

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی نساجی

بررسی ساختار رشته های پلی (اتیلن ترفتالات) کشیده شده در دمای نزدیک به انتقال شیشه ای

پایان نامه دکتری مهندسی نساجی

مصطفی یوسفی

استادان راهنما:

دکتر محمد مرشد

دکتر محمد حقیقت کیش



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی نساجی

پایان نامه دکتری مهندسی نساجی - شیمی نساجی آقای مصطفی یوسفی

تحت عنوان:

بررسی ساختار رشته های پلی (اتیلن ترفتالات) کشیده شده در دمای نزدیک به انتقال

شیشه ای

در تاریخ ۱۳۸۷/۳/۲۲ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر محمد مرشد

۱- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر محمد حقیقت کیش

۲- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر حسین توانایی

۳- استاد مشاور پایان نامه

دکتر محمد قانع

۴- استاد مشاور پایان نامه

دکتر روح ا... باقری

۵- استاد داور

دکتر سید عبدالکریم حسینی

۶- استاد داور

دکتر ناصر محمدی

۷- استاد داور

دکتر شادپور ملک پور

۸- استاد داور

دکتر محمد مرشد

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

تشکر و قدردانی:

بر خود لازم می‌دانم از اساتید گرامی جناب آقای دکتر محمد مرشد و جناب آقای دکتر محمد حقیقت کیش که در مدت انجام این تحقیق از راهنمایی‌های ارزنده ایشان بهره مند شدم، تشکر و قدردانی نمایم. به ویژه زحمات جناب آقای دکتر حقیقت کیش را، که دو بار رنج سفر را جهت حضور در جلسات دفاع پذیرفتند، هیچگاه فراموش نخواهم کرد.

از مشاوران محترم رساله جناب آقای دکتر حسین توانایی و جناب آقای دکتر محمد قانع کمال تشکر را دارم.

از داوران محترم رساله جناب آقای دکتر ناصر محمدی، جناب آقای دکتر شادپور ملک پور، جناب آقای دکتر سید عبدالکریم حسینی و جناب آقای دکتر روح الله باقری کمال تشکر را دارم. از آقای دکتر ناصر محمدی برای راهنمایی‌های ارزنده و دو بار مسافرت برای شرکت در جلسات دفاع صمیمانه قدردانی می‌نمایم.

از کلیه دوستان و همکاران عزیز که مرا در انجام این تحقیق یاری نموده‌اند تشکر می‌نمایم.

در خاتمه از کلیه اعضای خانواده‌ی خود به خصوص همسر و دختر عزیزم، که موفقیت خود را نتیجه‌ی بردباری و همکاری صمیمانه‌ی آنها می‌دانم، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق
موضوع این پایان نامه (رساله) متعلق به
دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقديم به

دختر، همسر و مادر عزيزم

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب.....	شش
فهرست اشکال.....	هشت
فهرست جداول.....	نه
فهرست علائم و اصطلاحات.....	ده
چکیده	۱
فصل اول: مقدمه	۲
۱-۱- تاریخچه	۲
۲-۱- مروری بر عامل های مؤثر بر ساختار.....	۳
۳-۱- ساختار نیمه بلوری الیاف.....	۶
۱-۳-۱- تعیین درجه ی تبلور و جهت یافتگی بلوری با استفاده از روش پراش پرتو ایکس.....	۷
۲-۳-۱- تجزیه و تحلیل طرح های پراش پرتو ایکس جهت شناسایی ساختار نواحی بلوری و غیر بلوری	۱۰
۴-۱- اثر کشش و عملیات حرارتی بر ساختار الیاف.....	۱۳
۵-۱- برخی از مدل های ارائه شده برای ساختار الیاف	۱۶
۶-۱- سازوکارهای ایجاد تبلور.....	۲۰
۷-۱- مروری بر ریزساختار الیاف تولید شده جهت مصارف مختلف	۲۴
۸-۱- صورت بندی مولکولی.....	۲۶
۹-۱- استفاده از پرتو ایکس سینکروترون	۳۰
۱۰-۱- انتقال های حرارتی.....	۳۷
۱۱-۱- ساختار مزومورفیک در الیاف	۳۹
۱۲-۱- هدف از انجام پروژه	۴۱
فصل دوم: تجربیات	۴۵
۱-۲- مواد مورد استفاده.....	۴۵
۲-۲- روش ها و دستگاه های مورد استفاده	۴۸
۱-۲-۲- پراش پرتو ایکس با زاویه ی زیاد (WAXD)	۴۸
۲-۲-۲- چگالی.....	۵۰
۳-۲-۲- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR).....	۵۰
۴-۲-۲- جمع شدگی حرارتی.....	۵۰
۵-۲-۲- اندازه گیری خواص مکانیکی	۵۰
۶-۲-۲- ضربه شکست مضاعف	۵۱
۷-۲-۲- گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC).....	۵۱
۸-۲-۲- آزمایش های دینامیکی - مکانیکی (DMA).....	۵۱

۵۳	فصل سوم: نتایج و بحث
۵۳	۱-۳- آزمایشات پراش پرتو ایکس
۵۳	۱-۱-۳- آزمایشات در حالت استوایی
۵۵	۲-۱-۳- آزمایشات در حالت نصف النهاری
۵۶	۳-۱-۳- تجزیه و تحلیل منحنی های پراش پرتو ایکس
۵۹	۴-۱-۳- ابعاد بلورینه ها
۶۰	۵-۱-۳- بلورینگی نسبی
۶۱	۲-۳- چگالی
۶۲	۳-۳- ضریب شکست مضاعف
۶۲	۴-۳- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه
۶۵	۵-۳- خواص مکانیکی و جمع شدگی حرارتی
۶۶	۶-۳- گرماسنجی پویشی حرارتی (DSC)
۷۵	۷-۳- آنالیز دینامیکی - مکانیکی (DMA)
۷۵	۱-۷-۳- بررسی منحنی های مدول اتلاف بر حسب دما در دمای بالاتر از صفر درجه ی سانتی گراد
۸۴	۲-۷-۳- بررسی منحنی های مدول اتلاف بر حسب دما در دمای زیر صفر درجه ی سانتی گراد
۸۸	۸-۳- بررسی آماری
۹۰	فصل چهارم: نتیجه گیری
۹۰	۱-۴- ساختار الیاف اولیه (POY)
۹۱	۲-۴- بررسی ساختار الیاف کشیده شده
۹۲	۳-۴- مدل پیشنهادی
۹۶	۴-۴- نتیجه گیری کلی
۹۷	۵-۴- پیشنهادات
۹۸	مراجع
۱۱۲	ضمائم

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- مدل ساختار لیف بر اساس مرجع [۱۳].....	۴
شکل ۲-۱- ساختار الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) ایجاد شده در اثر عملیات حرارتی در دمای پایین (a) و دمای بالا (b) [۴۰].....	۵
شکل ۳-۱- صورت بندی زنجیر (a) و سلول واحد بلوری در پلی(اتیلن ترفتالات) (b) [۱۸].....	۸
شکل ۴-۱- انعکاسات بلوری پلی(اتیلن ترفتالات) آرایش یافته. پرتو ایکس اولیه عمود بر محور لیف می باشد. [۲۰].....	۹
شکل ۵-۱- نمایی از تبدیل طرح چهار نقطه ای (A) به دو خطی (B) و دو نقطه ای (C) در اثر عملیات حرارتی در آزمایشات SAXS [۱۴۳].....	۳۶
شکل ۶-۱- مکان‌های احتمالی مزوفاز (ساختار میانی آرایش یافته) (a) مابین فیبریل ها (b) مابین بلورینه‌های یک فیبریل (c) داخل نواحی بلوری یک فیبریل [۱۵۲].....	۴۳
شکل ۱-۲- نمای شماتیک ماشین کشش زینسر.....	۴۷
شکل ۲-۲- برخورد پرتو ایکس به الیاف در حالت های نصف النهاری (a) و استوایی (b).....	۴۹
شکل ۳-۲- هندسه های مختلف پراش پرتو ایکس با زاویه ی زیاد [۲۰].....	۴۹
شکل ۴-۲- رابطه ی بین عامل های مختلف در آزمایش های دینامیکی - مکانیکی [۱۴۴].....	۵۲
شکل ۱-۳- منحنی پراش پرتو ایکس استوایی نمونه های مختلف.....	۵۴
شکل ۲-۳- منحنی پراش پرتو ایکس استوایی نمونه های مختلف.....	۵۵
شکل ۳-۳- منحنی پراش پرتو ایکس نصف النهاری نمونه های مختلف.....	۵۵
شکل ۴-۳- منحنی پراش پرتو ایکس نمونه ی FOY و منحنی های تجزیه شده.....	۵۶
شکل ۵-۳- منحنی پراش پرتو ایکس نمونه ی AN و منحنی های تجزیه شده.....	۵۷
شکل ۶-۳- منحنی پراش پرتو ایکس نمونه ی POY و منحنی های تجزیه شده.....	۵۷
شکل ۷-۳- منحنی پراش پرتو ایکس نمونه ی DR1.8 و منحنی های تجزیه شده.....	۵۸
شکل ۸-۳- نمای سطح مقطع سلول واحد پلی(اتیلن ترفتالات) و نمایش نیروهای بین مولکولی [۴۰].....	۶۰
شکل ۹-۳- طیف FTIR نمونه AM که در فاصله ی $750-950\text{ cm}^{-1}$ به اجزای خود تجزیه شده است.....	۶۵
شکل ۱۰-۳- منحنی تنش- کرنش نمونه های مختلف.....	۶۶
شکل ۱۱-۳- منحنی DSC نمونه ها.....	۶۷
شکل ۱۲-۳- قله ی گرمای ذوب در منحنی های DSC.....	۶۸
۳ شکل ۱۳-۳- گرمای قله های تفکیک شده ی گرمای ذوب در نمونه های مختلف.....	۷۰
شکل ۱۴-۳- دمای بیشینه ی قله های تفکیک شده ی ذوب.....	۷۰
شکل ۱۵-۳- عرض در نیمه ی ارتفاع قله های تفکیک شده ی ذوب.....	۷۱
شکل ۱۶-۳- قله های گرمای تبلور در منحنی های DSC.....	۷۲
۳ شکل ۱۷-۳- گرمای تبلور قله های تفکیک شده.....	۷۳
شکل ۱۸-۳- دمای بیشینه ی قله های تفکیک شده ی تبلور.....	۷۳
شکل ۱۹-۳- مقایسه ی درصد بلورینگی به دست آمده از روش های اندازه گیری چگالی و DSC و نیز درصد صورت بندی ترانس به دست آمده از آزمایش های FTIR.....	۷۴

- شکل ۲۰-۳- منحنی های DMA نمونه‌های مختلف در بالای صفر درجه‌ی سانتی‌گراد که به دو قله تجزیه شده اند..... ۷۸
- شکل ۲۱-۳- موقعیت (دمای) بیشینه‌ی قله‌های استراحت در دمای بالای صفر درجه‌ی سانتی‌گراد ۷۹
- شکل ۲۲-۳- مساحت قله‌های استراحت در دمای بالای صفر درجه‌ی سانتی‌گراد ۸۰
- شکل ۲۳-۳- عرض قله در نیمه‌ی ارتفاع در قله‌های استراحت تجزیه شده در دمای بالای صفر درجه‌ی سانتی‌گراد ۸۰
- شکل ۲۴-۳- منحنی‌های DMA نمونه‌های مختلف در بالای صفر درجه‌ی سانتی‌گراد که به سه قله تجزیه شده اند..... ۸۲
- شکل ۲۵-۳- موقعیت (دمای) بیشینه‌ی قله‌های استراحت در دمای بالای صفر درجه‌ی سانتی‌گراد (تفکیک به سه قله) ۸۳
- شکل ۲۶-۳- مساحت قله‌های استراحت در دمای بالای صفر درجه‌ی سانتی‌گراد (تفکیک به سه قله)..... ۸۳
- شکل ۲۷-۳- منحنی‌های DMA نمونه‌های مختلف در دمای زیر صفر درجه‌ی سانتی‌گراد که به دو قله تجزیه شده اند..... ۸۶
- شکل ۲۸-۳- موقعیت (دمای) بیشینه‌ی قله‌های استراحت در دمای زیر صفر درجه‌ی سانتی‌گراد ۸۷
- شکل ۲۹-۳- نسبت مساحت قله‌ی اول به قله‌ی دوم (دمای زیر صفر درجه‌ی سانتی‌گراد) ۸۷
- شکل ۳۰-۳- مساحت قله‌های تفکیک شده‌ی نمونه‌های مختلف ۸۸
- شکل ۱-۴- مدلی که برای پلیمر کاملاً بی‌نظم در نظر گرفته می‌شود. در این مدل زنجیرهای مولکولی دارای هیچگونه آرایش یافتگی در هیچ جهتی نمی‌باشند. ۹۴
- شکل ۲-۴- مدل پیشنهادی برای الیاف اولیه‌ی POY، در این شکل a نواحی بی‌نظم درگیر مجاور بلورینه‌ها، b نواحی کاملاً بی‌نظم و c نواحی بی‌نظم با آرایش یافتگی نسبی در جهت محور لیف می‌باشد. ۹۵
- شکل ۳-۴- مدل پیشنهادی برای الیاف کشیده شده، در این شکل a نواحی بی‌نظم درگیر مجاور بلورینه‌ها، b نواحی کاملاً بی‌نظم و c نواحی بی‌نظم با آرایش یافتگی نسبی در جهت محور لیف می‌باشد. ۹۵

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲- مشخصات نمونه‌ها	۴۸
جدول ۱-۳- فواصل صفحات بلوری در جهات مختلف	۵۸
جدول ۲-۳- ابعاد بلورینه‌های نمونه‌ها در جهات مختلف بدست آمده از منحنی‌های XRD	۶۰
جدول ۳-۳- خصوصیات اندازه‌گیری شده‌ی نمونه‌های مختلف	۶۲
جدول ۴-۳- خصوصیات اندازه‌گیری شده‌ی نمونه‌های مختلف	۶۳
جدول ۵-۳- داده‌های استخراج شده از منحنی‌های DSC	۷۱
جدول ۶-۳- مقایسه نسبت قله‌های استراحت تجزیه شده در دمای بالای صفر	۷۹

فهرست علائم و اصطلاحات

molecular orientation	آرایش یافتگی (جهت یافتگی) مولکولی
molecular relaxation	استراحت مولکولی
enthalpic relaxation	استراحت انتالپیک
equatorial	استوایی
stack height	ارتفاع توده
glass transition	انتقال شیشه ای
activation energy	انرژی فعال سازی
liquid crystal	بلور مایع
crystallite	بلورینه
synchrotron X-ray	پرتو ایکس سینکروترون
diffraction	پراش
physical aging	پیرشدگی فیزیکی
scan	پویش
chain folding	تاخوردگی مولکولی
triclinic	تری کلینیک
single crystal	تک بلور
cold crystallization	تبلور سرد
lamellar stack	توده لایه بلورین
shrinkage	جمع شدگی
molecular orientation	جهت یافتگی مولکولی
density	چگالی
tilt angle	زاویه کجی
azimuthal angle	زاویه جهتی
mechanism	سازوکار
system	سامانه
cold drawn	سرد کشیده شده
unit cell	سلول واحد
smectic	سمکتیک
ساختار لایه ای با فاصله مشخص بین لایه ها	
paracrystalline	شبه بلوری
rubber like network	شبکه لاستیکی مانند
molecular conformation	صورت بندی مولکولی
spectroscopy	طیف سنجی
loss parameters	عامل های اتلاف

annealing	عملیات حرارتی
long spacing (long period)	فاصله تکرار شونده بلند
lamellar spacing	فاصله بین لایه های بلورین
fibril	فیبریل
peak	قله
stack diameter	قطر توده
lamella	لایه بلورین
mesomorphic	مزومورفیک
mesophase	مزوفاز (فاز میانی)
dynamic modulus	مدول دینامیکی
loss modulus	مدول اتلاف
microfibril	میکروفیبریل
chain molecules	مولکول زنجیری
optical anisotropy	ناهمگونی نوری
network draw ratio	نسبت کشش شبکه ای
rigid amorphous region	ناحیه بی نظم سخت
nematic	نماتیک
ساختاری با نظم در یک بعد	
meridional	نصف النهاری
	T_g
دمای انتقال شیشه ای	WAXS
پراش پرتو ایکس با زاویه زیاد	SAXS
پراش پرتو ایکس با زاویه کم	DSC
گرماسنجی پویشی تفاضلی	$C^{13}NMR$
رزونانس مغناطیسی هسته کربن ۱۳	FTIR
طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه	NMR
رزونانس مغناطیسی هسته	LALS
Low Angle Light Scattering	CSR
Constant Strain Rate	CER
Constant Elongation Rate	TEM
Transmission Electron Microscope	DMTA
Dynamic Mechanical Thermal Analysis	WLF
Williams-Landel-Ferry model	$\langle P_2 \cos \theta \rangle$

این عبارت معرف جهت یافتگی مولکولی الیاف می باشد و در واقع بسط چند جمله ای درجه دوم لژاندر $\cos \theta$ است. θ زاویه بین مولکول های زنجیری و محور کشش می باشد. علامت $\langle \rangle$ به نشانه مقدار متوسط است.

$$f = \langle P_2 \cos \theta \rangle = \frac{3 \langle \cos \theta \rangle - 1}{2}$$

چکیده

با وجود تحقیقات بسیار وسیعی که درباره‌ی ریزساختار الیاف پلی‌استر (پلی‌اتیلن ترفتالات)) انجام گرفته و پژوهش‌های بسیاری هم که در این زمینه در حال انجام می‌باشد، هنوز یک مدل کامل و جامع برای توصیف ریزساختار این الیاف وجود ندارد. شناخت هر چه بیشتر ریزساختار به بهبود فرآیند تولید، به منظور تولید الیاف با خواص بهتر، کمک می‌کند. در این میان شناخت بیشتر ساختار میانی و واسطه‌ای الیاف، که توسط کشش نمونه‌های الیاف نیمه آرایش یافته در دمای نزدیک به دمای انتقال شیشه‌ای حاصل می‌شود، مورد توجه می‌باشد. در این تحقیق الیافی با ساختارهای درونی متفاوت، با اعمال نسبت‌های مختلف کشش در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، تهیه شده و این الیاف به روش‌های مختلف مانند پراش پرتو ایکس با زاویه‌ی زیاد، طیف سنجی مادون قرمز، گرماسنجی پویایی تفاضلی، خواص مکانیکی، آنالیز مکانیکی حرارتی، چگالی، جمع شدگی حرارتی و ضریب شکست مضاعف مورد مطالعه و تحقیق قرار گرفتند. سپس با استفاده از اطلاعات به دست آمده از روش‌های متفاوت، چگونگی تشکیل فاز میانی (مزوفاز) و ریزساختار الیاف مورد پژوهش قرار گرفت. نتایج آزمایشات پراش پرتو ایکس با زاویه‌ی زیاد، به وجود آمدن قله‌های مجزای بلوری را در اثر کشش نمونه‌ها در ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد نشان نداد؛ اما آزمایشات طیف سنجی مادون قرمز افزایش میزان صورت‌بندی ترانس مولکول‌ها و همچنین تاخوردگی مولکول‌های زنجیری را نشان داد. ایجاد تاخوردگی زنجیرها می‌تواند به ایجاد بلورینه‌ها با حالت زنجیرهای تاخوردگی نسبت داده شود. ضریب شکست مضاعف الیاف نیز در اثر کشش افزایش یافت که نشان دهنده‌ی افزایش آرایش مولکولی در نمونه‌ها می‌باشد. چگالی نمونه‌ها نیز در اثر کشش افزایش یافت که نشان دهنده‌ی افزایش تراکم مولکولی در مناطق غیربلوری و نیز ایجاد تبلور می‌باشد. درصد بلورینگی نمونه‌ها همبستگی زیادی با صورت‌بندی ترانس مولکول‌های زنجیری داشت. این همبستگی در مورد درصد بلورینگی به دست آمده از روش اندازه‌گیری چگالی بیشتر بود. نتایج آزمایشات گرماسنجی پویایی تفاضلی نیز پهن شدن قله‌ی تبلور در اثر کشش نمونه‌ها در شرایط ذکر شده را نشان داد که می‌تواند در اثر افزایش نسبت زنجیرهای کشیده شده در مناطق بی‌نظم باشد. منحنی مدول اتلاف بر حسب دما در آزمایشات دینامیکی - مکانیکی در دمای بالای صفر درجه‌ی سانتی‌گراد به دو یا سه قله تجزیه شد. تجزیه به سه قله از همبستگی بالاتری برخوردار بود. با افزایش نسبت کشش، سطح زیر قله‌ی اول (در تجزیه‌ی منحنی مدول اتلاف-دما به دو قله) و قله‌های اول و دوم (در تجزیه‌ی منحنی مدول اتلاف-دما به سه قله) افزایش یافت که این امر به افزایش آرایش یافتگی مولکول‌ها در نواحی بی‌نظم و بیشتر شدن نسبت فاز آرایش یافته‌ی غیربلوری (مزومورفیک) نسبت داده می‌شود. وجود قله‌های مختلف نشانه‌ی وجود استراحت‌های مختلف مولکولی و در نتیجه نشانه‌ی وجود ساختارهای متفاوتی در مناطق بی‌نظم الیاف می‌باشد. منحنی مدول اتلاف بر حسب دما در دمای زیر صفر درجه‌ی سانتی‌گراد به دو قله تجزیه شد. با تغییر نسبت کشش، تغییر محسوسی در موقعیت و دمای بیشینه‌ی قله‌های تفکیک شده مشاهده نگردید. به عبارت دیگر، کشش در شرایط ذکر شده، اثری بر استراحت‌های مولکولی در این محدوده‌ی حرارتی ندارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت مناطق بی‌نظم الیاف شامل ناحیه‌هایی با درجات مختلفی از آرایش می‌باشند. این درجات مختلف، می‌تواند از حالت بی‌نظم کامل تا حالت مزومورفیک دارای آرایش، باشد. با اعمال کشش بر روی نمونه‌ی اولیه در شرایط ذکر شده، نسبت مناطق بی‌نظم مزومورفیک یا آرایش یافته‌تر، افزایش پیدا نمود. به طور کلی کشش الیاف پلی‌اتیلن ترفتالات) در شرایط ذکر شده به ایجاد ساختاری واسطه‌ای در الیاف منجر می‌شود که مشخصه‌ی آن وجود مولکول‌های زنجیری کشیده شده در مناطق بی‌نظم و به وجود آمدن بلورینه‌های بسیار کوچک (ریز بلورینه) با زنجیرهای تاخوردگی در الیاف می‌شود. بر مبنای کلیه مشاهدات انجام شده، مدل‌هایی برای ساختار الیاف پلی‌اتیلن ترفتالات) نیمه آرایش یافته و کشیده شده در شرایط فوق، ارائه گردید.

فصل اول

مقدمه

۱-۱- تاریخچه

الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) (PET) با نام تجارتي داکرون^۱ در سال ۱۹۵۳ در آمریکا به بازار عرضه شدند. این الیاف امروزه از نظر اهمیت و میزان مصرف به عنوان مهمترین لیف مصنوعی شناخته می‌شوند [۱] و دارای خواص بسیار خوب و منحصر به فردی بوده و می‌توانند با خواصی متفاوت برای اختلاط با الیاف پنبه، پشم و یا دارای زیردستی همچون ابریشم تولید شوند. نکته جالب این است که ایجاد این خواص بدون هیچگونه اصلاح شیمیایی صورت می‌گیرد [۲]. بدون شک آنچه در این موفقیت نقش بسیاری داشته است طبیعت مولکول پلی(اتیلن ترفتالات) است که باعث می‌شود لیفی نیمه بلوری و جهت یافته با خواص مطلوب حاصل شود. از جمله این خواص انتقال حرارتی شیشه‌ای بالاتر از دمای محیط و سرعت کم تبلور می‌باشد [۳]. همین خصوصیات یعنی سرعت کم تبلور و سهولت ایجاد ساختارهای متفاوت، باعث توجه بسیار زیاد پژوهشگران به این الیاف شده است [۴].

فرآیند متعارف ریسندگی الیاف (پلی اتیلن ترفتالات) شامل ذوب ریزی و پیچش الیاف بر روی بسته‌ها با سرعت‌های بین ۱۵۰۰ الی ۵۰۰۰ متر بر دقیقه می‌باشد. الیافی که با سرعت پایین تولید می‌شوند غیربلوری و کمی جهت یافته می‌باشند. کشش یک مرحله اساسی در تولید الیاف جهت یافته با خواص مطلوب می‌باشد. فرآیند کشش باعث ایجاد تبلور در الیاف می‌شود ولی برای پایدار ساختن الیاف در مقابل جمع شدگی حرارتی کافی نمی‌باشد. بنابراین تثبیت حرارتی برای ایجاد تبلور بیشتر و ثبات ابعادی مورد نیاز می‌باشد. در

^۱ Dacron

فرآیند ذوب ریزی با سرعت‌های متداول، الیاف تولید شده فاصله بین رشته ساز و قسمت پیش‌را، که در حدود ده متر است، در کسری از ثانیه طی می‌کنند و در همین زمان بسیار کوتاه ساختار الیاف شکل می‌گیرد. این فرایند از شرایط تعادلی تبلور پلیمر در آزمایشگاه، که در مدت چند دقیقه، ساعت و یا روز صورت می‌گیرد، بسیار دور است و بدون شک، ساختار تشکیل شده الیاف منعکس کننده پیچیدگی کنار هم قرار گرفتن مولکولها در این زمان بسیار کوتاه می‌باشد. این ساختارها که در شرایط تعادلی شکل نگرفته‌اند، به آسانی در اثر عملیات بعدی مکانیکی و یا حرارتی تغییر نموده و در نتیجه طیف وسیعی از ساختارها و خواص ایجاد می‌شود [۵].

یک هدف بسیار مهم در مطالعه الیاف، تعیین کمی رابطه ساختار-خواص به منظور پیشگویی خاصیت های مختلف الیاف می‌باشد. این امر ساده نیست چون تاثیر عوامل مختلف بر ساختار نمی‌تواند بطور مستقل مورد مطالعه قرار گیرد. مطالعات پراش پرتو ایکس با زاویه زیاد^۱ (WAXS) نشان داده که جهت یافتگی مناطق بی‌نظم نسبت به جهت یافتگی مناطق بلوری اثر بیشتری بر خواص لیف دارد [۶]. عوامل موثر بر جهت یافتگی مولکولهای زنجیری در مناطق بی‌نظم می‌توانند بر مشخصه های ساختاری در مقیاس بزرگتر (یک نانومتر تا ۰/۰۱ میکرون) اثر بگذارند. این مشخصه‌ها می‌توانند توسط روش پراش پرتو ایکس با زاویه کم^۲ (SAXS) مشخص شوند. مثلاً فاصله‌ی متفاوت بین لایه‌های بلورین^۳ در دو لیف، که درجه‌ی تبلور یکسانی داشته باشند، نشان دهنده‌ی تفاوت اندازه‌ی بلورها و مناطق بی‌نظم آنها می‌باشد. اندازه‌ی لایه‌ی بلورین و کجی صفحه لایه‌ی بلورین بر تنش های وارد بر مولکولهای زنجیری در مناطق بی‌نظم اثر می‌گذارد و بنا براین خواص مکانیکی مانند مدول، استحکام و جمع شدگی لیف را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۶]. در این مراجع نحوه‌ی بررسی ساختار بلوری پلیمرها و الیاف به طور کامل تشریح شده است [۷، ۸، ۹].

۱-۲- مروری بر عامل های مؤثر بر ساختار

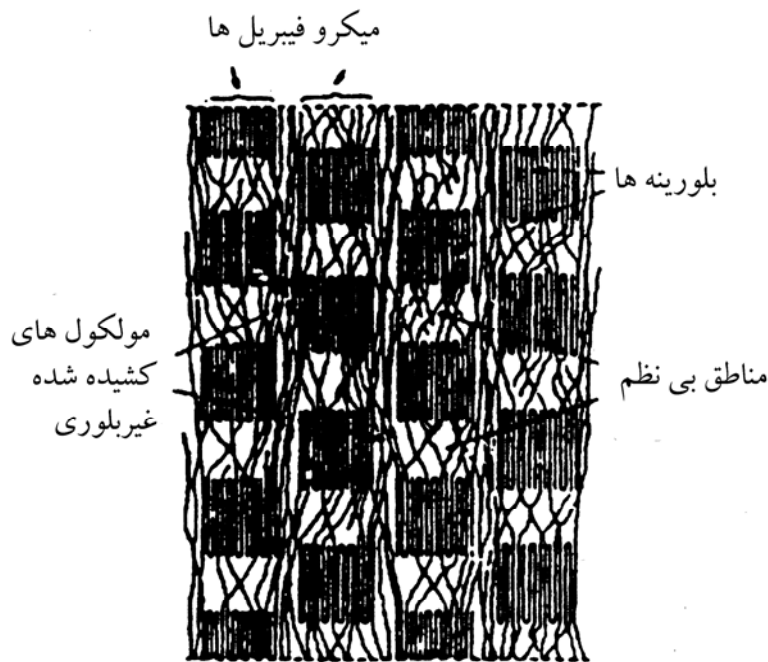
علاوه بر اندازه، توزیع اندازه و جهت یافتگی بلورها، خصوصیات دیگری مانند جهت یافتگی مولکولها در مناطق بی‌نظم، جهت یافتگی مولکولی کل و نحوه‌ی پیوستگی بین مناطق بلوری و بی‌نظم نیز به نوبت خود بر خواص الیاف پلی (اتیلن ترفتالات) تاثیرگذار می‌باشند. وجود بلورینه‌های ریز باعث می‌شود که مناطق بی‌نظم نیز کوچک بوده و در نتیجه درگیری بین مولکولهای زنجیری در نواحی بی‌نظم بیشتر می‌شود و این امر می‌تواند بر خواصی مانند مدول اولیه و استحکام اثر بگذارد [۱۰]. البته میزان مولکولهای کشیده شده نیز در مدول اولیه موثر است. با وجود این که بر اساس شواهد آزمایشگاهی، وجود مولکولهای کشیده شده در الیاف پلی (اتیلن ترفتالات) ثابت شده و مدل‌های مختلفی برای آن ارائه شده است، ولی هنوز

^۱ Wide Angle X-ray Scattering (WAXS)

^۲ Small Angle X-ray Scattering (SAXS)

^۳ Lamellar spacing

محل و نحوه‌ی قرار گیری این مولکول‌ها موضوعی مورد بحث می‌باشد [۱۱]. به عنوان مثال هنوز روشن نیست که آیا این مولکول‌های کشیده شده واقعاً به صورت یک فاز جدا می‌باشند و یا این که به صورت مخلوط و در امتزاج با بخش های دیگر نواحی غیربلوری قرار دارند. همچنین عده‌ای از پژوهشگران عقیده دارند که مولکول‌های تاخوردۀ مربوط به نواحی بلوری می‌باشند، در حالی که برخی دیگر از پژوهشگران قویاً اظهار می‌دارند که مولکول‌های کشیده شده در مناطق بلوری و مولکول‌های تاخوردۀ به صورت تصادفی در مناطق بی‌نظم قرار گرفته‌اند [۱۲]. در شکل ۱-۱ یک مدل که نشان دهنده‌ی مولکول‌های کشیده شده مابین فیبریل‌ها است نشان داده شده‌است.



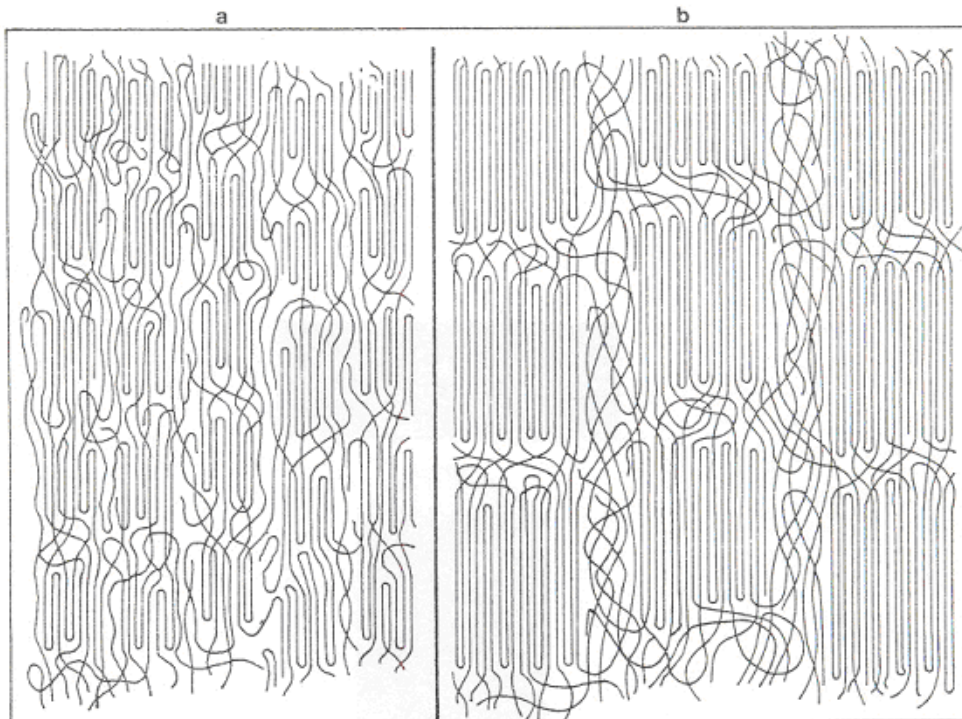
شکل ۱-۱- مدل ساختار لیف بر اساس مرجع [۱۳]

مانند مواد با وزن مولکولی کم، سلول واحد پلی (اتیلن ترفتالات) کاملاً مشخص و تعریف شده نیست. تحقیقات به روشنی نشان داده است که تغییرات مشخصه‌های سلول واحد به علت خطاهای آزمایشگاهی نیست، بلکه در درجه‌ی اول باید به تفاوت‌های تاریخچه‌ی نمونه‌ها نسبت داده شود. گزارش شده است که مشخصه‌های سلول واحد بلورهای پلی (اتیلن ترفتالات) با تغییرات دما، کشش و عملیات حرارتی تغییر می‌کنند. روشن است که ارائه‌ی یک سلول واحد با مشخصات یکسان، برای تمام بلورهای پلی (اتیلن ترفتالات) تهیه شده با روش‌های مختلف امکان پذیر نیست. در حین تولید الیاف و فیلم‌های پلی (اتیلن ترفتالات)، تنش‌های داخلی می‌توانند بر ابعاد سلول واحد اثر بگذارند و بنا براین در بسیاری از نمونه‌ها بلورهای پلی (اتیلن ترفتالات) نمی‌توانند در شرایط تعادلی باشند. بر این اساس بعضی پژوهشگران به

مطالعه ساختار بلوری "تک بلورهای" پلی(اتیلن ترفتالات)، که در شرایط تعادلی شکل گرفته‌اند، پرداخته اند [۱۴].

خواص الیاف مشابه با خواص هر مجموعه‌ی دیگر، به ساختار و خواص اجزاء آن بستگی دارد. مولکول‌های زنجیری پلی(اتیلن ترفتالات) با توجه به شرایط ذوب ریزی، کشش و عملیات حرارتی بعدی می‌توانند به شکل‌های مختلف در کنار هم قرار گیرند و ساختارهای متفاوتی را ایجاد کنند. با توجه به پایین بودن سرعت تبلور پلی(اتیلن ترفتالات) و تنوع فرآیندهای تولید، محصولات تولید شده دارای دامنه‌ی گسترده‌ای از ساختارهای متفاوت می‌باشند. علیرغم مطالعات بسیار، ارتباط ریزساختار الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) با شرایط فرآیند تولید و خواص نهایی محصول هنوز به خوبی فهمیده نشده است [۱۵].

تبلور پدیده‌ی بسیار مهمی در تولید الیاف پلیمری مصنوعی می‌باشد. نحوه‌ی تبلور پلیمر می‌تواند تعیین کننده خواص آن پلیمر باشد. به عنوان مثال پلی(اتیلن ترفتالات) می‌تواند به صورت الیافی دارای خواص مشابه پشم، پنبه و یا ابریشم و یا به صورت الیاف صنعتی با استحکام زیاد تولید شود. به خاطر اینکه تبلور در فرآیند تولید الیاف دربرگیرنده‌ی بسیاری از رفتارهای پلیمر می‌باشد، از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد. در حقیقت الیاف نساجی معمولاً در شرایط اعمال نیروهای خارجی و جهت یافتگی متبلور می‌شوند. به این علت تبلور در فرآیند تولید الیاف مصنوعی دارای جنبه‌های ناشناخته زیادی می‌باشد و درک این جنبه‌ها هنوز کامل نیست [۲]. در شکل ۱-۲ مشاهده می‌گردد که عملیات حرارتی در دمای بالا باعث تشکیل بلورینه‌های بزرگتر می‌گردد.



شکل ۱-۲- ساختار الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) ایجاد شده در اثر عملیات حرارتی در دمای پایین (a) و دمای بالا (b) [۴۰]

۱-۳- ساختار نیمه بلوری الیاف

الیاف نساجی عموماً نیمه بلوری هستند. وجود بلورینه های کوچک در الیاف از جمع شدگی الیاف در حین استفاده و شستشو جلوگیری و سختی و استحکام مورد نیاز را تامین می کند. ریسندگی اولین مرحله تولید الیاف می باشد. در ذوب ریزی، پلیمر ذوب شده به محض خروج از رشته ساز، سرد شده و توسط یک غلتک در حال چرخش، کشیده می شود. سرعت ریسندگی می تواند بین چند صد متر تا چند هزار متر در دقیقه متغیر باشد. افزایش آرایش یافتگی مولکولی باعث افزایش نیروهای موثر در تبلور می شود. در سرعت های تولید کم و متوسط، استراحت مولکولی قبل از اینکه نیروهای موثر در ایجاد تبلور به اندازه کافی بزرگ شوند، روی می دهد [۲]. در این حالت پلیمر قبل از ایجاد تبلور، سرد شده و تحرک مولکول ها کم می گردد. در نتیجه لیف حاصله دارای آرایش یافتگی مولکولی متوسط و تبلور بسیار کم و یا بدون تبلور می باشد. در سرعت های بالای ریسندگی، نرخ کشش مولکول ها بسیار سریع تر از استراحت مولکولی می باشد و بنا بر این تبلور می تواند در حین ریسندگی روی دهد. لازم به ذکر است که انروپی مولکول های کشیده شده در حالت غیربلوری کمتر است در حالی که نقطه ی ذوب و سرعت تبلور آن بیشتر می باشد. بنا بر این در الیاف آرایش یافته به دلیل این که لیف نمی تواند به حالت کمتر آرایش یافته استراحت یابد، نرخ تبلور در حین ریسندگی یا در حین عملیات حرارتی بسیار زیاد است [۲].

اثر تنش یا کشش بر نرخ تبلور پلی (اتیلن ترفتالات) موضوع تحقیقات بسیاری بوده است. کاهش انروپی در اثر کشیدگی مولکول ها باعث انتقال قابل ملاحظه نقطه ذوب به سمت بالا می شود. در حالی که در حین ریسندگی و یا عملیات حرارتی در سامانه های دارای آرایش یافتگی بالا تبلور به سرعت روی می دهد، استراحت و درهم رفتگی مجدد مولکول ها نیز می تواند سریع باشد و تبلور را کم و یا از آن جلوگیری کند. هنگام خروج یک جزء حجمی از پلیمر مذاب از رشته ساز، که دارای آرایش یافتگی نسبی است، دمای لیف نیز کاهش می یابد. اگر نرخ کشش کم باشد، مولکول ها قبل از اینکه تبلور روی دهد در داخل جزء حجمی استراحت می یابند. در صورتی که نرخ کشش خیلی زیاد باشد، قبل از ایجاد تبلور استراحت کمی می تواند روی دهد. در این حالت ایجاد یا عدم ایجاد تبلور بستگی به نرخ مطلق تبلور و زمان در دسترس برای این تبدیل دارد [۲]. هنگامی که تبلور در سامانه های دارای آرایش یافتگی بالا روی می دهد، استراحت و درهم رفتگی زنجیرها هم سریع تر می تواند روی داده و تبلور را کم و یا از آن جلوگیری کند. اگر لیف قبل از تبلور استراحت داده شود، نیروی محرکه ی تبلور کمتر شده و در نتیجه تبلور نمی تواند در حین ریسندگی و یا عملیات حرارتی روی دهد. به طور مشابه در عملیات حرارتی الیاف غیربلوری غیر آرایش

یافته، که در سرعت‌های متوسط ریسندگی تولید شده‌اند، بین تبلور و استراحت رقابت وجود دارد. اگر تنش بر روی الیاف کم باشد، مولکول‌ها قبل از اینکه متبلور شوند استراحت می‌یابند [۲].

علاوه بر این در بسیاری از پلیمرهای صنعتی، تبلور نقش مهمی در فرآیندهای تولید بازی می‌کند. تبلور خواص مکانیکی و جذبی مواد جامد را کنترل می‌کند و به شدت بر خواص رئولوژیک محلول‌های پلیمری و یا پلیمرهای مذاب اثر می‌گذارد. بنابراین مدل‌سازی واقعی فرآیندهای تولید پلیمرهای قابل متبلور شدن (ذوب ریزی، دمیدن، قالب ریزی و ...) نیازمند در نظر گرفتن تبلور است. بر خلاف شرایط ایده‌آل آزمایشگاهی که معمولاً در مطالعات علمی به کار می‌رود، در شرایط فرآیندهای واقعی تولید، تبلور در دامنه‌ای از دماها و فشارها و همراه با تغییرات سریع روی می‌دهد [۱۶].

پلیمرهای آرایش یافته با سرعت بیشتری نسبت به پلیمرهای آرایش نیافته متبلور می‌شوند زیرا آرایش یافتگی، انتروپی مولکول‌های زنجیری بی‌نظم را پایین می‌آورد و در نتیجه میزان کاهش انتروپی در اثر تبلور کم می‌شود [۱۷]. بنابراین انرژی آزاد تشکیل هسته کم تر افزایش یافته و سرعت ایجاد هسته بیشتر می‌شود. علیرغم مطالعات بسیاری که انجام شده‌است، هنوز هم دانش امروز ما در باره‌ی اثر آرایش یافتگی مولکولی بر تبلور کامل نیست و سوالات بسیاری درباره‌ی جزئیات و سازوکار تبلور هنگام جریان یافتن پلیمر وجود دارد.

۱-۳-۱- تعیین درجه‌ی تبلور و جهت یافتگی بلوری با استفاده از روش پراش پرتو ایکس

یکی از روش‌هایی که برای شناسایی ساختار بلوری الیاف بسیار مناسب است روش پراش پرتو ایکس می‌باشد. برای اولین بار دابنی^۱، بن^۲ و براون^۳ [۱۸] با استفاده از پراش پرتو ایکس ساختار بلوری پلی (اتیلن ترفتالات) را مشخص کردند و اظهار داشتند که سلول واحد بلوری این الیاف تری‌کلینیک می‌باشد و ابعاد و زوایای آن به صورت ذیل می‌باشد:

$$a=4/56A^{\circ}, b=5/95A^{\circ}, c=10/75A^{\circ}, \alpha=95/5^{\circ}, \beta=118^{\circ}, \gamma=112^{\circ}$$

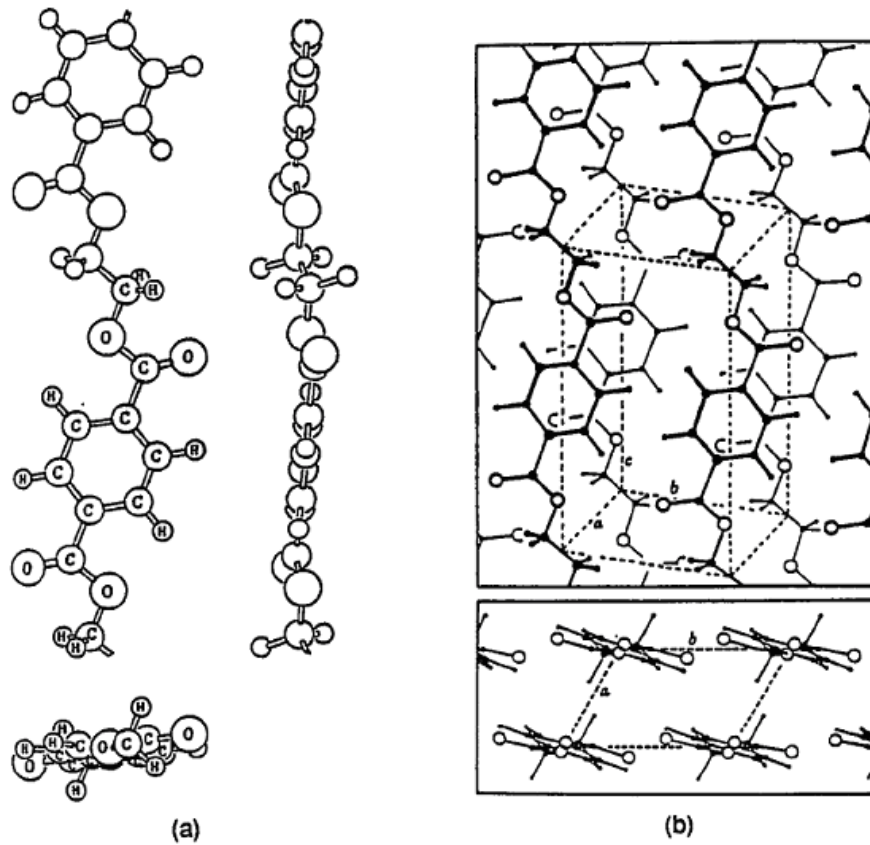
آنها چگالی بلورها را هم $1/455 \text{ g/cm}^3$ به دست آوردند و فرض نمودند که چگالی مناطق غیربلوری همان چگالی پلیمر کاملاً غیربلوری باشد ($1/335 \text{ g/cm}^3$). به علاوه در الیاف پلی (اتیلن ترفتالات) محور c بلورها (که موازی محور مولکولهاست) دقیقاً موازی محور لیف نیست و دارای یک زاویه مشخص می‌باشد. در الیاف مورد آزمایش این زاویه کجی در حدود ۵ درجه محاسبه شد. در شکل ۱-۳ سلول واحد بلوری در پلی (اتیلن ترفتالات) و در شکل ۱-۴ انعکاسات بلوری پرتو ایکس در برخورد با پلی (اتیلن ترفتالات) آرایش یافته نشان داده شده است.

¹ Daubney

² Bunn

³ Brown

جهت یافتگی بلوری نیز می‌تواند با استفاده از روش پراش پرتو ایکس تعیین شود. ویشینسکی^۱ [۱۹] بیان داشت که در یک ماده بلوری، جهت یافتگی بلوری می‌تواند با محاسبه $\langle \cos^2 \delta \rangle_{AV}$ بدست آید. σ زاویه بین محور انتخاب شده از بلور و یک جهت مرجع در نمونه می‌باشد و اگر حتی هیچ صفحه‌ی منعکس کننده عمود بر جهت مورد نظر وجود نداشته باشد می‌توان $\langle \cos^2 \delta \rangle_{AV}$ را تعیین کرد.



شکل ۱-۳- صورت بندی زنجیر (a) و سلول واحد بلوری در پلی (اتیلن ترفتالات) (b) [۱۸]

¹ Wishinsky