

چشم اندازهای تحقیقات پیشرفته پلیمری در صنعت

Prospects of Advanced Polymer Research in Industry
By: Geoffrey Allen
Polymer Journal, Vol 19, No 1, pp. 1-10, 1987

ترجمه: مهندس عباس عباسی ابیانه

مرکز تحقیقات و توسعه علوم و تکنولوژی مواد پلیمری

واژه‌های کلیدی:

تحقیقات پلیمری، پلیمرهای ساختار یافته، پلیمرهای طبیعی اصلاح شده، پلیمرهای فیلم نازک، پلیمرهای هیبریدی

تفسیر چند جانبه «پژوهشهای پیشرفته پلیمری» در این سخنرانی عمومی مروری است بر برخی پیشرفتهای فعلی در سیستمهای پلیمری که جای خود را در عرصه کاربردهای صنعتی در دهه آینده خواهند یافت. پیشرفت احتمالی در زمینههای زیر می‌تواند خلاصه شود:

(۱) پلیمرهای پرمصرف

(۲) سیستمهای حاصل از به هم آمیخته شدن پلیمر در ساختارهای

ماکروسکوپی مانند کامپوزیتهای تقویت شده با الیاف و اسفنجها

(۳) اصلاح پلیمرهای طبیعی و از همه مهمتر،

(۴) پلیمرهای ویژه

در اینجا هدف ارائه بحثی کامل نبوده بلکه مجموعه‌ای از احتمالات ناشی از فعالیتهای پژوهش و توسعه (R&D) در زمینههای گوناگون مدنظر می‌باشد.

پلیمرهای پرمصرف

در دهه گذشته میزان این نوع پلیمرها از جمله پلی استیرن، پلی اتیلن، پلی پروپیلن، آکریلونیتریل، بوتادیان استیرن (ABS)، پلی وینیل کلرید (PVC)، پلی اتیلن ترفتالات و همچنین نایلون به ویژه پس از سالهای پر رونق مواد پتروشیمیایی، رو به کاهش بوده است. شرایط حاکم بر بازار، باعث شد تا ضمن ایجاد موازنه در تولید و مصرف، تولیدکنندگان به اصلاح مشخصات محصولات تولیدی، حتی برخی از کالاهای ارزان قیمت خود مبادرت ورزیده تا امکان رقابت را بیابند و قادر به عرضه محصولاتی با مشخصات و خصوصیات کنترل شده تری به بازار شوند. این محصولات جدید نتیجه تحقیقات پیشرفته پلیمری بوده که میزان خطی بودن، ریزساختار زنجیر پلیمر و چگونگی توزین وزن مولکولی در تولید آنها مورد توجه و کنترل بیشتر قرار می‌گیرد.

گونه‌های جدید پلی اتیلن خطی با جرم مخصوص کم (LLDPE) و با جرم مخصوص بسیار کم (VLDPE) که توسط گروه صنعتی «یونین کازپاید» معرفی شده نمونه‌هایی در این زمینه‌اند [1] این محصولات به انواع دیگر آن از جمله پلی اتیلن با جرم مخصوص کم (LDPE) که با تکنولوژی فشار بالا تولید می‌گردد و پلی اتیلن با جرم مخصوص متوسط و زیاد (HDPE) که با کارگیری روش زیگلر ناتا (Ziegler Natta) از سالها قبل در دسترس بوده‌اند، افزوده شده‌اند. $LDPE (0.915 - 0.92 \text{ gcm}^{-3})$ ساختار زنجیری پرشاخه داشته و $HDPE (0.97 - 0.94 \text{ gcm}^{-3})$ در هر زنجیر پلیمری دارای چند شاخه نسبتاً بلند می‌باشد. انواع جدید یعنی VLDPE و LLDPE، با کوپلیمر کردن اتیلن و مونومرهای α الفین به دست می‌آید. توزیع تصادفی شاخه‌های زنجیری کوتاه بر روی زنجیرهای در

از دهه گذشته تولید پلیمرهای پرمصرف (High volume) که زیربنای صنعت پلیمر را تشکیل می‌دهند به تعلق لوچ رسیده و روند یکپارچه پیدا کرده است. شرایط دشوار حاکم بر بازار ضمن برقراری موازنه، موجب شده تا شرکت‌های شیمیایی محصولات خود را به منظور رقابت در چنین بازاری مورد بازنگری قرار دهند. لذا عرضه محصولات جدید پلیمری با مشخصات تثبیت شده و خصوصیات کنترل شده تر به بازار همچنان ادامه یافت. بنابراین حتی در بازار اصباح شده نیز یک روند تکاملی در ارتباط با تولید مواد پیشرفته تر و با خصوصیات مطلوب تر مشاهده می‌گردد. کارهای زیادی در زمینه کنترل ریز ساختار پلیمرها صورت گرفته است و قرار است کنترل بر درشت ساختارها در آینده مورد توجه بیشتر قرار گیرد. مواد مصرفی در کامپوزیتهای در حال حاضر بیشتر از الیاف دارای مدول بالا و ماتریسهای جدید بهره می‌گیرند اما چگونگی آرایش الیاف و نحوه استقرار لایه‌ها در کامپوزیتهای همچنان یک مسئله است. از سویی دیگر تولید پلیمرهای با میزان تخلخل کنترل شده به منظور تهیه سیستمهای جداساز، تکیه گاههای کاتالیزور یا محصولات بسیار سبک مطرح شده‌اند. پلیمر شدن مونومرهای یخنی شده در امولسیون، ساخت چنین سازهایی را امکان پذیر می‌کند. پلیمرهای ویژه با حجم کم در حال حاضر سهم عمده‌ای را در سودهای صنایع پلیمری به خود اختصاص داده‌اند. ۲۵ درصد سود صنایع پلیمری از پلیمرهای ویژه که مقدار آنها کمتر از ۱۰ درصد وزنی کل پلیمرهای فروخته شده است تحصیل می‌گردد. در نتیجه و به طور طبیعی این مواد پیشرفته توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. پلیمرهای ویژه با خواص مهندسی خوب، آدار سطحی یا خواص نوری - الکترونیکی ویژه همچنان همچنان پتانسیل دارند.

Key Words:

Polymer Research, Structured Polymers, Modified Natural polymer, Thin film polymers, Hybrid polymers

اساس خطی موجب تولید محصولی با جرم مخصوص (0.930 gcm^{-3}) می گردد.

خواص این مواد جدید همان طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، به خوبی از یکدیگر مشخص می شوند.

جدول ۱ - خواص انواع نمونه پلی اتیلن

| جرم مخصوص (gcm^{-3}) | $\bar{M}_n \times 10^{-4}$ | $\bar{M}_w \times 10^{-4}$ | سکانت مدولس (10^8 dyn/cm^2) | نقطه ذوب ($^{\circ}\text{C}$) |
|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|---|---------------------------------|
| ۰.۹۰۰ | ۰.۹۰۶ | ۰.۹۲۰ | ۱۳۷ | ۱۱۶ |
| ۰.۹۳۱ | ۰.۹۱۹ | ۰.۹۲۸ | ۱۳۵ | ۱۱۸ |
| ۰.۹۲۰ | ۰.۹۲۰ | ۰.۹۲۰ | ۱۶۲ | ۱۲۰ |
| ۰.۹۱۷ | ۰.۹۱۷ | ۰.۹۱۷ | ۲/۱۲ | ۱۰۰ |
| ۰.۹۲۰ | ۰.۹۲۰ | ۰.۹۲۰ | ۲۱ | - |
| ۰.۹۲۰ | ۰.۹۲۰ | ۰.۹۲۰ | - | - |

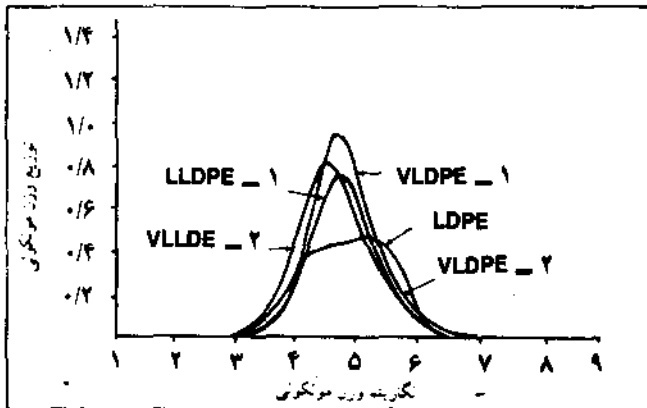
● سکانت مدولس

●● سنجش با گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

ماتریسهای اپوکسی و یورتانی، پلیمرهایی با عملکرد مطلوبتر از جمله پلی آریل سولفونها و پلی اتر اکتون (PEEK) افزوده شده است. الیاف شیشه هم اکنون در رقابت با الیاف آلی با مدول بالا همانند کولار و الیاف کربن قرار گرفته اند. در ارتباط با اجزای تشکیل دهنده کامپوزیتها در دهه آینده، بعید است شاهد تغییرات قابل ملاحظه ای باشیم. بلکه بنظر می رسد که بیشتر روشهای جدید جفت و جور کردن مواد مورد توجه قرار گیرد. مطمئناً تغییرات عمده در ارتباط با تنظیم جهت گیری الیاف در کامپوزیت و چگونگی استقرار لایه ها بر روی یکدیگر به هنگام ساخت کامپوزیت خواهد بود. به استثنای شکلهای هندسی ساده همانند الیافی که در امتداد محور یک میله آرایش یافته اند یا مقاطع پیچیده بدنه هواپیما که مستلزم صرف هزینه زیادی است، یک تکنولوژی ساخت کامپوزیت که بتوان توسط آن از ظرفیت کامل خواص ناهمسانی ذرات اجزای پیش ساخته، بهره گرفت، وجود ندارد. چشم انداز جایگزینی پلاستیکهای تقویت شده با اجزای ساختاری فلزی نوید آفر می دهد که تکنولوژی ساخت بهبود یافته و موجبات تحول تحقیقات صنعتی را در این زمینه فراهم سازد.

در شکل دیگر کامپوزیت، یعنی اسفنجها، دورنمای کنترل مطلوب تر ساختار ماکروسکوپی وجود دارد. ساختارهای اسفنجی شکل پلی استیرن و پلی یورتانها به سهولت یافت می شوند. آنها می توانند با تولید گاز به هنگام پلیمر شدن تشکیل شوند و یا این عمل در مرحله جداسازی فاز پلیمری از محلول، صورت گیرد. این مواد می توانند با سلولهای باز یا سلولهای بسته و با جرم مخصوص ۵ تا ۱۰ مرتبه کمتر از مواد توپر (bulk) تهیه شوند. هر دو ساختار سخت و انعطاف پذیر به خوبی شناخته شده اند لیکن شکل هندسی سلولها بسیار نامنظم است.

به هر حال یک روش نوین برای تولید مواد متخلخل با ساختار سلولی منظم ابداع شده است که در آن از امولسیونهای با فاز داخلی



| | $\bar{M}_n \times 10^{-4}$ | $\bar{M}_w \times 10^{-4}$ | $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ |
|-----------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| LDPE | ۰.۲۳۵ | ۰.۲۱۲ | ۰.۹۰ |
| LLDPE | ۰.۲۷۵ | ۰.۱۱۶ | ۰.۴۱ |
| VLDPE - ۱ | ۰.۳۱۱ | ۰.۱۳۷ | ۰.۴۴ |
| VLDPE - ۲ | ۰.۱۸۷ | ۰.۱۵۵ | ۰.۸۳ |

شکل ۱ - توزیع وزن مولکولی نمونه های پلی اتیلن [۱]

درجه بلورینگی در یک نمونه قسا لگیری شده با ازدیاد جرم مخصوص افزایش می یابد. لیکن نقطه ذوب، که با گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC) اندازه گیری می شود، تغییر قابل توجهی را نشان نمی دهد، برای مثال از 160°C - 120°C نقطه ذوب LDPE با جرم مخصوص مشابه، نزدیک 12°C - 10°C کمتر است. مدول هر یک از VLDPE و LLDPE در دو طرف LDPE قدیمی قرار گرفته و همان طور که شکل ۱ نشان می دهد توزیع وزن مولکولی آنها نسبت به گونه قدیمی روی هم رفته دارای وضوح بهتر و شاخص تر می باشد.

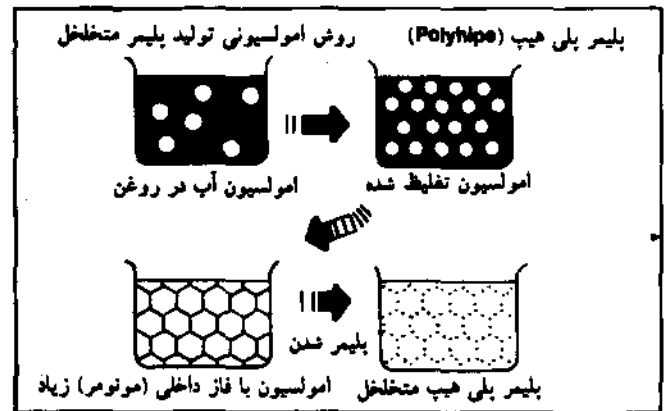
بنابراین در پلیمرهای تجاری نیز، طیف وسیعی از پلی اتیلن با تلفیق جرم مخصوص و مدول متفاوت، از HDPE گرفته تا LLDPE و VLDPE، و فراتر از آنها لاستیکهای اتیلن پروپیلن یافت می شود. این نوع پلیمرهای جدید قابلیت آنها دارند تا با دیگر پلیمرها از قبیل پلی وینیل کلرید، پلی اتیلن وینیل استات و پلی یورتانها در مصارف گوناگون جایگزین شوند. بدون شک این روند تکامل تدریجی و پیوسته، در جهت تولید محصولات بهتر حتی در بازارهایی که به رشد کافی رسیده اند همچنان ادامه می یابد و با تحقیقات در زمینه کسانالیزورهای ناهمگن و پردوام و بهبود تکنولوژی فرایند تولید، توسعه بیشتر خواهد یافت.

ساختارهای پلیمری ماکروسکوپی

در حوزه کامپوزیتهای پلیمری و سایر سیستمهای دو فازی، کنترل درشت ساختار نسبت به ریز ساختار زنجیر پلیمر اهمیت بیشتر دارد. در دهه گذشته کامپوزیتهای پلیمری تقویت شده با الیاف، هم از نظر مواد ماتریسی و هم از لحاظ الیاف به کار رفته در ساخت آنها، دستخوش دگرگونی و تحول شده و نوآوریهای را در پی داشته است. بنابراین به

علوم تکنولوژی

(مونومر) زیاد (*high internal phase emulsions*) به عنوان پایه و اساس کار استفاده می‌شود [2]. در این روش مونومر برای نمونه استیرن، در فضا پیوسته یک امولسیون آبی که به وسیله عوامل پایدارکننده سطحی پایدار شده است، پخش می‌گردد همان‌طور که به صورت شمایی در شکل ۲ نشان داده شده است.

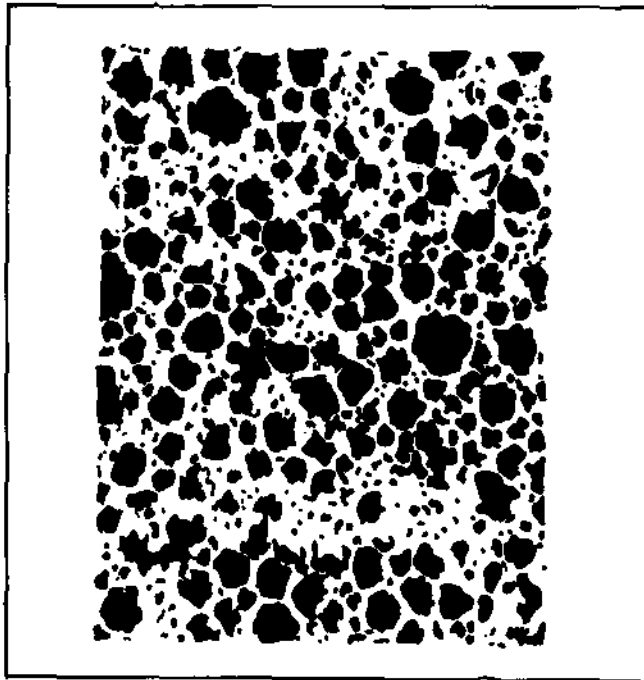


شکل ۲ - بیان شمایی روش امولسیون تولید پلیمرهای متخلخل

در تکنولوژی سنتی امولسیون، کنترل ابعاد قطره و حدود اندازه قطره‌ها، در این مرحله از فرایند امکان‌پذیر است. نتیجه پلیمر شدن مونومر، ساختار پلیمری متخلخل پیوسته‌ای است که قطره‌های ریز آب را نیز به همراه دارد. چنانچه ساختار سلولی از نوع باز باشد، آب به سهولت خارج شده و اسفنجی با ساختار متناظر به دست خواهد داد. با این روش امکان تهیه اسفنج‌هایی با اندازه سلولی به کوچکی یک میکرون نیز وجود دارد. یک میکروگراف الکترون پیمایش یک ساختار نمونه در شکل ۳ نشان داده شده است. ساختارهای هم چسب می‌توانند در امولسیون‌ها که حتی حاوی مقدار بسیار کمی از فاز پیوسته (تا ۳٪ حجم کل) باشند، تشکیل شوند.

این روش می‌تواند برای ساختن ساختارهای کنترل شده پلیمری متخلخل از هرگونه سیستم مونومر/حلال یا پیش‌پلیمر/حلال ناجور به کار گرفته شود. با این روش می‌توان مواد بلوری، پلاستیکی و لاستیکی با تخلخل زیاد تولید کرد که دارای خواص یک صافی ریز با پایداری ابعادی خوب باشند. پلیمرهای آبدوست که در آب قابلیت تورم دارند نیز تهیه مواد جاذب فوق‌العاده خوبی را ممکن می‌سازد. به علاوه می‌توان ساختارهایی با کوپلیمرهای قطعه‌ای (*block*) را که هر بخش آنها دارای خصوصیات متفاوتی است تهیه کرد. جدول ۲ پاره‌ای از خواص پلی‌استیرن متخلخل با سلولهای باز را در گستره‌ای از جرم مخصوص نشان می‌دهد.

همان‌طور که مشاهده می‌گردد از تغییر تدریجی و یکپارچه خواص به سمت جرم مخصوصهای بسیار کم، دسترسی به یک کنترل ساختاری خوب ممکن می‌شود. آشکارا این طیف از مواد، دورنمای ساختارهای پیشرفته‌ای را از پلیمرهای تجاری برای کاربرد در تکنولوژی تصفیه و



شکل ۳ - عکس پلیمر متخلخل پلی‌استیرن که با روش امولسیون تهیه شده است (بزرگنمایی ۲۰۰)

جداسازی به عنوان عوامل کمکی روشهای شیمیایی و اجزای تشکیل دهنده بسیار سبک را پیش روی قرار می‌دهد.

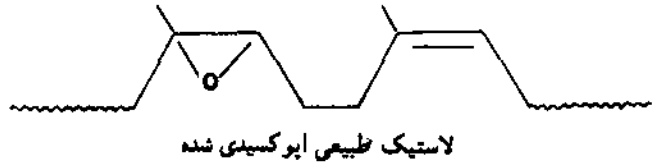
پلیمرهای موجود در طبیعت لاستیکهای طبیعی اصلاح شده

ممکن است شگفت‌آور باشد که در چنین زمینه رشد یافته‌ای هنوز چشم‌اندازهایی برای پژوهشهای پیشرفته پلیمری وجود داشته باشد. با وجود این، کار هیئت‌ماژرایبی تحقیقات لاستیک (*MRRB*) در ارتباط با اپوکسیدی کردن (*epoxidation*) لاتکس تازه لاستیک طبیعی، نشانگر آن است که همچنان موضوعی برای اصلاح شیمیایی کنترل شده لاستیک طبیعی در همان محل تولیدش وجود دارد [3]. چنین محصولاتی ظرفیت آنرا دارند که به مواد با خصوصیات ویژه با تناژ بالا تبدیل شوند.

جدول ۲ - خواص مکانیکی تعدادی از پلیمرهای پلی‌هیپ پلی‌استیرن

| پاره‌ای از خواص پلی‌استیرن متخلخل | پاره‌ای از خواص پلی‌استیرن متخلخل | پاره‌ای از خواص پلی‌استیرن متخلخل | پاره‌ای از خواص پلی‌استیرن متخلخل |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| ۲۰ - ۲۵ | ۱۰۵ | ۸۷ | ۰.۸۲ |
| ۲۰ - ۲۵ | ۱۱۸ | ۸۸ | ۰.۸۰ |
| ۲۰ - ۲۵ | ۱۱۹ | ۹۰ | ۰.۷۷ |
| ۲۰ - ۲۵ | ۱۲۲ | ۹۲ | ۰.۷۴ |
| ۲۰ - ۲۵ | ۱۲۷ | ۹۷ | ۰.۷۴ |

کنترل دقیق واکنش در لاتکس لاستیک با استفاده از آب اکسیژنه / اسید استیک بدون هرگونه واکنش جانبی شرایط مناسبی را برای اپوکسیدی کردن انتخابی لاستیک طبیعی فراهم می‌کند. محصولات با ۲۵، ۱۰ و ۵۰ درصد مولی واحد اپوکسید به‌طور نسبتاً مفصل مورد آزمایش قرار گرفته‌اند.



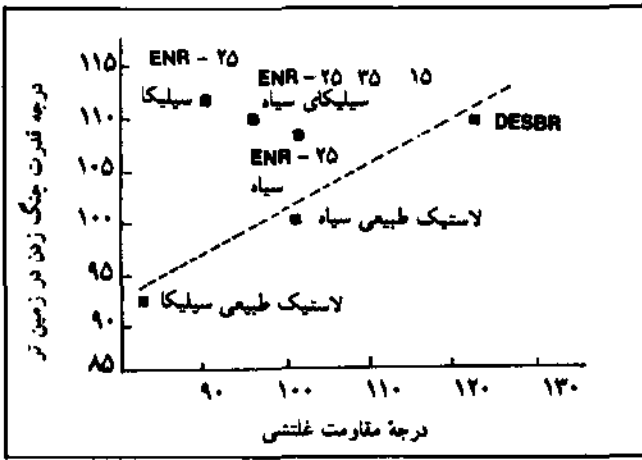
آنچه طیف‌سنجی NMR نشان می‌دهد بیانگر آن است که واحدهای اپوکسید ترکیب شده به نسبت ۱۰٪ مولی، به صورت تصادفی در طول زنجیر پلیمر توزیع شده‌اند. در جدول ۳ پاره‌ای از خواص پلیمرهای استخلاف شده ارائه شده و با توجه به آن معلوم می‌شود که خواصی چون دمای شیشه‌ای شدن T_g ، بر جهندگی (resilience) و نفوذپذیری گاز با درجه استخلاف به آرامی تغییر می‌کنند.

جدول ۳ - خواص فیزیکی برخی لاستیکهای طبیعی اپوکسیدی شده (ENR)

| ENR (%) | ۳۰ | ۴۰ | ۵۰ | ۶۰ | ۷۰ | ۷۵ | ۸۰ |
|------------------------|----|----|----|----|----|----|----|
| شدت کشش (MPa) | ۷۷ | ۷۷ | ۷۷ | ۷۷ | ۷۷ | ۷۷ | ۷۷ |
| مدول کشش (MPa) | ۷۷ | ۷۷ | ۷۷ | ۷۷ | ۷۷ | ۷۷ | ۷۷ |
| بر جهندگی در ۲۳°C | ۷۷ | ۷۷ | ۷۷ | ۷۷ | ۷۷ | ۷۷ | ۷۷ |
| تورم در روغن (ASTM-No) | ۷۷ | ۷۷ | ۷۷ | ۷۷ | ۷۷ | ۷۷ | ۷۷ |

همگی این مواد تبلور در اثر کشش و همچنین مدول قدرت کشش چندان متفاوتی را با لاستیک طبیعی نشان نمی‌دهند. نمونه لاستیکی که ۵۰٪ استخلاف داشته باشد همانند لاستیک نیتریل در مقابل روغن مقاومت نشان داده و نفوذناپذیری همچون لاستیک بیوتیل را دارا می‌باشد. شکل ۴ قابلیت استفاده از ماده ۲۵٪ مولی در آج تایر را نشان می‌دهد. آمیزه‌های لاستیک طبیعی اپوکسیدی شده از نظر مقاومت غلظشی (rolling resistance) و قدرت چنگ زنی در زمین تر (wet grip) نسبت به لاستیک طبیعی برتری و رجحان دارند.

در ضمن به نظر می‌رسد که ظرفیت زیادی برای این لاستیکهای اپوکسی به عنوان چسب فلز وجود داشته باشد. در آخر، ساده بودن تکنولوژی فرایند، دورنمای یک ماده نه چندان گران را ارائه می‌دهد. روشن است که جا برای دیگر تبدیلهای شیمیایی که



شکل ۴ - رابطه درجه مقاومت غلظشی با مقدار قدرت چنگ زنی در زمین تر تایرهای رادیال فولادی که در آج (Tread) آنها از لاستیکهای طبیعی اپوکسیدی شده (ENR) استفاده شده است. ارزش لاستیک طبیعی را افزایش دهد نیز وجود دارد ولی لازمه چنین امری شیمی دقیق و سادگی همراه با ظرافت است.

پلی‌ساکاریدهای اصلاح شده

تکنولوژی کاملاً پیشرفته شیمیایی برای اصلاح پلی‌ساکاریدها که از منابع گیاهی به دست می‌آیند وجود دارد. برای مثال انحلال‌پذیری و گرانی مواد سلولوزی می‌تواند با کربومیل‌دار کردن سودمندان اصلاح شود. تکنولوژی زیستی، روشهای ویژه‌ای در ارتباط با آمیزش ساختارهای پلی‌ساکاریدی به منظور دستیابی به موادی ارائه می‌دهد که از نظر صنعتی مطلوب و تکرارپذیر باشد [4]. این مواد به عنوان تغلیظ کننده در سیستمهای آبی مورد استفاده قرار گرفته و غالباً در این ارتباط پلیمرهای سنتزی بهتر عمل می‌کنند. برای مثال پلی‌ساکاریدهای اتصال یافته در موقعیت ۱ و ۴ به طور قابل ملاحظه‌ای دارای نسبت $[η]/M$ بزرگتر از پلیمرهای سنتزی می‌باشند. به علاوه آنها نیز حتی در غلظتهای کم، زیاد است.

ساختارهای پلی‌مانوز (polymannose) و سلولوز که نمونه‌هایی از این گروه پلیمرهای طبیعی می‌باشند در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. این ساختارها در آب نامحلول بوده لکن انحلال‌پذیرشان وقتی بهبودی می‌یابد که گروههای جانبی CH_2OH - در امتداد استخوانبندی D - مانان (D -mannan). (M) با بنیانهای گالاکتوزیل (G). galactosyl جایگزین شوند.

صمغ گوار (Guar) یکی از گالاکتومانانی است که معمولاً به وفور در دسترس بوده ولی درجه استخلافش از وضع مطلوب بیشتر است. در حال حاضر تحقیقات صنعتی به طور همه جانبه معطوف به اصلاح آنزیمی چنین صمغهایی بوده، بدین صورت که واحدهای گالاکتوز توسط آنزیمهای شکل مهندسی یافته برداشته می‌شوند تا ساختارهای کنترل شده

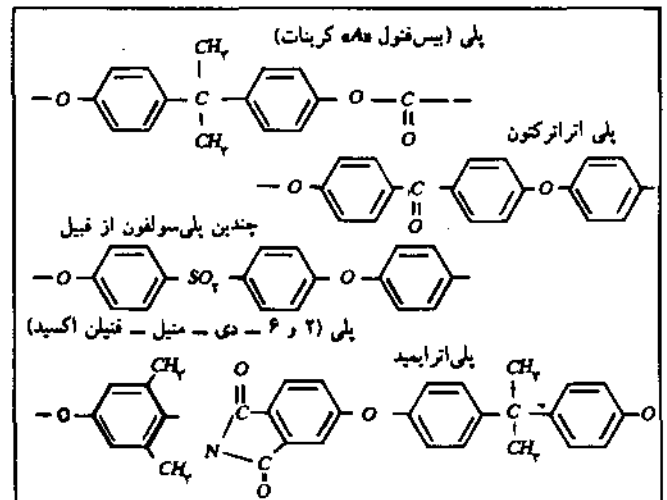
در این زمینه از تکنولوژی پلیمر است که روشن‌ترین دورنمای تحقیقات در صنعت دیده می‌شود. علی‌رغم تغییر و تأکیدی که تا به حال در این بخش وجود داشته است، باید منتظر شکل‌گیری پژوهشهای چندین جانبه‌ای در وسیعترین مضمون که تاکنون شاهد آن بوده‌ایم، باشیم.

شرایط حال

تا سال ۱۹۷۰ در اصل سه پلیمر ویژه کاملاً تثبیت شده به شرح زیر وجود داشت:

— پلی‌تترافلوروئورواتیلن $(PTFE)$ $(-CF_2-CF_2-)$ که دارای خصوصیتی چون بی‌اثر بودن در برابر مواد شیمیایی، مقاومت در برابر حلال‌ها، نقطه ذوب بالا و ضریب اصطکاک بسیار پایین است.
— پلی‌دی‌متیل سیلوکسان $(-Si(CH_3)_2-O-)$ با Tg بسیار پایین که از جمله لاستیکهای پایدار حرارتی با قدرت برجهندگی بالایی است.

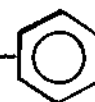
— پلی‌وینیلیدن فلوروئید $(-CH_2-CF_2-)$ که دارای ضریب پیزوالکتریک بالایی می‌باشد در سالهای ۱۹۷۰ موج دومی در ارتباط با پلیمرهای ویژه پدیدار شد. این گروه جدید دارای خواص مهندسی خوب از جمله چقرمگی، سختی، مقاومت کششی بالا و مقاومت در برابر گرما تا $200^\circ C$ می‌باشند که عبارت‌اند از:



بیشتر فعالیتها در زمینه پلیمرهایی که در دماهای زیاد مقاوم باشند بر سیستمهای اتصال‌یافته پارافینیلن به عنوان پلاستیکهای مهندسی متمرکز بوده لکن سیستمهای ناجور حلقوی سخت نظیر پلی‌ایمید و بنزایمیدازول برای پایداری حرارتی بالا، مورد استفاده قرار می‌گرفته‌اند.

شاید مهمترین طریق برای ورود به فضای تحقیقاتی آینده در این زمینه از مواد پلیمری، کار بر روی الیاف بامدول بالا باشد، کولاریکی از موارد

بسیار پیشرفته از این طبقه الیاف است، $(-NH-CO-)$ و



مشخصه بارز آن قابلیت خود جهت‌یابی اش (*selforientation*) در سطح مولکولی در حالت محلول یا مذاب قبل از مرحله کشش می‌باشد.

در اوایل دهه ۸۰، تعداد قابل توجهی از تیره چسبها که بر پایه فرمولبندیهای دقیقی استوار بودند به جمع پلیمرهای ویژه افزوده می‌شوند. پلیمرهای مقاوم نوری (*Photoresist*) برای صنایع میکروالکترونیک و گستره وسیعی از پلیمرها و اجزای پلیمری ساخته شده ویژه برای کاربردهای زیست دارویی (*biomedical*) توسعه یافته‌اند.

در حال حاضر دو تصویر روشن از موقعیت صنعتی در این زمینه را می‌توان ترسیم کرد:

(۱) برای تقریباً هر کاربرد جدید صنعتی از روشهای سنتی سنتز پلیمری البته با مونومرهای پیچیده‌تر یا مخلوط مونومرها بهره گرفته می‌شود.

(۲) خواص مورد نظر با تنظیم ساختار شیمیایی سیستمهای اساساً جور، مثلاً طراحی پلیمرها با عاملیتهای ویژه، به دست می‌آید.

بیشتر کوپلیمرهای تصادفی یا مخلوط پلیمرهای موجود در بازار به نحوی طراحی می‌شوند تا خواص حد واسطه جور پلیمرهای موجود را نشان دهند و انتظار عملکرد خاص از آنها نمی‌رود. کوپلیمرهای قطعه‌ای تصویر متفاوتی را ارائه می‌دهند زیرا فراروش فیزیکی می‌تواند ساختارهای دوفازی را نظم دهد و خواص ناهمسانگرد (*anisotropic*) واحدی را پدیدار سازد که برتر و بالاتر از آن چیزی است که بر اساس ساختار شیمیایی تعریف می‌شود.

دورنمای آینده

مشاهداتی این چنین همراه با قابلیت خودجهت‌یابی که ساختارهای پلی (پارابنزامیدی) از خود بروز می‌دهند نشانگر جهات نوینی در ارتباط با پژوهشهای پیشرفته پلیمری در صنعت است. عاملیت شیمیایی در سطح مولکولی و خیلی اوقات در مقطع پیش پلیمر به کمک آرایش فیزیکی آمده تا موجبات تهیه مواد جدید را فراهم آورد. نظم و تسریب می‌تواند توسط خصوصیات هم‌چسبی ذاتی ساختار مولکولی ایجاد شود (برای نمونه صف‌آرایی نوع بلور مایع یا جداسازی فازها) یا توسط پلیمر شدن مونومرها در سطح مشترکشان یا دیگر محیطهای نظم‌دهنده به وجود آید. هم‌اکنون خواص نوری و الکتریکی همراه با رفتار گرمایی و مکانیکی بررسی می‌شود. برای بیشتر این سیستمها تاکنون بازارهای مشخص وجود ندارد اما جهت‌گیریها در آزمایشگاههای پژوهشی دانشگاهها و صنایع دیده می‌شود.

(۱) پلیمرهای خودجهت‌یابنده

در حال حاضر دو راه اصلی در ارتباط با پلیمرهای خودجهت‌یابنده دنبال می‌گردد. راه نخست از پلیمر شدن در حالت جامد (بلوری) ناشی می‌شود. که در این حالت هدف بهبود جهت‌یابی بلور مونومر روی پلیمر بلورین

تولید شده است. تری اکسان برای مثال، که در حالت جامد به پلی فرمالدئید تبدیل شد، متأسفانه به خاطر اینکه عمل پلیمر شدن در حوزة های کوچک مایع انجام گرفت، هیچ گونه آثار قابل ملاحظه خودجهت یابی ناشی از ساختار بلوری اصلی باقی نگذاشت. بهر حال در دهه گذشته گروه باومن (Baughman) نشان داد که جهت یابی تک بلور مونومر تنها زمانی می تواند حفظ شود که بلور پلیمر حاصل جرم مخصوص بسیار نزدیکی به جرم مخصوص بلور مونومر داشته باشد. در غیر این صورت تغییر در حجم در گزینش پذیری مولکولی کنترل فضایی می گردد. به علاوه جنبه های گوناگونی از تقارن بلور مونومر نیز وجود دارد که باید تنها بر اساس دستورهای گزینش مشخص در بلور پلیمر حاصل حفظ یا تغییر یابد.

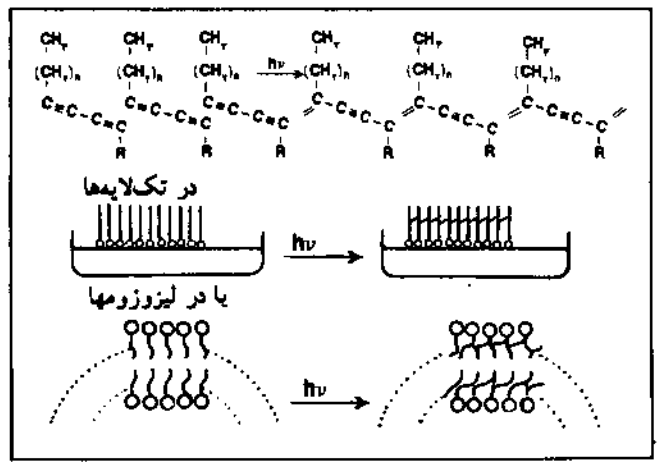
دومین روشی که نمونه آن کولار است، از ظرفیت خودجهت یابی در حالت مذاب یا محلول بهره می گیرد که ناشی از حضور قطعه های سخت با قابلیت ایجاد پیوستگی بین مولکولی و درون مولکولی است و معمولاً در ساختارهای ترموتروپیک (Thermotropic) بلور مایع آشکار می گردد. کارهای بسیاری که مبتنی بر وارد کردن واحدهای مزوزنیک اتصال یافته به پارافینلین در زنجیر اصلی ساختار پلیمری بوده [6] یا به صورت گروه های جانبی از آن آویخته شوند، در شرف تکوین است. آثار جهت یابی در مواد مذاب لاستیکها و مواد به طور جزئی بلوری از هر دو نوع به وضوح نشان داده شده است. درجه جهت یابی و تمایل به تشکیل بلور مایع با استفاده از گروه های انحطاف پذیر و فضاگیر برای مثال این دکامتین در هر دو نوع پلیمر به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد، بدین نحو که در چنین حالتی گروه مزوزنیک این امکان را می یابد که تحرک مولکولی کافی پیدا کند تا بتواند به سمت صف آرایشی مشترک با گروه های مزوزنیک همجوار خود حرکت کند. با فزاینده بلور مایع نخی شکل (nematic) و صابون مانند (smectic) غالباً در این مواد و در پلیمرها (برای نمونه پلی استر با گروه های استر حلقه ای سه تایی) یا واحدهای مزوزنیک در زنجیر اصلی مواجه شده و معرف فازهای میانی پیچ دار (cholesteric mesophase) می باشند. در پلی استرها انتقال فاز از حالت بلوری به فاز پیچ دار و پس از آن به فاز همسان امکان پذیر و کاملاً برگشت پذیر می باشد.

این مواد خانواده هایی از پلیمرها را با خصوصیات نوری و الکترونیکی جدید تشکیل می دهند و می توانند بازارهای جدیدی را نیز بخود اختصاص دهند. به همان میزان نیز ویژگی خودجهت یابی می تواند در مواد جدید شکل دهنده الیاف مورد بهره برداری قرار گرفته یا نویدبخش یک روش در پلیمرهای خودتقویت شونده برای ساخت دسته جدیدی از کامپوزیت های گرماترم باشد.

(۲) ورقه های نازک

این مواد نیز خانواده هایی از پلیمرها را دربر می گیرد. فیلمهایی از مواد آلی با خصوصیات نوری و الکترونیکی جدید (Langmuir-Blodgett) را برای کاربرد در وسایل نوری یا میکروالکترونیکی در دسترس قرار می دهند و

زمینه بسیار بدیع تحقیقاتی که گاهی «الکترونیک مولکولی» نیز نامیده می شود را مطرح می سازند. فیلمهای تک مولکولی قادرند به طور مستقیم در سطح مایع در ظرف تشکیل شوند و برای ساخت فیلمهای چند لایه ای می باید از روش غوطه وری که توسط آن فیلمها بر روی سطح الگوهایی همانند اسلایدهای میکروسکوپ تشکیل می شوند، استفاده گردد. یک پیشرفت آشکار در این زمینه استفاده از مولکولهای آلی است که حاوی گروه های پلیمر شونده برای تشکیل چنین فیلمهایی می باشند. پلیمر شدن در مرحله بعد برای مثال از تابش اشعه ماورای بنفش بر $C=C$ می توان فیلمهای پلیمر بهم چسبیده با ضخامت مولکولی ویژه ای همانند آنچه در شکل ۷ نمایش داده شده است، تهیه کرد.



شکل ۷ - پلیمر شدن دی استیلن لیپید

امیدهای زیادی برای این چنین روش تهیه فیلمهای پلیمری فعال نوری و الکترونیکی وجود دارد و به علاوه اینکه دورنمای سنتز کنترل شده غشاهایی را در سطح مولکولی نوید می دهد. در حال حاضر توجه بسیاری به سنتز غشاهای با محفظه های کوچک عاملی توسط این روش معطوف شده است که در این روش مایع در ظرف و لایه هایی از مونومر آن که روی سطح مایع پخش شده است در معرض برخورد امواج مافوق صوت (ultrasonication) قرار گرفته و تولید محفظه های کوچکی می کند که به صورت کپسولهای بسیار ریز، مایع را دربر دارد. ضمناً با به کارگیری اشعه ماورای بنفش به عنوان آغازگر واکنش پلیمر شدن پیوندهای سه گانه $C=C$ ، نیز می توان محفظه های کوچک غشایی را تهیه کرد.

(۳) پلیمرهای رسانا

پژوهش در زمینه پلیمرهای رسانا از اوایل سالهای ۶۰ آغاز شد و تلاشهای بسیار اما بدون نتیجه برای دستیابی به سیستمهای شکل یافته ای که بتواند خاصیت ابررسانندگی در دمای بالای $4^{\circ}K$ از خود نشان دهد، مصرف گردید. در حال حاضر اهداف واقع بینانه تری تعیین شده و محور تلاشها بر سنتز سیستمهای پلیمری با قابلیت رسانندگی در حد توان فلزات متمرکز شده است.

