

# پلیمرهای بلور مایع

Liquid Crystal Polymers

تألیف: دکتر فرامرز افشار طارمی  
مهندس مهدی وفانیان



## مقدمه

نظر متداول این است که ماده از لحاظ ترمودینامیکی می‌تواند تنها در یکی از ۳ حالت جامد، مایع و یا گاز یافت شود. اما هنگامی که تعریف جامعی از جامد (یا بطور دقیقتر بلور) و مایع (یا به طور دقیقتر مایع ایزوتروپ) را در نظر داشته باشیم، خواهیم دید که از نظر تئوری حالات دیگری نیز بین این دو حالت می‌توان یافت. اشاره می‌شود که از نظر عملی نیز به وجود چنین فازهایی از مدتها پیش پی برده بودند و اولین مشاهده توسط یک گیاه‌شناس اتریشی بنام راینیتزر (*Reinizer*) صورت گرفت. او دریافت که بلورهای گلستریل بنزوات به هنگام ذوب شدن به جای آنکه مذابی شفاف ایجاد کنند یک مذاب کدر تولید می‌کنند که در گستره دمایی  $23^{\circ}\text{C}$  پایدار است. بعدها لیمان (*Lemann*) نشان داد که مذاب کدر فаз جدیدی است که بین حالات بلور و مایع واقع می‌شود. به همین دلیل آنرا بلور مایع (*liquid crystal*) نامید. اما در نیمه اول قرن بیستم فریدل (*Friedel*)

واژه‌های کلیدی:

نظم، جهتگیری، بلور مایع، پلیمر بلور مایع.

در این مقاله ضمن اشاره بر توسعه تاریخی و تعاریف اساسی پلیمرهای بلور مایع، دسته‌بندیها و ساختارهای اصلی این پلیمرها و همچنین رودهایی سنتز آنها مورد بحث قرار می‌گیرد. معیارهای تشکیل یک فاز بلوری مایع از جمله مواردی است که در این مقاله روی آن تأکید شده است. رودهایی مختلف کاهش نقطه ذوب و افزایش نظم در انواع پلیمرهای بلور مایع و نیز اثر میدانهای مغناطیسی و سطوح بسیاردار نیز بررسی می‌شوند. در انتهای مقاله بحث مختصری درباره کاربردهای ویژه این پلیمرها ارائه می‌گردد.

## Key Words:

Order, Orientation, Liquid crystal, Liquid crystal polymer

جهت اجتناب از ابهامات و بحث‌هایی که نتیجه به کارگیری اصطلاحهای بلور مایع یا مایعات بلوری بود از اصطلاح مسزومورف (*mesomorph*) استفاده کرد. مزو (*meso*) به معنی میان و مورف (*morph*) به معنی شکل است. در حال امروزه از اصطلاحهای بلور مایع، مزومورف، مزوفاز و به ندرت پارا کریستال استفاده می‌شود [1].

قبل از پرداختن به بحث اصلی، یعنی پلیمرهای بلور مایع (*liquid crystal polymer*) ابتدا تعاریف دقیقی از بلور و مایع ارائه می‌دهیم آن گاه روشهای نظری دست‌یابی به مزوفازها را بررسی می‌کنیم. در بلورها، اجزاء سازنده (مولکولها، گروهی از مولکولها یا در مورد پلیمرها بخشی از یک مولکول) به طور منظم کنار هم واقع می‌شوند به طوری که مراکز ثقل آنها روی یک شبکه تناوبی سه‌بعدی مستقر می‌گردد. در مایعات ایزوتروپ هیچ گونه نظم و شبکه تناوبی بین اجزای سازنده نمی‌توان مشاهده کرد. این دو حالت حدی ماده، آشکارا خواص متفاوتی از خود نشان می‌دهند، مثلاً مایعات به سهولت جاری می‌شوند در حالی که بلورها الگوی پراش اشعه ایکس واضح و روشنی نشان می‌دهند که نمایانگر نظم سه‌بعدی آنهاست. با توجه به موارد فوق، مزوفازها را می‌توان به دو طریق ایجاد کرد.

— ایجاد نظم مکانی در یک یا دو بعد، به جای سه بعد. نمونه‌ای از این موارد مایعات با نظم دو بعدی هستند که به آنها صابون مانند (*smectic*) می‌گویند.

— وارد کردن یک درجه آزادی دیگر جدای از موقعیت مراکز ثقل اجزای سازنده، مثلاً برای مولکولهای غیر کروی بهترین انتخاب جهتگیری (*orientation*) مولکول است چنین حالتی می‌تواند در یک بلور، یک مایع ایزوتروپ و یا حتی در ساختارهای با نظم دو بعدی رخ دهد. الف: بسیاری از بلورها بر اثر عوامل خارجی نظیر گرما انتقالی را نشان می‌دهند که طی آنها، یک حالت بسیار منظم به حالتی تبدیل می‌شود که در آن هر مولکول بین چندین حالت که از نظر جهتگیری معادلند واقع می‌گردد. در این حالت فاز در دمای بالاتر از نظر مکانی منظم اما از نظر جهتگیری نامنظم است. به این حالت از ماده بلور پلاستیک یا پلاستیک مزوفاز اطلاق می‌شود. مثالهایی از چنین انتقالات چرخشی را می‌توان در هیدروژن جامد، هالیدهای آلومینیوم و برخی از انواع مولکولهای آلی مشاهده کرد.

ب — در برخی از مایعات آلی ایزوتروپ با کاهش دما فازی را می‌توان مشاهده کرد که در آن مولکولها در یک جهت معین واقع می‌شوند. این مایعات غیر ایزوتروپ را نخ مانند (*nematic*) می‌گویند. نخ مانندها از نظر مکانی نامنظم اما از نظر جهتگیری منظم‌اند. آنها در دماهای بالا، به یک مایع معمولی (ایزوتروپ) تبدیل می‌شوند.

هنگامی که صحبت از بلور مایع می‌شود منظور نخ مانندها و صابون مانندها و اسمکتیکها هستند. حالت اخیر وقتی پدید می‌آید که اجزای سازنده به شدت کشیده (غیر کروی) باشند. در مورد بلور پلاستیک ها که

در مولکولهای تقریباً کروی دیده می‌شوند بحثی نخواهیم کرد و تنها به بلور مایعها و به ویژه بلور مایعهای پلیمری خواهیم پرداخت [2]

بلور مایعها ممکن است به دو طبقه بسیار وسیع تقسیم شوند. اساس تقسیم‌بندی، چگونگی از بین رفتن نظم یا ایجاد آن می‌باشد.

بلور مایعهای لیوتروپیک (*lyotropic*) که در صورت وجود یک حلال پدید می‌آیند. در این حالت با یک مخلوط چند جزئی سروکار داریم. اغلب هیچ یک از اجزای سازنده بلور مایع لیوتروپیک، به‌طور انفرادی مزومورف نمی‌باشند. این مواد در دماهایی که به‌حد کافی بالا باشند بمحلولهای ایزوتروپ تبدیل می‌گردند.

— بلور مایعهای ترموتروپیک (*thermotropic*)، که عامل از بین رفتن نظم در این حالت انرژی گرمایی است. آنها در اثر ذوب شدن برخی از بلورها ایجاد می‌شوند که توانایی ایجاد بلور مایعها را دارند. در این بحث بیشتر با این نوع بلور مایعها سروکار خواهیم داشت، چرا که از نظر مهندسی پلیمرها بیشتر در حالت مذاب اهمیت دارند در ضمن به‌مورد محلول نیز اشاره خواهد شد [3].

با وجود آنکه بلور مایعهای با وزن مولکولی کم از مدتها پیش شناخته شده بودند ولی تنها در دو دهه اخیر است که پلیمرهای بلور مایع به‌عنوان دسته جدیدی از مواد پلیمری از هر دو جنبه صنعتی و آکادمیک توسعه یافته و مورد توجه قرار گرفته‌اند، هر چند که نمی‌توان خصوصیات یک بلور یا یک مایع واقعی را در پلیمرهای بلور مایع مشاهده کرد. اما خصوصیات مشابه با یک بلور و یک مایع به‌طور هم‌زمان در آنها دیده می‌شوند. برای مثال، خواص نایزوتروپ در سیالات پلیمری بلور مایع همچون جامدات منظم است، اما مولکولهای آنها نظیر مایعات آزادانه حرکت می‌کنند. بر اساس تئوری فلوری در مورد محلولهای غلیظ پلیمری که در سال ۱۹۵۶ انتشار یافت، پلیمرهایی که رفتار بلور مایع از خود بروز می‌دهند، نوعاً شامل مولکولهای میله‌ای سخت و نسبتاً کشیده می‌باشند، همچنین بر اساس این تئوری هنگامی یک مزوفاز تشکیل می‌شود که غلظت پلیمر در یک محلول ویژه به‌حد معینی برسد.

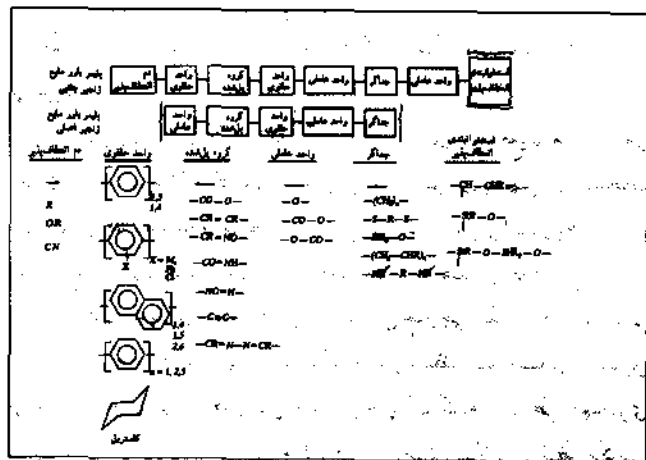
پس از کارهای فلوری، افرادی از دوپون (*Dupont*)، ایستمن کداک (*Eastman Kodak*) و سلانیز (*Celanese*) تحولی تاریخی در صنعت پلاستیک برجای گذاشتند. پژوهشگران دو پون به‌طور کیفی تئوری فلوری را به اثبات رساندند و کشف کردند که برخی از پلی‌آمیدهای آروماتیک در محلولهایی از آلکیل آمید و آلکیل اوره، محلولهای نایزوتروپ ایجاد می‌کنند. امروزه الیاف کولار (*Kevlar-PPTA*)/(*p-phenylene terephthalamide*) با مدول فوق‌العاده زیاد که طی واکنش *p* — فنیلین دی آمین و ترفتالوئیل کلرید در حلالی مناسب و در دمای پایین سنتز می‌شود، توسعه یافته و تجاری گشته است. کُرداک تولید اولین کوپلی استر ترموتروپیک آروماتیک — آلیفاتیک را که طی واکنش *P* — استوکسی بنزوئیک اسید (*ABA*) و پلی (اتیل ترفتالات — *PET*) به‌دست می‌آید، گزارش کرد. پژوهشگران سلانیز انواع پلی استرهای ترموتروپیک کاملاً

آروماتیک را با استفاده از مونومرهای نفتالن دو استخلافی ۶،۲ تولید کردند. یکی از محصولات آنها با استفاده از هیدروکسی بنزوئیک اسید (HBA) و ۶-هیدروکسی-۲-نفتویک اسید (HNA) تهیه شد و به خوبی مورد مطالعه قرار گرفت. الیاف کولار از خواص مکانیکی بسیار جالب توجهی برخوردارند و بسته به شرایط فرایند، مدول کششی آنها در حدود ۶۲ تا ۱۱۷ GPa است در حالی که برای الیاف معمولی نایلون و PET این مقدار در حدود ۶/۲ تا ۱۲/۴ GPa است. و به طور مشا به کسولی استرهای بلور مایع ترموتروپیک سنتز شده توسط کداک (با نام تجاری X7G) و سلاز (با نام تجاری وکتر (Vectra)) از استحکام کششی بسیار بالایی برخوردارند که در جهت جریان پلیمر مذاب و یا جهت ماشین اندازه گیری شده است. ضریب انبساط حرارتی این پلیمرها به میزان قابل توجهی از پلیمرهای ایزوتروپ معمولی پائینتر است. به این ترتیب میزان چروکیدگی (shrinkage) قطعات قالبگیری شده، پس از قالبگیری بسیار اندک و قابل اغماض است. به علاوه به دلیل ویسکوزیته پائین و نقطه تغییر شکل حرارتی (heat distortion point) بالا چرخه قالبگیری در آنها بسیار سریعتر از پلیمرهای معمولی است. این خواص مفید به دلیل حضور قطعه‌های (segments) نسبتاً سخت و خطی در ستون فقرات (backbone) زنجیر این دو ماده است. این واحدهای مزوزونیک (mesogenic) اساساً نایزوتروپ هستند و حتی در حالت سکون نیز به سهولت جهتگیری می‌کنند و همچنین ثابت شده است که حالت بلور مایع دارند.

### دسته بندی پلیمرهای بلور مایع ترموتروپیک

به طور کلی، دو نوع پلیمر ترموتروپیک وجود دارد که عبارت‌اند از پلیمرهای بلور مایع زنجیر اصلی و پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی و در پلیمرهای بلور مایع اصلی، این گروه‌های مزوزونیک هستند که استخوان بندی زنجیر را تشکیل می‌دهند، در حالی که در پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی، واحدهای مزوزونیک متصل به ستون فقرات پلیمر بوده و در زنجیر جانبی واقع‌اند. ساختار آنها در شکل ۱- نشان داده شده است. گاهی حضور جداگر (spacer) بین گروه‌های مزوزونیک در پلیمرهای بلور مایع زنجیر اصلی یا بین ستون فقرات و واحدهای مزوزونیک در پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی، جهت تشکیل یک فاز بلور مایع ضروری است. در بیشتر حالات، واحدهای مزوزونیک ظاهری بیضی شکل دارند، اما انواع مسطح و دیسکی نیز در بلور مایع‌ها مشاهده شده است.\* ساختار شیمیایی واحدهای مزوزونیک در پلیمرهای بلور مایع معمولاً حاوی حداقل دو واحد حلقوی استخلاف شده خطی است که ممکن است توسط یک گروه پیل شده مرکزی سخت و کوتاه به یکدیگر متصل شده یا نشده باشند. در شکل ۱- ساختار آنها به اختصار نمایش داده شده است. جداگر ممکن است تلفیقی از یک واحد عاملی (functional unit) مانند یک استر یا یک اتر با

پلی اتیلن، پلی اتیلن گلیکول، یا هر ترکیب دیگری باشد. خصوصیت پیوند چندگانه در گروه اتصال مرکزی و جداگر بسیار اهمیت دارد چرا که سختی (rigidity) و خطی بودن (linearity) پلیمر را موجب می‌شود. در گروه استری پیوند دو گانه موجود نیست. اما به علت وجود گروه آریل یا فنیل غنی از الکترون، الکترونها پیوندی آنها به طور جزئی به سمت گروه کربوکسیل جابه‌جا می‌شوند. به همین دلیل واحد اتصال استری خصوصیت پیوند دو گانه را به خود می‌گیرد. بنا بر این برخلاف آنچه در ابتدا پیش بینی می‌شود این اتصال از ساختاری سخت برخوردار است. به طور مشابه یک ویژگی مهم گروه آمید، مسطح بودن آن است، به عبارت دیگر کربن، اکسیژن و نیتروژن در یک صفحه واقع می‌شوند که علت آن رزونانس گروه آمید است. دیده شده است که زاویه بین گروه‌های p فنیل متوالی در پلی استرها و پلی آمیدهای p- فنیل تنها ۷ تا ۱۰ درجه است. با محاسبه انرژیهای پیچشی (torsional energies) معلوم گردیده است، که این انرژیها هنگامی به حداکثر مقدار خود می‌رسند که گروه آمید یا استر با فنیل در یک صفحه قرار می‌گیرند. علت این امر دافعه فضایی هیدروژن ارتو است. ستون فقرات پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی را معمولاً یک گروه آلکیل انعطاف پذیر یا یک ترکیب آلی سیلیسیم دار تشکیل می‌دهد.



شکل ۱- ساختار کلی پلیمرهای بلور مایع زنجیر اصلی و جانبی [4]

تجربیات اخیر نشان می‌دهند که برخی از پلیمرهای بلور مایع ساختار عمومی پیش گفته را ندارند. برای مثال دیده شده است که پلی فسفا زنها و پلی مستیل سیلوکسانهای حلقوی - خطی (cycloliner) polymethyl siloxane خصوصیات پلیمرهای بلور مایع زنجیر اصلی را از خود نشان می‌دهند. تعدادی پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی تولید شده‌اند که در آنها واحدهای اکتادسیل اتیلن (واحدهای پارافینی) به عنوان گروه‌های مزوزونیک عمل می‌کنند.

### ساختارهای اصلی

برای پلیمرهای بلور مایع سه ساختار اصلی مشخص شده است که

\* دیسکی و بیضی هم سطح هستند.

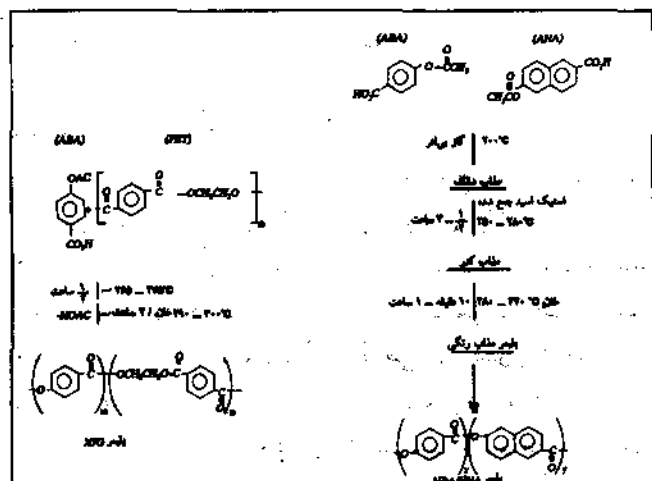
بس دشوار است. برای مثال، پلی (P-هیدروکسی بنزوئیک اسید) جامد بسته به شرایط پلیمر شدن ساختارهای میکروفیبریل (*microfibril*) و لوحه مانند (*slab-like*) نشان می‌دهد. با وجود این به علت تخریب حرارتی در دماهای بالا، فاز کاملاً مذاب آنها هنوز به دست نیامده است.

### سنتز پلیمرهای بلور مایع

اکثر پلیمرهای بلور مایع لیوتروپیک، نظیر الیاف کولار، اجزای سازنده آمید دارند. در حالی که پلیمرهای ترموتروپیک در زنجیر مولکولی خود غالباً شامل واحدهای استری می‌باشند. در این قسمت بیشتر بر روی سیستمهای پلی استر فرایندپذیر به طریق مذاب تکیه می‌شود.

### سنتز پلیمرهای بلور مایع زنجیر اصلی

در صنعت اکثر پلی استرهای بلور مایع آروماتیک زنجیر اصلی را با واکنش تراکمی غالباً استری شدن تبادلی (*transesterification*) پلیمر می‌کنند. معادلات واکنش برای دو کوپلی استر ترموتروپیک در شکل - ۳ نشان داده شده است.

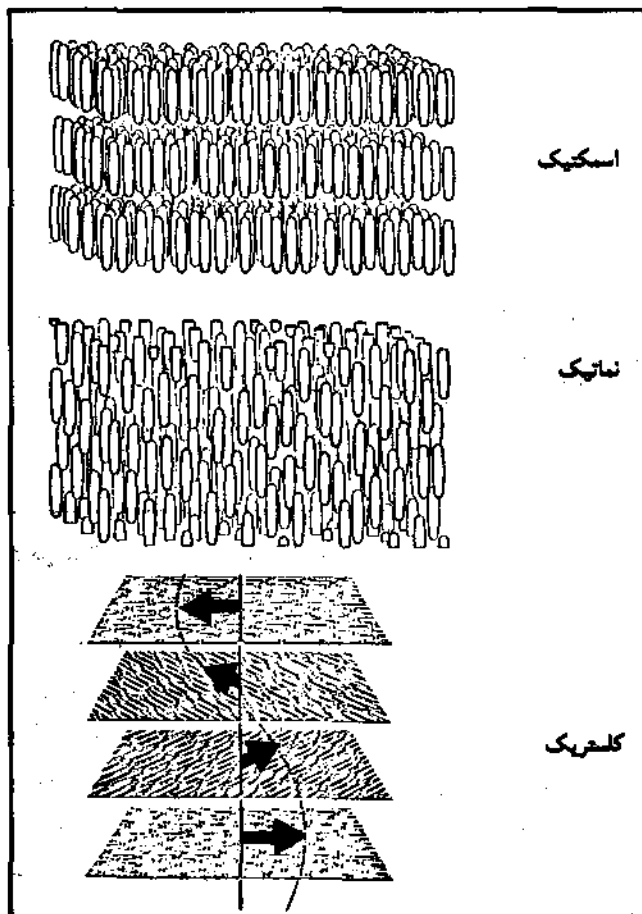


شکل - ۳. حالات واکنش برای پلیمرهای HBA/HNA و X7G [4].

برای افزایش بازده پلیمر شدن، معمولاً مونومرها را قبل از پلیمر شدن توسط استیک انیدرید و در حضور کاتالیزوری مناسب استیل‌دار می‌کنند. استری شدن تبادلی را فنیل استرهای دی اسیدها با آریل دیولها، یا با آریل دیولهای استیل‌دار شده در دماهای نسبتاً بالا شروع می‌کنند. غالباً سدیم یا تناسیم استات بی‌آب به عنوان کاتالیزور به راکتور اضافه می‌شود. با وجود این ممکن است پلیمر شدن بدون حضور کاتالیزور نیز صورت گیرد. کاتالیزورها، رنگ و پایداری حرارتی محصول نهایی را تحت تأثیر قرار می‌دهند، اما نقش آنها هنوز به طور کامل روشن نشده است.

برای اجتناب از اکسایش، پلیمر شدن در اتمسفر نیتروژن انجام می‌گیرد. مرحله انتهایی واکنش تراکمی، یک فرایند کنترل شده توسط نفوذ است، به همین دلیل، تمبیه یک همزن از فولاد ضد زنگ جهت بهبود

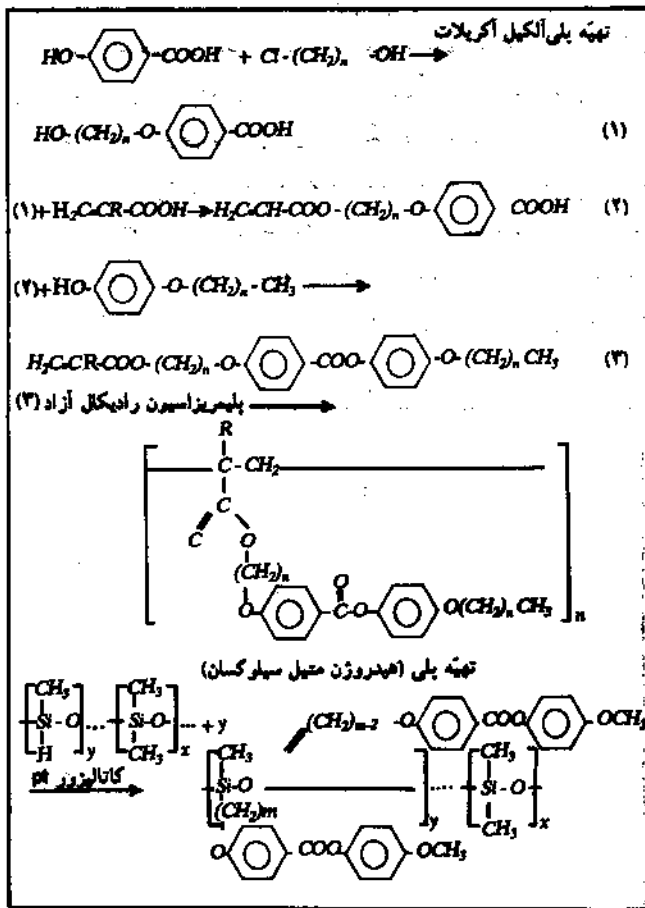
عبارت‌اند از صابون مانند، نخ مانند و پیچ‌دار (*cholestric*) در شکل - ۲ ویژگیهای آنها تصویر شده است. در ساختار صابون مانند، واحدهای مزوزنیک به موازات هم در لایه‌هایی در دو بعد آرایش یافته‌اند. بسته به چگونگی آرایش در هر لایه و زاویه جهتگیری واحدهای مزوزنیک، حداقل نه یاده نوع از این ساختارها شناخته شده‌اند. در ساختار نخ مانند مولکولها با بطور دقیق‌تر واحدهای مزوزنیک بسموازات یکدیگر صف‌بندی می‌کنند. ساختار پیچ‌دار شکل ویژه‌ای از ساختار نخ مانند است. مولکولها در هر لایه نسبت به لایه مجاورش با زاویه معینی چرخیده یا پیچیده است.



شکل - ۲. سه ساختار بلور مایع اصلی [4]

در نتیجه ساختار کلی مارپیچی (*helical*) است.

مشابه با پلیمرهای معمولی، در پلیمرهای بلور مایع نیز انتقالات فازی رخ می‌دهد. بلورهای پلیمری ممکن است در حالت مذاب تشکیل ساختارهای نخ مانند یا صابون مانند را بدهند، اما ممکن است با بالا رفتن دما کاملاً به فاز نخ مانند تبدیل شوند. اگر دما خیلی بالا رود یک مذاب ایزوتروپ تشکیل می‌شود. با وجود این، از آنجا که پلیمرهای بلور مایع در دمای بالا تجزیه می‌شوند، ممکن است قبل از انتقال فازی، تجزیه رخ دهد. در نتیجه گاهی تعیین ساختار بالقوه پلیمرهای بلور مایع به طور کامل امری



شکل - ۴: دو روش سنتز متداول برای پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی [4]

موضوع جالب این است که مونومرهای پلیمرهای بلور مایع زنجیر اصلی یا جانبی داشتن حالت بلور مایع ضرورتی ندارد. اما این مونومرها بالقوه باید خصوصیتی چون نایزوتروپی و سخت بودن را در بر داشته باشند. به عبارت دیگر، مونومرهای بلور مایع ضامن تشکیل پلیمرهای بلور مایع نخواهند بود. در حال حاضر گزارشها این طور نشان می‌دهند که اغلب پلیمرهای بلور مایع زنجیر اصلی از مونومرهای غیر میاندیس جانبی از مونومرهای میاندیس به دست می‌آیند. به علاوه داده‌های تجربی اثبات کرده‌اند که مونومرهای نخ مانند ممکن است پلیمرهایی صابون مانند ایجاد کنند. پلیمر شدن پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی تحت میدانهای الکتریکی و مغناطیسی نیز صورت گرفته است. این میدانها سرعت پلیمر شدن و خواص محصول نهایی را تغییر می‌دهند. مشاهده شده است که سرعت پلیمر شدن با افزایش قدرت میدان مغناطیسی افزایش می‌یابد. دلیل این امر کم شدن سرعت مرحله پایان زنجیر ذکر شده است. با استفاده از این روش، محصولات جانبی گوناگونی که در آنها واحدهای مزوزنیک به خوبی جهتگیری کرده‌اند از پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی تهیه شده است. پلیمرهای بلور مایع تهیه شده از پلیمر شدن مذاب نخ مانندها و

اختلاط و شتاب بخشیدن به خروج محصولات جانبی واکنش، نظیر استیک اسید، مطلوب به نظر می‌رسد. عموماً دمای واکنش ۵۰ تا ۸۰°C بیشتر از نقطه ذوب مونومری است که بالاترین نقطه ذوب را دارد. وقتی که پیش پلیمری (prepolymer) با ویسکوزیته مذاب کم به دست می‌آید، مذاب کدر می‌شود چرا که آفت‌ها خیزها (fluctuations) در جهتگیری نواحی مزوزنیک، در دامنه طول موج نور مرئی واقع است. با اعمال خلأ در راکتور استیک اسید بیشتری از مذاب خارج می‌شود و وزن مولکولی پلیمر افزایش می‌یابد. در حال حاضر، مطالعاتی نظام‌دار برای این پلیمر شدن و سینتیک آن گزارش نشده است.

استفاده از پلیمر شدن حالت جامد (solid state polymerization) در فشار کم یا در محیط نیتروژن، جهت دستیابی به وزنهای مولکولی بالاتر مطلوب به نظر می‌رسد. تغییر چند مرحله‌ای نمودار دما افزایش وزن مولکولی را تسهیل می‌کند، اما دمای نهایی حدود ۱۰ تا ۳۰°C پایینتر از نقطه ذوب پیش پلیمر اولیه است. در این مورد از P- تولوئن سولفونیک اسید به عنوان کاتالیزور نیز استفاده شده است. در ضمن مشخص گردیده است که خلوص مونومر و شرایط واکنش نقش بسیار مهمی در خواص کلی و ظاهری محصول نهایی ایفا می‌کنند.

#### سنتز پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی

اغلب دو روش برای سنتز پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی به کار گرفته می‌شود. شکل - ۴ دو مثال از چنین سنتزهایی را نشان می‌دهد. در مثال اول تهیه مونومر قبل از پلیمر شدن نیز بیان گردیده است. در مرحله سوم مونومر فعالی به دست می‌آید که قادر است پلیمر شود. این مونومر یک گروه مزوزنیک دارد که توسط جداگر طی پلیمر شدن به زنجیر اصلی متصل خواهد بود. گروه وینیل موجود در این مونومر می‌تواند در واکنش افزایشی شرکت کند. مثال دوم عبارت از پلیمر شدن مونومرهای مزوزنیک استخلاف شده وینیلی با پلی (هیدروژن متیل سیلوکسان) است که یک اتم هیدروژن فعال دارد. در عمل روش اول شامل یک واکنش رادیکالی یا یونی با استفاده از مونومرهای وینیلی و یک آغازگر در یک محلول و خالص سازی محصول از طریق رسوبگیری مجدد است. بنابراین دمای واکنش به طور نسبی پایینتر از دمای واکنش پلیمرهای بلور مایع زنجیر اصلی است، به طوری که پلیمر شدن در زیر ۰°C نیز گزارش شده است. آغازگرهای واکنش ممکن است بوتیل لیتیم، ۲،۲-آز و دی ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) و یا پروکسیدها باشند. مشابه با سنتز پلیمرهای بلور مایع زنجیر اصلی، تهیه مونومر و خالص سازی آن پیش از پلیمر شدن بسیار مشکل و پیچیده است. راکتور باید با یک گازی اثر پاکسازی گردد تا از اکسایش و تخریب جلوگیری شود. پلی سیلوکسانها نیز همچون مونومرهای وینیلی در حلالها پلیمر شده، و مجدداً رسوبگیری می‌شوند و خشک می‌گردند. کاتالیزورهای مصرفی در واکنش عبارت‌اند از پلاتین و هگزا کلرو پلاتینیک اسید.

ایزوتروپها که مدت طولانی تحت شرایط پروراندن نهایی حرارتی (annealing) قرار گرفته‌اند، مشخصات پراش اشعه ایکس مشابهی را نشان داده‌اند. دلیل این امر پیروی سینتیک تبلور انتقالات ساختاری بلور مایعها از معادله (avrami) است [4]. این معادله به شکل زیر است:

$$a = 1 - \exp(-Kt^m)$$

در معادله فوق  $a$  عبارت از کسری از ماده است که در زمان  $t$  از حالتی به حالت دیگر انتقال یافته است.  $n$  نشان‌دهنده نوع رشد ساختار می‌باشد که ممکن است مقادیر ۱، ۲، ۳، ۴ را اختیار کند و سرانجام  $K$  ثابت سرعت فرایند است [5]. به این ترتیب، ساختار پلیمر بلور مایع بعد از یک سری عملیات حرارتی طولانی به تعادل نزدیک می‌شود. یک تفکر جدید، مستقر کردن ساختار بلور مایع توسط پلیمر شدن بسا اتصالات عرضی (crosslinking polymerization) است. متأسفانه پلیمرهای حاصل شکننده و انحلال‌ناپذیرند و از نظر عملی مناسب نمی‌باشند.

### معیارهای تشکیل یک پلیمر بلور مایع

تا کنون، هیچ‌گونه نتیجه‌گیری قطعی درباره معیارهای تشکیل یک پلیمر بلور مایع ارائه نشده است. با وجود این پس از بررسی پلیمرهای بلور مایع موجود، این نتیجه به دست آمده است که یک پلیمر بلور مایع حداقل باید خصوصیات معمول زیر را دارا باشد:

— نسبت طول (یا قطر) به عرض (یا ضخامت) مولکول آن بزرگ باشد.

— قطبش‌پذیری (polarizability) آن در جهت محور زنجیر سخت در مقایسه با جهت عرضی بزرگتر می‌باشد.

— واحدهای سخت موجود در ساختار باید بتوانند به خوبی به موازات یکدیگر قرار گیرند.

برای آنکه موارد پیش گفته برقرار باشند، یک پلیمر بلور مایع احتمالاً باید دارای یک ساختار مولکولی سخت مانند ساختاری باشد که از تلفیق گروههای  $P$  - آریلن متوالی باشد به وجود می‌آید. در این ساختار هر گروه  $P$  - آریلن تقریباً یک مولکول مسطح است (یعنی: نسبت طول به ضخامت در آن بزرگ است) و نیز شامل ابر الکترونی به شدت قطبی شده در طول زنجیر اصلی است. از آنجا که حلقه آریل متقارن است و در جهت محور اصلی سخت می‌باشد کُل مولکولها به خوبی در درون یک شبکه بلوری جای می‌گیرند. بنابراین جای تعجب نیست که ایزومرهای پارا در مقایسه با ایزومرهای ارتو و متا نقطه ذوب بالاتر و انحلال‌پذیری کمتری دارند. یک پلیمر بلور مایع از نوع  $P$  - آریلن می‌تواند در صورت اتصال زنجیر به گروه  $P$  - آریلن از نوع دیگر، جداگرهای سخت با پیوند دو گانه یا واحدهای اتصال استری یا آمیدی حالت توازی مولکولی خود را بسهولت حفظ کند. با تمام این اوصاف پلیمری پر شده با گروههای  $P$  - آریلن لزوماً یک پلیمر بلور مایع نیست و آرایش الکترونی و شیمی فضائی در درون زنجیر پلیمر نیز مهم می‌باشد.

معیارهای توازی اشاره بر این دارند که جداگر باید دارای طولی مناسب باشد. در یک پلیمر بلور مایع زنجیر جانبی جداگر از اثر ستون فقرات زنجیر اصلی انعطاف‌پذیر بر روی واحد مزوزنیک می‌کاهد در حالی که یک پلیمر بلور مایع زنجیر اصلی انعطاف‌پذیری و درهم رفتگی زنجیرها را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

توصیف ریاضی معیارهای فوق بنا استفاده از پارامترهای زیر امکان‌پذیر است که به ترتیب مورد بحث قرار می‌گیرند:

— توان مارک‌هاوینک (Mark-Howink)

تسلیقی از طول استقامت،  $a$  (persistence length)، طول هیدرودینامیکی زنجیر،  $L$ ، متوسط مجذور فاصله انتها تا انتها،  $\langle h^2 \rangle$ ، قطعه ترمودینامیکی،  $A$  و شعاع ژیراسیون (giration)  $\langle R^2 \rangle$ .

— قطر هیدرودینامیکی زنجیر یا نسبت محوری (axial ratio) دامنه مزوزنیک.

معادله مارک‌هاوینک که بیانگر رابطه ویسکوزیته ذاتی در سرعت برشی صفر،  $\eta$ ، با وزن مولکولی  $M$  است به صورت زیر می‌باشد.

$$\eta = KM^a \quad (1)$$

ثابت  $a$ ، توان مارک‌هاوینک نامیده می‌شود، و از نظر تئوری بین ۰/۵ برای پلیمرهای انعطاف‌پذیر تا ۱/۸ برای پلیمرهای با زنجیر سخت تغییر می‌کند. مثلاً مقادیری مربوط به الیاف کولار و پلی (۴/۱ - بنز آمید) (PBA) در سولفوریک اسید که سیستمهای لیوتروپیک محسوب می‌شوند به ترتیب ۱/۰۹ و ۱/۷ است در حالی که در سیستمهای ترموتروپیک برای پلی استرهای بلور مایع زنجیر اصلی شامل طولهای مختلف از جداگرهای انعطاف‌پذیر، مقادیر ۰/۷۶ و ۰/۷۳ گزارش شده است. مقدار  $a$  برای کوپلی استرهای HBA/HNA با وزنه‌های مولکولی بین ۵۰۰۰ تا ۵۰۰۰۰ در محلول پنتا فلئوئور و فنل / هگزافلئوئور و ایزوپروپائل ۰/۹۸ گزارش گردیده است. برای یک پلی آزومتین آروماتیک ترموتروپیک مقدار  $a$  در حدود ۱/۲ به دست آمده است.

طول استقامت  $a$ ، به صورت تصویر زنجیری با طول نامحدود در جهت اولین پیوند تعریف می‌شود. اگر  $B$  طول پیوند و  $\theta$  زاویه والانس باشد و چرخش حول پیوند شیمیائی آزادانه صورت گیرد مقدار  $a$  برابر است با:

$$a = \beta / (1 + \cos\theta) \quad (2)$$

با نزدیک شدن  $\theta$  به  $180^\circ$  مقدار  $a$  به شدت افزایش می‌یابد. بنابراین مقدار  $a$  برای پلیمرهای بلور مایع می‌تواند به عنوان اندازه‌ای از کشیدگی زنجیر در نظر گرفته شود. در مدل زنجیر کرم مانند (wormlike)، زنجیر دارای تعداد قطعه‌های (یا پیوندهای) نامحدود با طول صفر و زاویه والانس نزدیک به  $180^\circ$  است. برای این مدل رابطه بین  $a$ ،  $A$ ،  $\langle h^2 \rangle$ ،  $\langle R^2 \rangle$  و  $L$  به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\langle h^2 \rangle = A \cdot L = 2 \int_0^L (1 - 1/x + \exp(-x)/x) dx \quad (3)$$

$$\langle R^2 \rangle = 3 \int_0^L (1 - 3/x + (6/x^2)(1 - 1/x + \exp(-x)/x)) dx \quad (4)$$

که در روابط فوق  $x$  و  $L$  به ترتیب عبارتند از:

$$x = L/d \quad (5)$$

$$L = n \cdot \beta \quad (6)$$

$n$  تعداد اتصالات موجود در زنجیر است و وابسته به وزن مولکولی پلیمر و درجه پلیمر شدن می باشد. طول واحد تکراری  $\beta$  توسط روش پراش اشعه ایکس بدست می آید. به این ترتیب با استفاده از معادله (۶) طول هیدرودینامیکی زنجیر محاسبه می شود. شعاع ژیراسیون (یا متوسط مجذور شعاع ژیراسیون) که عبارت از همان دوم توزیع جرم حول مرکز جرم است را می توان توسط روشهای مختلفی تعیین کرد. یکی از روشهای عمومی، روش پراکندگی نور (*lightscattering*) است که در آن شعاع ژیراسیون را می توان بر حسب درجه پلیمر شدن یا وزن مولکولی رسم کرد. با منطبق ساختن این داده ها با معادله (۴) توسط مقادیر مختلف  $d$ ، مقدار طول استقامت بدست خواهد آمد. هنگامی که  $x$  به سمت صفر میل می کند  $\langle h^2 \rangle < h^2 \rangle$  برابر با  $L^2$  می شود (یعنی فاصله انتها تا انتها برابر طول هیدرودینامیکی زنجیر می گردد) و به این معنی است که زنجیر کاملاً کشیده شده است. از طرف دیگر، مقدار طول هیدرودینامیکی در مورد زنجیرهای انعطاف پذیر بسیار بزرگتر از طول استقامت است. بنابراین با استفاده از پارامترهای فوق می توان به طور کمی سختی زنجیر را اندازه گیری کرد. با دانستن  $L$  و  $\langle h^2 \rangle$  می توان نسبت محوری قطعه سخت را از رابطه زیر بدست آورد.

$$X = \langle h^2 \rangle / L \cdot d = \langle h^2 \rangle / n \beta d \quad (7)$$

در رابطه فوق  $d$  قطر هیدرودینامیکی زنجیر است و به ترتیب زیر بدست می آید.

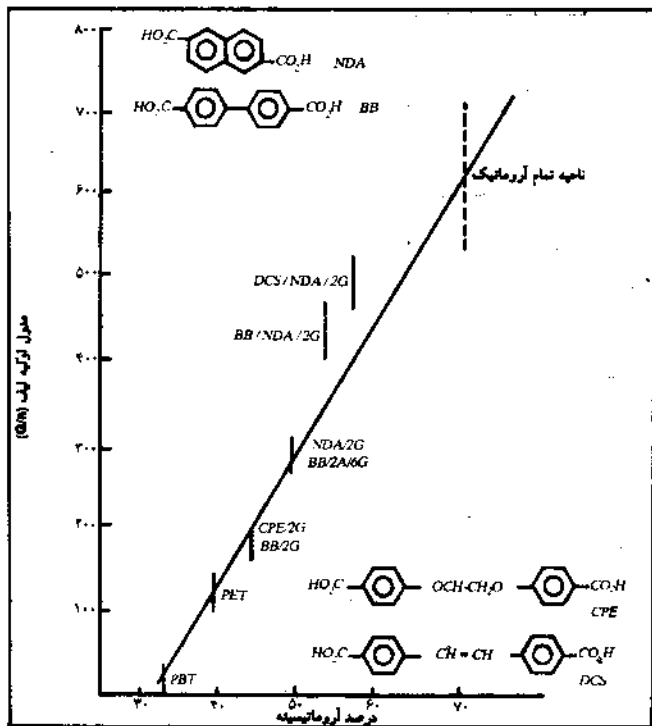
$$d = Mn / q \cdot Na \cdot B$$

در این رابطه  $Mn$  وزن مولکولی واحد تکراری،  $q$  جرم مخصوص پلیمر،  $Na$  عدد آووگادرو و  $B$  طول واحد تکراری است.

برای یک سری از کوپلی استرهای بلور مایع زنجیر اصلی (HBA) (*HNA*) مقدار طول استقامت با استفاده از روش اشعه ایکس، حدود  $63 \text{ \AA}$  تا  $91 \text{ \AA}$  تعیین شده است. در ضمن معلوم گردیده است که طول استقامت با افزایش میزان HBA بزرگتر می شود. مقدار طول استقامت برای پلی آزومتینهای بلور مایع (*me-PNPM*) حدود  $150 \pm 25 \text{ \AA}$  و شعاع ژیراسیون آن حدود  $430$  تا  $1825 \text{ \AA}$  بدست آمده است. طول ترمودینامیکی قطعه و قطر هیدرودینامیکی یک پلی استر ترموتروپیک آلکیلن - آروماتیک به ترتیب  $50 \pm 1 \text{ \AA}$  و  $3 \pm 1 \text{ \AA}$  محاسبه شده است. مقدار  $d$  در موارد فوق حدود  $2$  تا  $3$  برابر  $d$  برای پلیمرهای با زنجیر انعطاف پذیر است. همچنین برای یک کوپلی استر آروماتیک نخ مانند با وزن مولکولی  $220/1000$  شعاع ژیراسیون  $170 \text{ \AA}$  محاسبه گردیده است. در مورد پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی مقدار شعاع ژیراسیون پلیمرهای نخ مانند به ظاهر بین  $50$  تا  $70 \text{ \AA}$  است. پارامترهای مزبور برای اکثر پلیمرهای لیوتروپیک نظیر پلی (۴،۱ - بنزآمید) و کولار توسط افراد

مختلف تعیین شده است. روشهای نظری برای پیش بینی طول استقامت در پلی آمیدها و پلی استرها با استفاده از اصل مانهای پیشینی مورد مطالعه قرار گرفته است و معلوم شده است که طول استقامت به شدت توسط زاویه بین محورهای فنیلن متوالی (که در واقع، وابسته به زاویه پیوندی بین CO یا O است) کنترل می گردد. طبق محاسبات انجام شده، طول استقامت برای پلی (۱، ۴ - بنزآمید) برابر  $410 \text{ \AA}$  و برای کولار برابر  $435 \text{ \AA}$  است. همانطور که دیده می شود،  $d$  برای پلی استرهای بلور مایع، بزرگتر از پلی آمیدهای بلور مایع است. به نظر می رسد که این مقادیر نظری با برخی از داده های تجربی سازگار باشند اما از برخی از داده های دیگر بزرگترند. به طور کلی پلیمرهای لیوتروپیک از  $d$  بزرگتری نسبت به ترموتروپیکها برخوردارند.

جهت شناسایی و تعیین پلیمرهای بلور مایع از یک شاخص تجربی به نام درجه آروماتیسیته پلیمر نیز استفاده می شود. نسبت تعداد اتمهای هیبرید شده  $sp^2$  به کل اتمهای موجود در یک واحد تکراری را درجه آروماتیسیته گویند. در شکل ۵ اثر آروماتیسیته لیاف پلی استر آروماتیک - آلیفاتیک روی مدول کششی این لیاف نشان داده شده است.



شکل - ۵: اثر آروماتیسیته پلی استر بر روی مدول کششی لیاف (۴).

#### اثر اجزای سازنده

باینکه پلیمرهای بلور مایع زنجیر اصلی به شدت سخت و میله ای اند، خواص جالب توجهی نشان می دهند، ولی بالا بدون نقطه ذوب آنها مشکلاتی را برای مهندسین پلاستیک به همراه دارد.

برای مثال، نقطه ذوب زیادار (Xydar) که از پلیمر شدن ترفنالیک اسید (TA)، HBA و P-P- بی فنل به دست می آید، C ۲۲۳ است. به همین دلیل در قالب ریزی تزریقی باید گرم کنه‌های سرمایی با دماهای بالا را بر روی سیلندر اکسترودر نصب کرد. در ضمن قالب باید بین ۲۴۰ تا C ۲۸۰ جهت راندن رزین گرم شود. همین محدودیت می‌تواند دیگر خصوصیات منحصر به فرد این بلور مایع را تحت تأثیر قرار دهد. از طرف دیگر کاهش اثر ستون فقرات زنجیر یک پلیمر بلور مایع زنجیر جانبی بر روی واحدهای مزوزنیک جهت ایجاد نظم در بلور مایع و بهبود خواص گرمایی آن، یک امر اساسی محسوب می‌شود تاکنون روشهای مختلفی جهت کاهش نقطه ذوب پلیمرهای بلور مایع زنجیر اصلی و بهبود نظم بلور مایع در پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی ارائه و انتشار یافته است. چهار روش اساسی که در این زمینه وجود دارند عبارت‌اند از:

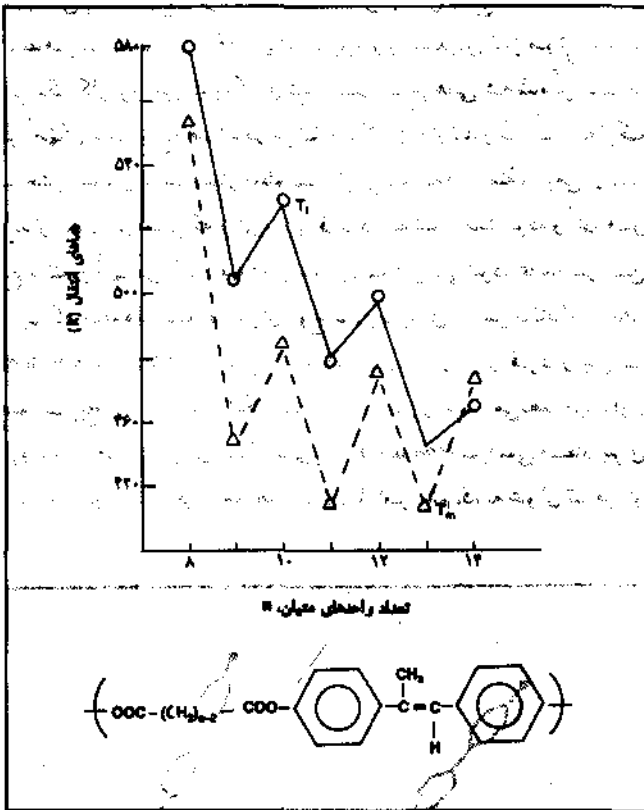
- وارد کردن اتصالات انعطاف پذیر (جداگرها)
- حضور مونومرهای با حلقه استخلاف شده.
- حضور مونومرهای غیر خطی (kinks)
- استفاده از مونومرهای میل لنگی (crank shaft)

اثر جداگرها بر روی خواص پلیمرهای بلور مایع

اگر در ساختار یک پلیمر بلور مایع جداگرهای انعطاف پذیر موجود باشد چه پیش می‌آید؟ به‌طور کلی، یکی از سه مورد زیر مشاهده و گزارش شده است:

۱ - کاهش دماهای انتقال پلیمر ۲ - ایجاد پدیده زیگزگی زوج و فرد برای دماهای انتقال و آنترابی ایزوتروپ شدن (isotropization entropy) ۳ - تغییر ساختار تراکمی مولکولها که بر خواص مکانیکی اثر می‌گذارد. در شکل ۶، تغییرات نقطه ذوب ( $T_m$ ) و دماهای ایزوتروپ شدن ( $T_i$ ) نسبت به تعداد واحدهای متیلن در یک پلیمر بلور مایع زنجیر اصلی نشان داده شده است. افزایش طول جداگر باعث کاهش  $T_i$  به شکل زیگزگی می‌شود. در اکثر مواقع پلیمری که شامل تعداد واحدهای متیلن زوج است از  $T_i$  و  $d$  (تغییر آنترابی) بالاتری نسبت به پلیمر با تعداد واحدهای متیلن خود برخوردار است. ولی این امر قطعی نیست و نتایج مستضادی نیز گزارش شده است. اختلاف دما بین  $T_i$  و  $T_m$  ( $DT = T_i - T_m$ ) اشاره بر پایداری میاندیس گفتنی است که پدیده زوج و فرد از مدتها قبل برای مواد گرمانرم معمولی و بلور مایعهای با وزن مولکولی کم نیز مشاهده شده بود. در مورد تغییر ساختار تراکمی گزارش شده است که خواص مکانیکی (مثلاً استحکام کششی) پسلی استرهای ۴ و ۴ - (آلکیلن دیسوکسی) دی‌بنزوتیک اسید قالبگیری نشده به طریق تزریقی با افزایش گروههای متیلن آفت می‌کند.

پلیمرهای بلور مایع زنجیر اصلی با تعداد گروههای متیلن زوج، صابون مانند می‌باشند در حالی که تعداد گروههای فرد منجر به ساختاری نخ مانند می‌شود. در یک مورد دیگر مشخص گردیده است که پلیمرهای



شکل ۶ - رابطه نقطه ذوب ( $T_m$ ) و دمای ایزوتروپ شدن ( $T_i$ ) با تعداد واحدهای متیلن [4].

بلور مایع زنجیر اصلی با نه یا ده واحد متیلن در حالت مذاب فاز صابون مانند دارند، در حالی که سریهای با تعداد واحد متیلن کمتر در حالت مذاب فقط فاز نخ مانند نشان می‌دهند. همچنین مشاهده شده است که افزایش طول گروههای متیل، ساختار پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی را از نخ مانند به صابون مانند تبدیل می‌کند. در ضمن معلوم شده است که برای از بین رفتن تأثیر ستون فقرات اصلی روی واحدهای مزوزنیک، طول ۱۲ تا ۱۵ Å یک مقدار بحرانی است [4]. طی کارهای تحقیقاتی متعددی که بر روی پلیمرهای شانه مانند بلور مایع (یا به عبارت دیگر پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی) صورت گرفته است، ۳ حالت متمایز برای طول جداگر تشخیص داده شده است.

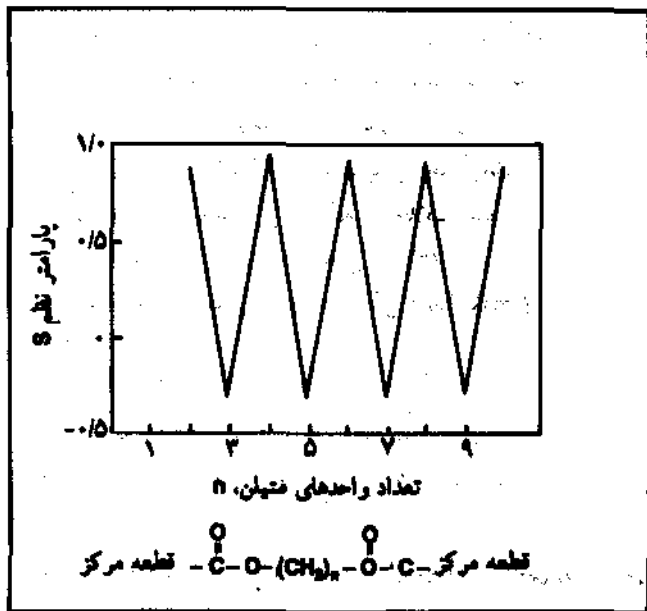
- اگر طول جداگر بسیار کوتاه باشد ( $n \leq 3$ ) انعطاف پذیری زنجیر جانبی به شدت محدود می‌شود و یک پلیمر بی‌شکل معمولی به دست می‌آید.

- اگر طول جداگر بسیار بلند باشد ( $n > 10$ ) احتمالاً گروه جانبی متبلور می‌شود و ماده ممکن است بلور مایع نباشد.

- اگر طول جداگر متوسط باشد ( $6 < n < 8$ )، گروههای مزوزنیک آزادی کافی را دارند و فاز بلوری مایع مشاهده می‌شود [6]



تعداد واحدهای متیلن نیز محاسبه شده است. پارامتر نظم نمایانگر میزان جهتگیری گروههای مزوزنیک در یک جهت خاص است که درباره آن بحث خواهد شد. همانطور که شکل ۸ - نشان می‌دهد مقدار S با تغییر تعداد واحدهای متیلن به‌طور تناوبی بالا و پایین می‌رود و به نظر می‌رسد که میانندیس در سری زوج پایدارتری داشته و از ساختار جهت یافته‌تری نسبت به سری فرد برخوردار باشد. محاسبات نشان داده است که زاویه بین دو هسته مرکزی سخت متوالی برای سری زوج در گستره ۰ تا ۳۰° (۳۰ تا ۴۰ درصد) و ۸۵ تا ۱۳۰° (۶۰ تا ۷۰ درصد) توزیع شده‌اند.

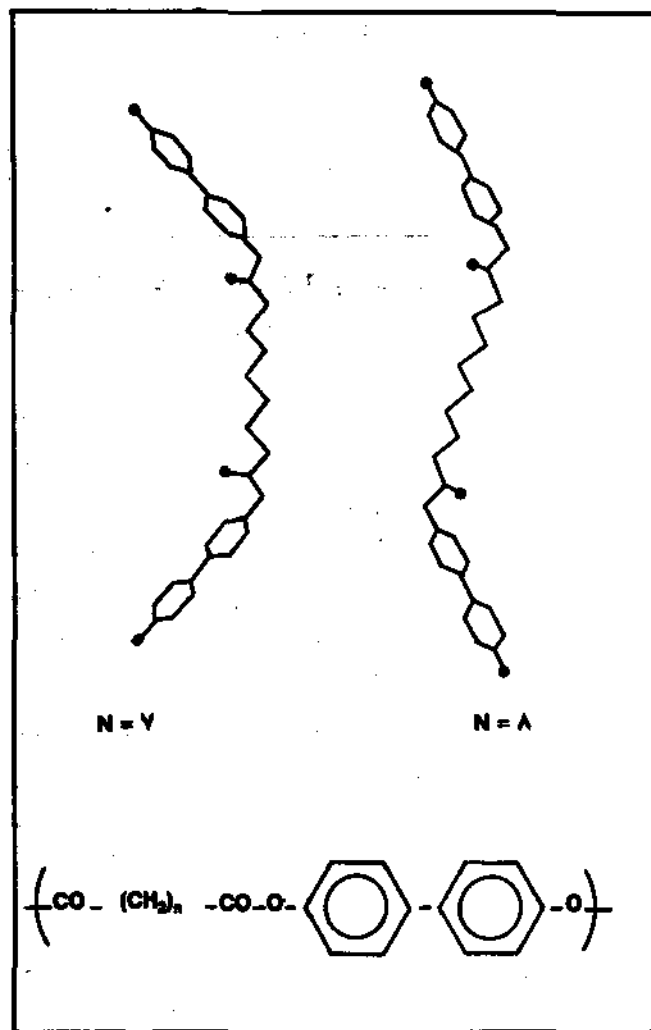


شکل ۸ - تغییرات پارامتر نظم S با تعداد واحدهای متیلن [۴]

در حالی که برای سری فرد این مقادیر حدود ۵۰ تا ۹۰° (۸۰ درصد) و ۱۶۰ تا ۱۸۰° (۲۰ درصد) می‌باشند. بنابراین نتیجه‌گیری شده است که تناوب زوج و فرد در مورد تغییر آنژیومری و تغییر آنتالپی در انتقال حالت نخ مانند به حالت ایزوتروپ ناشی از اختلاف درجه جهتگیری در فاز مزوزنیک است.

در مورد پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی، نقش اصلی جداگر انعطاف‌پذیر، کاستن ممانعت فضایی زنجیر اصلی روی هسته‌های مزوزنیک است. تشکیل ساختارهای نخ مانند یا صابون مانند بستگی به طول و انعطاف‌پذیری جداگر دارد. عقیده بر این است که فاز صابون مانند به این دلیل تشکیل می‌شود که ستون فقرات اصلی در یک صفحه محدود است و بنابراین واحدهای مزوزنیک جانبی در صفحه‌ای کم و بیش عمود بر صفحه شامل ستون فقرات ماکرومولکول، تراکم می‌یابند. برخلاف این مورد، در حالت نخ مانند ستون فقرات در صفحه مشخصی محدود نمی‌شود و بنابراین گروههای سخت جانبی به‌طور تصادفی توزیع می‌شوند اما به موازات یکدیگر (یا تقریباً موازی یکدیگر) قرار می‌گیرند. این خصوصیات

برای توجیه پدیده‌های فوق دلایل مختلفی پیشنهاد شده است. به طور کلی پدیده زوج و فرد تحت تأثیر شکل ترانس و کج (gauche) جداگر انعطاف‌پذیر است. در واقع این امر به پایداری میانندیس نیز مؤثر است و طی یک کار پژوهش نتیجه‌گیری شده است پلیمرهایی که شامل تعداد گروههای متیلن زوج هستند درجه تبلور بالاتری دارند و مذاب آنها یک ساختار صابون مانند بسیار منظم تشکیل می‌دهد که در دامنه وسیعی از دما پایدار است. در حالی که برای سری فرد، درجه تبلور کمتر بوده و تنها فاز نخ مانند و آنهم در یک دامنه دمای محدود تشکیل می‌شود. عقیده بر این است که حلقه‌های فنیل در سری زوج صورت بندی ترانس مانند (transoid conformation) داشته در حالی که به نظر می‌رسد، در سری فرد آرایش به صورت بیخ خورده باشد. شکل ۷ - این آرایش را نشان می‌دهد. مورد اول (زوج) در حالت بلوری پیکر بندی (configuration) تراکمی مطلوبتری نسبت به مورد دوم (فرد) خواهد داشت. پارامتر نظم S، به عنوان تابعی از

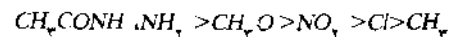


شکل ۷ - ساختارهای زنجیر کنشیده پلی‌استرهای ترموتروپیک با تعداد واحدهای متیلن مختلف. [۴]

عموماً درست به نظر می‌رسند اما نتایج متناقض نیز دیده شده است. بهتر است تحرک ستون فقرات اصلی نیز در نظر گرفته شود.

#### استخلاف حلقه

معلوم شده است که انواع پلی‌آزومتینهای ترموتروپیک را می‌توان توسط اصلاح کردن پلیمر غیر قابل ذوبی که از ۴.۱ - فنیلین دی‌آمین و ترنتال آلدئید به دست می‌آید و با استفاده از روش استخلاف حلقه سنتز کرد. داده‌ها به‌وضوح نشان می‌دهند که گروه‌های استخلافی به‌شدت خواص مکانیکی الیافی را که تحت عملیات حرارتی پروراندن نهائی قرار گرفته‌اند، تحت تأثیر قرار می‌دهند. به عبارت دیگر، رشد نظم بلوری مایع و تراکم زنجیرها طی پروراندن نهایی به نوع گروه استخلافی بستگی دارد. در این زمینه ثابت مارک هارونیک برای پلی (نیتریلو - ۲ - متیل - ۴.۱ - فنیلین نیتریلو مستیلیدین - ۴.۱ - فنیلین مستیلیدین) (me-PNPM) ترموتروپیک حدود ۱/۱۵ تا ۱/۲۰ تعیین شده است که تنها قدری از مدل میله سخت ایده‌ال (۱/۸) کمتر است. طول استقامت، حدود  $250 + 150$  است که بسیار کمتر از کمیت مزبور برای کولار (PPTA) (۴۰۰ تا  $600 \text{ \AA}$ ) می‌باشد. گزارش شده است که وجود یک گروه استخلافی فنیل روی حلقه آروماتیک به‌طور قابل توجهی زمان پروراندن نهایی الیاف را کاهش می‌دهد. به‌علاوه مشخص شده است که استخلاف کلر در محل پارا، پلیمری با پایداری حرارتی بهتر از موردی خواهد داد که گروه متیل در محل پارا استخلاف شده باشد. این نتیجه، با نتایجی که قبلاً برای بلور مایع‌های با وزن مولکولی کم به دست آمده است سازگار می‌باشد. گروه‌های استخلافی گوناگون در حلقه بلور مایع‌های نخ مانند با وزن مولکولی کم، بر پایداری حرارتی آنها به ترتیب زیر اثر می‌کنند.



برای اثبات رابطه مزبور در مورد پلیمرهای بلور مایع ترموتروپیک کار پژوهشی بیشتری مورد نیاز است. وارد شدن گروه‌های چون یک هالوژن یا یک آلکیل به‌درون حلقه آروماتیک در واحد مزوزنیک موجب افت  $T_i$ ،  $T_m$ ،  $T_g$  (نقطه روشنی یا دمای ایزو تروپ شدن) پلیمر می‌شود. معلوم شده است که نقطه ذوب و پایداری حرارتی بلور مایعها با افزایش (اندازه گروه استخلافی سیکلو آلکیل کاهش می‌یابد و در صورتی که گروه استخلافی یک گروه آلکیل یا طول زیاد باشد پلیمر نظم بلوری مایع خود را از دست می‌دهد. اثر پدیده زوج و فرد در نقطه ذوب پلیمرهای بلور مایع با گروه استخلافی آلکیل در حلقه، نیز مشاهده شده است. به نظر می‌رسد که پلیمرهای با تعداد کرنهای زوج بلور مایع‌های بسیار پایدارتری را نسبت به فردها تشکیل می‌دهند. همچنین گزارش شده است که استخلاف گروه‌های متیل در برخی از پلیمرهای نامحلول در موقعیت‌های ۲،۳ و ۴،۲ هسته مزوزنیک موجب

تشکیل پلیمرهای محلول می‌شوند. در واقع، استفاده از کلرومتیل به‌عنوان گروه استخلافی در حلقه، چند دهه قبل در سیستم‌های لیوتروپیک مورد مطالعه قرار گرفته بود. اخیراً اثرها لوزنها بر رفتار حرارتی و اشتعال پذیری پلیمرهای بلور مایع لیوتروپیک به‌خصوص کولار مورد مطالعه قرار گرفته است. دیده شده است که استخلاف هالوژنها در حلقه خصوصیات حرارتی و مقاومت در برابر شعله کولار به ترتیب زیر اثر می‌کند.

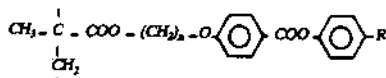


نکته جالب توجه این است که ترتیب فوق بر خلاف اثر هالوژنها بر دمای انتقال بلورهای با وزن مولکولی کم است. برای کولار استخلاف شده با هالوژنها تجزیه‌های وزن سنجی گرمایی نشان داده‌اند که در دو دما، ماکسیمم سرعت تجزیه رخ می‌دهد. اولین پیک مربوط به نوع هالوژن است و با کاهش وزن مولکولی هالوژن کاهش می‌یابد در حالی که پیک دوم مستقل از نوع هالوژن است اما سخت تحت تأثیر تعداد گروه‌های استخلافی قرار می‌گیرد.

تأثیر گروه‌های استخلافی حلقه بر خواص پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی نیز توسط افراد زیادی مورد بررسی قرار گرفته است. استخلاف معمولاً در موقعیت پارا انجام می‌گیرد به طوری که می‌توان آن را به‌عنوان دم انعطاف پذیر گروه مزوزنیک در نظر گرفت. همان‌طور که جدول ۱ - نشان می‌دهد، گروه‌های استخلافی کوتاه فاز نخ مانند ایجاد می‌کنند در حالیکه گروه‌های استخلافی بلند به فاز صابون مانند منجر می‌شوند. این نتایج با رفتار بلور مایع‌های دارای وزن مولکولی سازگار است. همچنین گزارش شده است که وارد شدن گروه‌های استخلافی در حلقه واحدهای مزوزنیک شامل گروه ایمن یا سیانید (CN)، یک ساختار صابون مانند را به نوع دیگری از این ساختار بدل می‌سازد. مشاهده شده است که گروه استخلافی بلند، هیدرودینامیکی و در نتیجه نسبت محوری واحدهای مزوزنیک را افزایش می‌دهد. می‌توان نتیجه گرفت که گروه‌های استخلافی بلند موجب پایداری پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی می‌شوند. علت این امر تغییر ساختار پلیمر مایع زنجیر جانبی به واسطه وجود دم انعطاف پذیر بلند است.

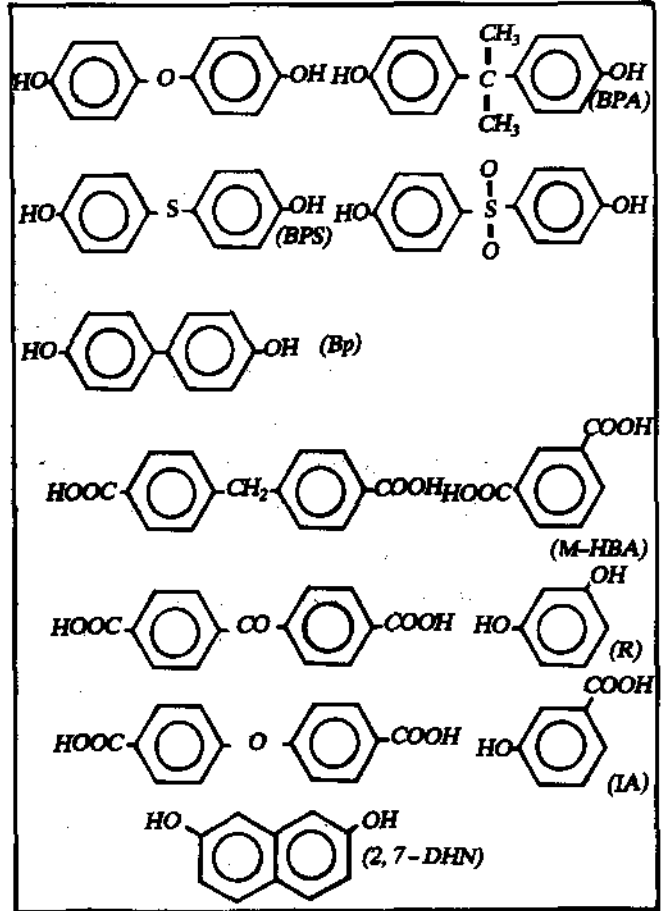
جدول ۱ - اثر دم انعطاف‌پذیر بر ساختار پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی [4]

شماره	گروه استخلافی	تعداد	نوع ساختار
۱	$\text{OCH}_3$	۲	نخ مانند
۲	$\text{OC}_2\text{H}_5$	۲	صابون مانند
۳	$\text{OCH}_3$	۶	نخ مانند
۴	$\text{OC}_2\text{H}_5$	۶	صابون مانند



وارد کردن مونومرهای غیر خطی

وارد کردن مونومرهای غیر خطی در پلیمرهای بلور مایع زنجیر اصلی می تواند توسط دو روش صورت گیرد که عبارت‌اند از وارد کردن دی‌بنزوئیک اسیدها یا دی‌فنلها به‌درون زنجیر سخت یا استفاده از ایزومرهای متا‌آروماتیک برخی از دی‌بنزوئیک اسیدهای دی‌فنلها و مولکولهای متا در شکل ۹ - نشان داده شده‌اند.

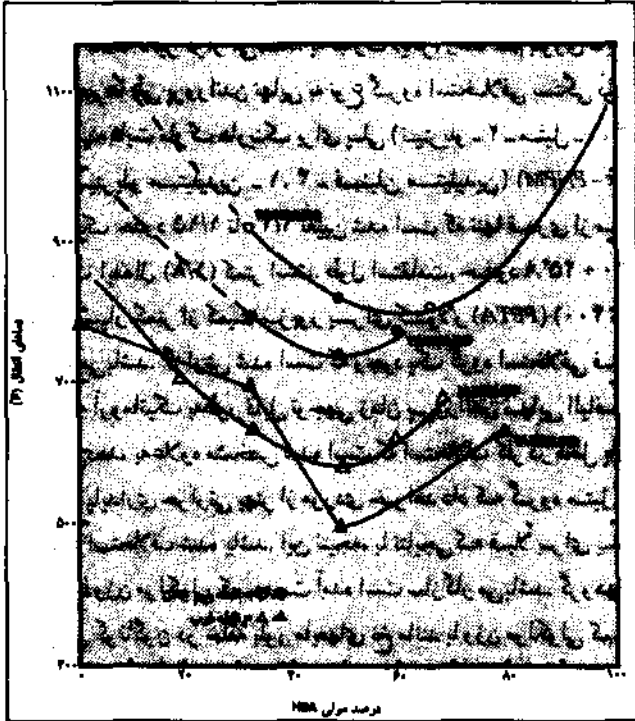


شکل ۹: برخی از دی‌بنزوئیک اسیدها، دی‌فنلها، و مولکولهای متا که در پلیمرهای بلور مایع مورد استفاده قرار می‌گیرند. [4]

روش ایزومرهای متا‌آروماتیک

مورگان (Morgan) پلی (۳،۱- فنیلن ایزوفتال آمید) لیوتروپیک تحت نام تجاری نومکس (nomex) را با استفاده از روش مزبور سنتز کرد. با مقایسه خواص مکانیکی نومکس با کولار معلوم می‌شود که نومکس از استحکام کششی (۶۴۰ MPa) و مدول (۱۷/۰ GPa) بسیار کمتری نسبت به کولار (۳۶۲۰ MPa و ۸۳ GPa) برخوردار است. میزان ازدیاد طول تا پارگی برای نومکس ۲۲ درصد در حالی که برای کولار فقط ۴/۴ درصد است. این نتایج به روشنی اثبات می‌کنند که روش مزبور از سختی ساختار مزوژنیک می‌کاهد. روش فوق بیش از یک دهه قبل در مورد سیستم‌های ترموتروپیک برای پایین آوردن نقطه نرم شدن هوموپلی استر پلی (P-

اکسی بنزوئیل) شناخته شده بود. البته در آن زمان شناختی از این مواد به‌عنوان پلیمر بلور مایع وجود نداشت. در شکل ۱۰ اثر نسبت اجزا می‌سازند، بر دمای انتقال نشان داده شده است. دمای تجزیه پلی (P- اکسی بنزوئیل) در حدود ۵۵۰ C است. وارد کردن ایزوفتالیک اسید (IA) و بی‌فنل (BP) به درون هسته‌های مزوژنیک، پلیمرهایی با دمای فرایند قابل قبول ایجاد می‌کند با مقایسه پروفیل دما برای IA/HBA/ BP و TA/HBA/ BP مشاهده می‌شود که IA به‌طور مؤثری دمای انتقال را کاهش می‌دهد.



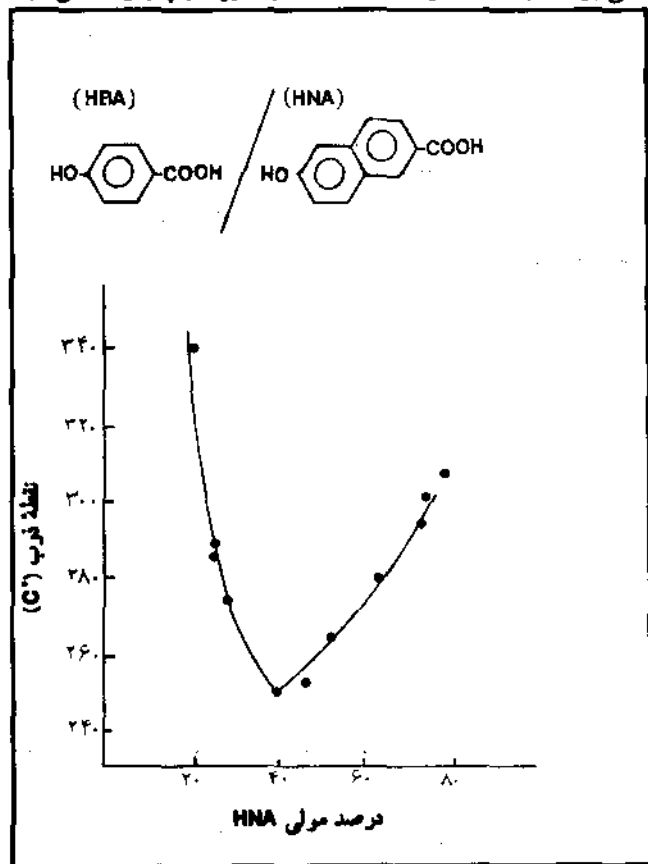
شکل ۱۰: اثر نسبت اجزای سازنده مونومر بر روی دماهای انتقال. [4]

جایگزین کردن HBA، هیدروکینون (HQ) و ترفتالیک اسید (TA) در پلیمرهای بلور مایع به‌ترتیب با m- هیدروکسی بنزوئیک اسید (m-HBA)، رزورسینول (R)، و ایزوفتالیک اسید (IA) پلیمرهایی با نقطه ذوب پائین است. با افزایش میزان ایزومر متا در پلیمر بلور مایع از مقاومت مکانیکی قطعات قالبگیری شده تزییقی کاسته می‌شود. در یک نسبت اجزای سازنده بحرانی، مذاب، شفاف و ایزوتروپ می‌گردد. برای مثال، افزایش ۵۰ درصد m-HBA به پلیمر P-HBA/TA/HQ موجب از بین رفتن فاز بلوری مایع می‌گردد. معلوم شده است که پایداری بلور مایع با بالا رفتن نسبت TA/IA افزایش می‌یابد. همانطور که شکل ۱۱ نشان می‌دهد افزایش IA موجب کاهش جرم مخصوص مذاب پلیمر می‌شود طیف NMR نمونه نشان داده است که در نسبت TA/IA = ۱۰۰/۰ تحرک هسته‌های پلیمری کمتر از نسبت TA/IA = ۵۰/۵۰ است. به این ترتیب روش ایزومرهای متا تراکم مولکولی را تغییر داده و

شامل ۱/۰ تا ۲/۵ درصد بیس فنل A یا ۲/۵ تا ۵/۰ درصد ۷،۲-دی هیدروکسی نفتالن (DHN - ۷،۲) خواص مکانیکی خود را در دمای اتاق تا حد قابل قبولی حفظ می‌کنند.

استفاده از مونومرهای میل‌لنگی

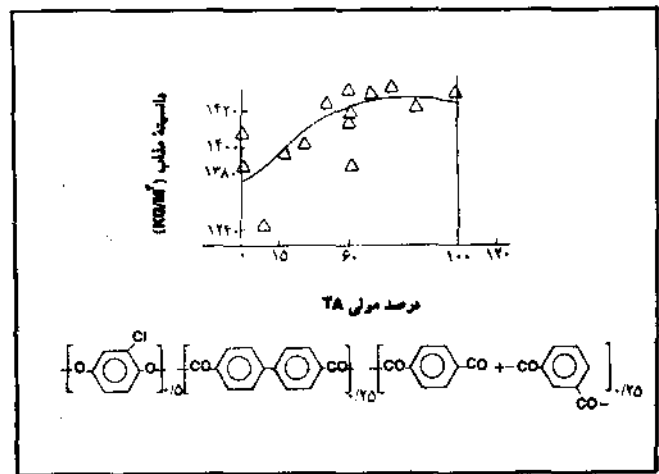
استفاده از مونومرهای نفتالن با گروه‌های استخلافی عاملی در موقعیتهای ۲ و ۶، نظیر ۲، ۶-نفتالن دی کربوکسیلیک اسید (NDA)، ۶،۲-نفتالن دی آل (ND)، ۶-هیدروکسی-۲-نفتوتیک اسید (HNA) جهت کاهش کیفیت خطی بودن هسته‌های سخت، ویژگی اصلی این روش محسوب می‌شود. یکی از پلیمرهای بلور مایع تهیه شده با این روش که هم از نظر صنعتی و هم علمی مورد توجه قرار گرفته است HBA/HNA می‌باشد. شکل ۱۲ نشان می‌دهد که افزودن ۶-هیدروکسی-۲-نفتوتیک اسید (HNA) به HBA سبب کاهش نقطه ذوب می‌شود. مطالعه این سیستمها نشان می‌دهد که افزایش میزان HNA موجب کاهش کیفیت خطی بودن و به علاوه طول استقامت (d) زنجیرهای پلیمری می‌شود.



شکل-۱۲: تغییرات نقطه ذوب پلیمرهای HBA HNA به عنوان تابعی از میزان HNA

الگوهای پر اشعاع x نشان داده‌اند که امتداد گروه‌های اتصال مرکزی اکسیژن - اکسیژن استری متوالی، موازی مسحور زنجیر نمی‌باشند (انحرافی در حدود ۲۰± وجود دارد) علت این امر خطی نبودن اتصال ۶،۲-نفتالن می‌باشد. مطالعه اثر پروراندن نهایی حرارتی بر روی همین

از جرم مخصوص مذاب می‌کاهد. با استفاده از کلروهیدروکینون (Chloro-HQ) و رزورسینول (R) نیز پلیمرهای بلور مایعی تهیه و معلوم شده است که وقتی درصد رزورسینول به ۶۰ می‌رسد خاصیت بلوری مایع در پلیمر از بین می‌رود.



شکل - ۱۱: دانسیته مذاب با میزان TA و IA تغییر می‌کند. [4]

هر چند این روش به طور موثری نقطه ذوب پلیمرهای بلور مایع را کاهش می‌دهد اما مهندسیین پلاستیک بر این امر واقف‌اند که پلیمرهای حاصل از این روش از مقاومت اکسایشی (oxidative resistance) و پایداری هیدرولیتی (hydrolytic) کمتری برخوردارند.

روص مشتقات بیس - فنل با گروه‌های استخلافی پارا در صورتی که گروه استخلافی میان دو حلقه یک اتم اکسیژن یا کربن باشد زاویه بین دو حلقه فنیل حدود ۱۱۰ تا ۱۱۱ است. اگر اتم اتصال گوگرد یا یک گروه بزرگ  $C(CH_3)_2$  یا  $SO_2$  باشد، زاویه مزبور به واسطه مزاحمت فضائی sterichindrance اندکی کوچکتر می‌شود. هنگامی که گروه اتصال یکی از واحدهای پل شده مرکزی ذکر شده در بخش‌های قبل باشد، این زاویه تقریباً ۱۸۰° می‌شود که دلیل آن خصوصیت پیوند دو گانه و و شیمی فضائی این واحدهاست.

بر اساس خواص نوزی پلیمرهای بلور مایع سنتز شده از کلروهیدروکینون و ترفتالیک اسید، اثر واحد پل شده مرکزی بر ناپایداری نظم بلوری مایع مطابق ترتیب زیر تعیین شده است.

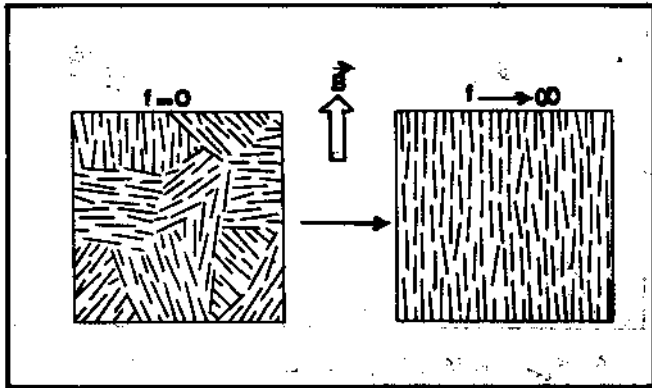
هیچ  $C(CH_3)_2 > SO_2 > CH_2 = S > O$  دو روش kink (دو روش قبلی) با یکدیگر تلفیق شده و ترتیب زیر به دست آمده است.

پارا > متا > ارتو > بیس فنل S > بیس فنل A خاصیت شکنندگی که بیس فنل A موجب آن می‌گردد، ناشی از پیچش حلقه‌های آروماتیک نسبت به یکدیگر است در صورتی که در موارد دیگر حلقه‌ها شکل V باز شده را به خود می‌گیرند. با وجود این پلیمرهای

$$S = \frac{1}{\gamma} (3 \cos^2 \theta_0 - 1)$$

$\theta_0$  زاویه بین محور طولی مولکول و جهت میدان مغناطیسی است. متوسط مجذور  $S$  توسط رابطه زیر محاسبه می شود [7].

$$\langle S^2 \rangle = \frac{\int_0^{\pi} P(\theta, \tau) S^2 \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi} P(\theta, \tau) \sin \theta d\theta}$$



شکل - ۱۳: جهتگیری ماکروسکوپی یک پلیمر بلور مایع با نواحی جهت یافته متعدد در یک میدان مغناطیسی

در رابطه فوق  $P(\theta, \tau) \sin \theta d\theta$  کسری از مولکولهاست که محور طولی آنها در زمان  $t$  درون زاویه فضایی  $\sin \theta d\theta$  قرار گرفته است [3].  $P(\theta, \tau)$  از معادله زیر به دست می آید.

$$P(\theta, \tau) = \frac{\sin [\tan^{-1} (\exp(\tau) \tan \theta_0)]}{\sin \theta_0} \frac{\exp(\tau)}{\cos \theta_0 + \exp(\tau) \sin^2 \theta_0}$$

$t$  عبارت است از زمان کاهیده (reduced time) و برابر با  $t/\eta$  می باشد که  $t$  زمان مشخصه جهتگیری است و از تطبیق داده های تجربی با منحنیهای نظری به دست می آید. همانطور که شکل - ۱۴ نشان می دهد  $\langle S^2 \rangle$  با گذشت زمان و نیز با زیاد شدن زمان پیر شدن افزایش می یابد مشاهده شده است که  $\eta$  با افزایش زمان پیر شدن کاهش و با زیاد شدن وزن مولکولی افزایش می یابد.

معلوم شده است که شیارهایی با عرض ۴۰۰ تا ۱۰۰۰۰ Å روی دیواره های لوله های شیشه ای، سرعت صف بندی مغناطیسی مولکولهای پلیمر را سه برابر و درجه جهت یافتگی نهایی را دو برابر می کنند. در شکل - ۱۵ شیارهای دیواره لوله که موازی میدان مغناطیسی (H) هستند نشان داده شده اند. شکل - ۱۶ مقادیر اندازه گیری شده  $\langle S^2 \rangle$  را به صورت تابعی از زمانیکه مذاب در معرف میدان مغناطیسی است برای سطوح شیاردار و بدون شیار نشان می دهد [7].

پلیمر نشان می دهد که نظم شبکه پلیمر در صفحه عمود بر محور زنجیر به واسطه پروراندن نهایی بهبود می یابد. ولی از آنجا که توزیع تصادفی مونومرها در پلیمر حکم فرماست نمی توان الیاف HBA/HNA را از نظمی با دامنه بلند و سه بعدی برخوردار کرد. در ضمن الگوهای پراش اشعه x آن با یک مدل شبه بلوری تک بعدی تطبیق می کند.

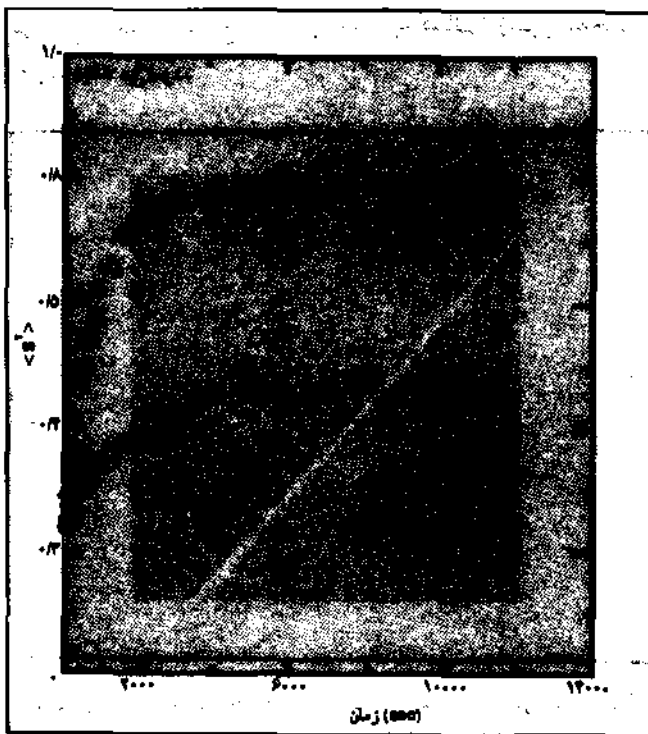
بررسی پلیمرهای بلور مایع سنتز شده از ۶،۲- نفتالن دی کربوکسیلیک اسید (NDA) با انواع مختلف مونومرها (نظیر R, HQ, m-HBA, HBA, TA, IA) و اتیلن گلیکول نیز صورت گرفته است. این بررسیها نشان می دهند که پلیمرهای حاوی NDA نسبت به آنهایی که فاقد NDA می باشند (نظیر HBA/PET) از زمان آمایش طولانیتری برخوردارند. جایگزین کردن ۶،۲- نفتالن دی کربوکسیلیک اسید (NDA) (۲،۶- یا ۱،۴- NDA) و نیز ۴،۱ یا ۵،۱- نفتالن دیولها و سپس پلیمر کردن آنها با مونومرهای مشابه، پلیمرهایی با فاز مزوزنیک بلور مایع ایجاد می کنند. با وجود این نقطه ذوب کوبلی استرهای بلور مایع تهیه شده از مشتقات ۶،۲ (NDA) یا ۲،۶ (ND) پایتتر از نقطه ذوب مشتقات ۴،۱ یا ۵،۱ است. روشن است که هر ایزومر دارای واحدهای تکراری با طول مشخصی است که در مورد مشتق ۶،۲ چون این طول بزرگتر است، این مشتق در شبکه های بلور مایع مشکلتتر می تواند وارد شود.

طی یک مطالعه بر روی خواص پلی (بیس فنل E ایزوفتالات - کو نفتالات)، BECN، ترموتروپیک معلوم شد که این پلیمر تهیه شده از بیس فنل E دی استات، IA و NDC وقتی فاقد NDC باشد یک پلیمر بلور مایع نخواهد بود. بنابراین اجزای نفتیل، مزوزن محسوب شده و می توانند زنجیرهای میله مانند سخت را تشکیل دهند [4].

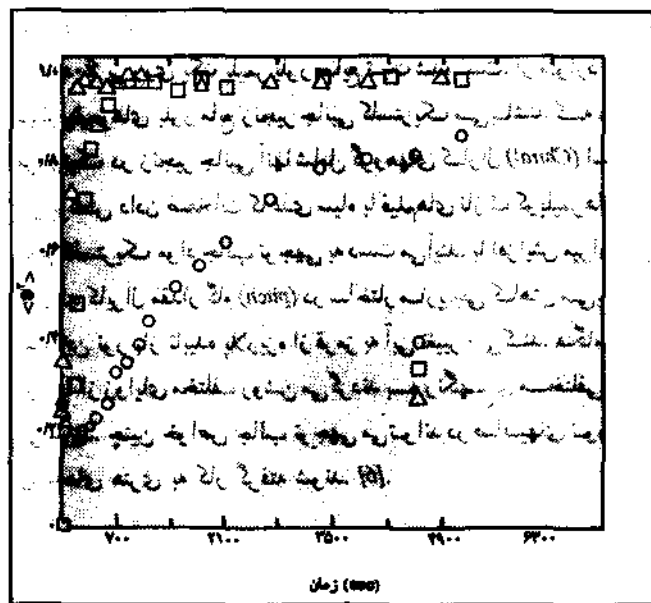
اثر میدان مغناطیسی و سطوح شیاردار بر میزان نظم در پلیمرهای بلور مایع

بدون شک درک عوامل کنترل کننده سینتیک جهتگیری مولکولها در معرض میدانهای خارجی یا سطوح شیاردار کمکی، از نظر علمی و صنعتی بسیار مهم است. اینکه چه عواملی زمان صف بندی مولکولها را در حد ماکروسکوپی در میدانهای مغناطیسی، الکتریکی یا طی تماس با سطوح شیاردار کاهش می دهند، از اهمیت ویژه ای برخوردار است. زمان صف بندی بسته به وزن مولکولی و دیگر عوامل، ممکن است دقیقه ها یا ساعتها ادامه یابد. در شکل - ۱۳ طرحی از جهتگیری مغناطیسی یک پلیمر بلور مایع با نواحی متعدد جهت یافته نشان داده شده است.

مطالعات گوناگون نشان می دهند که زمان اعمال میدان مغناطیسی و زمان پیر شدن (aging) (تحت شرایط همدم) بر روی میزان جهتگیری مولکولی تأثیر قابل توجهی می گذارد. با استفاده از تعریف پارامتر نظم ماکروسکوپی (S) می توان این تأثیر را نشان داد. پارامتر نظم با رابطه زیر تعریف می شود.

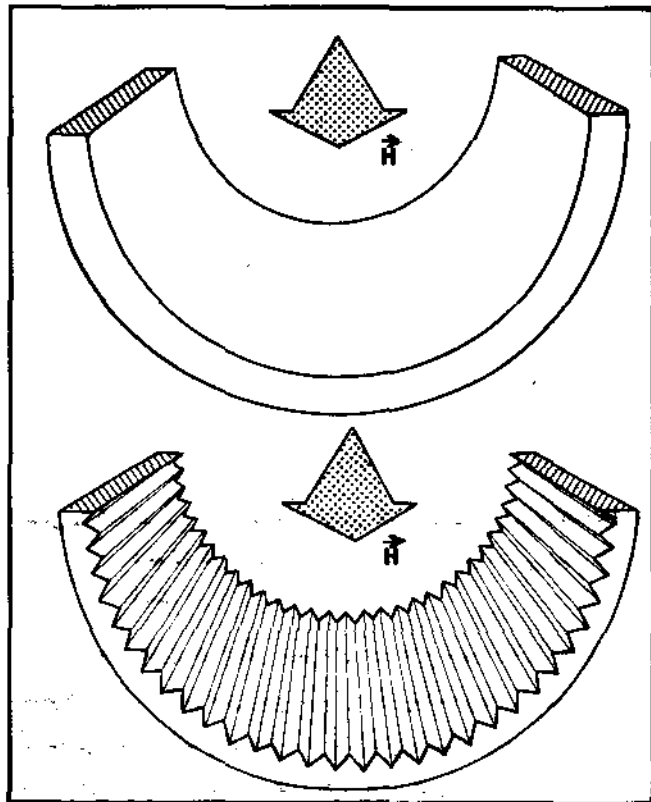


شکل - ۱۶: سینتیک جهتگیری مغناطیسی برای نمونه‌های در تماس با سطوح بدون شمار (الف) و شماردار (ب) [7].



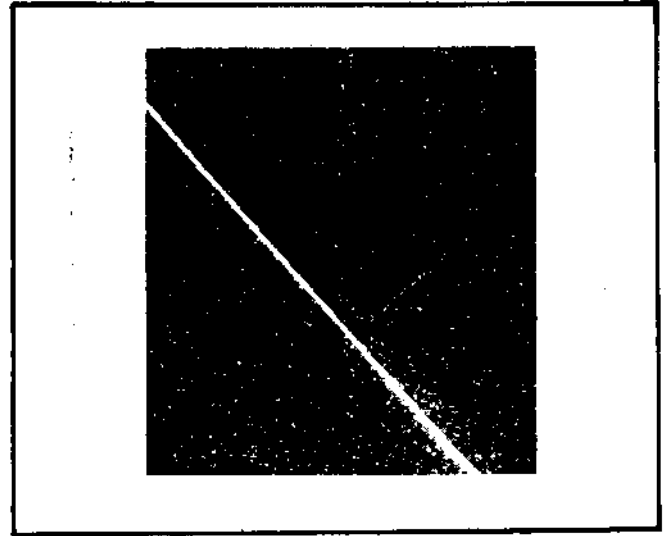
شکل - ۱۴: سینتیک جهتگیری مغناطیسی برای نمونه‌هایی که به طور هم‌دما در حالت بلوری مایع برای مدت زمان‌های مختلف پیر شده‌اند. پیر شدن در  $200^{\circ}\text{C}$  بدون حضور میدان و جهتگیری ساکروسکوپی در  $185^{\circ}\text{C}$  صورت گرفته است [7].

کاربردهای ویژه پلیمرهای بلور مایع  
 پلیمرهای بلور مایع علاوه بر خواص مکانیکی و حرارتی استثنائی که مورد نظر مهندسين پلیمر است خواص نوری قابل توجهی نیز دارند. به عنوان مثال ثبت و ذخیره اطلاعات بر روی این پلیمر توسط اشعه لیزر از جمله این کاربردهاست. در این موارد از این اصل که صف‌بندی مولکولها در فیلمهای نازک پلیمری موجب تغییر خواص نوری آنها می‌گردد استفاده می‌شود. از آنجا که در صورت از بین رفتن این صف‌بندی، برگشت مجدد آن بطور خود به‌خود امکان‌پذیر نیست اطلاعات را می‌توان تا زمانی که نخواهیم آنها را از بین ببریم ذخیره کرد. برای مثال می‌توان از یک فیلم پلیمری صف‌بندی شده بطور هم‌وتروپیک (صف‌بندی در جهت عمود بر سطح) که بین صفحات شیشه‌ای قرار گرفته‌اند، استفاده کرد. مستمرکز نمودن اشعه لیزر (با قطر ۱۰ تا  $30\ \mu\text{m}$ ) روی فیلم موجب ذوب شدن موضعی پلیمر می‌گردد. پس از سرد شدن این مواضع صف‌بندی مولکولها در آنها از بین خواهد رفت. هنگامی که فیلم مزبور را از بین صفحات پلاراید متقاطع نگاه کنیم مناطق اشعه دیده برخلاف دیگر مناطق که شفاف یا تیره‌اند کدر به نظر می‌رسند. گاهی لازم است که میزان جذب حرارتی فیلم پلیمر توسط مولکولهای رنگ افزایش یابد و حتی گاهی فیلم پلیمر را تا نزدیکی نقطه روشنی (دمای ایزوتروپ شدن)  $(T_i)$  آن حرارت می‌دهند تا اینکه ثبت اطلاعات روی فیلم بازدهی بیشتری صورت گیرد. برای مثال در

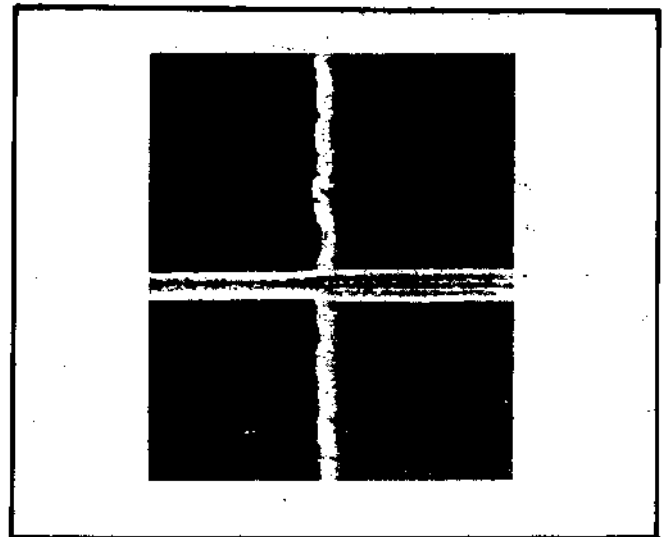


شکل - ۱۵: دیواره‌های لوله بدون شمار (بالا) و شماردار (پائین) در تماس با پلیمر بلور مایع. عرض شمارها  $4000$  تا  $10000\ \text{\AA}$  است. جهت شمارها موازی میدان مغناطیسی خارجی است [7].

شکل - ۱۷، یک رد لیزری با قطر  $2/5 \mu m$  روی فیلم نازکی از یک پلیمر بلور مایع زنجیر جانبی نغ مانند با زنجیر سیلوکسانی از بین صفحات پلاریز دیده می شود.



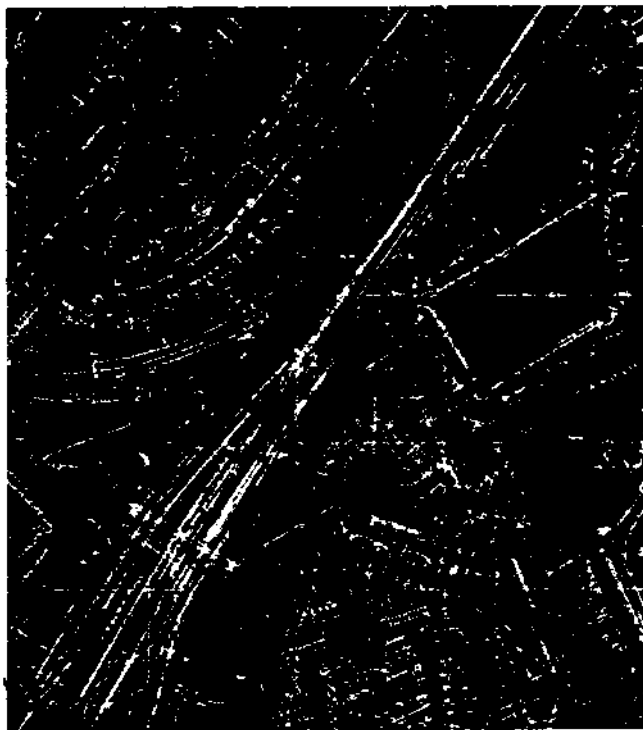
شکل - ۱۷، ردی با قطر  $2/5 \mu m$  در یک پلیمر بلور مایع سیلوکسان نماتیک که از طریق صفحات پلاریز متقاطع دیده می شود.



شکل - ۱۸، ردی با قطر  $20 \mu m$  که با یک لیزر یونی Ar در مناطق هموتروپیک (شفاف) و صف بندی نشده (کدر) در یک فیلم نازک از پلیمر بلور مایع زنجیر جانبی سیلوکسانی اسمکتیک ایجاد شده است.

در شکل - ۱۸ یک رد لیزری با قطر  $20 \mu m$  در مناطق هموتروپیک (شفاف) و صف بندی نشده (کدر) از یک پلیمر بلور مایع زنجیر جانبی صابون مانند دیده می شود که توسط لیزر یونی آرگون ایجاد گردیده است، در صورت وارد کردن رنگهای آزو (*Azo*) یا آنتراکینون، که همراه با فزاد بلوری مایع صف بندی کرده اند، می توان کیفیت این فیلمها را به میزان

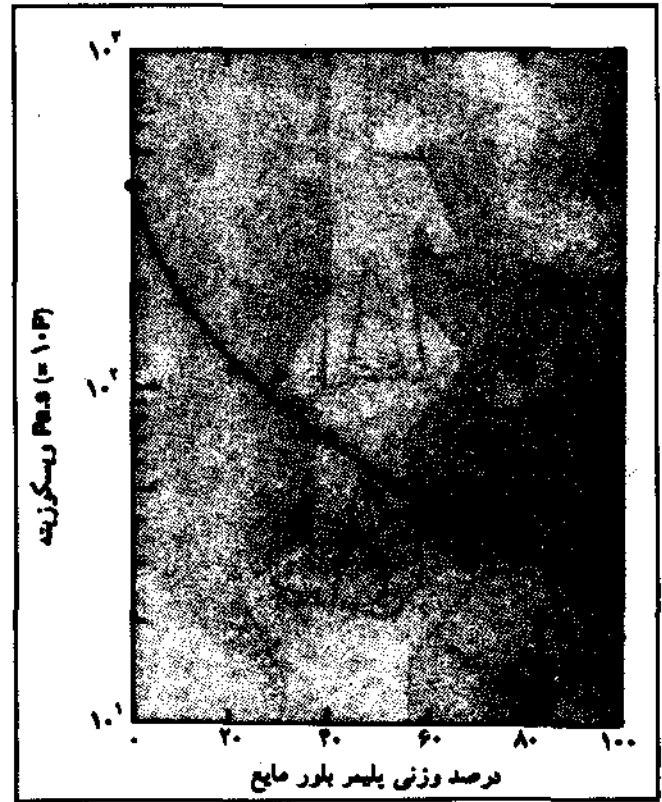
زیادی بهبود بخشید. شکل - ۱۹ نقشه ذخایر ارتش را نشان می دهد که با استفاده از یک لیزر He/Ne (با قطر  $14 \mu m$ ) با سرعت پویش (*scanning*)  $60 \text{ min S}^{-1}$  بر روی یک پلیمر بلور مایع ثبت شده است. از موارد جالب دیگر پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی کلستریک می باشند که واحد مزوژنیک در زنجیر جانبی آنها شامل گروههای کارال (*Chiral*) است. در اثر پوشش دادن صفحات کاغذی سیاه با فیلمهای نازک کوپلیمرهای بلور مایع کلستریک مواد جالب توجهی به دست می آیند. با افزایش میزان جزء سازنده کارال مقدار گام (*pitch*) در ساختار مارپیچی کاهش می یابد و بنابراین نور باز تابیده پلاریزه از قرمز به آبی تغییر می کند. هنگامی که فیلمها از زوایای مختلف روشن می گردند به رنگهای مختلفی دیده می شوند. چنین خواص جالب توجهی می تواند در صافیهای نوری یا زمینههای هنری به کار گرفته شوند. [6].



شکل - ۱۹، قسمتی از نقشه ذخایر ارتش که با استفاده از لیزر He/Ne روی فیلم نازکی از یک پلیمر بلور مایع زنجیر جانبی ثبت گردیده است.

زمینه کاربردی دیگر پلیمرهای بلور مایع تهیه آلیاز آنها با سایر پلیمرهاست. از پلیمرهای بلور مایع ترموتروپیک می توان به عنوان کمک کننده در حین فرایند پلیمرهای کارآمد (یعنی ویسکوزیته مذاب خیلی زیاد و بنابراین فرایند سخت) استفاده کرد. پلیمرهای بلور مایع به دلیل داشتن ساختاری ویژه در حالت مذاب ویسکوزیته زیاد بالایی ندارند. بنابراین با اضافه کردن مقدار مناسبی از یک پلیمر بلور مایع به یک پلیمر با ویسکوزیته بالا، می توان آلیازی تهیه کرد که مذاب آن قابلیت فرایند بهتری

داشته باشند. در شکل - ۲۰ یک نمونه از این حالت نشان داده شده است. در این نمونه، به پلی اترسولفون (PES) پلیمر بلور مایعی نظیر پلی (کلرو، ۱، ۴ - فنیلن - ۲، ۴ اکسی دی بنزوات - کو - ترفتالات) که نسبت کومونومرها در آن ۸۰ به ۲۰ است، اضافه شده است همان طور که مشاهده می شود با این عمل ویسکوزیته به شدت کاهش می یابد. نکته جالب این است که آلیاژ مزبور خواص مکانیکی حالت جامد پلیمر مواد اولیه را به خوبی حفظ می کند.

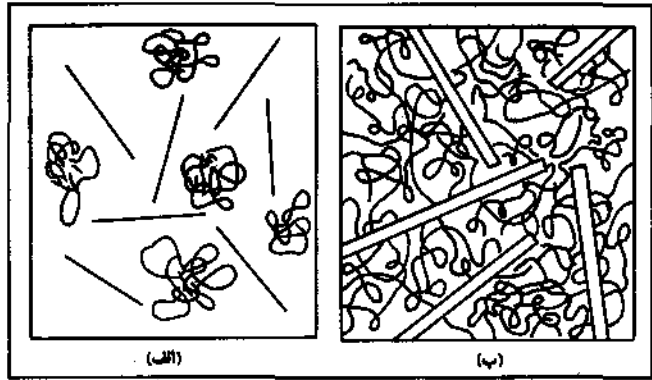


شکل - ۲۰. ویسکوزیته مذاب برای آلیاژ پلی اترسولفون با یک پلیمر بلور مایع ترموتروپیک در  $350^{\circ}\text{C}$  و در سرعت برشی  $10^3 \text{ s}^{-1}$  [8].

(الف) محلول، (ب) کامپوزیت بعد از تبخیر حلال [8]. این زنجیرهای سخت ماتریس پلیمری را تا حد زیادی تقویت می کنند [8].

پژوهشهای زیادی بر روی پلیمرهای بلور مایع صورت می گیرد که باید در آینده ای نه چندان دور انتظار نتایج کاربردی آنها را داشت. مثلاً مخلوط های دو تایی از بلور مایعها و پلیمرهای بلور مایع تهیه شده و مشاهده گردیده است که ویسکوزیته مذاب مخلوط نسبت به اجزای سازنده به میزان زیادی افت می کند ضمن آنکه مواد حاصل به شدت جهت یافته اند. اخیراً بر روی غشاهای پلیمری بلور مایع که از قابلیت نفوذپذیری بسیار عالی اکسیژن برخوردارند، نیز کار شده است. با وارد کردن واحدهای سخت به درون گروههای جانبی پلیمرهای بلور

مایع زنجیر اصلی، پلیمرهایی با مشخصات پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی و اصلی به طور توأم به دست آمده است [4]. از دیگر زمینه های کاربردی پلیمرهای بلور مایع که تا کتون کمتر مورد توجه قرار گرفته است پوشش های بلور مایع پلیمری می باشند این پوشش ها به هر دو صورت شبکه ای شده و شبکه ای نشده موجودند. یکی از پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی، کولپیر آکرلیک با گروههای عاملی  $\text{COOH}$  است که اولیگومر P - هیدروکسی بنزوتیک اسید در آن به صورت زنجیر جانبی به گروههای  $\text{COOH}$  پیوند خورده است. از جمله مزایای این پوشش ها آن است که ابا تغییر نسبت واحدهای مزوتیک و وارد کردن جداگر با طولهای مختلف می توان به خواص مورد نظر در پوشش دست یافت [9].

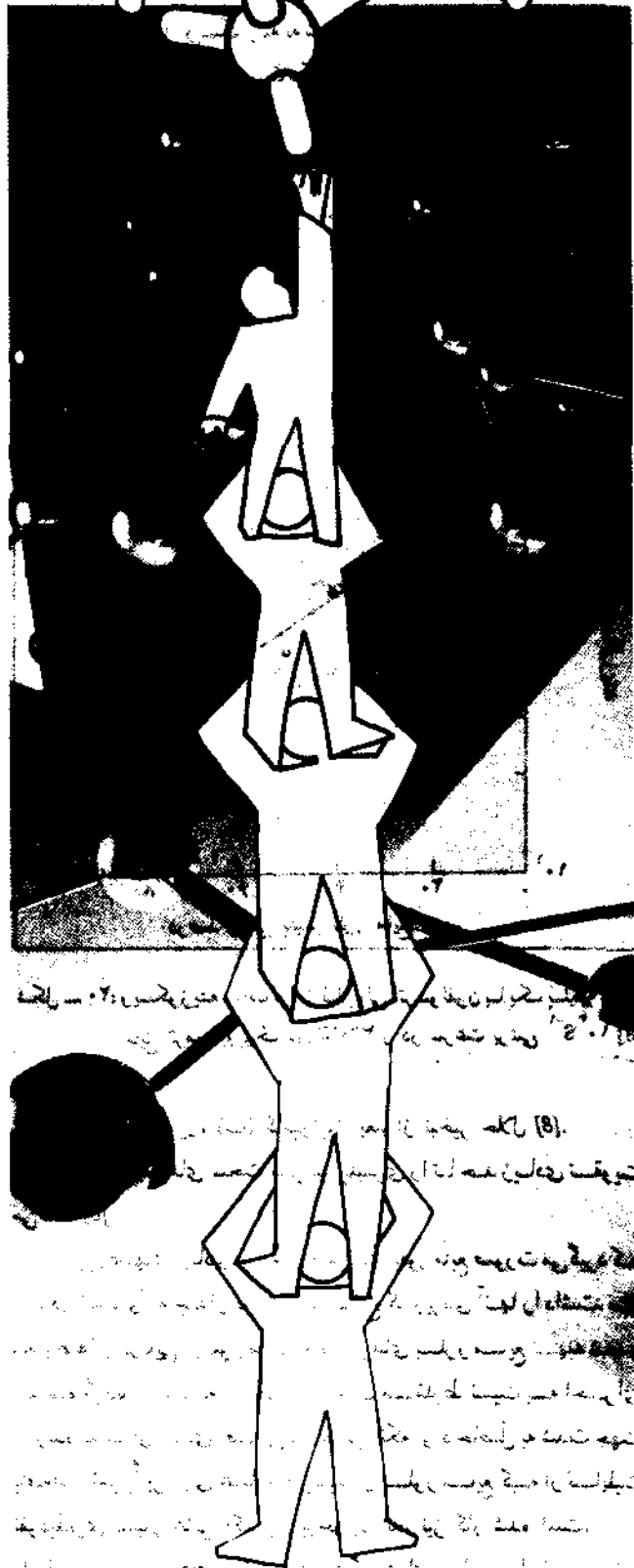


شکل - ۲۱. کامپوزیت مولکولی متشکل از یک پلیمر انعطاف پذیر کلاف شده بعنوان ماتریس و پلی مر سخت و میله ای که در حد مولکولی در آن پراکنده شده است: (الف) محلول، (ب) کامپوزیت بعد از تبخیر حلال [8]. این زنجیرهای سخت ماتریس پلیمری را تا حد زیادی تقویت می کنند [8].

#### نتیجه گیری

ایجاد نظم در یک، دو یا سه بعد و همچنین وجود یا عدم جهت گیری مولکولی در پلیمرها با مواد با وزن مولکولی کم، ساختارهای صابون مانند، نخ مانند و یا کلاستریک را موجب می شود در عین حال پلیمرهای بلور مایع می توانند بسته به چگونگی تشکیل یافتن و یا از بین رفتن نظم، لیوتروپیک و یا ترموتروپیک باشند. در ضمن حضور واحدهای مزوتیک در داخل زنجیر اصلی یا زنجیر جانبی، پلیمرهای بلور مایع را به دو گروه زنجیر اصلی و زنجیر جانبی تقسیم می کند. پلیمرهای بلور مایع زنجیر اصلی طی واکنش تبادل استری، که یک نوع واکنش تراکمی محسوب می شود، در گستره دمای  $200^{\circ}\text{C}$  تا  $300^{\circ}\text{C}$  سنتز می شوند. برای رسیدن به وزن مولکولی بالا در این دسته از پلیمرها، پلیمر شدن حالت جامد در فشار کم یا در محیط نیتروژن نیز انجام می گیرد. تهیه پلیمرهای بلور مایع زنجیر جانبی غالباً طی واکنش افزایشی و در دماهای پائین صورت می گیرد. زیاد بودن





نسبت طول مولکول به عرض آن، بزرگ بودن قطبش پذیری در جهت محور زنجیر و سرانجام قابلیت واحدهای سخت موجود در ساختار جهت موازی یکدیگر قرار گرفتن، از جمله معیارهای اصلی تشکیل یک پلیمر بلور مایع محسوب می‌شوند. برای برخورد کمی با این معیارها از پارامترهای فیزیکی مختلفی چون توان مارک هاوینک، طول استقامت، قطر هیدرودینامیکی و درجه حلقوی بودن استفاده می‌شود. به چهار طریق می‌توان به خواص مورد نظر در یک پلیمر بلور مایع دست یافت این چهار روش عبارت‌اند از: وارد کردن اتصالات انعطاف پذیر در زنجیر اصلی یا جانبی، استفاده از مونومرهای با حلقه استخلاف شده، وارد کردن مونومرهای غیرخطی در زنجیر و استفاده از مونومرهای میل لنگی، میدان مغناطیسی و همچنین سطوح شیاردار موجب می‌شوند که میزان نظم یافتگی که با پارامتر نظم در ارتباط است افزایش یابد. ذخیره و بازیابی اطلاعات، فیلترهای نوری، کمک کننده‌های فرایند، کامپوزیت‌های مولکولی، غشاهای پلیمری، و سرانجام پوشش‌های پلیمری بلور مایع از جمله موارد کاربرد این پلیمرها محسوب می‌شوند.



## REFERENCES

- [1]. G. W. Gray and P. A. Winsor, "Liquid Crystals and Plastic Crystals" vol. 1, 1974
- [2]. P. G. de Gennes, "The Physics of Liquid Crystals", 1975
- [3]. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology". vol. 14, p 395.
- [4]. Tai-Shung Chung. "The Recent Development of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers". Polymer Engineering and Science, July, 1986, vol. 26, No. 13.
- [5]. A. Tager, "Physical Chemistry of Polymers". 1984
- [6]. G. S. Attard and G. Williams, "Liquid Crystalline Side Chain Polymers" Chemistry In Britain, Oct. 1986. P 919.
- [7]. S. I. Stupp. "Thermotropic Liquid Crystal Polymers", Chemical Engineering Progress, Dec, 1987, P 17.
- [8]. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology". vol. 12. p451
- [9]. Der-Shyang Chen and Frank N. Jones. "Liquid Crystalline Acrylic Copolymers as Binders for Non-bake Coatings". ACS, vol. 57. 1987. p 217.