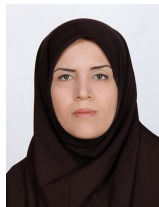


# مطالعه ساختارهای مایع بلورین در پلیمرها و نقش آنها در خواص

## نهایی الیاف نساجی

سمیه باصری<sup>۱</sup> (استادیار گروه طراحی و چاپ پارچه، دانشکده هنر، دانشگاه سمنان)



### چکیده

ساختار پلیمرهای نیمه بلوری اغلب با یک مدل سه فازی بررسی می‌شود. نحوه قرار گرفتن بعضی از زنجیرهای پلیمری به گونه‌ای است که ما بین بلور و بی‌نظم قرار گرفته و به آنها ساختار مایع بلورین گفته می‌شود. پلیمرهای مایع بلورین اغلب دارای گروه‌های میله‌ای شکل تک بعدی در زنجیر اصلی یا جانبی خود می‌باشند. حالت‌های مایع بلورین متعددی که از نظم بلند-دامنه جهتی (فازهای نماتیک و کلستریک) تا نظم بلند-دامنه جهتی و موقعیتی (فازهای اسمکتیک) طبقه‌بندی می‌شوند، گزارش شده‌اند. حالت‌های مایع بلورین را می‌توان به سه دسته لیوتروپیک، ترموتروپیک و ترکیبات گروه جانبی مزوژن طبقه‌بندی نمود. با توجه به این نکته که ساختارهای مایع بلورین از زنجیرهای پلیمری با نظم پاراکریستالی تشکیل شده‌اند و این ساختارها نقش کلیدی در خواص نهایی الیاف نساجی ایفا می‌کنند، لذا شناسایی این ساختار و تغییرات ایجاد شده در آن بر اثر عملیات بعدی از قبیل کشش و تثبیت حرارتی، حائز اهمیت می‌باشد. طراحی فرآیندهای پلیمری جدید یا بهبود فرآیندهای موجود، تنها از طریق شناخت کامل مکانیزم‌های توسعه ریز ساختار و انتقالات مزومورفیک در الیاف نساجی که رفتار مایع بلورین را از خود نشان می‌دهند، امکان‌پذیر می‌باشد.

## Study of Liquid-Crystalline Structures in Polymers and their Effects on the Final Properties of Textile Fibers

**Somayeh Baseri, Assistant Professor in Textile Design and Printing, Art Department  
, Semnan University**

**Abstract:** A three phase model is often be 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 consists 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.

**واژه‌های کلیدی:** ساختار مایع بلورین، الیاف با کارایی بالا، خواص مکانیکی، دمای انتقال شیشه‌ای، تبلور

**Keywords:** Liquid-crystalline Structure, High Performance Fibers, Mechanical Properties, Glass Transition Temperature, Crystallinity

### ۱- مقدمه

رفتار مایع بلورین اولین بار در سال ۱۸۸۸ توسط ات‌من<sup>۱</sup> گزارش شد. این محقق دو نوع انتقال مرتبه اول را در کلستریل بنزوات مشاهده نمود به نحوی که در دمای ۴۱۸ درجه کلورین ماده بلوری جامد به یک مایع تیره و در دمای ۴۵۲ درجه کلورین یک مایع ایزوتروپیک شفاف تشکیل شد. او گزارش نمود که مایع تیره، غیرایزوتروپیک بوده و واژه مایع بلورین را برای آن انتخاب نمود. فلوری<sup>۲</sup> در سال ۱۹۵۶ با استفاده از تئوری شبکه<sup>۳</sup> حدس زد که پلیمرهای سخت میله‌ای شکل در غلظت‌های بیشتر از حد بحرانی، می‌توانند رفتار مایع بلورین غیرایزوتروپیک نشان دهند. غلظت بحرانی بستگی به نسبت

<sup>1</sup> Otto Lehmann

<sup>2</sup> Flory

<sup>3</sup> Lattice

طول به عرض مولکول‌های میله‌ای شکل سخت داشته و برای تشکیل فاز مایع بلورین لیوتروپیک از رابطه زیر به دست

$$v_2^* = \frac{8}{x} \left(1 - \frac{2}{x}\right) \quad \text{می‌آید [۱].}$$

در رابطه بالا  $v_2^*$  غلظت بحرانی و  $x$  نسبت طول به عرض مولکول میله‌ای شکل می‌باشند.

مدل کلاسیک دو فازی شامل فازهای بلوری و بی‌نظم، اساساً قادر نیست ارتباطی میان ساختار و خواص پلیمرهای نیمه‌بلوری، برقرار کند. لذا باید فاز سومی شامل مولکول‌های جهت‌یافته که عمدتاً بین فیبریل‌ها قرار دارند، وجود داشته باشد. 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 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 بستگی به تاریخچه مکانیکی و گرمایی الیاف داشته و به نظر می‌رسد که خواص مکانیکی الیاف، بیشتر تحت تأثیر فاز میانی قرار دارد تا نواحی بلوری یا کاملاً بی‌نظم [۵ و ۴]. زنجیرهای آرایش‌یافته در ساختار میانی، در دماهای پایین دمای انتقال شیشه‌ای پایدار می‌باشند. میزان پایداری آنها به دمای کشش و میزان تنش درونی آنها، بستگی دارد. در دماهای بالای دمای انتقال شیشه‌ای، بسته به نحوه قرارگیری نمونه، ممکن است فرآیندهایی چون استراحت مولکولی و یا تبلور در آن اتفاق افتد [۹-۱۴].

در میان الیاف نیمه‌بلوری که رفتار مایع بلورین از خود نشان می‌دهند، پلی‌اتیلن ترفتالات (حائز اهمیت می‌باشد [۱۵-۱۸]). پژوهشگران مختلف جزئیات ساختاری فاز مایع بلورین را به خصوص در محصولات کشیده شده مانند الیاف و فیلم‌های پلی‌اتیلن ترفتالات در پایین دمای انتقال شیشه‌ای، گزارش نموده‌اند [۱۹-۲۱]. در میان این مطالعات، همه پژوهشگران توافق نظر دارند که با کشش نمونه‌های پلی‌اتیلن ترفتالات در دمای پایین دمای انتقال شیشه‌ای، حالت ساختاری میانی غیر بلوری اما آرایش‌یافته با نظم پاراکریستالی حاصل می‌گردد که یک حالت واسطه‌ای برای تبلور بوده و نهایتاً آرایش‌یافتگی‌های زنجیری کاملی را به صورت مورفولوژی بلوری با ثبات ابعادی بالا حاصل می‌سازد [۲۲]. مطالعه و بررسی رابطه میان ریز ساختار الیاف پلیمری و رفتارهای فیزیکی آنها حائز اهمیت است. از جمله عوامل مهم در ریز ساختار الیاف، نحوه قرار گرفتن آنها در امتداد زنجیر پلیمری می‌باشد. نحوه قرار گرفتن زنجیرها در دسته‌ای از

پلیمرها به گونه‌ای است که ما بین بلور و بی‌نظم قرار گرفته و به آنها ساختار مایع بلورین گفته می‌شود. وضعیت نهایی و خواص این دسته از پلیمرها تحت تأثیر عواملی چون کشش، عملیات حرارتی، سیال فوق بحرانی، تنش‌زدایی، سرد و گرم کردن کنترل شده قرار می‌گیرد. به هر حال از آنجا که ساختار مایع بلورین نقش بسیار مهمی را در شکل‌گیری و توسعه ساختار نهایی الیاف ایفا نموده و شناخت هرچه بیشتر ریز ساختار الیاف، به بهبود فرآیند تولید به منظور تولید الیاف با خواص متنوع‌تر و بهتر، کمک می‌کند، لذا شناخت بیشتر ساختار مایع بلورین و واسطه‌ای الیاف و تغییرات ایجاد شده در آنها بر اثر عمل نمودن در محیط‌های مختلف، حائز اهمیت می‌باشد. مسلماً درک صحیح از خواص ساختار مایع بلورین در الیاف پلیمری و تغییرات ایجاد شده در آنها بر اثر عملیات مختلف، می‌تواند به شناخت بهتر ساختار کلی الیاف و کاربردهای جدید آنها کمک نماید.

## ۲- ساختارهای میانی

از نظر فیزیکی یک ماده می‌تواند دارای فازهای متراکم شده مختلفی باشد که در شکل ۱ نشان داده شده است.

شکل ۱- انواع فازهای متراکم شده ماده [۲۳]

همانطور که در شکل دیده می‌شود هر ماده دارای سه فاز متراکم مذاب، بلور و شیشه می‌باشد. مهم‌ترین تفاوت این فازها وجود یا عدم وجود حرکت‌های بلند دامنه انتقالی<sup>۱</sup>، چرخشی<sup>۲</sup> و صورت بندی<sup>۳</sup> می‌باشد. مولکول‌های مذاب فاقد هرگونه نظم بلند دامنه بوده و در نتیجه به راحتی جریان پیدا می‌کنند. مولکول‌ها در بلورها نسبت به محور مولکولی خود به صورت آرایش یافته، منظم و غیر ایزوتروپ<sup>۴</sup> قرار گرفته و دارای نظم بلند دامنه و سه بعدی می‌باشند. در نتیجه ذوب شدن، نظم سه بعدی بلورها از بین می‌رود. در شرایط محیطی خاص، همه حرکت‌های بلند دامنه از بین نرفته و در نتیجه یکسری فازهای میانی بین دو فاز اصلی مذاب و بلور وجود دارند. این فازهای میانی به سه صورت بلور-کاندیس<sup>۵</sup>، بلور-

<sup>1</sup> Translation

<sup>2</sup> Rotation

<sup>3</sup> Conformational

<sup>4</sup> anisotrop

<sup>5</sup> Condis Crystal

پلاستیک<sup>۱</sup> و مایع بلورین<sup>۲</sup>، می‌باشند [۲۳]. در قسمت راست شکل ۱ انتقالات فازی ممکن و تغییرات آنتروپی آنها نشان داده شده است. همه ساختارهای میانی زمانی که به دلایل سینتیکی یا ساختاری و در نتیجه سرد شدن به صورت تبلور کامل نگه داشته می‌شوند، یک فرآیند انتقال شیشه‌ای را نشان می‌دهند (سمت چپ شکل ۱). انتقال شیشه‌ای منجر به تولید ماده‌ای شیشه‌ای با نظم مزومورفیک و فاقد حرکات بلنددامنه می‌شود [۲۴]. از آنجا که مایع بلورین‌ها متداول‌ترین ساختارهای واسطه‌ای هستند که در الیاف پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرند، لذا 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 بلند دامنه در سه بعد می‌باشند. مواد مایع بلورین مابین بی‌نظم و بلور بوده و دارای نظم بلنددامنه در یک یا دو بعد می‌باشند. پلیمرها اگر از ساختارهای فضایی خاصی برخوردار باشند، می‌توانند در فاز مایع بلورین قرار گیرند. این پلیمرها دارای کاربردهای متعددی از قبیل الیاف با مدول بالا، پلاستیک‌های دمای بالا و گروهی از مواد الکترونیکی و ذخیره کننده داده می‌باشند. تشکیل مایع‌های بلورین نتیجه عدم تقارن مولکولی بوده و به دلیل اینکه دو مولکول نمی‌توانند در یک زمان فضای یکسانی را اشغال کنند، ایجاد می‌شوند [۲۴].

### ۳- ساختار شیمیایی پلیمرهای مایع بلورین

کوچکترین واحد ساختاری تشکیل دهنده مایع‌های بلورین، مزوژن نامیده می‌شود که اغلب به صورت مولکول‌های تک بعدی میله‌ای شکل می‌باشد [۲۳]. گروه مزوژن باید اغلب خطی بوده و نسبت طول به عرض آن بالا باشد. مزوژن‌ها سخت و غیرایزوتروپیک بوده و اغلب دارای حداقل دو حلقه آروماتیک یا سیکلوآلیفاتیک می‌باشند که در موقعیت‌های پارا، از طریق پیوند سخت کوتاه به یکدیگر متصل شده و به این ترتیب حلقه‌ها آرایش خطی پیدا می‌کنند. از جمله حلقه‌های آروماتیک می‌توان به (۱و۴- فنیلن-۲و۶ نفتالین) و ترانس (۱و۴ سیکلوهگزیلن) اشاره نمود. طرح شماتیک مزوژن در شکل ۲ نشان داده شده است.

شکل ۲- طرح شماتیک مزوژن در مایع‌های بلورین [۱]

<sup>1</sup> Plastic Crystal

<sup>2</sup> Liquid Crystal

از جمله گروه‌های اتصال دهنده مناسب می‌توان به گروه‌هایی از قبیل آزوکسی، آزو، ایمینو و استر اشاره نمود. در ابتدا این عقیده وجود داشت که گروه مزوژن باید به طور کامل سخت و غیر قابل انعطاف باشد. اما امروزه مشخص شده است که گروه مزوژن می‌تواند دارای زیرگروه‌های انعطاف‌پذیر باشد [۱]. گروه‌های انعطاف‌پذیر می‌توانند در داخل زنجیر اصلی پلیمر قرار گیرند و یا به صورت جانبی به زنجیر اصلی متصل شوند. اگر این گروه‌ها در داخل زنجیر اصلی قرار گیرند، حلالیت پلیمر بهبود یافته و همچنین دماهای انتقال آن هم کاهش می‌یابد. گروه‌های انعطاف‌پذیر می‌توانند بر پایه هیدروکربن‌ها، رشته‌های کوتاه از گروه‌های دی‌متیل‌سیلوکسان و گروه‌های الیگو متیلن از قبیل الیگوسیلوکسان و الیگو (اتیلن اکساید) باشند [۲۴]. شکل ۳ ساختار انواع پلیمرهای مایع بلورین را نشان می‌دهد.

شکل ۳- پلیمرهای مایع بلورین (الف) زنجیر اصلی (ب) زنجیر جانبی [۲۴]

در پلیمرهای زنجیر جانبی حداقل به دو تا چهار گروه متیلن برای اتصال واحدهای مزوژن به زنجیر اصلی، نیاز می‌باشد [۱]. پلیمرهای مایع بلورین زنجیر جانبی در مقایسه با پلیمرهای مایع بلورین زنجیر اصلی، از مدول و استحکام بالایی برخوردار نمی‌باشند. این نوع پلیمرها به دلیل خواص نوری و ساختاری مربوط به خود، به عنوان مبدل‌ها در زمینه‌های الکتریکی و مغناطیسی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۴].

#### ۴- انواع ساختارهای مایع بلورین

پلیمرهای مایع بلورین را می‌توان به سه دسته لیوتروپیک<sup>۱</sup>، ترموتروپیک<sup>۲</sup> و ترکیبات گروه جانبی مزوژن طبقه‌بندی نمود. مایع‌های بلورین لیوتروپیک پلیمرهایی هستند که فقط به صورت محلول، رفتار بلور را از خود نشان می‌دهند [۲۵]. این ساختارهای میانی در محلول‌های غلیظ و به صورت منظم ایجاد می‌شوند. به منظور تشکیل آنها در بسیاری از موارد به خصوص برای تهیه الیاف، زنجیرهای پلیمری میله‌ای شکل را تا غلظت‌های حدود ۳۰ درصد حل می‌نمایند. در اکثر موارد پلیمرهای مایع بلورین لیوتروپیک، ساختارهای میانی نماتیک را تشکیل می‌دهند. اغلب پلیمرهای این گروه، پلی‌آمیدهای آروماتیک با ساختارهای حلقوی آروماتیک هستند. نمونه‌هایی از پلی‌آمیدهایی که دارای ساختار مایع

<sup>۱</sup> Lyotropic

<sup>۲</sup> Thermotropic

بلورین لیوتروپیک می‌باشند در شکل ۴ نشان داده شده است. الیاف تشکیل شده از این پلیمرها اغلب بلوری بوده و دارای مدول‌های بسیار زیادی می‌باشند [۲۴].

شکل ۴- پلی‌آمیدهای مهم با ساختار مایع بلورین لیوتروپیک [۲۴]

دسته دیگر از پلیمرهای مایع بلورین لیوتروپیک، پلیمرهای حلقوی ناجور می‌باشند که اغلب موادی با عملکرد دمایی بسیار بالا تولید کرده (شکل ۵) و بسیاری از این پلیمرها دارای ساختارهای شیمیایی پله‌ای یا نیمه پله‌ای می‌باشند. اگر یک پیوند در یک ساختار پله‌ای در نتیجه حرارت یا اکسیداسیون شکسته شود، زنجیر می‌تواند وزن مولکولی اولیه خود را حفظ کند اما اگر یک زنجیر اتم کربن منفرد اکسید شود، زنجیر تخریب شده و خواص آن از بین می‌رود.

شکل ۵- محلول‌های لیوتروپیک از ترکیبات پلیمرهای حلقوی ناجور [۲۴]

پلیمرهای لیوتروپیک در عین حال که دارای مزایایی چون مقاومت شیمیایی خوب، مقاومت حرارتی بالا، ثبات ابعادی بالا، ضد آتش بودن و مقاومت ارتعاشی زیاد می‌باشند، معایبی چون قیمت بالا، نیاز به خشک شدن قبل از فرآیند و خواص به شدت غیرایزوتروپیک را نیز دارند [۲۵].

مایع‌های بلورین ترموتروپیک به صورت مذاب نظم یافته وجود داشته و می‌توانند بدون آنکه تخریب شوند، در حالت مایع بلورین باقی بمانند. واژه ترموتروپیک به این واقعیت برمی‌گردد که فاز مایع بلورین در محدوده دمایی خاصی پایدار است [۱]. ساختار شیمیایی بیشتر پلیمرهای مایع بلورین ترموتروپیک از نوع کوپلی‌استرهای آروماتیک می‌باشد. پلی‌استرهای ترموتروپیک تجاری متعددی از قبیل وکترا<sup>۱</sup> و اکسدار<sup>۲</sup> موجود می‌باشند که ظرفیت‌های حرارتی بالایی داشته و در الیاف نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. پلی‌استرهای آروماتیک هموپلیمر ساده اغلب دارای دمای ذوب بسیار بالایی برای تشکیل ساختارهای میانی ترموتروپیک می‌باشند که تخریب نمی‌شوند. این در حالی است که دمای ذوب آنها با کوپلیمر شدن کاهش می‌یابد. به منظور کاهش دمای ذوب این مواد، روش‌های مختلفی وجود دارد [۲۴]. پلیمرهای ترموتروپیک که در آنها مزوژن‌ها در زنجیر اصلی قرار می‌گیرند، در حالت مذاب از نظر طولی آرایش یافته بوده و مدت زمان استراحت آنها بسیار طولانی می‌باشد در نتیجه کاربرد آنها عمدتاً در مهندسی پلاستیک با

<sup>1</sup> Vectra

<sup>2</sup> Xydar

عملکرد بالا، می‌باشد. زمانی که مزوژن‌ها به صورت گروه‌های جانبی به زنجیر اصلی متصل شوند، پلیمرهای ترموتروپیک برای استفاده در صنایع الکترونیک مناسب می‌باشند [۱]. حالت مایع بلورین برای فرآیند نمودن بسیار مناسب بوده و ساختارهای بسیار آرایش یافته با ویسکوزیته‌های کم را حاصل می‌سازد. پلیمرهای مایع بلورین در مصارف واقعی بسیار بلوری بوده و با حذف حلال یا سرد نمودن سیستم، از حالت مایع بلورین خارج و به حالت بلوری تبدیل می‌شوند [۲۴].

پلیمرهای مایع بلورین زنجیر جانبی دارای گروه‌های جانبی میله‌ای یا دیسک شکل بوده که بر روی پلیمرهای معمولی از قبیل اکریلیک‌ها یا سیلوکسان‌ها قرار گرفته‌اند [۷] (شکل ۶). ترکیبات حاوی زنجیر جانبی مزوژن اغلب دارای زنجیرهای محکم پیچ‌خورده رندوم بوده که دارای گروه‌های جانبی میله‌ای شکل نیز می‌باشند. وجود این گروه‌های جانبی میله‌ای شکل منجر به تشکیل ساختارهای مایع بلورین در آنها می‌گردد. از آنجا که پلیمرهای حاوی زنجیر جانبی مزوژن اغلب در حالت مذاب تولید می‌شوند، لذا می‌توان آنها را زیر مجموعه‌ای از مایع‌های بلورین ترموتروپیک دانست [۲۴].

شکل ۶- نمای شماتیک از پلیمرهای مایع بلورین زنجیر جانبی که در ساختارهای میانی مختلف سازمان‌دهی شده‌اند [۲۴]

## ۵- ساختار فیزیکی پلیمرهای مایع بلورین

فاز مایع بلورین دارای سازمان‌دهی‌های مختلف بین ایزوتروپیک، بی‌نظم و بلور سه بعدی کامل می‌باشد. این سازمان‌دهی‌ها در شکل ۷ نشان داده شده‌اند.

شکل ۷- نمای شماتیک از ساختارهای مایع بلورین (هر خط نشان دهنده یک مزوژن بر روی زنجیر پلیمری است) [۲۵]

ویژگی مشترک تمام ساختارهای نشان داده شده در شکل ۷، عدم تقارن شکل آنها می‌باشد که به صورت میله‌هایی با نسبت محوری بزرگتر از ۳ و یا از طریق صفحات نازک منظم شده دو بعدی آشکار می‌شوند. در شکل ۸ نمونه‌هایی از ساختارهای شیمیایی مایع‌های بلورین با وزن مولکولی کم نشان داده شده است.

شکل ۸- مولکول‌های آلی نامتقارن به شکل‌های میله‌ای یا صفحه‌ای که می‌توانند ساختارهای مایع بلورین ایجاد نمایند [۲۴]

یک پلیمری که دارای ساختار مایع بلورین می‌باشد، می‌تواند در دماها و فشارهای مختلف ساختارهای میانی متعددی را نشان دهد. با افزایش دما، پلیمر انتقالات درجه اول متعددی را از حالت منظم به حالت‌هایی با نظم کمتر نشان می‌دهد.



[۲۴]. یک پلیمر ترموتروپیک را در دمای بالا در نظر بگیرید. در این حالت مذاب به صورت ایزوتروپیک بوده، از شفافیت نوری کاملی برخوردار می‌باشد و همچنین مولکول‌ها فاقد نظم بلند- دامنه جهتی و موقعیتی می‌باشند. زمانی که دمای پلیمر کاهش یابد، در دمای مشخصی ابری شده که نشان دهنده تشکیل فاز مایع بلورین می‌باشد. اغلب فازهای مایع بلورین که مستقیماً از مذاب ایزوتروپیک حاصل می‌شوند، نماتیک بوده و دارای نظم بلند- دامنه جهتی و فاقد نظم موقعیتی می‌باشند. اشعه ایکس ترکیبات نماتیک به دلیل فقدان نظم بلند- دامنه موقعیتی، مشابه مایعات به صورت پخش شده می‌باشد [۱]. فاز کلستریک از نظر موضعی شباهت زیادی به ساختار نماتیک دارد. هر دوی این ساختارها فقط دارای نظم بلند- دامنه جهتی بوده [۲۴] و تفاوت آنها در این است که ساختار کلستریک حول محوری عمود بر جهت مولکولی، تاب خورده می‌باشد. این تاب خوردگی خود به خود بوده و از ویژگی کایرال مولکول‌ها ناشی می‌شود. این ساختار می‌تواند از طریق خود عناصر کایرال یک پلیمر یا از طریق افزودن یک ترکیب کایرال با مولکول‌های کوچک به یک پلیمر نماتیک حاصل شود [۱]. در ساختارهای کلستریک، گام ماریچ‌ها و به دنبال آن تفرق نور با تغییر دما تغییر کرده و به همین دلیل رنگ آنها با تغییر دما تغییر می‌کند [۲۵]. با کاهش بیشتر دمای مذاب پلیمر نماتیک، ساختار اسمکتیک تشکیل می‌شود. در این حالت زنجیرهای پلیمری نمی‌توانند به راحتی در جهت طولی حرکت کرده و در نتیجه ویسکوزیته این ترکیبات بسیار بالا می‌باشد [۱]. مایع‌های بلورین اسمکتیک در دو جهت آرایش یافته شده‌اند. امروزه دانشمندان تعداد زیادی از ساختارهای اسمکتیک را شناسایی کرده‌اند که دو نوع A و C مهم‌ترین آنها می‌باشند [۲۴].

## ۶- تشکیل الیاف نساجی از پلیمرهای مایع بلورین

زنجیرهای پلیمرهای میله‌ای شکل به راحتی می‌توانند در جهت محور لیف بدون تاخوردگی، آرایش یافته شده و الیاف با مدول بالا و بسیار محکمی را ایجاد نمایند. مثال‌هایی در این زمینه پلی‌آمیدهای آروماتیک هستند که در محلول غلیظ اسید سولفوریک یا در حلال‌های مخلوط از ترکیبات انوان دی‌متیل استامید حل می‌شوند. با افزایش غلظت، ابتدا ویسکوزیته محلول پلیمر افزایش یافته و سپس به شدت کاهش می‌یابد. علت این موضوع را می‌توان تشکیل مایع‌های بلورین نماتیک دانست که از نظر نوری غیرایزوتروپیک بوده و به‌طور کمی آرایش‌یافتگی ایجاد می‌کنند. علاوه بر این

ویسکوزیته محلول‌های لیوتروپیک در جریان برشی کمتر از ویسکوزیته محلول‌هایی با همان غلظت و وزن مولکولی می‌باشد که به‌طور تصادفی پیچ خورده می‌باشند. علت این موضوع فقدان درگیری‌های مولکولی در ساختار نماتیک می‌باشد. بنابراین از نظر مهندسی به انرژی کمتری برای پمپ کردن محلول پلیمری به بیرون از روزه‌های رشته‌ساز نیاز بوده و الیاف تولید شده نیز محکم‌تر می‌باشند [۲۴]. آرایش‌یافتگی کلی ریخت‌شناسی نماتیک از طریق رفتار برشی جریان که در حین فرآیند تولید الیاف ایجاد می‌شود، افزایش می‌یابد. بنابراین در لحظه‌ای که محلول پلیمری غلیظ از روزه‌های رشته‌ساز خارج می‌شود، تمام مولکول‌ها به شدت در راستای جریان آرایش‌یافته می‌شوند. در نهایت با خروج حلال، پلیمر بلوری می‌شود. به این ترتیب الیاف پلی‌آمید آروماتیک در عین حال که دارای ساختارهای مایع بلورین در حین فرآیند شدن می‌باشند، زمانی که تشکیل می‌شوند به شدت بلوری شده و به دلیل فقدان تاخوردگی‌های زنجیری و عیوب دیگر، الیاف از مدول و استحکام بسیار بالایی برخوردار خواهند بود [۲۴].

از جمله الیاف پلیمری که ساختار مایع بلورین در آنها دیده شده است می‌توان به پلی (اکسی‌متیلن)<sup>۱</sup>، پلی (اتیلن ترفتالات)، پلی (تری‌متیلن ترفتالات)<sup>۲</sup>، پلی (بوتیلن ترفتالات)<sup>۳</sup>، پلی (اتر اترکتون)<sup>۴</sup>، پلی (کربنات)، پلی (۳-هیدروکسی بوتیرات)<sup>۵</sup>، پلی (اکسی-۲و۶-دی‌متیل-۱و۴-فیلین)<sup>۶</sup>، پلی (فیلین سولفید)<sup>۷</sup> و پلی پروپیلن اشاره نمود [۲۲، ۲۶، ۲۷]. در میان این الیاف، پلی (اتیلن ترفتالات) پلیمر نیمه‌بلوری است که به شکل‌های بیشماری مورد استفاده قرار می‌گیرد. با توجه به کاربردهای متعدد پلی (اتیلن ترفتالات)، در اینجا به عنوان نمونه‌ای از الیاف مایع بلورین مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

تشکیل یک حالت مزومورفیک و مشاهده یک ساختار میانی در فرآیند تبلور پلی (اتیلن ترفتالات)، اولین بار توسط بونارت<sup>۸</sup> و بعداً توسط آسانو<sup>۹</sup> و همکاران مورد مطالعه قرار گرفت [۲۰]. وی اظهار داشت که با کشش پلی (اتیلن ترفتالات) بی‌نظم در دمای پایین دمای انتقال شیشه‌ای، زنجیرهای مولکولی آرایش‌یافته شده و نواحی با نظم نماتیک و اسمکتیک تشکیل می‌دهند. پس از آن پژوهشگران مختلف روی این موضوع مطالعه کرده و وجود فاز سوم و

<sup>1</sup> Polyoxymethylene

<sup>2</sup> Poly(trimethylene terephthalate)

<sup>3</sup> Poly(butylene terephthalate)

<sup>4</sup> Poly(ether ether ketone)

<sup>5</sup> Poly(3-hydroxy butyrate)

<sup>6</sup> Poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene)

<sup>7</sup> Poly(phenylene sulfide)

<sup>8</sup> Bonart

<sup>9</sup> Asano

جزئیات ساختاری آن را به خصوص در محصولات کشیده شده مانند الیاف و فیلم‌های پلی(اتیلن ترفتالات) در پایین دمای انتقال شیشه‌ای، گزارش نموده‌اند [۱۴-۱۰]. در میان این مطالعات، همه پژوهشگران توافق نظر دارند که ساختار انتقالی، شامل لایه‌هایی با نظم مزوفاز<sup>۱</sup> یا پاراکریستالی<sup>۲</sup> بوده که این حالت اغلب با کشش نمونه‌های بی‌نظم غیر آرایش-یافته در دماهای پایین‌تر از دمای انتقال شیشه‌ای، حاصل شده و با حرارت دادن در دمای بیشتر از دمای انتقال شیشه‌ای به ساختار بلوری (تری کلینیک) تبدیل می‌گردد [۲۲]. به منظور بررسی اثر ساختارهای مایع بلورین در خواص نهایی الیاف، در اینجا به اختصار به بعضی از این مطالعات پرداخته می‌شود. کاواکامی و همکاران [۶] فیلم پلی(اتیلن-ترفتالات) را در دمای نزدیک  $T_g$  تحت کشش تک محوری قرار داده و تغییرات ایجاد شده در ریز ساختار فیلم‌ها را به چهار ناحیه تقسیم نموده‌اند (شکل ۹).

شکل ۹- تصاویر پراش اشعه ایکس سینکروترون در حین کشش فیلم پلی(اتیلن ترفتالات) در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد [۶] ناحیه اول که در نتیجه کشش ۵۵-۰ درصد حاصل شده است، شامل ساختار بی‌نظم آرایش یافته و مایع بلورین نماتیک می‌باشد. در ناحیه دوم (کشش ۲۰۰-۵۰ درصد) تغییرات پلاستیک در نمونه ظاهر شده و همچنین ساختار نماتیک به اسمکتیک تبدیل می‌شود. با افزایش کشش در ناحیه سوم (کشش ۴۰۰-۲۰۰ درصد)، ساختار مایع بلورین اسمکتیک به ساختار بلوری تری کلینیک 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 کرده، کامل‌تر شده و به شبکه پایداری از ورقه تبدیل می‌شوند [۶].

در مطالعه دیگر کیوم<sup>۳</sup> و همکاران [۲۲] به مطالعه ساختار انتقالی در الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) تحت کشش سرد قرار گرفته پرداخته‌اند. منحنی نیرو-کشش این نمونه‌ها و همچنین الگوهای نصف‌النهاری الیاف کشیده شده و تثبیت حرارتی شده در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد، در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

شکل ۱۰- (الف) منحنی نیرو-کشش الیاف نوریس (ب) الگوهای اشعه ایکس نصف‌النهاری الیاف کشیده شده [۲۲]

<sup>1</sup> mesophasic order

<sup>2</sup> paracrystalline

<sup>3</sup> Keum

همانطور که در شکل ملاحظه می‌گردد، انعکاس نصف‌النهاری  $(\text{trs})_{0.1}$  که نشان دهنده فاز اسمکتیک می‌باشد، از کشش ۶۰٪ به بعد در نمونه‌ها ملاحظه می‌گردد. این موضوع نشان دهنده آن است که ساختار مایع بلورین در الیاف پلی (اتیلن ترفتالات) تنها تا قبل از ناحیه سخت شدن در اثر کشش، قابل مشاهده می‌باشد. با افزایش کشش، شدت انعکاس  $(\text{trs})_{0.1}$  افزایش یافته اما موقعیت آن تغییری نمی‌کند [۲۲]. با استفاده از شدت انعکاس  $(\text{trs})_{0.1}$  می‌توان کسر جرمی فاز اسمکتیک را برآورد نمود [۶]. همچنین مشخص شده است که نرخ تبلور الیاف پلی (اتیلن ترفتالات) به شدت به درجه آرایش یافتگی زنجیرهای مولکولی آن بستگی داشته و برای الیاف پلی (اتیلن ترفتالات) کشیده شده در دمای پایین دمای انتقال شیشه‌ای، فرآیند تبلور دو مرحله‌ای در نظر گرفته شده است [۲۷].

زمانی که پلی (اتیلن ترفتالات) بی‌نظم در دماهای پایین تر از دمای انتقال شیشه‌ای تحت کشش تک محوری قرار می‌گیرد، مولکول‌های دارای صورت‌بندی گاش گروه‌های گلایکول، به مقدار کمی آرایش یافته و کسر جرمی آنها نیز سریعاً کاهش می‌یابد در حالی که مولکول‌های دارای صورت‌بندی ترانس، به سرعت آرایش یافته و کسر جرمی آنها نیز افزایش می‌یابد [۲۸]. افزایش صورت‌بندی ترانس منجر به افزایش آرایش یافتگی الیاف می‌گردد. (شکل ۱۱)

شکل ۱۱- نمودار فازی ایجاد شده توسط کشش تک محوری پلی (اتیلن ترفتالات) در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد [۶]

زنجیرهای آرایش یافته در ساختار میانی، در دماهای پایین دمای انتقال شیشه‌ای پایدار می‌باشند. میزان پایداری آنها به دمای کشش و میزان تنش درونی آنها، بستگی دارد. ساختار میانی به بارگذاری مکانیکی و عملیات گرمایی، حساس بوده و با افزایش دما به بالای دمای انتقال شیشه‌ای، به شدت ناپایدار می‌گردد. در دماهای بالای دمای انتقال شیشه‌ای، بسته به نحوه قرارگیری نمونه، ممکن است فرآیندهایی چون استراحت مولکولی و یا تبلور در آن اتفاق افتد [۱۴]. تبلور زنجیرهای آرایش یافته در ساختار میانی، از دو دیدگاه ترمودینامیکی و سینتیکی قابل بررسی می‌باشد [۲۱]: از دیدگاه ترمودینامیکی، آنتروپی زنجیرهای آرایش یافته کمتر از آنتروپی زنجیرهای بی‌نظم می‌باشد. بنابراین به منظور هسته‌زایی اولیه، زنجیرهای آرایش یافته در ساختار میانی در مقایسه با زنجیرهای بی‌نظم یا زنجیرهایی با آرایش یافتگی اندک، به انرژی آزاد کمتری نیاز دارند. از دیدگاه سینتیکی، صورت‌بندی زنجیرهای آرایش یافته به صورت‌بندی زنجیرهای مولکولی در نواحی بلوری نزدیک‌تر بوده و لذا راحت‌تر وارد شبکه بلوری می‌گردند.

شافنگ<sup>۱</sup> و همکاران [۲۶] فیلم پلی(اتیلن ترفتالات) را در دمای پایین دمای انتقال شیشه‌ای تا ازدیاد طول ۱۰۰ درصد کشیده و با استفاده از روش پراش پرتو ایکس با زاویه زیاد سینکروترون، تبلور القا شده توسط ازدیاد طول را در فیلم‌ها مورد مطالعه قرار داده‌اند. این پژوهشگران گزارش کرده‌اند که در حین کشش زیر دمای انتقال شیشه‌ای و بلافاصله به محض تشکیل گردنه، مزوفاز تشکیل می‌شود. آنها یک قله نصف‌النهاری تیز ( $0.1^\circ$ ) ( $d=10/32^\circ A$ ) را در ناحیه مزوفاز مشاهده نموده‌اند. از آنجا که فاصله  $d$  این قله کوچک‌تر از طول منومر در سلول واحد است لذا آنها نتیجه گرفته‌اند که زنجیرهای مولکولی در مزوفاز، تشکیل ساختار اسمکتیک متمایل<sup>۲</sup> (کج) را نسبت به جهت کشش می‌دهند. گزارش شده است که شدت این قله قبل از تبلور و در حین تشکیل مزوفاز افزایش یافته و به محض تشکیل ساختار بلوری تری کلینیک در دمای بالای دمای انتقال شیشه‌ای، شدت آن به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. به این ترتیب حدس زده شده است که بلورهای تری کلینیک پلی(اتیلن ترفتالات)، ساختار لایه‌ای متمایلی را تشکیل می‌دهند که منجر به انتقال این قله به خارج از نصف‌النهار می‌گردد. شافنگ و همکاران در مطالعه خود نتیجه گرفته‌اند که تبلور القا شده بر اثر ازدیاد طول عمدتاً در ناحیه مزوفاز اتفاق می‌افتد و در نتیجه مزوفاز به عنوان پیش‌ماده‌ای برای تبلور القا شده توسط ازدیاد طول عمل می‌کند [۲۶]. کیوم و همکاران [۲۲] نیز در مطالعات خود، این نظریه را تأیید کرده‌اند.

ماهندراسینگام<sup>۳</sup> و همکاران [۱۳] توسعه ریز ساختار پلی(اتیلن ترفتالات) آرایش یافته را در حین تبلور با عملیات گرمایی با استفاده از پراش اشعه ایکس سینکروترون مورد مطالعه قرار داده‌اند (شکل ۱۲).

شکل ۱۲- نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس سینکروترون پلی(اتیلن ترفتالات) آرایش یافته پس از تثبیت حرارتی در دماهای

مختلف (A) پراش اشعه ایکس با زاویه زیاد (تصاویر نشان داده شده در گوشه سمت راست مربوط به بازتاب نصف‌النهاری

اسمکتیک می‌باشند) (B) پراش اشعه ایکس با زاویه کم [۱۳]

نتایج مطالعات آنها نشان می‌دهد که در حین تبدیل نمونه از حالت بی‌نظم آرایش یافته به بلوری، تغییر یکنواختی در کل نمونه اتفاق می‌افتد. بر اثر عملیات گرمایی تا دمای ۷۰ درجه سانتیگراد نتایج پراش پرتو ایکس با زاویه زیاد، بازتاب نصف‌النهاری اسمکتیک را نشان می‌دهند. با افزایش دما به بالاتر از ۷۰ درجه، در عین حال که بازتاب نصف‌النهاری

<sup>1</sup> Shaofeng

<sup>2</sup> inclined smectic structure

<sup>3</sup> Mahendrasingam

اسمکتیک دیده می‌شود، بازتاب‌های بلوری در پراش پخش شده استوایی نیز ظاهر می‌شوند. در دمای بین ۷۰ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد، بازتاب‌های بلوری قویتر شده و این در حالی است که نشانه‌های کوچکی از بازتاب نصف‌النهاری اسمکتیک دیده می‌شود. نهایتاً در دمای ۱۰۰ درجه نشانه‌ای از بازتاب اسمکتیک ملاحظه نمی‌گردد. این موضوع نشان می‌دهد که با عملیات گرمایی، طول جانبی محدوده آرایش‌یافته در فاز بی‌نظم، افزایش می‌یابد. بنابراین چنین نتیجه گرفته شده است که در پلی(اتیلن ترفتالات) آرایش‌یافته، یک فاز واسطه‌ای مایع بلورین قبل از تبلور وجود دارد که نقش مهمی در تبلور نمونه‌ها داشته و اگر این فاز نباشد، در اثر عملیات گرمایی نمونه اصلاً متبلور نمی‌شود. آزمایشات پراش پرتو ایکس با زاویه کم (شکل ۱۲ب) نیز این نتیجه‌گیری را تأیید می‌نمایند.

## ۷- نتیجه‌گیری

مدل کلاسیک دو فازي شامل فازهای بلوری و بی‌نظم، اساساً قادر نیست ارتباطی میان ساختار و خواص پلیمرهای نیمه بلوری برقرار کند. لذا باید فاز سوم شامل مولکول‌های جهت‌یافته که عمدتاً بین فیبریل‌ها قرار دارند، وجود داشته باشد. بنابراین به منظور بررسی چنین پلیمرهایی، مدل سه‌فازی ارائه شده است. در این مدل، فاز سوم یک ناحیه انتقالی است که میان نواحی بلوری و بی‌نظم قرار گرفته و تحت عنوان ساختار مایع بلورین شناخته می‌شود. پلیمرهای مایع بلورین اغلب دارای گروه‌های میله‌ای شکل تک بعدی در زنجیر اصلی یا جانبی خود می‌باشند. ساختارهای مایع بلورین متعددی از فازهای نماتیک و کلستریک با نظم بلند- دامنه جهتی تا فازهای اسمکتیک با نظم بلند- دامنه جهتی و موقعیتی وجود دارند. پایداری فازهای مایع بلورین با افزایش نسبت طول به عرض مزوژن‌ها افزایش می‌یابد. وجود این فاز مایع بلورین در الیاف نساجی، تعریف و محاسبات عوامل اصلی ساختاری الیاف از قبیل تبلور و جهت‌یافتگی را تغییر داده و مقدار و جزئیات آن بستگی به تاریخچه مکانیکی و گرمایی الیاف دارد. پلی(اتیلن ترفتالات)، پلیمر نیمه بلوری می‌باشد که مدل سه‌فازی شامل فاز مایع بلورین به خوبی خواص گرمایی آن را توضیح می‌دهد. با کشش الیاف بی‌نظم غیر آرایش‌یافته پلی(اتیلن ترفتالات) در دماهای پایین‌تر از دمای انتقال شیشه‌ای، ساختار انتقالی شامل لایه‌هایی با نظم مایع بلورین یا

پارا کریستالی در آنها ایجاد شده که این حالت با حرارت دادن در دمای بیشتر از دمای انتقال شیشه‌ای به ساختار بلوری (تری کلینیک) تبدیل گردیده و در نهایت الیافی با مدول و استحکام بالا تولید می‌کند.

## مراجع

1. Gedde Ulf W., *Polymer Physics*, Chapman & Hall, London, First edition, 109-127, 1995.
2. Kattan M., Dargent E., and Grenet J., Three Phase Model in Drawn Thermoplastic Polyesters: Comparison of Differential Scanning Calorimetry and Thermally Stimulated Depolarisation Current Experiments, *Polymer*, **43**, 1399-1405, 2002.
3. Abou-Kandil A. I., and Windle A. H., The Development of Microstructure in Oriented Poly(Ethylene Terephthalate) During Annealing, *Polymer*, **48**, 5069-5079, 2007.
4. Baseri S., Karimi M., and Morshed M., Effect of CO<sub>2</sub> on Mesomorphic Structure of Cold-Drawn Poly(ethylene terephthalate) Fibers by Dynamic Mechanical Analysis, *Adv. Polym. Technol.*, **36**, 98-106, 2017.
5. Sirota E.B., Polymer Crystallization: Metastable Mesophases and Morphology, *Macromolecules*, **40**, 1043-1048, 2007.
6. Kawakami D., Hsiao B. S., and Burger C., Deformation-Induced Phase Transition and Superstructure Formation in Poly(ethylene terephthalate), *Macromolecules*, **38**, 91-103, 2005
7. Ganicz T. and Stańczyk W., Side-chain Liquid Crystal Polymers (SCLCP): Methods and Materials. An Overview, *Materials*, **2**, 95-128, 2009.
8. 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.
9. 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.
10. Baseri S., Effect of Drawing Temperature on the Structure and Free Volume of Semicrystalline Polyester Yarns, *Polym. Eng. Sci.*, **55**, 2030-2041, 2015.
11. 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.

12. 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.
13. 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.
14. Geil P. H., *Structure Development and Mechanical Behavior During Uniaxial Drawing of PET*, in Handbook of thermoplastic polyesters, (Ed) Fakirov S., Wiley-VCH, Weinheim, 209-216, 2002.
15. 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.
16. 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.
17. Ghobashy M.M., Combined Ultrasonic and Gamma-Irradiation to Prepare TiO<sub>2</sub> and PET-g-PAAc Fabric Composite for Self-Cleaning Application, *Ultrason. Sonochem.*, **37**, 529–535, 2017.
18. 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, <https://doi.org/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*, Volume 1–Structure and Chemistry, Springer International Publishing, Switzerland, 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.

### زیرنویس شکل‌ها

- شکل ۱- انواع فازهای متراکم شده ماده [۲۳]
- شکل ۲- طرح شماتیک مزوژن در مایع‌های بلورین [۱]
- شکل ۳- پلیمرهای مایع بلورین (الف) زنجیر اصلی (ب) زنجیر جانبی [۲۴]
- شکل ۴- پلی‌آمیدهای مهم با ساختار مایع بلورین لیوتروپیک [۲۴]
- شکل ۵- محلول‌های لیوتروپیک از ترکیبات پلیمرهای حلقوی ناجور [۲۴ و ۲۵]
- شکل ۶- نمای شماتیک از پلیمرهای مایع بلورین زنجیر جانبی که در ساختارهای میانی مختلف سازمان‌دهی شده‌اند [۲۴]
- شکل ۷- نمای شماتیک از ساختارهای مایع بلورین (هر خط نشان دهنده یک مزوژن بر روی زنجیر پلیمری است) [۲۵]
- شکل ۸- مولکول‌های آلی نامتقارن به شکل‌های میله‌ای یا صفحه‌ای که می‌توانند ساختارهای مایع بلورین ایجاد نمایند [۲۴]
- شکل ۹- تصاویر پراش اشعه ایکس با زاویه زیاد سینکروترون در حین کشش فیلم پلی(اتیلن ترفتالات) در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد [۶]
- شکل ۱۰- (الف) منحنی نیرو-کشش الیاف نوری (ب) الگوهای اشعه ایکس نصف‌النهاری الیاف کشیده شده [۲۲]

شکل ۱۱- نمودار فازی ایجاد شده توسط کشش تک محوری پلی (اتیلن ترفتالات) در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد [۶]

شکل ۱۲- نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس سینکروترون پلی (اتیلن ترفتالات) آرایش یافته پس از تثبیت حرارتی در دماهای

مختلف (A) پراش اشعه ایکس با زاویه زیاد (تصاویر نشان داده شده در گوشه سمت راست مربوط به بازتاب نصف النهاری

اسمکتیک می باشند) (B) پراش اشعه ایکس با زاویه کم (اعداد نشان دهنده دماهای تثبیت حرارتی می باشند) [۱۳]

دید پس نشده