

مطالعه ای بر روی اثر میدان‌های مغناطیسی بر روی مواد پلیمری و

کاربرد آن

چکیده

این مقاله به مرور منابع و مطالعات اخیر در زمینه استفاده از میدان‌های مغناطیسی در فراورش پلیمر می‌پردازد. پلیمرهای مورد نظر در این مقاله، پلیمرهای مخصوص سنتز شده برای فراورش مغناطیسی نمی‌باشند، بلکه آن‌ها پلیمرهای معمولی از جمله پلی اتیلن تری فتالات، پلی پروپیلن و غیره هستند. در این مقاله، دو اثر مغناطیسی اصلی بر روی پلیمرها در نظر گرفته می‌شوند یعنی تراز و شناوری. در اولین بخش، گشتاور مغناطیسی که منجر به تراز می‌شود، توصیف خواهد شد. سپس، مثال‌هایی از تراز در سیستم‌های پلیمری ارائه می‌شوند، که از نمونه‌های ساده نظیر تراز مغناطیسی الیاف در حالت معلق تا نمونه‌های پیچیده‌تر نظیر همسویی مغناطیسی پلیمرهای متبلور که در آن‌ها تشکیلات مزو فاز و اثرات حافظه دخیل هستند، متغیر می‌باشند. در دومین بخش، نیروی مغناطیسی وارده بر مواد دیامغناطیس و کاربرد آن برای تفکیک و فراورش مواد پلیمری توصیف می‌شود.

کلمات کلیدی: دیامغناطیس / تراز مغناطیسی / انحراف مغناطیسی / تغییر فاز / پلیمرهای متبلور / فراورش

پلیمر / الیاف

اثرات مغناطیسی بر روی مواد دیامغناطیسی از عصر فارادی شناخته شده‌اند، با این حال تنها به تازگی به استفاده از این اثرات در فراورش مواد دیامغناطیسی از جمله مواد معدنی، آلی و پلیمری توجه شده است. این روند تا حدودی ناشی از توسعه فناوری ابر رسانا است که ما را قادر به استفاده از میدان‌های مغناطیسی زیاد (10T) یا بیشتر) در مطالعه علم مواد در سطح آزمایشگاهی می‌کند. آهنرباهای ابر رسانای بدون کریوژن (مخلوط سرمازا) (بدون هلیوم مایع)، که اغلب توسط شرکت‌های ژاپنی تولید می‌شوند، امروزه با انواع مختلف از جمله آهنرباهای نوع با منفذ بزرگ (45 سانتی متر در 3.5T)، آهنربای نوع با منفذ چرخشی، آهنربای نوع جدا شونده، آهنربای نوع میدان مغناطیسی سرگردان پایین، آهنربای نوع با میدان مغناطیسی بزرگ (15T)، قطر 52 میلی متر) در بازار موجود هستند. این میدان آهنرباها هم در صنعت و هم در دانشگاه برای اهداف فراورش استفاده می‌شوند.

میدان‌های مغناطیسی بزرگ تولید شده توسط این آهنرباهای ابر رسانا، امکان مشاهده و بررسی اثرات مغناطیسی را بر روی مواد غیر مغناطیسی نظیر مواد دیامغناطیس داده است. چون، دیا مغناطیسیم در مقایسه با فرومغناطیسیم بسیار کوچک است، ما به سختی در زندگی واقعی، اثرات میدان مغناطیسی بر روی پلاستیک، آب و اجسام زنده را تجربه می‌کنیم. یک شیوه ساده، استفاده از میدان‌های مغناطیسی بزرگ است. در صورتی که ما از یک آهنربای ابر رسانای 10 T به جای الکترومغناطیس تولید کننده 1T استفاده کنیم، یک تغییر کوچک 1 میلی متری تا 10 سانتی متر بزرگ نمایی شده و پدیده‌ای که تکمیل آن یک روز طول می‌کشد در 15 دقیقه تکمیل می‌شود زیرا اثر مغناطیسی با مجذور چگالی شارمغناطیسی متناسب است. شناوری دیامغناطیسی (2-4) و اثر موسز¹ (تقسیم سطح آب در میدان مغناطیسی قوی) از نمونه‌های خوب در این رابطه می‌باشند (6-9).

اثر مغناطیسی بر روی واکنش‌های شیمیایی (10-12) یکی از زمینه‌های مطالعاتی اصلی در تحقیقات مغناطیسی است با این حال ما در این مقاله به بررسی نیروی مغناطیسی و گشتاور مغناطیسی وارده بر مواد دیامغناطیس می‌پردازیم. منشاء دیامغناطیس، مغناطیس گردانی القا شده الکترون‌ها تحت میدان مغناطیسی اعمال شده می‌باشد (13-14). بزرگی مغناطیس گردانی M القا شده بر روی مواد، متناسب با مقاومت میدان اعمال شده H است یعنی $M = \chi H$ که در آن χ پذیرفتاری مغناطیسی است. بزرگی χ معمولاً 10^{-6} تا 10^{-5} است. این مغناطیس گردانی القاء شده نیز منبع ایجاد تغییرات شیمیایی در اندازه گیری روزنانس مغناطیس هسته‌ای (NMR) است. اثر متقابل M با میدان مغناطیسی اعمال شده منجر به ایجاد یک نیروی دافعه می‌شود که ذره را از جهت مقاومت میدان کاهشی، دفع می‌کند. در صورتی که این نیرو با نیروی جاذبه به تعادل برسد، آنگاه ذره در هوا شناور می‌ماند (2-4).

در صورتی که یک ماده دارای ناهمسانگردی در دیامغناطیسیم باشد، یک گشتاور مغناطیسی بر روی آن عمل کرده و منجر به چرخش می‌شود. منشاء ناهمسانگردی مغناطیسی به پیوندهای شیمیایی باز می‌گردد. برای مثال، پذیرفتاری‌های دیامغناطیسی پیوند C-C در جهت پیوند ($//$) کوچک‌تر از پیوند $(\perp)$ ($\chi_{//} < \chi_{\perp} < 0$) می‌باشد یعنی، پذیرفتاری دیامغناطیسی ناهمسانگردی تعریف شده توسط $\chi_a = \chi_{//} - \chi_{\perp}$ منفی است (9). از این روی، پیوند C-C در جهت عمود بر میدان اعمال شده، هم تراز می‌شود. یک حلقه آروماتیک دارای یک

ناهمسانگردی دیامغناطیسی بزرگ به دلیل جریان حلقه القا شده بر روی حلقه است. در نتیجه، حلقه‌های آروماتیک با صفحه حلقه و موازی با میدان اعمال شده، همتراز می‌شوند.

سپس، آیا یک مولکول بنزن در حالت مایع می‌تواند در میدان مغناطیسی همتراز شود؟ پاسخ خیر است. انرژی مغناطیسی مورد نیاز ذره با حجم ذره متناسب است. انرژی مورد نیاز یک مولکول بنزن، در مقایسه با انرژی حرارتی $k_B T$ برای بزرگتر کردن ضریب بولتزمن برای یک تراز قابل مشاهده واقعی، بسیار کوچک است. در صورتی که یک ذره دارای اندازه بزرگ برای غلبه بر آشفتگی حرارتی باشد، این ذره تحت یک میدان مغناطیسی، همتراز می‌شود. تعدادی از مثال‌ها در این خصوص گزارش شده‌اند (9): کریستال‌های آلی (15-16)، کریستال‌های پروتین (17-19)، الیاف کربنی (20-21)، نانولوله‌های کربنی (22-24)، الیاف سلولزی (25-27)، بلورهای پلی اتیلن (28)، فیبرین (29)، سلول‌ها (30-31) و دیواره سلولی (32) تحت تراز مغناطیسی قرار دارند. هم چنین کریستال‌های غیر الی تحت میدان‌های مغناطیسی تراز می‌شوند (33-37). تراز مغناطیسی این مواد، نتیجه طبیعی ناهمسانگردی آن‌ها در دیامغناطیسم و اندازه آن‌هاست که این اندازه بیش از انرژی حرارتی است. به طور کلی، کریستال‌ها دارای ناهمسانگردی مغناطیسی می‌باشند که در منابع نیز اثبات شده است (38).

بر خلاف مثال‌های فوق که در آن‌ها پارامترهایی نظیر پذیرفتاری ناهمسانگرد و اندازه و شکل ذره ثابت است، دسته دیگری وجود دارد که در آن‌ها این پارامترها ثابت نیستند بلکه با گذشت زمان تغییر کرده و این موجب پیچیده‌تر شدن رفتار همترازی می‌شود. یک مثال رایج مربوط به هم ترازی مغناطیسی پلیمرهای بلورین در طی فرایند تبلور است که در آن‌ها اندازه و شکل ساختارهای ناهمسانگرد مسئول تراز مغناطیسی به مرور زمان تغییر می‌کند. بحث‌هایی در خصوص تشکیل ساختار در طی تبلور پلیمر صورت گرفته است (39-49).

ساختارهای ناهمسانگرد نیز به طور موقت در بسیاری از ابعاد انتقال و تغییر فاز پلیمر از جمله تبلور از محلول‌ها، گذار بلور-بلور (کریستال-کریستال)، ترکیب، انجماد، تفکیک میکروفازی، الکتروپلیمریزاسیون، ژله‌ای شدن، تشکیل میسل و گذار همسانگرد-ناهمسانگرد کریستال‌های مایع و غیره ایجاد می‌شوند. این ساختارها، تحت همترازی مغناطیسی قرار گرفته و برخی از آن‌ها به طور واقعی تحت تراز مغناطیسی قرار می‌گیرند (50-56). با

این حال، مکانیسم این گذارها و تغییرات بهطور کافی در بسیاری از موارد شفاف سازی نشده است به طوریکه دست یابی به یک دیدگاه واحد از تراز مغناطیسی در طی گذارها و تغییرات سخت است.

شناوری دیامغناطیسی (2) دیگر پدیده جالبی است که می‌تواند برای فراورش پلیمر استفاده شود. در صورتی که ذره دیامغناطیسی در گرادیان میدان قرار گیرد، یک نیرو بر روی آن وارد شده و ذره را به سمت جهت مقاومت میدان دفع می‌کند. در صورتی که این نیرو با نیروی جاذبه به تعادل برسد، ذره در هوا شناور می‌ماند. چون موقعیت ذرات شناور تحت گرادیان میدان بسته به پذیرفتاری مغناطیسی و چگالی ذره متفاوت است، شناوری را می‌توان برای تفکیک استفاده کر (57-58). البته، استفاده از فرومغناطیسم برای اهداف تفکیک به خوبی شناخته شده است. با استفاده از شناوری، امکان فراورش مواد پلیمری تحت محیط جاذبه شبه صفر ایجاد می‌شود. در زمینه تبلور پروتین، این محیط (18-19) برای تولید بلورهای پروتین با کیفیت بالا برای تعیین ساختار با اشعه ایکس لازم هستند. یک ویژگی چشم گیر شناوری دیامغناطیسی، اثر نگهداشت آن است. در صورتی که یک پروفیل میدانی طراحی شده در سطح میکرومتر یا مونومتر ارائه شود، ذرات دیامغناطیسی با اندازه کم‌تر از چند میکرومتر بر طبق پروفیل میدانی ارایش می‌شوند. تحقیقات در این زمینه در حال انجام است (59).

تراز دیامغناطیسی

مغناطیس گردانی M القاء شده بر روی یک ماده توسط میدان مغناطیسی خارجی اعمال شده H به صورت زیر بیان می‌شود

$$M = \chi H, \quad (1)$$

که در آن ثابت χ ، پذیرفتاری دیامغناطیسی (حجمی) است که منفی و بدون بعد است. مقدار χ اسکالر نیست اگر ماده دارای ناهمسانگردی باشد، یک تانسور است. همه سه مؤلفه اصلی χ_1, χ_2, χ_3 تانسور دارای مقادیر متفاوتی هستند (14) با این حال دو مورد از آنها برای مواد دارای تقارن محوری نظیر کریستال‌های مایع نماتیک، الیاف پلیمری و غیره معادل هستند. یعنی χ_{II} جهت محور $\chi_{\perp}$ در جهت نرمال با محور مرتبط است. اثر متقابل M با میدان خارجی اعمال شده منجر به انرژی مغناطیسی زیر می‌شود:

$$E_{mag} = -(1/2)V\chi_{\perp}\mu_0^{-1}B^2 - (1/2)V\chi_a\mu_0^{-1}B^2\cos^2\xi, \quad (2)$$

که μ_0 تراوایی مغناطیسی خلاء، V حجم ذرات مورد نظر و ξ زاویه بین چگالی شار مغناطیسی B و محور ذره N است. ابعاد هر ثابت فیزیکی $\mu_0 [\text{Wb}/(\text{A m})]$, $B [\text{T} = \text{Wb m}^{-2}]$, $V [\text{m}^3]$ بوده و

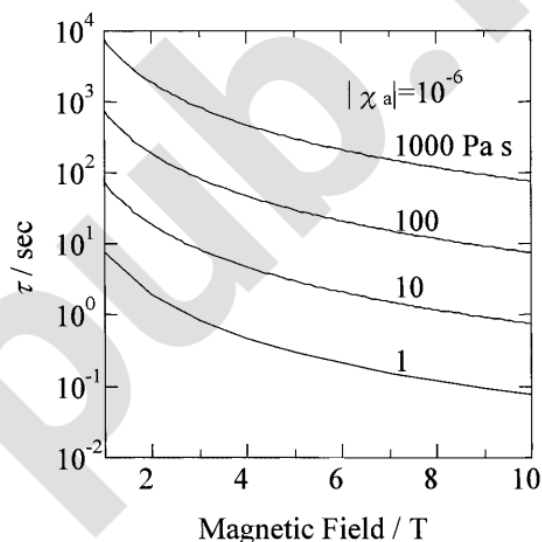
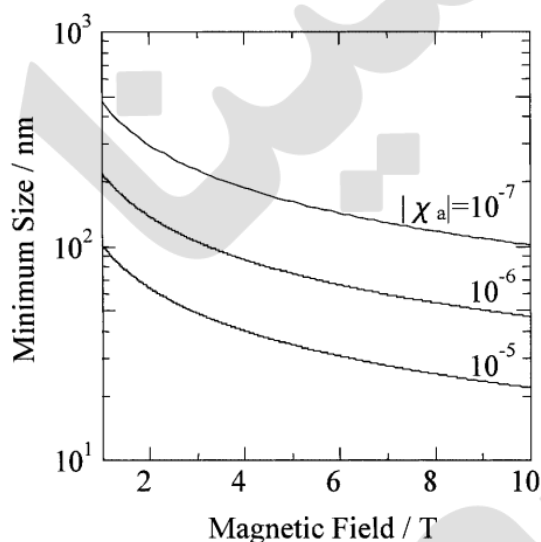
$\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ بدون بعد است. آنگاه، تقریب $B = \mu_0 H$ استفاده می‌شود. دومین بخش معادله فوق

وابسته به جهت بوده و منبع تراز مغناطیسی است. در صورتی که χ_a مثبت باشد، تراز محور موازی با جهت

میدان نسبت به تراز عمودی مطلوب است. تراز ماکروسکوپی زمانی رخ می‌دهد که دومین جمله بزرگتر از انرژی

گرمایی $k_B T$ باشد. این شرط به صورت زیر بیان می‌شود:

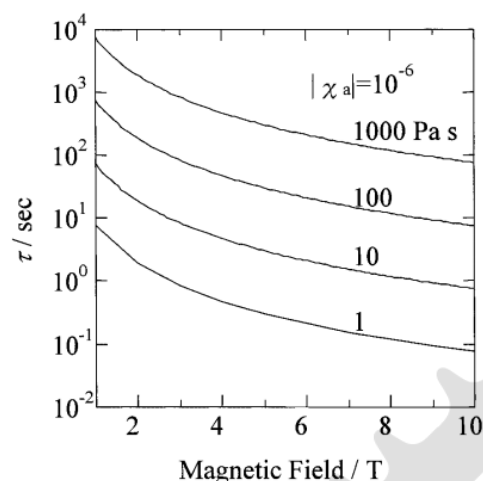
$$V > 2k_B T \mu_0 / |\chi_a| B^2. \quad (3)$$



اندازه حداقل بر حسب نانومتر، میدان مغناطیسی $T/$

شکل 1: حداقل اندازه ذره لازم بزرگتر از انرژی حرارتی. برآورد با معادله 3 با $T = 300 \text{ K}$ برای مقادیر مختلف

$|\chi_a| \text{ s}$



شکل 2: زمان مورد نیاز برای تراز مغناطیسی یک ذره معلق در محیط مایع ویسکوزیته های نشان داده شده در

شکل. برآورد با معادله 8 با پذیرفتاری مغناطیسی ناهمسانگرد $|\chi_a| = 10^{-6}$.

از این معادله، ما حجم بحرانی حداقل مورد نیاز را برای تراز مغناطیسی به صورت تابعی از چگالی شار مغناطیسی B و ثابت ماده χ_a برآورد می کنیم. نتایج در شکل 1 نشان داده شده است.

گشتاور N وارده بر ذره به صورت زیر بیان می شود

$$N = V\chi_a\mu_0^{-1}B^2 \sin \xi \cos \xi \omega, \quad (4)$$

که ω بردار واحد موازی با n و B است و ξ زاویه بین n و b است. در صورتی که ذره در مایع ویسکوز با ویسکوزیته η غوطه ور شود، چرخش ذره با تعادل گشتاور مغناطیسی و گشتاور هیدرودینامیک به صورت زیر کنترل می شود:

$$L(d\xi/dt) = -V\chi_a\mu_0^{-1}B^2 \sin \xi \cos \xi, \quad (5)$$

و سمت چپ معادله نشان دهنده

گشتاور هیدرودینامیک است. راه حل این معادله به صورت زیر بدست می آید

$$\tan \xi = \tan \xi_0 \exp(-t/\tau), \quad (6)$$

و نرخ هم تراز τ^{-1} به صورت زیر تعریف می شود

$$\tau^{-1} = (V/L)\mu_0^{-1}\chi_a B^2 \quad (7)$$

در رابطه با کره شعاع a ، $L = 8\pi\eta a^3$ و $V = (4/3)\pi a^3$ را برای بدست آوردن معادله زیر بدست می آوریم

$$\tau^{-1} = \mu_0^{-1} \chi_a B^2 / 6\eta. \quad (8)$$

لازم به ذکر است که تصویر فوق تنها برای ذره‌ای معتبر است که اندازه آن برای غلبه بر آشفته‌گی حرارتی، بزرگ است. هم چنین در معادله 8 لازم به ذکر است که نرخ هم ترازوی بستگی به حجم ذره ندارد. در شکل 2، نمودار τ به صورت تابعی از چگالی شار مغناطیسی برای مقادیر مختلف ویسکوزیته نشان داده شده است.

به طور خلاصه، شرایط لازم برای تراز مغناطیسی شامل موارد زیر است 1- ذره بایستی دارای پذیرفتاری دیامغناطیسی ناهمسانگرد باشد 2- اندازه ذره برای غلبه بر انرژی حرارتی بزرگ است 3- ویسکوزیته محیط اطراف به صورت زیر است

هم ترازوی الیاف و کریستال در سوسپانسیون مایع

هم ترازوی الیاف

همترازی مغناطیسی الیاف (20، 21، 25 و 60) معلق در محیط مایع، یک مثال خوب برای اثبات روایی و اعتبار ملاحظات نظری توصیف شده بالا می‌باشد. با استفاده از یک نمونه ساده از ذره کروی توصیف شده در معادله 8، هم ترازوی مغناطیسی یک الیاف پیچیده‌تر است زیرا گشتاور هیدرودینام در معادله 5 به سادگی گشتاور کره نیست. اگر فرض شود که یک الیاف دارای شکل دوکی است، جمله هیدرودینامیک L در معادله 5 به صورت زیر بدست می‌آید

$$L = 8\pi\eta a^3 D/F(D), \quad (9)$$

و ضریب جبهه (FD) تابعی از نسبت عرض ذره است (60-63). سپس میزان هم ترازوی با معادله زیر کنترل می‌شود

$$\tau^{-1} = F(D)\mu_0^{-1} \chi_a B^2 / 6\eta. \quad (10)$$

یک فیبر پلی اتیلن (PE) و الیاف کربن برای آزمایش استفاده شد (60). یک فیبر پلی اتیلن با قطر 30 میکرومتر به 1، 2 و 3 و 4 میلی متر طول بریده شده و در ترکیب آب/ اتانول دارای چگالی برابر با معلق می‌شود.

ویسکوزیته ترکیب برابر با $2.75 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ است. یک فیبر کربنی با قطر 10 میکرومتر به طول‌های

1، 2، 3 و 4 میلی متر بریده شده و در ترکیب برومئومتان تتراکلرید (با حجم یک پنجم) دارای تراکم مشابه با

الیاف معلق شد. ویسکوزیته ترکیب $1.06 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ بود. یک سلول شیشه‌ای حاوی سوسپانسیون در مرکز

الکترومغناطیس قرار گرفته و تولید میدان مغناطیسی افقی بیش از 1.2 T کرد. چرخش فیبر با یک دوربین

CCD پایش شده و بر روی کامپیوتر ثبت شد. زاویه ξ محور فیبر با توجه به جهت میدان به صورت تابعی از زمان تعیین شد.

شکل 3 نمودار لگاریتمی تانژانت ξ را به مرور زمان نشان می‌دهد. از مقدار شیب، مقدار τ^{-1} تعیین می‌شود.

الیاف PE شیب منفی را نشان می‌دهند زیرا χ_a فیبر PE منفی است (فیبر عمود بر میدان همتراز می‌شود).

مقادیر آزمایشی η ، D ، B و τ معلوم بوده و $F(D)$ با آزمایش از طریق معادله 10 با تغییر مناسب تا

ضریب χ_a مقایسه می‌شود. شکل 4 نتایج را نشان می‌دهد. برازش خوب است و عوامل تغییر برای هر الیاف

منجر به مقادیر $\chi_a = -7.7 \times 10^{-7}$ و 4.0×10^{-6} به ترتیب برای PE و CF می‌شود. مقادیر χ_a

نیز با روش‌های دیگر تعیین می‌شود. این‌ها شامل 1- اندازه گیری مستقیم گشتاور مغناطیسی با استفاده

از گشتاور سنج و 2- اندازه گیری‌های مجزای $\chi_{\parallel}$ و $\chi_{\perp}$ با استفاده از دستگاه تداخل کوانتوم ابر رسانا (SQUID)

برای بدست آوردن تفاضل هستند. بر خلاف این روش، هر دوی این روش‌ها برای یک الیاف قابل کاربرد نیستند

بلکه آن‌ها نیازمند دسته‌ای از الیاف هم تراز است. جدول 1 مقادیر χ_a الیاف کربنی و الیاف پلی فنیلن 2-6-

بنزوبیوسوکزاول PBO بدست آمده با روش‌های مختلف را مقایسه می‌کند. نتایج هم خوانی خوبی را نشان داد

(64-65).

همترازی الیاف نیز برای سوسپانسیون‌های با غلظت الیاف بسیار زیاد نیز امکان پذیر است. شکل 5 الیاف PBO

کوتاه که از نظر مغناطیسی عمود بر سطح فیلم هستند و نیز جامد شدن مایع ماتریس با بسپارش را نشان

می‌دهد. یک آزمایش مشابه نیز برای سایر الیاف آلی انجام شد (66-67). رسانایی حرارتی الیاف کربن در جهت محورالیاف بزرگ‌تر از جهت عمود بر محور است. سپس، اگر الیاف کربن عمود بر سطح فیلم باشند، رسانایی حرارتی فیلم در مقایسه با جهت تصادفی بهبود می‌یابد.

تراز کریستال

کریستال‌های با اندازه میکرومتر معلق در مایع به آسانی حتی تحت میدان‌های مغناطیسی متوسط، هم تراز می‌شوند. به منظور تولید یک پلاریزه کننده نوع انتشاری، بلورهای اوره تولید شده با روش تبلور مجدد، به طور مغناطیسی هم تراز شدند (69). بلورهای اوره معلق در محلول تولوئن پلی اتیل متاکریلات PEMA در یک میدان مغناطیسی قرار گرفته (بالاتر از 0.5T) و امکان تبخیر تولوئن برای تولید فیلم کامپوزین کریستال اوره PEMA/همتراز وجود داشت. مشاهده میکروسکوپی نشان داد که محور C کریستال موازی با جهت میدان بود و این حاکی از آن است که این محور بلورشناسی با یکی از محورهای پذیرفتاری مغناطیسی اصلی یعنی با کوچک‌ترین مقدار $|\chi|$ متناظر است. کریستال اوره دارای دو شاخص انکساری است یکی برای نور معمولی ($n_o = 1.484$) و دیگری برای نور شدید ($n_e = 1.602$). جهت n_e مماس بر محور C است. بر طبق تقارن کریستال (70)، محورهای اصلی تانسور پذیرفتاری دیامغناطیس و محورهای اصلی مربوط به تانسور شاخص انکساری رابطه موازی دارند. به علاوه، این محورها مربوط به محورهای بلور شناسی بسته به نوع کریستال می‌باشد (14). چون تفاوت بین n_e و شاخص انکساری PEMA ($n_m = 1.4778$) زیاد است، مؤلفه متناظر با نور شدید در با کریستال‌های اوره هم تراز در طی انتشار نور از فیلم پراکنده می‌شود، در حالی که پراکنش کم در نورهای مرئی رخ داده و منجر به قطبی سازی در انتقال نور می‌شود.

هم چنین کریستال‌ها در مواد مذاب پلیمر هم تراز می‌شوند. چون ویسکوزیته ماده مذاب بسیار بالاتر از ویسکوزیته مواد سوسپانسیون است، میدان‌های مغناطیسی بزرگ برای دست یابی به هم تراز سریع لازم هستند. ما کریستال‌های N-N- دی سیکلو هگزیل-2،6- نفتالین دی کربوکسامید DCNDCA در پلی پروپیلن ایزوتاکتیک (IPP) را هم تراز کردیم. (72). DCNDCA یک عامل هسته زا است که موجب افزایش رشد

اپیتاکسیال IPP فاز بتا می‌شود. همان طور که خواهیم دید، تراز IPP فاز بتا با تراز مغناطیسی DCNDCA القاء می‌شود.

برخی مطالعات در مورد تراز کریستالها گزارش شده‌اند. یک میدان مغناطیسی بزرگ‌تر از 10 T در طی فرایند خشک سازی دو غاب متشکل از یک پودر الومینا استفاده شد که برای تولید یک ماده فشرده سبز استفاده می‌گردد. این ماده فشرده و متراکم، تراز با محور C دانه‌های آلومینیوم با میدان اعمال شده را نشان داد. جسم ذوب شده فشرده، تراز دانه و رشد دانه 34-73-74 را نشان داد ترکیبات الی (15-16) و پروتین ها (17-18) زمانی هم تراز می شوند که از محلول‌ها تحت میدان‌های مغناطیسی متبلور شوند.

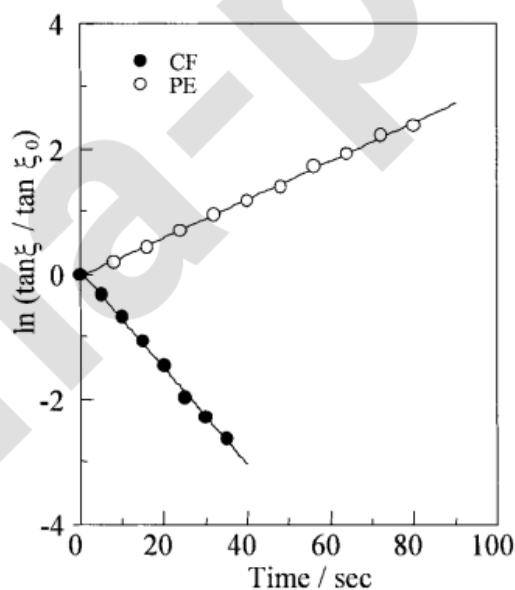
تراز دقت

ما تا کنون تراز تحت یک میدان مغناطیسی استاتیک را در نظر گرفته‌ایم. در این جا اثبات شده است که استفاده از میدان‌های مغناطیسی وابسته به زمان، ابزاری قوی برای دست یابی به تراز می‌باشد که تنها با استفاده از یک میدان استاتیکی قابل تحقق نیست.

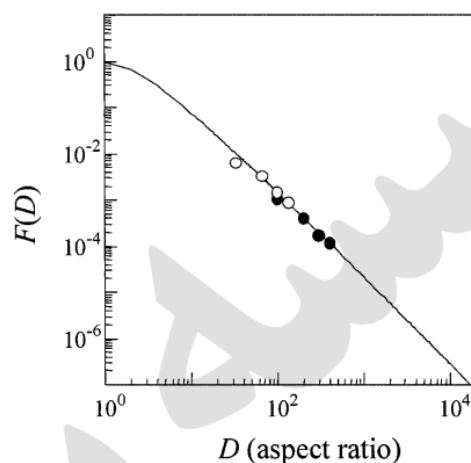
الیاف با $\chi_a \equiv \chi_{//} - \chi_{\perp} > 0$ موازی با میدان اعمال شده هستند، در حالی که الیاف با $\chi_a < 0$ عمود بر میدان هستند. الیاف کربن و الیاف PBO مربوط به اولین مقوله است، در حالی که الیاف سلولز و پلی اتیلن مربوط به دومین مقوله است. در صورتی که میدان استاتیک به الیاف کربن معلق در یک مایع اعمال شود، همه محورهای آن‌ها در نهایت در جهت میدان اعمال شده تراز شده و به این ترتیب، تراز تک محوری بدست می‌آید (شکل 6 الف). از سوی دیگر، اگر یک میدان مغناطیسی به الیاف PE معلق در مایع اعمال شود، آن‌ها بر روی یک صفحه عمود بر میدان تراز می‌شوند، با این حال جهت تک تک محورهای الیاف بر روی این صفحه تصادفی خواهد بود (شکل 6 ب). این بر خلاف مورد مربوط به الیاف کربنی است که در آن‌ها تراز تک محوری تحقق می‌یابد.

در صورتی که چرخش میدان مغناطیسی بر روی محور X-Y به یک سوسپانسیون الیاف با $\chi_a < 0$ اعمال شود (شکل 6 پ)، چه اتفاقی می‌افتد؟ چون تک تک الیاف عمود بر میدان خواه میدان چرخشی باشد یا ایستا، اعمال شود، انتظار می‌رود که الیاف در جهت محور Z قرار گیرند یعنی عمود بر صفحه محور X-Y. بر اساس

معادله 5 با نمونه ساده یک کره، یک شبیه سازی بر روی کره $\chi_a < 0$ تحت میدان مغناطیسی B چرخشی بر روی محور X-Y در سرعت زاویه‌ای ω انجام می‌شود. تغییر حرارتی جهت محور ناهمسانگرد که با N در شکل 7 نشان داده شده است، از حیث دوره زمانی با زاویه θ و φ توصیف می‌شود. بسته به مقادیر اولیه تتا و φ ، مقدار ایستای تتا متفاوت خواهد بود. برای مثال، در مورد i که با $\theta = 60^\circ$ و $\varphi = 30^\circ$ شروع می‌شود، مقدار تتا به 90 درجه ختم می‌شود. از سوی دیگر، اگر ما کار خود را با $\theta = 60^\circ$ (ii) و $\varphi = 80^\circ$ شروع کنیم، مقدار تتا به $ca. 11^\circ$ ختم می‌شود که نزدیک به محور Z است. جهت نهایی n بستگی به مقادیر اولیه دارد. هم چنین پارامترهای $\tau^{-1} = \mu_0^{-1} \chi_a B^2 / 6\eta$ و ω بر نتایج نهایی اثر دارد. تحلیل دقیق در قسمت‌های دیگر ارائه شده است. یک شیوه ساده‌تر برای استفاده از روش دو یا چند مرحله‌ای که در آن میدان ایستا به طور متناوب به نمونه‌ای از دو جهت متفاوت عمود بر یک دیگر اعمال می‌شود وجود دارد. یک شبیه سازی نشان می‌دهد که این نوع میدان‌های مغناطیسی وابسته به زمان منجر به هم ترازی تک محوری الیاف نوع PE ($\chi_a < 0$) صرف نظر از توزیع اولیه جهت الیاف می‌شود. به طور کلی، استفاده از میدان مغناطیسی وابسته به زمان، در صورتی مفید است که بخواهیم محورهای بزرگ‌ترین X منفی را به جای کوچک‌ترین آن، در حالت تک محوری هم تراز کنیم. این موارد شامل هم ترازی کریستال‌ها، کریستال‌های مایع و پلیمرهای کریستال مایع هستند. جزییات در بخش‌های دیگر ارائه شده است.



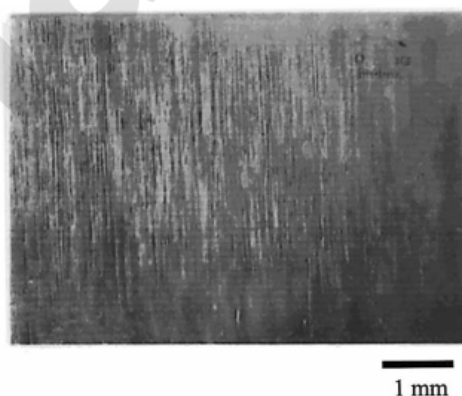
شکل 3: اندازه گیری چرخش الیاف. نمودار زاویه ξ محور الیاف با توجه به جهت میدان در برابر زمان ترسیم شده است. مبدأ زمان با شروع کاربرد میدان متناظر است. CF و PE به ترتیب نشان دهنده الیاف کربنی و الیاف پلی اتیلنی هستند. این شیب برای PE مثبت است زیرا عمود بر میدان اعمال شده است.



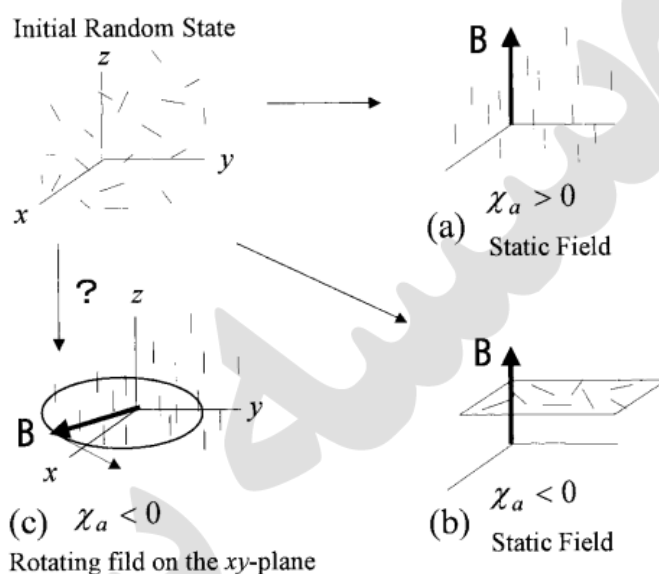
شکل 4: نمودار مقدار $\tau^{-1}(\mu_0^{-1}\chi_a B^2/6\eta)^{-1}$ که با ضریب $F(D)$ در معادله 10 متناظر است در برابر نسبت عرضی D الیاف ترسیم شده است. خط پر رنگ یک منحنی نظری برای $F(D)$ می باشد که بر اساس این فرضیه ارزیابی می شود که یک فیبر با یک بیضی شبیه سازی می شود. داده های آزمایش برای الیاف کربن و الیاف پلی اتیلن با ضریب χ_a تغییر می یابد که با منحنی نظری برازش یافته و از آن هر مقدار χ_a تعیین می شود.

جدول 1: مقایسه پذیرفتاری دیامغناطیس ناهمسانگرد که با روش های مختلف تعیین می شود

الیاف	روش سوسپانسیون	گشتاور سنج	SQUID
الیاف PBO	6.6×10^{-6}	7.7×10^{-6}	7.0×10^{-6}
الیاف کربن	8.0×10^{-6}	7.2×10^{-6}	8.9×10^{-6}

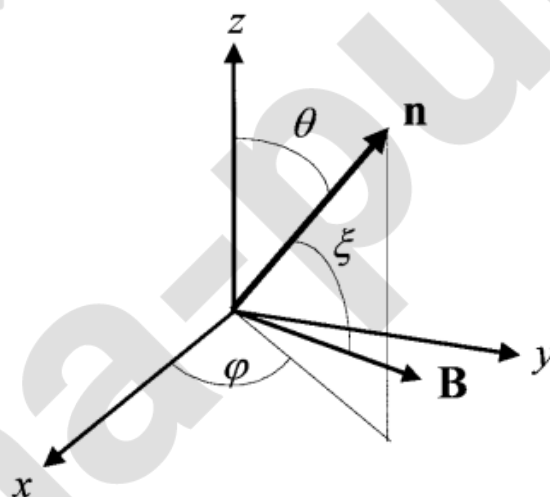


شکل 5: تراز مغناطیسی سوسپانسیون الیاف PBO کوتاه با غلظت الیاف بیشتر. جهت میدان موازی با سطح فیلم است.



حالت تصادفی اولیه، میدان استاتیک، میدان چرخشی بر روی صفحه XY

شکل 6: تراز یک ذره ناهمسانگرد با (a) $\chi_a > 0$ و (b) $\chi_a < 0$ تحت میدان ایستا و (c) $\chi_a < 0$ تحت میدان چرخشی. خطوط کوتاه نشاندهنده جهت محور ناهمسانگرد است.



شکل 7: میدان B چرخشی بر روی صفحه XY بر ذره کروی با محور ناهمسانگرد N اعمال می‌شود. پس از یک زمان طولانی پس از شروع کاربرد میدان، زاویه ξ بین B و n 90 درجه بوده و φ از چرخش میدان با تغییر فاز $\pi/2$ or $-\pi/2$ پیروی می‌کند و تتا بستگی به زوایای اولیه و سرعت چرخش دارد.

تراز مغناطیسی پلیمرهای کریستال مایع

مدل دامنه برای تراز

این مسئله به خوبی شناخته شده است که پلیمرهای کریستال مایع (LCP) تحت میدان‌های مغناطیسی هم تراز می‌شوند (76-78). مبدأ تراز مغناطیسی دامنه‌ای است که در آن زنجیره‌های LCP در یک جهت قرار دارند و قادر به چرخش هماهنگ با گشتاور مغناطیسی می‌باشند. اندازه و شکل دامنه به طور شفاف تعریف نشده است زیرا میدان تعریف کننده تراز یک سیستم کریستال مایع پیوسته است. با این حال، در تقریب اولیه، سیستم بلورین مایع به صورت یک مجموعه‌ای از دامنه‌های تصادفی در نظر گرفته می‌شود که به طور مستقل به میدان اعمال شده واکنش می‌دهند. البته، این دیدگاه برای تقریب‌های بالاتر کافی نیست زیرا اندازه و شکل دامنه بر طبق تغییر در موقعیت مربوطه در طی تراز مغناطیسی تغییر می‌کند. این بعد از سیستم‌های بلورین مایع بر خلاف سیستم‌های سوسپانسیون است که در آن اندازه و شکل ذرات معلق در طی تراز مغناطیسی ثابت باقی می‌ماند.

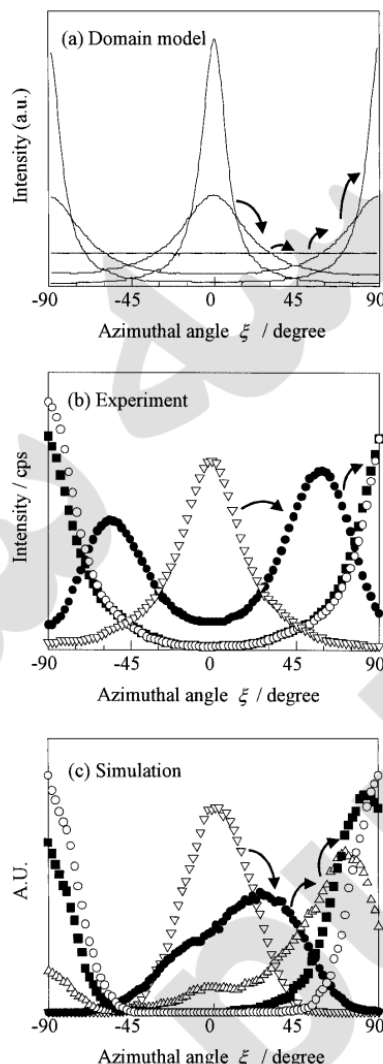
با در نظر گرفتن توزیع تصادفی اولیه جهت دامنه N ، امکان محاسبه توسعه زمانی تابع توزیع $P(\xi)$ با استفاده از معادله 6 در تک تک دامنه‌ها وجود دارد. در این جا، ξ زاویه بین جهت N و میدان مغناطیسی B است. در مدول دو بعدی، $P(\xi)$ به صورت زیر در نظر گرفته می‌شود:

$$P(\xi) = \frac{\exp(t/\tau) \sec^2 \xi}{2\pi(1 + \exp(2t/\tau) \tan^2 \xi)} \quad (11)$$

این تابع ارتباط مستقیمی با پروفیل ازیموت اشعه ایکس در زمان t پس از شروع کاربرد میدان دارد به طوری که سرعت تراز τ^{-1} از طریق برازش با داده‌های محور ایکس تعیین می‌شود.

مدل دامنه عملکرد خوبی برای توصیف آزمایش هم تراز سازی مجدد را نشان نمی‌دهد. این آزمایش شامل موارد زیر است 1- تراز از جهت تصادفی اولیه، 2- تغییر جهت میدان تا 90 درجه. شکل 8 الف، تابع $P(\xi)$ را در طی فرایند هم تراز سازی نشان می‌دهد. پیک ازیموت در 9 درجه نا پدید شده و سپس در $\pm 90^\circ$ ایجاد می‌شود. این پیش بینی قادر به توضیح نتایج آزمایشی نشان داده شده در شکل 8 ب نیست که در آن دو پیک ازیموت حول

50 درجه قبل از پیک 90 درجه در نهایت ایجاد می‌شود. دلیل این است که اثر متقابل بین دامنه‌ها در مدل دامنه گنجانده نشده است. در حقیقت، یک شبیه سازی شامل اثر متقابل الاستیک بین دامنه‌ها قادر به شبیه سازی رفتار مشاهده شده در آزمایش است (شکل 8 پ(86)).



مدل دامنه، شدت، زاویه ازیموت،

شکل 8: تغییر در پروفیل‌های آزیموت اشعه ایکس در طی فرایند تراز سازی مجدد. پیش بینی از طریق 1- مدل دامنه 2- نتایج آزمایشی بدست آمده برای پلیمر متبلور مایع (رادران lc3000) 3- نتایج شبیه سازی که شامل اثر متقابل بین دامنه‌هاست. تغییرات پروفیل زمانی با فلش نشان داده شده است.

خواص مکانیکی پلیمر کریستال مایع با تراز مغناطیسی

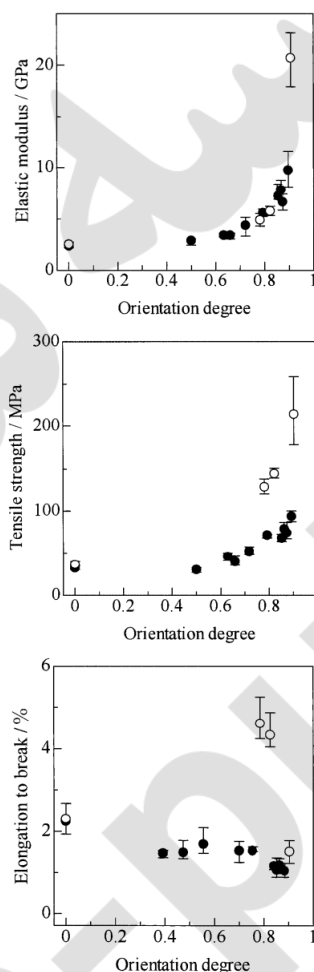
همسویی و تراز بالای پلیمرهای کریستال مایع (LCP) و خواص مکانیکی حاصله با استفاده از میدان‌های مغناطیسی بدست می‌آید. استفاده از میدان‌های مغناطیسی برای تراز LCP ها مزیت‌هایی نسبت به تراز مکانیکی

از جمله کشیدگی و برش دارد (81-84). چون میدان‌های مغناطیسی به درون مواد نفوذ می‌کنند، تراز در سرتاسر ضخامت حاصل می‌شود. به علاوه، جهت و مقاومت میدان به آسانی کنترل می‌شود و تراز زنجیره‌های LCP (بیشتر LCP ها دارای حلقه‌های اروماتیک در زنجیه اصلی بوده و با محور زنجیره موازی بامیدان هم تراز می‌شوند). بر همین اساس، تراز طراحی شده با استفاده از روش‌های مکانیکی سخت است. با تراز مغناطیسی، انطباق زنجیره کم‌تر تحت تأثیر قرار می‌گیرد زیرا جهت، با چرخش دامنه‌ها بدست می‌آید، در حالی که با تراز مکانیکی، زنجیره‌ها طولانی شده و موجب بروز تغییرات کنفورماسیونی می‌شود.

چون مکانیسم آرایش یافتگی کاملاً بین روش‌های مغناطیسی و مکانیکی متفاوت است، شفاف سازی خواص مکانیکی بدست آمده با استفاده از تراز مغناطیسی مهم است. برای این منظور، مقایسه خواص مکانیکی فیلم‌ها با استفاده از روش‌های مکانیکی و مغناطیسی انجام شد. LC-3000 رادران کوپلی استر تصادفی یونیتیکا متشکل از 60 مول اسید P-هیدروکسی بنزویک و 40 درصد مولی اتیلن تترا فتالات (ET) در یک میدان مغناطیسی در دماهای بین 231 و 251 درجه به مدت 15 تا 120 دقیقه برای تولید فیلم‌های هم تراز با درجات آرایش یافتگی متفاوت گرما دهی شد. درجه آرایش یافتگی با استفاده از عرض پیک ازیموت اشعه ایکس تعیین شد. نمونه‌های فیلم با طول مکانیکی زیاد نیز تولید شدند. این نمونه‌ها دارای ابعاد 30 تا 50 میکرومتر هستند که برای اجتناب از ساختار منفذی در نمونه‌های فیلم ضخیم و ورقه‌های ضخیم استفاده می‌شوند. فیلم‌های بدست آمده تحت تست کششی قرار گرفتند.

شکل 9 (الف و پ)، مدول الاستیک، مقاومت کششی و افزایش طول در نقطه شکست را نشان می‌دهد که تابعی از درجه آرایش یافتگی است. مدول الاستیک برای فیلم‌های هم تراز مغناطیسی، رفتار مشابه را با فیلم‌های طویل نشان می‌دهد. از سوی دیگر، مقاومت کششی و افزایش طول در نقطه شکست، در بین دو روش متفاوت هستند. مقادیر پایین مقاومت کششی برای فیلم‌های با آرایش مغناطیسی را می‌توان ناشی از ساختار فازی ناهمگن مشاهده‌شده با میکروسکوپ پلاریزه دانست. بسیاری از نقاط با اندازه 10-20 میکرومتر مشاهده شده‌اند که غنی از ET هستند. این نقاط ناشی از تفکیک میکرو فازی در طی زمان تیمار حرارتی لازم برای تراز مغناطیسی می‌باشند.

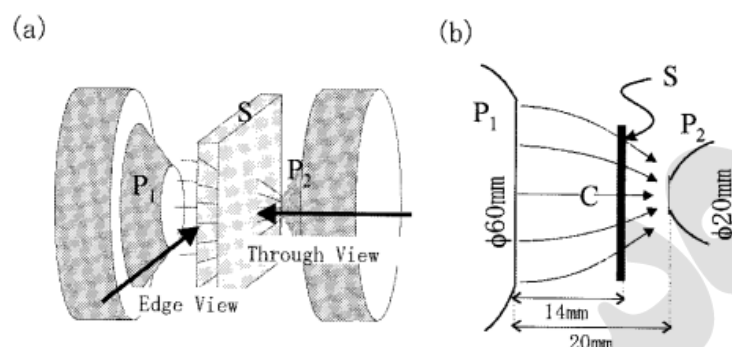
تحقیقات میکروسکوپی نیز با استفاده از اشعه ایکس، NMR حالت جامد کربن 13 و FTIR انجام شدند. کنفورماسیون اسپیسر فیلم مغناطیسی مشابه با فیلم حرارت دهی شده بدون میدان بود. آن‌ها غنی از فیلم‌های مکانیکی هستند. کنفورماسیون مزوژن فیلم مغناطیسی مشابه با فیلم فشرده است. این مشاهدات نشان می‌دهند که میدان مغناطیسی به کار برده شده موجب تغییر کنفورماسیون زنجیره نمی‌شود بلکه تنها دامنه را می‌چرخاند. مطالعات در زمینه خواص حرارتی و مکانیکی LCP تجاری نیز انجام شده است (81، 82).



مدول کشسانی، درجه افزایش یافتگی، مقاومت کششی، طولیل شدگی در نقطه شکست

شکل 9: خواص مکانیکی پلیمر کریستال مایع با تراز مغناطیسی و مکانیکی: الف: مدول الاستیک، ب: مقاومت

کششی، پ: افزایش طول در نقطه شکست



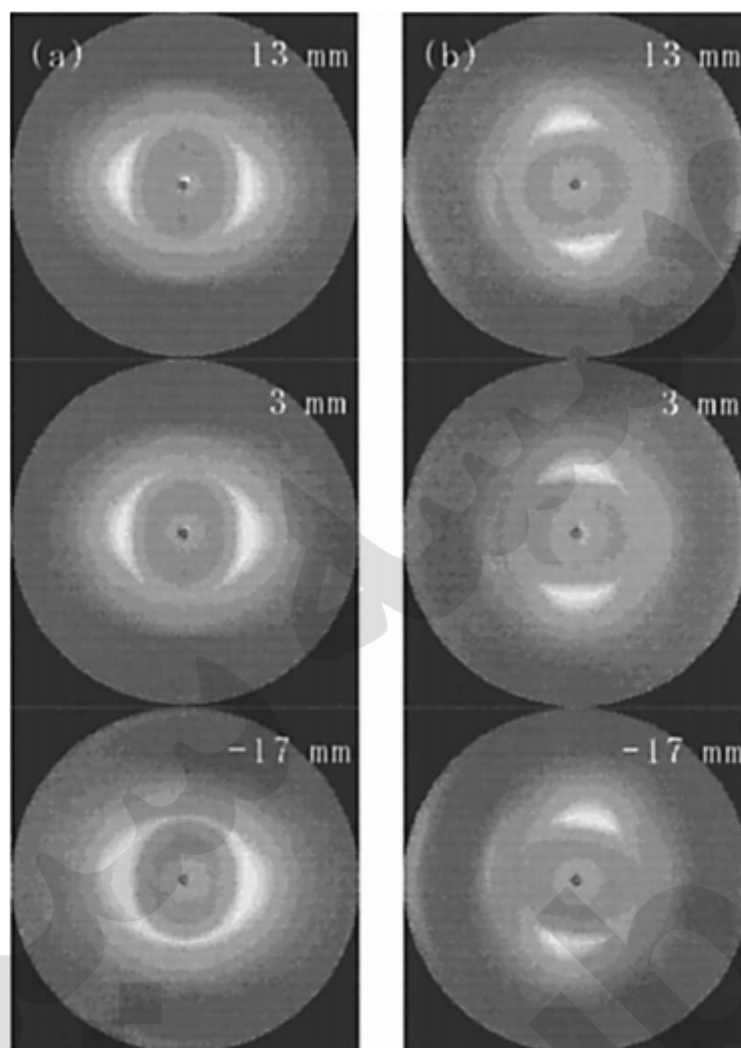
شکل 10: الف: دیاگرام شماتیک یک الکترومغناطیس با قطعات قطبی P_1 و P_2 با اندازه‌های مختلف S نشان

دهنده نمونه است. ب: شکل هندسی واقعی موقعیت نمونه C نشاندهنده مرکز نمونه است.

تراز درجه بندی شده پلیمر کریستال مایع

با استفاده از میدان مغناطیسی یک پروفیل میدان طراحی شده، امکان دست یابی به پروفیل آرایش طراحی شده زنجیره‌های LCP در یک فیلم وجود دارد. در این جا ما تراز و آرایش درجه بندی شده با الکترومغناطیس دارای قطعه‌های قطب غیر متقارن را نشان می‌دهیم. شکل 10 الف الکترومغناطیس مورد استفاده برای این منظور را نشان می‌دهد. دو قطعه قطبی با قطر متفاوت تولید پروفیل میدان درجه بندی شده تنظیم شده‌اند که در شکل 10 ب نشان داده شده‌اند. پلت های LCP تحت پرس داغ قرار گرفتند تا یک فیلم بین مجموعه‌ای از صفحات هیتر و قطعات ستون قرار گرفته و سپس به مدت 20 دقیقه در دمای 280 درجه قرار گرفتند. مقاومت میدان اطراف مرکز نمونه T2.5 بود. سپس، نمونه خنک شده و از هیتر آزاد شده و تحت اندازه گیری اشعه ایکس قرار گرفت. اندازه گیری اشعه ایکس در نمای حاشیه‌ای انجام شد (شکل 10 الف).

شکل‌های 11 الف و ب نمودار اشعه ایکس را نشان می‌دهد. شکل 11 الف نشان می‌دهد که در فیلم پرس شده اولیه، زنجیره‌ها موازی با سطح فیلم هستند. با انتشار میدان درجه بندی شده، زنجیره‌ها عمود بر فیلم در منطقه نزدیک به مرکز فیلم می‌باشند. در بالا و پایین مرکز، زنجیره‌ها نسبت به جهت عمود بر سطح فیلم منحرف می‌شوند. زاویه انحراف هم خوانی خوبی با پروفیل محاسبه شده با شبیه سازی دارد.



شکل 11: نمودارهای اشعه ایکس (نمای حاشیه‌ای) تولید شده در موقعیت‌های مختلف نمونه برداری که در شکل نشان داده شده و از مرکز نمونه C اندازه‌گیری شده و قبل یا پس از تیمار حرارتی در میدان مغناطیسی گرفته شده است (2.4 T در مرکز نمونه).

آرایش (تراز) مغناطیسی پلیمرهای کریستال

دیدگاه کلی

بر عکس پلیمرهای کریستال مایع، پلیمرهای کریستال تحت آرایش و تراز مغناطیسی قرار نمی‌گیرند زیرا آن‌ها فاقد یک فاز کریستال مایع برای واکنش به میدان عمال شده می‌باشند. آن‌ها ممکن است در حالت مذاب یا محلول تراز نشوند زیرا این حالت‌ها همسانگرد هستند. هم چنین آن‌ها در حالت جامد (حالت شیشه‌ای و نیمه کریستال) آرایش نمی‌یابند زیرا سرعت بسیار بالاست. با این حال نتایج نشان داده است که بسیاری از پلیمرهای

کریستال از جمله پلی (اتیلن-2،6-نفتالیت) ((PEN، 90، 91 پلی استایرن ایزوتاکتیک ((iPS، 92 ایزوتاکتیک پلی پروپیلن (پلی پروپیلن)، 93 پلی اتیلن ترفتالات ((PET، 94 پارافین، 95، 96 پلی اتیلن اکسید ((PEO، 97 پلی اتیل استر، 98 پلی کربنات ((PC، 99 و سنتزتری استات ((CTA، 100 به طور مغناطیسی تحت شرایط مناسب، آرایش می‌یابند. یک ویژگی مشترک در شرایط تراز این است که تراز مغناطیسی در طی گذارهای بین حالات جامد و مایع نظیر تبلور از ماده مذاب و نیز ذوب کریستال رخ می‌دهند. چون ساختار با اندازه بحرانی با پذیرفتاری دیامغناطیسم ناهمسانگرد در محیط ویسکوزیته پایین برای تراز مغناطیسی لازم است، مشاهده تراز مغناطیسی نشان دهنده این است که برخی از ساختارهای منظم (موسوم به مزوفاز) در طی این گذارها دخیل هستند. در برخی از موارد، تراز در حالت مذاب مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد مزوفاز حتی در حالت مذاب (101) قرار دارد. در حال حاضر، ما قادر به شناسایی کامل مزوفاز مسئول تراز مغناطیسی نمی‌باشیم. این می‌تواند یک میکروکریستال باشد که توسط اشعه ایکس قابل شناسایی نبوده و یا یک ساختار شبه نماتیک، کریستال کندیس (102، 103) و یا ترکیبی از این‌ها باشد. مطالعات بیشتری در این خصوص لازم است. برای درک عمیق‌تر تراز مغناطیسی، درک تبلور اجتناب ناپذیر است با این حال هیچ گونه دیدگاه کلی در خصوص تشکیل بلور در طی تبلور پلیمر حاصل نشده است (39).

علاوه، نکته کلیدی در خصوص دست یابی به تراز مغناطیسی، تشکیل مزوفاز است. اگرچه ماهیت خود مزوفاز به طور کامل درک نشده است، با این حال در این رابطه اطلاعاتی وجود دارد. چون سیستم‌های پلیمری دارای زمان استراحت طولانی هستند، گذارها یا تغییرات فازی فوراً تکمیل نمی‌شوند بلکه نیازمند زمان هستند. در نتیجه، نظم کریستال برای مدتی حتی پس از عبور دما از نقطه T_m باقی می‌ماند. همین اتفاق زمانی رخ می‌دهد که کریستال به صورت محلول در بیاید. این موسوم به اثر حافظه است و ساختارهای باقی مانده اشاره به مزوفاز دارند. مزوفاز ممکن است موقت باشد و یا از نظر ترمودینامیکی در یک دامنه دمایی محدود، پایدار باشد. اگر میدان مغناطیسی قبل از ناپدید شدن اثر حافظه اعمال شود، شانس آرایش مغناطیسی بالا خواهد بود. وقتی که زنجیره‌های پلیمری از محلول متبلور شوند، بایستی از یک دیگر تفکیک شوند. و این نیازمند زمان است. اگر میدان در زمانی اعمال شود که ویسکوزیته پایین است و مزوفاز به طور مناسبی توسعه یافته است، شانس موفقیت در تراز بالا خواهد بود.

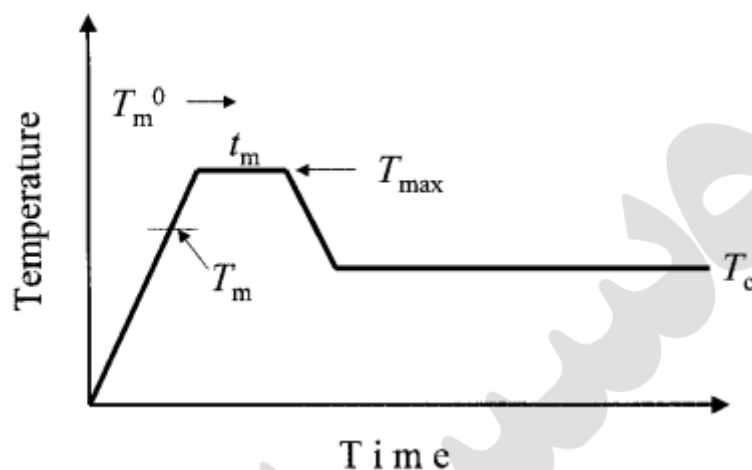
یک طرح حرارتی کلی مورد استفاده برای دست یابی به تراز مغناطیسی در طی تبلور ماده مذاب در شکل 12 نشان داده شده است. در این جا، میدان در کل فرایند اعمال می‌شود. یک نمونه جامد از دمای اتاق به حداکثر دمای مذاب T_{max} بالای نقطه ذوب T_m گرما دهی می‌شود سپس، نمونه به صورت مذاب برای یک دوره زمانی t_m باقی می‌ماند. اندازه دامنه مزو فاز وویسکوزیته محیط دو عامل مهم هستند. هم چنین عوامل دیگر از جمله ساختار جامد قبل از ذوب، طول عمر مزو فاز و تشکیل ساختارهای ترشیاری نظیر اسفرولیت که مانع از تراز می‌شوند مهم است. اگرچه شرایط دقیق از یک پلیمر به پلیمر دیگر متغیر است، نکات مهم را می‌توان به صورت زیر خلاصه سازی کرد:

1- حالت جامد فیلم اولیه. حالت اولیه می‌تواند نیمه متبلور یا شیشه‌ای باشد. حالت اولیه و فرایند حرارت دهی متعاقب بر ساختار جامد ایجاد شده قبل از ذوب و نیز ساختار باقی مانده (مزو فاز) در حالت مذاب اثر دارد

2- فرایند حرارت دهی: در طی این فرایند، فیلم‌های شیشه‌ای به دلیل تبلور سرد تولید کریستال‌هایی می‌کنند. اگر نرخ حرارت دهی بسیار بالا باشد و یا تبلور سرد بسیار کند باشد، شانسی برای توسعه کریستال وجود ندارد. تشکیل کریستال مهم است زیرا بلورهای تشکیل شده موجب بهبود تشکیل مزوفاز در فرایند بعدی می‌شوند.

3- دمای ذوب، T_{max} . این دما بین نقطه ذوب T_m (تعریف شده با رأس پیک اندوترمال در اندازه گیری DSC) و نقطه ذوب تعادل T_m^0 قرار دارد. اگر نمونه در دماهای بالا برای مدت زمان طولانی حرارت دهی شود، مزوفاز باقی مانده حاصل از حالت جامد به طور کامل ناپدید می‌شود. در نتیجه، تراز مزوفاز در این مرحله و مرحله تشکیل ساختار در تبلور متعاقب، ناکافی خواهد بود.

4- دمای تبلور T_c . تراز مزوفاز در مرحله اولیه تبلور (دوره القاء) توسعه می‌یابد که در آن هیچ گونه کریستالی با استفاده از انکسار اشعه ایکس شناسایی نمی‌شود. اگر T_c بسیار پایین باشد، تبلور قبل از توسعه تراز کامل می‌شود. اگر T_c بالا باشد، اسفرولیت توسعه یافته و موجب در هم ریختگی تراز می‌شود.



زمان، دما

شکل 12: طرح حرارتی کلی مورد استفاده برای حفظ تراز مغناطیسی در طی تبلور از حالت مذاب. میدان مغناطیسی در سرتاسر فرایند اعمال می‌شود. RT : دمای اتاق، T_m : نقطه ذوب پلیمر، T_{max} : دمای حداکثر ذوب نمونه، T_c : دمای تبلور، t_m : زمان ذوب

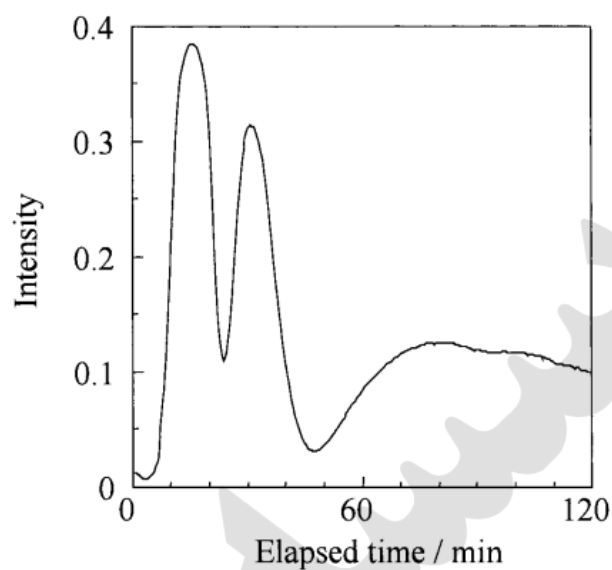
توضیحات بیشتری بایستی در خصوص برخی مشاهدات که اکنون به طور کامل قابل تفسیر نیستند لازم است. اولین توضیح، مربوط به وابستگی وزن مولکولی است. i_{pp} با وزن مولکولی پایین تحت تراز مغناطیسی قرار می‌گیرد (93)، با این حال i_{pp} های با وزن مولکولی بالا، تحت تراز مغناطیسی قرار نمی‌گیرد (104). پارافین به راحتی قابل آرایش و تراز یافتگی است با این حال این مسئله در خصوص پلی اتیلن صدق نمی‌کند. هم چنین، PEO با وزن مولکولی پایین به راحتی از ماده مذاب (105) هم‌تراز می‌شود، ولی PEO با وزن مولکولی بالا به سختی آرایش می‌یابد. PEN (106) و PET با وزن مولکولی بین 8000 تا 2000، تراز می‌شود. تراز در صورتی سخت‌تر می‌شود که وزن مولکولی افزایش یابد. با این حال IPS (92) با وزن مولکولی اسمی 400000 تراز می‌یابد. این مشاهدات از حیث اثر ویسکوزیتی تفسیر می‌شود. یک سری عوامل مجهول وجود دارد. دومین دیدگاه مربوط به اثر مغناطیسی مستقیم بر روی تبلور یعنی سرعت تبلور یا تکمیل بلورها می‌باشد. مطالعه ما در زمینه ips نشان می‌دهد که تبلور تسریع می‌شود (92). تکمیل لایه‌ای IPS زمانی بالا است که تبلور در میدان مغناطیسی انجام می‌شود. تفسیر این مشاهدات مربوط به سومین مورد است.

سومین دیدگاه این است که انرژی آزاد مغناطیسی که مزوفاز یا کریستال دارد، وابسته به آرایش یافتگی است به طوری که میدان اعمال شده بر رفتار تبلور از جمله سرعت هسته زایی ورشد تأثیر دارد. در حقیقت، میدان مغناطیسی منجر به تغییر نقطه ذوب بسته به جهت گیری متقابل بلورها با توجه به میدان اعمال شده می‌شود.

تراز مغناطیسی پلی اتیلن تری فتالات

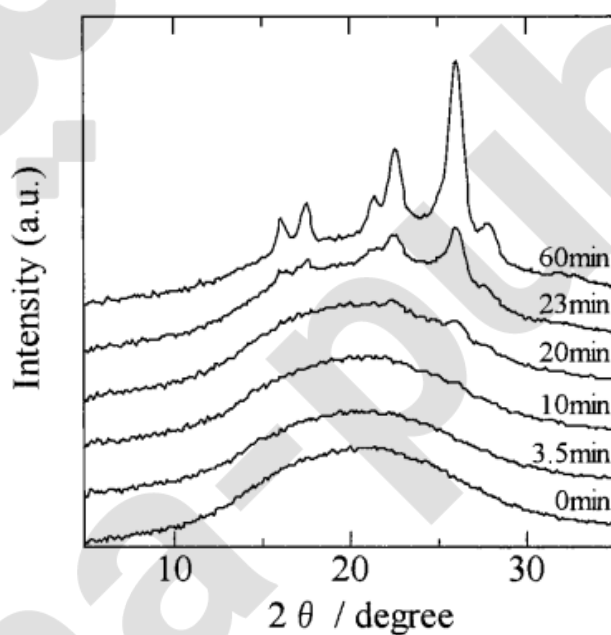
در این بخش، تراز مغناطیسی پلی اتیلن تری فتالات (PET) به صورت یک نمونه‌ای از تراز مغناطیسی پلیمرهای بلورین (94، 110) ارائه می‌شود. اندازه گیری دوشاخگی مغناطیسی برای پلی اتیلن تری فتالات همراه با تحلیل اشعه ایکس نمونه‌های تولید شده با اختلال در تیمار حرارتی انجام شد. پلت های $PET (M_w = ca. 10000)$ ارائه شده توسط شرکت اساهی کمیکال در 290 درجه به مدت 5 دقیقه پرس شده و سپس برای تولید فیلم 50 و 200 میکرومتری سرد شدند. لایه تازک برای اندازه گیری دو شاخگی استفاده شده و لایه ضخیم برای تولید نمونه‌های سرد برای اندازه گیری اشعه ایکس استفاده شد. تیمار حرارتی بر اساس طرح نشان داده شده در شکل 12 انجام شد. فیلم پرس شده در دمای 5 درجه بر دقیقه از دمای اتاق حرارت دهی شده و در $T_{max} = 270^\circ C$ به مدت 5 دقیقه پس از تبلور در $T_c = 250^\circ C$ ذوب شد که 261 درجه بود.

اندازه گیری انکسار برجا با دستگاه خاص انجام شد. یک پلاریزر و یک آنالیزور تحت شرایط قطبی قرار گرفت که هر یک ایجاد زاویه 45 درجه با توجه به میدان مغناطیسی عمودی 6T می‌کنند. تحت این شرایط، انتقال شدت نور متناسب با $\sin^2(\pi d \Delta n / \lambda)$ است که D ضخامت فیلم است و Δn انکسار است و λ طول موج (632.8 نانومتر) نور می‌باشد. مقدار $d \Delta n$ موسوم به کند سازی است. اگر افزایش در Δn ناشی از تراز مغناطیسی زنجیره پلیمری بزرگ باشد، شدت متغیر خواهد بود.



شدت، زمان طی شده،

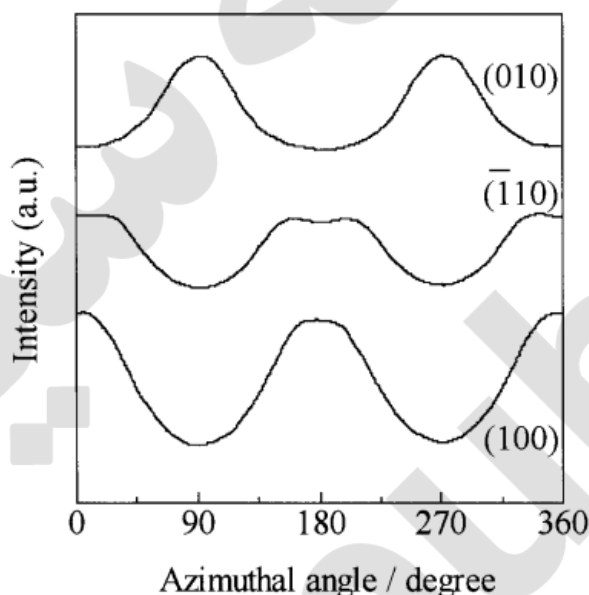
شکل 13: تغییرات زمانی در شکست مغناطیسی نمونه PET اندازه گیری شده تحت شرایط قطبی در میدان 6T. دمای تبلور $T_c = 250^\circ\text{C}$ است.



درجه، شدت

شکل 14: الگوهای انکسار اشعه ایکس برای نمونه‌های PET تولید شده با سرد سازی در دوره‌های زمانی مختلف تبلور در شکل در طی فرایند تبلور که مشابه با شکل 13 است.

نتایج اندازه گیری شکست مضاعف در شکل 13 نشان داده شده است. مبدأ محور زمان با زمانی که در آن دما به دمای تبلور $T_c (250^\circ\text{C})$ می‌رسد متناظر است. نوسان، که نشان دهنده تراز است، در هر مرحله از تبلور شروع می‌شود. اولین ماکزیمم شدت نور انتقالی نشان می‌دهد که $d\Delta n$ بزرگ‌تر از $\lambda/2$ در این زمان تبلور است. زاویه انکسار اشعه ایکس برای نمونه‌های سرد شده در زمان‌های مختلف تبلور در شکل 14 نشان داده شده است. تا دقیقه بیستم، هیچ پیک کریستالی مشاهده نمی‌شود. با ترکیب این نتیجه اشعه ایکس با نتیجه شکست مضاعف، می‌توان این طور نتیجه گیری کرد که منشأ تراز یافتگی، بلور نیست بلکه مزوفاز است. همین نتیجه در خصوص PEN و IPS (91-92) صدق می‌کند.



شدت، زاویه / درجه ازیموت

شکل 15: اسکن‌های ازیموت اشعه ایکس برای صفحات مختلف PET مبلور شده از ماده مذاب در یک میدان

مغناطیسی. زوایای 90 و 270 درجه متناظر با جهت میدان اعمال شده هستند.

نمونه متبلور شده تا دقیقه 60، پیک‌های کریستال را نشان می‌دهد. اسکن‌های ازیموت انکسارها برای (010)، (110) و (100) این نمونه در شکل 15 نشان داده شده است. زوایای ازیموت 90 درجه و 270 درجه متناظر با جهت میدان اعمال شده است. لذا محورهای a^* و b^* به ترتیب موازی و عمود بر میدان مغناطیسی هستند. این شکل ارایش با ساختار کریستال PET قابل توضیح است (111). در کریستال PET، جهت محور a^* عمود بر

صفحه حلقه اروماتیک می‌باشد. از این روی مقدار مطلق پذیرفتاری دیامغناطیس $|x|$ در جهت محور a^* به دلیل جریان حلقه‌ای القا شده بر روی حلقه اروماتیک، بالاترین است. چون کریستال PET، به صورت سه گانه است، محور a^* دقیقاً منطبق با یکی از سه محور اصلی تانسور پذیرفتاری نمی‌باشد (14).

تراز و آرایش کریستال نشان داده شده در بالا اطلاعاتی را در خصوص ساختار مزوفاز مسئول تراز ارائه می‌کند. فرض کنید که مزوفاز، شبه نماتیک باشد یعنی زنجیره‌های PET تا حدودی توسعه یابند ولی بر خلاف فاز کریستال به طور کامل توسعه نمی‌یابند بلکه در قسمت نماتیک به هم پیچ می‌خورند. در نتیجه، صفحات حلقه اروماتیک در یک جهت نیست بلکه توزیع یکنواختی در امتداد محور ایکس دارد که در شکل 16 نشان داده شده است. به دلیل این آرایش حلقه‌های اروماتیک، مقدار $|x|$ دامنه نماتیک، در جهت عمود بر محور زنجیره بزرگ‌ترین بوده و منجر به تراز زنجیره موازی نسبت به میدان مغناطیسی اعمال شده می‌شود. با پیشرفت فرایند تبلور، مزوفاز وارد فاز کریستال شده و منجر به تراز کریستال با محور C موازی با میدان اعمال شده می‌شود. با این حال این چیزی نیست که شکل 15 نشان می‌دهد. به این ترتیب، ساختار مزوفاز مسئول تراز مغناطیسی، یک ساختار شبه نماتیک نیست بلکه نزدیک به ساختار کریستال است.



شکل 16: نمای شماتیک کنفورماسیون زنجیره PET که در فاز شبه نماتیک فرض می‌شود.

دیدگاه فوق لزوماً، احتمال تشکیل ساختار نماتیک مانند را در طی فرایند تبلور رد نمی‌کند. مشاهده ما به این معنی است که مزوفاز نزدیک به ساختار کریستال به میدان مغناطیسی از نظر اندازه و پذیرفتاری ناهمسانگرد تحت تاریخچه حرارتی اعمال شده در این آزمایش حساس است. فرایند تشکیل ساختار تحت سایر تاریخچه‌های حرارتی متفاوت است به طوری که سایر انواع ساختارهای واسطه به میدان اعمال شده بسیار حساس هستند. در حقیقت آرایش یافتگی PEN بستگی به تاریخچه حرارتی دارد. PEN با محور زنجیره به صورت موازی با میدان اعمال شده است با این حال الگوهای تراز مختلف تحت برخی شرایط دیگر ظاهر می‌شوند.

خواص نوری PET تیمار شده حرارتی تحت میدان مغناطیسی در جدول 12 (112) خلاصه شده است. علاوه بر هوموپلیمر مورد استفاده در مطالعه فوق، یک نمونه PET حاوی 3.3 درصد مولی سیلکو هگزادی متانول به عنوان کومونومر نیز استفاده شد. مقادیر کند شدگی به اندازه $\lambda/4$ تا $\lambda/2$ است که نشان دهنده امکان استفاده از این فیلم‌ها به عنوان فیلم‌های عایق است. شفافیت فیلم با افزایش در زمان تیمار حرارتی کاهش می‌یابد زیرا تبلور به طور هم زمان رخ می‌دهد. مقدار عایق برای فیلم کوپلیمر بالاتر است و به این ترتیب دارای شفافیت می‌باشد. این نشان می‌دهد که امکان بهینه سازی ناهمسانگردی و شفافیت فیلم با استفاده از طراحی مولکولی ساختار اولیه زنجیره پلیمر وجود دارد.

جدول 2: مقادیر شکست مضاعف فیلم‌های PET با تراز مغناطیسی. الف: هوموپلیمر

ب: کوپلیمر سیلکو هگزادی دیمتیل اتانول 3.3 درصد مولی $[\eta] = 1.05, T_m = 257^\circ\text{C}$;

$[\eta] = 0.8, T_m = 246^\circ\text{C}$

sample	$T_{\max}$ ($^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)	tc (min)	thickness (μm)	$d\Delta n$ (nm)	Δn
PET (A)	270	245	0	200	0	0
			10	200	0	0
			20	200	24.5	1.2×10^{-4}
			30	200	236	1.2×10^{-3}
PET (B)	260	235	0	210	1~2	7×10^{-6}
			5	220	253	1.15×10^{-3}
			10	210	376	1.79×10^{-3}

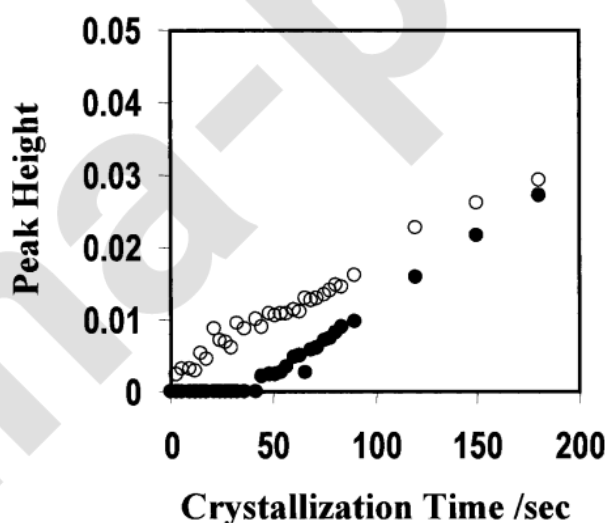
نمونه، ضخامت

تحلیل طیف سنجی مادون قرمز مزوفاز

طیف سنجی مادون قرمز مزوفاز فوریه یک ابزار قوی برای تمایز کنفورماسیون های زنجیره پلیمری در حالت‌های جامد (113-131) است. چون کنفورماسیون مزوفاز از حالت متبلور یا حالت بی شکل متفاوت است، تشکیل آن از طریق اندازه گیری‌های FTIR برجا قابل تشخیص است. در حقیقت، مشاهده FTIR از تغییر کنفورماسیون پلی اتیلن که قبل از تبلور است گزارش شده است (118). هم چنین، اندازه گیری‌های FTIR برجا در طی تبلور برای PEN و IPS (121) گزارش شده است.

به منظور پایش وقوع مزوفاز PEN، ما اقدام به شناسایی باندهای خاص این فاز کردیم. برای همین منظور، ما یک سری نمونه‌های معدود را تحت شرایط حرارتی مختلف بدست آورده‌ایم که موجب افزایش تبلور می‌شود (تبلور برای زمان طولانی) و این که موجب ایجاد یک فاز آمورف می‌شود. طیف‌های این نمونه‌ها برای شناسایی باندهای خاص مربوط به فاز تبلور خالص و فاز آمورف خالص استفاده شده‌اند. این باندهای خالص برای تجزیه طیف‌های تولید شده تحت شرایط متوسط بین این دو شرایط فرین استفاده شده‌اند. نتایج نشان داد که نمونه‌های تولید شده تحت شرایط واسطه، نشان دهنده باندهایی است که مربوط به فاز تبلور یا آمورف نیست. ما از این باندها برای شناسایی مزوفاز استفاده می‌کنیم.

نمونه PEN در دمای 300 درجه‌دوب شده و سپس تحت تبلور در دمای 255 درجه قرار گرفت. طیف‌ها در دوره‌های زمانی مختلف تبلور گرفته شدند یعنی از زمان تبلور صفر که به صورت زمان رسیدن دما به 255 درجه تعریف می‌شود شروع شد. حذف طیف زمان تبلور طیف به هر یک از طیف‌ها اعمال شد به طوری که باند آمورف حول 1450 سانتی متر ناپدید می‌شود. به این ترتیب، سری‌های طیف‌هایی حاصل شدند که تنها شامل باندهایی از فاز تبلور و مزوفاز است. باندها در 1190 و 1178 سانتی متر که به ترتیب مربوط به فاز تبلور و مزوفاز است، برای پایش افزایش فازهای مربوطه در طی تبلور استفاده شد. شکل 17 تغییرات زمانی شدت این باندها را نشان می‌دهد. در طی 40 دقیقه اول، هیچ کریستالی تشکیل نشد، در حالی که تشکیل مزوفاز در مرحله اولیه افزایش می‌یابد. این مشاهده موید این طرح است که مزوفاز قبل از تشکیل کریستال یا بلور، ایجاد می‌شود.



ارتفاع پیک، زمان تبلور

شکل 17: شدت‌های باند کریستال در 1190 سانتی متر و باند مزوفاز در 1178 سانتی متر که از اندازه گیری FTIR برجای PEN در طی تبلور در 255 درجه بدون میدان مغناطیسی تعیین می‌شود.

تراز و آرایش مغناطیسی پلیمرهای آمورف

پلیمرهای آتاکتیک به صورت پلیمرهای آمورف طبقه بندی می‌شوند. این پلیمرها فاقد ساختارهای ناهمسانگرد لازم تحت تراز مغناطیسی می‌باشند. با این حال، حتی پلیمرهای آتاکتیک دارای توالی‌هایی در امتداد زنجیره هستند به طوری که این توالی‌ها، به صورت فازی و مجزا از دامنه‌های ناهمسانگرد لازم برای تراز مغناطیسی در نظر گرفته می‌شوند. با این حال، تراز مغناطیسی پلیمرهای آتاکتیک شناخته شده هستند. دلیل این است که اندازه دامنه کوچک است. در صورتی که ما پلیمرهایی داشته باشیم که نظم فضایی آن‌ها دقیقاً برای تشکیل دامنه‌هایی با اندازه مناسب کنترل می‌شود، ما قادر به ایجاد ترازهای مغناطیسی این پلیمرها می‌باشیم. در صورت کشیدگی، حتی پلیمرهای آتاکتیک قادر به تشکیل دامنه‌های ناهمسانگرد (مناطق طویل) می‌باشند که دارای پذیرفتاری دیامغناطیسم ناهمسانگرد است. اگر این ناهمسانگردی موقت باشد، امکان جهت دهی مجدد این دامنه‌ها در جهت مطلوب وجود دارد. با این حال، ما در انجام این کار موفق نبوده‌ایم.

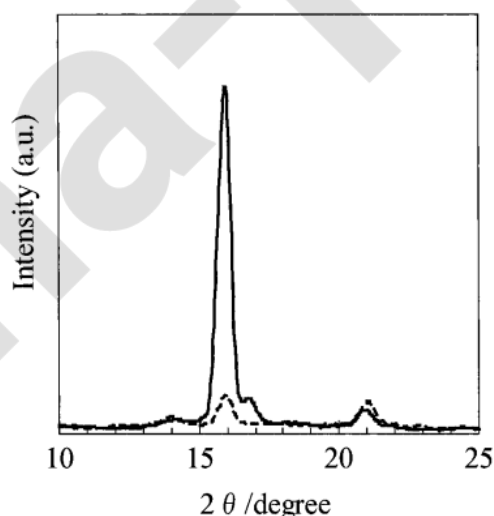
برخی از پلیمرها زمانی متبلور می‌شوند که از یک محلول رسوب یابند، با این حال آن‌ها هنگام سرد و چامد شدن از یک محلول با حلال خوب، قابل بازیابی نمی‌باشند. این پلیمرها دارای پتانسیل تبلور هستند با این حال در حالت آمورف در بسیاری از موارد استفاده می‌شود. تراز مغناطیسی این پلیمرها در صورتی سخت است که بخواهیم از یک مایع مذاب یا محلول شروع کنیم زیرا آن‌ها فاقد تمایل تشکیل ساختارهای ناهمسانگرد می‌باشند. برای این پلیمرها، ابزارهای مؤثر برای دست یابی به تراز مغناطیسی، استفاده از حالت‌های واسطه است که در روند ذوب یا انحلال رخ داده و در آن ناهمسانگردی ناشی از حالت تبلور، در شکل مزوفاز باقی می‌ماند.

یک مثال خوب، تراز و آرایش مغناطیسی یک فیلم تری استات سلولز CTA از محلول حاوی مقدار کمی حلال ضعیف است (100). نمونه متبلورتری استات سلولز (CTA) در حلال‌های (متیلنکلرید MC، متیل استات MA و حلال ترکیبی MA با اتانول) حل شدند. هر محلول تحت میدان مغناطیسی قالب ریزی شده و فیلم تولید شده با روش‌های مادون قرمز و نوری شناسایی شد. تنها قالب فیلم از حلال ترکیبی MA با اتانول، شکست مضاعف را نشان داد. مقدار شکست مضاعف کوچک بود ($ca. 5 \times 10^{-5}$) زیرا شکست مضاعف CTA کوچک است،

با این حال اندازه گیری مادون قرمز نشان داد که محور زنجیره در جهت عمود بر میدان اعمال شده است. تحلیل دقیق برای شناسایی ساختار مسئول تراز مغناطیسی لازم است با این حال ما بر این باوریم که انحلال ناقص CTA به این حلال ترکیبی و مزوفاز حاصله، عامل اصلی آرایش است. در حقیقت، محلول کدر است و این نشان دهنده انحلال ناقص است.

شیشه‌های پلی کربنات PC تولید شده از طریق سرد شدن ماده مذاب، تولید کریستال‌هایی در طی فرایند تبلور سرد می‌کند و به این ترتیب نمی‌توان انتظار ساختار باقی مانده پس از ذوب را داشت. از این روی امکان دستیابی به تراز مغناطیسی از طریق این روش وجود ندارد. با این حال می‌دانیم که وقتی که PC از محلول رسوب شود، متبلور می‌گردد. در صورتی که با ماده رسوبی کار خود را شروع کنیم، ما شانس تراز مغناطیسی را خواهیم داشت. در حقیقت، یک تراز یا آرایش مغناطیسی به این طریق رخ می‌دهد (122). به این ترتیب، تراز مغناطیسی PC با افزودن املاح عالی و PC قابل حصول است (99).

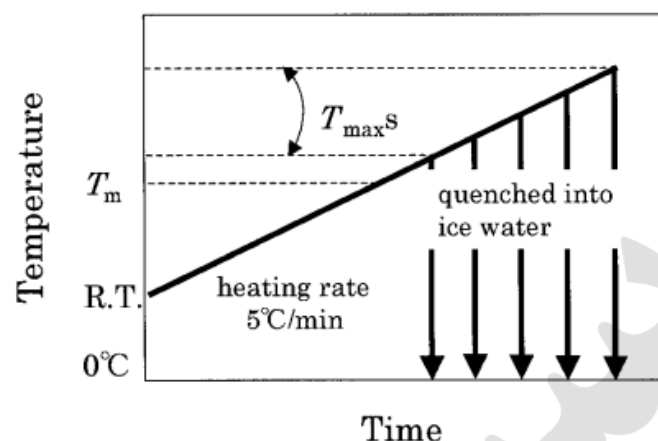
همسویی و تراز پلیمرهای متبلور القاء شده با تراز مغناطیسی عامل هسته‌زا نتایج نشان داده است که پلیمرهای متبلور و پلیمرهای آمورف تحت آرایش مغناطیسی و شرایط مناسب قرار می‌گیرد، با این حال برخی از پلیمرهای متبلور با هم تراز نیستند. از سوی دیگر، نتایج نشان داده است که کریستال‌های با وزن مولکولی پایین در یک محیط مایع به آسانی تحت میدان مغناطیسی تراز می‌شوند. به این ترتیب می‌توان اثبات کرد که تراز مغناطیسی عامل هسته‌زا در ماده مذاب پلیمر، موجب القای تراز کریستال پلیمر می‌شود به خصوص اگر رشد کریستال اپی تاکسیال پلیمر بر روی کریستال‌های هسته‌زا رخ دهد.



شکل 18: انکسار اشعه ایکس IPP فرم بتا. خطوط پر رنگ و خط چین نشان دهنده انکسار به ترتیب در جهات (استوایی و نصف النهاری) که در آن‌ها جهت میدان مغناطیسی اعمال شده متناظر با جهت نصف النهاری است. تراز از طریق آرایش مغناطیسی بلورهای DCNDCA (3 درصد) القاء می‌شود.

کریستال N، N-دیسیکلو هگزیل-2,6-نفتالینیکاربوکامید (DCNDCA)، که موجب بهبود تشکیل IPP فاز بتا می‌شود، به عنوان عامل هسته زا استفاده شده است. این با صفحه (104) موازی با میدان مغناطیسی همخوانی دارد (71). پلت های IPP (گرید JHH میتسوئی کمیکال، ($M_n = 60000$ ($M_w = 300000$)) با پودر کریستال DCNDCA با استفاده از میکسر در 220 درجه به مدت 5 دقیقه ترکیب شد. ترکیب بدست آمده به مدت ده دقیقه تحت 200 درجه پرس داغ قرار گرفت و سپس در آب یخ قرار داده شد تا ضخامت 100 میکرومتر بدست بیاید. تیمار حرارتی این فیلم در کوره واقع در میدان مغناطیسی 6T انجام شد. این فیلم در میدان مغناطیسی در 200 درجه به مدت 5 دقیقه حرارت دهی شده و به مدت 2 ساعت در دمای 135 درجه متبلور گردیده و سپس به دمای اتاق برگردانده شده و تحت تحلیل اشعه ایکس قرار گرفت.

در نبود DCNDCA، کریستال فرم الفا تشکیل شد. علی رغم کاربرد میدان مغناطیسی خارجی، هیچ تراز و آرایشی مشاهده نشد. از سوی دیگر، فیلم‌های حاوی DCNDCA، تراز کریستال فرم بتا را در معرض میدان مغناطیسی در طی تبلور نشان داد. الگوهای انکسار اشعه ایکس برای (300) IPP فرم بتا در شکل 18، تراز مغناطیسی را نشان می‌دهد. تحلیل دقیق انکسار اشعه ایکس برای صفحات مختلف نشان داد که محور C IPP عمود بر میدان اعمال شده است و این که صفحه (330) فرم بتا IPP بر روی صفحه bc از کریستال DCNDCA قرار دارد که در آن جهت محور C از IPP مماس بر جهت محور b در DCNDCA است.



دما، سرد شدن در آب یخ، میزان حرارت دهی، 5 درجه در دقیقه، زمان،

شکل 19: تاریخچه حرارتی اعمال شده به تیمار حرارتی IPP در 6 T

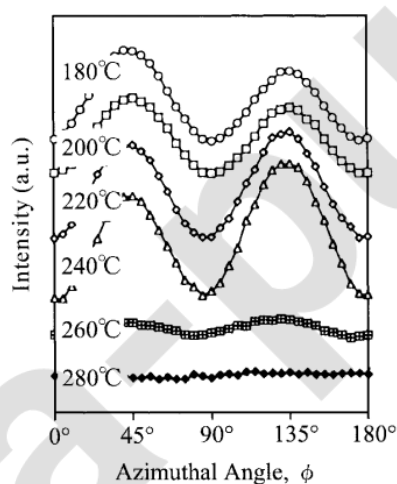
روش فوق به طور موفقیت آمیزی به ترکیبی از ترانس کوبیناکریدون خطی فاز بتا و IPP و نیز تراز پلیوینیدیلن فلورید (125) القاء شده با تراز مغناطیسی ترانس کوبیناکریدون خطی بتا به عنوان یک عامل هسته زا به کار برده شده است. انتظار می رود که این روش برای سایر ترکیبات عوامل پلیمر وهسته زا مناسب بوده و ابزاری ساده را برای همسویی وتراز پلیمرهای بلورین در اختیار می گذارد که تحت میدان های مغناطیسی به سختی قابل تراز و آرایش هستند.

ساختارهای مذاب از دیدگاه تراز مغناطیسی

اگرچه در طی دوره القای تبلور است که تراز مغناطیسی شفاف تر می شود، با این حال مطالعات دقیق در زمینه PET و IPP باوزن مولکولی پایین (شاخص جریان مذاب 240 گرم / 10 دقیقه) نشان داده اند که منشاء تراز به حالات مذاب آنها باز می گردد (101). آزمایشات تراز بر اساس طرح حرارتی نشان داده شده در شکل 12 انجام شده است که در آن دمای ذوب حداکثر Tmax متغیر است. نتایج نشان داده است که تراز مغناطیسی در فرایند تبلور رخ نمی دهد به خصوص اگر Tmax بالاتر از نقطه مذاب Tm در نظر گرفته شود. به علاوه، ماده مذاب pet در معرض میدان مغناطیسی، تراز مغناطیسی را در صورت تابیدگی در دمای تبلور سرد در خارج از آهنربا نشان می دهد. این مشاهدات قویاً نشان می دهد که ساختارهای باقی مانده (مزوفاز)، به دلیل اثرات حافظه ای، نقش مهمی ایفا می کند. به علاوه، مزو فاز می تواند مربوط به ساختار جامد قبل از ذوب است.

شکل 19، تاریخچه حرارتی را نشان می‌دهد. نمونه‌های تولید شده در T_{max}^S متفاوت تحت اسکن ازموت نوری برای کنترل تراز قرار گرفتند. شکل 20 نشان دهنده نتایج است. در رابطه با IPP، نمونه‌های حرارت دهی شده بالاتر از 260 درجه، تراز را نشان نمی‌دهند. چون سرد شدگی در خارج از آهنربا رخ داده است، تراز مشاهده شده در دمای 180 و 240 درجه، ناشی از وجود مزوفاز در حالت مذاب است که به عنوان هسته عمل کرده و منجر به تراز کریستال می‌شود. سردشدگی مشابه با IPP برای PET انجام شد. شکل 21، اسکن ازموت را نشان می‌دهد. تراز برای نمونه‌های سرد شده صرف نظر از دمای ذوب قابل تشخیص نبود ولی با تابیدگی، نمونه سرد شده از ماده مذاب در 270 درجه، تراز مغناطیسی را نشان داد. این مشاهده منجر به تفاسیر مشابه با IPP شد.

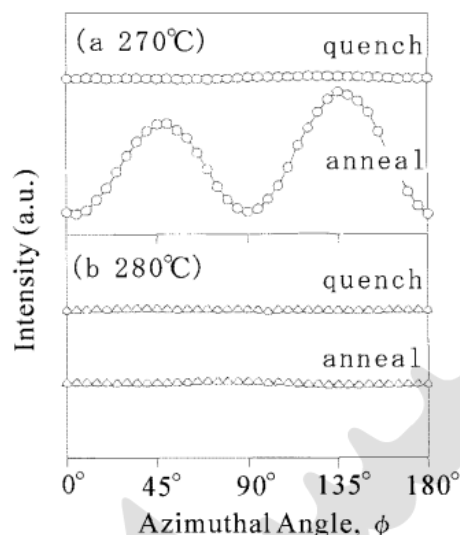
پایداری مزوفاز در حالت مذاب با استفاده از دوره‌های حرارتی مختلف در یک T_{max}^S تعیین شد. در رابطه با IPP، مزوفاز با حرارت دهی در 180 درجه به مدت بیش از 60 دقیقه یا بیشتر پایدار بود، در حالی که وقتی در 240 درجه حرارت دهی شد در 30 دقیقه ناپدید گردید. در رابطه با PET، مزوفاز در 270 درجه تا بیش از 60 دقیقه ثابت بود، در حالی که هیچ گونه مزوفاز در 280 درجه وجود نداشت. مزوفاز در دماهای نزدیک به نقطه ذوب پایدار به نظر می‌رسد ولی نمی‌توان گفت که این فاز ترمودینامیکی است یا خیر.



شدت، زاویه ازموت

شکل 20: اسکن‌های ازموت نوری برای نمونه‌های IPP تولید شده در 6T بر اساس تاریخچه حرارتی نشان داده

شده در شکل 19



شدت، زاویه ازیموت، سردشدگی، تابیدگی

دمای بحرانی‌ای که بالاتر از آن مزوفاز کم و بیش ناپایدار می‌شود، به آسانی با بررسی رفتار تبلور با استفاده از DSC تعیین می‌شود. دمای آغازین تبلور در فرایند سردشدگی از یک ماده مذاب بستگی به دمای T_{max} ای دارد که در آن نمونه مذاب می‌شود. در صورتی که نمونه در T_{max} بالاتر از مقدار بحرانی حرارت دهی شود، آغاز تبلور به طور معنی داری به دمای پایین تغییر کرده و این نشان دهنده از بین رفتن مزوفاز به عنوان هسته‌های ناهمگن می‌باشد. مزوفاز IPP بالاتر از نقطه ذوب، توسط روش ویسکو الاستیک مطالعه شده است (126، 128). مشاهده فوق مبنی بر این که تاریخچه حرارتی قبل از تبلور بر فرایند تبلور تأثیر می‌گذارد، در فرایند تبلور مواد مذاب پلیمر، امری غیر طبیعی نیست. مشاهدات مشابه برای ترکیبات با وزن مولکولی پایین تحت تبلور از محلول‌ها (129) گزارش شده است. آستانه دمایی اشباع پایدار یک محلول در صورتی پایین است که محلول قبلاً سرد شدن تا دمای پایین‌تر از دمای اشباع، بیش از حد حرارت دهی شود. این مشاهده از حیث خوشه‌های موجود در محلول توضیح داده شده است. در دمای بالاتر از دمای اشباع، برخی از مولکول‌ها به شکل خوشه‌هایی در محلول هستند. با افزایش حرارت دهی، این خوشه‌ها تخریب می‌شوند به طوریکه هسته زایی با سرد شدن محلول تا پایین‌تر از دمای اشباع کاهش یافته و این مسئله منجر به ابر شباع شدگی پایدار می‌شود. در صورت تبلور ترکیبات با وزن مولکولی پایین، یکی از نگرانی‌های اصلی، تولید کریستال‌های منفرد است. برای همین منظور، ابرحرارت دهی، یک روش خوب است زیرا موجب کاهش تشکیل هسته می‌شود. از سوی دیگر، در رابطه

با تراز مغناطیسی پلیمرهای بلورین، استفاده از مزوفاز باقی مانده (که همانند خوشه هستند) مهم است و به این ترتیب بایستی از ابر حرارت دهی اجتناب شود.

تراز (آرایش) غیر چرخشی: تشکیل و رشد مزوفاز انتخابی

همانند اثر فشار بر روی دمای گذار فاز، میدان مغناطیسی می‌تواند منجر به تغییر δT دمای تغییر فاز شود. این تغییر ناشی از دو عامل است. یکی تفاوت در پذیرفتاری مغناطیسی بین دو فاز برای مثال فاز بخار و مایع. در صورتی که پذیرفتاری‌های دیامغناطیسم مولی این دو فاز متفاوت باشد، دمای گذار تغییر خواهد یافت (8). عامل دیگر، زمانی مهم است که یکی از فازهای مربوطه، ناهمسانگردی نظیر یک فاز کریستال (107) را نشان دهند. یک کریستال، به دلیل ناهمسانگردی، با $\chi_a > 0$ در صورتی که موازی با میدان اعمال شده باشد، دارای انرژی مغناطیسی پایین نسبت به شرایط عمود بر میدان است. در نتیجه، نقطه ذوب کریستال با تراز موازی، بالاتر از تراز عمودی است. سپس، اگر ماده مذاب به دمای بین نقاط ذوب متناظر با این دو تراز کاهش یابد، کریستال‌هایی با نقطه ذوب بالاتر (کریستال‌های تراز موازی در این مورد) به طور انتخابی تشکیل می‌شود. در صورتی که پودر کریستال با جهت تصادفی در دمای فوق حرارت دهی شود، پودرهای با جهات عمودی به طور انتخابی ذوب می‌شوند این مکانیسم نشان دهنده امکان تراز و همسو سازی به جز مکانیسم چرخش دامنه است. تغییر δT نه تنها بر نقطه ذوب فوق الذکر، بلکه بر نرخ هسته زایی و رشد تبلور تأثیر می‌گذارد. این نرخ‌ها تابعی از ابر سرمایش می‌باشد یعنی تفاوت دمایی بین نقطه ذوب تعادل و دمایی که در آن نمونه برای تبلور سرد می‌شود. چون ابر سرمادهی برای فاز با نقطه ذوب بالاتر بزرگ‌تر است، هسته زایی و رشد انتخابی این فرایند انتظار می‌رود. این مسئله منجر به آرایش و تراز خواهد شد.

اکنون ما به برآورد بزرگی تغییر می‌پردازیم. با استفاده از مشتق مشابه با مشتق مورد استفاده در معادله کلپیرون، ما مقدار تغییر را بدست می‌آوریم (107):

$$\delta T = \frac{\{(\cos^2 \theta - 1/3)\chi_a + \langle \chi_s \rangle - \chi_{||}\} B^2}{2\mu_0 \Delta \bar{H}} T_m, \quad (12)$$

که $\Delta \bar{H}$ گرمای پنهان مولی گذار، $\chi_a = \chi_{||} - \chi_{\perp}$ ، $\langle \chi_s \rangle = (2\chi_{\perp} + \chi_{||})/3$ و T_m نقطه

مذاب در نبود میدان اعمال شده است. سه پذیرفتاری مغناطیسی مولی ترانس ازوبنزن

$\chi_1 = -110 \times 10^{-11}$, $\chi_2 = -164 \times 10^{-11}$, $\chi_3 = -104 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ 131 بر حسب

واحدهای SI می‌باشند. انتالپی مولی ذوب $\Delta \bar{H} = 22 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ بوده و نقطه ذوب

$T_m = 342 \text{ K}$ می‌باشد. با فرض وجود تقارن محوری اطراف χ_2 ، ما $\chi_a = -6 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

را بدست می‌آوریم به خصوص وقتی که میدان مغناطیسی 10 T به جهت عمود بر محور χ_2 اعمال شد. در این

جا، $\langle \chi_s \rangle = \chi_1$ فرض می‌شود. گذار نماتیک- ایزوتروپیک (همسانگرد) P-ازوکسینیزول PAA، یک

تغییر بزرگ‌تر را نشان می‌دهد. تغییر حدود $\delta T = 5 \text{ mK}$ است. این تغییر بزرگ ناشی از مقدار کوچک

$\Delta \bar{H} = 0.574 \times 10^3$ ژول بر مول است.

این بزرگی تغییر در صورت تراز انتخابی، کوچک است. با این حال مطالعه اخیر در خصوص تحلیل حرارتی در

میدان مغناطیسی قوی (108-109)، نشان داده است که تغییرات مشاهده شده برای پارافین و برخی دیگر از

ترکیبات آلی، بزرگ‌تر از مقادیر محاسبه شده می‌باشند. این نتایج آزمایش نشان می‌دهد که تشکیل کریستال

شامل تشکیلات مزوفازی است که تنها نیازمند انتالپی های گذار است. ما نمی‌توانیم احتمال تراز انتخابی را رد

کنیم. جزییات در منابع دیگر ارائه شده‌اند (132).

شناوری مغناطیسی

دیدگاه کلی

در بخش‌های قبلی، ما میدان‌های مغناطیسی همگن از نظر مکانی را بررسی کردیم که قابل کاربرد به ذرات

ناهمسانگرد مغناطیسی برای القای تراز می‌باشد. ما اکنون از میدان‌های مغناطیسی ناهمگن در ذرات همسانگرد

مغناطیسی استفاده می‌کنیم. از این روی، اثر جاذبه بایستی در نظر گرفته شود. اکنون، انرژی که دارای یک ذره

است به صورت زیر بیان می‌شوند

$$E = -(1/2) V \chi \mu_0^{-1} B^2(x, y, z) + mgz \quad (13)$$

که V و M ، به ترتیب حجم و وزن ذرات است، μ_0 تراوایی مغناطیسی خلاء، χ پذیرفتاری دیامغناطیسم

حجمی ذره، Z مختصات عمودی، و g شتاب گرانشی است. در صورتی که میدان ناهمگن باشد، انرژی مغناطیسی

یک ذره در معادله 13 تابعی از مختصات است. نیروی وارده بر ذره با $F = -\text{grad}E$ بدست می آید. در مورد نمونه‌ای که b تابعی از z است داریم

$$F = V\chi\mu_0^{-1} BdB/dz + mg. \quad (14)$$

اگر نیروهای مغناطیسی و گرانشی در تعادل با هم باشند، آنگاه داریم

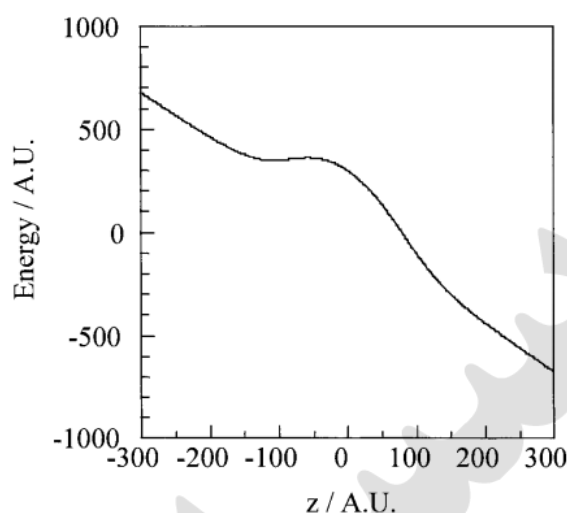
$$-\rho g + \chi\mu_0^{-1} BdB/dz = 0, \quad (15)$$

که ρ تراکم ذره است. بر خلاف شناوری، نیروی گرانشی با نیروی مغناطیسی در سطح اتمی جبران می‌شود. برای مثال یک قطره آب در صورتی شناور می‌ماند که $BdB/dz = 1400 \text{ T}^2/\text{m}$ باشد. تعداد کمی از گروه‌ها موفق به شناوری مواد دیامغناطیسیم از جمله قطره آب، توت فرنگی، گوجه، دانه برنج و حتی یک قورباغه و یک ملخ می‌باشند (1-3).

در معادلات فوق، اثر محیط اطراف ذره نادیده گرفته شده است. شناوری هیدرودینامیک و مغناطیسی اعمال شده با محیط اطراف بایستی در نظر گرفته شوند. برای این منظور، معادله 15 به صورت زیر اصلاح می‌شود

$$-\Delta\rho g + \Delta\chi\mu_0^{-1} BdB/dz = 0, \quad (16)$$

که $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2$ و $\Delta\chi = \chi_1 - \chi_2$ بوده و اعداد 1 و 2 نشان دهنده ذره و محیط اطراف است. ρ_2 و χ_2 به ترتیب شناوری هیدرودینامیکی و مغناطیسی می‌باشند. هر دوی این‌ها از طریق سطح بر ذره اعمال می‌شوند این بر خلاف ρ_1 و χ_1 است که در سطح اتمی وارد می‌شود. در خلاء، معادله 16 به معادله 15 کاهش می‌یابد زیرا ρ_2 و χ_2 حذف می‌شوند. در هوا، معادله 15 یک تقریب خوب است زیرا $\Delta\rho \cong \rho_1$ و $\Delta\chi \cong \chi_1$ است. چون $BdB/dz = g\mu_0\Delta\rho/\Delta\chi$ است، یک شیوه مؤثر برای شناور سازی ذره تحت شرایط مغناطیسی متوسط، کاهش مقدار $\Delta\rho/\Delta\chi$ است. این کار در صورتی انجام می‌شود که ما از یک سیال پارامغناطیس به عنوان محیط اطراف استفاده کنیم (شناوری مغناطیس ارشمیدس) (133).



شکل 22: نمودار انرژی E در معادله 12 به صورت تابعی از مختصات عمودی Z نشان داده شده است. بسته به پروفیل‌های B ، و پارامترهای m ، v و x ، حداقل ایجاد می‌شود که در آن ذره به دام می‌افتد.

یک ویژگی مهم شناوری دیامغناطیس، اثر نگهداشت است که بر عکس شناوری است که با شناوری هیدرودینامیک یا شناوری در فضا مشخص می‌شود. با انتخاب مناسب پروفیل میدانی، انرژی بیان شده در معادله 13 یک مقدار حداقل را نشان می‌دهد که به طور شماتیک در شکل 22 دیده شده و نشان می‌دهد که ذره در این نقطه عمودی به دام افتاده می‌شود. در عین حال، به دام افتادگی ذره با توجه به جهات افقی امکان پذیر است. جزییات شرایط پایداری توسط بری و گیم (3) گزارش شده است.

نیروی مغناطیسی می‌تواند با نیروی آنتروپی در تعادل باشد. معادله تعادل به صورت زیر توصیف می‌شود

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right) = \mu_0^{-1} \chi V B \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right) N_A, \quad (17)$$

که سمت چپ معادله متناظر با نیروی آنتروپی با μ است که به صورت پتانسیل شیمیایی است. N_A و V

ثابت آووگادرو و حجم ذره و یا به ترتیب مولکول مورد نظر است. پتانسیل شیمیایی مربوط به غلظت به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\mu = \mu^* + RT \ln \gamma c, \quad (18)$$

که γ ضریب فعالیت و μ^* پتانسیل شیمیایی در حالت استاندارد است. با استفاده از این معادله، معادله 17 به

صورت زیر باز نویسی می‌شود

$$k_B T \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c} \right) \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = c \mu_0^{-1} \chi V B \left(\frac{\partial B}{\partial x} \right). \quad (19)$$

معادله $1 + (\partial \ln \gamma)/(\partial \ln c) \equiv f$ در معادله فوق برای یک حالت ایده آل برابر با یک است ولی برای راه حل‌های غیر ایده آل کوچک‌تر از یک است. اگر فرض شود که f ثابت باشد، سپس، معادله 19 به صورت زیر بدست می‌آید

$$c(x) = c_0 \exp \left(\frac{\mu_0^{-1} \chi V B^2(x)}{2 f k_B T} \right), \quad (20)$$

که $c = c_0$ و $B = 0$ در $x = x_0$ فرض می‌شود. می‌توان دید که اگر ضریب f کوچک باشد و یا حجم V ذره بزرگ باشد، میدان مغناطیسی $B(x)$ می‌تواند منجر به ایجاد یک پروفیل غلظت معنی دار شود. اثر مایع یا حلال را می‌توان با $\chi \rightarrow \Delta\chi \equiv \chi_1 - \chi_2$ توجیه کرد که در آن 1 و 2 به ترتیب نشان دهنده ذره و محیط اطراف است.

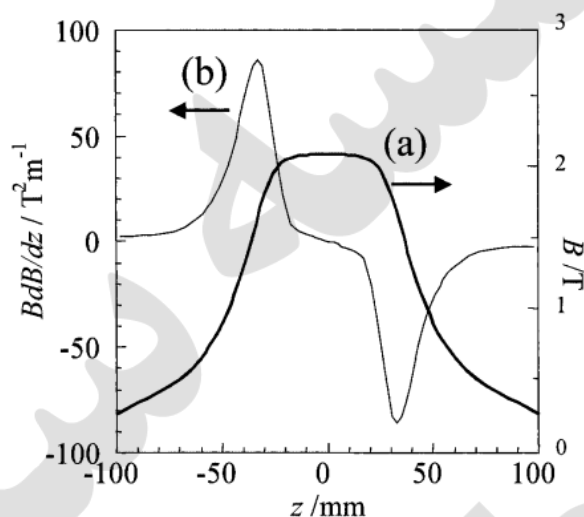
تفکیک مغناطیسی پلیمرها

بسته به مقادیر اولیه $\Delta\rho/\Delta\chi$ ، ذره در نقاط عمودی مختلف شناور می‌ماند. این نشان می‌دهد که تفکیک امکان پذیر است. در حقیقت، گزارش شده است که ترکیب قند و نمک، ترکیب دانه‌های بی رنگ، به اجزای سازنده تفکیک می‌شوند. در این بخش، ما تفکیک پلیمرهای جامد معلق در محلول پارامغناطیس با استفاده از شناوری مغناطیس ارشمیدس را نشان می‌دهیم.

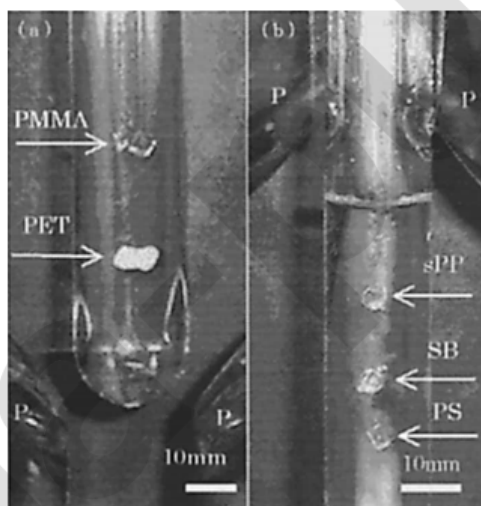
نمونه‌های پلیمری مورد استفاده شامل پلت های پلی اتیلن ترفتالات (PET)، پلی متیل متاکریلات (PMMA)، پلی پروپیلن سندیوتاکتیک (SPP) و کوپلیمر بلوک استایرن و بوتادین (SB) است. یک محلول کلرید منیزیم (MnCl₂) با $\rho_2 = 1.098 \text{ g cm}^{-3}$ و $\chi_2 = 1.7 \times 10^{-4}$ برای محیط معلق استفاده شد.

چگالی محلول کم‌تر از چگالی PET و PMMA است. یک الکترومغناطیس تولید کننده پروفیل میدان $B(z)$ و پروفیل $B dB/dz$ (شکل 23 الف، ب) استفاده شد. در بالاتر از مرکز ($z = 0$) دو قطعه، نیروی صعودی بر

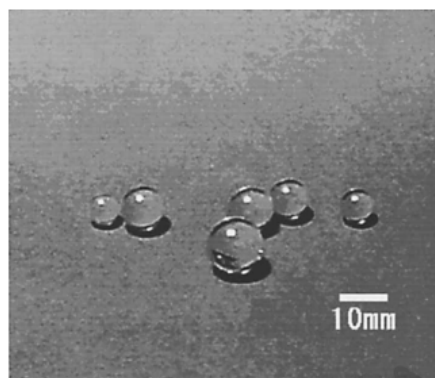
روی پلت اعمال شد، در حالی که نیرو در پایین‌تر از مرکز نزولی است. پلت‌ها در لوله آزمایشی قرار داده شده و محلول در آن ریخته شد. پلت‌های PET و PMMA در ته لوله آزمایشی قرار گرفتند، در حالی که پلت‌های دیگر بر روی سطح مایع قرار گرفتند. شکل 24 تصاویر شناوری را نشان می‌دهد. پلت‌های PET و PMMA زمانی شناور می‌مانند که بالاتر از مرکز میدان قرار گیرند. سایر پلت‌ها وقتی که در زیر مرکز میدان قرار گرفتند به حالت محلول درآمدند (ضد شناوری). هر پلت در نقاط عمودی مختلف قرار گرفته‌اند.



شکل 23: پروفیل میدان مغناطیسی $B(z)$ الف و مقدار $B \, dB/dz$ ب: تولیدشده با الکترومغناطیس



شکل 24: شناوری مغناطیسی ارشمیدس الف: PET و PMMA (پلی متیل متاکریلات) و ب: ضد شناوری SPP (پلی پروپیلن سندیوتاکتیک)، SB (کوپلیمر استایرن بوتادین و PS اتاکتیک پلی استایرن



شکل 25: کره‌های پلی بنزیل متاکریلات تولید شده با بسپارش شناوری. اندازه قطر حدود 7-9 میلی متر است.

بسپارش شناوری

کره‌های پلیمر با استفاده از بسپارش سوسپانسیون و امولسیون تولید می‌شوند. با این حال، اندازه کره‌ها محدود به چند میکرومتر یا کم‌تر است زیرا سوسپانسیون ثابت و پایدار قطرات مونومر در صورتی سخت است که اندازه بزرگ‌تر شود. یک مزیت استفاده از شناوری مغناطیسی این است که قطرات بزرگ‌تر (چند میلی متر یا حتی سانتی متر) به شکلی ثابت شناور می‌مانند. یک قطره در یک نقطه در سراسر فرایند بسپارش بدون نفوذ به انتها و یا برخورد به دیواره به دام افتاده شده می‌شود. تراکم قطره می‌تواند در طی بسپارش تغییر کند و از این روی موقعیت شناوری نیز تغییر می‌کند. با این حال، احتمال دارد که نقطه شناوری در یک نقطه با تغییر منبع جریان به آهنربا حفظ شود.

شکل 25 کره‌های پلی بنزیل متاکریلات تولید شده با استفاده از بسپارش شناوری (137) را نشان می‌دهد. یک میلی لیتر بنزیل متاکریلات حاوی 50 پی‌ام بازدارنده با 0.7 درصد پروکسید بنزیل (حاوی 50 پی‌ام بازدارنده) با 0.7 درصد پروکسید بنزیل به صورت یک آغاز گر افزوده شد که به کندی به محلول $MnCl_2$ در 70 درجه با یک پاییت افزوده شد. قطره تشکیل شده در زیر مرکز میدان عمودی تولید شده با یک آهنربای ابر رسانا به دام انداخته شد. یعنی، آزمایش در حالت ضد شناوری انجام شد (قطره به سمت پایین حرکت کرد). با افزایش بسپارش، چگالی قطره افزایش یافته و سپس شروع به فروروی در مایع کرد. برای پیش گیری از غوطه وری، مقاومت میدان از 1.4 T به 1.5 حدود 60 دقیقه پس از تزریق کاهش یافت. در نتیجه، نقطه نگه داشت در یک قسمت حفظ شد. پس از 5 ساعت بسپارش در آهنربا، قطره از آهنربا گرفته شده و در آب جوش در خارج از

آهنربا بسپارش شد. اندازه کره‌های تولید شده 7-9 میلی متر می‌باشد. انحراف میانگین با توجه به قطر متوسط حدود 0.6 درصد می‌باشد.

نتیجه گیری

اثرات مغناطیسی بر روی مواد غیر مغناطیس ناچیز است با این حال این اثرات در بسیاری از مواد از جمله مواد پلیمری وجود دارند. آن‌ها آنقدر کوچک هستند که به آسانی تحت مقاومت‌های میدانی تولید شده با آهنرباهای دائمی یا الکترومغناطیس خا قابل تشخیص نمی‌باشند. ظهور آهنرباهای ابر رسانای بدون هلیوم مایع موجب تسهیل استفاده از میدان‌های مغناطیسی بزرگ به دلیل یک سری یافته‌های جدید شده است. به طوری که تحت میدان‌های مغناطیسی کوچک، این مهم امکان پذیر نبوده است. استفاده از میدان‌های قوی و بزرگ توجه زیادی را در زمینه‌های مختلف در شرایط صنعتی و دانشگاهی به خود جلب کرده است.

پلیمرهای کریستال یا پلیمرهای بلورین تحت تراز و آرایش مغناطیسی قرار نمی‌گیرند زیرا آن‌ها فاقد ساختارهای منظم مورد نیاز برای انجام تراز می‌باشند. با این حال، نتایج نشان داده است که برخی از پلیمرهای کریستال از جمله پلی اتیلن ترفتالات، پلی (اتیلن 2,6 نفتالیت) و غیره تحت تراز مغناطیسی در طی تبلور از مواد مذاب قرار می‌گیرند. منشأ تراز و آرایش به ساختارهای نا همسان گرد (مزوفاز) نسبت داده می‌شود که به طور موقت در طی تبلور تشکیل شده و یا در مواد مذاب وجود دارند. درک و دانش فعلی مکانیسم تراز و آرایش این است که این ساختارهای نا همسان گرد تحت گشتاور مغناطیسی می‌چرخند و منجر به تراز می‌شوند. دیگر احتمال تشکیل انتخابی و رشد انتخابی ساختارهای نا همسان گرد در یک جهت خاص با توجه به میدان مغناطیسی، که منجر به همسویی و تراز می‌شود، نبایستی نادیده گرفته شود. چون سیستم‌های پلی مری در مزو فاز به خصوص در طی تغییر فاز غنی می‌باشند، با این حال، اثرات مغناطیسی در صورتی انتظار می‌روند که سیستم‌های پلیمری در معرض میدان مغناطیسی خارجی در طی تغییر فازی قرار بگیرند.

استفاده از مقاومت‌های میدانی متوسط در انتخاب واقعی تراز مغناطیسی در صنایع، مطلوب است. این وضعیت در سوسپانسیون‌ها امکان پذیر است. الیاف و ذرات کریستال ریز با اندازه زیر میکرون معلق در یک مایع با ویسکوزیته پایین می‌توانند سریعاً در میدان‌های مغناطیسی متوسط هم‌تراز شوند، به شرط این که از الکترو مغناطیس‌ها و یا حتی از آهنرباهای دائمی استفاده گردد. مسئله کلیدی، پراکندگی این ذرات به شکلی پایدار و

تثبیت تراز است. تراز دقیق که امکان تراز تک محوری الیاف ناهمسان گرد منفی ($\chi_a < 0$) را می‌دهد برای مثال الیاف پلی اتیلن، برای دست یابی به آرایش و تراز مطلوب بلورها و غیره مفید خواهد بود.

شناوری، دیگر زمینه مورد توجه و مطلوب است. شرایط گرانش شبه صفر توسط شناوری مغناطیسی ارائه شده است. آن‌ها متفاوت از گرانش صفر در قضایی هستند که در آن اثر هم تراز سازی و نگه داشت به طور هم زمان رخ می‌دهد. به علاوه، در صورتی که محیط اطراف ذره شناور مناسب باشد، شناوری‌های هیدرودینامیک و مغناطیسی غالب شده و از شناوری از شرایط گرانش صفر خالص منحرف می‌شوند. نیروی مغناطیسی‌ای که منجر به شناوری می‌شود، می‌تواند برای الگوبرداری میکرو یا نانوی ذرات مفید است به خصوص اگر نا همگنی میکروسکوپی میدان مغناطیسی قابل دسترس باشد.

فناوری ابر رسانا به طور پیوسته در حال پیشرفت است. در آینده، آهنرباهای کلاس 30 تسلا می‌توانند در سطح آزمایشگاهی همانند آهنرباهای کلاس 10 در حال حاضر قابل دسترس باشند. پیشرفت‌های بیشتری در آینده در عرصه دانشگاهی و نیز در عرصه صنعتی انتظار می‌رود.