

# اندازه گیری ضریب جهتگیری مولکولی پلی اتیلن ترفتالات به روش رئو اپتیکی طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوری به تابش قطبیده

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

مصطفی زاهدی

موز پژوهش و توسعه پتروشیمی زاگه

دریافت: ۱۳۹۰/۵/۲۵، پذیرش: ۱۳۹۰/۸/۲۵

## چکیده

در کنار فرکانس، شدت جذب و شکل نوارهای طیفی، یکی دیگر از عوامل مهم برای تشخیص و تعیین ساختار مولکولی مواد پلیمری شدت جذب نور قطبیده است. این شدت در پلیمرهای نامسانگردد متادیر متفاوتی دارد و از مقادیر شدت جذب نوارهای طیفی، نسبت دو قاسمی معین می شود. نسبت دو قاسمی مسای محاسبات برای تعیین مقدار ضریب جهتگیری مولکولی است. همچنین، ما در دست داشتن این نسبت می توان به خواص دیگری از قبیل تغییر نوارهای بلوری و نوارهای صورت بندی در طول بکت فرایند مکانیکی پی برد. علاوه بر این اطلاعات، آگاهی و دست یافتن به خواص مکانیکی و قدرت مقاومت در برابر کشش یکی دیگر از مسائل مهم در رئولوژی پلیمرهاست. تلفیق دو روش، یعنی بررسی خواص مکانیکی پلیمر در برابر عوامل خارجی کشش و فشار و همزمان با آن مطالعه ساختار درونی بوسیله طیف سنجی اساس رئو اپتیکی را تشکیل می دهد. با استفاده از این روش خواص نوری و مکانیکی فیلم PET بی شکل بررسی و مطالعه شده و ضمن اندازه گیری میزان جهتگیری مولکولی، تغییرات بلورینگی و نظم نصابی و رد پای گروه های تشکیل دهنده پلیمر PET حساب شده است.

واژه های کلیدی: جهتگیری مولکولی، نسبت دو قاسمی، رئو اپتیکی، همسانگرد، بدون کشش

Key Words: molecular orientation, dichroic ratio, rheo-optic, isotropic, elasticity modulus

## مقدمه

یکی از مسائل مهم در زمینه پلیمر، بررسی و تحلیل خواص رئولوژیکی پلیمرها در برابر فشار یا کشش است. کلمه رئو ریشه در زبان یونانی دارد و به معنای روان شدن یا سیالیت است و رئولوژی علم مطالعه تغییر شکل و جریان مواد، بویژه مواد غیر نیوتونی است [۱].

بر اثر اعمال نیروی فیزیکی روی پلیمرها تغییراتی کلی در نظم ساختاری، بلورینگی و جهتگیری مولکولی بوجود می آید که این دگرگونیها از روی تغییرات نوارهای طیفی در ناحیه امواج زیر قرمز قطبیده بخوبی قابل شناسایی است [۲]. بررسی همزمان خواص رئولوژیکی پلیمرها در برابر کشش و تغییرات درونی که بر اثر اعمال

مجله علمی پژوهشی پلیمر، سال نهم، شماره چهارم، زمستان ۱۳۹۵

$$I = (EM \cos \alpha)^2 \quad (1)$$

که در آن  $E$  مقدار بردار الکتریکی نور،  $M$  مقدار گشتاور انتقالی و  $\alpha$  زاویه بین آنهاست [۷].

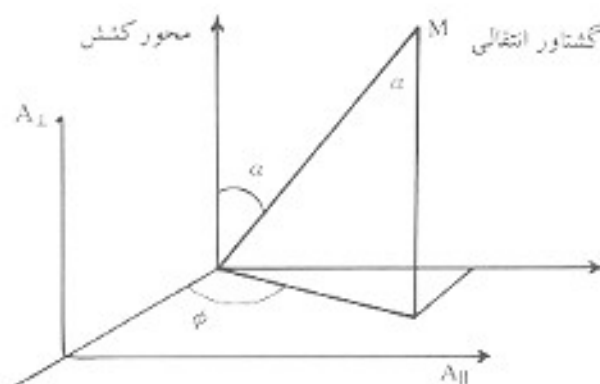
با توجه به این معادله بیشترین میزان جذب موقعی مشاهده می‌شود که بردار الکتریکی نور و گشتاور انتقالی هم سو باشند. چنانچه این دو بردار هم‌سو نباشند، به اندازه زاویه بین آنها از میزان جذب تور کاسته می‌شود و کمترین میزان جذب زمانی بدست می‌آید که بردار الکتریکی نور و گشتاور انتقالی کاملاً در خلاف یکدیگر قرار بگیرند. بدین ترتیب، در ناحیه جذب IR دو نوع طیف با شدت جذب مختلف بدست می‌آید. نسبت میزان جذب نور قطبیده در موقعیت موازی  $A_{||}$  به میزان جذب نور قطبیده در موقعیت عمودی  $A_{\perp}$  موسوم به نسبت دو فامی (dichroic ratio, R) است:

$$R = \frac{A_{||}}{A_{\perp}} \quad (2)$$

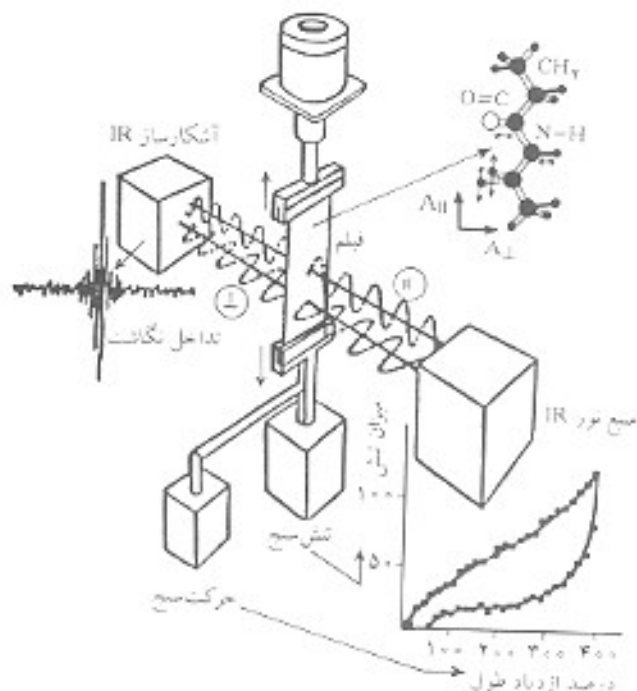
برای تعیین میزان نسبت دو فامی از مدل پیشنهادی فراسر (شکل ۲) استفاده می‌شود [۸، ۹]. با توجه به شکل فوق برای نسبت دو فامی حد نهایی R از معادله زیر بدست می‌آید:

$$R_{cr} = 2 \cot^2 \alpha \quad (3)$$

از آنجا که زاویه بین محور کشش و گشتاور انتقالی می‌تواند بین  $0 < \alpha < 2\pi$  تغییر کند، برای نسبت دو فامی عددی بین صفر تا بینهایت بدست می‌آید. وقتی  $R=1$  باشد، زاویه بین گشتاور انتقالی و محور کشش مساوی  $45^\circ$  خواهد بود [۹].



شکل ۲- تعیین میزان نسبت دو فامی با توجه به زاویه بین گشتاور انتقالی و محور کشش.



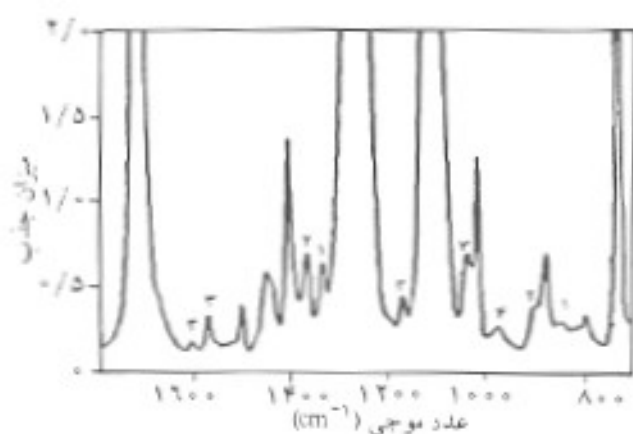
شکل ۱- اساس اندازه‌گیری به روش رتوپتیک با دستگاه FTIR.

نیرو بر پلیمرها وارد می‌شود با استفاده از دستگاه طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه قطبیده اساس رتوپتیک را تشکیل می‌دهد [۳]. اساس مطالعه و بررسی خواص پلیمرها به روش رتوپتیک در شکل ۱ آمده است.

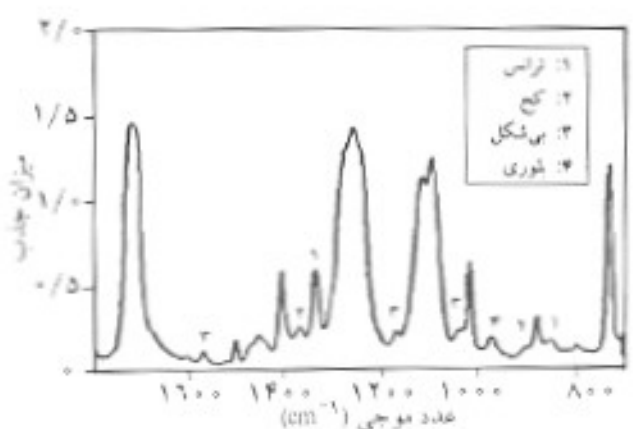
در آزمایش کشش، منحنی تنش-کرنش تا مرحله پارگی ثبت و رفتار رئولوژیکی پلیمر مطالعه می‌شود. از این آزمایش رابطه بین تنش و ازدیاد طول تا نقطه تسلیم بررسی و مدول کشسانی از قانون هوک محاسبه می‌شود [۴].

مدول کشسانی معیاری بسیار مهم برای تعیین و تشخیص مقاومت پلیمرها در برابر کشش است. اغلب پلیمرها به علت فرایند کشش خواص ناهمسانگرد پیدا می‌کنند [۵]. خواص فیزیکی و نوری متفاوت پلیمرها را می‌توان از راه طیف‌سنجی زیرقرمز تانس قطبیده معین کرد، زیرا یکی از پدیده‌هایی که به علت خاصیت ناهمسانگردی پلیمرها در جذب نور قطبیده مشاهده می‌شود، دو رنگ نمایی یا دو فامی بودن است [۶].

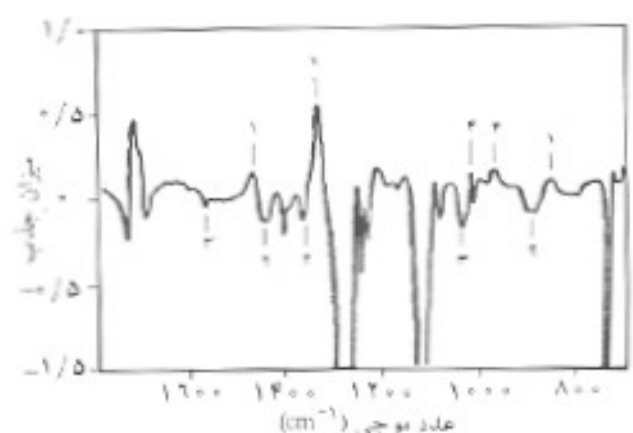
با نصب یک قطبیده (polarizer) در دستگاه طیف‌سنج که بطور متناوب  $90^\circ$  می‌چرخد و نور تاییده از منبع IR را بر سطح فیلم قطبی می‌کند، می‌توان نسبت دو فامی را معین کرد. در دستگاه طیف‌سنج زیر قرمز میزان جذب از معادله ۱ بدست می‌آید:



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۳- تعیین نوارهای ساختاری با استفاده از فاکتور جذب ساختاری  $A_c$ : (الف) طیف جذب ساختاری پلیمر PET کاملاً بی‌شکل، (ب) طیف جذب ساختاری PET ۴۰۰ درصد کشیده شده، (ج) تفاسیل طیف الف و ب.

#### کاربردهای نسبت دو قالی پلیمرها

اندازه‌گیری میزان نسبت دو قالی پلیمرها در کاربردهای زیر قابل ملاحظه و مهم است.

#### تعیین نوارهای بلوری و موربندی در پلیمرها

یکی از کاربردهای مهم نسبت دو قالی در پلیمرها تعیین میزان ضریب جذب ساختاری ( $A_c$ ) است [۱۱، ۱۰].

$$A_c = \frac{A_{11} + 2A_{12}}{3} \quad (4)$$

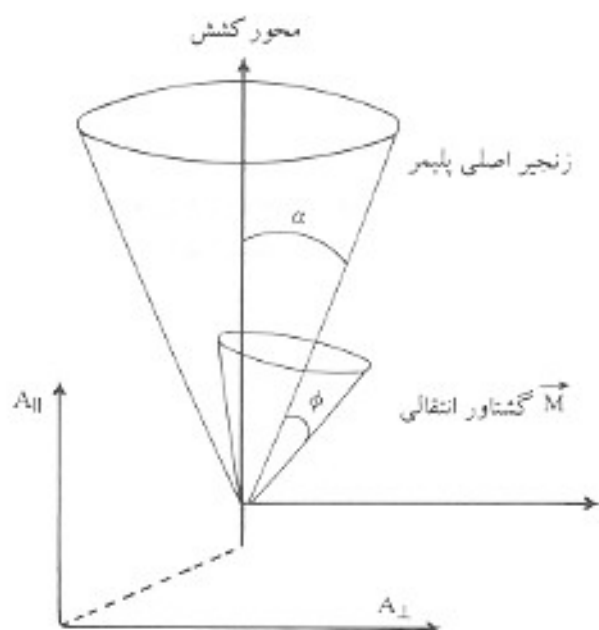
وقتی ضریب جذب ساختاری یک پلیمر کاملاً کشیده شده ( $A_{11}$ ) از ضریب جذب ساختاری همان پلیمر قبل از کشش  $A_{11}$  کسر شود، باقیمانده نوارهای طبیعی بیانگر تغییراتی است که بر اثر فرایند کشش وجود آمده‌اند.

در شکل‌های ۳ الف تا ج مراحل مختلف تعیین نوارهای بلوری نشان داده شده است. ابتدا از یک قطعه پلیمر بی‌شکل پلی‌اتیلن ترفتالات (PET) طیف زیر قرمز قطبیده تهیه و ضریب  $A_{11}$  محاسبه می‌شود. سپس، همان قطعه تحت فرایند کشش قرار گرفته و به میزان ۴۰۰ درصد کشیده شده و دوباره ضریب  $A_{11}$  معین می‌شود. در پایان با استفاده از روش تفاسیل طبیعی و با به حساب آوردن تغییرات ضخامت فیلم در روند فرایند کشش، تفاسیل  $A_{11}$  -  $A_{11}$  محاسبه می‌شود [۱۲]. باقیمانده نوارهای طبیعی بیانگر تغییرات، از جمله افزایش یا کاهش نظم ساختاری، در مولکول است. در این آزمایش بر اثر کشش میزان بلورینگی افزایش می‌یابد (افزایش نوارهای بلوری پیکان به سمت بالا) و به همان میزان از مقدار بی‌شکلی کاسته می‌شود (کاهش نوارهای بی‌شکل، پیکان به سمت پایین). همچنین، بر اثر چرخش حول محور C-C در قسمت اتیلن گلیکول شکل بایدار مولکول حاصل می‌شود. در این حالت، میزان وضعیت فضایی ترانس که حالت بایدارتری است، افزایش می‌یابد و به همان مقدار از میزان وضعیت فضایی کج کاسته می‌شود. افزایش نوارهای ترانس (پیکان به سمت بالا) و کاهش نوارهای کج (پیکان به سمت پایین) گویای این مطلب است.

در وضعیت فضایی ترانس، انهای هیدروژن دورترین فاصله را از یکدیگر و بنابراین کمترین اثر را بر هم دارند. در وضعیت فضایی کج انهای هیدروژن دارای کمترین فاصله‌اند و بنابراین بیشترین اثر متقابل را دارند (شکل ۴).

#### تعیین میزان ضریب جهشگیری مولکولی

مهمترین کاربرد آزمایش با نور قطبیده، تعیین ضریب جهشگیری نسبی در پلیمرها و الیاف با استفاده از نسبت دو قالی است [۱۲]. همان‌طور که



شکل ۵- مدل فرضی برای محاسبه و تعیین ضریب جهنگیری مولکولی.

گرفته می‌شود. ویژگی معادله یادشده این است که می‌توان با استفاده از ضریب جهنگیری مولکولی، اجزای متفاوت تشکیل دهنده یک پلیمر را معین کرد [۱۵].

برای اجزایی از پلیمر که گشتاور دو قطبی آن همسو و موازی با محور اصلی پلیمر است ( $\phi = 0^\circ$ )، جزء دوم معادله ۵ برابر یک خواهد شد. بنابراین، معادله ۶ را خواهیم داشت:

$$f_{||} = \frac{R-1}{R+2} \quad (6)$$

و برای آن قسمت از اجزای پلیمر که گشتاور دو قطبی آنها عمود بر محور اصلی پلیمر است ( $\phi = 90^\circ$ )، جزء دوم معادله ۵ برابر ۲ خواهد شد و معادله ۷ بدست می‌آید:

$$f_{\perp} = -2 \left( \frac{R-1}{R+2} \right) \quad (7)$$

یکی دیگر از ویژگیهای ضریب جهنگیری مولکولی که از روش زیرقرمز قطبیده بدست می‌آید مطابقت آن با ضریب جهنگیری مولکولی است که با استفاده از روش نوری پرتوایکس حاصل می‌شود. در روش پرتوایکس تغییرات جهنگیری طبق معادله ۸ محاسبه می‌شود [۱۶].

$$f = \frac{1}{4} (3 \cos^2 \alpha - 1) \quad (8)$$

دیدیم مقدار نسبت دو فامی بین صفر تا بینهایت متغیر است و این مطلب عملاً کاربرد مستقیم این ضریب را برای تحلیل خواص پلیمرها محدود می‌کند. اما، از آنجا که ضریب جهنگیری در یک محدوده معین ( $0/5$ ) تا ۱ متغیر است، استفاده از آن برای تعیین خواص ساختاری پلیمرها مستداول شده است. از آنجا که نسبت دو فامی با ضریب جهنگیری متناسب است، لذا با استفاده از مدل فراسر، ضریب جهنگیری محاسبه و معین می‌شود.

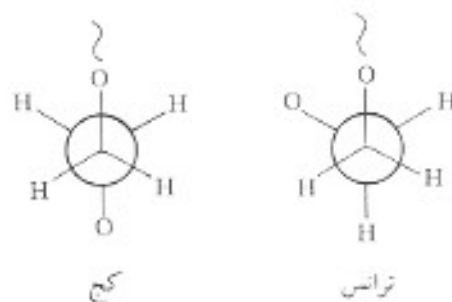
ضریب جهنگیری مولکولی با  $f$  نمایش داده می‌شود که یک مقیاس احتمالی برای تعیین پراکندگی زنجیر پلیمر در سمت و جهت کشش است. در این مدل فرض بر آن است که زنجیر اصلی پلیمر با محور کشش زاویه  $\alpha = 0$  را تشکیل می‌دهد و زاویه گشتاور انتقالی  $M$  با زنجیر اصلی برابر  $\phi$  است (شکل ۵). براساس این مدل فرض می‌شود که  $f$  بیانگر قسمت آرایش یافته زنجیر مولکولی است که در سمت کشش جهنگیری کرده و بقیه، یعنی  $f-1$ ، کاملاً پراکنده در همه سطوح مختلف مخروط فرضی فراسر است [۸،۹].

با توجه به نسبت دو فامی از معادله ۵ ضریب جهنگیری مولکولی  $f$  بدست می‌آید [۱۴].

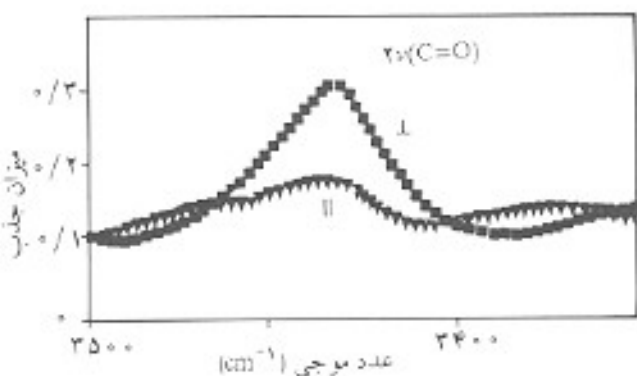
$$f = \frac{R-1}{R+2} \left( \frac{R_2+2}{R_1-1} \right) \quad (5)$$

$R_1$  نسبت دو فامی ایده‌آل نامیده می‌شود [۹]. قابل توجه است که  $R_2$  با به حساب آوردن زاویه واقعی گشتاور انتقالی بدست می‌آید، در حالی که  $R$  تنها نسبت میزان جذب نور قطبیده را در موقعیت کاملاً موازی  $A_{||}$  به میزان جذب نور قطبیده در موقعیت کاملاً عمودی  $A_{\perp}$  بیان می‌کند. از این معادله بخوبی مشهود است که ضریب جهنگیری مولکولی تابعی از میزان دو فامی بودن پلیمر است و نسبت دو فامی خود نیز تابعی از شرایط فرورش از قبیل میزان و نحوه کشش و دماست.

در بخش دوم این معادله، که ضریب زاویه این تابع خطی محسوب می‌شود، زاویه بین گشتاور انتقالی و زنجیر اصلی پلیمر در نظر



شکل ۴- وضعیت فضایی ترانس و کج قسمت اتیلن گلیکول در PET.



شکل ۶ - میزان جذب اولین بالائن کربونیل  $\nu(C=O)$  در موقعیت عمودی و موزای قطبیده.

است. ضخامت فیلم آزمایش شده  $15 \mu m$  است.

#### دستگاهها و روشها

برای اندازه گیری خواص نوری و تعیین نسبت دوفامی از دستگاه طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوریه مدل IFS ۸۸ بروکر استفاده شده است.

برای قطبیده کردن نور، دستگاه طیف سنج زیرقرمز، قطبیده KRS ۵، که ترکیبی از تالیم یدید با نسبت ۵۶ درصد و تالیم برمید با نسبت ۴۴ درصد است، بکار گرفته شده است.

طیفهای DSC با دستگاه منتر مدل DSC ۲۰ برداشت شده است. کشش فیلمهای پلیمری با دستگاه کششی شرکت سویر اشمیت از شهر کلن آلمان غری انجام یافته است. در این روش، گرم کردن محوطه نمونه با هوای گرم انجام می یابد و با کمک دماسنج دمای پلیمر کنترل می شود. نمونه هایی که برای آزمایشهای رئوپاتیکی تهیه می شوند باید ابعادی کاملاً مشخص داشته باشند تا بتوان در منحنیهای تنش و کرنش میزان دقیق آنها را معلوم کرد. نمونه ها پس از برش در گیره های مخصوص فرار می گیرند و به درون دستگاه کشش انتقال می یابند. پس از بستن درب دستگاه کشش محوطه فیلم با هوای گرم تا دمای مورد نظر گرم می شود. در این حالت، دستگاه کشش فیلم را با سرعت کشش  $100$  درصد در دقیقه کشیده و این فرایند تا مرحله پارگی ادامه پیدا می کند. همزمان، با دستگاه طیف سنج زیرقرمز بطور مرتب هر دو تابه یکبار طیف برداشت می شود. قطبیده طوری تنظیم می شود که هر دو تابه یکبار  $90^\circ$  بچرخد. با اندازه گیری ضخامت و عرض فیلم، سطح مقطع آن محاسبه می شود. از تقسیم نیروی لازم جهت کشش (F) بر سطح مقطع (A) میزان تنش ( $\sigma$ ) محاسبه و با استفاده از کرنش ( $\epsilon$ ) این میزان طبق معادله ۱۱ حساب می شود:

طبق این معادله حداکثر میزان جهنگیری برابر یک خواهد بود و آن موقعی است که زنجیر اصلی پلیمر در سمت کشش کاملاً همسو و زاویه  $\alpha = 0^\circ$  باشد. اگر زاویه  $\alpha = 90^\circ$  باشد، یعنی زنجیر اصلی پلیمر کاملاً بطور عمود و در سمت کشش قرار گیرد، ضریب جهنگیری مولکولی برابر  $0.5$  خواهد بود. در یک پلیمر کاملاً همسانگرد ضریب جهنگیری مولکولی صفر خواهد شد. بنابراین و با استفاده از این روش می توان خواص پلیمر را چنان تغییر داد که برای کاربردهای متفاوت کاملاً مناسب باشد، زیرا خواص مکانیکی پلیمرها کاملاً رابطه مستقیم با میزان ضریب جهنگیری مولکولی دارد [۱۷].

#### تعیین وضعیت فضایی عاملهای موجود در پلیمر

از آنجا که با تغییر وضعیت بردار الکتریکی نور قطبیده میزان جذب در حوزه IR تغییر می یابد، می توان با در نظر گرفتن جهت قطبیده، جهت قرار گرفتن عاملهای مختلف تشکیل دهنده پلیمر را معین کرد. در شکل ۶ میزان جذب متفاوت اولین بالائن (overtone) یا اولین هماهنگ  $\nu(C=O)$  پلیمر PET نشان داده شده است. در این حالت بخوبی می توان نتیجه گرفت که عامل کربونیل عمود بر زنجیر پلیمر است، زیرا در حالتی که موقعیت قطبیده عمود بر سطح پلیمر قرار گرفته است، بیشترین مقدار جذب ایجاد شده است.

#### تعیین زاویه بین عاملهای موجود در پلیمر

بر اساس همین روش می توان زوایای اجزای مختلف تشکیل دهنده پلیمر ( $\phi$ ) را با استفاده از نسبت دوفامی معین کرد [۱۸، ۱۹]. برای این منظور، ابتدا نمودار ضریب جهنگیری I یکی از توارهای طیفی، که گشتاور انتقالی آن کاملاً همسو با زنجیر اصلی پلیمر است، بر حسب  $(R-1)/(R+2)$  گروه مجهول پلیمر رسم می شود. با محاسبه ضریب زاویه خط حاصل (m) و جایگزینی آن در معادله زیر زاویه عاملهای موجود در پلیمر بدست می آید:

$$\tan \phi = \left[ \frac{2(m-1)}{m+2} \right]^{1/2} \quad (9)$$

#### تجربیه

##### مواد

آزمایشهای رئوپاتیکی روی فیلم PET که از صنایع تولیدی فیلم ICI تهیه شده، انجام گرفته است. این فیلمها در مراحل مختلف تولید نمونه برداری شده اند. در این مجموعه از آزمایشها خواص فیلم بی شکل که بعد از خروج از دهانه اکسترودر بدست می آید، بررسی شده

که در آن  $L_0$  طول اولیه فیلم و  $\Delta L$  میزان افزایش طول است.

$$\epsilon = \Delta L/L_0 \quad (10)$$

$$\delta = (\Delta L/L_0) \times 100 \quad (11)$$

## نتایج و بحث

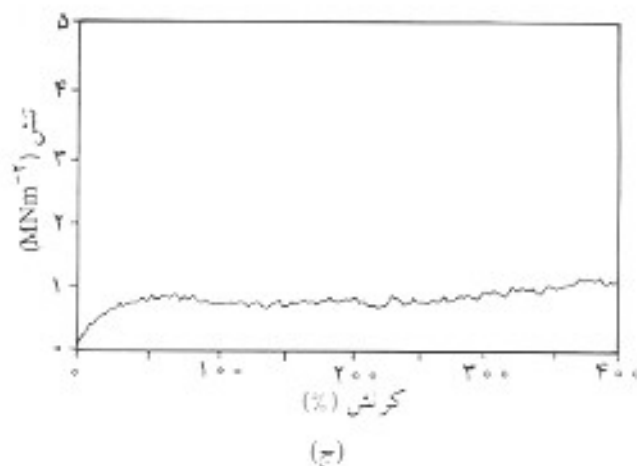
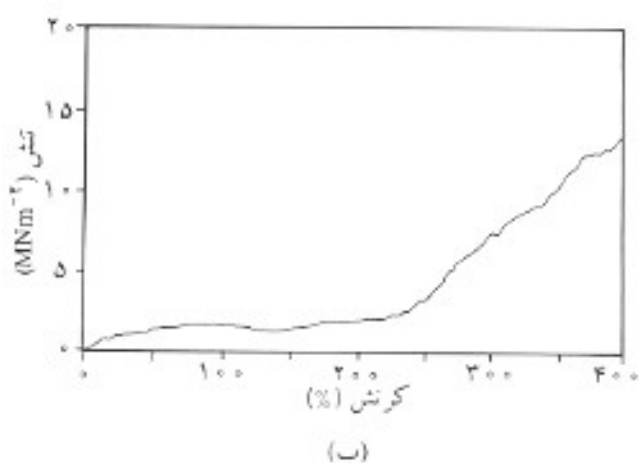
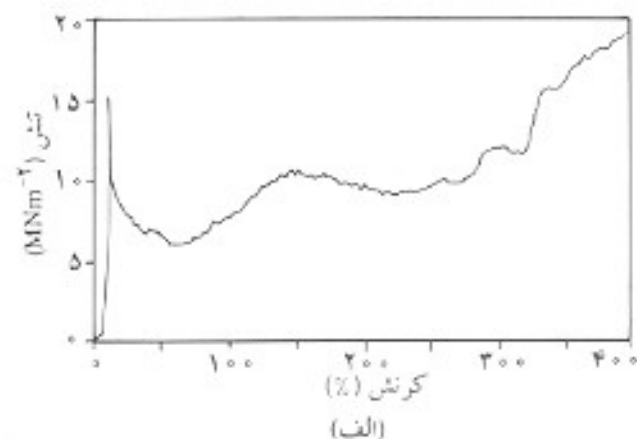
### خواص مکانیکی

از منحنیهای تنش-کرنش (شکل ۷ الف تا ج) بخوبی پیداست که میزان مقاومت و استحکام کششی پلیمر با افزایش دما بسیار کاهش می‌یابد. همچنین، افزایش دما تغییرات کلی در رفتار گرمایی پلیمر در برابر کشش بوجود می‌آورد. در منحنی الف که مربوط به دمای  $78^\circ\text{C}$  است (زیر نقطه  $T_g$ )، پلیمر رفتارهای مختلفی دارد. در قسمت اول منحنی، که شیب تندی تا نقطه تسلیم در آن مشهود است، قانون هوک صادق است. در نقطه تسلیم میزان تنش پلیمر برابر  $15 \text{ MN/m}^2$  می‌شود. پس از نقطه تسلیم با افزایش میزان کشش در نمونه یک گلوئی بوجود می‌آید. ایجاد این گلوئی افت و کاهش تنش را بدنبال دارد. در مرحله بوجود آمدن گلوئی انرژی بسیار زیادی آزاد می‌شود، که موجب می‌گردد پلیمر در برابر فرایند کشش سیال شود. این چنین رفتار گرمایی تنها در پلیمرهای گرماترم مشاهده می‌شود. با افزایش کشش در حدود  $250\%$  درصد، با وجود اینکه ضخامت یا سطح مقطع به مقدار زیادی کاهش یافته است، میزان تنش افزایش می‌یابد. این افزایش تنش را می‌توان در راستای آرایش زنجیرها در امتداد محور کشش دانست.

با افزایش دما، بویژه بالای نقطه شیشه‌ای شدن پلیمر منحنیهای ۸ ب و ج زنجیرهای پلیمر به علت افزایش حجم آزاد پراحتی روی هم می‌لغزند و استحکام کششی کمتری نشان می‌دهند. چنانچه روند افزایش دما ادامه یابد، نه تنها استحکام کششی به طرز محسوسی کاهش می‌یابد، بلکه رفتار گرمایی پلیمر نیز کاملاً تغییر می‌یابد.

این رفتار نیز در پلیمرهای بی‌شکل گرماترم کاملاً شناخته شده است. به علت پراکندگی زنجیرهای پلیمر و افزایش حجم آزاد در بالای نقطه  $T_g$ ، پلیمرهای بی‌شکل گرماترم توان بسیار کمی در برابر کشش و عوامل خارجی نشان می‌دهند. به همین دلیل اغلب پلیمرهای گرماترم زیر فرایند کشش قرار می‌گیرند تا توان و مقاومت آنها در برابر دما و کشش افزایش یابد. بر اثر عمل کشش، زنجیرهای پلیمر در راستای محور کشش جهتگیری می‌کنند و آرایش می‌یابند و باعث بوجود آمدن بلورهای آرایش یافته در راستای محور کشش می‌شوند که نتیجه آن تقویت پلیمر است. همچنین نقطه  $T_g$  به مکان گرمایی بالاتری ارتقا پیدا می‌کند و به همین علت پلیمرهایی که زیر فرایند کشش قرار می‌گیرند، حوزه کاربرد وسیعتری پیدا می‌کنند.

چنانچه فرایند کشش تنها در محور کشش صورت پذیرد، این



شکل ۷- منحنیهای تنش-کرنش PET بی‌شکل در دماهای متفاوت: (الف)  $78^\circ\text{C}$ ، (ب)  $87^\circ\text{C}$  و (ج)  $95^\circ\text{C}$ .

گیرنده کشش دو محوری نامیده می‌شود. عمل کشش در مرحله دوم باعث تقویت مضاعف پلیمر می‌شود و خواص مکانیکی و کاربردی آن را به نحو بسیار موثری بهبود می‌بخشد [۲۰].

تعیین تغییرات ساختمانی پلیمر در فرایند کشش برای تعیین تغییراتی که در نظم و ساختار فیلم PET بر اثر فرایند کشش ایجاد می‌شود، از پیکهای جذبی ۹۷۲، ۱۳۴۰ و  $1577\text{ cm}^{-1}$  جهت تعیین ضریب جهنگیری مولکولی استفاده می‌شود. دو جذب اول گویای جهنگیری مولکولی در قسمتهای بلوری و جذب سوم مربوط به جهنگیری مولکولی در مناطق بی‌شکل است.

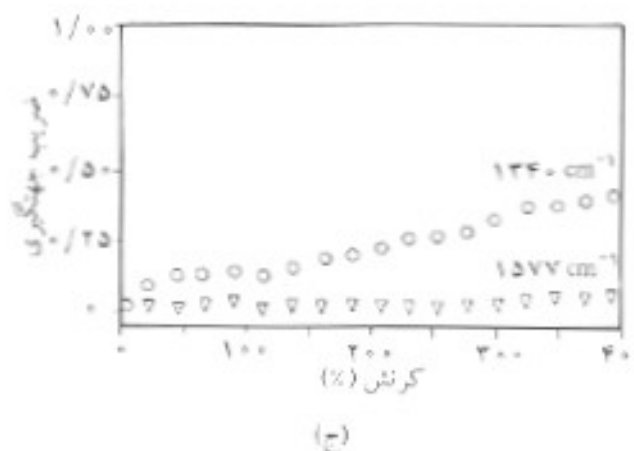
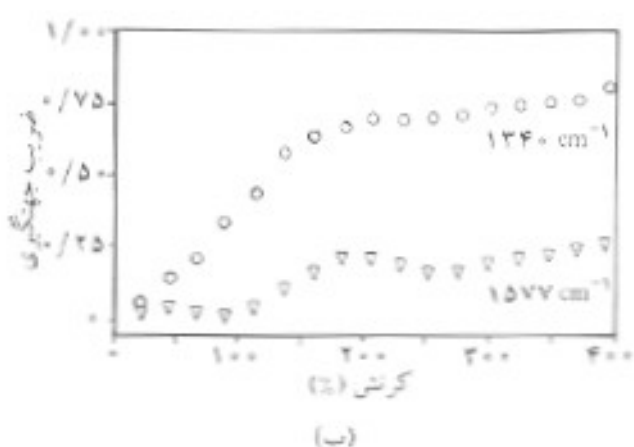
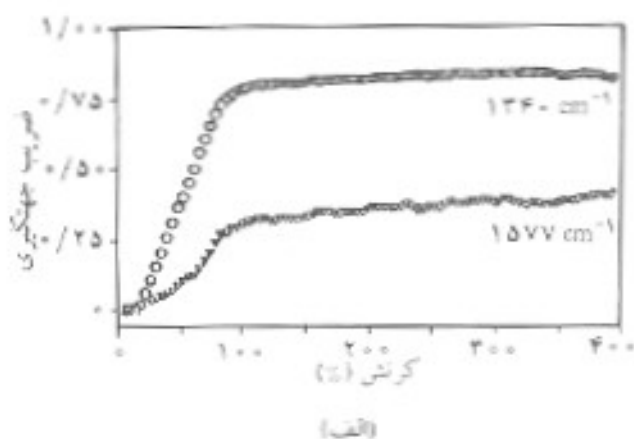
برای تعیین روند تغییرات بلورینگی، نسبت جذب ساختمانی طیف  $972\text{ cm}^{-1}$  روی طیف  $1504\text{ cm}^{-1}$  محاسبه می‌شود و برای تعیین تغییرات نظم فضایی نسبت جذب ساختمانی طیف  $847\text{ cm}^{-1}$  روی  $897\text{ cm}^{-1}$  که بیانگر رشد میزان نظم فضایی ترانس است، در نظر گرفته می‌شود [۲۱].

**پورسی تغییرات جهنگیری مولکولی**  
در شکلهای ۸ و ۹ الف تا ج میزان و روند جهنگیری مولکولی در دماهای متفاوت نشان داده شده است. از آنجا که گشتاور دو قطبی هر سه ارتعاش ( $972$ ،  $1340$  و  $1577\text{ cm}^{-1}$ ) در راستای محور زنجیر اصلی پلیمر است، برای محاسبه ضریب جهنگیری مولکولی از معادله ۶ استفاده می‌شود. منحنیهای ضریب جهنگیری مولکولی بخوبی نشان می‌دهد که:

- آرایش و جهنگیری مولکولی از صفر که بیانگر بی‌نظمی کامل یا پراکندگی زنجیرها در تمامی سطوح است (بی‌شکل) شروع می‌شود و با زیاد شدن میزان کشش افزایش می‌یابد. میزان جهنگیری مولکولی از حوزه خاصی فراتر نمی‌رود، هر چند که میزان کشش ادامه یابد.

- روند جهنگیری مولکولی و آرایش زنجیرها در مناطق بلوری به مقدار زیادی بیشتر از قسمتهای بی‌شکل است. به عبارت دیگر، حداکثر جهنگیری مولکولی در مناطق بلوری دیده می‌شود و فرایند کشش نمی‌تواند آرایش مطلوبی در قسمتهای بی‌شکل بوجود آورد.

- دما اثر بسیار شدیدی بر جهنگیری مولکولی می‌گذارد و با افزایش دما میزان جهنگیری مولکولی در هر دو قسمت پلیمر (بلوری و بی‌شکل) کاهش می‌یابد. در این روند، افزایش دما در مناطق بی‌شکل اثر شدیدتری دارد و جهنگیری مولکولی کمتری در این مناطق مشاهده می‌شود. تا جایی که در دمای  $95^\circ\text{C}$  فرایند کشش هیچ‌گونه اثری بر جهنگیری مولکولی در مناطق بی‌شکل نمی‌گذارد و این در حالی است که قسمتهای بلوری تا حدود زیادی آرایش خود را حفظ می‌کنند. دلیل آن نیز کاملاً مشخص است. از نظر ترمودینامیکی، بلورها انرژی کمتری



شکل ۸- ضریب جهنگیری مولکولی مناطق بلوری ( $1340\text{ cm}^{-1}$ ) و بی‌شکل ( $1577\text{ cm}^{-1}$ ) در دماهای مختلف: (الف)  $78^\circ\text{C}$ ، (ب)  $87^\circ\text{C}$  و (ج)  $95^\circ\text{C}$

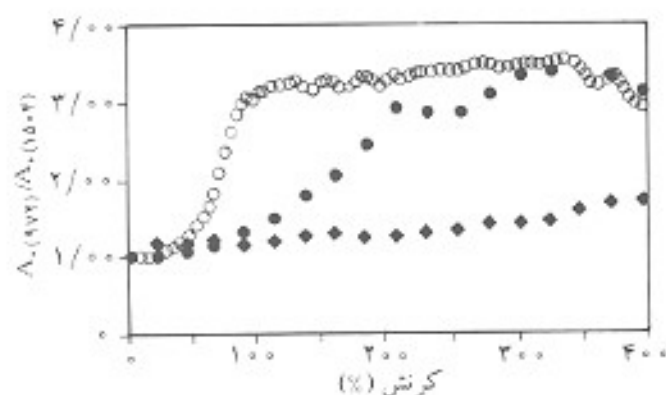
عمل به نام کشش طولی یا کشش تک‌محوری خوانده می‌شود و چنانچه دوباره عمل کشش در جهت عرضی، یعنی عمود بر محور اولیه، صورت

پلیمر، ابتدا تخریب مناطق بی شکل را در پی دارد. اما از آنجا که مناطق بلوری ماهیت خود را تا دمای ذوب حفظ می کنند، در دماهای پایتتر از این دما مقاومت. بنابراین، پلیمرهایی که درجه بلورینگی آنها بالاست، مقاومت بیشتری در برابر عوامل خارجی نشان می دهند. یکی از راههای افزایش درجه بلورینگی پیکارگیری فرایندکنش در دمای زیر نقطه  $T_g$  است.

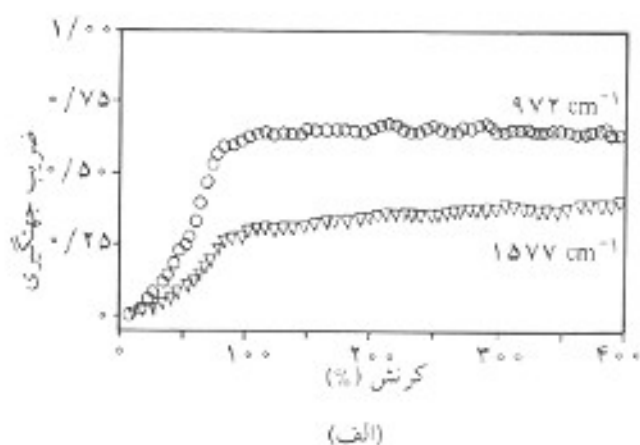
#### روند تغییرات بلورینگی

با اینکه در PET نوارها و ارتعاشهایی که دقیقاً از وجود بلورها ناشی می شوند وجود ندارد، ولی جذبهایی که روند تغییرات آنها هماهنگ با میزان تغییرات بلورینگی مشاهده می شود. بنابراین، تغییرات این جذبهها معادل میزان تغییرات بلورینگی محسوب می شود. میزان تغییرات بلورینگی را می توان با استفاده از دستگاه DSC و پرتو ایکس بدست آورد. نوارهای بلوری در حوزه IR موقعی بوجود می آیند که در واحد ساختار پلیمر بیش از یک زنجیر مولکولی شرکت داشته باشد چون، تنها در این صورت زنجیرها برهم کنش دارند و باعث شکاف در طیف اصلی می شوند. ساختار پلی اتیلن مثال بارزی برای این مطلب است. در واحد ساختاری پلی اتیلن دو زنجیر مولکولی شرکت دارند و به دلیل برهم کنش آنها در جذب ناحیه  $1477\text{ cm}^{-1}$  شکافی حاصل می شود که در نتیجه، جذبهایی در  $1488\text{ cm}^{-1}$  و  $1466\text{ cm}^{-1}$  نمایان می شود. اما از آنجا که در واحد ساختاری PET تنها یک زنجیر مولکولی شرکت دارد، در طیف IR پلیمر PET نوار بلوری اصلاً وجود ندارد، اما روند تغییر نوار  $972\text{ cm}^{-1}$ ، که هماهنگی کامل با تغییرات بلوری دارد، به عنوان مینا قرار می گیرد.

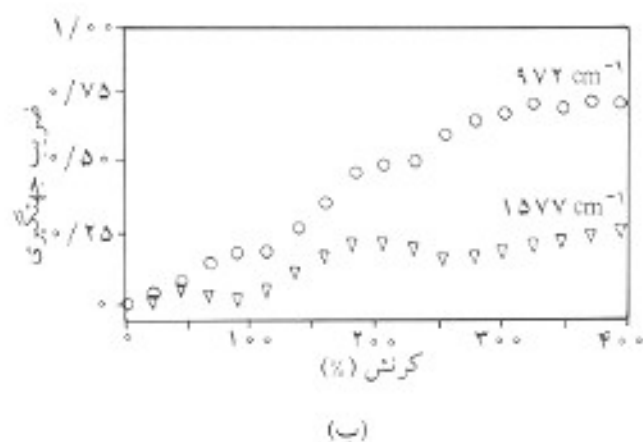
با محاسبه نسبت جذب ساختاری طیف  $972\text{ cm}^{-1}$  روی طیف  $1504\text{ cm}^{-1}$  که یک نوار تقریباً خنثی است، روند تغییرات بلورینگی



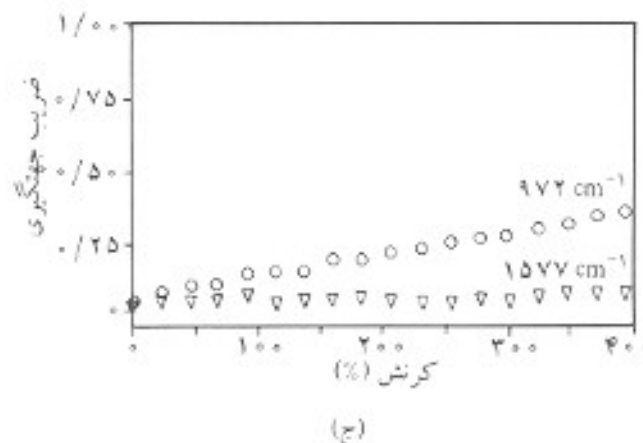
شکل ۱۰- روند تغییرات میزان بلورینگی براساس محاسبه  $A_{972}/A_{1504}$  در دماهای مختلف:  $78^\circ\text{C}$  (○) و  $87^\circ\text{C}$  (●) و  $95^\circ\text{C}$  (◆)



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۹- ضریب جهنگیری مولکولی مناطق بلوری  $(972\text{ cm}^{-1})$  و بی شکل  $(1577\text{ cm}^{-1})$  در دماهای مختلف: (الف)  $78^\circ\text{C}$ ، (ب)  $87^\circ\text{C}$  و (ج)  $95^\circ\text{C}$ .

دارند و در نواز انرژی در مقابل مناطق بی شکل در قسمت پایتتری قرار می گیرند و به همین دلیل با ثبات ترند. انرژی و حرمای منتقل شده به



## روند تغییرات صورتبندی

روند تغییرات نظم فضایی در فرایند کشش یکی دیگر از عواملی است که با استفاده از معادله جذب ساختاری (معادله ۴) می توان آن را دنبال کرد. برای این منظور روند تغییرات جذب ساختاری نوار  $847\text{ cm}^{-1}$  روی  $897\text{ cm}^{-1}$  محاسبه می شود. طبیعی است که در PET نوارهای دیگری نیز وجود دارد که تغییرات آنها اشاره بر تغییرات صورتبندی دارد، مانند نوارهای  $1472$  و  $1454\text{ cm}^{-1}$ . نتایج حاکی از آن است که اگر همه نوارهایی که به یک نظم فضایی خاص تعلق دارند، در یک فرایند مکانیکی (کشش، گرما و فشار) روند مشترک و هماهنگی را طی کنند (مثلا اگر میزان جذب نوار  $897\text{ cm}^{-1}$  زیر فرایند کشش کاهش یابد) میزان جذب کلیه نوارهایی که بیانگر تغییرات وضعیت فضایی کج است، مثل نوار  $1454\text{ cm}^{-1}$ ، کاهش نشان می دهد. این روند در شکل ۳ به نمایش گذاشته شده است.

منحنیهای ۱۱ الف تا ج نشان دهنده افزایش نظم صورتبندی ترانس و صورتبندی کج است. افزایش صورتبندی ترانس با توجه به نوار  $847\text{ cm}^{-1}$  و کاهش نظم صورتبندی کج نوار طیفی  $897\text{ cm}^{-1}$  با استفاده از معادله ۴ حساب شده است. تغییرات صورتبندی بر اثر چرخش گروه متیلن - متیلن ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) در قسمت اتیلن گلیکول ایجاد می شود. این تغییرات را می توان در چند نکته خلاصه کرد:

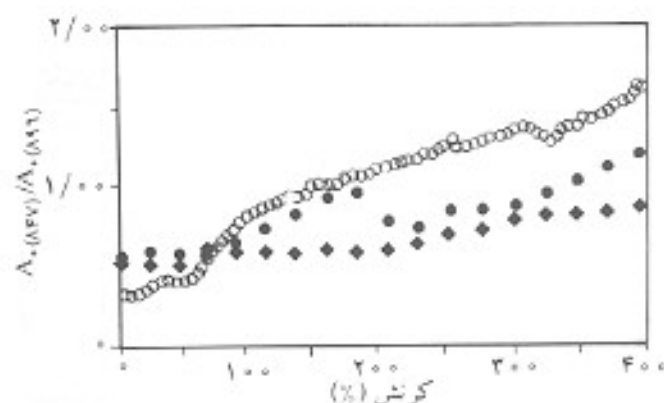
- در پلیمر بی شکل PET نیز صورتبندی ترانس یافت می شود، زیرا آغاز این منحنیها از صفر نیست.
- میزان و مقدار اولیه صورتبندی ترانس با بالا رفتن دما، افزایش می یابد.
- فرایند کشش نقش بسیار مهمی در تولید صورتبندی ترانس دارد.
- با افزایش دما روند تغییرات و نسبت صورتبندی ترانس به کج کاهش می یابد، زیرا بر اثر گرما نیروی جاذبه بین مولکولی کاهش می یابد و در اثر همین پدیده، تمایل تبدیل نظم فضایی صورتبندی کج به ترانس کاهش می یابد.

## تعیین زوایای بین اجزای پلیمر PET

همان طور که اشاره شد، از معادله ۹ می توان زوایای مختلف اجزای



شکل ۱۲ - ساختار مولکولی PET با توجه به نتایج طیف سنجی آمده در جدول ۱.



شکل ۱۱ - روند تغییرات ایزومری کج - ترانس براساس محاسبه  $A_{847}(A)/A_{897}(A)$  در دماهای مختلف:  $78^\circ\text{C}$  (○)،  $87^\circ\text{C}$  (●) و  $90^\circ\text{C}$  (◆).

بدست می آید. منحنیهای این تغییرات (شکل ۱۰ الف تا ج) رفتاری کاملا شبیه جهنگیری مولکولی دارند. از این منحنیها نتیجه می شود که:

- حتی در پلیمر کاملا بی شکل PET نیز مقدار کمی حوزه های بلوری موجود است، زیرا شروع این تغییرات از صفر نیست. این نتایج کاملا با آزمایشهایی که با استفاده از DSC به عمل آمده تایید می شود (شکل ۱۳ الف و ب).

- فرایند کشش و دما نمی تواند همه مناطق بی شکل را از بین ببرد و پلیمر یکپارچه و صددرصد بلوری بوجود آورد. اصولا پلیمری یافت نمی شود که صددرصد دارای مناطق بلوری باشد، زیرا تشکیل و بوجود آمدن بلورها بسیار کند انجام می گیرد و پلیمرهایی که دارای شاخه های جانبی و عاملهای حجیم هستند برابرتب میزان بلورینگی کمتری دارند. نسبت مقدار بلورینگی به کل مقدار پلیمر، درصد بلورینگی نامیده می شود. درصد بلورینگی معیار بسیار مهمی برای کاربرد پلیمرها محسوب می شود و عملا هرچه این درصد افزایش یابد، میزان مقاومت پلیمر افزایش پیدا می کند. همان طور که در منحنیهای شکل ۱۰ الف تا ج مشاهده می شود، برای بالا بردن درصد بلورینگی دمای پایین و فرایند کشش مناسبترین عامل محسوب می شود.

- با افزایش میزان کشش ابتدا میزان بلورینگی افزایش می یابد و ادامه روند کشش اثر چندانی در ایجاد یا افزایش بلورینگی ندارد (منحنی ۱۰ الف).

- افزایش دما، اثر تخریبی بر ساختار مناطق بلوری دارد و در بالای نقطه  $T_g$  تولید بلورها در افزایش طول نسبی بیشتری بوقوع می پیوندد.

- در دمای  $95^\circ\text{C}$  افزایش درصد بلورینگی بسیار ناچیز است، و انتظار می رود که در دمای بالاتر روند افزایش درصد بلورینگی کاملا متوقف شود.

- همان طور که اشاره شد تخریب کامل بلورها در دمای بالاتر (زیر دمای ذوب) امکان پذیر است.

جدول ۱- زوایای متشکله پلیمر PET با استفاده از ضریب جهتگیری مولکولی نوار  $1340\text{ cm}^{-1}$ .

ارتعاش	عدد موجی ( $\text{cm}^{-1}$ )	ضریب زاویه	زاویه ( $^\circ$ )
$\nu$ (C-O-C)	972	1/15	17
$\nu$ (C-O-C)	1018	1/5	28
$\nu_{148}$ (حلقه)	1504	2/4	38
$\nu$ (C=O)	1725	-3/1	82

حساب شده است [۲۲]، در حالی که با این روش ۸۲ درجه بدست می‌آید. از مقایسه شکل‌های ۹ و ۱۰ نتیجه می‌گیریم که نوار  $972\text{ cm}^{-1}$  جهتگیری مولکولی کمتری از نوار  $1340\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد، با وجود اینکه هر دو نوار بیانگر ویژگی‌های قسمتهای بلوری پلیمر است و انتظار می‌رود که هر دو به یک اندازه جهتگیری کنند. دلیل اختلاف میزان ضریب جهتگیری را باید در زاویه بین گشتاور دو قطبی این دو ارتعاش دانست. همان طور که از جدول ۱ پیداست، این زاویه برابر  $17^\circ$  است. چنانچه این زاویه در محاسبات جهتگیری مولکولی منظور شود (عبارت دوم معادله ۵) روند جهتگیری هر دو نوار یکسان خواهد شد. بنابراین مشاهده می‌شود، با استفاده از روش رشوآپتیکی می‌توان ساختار پلیمر را دقیقاً مشخص و زوایای اجزای متشکله پلیمر را محاسبه و ساختار آن را رسم کرد. ساختار پلیمر PET با استفاده از نتایج مندرج در این جدول در شکل ۱۲ آمده است.

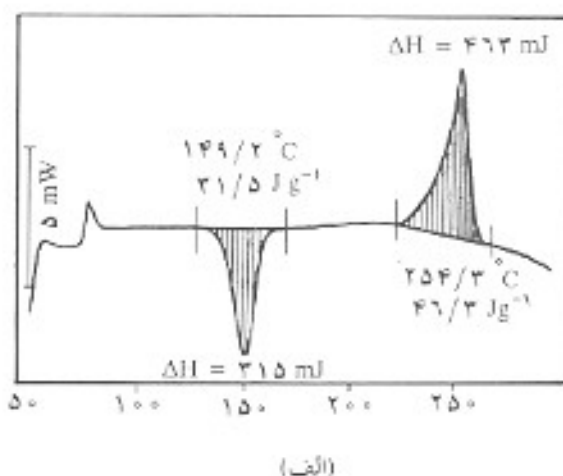
#### نتایج کروماتوجی پوشی نفاذی

برای تایید نتایجی که از طیف‌سنجی بدست آمده است، آزمایشهای DSC نیز روی نمونه‌های بی‌شکل و نمونه‌های کشیده شده انجام گرفته است (شکل ۱۳ الف و ب).

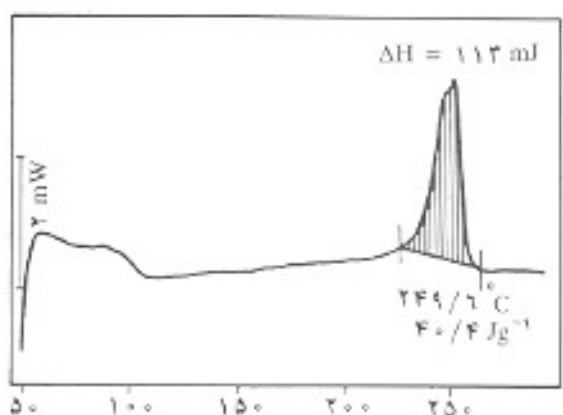
در شکل ۱۳ الف منحنی DSC یک نمونه PET بی‌شکل نشان داده شده است. نتایج این آزمایش نشان می‌دهد که پلیمر بی‌شکل PET دارای حدود ۱۲ درصد حوزه‌های بلوری است. این رقم از تفاضل مساحت حوزه ذوب از مساحت حوزه بلوری بلوری است. این رقم از تصویر ۱۳ ب منحنی DSC پلیمر ۴۰٪ درصد کشیده شده را در دمای  $78^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از افزایش میزان حوزه‌های بلوری به مقدار ۲۱ درصد است که نتایج آزمایشهای طیف‌سنجی حاکی از افزایش میزان بلورینگی را تایید می‌کند (شکل ۱۰).

#### نتیجه‌گیری

با استفاده از روش رشوآپتیکی و به کمک دستگاه طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری به تابش قطبیده روند تغییرات و ساختار پلیمر PET بی‌شکل



(الف)



(ب)

شکل ۱۳- منحنی DSC پلیمر بی‌شکل PET و کشیده شده: (الف) منحنی DSC پلیمر PET و (ب) منحنی DSC پلیمر PET ۴۰٪ درصد کشیده شده.

پلیمر را معین کرد. از آنجا که گشتاور نوار  $1340\text{ cm}^{-1}$  کاملاً همسو با زنجیر مولکولی است، در این معادله‌ها به عنوان مبنا قرار می‌گیرد. ضریب جهتگیری این باند محاسبه و در مقابل ضریب  $(R-1)/(R+2)$  نوارهای موردنظر رسم می‌شود. ضریب زاویه خط حاصل محاسبه شده و سپس با استفاده از معادله ۹، زاویه عامل مورد نظر محاسبه می‌شود. در جدول ۱ زوایای قسمتهای مختلف پلیمر PET ارائه شده است.

همان طور که مشاهده می‌شود، با این روش بخوبی می‌توان زوایای موردنظر را محاسبه کرد. این داده‌ها با نتایجی که از آزمایشهای پرتو ایکس بدست می‌آید، هماهنگی خوبی دارد. مثلاً، زاویه عامل بوئیل با زنجیر مولکول با استفاده از پرتو ایکس نزدیک به  $88^\circ$  درجه

- Infrared Spectroscopy*, 2nd ed., Heyden & Son, London, 1972.
- 6 Dechant J.; *Ultrarot Spektroskopische Untersuchungen an Polymeren*; Academy Verlag, Berlin, 166, 1972.
  - 7 Griffiths P. R.; *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy*; Wiley Interscience, New York, 1975.
  - 8 Fraser R. D. B.; *J. Chem. Phys.*; **21**, 1311, 1953.
  - 9 Fraser R. D. B.; *J. Chem. Phys.*; **24**, 89, 1959.
  - 10 Siesler H. W.; *Rheo-Optical Fourier Transform Infrared Spectroscopy*; University of Essen, Essen, 1988.
  - 11 Siesler H. W.; *Adv. Polym. Sci.*; **64**, 1, 1984.
  - 12 Siesler H. W.; *Rheo-Optical Fourier Transform Infrared Spectroscopy*; Bayer AG, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1984.
  - 13 Hermans P. H.; *Physics and Chemistry of Cellulose Fibers*; Elsevier, New York, 1949.
  - 14 Read B. E.; *Structure and Properties of Oriented Polymers*; Applied Science, London, 1975.
  - 15 Samuels R. J.; *Structured Polymer*; Wiley Interscience, New York, 1974.
  - 16 Sprange B. S.; *J. Macromol. Sci. Phys.*; **B8** (1-2), 157, 1973.
  - 17 Bonart R. and Müller G.; *Colloid Polym. Sci.*; **259**, 926, 1961.
  - 18 Zahedi M.; *Schwingungsspektroskopische und Thermoanalytische Untersuchungen von Poly(ethylen-terephthalat)*; J. E. Verlag Leverkusen, FRG, 1992.
  - 19 Zhao Y. and Jasse B.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*; **5**, 87, 1986.
  - 20 Elias H. G.; *Makromoleküle, Struktur, Eigenschaften, Synthese*; 4th ed., Hüthing & Wepf Verlag, Heidelberg, 1003, 1981.
  - 21 Krimm S.; *Adv. Polym. Sci.*; **2**, 51, 1960.
  - 22 Daubeny R.; *Proc. Roy. Soc.*; **A226**, 531, 1954.

زیر کشش بررسی و مطالعه شده است. خلاصه نتایج بدست آمده از این قرار است:

- روند تغییرات جهتگیری مولکولی با استفاده از پدیده دورنگ نمای و از نسبت دو فامی به کمک روش طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه با تابش قطبیده، کاملاً قابل بررسی است.
- در اثر فرایند کشش، زنجیرهای پلیمر در جهت محور کشش آرایش می یابند.
- با افزایش دما، میزان جهتگیری مولکولی کاهش می یابد و در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه ای ( $T_g$ ) کاهش شدیدتری دارد.
- جهتگیری مولکولی در نواحی بلوری بیشتر از نواحی بی شکل است.
- در پلیمر کاملاً بی شکل PET، نواحی بلوری نیز یافت می شود.
- در اثر فرایند کشش میزان بلورینگی افزایش می یابد، زیرا کاهش فاصله زنجیرها امکان بوجود آمدن بلورهای جدید را ممکن می سازد.
- با افزایش دما، میزان رشد بلورها کاهش می یابد و در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه ای عملاً رشد بلورها متوقف می شود.
- فرایند کشش باعث تبدیل صورتبندی کج به ترانس می شود.
- افزایش دما، میزان اولیه صورتبندی ترانس را افزایش می دهد.
- با استفاده از روش طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه با تابش قطبیده زاویه گروه کربونیل در پلیمر PET برابر  $82^\circ$  بدست می آید.
- میزان مقاومت پلیمر با افزایش دما کاهش می یابد.

#### مراجع

- 1 Lenk R. S.; *Rheologie der Kunststoffe*; Carl Hanser Verlag, Munchen, 219, 1971.
- 2 Zbindon R.; *Infrared Spectroscopy of High Polymers*; Academic Press, New York, 1964.
- 3 Siesler H. W.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*; **53**, 89-103, 1992.
- 4 Vollmert B.; *Grundriss der Makromolekularen Chemie*; Karlsruhe Bd., **3**, 184, 1984.
- 5 Miller R. G. J. and Stace B. C.; *Laboratory Methods in*