

## روشی جدید برای ارزیابی تراکم گره خوردگی های زنجیری در پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا (UHMWPE) و نانو کامپوزیت آن با گرافن

امین حیدری<sup>۱</sup>، سعید طالبی<sup>۱\*</sup> و مصطفی رضایی<sup>۱</sup>

۱ دانشگاه صنعتی سهند تبریز، دانشکده مهندسی پلیمر

چکیده

بررسی دانسیته گره خوردگی زنجیره ها در پلیمرها از روشهای متعددی همچون بررسی افزایش مدول در آزمون رئومتر و رزونانس مغناطیسی هسته در حالت جامد (solid state NMR) انجام شده است. در این مطالعه، روش جدیدی برای ارزیابی گره خوردگی ها در پلی اتیلن با وزن مولکولی بالا (UHMWPE) با استفاده از آنالیز دینامیکی مکانیکی حرارتی (DMTA) پیشنهاد شده است. آزمون های DMTA بر روی فیلم ها و نوارهای کشیده ساخته شده از UHMWPE و نانو کامپوزیت های UHMWPE حاوی نانو صفحات گرافن انجام شده است. در این مطالعه رابطه بین دمای انتقال  $\alpha$  و گره خوردگی زنجیره ها بررسی شده است. نتایج DMTA تایید می کند که با افزایش محتوای گره خوردگی ها، حرکت زنجیره ها محدود شده و دمای انتقال  $\alpha$  به دماهای بالاتر منتقل می شود. همچنین دیده شد که نوارهای کشیده شده پلیمر خالص و نانو کامپوزیت به دلیل تمایل زنجیره های UHMWPE برای بازگشت به حالت کلافی، افزایش مدول را با افزایش دما در DMTA نشان می دهد.

تاریخ دریافت:

۹۶/۰۸/۱۷

تاریخ پذیرش:

۹۶/۱۰/۱۲

UHMWPE، گره خوردگی های زنجیری،

UHMWPE/نانو کامپوزیت گرافن، دمای انتقال  $\alpha$

واژگان کلیدی

## ۱) مقدمه

سه نوع انتقال،  $\alpha$ ،  $\beta$ ، و  $\gamma$  برای پلی اتیلن شناخته شده است. منشاء رفتار مکانیکی هر سه انتقال مربوط به بخش آمورف است. دمای انتقال  $\alpha$  برای پلی اتیلن در محدوده دمایی بین ۳۰ تا ۱۲۰ درجه سانتیگراد رخ می دهد و مربوط به علت حرکت زنجیره های پلیمری در فاز بلوری است. انتقال  $\beta$  در محدوده ۶۰- تا ۱۰ درجه سانتیگراد رخ می دهد و به حرکت های از نوع برشی بین لاملای کربستالی مرتبط است. انتقال  $\gamma$  در پلی اتیلن در محدوده دمایی ۱۲۰- درجه سانتیگراد رخ می دهد و بیشتر مربوط به تغییرات در صورت بندی زنجیره های پلیمر است که به عنوان انتقال های زیر شیشه ای هم شناخته می شود [۱، ۲]. هر سه انتقال در پلی اتیلن با دانسیته کم (LDPE) دیده می شود. با این حال، انتقال  $\beta$  در پلی اتیلن با دانسیته بالا (HDPE) به سختی دیده می شود و دمای انتقال  $\alpha$  در آن به صورت دو انتقال  $\alpha I$  و  $\alpha II$  با انرژی های فعال سازی مختلف مشاهده می شود [۱، ۳]. دمای انتقال  $\alpha I$  یک فرآیند لغزش و حرکت زنجیره بین لاملای کربستالی است و دلیل آن حرکت فاز آمورف در ناحیه بین کربستالی است و انتقال  $\alpha II$  به حرکت درون بلورین زنجیره های پلیمری در راستای محور C شبکه بلوری مربوط است [۴-۶]. بررسی این انتقال ها به وسیله روش های مختلفی مانند رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)، اندازه گیری های طیف سنجی دی الکتریک و آنالیز حرارتی مکانیکی دینامیک (DMTA) انجام شده است [۴، ۷]. برای HDPE در روش DMTA، به علت حضور گره خوردگی های زنجیری، فرآیند  $\beta$  به وضوح مشاهده نمی-شود و این انتقال به دماهای بالاتر می رود و با فرآیند  $\alpha I$  همپوشانی می کند [۱]. به این ترتیب می توان با مطالعه این فرایندهای انتقال برای بررسی گره خوردگی ها سود جست. کاهش گره خوردگی ها در پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا باعث کاهش ویسکوزیته مذاب می شود و این مساله بهبود فرآیند پذیری را در این پلیمر به دنبال دارد. در عین حال گره خوردگی ها را در پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا می توان در زمان سنتز کاهش داد [۸-۱۴]. با کاهش دمای پلیمریزاسیون و نیز کاهش مراکز فعال تولید پلیمر (کاهش غلظت کاتالیست) و استفاده از کاتالیست های بسیار فعال همچون کاتالیست بیس فلوئورینتید فنوکسی ایمین تیتانیم دی کلرید (FI کاتالیست)، امکان پذیر است [۱۵-۲۰]. اخیرا خواص ویژه نانوکامپوزیت های UHMWPE به همراه نانو ذرات معدنی

همچون ( $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ) و هیدروکسی آپاتیت [۱۹] و یا نانو مواد آلی مانند نانولوله های کربنی تک جداره (SWNT) و نانوصفحات گرافن [۲۱-۲۶] ساخته شده به روش پلیمریزاسیون درجا به جهت توزیع بهتر نانو ذرات، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. به دنبال آن لی و همکاران اثر ساختار polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) را بر میزان گره خوردگی ها در نانوکامپوزیت UHMWPE/POSS بررسی کردند [۲۷-۲۹]. هدف از این تحقیق بررسی اثر دانسیته گره خوردگی های زنجیری بر فرآیندهای  $\alpha I$  و  $\alpha II$  در پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا و نانو کامپوزیت آن با گرافن است. برای این منظور، UHMEPE با میزان گره خوردگی کم با استفاده از کاتالیزور همگن با یک مرکز فعال (کاتالیزور فنوکسی ایمین FI) سنتز شد. پیش بینی این است که گره خوردگی های زنجیری همچون اتصالات عرضی فیزیکی، تحرک زنجیره ای را محدود می کنند. به این ترتیب دماهای انتقال، از جمله دمای انتقال  $\alpha$ ، می تواند توسط گره خوردگی های زنجیری تحت تأثیر قرار بگیرد. این ایده با ایجاد گره خوردگی بیشتر در UHMWPE و نیز با اتصال زنجیره های پلی اتیلن به نانو صفحات گرافن بررسی شده است. برای این منظور نانوکامپوزیت UHMWPE و گرافن با استفاده از کاتالیزور FI به روش پلیمریزاسیون درجا تهیه شد. بدیهی است، تحرک زنجیره های متصل به نانو صفحات کاهش خواهد یافت و بنابراین انتظار می رود در دمای انتقال  $\alpha$  تغییر مشاهده شود.

## ۲) مواد و روشها

## ۲(۱) مواد

مونومر اتیلن (خلوص ۹۹/۹۹٪) و تولوئن به عنوان مدیای پلیمریزاسیون از شرکت پتروشیمی تبریز تهیه شده است. Fluorinated bis (phenoxy-imine) titanium dichloride (کاتالیزور FI) به عنوان کاتالیزور پلیمریزاسیون از شرکت MCAT-GmbH و متیل آلومینوکسان اصلاح شده (MMAO) به صورت محلول ۷ درصد در تولوئن به عنوان کمک کاتالیست از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شد. دکالین به عنوان حلال پلی اتیلن برای ویسکومتری، سیلیکا ژل، مولکولارسیو  $4^{\circ}A$ ، سدیم و بنزوفنون برای رطوبت زدایی از حلالها و گازها از شرکت Merck تهیه شد. نانو صفحات گرافن با تعداد لایه های کم و مقدار اکسیژن ۲/۵٪ از شرکت Angstrom خریداری شد.

## ۲(۲) روش ها

پلی اتیلن با وزن مولکولی بالا و میزان گره خوردگی کم با توجه به روش هایی که در منابع آمده و نیز کارهای قبلی همین گروه سنتز شد [۸، ۱۲، ۱۳]. برای سنتز این پلیمر از یک راکتور سه دهانه شیشه‌ای ۵۰۰ میلی لیتری متصل به یک سامانه شلنک برای جلوگیری از تماس مواد واکنش با رطوبت استفاده شد. به منظور حذف رطوبت احتمالی مونومر گازی اتیلن از میان دو ستون خشک کننده حاوی سیلیکاژل و مولکولارسیو  $4^{\circ}A$  عبور داده شد. و نیز برای رطوبت زدایی از حلال، تولوئن به همراه سدیم و بنزوفنون به مدت ۲۴ ساعت رفلکس شد. جهت حذف رطوبت احتمالی از بدنه راکتور، قبل از شروع فرایند پلیمریزاسیون، راکتور تحت عبور نیتروژن خالص تا دمای ۱۲۰ درجه گرم شد و سپس مجدداً تا دمای واکنش سرد شد. پس از این مرحله راکتور چندین بار از نیتروژن پر و خالی شد تا از نبود اکسیژن در محیط پلیمریزاسیون اطمینان کافی به دست آید. سپس ۴۰۰ میلی لیتر تولوئن رطوبت زدایی شده از یکی از دهانه های راکتور تحت عبور مداوم نیتروژن به داخل راکتور منتقل شد. در مرحله بعد جریان نیتروژن بسته و جریان اتیلن به درون راکتور باز شده و پس از آن از یکی از دهانه های راکتور، تحت عبور مداوم اتیلن، ۴ میلی لیتر کمک کاتالیست (MMAO) به راکتور اضافه شد و در نهایت از محلول کاتالیست FI در تولوئن که با غلظت مشخص (۱۵  $\mu\text{mol/ml}$ ) از قبل تهیه شده بود، به اندازه یک میلی لیتر (۱۵ میکرومول) کاتالیست به راکتور انتقال داده شد و پلیمریزاسیون در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد و فشار مونومر ۱ بار انجام شد. پس از گذشت ۲۰ دقیقه از شروع پلیمریزاسیون به کمک محلول متانول و اسید کلریدریک، واکنش متوقف شده و پلیمر جمع‌آوری شد. پلیمر به دست آمده در آن با دمای ۴۰ درجه برای ۲۴ ساعت گذاشته شد تا کاملاً عاری از حلال شود. پودرهای بدست آمده از پلیمریزاسیون به دو صورت قالب گیری شد. در حالت اول تحت فشار ۱۵۰ بار و دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۰ دقیقه اجازه داده شد تا پودرها به صورت یک صفحه قالبگیری شود و انتخاب دمای ۸۰ درجه سانتی گراد در این نمونه جهت حفظ وضعیت گره خوردگی در این نمونه انتخاب شده و نمونه های بدست آمده دارای گره خوردگی کم هستند و به اسم UHMWPE-DE نامگذاری شدند. در حالت دوم به منظور القای گره خوردگی بیشتر به نمونه، پودر های بدست آمده از راکتور که دارای گره خوردگی کمی بودند، در دمای قالب گیری ۱۵۵ درجه سانتیگراد و مدت زمان ۲۰ دقیقه در فشار ۱۵۰ بار به صورت ورقه قالبگیری شدند. انتخاب این دما که به اندازه کافی بالاتر از دمای ذوب نمونه‌های پودری است به دلیل ذوب شدن

کامل نمونه و از بین رفتن وضعیت گره خوردگی کم در نمونه بود. نمونه های بدست آمده از این طریق تحت عنوان UHMWPE-An نامگذاری شدند. برای جلوگیری از تخریب اکسیداسیونی ناخواسته در حین قالب گیری مقدار اندکی (کمتر از ۱٪) ابروگانوکس ۱۰۱۰ بیش از قالب گیری با پودرها مخلوط شده و سپس قالب گیری انجام شد. در مرحله بعد این ورقه های قالب گیری شده به صورت نوارهایی با ابعاد ۵ میلیمتر در ۱۰ میلیمتر برای انجام آزمون DMTA بریده شدند. آزمون مکانیکی دینامیکی حرارتی (DMTA) در سه فرکانس ثابت ۱۰Hz، ۱Hz و ۰.۱Hz در محدوده دمایی ۱۲۵- درجه سانتیگراد تا ۱۲۰ درجه سانتیگراد در نرخ حرارتی ثابت ۵°C/min انجام شد. میزان کشش پذیری در حالت جامد برای نمونه های نواری شکل با استفاده از یک دستگاه کشش ستام مجهز به چنبره حرارتی، در دمای ثابت ۱۲۰ درجه و با سرعت کشش ۵ میلیمتر بر دقیقه انجام شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نوارهای کشیده شده با استفاده میکروسکوپ SEM از مدل CamScan MV۲۳۰۰ در ولتاژ ۵ کیلوولت تهیه شد. برای تشخیص بهتر فازهای بلورین در این در تصاویر، نمونه ها قبل از تصویربرداری به مدت یک ساعت در دمای اتاق درون محلول خورنده شامل  $H_2SO_4, K_2Cr_2O_7$  (۹۸ %wt) و آب مقطر با نسبت ۷:۱۵:۰:۱۲ قرار داده شدند [۳۰]. برای ساخته نانو کامپوزیت UHMWPE/Graphene ابتدا ۰/۰۰۳ گرم از گرافن به درون یک لوله شلنک انتقال داده شد و تا دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد حرارت داشت و اجازه داده شد که طی یک ساعت در این دما و تحت خلا باقی بماند تا رطوبت احتمالی همراه نانو صفحات گرافن حذف شود. در مرحله بعد ۵ میلی از MMAO به ظرف حاوی گرافن اضافه شد و اجازه داده شد که به MMAO با گروه های هیدروکسیل موجود بر روی صفحات گرافن واکنش دهند و به آنها متصل شود. این فرایند در مدت زمان ۳۰ دقیقه در دمای محیط و تحت هم زدن انجام شد بعد از چندین بار شستشوی MMAO واکنش نداده به مقدار یک میلی لیتر از محلول کاتالیست FI (۱۵ میکرومول) به آن اضافه شد. به این ترتیب کاتالیست بر روی گرافن تثبیت شد. پلیمریزاسیون در جای اتیلن با کاتالیست تثبیت شده بر روی گرافن مشابه شرایطی که برای پلیمریزاسیون نمونه قبلی لحاظ شده بود، انجام شد. پودر نانو کامپوزیت بدست آمده از این طریق تحت عنوان UHMWPE/G-DE نامگذاری شد و با وزن سنجی مشخص شد که حاوی ۰/۵ درصد گرافن بود. برای مطالعه بهتر تثبیت کاتالیست بر روی نانوذره از میکروسکوپ عبوری الکترونی (TEM) استفاده شد. میکروسکوپ عبوری الکترونی مدل Philips CM30 300KV برای این امر

سایر کاتالیست های فرا متالوسنی ترجیح داده می شود [۳۷-۳۹]. نتایج DMTA برای فرکانس های مختلف ۱۰ Hz، ۱ Hz و ۰/۱ Hz در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج تصریح می کند که با کاهش فرکانس، نمودار مدولهای ذخیره و اتلاف به دماهای پایین تر منتقل می شود که این مشاهده با اصل انطباق زمان و دما مطابقت دارد و به واسطه آن تایید می شود. همچنین در شکل ۱ دیده می شود که برای نمونه آنیل شده UHMWPE که در شرایط حرارت دهی سریع و توقف در ۱۵۵ درجه سانتیگراد تهیه شده (UHMWPE-An) و گره خوردگی در آن القا شده است، در مقایسه با نمونه ای که گره خوردگی کم دارد (UHMWPE-DE)، دیده می شود که انتقال آلفا در دماهای بالاتر اتفاق افتاده است. این اثر به علت دانسیته بیشتر گره خوردگی ها در فاز آمورف نمونه آنیل شده ایجاد شده است. در این حالت گره خوردگی ها محدودیت حرکتی بیشتری بر زنجیره های پلی اتیلن با وزن مولکولی بالا ایجاد می کنند و این امر باعث می شود که انرژی مورد نیاز برای انتقال  $\alpha$  بیشتر شود. داده های نمودار آرنیوسی (شکل ۲ را ببینید) تایید می کند که انرژی فعال سازی مورد نیاز برای انتقال  $\alpha$  در نمونه UHMWPE-An نسبت به نمونه UHMWPE-DE که گره خوردگی های کمتری دارد، مقدار بیشتری است.

شیب بالاتر این نمودار برای نمونه های آنیل شده بدان معنی است که انرژی فعال سازی برای انتقال  $\alpha$  برای این نمونه بیشتر است و حرکت مولکولی در این انتقال نیاز به صرف انرژی بیشتری دارد. محاسبه انرژی فعال سازی در این نمودار براساس دما و فرکانس نقاط اکسترمم در نمودار مدول اتلاف از نمونه های UHMWPE با گره خوردگی کم و آنیل شده (گره خورده) انجام شده است.

شکل ۳ تصویر TEM از نانوکامپوزیت UHMWPE/Graphene را نشان می دهد. در میکروسکوپ TEM، نانو صفحات گرافن مشاهده می شود و به نظر می رسد که توسط UHMWPE پوشیده شده است. به نظر می رسد که در مرحله اولیه پلیمریزاسیون مراکز فعال کاتالیستی بر روی نانو صفحات گرافن تثبیت شده اند و در ادامه زنجیره های UHMWPE تولید شده، نانو صفحات گرافنی را پوشانده اند. ادامه پلیمریزاسیون در دمای پایین و نیز توزیع مناسب نانو صفحات گرافن، شرایط را برای سنتز نانو کامپوزیت های UHMWPE/Graphene با میزان گره خوردگی کم (UHMWPE/G-DE) مساعد نمود.

استفاده شده و آماده سازی نمونه های نازک برای تصویربرداری TEM با استفاده از دستگاه cryo-microtome انجام شد. ویسکومتر آبلهود برای اندازه گیری متوسط وزن مولکولی نمونه ها استفاده شد. کمتر از ۰/۰۰۱ گرم از هر نمونه به صورت محلول رقیق در دکالین حل شد و غلظتهای مختلف از این محلول تهیه شد. ویسکوزیته ذاتی به کمک ویسکومتر آبلهود در یک حمام دمایی روغن در ۱۳۵ درجه سانتیگراد اندازه گیری شد. میانگین ویسکوزیته وزن مولکولی در نمونه های مربوطه از طریق رابطه مارک هاوینگ ( $[\eta] = KM^a$ ) به دست آمد. ثابت K و a برای پلی اتیلن در دکالین در دمای ۱۳۵ درجه سانتیگراد از منابع استخراج شد [۳۱-۳۳]. برای نمونه نانوکامپوزیت مقدار به دست آمده به علت حضور نانوذرات مقدار واقعی خود کمی انحراف داشت. این انحراف می تواند به کمک رابطه انیشتین برای مقادیر ویسکوزیته ذاتی مخلوط در حضور یک فیلر جامد ( $[\eta]/[\eta_0] = 1 + 2.5\phi$ ) اصلاح شود [۳۴، ۳۵]. در این رابطه ویسکوزیته مخلوط ویسکوزیته پلی اتیلن به صورت خالص است. مربوط به غلظت فیلر جامد است که در اینجا ترکیب درصد نانو ذره است. با داشتن ویسکوزیته ذاتی نانو کامپوزیت می توان ویسکوزیته پلیمری که به نانو ذرات چسبیده را به دست آورد. با ویسکوزیته اصلاح شده و رابطه مارک هاوینگ وزن مولکولی پلیمر موجود در نمونه نانو کامپوزیتی محاسبه شده و در جدول ۱ آمده است.

### ۳ نتایج و بحث

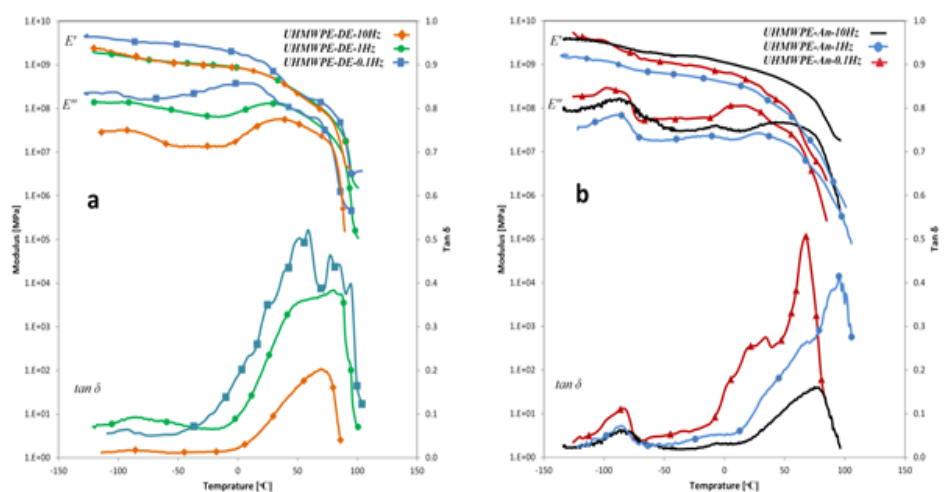
در روش سنتز پلیمرهای با گره خوردگی کم، غلظت پایین مراکز فعال، شرایطی را به وجود می آورد که مراکز فعال تولید کننده پلیمر در مدیای پلیمریزاسیون به اندازه کافی از یکدیگر دور باشند و نتوانند به یکدیگر گره بخورند. از سوی دیگر به واسطه دمای پایین پلیمریزاسیون نرخ تبلور زنجیره های پلیمری تولید شده بسیار بالاتر از نرخ تولید آنها است. این موضوع باعث می شود که زنجیره پلیمر تولید شده و در حال رشد به سرعت به درون ساختارهای لملائی بلور وارد شده و متبلور شود و زمان کافی برای گره خوردن به زنجیره های در حال رشد مجاور را پیدا نکنند به این ترتیب پلیمری با گره خوردگی کم تولید می شود [۸، ۱۲-۱۴، ۳۶]. پلیمریزاسیون اتیلن در دمای چنین پایین نیازمند کاتالیست های ویژه ای است که بتوانند در این دما فعالیت مناسبی را از خود نشان دهند. کاتالیست های Fluorinated bis(phenoxy-imine) titanium complexes (FI catalyst) که توسط گروه فوجیتا معرفی شدند یکی از کاتالیست های است که فعالیت مناسبی را برای پلیمریزاسیون الفینها به دست می دهد و برای این موضوع مناسب است. وجود باند فنوکسی ایمین با میزان الکترون دهنده متوسط شرایطی را به وجود آورده است که نسبت به

جدول ۱) مقادیر درصد نانو ذره، متوسط ویسکوزیته وزن مولکولی دمای قالبگیری و درصد کشش پذیری برای نمونه ها

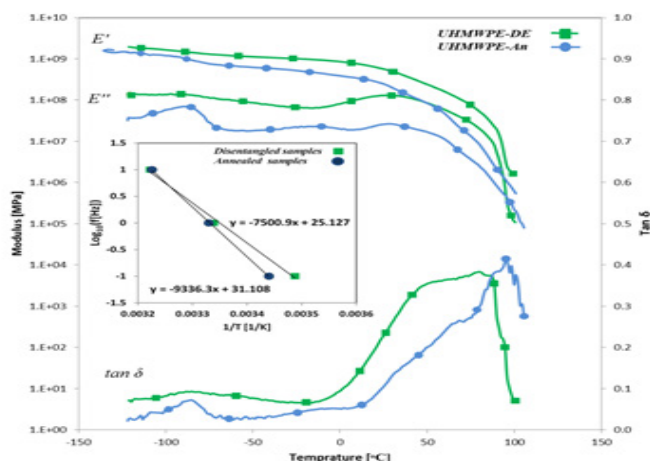
نام نمونه	درصد گرافن (%)	متوسط وزن مولکولی (g/mol)	دمای قالبگیری (°C)	کشش پذیری (%)									
UHMWPE-DE	۰	۳۴۲۶۹۶۹	۸۰	۳۳۰۰									
UHMWPE-An	۰	۳۴۲۶۹۶۹	۱۵۵	UHMWPE/G-DE	۰/۵	۱۰۲۵۵۶۹	۸۰	۱۶۰۰	UHMWPE/G-An	۰/۵	۱۰۲۵۵۶۹	۱۵۵	۲۵۰
UHMWPE/G-DE	۰/۵	۱۰۲۵۵۶۹	۸۰	۱۶۰۰									
UHMWPE/G-An	۰/۵	۱۰۲۵۵۶۹	۱۵۵	۲۵۰									

نتایج حاصل از آنالیز DMTA از نوارهای کشیده شده همین نمونه ها، اطلاعات جالبی را به دست می دهند. با توجه به تغییرات مدول ذخیره در مقابل درجه حرارت (شکل ۵) برای نوارهای که تا میزان کشش نهایی کشیده شده بودند در فرکانس ۱ هرتز، با افزایش دما افزایش در مدول ذخیره را همگام با افزایش درمدول اتلاف در محدوده دمای انتقال  $\alpha$  را مشاهده شد. از آنجایی این افزایش در مدول ذخیره با افزایش دما در تنها در نمونه های نواری کشیده شده دیده شد و نوارها در حداکثر طول کشیدگی خود بودند و فاز بلورین بیشتری نسبت به نوارهای کشیده نشده داشتند به نظر میرسد که، این افزایش الاستیسیته القایی مربوط به زنجیرهای کشیده شده باشد. این زنجیرهای کشیده شده در دماهای اطراف انتقال  $\alpha$  تحرک کافی را برای حرکت درون ساختار بلور و بازگشت به حالت کلافی را پیدا می کنند و این اثر میتواند به سیستم الاستیسیته القا کند. فاز آمورف پلی اتیلن در مقایسه با فاز بلورین در طی فرایند اچینگ در برابر محلول خورنده قابل نفوذتر است و سریعتر حذف می شود اما فاز غیر قابل نفوذ بلورین در محلول بسیار خورنده مقاومت میکند و باقی می ماند.

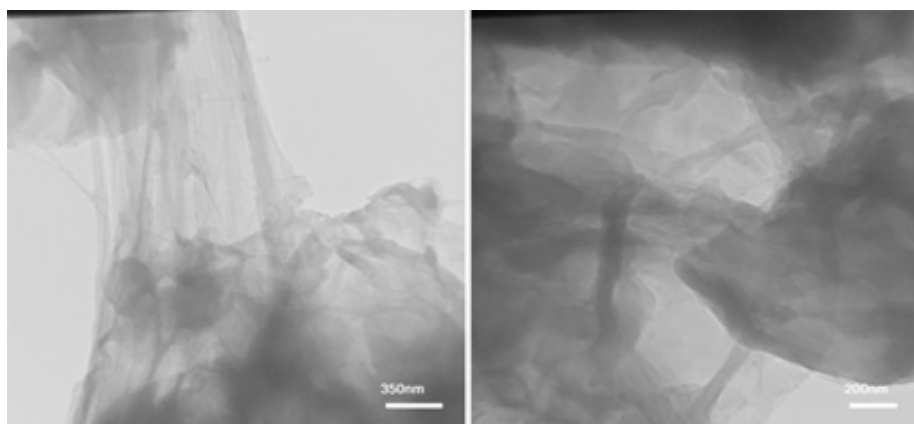
دمای انتقال بالاتر برای نمونه نانوکامپوزیت UHMWPE/G-DE در مقایسه با نمونه UHMWPE-DE مشاهده شده است. این اثر می تواند به خاطر افزایش تراکم سایت های فعال پلیمریزاسیون بر روی نانو صفحات گرافنی باشد که موجب افزایش احتمال گره خوردن زنجیره های در حال رشد کنار هم در نمونه نانوکامپوزیت بشود. حضور گره خوردگیهای بیشتر در مجاورت نانوذرات، باعث شده که دمای انتقال  $\alpha$  به دماهای بالاتر برود. افزایش دمای انتقال  $\alpha$  به علت افزایش محتوای گره خوردگی در منحنی تانژانت دلتا برای نمونه نانوکامپوزیت UHMWPE در مقایسه با نمونه UHMWPE با گره خوردگی کم در فرکانس ۱ هرتز (شکل ۴) به خوبی قابل تشخیص است. افزایش دمای انتقال  $\alpha$  ناشی از فرایند آنلینگ در نمودارهای به دست آمده از نمونه نانوکامپوزیت UHMWPE/G-DE هم قابل تشخیص است (شکل ۶). این نتایج نشان می دهد که علیرغم وجود گره خوردگی ذاتی در نمونه نانوکامپوزیت UHMWPE (به علت حضور نانو صفحات گرافن)، میتوان نمونه نانوکامپوزیتی با گره خوردگی کم دست یابیم که می تواند به درصد کشش های بالا نیز برسد.



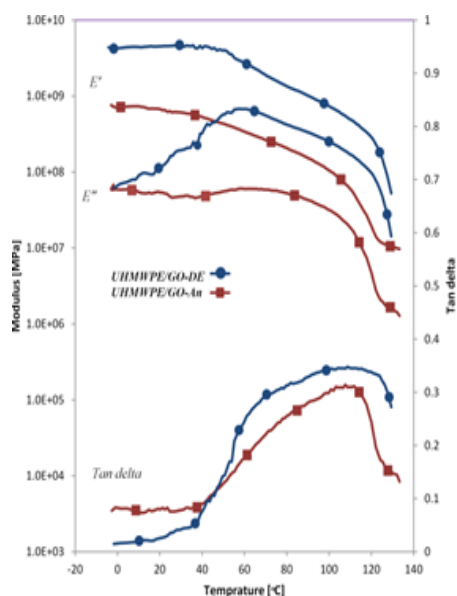
شکل ۱) نتایج DMTA برای نمونه های UHMWPE با گره خوردگی کم (a) و آنیل شده (b) در فرکانس های مختلف ۱۰ Hz، ۱ Hz و ۰/۱ Hz



شکل ۲) مقایسه نتایج DMTA از نمونه های UHMWPE-DE و UHMWPE-An در فرکانس ۱ Hz و درون شکل: انرژی فعال سازی انتقال  $\alpha$  برای نمونه های UHMWPE-DE و UHMWPE-An



شکل ۳) تصاویر TEM از تثبیت کاتالیزور FI روی نانوصفحات گرافن و پلیمر تشکیل شده بر روی آن در نمونه UHMWPE/G-DE



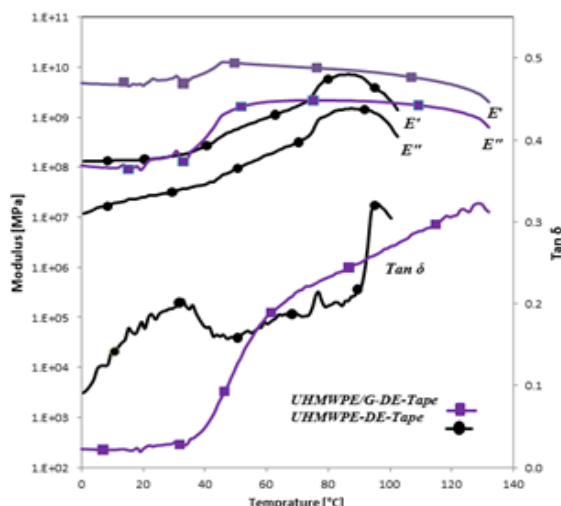
شکل ۴) تصاویر TEM از تثبیت کاتالیزور FI روی نانوصفحات گرافن و پلیمر تشکیل شده بر روی آن در نمونه UHMWPE/G-DE

بنابراین برای نمایش بهتر و وضوح بیشتر فازها قبل از تصویر برداری SEM، نوارهای تهیه شده در محلول خورنده غوطه ور شده. در تصاویر SEM، قرارگیری فاز بلورین برای دو نوار کشیده شده UHMWPE-DE (شکل ۶a) و UHMWPE/G- (شکل ۶b، ۶c، ۶d) دیده می شود. همانطور که در تصاویر SEM به وضوح نشان داده شده است، ساختار زنجیره کشیده در بلورهای پلی اتیلن در هر دو نمونه UHMWPE-DE و نانوکامپوزیت UHMWPE/G-DE مشاهده می شود. حضور ساختار زنجیره کشیده در نوارها، مشاهدات قبلی مبنی بر ایجاد ساختار با گره خوردگی کم را تایید می کند و میتواند اشاره به این موضوع داشته باشد که عدم وجود گره خوردگی موثر در این نمونه ها چنین آرایش زنجیری را در فرایند کشش نتیجه داده است همچنین افزایش مدول ذخیره با درجه حرارت (شکل ۶) در این نمونه ها را تایید می کند. مشاهده دقیق تر در شکل ۶c نشان می دهد که نانو صفحات گرافن در طول فرایند

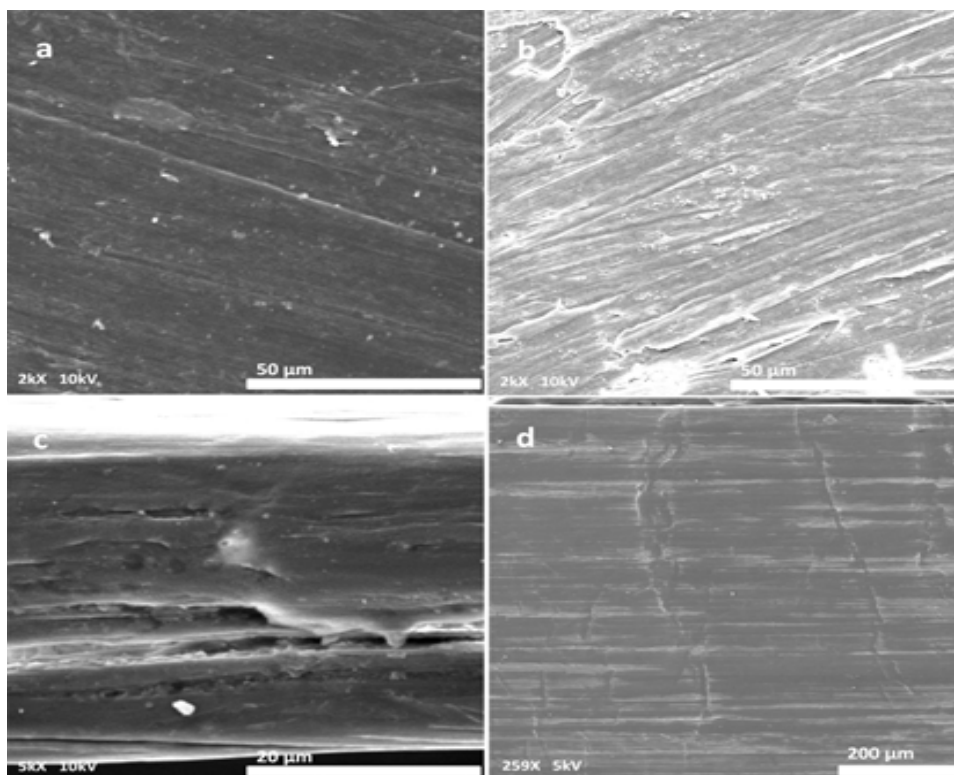
#### ۴) نتیجه گیری

UHMWPE با گره خوردگی کم از پلیمریزاسیون همگن بدست آمد. فرایند آنلینگ پلی اتیلن با گره خوردگی کم در دمایی بالای نقطه ذوب، یعنی ۱۶۰ درجه سانتیگراد، منجر به ایجاد پلیمر شدیداً گره خورده می شود. افزایش دمای انتقال  $\alpha$  برای UHMEPE بسیار گره خورده در مقایسه با UHMEPE گره خوردگی کم مشاهده شد. این می تواند به خاطر با افزایش تراکم گره خوردگی های زنجیری باشد. در واقع افزایش محدودیت های توپولوژیکی، به ویژه در محل گره خوردگی های زنجیری، محدودیت های بیشتری بر سر حرکت زنجیرها در فاز آمورف اعمال می کند، بنابراین انتقال  $\alpha$  در دمای بالاتری رخ می دهد. UHMWPE/graphene برای بررسی اثر نانو ساختار گرافن، به عنوان عامل محدودیت زای حرکتی، بر روی انتقال های مکانیکی در PE تهیه شد. رفتار مشابهی برای نانوکامپوزیت UHMWPE/graphene دیده می شود. این اثر در رفتار کششی نمونه ها در دمای انتقال  $\alpha$  نیز قابل ردیابی بود. نتایج DMTA از نوارهای کشیده شده نشان داد که مدول الاستیک در محدوده دمای انتقال  $\alpha$  افزایش می یابد که می تواند به خاطر بازگشت زنجیره ها از حالت کاملاً کشیده به حالت کلافی باشد.

کشش جهت گیری کرده و بین ساختارهای بلوری قرار دارند. به نظر می رسد که این نانوذرات به زنجیرهای UHMWPE کشیده شده بیشتر متصل هستند.



شکل ۵) نمودار مدولهای ذخیره ای، مدول های اتلاف و نمودار تانژانت دلتا مربوط به نوارهای کشیده شده ساخته شده از نمونه UHMWPE-DE و نمونه نانوکامپوزیت UHMWPE/G-DE در فرکانس ۱ Hz



شکل ۶- تصاویر SEM از نمونه های نواری، a: نوار کشیده شده UHMWPE/G-DE، b: فیلم UHMWPE-DE، c: نوار کشیده UHMWPE/G-DE (لبه نوار)، d: UHMWPE/G-DE (بالای نوار)

### ۵) مراجع

- [13] S Rastogi, Y Yao, S Ronca, J Bos, J van der Eem (2011) Unprecedented high-modulus high-strength tapes and films of ultrahigh molecular weight polyethylene via solvent-free route. *Macromolecules* 44: 5558.
- [14] S Rastogi, AB Spoelstra, JGP Goossens, PJ Lemstra (1997) Chain mobility in polymer systems: on the borderline between solid and melt. 1. Lamellar doubling during annealing of polyethylene. *Macromolecules* 30: 7880.
- [15] DR Lippits, S Rastogi, S Talebi, C Bailly (2006) Formation of entanglements in initially disentangled polymer melts. *Macromolecules* 39: 8882.
- [16] DR Lippits, S Rastogi, GnWH H<sup>h</sup>hne, B Mezari, PCMM Magusin (2007) Heterogeneous distribution of entanglements in the polymer melt and its influence on crystallization. *Macromolecules* 40: 1004.
- [17] YF Yao, R Graf, HW Spiess, S Rastogi (2008) Restricted segmental mobility can facilitate medium-range chain diffusion: A NMR study of morphological influence on chain dynamics of polyethylene. *Macromolecules* 41: 2514.
- [18] S Rastogi, Y Yao, DR Lippits, GWH Hhne, R Graf, HW Spiess, PJ Lemstra (2009) Segmental Mobility in the Non-crystalline Regions of Semicrystalline Polymers and its Implications on Melting. *Macromol. Rapid Commun.* 30: 826.
- [19] S Ronca, G Forte, H Tjaden, Y Yao, S Rastogi (2012) Tailoring molecular structure via nanoparticles for solvent-free processing of ultra-high molecular weight polyethylene composites. *Polymer* 53: 2897.
- [20] S Rastogi, DR Lippits, GWM Peters, R Graf, Y Yao, HW Spiess (2005) Heterogeneity in polymer melts from melting of polymer crystals. *Nature materials* 4: 635.
- [21] Q Zhang, DR Lippits, S Rastogi (2006) Dispersion and rheological aspects of SWNTs in ultrahigh molecular weight polyethylene. *Macromolecules* 39: 658.
- [22] M Sturzel, A Kurek, M Anselm, T Halbach, R Mulhaupt (2013) Springer Berlin Heidelberg,
- [23] M Sturzel, F Kempe, Y Thomann, S Mark, M Enders, R Mulhaupt (2012) Novel graphene UHMWPE nanocomposites prepared by polymerization
- [1] Y Men, J Rieger, H-F Endeler, D Lilge (2003) Mechanical  $\alpha$ -process in polyethylene. *Macromolecules* 36: 4689.
- [2] RH Boyd (1985) Relaxation processes in crystalline polymers: molecular interpretation---a review. *Polymer* 26: 1123.
- [3] IM Ward, DW Hadley (1993) An introduction to the mechanical properties of solid polymers. John Wiley & Sons., USA
- [4] K Nitta, H., A Tanaka (2001) Dynamic mechanical properties of metallocene catalyzed linear polyethylenes. *Polymer* 42: 1219.
- [5] T Kajiyama, T Okada, A Sakoda, M Takayanagi (1973) Analysis of the  $\alpha$ -relaxation process of bulk crystallized polyethylene based on that of single crystal mat. *J. Macromol. Sci. Ph.* 7: 583.
- [6] M Takayanagi, T Kajiyama (1973) Structural factors in deformation of crystalline polymers. *J. Macromol. Sci. Ph.* 8: 1.
- [7] V Hronský, J Murín, J Uhrin (2006) Dynamic-mechanical and nuclear magnetic resonance study of relaxation processes in ultra-high molecular weight polyethylene fibres. *Czechoslovak Journal of Physics* 56: 289.
- [8] S Talebi, R Duchateau, S Rastogi, J Kaschta, GWM Peters, PJ Lemstra (2010) Molar mass and molecular weight distribution determination of UHMWPE synthesized using a living homogeneous catalyst. *Macromolecules* 43: 2780.
- [9] S Talebi (2008) Disentangled polyethylene with sharp molar mass distribution; Implications for sintering. Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, The Netherlands
- [10] P Smith, PJ Lemstra (1980) Ultra-high-strength polyethylene filaments by solution spinning/drawing. *J. Mater. Sci* 15: 505.
- [11] P Smith, PJ Lemstra (1980) Ultra-drawing of high molecular weight polyethylene cast from solution. *Colloid. Polym. Sci.* 258: 891.
- [12] P Smith, HD Chanzy, BP Rotzinger (1987) Drawing of virgin ultrahigh molecular weight polyethylene: an alternative route to high strength/high modulus materials. *J. Mater. Sci* 22: 523.



- [35] S Mueller, EW Llewellyn, HM Mader (2009) Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences-The Royal Society,
- [36] DR Lippits, S Rastogi, GWH Höhne, B Mezari, PCMM Magusin (2007) Heterogeneous distribution of entanglements in the polymer melt and its influence on crystallization. *Macromolecules* 40: 1004.
- [37] R Furuyama, J Saito, S Ishii, H Makio, M Mitani, H Tanaka, T Fujita (2005) Fluorinated bis (phenoxy-imine) Ti complexes with MAO: Remarkable catalysts for living ethylene and syndiospecific living propylene polymerization. *J. Organomet. Chem.* 690: 4398.
- [38] M Mitani, T Nakano, T Fujita (2003) Unprecedented living olefin polymerization derived from an attractive interaction between a ligand and a growing polymer chain. *Chem. Eur. J.* 9: 2396.
- [39] J Saito, Y Suzuki, H Makio, H Tanaka, M Onda, T Fujita (2006) Polymerization of Higher  $\alpha$ -Olefins with a Bis (Phenoxyimine) Ti Complex/*i*-Bu<sub>3</sub>Al/Ph<sub>3</sub>CB (C6F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>: Formation of Stereo- and Regioirregular High Molecular Weight Polymers with High Efficiency. *Macromolecules* 39: 4023.
- filling using single-site catalysts supported on functionalized graphene nanosheet dispersions. *Macromolecules* 45: 6878.
- [24] H Wu, C Lu, W Zhang, X Zhang (2013) Preparation of low-density polyethylene/low-temperature expandable graphite composites with high thermal conductivity by an in situ expansion melt blending process. *Mater. Des.* 52: 621.
- [25] M Shafiee, A Ramazani Sa (2014) Optimization of UHMWPE/Graphene Nanocomposite Processing Using Ziegler-Natta Catalytic System via Response Surface Methodology. *Polym. Plast. Technol. Eng.*
- [26] S Xu, X Tangpong (2013) Tribological behavior of polyethylene-based nanocomposites. *J. Mater. Sci* 48: 578.
- [27] W Li, T Chen, C Guan, D Gong, J Mu, Z-r Chen, Q Zhou (2015) Influence of polyhedral oligomeric silsesquioxane structure on the disentangled state of ultrahigh molecular weight polyethylene nanocomposites during ethylene in situ polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54: 1478.
- [28] W Li, C Guan, J Xu, J Mu, D Gong, Z-r Chen, Q Zhou (2014) Disentangled UHMWPE/POSS nanocomposites prepared by ethylene in situ polymerization. *Polymer* 55: 1792.
- [29] W Li, H Yang, J Zhang, J Mu, D Gong, X Wang (2016) Immobilization of isolated FI catalyst on polyhedral oligomeric silsesquioxane-functionalized silica for the synthesis of weakly entangled polyethylene. *Chem. Commun.* 52: 11092.
- [30] S Ravanbakhsh, M Rezaei, N Sheikh, A Heidari (2010) Irradiation grafting of methyl methacrylate monomer onto ultra-high-molecular-weight polyethylene: An experimental design approach for improving adhesion to bone cement. *J. Appl. Polym. Sci.* 116: 886.
- [31] LH Sperling (2005) Introduction to physical polymer science. John Wiley & Sons,
- [32] J Brandrup, EH Immergut, EA Grulke, A Abe, DR Bloch (1989) Polymer handbook. Wiley New York
- [33] GR Strobl, GR Strobl (1997) The physics of polymers. Springer,
- [34] A Einstein (1906) Eine neue bestimmung der molekül dimensionen. *Ann. Phys-Berlin* 324: 289.