Iranian Journal of Polymer Science and Technology Vol. 26, No. 5, 365-379 December 2013 - January 2014 ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883

Microstructure of Poly(ethylene terephthalate) Fibers by Exposure to Supercritical Carbon Dioxide

Somayeh Baseri^{*1}, Mohammad Karimi², and Mohammad Morshed¹

1. Textile Engineering Department, Isfahan University of Technology, P.O. Box: 84156-83111, Isfahan, Iran

2. Textile Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received 8 January 2013, accepted 28 August 2013

ABSTRACT

OY PET fiber samples were uniaxially drawn below the glass transition temperature (Tg) at various draw ratios to obtain filaments with different transient structures. The transient structure was composed of polymeric chains with para-crystalline or mesomorphic order and played a key role on the ultimate properties of fibers. Therefore, the study of the post-treatment mesomorphic structural changes would be of great interest. Initially the samples were exposed to supercritical CO₂ under tension and tension-free conditions to induce morphological changes in their structures. The evolution of micro-structural changes under exposure to supercritical CO, was investigated by conventional methods such as DSC, FTIR, birefringence and mechanical properties. A good correlation was obtained between the results of various analytical studies. Analyzing the results of DSC and FTIR showed that the amount of extended chains and transient structure developing during cold-drawing increased with the draw ratio. The results showed that exposure to supercritical CO₂ led to the absorption of CO, molecules into the free volumes of amorphous phase of the samples and increasing the crystalline phase and lowering the transient structures in the treated fibers. Sample treatment conditions play important role on the structural changes and in transforming the oriented chains of the mesophase into the crystalline or non-crystalline domains. PET fibers exposed to supercritical CO, under tension present higher degree of crystallinity and molecular compactness in the amorphous domains but lower values of transient structures than the non-tension exposed samples. Exposure to supercritical CO₂ gave rise to such structural changes as crystallization, orientation, and mesomorphic transitions. Hence, this method is a promising approach for tailoring structural changes in PET samples.

(*)To whom correspondence should be addressed. E-mail: s.baseri@tx.iut.ac.ir

Keywords:

poly(ethylene terephthalate) fibers, transient structure, supercritical fluid, cold-drawing, crystallisation

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مطالعه ریزساختار الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) با استفاده از کربن دیاکسید ابربحرانی

سمیه باصری * ، محمد کریمی ، محمد مرشد ا

۱- اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده نساجی، کدپستی ۸۳۱۱۱–۸۴۱۵۶
 ۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده نساجی، صندوق پستی ۴۴۱۳–۱۵۸۷۵

دريافت: ۹۱/۱۰/۱۹، يذيرش: ۹۲/۶/۶

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیست و ششم، شماره ۵، صفحه ۳۷۹–۳۶۵، ۱۳۹۲ ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883

چکيده

در این پژوهش، الیاف نخ جزئی آرایشیافته (POY) پلی(اتیلن ترفتالات) با نسبتهای کشش مختلف در دمای محیط کشیده شدند تا مقادیر متفاوتی از ساختارهای میانی در آنها تشکیل شود. ساختار میانی از زنجیرهای پلیمری با نظم میانشکلی تشکیل شده است که نقش مهمی در ساختار نهایی الیاف ایفا میکند. بنابراین، مطالعه تغییرات ایجاد شده در آنها بر اثر عملیات بعدی حائز اهمیت است. در مرحله بعد، نمونههای اولیه و کشیده شده در دو شرایط با تنش و بدون آن در معرض کربن دی اکسید ابربحرانی قرار گرفتند. تغییرات ایجاد شده در ریز ساختار آنها با استفاده از روشهای متداولی چون گرماسنجی پویشی تفاضلی، طیفسنجی زیرقرمز تبدیل فوریه، اندازهگیری ضریب شکست مضاعف و خواص مکانیکی مطالعه و سازگاری خوبی میان نتايج آزمون هاى مختلف مشاهده شد. مقايسه نتايج حاصل از طيف سنجى زيرقرمز تبديل فوريه و گرماسنجی پویشی تفاضلی نشان داد، کشش نمونهها در دمای محیط و نیز افزایش نسبت کشش در آنها، منجر به افزایش مقدار زنجیرهای کشیده شده در نواحی بی شکل و در نتیجه آن مقدار ساختار میانی در نمونهها میشود. همچنین نتایج آزمونها نشان داد، با قراردادن نمونهها در معرض سپال ابربحرانی کربن دیاکسید، سپال در حجم آزاد و نواحی بیشکل نمونهها جذب شده و در نتیجه منجر به افزایش تبلور و انتقال در ساختارهای میانی آنها میشود. نحوه قرارگرفتن نمونه در سیال ابربحرانی روی تغییرات ساختاری ایجاد شده در آن و نیز روی انتقال ساختار میانی به نواحی بلوری یا بیشکل، مؤثر است. نمونههایی که زیر تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتند، در مقایسه با نمونههایی که در شرایط مشابه و بدون تنش عملآوری شدند، از درصد تبلور بیشتر و نواحی بی شکل متراکمتری برخوردارند و نیز مقدار ساختار میانی کمتری دارند. بنابراین میتوان گفت، قرارگرفتن نمونهها در معرض سیال ابربحرانی منجر به تغییرات ساختاری از قبیل تبلور، آرایشیافتگی و انتقالات میان شکلی در آنها می شود.

واژههای کلیدی

الیاف پلی(اتیلنترفتالات)، ساختار میانی، سیال ابربحرانی، کشش سرد، تبلور

* مسئول مكاتبات، پيامنگار:

s.baseri@tx.iut.ac.ir

مقدمه

هر سیالی که در دما و فشاری بیش از دما و فشار بحرانی خود باشد، سیال ابربحرانی شناخته می شود. منظور از دمای بحرانی بیشترین دمایی است که یک گاز را می توان تنها با اعمال فشار به مایع تبدیل کرد. منظور از فشار بحرانی نیز بیشترین فشاری است که می توان یک مایع را با افزایش دما به گاز تبدیل کرد. بالاتر از نقطه بحرانی، با تراکم یا انبساط، مایع یا بخار تشکیل نمی شود و فقط یک فاز وجود دارد که به آن سیال ابربحرانی گفته می شود [1].

در میان سیالات ابر بحرانی کربن دیاکسید ابربحرانی خواص جالبی برای اصلاح و فراورش پلیمرها دارد. از جمله این خواص مى توان به تجزيه، استخراج و جزءبه جزء كردن پليمر، محيطى براى غوطهوری و سنتز پلیمر، کاهش دمای انتقال شیشهای و نرمکردن پلیمرها و در نتیجه آن ایجاد تغییرات ساختاری اشاره کرد. از طرف دیگر، مشخص شده است که سیالات ابربحرانی، حلالهایی هستند که پتانسیل زیادی برای اصلاح و فراورش پلیمرها دارند [۵-۲]، این سیالات نسبت به حلالهای آلی متداول دارای مزیتهای زیادی هستند. انحلال پذیری سیالات ابربحرانی به چگالی سیال بستگی دارد و با تغییر دما و فشار آن در محدوده گستردهای تغییر میکند. بنابراین، مقدار نفوذ این حلال به درون پلیمر و مقدار تورم پلیمر به كمك اين حلال، تنظيمشدني است. همچنين، سيالات ابربحراني بهویژه کربندی اکسید، مزیتهای زیستمحیطی فراوانی نسبت به حلالهای آلی دارند [۶]. سیال ابربحرانی قابلیت آن را دارد تا افزون بر ایجاد تورم، دمای انتقال شیشهای پلیمرها را کاهش دهد. یژوهشگران مختلف استفاده از سیال ابربحرانی را برای کاهش دمای انتقال شیشهای پلیمرهای مختلف بهطور گسترده مطالعه کردهاند.

خواص کربن دیاکسید ابربحرانی، استفاده از آن را به عنوان نرمکننده موقت برای نفوذ افزودنیها، مواد کمکی و رنگها در پلیمرهای مختلف فراهم میسازد [۷]. جذب گاز به درون پلیمرها نقش مهمی در فرایندهای تبلور آنها ایفا میکند [۵].

به طور کلی می توان گفت، خواص بسیار عالی سیالات ابر بحرانی از قبیل گرانروی کم، چگالی زیاد و نیز نفوذ پذیری زیاد، منجر به کاربرد گسترده آنها در صنایع مختلف چون صنایع پتروشیمی، داروسازی و غذایی شده است. صنعت نساجی نیز از این قاعده مستثنا نیست و در سال های اخیر مطالعات فراوانی در این زمینه انجام شده است. از جمله کاربردهای سیال ابر بحرانی در صنعت نساجی و به ویژه الیاف پلی استر می توان به استفاده از آن در رنگرزی [۱۰–۸]، نفوذ انواع ترکیبات آلی فلزی به درون الیاف پلی استر [۱۱] و تشکیل اسفنج در منسو جات پلی استر [۱۲] اشاره کرد.

پلی(اتیلن ترفتالات) پلیمری نیمهبلوری است که مصارف متعددی دارد و از نظر مقدار مصرف به عنوان مهمترین الیاف مصنوعی شناخته می شود. به خوبی مشخص شده است که شکل شناسی پلیمرهای نیمهبلوری، به تاریخچه گرمایی آنها بستگی دارد و پژوهش های زیادی روی اثر استفاده از حلال، عملیات گرمایی و بارگذاری مکانیکی (کشش) روی تغییرات ساختاری پلی(اتیلن ترفتالات) انجام شده است [۲۰–۱۳].

مطالعه ساختار پلی(اتیلن ترفتالات) با استفاده از حلال و عملیات گرمایی، اغلب با معایبی چون صرف دماها و انرژیهای زیاد و نیز آلودگی محیط زیست همراه است. این موضوع انگیزهای شد تا ساختار الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) هنگام قرارگرفتن در معرض کربن دیاکسید ابربحرانی مطالعه شود. تغییرات ساختاری ایجاد شده نتیجه نرمشدن فاز بی شکل پلیمر و به همراه آن سازمان دهی مجدد زنجیرهای پلیمری به کمترین سطح انرژی (صورت بندی کاملاً ترانس) است. مولکولهای کربن دیاکسید حل شده در الیاف، با گروههای قطبی در مناطق بی شکل پیوند برقرار می کند، آنها مشابه با مولکولهای روان کننده عمل می کنند و منجر به افزایش تحرک زنجیرها و شده در ریز ساختار الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) عمل آوری شده با کربن دی ایس در مناطق بی می تواند به شناخت بهتر ساختار کلی این الیاف و کاربردهای جدید استفاده از سیال ابربحرانی در آنها کمک کند.

ساختار پلیمرهای نیمهبلوری اغلب با یک مدل دوفازی بررسی می شود. مدل کلاسیک دوفازی شامل فازهای بلوری و بی شکل، اساساً قابلیت توجیه دقیق ارتباط بین ساختار و خواص را ندارد. فاز سومی که توسط پژوه شگران معرفی شده و تاکنون جنبه های زیادی از آن شناسایی شده است، توصیف رفتار مواد پلیمری به ویژه الیاف را واضح تر کرده است. این فاز میانی (mesophase) (فاز سوم)، از نظر ترمودینامیکی نیمه پایدار است و در حالت تحریک، به بخش های بلوری یا بی شکل تبدیل می شود [۲۱].

برای توصیف فاز سوم پلیمرهای نیمه بلوری از عبارات مختلفی استفاده شده است که از جمله آنها می توان به شبه بلوری و میان شکلی با نظم نماتیک و اسمکتیک اشاره کرد [۲۵–۲۲]. مقدار و جزئیات ساختاری فاز میانی بستگی به تاریخچه مکانیکی و گرمایی الیاف دارد و به نظر می رسد، خواص مکانیکی الیاف، بیشتر تحت تأثیر فاز میانی قرار دارد تا نواحی بلوری یا کاملاً بی شکل [۲۳،۲۴]. پژوهشگران مختلف جزئیات ساختاری فاز میانی را به ویژه در محصولات کشیده شده مانند الیاف و فیلمهای پلی (اتیلن ترفتالات) در زیر دمای انتقال شیشه ای گزارش کرده اند ای گراهش نمونه های پلی (اتیلن ترفتالات) در زیر تمای انتقال شیشه ای گزارش کرده اند با کشش نمونه های پلی (اتیلن ترفتالات) در دمای انتقال شیشه ای گزارش کرده اند

www.SID.ir

شیشهای (کشش سرد)، حالت ساختاری میانی غیربلوری اما آرایش یافته با نظم شبهبلوری حاصل می شود که حالتی واسطهای برای تبلور است و در نهایت آرایش یافتگی های زنجیری کاملی را به حالت شکل شناسی بلوری با ثبات ابعادی زیاد حاصل می سازد [۳۲].

زنجیرهای آرایشیافته در ساختار میانی، در دماهای کمتر از دمای انتقال شیشهای پایدارند. مقدار پایداری آنها به دمای کشش و مقدار تنش درونی آنها، بستگی دارد. ساختار میانی به بارگذاری مکانیکی و عملیات گرمایی، حساس است و با افزایش دما به بیش از دمای انتقال شیشهای، به شدت ناپایدار می شود. در دماهای بیش از دمای انتقال شیشهای، بسته به نحوه قرارگیری نمونه، ممکن است فرایندهایی چون استراحت مولکولی یا تبلور در آن اتفاق بیفتد [۳۱]. تبلور زنجیرهای آرایش یافته در ساختار میانی، از دو دیدگاه ترمودینامیکی و سینتیکی قابل بررسی است [۳۳].

بررسی ساختار پلی(اتیلن ترفتالات) عمل آوری شده با کربن دیاکسید ابربحرانی بهطور عمده روی پودر، پارچه و فیلم انجام شده و پژوهشهای انجام شده روی الیاف بسیار کمتر است [۷–۵]. در میان تمام مطالعاتی که انجام شده، مطالعه دقیقی روی تغییرات ساختاری ایجاد شده در الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) و بهویژه تغییرات ایجاد شده در ساختار میانی آنها انجام نشده است. از طرف دیگر، بهخوبی مشخص شده است که نحوه قرارگرفتن نمونه در حلال و عملیات گرمایی، روی تغییرات ساختاری آنها مؤثر است. مطالعات پیشین مؤلفان [۳۶–۳۴] نشان داد، با کشش نمونههای پلی(اتیلن ترفتالات) در دمای کمتر از دمای انتقال شیشهای (کشش سرد)، حالت غیربلوری نظمیافتهای حاصل می شود که یک پیش ماده برای تبلور است. همچنین ملاحظه شد، در دماهای کمتر از دمای انتقال شیشهای، با در نظرگرفتن نسبت کشش یکسان در نمونهها در دماهای ۲۳ و ۶۸°C، پلیمرهای زیر کشش در دمای ۲۳°C به مقدار قابل توجهی آرایشیافتهتر از مولکولهای کشیده شده در دمای °۶۸ هستند. از طرف دیگر، هیچ نشانهای از وجود ساختار میانی در نمونههایی که در دمای C^oC (کشش گرم) کشیده شدهاند، ملاحظه نشد [۳۴]. بنابراین می توان انتظار داشت، بیشترین ساختار میانی در نمونههایی تشکیل شود که در دمای محیط (۲۳°C) زیر کشش قرار گرفتهاند.

بر اساس مطالعات انجام شده این سؤال مطرح شد که کربن دیاکسید ابربحرانی چگونه ساختارهای میانی ایجاد شده را در الیاف POY پلی(اتیلن ترفتالات) و نیز الیافی که در دمای محیط با نسبتهای مختلف کشش کشیده شدهاند، تحریک میکند. افزون بر این، نقش تنش در این انتقال ساختار چگونه است. از این رو، ابتدا نمونهها در معرض کربن دیاکسید ابربحرانی قرار داده شدند. سپس، تحلیل ساختاری آنها

با استفاده از روش هایی چون گرماسنجی پویشی تفاضلی، طیفسنجی زیرقرمز تبدیل فوریه، اندازه گیری ضریب شکست مضاعف و بررسی خواص مکانیکی انجام شد.

سمیه باصری و همکاران

ساختار میانی نقش بسیار مهمی را در شکل گیری و توسعه ساختار نهایی الیاف ایفا کرده و شناخت هرچه بیشتر ریزساختار الیاف، به بهبود فرایند تولید برای تولید الیاف با خواص متنوعتر و بهتر، کمک میکند، همچنین، با توجه به امکان کاربردهای متعدد سیال ابربحرانی در فرایندهای مختلف پلیمرها، شناخت بیشتر ساختار میانی و واسطهای الیاف، که بیشتر با کشش سرد الیاف حاصل می شوند و تغییرات ایجاد شده در آنها بر اثر عمل کردن الیاف با سیال ابربحرانی، حائز اهمیت است. به طور خلاصه می توان گفت، نکات برجسته ای که تا به حال به آنها اشاره نشده است و در این پژوهش مطالعه شدند، عبارت اند از:

۱- بررسی اثر کربن دیاکسید ابربحرانی روی تغییرات ساختاری و
 بهویژه ساختار میانی الیاف POY پلی(اتیلن ترفتالات) و نیز الیاف کشیده
 شده در دمای محیط،

۲-بررسی اثر تنش بر انتقالات ساختاری به ویژه ساختار میانی نمونه های در معرض سیال ابربحرانی،

۳ همان طور که اشاره شد، ساختارهای میانی در الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) که زیر کشش سرد قرار گرفتند، به شدت نسبت به بارگذاریهای مکانیکی و گرمایی حساس اند و بر اثر این بارگذاریها، فرایندهایی از قبیل تبلور و استراحت مولکولی در آنها مشاهده می شود. به عبارت دیگر می توان گفت، فاز میانی از نظر ترمودینامیکی، دارای وضعیت نیمه پایداری است. بنابراین با داشتن انرژی فعال سازی ممکن است، وارد فاز بلوری شود یا اینکه در اثر آسایش به نواحی بی شکل بپیوندد. یکی دیگر از اهداف این پژوهش بررسی این موضوع است گه آیا عمل کردن الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) که زیر کشش سرد قرار گرفته اند و با کربن دی اکسید ابر حرانی عمل آوری شدند، می تواند چنین تغییراتی را در الیاف ایجاد کند؟

تجربى

مواد

الیاف مطالعه شده در این پژوهش، نخ پلی(اتیلن ترفتالات) با قطر ۲۳°C و تعداد ۵۰ رشته است که از شرکت زاگرس اصفهان تهیه شد. این الیاف، با ماشین کشش Zincer مدل ۲–۵۲۰ در دمای ۲°۲۲ و رطوبت نسبی ۲۸ درصد با نسبتهای مختلف کشش (۱/۶، ۱/۸ و ۲)، کشیده شدند تا مقادیر مختلف ساختار میانی در آنها تشکیل شود.

سمیه باصری و همکاران

سپس، الیاف کشیده شده در دمای محیط، در معرض کربن دیاکسید ابربحرانی قرار گرفتند.

دستگاهها و روشها

تهيه نمونهها

عمل آوری نمونه ها با کربن دی اکسید ابربحرانی به کمک دستگاه AF (M); SITEC-SieberEngineering, Switzerland 101-300 انجام شد. طرح کلی دستگاه کربن دی اکسید ابربحرانی در شکل ۱ نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود، کربن دی اکسید خروجی از تانک ₂CO پس از عبور از واحد خنک کننده مایع شده و وارد پمپ می شود. پمپ ₂CO، کربن دی اکسید مایع را به فشار مدنظر می رساند و آن را وارد مخزن استخراج می کند. دمای مخزن استخراج با حمام آب گرم تا دمای مدنظر کنترل می شود. همچنین، فشار مخزن استخراج نیز با شیر کنترل فی شار د

نمونهها در دو شرایط زیر تنش و بدون تنش در معرض سیال قرار گرفتند. بدین منظور، یک مجموعه از نمونهها به طور آزاد درون کیسههایی قرار گرفتند و در داخل دستگاه گذاشته شدند (نمونههای بدون تنش) و مجموعهای دیگر از نمونهها به دور یک نگهدارنده فلزی به طول ۲۵ ۲۵ پیچیده شده و درون دستگاه ثابت شدند (نمونههای زیر تنش). تمام نمونهها به طور همزمان، در دمای ۲۰ ۸ و فشار bar ۲۲۰ بهمدت ۱۵۰ سال در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتند. پس از گذشت این مدت زمان، برای جلوگیری از تشکیل حباب و اسفنج در نمونهها، فشار دستگاه در دمای ثابت و با سرعت ثابت در مدت زمان ۲۸ تا فشار اتمسفر کاهش یافت. مشخصات نمونههای مختلف در جدول ۱ آمده است.



شکل ۱- طرح کلی دستگاه کربن دیاکسید ابربحرانی (نمونه در مخزن استخراج قرار میگیرد).

برای اطمینان از خروج نسبی کربن دیاکسید، نمونهها یک هفته پس از قرارگرفتن در معرض سیال ابربحرانی، مطالعه و بررسی شدند. در نهایت، با استفاده از روشهای گرماسنجی پویشی تفاضلی و طیفسنجی زیرقرمز تبدیل فوریه، تغییرات ساختاری ایجاد شده در آنها مطالعه شد.

برای بررسی رفتار گرمایی نمونههای مختلف، دستگاه DSC مدل TA2010 به کار گرفته شد. در هر آزمون، وزن نمونهها حدود ۴/۵ mg درنظر گرفته شد. پویش گرمایی، از دمای محیط تا دمای ۵۰°۳۵ با سرعت ثابت ۲۰۰۲ در جو نیتروژن انجام شد. برای بررسی راحت تر، در هر دمانگاشت، منحنیها به طور عمودی جابه جا شدند. تغییرات صورت بندی زنجیرهای پلیمری در نمونههای مختلف با استفاده از دستگاه NICOLET Nexus 670 با وضوح ^۲ mo ۴ انجام شد. نمونههای الیاف به طولهای ریز بریده شدند و پس از مخلوط شدن با پتاسیم برمید به شکل قرص درآمده و در محل ویژه در دستگاه، قرار داده شدند.

برای تجزیه و تحلیل منحنیها و محاسبه سطح زیر قلههای مدنظر،

اعمال	قرار گرفتن در	دمای کشش	نسبت	كلرنمونه	
تنش	معرض سيال	(°C)	كشش		K
_	_	_	_	РОҮ	
_	-	۲۳	1/9	\mathbf{D}_1	
_	-	۲۳	1/A	D ₂	
_	-	۲۳	۲	D ₃	
\checkmark	\checkmark		_	ESPOY	
\checkmark	\checkmark	۲۳	۱/۶	ESD_1	
\checkmark	\checkmark	۲۳	١/٨	ESD_2	
\checkmark	\checkmark	۲۳	۲	ESD ₃	
-	\checkmark	-	-	ERPOY	
-	\checkmark	۲۳	۱/۶	ERD ₁	
_	\checkmark	۲۳	١/٨	ERD ₂	
_	\checkmark	۲۳	۲	ERD ₃	

جدول ۱- مشخصات نمونهها.

سمیه باصری و همکاران

از نرمافزار Omnic استفاده شد.

اندازه گیری ضریب شکست مضاعف الیاف با میکروسکوپ نور قطبنده Zeiss مجهز به قطبنده و تجزیه گر عمود بر هم و جبرانکننده خمشونده (tilting compensator) درجه سیام اندازه گیری شد. برای هر نمونه متوسط ۲۰ اندازه گیری گزارش شده است.

برای اندازه گیری خواص مکانیکی نمونه ها، از دستگاه FAFEGRAPH و استفاده شد. اساس این دستگاه مطابق استانداردهای ISO 51221 و 53816 و ISO 5079 است. خواص مکانیکی نمونه ها در شرایط استاندارد در دمای ۲۰°۲ و رطوبت نسبی ٪۵۲ اندازه گیری شد. مقدار کشش اعمال شده به الیاف cN/tex ۵/۰، فاصله میان فک ها ۳۰ و سرعت حرکت فک متحرک mm/min ۲۰ درنظر گرفته شد. برای هر نمونه، متوسط ۳۰ اندازه گیری گزارش شد.

نتايج و بحث

در شکل ۲ منحنی های گرماسنجی پویشی تفاضلی الیاف پلی (اتیلن ترفتالات) پیش و پس از عمل آوری با سیال ابربحرانی نشان داده شده است. ملاحظه می شود، شکل کلی منحنی های گرماسنجی پویشی تفاضلی در نمونه های قرار گرفته در معرض سیال ابربحرانی در هر دو شرایط (با تنش و بدون تنش) یکسان است. در هر دو منحنی، نمونه ها قله تبلور پهنی را نشان می دهند که محدوده تبلور در نمونه هایی که با تنش و بدون آن در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتند، تقریباً یکسان است. در هر دو حالت، این ناحیه نسبت به پیش از قرار گرفتن نمونه در معرض سیال ابربحرانی، به سمت دماهای کمتر انتقال یافته است. با مشاهده شکل ۲ نتایج زیر حاصل می شود:

۱- الیاف POY دارای نواحی تبلور و انتقال شیشهای مجزایی هستند،
 درحالی که پس از قرارگرفتن در معرض سیال ابربحرانی این نواحی با
 یکدیگر همپوشانی کرده و تفکیکناشدنی هستند.

۲-قلههای تبلور در الیاف کشیده شده در دمای محیط پس از قرار گرفتن در معرض سیال ابربحرانی پهنتر میشوند، به نحوی که این نمونهها فقط یک قله تبلور پهن را نشان میدهند.

۳- با افزایش نسبت کشش در نمونههای اولیه، دمای شروع تبلور به سمت دماهای کمتر انتقال مییابد. دلیل این موضوع را میتوان با استفاده از آرایشیافتگی الیاف توضیح داد. میتوان گفت، کشش الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) منجر به افزایش آرایشیافتگی زنجیرها و درشتمولکولها در راستای کشش اعمال شده میشود. افزایش مقدار آرایشیافتگی درشتمولکولها منجر به کاهش آنتروپی مورد نیاز

برای تبلور آنها شده و در نتیجه سرعت تشکیل هسته افزایش مییابد. بدین ترتیب، زنجیرهای آرایشیافته بهراحتی وارد فاز بلوری شده و در نتیجه دمای شروع تبلور در نمونههای کشیده شده کاهش مییابد. گرمای تبلور نمونههای مختلف با اندازهگیری سطح زیر قلههای تبلور محاسبه و در شکل ۳ نشان داده شده است.

همان طور که ملاحظه می شود، نمونه POY نسبت به نمونه های کشیده شده در دمای محیط، از گرمای تبلور بیشتری برخوردار است. همچنین با افزایش نسبت کشش در نمونه های کشیده شده، گرمای تبلور نمونه ها کاهش می یابد. بنابراین می توان نتیجه گرفت، کشش نمونه ها در دمای محیط و نیز افزایش نسبت کشش در نمونه ها، منجر به افزایش تبلور آنها می شود. در این راستا PWI و همکاران [۷۷] گزارش کرده اند که کاهش گرمای تبلور در منحنی های گرماسنجی پویشی تفاضلی نمونه ها، نشان دهنده افزایش تبلور در آنهاست. همچنین ملاحظه می شود، قرار گرفتن نمونه ها در معرض سیال ابربحرانی منجر به کاهش گرمای تبلور آنها می شود. بنابراین، در شرایط انجام شده در این پژوهش، سیال ابربحرانی منجر به افزایش تبلور در نمونه هایی می شود که در معرض آن قرار گرفته اند. علت افزایش تبلور در نمونه های



شکل ۲- منحنی DSC الیاف POY و نمونههای کشیده شده در دمای محیط و نیز منحنیهای DSC نمونههای عمل آوری شده با سیال ابربحرانی در دو شرایط با تنش و بدون آن (کدهای استفاده شده در این شکل، در جدول ۱ توضیح داده شدهاند).

سمیه باصری و همکا*ر*ان





شکل ۳- گرمای تبلور حاصل از منحنیهای گرماسنجی پویشی تفاضلی نمونههای مختلف در برابر نسبت کشش.

پس از قرارگرفتن در معرض سیال ابربحرانی را می توان چنین توضیح داد که جذب مولکولهای کربن دیاکسید به وسیله زنجیرهای پلیمری منجر به کاهش برهمکنش میان زنجیرها شده و در نتیجه جابهجایی زنجیرها روی یکدیگر آسان می شود. بدین ترتیب، کربن دیاکسید ابربحرانی می تواند همانند نرمکننده موقت منجر به کاهش دمای انتقال شیشهای نمونه شود [10].

کاهش دمای انتقال شیشهای الیاف قرار گرفته در معرض سیال ابربحرانی، منجر به افزایش تحرک زنجیرهای پلی(اتیلن ترفتالات) در نواحی بی شکل می شود. در نتیجه این فرایند، زنجیرهای مولکولی نواحی بی شکل به گونهای خودآرایی می کنند که دارای نظم مولکولی بیشتر و انرژی آزاد کمتری باشند. بدین ترتیب، فرایند تبلور در آنها تسهیل شده و دمای تبلور (T) نمونهها کاهش می یابد. در این زمینه Zhong و همکاران [۳۸] گزارش کردهاند که عمل کردن پلی(اتیلن نرفتالات) با کربن دی اکسید در فشار زیاد منجر به کاهش دمای انتقال شیشهای به کمتر از دمای محیط شده و در نتیجه پلیمر در کربن دی اکسید، دمای شروع تبلور فیلمهای پلی(اتیلن ترفتالات) به مقدار قابل توجهی کاهش می یابد. نکته شایان توجه دیگر در شکل ۳ مقدار قابل توجهی کاهش می یابد. نکته شایان توجه دیگر در شکل ۳ معرض سیال قرار می گیرد، بسیار قابل ملاحظهتر از سایر نمونههاست.

تبلور نمونه POY در مقایسه با نمونه های کشیده شده در دمای محیط است. نکته قابل توجه دیگر در شکل مزبور این است که تنش اعمال شده به نمونه ها در سیال ابربحرانی، روی گرمای تبلور آنها مؤثر است. نمونه هایی که زیر تنش عمل آوری شدند، در مقایسه با نمونه هایی که در شرایط مشابه و بدون تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفته اند، گرمای تبلور کمتری دارند. بدین ترتیب می توان گفت، در شرایط یکسان، قرار دادن نمونه ها زیر تنش در معرض سیال ابربحرانی منجر به تکامل بیشتر بلورهایی که از قبل در نمونه ها وجود داشته است، شده یا اینکه منجر به تشکیل بلوره ای جدید بیشتری در آنها می شود.

در شکل ۲ ملاحظه می شود، در منحنی های گرماسنجی پویشی تفاضلی نمونه هایی که در معرض سیال ابر بحرانی قرار گرفتند، یک قله ذوب ثانویه در دمای حدود ۲۵٬۵۳ مشاهده می شود که در مقایسه با قله ذوب اولیه کوچک تر است. در واقع برای الیاف پلی (اتیلن ترفتالات) که در معرض سیال ابر بحرانی قرار گرفتند، دو قله ذوب در منحنی های گرماسنجی پویشی تفاضلی مشاهده می شود. اولین قله ذوب در محدوده دمایی ۲۰۰۲ – ۲۱۰ ملاحظه می شود. این قله به ذوب شدن بلورهای اولیه ای مربوط می شود که حین فرایندهای کشش یا قرار گرفتن نمونه ها در معرض سیال ابر بحرانی توسعه یافته اند. قله ذوب دوم که در مقایسه با قله ذوب اول کوچک تر است و در محدوده دمایی ۲۰۰۲ – ۱۳۰ ملاحظه می شود، به ذوب شدن بلورهای ثانویه ای مربوط می شود که حین عمل کردن با سیال ابر بحرانی در نمونه ها تشکیل شده اند.

مشاهده دو قله گرماگیر ذوب نشاندهنده وجود دو شکل شناسی مختلف در نمونه است. از آنجا که دمای ذوب بلورها به شدت به ضخامت آنها بستگی دارد، بنابراین دمای ذوب کمتر بلورهای ثانویه در مقایسه با بلورهای اولیه نشاندهنده ضخامت کمتر آنها نسبت به بلورهای اولیه است. بنابراین میتوان گفت، بلورهای ثانویه، ناقص هستند و اندازه کوچکتری در مقایسه با بلورهای اولیه دارند. زمانی که الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) در معرض سیال ابربحرانی قرار ساختار میانی شل شده و دچار آسایش شوند. این زنجیرهای پلیمری بلورهای ثانویه با اندازه کوچک را در سطح و در بین بلورهای اولیه دارند. سایر پژوه شگران وجود قله گرماگیر ثانویه را در منحنی گرماسنجی پویشی تفاضلی پلی(اتیلن ترفتالات) قرار گرفته در عمل آوری گرمایی، گزارش کردهاند [۳۹].

شکل ۴ بلورهای ثانویه ناقص در منحنیهای گرماسنجی پویشی تفاضلی را در نمونههایی نشان میدهد که با تنش و بدون آن در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتهاند. همانطورکه در این شکل

www.SID.ir

دمای ذوب بیشتری برخوردارند. درحالی که در الیاف POY، عمل

کردن با سیال ابربحرانی زیر تنش منجر به افزایش بیشتر بیشینه دمای

ذوب بلورهای ثانویه ناقص میشود. بنابراین بهنظر میرسد، قراردادن

نمونههای کشیده شده بدون تنش در معرض سیال ابربحرانی، منجر

به تشکیل بلورهای ثانویه ناقص با ضخامت بیشتر در آنها می شود،

در مقایسه با نمونههای مشابهی که زیر تنش عمل آوری شدند. این

در حالي است که در الیاف POY، روندي معکوس مشاهده مي شود و نمونههایی که زیر تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتهاند،

در مقایسه با نمونههایی که بدون تنش عمل آوری شدند، ضخامت

بلورهای ثانویه ناقص بیشتری دارند. شاید علت این موضوع را بتوان

به آرایش یافتگی مولکولی کمتر الیاف POY و نیز مقادیر ساختار

میانی کمتر در این نمونه در مقایسه با نمونههای کشیده شده در

دمای محیط، نسبت داد. بدین ترتیب می توان گفت، اعمال تنش

ملاحظه می شود، بلورهای ناقص در نمونههای کشیده شدهای که نمونههایی که در شرایط یکسان و با تنش در معرض سیال ابربحرانی بدون تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتهاند، در مقایسه با قرار گرفتند، بلورهای ثانویه ناقص با ضخامت بیشتری تشکیل شده نمونههای مشابهی که زیر تنش عمل آوری شدهاند، از مقادیر بیشینه

برای مطالعه کمی تغییرات ساختاری نمونه های مختلف، از طیف سنجی زيرقرمز تبديل فوريه استفاده شده است. صورتبندي مولكولي نقش بسيار مهمي در تعيين ساختار و درجه تبلور الياف پلي(اتيلن ترفتالات) دارد. به عنوان مثال مهمترین تفاوت میان مناطق بلوری و بی شکل، به صورت بندی واحدهای اتیلن گلیکول در زنجیر پلی(اتیلن ترفتالات) مربوط است و چرخش حول پیوند کربن - کربن می تواند به شکل صورتبندی های گوش و ترانس وجود داشته باشد. زنجیرهای پلیمری کشیده شده دارای صورتبندی ترانس و زنجیرهای مولکولی درهمرفته و نامنظم یا تاخورده دارای صورتبندی گوش هستند.

نوارهای جذبی در عدد موجی ^۱-۹۷۳ cm به حرکت کششی O-CH صورت بندی ترانس در بخش اتیلن گلیکول مربوط شده و به عنوان معیاری از مقدار آن درنظر گرفته می شود. قله جذب در عدد موجی داده CH₂ به حرکت جنبشی CH_2 صورت بندی گوش نسبت داده $^{-1}$ شده و سطح زیر قله آن به عنوان اندازهای از مقدار صورتبندی گوش درنظر گرفته می شود. از آنجا که قله جذبی در عدد موجی '¬۷۹۳ cm









شکل ۵-طیف نرمال شده زیرقرمز تبدیل فوریه نمونه های مختلف پیش و پس از قرارگرفتن در معرض سیال ابربحرانی (کدهای استفادهشده در این شکل، در جدول ۱ توضیح داده شدهاند).

به نمونههایی که در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتهاند، روی بلورهای ناقص تشکیل شده در نواحی بی شکل آنها مؤثر است. در

مجموع در نمونههایی که بدون تنش عمل آوری شدند، در مقایسه با

سمیه باصری و همکاران

به صورت بندی های گوش و ترانس حساس نیست، بنابراین برای نرمال کردن طیف ها نسبت به ضخامت نمونه ها، به عنوان نوار مرجع درنظر گرفته می شود [۴۰]. در این پژوهش، تمام طیف ها نسبت به قله جذب در عدد موجی ⁽⁻۳۳ ۳۳ نرمال شده و سطح زیر قله های جذب در عددهای موجی ۸۹۸ و ⁽⁻۳۳ ۳۳ به ترتیب به عنوان اندازه ای از مقدار صورت بندی های گوش و ترانس درنظر گرفته شده اند. طیف نرمال شده زیرقرمز تبدیل فوریه نمونه های مختلف در محدوده عدد موجی ⁽⁻۳۳ ۲۰۰۰–۷۶۰ در شکل ۵ نشان داده شده است.

درصد تبلور بهدست آمده از منحنی گرماسنجی پویشی تفاضلی نشاندهنده مقدار صورتبندی ترانس در نواحی بلوری نمونه است. از طرف دیگر، مقدار ایزومر ترانس که به وسیله طیفسنجی FTIR حاصل میشود، نشاندهنده مقدار صورتبندی ترانس در نواحی بلوری و بی شکل است. بنابراین بهنظر می رسد، اختلاف این دو مقدار می تواند به عنوان معیاری از مقدار زنجیرهای کشیده شده در نواحی بی شکل درنظر گرفته شود. از این رو در پژوهش حاضر، طیف FTIR نمونههای مختلف (پیش و پس از قرار گرفتن در معرض سیال ابربحرانی زیر تنش و بدون تنش) بررسی و در هر مورد مقدار صورتبندی ترانس نمونهها با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد:

$$Tr_{t} = \frac{A_{973}}{A_{973} + A_{898}} \times 100$$
(1)

در معادله (۱)، Tr _t مقدار صورتبندی ترانس موجود در نواحی
بلوری و بیشکل نمونه است. A ₉₉₃ و A ₈₉₈ بـه ترتیب سطح زیر
قلههای جذب در عددهای موجی۹۷۳ و ^۱ -۸۹۸ است. درصد
تبلور نمونههای مختلف، با استفاده از منحنیهای گرماسنجی پویشی
تفاضل هد نمونه به کمک معادله (۲) محاسبه شد:

$$X_{c}\% = \frac{\Delta H_{f1} + \Delta H_{f2} - \Delta H_{C}}{\Delta H_{f}^{0}} \times 100$$
^(Y)

در این معادله، ΔH_c گرمای تبلور، ΔH_{f1} و ΔH_{f2} به ترتیب گرماهای ذوب بلیر ذوب بلورهای ناقص و بلورهای کامل و ΔH_f^0 گرمای ذوب پلیر کاملاً بلوری است. مقدار ΔH_f^0 برای پلی(اتیلن ترفتالات)، ۱۴۰ J/g درنظر گرفته شده است [۲۱].

ذکر این نکته ضروری است که در اثر پویش گرمایی در دستگاه DSC، احتمال تبلور جدید در نمونهها وجود دارد. در چنین حالتی آنتالپی ذوب، شامل آنتالپی ذوب بلورهای اولیه ماده و آنهایی است که حین پویش گرمایی در نمونهها به وجود آمده است. بنابراین برای محاسبه درصد تبلور نمونهها با استفاده از معادله (۲)، باید گرمای تبلور نمونهها (ΔH_c) از گرمای ذوب (۲_r) آنها کم شود. مقادیر صورتبندی ترانس در نواحی بلوری (Tr_c)، صورتبندی ترانس در نواحی بی شکل (۲_e) و نیز صورتبندی گوش در نواحی

صورتبندى گوش	صورتبندى ترانس		کار نمونهها	الموزيمة		
G (%)	Tr _e ('/.)	Tr _c (%)	Tr _t ('/.)			
47	47	15	۵۸	РОҮ		
۲۵	٥٢	۲۳	V۵	D_1		
19	٥٣	۲۸	۸١	D_2	اوليه	
14	۵V	79	٨۶	D_3		
79	۴.	74	٧۴	ESPOY		
١٨	40	Ϋ́ν	٨٢	ESD_1	قرار گرفته در معرض سیال ابربحرانی	
14	۴۸	٣٨	٨۶	ESD_2	با تنش	
11	49	۴۳	٨٩	ESD_3		
٣.	40	۲۵	\vee •	ERPOY		
۲۲	۴۸	٣.	٧A	ERD ₁	قرار گرفته در معرض سیال ابربحرانی	
١٩	49	٣٢	~)	ERD_2	بدون تنش	
۱۵	۵۰	37	٨۵	ERD ₃		

جدول۲ – مقادیر صورتبندیهای ترانس و گوش در نمونههای مختلف.



شکل ۶- مقایسه مقادیر صورتبندی ترانس نمونههای مختلف در برابر نسبت کشش (شکل اصلی) و مقادیر زنجیرهای کشیده شده در نواحی بی شکل نمونهها در برابر نسبت کشش (شکل قرار گرفته در گوشه چپ شکل اصلی).

بیشکل (G) برای نمونههای مختلف محاسبه شده و نتایج آن در جدول ۲ و شکل ۶ نشان داده شده است.

در جدول ۲، Tr نشان دهنده درصد کلی ایزومر ترانس در نمونه هاست که با استفاده از معادله (۱) محاسبه شده است. Tr نشاندهنده درصد ایزومر ترانس در نواحی بلوری است که با استفاده از منحنی های DSC بهدست آمده است (معادله ۲). Tr اختلاف میان این دو مقدار بوده که نشاندهنده تخمینی از مقدار زنجیرهای کشیده شده در نواحی بی شکل است. G نشاندهنده درصد صورتبندی گوش در نمونههاست. نکتهای که در اینجا باید درنظر گرفته شود، این است که نمونه بی شکل پلی(اتیلن ترفتالات) دارای حدود ۱۴ درصد ایزومر ترانس در نواحی بی شکل خود است [۴۰]. در جدول ۲ ملاحظه می شود، با اعمال کشش سرد به الیاف POY و نیز با افزایش نسبت کشش، مقدار کلی ایزومر ترانس در نمونهها افزایش می یابد که نشاندهنده افزایش آرایش یافتگی زنجیرهای مولکولی در نمونههای کشیده شده در دمای محیط است. همچنین نتایج این جدول نشان میدهد، کشش سرد و افزایش نسبت کشش در نمونهها، درصد ایزومر ترانس مربوط به زنجیرهای کشیده شده در نواحی بی شکل (Tr_e) را افزایش داده و منجر به کاهش مقدار صورتبندی گوش (G) در این نواحی می شود. بدین ترتیب می توان نتیجه گرفت، هنگامی که الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) در دمای محیط

کشیده می شوند، نظم و آرایش یافتگی درشت مولکول ها و زنجیرهای پلیمری در جهت کشش افزایش می یابد و این افزایش آرایش یافتگی از دو راه زیر منجر به انتقال صورت بندی گوش به ترانس می شود: ۱- بعضی از زنجیرها در نواحی بی شکل، به شدت کشیده شده و به ساختار میانی می پیوندند.

سمیه باصری و همکاران

۲- با افزایش نسبت کشش در نمونهها، زنجیرهای مولکولی در نواحی بی شکل آرایش یافتهتر می شوند. در این حالت، آرایش یافتگی زنجیرها آنقدر مناسب است که برخی از زنجیرها در نواحی بی شکل، امکان انتقال به نواحی بلوری را می یابند. بنابراین، افزایش نسبت کشش منجر به پیشرفت فرایند تبلور شده و در نتیجه مقدار صورت بندی گوش در نمونه ها کاهش می یابد. افزایش درجه تبلور نمونه ها با افزایش نسبت کشش به خوبی به کمک نتایج DSC (جدول ۲)، تأیید می شود.

بدین ترتیب می توان چنین نتیجه گرفت، کشش الیاف پلی (اتیلن ترفتالات) در دمای محیط منجر به تشکیل ساختار میانی در نمونهها شده و با افزایش نسبت کشش، ساختار میانی و بلورهای بیشتری در نمونههای کشیده شده تشکیل می شود. این نتایج به خوبی با نتایج ارائه شده در منابع ساز گار است و تأیید می کند که ساختار میانی حین کشش نمونههای پلی (اتیلن ترفتالات) در دمای کمتر از دمای انتقال شیشهای، تشکیل شده و تبلور القا شده بر اثر ازدیاد طول به طور عمده در نواحی ساختار میانی اتفاق می افتد [۳۲]. اگرچه نتایج به دست آمده در این بخش به خوبی ایجاد تبلور بر اثر ازدیاد طول را در نمونههای پلی (اتیلن ترفتالات) نشان می دهد، اما درباره چگونگی ساختار بلورهای ایجاد شده و اینکه آیا این بلورها دارای ساختار زنجیرهای تاخورده، کشیده شده یا ترکیبی از هر دو هستند، اطلاعاتی را حاصل نمی سازد.

Koenig و همکاران [۴۱] قله جذب در عدد موجی ^۱-۳۵ ۹۹۸ را به تاخوردگی منظم زنجیرهای بلوری نسبت داده و سطح زیر این قله را معیاری از مقدار زنجیرهای تاخورده منظم در نواحی بلوری دانستهاند. همانطور که شکل ۵ نشان می دهد، در الیافی که در این پژوهش و در شرایط گفته شده مطالعه شدند، قله جذبی در عدد موجی^۱-۹۹ مشاهده نشده است. بنابراین، اظهار نظر درباره بود یا نبود زنجیرهای تاخورده منظم در نواحی بلوری الیاف مطالعه شده در این پژوهش با استفاده از طیف سنجی FTIR، امکان پذیر نیست. در این راستا Roland و Rolands [۴۲] نیز در مطالعه فیلمهای پلی(اتیلن ترفتالات) کشیده شده در دمای ۵°۸۵ که با سرعت ثابت کشیده شدهاند، هیچ جذبی را در عدد موجی^۱-۳۵

بهطور کلی میتوان گفت، قراردادن نمونهها در معرض سیال

ابربحرانی (با تنش و بدون آن) مقدار زنجیرهای کشیده شده در ساختار میانی را از سه روش زیر تحت تأثیر قرار میدهد:

- ۱- بخشی از زنجیرهای کشیده شده در ساختار میانی وارد نواحی
 بلوری شده و منجر به افزایش درصد تبلور نمونهها می شوند.
- ۲- بخشی از زنجیرهای کشیده شده در ساختار میانی دچار آسایش
 شده و به نواحی بی شکل می پیوندند.
- ۳- آرایشیافتگی زنجیرهای پلیمری در نواحی بی شکل افزایش مییابد و منجر به انتقال بخشی از آنها به زنجیرهای کشیده شده در ساختار میانی می شود.

موارد اول و دوم منجر به کاهش مقدار زنجیرهای کشیده شده در ساختار میانی شده و مورد سوم منجر به افزایش آن می شود. نتایج جدول ۲ و شکل ۶ نشان می دهد، قرار گرفتن نمونه ها در معرض سیال ابربحرانی مستقل از تنش اعمال شده به آنها، منجر به کاهش مقدار زنجیرهای کشیده شده در نواحی بی شکل (Tr) نمونه ها در مقایسه با نمونه های اولیه می شود. بدین ترتیب می توان گفت، عمل آوری با سیال ابربحرانی، سه مورد اشاره شده را به نحوی تغییر می دهد که در مجموع مقدار ساختار میانی در نمونه ها کاهش می یابد.

نکته شایان توجه دیگر که از جدول ۲ حاصل می شود، این است که نمونههایی که بدون تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتهاند، در مقایسه با نمونههایی که در شرایط مشابه و زیر تنش با این سیال عمل آوری شدند، مقادیر بیشتری زنجیرهای کشیده شده در نواحی بی شکل (_rTr) دارند. بنابراین بهنظر می رسد، در شرایط یکسان، نمونههایی که بدون تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتهاند، از مقادیر ساختار میانی بیشتری بر خوردارند.

نتایج حاصل از اندازه گیری ضریب شکست مضاعف نمونههای مختلف و نیز خواص مکانیکی آنها پیش و پس از قرارگرفتن در معرض سیال ابربحرانی با استفاده از روشهای استاندارد، استخراج شده و نتایج آن در مقاله قبل نشان داده شده است [۳۶].

نتایج نشان می دهد، با اعمال کشش سرد به الیاف و نیز با از دیاد نسبت کشش در نمونه ها، ضریب شکست مضاعف افزایش می یابد. بنابراین می توان گفت، کشش الیاف در دمای محیط و افزایش نسبت کشش منجر به از دیاد آرایش یافتگی کلی مولکول ها در راستای محور طولی الیاف می شود. نمونه هایی که بدون تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتند، ضریب شکست مضاعف کمتری در مقایسه با نمونه های عمل آوری نشده دارند. به عبارت دیگر می توان گفت، قرار گرفتن نمونه ها در معرض سیال ابربحرانی بدون تنش منجر به کاهش آرایش یافتگی زنجیرهای مولکولی در آنها می شود. با توجه به اینکه قرار گرفتن نمونه ها در معرض سیال ابربحرانی منجر به کاهش قابل ملاحظه دمای انتقال

شیشهای آنها می شود و نیز با در نظر گرفتن این نکته که ساختار میانی در دمای بیش از دمای انتقال شیشهای به شدت نایایدار است. بنابر این انتظار می رود، بسته به نحوه قرار گرفتن نمونه ها در سیال ابربحرانی فرایندهایی چون آسایش مولکولی یا تبلور در آنها اتفاق افتد. نتایج جدول ۲ نشان میدهد، آرایش یافتگی زنجیرهای مولکولی در امتداد محور الیاف در نمونههایی که زیر تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتهاند، نیز افزایش یافته است. بنابراین احتمال میرود، در این نمونهها بخشی از زنجیرهای کشیده شده در ساختار میانی وارد نواحی بلوری شده و نیز بخشی از زنجیرهای نواحی بیشکل، آرایش یافته و به ساختار میانی انتقال یافتهاند. در مقابل با کاهش آرایشیافتگی کلی زنجیرها نسبت به محور طولی الیاف در نمونههایی که بهطور آزاد و بدون تنش با سیال ابربحرانی عمل آوری شدهاند، می توان انتظار داشت که بخشی از ساختار میانی گذار به فاز بی شکل پیوسته است. به عبارت دیگر می توان گفت، قرارگرفتن نمونهها در معرض سیال ابربحرانی بدون تنش، منجر به آزادشدن زنجیرهای مولکولی از تنشهای اعمال شده طی عملیات قبلی شده و در نهایت منجر به جمع شدگی آنها می شود.

قراردادن نمونهها در معرض سیال ابربحرانی بدون تنش منجر به کاهش استحکام کششی نمونهها میشود، در مقایسه با نمونههای اولیه و نیز نمونههایی که در شرایط مشابه و زیر تنش عمل آوری شدهاند [۳۶]. در حالت کلی می توان گفت، بسته به نحوه قرار گرفتن نمونهها در معرض سیال ابربحرانی، افزایش تحرک زنجیرها در نواحی بی شکل منجر به نوآرایی زنجیرهای کشیده شده در نواحی بی شکل و ساختار میانی به دو روش زیر شده و بدین ترتیب دو ساختار متفاوت را در الیاف به وجود می آورد. بنابراین زمانی که این الیاف تحت تأثیر آزمونهای مکانیکی قرار می گیرند، دو رفتار متفاوت را نشان می دهند:

- ۱- اگر نمونهها زیر تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گیرند، دوباره مرتبشدن زنجیرهای پلیمری در ساختار میانی و تکامل ساختاری نواحی، بهطور عمده منجر به انتقال بخشی از زنجیرهای کشیده شده به درون نواحی بلوری میشود. بدین ترتیب درجه تبلور و آرایشیافتگی کلی زنجیرهای مولکولی افزایش مییابد. بنابراین نمونههایی که زیر تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتهاند، بیشترین استحکام کششی را دارند.
- ۲- بهنظر میرسد، قرارگرفتن نمونهها در معرض سیال ابربحرانی بدون تنش منجر به انتقال بیشتر بخشی از زنجیرهای کشیده شده در ساختار میانی به نواحی بی شکل شده و نیز منجر به رهاشدن زنجیرها از تنش اعمال شده در بخش های قبلی می شود. کاهش آرایش یافتگی زنجیرها سبب کم شدن مقاومت زنجیرها در برابر

تغییرشکل کششی می شود و بدین ترتیب استحکام کششی این نمونهها کاهش می یابد.

ازدیاد طول تا پارگی نمونه هایی که زیر تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتند، در مقایسه با نمونه های اولیه کاهش یافته و در مقابل قراردادن نمونه ها در معرض سیال ابربحرانی بدون تنش منجر به افزایش ازدیاد طول تا پارگی نمونه ها در مقایسه با نمونه های اولیه می شود [۳۶]. کاهش ازدیاد طول تا پارگی نمونه هایی که زیر تنش با سیال ابربحرانی عمل آوری شده اند، با در نظر گرفتن افزایش درجه تبلور و آرایش یافتگی زنجیرهای پلیمری در این نمونه ها منطقی به نظر می رسد. اما بر اساس مطالبی که تا به اینجا به آنها اشاره شد، می توان گفت، تغییرات ساختاری ایجاد شده در نمونه هایی که بدون تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتند، منجر به تحت تأثیر قراردادن از دیاد طول تا پارگی این نمونه ها به دو روش مختلف می شود:

- ۱- کاهش آرایش یافتگی زنجیرهای پلیمری در نمونههایی که بدون تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتند، در مقایسه با نمونههای اولیه، منجر به کاهش نیروهای جانبی میان زنجیرها میشود و چگالی درگیریها را در نواحی بی شکل افزایش میدهد. بدین ترتیب، زنجیرهای پلیمری در نواحی بی شکل از آزادی بیشتری بر خوردارند و انتظار می رود که بر اثر اعمال نیروی کششی، ازدیاد طول تا پارگی نمونهها افزایش یابد.
- ۲- افزایش مقدار نواحی بلوری در نمونه هایی که بدون تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفته اند، در مقایسه با نمونه های اولیه، منجر به افزایش مقاومت آنها در برابر تغییر شکل کششی و کاهش ازدیاد طول تا یارگی آنها می شود.

بهنظر میرسد، کاهش آرایشیافتگی زنجیرهای پلیمری در نمونههایی که بدون تنش عمل آوری شدند، در مقایسه با افزایش تبلور آنها عامل مهمتری بوده و در نهایت منجر به افزایش ازدیاد طول تا پارگی این نمونهها در مقایسه با سایر نمونهها شده است. ازدیاد طول تا پارگی بیشتر نمونههایی که بدون تنش با سیال ابربحرانی عمل آوری شدند، میتواند نشاندهنده این موضوع باشد که زنجیرهای پلیمری در نواحی بیشکل این نمونهها بیشتر از سایر نمونههای نرم شدهاند. در مقابل، کاهش ازدیاد طول تا پارگی نمونههایی که زیر تنش عمل آوری شدند، به همراه افزایش درجه تبلور آنها (جدول ۲)، میتواند نشاندهنده افزایش تراکم و بستهبندی زنجیرهای پلیمری و نیز کاهش قابلیت شرایط مشابه و بدون تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتهاند. همچنین نتایج نشان داد، نمونههایی که زیر تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتهاند، مدول یانگ بیشتری دارند، در حالی که

نمونههایی که بدون تنش عمل آوری شدند، کمترین مقادیر مدول یانگ را در مقایسه با سایر نمونهها نشان می دهند [۳۶]. از آنجا که مدول الیاف به شدت تحت تأثیر مقدار آرایش یافتگی زنجیرهای پلیمری قرار می گیرد، بنابراین اختلافهای مشاهده شده در مقادیر مدول یانگ نمونههای مختلف را می توان با در نظر گرفتن تفاوتهای موجود در ضریب شکستهای مضاعف آنها توجیه کرد. در حالت کلی با استفاده از نتایج خواص مکانیکی نمونهها می توان گفت، استحکام کششی و مدول یانگ نمونههایی که بدون تنش در معرض افزایش می یابد. بنابراین، قراردادن نمونهها در معرض سیال ابربحرانی انعطاف پذیری آنها می شود. ملاحظه می شود که تنش اعمال شده به بدون تنش منجر به نرم شدن بیشتر نواحی بی شکل نمونهها و افزایش انعطاف پذیری آنها می شود. ملاحظه می شود که تنش اعمال شده به مونهها حین قرار گرفتن در معرض سیال ابربحرانی، روی تغییرات ماختاری ایجاد شده در آنها مؤثر است و این موضوع می تواند به خوبی با نتایج خواص مکانیکی تأیید شود.

نتيجه گيري

الیاف یلی(اتیلن ترفتالات) با نسبتهای کشش مختلف در دمای محیط کشیده شدند تا ساختار میانی در آنها ایجاد شود. سپس، الیاف کشیده شده در دو شرایط با تنش و بدون آن در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفته و تغییرات ساختاری ایجاد شده در آنها مطالعه شده است. بهطور کلی بر اساس نتایج آزمونهای انجام شده می توان گفت، با اعمال کشش سرد به الیاف POY و نیز ازدیاد نسبت کشش، آرایشیافتگی کلی زنجیرها نسبت به محور الیاف افزایش یافته، قلههای تبلور پهنتر شده و دمای شروع تبلور به سمت دماهای کمتر (کمتر از دمای انتقال شیشهای) انتقال می یابد. این موضوع، منجر به همیوشانی فرایندهای تبلور و انتقال شیشهای در نمونهها می شود. بنابراین می توان گفت، اعمال کشش سرد و افزایش نسبت کشش در الياف مطالعه شده در اين پژوهش، منجر به تشكيل نواحي مولكولي با درجههای متفاوت نظم مولکولی در آنها می شود. همچنین ملاحظه شد، با ازدیاد نسبت کشش، درصد تبلور نمونهها افزایش می یابد. مقايسه درصد صورتبندي ترانس بهدست آمده از طيفسنجي FTIR و نیز درصد تبلور حاصل از DSC نشان داد که با اعمال کشش سرد و ازدیاد نسبت کشش، مقدار زنجیرهای کشیده شده در نواحی بی شکل و در نتیجه آن مقدار ساختار میانی، افزایش مییابد. همچنین نتایج این پژوهش نشان داد، دمای شروع تبلور در نمونهها پس از

نتیجه کاهش مقدار ساختار میانی در نمونه ها می شود. نحوه قرار گرفتن نمونه در معرض سیال ابربحرانی روی تغییرات ساختاری ایجاد شده در آن مؤثر است. در مجموع می توان گفت، نمونه هایی که زیر تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتند، در مقایسه با نمونه های عمل آوری شده در شرایط مشابه و بدون تنش، درصد تبلور بیشتر و مقدار ساختار میانی کمتری دارند و بلورهای ثانویه ناقص با ضخامت کمتری در نواحی بی شکل این نمونه ها تشکیل می شود.

مراجع

- 1. Jessop P.G. and Leitner W., *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Wiley-VCH, New York, 1999.
- Purnama P. and Kim S.H., Rapid Stereocomplex Formation of Polylactide Using Supercritical Fluid Technology, *Polym. Int.*, 61, 939-942, 2012.
- Kuroda T., Tanaka A., Taniyama T., Minami H., Goto A., Fukuda T., and Okubo M., Iodine Transfer Dispersion Polymerization (dispersion ITP) with CHI₃ and Reversible Chain Transfer Catalyzed Dispersion Polymerization (Dispersion RTCP) with GeI₄ of Styrene in Supercritical Carbon Dioxide, *Polymer*, 53, 1212-1218, 2012.
- Tsioptsias C., Paraskevopoulos M.K., Christofilos D., Andrieux P., and Panayiotou C., Polymeric Hydrogels and Supercritical-Fluids: The Mechanism of Hydrogel Foaming, *Polymer*, 52, 2819-2826, 2011.
- Bai Sh., Hu J.Zh., Pugmire R.J., and Grant D.M., Solid State NMR and Wide Angle X-Ray Diffraction Studies of Supercritical Fluid CO₂-Treated Poly(ethylene terephthalate), *Macromolecules*, **31**, 9238-9246, 1998.
- Shieh Y.T., Su J.H., Manivannan G., Lee P.H.C., Sawan S.P., and Spall D., Interaction of Supercritical Carbon Dioxide with Polymers. I. Crystalline Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 695-705, 1996.
- Beltrame P.L., Castelli A., Selli E., Villani L., Mossa A., Seves A., and Testa G., Morphological Changes and Dye Uptake of Poly(ethylene terephthalate) and 2,5-Cellulose Diacetate Immersed in Supercritical Carbon Dioxide, *Dyes Pigments*, 39, 35-47, 1998.
- 8. Hou A., Xie K., and Dai J., Effect of Supercritical Carbon Di-

قرارگرفتن در معرض سیال ابربحرانی، به سمت دماهای کمتر انتقال مییابد و محدوده تبلور آنها پهنتر می شود، به نحوی که فقط یک قله تبلور پهن را نشان میدهند. همچنین درصد تبلور نمونههایی که در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتهاند، در مقایسه با نمونههای اولیه افزایش یافته و این افزایش تبلور در نمونه POY قابل ملاحظهتر است. عمل آوری نمونهها با سیال ابربحرانی مستقل از تنش اعمال شده به آنها، منجر به تشکیل بلورهای ثانویه ناقص در آنها شده و نیز منجر به کاهش مقدار زنجیرهای کشیده شده در نواحی بی شکل و در

oxide Dyeing Conditions on the Chemical and Morphological Changes of Poly(ethylene terephthalate) Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 2008-2012, 2004.

- Sfiligoj M.S. and Zipper P., WAXS Analysis of Structural Changes of Poly(ethylene terephthalate) Fibers Induced by Supercritical-Fluid Dyeing, *Colloid Polym. Sci.*, 276, 144-151, 1998.
- Kawahara Y., Yoshioka T., Sugiura K., Ogawa S., and Kikutani T., Dyeing Behavior of High-speed Spun Poly(ethylene terephthalate) Fibers in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Macromol. Sci., Phys. B*, 40, 189-197, 2001.
- Kawahara Y. and Kikutani T., Diffusion of Organometallic Compounds into High-Speed Spun Poly(ethylene terephthalate) Fiber in Supercritical Carbon Dioxide Fluid, *J. Macromol. Sci., Phys. B*, **39**, 561-567, 2000.
- Hirogaki K., Tabata I., Hisada K., and Hori T., An Investigation of the Morphological Changes in Poly(ethylene terephthalate) Fiber Treated with Supercritical Carbon Dioxide under Various Conditions, *J. Supercritical Fluids*, **38**, 399-405, 2006.
- Gorlier E., Haudin J.M., and Billon N., Strain-Induced Crystallization in Bulk Amorphous PET under Uni-axial Loading, *Polymer*, 42, 9541-9549, 2001.
- Matthews R.G., Ajji A., Dumoulin M.M., and Prudhomme R.E., The Effects of Stress Relaxation on the Structure and Orientation of Tensile Drawn Poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, 41, 7139-7145, 2000.
- 15. Canetti M. and Bertini F., Crystalline and Supermolecular Structure Evolution of Poly(ethylene terephthalate) during Isothermal Crystallization and Annealing Treatment by Means of

Wide and Small Angle X-Ray Investigations, *Eur. Polym. J.*, **46**, 270-276, 2010.

- Kiflie Z., Piccarolo S., Brucato V., and Baltacalleja F.J., Role of Thermal History on Quiescent Cold Crystallization of PET, *Polymer*, 43, 4487-4493, 2002.
- Mahendrasingam A., Blundell D.J., Martin C., Fuller W., MacKerron D.H., Harvie J.L., Oldman R.J., and Riekel C., Influence of Temperature and Chain Orientation on the Crystallization of Poly(ethylene terephthalate) during Fast Drawing, *Polymer*, 41, 7809-7814, 2000.
- Yoshii T., Yoshida H., and Kawai T., Effect of Structural Relaxation of Glassy PET on Crystallization Process Observed by the Simultaneous DSC-XRD and DSC-FTIR, *Thermochimica Acta*, 431, 177-181, 2005.
- Nouri M. and Mahfouzi K., Solvent Texturing of Polyester Yarns Using Trichloroacetic Acid/Methylene Chloride, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, 20, 429-436, 2007.
- Youssefi M. and Borhani S., Investigation on Crystallinity Changes of Amine-treated Polyester Fibers Using XRD and FTIR, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, 18, 45-51, 2005.
- Kattan M., Dargent E., and Grenet J., Three Phase Model in Drawn Thermoplastic Polyesters: Comparision of Differential Scanning Calorimetry and Thermally Stimulated Depolarisation Current Experiments, *Polymer*, 43, 1399-1405, 2002.
- Abou-Kandil A.I. and Windle A.H., The Development of Microstructure in Oriented Poly(ethylene terephthalate) during Annealing, *Polymer*, 48, 5069-5079, 2007.
- Keum J.K. and Song H.H., Thermal Deformations of Oriented Noncrystalline Poly(ethylene terephthalate) Fibers in the Presence of Mesophase Structure, *Polymer*, 46, 939-945, 2005.
- 24. Sirota E.B., Polymer Crystallization: Metastable Mesophases and Morphology, *Macromolecules*, **40**, 1043-1048, 2007.
- Kawakami D., Hsiao B.S., Burger C., Ran S., Avila-Orta C., Sics I., Kikutani T., Jacob K.I., and Chu B., Deformationinduced Phase Transition and Superstructure Formation in Poly(ethylene terephthalate), *Macromolecules*, 38, 91-103, 2005.
- Zhang Zh., Wu Sh., Ren M., and Xiao Ch., Model of Cold Crystallization of Uniaxially Oriented Poly(ethylene terephthalate) Fibers, *Polymer*, 45, 4361-4365, 2004.
- 27. Bartolotta A., Marco G.Di., Farsaci F., Lanza M., and Pieruc-

cini M., DSC and DMTA Study of Annealed Cold-drawn PET: A Three Phase Model Interpretation, *Polymer*, **44**, 5771-5777, 2003.

- Androsch R. and Wunderlich B., The Link Between Rigid Amorphous Fraction and Crystal Perfection in Cold-Crystallization Poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, 46, 12556-12566, 2005.
- Asano T., Calleja F.J.B., Flores A., Tanigaki M., Mina M.F., and Sawatari C., Crystallization of Oriented Amorphous Poly(ethylene terephthalate) as Revealed by X-Ray Diffraction and Microhardness, *Polymer*, 40, 6475-6484, 1999.
- Mahendrasingam A., Blundell D.J., Wright A.K., Urban V., Narayanan T., and Fuller W., Observations of Structure Development during Crystallization of Oriented Poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, 44, 5915-5925, 2003.
- Geil P.H., Structure Development and Mechanical Behavior during Unaxial Drawing of PET, *Handbook of Thermoplastic Polyesters*, Fakirov S. (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- Keum J.K., Kim J., Lee S.M., Song H.H., Son Y.K., Choi J.I., and Im S.S., Crystallization and Transient Mesophase Structure in Cold-Drawn PET Fibers, *Macromolecules*, 36, 9873-9878, 2003.
- 33. Keum J.K., Jeon H.J., Song H.H., Choi J.I., and Son Y.K., Orientation-Induced Crystallization of Poly(ethylene terephthalate) Fibers with Controlled Microstructure, *Polymer*, 49, 4882-4888, 2008.
- Baseri S., Karimi M., Morshed M., and Youssefi M., Effect of Drawing Temperature on Mesomorphic Transitions of Oriented Poly(ethylene terephthalate) Fibers Exposed to Supercritical CO₂, J. Polym. Res., 18, 2033-2043, 2011.
- 35. Baseri S., Karimi M., and Morshed M., Study of Structural Changes and Mesomorphic Transitions of Oriented Poly(ethylene terephthalate) Fibers in Supercritical CO₂, *Eur. Polym. J.*, 48, 811-820, 2012.
- Baseri S., Karimi M., and Morshed M., Effects of Tension on Mesomorphic Transitions and Mechanical Properties of Oriented Poly(ethylene terephthalate) Fibers under Supercritical CO₂ Exposure, *Polym. Bull.*, **70**, 953-969, 2013.
- Wellen R.M.R. and Rabello M.S., The Kinetics of Isothermal Cold Crystallization and Tensile Properties of Poly(ethylene terephthalate), *J. Mater. Sci.*, 40, 6099-6104, 2005.
- 38. Zhong Z., Zheng S., and Mi Y., High-Pressure DSC Study of

Thermal Transitions of a Poly(ethylene terephthalate)/Carbon Dioxide System, *Polymer*, **40**, 3829-3834, 1999.

- 39. Kong Y. and Hay J.N., Multiple Melting Behavior of Poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, **44**, 623-633, 2003.
- 40. Karagiannidis P.G., Stergiou A.C., and Karayannidis G.P., Study of Crystallinity and Thermomechanical Analysis of Annealed Poly(ethylene terephthalate) Films, *Eur. Polym. J.*, 44,

1475-1486, 2008.

- Koenig J.L. and Hannon M.J., Infrared Studies of Chain Folding in Polymers II. Polyethylene Terephthalate, *J. Macromol. Sci. (Physics)*, 1, 119-145, 1967.
- Roland C.M. and Sonnenschein M.F., The Onset of Orientational Crystallization in Poly(ethylene terephthalate) during Low Temperature Drawing, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1434-1439, 1991.