



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

اثر متغیرهای فرآیند پرتودهی روی استحکام کششی و دانسیته کامپوزیت UHMWPE /PET به روش طراحی آزمایشی تاگوچی

محبوبه بزرگ حداد، نادره گلشن ابراهیمی*

دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی شیمی، گروه پلیمر

ebrahimn@modares.ac.ir

haddad_mahbubeh@yahoo.com

چکیده

استحکام کششی و دانسیته کامپوزیت شبکه ای شده پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا (UHMWPE) و الیاف پلی اتیلن ترفتالات (PET) به روش طراحی آزمایشی تاگوچی بررسی شده است. سپس با استفاده از روش آنالیز ANOVA اثر متغیرهای طراحی شده بر روی این خواص مورد مطالعه قرار گرفته است. در بین متغیرها، درصد الیاف بیشترین تاثیر را در استحکام کششی داشته است و نوع تابش هیچگونه تاثیری در این خاصیت نداشته است. در مورد دانسیته فقط درصدالیاف و دمای عملیات حرارتی پس از تابش متغیرهای تاثیر گذار هستند.

کلمات کلیدی: پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا، الیاف پلی اتیلن ترفتالات، تاگوچی، پرتودهی، اتصالات عرضی، خواص مکانیکی

مقدمه

پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا (UHMWPE) به دلیل برخورداری از خصوصیات مکانیکی بسیار خوب مانند زیست سازگاری، استحکام ضربه بالا، مقاومت سایشی و خراشیدگی عالی در چهاردهه اخیر مورد توجه محققین قرار گرفته است. به منظور افزایش کارایی مکانیکی این ماده راههای زیرپیشنهاد شده است، [۱]:

۱. کنترل شرایط فرایندی: بالابردن دما یا فشار به منظور تسهیل ذوب ذرات پلیمر، خروج اکسیژن در حین فرآیند.

۲. ایجاد اتصالات عرضی.

۳. بکارگیری تکنولوژی کامپوزیت.

۴. طراحی بهینه محصول نهایی.

بطور کلی شبکه ای کردن UHMWPE، به دو روش صورت می گیرد، در روش اول که روش شیمیایی است با استفاده از پراکسیدهای شیمیایی، در زنجیرهای پلیمراتصالات عرضی ایجاد می شود. در روش دوم که یک روش پربازده است، پلیمر توسط اشعه گاما یا اشعه الکترونی پرتودهی می شود. این عمل رادیکالهای آزاد در ماده ایجاد می نماید که بر اثر واکنشهای ثانویه منجر به ایجاد اتصالات عرضی و شکست زنجیرها می شود. اتصالات عرضی باعث افزایش وزن مولکولی می شود در حالیکه شکست زنجیر منجر به کاهش وزن مولکولی و خواص مکانیکی پلیمر می گردد، [۲]. افزایش دز تابش منجر به افزایش غلظت رادیکالهای کربن و در نتیجه افزایش اتصالات عرضی در پلیمر می گردد، [۳].

طبق مطالعات انجام شده، تابش UHMWPE در حضور اکسیژن یا اتمسفر هوا منجر به واکنش اکسیژن با ماکروآلکیل رادیکال و سپس تشکیل گروه ناپایدار هیدروپراکساید می شود. این گروه از نظر حرارتی ناپایدار است و از اتصال O-O شکسته شده و دو جفت رادیکال آزاد ایجاد می کند که در نهایت منجر به شاخه ای شدن و تضعیف خواص فیزیکی پلیمر می گردد، [۴].

در پرتودهی توسط تابش گاما، در مقایسه با اشعه الکترونی، به دلیل کم بودن شدت تابش و در نتیجه طولانی بودن زمان لازم برای رسیدن به دز مورد نظر، میزان اکسیداسیون ناشی از تابش زیاد است، [۵].

بر اثر پرتودهی تعدادی از رادیکالهای آزاد در مناطق بلورین به دام می افتند که با گذشت زمان به سطح بلورها آمده و با اکسیژن موجود در محیط واکنش می دهند که منجر به افزایش تخریب شیمیایی وابسته به زمان در پلیمر می گردند. به منظور بهبود مقاومت UHMWPE نسبت به اکسیداسیون، پس از اعمال تابش، عملیات حرارتی بر روی قطعه پلیمری انجام می گیرد. این عملیات منجر به کاهش رادیکالهای آزاد به دام افتاده در ماده، بدلیل افزایش تحرک زنجیرهای پلیمری در دماهای بالا و در نتیجه افزایش احتمال واکنشهای رادیکالهای آزاد بدام افتاده با یکدیگر، می گردد. برای اینکه عملیات حرارتی منجر به از بین رفتن تمام رادیکالهای آزاد شود، این عملیات در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد و بالای دمای ذوب پلیمر، انجام می گیرد. گرما دهی در بالای دمای ذوب منجر به تخریب مناطق بلورین ماده می شود و بنابراین رادیکالهایی

آزاد بدام افتاده در این مناطق آزاد می شوند و توانایی ایجاد اتصالات عرضی را پیدا می کنند. ذوب شدن منجر به کاهش سایز بلور و استحکام نهایی می شود. بنابراین بعنوان یک راه حل می توان ماده را در زیر نقطه ذوب حرارت داد تا ساختار اصلی بلور و خواص مکانیکی آن حفظ شود و از طرف دیگر منجر به افزایش تعداد رادیکالهای آزاد به منظور شبکه ای کردن پلیمر گردد. بنابراین نگه داشتن پلیمر در زیر ناحیه ذوب در مقایسه با ذوب دوباره، منجر به حفظ بیشتر خواص مکانیکی مهم آن می شود [۶].

طبق تحقیقات انجام شده در سال ۱۹۸۰ [۷]، حضورالیاف کربن در ماتریس UHMWPE منجر به افزایش قابل توجهی در استحکام تسلیم (Yield Strength) کششی و فشاری، مدول الاستیک، استحکام خستگی و مقاومت در برابر خزش پلیمر می گردد. در سال ۱۹۸۱ McKellop و همکارانش [۸]، نشان دادند که حضور الیاف کربن در پلیمر منجر به افزایش ۲/۶ تا ۱۰/۳ برابر نرخ سایش در مقایسه با پلیمر خالص می گردد. همچنین مقاومت در برابر رشد ترک ناشی از خستگی در آن، از پلیمر خالص ضعیفتر است. دلایل ضعف کامپوزیت کربن / UHMWPE، به شرح زیر است، [۱]:

- ۱- طبیعت شکننده الیاف کربن.
 - ۲- تفاوت در ساختار مولکولی و در نتیجه چسبندگی ضعیف ماتریس و الیاف.
 - ۳- وجود تنشهای پسماند در کامپوزیت بدلیل ناهماهنگی ضریب انبساط طولی الیاف و ماتریس.
 - ۴- طبیعت چکش خوار ماتریس.
- بنابراین سازگاری فیزیکی الیاف و ماتریس عامل مهم در بهبود عملکرد فیزیکی کامپوزیت می باشد. در این تحقیق با توجه به مقاومت مناسب الیاف PET در برابر خراشیدگی، جگونگی تاثیر این الیاف در خواص مکانیکی کامپوزیت کربن / UHMWPE بررسی شده است.
- در خاتمه لازم به ذکر است که در ۲۰ سال اخیر دو روش پرتودهی و استفاده از الیاف به منظور بهبود کارایی مکانیکی UHMWPE مورد توجه بیشتری قرار گرفته است.

بخش نظری

طراحی آزمایشها به روش تاگوچی

برای رسیدن به بهترین خواص مکانیکی کامپوزیت مورد نظر، از روش طراحی آزمایشی تاگوچی استفاده است. متغیرهای در نظر گرفته شده در این طراحی، دز تابش، درصد الیاف، نوع تابش و دمای عملیات حرارتی پس از تابش هستند که با توجه به سطوح در نظر گرفته شده برای هر متغیر (جدول ۱)، آرایه استاندارد L9 (جدول ۲) انتخاب شد.

جدول ۱- متغیرها و سطوح انتخابی برای طراحی آزمایشها

شماره	متغیرها	سطوح		
		۱	۲	۳
۱	دوز (KGy)	۱۰۰	۱۲۵	۱۵۰
۲	درصد الیاف (%)	۰	۵	۱۰
۳	نوع تابش	EB	Gamma	---
۴	دمای عملیات حرارتی (°C)	۱۱۰	۱۳۰	---

جدول ۲- آرایه استاندارد L 9 تاگوچی برای طراحی آزمایشها

شماره	سطوح انتخاب شده برای متغیرها			
	دوز (KGy)	درصدالیاف (%)	نوع تابش	دمای عملیات حرارتی (°C)
۱	۱۰۰	۰	EB	۱۱۰
۲	۱۰۰	۵	Gamma	۱۳۰
۳	۱۰۰	۱۰	EB	۱۱۰
۴	۱۲۵	۰	Gamma	۱۱۰
۵	۱۲۵	۵	EB	۱۱۰
۶	۱۲۵	۱۰	EB	۱۳۰
۷	۱۵۰	۰	EB	۱۳۰
۸	۱۵۰	۵	EB	۱۱۰
۹	۱۵۰	۱۰	Gamma	۱۱۰

تجزیه و تحلیل آماری نتایج

پاسخی که به منظور بهینه سازی در یک روش آزمایشی تقریبی (Robust Design) در نظر گرفته می شود، مشخصه کیفی نام دارد. متغیرهای مختلفی می توانند پاسخ یک فرآیند(مشخصه کیفی) را تحت تاثیر قرار دهند. این متغیرها به سه دسته عوامل سیگنال، نویز و کنترل کننده تقسیم بندی می شوند. عوامل سیگنال متغیرهایی هستند که توسط کاربر یا اپراتور فرآیند برای رسیدن به یک پاسخ مشخص به سیستم داده می شوند. عوامل نویز متغیرهایی هستند که توسط کاربر قابل کنترل نیستند و کیفیت محصول را تحت تاثیر قرار می دهند. عوامل کنترل کننده عواملی هستند که کاربر باید با تغییر آنها، به یک میزان بهینه از پاسخ دست یابد.

برای تعیین بهترین مقدار عوامل کنترل کننده باید از بهینه سازی تابع هدف استفاده شود. برای محاسبات آماری از نسبت سیگنال به نویز (S/N) استفاده شده است. این روش به منظور اندازه گیری میزان حساسیت به متغیرهای نویز استفاده می شود. در حقیقت نسبت (S/N) بطور دقیق اثرات نویزها را تعیین می کند. نسبت (S/N) که در این تحقیق مطالعه می شود از نوع بزرگتر - بهتر می باشد. در مسائل نوع بزرگتر - بهتر مشخصه کیفی پیوسته و مثبت است و بیشترین مقدار ممکن رامی گیرد. بهینه سازی روی این گونه مسائل، با مینیمم سازی تابع اتلاف (با ماکزیمم سازی تابع هدف S/N) صورت می پذیرد.

تابع هدف (S/N) در این حالت بصورت زیر تعریف می شود، [۹]:

$$S / N = y_i = -10 \text{ Log }_{10} (\text{میانگین مربعات پاسخها}) = -10 \text{ Log }_{10} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_i^2} \right]$$

در اینجا x_i مقدار پاسخ مشخصه کیفی مورد نظر و n تعداد تکرارهاست. برای محاسبه اثر هر کدام از متغیرهای فرایند (در اینجا دز تابش، درصد الیاف، نوع تابش، دمای عملیات حرارتی پس از تابش) روی پاسخ مشخصه کیفی (در اینجا مشخصه کیفی استحکام کششی و دانسیته قطعات تولیدی است)، و درصد تاثیر هر کدام از آنها بر روی نتایج، از روش آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده شده است. مراحل مختلف این آنالیز به شرح زیر است، [۱۰]:

- محاسبه مجموع نتایج

$$T = (y_1 + y_1' + \dots) + (y_2 + y_2' + \dots) + \dots$$

y, y' تکرار نتایج هر نمونه است و زیرنویس ۱ و ۲ و... مربوط به تعداد نمونه ها است.

- محاسبه ضریب تصحیح

$$C.F. = T^2 / N$$

N تعداد کل آزمایشها است.

- محاسبه مجموع مربعات کل

$$S_T = \sum_{i=1}^n y_i^2 - C.F.$$

- محاسبه مجموع مربعات مربوط به هر عامل

$$S_A = S_{A1} / N_{A1} + S_{A2} / N_{A2} + \dots - C.F.$$

S_{A1} : مجموع نتایجی است که در آن عامل A در سطح یک قرار داشته است.

N_{A1} : تعداد نتایجی که در آنها عامل A در سطح یک قرار داشته است.

- مجموع مربعات خطا

$$S_{Error} = S_T - (S_A + S_B + \dots)$$

- درجه آزادی

درجه آزادی کل (f_T) برابر با تعداد کل آزمایشها منهای یک و درجه آزادی هر عامل (f_A) برابر با تعداد سطوح آن عامل منهای یک است. درجه آزادی خطا نیز مطابق با رابطه زیر از اختلاف درجه آزادی کل و درجات آزادی متغیرها بدست می آید.

k ، تعداد سطوح هر عامل است.

$$f_T = N - 1$$

$$f_A = k \times n - 1$$

$$f_{error} = f_T - f_A - f_B - \dots$$

- محاسبه واریانس

واریانس هر عامل برابر است با مجموع مربعات آن تقسیم بر درجه آزادی همان عامل.

$$V_A = S_A / f_A$$

$$V_{Error} = S_{Error} / f_{Error}$$

- محاسبه نسبت F

نسبت F برای هر عامل برابر با واریانس آن تقسیم بر واریانس خطا است.

$$F_A = V_A / V_{Error}$$

- محاسبه مجموع مربعات خالص

مجموع مربعات خالص هر عامل به صورت زیر محاسبه می‌گردد.

$$S'_A = S_A - (V_{Error} * f_A)$$

- درصد تاثیر هر یک از عاملها در خاصیت اندازه گیری شده از تقسیم مجموع مربعات خالص آن عامل بر مجموع مربعات کل بدست می‌آید.

$$P_A = S'_A / S_T$$

تجربی

مواد و دستگاهها

پودر UHMWPE، ساخت شرکت Aldrich با دانسیته ۰/۹۴ gr/cm³، ویسکوزیته ذاتی ۲۵/۵، وزن مولکولی (MV) ۴۵۳۸۷۳۰ مورد استفاده قرار گرفت. الیاف PET از شرکت پلی اکريل اصفهان با ظرافت ۱۵۰ دنیر و تعداد ۳۴ لیف در هر نخ تهیه شد. اختلاط نمونه ها توسط مخلوط کن مکانیکی با حداکثر دور ۲۵۰۰ rpm ساخت شرکت شیمی فن انجام گرفت. به منظور شکل دهی نمونه ها از دستگاه پرس هیدرولیکی با حداکثر فشار ۱۰۰ bar استفاده شد. آزمون کشش توسط دستگاه کشش Zwick Material Testing ساخت کشور آلمان انجام گرفت.

روش انجام آزمایش

برای تعیین اثر متغیرهای مختلف روی خواص فیزیکی - مکانیکی کامپوزیت، آزمونهای کشش و دانسیته بر نمونه های طراحی شده به روش تاگوچی انجام گرفت. به منظور ساخت قطعات کامپوزیتی، الیاف PET به طول ۶mm، توسط مخلوط کن مکانیکی با سرعت ۲۴۰۰ rpm در مدت ۱/۵ ساعت به طور تصادفی در داخل ماتریس پلیمر پخش شدند و سپس تحت فرآیند قالبگیری فشاری نمونه ها تهیه شدند. پرتو دهی نمونه ها با

دزهای ۱۲۵، ۱۰۰، ۱۵۰ توسط اشعه گاما در مرکز انرژی اتمی تهران و نیز با اشعه الکترونی در مرکز پرتو فرآیند یزد صورت گرفت. به منظور انجام عملیات حرارتی پس از تابش، نمونه ها در آون خلاء قرار گرفته و آون دوبار توسط گاز آرگون تخلیه شده و پس از رسیدن به دمای مورد نظر، به مدت ۲ ساعت تحت خلا 26 inHg قرار گرفتند و سپس در همان شرایط خلاء تا دمای محیط به آرامی خنک شدند.

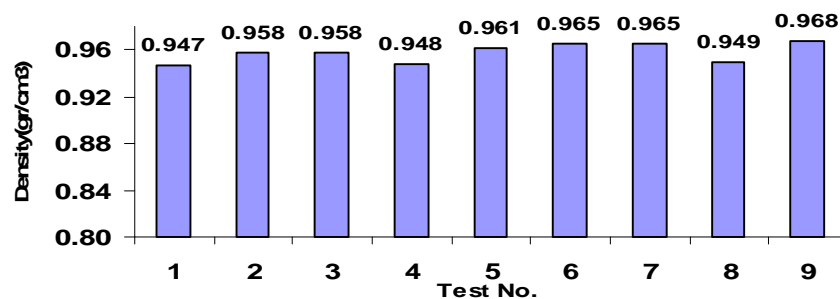
تعیین مشخصات مکانیکی

آزمون دانسیته: به منظور تعیین دانسیته قطعات، از اندازه گیری وزن و حجم آنها در استوانه مدرج، مطابق با استاندارد ASTM D 1505، استفاده شد.

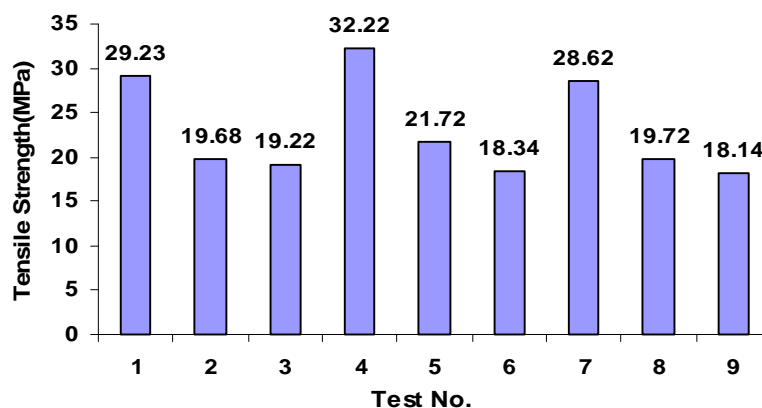
آزمون کشش: تستهای کشش روی نمونه های دمبلی شکل مطابق با استاندارد A STM D38 (Type III) انجام گرفت. سرعت کشش ۱ mm/min و فاصله اولیه بین فکها ۱۵ mm انتخاب شدند.

نتایج و بحث

نتایج حاصل از اندازه گیری دانسیته و استحکام کششی در شکل ۱ و ۲ ارائه شده اند.



شکل ۱- تغییرات در دانسیته (gr/cm³) قطعات بواسطه تغییر در شرایط جدول تاگوچی



شکل ۲- تغییرات در استحکام کششی قطعات بواسطه تغییرات در شرایط جدول تاگوچی

نتایج نشان می دهند که تغییر شرایط جدول تاگوچی، تاثیر چندانی بر دانسیته ندارد. همچنین نمونه خالص شبکه ای شده توسط اشعه گاما با دز ۱۲۵ KGy (نمونه ۴)، بالاترین استحکام کششی و کامپوزیت ۱۰٪ شبکه ای شده بوسیله اشعه گاما با دز ۱۵۰ KGy (نمونه ۹)، کمترین استحکام کششی را دارا می باشند. با استفاده از روش آنالیز واریانس (ANOVA) درصد تاثیر متغیرهای مختلف فرآیند (PA)، روی استحکام کششی و دانسیته نمونه ها محاسبه شده و به صورت خلاصه در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳- اثر متغیرهای مختلف فرآیند روی استحکام کششی و دانسیته نمونه ها

درصد تاثیر (%)		متغیر	شماره
دانسیته (gr/cm ³)	استحکام کششی (MPa)		
۰	۱/۸۴	دز (KGy)	۱
۲/۰۸	۹۴/۸۰	درصد الیاف (%)	۲
۰	۰	نوع تابش	۳
۶/۱۳	۰/۸۰	دمای عملیات حرارتی (°C)	۴

همانطور که در جدول ۳ ملاحظه می گردد، در صد الیاف و دمای عملیات حرارتی پس از تابش بر روی دانسیته اثر داشته و دز و نوع تابش تاثیری روی این خاصیت پلیمر ندارد. همچنین درصدالیاف، دز تابش و دمای عملیات حرارتی پس از تابش، بر روی استحکام کششی نمونه ها تاثیر دارند. در حالیکه نوع تابش، روی این خاصیت پلیمر تاثیری ندارد. نتایج حاصل از آزمون کشش نشان می دهد که حضور الیاف در ماتریس UHMWPE منجر به تضعیف استحکام مکانیکی پلیمر می گردد. به عبارت دیگر چسبندگی مناسب در فصل مشترک الیاف و ماتریس در بهبود خواص مکانیکی این کامپوزیت اهمیت بسیار زیادی دارد. سطوح بهینه ناشی از نتایج مربوط به دانسیته و استحکام کششی بطور خلاصه در جدول ۴ آمده است.

جدول ۴- سطوح بهینه ناشی از نتایج مربوط به دانسیته و استحکام کششی

سطوح بهینه در آزمایشهای مربوط به		متغیر
استحکام کششی (MPa)	دانسیته (gr/cm ³)	
۱۲۵	۱۵۰	دز (KGy)
۰	۱۰	درصد الیاف (%)
Gamma	Gamma	نوع تابش
۱۱۰	۱۳۰	دمای عملیات حرارتی (°C)

نتیجه گیری

۱. در این تحقیق طبق آنالیز ANOVA نشان داده شد که حضور الیاف در ماتریس پلیمر منجر به کاهش استحکام کششی می گردد.
۲. طبق تحلیل تاگوچی تنها پارامترهای تاثیر گذار بر دانسیته کامپوزیت، درصدالیاف و دمای عملیات حرارتی پس از تابش، می باشند که البته با توجه به نزدیکی بسیار زیاد اعداد دانسیته، نتیجه گیری نهایی در این مورد، مستلزم انجام آزمایشهای تکمیلی است.
۳. استحکام کششی در نمونه شبکه ای شده توسط اشعه گاما با دز ۱۲۵ KGy و بدون حضور الیاف (نمونه ۴)، بالاترین مقدار را دارا است و بنظر می رسد با افزایش دز (۱۵۰ KGy) واکنشهای شکست زنجیر بر اتصالات عرضی غلبه نموده که در نتیجه استحکام پلیمر کاهش یافته است.

منابع و مراجع

1. Menge Deng, Shalaby, "Properties of Self-reinforced Ultra-high-molecular-weight polyethylene Composites ", Biomaterials, Vol.18, 1997, p.p. 645-655, (1997).
2. D. J. Gehring, Zyball, "Radiation Crosslinking of Polymer-Status, Current Issues, Trends and Challenges", Radiat. Phys. Chem. Vol.46, No.4-6. 1995, P.P.931-936, (1995).
3. P. O. Neill, "The Role of Long Lived Free Radicals in The Ageing of Irradiated Ultra-high-molecular-weight Polyethylene", Polymer Degradation and Stability, Vol.63, 1999, P.P.31-39, (1999).
4. D.J. Carlsoon, S. Chemal, "Polymer and High Energy Irradiation, Degradation and Stabilization ", National Research Council of Canada Oleg N.Tretinnkov, "Surface Crosslinking of Polyethylene by Electron Beam Irradiation ", Polymer, Vol.39, No.24, 1998, P.P.6115-6120, (1998).
5. S. M. Kurtz, M. Manley, "Comparison of The Properties of Annealed Crosslinked (Crossfire) and Conventional Polyethylene as Hip Bearing Materials ", (2003).
6. Wright, M., Fubayash, T., J. Biomed. Mater. Res., Vol.15, 1981, P.P.719, (1981).
7. Mckellop, H., Clarke, I., J. Biomed. Mater. Res., Vol.15, 1981, P.P.619, (1981).
8. Phadke, M. S., "Quality Engineering Using Robust Design", Prentice-Hall International, Inc., (1987).
۹. رضایی، مصطفی، دوازدهمین کنفرانس سالانه و هشتمین کنفرانس بین المللی مهندسی مکانیک، تهران، دانشگاه تربیت مدرس، اردیبهشت.