



اثر دکالین بر خواص رشته‌های مداوم پلی پروپیلن

طاهره معینی*، محمد حقیقت کیش

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، صندوق پستی ۱۵۸۱۷۵/۴۴۱۳

دریافت: ۸۵/۱۲/۲۸، پذیرش: ۸۶/۶/۲۵

چکیده

در این پژوهش، چگونگی تغییرات ساختاری و تغییر خواص فیزیکی ایجاد شده در اثر برهم کنش‌های متقابل حلال - پلی پروپیلن با ساختارهای فیزیکی متفاوت معین شده است. نخ‌های رشته‌ای پلی پروپیلن با ساختارهای فیزیکی متفاوت (نیمه‌آرایش یافته و کشیده شده) با حلال دکاهیدرونفتالین (دکالین) در چهار دمای ۲۸، ۵۵، ۷۵ و ۹۵°C عمل آوری شدند و آثار آن مورد توجه قرار گرفت. ملاحظه شد که در دمای ۹۵°C نمونه‌ها در حلال حل می‌شوند و فقط حدود ۹۴ درصد آن به حالت رسوب در دمای ۲۸°C باقی می‌ماند. با عمل آوری نمونه نخ‌ها با حلال در دماهای ۲۸، ۵۵ و ۷۵°C کاهش وزن ناچیزی ملاحظه شد. تنش و ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها، تغییرات چندانی را نشان نداد، اما منحنی تنش-ازدیاد طول نمونه نخ نیمه‌آرایش یافته در ناحیه تسلیم تغییر کرد. طیف‌های جذبی زیر قرمز نمونه‌ها، با مراجع مقایسه و اختلاف بین آنها توجیه شد. نتایج پراش پرتو X نشان داد که ساختار نمونه نیمه‌آرایش یافته تحت اثر حلال قرار می‌گیرد. گرماسنجی پویشی تفاضلی تغییری در دمای ذوب نمونه‌ها را نشان نداد، اما نتایج آزمایش‌های پراش پرتو X ساختار نخ نیمه‌آرایش یافته را تأیید کرد. برای نمونه‌های کشیده شده تغییر در مقدار بلورینگی ملاحظه نشد. اندازه‌گیری ضریب شکست مضاعف نشان داد، تغییرات قابل توجهی در آرایش مولکولی نمونه‌ها در اثر حلال به وجود می‌آید. تغییراتی که در نمونه‌ها در اثر حلال در دمای کم به وجود آمد با مراجعه به مدل ساختاری الیاف پلی پروپیلن توضیح داده شد.

واژه‌های کلیدی

پلی پروپیلن، حلال،
دکالین، ساختار الیاف،
نخ رشته‌ای مداوم

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

moeiniAE@aut.ac.ir

Effects of Decalin on Some Properties of Polypropylene Continuous Filaments

T. Moeini* and M. Haghghat Kish

Amirkabir University of Technology, P.O. BOX: 15875/4413, Tehran, Iran

Abstract

This work has setup to determine the effects of a solvent on the structure and properties of polypropylene fibres with different physical structures. Samples of continuous filament yarns with different physical structures (partially oriented (POY) and drawn yarns) are treated with decahydronaphthalene (decalin) at 28, 55, 75 and 95°C. At 95°C, the samples are dissolved completely in decalin and after cooling to room temperature (28°C), only 94% of the polypropylene precipitated. The results of the treating yarn samples with decalin at 28, 55 and 75°C, show a small reduction in the weight of the samples. Breaking strength and elongation remained unchanged and stress-strain curve of the POY samples in the yield region did not change. Fourier transform infrared spectra of the samples are compared with those of the published literature and the changes in the spectrum as the results of the treatment with decalin are verified. X-ray diffraction studies show the changes in the structure of POY samples. Differential scanning calorimeter shows no changes in the melting point of the samples, but confirms the results of X-ray diffraction regarding the changes in the structure of POY samples. For the drawn samples X-Ray diffraction diagrams did not show considerable changes. Measurement of birefringence of the samples shows considerable changes in the molecular orientation of the samples due to solvent treatment. The changes in the structure of the samples treated at low temperature with decalin are explained with reference to the pertinent structural models of polypropylene fibers.

Key Words

polypropylene, solvent,
decalin, structure of fibers,
continuous filament yarn

(* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: moeiniAE@aut.ac.ir

پلی‌پروپیلن یکی از پلیمرهای پرمصرف در کشور و جهان است. این پلیمر در گروه پلی‌اولفین‌ها با ساختار مولکولی با قاعده قرار دارد. شاید یکی از دلایل پرمصرف شدن آن تنوع ساختاری است که می‌تواند داشته باشد. زیرا، این تنوع ساختاری منجر به خواص فیزیکی متفاوتی می‌شود که برای کاربردهای مختلف حائز اهمیت است. یکی از موارد مصرف این پلیمر در نساجی است. کف پوش‌ها، پوشش‌های خانگی، پارچه لباسی و پارچه‌های صنعتی از پلی‌پروپیلن تک‌نظم تولید می‌شوند [۱]. برای تولید این نوع محصولات، ابتدا پلی‌پروپیلن تبدیل به رشته‌هایی مداوم یا منقطع می‌شود.

روش‌های تولید، ساختار و خواص الیاف پلی‌پروپیلن در مراجع [۲-۴]، مورد توجه قرار گرفته و به طور مبسوط شرح داده شده است. الیاف به صورت منقطع یا نخ‌های مداوم چندرشته‌ای به روش مذاب ریسی تولید می‌شوند. الیاف تولید شده ممکن است کشیده یا در دمای معینی قرار گیرند یا این که به وسیله عملیات گرمایی - مکانیکی توام در آنها تغییر شکل ایجاد شود تا برای کاربردهای مختلف مناسب شوند.

الیاف پلی‌پروپیلن ممکن است با سرعت کم (چند صد متر در دقیقه)، در دستگاه‌هایی که دارای رشته‌سازهایی با هزاران روزنه هستند، تولید شوند یا این که با سرعت زیاد (چند هزار متر در دقیقه)، به وسیله دستگاه‌هایی تولید شوند که رشته‌ساز آنها تعداد کمی روزنه دارد.

نخ‌های چند رشته‌ای ممتد به حالت نیمه‌آرایش یافته (POY)، کاملاً آرایش یافته (FOY) و رشته‌های حجیم شده (BCF) تولید می‌شوند. مهم‌ترین مشخصه این دستگاه‌های تولیدی، منطقه سردکننده بلند است. هنگامی که سرعت تولید زیاد است، برای طولانی کردن زمان سرمایش، چنین طول بلندی انتخاب می‌شود یا از سامانه‌های خنک‌کننده بهره گرفته می‌شود. در این دستگاه‌ها، سرعت تولید به ۲۰۰۰ تا ۳۰۰۰ m/min می‌رسد. نخ‌های نیمه‌آرایش یافته (POY) معمولاً در فرایندهای بعد از تولید کشیده می‌شوند تا مورد مصرف قرار گیرند. مصارف نخ‌های تولیدی، پارچه‌های رومبلی، لباس‌های ورزشی و پاپوش‌ها هستند.

در فرایند تولید نخ‌های رشته‌ای حجیم شده (BCF)، فرایند اکستروژن، کشش و تغییر شکل دادن (موج‌دار کردن) رشته‌ها، در چند دستگاه متوالی انجام می‌شود. بعد از کشش عملیات تغییر شکل دادن، انجام می‌شود.

رایج‌ترین روش حجیم کردن، استفاده از محفظه داغ برای متراکم و تاخوردنه قرار دادن نخ در آن است. در این روش، نخ چندرشته‌ای مداوم درون محفظه‌ای داغ فشرده می‌شود. در اثر فشرده شدن رشته‌ها، تاخوردگی‌هایی در آنها به وجود می‌آید. سپس، نخ‌ها سرد شده و پس از درهم شدن و درهم گیر انداختن، روی بسته‌ای پیچیده می‌شوند. در هر حالت انواع الیاف تولیدی

اشاره شده، ساختار فیزیکی متفاوتی دارند.

یکی دیگر از انواع پلی‌پروپیلن که ساختار جالب توجهی دارد، پلی‌پروپیلن کشسان است [۵]. الیاف کشسان پلی‌پروپیلن مانند کش لاستیکی عمل کرده، یعنی وقتی کشیده و رها می‌شوند، پس از حذف نیرو، به طول اولیه برمی‌گردند. رشته‌های تولیدی با هر یک از این روش‌ها، خواص و ریزساختار متفاوتی دارند.

در سال‌های گذشته، برای الیاف پلی‌پروپیلن مدل‌های ساختاری پیشنهاد شده است [۶-۸]. واحدهای سازنده در این مدل‌ها گویچه‌ها، مولکول‌های تاخوردنه ریز لیفچه‌ها و ورقه‌ها هستند که بسته به روش تولید، مقدار کشش و عمل‌آوری گرمایی، نقش و مقدار این اجزا با هم متفاوتند. روش‌های جدید میکروسکوپی با قدرت تشخیص چند نانومتر [۸]، نیز چنین ساختاری را تأیید کرده است.

در الیاف واحدهای بلوری با ابعاد $2 \times 0.7 \times 0.7 \text{ nm}$ در امتداد لیف آرایش داشته و در ورقه‌هایی مستقر هستند که عمود بر امتداد لیف قرار دارند. در ورقه‌ها، مولکول‌ها به حالت تاخوردنه قرار گرفته‌اند و برخی مولکول‌ها به شکل ریشک از ورقه‌ها خارج می‌شوند و مولکول‌های گره خورده را در ناحیه بی‌نظم به وجود می‌آورند. ضخامت ورقه‌ها به چند 10 nm می‌رسد. هنگام ریسندگی که الیاف تحت تأثیر تنش قابل ملاحظه‌ای قرار می‌گیرند، ورقه‌ها در جهتی که حداقل ممانعت وجود دارد، حرکت می‌کنند تا جایی که شکستگی در توده ورقه‌ها به وجود آید. در اثر آن ترک‌هایی به فاصله 10 nm تا 30 nm به وجود می‌آیند که تعدادی ورقه‌های روی هم ریز لیفچه‌ها را می‌سازند [۶-۸].

اثر حلال‌ها بر پلی‌پروپیلن مورد توجه پژوهشگران مختلفی قرار گرفته است [۹-۱۴]. حلال‌ها برای تعیین گرانیروی ذاتی محلول پلی‌پروپیلن [۲] و تعیین درصد پلیمر منظم، بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۵]. ویگمن و ریبنک [۱۰] انواع الیاف مصرفی از جمله پلی‌پروپیلن را تحت تأثیر حلال‌های غیرمحلول در آب قرار دادند که دارای پارامتر انحلال‌پذیری متفاوتی بودند. اثر متقابل حلال و پلیمر به وسیله منحنی نیرو - ازدیاد طول و ضریب کشسانی مشخص شد. ملاحظه شد که با افزایش پارامتر انحلال‌پذیری حلال‌های مصرفی، ضریب کشسانی الیاف پس از اثر برخی از حلال‌ها کاهش می‌یابد و هنگامی که پارامتر انحلال‌پذیری پلیمر نزدیک به پارامتر انحلال‌پذیری حلال می‌شود، بیشترین آثار حاصل می‌شود. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که چگونگی عمل نیروهای بین مولکولی در پلی‌پروپیلن پیچیده است. برای برخی حلال‌ها افزایش مدول اولیه نیز ملاحظه شد [۱۰].

خواص مکانیکی فیلم‌های پلی‌پروپیلن که تحت تأثیر بخارات حلال‌های مختلف قرار گرفته‌اند، نیز مطالعه شده است. یوزوما و یوگیولو [۱۱، ۱۲] فیلم‌های پلی‌پروپیلن را تحت نیروهای مختلف در زمان‌های

شده (BCF)، از تولیدات کارخانه‌های داخلی که در فرش‌های ماشینی مورد استفاده قرار می‌گیرد، نخ نیمه‌آرایش یافته (POY) و سه نمونه نخ کشیده شده به کار گرفته شد. نخ‌های نیمه‌آرایش یافته و کشیده شده به وسیله دستگاه نیمه صنعتی تولید شدند. پلی‌پروپیلن مصرفی برای این نخ‌ها از دانه تجارتهی به نام Sabic ۵۱۲ P (عربستان) است. دانه به وسیله دستگاه نیمه صنعتی مذاب‌ریسی با سرعت برداشت ۲۰۰۰ m/min به نخ نیمه‌آرایش یافته تبدیل شد. نمره نخ تولیدی ۱۳/۵ tex و تعداد رشته‌ها در نخ ۳۶ بود. در تولید نخ از لعاب ریسندگی تجاری Stantex T۹۰۰ (شرکت سمند گستر شیمی - ایران) استفاده شد و حدود ۱ درصد وزنی از آن در نخ برای جلوگیری از به وجود آمدن الکتریسیته ساکن به کار رفت. برای انجام کشش از ماشین تاب کشش با یک مرحله کشش استفاده شد. نسبت کشش ۲، ۲/۱ و ۲/۲ در دمای اسمی گرم کن ۱۴۰°C انتخاب شد. در این پژوهش، دستگاه کشش Zinser مدل ۳-۵۲۰، ساخت آلمان به کار گرفته شد. مشخصات عمومی نمونه نخ‌های مورد استفاده در جدول ۱ نشان داده شده است.

محلول‌های شیمیایی مورد استفاده عبارت بودند از: متانول نوع آزمایشگاهی با خلوص ۹۹ درصد و دکالین از نوع آزمایشگاهی، محصول Merck با خلوص ۹۸ درصد، با نام دکاهیدرونفتالین و فرمول شیمیایی $C_{10}H_8$ ، جرم مخصوص 0.88 g/cm^3 ، وزن مولکولی 137.25 g/mol ، دمای جوش $192-188^\circ\text{C}$ و $n_D^{20} = 1.475$ برای شستشوی آب مقطر یک بار تقطیر شده استفاده شد.

دستگاه‌ها

برای اندازه‌گیری وزن نمونه‌ها از ترازوی Explorer OHAUS با دقت اندازه‌گیری تا ۴ رقم اعشار استفاده شد. خواص مکانیکی رشته‌ها با دستگاه فاف گراف Texttechno Fafegraph M آلمان با سرعت ثابت ازدیاد طول اندازه‌گیری شد. سرعت حرکت فک‌ها 20 mm/min و فاصله فک‌ها در شروع آزمایش، 20 mm بود.

طیف‌های زیرقرمز نمونه‌ها بین اعداد موجی 400 تا 4000 cm^{-1} با

جدول ۱- ویژگی‌های نخ‌های مورد استفاده در آزمایش‌ها.

نمونه نخ	نمره نخ (tex)	تعداد رشته در نخ
حجیم شده (BCF)	۱۶۲/۲	۱۲۴
نیمه‌آرایش یافته (POY)	۱۳/۵	۳۶
کشیده شده با نسبت کشش ۲	۷/۳	۳۶
کشیده شده با نسبت کشش ۲/۱	۶/۹	۳۶
کشیده شده با نسبت کشش ۲/۲	۶/۵	۳۶

متفاوت در مجاورت بخارات حلال‌های هیدروکربنی (کلروفرم، کربن تتراکلرید و دی‌کلرومتان) و حلال‌های حلقوی (ری فرمات، تولوئن، ۰-زایلن، نفتا و تتراپلین) قرار دادند و خواص مکانیکی (مدول اولیه، استحکام، ازدیاد طول تا پارگی و نقطه تسلیم) را اندازه‌گیری و به برهم کنش متقابل حلال-پلیمر و نیروهای چسبندگی ارتباط دادند. به نظر این پژوهشگران تغییرات خواص فیلم‌های عمل‌آوری شده دو منشأ اصلی دارد. یکی حاصل از آرایشی که از طریق اعمال تنش به وجود می‌آید که موجب افزایش بلورینگی و جهت‌گیری مولکولی و افزایش استحکام می‌شود و دیگری اثر نرم‌کنندگی حلال باقی مانده که موجب کاهش استحکام و کاهش مدول اولیه پلیمر می‌شود.

گوراسی و همکاران [۱۳] و ویتوریا و ری و [۱۴]، موضوع اثر حلال‌ها بر پلی‌پروپیلن هم‌نظم [۱۳] و تک‌نظم [۱۴] را مورد توجه قرار دادند. حلال‌های هگزان نرمال، اکتان، سیکلوهگزان، کربن تتراکلرید، تولوئن، بنزن، کلروفرم و دی‌کلرواتان مورد آزمایش قرار گرفتند. ملاحظه شد که هرگاه پلیمر در حالت سریع سرد شده از مذاب، که ساختار شبه بلوری یا شیشه‌ای به آن نسبت داده می‌شود، در حلال قرار گیرد، حلال موجب تبلور پلیمر می‌شود. در القای تبلور در اثر حلال برای پلی‌پروپیلن تک‌نظم، بلورها از دسته تک شیب (monoclinic) بودند. ملاحظه شد رفتار نفوذ حلال‌ها از قانون فیک پیروی می‌کند. حداکثر غلظت حلال در پلیمر، وابسته به ضریب انحلال‌پذیری حلال به کار رفته است [۱۴]. پدیده القای تبلور در اثر حلال در پلی‌پروپیلن و سایر پلیمرها مربوط به دمای کمتر از دمای تبدیل شیشه‌ای است که حلال موجب افزایش حجم آزاد و حرکات وسیع تر قطعات مولکولی می‌شود. در مقالات، این پرسش پاسخ داده نشده است که حلال‌ها در دمای بیشتر از دمای شیشه‌ای چگونه تبلور را القا می‌کنند.

حلال‌ها می‌توانند خواص جالب توجه و گاه غیرمنتظره‌ای را در پلی‌پروپیلن ایجاد کنند. در مقاله حاضر اثر دکالین (دکاهیدرونفتالین)، روی برخی خواص رشته‌های مداوم پلی‌پروپیلن مورد توجه قرار گرفته است. پارامترهای انحلال‌پذیری گزارش شده برای دکالین و پلی‌پروپیلن بسیار نزدیک است. پارامتر انحلال‌پذیری برای دکالین $(Jm^{-3})^{1/2} \times 10^{-3} = 18$ [۱۶] و برای پلی‌پروپیلن مقادیر $(Jm^{-3})^{1/2} \times 10^{-3} = 17.8-18.1$ [۱۷، ۱۸] گزارش شده است.

تجربی

مواد

پنج نمونه نخ مورد استفاده قرار گرفت. نخ یک سره با رشته‌های حجیم

(28°C)، از هر یک از نمونه‌های عمل آوری شده با متانول نمونه‌هایی توزین شد و در حلال دکالین قرار گرفت. با افزایش تدریجی دما ملاحظه شد که نمونه‌ها در دمای 90°C به بالا کاملاً حل می‌شوند. بنابراین دمای حلال به 95°C رسانده شد، سپس دما تا دمای محیط کاهش یافت. در این حالت رسوبی تشکیل شد که پس از صاف کردن و شستشوی مجدد آن با متانول در دمای محیط، رسوب جدا شده و در دمای محیط خشک و توزین شد و از مقدار آن درصد پلی پروپیلن نامحلول در دکالین در دمای 28°C به دست آمد، نتایج در جدول ۲ آمده است.

کاهش وزن نمونه‌ها پس از عمل آوری با دکالین در دماهای مختلف

برای تعیین کاهش وزن نمونه‌ها مقادیر مشخصی از هر یک از پنج نمونه نخ شسته شده با متانول به طور جداگانه به حالت آزاد در حلال دکالین و در شرایط متفاوت زیر قرار گرفتند:

- دمای محیط (28°C) به مدت یک روز،

- دمای محیط به مدت ۱ h،

- 55°C به مدت ۱ h و

- 75°C به مدت ۱ h.

نمونه‌ها پس از عمل آوری با دکالین، شستشو با متانول و خشک شدن، توزین شدند. شرایط انتخاب شده با استفاده از آزمایش‌های ابتدایی انجام شد. آزمایش‌های ابتدایی نشان داد که تغییرات نسبتاً محسوسی را می‌توان در دمای بیش از دمای محیط به دست آورد و نیز با توجه به این که دمای حل شدن الیاف در حلال بیشتر از 80°C است، بنابراین آزمایش‌هایی در دما و زمان‌هایی که از نظر انجام، مناسب بود، صورت گرفت. درصد کاهش وزن تمام نمونه‌ها در جدول ۳ آمده است.

خواص مکانیکی

خواص مکانیکی از قبیل استحکام و درصد ازدیاد طول تا پارگی پنج نمونه نخ مختلف اندازه‌گیری شده است. نتایج میانگین اندازه‌گیری‌ها و حدود

دستگاه طیف‌سنجی Nicolet Nexus FTIR برداشت شد. قدرت تشخیص اسمی دستگاه 4 و 32 پوش بود. حدود 10 mg از نمونه‌ها با KBr خشک مخلوط و پس از تهیه قرص، طیف آنها برداشت شد. نمودارهای رفتار گرمایی به وسیله دستگاه گرماسنجی پویسی تفاضلی T.A Instrument، 2010 ، با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ بین 30 تا 210°C اندازه‌گیری شد. با استفاده از معادله (۱)، درصد بلورینگی (X%) نمونه‌ها محاسبه شد:

$$X\% = (\Delta H/\Delta H^*) \times 100 \quad (1)$$

در این معادله ΔH آنتالپی نمونه مورد مطالعه و ΔH^* آنتالپی نمونه کاملاً بلوری است. مقدار ΔH^* برای نمونه کاملاً بلوری مقدار 165 J/g مشخص شده است [۱۹،۲۰].

آزمایش پراش پرتو X با استفاده از دستگاه پراش سنج 5000 Siemens با هدف مس و پرتو X با طول موج 1.54 Å انجام شد.

برای اندازه‌گیری ضریب شکست مضاعف از میکروسکوپ نور قطبیده Reichert Austria مجهز به تأخیرانداز کوارتز استفاده شد. برای مشاهده سطح الیاف با قدرت تشخیص بهتر میکروسکوپ الکترون پویسی Cambridge انگلستان به کار گرفته شد.

روش‌ها

تعیین درصد پلی پروپیلن نامحلول در دکالین در دمای 28°C

مقدار 10 g از هر یک از پنج نمونه نخ، سه مرتبه با متانول در دستگاه سوکسله در دمای محیط عمل آوری شدند تا مواد محلول در متانول خارج شوند. پس از آن، نمونه‌ها با آب شستشو داده شده و در دمای محیط خشک شدند. قبل و بعد از این آزمایش‌ها، نمونه‌ها توزین و درصد کاهش وزن آنها محاسبه شد. گوپتا و کوتاری [۲۱]، این روش را برای زدودن لعاب ریسندگی توصیه کرده‌اند.

برای تعیین درصد پلی پروپیلن نامحلول در دکالین در دمای محیط

جدول ۲- کاهش وزن در اثر عمل آوری با متانول و درصد پلی پروپیلن نامحلول در دکالین در 28°C .

نمونه نخ	درصد کاهش وزن در اثر شستشو با متانول	درصد پلی پروپیلن نامحلول در دکالین در 28°C
حجیم شده (BCF)	۷۲	۹۲/۹
نیمه آرایش یافته (POY)	۰/۷	۹۳/۱
کشیده شده با نسبت کشش ۲	۷۰	۹۴/۱
کشیده شده با نسبت کشش ۲/۱	۰/۹	۹۴/۳
کشیده شده با نسبت کشش ۲/۲	۰/۹	۹۴/۳

جدول ۳- کاهش وزن نمونه‌ها در اثر عمل آوری با دکالین در دماها و زمان‌های متفاوت.

درصد کاهش وزن نمونه‌های نخ عمل آوری شده با دکالین در دماها و زمان‌های متفاوت				نمونه نخ
۷۵°C، ۱h	۵۵°C، ۱h	۲۸°C، ۱h	۲۸°C، ۱روز	
۲/۹۸	۱/۳۷	۰/۸۴	۱/۶۶	حجیم شده (BCF) نیمه آرایش یافته (POY) کشیده شده با نسبت کشش ۲ کشیده شده با نسبت کشش ۲/۱ کشیده شده با نسبت کشش ۲/۲ (FOY)
۲/۹۰	۱/۲۳	۰/۶۸	۱/۷۵	
۱/۳۱	۰/۵۴	۰/۳۷	۱/۲۵	
۱/۳۱	۰/۵۲	۰/۱۸	۰/۸۸	
۱/۱	۰/۵۲	۰/۱۴	۰/۵۹	

میکروسکوپ الکترونی

برای مشاهده سطح الیاف ابتدا سطح نمونه‌ها با طلا پوشش داده شد و سپس با میکروسکوپ الکترونی بررسی شد.

نتایج و بحث

تعیین درصد پلی‌پروپیلن نامحلول در دمای ۲۸°C

جدول ۲ نتایج کاهش وزن نمونه‌ها را در اثر شستشو با متانول و درصد پلی‌پروپیلن باقی مانده در دکالین را در دمای ۲۸°C نشان می‌دهد. متانول فقط مواد تکمیلی را که پس از ریسندگی به نخ اضافه شده خارج کرده و دور از انتظار نیست که مقدار کمی باشد. پلی‌پروپیلن‌های مصرفی برای تولید الیاف اغلب حدود ۹۳ تا ۹۵ درصد پلی‌پروپیلن تک‌نظم دارند [۲،۳]. انحلال در حلال و تعیین مقدار رسوب باقی مانده، به عنوان تخمینی برای مقدار جزء بلوری شونده (تک‌نظم) پلی‌پروپیلن است [۱۵]. اگر چه اختلاف کمی بین نمونه‌ها ملاحظه می‌شود، اما به سبب نبود حدود اطمینان آماری نمی‌توان درباره اختلاف بین نمونه‌ها اظهار نظر کرد. ملاحظه می‌شود که نخ نیمه‌آرایش یافته و نمونه‌های کشیده شده به طور متوسط دارای ۹۴ درصد پلی‌پروپیلن تک‌نظم بلوری شونده هستند.

کاهش وزن نمونه‌ها پس از عمل آوری با دکالین در دماهای مختلف

به طوری که نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد در زمان نسبتاً طولانی مقدار جزئی پلیمر (احتمالاً اجزایی با وزن مولکولی کم) در حلال حل شده و از نمونه‌ها خارج شده‌اند. به نظر می‌رسد که دما، زمان و ساختار بر این مقادیر مؤثر باشد. در نخ‌های کشیده شده که ساختار متراکم تری نسبت به نمونه نخ نیمه‌آرایش یافته دارند، این مقادیر کمتر است. چون منشأ نخ حجیم شده (BCF) متفاوت از سایر نخ‌هاست، بنابراین مقایسه آن با سایر نخ‌ها بر یک اساس نخواهد بود. در هر حال، ملاحظه می‌شود که در

اعتماد در سطح ۹۵ درصد آماری محاسبه و در شکل‌ها نشان داده شده‌اند. برای مقایسه با مرجعی مشخص، آزمایشی در شرایط دمایی مشابه با حالت یاد شده انجام شد. در این آزمایش نخ نیمه‌آرایش یافته در آب، در دماهای محیط (۲۸°C)، ۵۵ و ۷۵°C به مدت ۱ h قرار گرفت. پس از خارج کردن از این حمام و خشک شدن در دمای محیط، استحکام و ازدیاد طول نمونه‌های یاد شده و نمونه خام اندازه‌گیری شد.

طیف‌سنجی زیرقرمز

طیف FTIR نمونه‌های نیمه‌آرایش یافته پس از عملیات مختلف برداشت شد. جذب‌ها در اعداد موجی مختلف با دو مرجع مختلف [۲۲، ۲۳] مقایسه شد. نتایج این مقایسه همراه با منشأ حرکات شناخته شده در جدول ۴ آمده است. بدیهی است اعداد موجی ستیج‌های (peak) جذب بستگی به نوع نمونه، دقت دستگاه و روش تهیه نمونه دارد. علاوه بر نمونه‌های مورد آزمایش، یک نمونه از نخ عمل آوری شده در ۵۵°C به مدت ۱ h در دکالین، به وسیله دستگاه اینسترون به طول ۲ برابر کشیده شد و سپس طیف FTIR آن برداشت شد.

گرماسنجی پویشی تفاضلی

گرماسنجی پویشی تفاضلی نمونه‌های مختلف بررسی شد.

پراش پرتو X

طیف‌های پراش پرتو X برای زوایای پراش ۱۰ تا ۳۳° برای نمونه نیمه‌آرایش یافته و شسته شده با متانول (خام) و همچنین نمونه عمل آوری شده با دکالین در ۷۵°C برداشت شد.

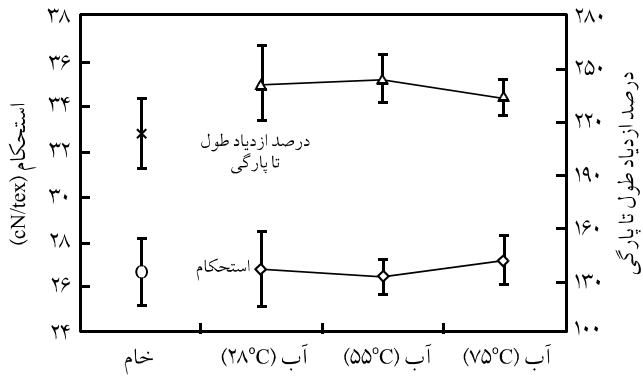
ضریب شکست مضاعف

ضریب شکست مضاعف نمونه‌ها با استفاده از رنگ‌های تداخلی الیاف در میکروسکوپ نور قطبیده و مقایسه آنها با جدول میشل لیوی اندازه‌گیری شد.

جدول ۴- مقایسه ستیغ‌های طیف‌های جذبی زیرقرمز نمونه‌ها با ستیغ‌های شناسایی شده در مراجع (توضیح: اعداد موجی ستیغ‌ها، به صورت عدد و شدت آنها داخل پرانتز با حروف لاتین مشخص شده است).

شناسایی		نتایج تجربی				نوع حرکت
مرجع [۲۳]	مرجع [۲۲]	رسوب	عمل آوری شده با دکالین در دمای ۷۵°C	عمل آوری شده با دکالین در دمای ۵۵°C	شسته شده با متانول (خام)	
عدد موجی، cm^{-1} (شدت)	عدد موجی، cm^{-1} (شدت)	عدد موجی، cm^{-1} (شدت)	عدد موجی، cm^{-1} (شدت)	عدد موجی، cm^{-1} (شدت)	عدد موجی، cm^{-1} (شدت)	
۸۰۹ (w)	۸۰۹ (m)	۸۰۹ (۰/۸۸)	۸۰۹ (۰/۵۹)	۸۰۹ (۰/۵۳)	۸۰۹ (۰/۵۷)	CH ₂ rock, r CM, r cc
۸۴۱ (m)	۸۴۲ (s)	۸۴۱ (۱/۹۵)	۸۴۱ (۱/۵۴)	۸۴۱ (۱/۳۲)	۸۴۱ (۱/۵۵)	CH ₃ rock., r cc
۹۰۰ (w)	۸۹۹ (m)	۸۹۹ (۰/۸۷)	۸۹۹ (۰/۵۳)	۸۹۹ (۰/۵۳)	۸۹۹ (۰/۵۲)	CH ₃ rock., CH ₂ rock., CH Bend.
۹۴۰ (vm)	۹۴۱ (w)	۹۴۱ (۰/۳۶)	۹۴۱ (۰/۲۰)	ندارند		CH ₃ rock., r cc
۹۷۳ (m)	۹۷۳ (s)	۹۷۳ (۲/۳۱)	۹۷۳ (۲/۰۰)	۹۷۳ (۱/۸۰)	۹۷۳ (۲/۲۴)	CH ₃ rock., r cc, r cc
۹۹۸ (m)	۹۹۸ (s)	۹۹۸ (۲/۲۲)	۹۹۸ (۱/۸۰)	۹۹۸ (۱/۵۹)	۹۹۸ (۱/۹۲)	CH ₃ rock., r CM, CH ₂ twist., CH Bend.
ندارند	۱۰۳۴ (m)	ندارند				r CM, CH ₃ rock., CH ₂ twist., CH Bend.
۱۰۴۵ (vm)	۱۰۴۵ (m)	۱۰۴۴ (۰/۴۴)	۱۰۴۴ (۰/۴۰)	۱۰۴۴ (۰/۴۵)	۱۰۴۴ (۰/۵)	r CM, r cc
۱۱۰۱ (vm)	۱۱۰۳ (m)	۱۱۰۳ (۰/۶۲)	۱۱۰۳ (۰/۵۴)	۱۱۰۳ (۰/۵۶)	۱۱۰۳ (۰/۶۸)	CH ₃ rock., r cc
۱۱۵۴ (w)	۱۱۵۵ (m)	ندارند				r CM, CH Bend.
۱۱۶۴ (m)	۱۱۶۸ (s)	۱۱۶۸ (۲/۲۵)	۱۱۶۷ (۱/۹۴)	۱۱۶۷ (۱/۷۳)	۱۱۶۷ (۲/۰۷)	r cc, CH ₃ rock.
۱۲۲۰ (vm)	۱۲۲۰ (w)	۱۲۱۹ (۰/۴۹)	۱۲۱۹ (۰/۳۹)	۱۲۱۹ (۰/۴۷)	۱۲۱۹ (۰/۴۳)	CH ₂ twist., CH Bend., r cc
۱۲۵۵ (w)	۱۲۵۴ (m)	۱۲۵۶ (۰/۸۵)	۱۲۵۶ (۰/۷۹)	۱۲۵۶ (۰/۹۳)	۱۲۵۶ (۰/۸۷)	CH ₂ twist., CH Bend.
۱۲۹۶ (vm)	۱۲۹۶ (w)	ندارند				CH Bend., CH ₂ wag.
۱۳۰۵ (w)	۱۳۰۴ (m)	۱۳۰۴ (۰/۹۷)	۱۳۰۴ (۰/۹۴)	۱۳۰۴ (۰/۹۳)	۱۳۰۴ (۱/۰۴)	CH ₂ wag., CH ₂ twist., CH Bend.
۱۳۲۶ (vm)	۱۳۲۶ (vm)	ندارند				CH Bend.
ندارند	۱۳۳۰ (w)	۱۳۲۹ (۰/۷۳)	۱۳۲۹ (۰/۷۳)	۱۳۳۰ (۰/۷۴)	۱۳۳۰ (۰/۸۵)	CH ₂ wag., CH Bend.
۱۳۵۷ (m)	۱۳۶۰ (m)	۱۳۵۹ (۲/۳۹)	۱۳۵۹ (۱/۹۸)	۱۳۵۹ (۱/۷۹)	۱۳۵۹ (۲/۱۳)	CH ₂ wag., CH ₃ asym., CH Bend.
ندارند	۱۳۶۵ (vm)	ندارند				CH ₃ wag. CH ₃ sym., CH Bend.
۱۳۷۰ (s)	ندارند					CH ₃ sym., CH ₂ wag., CH, Ccb Stretch.
ندارند	۱۳۷۷ (s)	۱۳۷۶ (۴/۹۸)	۱۳۷۷ (۲/۶۰)	۱۳۷۷ (۲/۹۳)	۱۳۷۷ (۵/۳۷)	CH ₃ sym.
ندارند	۱۳۷۸ (m)	ندارند				CH ₃ sym.
۱۴۳۴ (m)	۱۴۳۵ (m)	ندارند				CH ₂ Bend.
ندارند	۱۴۵۴ (s)	۱۴۵۶ (۴/۳۷)	۱۴۵۹ (۴/۲۳)	۱۴۵۶ (۲/۶۸)	۱۴۵۷ (۴/۹۱)	CH ₃ sym.
۱۴۶۰ (s)	۱۴۶۰ (s)	ندارند				CH ₃ asym.
۲۸۴۰ (vs)	ندارد	۲۸۳۸ (۴/۷۰)	۲۸۳۸ (۴/۸۱)	۲۸۳۸ (۴/۲۶)	۲۸۳۸ (۵/۵۵)	CH ₂ Stretch. sym.
۲۸۶۹ (vs)	ندارد	۲۸۶۷ (۴/۶۸)	۲۸۶۸ (۴/۸۷)	۲۸۶۸ (۵/۴۸)	۲۸۷۸ (۴/۲۰)	CH ₂ Stretch. sym.
۲۸۷۷ (vs)	ندارند					CH ₃ Stretch. sym.
۲۹۰۷ (sh)	ندارند					CH Stretch.
۲۹۲۱ (vvs)	ندارند	۲۹۱۹ (۵/۲۹)	۲۹۲۲ (۵/۶۳)	۲۹۲۲ (۴/۷۱)	۲۹۲۳ (۶/۴۹)	CH ₂ Stretch. asym.
۲۹۵۳ (vvs)	ندارد	۲۹۵۰ (۵/۱۸)	ندارند			CH ₃ Stretch. asym.
۲۹۵۶ (vvs)	ندارد	ندارد	۲۹۵۵ (۵/۳۹)	۲۹۵۶ (۴/۶۳)	۲۹۵۷ (۶/۳۶)	CH ₃ Stretch. asym.

asym: نامتقارن، sym: متقارن، v: زیاد، s: قوی، m: متوسط، w: ضعیف، r CM: کششی C-متیل، sh: ستیغ، cc: کششی C-C

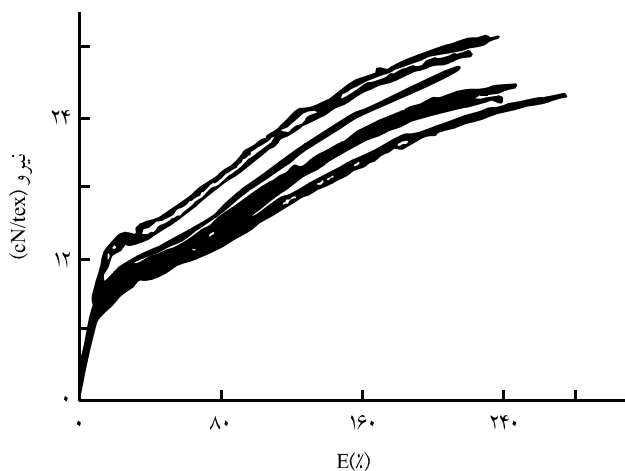


شکل ۳- استحکام و درصد ازدیاد طول تا پارگی نخ نیمه آرایش یافته خام و عمل آوری شده با آب به مدت ۱h در دماهای مختلف.

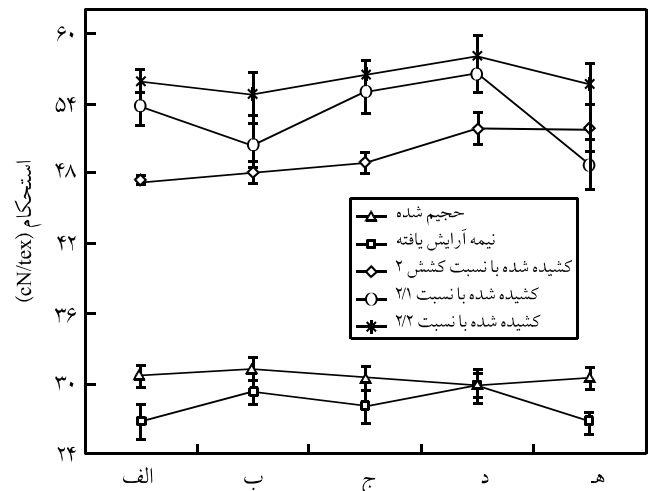
شده برای نخ ها معمول است. به طوری که نتایج آزمایش های گفته شده نیز نشان می دهد حلال دکالین در دماهای ۲۸ و ۵۵°C مانند آب در دماهای ۲۸، ۵۵ و ۷۵°C اثری بر استحکام و ازدیاد طول تا پارگی نمونه ها نداشته است. در دمای ۷۵°C برای نخ نیمه آرایش یافته و کشیده شده با نسبت کشش ۲ کاهش در استحکام ملاحظه می شود.

در شکل ۳ استحکام و درصد ازدیاد طول تا پارگی نخ نیمه آرایش یافته خام و عمل آوری شده با آب به مدت ۱h در دماهای مختلف نشان داده شده است.

شکل های ۴ و ۵ منحنی های تنش - کرنش نمونه نخ نیمه آرایش یافته و عمل آوری شده با آب و دکالین را در دمای ۷۵°C نشان می دهند. منحنی های تنش - کرنش سایر نمونه ها در اثر عمل آوری با آب یا حلال تغییر چندانی را نشان ندادند. منحنی تنش - کرنش نمونه نیمه آرایش



شکل ۴- منحنی های تنش - کرنش نخ نیمه آرایش یافته و عمل آوری شده با آب در دمای ۷۵°C.

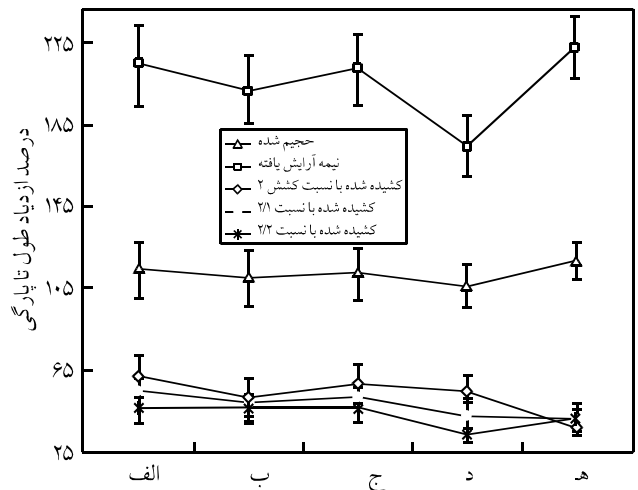


شکل ۱- اثر عملیات مختلف بر استحکام نمونه نخ های پلی پروپیلن.

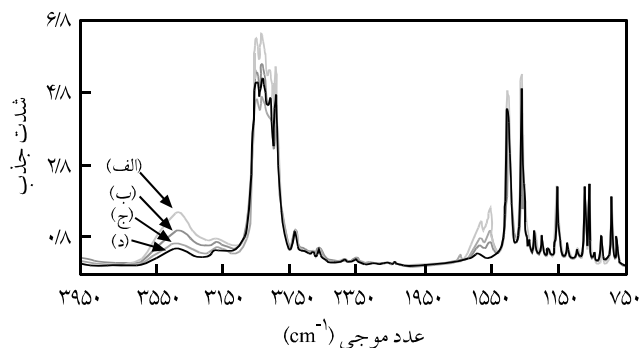
دماهای ۵۵ و ۷۵°C مقداری از پلیمر در حلال حل و خارج شده است.

خواص مکانیکی

برای نخ های مختلف پلی پروپیلن، استحکام متفاوتی از ۱۷/۸ تا ۷۱ cN/tex و ازدیاد طول تا پارگی ۳۰ تا ۱۵۰ درصد بسته به روش تولید گزارش شده است [۲-۴، ۱۰]. مطابق شکل های ۱ و ۲ می توان استنباط کرد که نتایج به دست آمده برای نخ های مورد آزمایش در محدوده گزارش



شکل ۲- اثر عملیات مختلف بر ازدیاد طول تا پارگی نمونه نخ های پلی پروپیلن: (الف) شسته شده با متانول، (ب) عمل آوری شده با دکالین در ۲۸°C و یک روز، (ج) عمل آوری با دکالین در ۵۵°C و ۶۰min، (د) عمل آوری با دکالین در ۵۵°C و ۶۰min و (ه) عمل آوری با دکالین در ۷۵°C و ۶۰min.

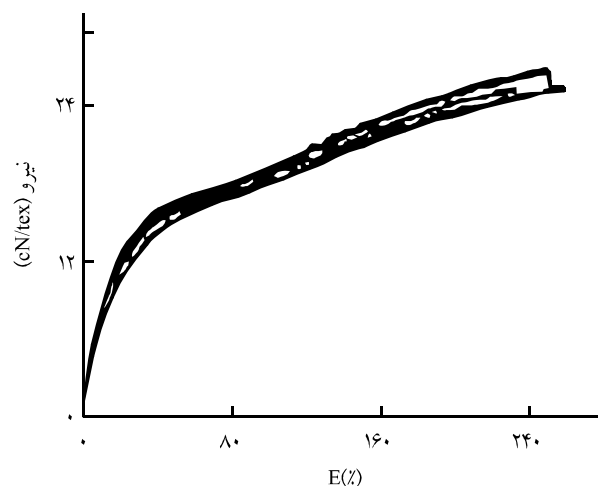


شکل ۶- طیف‌های FTIR نمونه نخ‌های نیمه آرایش یافته خام و عمل آوری شده به روش‌های مختلف: (الف) متانول خام، (ب) دکالین 55°C ، (ج) دکالین 75°C و (د) رسوب.

طیف سنجی زیر قرمز

مطابق شکل ۶ ملاحظه می‌شود که ستیغ‌های ضعیف یا بسیار ضعیف 1034 ، 1330 و 1365 cm^{-1} فقط در مرجع [۲۲] وجود دارند. این اختلاف به حساسیت دستگاه‌ها نسبت داده می‌شوند. ستیغ‌های 1370 ، 1377 ، 1378 و 1454 cm^{-1} که دارای شدت متوسط یا زیاد هستند نیز در دو مرجع [۲۲، ۲۳] با هم توافق ندارند. اما، اعداد موجی این ستیغ‌ها نزدیک به اعداد موجی با شدت زیاد دیگری است که به نظر می‌رسد با هم تلفیق شده‌اند. باید توجه داشت که مرجع [۲۳] فقط ستیغ‌هایی را ذکر کرده است که بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند.

جدول ۴ نیز نشان می‌دهد که ستیغ‌های 1154 ، 1296 ، 1326 و 1434 یا 1435 و 1460 cm^{-1} که در هر دو مرجع شناسایی شدند، در نمونه‌های



شکل ۵- منحنی‌های تنش - کرنش نخ نیمه آرایش یافته و عمل آوری شده با دکالین در دمای 75°C .

یافته که به مدت ۱ h در دکالین 75°C قرار گرفته بود، فقط دارای یک تغییر شیب است. در حالی که در منحنی‌های تنش - کرنش نمونه‌هایی که در آب قرار گرفته بود، دو تغییر شیب ملاحظه می‌شود. شکل‌ها نشان می‌دهند رفتار رشته‌ها در ناحیه تسلیم متفاوت است. برای نشان دادن این اختلاف به طور کمی اقدامی انجام نشد. بنابراین، تجزیه و تحلیل این رفتار باید در آینده مورد توجه قرار گیرد. به نظر می‌رسد که عمل آوری با دکالین در مشخصات نقطه تسلیم نخ‌های نیمه آرایش یافته تغییرات قابل توجهی به وجود آورده است و منحنی تنش - کرنش به منحنی تنش - کرنش نخ‌های پلی پروپیلن سخت و کشسان [۵] نزدیک شده است.

جدول ۵- اعداد موجی و شدت ستیغ‌هایی که در طیف زیر قرمز نمونه‌ها وجود دارد ولی در مراجع [۲۲، ۲۳] مشخص نشده‌اند.

عدد موجی، cm^{-1} (شدت)			
رسوب	عمل آوری شده با دکالین در دمای 75°C	عمل آوری شده با دکالین در دمای 55°C	شسته شده با متانول (خام)
۱۵۶۱(۷۶۷)	۱۵۶۱(۷۰۲)	۱۵۶۱(۰/۶۸)	۱۵۶۱(۷۶۷)
۱۶۱۹(۷۲۵)	۱۶۲۰(۰/۸۰)	۱۶۱۹(۰/۵۶)	۱۶۱۹(۷۲۵)
۱۶۳۶(۰/۳۵)	—	—	—
—	۱۷۴۴(۰/۳۲)	۱۷۴۲(۰/۲۸)	۱۷۴۳(۰/۳۲)
۲۳۶۱(۰/۱۷)	—	۲۳۶۴(۰/۱۵)	۲۳۵۷(۰/۲۱)
—	۲۴۳۰(۰/۱۸)	—	—
۲۵۸۱(۰/۴۵)	۲۵۸۱(۰/۴۵)	۲۵۸۲(۰/۴۴)	۲۵۸۲(۰/۴۴)
۲۶۱۶(۰/۴۰)	۲۶۱۸(۰/۴۴)	۲۶۱۷(۰/۴۲)	—

جدول ۶- نسبت شدت ستیغ‌های ۹۹۸ به 973 cm^{-1} در نمونه‌های مختلف.

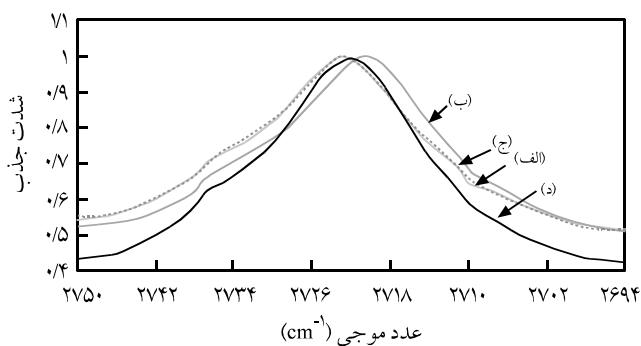
نسبت شدت ستیغ‌های ۹۹۸ به 973 cm^{-1}	نام نمونه‌ها
۰/۸۶	نخ نیمه آرایش یافته و شسته شده با متانول (خام)
۰/۸۸	نخ نیمه آرایش یافته و عمل آوری شده با دکالین در 55°C
۰/۹۲	نخ نیمه آرایش یافته و عمل آوری شده با دکالین در 55°C و کشیده شده
۰/۹	نخ نیمه آرایش یافته و عمل آوری شده با دکالین در 75°C
۰/۹۶	رسوب

ماریپیچی که در جزء بلوری پلی پروپیلن به وجود می‌آید، نسبت داده شده است [۲۴]. این نسبت برای نمونه‌های مختلف محاسبه و در جدول ۶ نشان داده شده‌اند.

تغییر در نسبت شدت ستیغ ۹۹۸ به 973 cm^{-1} در نمونه نخ عمل آوری شده با دکالین به مدت ۱ h در 55°C که با دستگاه اینسترون کشیده شده نیز قابل ملاحظه است.

به طوری که در شکل ۶ ملاحظه می‌شود عمل آوری با حلال موجب اکسایش پلی پروپیلن نشده است. برعکس عمل آوری با دکالین موجب شده که عوامل تخریب شده از نمونه‌ها خارج شوند. تخریب گرمایی و نوری پلی پروپیلن موجب به وجود آمدن محصولات متفاوتی می‌شود [۲۵]. این محصولات حاوی هیدروکسیل‌ها (POOH) و گروه‌های کربونیل (C=O) هستند. برای تعیین مقدار تخریب به وسیله طیف سنجی زیرقرمز از شدت جذب در نواحی مشخصه این گروه‌ها استفاده می‌شود [۲۵، ۲۶].

شکل ۷ طیف FTIR نمونه‌ها را در محدوده 1654 cm^{-1} تا 1850 cm^{-1} نشان می‌دهد. این ناحیه مربوط به گروه‌های کربونیل (C=O) است. ملاحظه می‌شود که نمونه خام حاوی مقدار قابل توجهی گروه‌های کربونیل است.



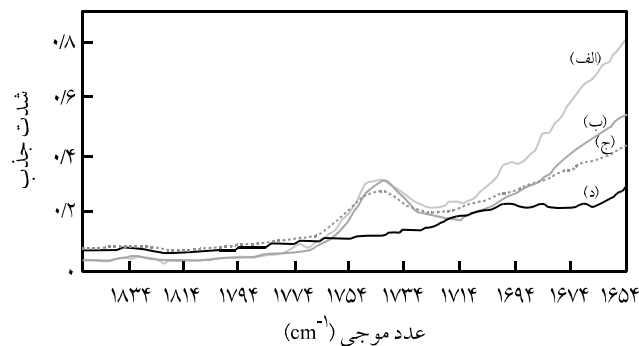
شکل ۸- طیف‌های FTIR در ناحیه 2694 cm^{-1} تا 2750 cm^{-1} برای نمونه‌های نخ نیمه آرایش یافته خام و عمل آوری شده به روش‌های مختلف: (الف) متانول خام، (ب) دکالین 55°C ، (ج) دکالین 75°C و (د) رسوب.

مورد آزمایش وجود ندارند. به نظر می‌رسد که ستیغ‌های 1155 ، 1296 و 1326 cm^{-1} همه بسیار ضعیف و شدت بسیار کمی دارند. عدم وجود آنها در طیف نمونه‌ها را می‌توان نیز به حساسیت دستگاه نسبت داد. ستیغ 1460 cm^{-1} یک ستیغ با شدت زیاد است که در مراجع وجود دارد و در طیف نمونه‌ها موجود نیست. ستیغ 1460 cm^{-1} نزدیک به ستیغ 1454 cm^{-1} است که احتمالاً در طیف‌هایی که اندازه‌گیری شده است، با هم تلفیق شده‌اند.

ستیغ‌های 809 ، 841 یا 842 ، 899 یا 900 ، 998 و 1219 یا 1220 cm^{-1} مربوط به پیوندهای باقاعده شناخته شده‌اند که در پلیمر در حالت مذاب بسیار ضعیف خود را نشان می‌دهند [۲۴]. به طوری که در جدول ۴ نشان داده شده است، عمل آوری با دکالین بر شدت این ستیغ‌ها مؤثر بوده است. به نظر می‌رسد که عمل آوری با دکالین موجب شده است که توالی ماریپیچی‌ها در نواحی بی‌نظم تغییر کند.

ستیغ‌های دیگری در نمونه‌های مورد آزمایش وجود دارند که در مراجع [۲۲، ۲۳] مشخص نشده است. این ستیغ‌ها در جدول ۵ خلاصه شده‌اند.

نسبت شدت ستیغ‌های ۹۹۸ به 973 cm^{-1} در پلی پروپیلن به ساختار



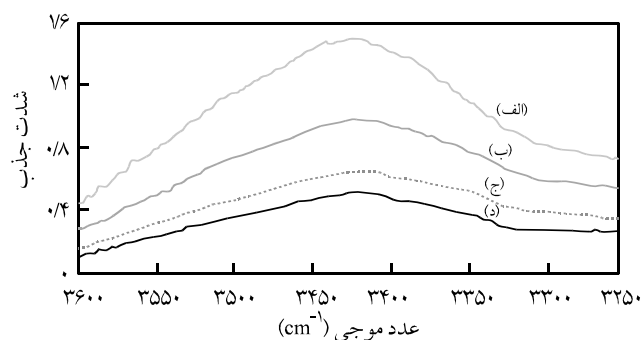
شکل ۷- طیف‌های FTIR در ناحیه 1654 cm^{-1} تا 1850 cm^{-1} برای نمونه‌های نیمه آرایش یافته خام و عمل آوری شده به روش‌های مختلف: (الف) متانول خام، (ب) دکالین 55°C ، (ج) دکالین 75°C و (د) رسوب.

جدول ۷- شاخص‌های گروه‌های POOH و C=O در نمونه‌های چند رشته‌ای نیمه آرایش یافته.

شاخص C=O	شاخص POOH	نمونه‌ها
۱۹/۹۲	۷/۵۶	شسته شده با متانول
۱۰/۵۵	۰/۹۲	عمل آوری شده با دکالین ۵۵°C
۸/۸۴	۰/۷۵	عمل آوری شده با دکالین ۷۵°C
۵/۴۲	۰/۲۵	رسوب

گرماسنجی پویایی تفاضلی

دمای ذوب الیاف پلی پروپیلن در محدوده ۱۶۵ تا ۱۷۵°C در مراجع مختلف گزارش شده است [۳-۱]. مطابق نتایج جدول ۸ و شکل‌های ۱۰ تا ۱۲ ملاحظه می‌شود که تمام نمونه‌ها دمای ذوب بین ۱۶۲ تا ۱۶۹°C را نشان می‌دهند که با مقادیر ذکر شده در مراجع تفاوت چندانی ندارند. برای محاسبه درصد بلورینگی با استفاده از گرمای نهان ذوب باید توجه داشت که این مقدار تحت تأثیر عوامل مختلفی مانند سرعت گرمادهی و دما قرار می‌گیرد. تمام نمونه‌های خام عمل آوری شده غیر از نمونه نیمه آرایش یافته، درصد بلورینگی حدود ۵۱ تا ۵۷ درصد دارند. نمونه نیمه آرایش یافته قبل از آن که تحت تأثیر عملیات کششی و گرمایی قرار گیرد، درصد بلورینگی بیشتری را نشان می‌دهد. بیشتر بودن بلورینگی می‌تواند در اثر تبلور مجدد هنگام گرم شدن در زمان اندازه‌گیری یا در اثر ساختار بلوری متفاوت هنگام شکل گرفتن الیاف موقع ریسندگی باشد. ممکن است نمونه نیمه آرایش یافته خام (شسته شده با متانول) مولکول‌های آزاد زیادتری نسبت به سایر نمونه‌های داشته باشد که هنگام گرم کردن (در موقع اندازه‌گیری) متبلور می‌شوند و در نتیجه در دمای ذوب، دمای نهان ذوب بیشتری را نشان می‌دهند و درصد بلورینگی آن بیشتر از سایر نمونه‌هاست. وجود دو ستیغ در نمودار گرمایی نمونه نیمه آرایش یافته، موضوع تبلور مجدد را تأیید



شکل ۹- طیف‌های FTIR در ناحیه $3600-3250\text{ cm}^{-1}$ برای نمونه‌های نیمه آرایش یافته خام و عمل آوری شده به روش‌های مختلف: (الف) شسته شده با متانول، (ب) دکالین ۵۵°C، (ج) دکالین ۷۵°C و (د) رسوب.

ناحیه بین 2694 cm^{-1} تا 2750 cm^{-1} که مرکزیت آن در 2720 cm^{-1} است در اثر تخریب، تغییری نشان نمی‌دهد [۲۵]. شکل ۸ طیف جذبی نمونه‌ها را در محدوده 2694 cm^{-1} تا 2750 cm^{-1} نشان می‌دهد که تفاوت چندانی بین نمونه‌ها ملاحظه نمی‌شود. شدت جذب در این ناحیه می‌تواند به عنوان مرجع مورد استفاده قرار گیرد.

شکل ۹ طیف FTIR نمونه‌ها را در محدوده 3600 cm^{-1} تا 3250 cm^{-1} نشان می‌دهد که مربوط به POOH است، ملاحظه می‌شود که گروه‌های کربوکسیل نیز در نمونه‌های عمل آوری شده با حلال کمتر از نمونه خام است.

شاخص کربونیل (C=O) به شکل مساحت ستیغ‌های محدوده 1654 cm^{-1} تا 1850 cm^{-1} به مساحت ناحیه 2694 cm^{-1} تا 2750 cm^{-1} و شاخص کربوکسیل (POOH) به شکل نسبت مساحت ناحیه 3250 cm^{-1} تا 3600 cm^{-1} به مساحت ناحیه ستیغ‌های محدوده 2694 cm^{-1} تا 2750 cm^{-1} در جدول ۷ نشان داده شده است.

به طوری که جدول ۷ نشان می‌دهد، عمل آوری نخ‌ها با حلال دکالین موجب خروج محصولات حاصل از تخریب نوری و گرمایی شده است.

جدول ۸- دمای ذوب و درصد بلورینگی (آزمایش DSC) نمونه‌های مختلف.

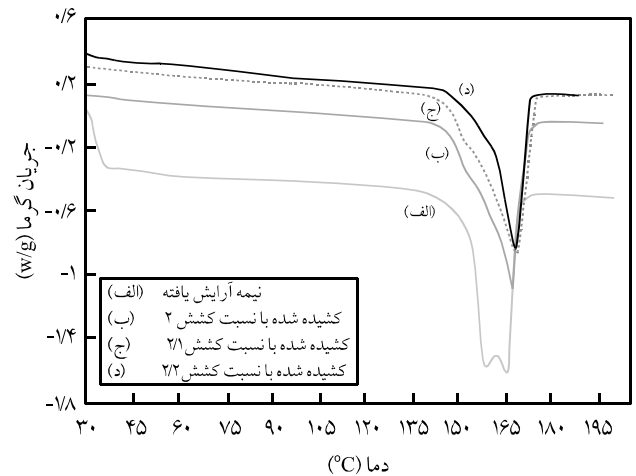
رسوب پس از انحلال در دکالین در ۹۵°C		عمل آوری شده با دکالین در ۷۵°C		شسته شده با متانول		انواع نمونه نخ‌ها
X (%)	دمای ذوب (°C)	X (%)	دمای ذوب (°C)	X (%)	دمای ذوب (°C)	
۶۴	۱۶۴/۲	۵۴	۱۶۵/۵	۵۳	۱۶۴/۳	حجیم شده (BCF)
۶۶	۱۶۳/۷	۴۹	۱۶۰/۰	۶۱	۱۶۳/۵	نیمه آرایش یافته (POY)
۶۴	۱۶۳/۵	۵۶	۱۶۸/۹	۵۷	۱۶۴/۰	کشیده شده با نسبت کشش ۲
۶۴	۱۶۲/۶	۵۴	۱۶۹/۱	۵۴	۱۶۲/۵	کشیده شده با نسبت کشش ۲/۱
۶۵	۱۶۳/۵	۵۷	۱۶۹/۱	۵۱	۱۶۳/۴	کشیده شده با نسبت کشش ۲/۲ (FOY)

دارای دمای ذوب و درصد بلورینگی یکسان هستند. هنگام تبلور همگی دارای شرایط یکسان بوده و یک فاز پایدار مشخص تشکیل شده است. نمونه‌هایی که در شرایط متفاوت شکل گرفته‌اند یا تحت تاثیر عوامل مختلفی قرار گرفته‌اند رفتار گرمایی متفاوتی نشان داده‌اند، مانند آنچه که در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ آمده است.

پراش پرتو X

شکل ۱۳ طیف‌های پراش پرتو X برای زوایای پراش 10° تا 33° برای نمونه نیمه‌آرایش‌یافته و شسته شده با متانول (خام) و همچنین نمونه عمل‌آوری شده با دکالین در 75°C را نشان می‌دهد. سه ستیغ اولیه در زوایای پراش $2\theta = 14.2^\circ$ ، 17.1° و 17.6° است که به انعکاس صفحات (۱۱۰)، (۰۴۰) و (۱۳۰) مربوط است. ستیغ مشهود بعدی در $2\theta = 27.9^\circ$ مربوط به صفحات (۱۳۱) و (۰۴۱) است. دو ستیغ نسبتاً ضعیف بعدی در $2\theta = 25.6^\circ$ و 28.6° مربوط به صفحات (۰۶۰) و (۲۲۰) است. این طیف مطابق با پلی‌پروپیلن بلوری به شکل تک شیب آلفا با مشخصات سل واحد $a = 6.65 \text{ \AA}$ ، $b = 20.96 \text{ \AA}$ ، $c = 6.5 \text{ \AA}$ و $\beta = 99.3^\circ$ است [۲۷].

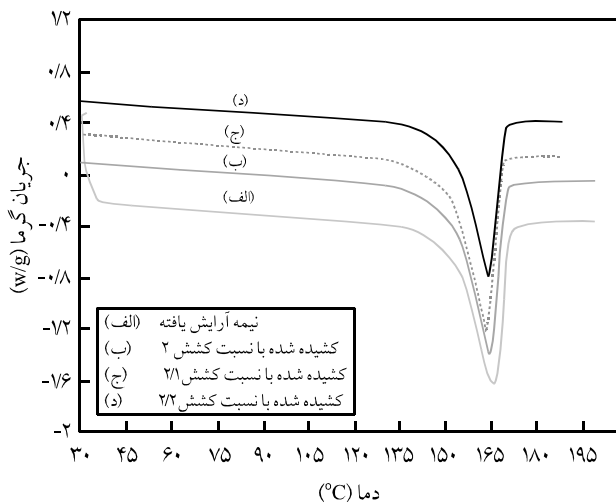
در نمونه شسته شده با متانول (شکل ۱۳) ستیغ مربوط به صفحات (۱۳۱) و (۰۴۱) در $2\theta = 27.9^\circ$ وجود ندارد. در حالی که در نمونه عمل‌آوری شده با دکالین به طور بارزی دیده می‌شود (شکل ۱۳). این تغییر نتایج حاصل از گرماسنجی پویایی تفاضلی را تأیید می‌کند که دکالین موجب تبلوری جدید در نمونه نیمه‌آرایش‌یافته شده است. درصد بلورینگی مشابه با روشی که ویدینگر و هرمن [۲۸] پیشنهاد کرده‌اند، معین شد. درصد بلورینگی حدود ۴۵ درصد برای هر نمونه بود



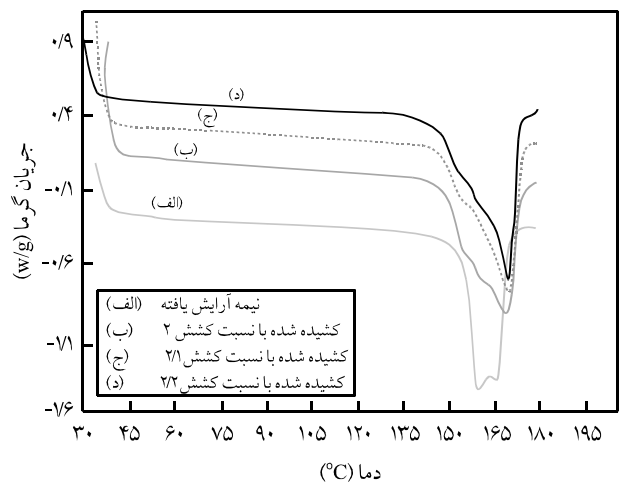
شکل ۱۰- نمودار DSC برای نمونه‌های مختلف پس از شستشو با متانول.

می‌کند. به نظر می‌رسد که مولکول‌هایی که در ناحیه بلوری نبوده‌اند، شکل متفاوتی از تبلور را به وجود می‌آورند.

شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نمودارهای رفتار گرمایی نمونه‌های نخ‌ها را قبل از عمل‌آوری با دکالین و بعد از عمل‌آوری با دکالین در 75°C نشان می‌دهند. در اثر حلال تغییرات قابل ملاحظه‌ای در ستیغ‌های گرماگیر نمونه‌ها ملاحظه نمی‌شود. تغییرات جزئی می‌تواند در اثر به وجود آمدن بلورهایی با ساختار متفاوت یا ذوب شدن بلورهایی با ساختار متفاوت باشد که موجب تغییر جزئی رفتار گرمایی نمونه‌ها شده است. شکل ۱۲ نمودارهای رفتار گرمایی بلورهای رسوب داده شده از انواع نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رفت تمام این نمونه‌ها



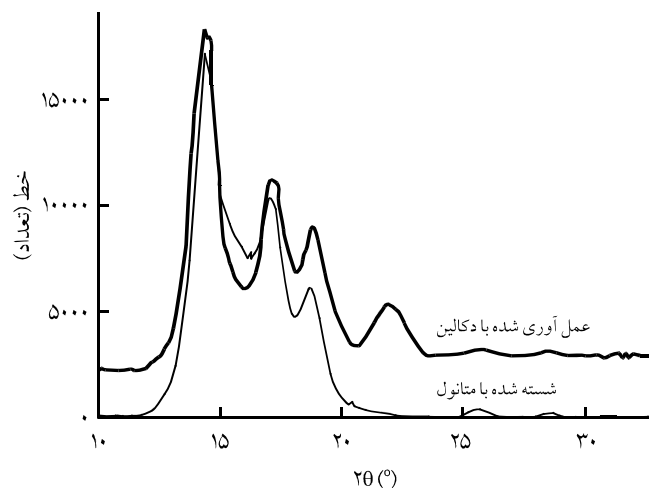
شکل ۱۲- نمودار DSC بلورهای رسوب داده شده برای نمونه‌های مختلف پس از انحلال در دکالین در دمای 95°C .



شکل ۱۱- نمودار DSC برای نمونه‌های مختلف پس از عمل‌آوری با دکالین در دمای 75°C .

جدول ۹- ابعاد بلورچه‌ها در رشته‌های خام و عمل‌آوری شده با دکالین.

اندازه بلورها (Å)		صفحات	زاویه پراش (2θ)
نمونه عمل‌آوری شده با دکالین	نمونه خام		
۱۱۴/۳۲	۱۱۴/۳۲	(۰۱۱)	۱۴/۲
۱۳۳/۸۴	۱۳۳/۸۴	(۰۴۰)	۱۷/۱
۱۴۶/۳۱	۱۴۶/۳۱	(۱۳۰)	۱۸/۶
۱۳۴/۸۱	۰	(۰۴۱) و (۱۳۱)	۲۷/۹
۱۸۰/۹۷	۱۸۰/۹۷	(۲۲۰) و (۰۶۰)	۲۵/۶
۲۰۴/۸۸	۲۰۴/۸۸	(۲۲۰) و (۰۶۰)	۲۸/۶



شکل ۱۳- طیف پراش پرتو X نخ نیمه آرایش یافته شسته شده با متانول و عمل‌آوری شده با دکالین در دمای ۷۵°C.

ضریب شکست مضاعف

برای پلی‌پروپیلن به شکل الیاف مقادیر متفاوت ضریب شکست مضاعف گزارش شده است. ضریب شکست برای رشته کشیده شده قبل از تثبیت گرمایی ۰/۳۱ و بعد از تثبیت گرمایی زیر کشش در دمای ۱۵۰°C، ۰/۲۹ گزارش شده است.

برای رشته‌های پلی‌پروپیلن که با سرعت ۳۵۰۰ m/min تولید شده بودند، ضریب شکست مضاعف ۰/۲۱ و بسته به نسبت کشش اعمال شده به ۰/۳۱ می‌رسد [۲۰]. مانند آن چه که برای الیاف مصنوعی معمول است، افزایش نسبت کشش در فرایند کشش همراه با افزایش ضریب شکست مضاعف است [۲،۳]. بنابراین، نتایج اندازه‌گیری شده در این پژوهش (بین ۰/۱۹ تا ۰/۳۳) دور از انتظار نیست (جدول ۱۰).

از مقایسه نمونه‌های نیمه آرایش یافته و کشیده شده، اثر کشش مشخص می‌شود. کشش باعث افزایش آرایش مولکولی و در نتیجه افزایش ضریب شکست مضاعف شده است.

این موضوع را می‌توان در نمونه‌های عمل‌آوری شده با دکالین نیز ملاحظه کرد. اما، آن چه حائز اهمیت است، این که حلال دکالین علاوه بر خارج کردن مقدار جزئی مواد، موجب تغییر در ساختار الیاف نیز شده

و تفاوت قابل توجهی بین دو نمونه ملاحظه نشد. به نظر می‌رسد که جدا کردن شدت مربوط به بخش بلوری و بی‌نظم برای پلی‌پروپیلن که اختلاف کمی در مقدار بلورینگی دارند به طریق ساده معمولی امکان‌پذیر نباشد.

ابعاد بخش‌های بلوری در جهت‌های مختلف با استفاده از طیف پراش پرتو X و با استفاده از معادله شرر [۲۷] محاسبه شد:

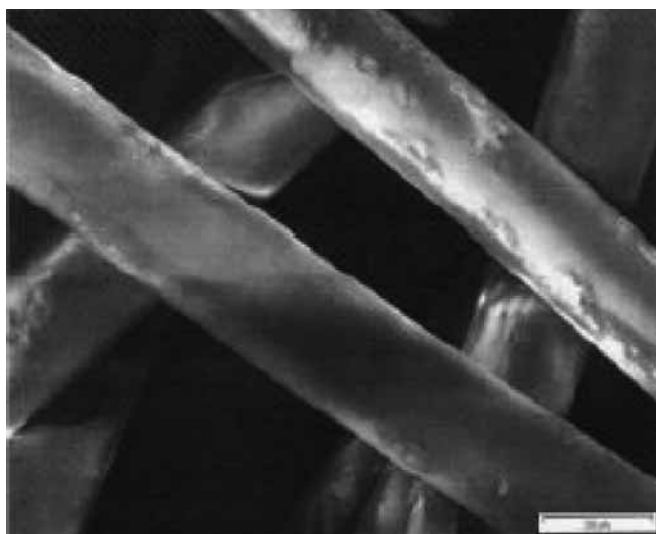
$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در این معادله L ابعاد بلورچه، λ طول موج پرتو، β عرض ستیغ در نیمه ارتفاع و θ زاویه پراش است.

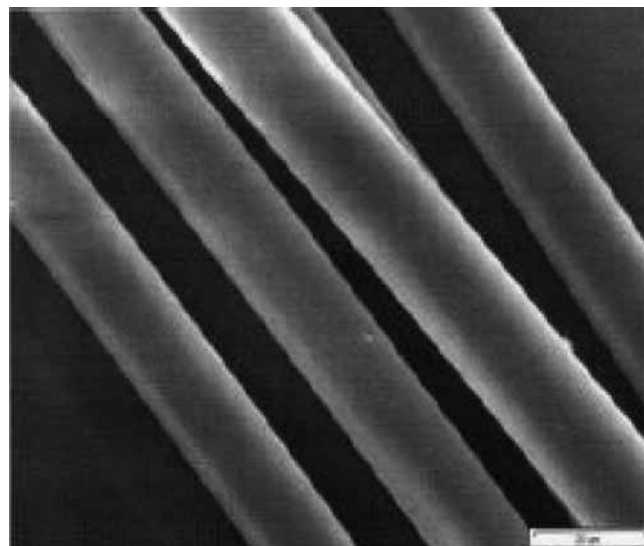
نتایج حاصل در جدول ۹ نشان می‌دهد که عمل‌آوری با دکالین موجب تغییر ابعاد بلوری فقط در امتداد عمود بر صفحات (۱۳۱) و (۰۴۱) شده است و اندازه بلورها در جهت دیگر بدون تغییر مانده است.

جدول ۱۰- ضریب شکست مضاعف نمونه‌های چند رشته‌ای.

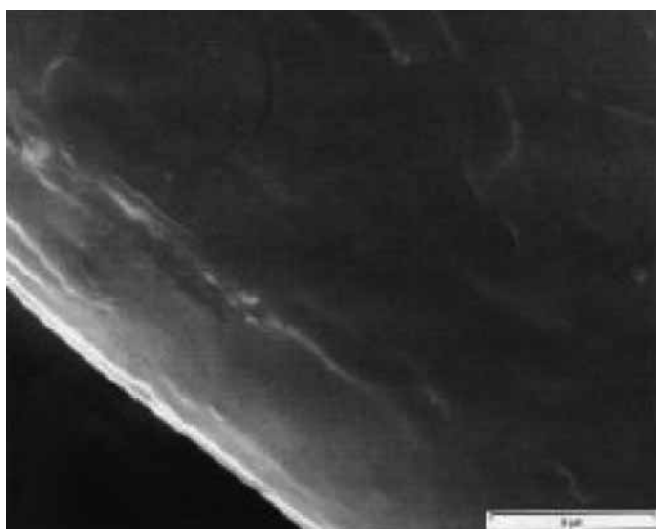
ضریب شکست مضاعف				انواع نمونه نخ‌ها
عمل‌آوری شده با دکالین (۷۵°C)	عمل‌آوری شده با دکالین (۵۵°C)	عمل‌آوری شده با دکالین (۲۵°C)	شسته شده با متانول	
۰/۲۴	۰/۲۴	۰/۲۰	۰/۱۹	نیمه آرایش یافته (POY)
۰/۳۲	۰/۳۱	۰/۲۵	۰/۲۶	کشیده شده با نسبت کشش ۲
۰/۳۳	۰/۳۱	۰/۲۷	۰/۲۶	کشیده شده با نسبت کشش ۲/۱
۰/۳۳	۰/۳۲	۰/۲۷	۰/۲۶	کشیده شده با نسبت کشش ۲/۲ (FOY)



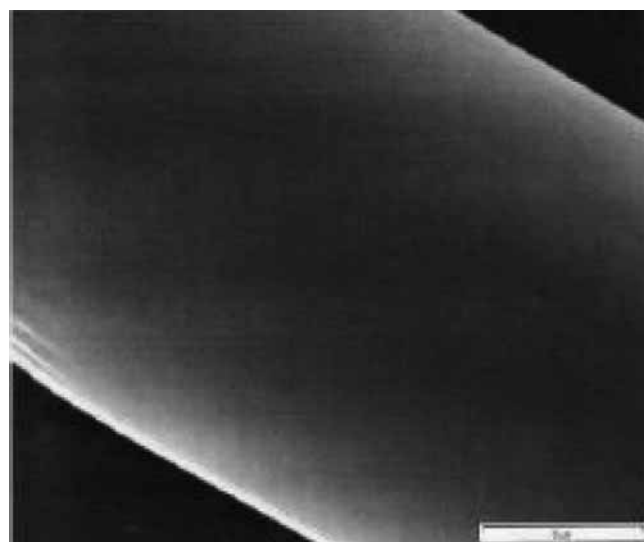
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۱۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) نخ نیمه آرایش یافته و عمل آوری شده با: (الف) آب و (ب) دکالین با بزرگ نمایی ۱۰۰۰ و (ج) آب و (د) دکالین با بزرگ نمایی ۶۰۰۰.

میکروسکوپی

با مشاهده سطوح الیاف با میکروسکوپ الکترونی می توان گفت اگرچه عمل آوری با دکالین موجب کاهش وزن حدود ۳ درصد شده است، اما هیچ نوع برجستگی یا خلل و فرج قابل ملاحظه‌ای روی سطح الیاف مشاهده نشد. شکل ۱۴ (الف، ب، ج و د) تصاویری از سطوح الیاف مختلف را نشان می‌دهد. چنانچه تغییراتی در ساختار میکروسکوپی الیاف به وجود آمده باشد کوچکتر از قدرت تفکیک میکروسکوپ (۲۰۰ nm) بوده است.

است. ناخالصی‌های خارج شده در اثر دکالین می‌تواند پلی پروپیلن با وزن مولکولی کم یا بی‌قاعده یا مواد باقی مانده در فرایندهای تولید پلیمر باشد.

عمل آوری با دکالین در دمای 75°C موجب افزایش حدود ۲۶ درصد در ضریب شکست مضاعف نمونه نیمه آرایش یافته و حدود ۲۷ درصد افزایش در ضریب شکست مضاعف نمونه کشیده شده است. این افزایش ضریب شکست می‌تواند در اثر افزایش آرایش مولکولی در نواحی بی‌نظم یا افزایش آرایش بلوری باشد.

نتیجه گیری

می دهد که حلال در پلی پروپیلن تغییراتی به وجود می آورد. باید بتوان در راستای به وجود آوردن ساختار و خواص مناسب از آن سود جست. در مقدمه تصویری از ساختار الیاف شرح داده شد، با در نظر گرفتن آن ساختار که نتیجه مطالعاتی بسیار طولانی است [۶-۸]، اثر حلال را می توان به بخش کوچکی از این ساختار محدود دانست.

در دمای کم حلالی مانند دکالین فقط به نواحی بین ورقه‌ها و بین ریزلیفچه‌ها نفوذ می کند. مناطق بی نظم خمیری شده و زنجیرها می توانند روی هم بلغزند و تبلور را کامل کنند. در نمونه کشیده شده ریزلیفچه‌ها کامل تر و آن چنان کنار هم قرار گرفته اند که حلال نمی تواند تغییرات قابل توجهی در آنها ایجاد کند. در نمونه نیمه آرایش یافته حلال موجب جابه جایی مولکول‌ها و بلورها شده و شکل منحنی تنش - کرنش را در ناحیه تسلیم تغییر داده است. اما، چون در دمای کم حلال فقط ناخالصی‌ها و مولکول‌های با وزن مولکولی کم را خارج می کند، اثر چشمگیری بر استحکام و ازدیاد طول تا پارگی نگذاشته است.

تشکر و قدردانی

بی شک پژوهش‌های تجربی بدون کمک و یاری از متخصصانی که با دقت و حوصله‌ای قابل تحسین از دستگاه‌ها نگهداری و به انجام اندازه‌گیری‌ها می پردازند، امکان پذیر نیست. مؤلفان لازم می دانند از زحمات سرکار خانم مهندس مریم رجیبان که طیف‌های زیرقرمز و نمودارهای گرماسنجی پویشی تفاضلی را تهیه کردند و نیز سرکار خانم لیلا تولمی که اندازه‌گیری پراش پرتو X را انجام دادند، تشکر و قدردانی کنند، چه بدون کمک و یاری آنها این پژوهش امکان پذیر نبود. کمک‌های قطب علمی هویت‌یابی‌های نوین در مهندسی نساجی نیز قابل تقدیر است.

مراجع

- Haghighat Kish M., *Polypropylene*, Iran Polymer Society, Tehran, 2006.
- Ahmed M., *Polypropylene Fibers Science and Technology*, Elsevier Scientific, New York, 1982.
- Sen K., *Manufactured Fibre Technology*, Gupta V.B. and Kothari V.K. (Eds.), Chapman & Hall, London, 457-479, 1997.
- Wishman and Hagler, *Handbook of Fiber Science and Technology, Fiber Chemistry*, Lewin M. and Pearce Eli M. (Eds.), New York, 4, 477-502, 1983.
- Ren W., Hard Elastic Polypropylene-Nature, Internal Friction and Surface Energy, *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 943-955, 1992.
- Samuels R.J., *Structured Polymer Properties*, John Wiley, New York, USA, 114-210, 1974.
- Peterlin A., Morphology and Properties of Crystalline Polymers with Fiber Structure, *Text. Res. J.*, **42**, 20-30, 1972.
- Hautojarvi J. and Niemi H., Surface Morphologies of Polypropylene Fibers Studied by Atomic Force Microscopy, *Text. Res. J.*, **70**, 820-827, 2000.

9. Valko, E.I. and Shawali A.S., Absorption of Organic Liquids by Polypropylene, *ACS Symposium on Interactions of Fiber Systems with Organic Liquids*, Chicago, Illinois, September 14, 1970.
10. Wigmann H.D. and Ribnick A.S., Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers, Part IV: Effects of Solvents on the Mechanical Properties of Various Textile Yarns, *Text. Res. J.*, **44**, 165-173, 1974.
11. Uzomah T.C. and Ugbolue S.C.O., Strength Properties of Solvent Vapour-Treated Pre-Tensioned Polypropylene Films, Part I: Halo Hydrocarbon Solvents, *J. Mater. Sci.*, **34**, 1839-1845, 1999.
12. Uzomah T.C. and Ugbolue S.C.O., Strength Properties of Solvent Vapour-Treated Pre-Tensioned Polypropylene Films, Part II: Aromatic Solvent Vapours, *J. Mater. Sci.*, **34**, 4057-4064, 1999.
13. Gorrasi G., Guadagno L. and Vittoria V., Solvent Induced Polymorphism of Quenched Syndiotactic Polypropylene in Different Liquids, *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 469-475, 2003.
14. Vittoria V. and Riva F., Solvent-Induced Crystallization of Quenched Isotactic Polypropylene in Different Liquids, *Macromolecules*, **19**, 1975-1979, 1986.
15. Standard Test Method for Determination of Xylene Solubles in Propylene Plastics, Annual Book of ASTM Standard, **512**, D5492-94, 1994.
16. Bozdogan A.E., A Method for Determination of Thermodynamic and Solubility Parameters of Polymers from Temperature and Molecular Weight Dependence of Intrinsic Viscosity, *Polymer*, **45**, 6415-6424, 2004.
17. Cornelia V., *Handbook of Polyolefins*, 2nd ed., CRC, New York, Basel, 410, 2000.
18. Hansen E.W., Redoford K. and Karger-Kocsis J., *Testing Standards in Polypropylene an A-Z Reference*, Kluwer Academic, London, 213, 1999.
19. Wunderlich B., *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer, New York, 2005.
20. Haghghat Kish M., Shoushtari S.A. and Kazemi S., Effect of Cold-Drawing and Heat-Setting on the Structure and Properties of Medium Speed Spun Polypropylene Filaments, *Iran. Polym. J.*, **9**, 239-248, 2000.
21. Gupta V.B. and Kothari V.K., *Manufactured Fibre Technology*, Chapman & Hall, London, 162, 1997.
22. Miyazawa T., Theory of Normal Vibrations of Helical Polymers and Vibrational Assignment of the Infrared Spectra of Isotactic Polypropylene, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.*, **7**, 59-84, 1964.
23. Hansen E.W., Redoford K. and Karger-Kocsis J., *Infrared and Raman Spectroscopy of Polypropylene in Polypropylene an A-Z Reference*, Kluwer Academic, London, 322, 1999.
24. Hanna L.A., Hendra P.J., Maddams W., Willis H.A., Zichy V. and Gudby M.E.A., Vibrational Spectroscopic Study of Structural Changes in Isotactic Polypropylene Below the Melting Point, *Polymer*, **29**, 1843-1847, 1988.
25. McKellar J.F. and Allen N.S., *Photochemistry of Man-Made Polymers*, Applied Science, London, 32-74, 1979.
26. Aslanzadeh S. and Haghghat Kish M., Photodegradation of Polypropylene Thermal Bonded Non-Woven Fabric, *Polym. Degrad. Stab.*, **90**, 461-470, 2005.
27. Alexander L.E., *X Ray Diffraction Methods in Polymer Science*, John Wiley and Sons, New York, 280-356, 1969.
28. Weidenger A. and Hermans P.H., On the Determination of the Crystalline Fraction of Isotactic Polypropylene from X-Ray Diffraction, *Makromol. Chem.*, **50**, 98-115, 1966.
29. Haghghat Kish M. and Moeini T., Chemical Setting of Nylon 6 Multifilament Yarns in Twist and Knit-de-Knit Texturing, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, **4**, 198-208, 1995.