

# اندازه گیری ضریب جهتگیری مولکولی پلی اتیلن ترفتالات کشیده شده در جهت عرضی به روش رئواپتیکی FTIR با تابش قطبیده

Measurement of Molecular Orientation of Polyethylene Terephthalate by Rheo-Optical FTIR-Polarized Spectroscopy of Biaxial Directions

مصطفی زاهدی

انور پژوهش و توسعه پتروشیمی

دریافت: ۱۳۹۰/۵/۲۵ - پذیرش: ۱۳۹۰/۸/۲۵

## چکیده

فیلمهای پلیمری که در بکت جهت زیر کشش قرار می‌گیرند، عموماً در همان جهت خواص مکانیکی مطلوبی پیدا می‌کنند. از این رو، برای بهبود این خواص عموماً فیلمها علاوه بر کشش اولیه، که موازی و همسو با جهت کشش دستگاه است، بی‌درنگ در جهت عرضی نیز زیر کشش قرار می‌گیرند تا خواص مکانیکی مطلوبی نیز در این جهت بدست آورند. فرایند کشش در جهت عرضی باعث از بین رفتن آرایش اولیه زنجیر اصلی و تطریب مناطق بلوری می‌شود. نقطه‌ای که در آن نسبت دو قالی برابر یک و ضریب جهتگیری مولکولی صفر می‌گردد، نقطه بی‌شکلی ظاهری نامیده می‌شود. در این نقطه خواص نوری و مکانیکی فیلم در تمام سطوح یکسان است. ادامه عمل کشش در جهت عرضی باعث جهتگیری مجدد محور اصلی پلیمر همسو با محور جدید کشش می‌شود. آرایش و جهتگیری مولکولی مجدد پلیمر به روش طیف سنجی زیر قرمز و با استفاده از نسبت دو قالی پلیمر محاسبه می‌شود. افزایش دما باعث کاهش ضریب جهتگیری مولکولی و انتقال نقطه بی‌شکلی ظاهری به درجه کششی بالاتر می‌گردد. میزان بلورینگی در دماهای زیر دمای انتقال شیشه‌ای زیر کشش عرضی افزایش می‌یابد و در دماهای بالاتر از آن، میزان بلورینگی تقریباً ثابت می‌ماند.

واژه‌های کلیدی: جهت کشش نکت محوری، جهت کشش دو محوری، ضریب جهتگیری مولکولی، بی‌شکلی ظاهری

*Key Words: uniaxial stretching direction, biaxial stretching direction, molecular orientation function, apparent amorphity*

## مقدمه

میزان شدت جذب نور قطبیده در حالت عمودی  $E_{\perp}$  از نسبت دو قالی، ضریب جهتگیری مولکولی  $(f)$  محاسبه می‌گردد. ضریب جهتگیری مولکولی پلیمرها تابعی از شرایط فراروش از قبیل دما و کشش است و کاربرد فیلمهای تهیه شده از پلیمرهای مهندسی با توجه به ضریب جهتگیری مولکولی معین می‌شود.

در مقاله پیشین [۱] اشاره شد که میزان شدت جذب نور قطبیده در مواد و پلیمرهای ناهمسانگرد کاملاً متفاوت است و از میزان شدت جذب نور قطبیده نسبت دو قالی  $(R)$  بدست می‌آید. این نسبت برابر است با حاصل تقسیم میزان شدت جذب نور قطبیده در حالت موازی  $E_{\parallel}$  به

صنایع تولیدی فیلم ICI تهیه شده انجام گرفته است. ضخامت فیلمهای ارسالی بین ۱۵ تا ۵۰۰  $\mu\text{m}$  بوده است.

#### دستگاهها

برای اندازه گیری خواص نوری و تعیین نسبت دو قاسی از دستگاه طیف سنج زیر قرمز تبدیل فوریه بروکر مدل IFS ۸۸ استفاده شده است. برای قطبیدن نور دستگاه طیف سنج زیر قرمز، قطبنده KRS ۵ که ترکیبی از TIJ با نسبت ۵۶ درصد و TIBr با نسبت ۴۴ درصد است، بکار گرفته شده است.

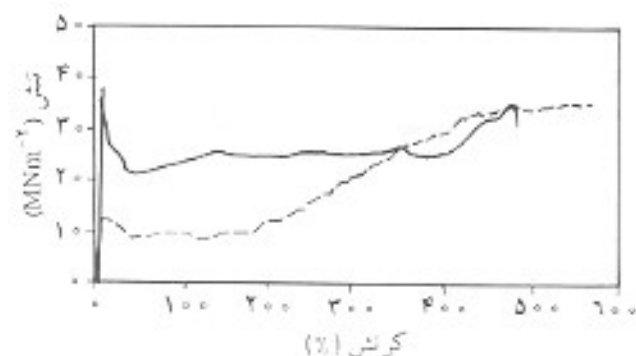
طیفهای DSC با دستگاه منتر مدل ۲۰ DSC برداشته شده است. کشش فیلمهای پلیمری با دستگاه کشش شرکت سوپر اشیت آلمان غربی انجام یافته است.

گرم کردن محوطه نمونه با هوای گرم انجام گرفته و با کمک دماسنج، دمای پلیمر کنترل شده است. به روش آماده سازی فیلم و نحوه اندازه گیری در مقاله پیشین اشاره شده است [۱].

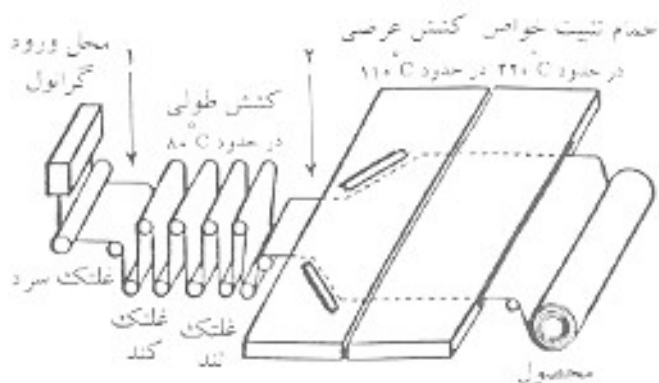
#### نتایج و بحث

##### بررسی خواص مکانیکی

منحیهای تنش - کرنش (شکل ۲) میزان مقاومت و استحکام کششی فیلم PET را در دمای ۸۰ و ۱۱۰ $^{\circ}\text{C}$  زیر عمل کشش عرضی نشان می دهند. همان طور که از نقطه تسلیم در دو منحنی مشهود است، میزان مقاومت و استحکام پلیمر با افزایش دما کاهش می یابد. در دمای ۸۰ $^{\circ}\text{C}$  میزان تنش در نقطه تسلیم در حدود  $28 \text{ MNm}^{-2}$  است که با افزایش دما تنش کاهش می یابد و در دمای ۱۱۰ $^{\circ}\text{C}$  میزان تنش در حدود  $12 \text{ MNm}^{-2}$  می شود. مقایسه این دو منحنی با منحنیهای تنش - کرنش پلیمر بی شکل [۱] نشان می دهد که فرایند



شکل ۲ - منحنیهای تنش - کرنش فیلم PET در جهت عرضی؛ در دمای: ۸۰ $^{\circ}\text{C}$  (-) و ۱۱۰ $^{\circ}\text{C}$  (- -).



شکل ۱ - دستگاه اکستروژن کششی دو جهتی برای تهیه فیلم PET کاملاً همگن در تمام سطوح.

همان طور که در مقاله پیشین مشاهده شد، زنجیر اصلی پلیمر بر اثر فرایند کشش همسو با آن آرایش و جهت گیری می کند و خواص مکانیکی مطلوبی در همان سو نشان می دهد. از این رو، اغلب پلیمرهای مهندسی که برای تهیه فیلم تولید می شوند زیر عمل کشش در دو جهت طولی و عرضی قرار می گیرند تا خواص مکانیکی و نوری یکسان و ایده آلی در تمام جهات بدست آورند (شکل ۱). جهت اولیه کشش طولی، جهت تک محوری یا جهت دستگاه (MD) و کشش عرضی در جهت عرضی (TD) یا جهت دو محوری نامیده می شود.

در گزارش قبلی خواص نوری و مکانیکی فیلم کاملاً بی شکل PET، که از منطقه ۱ دستگاه اکستروژن (شکل ۱) نمونه برداری شده و زیر فرایند کشش طولی (محور MD) قرار گرفته بود، مطالعه و بررسی شد. با محاسبه ضریب جهت گیری مولکولی فیلم مشاهده شد که بر اثر عمل کشش، زنجیر اصلی پلیمر در همان سو و جهت کشش آرایش می یابد. همچنین، فرایند کشش باعث افزایش درصد بلورینگی و میزان صورت بندی ترانس می شود.

در این پژوهش به بررسی و مطالعه خواص نوری و مکانیکی فیلمی می پردازیم که از منطقه ۲ دستگاه اکستروژن (شکل ۱) نمونه برداری شده است، یعنی فیلم آرایش یافته تک جهتی که این بار در جهت عرضی زیر فرایند کشش قرار می گیرد. فرایند کشش در جهت عرضی باعث تقویت مضاعف خواص مکانیکی پلیمر می شود و موجبات کاربری این مواد به عنوان پلیمر پایه در صنایع تهیه نوارهای صوتی و تصویری را فراهم می آورد [۲،۳].

#### تجزیه

##### مواد

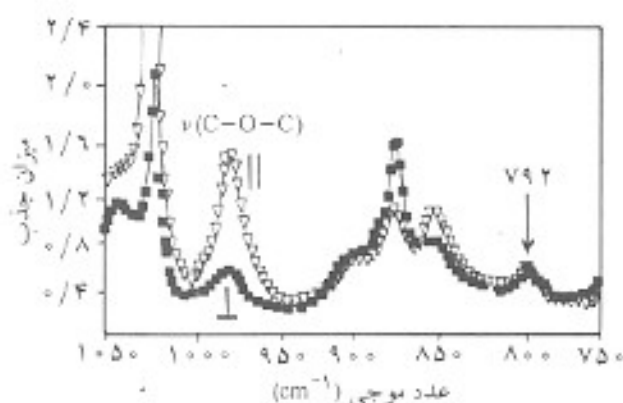
آزمایشهای رئولوژیکی در مرحله MD و TD روی فیلم PET که از

ضخامت پلیمر سهم بیشتری در افزایش طول زنجیر پلیمر نسبت به عرض آن دارد. زیرا، در اثر فرایند کشش ضخامت پلیمر به یک پنجم ضخامت اولیه کاهش یافته، در حالی که عرض پلیمر تنها به دو سوم عرض اولیه تقلیل پیدا کرده است. نکته دیگر اینکه از مرحله کشش ۲۰۰ درصد به بعد کاهش عرض روند آرامتری پیدا می کند و تغییرات ناچیزی دارد، در حالی که ضخامت کاهش چشمگیری پیدا می کند. علت این امر را باید در جهنگیری زنجیرهای پلیمر دانست که همسو و هم جهت با محور کشش شده و مانع از کاهش عرض پلیمر می شوند.

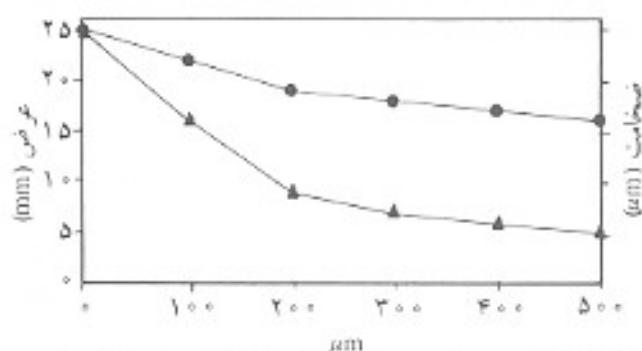
#### بررسی و کنترل کاهش ضخامت در فرایند کشش

یکی از کاربردهای طیف سنجی زیر قرمز با تابش قطبیده کنترل ضخامت فیلم در حین فرایند تولید است [۵]. برای این کار، عموماً یکی از نوارهای طیفی را انتخاب می کنند که نسبت دو فامی آن برابر یک است ( $R=1$ ) و فرایند کشش و دما بر آن اثر ندارد. انتخاب این گونه نوارها از طریق تفاضل طیفی انجام می پذیرد. برای این منظور، ابتدا ضریب جذب ساختاری فیلم کشیده شده (A<sub>vd</sub>) معین و از ضریب جذب ساختاری فیلم کشیده نشده (A<sub>vd0</sub>) کسر می شود. از نوارهای طیفی که تفاضل آنها برابر صفر می شود می توان به عنوان نوار مرجع برای کنترل کاهش ضخامت استفاده کرد [۶، ۷، ۱۱]. در پلیمر PET نوار طیفی  $cm^{-1}$  ۷۹۲ این خاصیت را نشان می دهد. در شکل ۴ موقعیت این نوار در مقایسه با سایر نوارهای طیفی آمده است. همان طور که مشاهده می شود، میزان جذب نور قطبیده در موقعیت موازی و عمودی برای این نوار طیفی کاملاً یکسان است. زیرا، زاویه گشتاور انتقالی این نوار با محور اصلی پلیمر در حدود  $54^{\circ}C$  است و در این صورت نسبت دو فامی این نوار برابر یک می شود [۱].

با محاسبه میزان جذب ساختاری (A<sub>v</sub>) این نوار در حین فرایند



شکل ۴ - میزان جذب نوارهای طیفی پلیمر PET در موقعیت عمودی و موازی قطبیده.



شکل ۳ - کاهش عرض و ضخامت پلیمر PET در فرایند کشش: (●) ضخامت و (▲) عرض.

کشش اولیه (در جهت MD) خواص مکانیکی و استحکام کششی پلیمر را در دمای  $80^{\circ}C$  تا حدود ۳ برابر و در دماهای بالاتر بطور قابل توجهی افزایش می دهد. همان طور که مشاهده شد، در دمای  $87^{\circ}C$  پلیمر بی شکل PET عملاً فاقد استحکام و مقاومت کششی لازم است. در حالی که پلیمر آرایش یافته تک محوری در دمای  $110^{\circ}C$  تا میزان قابل ملاحظه ای از خود مقاومت نشان می دهد (شکل ۲). دلیل اصلی مقاومت مکانیکی خوب فیلم این است که زنجیرهای پلیمر همسو با محور کشش اولیه جهنگیری کرده اند و جهنگیری مجدد زنجیرها در سوی محور جدید کشش، که عمود بر جهت اولیه است، مستلزم اعمال نیروی زیادی است. این امر باعث می شود که جهنگیری اولیه خشی شود و دوباره آرایش نوینی همسو با محور کشش جدید بوجود آید [۴]. مقایسه خواص مکانیکی پلیمر بی شکل و آرایش یافته در جدول ۱ مبین این امر است.

با افزایش میزان کشش پس از نقطه تسلیم، حوزه شانه-گلوبی بوجود می آید که اقت تش را به دنبال دارد. مکانیسم شانه-گلوبی را باید به دلیل کاهش همزمان ضخامت و عرض نمونه دانست که در واقع افزایش طول پلیمر را در پی دارد. کاهش ضخامت و عرض نمونه در خلال فرایند کشش متفاوت است و می توان با اندازه گیری ضخامت و عرض پلیمر پس از فرایند کشش، سهم هر یک را در افزایش طول زنجیر پلیمر محاسبه کرد. شکل ۳ کاهش ضخامت و عرض پلیمر PET را در اثر فرایند کشش نشان می دهد. از این منحنی مشهود است که

جدول ۱ - مقایسه خواص مکانیکی پلیمر بی شکل و آرایش یافته تک محوری.

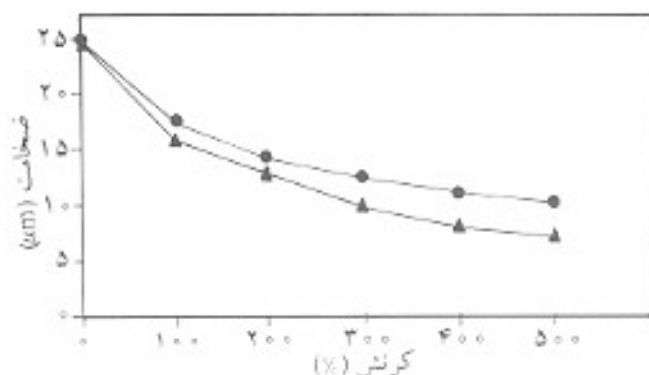
میزان مقاومت در نقطه تسلیم ( $MNm^{-2}$ )		نوع فیلم PET
$110^{\circ}C$	$80^{\circ}C$	
۰	۱۵	بی شکل
۱۳	۳۸	آرایش یافته در جهت MD

با توجه به معادله ۵ می‌توان روند کاهش ضخامت فیلم را طی فرایند کشش بطور تقریبی با احتساب افزایش طول نسبی ( $\lambda = 1, 2, 3, \dots$ ) محاسبه کرد. از این معادله کاملاً مشهود است که ضخامت نهایی فیلم با جذر افزایش طول نسبی در رابطه معکوس دارد.

#### بررسی خواص طیفی جهتگیری مولکولی

شکل ۶ الف و ب، نمودار ضریب جهتگیری مولکولی مناطق بلوری (نوار  $972 \text{ cm}^{-1}$ ) و بی‌شکل (نوار  $1577 \text{ cm}^{-1}$ ) پلیمر PET را در دمای  $80^\circ\text{C}$  و  $110^\circ\text{C}$  در جهت عرضی نشان می‌دهد. از آنجا که زاویه گشتاور انتقالی این دو نوار تقریباً همسو با محور اصلی پلیمر است، برای تعیین ضریب جهتگیری مولکولی از فرمول  $I = (R_{-1})(R_{+2})$  استفاده می‌شود [۱].

همان‌طور که از این نمودارها پیداست، ابتدا ضریب جهتگیری مولکولی هر دو حوزه بلوری و بی‌شکل کاهش می‌یابد و در حدود افزایش طولی ۲۰ درصد به نقطه صفر می‌رسد. این نقطه بی‌شکلی ظاهری یا ایزوتروپی ظاهری نامیده می‌شود [۸]. در این نقطه پلیمر دارای خواص نوری و مکانیکی یکسان در تمام جهات است. همچنین، آرایش زنجیرهای پلیمری در تمام سطوح کاملاً برابر است. فیلم PET، که به عنوان پلیمر پایه در صنایع نوری و تصویری بکار می‌رود، باید دارای خواص نوری و مکانیکی یکسان در تمام جهات باشد. به همین دلیل این فیلمها ابتدا زیر فرایند کشش طولی قرار می‌گیرند تا خواص مکانیکی مطلوبی در این جهت پیدا کنند. سپس، زیر فرایند کشش عرضی قرار می‌گیرند تا اولاً آرایش یافتگی تک‌جهتی زنجیرها را خنثی کنند و ثانیاً قدرت مکانیکی پلیمر را در جهت عرضی نیز افزایش دهند. با زیاد شدن میزان کشش، ضریب جهتگیری مولکولی دوباره افزایش می‌یابد و در حدود ازدیاد طول ۸۰ درصد دوباره به مقدار ضریب جهتگیری اولیه در جهت MD می‌رسد و ادامه فرایند کشش نقشی در افزایش میزان این ضریب ندارد. با مقایسه شکل‌های ۶ الف و ب می‌توان اثر افزایش دما را بر میزان و تغییرات ضریب جهتگیری مشاهده کرد. افزایش دما باعث می‌شود که ابتدا نقطه بی‌شکلی ظاهری به کشش طولی نسبتاً بالاتری انتقال یابد و سپس، میزان ضریب جهتگیری در جهت محور عرضی (TD) در حوزه‌های بلوری و بی‌شکل به مقدار اولیه در جهت MD نرسد. با افزایش دما، بویژه بالای نقطه چ $\alpha$ ، میزان حرکت مولکولی بیشتر می‌شود و زنجیرها می‌توانند بخوبی روی هم بلغزند. لغزش مولکولها روی هم از یک طرف باعث افزایش طول بیشتری می‌شود و از طرف دیگر، آرایش و جهتگیری مولکولها را کاهش می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با استفاده از مبانی دو فازی بودن و محاسبه ضریب جهتگیری مولکولی روند تغییرات حوزه‌های



شکل ۵- روند کاهش ضخامت از روش طیفی و نظری: (●) طیفی و (▲) نظری.

کشش می‌توان بطور پیوسته ضخامت فیلم تولید شده را به کمک قانون بیر-لامبرت محاسبه و کنترل کرد. روش محاسباتی دیگری نیز برای تخمین ضخامت در فرایند کشش معمول است. در این روش حجم اولیه ( $V_1$ ) و ثانویه ( $V_2$ ) ثابت فرض می‌شود. از این طریق می‌توان روند کاهش ضخامت را با افزایش میزان کشش ( $\lambda = L_1/L_0$ ) بطور تقریبی با استفاده از معادله ۵ حساب کرد. شکل ۵ روند کاهش ضخامت پلیمر را از روش طیفی و نظری با استفاده از معادله ۵ نشان می‌دهد:

$$V_2 = L_1 B_1 D_1 \quad (1)$$

$$V_1 = L_0 B_0 D_0 \quad (2)$$

که در آن  $L_1$  و  $L_0$  به ترتیب طول اولیه و ثانویه،  $B_1$  و  $B_0$  عرض اولیه و ثانویه و  $D_1$  و  $D_0$  ضخامت اولیه و ثانویه است. با توجه به فرض ثابت بودن حجم اولیه و ثانویه:

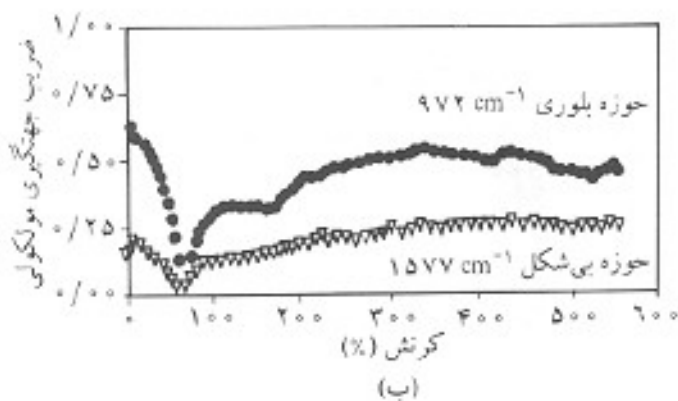
$$L_1 B_1 D_1 = L_0 B_0 D_0 \quad (3)$$

اگر ضخامت  $D$  برابر عرض  $B$  تصور شود ( $B=D$ )، معادله ۴ بدست خواهد آمد:

$$L_1/L_0 = D_0^2/D_1^2 \quad (4)$$

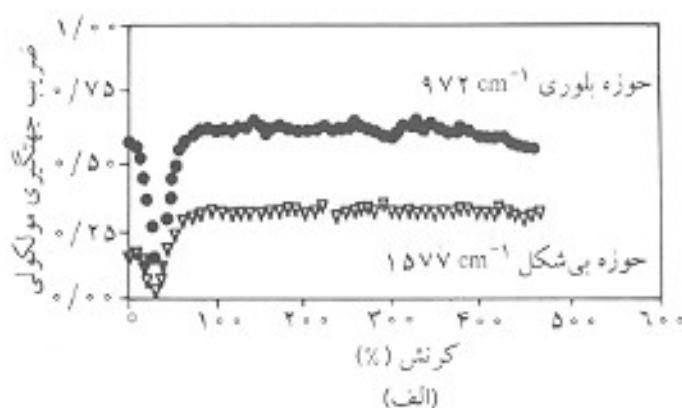
چنانچه معادله ۴ بر اساس ضخامت نهایی حساب شود، معادله ۵ را خواهیم داشت:

$$D_1 = D_0 (L_0/L_1)^{1/2} = D_0 (1/\lambda)^{1/2} \quad (5)$$



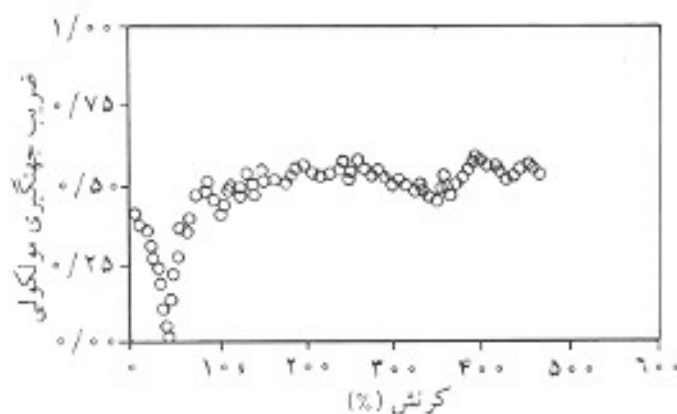
شکل ۶- نمودار ضریب جهنگیری مولکولی فیلم PET در جهت عرضی در دمای: (الف)  $80^{\circ}\text{C}$  و (ب)  $110^{\circ}\text{C}$ .

این نوار زیاد می شود و با کاهش درصد بلورینگی میزان جذب این نوار نیز کاهش می یابد و در نقطه ذوب این نوار کاملاً حذف می شود [۱۲]. روند تغییرات بلورینگی در محور کشش عرضی تا حدود زیادی همانند رشد در محور طولی است. در شکل ۸ روند تغییرات میزان بلورینگی در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  و  $110^{\circ}\text{C}$  در محور کشش عرضی رسم شده است. همان طور که از این نمودار پیداست، در ابتدا با افزایش طول ۳۰ درصد، میزان بلورینگی رو به کاهش است و دوباره پس از گذر از یک میبیم رشد و افزایش نشان می دهد. این کاهش میزان بلورینگی را باید به علت تغییر راستای بلورها در جهت کشش عرضی دانست. در ابتدا که پلیمر بی شکل است، بلورها پس از تشکیل در محور طولی خود با محور کشش جهنگیری می کنند و در راستای محور طولی نیز رشد می یابند [۱۳-۱۵] وقتی بلورها بخواهند در محور طولی خود با محور جدید کشش همسو شوند، باید چرخشی  $90^{\circ}$  درجه ای انجام دهند. در این فرایند تعدادی از بلورها تخریب می شوند. این تخریب کاملاً با بکارگیری فرمول جذب ساختاری A قابل بررسی است و با



بی شکل دقیقاً قابل مطالعه و بررسی است و این مزیت اصلی روش طیف سنجی زیرقرمز با تابش قطبیده بر روشهای دیگر است. روشهای علمی دیگر از قبیل روش پراش پرتویکس و شکست مضاعف این قابلیت را ندارند و تنها به بررسی حوزه های بلوری و نحوه جهنگیری بلورها می پردازند. دیگر اینکه بررسی تغییرات اجزای تشکیل دهنده یک پلیمر با این روش نیز بخوبی امکان پذیر است.

همان طور که اشاره شد، یکی از ویژگیهای استفاده از روش نور قطبیده این است که رفتار اجزای یک پلیمر را دقیقاً در حین فرایند مکانیکی می توان بررسی کرد. شکل ۷ روند تغییرات جهنگیری مولکولی گروه کربونیل را نشان می دهد. از آنجا که زاویه گشتاور انتقالی این نوار تقریباً عمود بر محور اصلی پلیمر است، برای تعیین ضریب جهنگیری مولکولی از معادله  $\epsilon = 2(R-1)(R+2)$  استفاده می شود [۱]. روند کاهش و افزایش مجدد ضریب جهنگیری گروه کربونیل مشابه و هماهنگ حوزه بلوری است. بدین جهت، در طیف سنجی رامان از پهنای نیم نوار (half band broad) برای تعیین میزان بلورینگی استفاده می شود [۹].



شکل ۷- نمودار ضریب جهنگیری گروه کربونیل در جهت عرضی.

روند تغییرات تبلور

پدیده تبلور و رشد حوزه های بلورینگی در اثر فرایند کشش در پلیمرها، مسئله ای کاملاً شناخته شده است [۱۰]. رشد و گسترش حوزه های بلوری صرف نظر از ساختار مولکولی تابعی از شرایط خارجی از قبیل گرما، کشش، فشار، سرعت سرد شدن و بویژه ضریب جهنگیری مولکولی است [۱۱].

برای تعیین روند تغییرات بلورینگی، میزان جذب ساختاری نوار  $972\text{ cm}^{-1}$  حساب می شود. انتخاب این نوار برای ارزیابی مناطق بلوری بدین جهت صورت می گیرد که روند تغییرات آن هماهنگی کامل با تغییرات بلورینگی دارد. با افزایش میزان بلورینگی میزان جذب

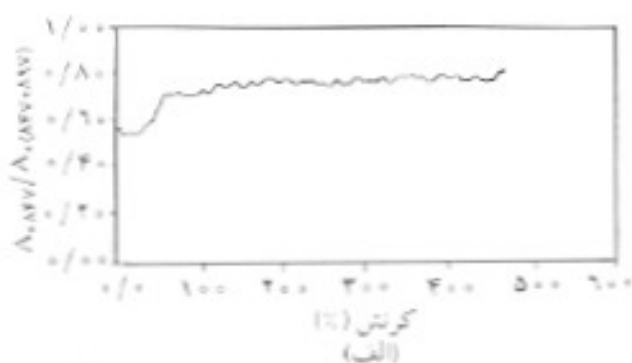
## نمونه‌ها افتاد

## تغییرات نظم فضایی

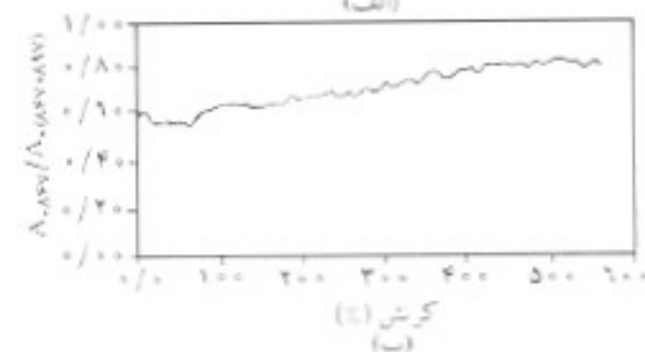
در پلیمر PET مجموعه‌ای از نوارهای طیفی وجود دارد که شدت جذب آنها تابعی از شرایط فراورشی و به خصوص گرماست. نوارهای  $897$ ،  $897$  و  $847$   $\text{cm}^{-1}$  از این دسته‌اند. در حالی که در پلیمر کاملاً بی‌شکل نوار  $897$   $\text{cm}^{-1}$  از بیشترین شدت جذب برخوردار است، نوار  $847$   $\text{cm}^{-1}$  کمترین میزان جذب را دارد. با کاهش میزان بی‌شکلی از شدت جذب نوار  $897$   $\text{cm}^{-1}$  کاسته می‌شود و به همان مقدار به شدت جذب نوار  $847$   $\text{cm}^{-1}$  افزوده می‌گردد. این پدیده اولین بار توسط جریم و میاک گزارش شده است [19, 20]. بدین دلیل کاهش و افزایش شدت جذب نوارهای  $897$  و  $847$   $\text{cm}^{-1}$  تغییرات صورت‌بندی کج و تراش را نشان می‌دهد [21, 22].

در مقاله پیشین اشاره شد [1] که بر اثر فرایند کشش طولی فیلم بی‌شکل PET میزان صورت‌بندی تراش افزایش می‌یابد. این روند در کشش عرضی نیز مشاهده می‌شود. در شکل ۹ الف و ب روند تغییرات صورت‌بندی تراش به کل صورت‌بندی کج و تراش آمده است. برای محاسبه این تغییرات میزان جذب ساختاری نوار  $847$   $\text{cm}^{-1}$  بر روی مجموعه  $(847, 897)$   $\text{cm}^{-1}$  محاسبه می‌شود.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، این نسبت در ابتدا افزایش می‌یابد و تغییر چندانی با افزایش کشش طولی ندارد. در این جا نیز دمای

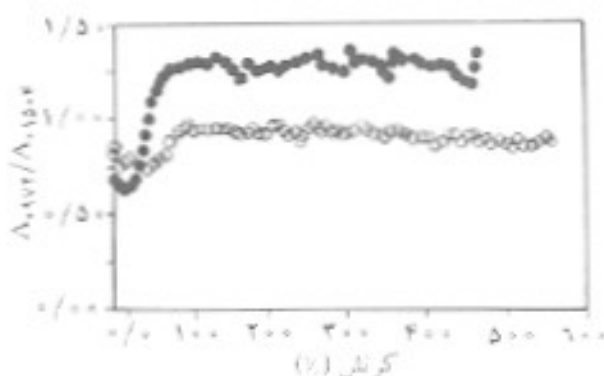


شکل ۹ الف



شکل ۹ ب

شکل ۹. نمودار تغییرات میزان صورت‌بندی تراش در فیلم PET در جهت عرضی در دمای: الف)  $80^\circ\text{C}$  و ب)  $110^\circ\text{C}$ .



شکل ۸. نمودار تغییرات میزان بلورینگی فیلم PET در جهت عرضی در دمای: ●)  $80^\circ\text{C}$  و ○)  $110^\circ\text{C}$ .

آزمایشهایی که با DSC انجام شده نیز تایید می‌شود [16]. از روند تغییرات این منحنی بخوبی پیداست که بعد از افزایش طول نسبی بیش از صد درصد حوزهای بلوری جدید بوجود نمی‌آیند.

در شکل ۸ روند تغییرات میزان بلورینگی در دمای  $110^\circ\text{C}$  به نمایش گذاشته شده است. از این منحنی نیز روند کاهش میزان بلورینگی در ابتدای کشش عرضی پیداست. با افزایش کشش، دوباره مقدار بلورینگی افزایش می‌یابد. در ادامه فرایند کشش تقریباً این میزان ثابت می‌ماند و شرایط عملیات نمی‌تواند میزان بلورینگی را افزایش دهد. با مقایسه این شکل با شکل‌هایی که مربوط به دمای  $80^\circ\text{C}$  است، اثر گرما بر افزایش میزان بلورینگی بخوبی آشکار می‌شود. در اثر افزایش دما، بویژه در نقطه بالای  $T_g$ ، ازدیاد حجم باعث می‌شود که زنجیرها بهتر به روی هم بلغزند. دوری زنجیرها از هم و حرکت سریع آنها امکان بوجود آمدن بلورهای جدید را تا حدود زیادی کاهش می‌دهد.

علت بوجود نیامدن حوزه بلوری در دمای بالا از قانون دوم نرودینامیک نیز قابل بررسی و توجه است. بر طبق این قانون [17, 18] می‌توان پدیده بوجود آمدن یا بوجود نیامدن بلورها را با استفاده از معادله ۶ تفسیر کرد:

$$\Delta G = \Delta H \cdot T \Delta S \quad (6)$$

تلور در صورتی اتفاق می‌افتد که  $\Delta G$  منفی باشد. از آنجا که تلور عملی گرم‌تر است،  $\Delta H$  منفی است. چنانچه حاصلضرب  $T \Delta S$  کوچکتر از  $\Delta H$  باشد تلور انجام می‌شود. با افزایش دما به میزان آنتروپی افزوده می‌شود و در دمای مشخصی حاصلضرب  $T \Delta S$  بزرگتر از  $\Delta H$  می‌گردد. در این صورت  $\Delta G$  مثبت شده و عمل تلور اتفاق

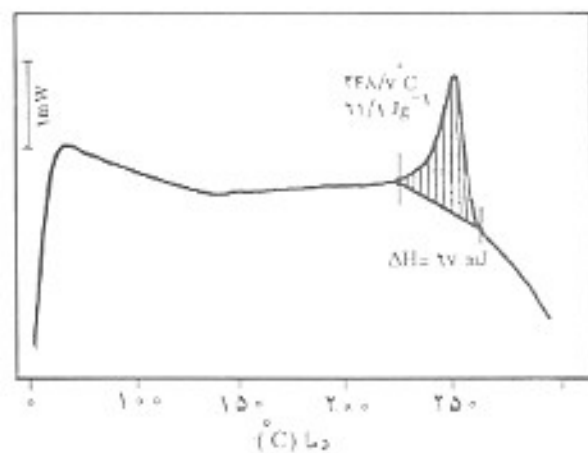


تعیین تغییرات بلورینگی به روش گرماسنجی روشی تفاضلی

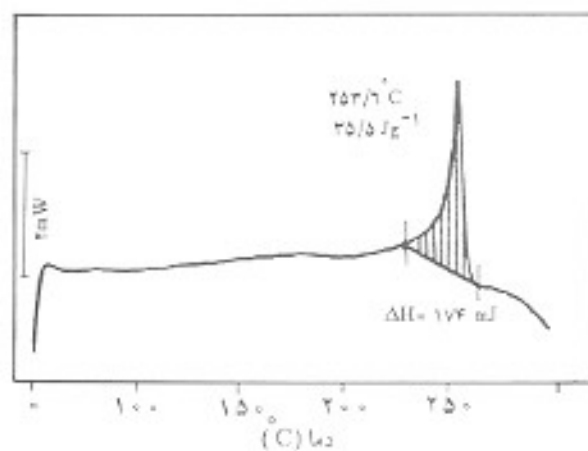
شکل ۱۰ الف نمودار DSC فیلم کشیده شده را در جهت عرضی در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. با توجه به مساحت زیر پیک هوزه ذوب، میزان نهایی بلورینگی به ۵۱ درصد بالغ می‌شود، یعنی فرایند کشش عرضی و دمای مطلوب میزان بلورینگی را به میزان ۳۰ درصد افزایش می‌دهد. شکل ۱۰ ب نمودار DSC فیلم کشیده شده را در جهت عرضی در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. از نتایج محاسبات معلوم می‌شود که میزان بلورینگی نهایی پس از فرایند کشش در جهت عرضی در حدود ۳۰ درصد است، یعنی فرایند کشش که در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  انجام یافته است عملاً در میزان بلورینگی تغییری ندهاده است. نتایج روند تغییرات بلورینگی که با روش طیفی و با استفاده از میزان جذب ساختاری بدست آمده‌اند کاملاً منطبق برهم است. در شکل ۱۰ ج نمودار DSC فیلم کشیده نشده و کاملاً بی‌شکل برای مقایسه ارائه شده است.

### نتیجه‌گیری

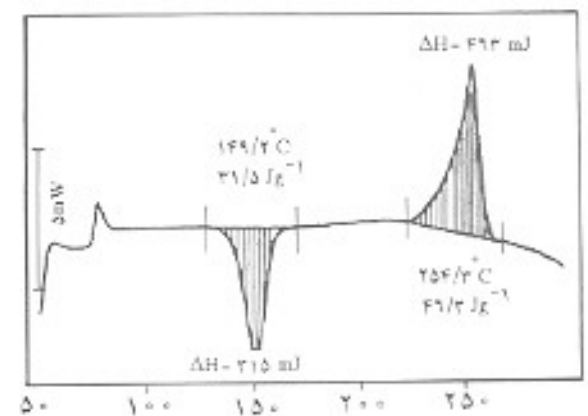
فیلمهایی که برای تهیه نوارهای صوتی و تصویری بکار می‌روند، صرف‌نظر از خواص مکانیکی مطلوب باید خواص نوری کاملاً یکسان در تمام جهات داشته باشند. از این رو، ابتدا این فیلمها تحت فرایند کشش طولی قرار می‌گیرند و در مرحله بعد در سمت عرضی کشیده می‌شوند تا استحکام و قدرت مکانیکی زیادی بدست آورند. میزان ضخامت محصول نهایی را می‌توان از روش طیف‌سنجی زیرقرمز با استفاده از یک نوار مرجع، که فرایند کشش و گرما بر آن اثر ندارد اندازه‌گیری کرد. در پلیمر PET تنها نوار  $1792\text{ cm}^{-1}$  این خاصیت را دارد. در مکانیسم افزایش طول پلیمر نقش ضخامت از عرض پلیمر بیشتر است. در اثر فرایند کشش طولی زنجیرهای مولکولی در راستای محور کشش جهنگیری می‌کنند و فیلم خواص مکانیکی را در این جهت بدست می‌آورد. فرایند دوم، یعنی کشش عرضی، خواص مکانیکی مطلوبی در جهت عرضی به فیلم می‌بخشد و جهنگیری اولیه را نیز خنثی می‌کند. با استفاده از دستگاه زیرقرمز با تابش قطبیده می‌توان نقطه‌ای را که ضریب جهنگیری مولکولی صفر می‌شود دقیقاً تعیین کرد، زیرا تنها در این نقطه فیلم خواص کاملاً یکسان را در تمام جهات دارد، یعنی فیلم خواص ایزوتروپی نشان می‌دهد. ادامه فرایند کشش در محور عرضی باعث جهنگیری زنجیرهای مولکولی در این سو می‌شود. میزان جهنگیری حوزه بلوری در همه حال از مناطق بی‌شکل بیشتر است و روند تغییرات ضریب جهنگیری گروه کربونیل مشابه حوزه بلوری است. فرایند کشش در دمای زیر نقطه  $T_g$  باعث افزایش میزان بلورینگی می‌شود. دمای بالاتر از نقطه  $T_g$  موجب می‌شود که نقطه ایزوتروپی



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۱۰- نمودار DSC فیلم بی‌شکل و کشیده شده در جهت عرضی در دمای: (الف)  $80^{\circ}\text{C}$ ، (ب)  $110^{\circ}\text{C}$  و (ج) فیلم بی‌شکل.

بالاتر میزان اولیه ترانس را افزایش می‌دهد.

*Chem.*; **11**, 1122, 1970.

- 10 Siester H. W.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*; **92**, 641, 1988.
- 11 Boukenter A., Achibot T. and Duval E.; *Polym. Commun.*; **32**, 9, 258, 1991.
- 12 Zochmann H. G. and Althen G.; *Makromol. Chem.*; **180**, 2723, 1979.
- 13 Dietz W.; *Colloid Polym. Sci.*; **259**, 413, 1981.
- 14 Koenig J. K. and Cornell S. W.; *J. Macromol. Sci., Phys.*; Bd1, 279, 1967.
- 15 Tasumi M. and Schimanouchi T.; *Spectrochim. Acta*; **17**, 731, 1961.
- 16 Zahedi M.; *Schwingungsspektroskopische und Thermoanalytische Untersuchungen von Poly(ethylenterephthalat)*; J. E. Verlag Leverkusen, FRG, 1992.
- 17 Barrow G. M.; *Physik Chemie*; 4th ed., Böhmann Verlag, Wien Bd 3, 21, 1984.
- 18 Vollmert B.; *Grundriss der Makromolekularen Chemie*; E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, Bd 3, 184, 1988.
- 19 Miyaka A.; *J. Polym. Sci.*; **38**, 479, 1959.
- 20 Grime D. and Ward I. M.; *Trans. Farad. Soc.*; **54**, 959, 1958.
- 21 Simak P.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*; **5**, 61-68, 1986.
- 22 Manley T. R. and Williams D.; *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*; **11**, 1973.

ظاهری بای-شکنی ظاهری به افزایش طول نمایی بیشتری انتقال پیدا کند. همچنین، دمای بالا باعث عدم افزایش میزان بلورینگی می‌شود. آزمایشهای DSC نیز این مطلب را تایید می‌کند. با توجه به مطالب یاد شده می‌توان روش طیف‌سنجی زیر قرمز یا تابش فطیده را تنها روش علمی، که بررسی تغییرات حوزه بی‌شکل را ممکن می‌سازد دانست. روشهای علمی دیگر از قبیل پراش نور و شکست مغناطی این قابلیت را ندارند و با استفاده از آنها تنها به بررسی حوزه‌های بلوری و چگونگی جهنگیری بلوری می‌توان پرداخت. بررسی تغییرات اجزای تشکیل دهنده یک پلیمر از طریق طیف‌سنجی زیرقرمز با تابش فطیده نیز بخوبی امکان‌پذیر است.

## مراجع

- ۱- زاهدی مصطفی، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال نهم، شماره ۳۴، صفحه ۲۲۹، زمستان ۱۳۷۵.
- 2 Seifert W.; *Kunststoffe*; **75**, 10, 1985.
- 3 Tanaka K., Tsunashima K. and Hayashi K.; *Jap. Pat. JP* 6311, 326 [8811, 326].
- 4 Lin T. and Harrison I. R.; *Polymer*; **29**, 233, 1988.
- 5 Hirschfeld T.; *Appl. Optics*; **17**, 9, 1400, 1978.
- 6 Ciurczak F. W.; *Chemtech.*; **19**, 374, 1992.
- 7 Kradjed C.; *J. Anal. Chem.*; **339**, 65, 1991.
- 8 Miller Ch. E. and Eichinger B. E.; *Appl. Spectr.*; **44**, 3, 496, 1990.
- 9 Mc Graw G. E.; *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym.*