

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

POLY PET fiber samples were uniaxially drawn below the glass transition temperature (T_g) 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 CO_2 under tension and tension-free conditions to induce morphological changes in their structures. The evolution of micro-structural changes under exposure to supercritical CO_2 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 CO_2 led to the absorption of CO_2 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_2 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 CO_2 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.

Keywords:

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

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: s.baseri@tx.iut.ac.ir

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

سمیه باصری^{۱*}، محمد کریمی^۲، محمد مرشد^۱

۱- اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده نساجی، کدپستی ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده نساجی، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

دریافت: ۹۱/۱۰/۱۹، پذیرش: ۹۲/۶/۶

چکیده

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 دی‌اکسید 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 نتایج آزمون‌های مختلف مشاهده شد. مقایسه نتایج حاصل از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه 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 بی‌شکل و در نتیجه آن مقدار ساختار میانی در نمونه‌ها می‌شود. همچنین نتایج آزمون‌ها نشان داد، با قراردادن نمونه‌ها در معرض سیال ابربحرانی کربن دی‌اکسید، سیال 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 بی‌شکل مترکم‌تری 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 میان‌شکلی در آنها می‌شود.

واژه‌های کلیدی

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

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

هر سیالی که در دما و فشاری بیش از دما و فشار بحرانی خود باشد، سیال ابربحرانی شناخته می‌شود. منظور از دمای بحرانی بیشترین دمایی است که یک گاز را می‌توان تنها با اعمال فشار به مایع تبدیل کرد. منظور از فشار بحرانی نیز بیشترین فشاری است که می‌توان یک مایع را با افزایش دما به گاز تبدیل کرد. بالاتر از نقطه بحرانی، با تراکم یا انبساط، مایع یا بخار تشکیل نمی‌شود و فقط یک فاز وجود دارد که به آن سیال ابربحرانی گفته می‌شود [۱].

در میان سیالات ابر بحرانی کربن دی‌اکسید ابربحرانی خواص جالبی برای اصلاح و فراورش پلیمرها دارد. از جمله این خواص می‌توان به تجزیه، استخراج و جزء به جزء کردن پلیمر، محیطی برای غوطه‌وری و سنتز پلیمر، کاهش دمای انتقال شیشه‌ای و نرم کردن 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 [۲-۵]. این سیالات نسبت به حلال‌های آلی متداول دارای مزیت‌های زیادی هستند. انحلال‌پذیری 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 کمک این حلال، تنظیم‌شدنی است. همچنین، سیالات ابربحرانی به‌ویژه کربن دی‌اکسید، 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. پژوهشگران 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].

به‌طور کلی می‌توان گفت، خواص بسیار عالی سیالات ابربحرانی از قبیل گرانیروی کم، چگالی زیاد و نیز نفوذپذیری 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 سال‌های اخیر مطالعات فراوانی در این زمینه انجام شده است. از جمله کاربردهای سیال ابربحرانی در صنعت نساجی و به‌ویژه الیاف پلی‌استر می‌توان به استفاده از آن در رنگرزی [۸-۱۰]، نفوذ انواع ترکیبات آلی فلزی به درون الیاف پلی‌استر [۱۱] و تشکیل اسفنج در منسوجات پلی‌استر [۱۲] اشاره کرد.

پلی(اتیلن ترفتالات) پلیمری نیمه‌بلوری است که مصارف متعددی دارد و از نظر مقدار مصرف به عنوان مهم‌ترین الیاف مصنوعی شناخته می‌شود. به‌خوبی مشخص شده است که شکل‌شناسی پلیمرهای نیمه‌بلوری، به تاریخچه گرمایی آنها بستگی دارد و پژوهش‌های 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 بی‌شکل پلیمر و به همراه آن سازمان‌دهی مجدد زنجیرهای پلیمری به کمترین سطح انرژی (صورت‌بندی کاملاً ترانس) است. مولکول‌های کربن دی‌اکسید حل‌شده در الیاف، با گروه‌های قطبی در مناطق بی‌شکل پیوند برقرار می‌کند، آنها مشابه با مولکول‌های روان‌کننده عمل می‌کنند و منجر به افزایش تحرک زنجیرها و قطعه‌های مولکولی می‌شوند [۵]. مسلماً درک صحیح از تغییرات ایجاد شده در ریزساختار الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) عمل‌آوری شده با کربن دی‌اکسید ابربحرانی، می‌تواند 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 می‌شود. مدل کلاسیک دوفازی شامل فازهای بلوری و بی‌شکل، اساساً قابلیت توجه دقیق ارتباط بین ساختار و خواص را ندارد. فاز سومی که توسط پژوهشگران معرفی شده و تاکنون جنبه‌های زیادی از آن شناسایی شده است، توصیف رفتار مواد پلیمری به‌ویژه الیاف را واضح‌تر کرده است. این فاز میانی (mesophase) (فاز سوم)، از نظر ترمودینامیکی نیمه‌پایدار است و در حالت تحریک، به بخش‌های بلوری یا بی‌شکل تبدیل می‌شود [۲۱].

برای توصیف فاز سوم پلیمرهای نیمه‌بلوری از عبارات مختلفی استفاده شده است که از جمله آنها می‌توان به شبه‌بلوری و میان‌شکلی با نظم نماتیک و اسمکتیک اشاره کرد [۲۲-۲۵]. مقدار و جزئیات ساختاری فاز میانی بستگی به تاریخچه مکانیکی و گرمایی الیاف دارد و به‌نظر می‌رسد، خواص مکانیکی الیاف، بیشتر تحت تأثیر فاز میانی قرار دارد تا نواحی بلوری یا کاملاً بی‌شکل [۲۳، ۲۴]. پژوهشگران مختلف جزئیات ساختاری فاز میانی را به‌ویژه در محصولات کشیده شده مانند الیاف و فیلم‌های پلی(اتیلن ترفتالات) در زیر دمای انتقال شیشه‌ای گزارش کرده‌اند [۲۶-۳۱]. در میان این مطالعات، همه پژوهشگران توافق نظر دارند که با کشش نمونه‌های پلی(اتیلن ترفتالات) در دمای کمتر از دمای انتقال

با استفاده از روش‌هایی چون گرماسنجی پویشی تفاضلی، طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری، اندازه‌گیری ضریب شکست مضاعف و بررسی خواص مکانیکی انجام شد.

ساختار میانی نقش بسیار مهمی را در شکل‌گیری 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 می‌شوند و تغییرات ایجاد شده در آنها بر اثر عمل کردن الیاف با سیال ابربحرانی، حائز اهمیت است. به‌طور خلاصه می‌توان گفت، نکات برجسته‌ای که تا به حال به آنها اشاره نشده است و در این پژوهش مطالعه شدند، عبارت‌اند 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 انتقال ساختاری به‌ویژه ساختار میانی نمونه‌های در معرض سیال ابربحرانی،

۳- همان‌طور که اشاره شد، ساختارهای میانی در الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) که زیر کشش سرد قرار گرفتند، به‌شدت نسبت به بارگذاری‌های مکانیکی و گرمایی حساس‌اند و بر اثر این بارگذاری‌ها، فرایندهایی از قبیل تبلور و استراحت مولکولی در آنها مشاهده می‌شود. به عبارت دیگر می‌توان گفت، فاز میانی از نظر ترمودینامیکی، دارای وضعیت نیمه‌پایداری است. بنابراین با داشتن انرژی فعال‌سازی ممکن است، وارد فاز بلوری شود یا اینکه در اثر آسایش به نواحی بی‌شکل بپیوندد. یکی دیگر از اهداف این پژوهش بررسی این موضوع است که آیا عمل کردن الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) که زیر کشش سرد قرار گرفته‌اند و با کربن دی‌اکسید ابربحرانی عمل‌آوری شدند، می‌تواند چنین تغییراتی را در الیاف ایجاد کند؟

تجربی

مواد

الیاف مطالعه شده در این پژوهش، نخ پلی(اتیلن ترفتالات) با قطر 23°C و تعداد ۵۰ رشته است که از شرکت زاگرس اصفهان تهیه شد. این الیاف، با ماشین کشش Zincer مدل ۲-۵۲۰ در دمای 23°C و رطوبت نسبی ۲۸ درصد با نسبت‌های مختلف کشش ($1/6$ ، $1/8$ و ۲)، کشیده شدند تا مقادیر مختلف ساختار میانی در آنها تشکیل شود.

شیشه‌ای (کشش سرد)، حالت ساختاری میانی غیربلوری اما آرایش یافته با نظم شبه‌بلوری حاصل می‌شود که حالتی واسطه‌ای برای تبلور است و در نهایت آرایش یافتگی‌های زنجیری کاملی را به حالت شکل‌شناسی بلوری با ثبات ابعادی زیاد حاصل می‌سازد [۳۲].

زنجیرهای آرایش یافته در ساختار میانی، در دماهای کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای پدیدارند. 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، به‌شدت ناپایدار می‌شود. 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) عمل‌آوری 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 [۳۴-۳۶] نشان داد، با کشش نمونه‌های پلی(اتیلن ترفتالات) در دمای کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای (کشش سرد)، حالت غیربلوری نظم‌یافته‌ای حاصل می‌شود که یک پیش‌ماده برای تبلور است. همچنین ملاحظه شد، در دماهای کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای، با در نظرگرفتن نسبت کشش یکسان در نمونه‌ها در دماهای 23°C و 68°C ، پلیمرهای زیر کشش در دمای 23°C به مقدار قابل توجهی آرایش یافته‌تر از مولکول‌های کشیده شده در دمای 68°C هستند. از طرف دیگر، هیچ نشانه‌ای از وجود ساختار میانی در نمونه‌هایی که در دمای 100°C (کشش گرم) کشیده شده‌اند، ملاحظه نشد [۳۴]. بنابراین می‌توان انتظار داشت، بیشترین ساختار میانی در نمونه‌هایی تشکیل شود که در دمای محیط (23°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

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 به‌کار گرفته شد. در هر آزمون، وزن نمونه‌ها حدود ۴/۵ mg در نظر گرفته شد. پویش گرمایی، از دمای محیط تا دمای ۳۵۰°C با سرعت ثابت ۱۰°C/min در جو نیتروژن انجام شد. برای بررسی راحت‌تر، در هر دمانگاشت، منحنی‌ها به‌طور عمودی جابه‌جا شدند. تغییرات صورت‌بندی زنجیرهای پلیمری در نمونه‌های مختلف با استفاده از دستگاه NICOLET Nexus 670 با وضوح ۴ cm⁻¹ انجام شد. نمونه‌های الیاف به طول‌های ریز بریده شدند و پس از مخلوط‌شدن با پتاسیم برمید به شکل قرص درآمد و در محل ویژه در دستگاه، قرار داده شدند.

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

جدول ۱- مشخصات نمونه‌ها.

کد نمونه	نسبت کشش	دمای کشش (°C)	قرارگرفتن در معرض سیال	اعمال تنش
POY	-	-	-	-
D ₁	۱/۶	۲۳	-	-
D ₂	۱/۸	۲۳	-	-
D ₃	۲	۲۳	-	-
ESPOY	-	-	√	√
ESD ₁	۱/۶	۲۳	√	√
ESD ₂	۱/۸	۲۳	√	√
ESD ₃	۲	۲۳	√	√
ERPOY	-	-	√	-
ERD ₁	۱/۶	۲۳	√	-
ERD ₂	۱/۸	۲۳	√	-
ERD ₃	۲	۲۳	√	-

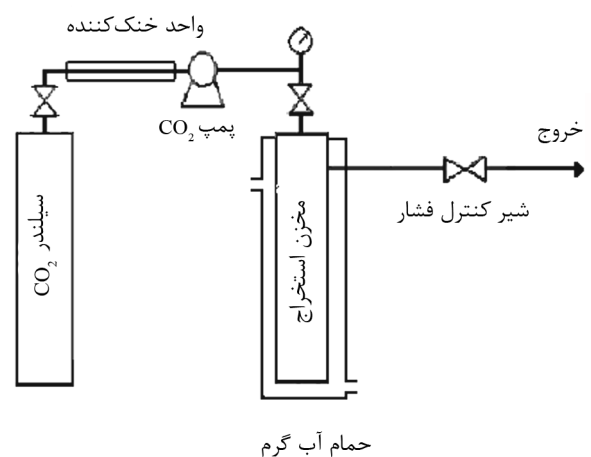
سیس، الیاف کشیده شده در دمای محیط، در معرض کربن دی‌اکسید ابربحرانی قرار گرفتند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه نمونه‌ها

عمل‌آوری نمونه‌ها با کربن دی‌اکسید ابربحرانی به کمک دستگاه AF (M); SITEC-SieberEngineering, Switzerland 101-300 انجام شد. طرح کلی دستگاه کربن دی‌اکسید ابربحرانی در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، کربن دی‌اکسید خروجی از تانک CO₂ پس از عبور از واحد خنک‌کننده مایع شده و وارد پمپ می‌شود. پمپ CO₂، کربن دی‌اکسید مایع را به فشار مدنظر می‌رساند و آن را وارد مخزن استخراج می‌کند. دمای مخزن استخراج با حمام آب گرم تا دمای مدنظر کنترل می‌شود. همچنین، فشار مخزن استخراج نیز با شیر کنترل فشار در فشار مدنظر کنترل می‌شود.

نمونه‌ها در دو شرایط زیر تنش و بدون تنش در معرض سیال قرار گرفتند. بدین منظور، یک مجموعه از نمونه‌ها به‌طور 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 cm پیچیده شده و درون دستگاه ثابت شدند (نمونه‌های زیر تنش). تمام نمونه‌ها به‌طور هم‌زمان، در دمای ۸۰°C و فشار ۲۲۰ bar به مدت ۱۵۰ min 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 ۳ h 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 تبلور آنها شده و در نتیجه سرعت تشکیل هسته افزایش می‌یابد. بدین ترتیب، زنجیرهای آرایش یافته به راحتی 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.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود، نمونه POY نسبت به نمونه‌های کشیده شده در دمای محیط، از گرمای تبلور بیشتری برخوردار است. همچنین با افزایش نسبت کشش در نمونه‌های کشیده شده، گرمای تبلور نمونه‌ها کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، کشش نمونه‌ها در دمای محیط و نیز افزایش نسبت کشش در نمونه‌ها، منجر به افزایش تبلور آنها می‌شود. در این راستا Wellen و همکاران [۳۷] گزارش کرده‌اند که کاهش گرمای تبلور در منحنی‌های گرماسنجی پویسی تفاضلی نمونه‌ها، نشان‌دهنده افزایش تبلور در آنهاست. همچنین ملاحظه می‌شود، قرارگرفتن نمونه‌ها در معرض سیال ابربحرانی منجر به کاهش گرمای تبلور آنها می‌شود. بنابراین، در شرایط انجام شده در این پژوهش، سیال ابربحرانی منجر به افزایش تبلور در نمونه‌هایی می‌شود که در معرض آن قرار گرفته‌اند. علت افزایش تبلور نمونه‌ها

از نرم‌افزار Omnic استفاده شد.

اندازه‌گیری ضریب شکست مضاعف الیاف با میکروسکوپ نور قطبنده Zeiss مجهز به قطبنده و تجزیه‌گر عمود بر هم و جبران‌کننده خم‌شونده (tilting compensator) درجه سی‌ام اندازه‌گیری شد. برای هر نمونه متوسط ۲۰ اندازه‌گیری گزارش شده است. برای اندازه‌گیری خواص مکانیکی نمونه‌ها، از دستگاه FAFEGRAPH استفاده شد. اساس این دستگاه مطابق استانداردهای DIN 51221 و ISO 5079 و 53816 است. خواص مکانیکی نمونه‌ها در شرایط استاندارد در دمای ۲۴°C و رطوبت نسبی ۵۲٪ اندازه‌گیری شد. مقدار کشش اعمال شده به الیاف ۰/۵ cN/tex، فاصله میان فک‌ها ۲۰ mm و سرعت حرکت فک متحرک ۲۰ mm/min در نظر گرفته شد. برای هر نمونه، متوسط ۳۰ اندازه‌گیری گزارش شد.

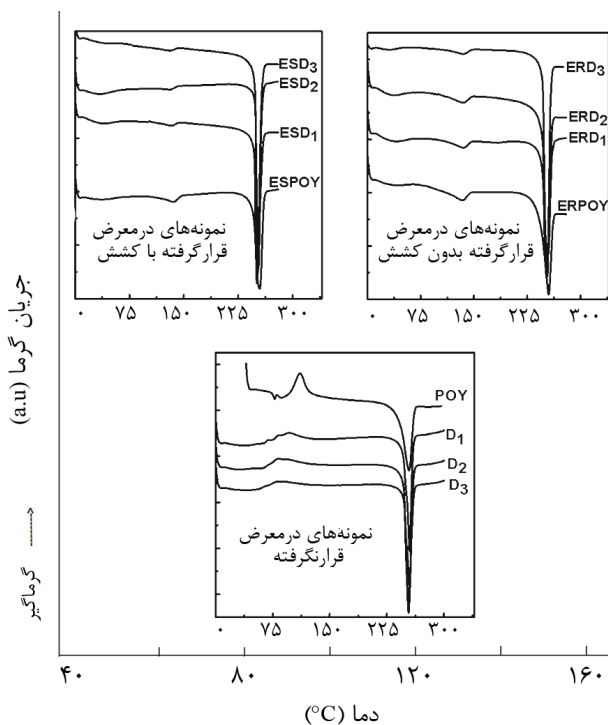
نتایج و بحث

در شکل ۲ منحنی‌های گرماسنجی پویسی تفاضلی الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) پیش و پس از عمل‌آوری با سیال ابربحرانی نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود، شکل کلی منحنی‌های گرماسنجی پویسی تفاضلی در نمونه‌های قرار گرفته در معرض سیال ابربحرانی در هر دو شرایط (با تنش و بدون تنش) یکسان است. در هر دو منحنی، نمونه‌ها قله تبلور پهنی را نشان می‌دهند که محدوده تبلور در نمونه‌هایی 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 قرارگرفتن نمونه در معرض سیال ابربحرانی، به سمت دماهای کمتر انتقال یافته است. با مشاهده شکل ۲ نتایج زیر حاصل می‌شود:

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 قرارگرفتن 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



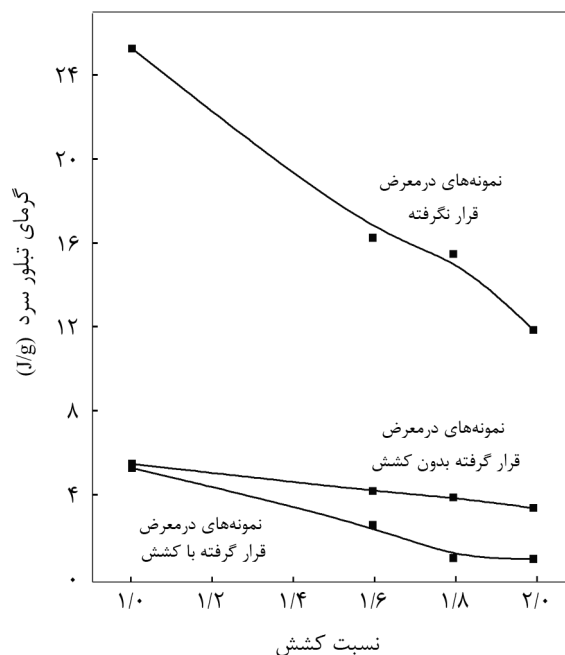
شکل ۲- منحنی DSC الیاف POY و نمونه‌های کشیده شده در دمای محیط و نیز منحنی‌های DSC نمونه‌های عمل‌آوری شده با سیال ابربحرانی در دو شرایط با تنش و بدون آن (کدهای استفاده شده در این شکل، در جدول ۱ توضیح داده شده‌اند).

تبلور نمونه POY در مقایسه با نمونه‌های کشیده شده در دمای محیط است. نکته قابل توجه دیگر در شکل مزبور این است که تنش اعمال شده به نمونه‌ها در سیال ابربحرانی، روی گرمای تبلور آنها مؤثر است. نمونه‌هایی که زیر تنش عمل‌آوری شدند، در مقایسه با نمونه‌هایی که در شرایط مشابه و بدون تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفته‌اند، گرمای تبلور کمتری دارند. بدین ترتیب می‌توان گفت، در شرایط یکسان، قراردادن نمونه‌ها زیر تنش در معرض سیال ابربحرانی منجر به تکامل بیشتر بلورهایی که از قبل در نمونه‌ها وجود داشته است، شده یا اینکه منجر به تشکیل بلورهای جدید بیشتری در آنها می‌شود.

در شکل ۲ ملاحظه می‌شود، در منحنی‌های گرماسنجی پویسی تفاضلی نمونه‌هایی که در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتند، یک قله ذوب ثانویه در دمای حدود 135°C مشاهده می‌شود که در مقایسه با قله ذوب اولیه کوچک‌تر است. در واقع برای الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) که در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتند، دو قله ذوب در منحنی‌های گرماسنجی پویسی تفاضلی مشاهده می‌شود. اولین قله ذوب در محدوده دمایی 270°C – 210°C ملاحظه می‌شود. این قله به ذوب شدن بلورهای اولیه‌ای مربوط می‌شود که حین فرایندهای کشش یا قرارگرفتن نمونه‌ها در معرض سیال ابربحرانی توسعه یافته‌اند. قله ذوب دوم که در مقایسه با قله ذوب اول کوچک‌تر است و در محدوده دمایی 140°C – 130°C ملاحظه می‌شود، به ذوب شدن بلورهای ثانویه‌ای مربوط می‌شود که حین عمل کردن با سیال ابربحرانی در نمونه‌ها تشکیل شده‌اند.

مشاهده دو قله گرماگیر ذوب نشان‌دهنده وجود دو شکل‌شناسی 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 می‌گیرند، ممکن است که بعضی از زنجیرهای پلیمری در نواحی ساختار میانی شل شده و دچار آسایش شوند. این زنجیرهای پلیمری به همراه زنجیرهای کشیده شده در نواحی بی‌شکل قابلیت تشکیل بلورهای ثانویه با اندازه کوچک را در سطح و در بین بلورهای اولیه دارند. سایر پژوهشگران وجود قله گرماگیر ثانویه را در منحنی گرماسنجی پویسی تفاضلی پلی(اتیلن ترفتالات) قرار گرفته در عمل‌آوری گرمایی، گزارش کرده‌اند [۳۹].

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



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

پس از قرارگرفتن در معرض سیال ابربحرانی را می‌توان 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 می‌شود. بدین ترتیب، کربن دی‌اکسید ابربحرانی می‌تواند همانند نرم‌کننده موقت منجر به کاهش دمای انتقال شیشه‌ای نمونه شود [۱۵].

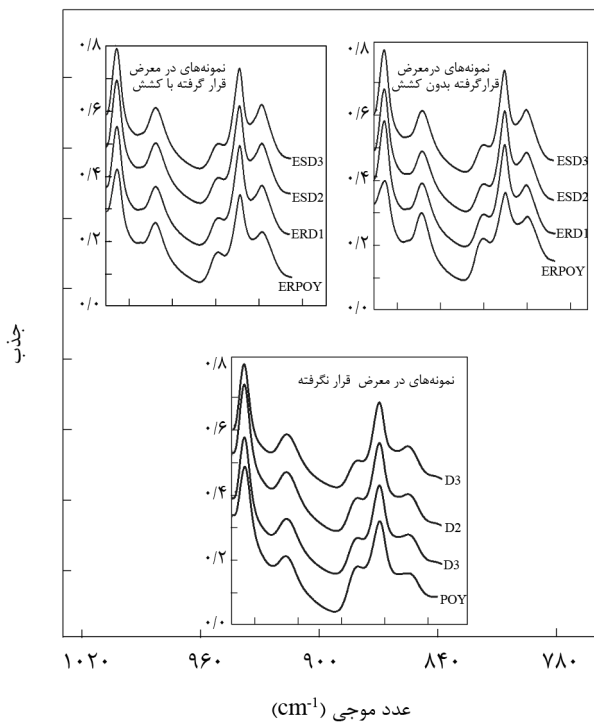
کاهش دمای انتقال شیشه‌ای الیاف قرار گرفته در معرض سیال ابربحرانی، منجر به افزایش تحرک زنجیرهای پلی(اتیلن ترفتالات) در نواحی بی‌شکل می‌شود. در نتیجه این فرایند، زنجیرهای مولکولی نواحی بی‌شکل به گونه‌ای خودآرایی می‌کنند که دارای نظم مولکولی بیشتر و انرژی آزاد کمتری باشند. بدین ترتیب، فرایند تبلور در آنها تسهیل شده و دمای تبلور (T_c) نمونه‌ها کاهش می‌یابد. در این زمینه Zhong و همکاران [۳۸] گزارش کرده‌اند که عمل کردن پلی(اتیلن ترفتالات) با کربن دی‌اکسید در فشار زیاد منجر به کاهش دمای انتقال شیشه‌ای به کمتر از دمای محیط شده و در نتیجه پلیمر در دمای محیط متبلور می‌شود. آنها گزارش کرده‌اند که با افزایش فشار کربن دی‌اکسید، دمای شروع تبلور فیلم‌های پلی(اتیلن ترفتالات) به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. نکته شایان توجه دیگر در شکل ۳ این است که کاهش گرمای تبلور در نمونه POY پس از اینکه در معرض سیال قرار می‌گیرد، بسیار قابل ملاحظه‌تر از سایر نمونه‌هاست. بنابراین می‌توان گفت، سیال ابربحرانی دارای نقش بیشتری در افزایش

مجموع در نمونه‌هایی که بدون تنش عمل‌آوری شدند، در مقایسه با نمونه‌هایی که در شرایط یکسان و با تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتند، بلورهای ثانویه ناقص با ضخامت بیشتری تشکیل شده است.

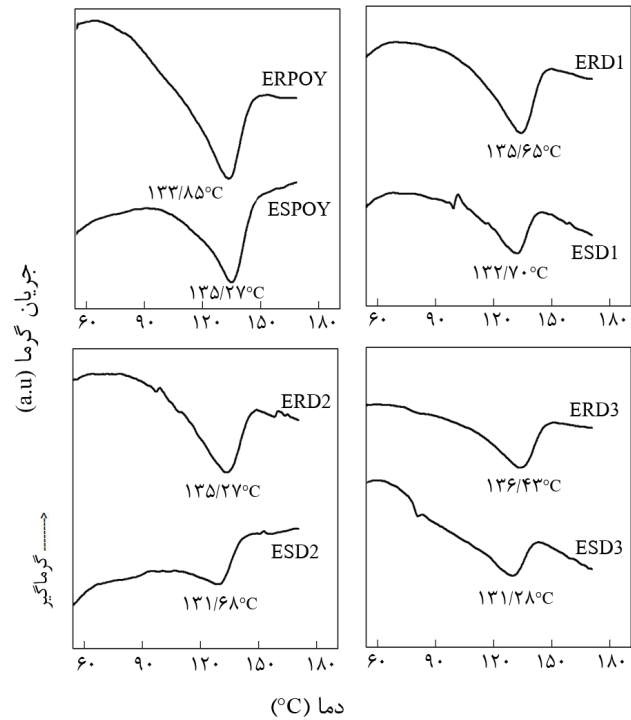
برای مطالعه کمی تغییرات ساختاری نمونه‌های مختلف، از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری استفاده شده است. صورت‌بندی مولکولی نقش بسیار مهمی در تعیین ساختار و درجه تبلور ایفای پلی(اتیلن ترفتالات) دارد. به عنوان مثال مهم‌ترین تفاوت میان مناطق بلوری و بی‌شکل، به صورت‌بندی واحدهای اتیلن گلیکول در زنجیر پلی(اتیلن ترفتالات) مربوط است و چرخش حول پیوند کربن - کربن می‌تواند به شکل صورت‌بندی‌های گوش و ترانس وجود داشته باشد. زنجیرهای پلیمری کشیده شده دارای صورت‌بندی ترانس و زنجیرهای مولکولی درهم‌رفته و نامنظم یا تاخوردار دارای صورت‌بندی گوش هستند.

نوارهای جذبی در عدد موجی 973 cm^{-1} به حرکت کششی O-CH_2 صورت‌بندی ترانس در بخش اتیلن گلیکول مربوط شده و به عنوان معیاری از مقدار آن در نظر گرفته می‌شود. قله جذب در عدد موجی 898 cm^{-1} به حرکت جنبشی CH_2 صورت‌بندی گوش نسبت داده شده و سطح زیر قله آن به عنوان اندازه‌ای از مقدار صورت‌بندی گوش در نظر گرفته می‌شود. از آنجا که قله جذبی در عدد موجی 793 cm^{-1}

ملاحظه می‌شود، بلورهای ناقص در نمونه‌های کشیده شده‌ای که بدون تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفته‌اند، در مقایسه با نمونه‌های مشابهی که زیر تنش عمل‌آوری شده‌اند، از مقادیر بیشینه دمای ذوب بیشتری برخوردارند. در حالی که در ایفای POY، عمل کردن با سیال ابربحرانی زیر تنش منجر به افزایش بیشتر بیشینه دمای ذوب بلورهای ثانویه ناقص می‌شود. بنابراین به نظر می‌رسد، قراردادن نمونه‌های کشیده شده بدون تنش در معرض سیال ابربحرانی، منجر به تشکیل بلورهای ثانویه ناقص با ضخامت بیشتر در آنها می‌شود، در مقایسه با نمونه‌های مشابهی که زیر تنش عمل‌آوری شدند. این در حالی است که در ایفای POY، روندی معکوس مشاهده می‌شود و نمونه‌هایی که زیر تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفته‌اند، در مقایسه با نمونه‌هایی که بدون تنش عمل‌آوری شدند، ضخامت بلورهای ثانویه ناقص بیشتری دارند. شاید علت این موضوع را بتوان به آرایش‌یافتگی مولکولی کمتر ایفای POY و نیز مقادیر ساختار میانی کمتر در این نمونه در مقایسه با نمونه‌های کشیده شده در دمای محیط، نسبت داد. بدین ترتیب می‌توان گفت، اعمال تنش به نمونه‌هایی که در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفته‌اند، روی بلورهای ناقص تشکیل شده در نواحی بی‌شکل آنها مؤثر است. در



شکل ۵- طیف نرمال شده زیرقرمز تبدیل فوری نمونه‌های مختلف پیش و پس از قرار گرفتن در معرض سیال ابربحرانی (کدهای استفاده‌شده در این شکل، در جدول ۱ توضیح داده شده‌اند).



شکل ۴- بلورهای ثانویه ناقص در منحنی‌های DSC نمونه‌های قرار گرفته در معرض سیال ابربحرانی با تنش و بدون آن (کدهای استفاده‌شده در این شکل، در جدول ۱ توضیح داده شده‌اند).

در معادله (۱)، Tr_i مقدار صورت‌بندی ترانس موجود در نواحی بلوری و بی‌شکل نمونه است. A_{973} و A_{898} به ترتیب سطح زیر قله‌های جذب در عددهای موجی ۹۷۳ و 898 cm^{-1} است. درصد تبلور نمونه‌های مختلف، با استفاده از منحنی‌های گرماسنجی پویایی تفاضلی هر نمونه به کمک معادله (۲) محاسبه شد:

$$X_C \% = \frac{\Delta H_{f1} + \Delta H_{f2} - \Delta H_C}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad (2)$$

در این معادله، ΔH_C گرمای تبلور، ΔH_{f1} و ΔH_{f2} به ترتیب گرمای ذوب بلورهای ناقص و بلورهای کامل و ΔH_f^0 گرمای ذوب پلیمر کاملاً بلوری است. مقدار ΔH_f^0 برای پلی(اتیلن ترفتالات)، 140 J/g در نظر گرفته شده است [۲۱].

ذکر این نکته ضروری است که در اثر پویایی 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 پویایی 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 (ΔH_f) آنها کم شود. مقادیر صورت‌بندی ترانس در نواحی بلوری (Tr_C)، صورت‌بندی ترانس در نواحی بی‌شکل (Tr_e) و نیز صورت‌بندی گوش در نواحی

به صورت‌بندی‌های گوش و ترانس حساس نیست، بنابراین برای نرمال کردن طیف‌ها نسبت به ضخامت نمونه‌ها، به عنوان نوار مرجع در نظر گرفته می‌شود [۴۰]. در این پژوهش، تمام طیف‌ها نسبت به قله جذب در عدد موجی 793 cm^{-1} نرمال شده و سطح زیر قله‌های جذب در عددهای موجی ۸۹۸ و 973 cm^{-1} به ترتیب به عنوان اندازه‌ای از مقدار صورت‌بندی‌های گوش و ترانس در نظر گرفته شده‌اند. طیف نرمال شده زیرقرمز تبدیل فوریه نمونه‌های مختلف در محدوده عدد موجی $1030-760\text{ cm}^{-1}$ در شکل ۵ نشان داده شده است.

درصد تبلور به دست آمده از منحنی گرماسنجی پویایی 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 بی‌شکل است. بنابراین به نظر می‌رسد، اختلاف این دو مقدار می‌تواند به عنوان معیاری از مقدار زنجیرهای کشیده شده در نواحی بی‌شکل در نظر گرفته شود. از این رو در پژوهش حاضر، طیف FTIR نمونه‌های مختلف (پیش و پس از قرارگرفتن 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:

$$Tr_i = \frac{A_{973}}{A_{973} + A_{898}} \times 100 \quad (1)$$

جدول ۲ - مقادیر صورت‌بندی‌های ترانس و گوش در نمونه‌های مختلف.

صورت‌بندی گوش	صورت‌بندی ترانس			کد نمونه‌ها	نمونه‌ها
	G (%)	Tr_e (%)	Tr_C (%)		
۴۲	۴۲	۱۶	۵۸	POY	اولیه
۲۵	۵۲	۲۳	۷۵	D_1	
۱۹	۵۳	۲۸	۸۱	D_2	
۱۴	۵۷	۲۹	۸۶	D_3	
۲۶	۴۰	۳۴	۷۴	ESPOY	قرار گرفته در معرض سیال ابربحرانی با تنش
۱۸	۴۵	۳۷	۸۲	ESD_1	
۱۴	۴۸	۳۸	۸۶	ESD_2	
۱۱	۴۶	۴۳	۸۹	ESD_3	
۳۰	۴۵	۲۵	۷۰	ERPOY	قرار گرفته در معرض سیال ابربحرانی بدون تنش
۲۲	۴۸	۳۰	۷۸	ERD_1	
۱۹	۴۹	۳۲	۸۱	ERD_2	
۱۵	۵۰	۳۵	۸۵	ERD_3	

کشیده می شوند، نظم و آرایش یافتگی درشت مولکولها و زنجیره های 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:

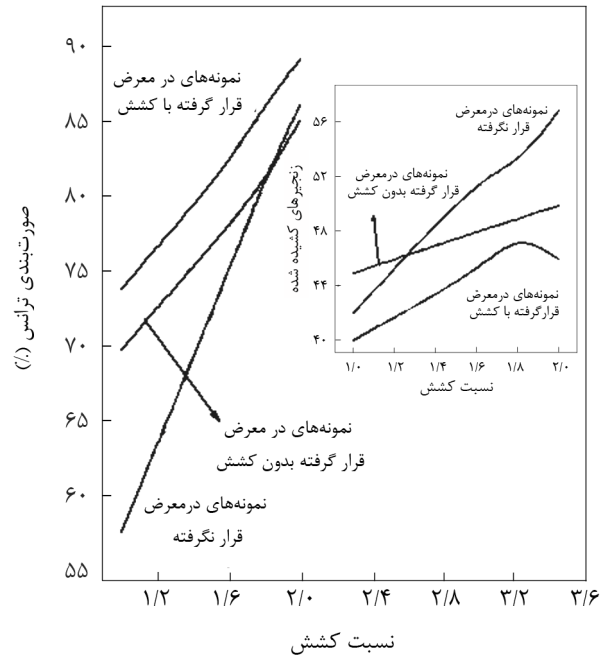
۱- بعضی از زنجیره ها در نواحی بی شکل، به شدت کشیده شده و به ساختار میانی می پیوندند.

۲- با افزایش نسبت کشش در نمونه ها، زنجیره های مولکولی در نواحی بی شکل آرایش یافته تر می شوند. در این حالت، آرایش یافتگی زنجیره ها آنقدر مناسب است که برخی از زنجیره ها 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 یلیاف پلی(اتیلن ترفتالات) در دمای محیط منجر به تشکیل ساختار میانی در نمونه ها شده و با افزایش نسبت کشش، ساختار میانی و بلورهای بیشتری در نمونه های کشیده شده تشکیل می شود. این نتایج به خوبی با نتایج ارائه شده در منابع سازگار است و تأیید می کند که ساختار میانی حین کشش نمونه های پلی(اتیلن ترفتالات) در دمای کمتر از دمای انتقال شیشه ای، 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 نمونه های پلی(اتیلن ترفتالات) نشان می دهد، اما درباره چگونگی ساختار بلورهای ایجاد شده و اینکه آیا این بلورها دارای ساختار زنجیره های تاخورد، کشیده شده یا ترکیبی از هر دو هستند، اطلاعاتی را حاصل نمی سازد.

Koenig و همکاران [۴۱] قله جذب در عدد موجی 998 cm^{-1} را به تاخوردگی منظم زنجیره های بلوری نسبت داده و سطح زیر این قله را معیاری از مقدار زنجیره های تاخورد منظم در نواحی بلوری دانسته اند. همان طور که شکل ۵ نشان می دهد، در یلیافی که در این پژوهش و در شرایط گفته شده مطالعه شدند، قله جذبی در عدد موجی 998 cm^{-1} مشاهده نشده است. بنابراین، اظهار نظر درباره بود یا نبود زنجیره های تاخورد منظم در نواحی بلوری یلیاف مطالعه شده در این پژوهش با استفاده از طیف سنجی FTIR، امکان پذیر نیست. در این راستا Roland و Sonnenschein [۴۲] نیز در مطالعه فیلم های پلی(اتیلن ترفتالات) کشیده شده در دمای 85°C که با سرعت ثابت کشیده شده اند، هیچ جذبی را در عدد موجی 998 cm^{-1} که به زنجیره های تاخورد منظم مربوط شود، مشاهده نکردند.

به طور کلی می توان گفت، قراردادن نمونه ها در معرض سیال



شکل ۶- مقایسه مقادیر صورت بندی ترانس نمونه های مختلف در برابر نسبت کشش (شکل اصلی) و مقادیر زنجیره های کشیده شده در نواحی بی شکل نمونه ها در برابر نسبت کشش (شکل قرار گرفته در گوشه چپ شکل اصلی).

بی شکل (G) برای نمونه های مختلف محاسبه شده و نتایج آن در جدول ۲ و شکل ۶ نشان داده شده است.

در جدول ۲، Tr_g نشان دهنده درصد کلی ایزومر ترانس در نمونه هاست که با استفاده از معادله (۱) محاسبه شده است. Tr_g نشان دهنده درصد ایزومر ترانس در نواحی بلوری است که با استفاده از منحنی های DSC به دست آمده است (معادله ۲). Tr_g اختلاف میان این دو مقدار بوده که نشان دهنده تخمینی از مقدار زنجیره های کشیده شده در نواحی بی شکل است. G نشان دهنده درصد صورت بندی گوش در نمونه هاست. نکته ای که در اینجا باید در نظر 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 یلیاف POY و نیز با افزایش نسبت کشش، مقدار کلی ایزومر ترانس در نمونه ها افزایش می یابد که نشان دهنده افزایش آرایش یافتگی زنجیره های مولکولی در نمونه های کشیده شده در دمای محیط است. همچنین نتایج این جدول نشان می دهد، کشش سرد و افزایش نسبت کشش در نمونه ها، درصد ایزومر ترانس مربوط به زنجیره های کشیده شده در نواحی بی شکل (Tr_g) را افزایش داده و منجر به کاهش مقدار صورت بندی گوش (G) در این نواحی می شود. بدین ترتیب می توان نتیجه گرفت، هنگامی که یلیاف پلی(اتیلن ترفتالات) در دمای محیط

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 می‌شوند.
- ۲- بخشی از زنجیرهای کشیده شده در ساختار میانی دچار آسایش شده و به نواحی بی‌شکل می‌پیوندند.
- ۳- آرایش یافتگی زنجیرهای پلیمری در نواحی بی‌شکل افزایش می‌یابد و منجر به انتقال بخشی از آنها به زنجیرهای کشیده شده در ساختار میانی می‌شود.

موارد اول و دوم منجر به کاهش مقدار زنجیرهای کشیده شده در ساختار میانی شده و مورد سوم منجر به افزایش آن می‌شود. نتایج جدول ۲ و شکل ۶ نشان می‌دهد، قرار گرفتن نمونه‌ها در معرض سیال ابربحرانی مستقل از تنش اعمال شده به آنها، منجر به کاهش مقدار زنجیرهای کشیده شده در نواحی بی‌شکل (Tr_c) نمونه‌ها در مقایسه با نمونه‌های اولیه می‌شود. بدین ترتیب می‌توان گفت، عمل آوری با سیال ابربحرانی، سه مورد اشاره شده را به نحوی تغییر می‌دهد که در مجموع مقدار ساختار میانی در نمونه‌ها کاهش می‌یابد.

نکته شایان توجه دیگر که از جدول ۲ حاصل می‌شود، 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 عمل‌آوری شدند، مقادیر بیشتری زنجیرهای کشیده شده در نواحی بی‌شکل (Tr_c) دارند. بنابراین به نظر می‌رسد، در شرایط یکسان، نمونه‌هایی که بدون تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفته‌اند، از مقادیر ساختار میانی بیشتری برخوردارند.

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

نتایج نشان می‌دهد، با اعمال کشش سرد به الیاف و نیز با ازدیاد نسبت کشش در نمونه‌ها، ضریب شکست مضاعف افزایش می‌یابد. بنابراین می‌توان گفت، کشش الیاف در دمای محیط و افزایش نسبت کشش منجر به ازدیاد آرایش یافتگی کلی مولکول‌ها در راستای محور طولی الیاف می‌شود. نمونه‌هایی که بدون تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتند، ضریب شکست مضاعف کمتری در مقایسه با نمونه‌های عمل‌آوری نشده دارند. به عبارت دیگر می‌توان گفت، قرار گرفتن نمونه‌ها در معرض سیال ابربحرانی بدون تنش منجر به کاهش آرایش یافتگی زنجیرهای مولکولی در آنها می‌شود. با توجه به اینکه قرار گرفتن نمونه‌ها در معرض سیال ابربحرانی منجر به کاهش قابل ملاحظه دمای انتقال

شیشه‌ای آنها می‌شود و نیز با در نظر گرفتن این نکته که ساختار میانی در دمای بیش از دمای انتقال شیشه‌ای به شدت ناپایدار است. بنابراین انتظار می‌رود، بسته به نحوه قرار گرفتن نمونه‌ها 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 آرایش یافتگی کلی زنجیرها نسبت به محور طولی الیاف در نمونه‌هایی که به طور آزاد و بدون تنش با سیال ابربحرانی عمل‌آوری شده‌اند، می‌توان انتظار داشت که بخشی از ساختار میانی گذار به فاز بی‌شکل پیوسته است. به عبارت دیگر می‌توان گفت، قرار گرفتن نمونه‌ها در معرض سیال ابربحرانی بدون تنش، منجر به آزاد شدن زنجیرهای مولکولی از تنش‌های اعمال شده طی عملیات قبلی شده و در نهایت منجر به جمع‌شدگی آنها می‌شود.

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 عمل‌آوری شده‌اند [۳۶]. در حالت کلی می‌توان گفت، بسته به نحوه قرار گرفتن نمونه‌ها در معرض سیال ابربحرانی، افزایش تحرک زنجیرها در نواحی بی‌شکل منجر به نوآرایی زنجیرهای کشیده شده در نواحی بی‌شکل و ساختار میانی به دو روش زیر شده و بدین ترتیب دو ساختار متفاوت را در الیاف به وجود می‌آورد. بنابراین زمانی که این الیاف تحت تأثیر آزمون‌های مکانیکی قرار می‌گیرند، دو رفتار متفاوت را نشان می‌دهند:

- ۱- اگر نمونه‌ها زیر تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گیرند، دوباره مرتب‌شدن زنجیرهای پلیمری در ساختار میانی و تکامل ساختاری نواحی، به طور عمده منجر به انتقال بخشی از زنجیرهای کشیده شده به درون نواحی بلوری می‌شود. بدین ترتیب درجه تبلور و آرایش یافتگی کلی زنجیرهای مولکولی افزایش می‌یابد. بنابراین نمونه‌هایی که زیر تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفته‌اند، بیشترین استحکام کششی را دارند.
- ۲- به نظر می‌رسد، قرار گرفتن نمونه‌ها در معرض سیال ابربحرانی بدون تنش منجر به انتقال بیشتر بخشی از زنجیرهای کشیده شده در ساختار میانی به نواحی بی‌شکل شده و نیز منجر به رها شدن زنجیرها از تنش اعمال شده در بخش‌های قبلی می‌شود. کاهش آرایش یافتگی زنجیرها سبب کم‌شدن مقاومت زنجیرها در برابر

نمونه‌هایی که بدون تنش عمل‌آوری شدند، کمترین مقادیر مدول یانگ را در مقایسه با سایر نمونه‌ها نشان می‌دهند [۳۶]. از آنجا که مدول الیاف به شدت تحت تأثیر مقدار آرایش یافتگی زنجیره‌های پلیمری قرار می‌گیرد، بنابراین اختلاف‌های مشاهده شده در مقادیر مدول یانگ نمونه‌های مختلف را می‌توان با در نظر گرفتن تفاوت‌های موجود در ضریب شکست‌های مضاعف آنها توجیه کرد. در حالت کلی با استفاده از نتایج خواص مکانیکی نمونه‌ها می‌توان گفت، استحکام کششی و مدول یانگ نمونه‌هایی که بدون تنش در معرض سیال قرار گرفته‌اند، کاهش و در مقابل ازدیاد طول تا پارگی آنها افزایش می‌یابد. بنابراین، قراردادن نمونه‌ها در معرض سیال ابربحرانی بدون تنش منجر به نرم شدن بیشتر نواحی بی‌شکل نمونه‌ها و افزایش انعطاف‌پذیری آنها می‌شود. ملاحظه می‌شود که تنش اعمال شده به نمونه‌ها حین قرارگرفتن در معرض سیال ابربحرانی، روی تغییرات ساختاری ایجاد شده در آنها مؤثر است و این موضوع می‌تواند به خوبی با نتایج خواص مکانیکی تأیید شود.

نتیجه‌گیری

الیاف پلی(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 می‌توان گفت، با اعمال کشش سرد به الیاف POY و نیز ازدیاد نسبت کشش، آرایش‌یافتگی کلی زنجیره‌ها نسبت به محور الیاف افزایش یافته، قله‌های تبلور پهن‌تر شده و دمای شروع تبلور به سمت دماهای کمتر (کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای) انتقال می‌یابد. این موضوع، منجر به همپوشانی فرایندهای تبلور و انتقال شیشه‌ای در نمونه‌ها می‌شود. بنابراین می‌توان گفت، اعمال کشش سرد و افزایش نسبت کشش در الیاف مطالعه شده در این پژوهش، منجر به تشکیل نواحی مولکولی با درجه‌های متفاوت نظم مولکولی در آنها می‌شود. همچنین ملاحظه شد، با ازدیاد نسبت کشش، درصد تبلور نمونه‌ها افزایش می‌یابد. مقایسه درصد صورت‌بندی ترانس به‌دست آمده از طیف‌سنجی FTIR و نیز درصد تبلور حاصل از DSC نشان داد که با اعمال کشش سرد و ازدیاد نسبت کشش، مقدار زنجیره‌های کشیده شده در نواحی بی‌شکل و در نتیجه آن مقدار ساختار میانی، افزایش می‌یابد. همچنین نتایج این پژوهش نشان داد، دمای شروع تبلور در نمونه‌ها پس از

تغییرشکل کششی می‌شود و بدین ترتیب استحکام کششی این نمونه‌ها کاهش می‌یابد.

ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌هایی که زیر تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتند، در مقایسه با نمونه‌های اولیه کاهش یافته و در مقابل قراردادن نمونه‌ها در معرض سیال ابربحرانی بدون تنش منجر به افزایش ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها در مقایسه با نمونه‌های اولیه می‌شود [۳۶]. کاهش ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌هایی که زیر تنش با سیال ابربحرانی عمل‌آوری شده‌اند، با در نظر گرفتن افزایش درجه تبلور و آرایش‌یافتگی زنجیره‌های پلیمری در این نمونه‌ها منطقی به نظر می‌رسد. اما بر اساس مطالبی که تا به اینجا به آنها اشاره شد، می‌توان گفت، تغییرات ساختاری ایجاد شده در نمونه‌هایی که بدون تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتند، منجر به تحت تأثیر قراردادن ازدیاد طول تا پارگی این نمونه‌ها به دو روش مختلف می‌شود:

۱- کاهش آرایش‌یافتگی زنجیره‌های پلیمری در نمونه‌هایی که بدون تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتند، در مقایسه با نمونه‌های اولیه، منجر به کاهش نیروهای جانبی میان زنجیره‌ها می‌شود و چگالی درگیری‌ها را در نواحی بی‌شکل افزایش می‌دهد. بدین ترتیب، زنجیره‌های پلیمری در نواحی بی‌شکل از آزادی بیشتری برخوردارند و انتظار می‌رود که بر اثر اعمال نیروی کششی، ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها افزایش یابد.

۲- افزایش مقدار نواحی بلوری در نمونه‌هایی که بدون تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفته‌اند، در مقایسه با نمونه‌های اولیه، منجر به افزایش مقاومت آنها در برابر تغییرشکل کششی و کاهش ازدیاد طول تا پارگی آنها می‌شود.

به‌نظر می‌رسد، کاهش آرایش‌یافتگی زنجیره‌های پلیمری در نمونه‌هایی که بدون تنش عمل‌آوری 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 عمل‌آوری شدند، می‌تواند نشان‌دهنده این موضوع باشد که زنجیره‌های پلیمری در نواحی بی‌شکل این نمونه‌ها بیشتر از سایر نمونه‌های نرم شده‌اند. در مقابل، کاهش ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌هایی که زیر تنش عمل‌آوری شدند، به همراه افزایش درجه تبلور آنها (جدول ۲)، می‌تواند نشان‌دهنده افزایش تراکم و بسته‌بندی زنجیره‌های پلیمری و نیز کاهش قابلیت کشش زنجیره‌های بی‌شکل آنها در مقایسه با نمونه‌هایی باشد که در 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، درحالی که

نتیجه کاهش مقدار ساختار میانی در نمونه‌ها می‌شود. نحوه قرار گرفتن نمونه در معرض سیال ابربحرانی روی تغییرات ساختاری ایجاد شده در آن مؤثر است. در مجموع می‌توان گفت، نمونه‌هایی که زیر تنش در معرض سیال ابربحرانی قرار گرفتند، در مقایسه با نمونه‌های عمل‌آوری 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 بی‌شکل این نمونه‌ها تشکیل می‌شود.

قرار گرفتن در معرض سیال ابربحرانی، به سمت دماهای کمتر انتقال می‌یابد و محدوده تبلور آنها پهن‌تر می‌شود، 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. عمل‌آوری 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 بی‌شکل و در

مراجع

- 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 CHI_3 and Reversible Chain Transfer Catalyzed Dispersion Polymerization (Dispersion RTCP) with GeI_4 of Styrene in Supercritical Carbon Dioxide, *Polymer*, **53**, 1212-1218, 2012.
- Tsiptsias 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 CO_2 -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.
- Hou A., Xie K., and Dai J., Effect of Supercritical Carbon Dioxide 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.
- 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.
16. Kiffie Z., Piccarolo S., Brucato V., and Baltacalleja F.J., Role of Thermal History on Quiescent Cold Crystallization of PET, *Polymer*, **43**, 4487-4493, 2002.
 17. 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.
 18. 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, *Thermochemica Acta*, **431**, 177-181, 2005.
 19. 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.
 20. 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.
 21. Kattan M., Dargent E., and Grenet J., Three Phase Model in Drawn Thermoplastic Polyesters: Comparison of Differential Scanning Calorimetry and Thermally Stimulated Depolarisation Current Experiments, *Polymer*, **43**, 1399-1405, 2002.
 22. Abou-Kandil A.I. and Windle A.H., The Development of Microstructure in Oriented Poly(ethylene terephthalate) during Annealing, *Polymer*, **48**, 5069-5079, 2007.
 23. 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.
 25. Kawakami D., Hsiao B.S., Burger C., Ran S., Avila-Orta C., Sics I., Kikutani T., Jacob K.I., and Chu B., Deformation-induced Phase Transition and Superstructure Formation in Poly(ethylene terephthalate), *Macromolecules*, **38**, 91-103, 2005.
 26. 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 Pierucini M., DSC and DMTA Study of Annealed Cold-drawn PET: A Three Phase Model Interpretation, *Polymer*, **44**, 5771-5777, 2003.
 28. 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.
 29. 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.
 30. 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.
 31. Geil P.H., Structure Development and Mechanical Behavior during Unaxial Drawing of PET, *Handbook of Thermoplastic Polyesters*, Fakirov S. (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
 32. 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.
 34. 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.
 36. 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.
 37. 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.
41. 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.
42. 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.