

نقدی بر ساختار ظریف الیاف پلی استر

A Review on the Fine Structure of Polyester Fibers

صدیقه برهانی، محمد حقیقت کیش

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده نساجی

دریافت: ۱۳۹۴/۲/۲۹، پذیرش: ۱۳۹۴/۶/۷

چکیده

با استفاده از منابع موجود ساختار فیزیکی الیاف پلی استر (پلی اتیلن ترفتالات) که یکی از الیاف مصنوعی مورد استفاده در صنعت نساجی است مد و بررسی می شود. الیاف پلی استر دارای ساختار زیر لیجهای است. این ساختار با مشاهده میکروسکوپی مشخص شده است. پژوهشگران ساختارهای متفاوتی را برای آن پیشنهاد کرده اند که بسیاری ریشکندر و ساختار دو فاز و سه فازی از آن جمله اند برخی از خواص را می توان با توجه به ساختار دو فازی توجیه کرد اما این موضوع برای همه انواع الیاف پلی استر عمومیست ندارد. برای توجیه کامل عملکرد لازم است که قسمت غیر پلوری این الیاف نیز بررسی شود.

واژه های کلیدی: ساختار ظریف، الیاف، پلی اتیلن ترفتالات، پلی استر، خواص ذاتی

Key Words: fine structure, fibers, polyethylene terephthalate, polyester, intrinsic properties

مقدمه

پلی اتیلن ترفتالات از نظر میزان تولید در جهان مهمترین لیف تجاری مصنوعی در طبقه الیاف پلی استر است که به اختصار آن را PET می نامند. در کتابهای مختلف [۵-۱۱] درباره مواد اولیه، روش تولید (ریسندگی مذاب)، مشخصات و خواص آن بحث شده است. الیاف پلی استر را می توان به روشهای مختلف تولید کرد. مثلا، در زاین طی سالهای اخیر پژوهشهای زیادی در این زمینه انجام شده است که نتیجه آن تولید الیاف شن گوسن (Shingosen) به معنی الیاف مصنوعی جدید است [۶]. اگرچه جنس این الیاف همان PET معمولی است، اما با تغییر ساختار خواص استثنایی در آنها بوجود آمده است و به همین دلیل آنها را الیاف جدید نامیده اند. در ادامه بحث شان داده خواهد شد که الیاف PET می تواند دارای خواص متفاوتی باشد [۷]. این خواص به شرایط و عوامل تولید و عملیات حرارتی و مکانیکی بعدی که ساختار لیف را مشخص می کند، بستگی دارد.

چون لیف از واحدهای ساختاری متفاوتی از ذرات بزرگتر تا

سطح اتمی ساخته شده است، چگونگی قرار گرفتن آنها خواص لیف را تعیین می کند. بطور کلی، ساختار لیف به فرایندهای مکانیکی و حرارتی موثر بر خصوصیات لیف وابسته است. به عبارت دیگر، روش تهیه و تاریخچه بک لیف، ساختار و در نتیجه خصوصیات فیزیکی لیف را معین می کند.

ارتباط ساختار و خصوصیات الیاف حاصل از ریسندگی مذاب موضوع گسترده ای است که در نوشته های مربوط به تولید الیاف بحث ویژه ای را به خود اختصاص می دهد. تعداد مقالات منتشر شده در این زمینه نشان می دهد که ساختار فیزیکی الیاف مذاب ریزی شده توجه خاص پژوهشگران را از همان ابتدا به صنعت الیاف مصنوعی معطوف داشته است. در این زمینه مقاله مروری ساختار و خواص الیاف معمولی حاصل از ریسندگی مذاب در سال ۱۹۸۴ را موحوبادها یا [۸] منتشر کرد که حاوی ۹۰۲ مرجع است. به نظر این نویسنده، افزایش تعادل به

مقاومت بیشتر منجر شود، برخی از خواص انواع الیاف PET و نوع تولید داخلی آن (محصول کارخانه‌های پلی‌آکریل ایران) برای مقایسه در جدول ۱ ارائه شده است. در این جدول OSP (one step process) فرایند یک مرحله‌ای، TSP (two step process) فرایند دو مرحله‌ای نشان می‌دهد. بطوری که از این جدول پیداست، این الیاف استحکامی در محدوده ۰/۱۰۶ تا ۰/۵۶ نیوتن بر تکس، از ۲ تا ۱۳/۲ نیوتن بر تکس، چگالی بین ۱/۳۸ تا ۱/۳۲۸ گرم بر سانتیمتر مکعب و ضریب شکست مضاعفی بین ۰/۰۵ تا ۰/۱۸ را دارند. به تجربه مشخص شده است که این تفاوتها در اثر تغییر عوامل تولید و در نتیجه تغییر ساختار فیزیکی است.

روشهای شناخت ساختار الیاف PET

اطلاعات موجود نشان می‌دهد که طی سالهای اخیر، چند روش برای اندازه‌گیری ویژگیهای ساختاری الیاف PET بیش از همه مورد توجه قرار گرفته‌اند که عبارتند از:

- طیف‌سنجی زیرقرمز [۱۶-۱۸]، رامان [۱۹،۲۰] و رزونانس مغناطیسی هسته [۲۱]،

- پراش پرتو ایکس؛ با زاویه زیاد [۱۲،۱۶،۲۲] و با زاویه کم [۲۳]،

- میکروسکوپی: نوری [۲۴،۲۵] و الکترونی [۸،۲۶]،

- تجزیه و تحلیل مکانیکی - گرمایی [۸،۲۷،۲۸]،

در روشهای طیف‌سنجی مانند طیف‌سنجی زیرقرمز، علاوه بر موارد استفاده معمول، جذب پرتوهای زیرقرمز به شکلهای نفتایی مختلف مولکولها، که در حالتهاى مختلف وجود دارد، نسبت داده می‌شود که با توجه به آن بطور کیفی و کمی درصد هر یک از حالتهاى موجود در لیف مشخص می‌شود. طیف‌سنجی رامان مکمل طیف‌سنجی زیرقرمز است و اطلاعاتی درباره ساختار مولکولی، جهتگیری مولکولی و ساختار بلوری در اختیار می‌گذارد. در طیف‌سنجی NMR قابلیت سیالیت قطعات مولکولی، علاوه بر موارد استفاده معمول، مشخص می‌شود.

اطلاعاتی که معمولاً از پراش پرتو ایکس با زاویه کم (SAXD) و زاویه زیاد (WAXD) حاصل می‌شود از این قرارند: شکل و اندازه واحدهای بلوری، شبکه بلوری، شکل فضایی مولکولها در واحد بلوری، آرایش یا جهتگیری و میانگین اندازه بلورها، ضریب بی‌نظمی، جهتگیری مولکولها در نواحی بی‌نظم، تکرار واحدهای درون بلوری و تکرار واحدها با فاصله زیاد.

اساس تجزیه و تحلیل در پراش پرتو ایکس، رابطه براگ است. قانون براگ به صورت $2d \sin \theta = n\lambda$ بیان می‌شود که در آن d فاصله بین

استفاده از الیاف حاصل از ریسنجی مذاب موجب پیشرفت تحقیقات در زمینه شکل‌شناسی و عوامل ساختاری برای تولید الیافی یکنواخت‌تر با کاربردی ویژه و کارایی زیاد و خصوصیات متنوع شده است.

مخوب‌ها یا معتقد است، با اینکه سالها از تولید نخستین الیاف مذاب‌رسی شده می‌گذرد، اما اطلاعات بسیار کمی درباره ساختار این الیاف و عملکردهای ساختاری آنها در دست است. اخیراً هرل در سه مقاله متوالی [۹-۱۱] موضوع کنترل ساختار الیاف را بررسی کرده است. اشاره می‌شود که نظری در مورد ساختار فیزیکی الیاف که از طریق ریسنجی مذاب تهیه می‌شوند (که PET نیز جزء آنهاست) با نظر شولتز نویسنده کتاب "رفتار پلی‌استر و پلی‌آمیدهای خطی" متفاوت است. شولتز بر این باور است که مشخصه‌های ساختاری این الیاف قابل اندازه‌گیری و کنترل است، در حالی که هرل معتقد است که دانش بشر در زمینه ساختار الیاف کم و امکانات اساسی موجود برای اندازه‌گیری مشخصه‌های ساختاری محدود است [۱۱].

با توجه به اختلاف نظرهای کلی یادشده، در این مقاله نتایج بررسی منابع موجود در زمینه ساختار فیزیکی الیاف پلی‌استر، پس از مروری کوتاه بر خواص عمومی پلی‌استرها و روشهای شناسایی ساختار آنها، ارائه می‌شود. در این بررسی به نقاط مشترک و مکمل این نتایج توجه خواهد شد، شاید از این میان، راهی برای انجام پژوهشهای آینده مشخص شود.

بحث

خواص عمومی برخی از انواع پلی‌استر

خواص الیاف PET پس از رشته‌سازی و پیش از هرگونه عملیات کششی به عوامل قابل تغییر در حین تولید بستگی دارد. در سرعتهای کم در محدوده ۱۰۰۰ متر بر دقیقه، الیاف تولیدی قابلیت چشمگیری برای ازدیاد طول دارند، ولی استحکام آنها کم است. وقتی سرعت تولید افزایش می‌یابد، الیافی با خواص متفاوت، مثلاً نیمه‌جهت یافته (POY) یا نخ برای بافت‌دهی با کشش (draw-textured feed yarn, DTFY) و نخ کاملاً کشیده‌شده (fully drawn yarn, FDY) یا کاملاً جهت یافته (FOX) تولید می‌شوند. روشهای تولید ریزیف پلی‌استر در جای دیگر توضیح داده شده است [۶،۷].

در روشهای قدیمی تولید الیاف پلی‌استر، رشته‌های تولید شده پس از ریسنجی بوسیله فرایند کشش ۲ تا ۷ برابر طول اولیه خود کشیده می‌شوند. نسبت کشش، که به ویژگیهای پلیمر مصرفی مانند وزن مولکولی و موارد استفاده بستگی دارد، می‌تواند به تولید نخ با مقاومت معمولی برای مصرف در صنعت نساجی یا نخهای صنعتی یا

انواع PET	نوع تولید	استحکام (N/tex)	ازدباده طول (تاپارگی) (%)	ازدباده طول (%)	ضریب کشسانی صوتی (N/tex)	چگالی (g/cm ³)	ضریب شکست مضاعف
با استحکام متوسط ^[۱۲]	تجاری	۰/۴۷	۱۵	-	۱۰/۱۶	-	-
با استحکام زیاد ^[۱۲]	تجاری	۰/۵۶	۷	-	۱۳/۲	-	-
الیاف کوتاه ^[۱۲]	تجاری	۰/۴۷	۳۷	-	۸/۸	-	-
رسیده شده در ۶۰۰۰ (m/min) (OSP) ^[۱۳]	تحقیقاتی	۰/۳۳۵-۰/۳۹۷	-	۴۵-۵۵	۶/۶۱۵-۷/۰۵۶	۱/۲۸	۰/۱۰۵-۰/۱۱۵
رسیده شده در شرایط معمولی (TSP) ^[۱۳]	تحقیقاتی	۰/۴۴۱	-	۳۵	۱۰/۵۸۴	۱/۲۷۵	۰/۱۵۰
نیمه جهت یافته (DTFY) ^[۱۴]	تجاری	۰/۱۹۴	-	۱۳۰	۲/۶۴۶	۱/۲۴۱	۰/۰۲۸
کشیده نشده ^[۱۴]	تجاری	۰/۱۰۶	-	۴۰۰	۱/۹۴۰	۱/۳۳۸	۰/۰۰۵
کشیده شده ^[۱۴]	تجاری	۰/۳۷۹	-	۳۰	۹/۷۰۲	۱/۳۸۰	۰/۱۸
تولیدکارخانه های پلی آکریل ایران							
POY ^[۱۵]	تجاری	۰/۲۴۸	-	۱۴۳/۵۲	-	۱/۲۴۵۲	۰/۰۳۳
FOY ^[۱۵]	تجاری	۰/۴۴۱	-	۳۲/۲۳	-	۱/۳۷۳۲	۰/۱۷۸

(sonic modulus) و از آنجا ویژگیهای ساختاری مشخص می شود [۲۷، ۲۸].

ساختار بلوری

وجود نواحی بلوری در الیاف پلی استر با آزمایشهای متفاوت روشن شده است. مولکولهای زنجیری در پلی اتیلن ترفتالات خطی است و می توانند به حالت متراکم در کنار یکدیگر قرار گیرند و بلوری شوند. ساختار بلوری این الیاف، که در سالهای اولیه تولید دانی و بان [۳۰] آنها را شناسایی کردند، بیشتر مورد بررسی پژوهشگران [۳۱-۳۳] قرار گرفته است. شکل ۱ ساختار بلوری پلی اتیلن ترفتالات را نشان می دهد.

واحد بلوری، که شامل یک واحد تکرار شونده $-COO_2H_2C-COO(CH_2)_4O-$ است، تری کلینیک است. جدول ۲ نتایج بدست آمده از ابعاد واحد بلوری توسط دانی و بان و پژوهشگران دیگر را نشان می دهد.

دمای ذوب الیاف PET برابر ۲۶۴ درجه سانتیگراد است که تقریباً مشابه نایلون (۲۶۵ درجه سانتیگراد) است. دمای ذوب زیاد در پلی آمیدها به پیوندهای هیدروژنی بین گروههای آمید نسبت داده شده است، اما در PET چنین پیوندهایی وجود ندارد.

دانی و بان نیروهای بین مولکولهای مجاور را نیروهای معمولی وان در والس می دانند و دلایلی دال بر وجود نیروهای قوی غیر معمول بین مولکولها بدست نیاورده اند. دمای ذوب زیاد PET در مقایسه با

صفحات بلوری که پراش را بوجود آورده است و θ زاویه برخورد، λ طول موج پرتو ایکس و n درجه پراش است.

روشهای میکروسکوپی، به صورتهای مختلف، بیشترین شواهد مستقیم را درباره ساختار الیاف در اختیار می گذارند. با میکروسکوپیهای نوری می توان اجزایی بزرگتر از 0.2μ میکرومتر را تشخیص داد (قدرت تفکیک به طول موج نور مورد استفاده محدود می شود). با میکروسکوپیهای الکترونی می توان ذراتی با ابعاد حدود دهها آنگسترم را در الیاف مشاهده کرد. پراش پرتو الکترون نیز جهت تحلیل نواحی بی نظم مورد استفاده قرار گرفته است [۲۹]. با استفاده از میکروسکوپ نور قطبیده ضریب شکست نور در الیاف معین و از آنجا ضریب آرایش هرن (l) به صورت معادله زیر حساب می شود:

$$l = \frac{\Delta n}{\Delta n_{\max}} = 1 - \frac{2}{\pi} \sin^2 \theta = \frac{1}{\pi} (\pi \cos^2 \theta - 1) \quad (1)$$

که در آن Δn ضریب شکست لیف، Δn_{\max} ضریب شکست لیفی که دارای آرایش کامل است و θ زاویه بین امتداد مولکول و محور لیف است.

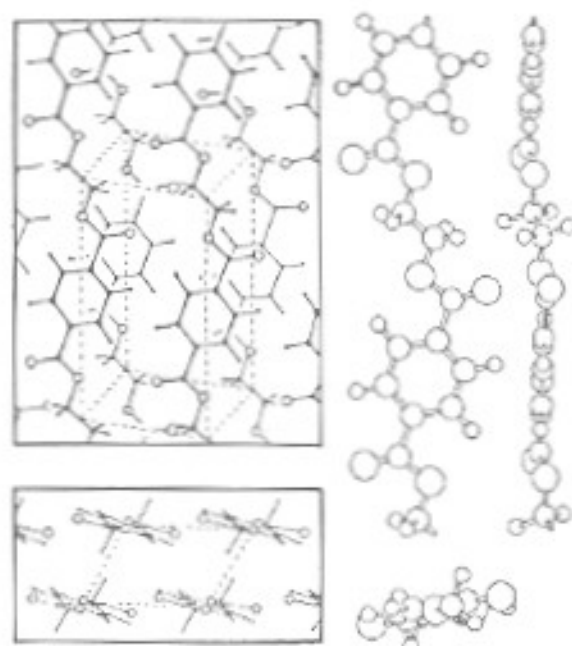
در روشهای مکانیکی-گرمایی، پیگیری تغییر حالتها (شیشه ای، لاستیکی، جامد و مایع) با توجه به تغییرات ظرفیت گرمایی، که نتیجه تغییر ساختار است، ممکن شده است [۸، ۱۶، ۲۷]. از اندازه گیری خواص مکانیکی ضریب کشسانی حقیقی، مجازی و صوتی

نشان نمی‌دهد، بلکه به تغییر شکل‌هایی مربوط است که در مناطق بی‌نظم اتفاق می‌افتد و روی گروه‌های $-OCH_2CH_2O-$ اثر می‌کند. اندازه‌گیری‌های پرتو ایکس نشان می‌دهد که شکلگیری این گروه‌ها در مناطق بلوری ترانس و در مناطق بی‌نظم کج است. به نظر گارتون و همکاران [۳۶] افزایش میزان ایزومر فضایی ترانس نشانه وجود تبلور است که در سرعت‌های پیچش زیاد ($5000-9000$ rpm/min) اتفاق می‌افتد.

ساختار بی‌نظم و غیربلوری

ساختار بلوری و همجواری آن با ساختار بی‌نظم اگر چه مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است، اما اطلاعات و کارهای انجام گرفته در مورد پلی‌استر بی‌نظم، که در دمایی کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای ($T_g=65$ C) به حالت جامد است، محدود است. همانند پلیمرهای بی‌نظم، ساختار انقلاقی پیچ‌خورده مولکول‌های بلند زنجیری فاقد هرگونه ویژگی مشخص را می‌توان برای پلی‌استر بی‌نظم نیز تصور کرد. اما، به [۲۹] با پراش پرتو الکترونی وجود ذرات دانه ماندی را در پلی‌استر بی‌نظم نشان داد. این دانه‌ها پس از گرم شدن به صورت گویچه درمی‌آیند و با عملیات مکانیکی کتکش آنها در امتداد اعمال نیرو کتیده می‌شوند. در حالت شیشه‌ای اندازه دانه‌ها ۷۵ نانگستریم بوده است. این پژوهشگر پراش حاصل را نتیجه وجود ذراتی به اندازه ثابت ۴/۵ نانگستریم می‌داند و عکسهای حاصل را بوسیله مدل میسل‌های زینکندر توجیه می‌کند که در آن دانه‌ها مولکول‌های زنجیری کم‌ویش موازی یکدیگر و فاقد نظم در سه جهت فضایی‌اند. ذراتی بزرگتر به ابعاد ۳۰۰ تا ۵۰۰ نانگستریم که حاصل از اجتماع چندین دانه‌اند نیز گزارش شده است.

تغییرات ساختار PET بی‌نظم در دمایی کمتر از دمای T_g با اندازه‌گیری چگالی، طیف‌سنجی زیرقرمز و تجزیه و تحلیل گرمایی



شکل ۱- ساختار بلوری پلی‌اتیلن ترفتالات [۳۰]

پلی‌استرهای آلیفاتیک (زنجیری) نتیجه نیروهای قوی بین مولکولی نیست، بلکه به سختی حلقه‌های آروماتیک با گروه‌های اتصال دهنده $-COO-$ نسبت داده شده است [۳۰].

اطلاعات مهمی درباره ساختار بلوری از تجزیه و تحلیل طیفهای زیرقرمز و رامان بدست آمده است [۱۷،۲۰]. طیف جذبی پرتو زیرقرمز PET بلوری و بی‌نظم تفاوت‌هایی با هم دارند که این اختلاف اطلاعاتی را درباره ساختار و میزان تبلور بدست می‌دهد [۱۷].

از نتایج پژوهش‌های وارد [۳۳] معلوم می‌شود که اختلاف‌های عمده در طیف زیرقرمز الیاف PET به تنهایی وجود تبلور را

جدول ۲- اندازه‌های واحد بلوری برای PET

چگالی (g/cm^3)	درجه			ابعاد بلور (Å)			سرعت تولید (mm/min)
	γ	β	α	c	b	a	
۱/۴۱	۹۲	۱۱۲	۱۰۷	۱۰/۸	۴/۱	۵/۵	[۳۲] ۸۰۰۰-۱۰۰۰
۱/۴۵۷	۱۱۲	۱۱۸	۹۸/۵	۱۰/۷۵	۵/۹۴	۴/۵۶	[۳۲] ۸۰۰۰-۱۰۰۰
۱/۴۷۷	۱۱۱	۱۱۸	۱۰۱	۱۰/۷۷	۵/۹۸	۴/۵۲	[۳۲] ۸۰۰۰-۱۰۰۰
۱/۴۵-۱/۴۸	۱۱۰/۷	۱۱۷/۹	۱۰۰/۲	۱۰/۷۶-۱۰/۸۰	۵/۸۸-۵/۹۲	۴/۵۶-۴/۶۸	[۳۳] ۸۰۰۰-۱۰۰۰
۱/۴۵۵	۱۱۲	۱۱۸	۹۸/۵	۱۰/۷۵	۵/۹۴	۴/۵۶	[۳۰] ۸۰۰۰-۱۰۰۰
۱/۴۶۸	۱۱۰/۸	۱۱۸/۶	۱۰۰/۳	۱۰/۷۶	۵/۹۰	۴/۵۰	[۳۲] ۸۰۰۰-۱۰۰۰
۱/۴۵۲-۱/۴۹۴	۱۱۰/۸-۱۱۱/۲	۱۱۸-۱۱۸/۸	۹۹/۷-۱۰۰/۵	۱۰/۶۹-۱۰/۷۷	۵/۹۰-۵/۹۶	۴/۵۲-۴/۵۹	[۳۵] ۵۰۰۰-۹۰۰۰
۱/۴۹۰	۱۱۰/۵	۱۱۸/۰	۱۰۰/۱	۱۰/۶۹	۵/۹۰	۴/۵۱	[۳۵] ۵۰۰۰-۹۰۰۰

نیز بررسی شده است [۲۴]. از نتایج این پژوهشها معلوم می‌شود که پلی‌استر بی‌نظم از یک فاز تشکیل شده و همه جا خواص یکسانی دارد [۲۷]. در هر حال، تفاوتیابی بین مناطق غیربلوری و مناطق بی‌نظم وجود دارد [۲۸]. در مناطق غیربلوری آزادی حرکت مولکولها به صورتی که در مناطق بی‌نظم وجود دارد محدود می‌شود. بخشهایی از مولکولهای زنجیری در قسمت یا قسمتهای بلوری وارد و درگیر می‌شوند. در این صورت حرکتهای مولکولی محدود می‌شود. در قسمت غیربلوری مولکولها ممکن است به حالتی مختلف در آیند. برخی مولکولها پس از گذر از یک منطقه بلوری وارد قسمت دیگر می‌شوند و در این قسمتها به صورت مولکولهای متصل کننده درمی‌آیند. این بخش از مولکول می‌تواند کشیده شود یا بطور اتفاقی در هم رود. در حالتی دیگر، مولکولها پس از خروج از یک منطقه بلوری، ناسخورده و در جایی دیگر وارد همان قسمت بلوری می‌شوند که در این صورت طول ناسخورده‌گی در مولکولهای مختلف متفاوت خواهد بود. در یک حالت دیگر، انتهای مولکول پس از خروج از منطقه بلوری آزاد می‌شود.

به نظر نومیکا [۲۸] از راه طیف‌سنجی زیرفرمز و رزونانس مغناطیسی هسته اطلاعاتی درباره قسمت غیربلوری بدست می‌آید، اما اطلاعات مربوط به کسر یا تعداد مولکولهای متصل کننده، توزیع طولی و موضع آنها ناقص است. تنها مشخصه کمی ارائه شده در مورد ساختار مناطق غیربلوری ضریب آرایش بی‌نظم (Δn_m) است که در بخشهای بعد به آن اشاره خواهد شد.

خواص ذاتی

اگر وجود نظم بلوری و بی‌نظمی در موضع مکانی مولکولهای PET مورد قبول واقع شود، خواص هر جزء با ساختار آرمانی بدون بهم‌کنش با اجزای دیگر به عنوان خواص ذاتی شناخته می‌شود که نتیجه آن ساختار منحصر به فرد است.

تعیین اندازه مشخصه‌های ذاتی الیاف پلی‌استر از سالها قبل مورد توجه بوده است. احتمال می‌رود که این اندازه‌گیریها برای تعیین قابلیت نهایی این الیاف، که مخلوطی از دو ساختار است، قابل استفاده باشد [۱۷]. در بخش بعد نتایج بدست آمده خلاصه می‌شود.

ضریب شکست مضاعف

گری [۳۹] ضریب شکست مضاعف بلوری (Δn_c) و بی‌نظم (Δn_m) پلی‌اتیلن ترفتالات را با توجه به ضریب شکست مضاعف، ضریب کشسانی صوتی و تغییرات خواص نوری الیاف در اثر تنش بدست آورده است.

بیشتر پژوهشگران Δn_c را حدود ۰/۲۳ - ۰/۲۱ گزارش کرده‌اند و عموماً در کارهای انجام شده از این مقادیر استفاده شده است،

اما در مورد Δn_m نتایج بدست آمده توسط پژوهشگران مختلف متفاوت است که برخی از این نتایج در جدول ۳ درج شده است. نگری سعی کرده است که شک و تردیدهایی موجود در مورد Δn_m را بر طرف سازد و مقدار ۰/۱۹ را برای آن پیشنهاد کرده است که این مقدار نتیجه اندازه‌گیری کاهش طول در اثر گرماس است [۳۹].

چگالی ذاتی

برای PET کاملاً بلوری، بی‌نظم و الیاف تجارتمی چگالیهای متفاوتی گزارش شده است. برای الیاف تجارتمی پلی‌استر عموماً چگالی ۱/۳۸ را گزارش کرده‌اند [۴، ۱۲]. در حالی که برای پلی‌استر بلوری دارای شبکه بلوری، دابنی و بان [۳۰] چگالی ۱/۴۵۵ را بدست آورده‌اند که با توجه به وزن اتمی، تعداد اتمهای موجود در هر واحد بلوری و ابعاد واحد بلوری قابل محاسبه است. به دلیل وجود اختلاف نظر در ابعاد واحد بلوری، چگالی PET بلوری با آنچه دابنی و بان بدست آورده‌اند متفاوت خواهد بود. فیشر و فکیروف [۴۱] با توجه به تغییر ابعاد واحد بلوری، چگالی ۱/۵۱۵ را گزارش کرده‌اند. چگالی پلی‌استر بی‌نظم ۱/۳۳۳ و ۱/۳۲۲ گزارش شده است [۴۱، ۳۰].

ضرایب کشسانی ذاتی

اگر پلیمری بلوری شامل دو حالت بلوری و بی‌نظم باشد، ثابت نیروهای بین مولکولی برای هر یک از این دو حالت متفاوت خواهد شد. در این صورت، هر یک از این بخشها دارای یک ضریب کشسانی مربوط به خود و در جهتی معین خواهد بود که به صورت ϵ_{11}^0 و ϵ_{22}^0 و ϵ_{33}^0 به ترتیب ضریب کشسانی در عرض برای قسمت بی‌نظم و بلوری، مشخص می‌شود. در واقع، ϵ_{11}^0 ضریب کشسانی ینانگ مولکولهای زنجیری است و می‌توان آن را به صورت نیرو بر مولکول تصور کرد که بتواند صفحات بلوری مولکولها را در جهت عمود بر صفحه به اندازه معینی جدا کند، ϵ_{22}^0 و ϵ_{33}^0 برای یک ماده مشخص مقادیر ثابتی است و می‌توان آنها را با استفاده از اندازه‌گیری سرعت صوت یا پراش پرنویکس برای الیاف مشخص معین کرد [۱۶].

برای الیاف PET با استفاده از اندازه‌گیری سرعت صوت ϵ_{11}^0 و ϵ_{33}^0 به ترتیب $۱۰^{-۱} ۳/۶۸$ و $۱۰^{-۱} ۱/۸۲$ دین بر سانتیمتر مربع

جدول ۳ - ضریب شکست مضاعف بی‌نظم برای PET.

مرجع	Δn_m
۴۰	۰/۲۵۳ یا ۰/۲۷۵
۳۹	۰/۴۱
۳۹	۰/۲۶۸
۳۹	۰/۱۹

گزارش شده است [۳۸] که نتایج آزمایش‌های سامولتز [۱۶] مطابقت دارد

تعیین خواص از روی مشخصه‌های ذاتی

تعیین خواص از روی مشخصه‌های ذاتی و ساختار مورد توجه برخی از پژوهشگران قرار گرفته است [۱۶، ۴۲] و نتایج جالب توجهی حاصل شده است.

سامولتز [۱۶] معادله عمومی مورد استفاده برای ساختارهای یک لایه را که موزلی [۲۸] در ارتباط با متناسب بودن سرعت صوت با ضریب کشسانی صوتی بیان شده است، برای ساختار دو لایه‌ای الیاف الی پروپیلن و پلی استر بسط داد. به نظر سامولتز خاصیت کلی یک لایه (P) که از دو لایه بی‌نظم و بلوری ساخته شده است را می‌توان از معادله ۲ بدست آورد:

$$P = \beta P_c + (1 - \beta) P_{am} \quad (2)$$

که در این رابطه P_c و P_{am} خواص مربوط به اجزای بلوری و بی‌نظم و β درصد یا کسر وزنی جزء بلوری است. بدیهی است که این معادله وقتی قابل قبول است که اجزای بلوری و بی‌نظم برهم‌کش نداشته باشند.

با توجه به معادله عمومی ۲ اگر P_c و P_{am} به ترتیب چگالی ذاتی بخش بی‌نظم و بلوری باشد و همچنین فرض شود که حجم مجموع بخش‌های بلوری و بی‌نظم برابر حجم کل نمونه است، کسر وزنی جزء بلوری β و درصد حجمی تبلور X از معادله ۳ و ۴ قابل محاسبه است:

$$\% \beta = \frac{(P - P_{am}) P_c}{(P_c - P_{am}) P} \cdot 100 \quad (3)$$

$$\% X = \frac{P - P_{am}}{P_c - P_{am}} \cdot 100 \quad (4)$$

ضریب شکست مضاعف نیز از معادله ۵ محاسبه می‌شود:

$$\Delta n = \beta \Delta n_{lc} + (1 - \beta) \Delta n_{am} + \Delta n_f \quad (5)$$

که در آن Δn_{am} و Δn_{lc} عبارتند از توابعی که اثر جهنگیری غیربلوری و بلوری را بحساب می‌آورند و مطابق با معادله ۶ تعریف می‌شوند. Δn_c و Δn_{am} همان ضرایب شکست ذاتی بلوری و بی‌نظم است که قبلاً تعریف شده است و Δn_f ضریب شکست مضاعف در اثر شکل (form birefringence) است، که معمولاً به علت کوچکی از آن صرف‌نظر می‌شود [۱۲].

در مورد انتقال پالسهای صوتی در الیاف، موزلی نشان داد هر

تغییر شکلی که در هنگام انتقال صوت صورت می‌گیرد، حاصل تغییر شکلهای درون مولکولی و بین مولکولی است و تنش برای تغییر شکلهای به نسبت جهنگیری آنها (برحسب تابع آرایش) سهمیم می‌شود. بدین ترتیب، ضریب کشسانی صوتی در یک نمونه که از مولکولهای زنجیری ساخته شده است از معادله ۶ پیروی می‌کند [۲۸]:

$$\frac{1}{E} = \frac{1 - \cos^2 \theta}{E_1} + \frac{\cos^2 \theta}{E_2} \quad (6)$$

که در آن E_1 ضریب کشسانی در جهت طول یک لایه کاملاً آرایش یافته (یعنی لایه‌ای که در آن تمام مولکولها موازی یکدیگر و موازی جهت انتشار صوت‌اند) و E_2 ضریب کشسانی در جهت عرض یک لایه کاملاً آرایش یافته (یعنی لایه‌ای که تمام مولکولها موازی یکدیگر و عمود بر جهت انتشار صوت قرار گرفته‌اند) است. با توجه به اینکه ضریب کشسانی صوتی متناسب با مجذور سرعت صوت است و سرعت صوت در امتداد طول مولکول زنجیری بسیار زیاد است می‌توان از جمله دوم معادله ۷ صرف‌نظر کرد. در این صورت، رابطه بین ضریب کشسانی یک لایه E و ضریب کشسانی در جهت عرض یک لایه E_1 با جهنگیری مولکولی آرمانی و زاویه قرارگیری مولکولهای زنجیری نسبت به امتداد لایه به صورت معادله ۷ درمی‌آید:

$$\frac{1}{E} = \frac{1 - \cos^2 \theta}{E_1} \quad (7)$$

سامولتز با فرض اینکه ضریب تراکم‌پذیری K بخش‌های بلوری و بی‌نظم به نسبت وزنی یعنی β و $1 - \beta$ در تراکم‌پذیری کل شرکت می‌کنند، معادله ۸ و ۹ را بدست آورد [۱۶]:

$$\frac{\tau}{\tau_{lc}} = \beta / E_{lc} + (1 - \beta) / E_{lc} \quad (8)$$

$$\frac{1}{E_{oc}} = \beta / E_{lc} (1 - \cos^2 \theta_c) + (1 - \beta) / E_{lc} (1 - \cos^2 \theta_a) \quad (9)$$

که در این معادله‌ها E_{lc} عبارت از ضریب کشسانی صوتی نمونه بدون جهنگیری مولکولهاست و E_{oc} ضریب کشسانی صوتی نمونه‌ای است که دارای آرایش بلوری یا بی‌نظم است. ملاحظه می‌شود که اگر برای یک نمونه از الیاف بلوری بدون آرایش ضریب کشسانی صوتی E_{lc} با درصدهای مختلف تبلور اندازه‌گیری شود، مقادیر E_{lc} و E_{oc} که باید مقادیر ثابتی باشند قابل محاسبه است.

اشاره می‌شود که ضریب تراکم‌پذیری K برابر عکس ضریب کشسانی توده B است و با ضریب پویسان D و ضریب کشسانی E رابطه

$$K = \frac{1}{B} = \frac{2(1-2D)}{E} \quad (10)$$

سامولتز با اندازه گیری f_{9m} و استحکام چند نمونه از الیاف PET با خواص متفاوت و برون‌یابی در $f_{9m}=1$ دریافت که بیشترین استحکام قابل پیش‌بینی برای الیاف PET کاملاً آرایش یافته برابر $10-9/6$ گرم بر دین ($0/882/794$ نیوتن بر تکس) است [۱۶]. به نظر گویتا و همکاران [۴۳] که تعداد زیادی از نمونه‌های پلی‌استر را بررسی کرده‌اند، نظریه‌های یک فاز موزلی و دو فازی سامولتز در محاسبه ضرایب آرایش بلوری و بی‌نظم نمی‌تواند عمومیت داشته باشد. با آزمایش نمونه‌های مختلفی از پلی‌استر در حالت آزاد و زیر کشش در دمای 100 تا 200 درجه سانتیگراد و تعیین ضریب آرایش بلوری و بی‌نظم معلوم شده است که در مورد نمونه‌های بهبود یافته زیر کشش با افزایش ضریب آرایش بی‌نظم، ضریب کشسانی ثابت می‌ماند یا کاهش می‌یابد که این موضوع برخلاف نتایج حاصل از معادله‌های بدست آمده از نظریه سامولتز است [۱۶].

نتایج مشابهی را گویتا و کومار [۴۴] ارائه داده و درباره علت‌های عدم پیروی نمونه‌های زیر کشش از نظریه دو فازی بحث کرده‌اند.

تغییر ساختار در حین تولید

تبدیل الیاف کشیده نشده به الیاف کشیده شده ممکن است بوسیله عملیات کشش صورت گیرد که همراه با انتقال ساختار در ناحیه گردن است. انتقال ساختار ضمن کشش در ناحیه گردن در پلیمرهای نیمه بلوری از سائها قبل مورد توجه بوده است. مثلاً زبانی [۴۵] برای تعیین تغییراتی که در ساختار پلی‌اتیلن صورت گرفته است، عکس‌های پراش پرتو ایکس الیاف کشیده نشده و الیاف کشیده شده را در ناحیه گردن مطالعه کرده است. پلیمر کشیده نشده همسانگرد است و پس از کشیده شدن بتدریج به شکل‌های معمولی الیاف کشیده شده تبدیل می‌شود.

شیمیزو [۳۵] نیز تغییر ساختار الیاف پلی‌استر را در طول خط ریستدگی با سرعت زیاد، که امروزه مراحل اولیه تولید انبوه را می‌گذراند، بررسی کرده است. قطر رشته مذاب خارج شده بتدریج کاهش می‌یابد و در ابتدا مولکولها هیچ‌گونه آرایش یافتگی ندارند، ولی بتدریج مولکولها در طول محور لیف جهت‌دار می‌شوند. بنابراین، فاز آرایش یافته تشکیل می‌شود و در یک نقطه مشخص تغییر شکل گردن ظاهر می‌شود. پس از کامل شدن تغییر شکل گردن، قطر لیف تغییر نمی‌کند و درجه بالای تبلور و آرایش مولکولی حاصل می‌شود، که در این مرحله مولکولها به صورت تاخوردن متبلور می‌شوند.

مدلهای ساختاری الیاف PET

چگونه بخشهای بلوری و بی‌نظم با هم در یک لیف پلی‌استر وجود دارند؟ برای پاسخگویی به این سوال پژوهشگران شواهد مستقیم و ضمنی را به هم آمیخته‌اند و آن را به صورت‌های مختلفی که موافق با تجربیات و مشاهدات باشد ترسیم کرده‌اند که موضوع مورد بحث در این بخش است. به نظر هرل [۱۰] اگرچه این مدلها کارایی خود را از نظر توجیه کیفی تجربیات نشان داده‌اند، اما هیچ کدام برای تجزیه و تحلیل مکانیکی رفتار لیف به صورت عددی و کمی بکار برده نشده‌اند. برخی از مدل‌های معروف ارائه شده عبارتند از: مدل میسل‌های ریشکدار، ورقه‌ای، دو فازی، لیفچه‌ای و سه فازی که بترتیب این مدلها بررسی خواهند شد.

مدل میسل‌های ریشکدار

با استفاده از روشهای دستگاهی مانند میکروسکوپی، پراش پرتو ایکس و مطالعه خصوصیات همراه با مدارکت و شواهد شیمیایی در سال ۱۹۳۰ مدل میسل ریشکدار برای ساختار پلیمر پیشنهاد شد.

در نظریه میسل‌های ریشکدار تصور می‌شود که الیاف از بخشهای بلوری نسبتاً کامل (مسلها) در محیطی از مولکولهای زنجیری ساخته شده‌اند که به صورت بی‌نظم (مواد میان میسلی) قرار گرفته‌اند. مولکولها بطور مداوم از بخشهای بلوری خارج و به درون بخشهای غیربلوری وارد می‌شوند. میسلها قطری حدود 60 آنگسترم و طولی بیش از 500 آنگسترم دارند. این مدل به سائهای اولیه شناخت ساختار الیاف برمی‌گردد و مجموع دو نظریه متفاوت ساختار میسلی و بزرگ مولکولی پلیمرهاست.

نظریه میسل‌های ریشکدار بسیار موفق بوده، زیرا هم با شواهد بدست آمده از پراش پرتو ایکس و هم با واقعیت طولی بودن مولکولهای زنجیری مطابقت داشت. علاوه بر این، بسیاری از خواص دیگر الیاف را توجیه می‌کرد.

در سالهای دهه ۱۹۵۰ با استفاده از میکروسکوپ الکترونی ساختار لیفچه‌ای در الیاف مشاهده شد که با مدل میسلها مغایر بود و از آنجا مدل لیفچه‌های ریشکدار ارائه شد [۱۲، ۳۴، ۸۱، ۱۰].

استاتون [۲۳] اطلاعات موجود را جهت ارائه بکته نظریه ساختاری برای الیاف پلی‌استر ناکافی می‌داند، اما معتقد است که کلیه اطلاعات بدست آمده در مورد الیافی که از طریق ریستدگی تهیه می‌شوند را می‌توان برای تمام آنها بسط داد. بنابراین، نتیجه مشاهدات خود را برای الیاف پلی‌آمید و پلی‌استر مطابق شکل ۲ ارائه کرده است. نکته اساسی در این مدل، کم بودن نظم آماری کلی است و این موضوع با تصادفی قرار گرفتن نقاط در طول زنجیرها در این شکل نشان داده شده است.

سیال (مانند الیاف پلی‌استر پس از گرمادیدن) ارائه می‌دهد، هنوز علت کاهش طول زیاد مشاهده شده در لیف رانسی توان با استفاده از آن بیان کرد. مدل میسلهای ریشکدار پیش گفته دوباره در سال ۱۹۷۳ با تغییراتی برای الیاف پلی‌استر ارائه شد. مدل میسلهای ریشکدار پیشنهادی بازل [۴۶] در شکل ۴ نشان داده شده است. این پژوهشگر تعریف جدیدی برای نپلور ارائه می‌دهد. به نظر وی مناطق بلوری عبارتند از مناطقی که در آن حرکات چرخشی قسمتهای مولکولی انجام نمی‌گیرد. مهمترین مشخصه این مدل منفیر بودن اندازه میسلها (نپلورها) است. این تغییر از سه مرحله‌ای بودن فرایند بلوری شدن نتیجه می‌شود. این سه مرحله عبارتند از: مرحله القا یا ایجاد هسته، که می‌تواند به زمان لازم برای تشکیل هسته پایدار در برابر نیت داده شود، بلوری شدن اولیه و بلوری شدن ثانویه. در اثر تغییر اندازه نپلورها پایداری گرمایی آنها متفاوت می‌شود که در شکل بوسیله عدد مشخص شده است. با استفاده از این مدل می‌توان تغییر خود به خود طول الیاف، پدیده کاهش طول در اثر گرما، منحنی نیرو-ازدهاد طول و نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس را توضیح داد.

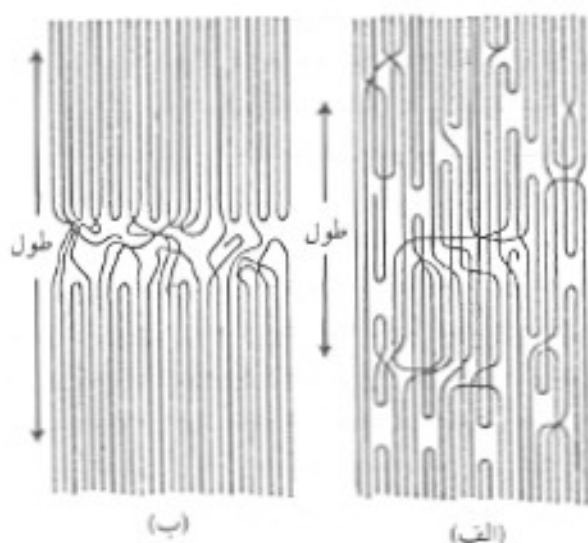


شکل ۲ - مدل الیاف کشیده شده [۲۳].

بلور کامل باورده

پس از مشاهده این امر که از محلول رقیق برخی پلیمرهای حطی می‌توان بلور کامل بدست آورد [۱۱] نظریه بلور کامل یا ورقه ارائه شد. این ساختار در برخی از پلیمرهای مذاب نیز حاصل می‌شود. از محلول رقیق پلی‌اتیلن بلورهایی بدست آمد که دارای ضخامتی حدود ۱۰۰ آنگسترم و طول و عرضی برابر چند صد آنگسترم بود. وقتی بلورهای ورقه‌ای شکل که به آنها ورقه می‌گویند با پرتو الکترونی، پرتو ایکس و

این پژوهشگر ملاحظه کرد که وقتی الیاف پلی‌استر در یک دمای معین گرما می‌بینند و سپس سرد می‌شوند، شدت پرتو ایکس، که مربوط به واحدهای تکراری یا قاصه زیاد است، افزایش زیادی پیدا می‌کند. این مشاهده با مدل میسلهای ریشکدار قابل توصیف نیست. وی همچنین معتقد است که مدل میسلهای ریشکدار هیچ توجیهی برای کاهش طول زیاد با کاهش استحکام در اثر عملیات گرمایی ارائه نمی‌دهد. بنابراین، باید یک مدل جدید جهت توجیه نتایج مشخص کرد. این مدل در شکل ۳ نشان داده شده است. ویژگیهای این مدل عبارتند از:



شکل ۳ - ساختار پلی‌استر: (الف) گرمادیده، (ب) گرمادیده [۲۳].

۱ - بلورها کاملتر و کم‌نظیرند.

۲ - محلهای زنجیرهای تاخورد، که خلل و فرج لیف را افزایش می‌دهد و وجود آنها برخی خواص دیگر را توصیف می‌کند، افزایش یافته است.

۳ - مولکولهای نسبتاً کمی بطور پیوسته از میان ساختار عبور می‌کنند. در نتیجه، قابلیت تحمل نیرو را کاهش می‌دهند و استحکام تا حد پارگی را کم می‌کنند.

۴ - بسیاری از محلهای ناقص، سرعت حرکت سیال مانند الیاف را افزایش می‌دهند.

۵ - آرایش زیاد کل بوسیله مولکولهای زنجیری خوب نشده در حین عملیات گرمایی بطور پیوسته حفظ می‌شود.

مدل نشان داده شده در شکل ۳ سایر جنبه‌های تغییراتی را که بوسیله عملیات گرمایی در شرایط ملایم حاصل می‌شود نشان می‌دهد. با آنکه این مدل تفسیر بسیار خوبی برای تغییر عمده در سهولت حرکت

استانون تغییر خواص پلی استر در اثر عملیات گرمایی را در نتیجه بوجود آمدن تاخوردگیها می‌داند که به فضای خالی منجر می‌شوند [۴۹]. همچنین گزارش شده است [۳۴] که وقتی الیاف پلی استر کشیده می‌شوند، توار جذبی در 988 cm^{-1} کاملاً ناپدید می‌شود که با نتایج تحلیلات دیگران مغایرت دارد.

مدل دواری دیگر

تازه‌ترین مدل دو فازی برای الیاف PET که در سرعت زیاد تولید شده‌اند توسط پاسادا [۵۰] ارائه شده است.

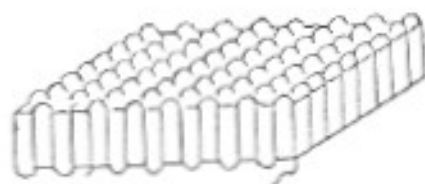
این پژوهشگر با استفاده از روش پراش پرتو ایکس با زاویه کم و روش محاسبه‌ای جدیدتر توزیع شعاعهای پراش یافته را مورد تجزیه و تحلیل قرار داد. در نتیجه آن، مدل ساختاری نشان داده شده در شکل ۶ را برای الیاف PET رسیده شده در سرعت 5000 متر بر دقیقه بدست آورد. در این مدل قاصه واحدهای تکراری با دانه زیاد، که مربوط به ساختار بلوری می‌شوند، 450 آنگسترم است و بلورها طولی حدود 400 آنگسترم و در زاویه 75 درجه نسبت به شعاع رشته قرار دارند. در ضمن، عرض بلورها برابر 180 آنگسترم محاسبه می‌شود.

با اینکه از مدلهای دو فازی ضمنی به صورت معادله‌های عددی مانند معادله‌های ۵ تا ۳ استفاده شده است، اما این مدل مورد انتقاد شدیدی پژوهشگران مختلف قرار گرفته است [۴۱].

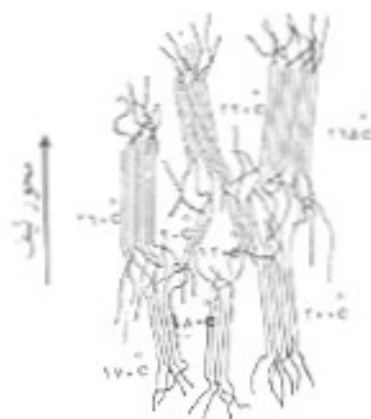
فیش و فیکروف اثر دما بر ساختار الیاف کلفت پلی استر را با استفاده از پراش پرتو ایکس با زاویه کم مطالعه کرده‌اند. به نظر این پژوهشگران به کمک چگالی نسبی توان درجه تبلور را براساس مدل دو فازی محاسبه کرد. زیرا چگالی مناطق بلوری و مناطق بی‌نظم بستگی به تبلور و شرایط کشش دارد و وقتی دمای تبلور افزایش پیدا می‌کند نظم دسته‌های موزائیک شکل که لایه‌های بلوری را می‌سازند، افزایش می‌یابد. در حالی که کسر حجمی بلورها به مقدار کمی تحت تاثیر گرما قرار می‌گیرد [۴۱]. شکل ۷ مدل ارائه شده توسط پژوهشگران یادشده را نشان می‌دهد.

مدل لچهای

خصوصیات شکلهای ساختاری بدست آمده از پراش پرتو ایکس (با



شکل ۵- مدل زنجیرهای تاخوردگی [۱۱].



شکل ۴- مدل سیل ریشکدار [۴۶].

نور قطبیده مورد مطالعه قرار گرفتند، معلوم شد که زنجیر پلیمری به طول چند صد آنگسترم در جهت عمود بر سطح ورقه قرار دارد. در نتیجه فرض شد که مولکول زنجیری قادر به تاخوردن و کنار هم قرار گرفتن به صورت متوالی است (شکل ۵).

این نظریه نمی‌تواند خواص مکانیکی الیاف پلی استر را توجه کند، زیرا پیوستگی طولی در این مدل باید بر اساس نیروهای ضعیف وان دروالس بین تاخوردگیها باشد و در نتیجه استحکام و ضریب کشسانی الیاف پلی استر نیز باید کم باشد، که چنین نیست.

بنا به اظهارات هرل و گریر [۳۴] از مطالعات روی زنجیرهای تاخوردگی معلوم می‌شود که تاخوردگی در الیاف PET وجود دارد و در طیف زیر قرمز، جذبی در 988 cm^{-1} مشاهده می‌شود که به ساختار تاخوردگی منظم نسبت داده شده است. تغییرات در جذب نیز نشان دهنده تغییرات در ساختار تاخوردگی منظم است [۴۷، ۴۸].

اگرچه انواع دیگری از تاخوردگیها (تاخوردگی نامنظم) در الیاف PET در شرایط مشخص تبلور وجود دارد، ولی جذب در این عدد موجی اندازه‌گیری نمی‌شود. می‌بایگی و والدلیج [۴۷] ساختار ورقه‌های نمونه‌های PET آبکافه و زیر فشار را با فن خوردگی (etching) و به کمک میکروسکوپ الکترونی نشان داده‌اند، ضخامت ورقه گزارش شده حدود 50 تا 100 آنگسترم است.

اورنون و هایز [۴۸] متیل آمین 40 درصد را برای تجزیه لیف PET بکار بردند. این آمین مولکولهای زنجیری را در محل تاخوردگی می‌گسلد. نتایج این مطالعات نشان می‌دهد که زنجیر تاخوردگی بسته به تاریخچه گرمایی نمونه حاوی 6 تا 9 واحد تکراری است. عملیاتی مانند کشش و گرما دادن در دمای مشخص سبب تغییراتی در ساختار زنجیرهای تاخوردگی می‌شود. به نظر استانون [۴۹] عملیات گرمایی در حالت آزاد سبب تاخوردن مجدد زنجیرها می‌شود و میزان کشش روی لیف در حین این عملیات میزان تاخوردنهای مجدد را تغییر می‌دهد.

پلی استر باز شده تحت تاثیر سرعت ریسنده گی قرار می گیرد. در این آزمایشها به روش مکانیکی یک لایه از روی لیف برداشته شده است که بدان لیف لیف باز شده یا پوست کنده اطلاق شده است.

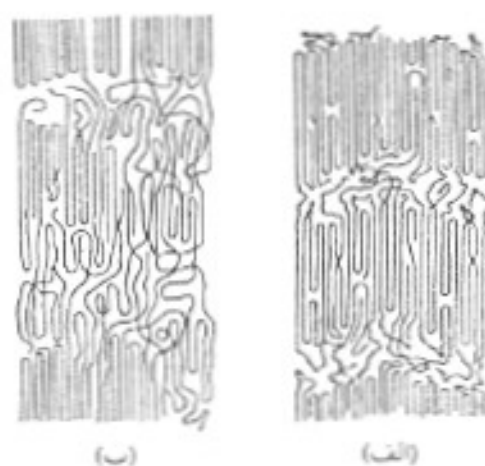
ویژگی مهم ساختار ریزلیفچه ای فاصله تکرار با دامنه زیاد آنهاست که فضای بین دو لیفچه مجاور را نشان می دهد. این فاصله برای پلی استر ۱۸۰-۱۵۰ آنگسترم است. در ساختار ریزلیفچه ای باید توجه شود که طول بلور در راستای محور ریزلیفچه همیشه حدود $\frac{1}{4}$ فاصله تکرار با دامنه زیاد است [۵۳].

هرل و گریور [۳۴] نیز ساختاری را برای الیاف نایلون و پلی استر ارائه کرده اند که هم دارای تاخوردگی زنجیر و هم ساختار لیفچه ای است. این ساختار بر اساس واحد تکراری پلیمر است. شکل ۸ مدل را برای الیاف کشیده شده نشان می دهد.

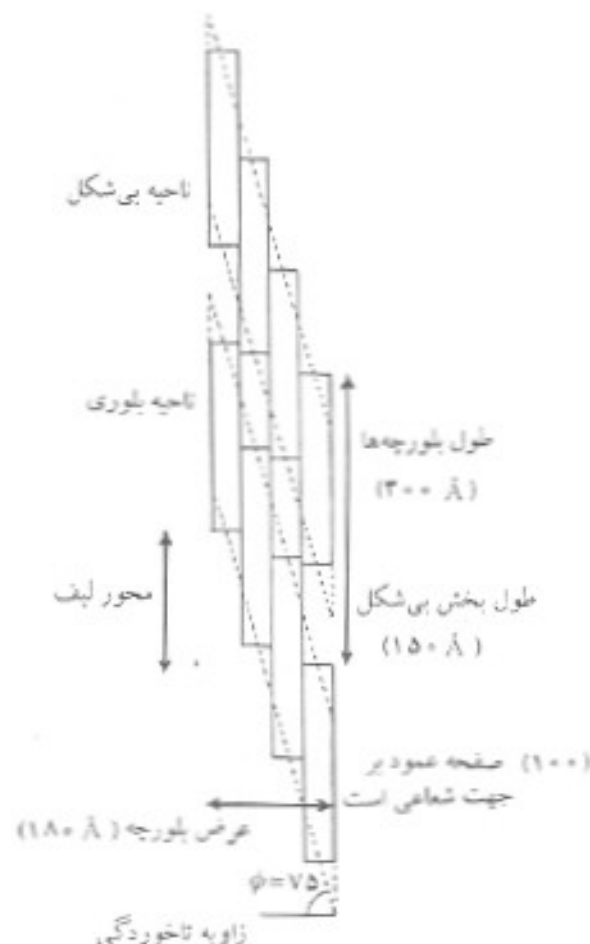
مدل سه لایه

پرورسک و همکارانش [۵۲] خواص مکانیکی (ضریب کشسانی هم فاز)، ضریب نفوذ رنگ و پراش پرتو ایکس در جهت طول و عرض لیف پلی استر و نایلون را تجزیه و تحلیل و اثر کشش را بر آنها ارزیابی کرده اند. با مشاهداتی که بوسیله میکروسکوپ الکترونی روی قطعاتی از الیاف به ضخامت ۱۰۰ تا ۲۰۰ آنگسترم انجام گرفت، مدل سه لایه برای الیاف پلی استر و نایلون ارائه شده است که مشابهتی با الیاف اولفینی ندارد.

به نظر پرورسک اغلب پژوهشگران معتقدند که الیاف PET، پلی اتیلن، پلی پروپیلن و نایلون مذاب رسی و کشیده شده شامل حداقل سه فاز مجزا است که عبارتند از: نواحی بی نظم، بلوری درون ریزلیفچه ها و مناطق میان لیفچه ای.



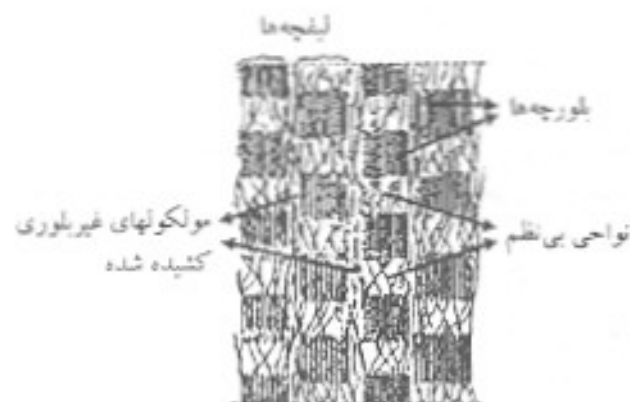
شکل ۷- تغییر ساختار PET آرایش یافته ضمن تبلور پس از گرما دیدن در دمای: (الف) بالاتر از T_g ، (ب) پایینتر از T_g [۴۱]



شکل ۶- مدل ساختاری برای رشته PET در سرعت ریسنده گی ۵۰۰۰ m/min [۴۷]

زاویه کم و زیاد، طیف سنجی IR میکروسکوپ الکترونی و خصوصیات حساسگردهی مکانیکی در ساختار لیف می تواند بخوبی با استفاده از مدل ریزلیفچه ای توجه شود. مدل پیشنهادی پترلین [۵۱] برای ساختار الیاف، شامل ترکیبی از مفاهیم زنجیر تاخوردگی و میله های ریشکدار است. در واقع، بر اساس مطالعات تغییر شکل بلورهای کامل، ریز لیفچه ها به عنوان جزء اصلی ساختار لیف، لایه های نازک و نمونه های حجیم پلی اتیلن توسط پترلین توسعه یافته اند.

هر ریز لیفچه به تنهایی شامل بلوکهای بلوری و لایه های بی نظم شامل زنجیرهای تاخوردگی، زنجیرهای با انتهای آزاد و گروه های مولکولی است. مشاهده میکروسکوپی ساختار لیفچه ای در مورد پلی استرهای باز را چند نفر از پژوهشگران انجام داده اند [۲۶]. جدیدترین آنها مشاهدات پرز است [۵۲] که شکل شناسی الیاف PET را که در سرعت های زیاد تهیه شده اند نشان می دهد. قطر لیفچه ها در



شکل ۹- مدل ساختار سه فاز الیاف PET [۵۳].

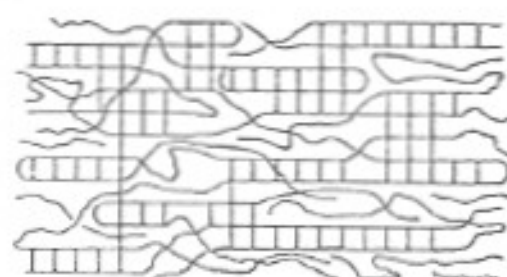
نظر نمی‌رسد.

اگرچه تولیدکنندگان به تجربه دریافته‌اند که با افزایش نسبت کشش در حین تولید، استحکام و ضریب کشسانی الیاف PET افزایش و ازدیاد طول تا پارگی کاهش می‌یابد، اما توجه علمی آن، با توجه به اینکه سالها از تولید این الیاف گذشته است، به صورت بیانی ناقص باقیمانده است.

از آنجا که ساختار بخش بلوری و بی‌نظم مستقل از عوامل گرمایی و مکانیکی نیست، امکان هرگونه محاسبه برای تعیین خواص لیف برحسب خواص اجزای آن بطور جداگانه محدود می‌شود. در این صورت، شاید راهی را که هرل و همکاران جهت مدلسازی روابطی در دست انجام دارند، ضروری به نظر برسد. اما، محدودیت‌های این‌گونه مدلها، نتیجه تلاش را محدود به قابلیت خود می‌کند.

چنانچه تصور شود که خواص یک لیف پلی استر به خواص اجزای سازنده آن (قسمت بلوری و غیربلوری) وابسته است، فوراً این پرسش پیش می‌آید که دو جزء چگونه در تعیین خواص شرکت دارند. چنانچه این دو جزء مکانیکی و به صورت سری در نظر گرفته شوند، ناچار تغییر شکل کل آنها در برابر بکتنه نیرو حاصل مستقیم هر دو تغییر شکل است. بر اساس فرضها و تعاریف اولیه، قسمت بلوری باید تا نقطه گسستگی کامل بدون تغییر باقی بماند. از این رو، فقط تغییر شکل قسمت غیربلوری باید مورد توجه خاص قرار گیرد. در نتیجه، مطالعات باید متوجه ساختار قسمت غیربلوری شود و عوامل ساختاری آن بررسی و شناخته شوند.

نظر وارد که در سال ۱۹۶۱ در پی تحقیقاتی در زمینه ارتباط بین ساختار مولکولی و خواص مکانیکی PET انتشار یافت چنین است: سرانجام، برای شناخت الیاف PET شناخت قسمت غیربلوری لازم است. بخش بلوری به خودی خود کمتر از جهتگیری مولکولی در بخش غیربلوری در تعیین رفتار پلیمر نقش دارد.



شکل ۸- مدل ساختاری لیف کشیده شده [۲۴].

به نظر پرورسک و همکاران [۵۳] برخی از فضاهای میان لیفچه‌ای با مولکولهای گره خورده و کشیده شده پر شده‌اند، که این عامل اصلی در کاهش طول لیف در محدوده دماهای پایتتر از دمای ذوب آنهاست. او همچنین عقیده دارد که در الیاف پلی پروپیلن و پلی اتیلن استحکام الیاف باید به استحکام ریزلیفچه‌ها نسبت داده شود، چون نواحی میان لیفچه‌ای نمی‌توانند به مقدار زیاد در استحکام الیاف سهم داشته باشند. در الیاف PET و نایلون موضوع متفاوت است. به نظر پرورسک در این الیاف زنجیرهای کشیده شده نواحی میان لیفچه‌ای فویترین جزء ساختاری‌اند و تاثیر مهمی بر استحکام لیف دارند. افزایش استحکام لیف در اثر کشش به افزایش کسر حجمی مولکولهای زنجیری کشیده شده در اثر جابه‌جایی ریزلیفچه‌ها نسبت داده می‌شود.

برطبق این مدل، نقش اصلی ریزلیفچه‌ها پایداری ابعاد در دماهای بالاتر است که در استحکام بخشیدن به لیف سهم دارند. باید توجه کرد که دمای ذوب ریزلیفچه‌ها بطور قابل توجهی بیشتر از دمای نرم شدن مناطق میان لیفچه‌ای کشیده شده است که نظم و تراکم حد واسطی بین نواحی بلوری و بی‌نظم ریزلیفچه‌ها دارد.

شکل ۹ مدل سه فاز از ارائه شده توسط پرورسک را برای الیاف پلی استر نشان می‌دهد. با توجه به این مدل اثر نسبت کشش بر ضریب جذب رنگ در اثر تغییر اندازه مناطق میان لیفچه‌ای برآورده شده است.

نتیجه گیری

ساختار فیزیکی الیاف PET در این مقاله به صورت اجمالی بررسی و ملاحظه شد که اطلاعات زیادی در زمینه تغییرات ساختاری و خواص فیزیکی آن وجود دارد که نتیجه کوشش بسیار پژوهشگران است. اطلاعات بدست آمده شاید تا حدودی گنجگاو علمی این پژوهشگران را ارضا کرده باشد، اما کاربرد بسیار محدود و تجربی (نه علمی) داشته است و هنوز از نظر علمی و از نظر فن آوری قانع کننده به

- ۱۵ - برهانی صدیقه، شکست در اثر آمینها و تنش در الیاف پلی استر، پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۷۴.
- 16 Samuels R. J.; *Structured Polymer Properties: The Identification, Interpretation and Application of Crystalline Polymer Structure*; John Wiley & Sons, 1974.
- 17 Cobbs H. and Burton R. L.; *J. Polym. Sci.*; **10**, 275, 1953.
- 18 Schmidt P. G.; *J. Polym. Sci.*; **A1**, 1271, 1963.
- 19-Boerio F. J.; *Applied Fiber Science*; Happey F. (Ed.), Academic, London, **1**, 1978.
- 20 Deblase F. J., McKeby M. L., Lewin M. and Bulkin B. J.; *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*; **23**, 109, 1985.
- 21 As the same of Ref 19, Jones D. W., 421.
- 22 Bodor G.; *Structural Investigation of Polymers*; Ellis Horwood, New York, 1991.
- 23 Statton W. O.; *Synthetic Fibers: Structure and Setting*; Hearle J. W. S. and Miles L. W. C. (Eds.), Watford, Marrow, 63, 1971.
- 24 As the same of Ref 19, Fatao J. G., 69-179.
- ۲۵ - داداشیان فاطمه، حقیقت کیش محمد، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال ششم، شماره ۳، صفحه ۱۸۴، آبان ۱۳۷۳.
- 26 Van Veld R. D., Morris G. and Billica H. R.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **12**, 2709, 1968.
- 27 Ward I. M.; *Text. Res. J.*; **31**, 7, 560, 1961.
- 28 Moseley JR. W. W.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **3**, 9, 266, 1960.
- 29 Yeh G. S. Y.; *Morphology of Amorphous Polymers*; CRC, **1**, 1, 173, 1972.
- 30 Daubeny R. P., Bunn C. W. and Brown C. J.; Proceedings to Royal Society, London, **A226**, 531, 1954.
- 31 Bhatt G. M., Bell J. P. and Knox J. R.; *J. Polym. Sci.*; **B14**, 373, 1976.
- 32 Hsieh Y. and Mo Z.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **33**, 1479, 1985.
- 33 Ward I. M.; *Rotational Isomerism in Polyethylene Terephthalate, Chemistry and Industry*; September 1, 905, 1956.
- 34 Hearle J. W. S. and Greer R.; *Text. Prog.*; **2**, 4, 1970.
- 35 As the same of Ref 13, 441.
- 36 Garton A., Carlsson D. J., Holmes L. L. and Wiles D. M.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **25**, 1505, 1980.
- 37 Ito E., Yamamoto K., Kobayashi Y. and Hatakeyama T;

ساموئلز در سال ۱۹۷۴ رابطه‌هایی را بین مشخصه‌های ساختاری و خواص بیان کرد (معادله‌های ۳ تا ۹) که معلوم می‌شود مشخصه ساختاری قسمت بی‌نظم فقط بوسیله عامل α_m بیان شده است. به نظر تو مکا تنها مشخصه α_m برای بیان چگونگی اثر ساختار غیربلوری بر خواص کافی نیست. در واقع، مولکولهای زنجیری می‌توانند تاخوردگیهای متعدد و متفاوتی داشته باشند و واکنشهای متفاوتی را در برابر نیرو نشان دهند، به شرط آنکه فقط دارای یک مقدار α_m باشند. اندازه بلورها و توزیع آنها در هیچ یک از مدل‌های مطرح شده و روشهای محاسباتی به صورت کمی به حساب نیامده‌اند، در حالی که انتظار می‌رود توزیع اندازه بلورها به خودی خود و به جهت اثری که بر نواحی غیربلوری دارند در عملکرد الیاف پلی استر در محیطهای مختلف و پس از عملیات متفاوت موثر باشند.

مراجع

- ۱- دبیری اصفهانی حسن، "پتروشیمی"، دفتر مرکزی جهاد دانشگاهی، چاپ اول، تهران، ۱۳۶۴.
- ۲- سید اصفهانی میرهادی، "تکمیل کالای نساجی"، جلد اول، چاپ اول، ۱۳۶۴.
- 3 Moncrieff R. W.; *Man-Made Fibers*; Heywood, London, 361, 1970.
- 4 McIntyr J. E.; *Fibre Chemistry*, Lewin M. (Ed.), Fibre Science and Technology Series, Marcel Dekker, 1985.
- 5 Mark H. F., Atlas S. M. and Cernia E.; *Man-Made Fibres Science and Technology*; Interscience, New York, 1967.
- 6 Fukuhara M.; *Text. Res. J.*; **63**, 7, 387, 1993.
- ۷- حقیقت کیش محمد، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال سوم، شماره ۴، صفحه ۲۹۲، بهمن ۱۳۶۹.
- 8 Mukhopadhyay S. K.; *Text. Prog.*; **18**, 4, 1984.
- 9 Hearle J. W. S.; *Understanding and Control of Fibre Structure, I-Natural Fibres*; Textile Horizons, 1994.
- 10 Ibid, *II-Melt-Span Fibres*.
- 11 Ibid, *III-High Performance Fibres*.
- 12 Morton W. E. and Hearle J. W. S.; *Physical Properties of Textile Fibres*; Textile Institute, London, 283, 1975.
- 13 *High-Speed Fiber Spinning: Science and Technology*; Ziabicki A. and Kawai H. (Eds.), John Wiley & Sons, 9, 1985.
- 14 Shealy and Katsen O. L.; *Text. Res. J.*; **45**, 2, 112, 1975.

- & Sons, London, 422, 1976.
- 46 Bosley D. E.; *J. Polym. Sci.*; **C20**, 77, 1967.
- 47 Miyagi A. and Wunderlich B.; *J. Polym. Sci.*; **B10**, 2073, 1972.
- 48 Overton J. R. and Hayes S. K.; *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*; **43**, 9, 1973.
- 49 Statton W. O.; *J. Appl. Phys.*; **41**, 11, 4290, 1970.
- 50 As the same of Ref 13, 363.
- 51 Peterline A.; *Text. Res. J.*; **42**, 20, 1972.
- 52 As the same of Ref 13, 333.
- 53 Prevorsek D. C. et al.; *Text. Res. J.*; **47**, 107, 1977.
- Polymer*; **19**, 39, 1978.
- 38 Tomka J. G.; *Textile Fibers, II-Polymer Properties*; Booth C. and Price C. (Eds.), Pergamon, Oxford, 1988.
- 39 Gary S. K.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **27**, 2857, 1982.
- 40 Dumbleton J. H.; *J. Polym. Sci.*; **A2**, 6, 795, 1968.
- 41 Fisher E. W. and Fakirov S.; *J. Mater. Sci.*; **11**, 1041, 1976.
- 42 As the same of Ref 13, 225.
- 43 Gupta V. B., Kumar S. and Sharma O. P.; *J. Polym. Sci.*; **A16**, 3311, 1978.
- 44 Gupta V. B., Kumar S.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **26**, 1865, 1981.
- 45 Ziabicki A.; *Fundamentals of Fiber Formation*; John Wiley-