

# ایجاد شکاف و ترک در فیلامنت‌های پلی استر در اثر ترکیب

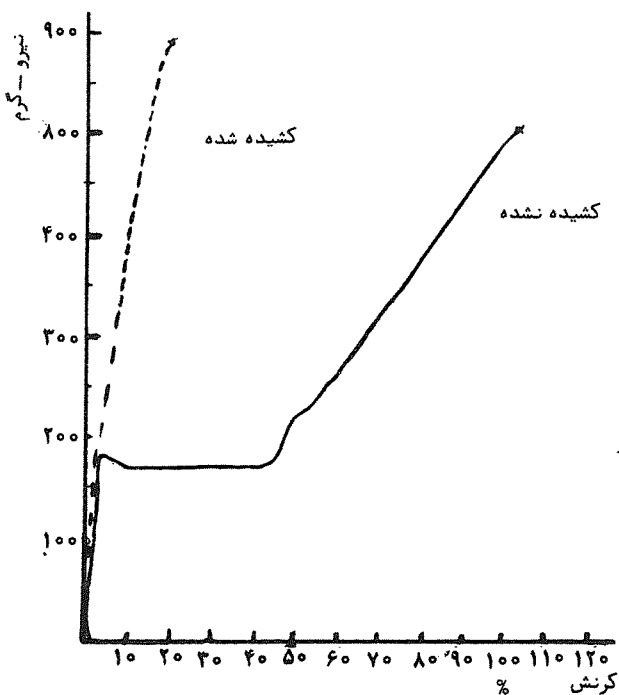
## پروپیل آمین و تنش‌های موضعی

دکتر محمد حقیقت کیش

استادیار دانشکده صنایع نساجی دانشگاه صنعتی امیر کبیر

چکیده

آزمایش‌های انجام شده روی نمونه‌هایی از فیلامنت‌های پلی استر Polyethylen Terphthalate که در آن‌ها در اثر تغییر شکل یافتن "گردن" یا "باریکه" NECK ایجاد شده است، نشان می‌دهند: تمرکز تنش در ناحیه تغییر فرم یافته "گردن" باعث تسریع واکنش شیمیایی شکستن ملکول زنجیره‌ای پلی مر می‌گردد. متبلور شدن یک عامل در به وجود آمدن شکاف روی سطح فیلامنت‌های پلی استر بی نظم، در اثر تنش واکنش شیمیایی است. در تبدیل ساختمان بی نظم به آرایش یافته و متبلور که هنگام کشیدن الیاف پلی استر کشیده نشده صورت می‌گیرد، تنش‌های داخلی ایجاد شکاف‌ها را تسریع می‌نماید.



مقدمه و نتیجه‌گیری از مقالات منتشر شده

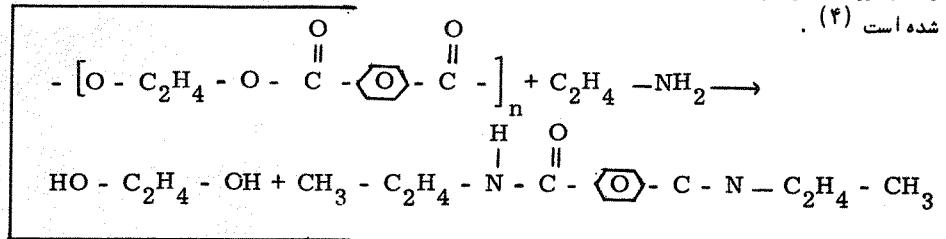
۱- رفتار فیلامنت‌های کشیده نشده و کشیده شده هنگام کشش: فیلامنت‌های پلی استر وقتی به روش ذوب ریسی (۱) تولید می‌گردند، عموماً "در اثر ویژگی ساختمان ملکولی و کم بودن سرعت تبلور (۲) دارای ساختمان بی نظم (۳) می‌باشند. این فیلامنت‌ها به خودی خود قابل مصرف در صنعت نساجی نمی‌باشند [۱]. هرگاه چنین فیلامنت‌هایی در درجه حرارت معمولی کشیده شوند در یک نقطه قطر فیلامنت‌ها کاهش یافته و "گردن" یا "باریکه" NECK به وجود می‌آید. منحنی نیرو-ازدیاد طول نسبی (کرنش) چنین فیلامنت‌های در مقایسه با فیلامنت‌هایی که کاملاً کشیده شده‌اند در شکل (۱) نشان داده شده است. به طوری که ملاحظه می‌شود، ابتدا نیرو تقریباً متناسب با ازدیاد طول نسبی افزایش می‌یابد سپس مقارن با به وجود آمدن گردن نیرو مقداری کاهش یافته و بعد از آن تا اتمام این تغییر فرم و از بین رفتن "گردن" یعنی نازک شدن کامل نمونه نیرو ثابت خواهد ماند. بالاخره با افزایش نیرو طول نمونه تا نقطه پارگی افزایش می‌یابد. واضح است که تغییر شکل پلاستیک که بعد از تغییر فرم در نمونه به وجود می‌آید قابل بازگشت نیست، یعنی با حذف نیرو طول نمونه تقلیل نخواهد یافت. منحنی نیرو-ازدیاد طول فیلامنت‌های کشیده شده فقط دارای یک نقطه تسلیم است که از تغییر شیب منحنی مشخص می‌گردد.

شکل ۱ - منحنی نیرو-ازدیاد طول نسبی (نیرو-کرنش) نمونه‌ای از الیاف پلی استر کشیده شده (آرایش یافته و بلوری) و کشیده نشده (بی نظم).

در مورد پلی مرهائی که پس از ذوب ریسی دارای ساختمان بلوری (۴) هستند (مانند نایلون ها) ، مکانیزم تغییر فرم و ایجاد گردن و تغییر ساختمان فیزیکی و مورفولوژی مورد بررسی بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است . حرارت ایجاد شده در گردن ( ناحیه باریک شده ) اندازه گیری شده و عوامل موثر در ایجاد و گسترش آن مشخص شده است . [ ۲ ]

در مورد پلی مرهائی که پس از ذوب ریسی دارای ساختمان بلوری نیستند ، اگر چه ساختمان فیزیکی فیلامنت ها قبل و بعد از ایجاد گردن مشخص است لیکن مراحل میانی این انتقال و استحاله از بی نظم به آرایش یافته و بلوری مشخص نیست و جای بررسی و مطالعه دارد .

۲- تأثیر برخی از ترکیبات آمینه بر پلی استر ( پلی اتیلن ترفتالیت PET ) واکنش بین برخی از امین های الیفاتیک از قبیل پروپیل و اتیل آمین بر استر ها و همچنین پلی استر از نقطه نظر ، محصول و سرعت واکنش مورد بررسی قرار گرفته است [ ۳ و ۴ ] . محصول چنین واکنش هائی امید های مربوطه و الیگومر های دی اسید می باشد . آبه صورت کاتالیزر عمل نموده و سرعت واکنش را به شدت افزایش می دهد . مثلاً " واکنش پروپیل آمین نرمال بر PET به صورت زیر نشان داده شده است (۴) .



این واکنش ها از دو جهت مورد توجه پژوهشگرانی که بر ساختمان فیزیکی پلی مر ها کار می کنند قرار گرفته است : اول تأثیر تبلور بر سرعت واکنش یا به زبان دیگر انتخابی بودن واکنش - دوم از نظر مورفولوژی باقی مانده نمونه پلی استر ، برخی از نتایج حاصل از پژوهش ها در زمینه اول که مورد توجه این مقاله است عبارتند از :

۱- در واکنش بین امین و پلی استر ابتدا جرم ملکولی پلی مر به سرعت تقلیل پیدا می کند . پیوند هائی که در اثر این واکنش گسسته می شوند جایی است که ملکول های زنجیره ای " تا " (۵) شده اند . [ ۵ ، ۶ ، ۷ ، ۸ ، ۹ ]

۲- الیف پلی استر بی نظم که اصولاً فاقد تبلور هستند پس از این که چندی از شروع واکنش با امین گذشت متبلور می گردند . [ ۵ ، ۶ ]

۳- سرعت واکنش بستگی به ساختمان نمونه مورد مطالعه دارد . سرعت واکنش در الیف کشیده شده و بلوری کم و در پلی استر بی نظم زیاد است . با پیشرفت واکنش این اختلاف کم می شود .

برخی دیگر از نتایج حاصل از این پژوهش ها در زمینه دوم که در فوق ذکر گردید یعنی مورفولوژی مواد باقی مانده که در این مقاله مورد

توجه می باشد به شرح زیر است :

در سال ۱۹۶۲ میلادی به دنبال مطالعات و یافته های دیگر در مورد شکل سطوح اجسام پلی مری پس از واکنش با برخی مواد شیمیائی ، مشاهده گردید که وقتی قطعات فیلم پلی استر PET تحت تأثیر پروپیل امین قرار می گیرند در سطوح فیلم ابتدا خطوطی یا ترکهای موازی و با فواصل مشخص در امتداد جهت کشش به وجود می آید [ ۱۰ ] . به نظر پژوهشگر مربوطه ایجاد این شکاف هادر اثر توزیع نا یکنواخت تنش است که تمرکز آن باعث تسریع واکنش در آن نواحی شده است . بالاخره بدنیاال این گزارش پژوهشگران دیگر فیلم و الیف پلی استر را تحت تأثیر امین های الیفاتیک مختلفی قرار دادند که نشان می دهد : " [ ۱۱ ، ۱۲ ] .

۱- ایجاد ترک در این اجسام در اثر تأثیر مواد شیمیائی - و تنش است . تنش وارده ممکن است هنگام آزمایش ، و یا در حین تولید و یا هنگام جامد شدن بر نمونه وارد شده باشد . انرژی وارد به نحوی در جسم ذخیره شده و هنگام واکنش موثر واقع می شود .

۲- نسبت کشش یعنی نسبت طول نمونه بعد از کشیدن به طول نمونه قبل از کشیدن بر تراکم و شدت ترک ها و شکاف ها موثر است .

۳- وجود یا عدم تبلور در نمونه بر تراکم ، شدت و سرعت ایجاد شکاف ها موثر است .

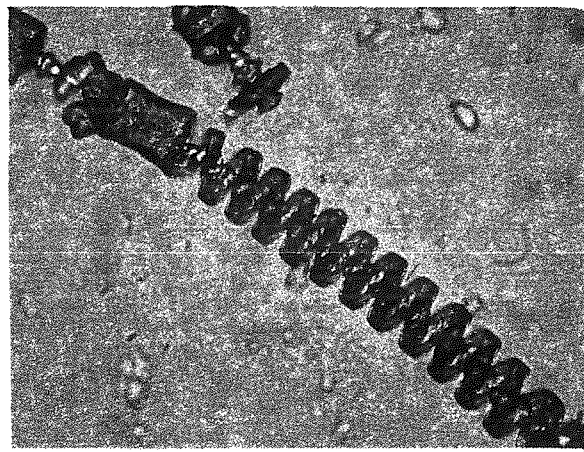
۴- نفوذ امین ها به داخل لیف به سرعت صورت نمی گیرد ، تدریجاً لایه های روئی الیف تجزیه و تبدیل به مجتمعی از الیگومر های حاصل از واکنش می شوند . پس از زدودن آب از این مجتمع ترکها ایجاد می گردند [ ۱۲ ] .

### تجربیات

قطعاتی از نخ های چند فیلامنتی پلی استر PET از منابع مختلف شامل کشیده نشده . نیمه آرایش یافته POY PARTIALLY ORENATED YARN و کشیده شده مورد آزمایش قرار گرفت . تقریباً " ۵/۵ گرم از نمونه هائی از انواع نخ های فوق در ظروف شیشه ای حجم کل ۳۵ ml قرار داده شده و ۳۰ ml پروپیل امین و آب ۵۰% حجمی بدان ها اضافه گردید . ظروف در حمام آب با درجه حرارت ۳۰+۲C قرار داده شد و برای مدت زمان مشخصی که در زیر خواهد آمد به آرامی تکان داده شد . پس از زمان مشخص به طریق صاف کردن فیلامنت ها از محلول جدا گردید .

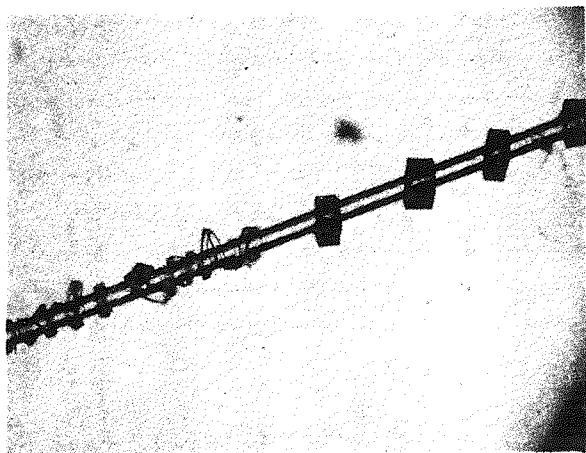
نمونه های حاصل و بعد از چند بار شستشو با آب مقطر در درجه حرارت معمولی خشک گردید و به وسیله میکروسکوپ نوری مشاهده و از آن عکس برداری شد. تعداد زیادی نمونه مورد مطالعه قرار گرفت تغییرات قطر و تغییرات وزن نمونه تعیین گردید که ذکر آن ها در این مقاله بی مورد به نظر می رسد.

شکل ۲ سطح لیف پلی استر نیمه آرایش یافته را نشان می دهد که به مدت ۳۶ ساعت در حمام قرار داشته است. به طوری که ملاحظه می شود یک شکاف مارپیچی روی لیفی که در ابتدا صاف و بدون هرگونه شکافی بوده است به وجود آمده. شکل شکاف های به وجود آمده بستگی به تنش هایی دارد که در جهت امتداد طول لیف و در جهت عمود بر طول لیف در هنگام ایجاد و انتشار شکاف موثر بوده است. وقتی تنش در جهت عمود بر محور لیف ناچیز باشد شکل شکاف از حالت مارپیچی خارج شده و به صورت حلقه در می آید. آزمایش های دیگر نشان دادند که قسمت وسط که محور مارپیچ را تشکیل می دهد از موادی است که تحت تأثیر امین مربوطه قرار نگرفته است.



شکل ۲ - فیلامنت نیمه آرایش یافته POY به مدت ۳۶ ساعت تحت تأثیر ۵۰٪ پروپیل امین و آب قرار گرفته است. شکاف ایجاد شده به صورت مارپیچی است (بزرگ نمائی تقریباً  $250 \times$ ).

شکل ۳ نمونه ای است که نظر فوق را تأیید می کند. فیلامنتی از الیاف کشیده نشده پس از تأثیر امین کشیده شده و از آن عکس برداری شده است. چنانچه امین مربوطه کاملاً به درون لیف نفوذ می نمود و بر آن تأثیر می کرد لیف قابلیت کش آمدن خود را از دست می داد. در اثر کشیدن و نازک شدن قسمت وسط و قسمتی که تحت تأثیر امین قرار گرفته از هم جدا شده و به صورت حلقه هایی روی فیلامنت پراکنده شده است.



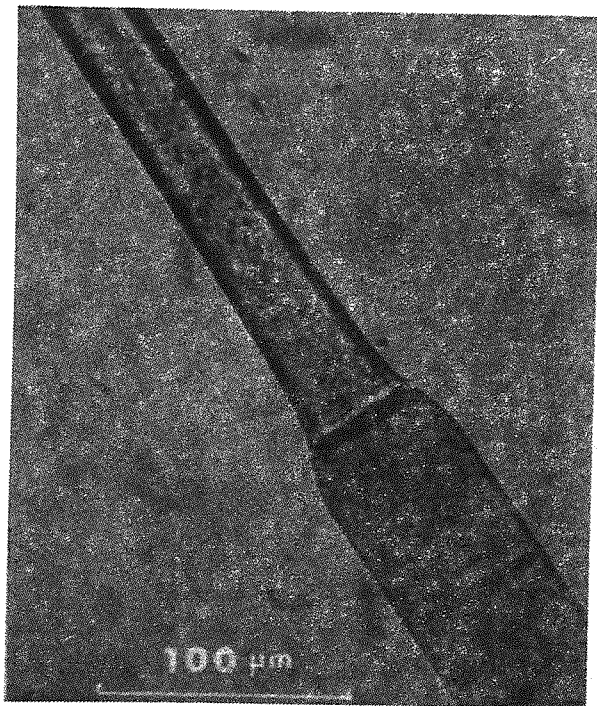
شکل ۳ - یک فیلامنت کشیده نشده به مدت ۱۰ ساعت تحت تأثیر محلول رقیق ۵۰٪ پروپیل امین قرار گرفته و سپس افزایش طولی به آن داده شده است. به طوری که ملاحظه می گردد قسمت هایی که با امین ترکیب شده از قسمتی که تحت تأثیر قرار نگرفته جدا شده و مانند حلقه روی مغزی قرار گرفته است. (بزرگ نمائی تقریباً  $100 \times$ ).

به منظور تعیین تأثیر پروپیل امین بر "گردن" در الیاف پلی استر جائی که انتظار می رود تنش های وارده باعث تغییر در ساختمان فیزیکی گردد نمونه هایی از فیلامنت های کشیده نشده ابتدا با دست به آهستگی و به اندازه  $1/5$  برابر افزایش طول داده شد. در موقع افزایش طول دادن رشته های کنار هم معمولاً همگی در یک نقطه تقلیل قطر می دهند یعنی در یک نقطه در همه آن ها "گردن" به وجود می آید. آن قسمت از فیلامنت ها که دارای "گردن" بودند از بقیه جدا گردیدند. (شکل ۴) محل گردن را در یک رشته نشان می دهد. سه قسمت در این فیلامنت به وضوح قابل تشخیص است: قسمت کشیده نشده به قطر  $34$  میکرومتر و ناحیه گردن که قطر فیلامنت به تدریج کاهش یافته است و طولی حدود  $35$  میکرومتر را داراست. در تمام سطح رشته نقاط سیاه، دانه های کدر کننده  $TiO_2$ ، نیز ملاحظه می شود که مورد توجه ما قرار نمی گیرد. به طوری که در این عکس ملاحظه می شود هیچ گونه شکاف یا ترکیبی در فیلامنت ملاحظه نمی شود.

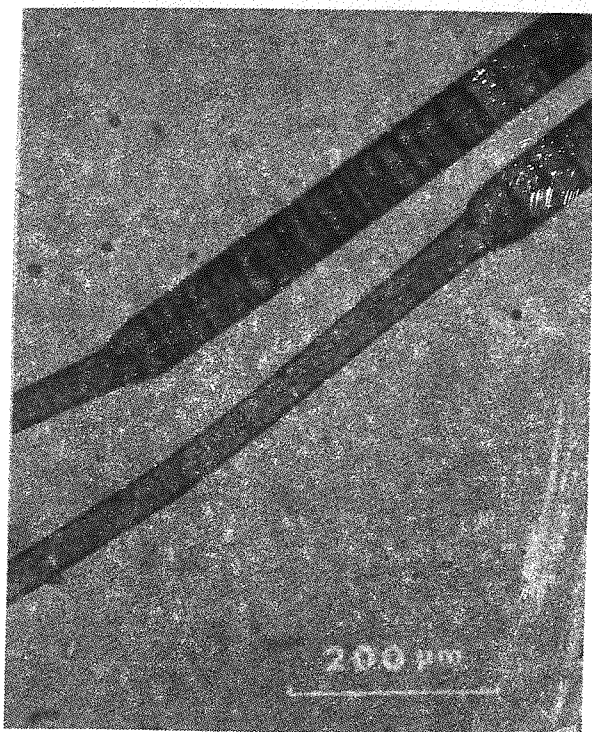
قطعاتی از فیلامنت ها که دارای گردن بودند مانند آنچه که در فوق شرح داده شده تحت تأثیر پروپیل امین نرمال قرار گرفت. (شکل ۵) یک فیلامنت را نشان می دهد که مدت  $5 \frac{1}{4}$  ساعت تحت تأثیر امین قرار داشته است. معمولاً بعد از گذشت چنین زمانی ( $5$  تا  $5 \frac{1}{4}$  ساعت) شکاف های عرضی روی گردن، محلی که فیلامنت به تدریج نازک شده است به وجود می آید. امین در این مدت تأثیری بر قسمت کشیده شده نداشته و فقط در قسمت کشیده نشده در

فواصل طولانی در جهت عمود بر محور لیف شکاف های عرضی ایجاد شده است .

( شکل ۶ ) نمونه ای از فیلامنت ها را نشان می دهد که به مدت  $\frac{1}{4}$  ساعت تحت تأثیر محلول پروپیل امین قرار گرفته است . به طوری که ملاحظه می گردد قسمت کشیده نشده فاقد هرگونه شکافی است در حالی که قسمت کشیده شده دارای شکاف های عرضی به فواصل تکرار شونده می باشد . در مقایسه با ( شکل ۲ ) ملاحظه می گردد که گسترش شکاف در این جا به صورت مارپیچی نیست بلکه جهت شکاف عمود بر محور فیلامنت می باشد .

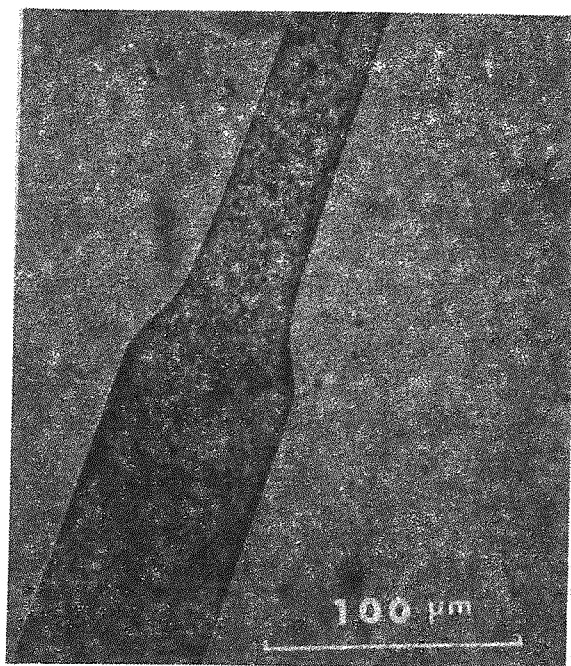


شکل ۴- گردن در یک فیلامنت پلی استر قبل از واکنش با آمین . به طوری که ملاحظه می شود هیچ گونه ، ترک یا خط عرضی در آن مشاهده نمی گردد .

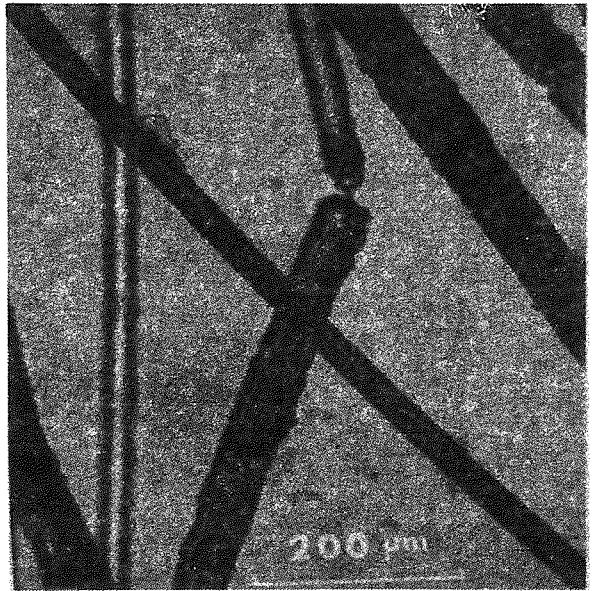


شکل ۶- مانند شکل ۵ ولی پس از  $\frac{1}{4}$  ساعت : به طوری که ملاحظه می شود شکاف های عرضی در ناحیه کشیده نشده زیاد شده و با قاعده می باشند .

( شکل ۷ ) نمونه ای دیگر از الیاف کشیده نشده را نشان می دهد که مدت  $\frac{1}{4}$  ساعت تحت تأثیر پروپیل امین نرمال قرار داشته است . در این جا شکاف های روی گردن زیاد و عمیق شده به نحوی که قسمت کشیده شده و کشیده نشده کاملاً " از هم جدا شده است . سطح فیلامنت ها به طور کامل به صورت بی قاعده مضرس و مخدوش درآمده است و قسمت کشیده شده هم تحت تأثیر آمین دارای شکاف های سطحی شده است .



شکل ۵- یک فیلامنت کشیده شده مانند شکل ۴ ، به مدت  $\frac{1}{4}$  ساعت تحت تأثیر محلول رقیق پروپیل امین قرار گرفته است . به طوری که ملاحظه می شود فقط در ناحیه گردن شکاف عرضی به وجود آمده است شکاف های دیگر چندان زیاد نیستند .



شکل ۲- مانند شکل ۵ و ۶ ولی پس از  $\frac{1}{4}$  ۲۳ ساعت . به طوری که ملاحظه می شود به علت عمیق شدن شکاف در گردن قسمت کشیده شده و کشیده نشده فیلامنت کاملاً "از هم جدا شده اند .

#### بحث و نتیجه گیری

سه عامل اساسی در ایجاد شکاف و ترک روی الیاف پلی استر موثر است عبارتند از :

۱- البقاء تبلور در پلی استر بی نظم در اثر امین ها .

پاروتی

۲- اختلاف در ساختمان فیزیکی الیاف و انتخابی بودن واکنش .  
 ۳- شکاف بر داشتن در اثر تأثیر تنش و واکنش شیمیایی .  
 تنش ممکن است در حین عملیات تولیدی ذخیره شده باشد و یا در پایان واکنش شیمیایی با امین بر نمونه وارد گردد . وقتی امین با لایه های روئی فیلامنت ها ترکیب می شود الیگومر هائی با وزن ملکولی کم به صورت لایه ای زوی فیلامنت ها تجمع نموده که در اثر خارج شدن ملکول های بسیار کوچکتر متخلخل است این فضای خالی به وسیله محلول پرو متورم نگاه داشته می شود .

گردن دارای ساختمان در حال تغییر و تکامل است یعنی زنجیره های ملکولی اتفاقی پیچ خورده در آن که دارای فاصله دو انتهای کمترین می باشند در اثر تنش وارده باز شده و به صورت کشیده شده و آرایش یافته و گاه بلوری در می آیند . ملکول های این قسمت بیشتر از دیگران از تنش وارده متأثر شده و تأثیر امین را چند برابر نموده است .  
 موضوع تأثیر پروپیل امین بر پلی استر و اصولاً " کلیه مواد شیمیایی که در اثر تأثیر آن ها بر سطوح الیاف شکاف به وجود می آید بسیار جالب و مهم است . باید کلیه مواد شیمیایی و الیاف که واکنش و تنش در به وجود آوردن شکاف روی آن ها موثر است یکجا مورد توجه قرار گیرند تا قاعده کلی و قوانین مربوط به آن ها که خود مبحثی بسیار مهم در شیمی - مکانیک Mechano Chemistry است ، مشخص شود .

1. melt spinning
2. rate of crystallization
3. amorphous structure
4. crystalline structure
5. fold

1- Ludewig, H. «Polyester Fibers Chemistry and Technology». John wiley and Sons Ltd. New York, N. Y 1971.  
 2- Ziabicki, A. «Fundamentals of Fibr Formation» John Vily and sons 1976. P 389-442.  
 3- Arnett E. Miller J.G. and Day, A.R. «Effect of structure on Reactivity III. Aminolysis of Esters with Primary Amines» J. of American Chemical Soc. 72: 5635-5637 1950.  
 4- Zahn, H. and Pfeifer, H. «Aminolysis of PET» Polymer 4: 429-432, 1965.  
 5- Farow, G. Ravens, D.A.S. and Ward, I.M. «the Degredatian of PET by Methylamine-A Study by IR and x- ray» polymer 3:17-35, 1962.  
 6- Kurita, T. «The Aminolysis of PET and its Relatian to Fine Structure» kobunshi Kagaki 26:SII-521, 1969.

منابع  
 7- Koenig, J. L and Hannon, M.J. «IR Stadies of Chain Folding in Polymers. PET» J. of Macromol. Sci. phys. BI (1): 119-145.  
 8- Overton, J.R. and Haynes, S.K., «Determination of Crystalline fold period in PET» J. of polymer sci Symposium No. 43, p 9-17, 1973.  
 9- Duong D.T. and Bell, J.P. «Characterization of Selective Degraded PET» J. of polymr Sc. Phys. B: 765-774, 1975.  
 10- Baker, W.P. «Etching of PET» J. of polymer Sc. 57: 993-1007, 1962.  
 11- Sweet, G.E. and Bel S.P «Chemical Degradation and stress cracking of PET fibers» unpublished paper, 1976.  
 12- M. Haghghat Kish «Structural study of PET by Etching» unpublished raport. 1976.