی حل می‌شود. دستیابی به پراکندگی متقابل پلی اتیلن UHM و CNT به علت جدایی فازی یا انعقاد CNT دشوار است. در بررسی‌ها مشخص شد که حتی در بهترین حالت، انحلال مستقیم پلی اتیلن UHM در تعلیقی o-DCB/CNT، باعث جدایی فازی مخلوط

محلول و ثابت دی‌الکتریک آن بالاتر رود (به ترتیب $10^6 \times 23$ و $18/2$ برای CH). دمای جوش CH (153°C) بیشتر از p-زایلن است. هر دو حلال به هر نسبتی با هم قابل انحلال و فرار هستند. چون CH حلالی ضعیف برای پلی اتیلن UHM است، مخلوط p-زایلن/CH گرانروی کمتری خواهد داشت که برای تولید الیاف ظریف نیز مطلوب است. مخلوط قبل از انحلال پودر پلی اتیلن UHM، تا دمای حدود 130°C گرما داده می‌شود. غلظت محلول در محدوده $0/2 - 0/1$ درصد وزنی متغیر است. سپس محلول آماده شده درون مخزن سرنگ (شکل ۱۳) ریخته شده، در حمام روغن سیلیکون غوطه‌ور می‌شود و تا دمای کنترل شده‌ای ($160 - 100^\circ\text{C}$) گرما داده می‌شود. سوزنی فلزی با قطر داخلی حدود $0/3$ mm به انتهای مخزن سرنگ متصل شده، به طور جداگانه تا دمای مورد نیاز ($170 - 90^\circ\text{C}$) گرما داده می‌شود. نرخ جریان حجمی مطلوب محلول در محدوده $0/3 - 0/3$ mL/min توسط پمپ دنده‌ای به وجود می‌آید. ولتاژ $25 - 7$ kV به سوزن اعمال می‌شود و جمع‌کننده در فاصله $2 - 30$ cm قرار دارد. حین فرایند ریسندگی، قرص جمع‌کننده فلزی با سرعت ثابتی می‌چرخد و نانوالیاف ریسیده شده را جمع می‌کند. وقتی فرایند تمام می‌شود، حرکت قرص متوقف می‌شود و دسته‌ای از نانوالیاف آرایش یافته از آن جدا می‌شود. این فرایند تحت شرایط محیطی در دمای حدود 25°C و رطوبت نسبی حدود ۵۵٪ انجام می‌شود [۶۸].

۲-۴ نانوالیاف پلیمری تقویت شده با نانولوله‌های کربن

نانولوله‌های کربنی (Carbon Nano Tube (CNT))، به علت خواص مکانیکی عالی، به عنوان گزینه‌ای ایده‌آل برای تقویت‌کنندگی نانوکامپوزیت‌ها در نظر گرفته شده است. در اصل، مدول یانگ و استحکام کششی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره به ترتیب به حدود 1TPa و 10GPa می‌رسد [۶۹].

مسئله کلیدی در پراکندگی و الکترورسی سامانه‌های پلی اتیلن UHM/CNT انتخاب مناسب حلال است. قابلیت حل‌شوندگی پلی اتیلن UHM تنها به چند حلال آلی دکالین، تترالین، زایلن و روغن پارافین محدود شده است و اینها برای الکترورسی قابل قبول، ضعیف هستند [۷۰]. از سوی دیگر، آماده‌سازی محلول CNT دارای مشکل بزرگی است؛ با توجه به

پلی اتیلن UHM تشکیل شوند. CNT به طور یکنواخت روی سطح پودر پلی اتیلن UHM بدون این که با برش، کوتاه شود، پراکنده می شود. بعد از اینکه ذرات مرکب در دکالین حل شدند، می توان دید که CNT به طور یکنواخت، از نظر نوری همگن و بدون پدیده جمع شدن پراکنده می شود [۷۲]. پس از به دست آمدن محلول، می توان با استفاده از روش ژلریسی به تولید الیاف پلی اتیلن UHM/CNT پرداخت.

در تحقیقات دیگر از الیاف پلی اتیلن UHM به عنوان تقویت کننده کامپوزیت در ترکیب با ماتریس اپوکسی استفاده می شود که خواص خوبی را ارائه می دهد [۷۳].

۵ نتیجه گیری

الیاف تجاری پلی اتیلن UHM با استفاده از فرایند ژلریسی تولید می شود و مهم ترین ویژگی آن ها خواص مکانیکی عالی است که از خود نشان می دهند. این الیاف کاربرد متنوعی دارند. به ویژه در بخش نظامی و در تولید جلیقه و زره های ضدگلوله مورد توجه هستند. فرایند ژلریسی با توجه به خواص نهایی لیف به دست آمده و نیز امکان تجاری سازی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. خواص الیاف پلی اتیلن UHM همچون مدول و استحکام کششی بسیار خوب به دلیل نوع ساختار بلوری ناشی از آرایش یافتگی و کشیدگی کامل زنجیرهای پلی اتیلن UHM است. در این فرایند خواص مکانیکی بالای الیاف پس از مرحله کشش داغ حاصل می شود و برای دستیابی به خواص مناسب لازم است که الیاف حداقل تا ۳۰ برابر طول اولیه کشیده شوند. میزان کشش پذیری و در نتیجه خواص نهایی الیاف به ساختار آن قبل از فرایند کشش بستگی دارد. در این تحقیق ابتدا مؤلفه های فرایندی بررسی شده، سپس مؤلفه های تأثیرگذار در خواص نهایی لیف مورد توجه قرار گرفت. انحلال مطلوب، طراحی شکل روزنه، اضافه نمودن افزودنی هایی از جمله آلومینیوم استنارات، فرایند کشش مناسب و چندمرحله ای و سرعت برداشت مناسب از عواملی هستند که در تولید لیف با استحکام بالا نقشی اساسی را ایفا می کنند.

یکی دیگر از مواردی که مورد توجه قرار می گیرد روش های نوین ریسندگی از جمله الکتروریسی و فلش ریسسی است.

در عرض چند دقیقه می شود. فرایند معکوس (اضافه کردن CNT خالص به محلول پلی اتیلن UHM داغ o-DCB/ منجر به انعقاد فوری همراه با گرفتن بخشی از گروه های CNT در درون ژل نتیجه شده، می شود. به صورت تجربی نشان داده شد که اضافه کردن پودر پلی اتیلن UHM به محلول CNT داغ در o-DCB که قبلاً در حضور ۱ درصد وزنی اتانول فراصوت شده بود، ژل پلی اتیلن UHM همگن با CNT های به خوبی پخش شده را نتیجه می دهد [۷۰]. با به دست آوردن محلول، می توان آن را الکتروریسی کرد و به الیافی مرکب با خواص بهتر دست یافت.

۳-۴ ژلریسی الیاف مرکب پلی اتیلن/ نانولوله های کربنی

بیشترین استحکام لیف پلی اتیلن UHM تجاری تنها به ۱۰% مقدار نظری آن می رسد. ترکیب الیاف پلی اتیلن UHM/CNT کاربردهای بالقوه ای در کامپوزیت های استفاده شده در صنعت ساختمان سازی، اتومبیل و هوافضا دارد. بهترین حلال برای DCB، CNT است. CNT در دکالین که بهترین حلال برای ژلریسی پلی اتیلن UHM است، حل نمی شود. DCB متقابلاً با دکالین حل می شود. اما وقتی که محلول CNT/DCB قطره قطره به محلول دکالین/پلی اتیلن UHM در محدوده دمایی ۹۰-۱۸۰°C اضافه شود، تجمع CNT رخ می دهد. پراکنده کردن CNT در پلی اتیلن UHM بدون اسید یا روش اصلاح پیوندی سخت است. به منظور برطرف کردن جدایش فازی، DCB به جای دکالین استفاده شد. DCB، آنتی اکسیدان و پودر پلی اتیلن UHM در محفظه واکنشی در دمای ۱۵۰°C با حفاظت نیتروژن (N₂) با هم مخلوط شدند تا محلول DCB/پلی اتیلن UHM با غلظت ۲% پلی اتیلن UHM به دست آید. محلول CNT/DCB قطره قطره به محلول DCB/پلی اتیلن UHM اضافه شد. فرایند ۱۰-۳۰ دقیقه به طول انجامید تا محلول همگن شد. ولی گرانی محلول به منظور کشش لیف، بسیار کم بود. دلیل آن این است که فراصوت یا DCB باعث تخریب پلی اتیلن UHM می شود؛ در نتیجه این روش، جواب خوبی برای ژلریسی پلی اتیلن UHM/CNT نمی دهد [۷۲].

ذرات پلی اتیلن UHM و CNT با آسیاب سه گانه با زمان عملیاتی ۶ ساعت مخلوط شد تا ذرات مرکب CNT/

مراجع

1. Reneker K., Polyethylene, <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene>, Htm Available in 20, **2017**.
2. Reneker K., Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene, https://en.wikipedia.org/wiki/Ultra-high-molecular-weight_polyethylene, Htm Available in 20, **2017**.
3. Goodfellow M., Supplier of Materials for Research and Development, <http://www.goodfellow.com>, Htm Available in 15, **2017**.
4. Mitsui Chemicals America, Inc., Ultra High Molecular Weight Polyethylene Powder, UHMWPE Powder, MIPELON, <http://www.mitsuichemicals.com/mipelon>. Htm Available in 12, **2017**.
5. DSM, Dyneema, http://www.dsm.com/products/dyneema/en_GB/home. Htm Available in 20, March 2017.
6. Honeywell, <http://honeywell.com>. Htm Available in 18, **2017**.
7. Ward Ian M., (ed.). Developments in Oriented Polymers—2. Springer Science & Business Media, **2012**.
8. Niikuni T., and Porter R.S., Preparation of Ultra-Oriented, High-Strength Filaments of Polyethylene, *Journal of Materials Science*, 9, 389-397, **1974**.
9. Bahram P.J., Gelation and the Production of Stiff Polyethylene Fibres, *Polymer*, 23, 1112-1122, **1982**.
10. Meihuizen C.E., Pennings A.J., Zwijnenburg A. and Stamicarbon BV., Process for Continuous Preparation of Fibrous Polymer Crystals, U.S. Pat. 4,137,394, **1979**.
11. Bahram L.P. and Keller, A., High-Strength Polyethylene Fibres from Solution and Gel Spinning, *Journal of Materials Science*, 20, 2281-2302, **1985**.
12. Pennings A.J., Zwijnenburg A., Lageveen R., Longitudinal Growth of Polymer Crystals from Solutions Subjected to Single Shear Flow, *Colloid & Polymer Science*, 251, 500-501, **1973**.
13. Zwijnenburg A., Pennings A.J., Longitudinal Growth of Polymer Crystals from Flowing Solutions II. Polyethylene Crystals in Poiseuille Flow, *Colloid and Polymer Science*, 253, 452-461, **1975**.
14. Zwijnenburg A., Pennings A.J., Longitudinal Growth of Polymer Crystals from Flowing Solutions III. Polyethylene Crystals in Couette Flow, *Colloid and Polymer Science*, 254, 868-881, **1976**.
15. Zwijnenburg A., Pennings A.J., Longitudinal Growth of Polymer Crystals from Flowing Solutions IV. The Mechanical Properties of Fibrillar Polyethylene Crystals, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 14, 339-346, **1976**.
16. Zwijnenburg A., et al., Longitudinal Growth of Polymer Crystals from Flowing Solutions V.: Structure and Morphology of Fibrillar Polyethylene Crystals, *Colloid and Polymer Science*, 256, 729-740, **1978**.
17. Pennings A.J., Zwijnenburg A., Longitudinal Growth of Polymer Crystals from Flowing Solutions VI. Melting Behavior of Continuous Fibrillar Polyethylene Crystals, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 17, 1011-1032, **1979**.
18. Pennings A.J., Torfs J.C.M., Longitudinal Growth of Polymer Crystals from Flowing Solutions. VII. Growth of Polyethylene Crystals on the Surface of a Rotor with a Horizontal Axis, *Colloid and Polymer Science*, 257, 547-549, **1979**.
19. Torfs J.C.M., Pennings A.J., Longitudinal Growth of Polymer Crystals from Flowing Solutions. VIII. Mechanism of Fiber Formation on Rotor Surface, *Journal of Applied Polymer Science*, 26, 303-320, **1981**.
20. Kavesh S. and Prevorsek, D.C., High Tenacity, High Modulus Polyethylene and Polypropylene Fibers and Intermediates Therefore, U.S. Patent No 4,413,110, **1983**.
21. Shiraki T, Yoshimura Y. and Nakashima K., Method of Making Stretched Filaments of Ultra-High-Molecular Weight Polyethylene, U.S. Patent No 5,256,358, **1993**.
22. Lemstra P.J., Kirschbaum R., Speciality Products Based on Commodity Polymers, *Polymer*, 26.9, 1372-1384, **1985**.
23. Porter R.S., Kanamoto T., Zachariades A.E., Property Opportunities with Polyolefins: a Review. Preparations and Applications of High Stiffness and Strength by Uniaxial Draw, *Polymer*, 35.23, 4979-4984, **1994**.
24. Rotzinger B.P., Chanzy H.D., Smith P., High Strength/High Modulus Polyethylene: Synthesis and Processing of Ultra-High Molecular Weight Virgin Powders, *Polymer*, 30, 1814-1819, **1989**.
25. Mackley M.R., Solbai S., Die-free spinning: A Method for Producing High Performance Polyethylene Fibres and Tapes, *Polymer*, 28, 1111-1114, **1987**.
26. Smook J, Pennings A.J., Suspension Spinning of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, *Polymer Bulletin*, 10, 291-297, **1983**.
27. Yoshida S., High-Strength High-Modulus Polyethylene Continuous-Dissolution and Spinning Device with Pectinate

- Unwinding Device, C.N. Pat. 101775668 A, **2009**.
28. Yoshida S., Comb-Shaped High-Strength High-Modulus Polyethylene Unwrapping and Extruding Spinning Device, C.N. Pat. 101812732 A, **2009**.
29. Yoshida S., High Strength and High Modulus Polyethylene Dissolution and Spinning Device with Comb-Shaped Unwinding Device, C.N. Pat. 201372326 Y, **2009**.
30. Cheng B., High-Strength High Modulus Polyethylene Continuous Dissolution and Spinning Device with Comb Unwrapping Device, C.N. Pat. 201372332 Y, **2009**.
31. Cheng B., Two-Stage Continuous Dissolving and Untwisting Spinning Apparatus of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Homogeneous Solution, C.N. Pat. 201372333 Y, **2009**.
32. Ohta T., Okada F. and Okumoto K., Stretched Polyethylene Filaments of High Strength and High Modulus, and Their Production, U.S. Pat. 4,617,233, **1986**.
33. Lemstra P.J., Meijer H.E.H. and Van Unen L.H.T., Process for the Continuous Preparation of Homogeneous Solutions of High Molecular Polymers, U.S. Pat. 4,668,717, **1987**.
34. Feng A., Preparation Technique of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibers, C.N. Pat. 101691673 A, **2009**.
35. Feng A., Jelly Glue Spinning Machine Set of High-Strength High-Modulus Polyethylene Fiber and Method for Jelly Glue Spinning, C.N. Pat. 101603211 A, **2009**.
36. Feng A., Water Channel for Fast Solidifying UHMWPE Gel-Spun Fibers, C.N. Pat. 201442995 U, **2009**.
37. Xang P., Water Cooling Tank of High-Strength and High-Modulus Polyethylene Fiber, C.N. Pat. 101812735 A, **2010**.
38. Xang P., Non-Breakpoint Direct Spinning Continuous Production Method of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fiber, C.N. Pat. 101798711 A, **2010**.
39. Pual J.A., Gel Spun Polyethylene Fiber, E.P. Pat. 2,347,041 A1, **2009**.
40. Pual J.A., Apparatus for Removing Dissolvent in Polyethylene Fiber, C.N. Pat. 201224784 Y, **2008**.
41. Xang P., Continuous Efficient Extraction Plant for Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Gel Fiber, C.N. Pat. 101275306 B, **2008**.
42. Xang, P., Dryer System for High-Strength High-Modulus Superhigh Molecular Weight Polyethylene Fibers, C.N. Pat. 101818385 A, **2009**.
43. Xang P., Hot Air Drawing Box for High-Strength High-Modulus Superhigh Molecular Weight Polyethylene Fibers, C.N. Pat. 101818384 A, **2009**.
44. Xang P., High-Strength Polyethylene, Carbon Fiber and Aramid Fiber Drawing Hot Box, C.N. Pat. 201534894 U, **2009**.
45. Kavesh S. and Prevorsek D.C., High Tenacity, High Modulus Polyethylene and Polypropylene Fibers and Intermediates Therefore, U.S. Pat. 4,413,110, **1983**.
46. Joris G.G. and Reiner W.L., Process of Mixing Polyethylene with Hydrocarbon Waxes, and Product Thereof, U.S. Pat. 3,219,728 A, issued November 23, 1965.
47. Barham L.P.J., Keller A., High-strength Polyethylene Fibres from Solution and Gel Spinning, *Journal of Materials Science*, 20, 2281-2302, **1985**.
48. Alekseev V.G., Some Special Features of Spinning of Polyethylene Gel-Fibre, *Fibre Chemistry*, 27, 84-88, **1995**.
49. Xaio C., et al., Effects of Phenolic Antioxidants on Ultra-high Molecular Weight Polyethylene/Decalin Solution, *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 2877-2881, **2000**.
50. Pennings A.J., Smook J., Mechanical Properties of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibres in Relation to Structural Changes and Chain Scissioning Upon Spinning and Hot-Drawing, *Journal of Materials Science*, 19, 3443-3450, **1984**.
51. Smook J., Savenije H.B., Pennings A.J., Effects of Additives on Gel-Spinning of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, *Polymer Bulletin*, 13, 209-214, **1985**.
52. Smook J., Pennings A.J., Elastic Flow Instabilities and Shish-Kebab Formation During Gel-Spinning of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, *Journal of Materials Science*, 19, 31-43, **1984**.
53. Pennings A.J., Roukema M., Van Der Veen A., Further Studies on the High-Speed Gel-Spinning of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, *Polymer Bulletin*, 23, 353-359, **1990**.
54. Smook J., Pennings A.J., Preparation of Ultra-High Strength Polyethylene Fibres by Gel-Spinning/Hot-Drawing at High Spinning Rates, *Polymer Bulletin*, 9, 75-80, **1983**.
55. Pennings A.J., et al., High-Speed Gel-Spinning of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, *Polymer Bulletin*, 16, 167-174, **1986**.
56. Yufeng Z., et al., Study on Gel-Spinning Process of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 670-675, **1999**.
57. Hoogsteen W., Ten Brinke G., Pennings A.J., The Influence of the Extraction Process and Spinning Conditions on Morphology and Ultimate Properties of Gel-Spun Polyethylene Fibres, *Polymer*, 28, 923-928, **1987**.
58. Smith P., Lemstra P.J., Ultra-High-Strength Polyethylene

- Filaments by Solution Spinning/Drawing, *Journal of Materials Science*, 15, 505-514, **1980**.
59. Smith P., Lemstra P.J., Ultrahigh-Strength Polyethylene Filaments by Solution Spinning/Drawing. 2. Influence of Solvent on the Drawability, *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 180, 2983-2986, **1979**.
60. Smith P., Lemstra P.J., Ultra-High Strength Polyethylene Filaments by Solution Spinning/Drawing. 3. Influence of Drawing Temperature, *Polymer*, 21, 1341-1343, **1980**.
61. Ohta Y., Murease H., Hashimoto T., Effects of Spinning Conditions on the Mechanical Properties of Ultrahigh Molecular-Weight Polyethylene Fibers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43, 2639-2652, **2005**.
62. Penning J.P., De Vries A.A., Pennings A.J., The Effect of Fibre Diameter on the Drawing Behaviour of Gel-Spun Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibres, *Polymer Bulletin*, 31, 243-248, **1993**.
63. Pakhomov P. M., et al., Structural Transformations in the Course of Gel Spinning of High-Strength Polymer Fibers, *Physics of the Solid State*, 47, 1028-1033, **2005**.
64. Pakhomov P.M., et al., The Structure of High-Strength Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene Fibres Fabricated by the Gel-Spinning Method, *Fibre Chemistry*, 38, 200-206, 2006.
65. Xiao C.F., et al., Structural Changes of Gel Drawn, Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibers with Kerosene as a Solvent, *Polymer Engineering & Science*, 40, 238-246, **2000**.
66. Cheo C., Crystallization Behavior During the Gel Spinning of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, *Polymer Bulletin*, 22, 293-298, **1999**.
67. Xia L., Xi P., Cheng B.A., Comparative Study of UHMWPE Fibers Prepared by Flash-Spinning and Gel-Spinning, *Materials Letters*, 147, 79-81, **2015**.
68. Rein D.M., et al., Electrospinning of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Nanofibers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45, 766-773, **2007**.
69. Yao J., Bastiaansen C., Peijs T., High Strength and High Modulus Electrospun Nanofibers, *Fibers*, 2, 158-186, **2014**.
70. Rein D.M., et al., Elaboration of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene/Carbon Nanotubes Electrospun Composite Fibers, *Macromolecular Materials and Engineering*, 295, 1003-1008, **2010**.
71. Rein D.M., Cohen Y., Zussman E., Preparation of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibers. Electrospun with Carbon Nanotubes, 17th International Conference on Composite Materials. Edinburgh International Convention Centre (EICC). Edinburgh, UK. **2009**.
72. Hao X.Y., et al., Dispersion of Pristine CNTs in UHMWPE Solution to Prepare CNT/UHMWPE Composite Fibre, *Materials Research Innovations*, 17, 123-125, **2013**.
73. Zhamu A., Zhong W.H., Stone J.J., Experimental Study on Adhesion Property of UHMWPE Fiber/Nano-Epoxy by Fiber Bundle Pull-out Tests, *Composites Science and Technology*, 66, 2736-2742, **2006**.