

الله
اکرم اکرم حسن
حسن



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده مهندسی شیمی

بسم الله الرحمن الرحيم

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

آقای رضا ایزد پناه پایان نامه ۶ واحدی خود را با عنوان ساخت میکرو الیاف PPTA
و بررسی اثر سدیم هیدروکسید در ساخت آن و مقایسه خواص آن با الیاف کولار
در تاریخ ۱۳۹۱/۲/۲۷ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده، پذیرش آنرا
برای اخذ درجه کارشناسی ارشد پلیمر پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنمای	دکتر محمد علی سمسار زاده	استاد	
استاد ناظر	دکتر علیرضا شریف	استادیار	
استاد ناظر	دکتر مهدی عبداللهی	استادیار	
استاد ناظر	دکتر حمید گرمابی	استاد	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر علیرضا شریف	استادیار	

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبل از طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد نگارنده در رشته مهندسی پلیمر است که در سال ۱۳۹۱ در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر محمد علی سمسارزاده از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بھای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأديه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بھای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقيف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب رضا ایزدپناه دانشجوی رشته مهندسی پلیمر مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: رضا ایزدپناه

تاریخ و امضا:

از زیر

دستورالعمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضا هیات علمی، دانشجویان، دانش آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عنوانین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی که با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد ذیل را رعایت نمایند:

ماده ۱- حقوق مادی و معنوی پایان نامه‌ها / رساله‌های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هرگونه بهره‌برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین‌نامه‌ها و دستورالعمل‌های مصوب دانشگاه باشد.

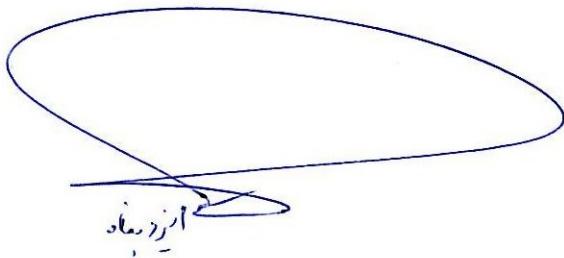
ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان نامه / رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجتمع علمی باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما مسئول مکاتبات مقاله باشد.

تصریف: در مقالاتی که پس از دانش آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه / رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آئین نامه‌های مصوب انجام می‌شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸۴/۴/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری می‌شود.



آرزومند



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده مهندسی شیمی

پایان‌نامه

دوره کارشناسی ارشد در مهندسی پلیمر

عنوان

**ساخت ریز الیاف پلی پارا فنیلن ترفنلامید و بررسی اثر سدیم هیدروکسید در ساخت آن
و مقایسه خواص آن با الیاف کولار**

نگارش

رضا ایزدپناه

استاد راهنمای

دکتر محمد علی سمسارزاده

اردیبهشت ۱۳۹۱

چکیده

در این پایان نامه از پلیمر پارا فنیلن ترفتالامید که در آزمایشگاه سنتز شده است، برای ساخت ریز الیاف PPTA استفاده می‌گردد. در سنتز پلیمر از سدیم هیدروکسید استفاده گردیده است که در اثر خنثی سازی با اسید کلریدریک تولید شده همراه پلیمر، نمک سدیم کلراید را تشکیل می‌دهد. وجود این نمک موجب می‌شود در هنگام انحلال پلیمر در اسید سولفوریک، نمک سدیم سولفات تشکیل شود. نمک سدیم سولفات به صورت فاز جامدی در مرکز الیاف تولید شده قرار می‌گیرد.

در این پایان نامه محلول پلیمر در اسید سولفوریک ۹۶٪ به محیط آبی که در حال چرخش است بوسیله یک سرنگ تزریق شد. در اثر چرخش آب، الیاف شکسته شد و ریزتر گردید. بررسی‌های میکروسکوپی و آنالیز XRD نشان داد که این ریز الیاف دارای نمک می‌باشند. عوامل موثر در خروج نمک مورد بررسی قرار گرفته است و نتایج حاصل نشان داد که شیستشوی مداوم الیاف و همچنین محیط آبی در اثر حرارت موجب خروج بهتر نمک از الیاف می‌شوند. علاوه بر این برای تسريع خروج نمک از الیاف می‌توان به محلول PPTA در اسید سولفوریک، نایلون ۶ اضافه نمود. نتایج بدست آمده نشان داد هر چه میزان نایلون افزوده گردد نرخ خروج نمک نیز بیشتر می‌گردد و معادله خروج نمک از الیاف را می‌توان بدست آورد. برای استفاده از این روش از مقادیر بسیار کم نایلون استفاده شد و به صورت گراویمتری نرخ خروج نمک از الیاف محاسبه شد.

اثر پارامترهای فرآیندی در ساخت ریز الیاف بررسی شد. نتایج نشان داد که برای رسیدن به حالت بلور مایع باید غلظت اسید سولفوریک زیاد و در حدود ۹۹٪ باشد تا پلیمر در اسید با وزن‌های زیادتری حل شود. بالاترین درصد وزنی پلیمر حل شده در اسید سولفوریک ۹۶٪، ۱۶٪ است. برای رسیدن به درصد بلورینگی بیشتر باید دمای حمام آب پایین و زیر ۱۰°C باشد. استفاده از سوزن‌های ریز امکان ساخت ریز الیافی تا قطر $32 \mu\text{m}$ را در محیط آبی ساکن فراهم ساخت. ابعاد الیاف

در آب در حال چرخش در اثر نیروی گردابی به $24 \mu m$ رسید. میزان کشش حاصل از چرخش حدود ۲۵٪ محاسبه گردید. از ریز الیاف بدست آمده برای ساخت فیلم کامپوزیتی با پلی یورتان سنتز شده در آزمایشگاه استفاده شد. اثر نمک موجود در ریز الیاف بر خواص مکانیکی فیلم پلی یورتان بررسی شد و نتایج نشان داد که هر چه میزان نمک در سطح ریز الیاف کمتر باشد، مدول کامپوزیت بیشتر افزایش می یابد.

فهرست مطالب

۱-۱	مقدمه	۲
۲	تاریخچه مواد بلور مایع	۲
۳-۱	حالت بلور مایع	۶
۴-۱	پلیمرهای بلور مایع ترموتروپیک	۹
۱-۴-۱	فاز نخ مانند	۱۰
۲-۴-۱	فاز صابون مانند	۱۱
۳-۴-۱	فاز پیج دار یا کایرال	۱۲
۵	پلیمرهای بلور مایع لیوتروپیک	۱۳
۶-۱	پارامتر نظم	۱۴
۷-۱	رئولوژی پلیمرهای بلور مایع	۱۸
۸-۱	پلی فنیلن ترفتalamید	۲۰
۱-۸-۱	ساخت پلیمر	۲۱
۲-۸-۱	ساختار پلیمر	۲۶
۳-۸-۱	محلول PPTA در اسید سولفوریک	۲۸
۴-۸-۱	PPTA/H ₂ SO ₄ ریسندگی محلول	۳۳
۹-۱	آمیزه سازی PPTA با نایلون	۳۸
۱۰-۱	تأثیر نمک سدیم سولفات در الیاف کولار	۴۱
۱۱-۱	هدف از انجام تحقیق	۴۳
۱-۲	مواد اولیه	۴۶
۲-۲	تهییه محلول های پلیمر PPTA در اسید سولفوریک با غلظت های مختلف	۴۸
۳-۲	بررسی اثر تزریق محلول های رقیق PPTA/H ₂ SO ₄ در محیط آبی ساکن	۴۹

۴-۲ اثر ارتفاع آب و اندازه سوزن روی اندازه ریز الیاف.....	۴۹
۵-۲ تزریق محلول PPTA در محیط آبی در حال چرخش.....	۵۰
۶-۲ اثر غلظت پلیمر در اسید سولفوریک ۹۶٪.....	۵۰
۷-۲ اثر غلظت اسید سولفوریک	۵۱
۸-۲ اثر دمای محلول پلیمری تزریقی.....	۵۱
۹-۲ اثر دمای محیط انعقاد.....	۵۱
۱۰-۲ آمیزه سازی PPTA با نایلون ۶ در اسید سولفوریک.....	۵۲
۱۱-۲ ساخت فیلم های پلی یورتانی از طریق اضافه نمودن ریز الیاف ساخته شده به آن	۵۲
۱۲-۲ آزمون های شناسایی.....	۵۳
۱۲-۱آزمون تفرق اشعه ایکس	۵۳
۱۲-۲ گرماسنجی روشی تفاضلی	۵۳
۱۲-۳ میکروسکوپ نوری	۵۳
۱۲-۴ میکروسکوپ الکترونی روبشی	۵۴
۱-۳ مشخصات پلیمر PPTA مورد استفاده.....	۵۶
۳-۵ تزریق محلول در محیط آبی در حال چرخش	۶۲
۳-۶ بررسی نمک موجود در الیاف و نرخ خروج آن از الیاف	۶۵
۳-۷ اثر غلظت پلیمر در خواص بلوری الیاف.....	۷۱
۳-۸ اثر غلظت اسید سولفوریک.....	۷۲
۳-۹ اثر دمای محلول PPTA در اسید سولفوریک در هنگام تزریق.....	۷۶
۳-۱۰ دمای محیط انعقاد	۷۹
۳-۱۱ آمیزه سازی PPTA با نایلون ۶ در اسید سولفوریک	۸۱
۴-۱ نتیجه گیری نهايی	۹۱
۴-۲ پيشنهادات برای کارهای آينده	۹۲

فهرست جداول ها

۲۲	جدول ۱-۱) تاثیر نوع و میزان نمک روی گرانروی ذاتی پلیمر
۳۵	جدول ۱-۲) خواص انواع الیاف کولار.....
۴۰	جدول ۱-۳) مقادیر پارامتر هاگینز برای نایلون ۶
۴۰	جدول ۱-۴) مقادیر پارامتر هاگینز برای مخلوط نایلون ۶ و PPTA
۴۷	جدول ۲-۱) مشخصات مواد بکار رفته در سنتز پلیمر PPTA
۸۱	جدول ۳-۱) مقایسه طیف XRD در دو حالت حمام آبی گرم و سرد

فهرست نمودارها

نمودار ۱-۱) مقایسه کسر حجمی بحرانی پیش بینی شده توسط تئوری های فلوری و انساجر	۵
در نسبت های منظر متفاوت.....	
نمودار ۱-۲) تابعیت پارامتر نظم به دما برای کوچک مولکول ها و پلیمر نخ مانند با زنجیر	۱۵
جانبی	
نمودار ۱-۳) تغییرات گرانزوی محلول بلور مایع با افزایش غلظت.....	۱۹
نمودار ۱-۴) ارتباط گرانزوی اندازه گیری شده محلول PPTA در H_2SO_4 با غلظت پلیمر.....	۲۰
نمودار ۱-۵) رفتار فازی محلول های PPTA در اسید سولفوریک.....	۲۹
نمودار ۱-۶) واپستگی دمایی تغییر تیرگی محلول ۱۸٪ PPTA در اسید سولفوریک ۹۹/۳٪.	۳۱
نمودار ۱-۷) ارتباط تعداد مولکول های احاطه کننده PPTA در غلظت های مختلف پلیمر.....	۳۲
نمودار ۱-۸) طیف XRD پلیمر PPTA	۵۷
نمودار ۲-۳) آنالیز DCS پلیمر پارافنیلن ترفتalamید.....	۶۳
نمودار ۳-۱) اثر ارتفاع آب روی اندازه الیاف خشک.....	۶۵
نمودار ۳-۲) تغییرات اندازه الیاف آبدار تشکیل شده در ارتفاع های متفاوت آب محیط انعقاد.	۶۷
نمودار ۳-۳) تغییرات قطر الیاف با سوزن های با قطر مختلف.....	۷۰
نمودار ۳-۴) تاثیر دور همزن و مدت زمان اثر تنفس روی شکست الیاف و اندازه ریز الیاف	۷۰
نمودار ۳-۵) طیف XRD نمک خروجی از الیاف	۷۳
نمودار ۳-۶) نرخ خروج نمک از الیاف با زمان	۷۴
نمودار ۳-۷) طیف XRD الیاف PPTA شسته نشده	۷۵
نمودار ۳-۸) طیف XRD الیاف PPTA شستشو یافته	۷۶
نمودار ۳-۹) طیف XRD الیاف PPTA ساخته شده از محلول با غلظت ۴٪ وزنی	۷۹
نمودار ۳-۱۰) طیف XRD الیاف PPTA ساخته شده از محلول با غلظت ۱۲٪ وزنی	۸۲
نمودار ۳-۱۱) طیف XRD الیاف PPTA در حالت تزریق محلول سرد	۷۸

- نمودار ۳-۱۴) طیف XRD ریز الیاف PPTA ۸۰
- نمودار ۳-۱۵) میزان خروج نمک از الیاف در درصد های مختلف نایلون ۸۳
- نمودار ۳-۱۶) طیف XRD الیاف PPTA حاوی ۲۰٪ نایلون ۸۶
- نمودار ۳-۱۷) طیف XRD الیاف PPTA شسته نشده حاوی ۱۰٪ نایلون ۸۷
- نمودار ۳-۱۸) طیف XRD الیاف PPTA حاوی ۱۰٪ نایلون که بخوبی شسته شده است..... ۸۸
- نمودار ۳-۱۹) مقایسه مدول الاستیک فیلم پلی یورتان(PU) و فیلم کامپوزیتی PU/PPTA ۸۹

فهرست شکل‌ها

شکل ۱-۱) نمونه هایی از ساختارهای پلیمرهای بلور مایع ۶
شکل ۲-۱) تفاوت ساختاری مایعات و جامدات با بلور مایع ها ۷
شکل ۳-۱) تفاوت ساختاری پلیمرهای بلور مایع زنجیره اصلی و زنجیره جانبی ۹
شکل ۴-۱) ساختار نماتیک ۱۱
شکل ۵-۱) جهت گیری های مولکولی در صابون ۱۱
شکل ۶-۱) فشردگی بین بلورها ۱۲
شکل ۷-۱) تشکیل مایسل و ستون های استوانه ای با تغییر غلظت مولکول های آمفیفیل ۱۴
شکل ۸-۱) تصویر میکروسکوپ قطبی از نواحی نظم یافته ۱۶
شکل ۹-۱) عدد استحکام برای نواحی نظم یافته متفاوت در بلور مایع ۱۷
شکل ۱۰-۱) جهت گیری های مختلف مولکول ها در مواد بلور مایع ۱۷
شکل ۱۱-۱) روش تعریف ویسکوزیته های میسویک ۱۸
شکل ۱۲-۱) واکنش شیمیایی تشکیل پلی فنیلن ترفتالامید ۲۲
شکل ۱۳-۱) مکانیسم ساخت PPTA به روش هیگااشی ۲۳
شکل ۱۴-۱) تصویر SEM پلیمر سنتز شده با گرانزوی ذاتی ۰ / ۲۳ ۲۵
شکل ۱۵-۱) تصویر SEM پلیمر سنتز شده با گرانزوی ذاتی ۱ / ۹ ۲۵
شکل ۱۶-۱) ساختار صفحه ای PPTA و پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای مجاور ۲۷
شکل ۱۷-۱) ساختار تا خورده الیاف کولار ۲۸
شکل ۱۸-۱) مدلی برای طرز قرار گیری مولکول های PPTA در بین مولکول های اسید سولفوریک ۳۳
شکل ۱۹-۱) نمایی از فرایند ریسنندگی تر - خشک الیاف PPTA ۳۴
شکل ۲۰-۱) آرایش یافتگی مولکول های PPTA در طول فرایند ریسنندگی تر - خشک ۳۴

۳۵ شکل ۱-۱) تفاوت ساختاری کولار ۲۹ و کولار ۱۴۹
۳۷ شکل ۱-۲) ساختار یک ریز لیفچه PPTA
۳۷ شکل ۱-۳) ساختار عرضی ریز لیفچه ها در سطح یک ریز لیف PPTA
۴۲ شکل ۱-۴) تاثیر نمک سولفات سدیم بر لیف کولار ۴۹ و شکست طولی و عرضی لیف
۴۶ شکل ۱-۵) ساختار مواد به کار رفته در سنتز PPTA
۴۹ شکل ۲-۱) تزریق محلول از مکان های مختلف به درون محیط آب
۵۷ شکل ۳-۱) تصویر SEM پلیمر سنتزی
۶۳ شکل ۳-۲) تصویر SEM ریز الیاف در اندازه های متفاوت در کنار یکدیگر
۶۵ شکل ۳-۳) تصویر میکروسکوپ قطبی یک ریز لیف در حال خشک شدن
۶۷ شکل ۳-۴) تصویر میکروسکوپ قطبی از یک لیف شسته شده
۷۰ شکل ۳-۵) تصویر SEM لیف شسته نشده
۷۰ شکل ۳-۶) تصویر SEM لیف شسته شده
۷۳ شکل ۳-۷) تصویر میکروسکوپ قطبی محلول منعقد شده
۷۴ شکل ۳-۸) محلول های PPTA در اسید سولفوریک ۹۶٪
۷۵ شکل ۳-۹) تبدیل نواحی همسانگرد به نواحی بلوری در اثر حرارت
۷۶ شکل ۳-۱۰) اثر دمای محلول تزریقی روی سطح ریز الیاف
۷۹ شکل ۳-۱۱) تصویر میکروسکوپ قطبی لیف ساخته شده در حالت بلور های محلول
۸۲ شکل ۳-۱۲) نحوه خروج بلورهای نمک با اضافه نمودن نایلون
۸۴ شکل ۳-۱۳) ریز الیاف تهیه شده از آمیزه نایلون و PPTA با حداقل زمان اقامت در آب
۸۵ شکل ۳-۱۴) سطح الیاف آمیزه حاوی ۱۰٪ نایلون
۸۶ شکل ۳-۱۵) تصویر SEM از سطح الیاف شسته شده حاوی ۱۰٪ نایلون
۸۸ شکل ۳-۱۶) توزیع ریز الیاف PPTA در فیلم پلی یورتان



مقدمة

۱-۱ مقدمه

مواد در طبیعت به سه حالت جامد، مایع و گاز موجود می باشند که می توانند تحت شرایط خاصی به یکدیگر تبدیل شوند. در بین این مواد، حالت جامد در اکثر موارد به عنوان بلور خوانده می شود. بشر به تدریج و با گذشت زمان حالت های دیگری از مواد را شناخت که از آن جمله میتوان به جامد پلاسما، جامد آمورف ، ابررساناهای، حالت نوترون و مواد بلور مایع^۱ اشاره نمود که در اینجا به مواد بلور مایع می پردازیم.

پلیمرها دسته ای از مواد بلور مایع را تشکیل می دهند که به طور گسترده ای در صنایع مختلف به کار می روند. این پلیمرها بیش از نیم قرن است که در ساخت الیاف با استحکام بالا استفاده می شوند. علت خواص مناسب این الیاف، ساختار میله ای و کشیده شده آنهاست. یکی از بهترین انواع این الیاف، الیاف کولار است که اولین بار در آمریکا ساخته شد. این الیاف کاربرد گسترده ای در صنایع مختلف دارند. امروزه تحقیقات گسترده ای برای ساخت الیافی با خواص مشابه یا بهتر از کولار در حال انجام است.

۱-۲ تاریخچه مواد بلور مایع

در سال ۱۸۸۸، یک گیاه شناس اتریشی به نام فردریک راینترز^۲ در دانشگاه آلمانی پراگ، کلسترون را از هویج استخراج می کرد تا فرمول شیمیایی آن را بدست آورد. راینترز خواص شیمی-فیزیکی

¹ Liquid Crystal

² Friedrich Reinitzer

مشتقات مختلف کلسترون را آزمایش کرد. چند تن از محققان و همکاران وی تا پیش از آن، اثرات رنگی متمایزی را هنگام سرد کردن مشتقات کلسترون، دقیقاً بالای نقطه انجماد، مشاهده کرده بودند. راینتزر خودش پدیده‌ای مشابه را در بنزوات کلسترون یافت، رنگ‌ها در نزدیکی نقطه انجماد، مشاهده کلسترون در شکل معمولشان نبودند. راینتزر دریافت که بنزوات کلسترون مانند سایر ترکیبات ذوب نمی‌شود، بلکه بطور واضح دو نقطه ذوب دارد. در $145,5^{\circ}\text{C}$ ذوب شده و تبدیل به یک مایع کدر می‌شود و سپس در $178,5^{\circ}\text{C}$ دوباره ذوب شده و مایع کدر به یکباره شفاف می‌شود. علاوه بر آن، این پدیده برگشت پذیر بود. راینتزر برای کمک از یک فیزیکدان، در ۱۴ مارس ۱۸۸۸، نامه‌ای به لمان^۱ نوشت. لمان فوراً یک مطالعه سیستماتیک را شروع کرد. در ابتدا با بنزوات کلسترون و سپس با ترکیبات مرتبط که آنها هم پدیده دو ذوبی را بطور مشخص نشان می‌دادند. او با میکروسکوپ هم قطبیت نور را در این ترکیبات دید و هم رفتار این مواد را در دماهای بالا مشاهده کرد. فاز میانی کدر که او دیده بود، یک سیال بود و جاری می‌شد ولی سایر فازها، حالت جامد داشتند. آنها نامه‌هایی با هم مبادله کردند. لمان گزارش کرد که بلوری شدن را دیده است. راینتزر هم به همین نتایج دست یافته بود. مبادله نامه با لمان در ۲۴ آوریل با انبوهی از سوالات بی‌پاسخ به پایان رسید. راینتزر نتایج خودش را که با نتایج لمان مطابقت داشت، در ۳ مه ۱۸۸۸، در یک نشست در انجمن شیمی وین ارائه داد. تا آن زمان راینتزر سه شکل متفاوت از بلورهای مایع کلستریک را کشف کرده بود. در فاصله سال‌های ۱۸۸۸ تا ۱۹۰۸ در حدود ۲۰۰ ترکیب بلور مایع شناسایی شده بود.^[۱]

در سال ۱۹۰۸ یک شیمی دان آلمانی به نام دنیل ورلاندر^۲، بر طبق یافته‌های تجربی خود ادعا کرد که مولکول‌های با خطیت زیاد می‌توانند حالت بلور مایع را تشکیل دهند. او ارتباط خطیت مولکول‌ها و تشکیل فاز‌های بلور مایع را در نمونه‌های موجود بررسی کرده و به این نتیجه رسیده بود. ارایه این قانون تجربی کمک زیادی به طراحی و ساخت ترکیبات بلور مایع بویژه در گروه هال^۳ نمود. پس از ارایه تئوری ورلاندر در فاصله ۱۵ سال تعداد ترکیبات بلور مایع سنتزی به بیش از ۲۰۰۰

¹ Otto Lehmann

² Daniel Vorlander

³ Halle Group

مورد رسید. در سال ۱۹۲۳ ورلاندر کار سنتز الیگومر گروه پارا فنیلن را که به گروه استری متصل شده بود را شروع کرد. او تاکید کرد که دمای انتقال با افزایش طول الیگومر به پلیمر افزایش می‌یابد، بنابراین در پلی‌پارا بنزآمید حتی در دماهای بالا حالت تخریب یا مذاب مشاهده نمی‌شود. پیشرفت تئوریک این موضوع توسط انساجر^۱ (۱۹۴۹) و سپس ایشیهارا^۲ (۱۹۵۱) انجام شد. اولین فاز بلور مایع از سنتز پلیمرها محلول پلی‌بنزیل گلوتامات بود که توسط الیوت و آمبروز^۳ در سال ۱۹۵۰ گزارش داده شد.

فلوری در سال ۱۹۵۶ تئوری معروف خود در مورد رفتار بلور مایع سیستم‌های لیوتropیک^۴ را ارائه کرد. او پیشنهاد کرد که هر مولکول به چندین ریز مولکول که معمولاً سگمنت خوانده می‌شود تقسیم شده که شامل قسمت‌های میله مانند سخت است. با استفاده از این مدل او نتیجه گرفت که ساختار و هندسه مولکول مهمترین فاکتورهای تعیین کننده رفتار بلور مایع هستند. طبق این نظریه یک حالت با نظم جزیی میتواند در بالای غلظت بحرانی تشکیل شود در حالی که در زیر این غلظت بحرانی، آرایش یافتنگی به صورت در هم است و این مساله به نسبت طول به عرض^۵ مولکول‌های میله ای وابسته است. تبدیل از حالت با نظم به بی‌نظم به صورت ناپیوسته بوده و در هنگام تبدیل فاز، هر دو فاز همسانگرد^۶ و غیر همسانگرد موجود هستند.^[۱،۲،۳]

تئوری‌های انساجر و فلوری هر دو تئوری‌های آماری در مورد پلیمرهای بلور مایع میله مانند سخت هستند اما تئوری انساجر بر اساس تقریب ویریال^۷ است در حالی که تئوری فلوری بر روی مدل لاتیس^۸ بنا نهاده شده است. تئوری اول بیشتر در مورد محلول‌های رقیق صادق است در صورتی که تئوری فلوری در محلول‌های غلیظ و با نظم بالا بهتر جواب می‌دهد. طبق نظر انساجر پلیمرهای بلور مایع در کسر حجمی که از طریق رابطه زیر بدست می‌آید وارد فاز ناهمسانگرد می‌شوند:^[۳]

¹ Onsager

² Ishihara

³ Elliot and Ambrose

⁴ Lyotropic

⁵ Aspect Ratio

⁶ Isotropic

⁷ Virial

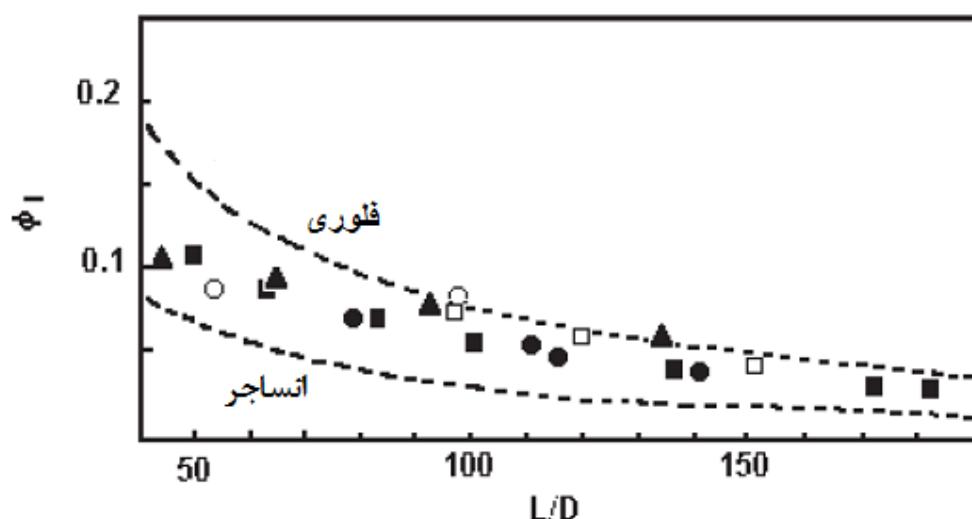
⁸ Lattice

$$\varphi_I = 3.3/x \quad (1-1)$$

اما تئوری فلوری کسر حجمی بحرانی را که در بالای آن حالت بلور مایع تشکیل می شود را از طریق رابطه‌ی زیر ارایه می کند:

$$\varphi_I = 8/x (1 - 2/x) \quad (2-1)$$

در این روابط x نشان دهنده نسبت طول به قطر، نسبت منظر، می باشد.



نمودار ۱-۱ مقایسه کسر حجمی بحرانی پیش‌بینی شده توسط تئوری‌های فلوری و انساجر

در نسبت‌های منظر متفاوت [۳]

در نمودار بالا این دو رابطه همراه با داده‌های تجربی رسم شده‌اند. خطوط تیره پیش‌بینی‌های انساجر و فلوری هستند. داده‌ای تجربی نیز مربوط به پلی‌بنز‌آمید و در حالات مختلف هستند. نتایج نشان می‌دهد که پیش‌بینی‌های انساجر نسبت به داده‌های تجربی دارای مقادیر کمتری است. این میزان اختلاف به دلیل تقریب دوم ویریال است که احتمالاً با اضافه کردن ضرایب ویریال بالاتر میزان اختلاف کاهش خواهد یافت. ضمناً علت اختلاف پیش‌بینی‌های فلوری با داده‌های تجربی احتمالاً ناشی از مدل نسبتاً ساده مدل لاتیس فلوری است و با در نظر گرفتن بر هم کنش‌های نرم، نتایج به داده‌های تجربی منطبق‌تر می‌شود.