

Study of Liquid-crystalline Structures in Polymers and their Effects on the Properties of Textile Fibers

Somayeh Baseri

Textile Design and Printing, Art Department, Semnan University,
P.O. Box: 57111-35351, Semnan, Iran

Received: 27 May 2017, Accepted: 16 October 2017

Abstract

A three-phase model is often used to investigate the structure of semicrystalline polymers. Some of the polymeric chains lay in-between crystalline and amorphous phases so-called liquid-crystal structures. Liquid-crystalline polymers consist mainly of one-dimensional rod-like groups placed in the main chain or side chain. A great number of liquid-crystalline states have been reported, ranging from those exhibiting only long-range orientational order, nematic and cholesteric phases, to those exhibiting both long-range orientational and positional order, the smectic phases. Liquid crystalline structures can be organized into three classes, lyotropic, thermotropic, and mesogenic side group compositions. As the liquid-crystalline structures consist of polymeric chains with paracrystalline order and has a key role on the ultimate properties of textile fibers, it will be important to learn about this structure and the post-treatment changes such as drawing and thermal annealing that occur in this structure. Designing new polymer processes or improving upon old ones can only be achieved by exactly knowing the mechanisms of microstructure development and the mesomorphic transitions in the textile fibers exhibiting liquid-crystalline behaviour.

Key Words

liquid-crystalline structure,
high performance fibers,
mechanical properties,
glass transition temperature,
crystallinity

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: baseri@semnan.ac.ir

مطالعه ساختارهای بلورمایع در پلیمرها و اثر آنها بر خواص نهایی الیاف نساجی

سمیه باصری

سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده هنر، گروه طراحی و چاپ پارچه، صندوق پستی: ۵۷۱۱۱-۳۵۳۵۱

دریافت: ۱۳۹۶/۳/۶، پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۲۴

ساختار پلیمرهای نیمه بلوری اغلب با مدل سه فازای بررسی می شود. برخی از زنجیرهای پلیمری بین فازهای بلور و بی نظم قرار می گیرند که به آنها ساختارهای بلورمایع گفته می شود. پلیمرهای بلورمایع اغلب دارای گروه های میله ای شکل تک بعدی در زنجیر اصلی یا جانبی هستند. حالت های بلورمایع متعددی گزارش شده اند که از نظم جهت یافته بلند دامنه (فازهای نماتیک و کلستریک) تا نظم جهت یافته بلند دامنه جهتی و موقعیتی (فازهای اسمکتیک) طبقه بندی می شوند. حالت های بلورمایع را می توان به سه دسته حلالیت افزا، گرماگرا و ترکیبات گروه جانبی میان را طبقه بندی کرد. با توجه به این نکته که ساختارهای بلورمایع از زنجیرهای پلیمری با نظم پارابلوری تشکیل شده اند و این ساختارها نقش کلیدی در خواص نهایی الیاف نساجی ایفا می کنند، شناسایی و تغییرات ایجاد شده در آنها بر اثر عملیات بعدی از قبیل کشش و تثبیت گرمایی، دارای اهمیت است. طراحی فرایندهای پلیمری جدید یا بهبود انواع موجود، تنها با شناخت کامل سازوکارهای توسعه ریزساختار و انتقالات میان شکلی در الیاف نساجی امکان پذیر است که رفتار بلورمایع نشان می دهند.

بسیار ش
فصلنامه علمی - ترویجی
سال هشتم، شماره ۱
صفحه ۵۶-۴۵، ۱۳۹۷
ISSN: 2252-0449

چکیده



سمیه باصری

واژگان کلیدی

ساختار بلورمایع،
الیاف کارآمد،
خواص مکانیکی،
دمای انتقال شیشه ای،
بلورینگی

مقدمه

رفتار بلورمایع را اولین بار در سال ۱۸۸۸ Lehmann گزارش کرد. این پژوهشگر دو نوع انتقال مرتبه اول را در کلاسترل بنزوات مشاهده کرد، به نحوی که در دمای ۴۱۸ K ماده بلوری جامد به مایع تیره تبدیل و در دمای ۴۵۲ K مایع همسانگرد ترانما تشکیل شد. او گزارش کرد، مایع تیره، ناهمسانگرد است و واژه بلورمایع را برای آن انتخاب کرد. Flory در سال ۱۹۵۶ با استفاده از نظریه شبکه حدس زد، پلیمرهای سخت میله‌ای شکل در غلظت‌های بیش از حد بحرانی، می‌توانند رفتار بلورمایع ناهمسانگرد نشان دهند. غلظت بحرانی به نسبت طول به عرض مولکول‌های میله‌ای شکل سخت بستگی دارد که برای تشکیل فاز بلورمایع حلالیت‌افزا (lyotropic) از معادله زیر به دست می‌آید [۱]:

$$v_2^* = \frac{8}{x} \left(1 - \frac{2}{x}\right) \quad (1)$$

که در آن، v_2^* غلظت بحرانی و x نسبت طول به عرض مولکول میله‌ای شکل است.

به‌طور کلی، مدل کلاسیک دوفازی شامل فازهای بلوری و بی‌نظم، قابلیت برقراری ارتباط میان ساختار و خواص پلیمرهای نیمه‌بلوری را ندارد. بنابراین، باید فاز سومی شامل مولکول‌های جهت‌یافته وجود داشته باشد که عمدتاً بین لیفچه‌ها قرار دارد. به‌منظور بررسی چنین پلیمرهایی، مدل سه‌فازی ارائه شده است. در این مدل، فاز سوم ناحیه انتقالی است که میان نواحی بلوری و بی‌نظم قرار می‌گیرد [۸-۲]. وجود این فاز میانی در الیاف نساجی، تعریف و محاسبات عوامل اصلی ساختاری الیاف از قبیل تبلور و جهت‌یافتگی را تغییر می‌دهد [۲]. مقدار و جزئیات ساختاری فاز میانی به تاریخچه مکانیکی و گرمایی الیاف بستگی دارد. به نظر می‌رسد، خواص مکانیکی الیاف، بیشتر تحت تأثیر فاز میانی قرار دارد تا نواحی بلوری یا کاملاً بی‌نظم [۴،۵]. زنجیرهای آرایش‌یافته در ساختار میانی، در دماهای کم انتقال شیشه‌ای پدیدارند. مقدار پایداری آن‌ها به دمای کشش و مقدار تنش درونی آن‌ها، بستگی دارد. در دماهای زیاد انتقال شیشه‌ای، بسته به نحوه قرارگیری نمونه، ممکن است فرایندهایی چون استراحت مولکولی یا تبلور در آن اتفاق افتد [۱۴-۹].

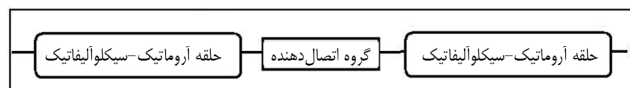
در میان الیاف نیمه‌بلوری که رفتار بلورمایع نشان می‌دهند، پلی‌(اتیلن‌ترفتالات) دارای اهمیت است [۱۵-۱۸]. پژوهشگران مختلف جزئیات ساختاری فاز بلورمایع را به‌ویژه در محصولات کشیده‌شده مانند الیاف و فیلم‌های پلی‌(اتیلن‌ترفتالات) در کمتر

از دمای انتقال شیشه‌ای، گزارش کرده‌اند [۲۱-۱۹]. در میان این مطالعات، همه پژوهشگران توافق نظر دارند که با کشش نمونه‌های پلی‌(اتیلن‌ترفتالات) در دمای کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای، حالت ساختاری میانی غیربلوری، اما آرایش‌یافته با نظم پارابلوری حاصل می‌شود. این حالت واسطه‌ای برای تبلور است و در نهایت، آرایش‌یافتگی‌های زنجیری کاملی با شکل‌شناسی بلوری و ثبات ابعادی زیاد حاصل می‌شود [۲۲]. مطالعه و بررسی رابطه میان ریزساختار الیاف پلیمری و رفتارهای فیزیکی آن‌ها مهم است. از جمله عوامل اثرگذار بر ریزساختار الیاف، نحوه قرارگیری آن‌ها در امتداد زنجیر پلیمری است. نحوه قرارگیری زنجیرها در دسته‌ای از پلیمرها به‌گونه‌ای است که میان حالت بلوری و بی‌نظم قرار می‌گیرند که به آن‌ها ساختار بلورمایع گفته می‌شود.

وضعیت نهایی و خواص این دسته از پلیمرها تحت تأثیر عواملی چون کشش، عملیات گرمایی، سیال ابربحرانی، تنش‌زدایی و سرد و گرم کردن کنترل شده قرار می‌گیرد. به هر حال، از آنجا که ساختار بلورمایع نقش بسیار مهمی در شکل‌گیری و توسعه ساختار نهایی الیاف دارد و نیز شناخت هرچه بیشتر ریزساختار الیاف، به بهبود فرایند تولید به‌منظور تولید الیافی با خواص متنوع‌تر و بهتر کمک می‌کند، شناخت بیشتر ساختار بلورمایع و واسطه‌ای الیاف و تغییرات ایجاد شده در آن‌ها بر اثر عمل کردن در محیط‌های مختلف، اهمیت دارد. به‌طور مسلم، درک صحیح خواص ساختار بلورمایع در الیاف پلیمری و تغییرات ایجادشده در آن‌ها بر اثر عملیات مختلف، می‌تواند به شناخت بهتر ساختار کلی الیاف و کاربردهای جدید آن‌ها کمک کند.

ساختارهای میانی

از نظر فیزیکی ماده می‌تواند دارای فازهای متراکم مختلف باشد که در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، هر ماده دارای سه فاز متراکم مذاب، بلور و شیشه‌ای است. مهم‌ترین تفاوت این فازها وجود یا عدم وجود حرکت‌های بلنددامنه انتقال، چرخش و صورت‌بندی است. مولکول‌های مذاب فاقد هرگونه نظم بلنددامنه بوده و در نتیجه به‌راحتی جریان پیدا می‌کنند. مولکول‌ها در بلورها نسبت به محور مولکولی خود به‌حالت آرایش‌یافته، منظم و ناهمسانگرد قرار می‌گیرند و دارای نظم بلنددامنه و سه‌بعدی هستند. در نتیجه ذوب، نظم سه‌بعدی بلورها از بین می‌رود. در شرایط محیطی خاص، همه حرکت‌های بلنددامنه از بین نمی‌روند. در نتیجه، مجموعه‌ای از فازهای میانی



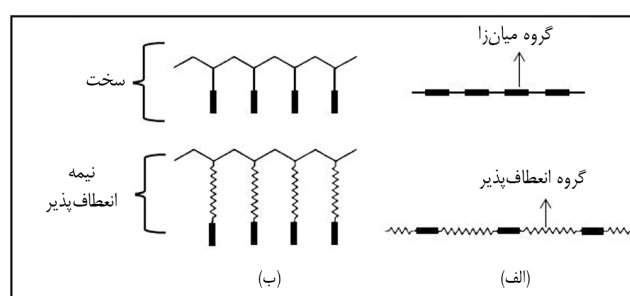
شکل ۲- نمایی از میانزاهای در بلورهای مایع [۱].

یکدیگر متصل شده و بدین ترتیب حلقه‌ها آرایش خطی پیدا می‌کنند. از جمله حلقه‌های آروماتیک می‌توان به ۴،۱- فیلن-۶،۲- نفتالن و ترانس (۴،۱- سیکلوهگزین) اشاره کرد. نمایی از میانزاهای در شکل ۲ نشان داده شده است.

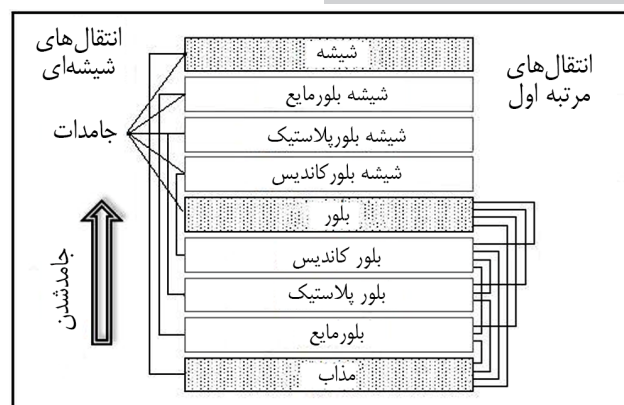
از جمله گروه‌های اتصال‌دهنده مناسب می‌توان به گروه‌هایی از قبیل آزوکسی، آزو، ایمینو و استر اشاره کرد. در ابتدا این باور وجود داشت که گروه میانزا باید به‌طور کامل سخت و انعطاف‌ناپذیر باشد. اما امروزه مشخص شده است، این گروه می‌تواند دارای زیرگروه‌های انعطاف‌پذیر باشد [۱]. گروه‌های انعطاف‌پذیر می‌توانند درون زنجیر اصلی پلیمر قرار گیرند یا به‌طور جانبی به زنجیر اصلی متصل شوند. اگر این گروه‌ها در داخل زنجیر اصلی قرار گیرند، انحلال‌پذیری پلیمر بهبود یافته و همچنین دماهای انتقال آن هم کاهش می‌یابد. گروه‌های انعطاف‌پذیر می‌توانند بر پایه هیدروکربن‌ها، رشته‌های کوتاه از گروه‌های دی‌متیل‌سیلوکسان و گروه‌های اولیگو‌متیلن از قبیل اولیگو‌سیلوکسان و اولیگو (اتیلن اکسید) باشند [۲۴]. شکل ۳ ساختار انواع پلیمرهای بلورمایع را نشان می‌دهد. در پلیمرهای زنجیر جانبی حداقل به دو تا چهار گروه متیلن برای اتصال واحدهای میانزا به زنجیر اصلی، نیاز است [۱]. پلیمرهای بلورمایع زنجیر جانبی در مقایسه با پلیمرهای بلورمایع زنجیر اصلی، از مدول و استحکام زیادی برخوردار نیستند. این نوع پلیمرها به‌دلیل خواص نوری و ساختاری، به‌عنوان مبدل در زمینه‌های الکتریکی و مغناطیسی استفاده می‌شوند [۲۴].

انواع ساختارهای بلورمایع

پلیمرهای بلورمایع را می‌توان به سه دسته حالیت‌افزا، گرماگرا



شکل ۳- پلیمرهای بلورمایع: (الف) زنجیر اصلی و (ب) زنجیر جانبی [۲۴].

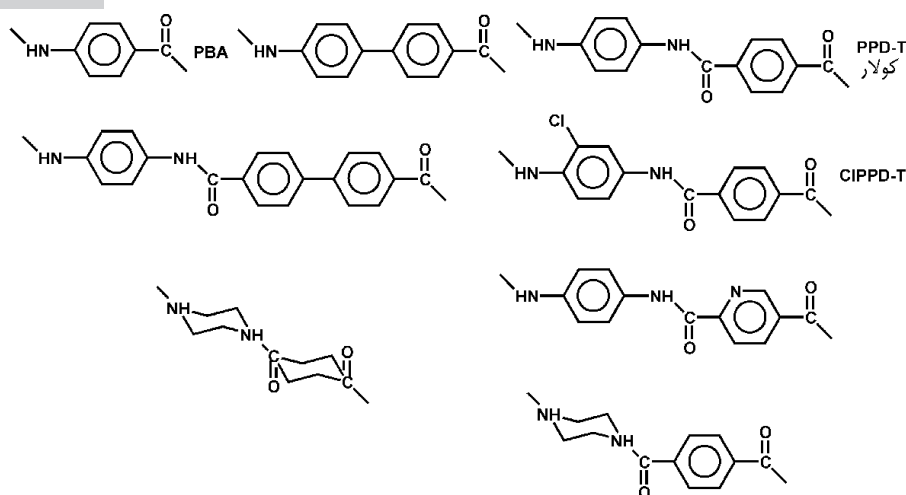


شکل ۱- انواع فازهای متراکم‌شده ماده [۲۳].

بین دو فاز اصلی مذاب و بلور وجود دارند. این فازهای میانی در سه شکل بلور کاندیس (condis)، بلور پلاستیک و بلورمایع هستند [۲۳]. در قسمت راست شکل ۱ انتقالات فازی ممکن و تغییرات آنتروپی آن‌ها نشان داده شده است. همه ساختارهای میانی زمانی که به‌دلیل سینتیکی یا ساختاری و در نتیجه سرد شدن در حالت تبلور کامل نگه‌داشته می‌شوند، فرایند انتقال شیشه‌ای را نشان می‌دهند (سمت چپ شکل ۱). انتقال شیشه‌ای به تولید ماده شیشه‌ای با نظم میان‌شکلی و بدون حرکات بلنددانه منجر می‌شود [۲۴]. از آنجا که بلورهای مایع متداول‌ترین ساختارهای واسطه‌ای هستند که در لیاف پلیمری استفاده می‌شوند، بنابراین در اینجا مطالعه دقیق‌تری روی آن‌ها انجام می‌شود. مواد بی‌نظم تقریباً در تمام جهات از نظم خاصی برخوردار نیستند. در حالی که مواد بلوری دارای نظم‌های بلنددانه در سه بعد هستند. مواد بلورمایع بین بی‌نظم و بلوری بوده و دارای نظم بلنددانه در یک یا دو بعد هستند. پلیمرها اگر از ساختارهای فضایی خاصی برخوردار باشند، می‌توانند در فاز بلورمایع قرار گیرند. این پلیمرها دارای کاربردهای متعددی از قبیل لیاف با مدول زیاد، پلاستیک‌های دمازاد و گروهی از مواد الکترونیکی و ذخیره‌کننده داده هستند. تشکیل بلورهای مایع، نتیجه عدم تقارن مولکولی است و بدین دلیل ایجاد می‌شوند که دو مولکول نمی‌توانند در یک زمان فضای یکسانی را اشغال کنند [۲۴].

ساختار شیمیایی پلیمرهای بلورمایع

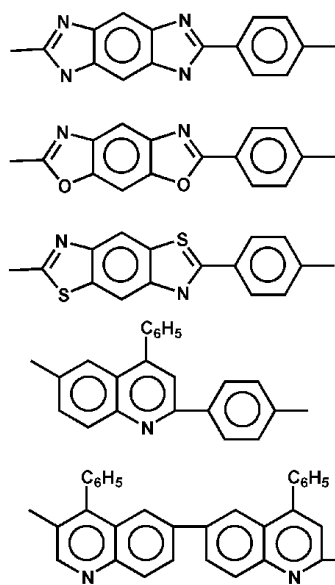
کوچک‌ترین واحد ساختاری تشکیل‌دهنده بلورهای مایع، میانزا (mesogene) نامیده می‌شود که اغلب به‌شکل مولکول‌های تک‌بعدی میله‌ای شکل است [۲۳]. گروه میانزا باید اغلب خطی و نسبت طول به عرض آن زیاد باشد. میانزاهای سخت و ناهمسانگرد بوده و اغلب دارای حداقل دو حلقه آروماتیک یا سیکلوآلیفاتیک هستند. آن‌ها در موقعیت‌های پارا، از راه پیوند سخت کوتاه به



شکل ۴- پلی آمیدهای مهم با ساختار بلورمایی حالات افزا [۲۴].

دارای مدول‌های بسیار زیادی هستند [۲۴]. دسته دیگری از پلیمرهای بلورمایی حالات افزا، پلیمرهای حلقوی ناجور هستند که اغلب موادی با عملکرد دمایی بسیار زیاد تولید می‌کنند (شکل ۵). بسیاری از این پلیمرها دارای ساختارهای شیمیایی پله‌ای یا نیم‌پله‌ای هستند. اگر پیوندی در ساختار پله‌ای در نتیجه گرما یا اکسایش شکسته شود، زنجیر می‌تواند وزن مولکولی اولیه خود را حفظ کند، اما اگر زنجیر اتم کربن منفرد اکسید شود، زنجیر تخریب شده و خواص آن از بین می‌رود. پلیمرهای حالات افزا در عین حال که دارای مزایایی چون مقاومت شیمیایی خوب، مقاومت گرمایی و ثبات ابعادی زیاد، ضدآتش بودن و مقاومت ارتعاشی زیاد هستند، معایبی چون گرانی،

(thermotropic) و ترکیبات گروه جانبی میان‌زا طبقه‌بندی کرد. بلورهای مایع حالات افزا پلیمرهایی هستند که فقط به صورت محلول، رفتار بلوری نشان می‌دهند [۲۵]. این ساختارهای میانی در محلول‌های غلیظ به طور منظم ایجاد می‌شوند. به منظور تشکیل آن‌ها در بسیاری از موارد، به ویژه برای تهیه الیاف، زنجیرهای پلیمری میله‌ای شکل را تا غلظت‌های حدود ۳۰٪ حل می‌کنند. در اکثر موارد پلیمرهای بلورمایی حالات افزا، ساختارهای میانی نماتیک را تشکیل می‌دهند. اغلب پلیمرهای این گروه، پلی آمیدهای آروماتیک با ساختارهای حلقوی آروماتیک هستند. نمونه‌هایی از پلی آمیدهای دارای ساختار بلورمایی حالات افزا در شکل ۴ نشان داده شده است. الیاف تشکیل شده از این پلیمرها اغلب بلوری بوده و



پلی (۴،۱-فنیلن-۶،۲-بنزوبیس ایمیدازول)

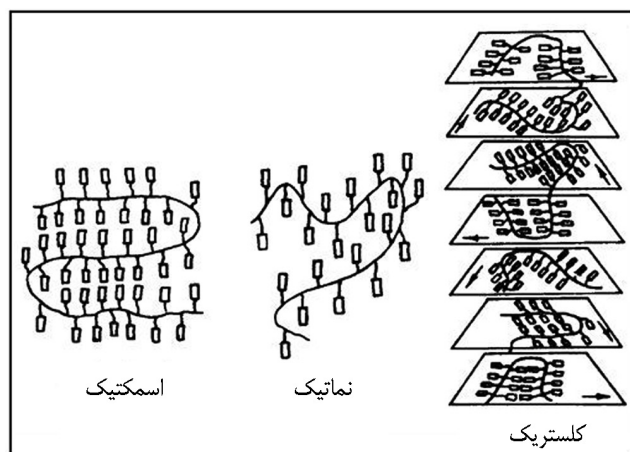
پلی (۴،۱-فنیلن-۶،۲-بنزوبیس اکسازول) (PBO)

پلی (۴،۱-فنیلن-۶،۲-بنزوبیس تiazول) (PBT)

پلی (۶،۲-۴،۱-فنیلن-۴-فنیل کینولین)

پلی (۱،۱-۴،۴-بی فنیلن-۶،۶-بیس (۴-فنیل کینولین))

شکل ۵- محلول‌های حالات افزا از ترکیبات پلیمرهای حلقوی ناجور [۲۴،۲۵].



شکل ۶- نمایی از پلیمرهای بلورمایع زنجیر جانبی که در ساختارهای میانی مختلف سازمان‌دهی شده‌اند [۲۴].

بلورمایع در آن‌ها منجر می‌شود. از آنجا که پلیمرهای حاوی زنجیر جانبی میان‌زا اغلب در حالت مذاب تولید می‌شوند، بنابراین می‌توان آن‌ها را زیرمجموعه‌ای از مایع‌های بلوری گرماگرا دانست [۲۴].

ساختار فیزیکی پلیمرهای بلورمایع

فاز بلورمایع دارای سازمان‌دهی‌های مختلف بین همسانگرد، بی‌نظم و بلور سه‌بعدی کامل است. این سازمان‌دهی‌ها در شکل ۷ نشان داده شده‌اند. ویژگی مشترک تمام ساختارهای نشان داده شده در شکل ۷، عدم تقارن شکل آن‌هاست که به شکل میله‌هایی با نسبت محوری بزرگ‌تر از ۳ یا از راه صفحات نازک منظم شده دوبعدی آشکار می‌شوند. در شکل ۸ نمونه‌هایی از ساختارهای شیمیایی بلورهای مایع با وزن مولکولی کم نشان داده شده است.

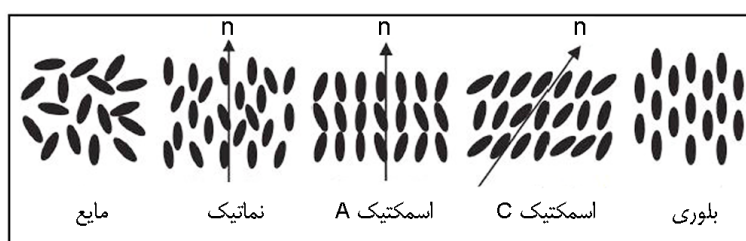
پلیمر دارای ساختار بلورمایع می‌تواند در دماها و فشارهای مختلف ساختارهای میانی متعددی داشته باشد. با افزایش دما، پلیمر انتقال‌های درجه اول متعددی را از حالت منظم به حالت‌های با نظم کمتر نشان می‌دهد [۲۴]. پلیمر گرماگرایی را در دمای زیاد در نظر بگیرید. در این حالت، مذاب به شکل همسانگرد بوده، از شفافیت نوری کاملی برخوردار است. همچنین، مولکول‌ها فاقد نظم بلنددامنه جهتی و موقعیتی هستند. زمانی که دمای پلیمر کاهش یابد،

نیاز به خشک‌شدن پیش از فرایند و خواص به شدت ناهمسانگرد را نیز دارند [۲۵].

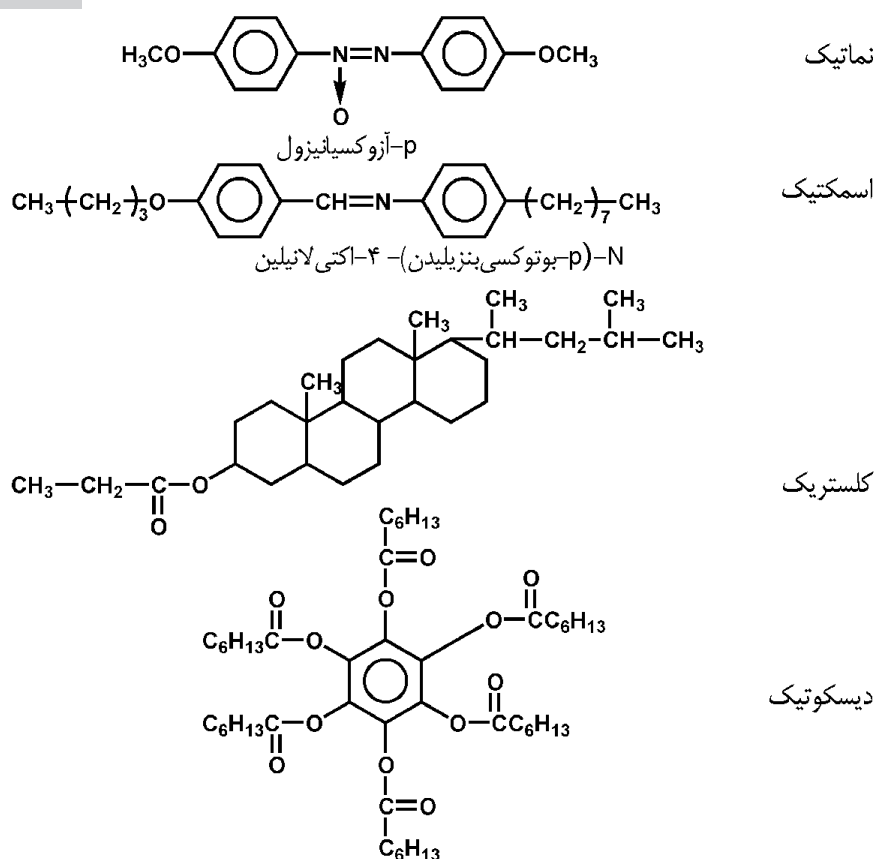
بلورهای مایع گرماگرا به شکل مذاب نظم‌یافته بوده و می‌توانند بدون آنکه تخریب شوند، در حالت بلورمایع باقی بمانند. واژه گرماگرا به این واقعیت بازمی‌گردد که فاز بلورمایع در محدوده دمایی خاص پایدار است [۱]. ساختار شیمیایی بیشتر پلیمرهای بلورمایع گرماگرا از نوع کوپلی‌استرهای آروماتیک است. پلی‌استرهای گرماگرای تجاری متعددی از قبیل Vectra و Xydar وجود دارند که ظرفیت‌های گرمایی زیادی داشته و در الیاف نساجی استفاده می‌شوند [۱]. پلی‌استرهای آروماتیک هوموپلیمر ساده، اغلب دارای دمای ذوب بسیار زیادی برای تشکیل ساختارهای میانی گرماگرا هستند که تخریب نمی‌شوند. این در حالی است که دمای ذوب آن‌ها با کوپلیمرشدن کاهش می‌یابد.

به‌منظور کاهش دمای ذوب این مواد، روش‌های مختلفی وجود دارد [۲۴]. پلیمرهای گرماگرا که در آن‌ها میان‌زاهای در زنجیر اصلی قرار می‌گیرند، در حالت مذاب از نظر طولی آرایش‌یافته و مدت زمان استراحت آن‌ها بسیار طولانی است. در نتیجه، کاربرد آن‌ها به‌طور عمده در مهندسی پلاستیک کارآمد است. اگر میان‌زاهای به شکل گروه‌های جانبی به زنجیر اصلی متصل شوند، پلیمرهای گرماگرا برای استفاده در صنایع الکترونیک مناسب هستند [۱]. حالت بلورمایع برای فراورش بسیار مناسب بوده و ساختارهای بسیار آرایش‌یافته با گرانش‌های کم را حاصل می‌سازد. پلیمرهای بلورمایع در مصارف واقعی بسیار بلوری بوده و با حذف حلال یا سردکردن سامانه، از حالت بلورمایع خارج و به حالت بلوری تبدیل می‌شوند [۲۴].

پلیمرهای بلورمایع زنجیر جانبی دارای گروه‌های جانبی میله‌ای یا صفحه‌ای شکل‌اند که روی پلیمرهای معمولی از قبیل آکریلیک‌ها یا سیلوکسان‌ها قرار گرفته‌اند (شکل ۶) [۷، ۲۴]. ترکیبات حاوی زنجیر جانبی میان‌زا اغلب دارای زنجیرهای محکم پیچ‌خورده تصادفی بوده که دارای گروه‌های جانبی میله‌ای شکل نیز هستند. وجود این گروه‌های جانبی میله‌ای شکل به تشکیل ساختارهای



شکل ۷- نمایی از ساختارهای بلورمایع (هر خط نشان‌دهنده یک میان‌زا روی زنجیر پلیمری است) [۲۵].



شکل ۸- مولکول‌های آلی نامتقارن به شکل‌های میله‌ای یا صفحه‌ای که می‌توانند ساختارهای بلورمایی ایجاد کنند [۲۴].

دانشمندان تعداد زیادی از ساختارهای اسمکتیک را شناسایی کرده‌اند که دو نوع A و C مهم‌ترین آن‌ها هستند [۲۴].

تشکیل الیاف نساجی از پلیمرهای بلورمایی

زنجیرهای پلیمرهای میله‌ای شکل به راحتی می‌توانند در جهت محور لیف بدون تاخوردگی، آرایش یافته و الیافی با مدول زیاد و بسیار محکم ایجاد کنند. مثالی در این زمینه، پلی‌آمیدهای آروماتیک هستند که در محلول غلیظ سولفوریک اسید یا در حلال‌های مخلوط از ترکیبات N-۱-دی‌متیل‌استامید حل می‌شوند. با افزایش غلظت، ابتدا گرانیروی محلول پلیمر افزایش یافته و سپس به شدت کاهش می‌یابد. علت این موضوع را می‌توان تشکیل بلورهای مایع نماتیک دانست که از نظر نوری ناهمسانگرد بوده و کمی آرایش‌یافتگی ایجاد می‌کنند. افزون بر این، گرانیروی محلول‌های حلالیت‌افزا در جریان برشی کمتر از گرانیروی محلول‌هایی با همان غلظت و وزن مولکولی است که به طور تصادفی پیچ‌خورده‌اند. دلیل آن، نبود درگیری‌های مولکولی در ساختار نماتیک است. بنابراین، از نظر مهندسی به انرژی کمتری برای پمپ‌کردن محلول پلیمری به بیرون از روزه‌های رشته‌ساز نیاز بوده و الیاف تولیدشده

در دمای مشخصی ابری می‌شود که نشانگر تشکیل فاز بلورمایی است. اغلب فازهای بلورمایی که به طور مستقیم از مذاب همسانگرد حاصل می‌شوند، نماتیک بوده و دارای نظم بلنددامنه جهتی و فاقد نظم موقعیتی هستند. پرتو ایکس ترکیبات نماتیک به دلیل فقدان نظم بلنددامنه موقعیتی، مشابه مایعات به طور پراکنده است [۱]. فاز کلستریک از نظر موضعی شباهت زیادی به ساختار نماتیک دارد. هر دوی این ساختارها فقط دارای نظم بلنددامنه جهتی بوده [۲۴] و تفاوت آن‌ها در تاب‌خوردگی ساختار کلستریک حول محور عمود بر جهت مولکولی است. این تاب‌خوردگی خودبه‌خود بوده و از ویژگی کایرال مولکول‌ها ناشی می‌شود. این ساختار می‌تواند از راه عناصر کایرال پلیمر یا افزودن ترکیب کایرال با مولکول‌های کوچک به پلیمر نماتیک حاصل شود [۱]. در ساختارهای کلستریک، گام مارپیچ‌ها و به دنبال آن تفرق نور با تغییر دما تغییر یافته و بدین دلیل رنگ آن‌ها با تغییر دما تغییر می‌یابد [۲۵]. با کاهش بیشتر دمای مذاب پلیمر نماتیک، ساختار اسمکتیک تشکیل می‌شود. در این حالت زنجیرهای پلیمری نمی‌توانند به راحتی در جهت طولی حرکت کنند، در نتیجه گرانیروی این ترکیبات بسیار زیاد است [۱]. بلورهای مایع اسمکتیک در دو جهت آرایش یافته‌اند. امروزه

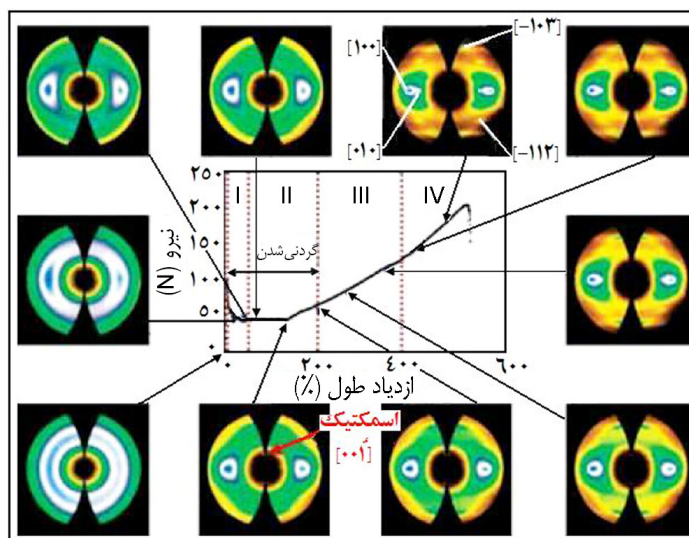
نیز محکم‌تر هستند [۲۴]. آرایش‌یافتگی کلی شکل‌شناسی نماتیک از راه رفتار برشی جریان افزایش می‌یابد که در حین فرایند تولید الیاف ایجاد می‌شود. بنابراین، در لحظه‌ای که محلول پلیمری غلیظ از روزه‌های رشته‌ساز خارج می‌شود، تمام مولکول‌ها به‌شدت در راستای جریان آرایش می‌یابند. در نهایت با خروج حلال، پلیمر بلوری می‌شود. بدین ترتیب، الیاف پلی‌آمید آروماتیک با وجود آنکه دارای ساختارهای بلورمایع در حین فراورش هستند، زمانی‌که تشکیل می‌شوند به‌شدت بلوری شده و به‌دلیل نبود تاخوردگی‌های زنجیر و سایر عیوب، الیاف از مدول و استحکام بسیار زیادی برخوردار می‌شوند [۲۴].

از جمله الیاف پلیمری که ساختار بلورمایع در آنها دیده شده است، می‌توان به پلی‌(اکسی‌متیلن)، پلی‌(اتیلن‌ترفتالات)، پلی‌(تری‌متیلن‌ترفتالات)، پلی‌(بوتیلن‌ترفتالات)، پلی‌(اتراکتون)، پلی‌(کربنات)، پلی‌(۳-هیدروکسی بوتیرات)، پلی‌(اکسی-۲،۶-دی‌متیل-۴،۱-فیلن)، پلی‌(فیلن‌سولفید) و پلی‌پروپیلن اشاره کرد [۲۲، ۲۶، ۲۷]. در میان این الیاف، پلی‌(اتیلن‌ترفتالات) پلیمر نیمه‌بلوری است که با شکل‌های بی‌شماری استفاده می‌شود. با توجه به کاربردهای متعدد پلی‌(اتیلن‌ترفتالات)، در اینجا به‌عنوان نمونه‌ای از الیاف بلورمایع بررسی می‌شوند.

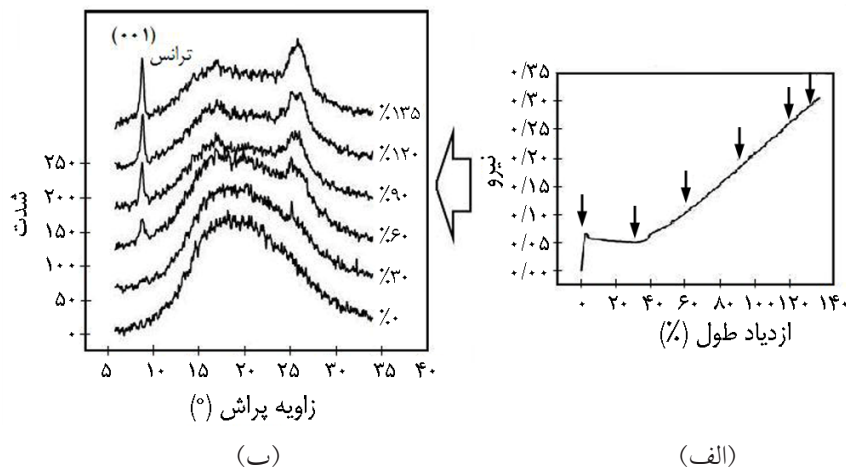
تشکیل حالت میان‌شکلی و مشاهده ساختار میانی در فرایند تبلور پلی‌(اتیلن‌ترفتالات) را اولین بار Bonart و بعدها Asano و همکاران مطالعه کردند [۲۰]. آنها نشان دادند، با کشش پلی‌(اتیلن‌ترفتالات) بی‌نظم در دمای کمتر از انتقال شیشه‌ای، زنجیرهای مولکولی آرایش می‌یابند و نواحی با نظم نماتیک و اسمکتیک تشکیل می‌دهند. پس از آن، پژوهشگران مختلف در باره

این موضوع مطالعه کرده و وجود فاز سوم و جزئیات ساختاری آن را، به‌ویژه در محصولات کشیده‌شده، مانند الیاف و فیلم‌های پلی‌(اتیلن‌ترفتالات) در کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای، گزارش کرده‌اند [۱۴-۱۰]. در میان این مطالعات، همه پژوهشگران توافق نظر دارند که ساختار انتقالی، شامل لایه‌هایی با نظم میان‌فاز یا پارابلوری است. این حالت اغلب با کشش نمونه‌های بی‌نظم آرایش‌نیافته در دماهای کمتر از انتقال شیشه‌ای، حاصل شده و با گرمادهی در دمای بیش از انتقال شیشه‌ای به ساختار بلوری سه‌شیبی تبدیل می‌شود [۲۲]. به‌منظور بررسی اثر ساختارهای بلورمایع در خواص نهایی الیاف، در اینجا به‌اختصار به برخی از این مطالعات پرداخته می‌شود. Kawakami و همکاران [۶] فیلم پلی‌(اتیلن‌ترفتالات) را در دمای نزدیک T_g تحت کشش تک‌محوری قرار داده و تغییرات ایجاد شده در ریزساختار فیلم‌ها را به چهار ناحیه تقسیم کرده‌اند (شکل ۹).

ناحیه اول که در نتیجه کشش ۰٪ تا ۵۰٪ حاصل شده، شامل ساختار بی‌نظم آرایش‌یافته و بلورمایع نماتیک است. در ناحیه دوم (کشش ۵۰٪ تا ۲۰۰٪) تغییرات پلاستیک در نمونه ظاهر شده و همچنین ساختار نماتیک به اسمکتیک تبدیل می‌شود. با افزایش کشش در ناحیه سوم (کشش ۲۰۰٪ تا ۴۰۰٪)، ساختار بلورمایع اسمکتیک به ساختار بلوری سه‌شیبی تبدیل شده و همچنین بخش دیگری از ساختار نماتیک به اسمکتیک تبدیل می‌شود. با اعمال کشش پس از نقطه بحرانی یعنی انتهای ناحیه سوم و شروع ناحیه چهارم، بلورهای تشکیل شده در ناحیه قبل رشد می‌کنند، کامل‌تر شده و به شبکه پایداری از ورقه تبدیل می‌شوند [۶]. در مطالعه دیگری Keum و همکاران [۲۲] به مطالعه ساختار



شکل ۹- تصاویر پراش پرتو ایکس با زاویه باز سنکروترون در حین کشش فیلم پلی‌(اتیلن‌ترفتالات) در دمای ۷۰°C [۶].



شکل ۱۰- (الف) منحنی نیرو-کشش الیاف نئورس و (ب) الگوهای پرتو ایکس نصف‌النهاری الیاف کشیده شده [۲۲].

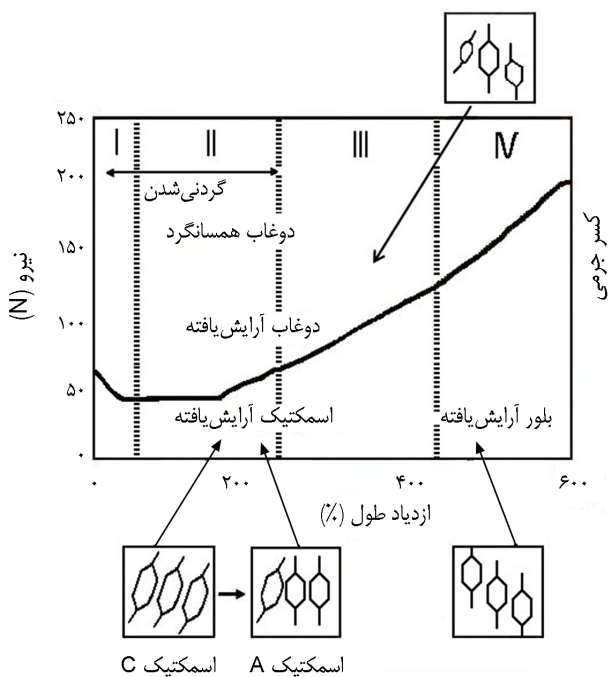
مکانیکی و عملیات گرمایی، حساس بوده و با افزایش دما به بیش از انتقال شیشه‌ای، به شدت ناپایدار می‌شود. در دماهای بیش از انتقال شیشه‌ای، بسته به نحوه قرارگیری نمونه، ممکن است فرایندهایی چون استراحت مولکولی یا تبلور در آن رخ دهد [۱۴]. تبلور زنجیره‌ای آرایش یافته در ساختار میانی، از دو دیدگاه ترمودینامیکی و سینتیکی قابل بررسی است [۲۱]. از دیدگاه ترمودینامیکی، آنتروپی زنجیره‌ای آرایش یافته کمتر از آنتروپی زنجیره‌ای بی‌نظم است. بنابراین به منظور هسته‌زایی اولیه، زنجیره‌ای آرایش یافته در ساختار میانی در مقایسه با زنجیره‌ای

انتقالی در الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) تحت کشش سرد پرداخته‌اند. منحنی نیرو-کشش این نمونه‌ها و همچنین الگوهای نصف‌النهاری الیاف کشیده شده و تثبیت گرمایی شده در دمای ۷۰°C، در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

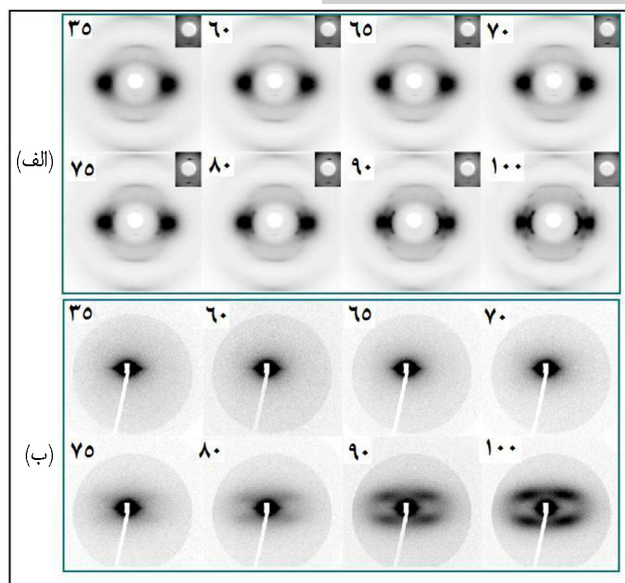
همان‌طور که در شکل ملاحظه می‌شود، بازتاب نصف‌النهاری $(001)_{tr}$ که نشان‌دهنده فاز اسمکتیک است، از کشش ۶۰٪ به بعد در نمونه‌ها ملاحظه می‌شود. این موضوع نشانگر آن است که ساختار بلورمایی در الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) تنها تا پیش از ناحیه سخت شدن در اثر کشش، قابل مشاهده است. با افزایش کشش، شدت بازتاب $(001)_{tr}$ افزایش یافته، اما موقعیت آن تغییری نمی‌کند [۲۲]. با استفاده از شدت بازتاب $(001)_{tr}$ می‌توان کسر جرمی فاز اسمکتیک را برآورد کرد [۶]. همچنین مشخص شده است، مقدار تبلور الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) به شدت به درجه آرایش یافتگی زنجیره‌ای مولکولی آن بستگی دارد. برای الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) کشیده شده در دمای کمتر از انتقال شیشه‌ای، فرایند تبلور دوماجره‌ای در نظر گرفته شده است [۲۷].

زمانی که پلی(اتیلن ترفتالات) بی‌نظم در دماهای کمتر از انتقال شیشه‌ای تحت کشش تک‌محوری قرار می‌گیرد، مولکول‌های دارای صورت‌بندی کج گروه‌های گلیکول، به مقدار کمی آرایش یافته و کسر جرمی آن‌ها نیز به سرعت کاهش می‌یابد. درحالی‌که مولکول‌های دارای صورت‌بندی ترانس، به سرعت آرایش یافته و کسر جرمی آن‌ها نیز افزایش می‌یابد [۲۸]. افزایش صورت‌بندی ترانس به افزایش آرایش یافتگی الیاف منجر می‌شود (شکل ۱۱).

زنجیره‌ای آرایش یافته در ساختار میانی، در دماهای کمتر از انتقال شیشه‌ای پایداراند. مقدار پایداری زنجیره‌ها به دمای کشش و مقدار تنش درونی آن‌ها، بستگی دارد. ساختار میانی به بارگذاری



شکل ۱۱- نمودار فازی ایجاد شده با کشش تک‌محوری پلی(اتیلن ترفتالات) در دمای ۷۰°C [۶].



شکل ۱۲- نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس سنکروترون پلی(اتیلن ترفتالات) آرایش یافته پس از تثبیت گرمایی در دماهای مختلف با زاویه: (الف) باز (تصاویر گوشه سمت راست مربوط به بازتاب نصف النهاری اسمکتیک هستند) و (ب) کوچک (اعداد نشان دهنده دماهای تثبیت گرمایی هستند) [۱۳].

بی نظم یا زنجیرهای با آرایش یافتگی اندک، به انرژی آزاد کمتری نیاز دارند. از دیدگاه سینتیکی، صورت بندی زنجیرهای آرایش یافته به صورت بندی زنجیرهای مولکولی در نواحی بلوری نزدیک تر بوده و بنابراین، راحت تر وارد شبکه بلوری می شوند.

Shaofeng و همکاران [۲۶] فیلم پلی(اتیلن ترفتالات) را در دمای کمتر از انتقال شیشه ای تا ازدیاد طول ۱۰٪ کشیده و با استفاده از روش پراش پرتو ایکس با زاویه باز سنکروترون، تبلور القا شده با ازدیاد طول را در فیلم ها مطالعه کرده اند. این پژوهشگران گزارش کردند، حین کشش زیر دمای انتقال شیشه ای و بلافاصله به محض تشکیل گردنه، میان فاز تشکیل می شود. آن ها قله نصف النهاری تیزی (001) ($d=10/32 \text{ \AA}$) را در ناحیه میان فاز مشاهده کرده اند. از آنجا که فاصله d این قله کوچک تر از طول مونومر در سلول واحد است، بنابراین آن ها نتیجه گرفته اند، زنجیرهای مولکولی در میان فاز، ساختار اسمکتیک اریب را نسبت به جهت کشش تشکیل می دهند. گزارش شده است، شدت این قله پیش از تبلور و در حین تشکیل میان فاز افزایش یافته و به محض تشکیل ساختار بلوری سه شیبی (triclinic) در دمای بیش از انتقال شیشه ای، شدت آن به مقدار درخور توجهی کاهش می یابد. بدین ترتیب، پیش بینی شده است، بلورهای سه شیبی پلی(اتیلن ترفتالات) ساختار لایه ای متمایلی را تشکیل می دهند که به انتقال این قله به خارج از نصف النهار منجر

می شود. Shaofeng و همکاران در مطالعه خود نتیجه گرفتند، تبلور القاشده بر اثر ازدیاد طول به طور عمده در ناحیه میان فاز اتفاق می افتد. در نتیجه، میان فاز به عنوان پیش ماده برای تبلور القا شده با ازدیاد طول عمل می کند [۲۶]. Keum و همکاران [۲۲] نیز در مطالعات خود، این نظریه را تایید کرده اند.

Mahendrasingam و همکاران [۱۳] توسعه ریزساختار پلی(اتیلن ترفتالات) آرایش یافته را در حین تبلور با عملیات گرمایی با استفاده از پراش پرتو ایکس سنکروترون مطالعه کرده اند (شکل ۱۲). نتایج مطالعات آن ها نشان داد، در حین تبدیل نمونه از حالت بی نظم آرایش یافته به بلوری، تغییر یکنواختی در کل نمونه اتفاق می افتد. بر اثر عملیات گرمایی تا دمای 70°C ، نتایج پراش پرتو ایکس زاویه باز، بازتاب نصف النهاری اسمکتیک را نشان می دهند. با افزایش دما به بیش از 70°C ، در عین حال که بازتاب نصف النهاری اسمکتیک دیده می شود، بازتاب های بلوری در پراش استوایی نیز ظاهر می شوند. در دمای بین 70°C تا 100°C ، بازتاب های بلوری قوی تر می شوند. این در حالی است که نشانه های کوچکی از بازتاب نصف النهاری اسمکتیک دیده می شود. در نهایت در دمای 100°C نشانه ای از بازتاب اسمکتیک ملاحظه نمی شود. این موضوع نشان می دهد، با عملیات گرمایی، طول جانبی محدوده آرایش یافته در فاز بی نظم، افزایش می یابد. بنابراین چنین نتیجه گیری می شود، در پلی(اتیلن ترفتالات) آرایش یافته، فاز میانی بلورمایع پیش از تبلور وجود دارد. این فاز نقش مهمی در تبلور نمونه ها دارد و اگر وجود نداشته نباشد، نمونه در اثر عملیات گرمایی اصلاً متبلور نمی شود. آزمون های پراش پرتو ایکس زاویه کوچک (شکل ۱۲-ب) نیز این نتیجه گیری را تأیید می کنند.

نتیجه گیری

به طور کلی، مدل کلاسیک دوفازی شامل فازهای بلوری و بی نظم، قابلیت برقراری ارتباط میان ساختار و خواص را در پلیمرهای نیمه بلوری ندارد. بنابراین، باید فاز سوم شامل مولکول های جهت یافته که عمدتاً بین لیفچه ها قرار دارند، وجود داشته باشد. بنابراین به منظور بررسی چنین پلیمرهایی، مدل سه فازی ارائه شده است. در این مدل، فاز سوم یک ناحیه انتقالی است که میان نواحی بلوری و بی نظم قرار می گیرد و تحت عنوان ساختار بلورمایع شناخته می شود. پلیمرهای بلورمایع اغلب دارای گروه های میله ای شکل تک بعدی در زنجیر اصلی یا جانبی خود هستند. ساختارهای

پلیمری نیمه‌بلوری است که مدل سه‌فازی شامل فاز بلورمایی به‌خوبی خواص گرمایی آن را توضیح می‌دهد. با کشش الیاف بی‌نظم آرایش‌نیافته پلی(اتیلن ترفتالات) در دماهای کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای، ساختار انتقالی شامل لایه‌هایی با نظم بلورمایی یا پارابلوری در آن‌ها ایجاد می‌شود. این حالت با گرمادهی در دمای بیش از دمای انتقال شیشه‌ای به ساختار بلوری (سه‌شیبی) تبدیل می‌شود و در نهایت الیافی با مدول و استحکام زیاد تولید می‌کند.

مراجع

- Gedde Ulf W., *Polymer Physics*, Chapman and Hall, London, 1st ed., 109-127, 1995.
- Kattan M., Dargent E., and Grenet J., Three Phase Model in Drawn Thermoplastic Polyesters: Comparision of Differential Scanning Calorimetry and Thermally Stimulated Depolarisation Current Experiments, *Polymer*, **43**, 1399-1405, 2002.
- Abou-Kandil A.I. and Windle A.H., The Development of Microstructure in Oriented Poly(ethylene terephthalate) During Annealing, *Polymer*, **48**, 5069-5079, 2007.
- Baseri S., Karimi M., and Morshed M., Effect of CO₂ on Mesomorphic Structure of Cold-Drawn Poly(ethylene terephthalate) Fibers by Dynamic Mechanical Analysis, *Adv. Polym. Technol.*, **36**, 98-106, 2017.
- Sirota E.B., Polymer Crystallization: Metastable Mesophases and Morphology, *Macromolecules*, **40**, 1043-1048, 2007.
- Kawakami D., Hsiao B.S., and Burger C., Deformation-Induced Phase Transition and Superstructure Formation in Poly(ethylene terephthalate), *Macromolecules*, **38**, 91-103, 2005.
- Ganicz T. and Stańczyk W., Side-chain Liquid Crystal Polymers (SCLCP): Methods and Materials. An Overview, *Materials*, **2**, 95-128, 2009.
- Hwang S.W., Song J.K., Huang X., Cheng H., Kang S.K., Kim B.H., and Kim J.H., High-Performance Biodegradable/Transient Electronics on Biodegradable Polymers, *Adv. Mater.*, **26**, 3905-3911, 2014.
- Zhang Z., Wu S., Ren M., and Xiao C., Model of Cold Crystallization of Uniaxially Oriented Poly(ethylene terephthalate) Fibers, *Polymer*, **45**, 4361-4365, 2004.
- Baseri S., Effect of Drawing Temperature on the Structure and Free Volume of Semicrystalline Polyester Yarns, *Polym. Eng. Sci.*, **55**, 2030-2041, 2015.
- Androsch R. and Wunderlich B., The Link Between Rigid Amorphous Fraction and Crystal Perfection in Cold-Crystallization Poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, **46**, 12556-12566, 2005.
- Baseri S., Karimi M., and Morshed M., Study of Microstructure of Oriented PET Fibres Exposed to Supercritical Carbon Dioxide, *Fiber Polym.*, **15**, 161-168, 2014.
- Mahendrasingam A., Blundell D.J., Wright A.K., Urban V., Narayanan T., and Fuller W., Observations of Structure Development During Crystallization of Oriented Poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, **44**, 5915-5925, 2003.
- Geil P.H., *Handbook of Thermoplastic Polyesters*, Structure Development and Mechanical Behavior During Uniaxial Drawing of PET, Fakirov S. (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, 209-216, 2002.
- Chang S., Zhou X., Xing Z., and Tu T., Probing Polarity of Flame Retardants and Correlating with Interaction Between Flame Retardants and PET Fiber, *J. Colloid Interface. Sci.*, **498**, 343-350, 2017.
- Dehghan Z. and Modarres A., Evaluating the Fatigue Properties of Hot Mix Asphalt Reinforced by Recycled PET Fibers Using 4-Point Bending Test, *Constr. Build. Mater.*, **139**, 384-393, 2017.
- Ghobashy M.M., Combined Ultrasonic and Gamma-Irradiation to Prepare TiO₂ and PET-g-PAAC Fabric Composite for Self-Cleaning Application, *Ultrason. Sonochem.*, **37**, 529-535, 2017.
- Mohammadzadeh R., Agheshlouie M., and Mahdavinia G.R.,

- Expression of Chitinase Gene in BL21 PET System and Investigating the Biocatalytic Performance of Chitinase-Loaded AlgSep Nanocomposite Beads, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2017, DOI:10.1016/j.ijbiomac.2017.03.119.
19. Sirelli L., Pereira R.A., Perez C.A., and Dias M.L., Thermal Behavior of Poly(ethylene terephthalate) Crystalline and Amorphous Phases by Wide Angle X-Ray Scattering, *J. Macromol. Sci. B.*, **45**, 343-359, 2006.
 20. Asano T., Calleja F.J.B., Flores A., Tanigaki M., Mina F.M., Sawatari C., Itagaki H., Takahashi H., and Hatta I., Crystallization of Oriented Amorphous Poly(ethylene terephthalate) As Revealed by X-ray Diffraction and Microhardness, *Polymer*, **40**, 6475-6484, 1999.
 21. Keum J.K., Jeon H.J., Song H.H., Choi J.I., and Son Y.K., Orientation-Induced Crystallization of Poly(ethylene terephthalate) Fibers with Controlled Microstructure, *Polymer*, **49**, 4882-4888, 2008.
 22. Keum J.K., Kim J., Lee S.M., Song H.H., Son Y.K., Choi J.I., and Im S.S., Crystallization and Transient Mesophase Structure in Cold-Drawn PET Fibers, *Macromolecules*, **36**, 9873-9878, 2003.
 23. Wunderlich B., *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer, New York, 161-182, 2005.
 24. Sperling L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley Interscience, New York, 325-347, 2006.
 25. Pavel D., *Introduction to Liquid Crystalline Polymers*, Structure and Chemistry, Springer, Switzerland, Vol. 1, 477-499, 2016.
 26. Ran S., Wang Z., Burger C., Chu B., and Hsiao B.S., Mesophase as the Precursor for Strain-Induced Crystallization in Amorphous Poly(ethylene terephthalate) Film, *Macromolecules*, **35**, 10102-10107, 2002.
 27. Radhakrishnan J. and Kaito A., Structure Formation During the Isothermal Crystallization of Oriented Amorphous Poly(ethylene terephthalate) Films, *Polymer*, **42**, 3859-3866, 2001.
 28. Lu X.F. and Hay J.N., Crystallization Orientation and Relaxation in Uniaxially Drawn Poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, **42**, 8055-8067, 2001.