

هشتاد سال علوم درشت‌مولکول‌ها: از آغاز تولد تا نانوبسپارها، زیست‌بسپارها و بسپارهای خودسوارش (با تأکیدی بر فعالیت‌های اروپاییان)

Eighty Years of Macromolecular Science: From Birth to Nano-, bio- and Self-Assembling Polymers—with Slight Emphasis on European Contributions

چکیده:

در تعریفی از علوم درشت‌مولکول‌ها -در برابر علوم و مهندسی پلیمر (بسپار)- گفته شده که سال ۱۹۳۰ سال تولد این علوم بوده است. حوزه‌یی که این مقاله به آن پرداخته، محدود به بسپارهای صنعتی در حالت جامد است. برخی دست‌یافت‌های مهم فناوری بسپارها در قرن نوزدهم و نیز دلایلی که نشان می‌دهد چرا مفهوم درشت‌مولکول‌ها و نظریه کشسانی لاستیکی زودتر ظهور نکرده بودند، از مطالب دیگری است که در این نوشتار به آن پرداخته شده است. نقش زنجیره‌ی اصلی در شکل‌دهی ساختار و بارگذاری مکانیکی بسپارهای صنعتی از آن زمان مورد توجه زیادی قرار گرفته و عمده فعالیت‌های علمی نویسنده‌ی این مقاله را نیز شامل می‌شود. نویسنده همچنین سه دیدگاه شخصی از مهمترین دست‌یافت‌ها در حوزه‌ی درشت‌مولکول‌ها را ارائه می‌دهد: سنتز زنجیره‌های مولکولی طراحی‌شده^(۱)، هویت‌شناسی ساختاری^(۲)، و درک ریزمکانیک^(۳) مواد پلیمری با ساختار نانو. از آن جایی که توسعه‌ی علم منوط به مشارکت افراد زیادی است، روند مقاله عموماً با استناد به ارجاعاتی از دوره‌های مورد بحث کامل شده است. به عنوان نتیجه‌گیری، چشم‌اندازی از روندهای آینده‌ی طراحی و کاربرد سیستم‌های تطبیق یافته و عموماً پیچیده‌ی بسپارها با توجه به نیازهای رو به رشد جامعه ارائه خواهد شد.

واژه‌های کلیدی: فناوری‌های آغازین بسپارها، تعریف و پیدایش علوم درشت‌مولکول‌ها، ریزمکانیک، سیستم‌های بسپاری برای نیازمندی‌های بشر.

نوع مقاله: ترجمه

منبع:

Hans-Henning Kausch-Blecken von Schmeling, Eighty Years of Macromolecular Science: From Birth To Micro- Nano- & Self Assembling Polymers- With Slight Emphasis on European Contributions, Colloid Polymer Science, 289, 1407-1427, 2011.

علی عباسیان^(۱) و بیتا کاظمی‌نژاد^(۲)

۱- استادیار، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- کارشناسی مهندسی پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

* عهده دار مکاتبات:

a_abbasian@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۹۵/۶/۱

تاریخ دریافت: ۹۵/۵/۲۱

مقدمه
تمام مواد آلی عملاً متشکل از مولکول‌های بلندزنجیر هستند. این مواد از ابتدای هستی توسط بشر به کار گرفته شده‌اند. تولید الیاف پنبه که بیش از ۷۰۰۰ سال است در هندوستان انجام می‌شود، بدون شک یک نوع مهندسی بسپار محسوب می‌شود. در مقابل، اگر

1. Well-designed Chain Molecules

2. Structural Characterization

3. Micro-mechanics

4. Configuration

داده‌های فارادی پیرامون همسانی ترکیب اجزای بوتن C_4H_8 و گاز اولفینی اتیلن C_2H_4 شده بود. همان‌طور که موراوز نشان می‌دهد، برزلیوس در بحث خود با تعریفی دست و پا شکسته به روغن شراب^(۸) اشاره می‌کند که می‌تواند کمابیش توضیح دهد چرا ایده‌ی ساده‌ی افزودن گروه‌های $-CH_2$ همسان به بوتن، منجر به ایجاد مولکول‌های بلند نمی‌شود. افراد بسیاری رفتار چنین موادی را بررسی کرده‌اند و نخستین یافته‌های مهم فناوریانه نیز در این دوران حاصل شد. گویدر به صورت تجربی ولکانیزاسیون کائوچو را کشف کرد (۱۸۳۹)، شونبین^(۹) نیتروسولوز را در سال ۱۸۴۵ مشاهده کرد و برادران هیات^(۱۰) سلولوئید (بی‌نیترات سلولز اصلاح شده با کافور) را تولید کردند که جایگزینی برای عاج است (۱۸۶۹).

گرم شدن یک نوار لاستیکی در اثر کشیدن برای نخستین بار توسط گاف^(۱۱) در سال ۱۸۰۵ مشاهده شد، و تقریباً پنجاه سال بعد توسط تامسون^(۱۲) (لرد کلونین) و ژول^(۱۳) مورد مطالعه قرار گرفت. با وجود این‌که کلونین خود فرمول قانون دوم ترمودینامیک را ارائه کرده‌بود، رفتار یک نوار لاستیکی تحت بار و کشیده شده را به اشتباه پیش‌بینی کرد. "موراوز" این تفسیرهای متناقض را مورد بحث قرار داد که در آن زمان به آن اثر گاف-ژول می‌گفتند. از آن جایی که کلاسیوس^(۱۴) در ۱۸۶۵ کمیّت فیزیکی آنتروپی را تعریف کرده بود، و سپس بولتمن^(۱۵) نیز در ۱۸۷۳ مفهوم آنتروپی را به یک حالت فیزیکی ارتباط داده بود، تمام ابزارهای نظری برای بیان ریشه‌های آنتروپی کشسانی کائوچوی طبیعی در دست بود. تنها لازم بود تا تعداد حالت‌های فیزیکی یک نوار لاستیکی کشیده شده شمرده شود و به این منظور یک مدل مناسب از مواد لاستیکی مورد نیاز بود. حتا چنین مدلی نیز از آن جایی که برتلوت^(۱۶) (۱۸۲۷-۱۹۰۷) نخستین بحث

طول بلند مولکول‌های تشکیل دهنده زنجیره به دقت شناخته شود، مقصود علوم درشت‌مولکول‌هاست. افزون بر این، هدف علوم درشت‌مولکول‌ها، تعیین و کنترل: الف) طول زنجیره (شامل روش‌های سنتز)، ب) ترکیب فیزیکی و هندسی تک‌زنجیره‌ها (پیکربندی^(۴))، ناهمسان‌گردی‌های سگمنتی در سطح وسیع، معماری و صورت‌بندی، پ) آرایش و برهمکنش زنجیره‌ها در حالت جامد و مایع و گذار میان این حالت‌ها (حوزه‌های وسیعی چون کریستاله شدن، ریخت‌شناسی، رفتار ترمودینامیک، کشسانی لاستیکی، میاناها^(۱) و نفوذ) است. به همین سبب است که اصطلاح علوم درشت‌مولکول‌ها را تنها می‌توان به بررسی‌هایی اطلاق کرد که مربوط به شناخت طبیعت بلندزنجیری مولکول‌های بسیار است. براساس نظر موراوز^(۷)، دستاورد گردهمایی کلویید فرانکفورت^(۲) در سپتامبر ۱۹۳۰ را می‌توان دست کم رسیدن به توافقی بر سر مسئله‌ی وجود مواد درشت‌مولکول و نیز وجود روش‌های مشخصی برای تحلیل ترکیب و رفتار آن‌ها، دانست. بنابراین این رویداد می‌تواند به عنوان تولد درشت‌مولکول‌ها در نظر گرفته‌شود (که امروز هم‌معنای علوم پلیمری است^(۳)). کاملاً مشخص است که پذیرش مفهوم درشت‌مولکول‌ها یک گام خردمندانه‌ی بزرگ محسوب می‌شود که پیش از آن در حدود یک قرن مانع شناسایی طول بسیار بلند زنجیره‌های بسیاری توسط دانشمندان شده بود.

نخستین فناوری‌های بسیار ۱۸۳۳-۱۹۲۰

"هرمن مارک"^(۵) در گزارش خود کاربردهای مواد بسیاری را از آغاز شناخت آن‌ها بررسی کرده است. نویسنده‌ی این مقاله در این جا تنها پیشرفت‌های پس از برزلیوس^(۶)، کسی که برای نخستین بار از واژه‌ی پلیمری (بسپاری^(۷)) در سال ۱۸۳۳ استفاده کرد را دنبال کرده است. برزلیوس شیفته‌ی

1. Interfaces 2. Morawetz 3. Frankfurter Tagung of Kolloidgesellschaft, Sep. 1930.

۴- در حقیقت ایجاد تمایز میان علوم درشت‌مولکول و علوم بسیار امروز اختیاری است، چه واژه‌ی بسیار خود به زنجیره‌های مرتبط دلالت دارد. بسپارها برخلاف درشت‌مولکول‌ها به صورت موادی دیده می‌شود که شامل جنبه‌های فنی‌اند که به هر حال نیروهای پیشران در حوزه‌ی علوم محسوب می‌شوند.

5. Herman Mark

6. Berzelius

7. Polymeric

۸- جزئی فرضی در الکل که تصور می‌شود الکل بو و آتش‌گیری خود را از آن گرفته است.

9. Schönbein

10. Hyatt

11. Gough

12. Thomson

13. Joule

14. Clausius

15. Boltzmann

16. Berthelot

Mitteilung: über die Konstitution des Kautschuks, Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 57, 1203 (1924).

در ۱۹۲۶ اشتودینگر نامزد استادی دانشگاه فرایبورگ شد. با وجود تناقض شدیدی که میان درک اشتودینگر از مفهوم درشت‌مولکول با مارک و مایر (و سایر شیمی‌دان‌های آلمانی) - که داده‌های حاصل از پرتو ایکس، داده‌های شارش‌شناختی (رئولوژیکی) و مکانیکی خود را بر اساس دانه‌های ریشالی^(۴) تفسیر می‌کردند - وجود داشت، اشتودینگر به پژوهش‌هایش ادامه داد. بنابراین باید نتیجه گرفت که حتی برای شیمی‌دان‌های باتجربه‌یی که خود را وقف علم کرده بودند نیز برداشتن گامی خردمندانه برای پذیرش مفهوم درشت‌مولکول‌ها بسیار بزرگ بود. این موضوع در مورد مارک و مایر که در شرکت BASF در اواخر قرن بیستم در هم‌بسپارش (کو پلیمریزاسیون) استایرن و بوتادین مشارکت داشتند، تعجب بیشتری را برمی‌انگیزد، چرا که آن‌ها باید از نقش پیوندهای دوگانه در بسپارش زنجیری آگاهی می‌داشتند. زمانی که "مارک" به گذشته نگاه می‌کرد، غالب مباحثات خودش، مایر و اشتودینگر در اواخر دهه‌ی ۱۹۲۰ حول جزئیات می‌گذشت، و بنابراین توافق روی نکته‌ی اصلی، که مولکول‌های بزرگی وجود دارند و لازم است از روش‌های ویژه‌ی تحلیل رفتاری و ترکیب برای آن‌ها استفاده کرد، حاصل نشده بود. اشتودینگر برای پژوهش‌اش که منجر به شناخت طبیعت درشت‌مولکولی بسپارها شد در سال ۱۹۵۳ موفق به دریافت جایزه نوبل شد. با درک جدیدی که حاصل شد، پیشرفت در همه‌ی زمینه‌های علمی که درشت‌مولکول‌ها نامیده شد، قطعی به نظر می‌رسید.

علوم درشت‌مولکول‌ها در ۱۹۳۰-۱۹۴۰

روش‌های ساخت (سنتز) و تحلیل رفتار فیزیکی ارائه شده توسط رُهم^(۵)، کاروترز فلوری^(۶)، شلاک^(۷)، کُستان^(۸)، و دیگران،

را پیرامون پلیمریزاسیون (بسپارش) در ۱۸۶۳ با برگرفتن اصطلاح پیشنهادی "پلیمر" توسط برزلویس مطرح کرده بود، می‌توانست وجود داشته باشد. برتلوت ادعا می‌کرد که هم‌می آمیخته‌هایی که توانایی افزودن هیدروژن، کلر و آب را به خود دارند، باید بتوانند مولکول‌های همسان با خود را نیز به خود بیافزایند. این پیش‌بینی‌ها کم و بیش تا ۶۰ سال بعد فراموش شده مانده بود.

در انتهای قرن نوزدهم، گروه بسیاری از بسپارهای اصلاح‌شده و یا کاملاً مصنوعی به بازار آمد و "هرمن مارک" به درستی از این دوره به عنوان دوره‌ی آغاز علوم و فناوری پلیمر یاد می‌کند. در پی تلاش‌های متعدد در سال ۱۸۸۵، ابریشم چارونه^(۱) نخستین تار (لیف) مشتق شده از سلولز اصلاح‌شده با موفقیت توسط بشر ساخته شد. نخستین کائوچو (پلی ایزوپرن) به سختی ساخته (سنتز) شد، و اولین پلاستیک جدید، رزین فنولیک باکلیت (Bakelite®)، که در سال ۲۰۱۱ صد ساله شد، راه طولانی خود را آغاز کرد. در سال ۱۹۱۱ نشریه‌ی کونست‌اشتوف^(۲) که ویژه‌ی تولید و استفاده از بسپارهای اصلاح/ سنتز شده بود، شروع به کار کرد و تاکنون نیز به فعالیت خود ادامه می‌دهد. همه‌ی این پیشرفت‌ها بدون اشاره‌ی به زنجیره‌های بلند مولکول حاصل شده بود.

تلاش‌های اشتودینگر برای مفهوم درشت‌مولکول‌ها ۱۹۲۰-۱۹۳۰

نخستین اشاره به پلیمریزاسیون (بسپارش) محصولات درشت‌مولکول (از ایزوپرن یا فرمالدهید)، در سال ۱۹۲۰ توسط اشتودینگر^(۳) انجام شد، که در آن زمان عضوی از گروه ETH در زوریخ بود. اشتودینگر سرانجام چهار سال بعد بر پایه‌ی مطالعات شارش‌شناسی (رئولوژی) و پرتو ایکس خود، اصطلاح Makromolekul را در معروف‌ترین مقاله‌ی خود (اصول موضوعی لاستیک، مجله‌ی شیمی آلمان، ۱۹۲۴) مطرح کرد:

1. Chardonnet
7. Schlak

2. Kunststoffe
8. Castan

3. Staudinger

4. Micellar Aggregates

5. Rohm

6. Carothers Flory

کردند که نیروهای بازگرداننده به سبب تمایل به انتقال به حالت آنتروپی بالاتر به جای ماندن در حالتی با انرژی پایین‌تر به وجود می‌آیند. مایر همچنین این مسئله را طرح کرد که حرکت چرخشی سگمندی از زنجیره نیز باید در نظر گرفته شود و (مقدار) نیروهای بازگرداننده باید متناسب با دمای مطلق در نظر گرفته شود.

این موضوع با محاسباتی که کوهن^(۱) در سال ۱۹۳۴ انجام داد تأیید شد. وی از یک مدل ساده‌ی زنجیره‌یی که از سگمندی‌هایی آزادگرد تشکیل شده بود، استفاده کرد. با محاسبات دقیقی که وی انجام داد موفق شد تعداد (Ω) حالت‌های فیزیکی زنجیره‌های مدلس را به عنوان تابعی از فاصله‌ی دو انتهای زنجیره (r) محاسبه کند. برخلاف مفاهیم مطرح شده توسط گاف، ژول، بولتزمن، اشتودینگر، مایر و دیگران (همان‌طور که پیش‌تر توضیح داده‌شد)، یافته‌های کوهن بسیار قابل توجه ماند. بنابراین وی با استفاده از Ω معادله‌ی بولتزمن ($S=k \ln \Omega$) را به کمیته‌های فیزیکی مدل زنجیره‌ای خود مرتبط کرد:

$$S = k \ln \Omega = 3kr^2/2na^2$$

در این معادله k همان ثابت بولتزمن، r فاصله‌ی انتها تا انتهای زنجیره و n تعداد سگمندی‌های آزادگرد زنجیره به طول a است.

مستقل از این یافته، گات^(۱۱) و مارک در همان سال با در نظر گرفتن ظرفیت زاویه‌ی پیوندی، نتیجه‌ی مشابهی را مشاهده کردند. بنابراین چهارده سال پس از نخستین اظهارات اشتودینگر پیرامون طول زنجیره مولکول‌ها، بالاخره بر سر این مسئله توافق صورت گرفته بود که درشت‌مولکول‌ها نه زنجیره‌های صاف و نامنعطف‌اند (که اشتودینگر نخستین بار از این مفهوم دفاع کرده بود) و نه بخش‌های چسبناک خم‌شدنی هستند که در مدل ریشالی بدیهی شمرده می‌شد. اگر برای بار دیگر به گذشته نگاه کنیم، این توصیف‌های

به صورت قابل توجهی دانش انواع مختلفی از واکنش‌های پلیمریزاسیون (بسپارش) و محصولات پلیمری (بسپاری) را گسترش داد: پی‌وی‌سی، پلی‌استایرن، پلی‌متیل متاکریلات، پلی‌اتیلن کم‌چگالی، پلی‌بوتادی‌ان و کائوچوی استایرن‌بوتادی‌ان با پلیمریزاسیون (بسپارش) زنجیری تولید شدند. پلی‌آمید ۶،۶، پلی‌آمید ۶ و پلی‌کربنات با استفاده از روش بسپارش مرحله‌یی و پلی‌پورتان و رزین‌های اپوکسی با بسپارش افزایشی تولید شد. پیشرفت‌ها همچنین در زمینه‌ی تحلیل‌های تجربی نیز صورت گرفت: نخستین پیشرفت‌ها از سال ۱۹۰۳ بود که کُبلنتز^(۱) طیف‌های فروسرخ ارتعاشی را در مورد صدها مواد آلی و غیرآلی مطالعه کرد. روش فراگریزانش در سال ۱۹۲۵ توسط اسودبرگ^(۲) که سال بعد جایزه‌ی نوبل را دریافت کرد، اختراع شد. سپس رامان^(۳) اثر پراکندگی غیرکشسان فوتون را بررسی کرد که این روش به نام وی نیز نام‌گذاری شده و به همین خاطر جایزه‌ی نوبل فیزیک را در سال ۱۹۳۰ دریافت کرد. در سال ۱۹۳۳ روش‌های تحلیل پرتو ایکس توسط روسکا^(۴) که نخستین میکروسکوپ انتقال الکترونی را ساخت، بهبود یافت. وی به این دلیل ۵۳ سال بعد جایزه‌ی نوبل را به همراه بینینگ^(۵) و روه‌ر^(۶) دریافت کرد. پیشرفت‌های قابل توجهی نیز در زمینه‌ی درک ترمودینامیک محلول‌ها و انتقال درشت‌مولکول‌ها انجام شد^(۷).

بنابراین در کمتر از ۱۰ سال، بیشتر پیشرفت‌های یاد شده در مورد درشت‌مولکول‌ها حاصل شد، به استثنای این‌که توانایی تعیین پیکربندی و میانگین جرم مولکولی زنجیره وجود داشت، اما توانایی کنترل آن خیر؛ هیچ پلی‌الفین فضاویژه و کاملاً خطی تا آن زمان سنتز نشده‌بود.

نظریه‌ی کشسانی لاستیک

درک ذات بلند زنجیر بسپارها موجب پی بردن به فرضیه‌ی کشسانی لاستیکی شد. مایر، ساسیچ^(۸) و والکو^(۹) استدلال

1. Coblentz 2. Svedberg 3. Raman 4. Ruska 5. Binnig 6. Rohrer
7. Morawetz. H., Polymers, the origins and growth of a science, Wiley, New York, 1985. 8. Susich 9. Valko 10. Kuhn 11. Guth

در درک رفتار آن‌ها شد. با این حال مشاهدات استورکس^(۷) در ارتباط با تاهش (تاخوردن معادل folding) زنجیره‌های مولکولی بلوری که پیش‌تر در سال ۱۹۳۸ انجام شده بود. مورد بی‌توجهی قرار گرفت. موراوتز در کتاب خود و نیز برنارد لاتز^(۸) در یک سخنرانی، توجه جامعه علمی را به این یافته‌ی اساسی جلب کردند که در آن زمان دانشمندان و جامعه علمی آمادگی پذیرش اهمیت این پدیده، یعنی تاهش (تاخوردن) زنجیره‌ها را نداشتند.

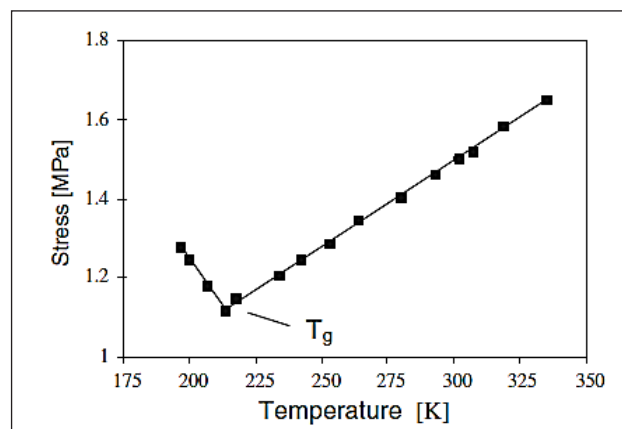
پیشرفت‌های بیشتر در طول جنگ و پس از آن

به دلایل مشخصی پیشرفت‌های دهه‌ی ۱۹۴۰ غالباً در آمریکا اتفاق افتاد. به عنوان نماینده از میان پژوهشگران برجسته‌ی این دوره‌ی سخت، نام سه نفر باید گفته شود: لینوس پلینگ^(۹)، هرمن فرانسیس مارک، و پل. جی. فلوری. لینوس پلینگ (۱۹۰۱-۱۹۹۴) طبیعت پیوندهای شیمیایی را در تمام اشکال خود توضیح داد (کووالانسی، یونی، سیرنشده، آروماتیک)، که این مسئله پایه‌ی برای درک ساختار و واکنش‌های مولکول‌های آلی ایجاد کرد. وی به دلیل فعالیت‌های اشاره شده و نیز فعالیت‌های مهمی که بعدها انجام داد (معرفی مارپیچ آلفا به عنوان یک عنصر ساختاری در پروتئین)، نخستین جایزه‌ی نوبل خود را در رشته‌ی شیمی در سال ۱۹۵۴ دریافت کرد. هرمن مارک (۱۸۹۵-۱۹۹۲) در سال ۱۹۴۰ وارد بروکلین شد. بعدها با عنوان پدر علوم پلیمر از وی یاد شد و تمام حوزه‌های بسپارها را با شخصیت خلاق خود تحت تأثیر قرارداد، تدریس دانشگاهی بسپارها را سازمان‌دهی کرد و در سال ۱۹۴۶ نشریه‌ی علوم بسپاری را راه‌اندازی کرد.

پل فلوری (۱۹۱۰-۱۹۸۵) پیش از آن که در سال ۱۹۴۸ به دانشگاه کرنل بپیوندد، تجربه‌ی صنعتی گسترده‌ی داشت. وی در این دانشگاه پژوهش‌های پایه‌ی خود پیرامون شیمی پلیمرها (بسپارها) و ترمودینامیک آماری محلول و مذاب

نامناسب که انعطاف کائوچوها را با سفتی و غیرمنعطف بودن و یا اجزای قابل انعطاف یا چسبنده توضیح می‌دهند، به راحتی گمراهان می‌کنند. این مدل‌های اولیه از کشسانی کائوچوها متعاقباً بهبود یافت و توسط تعداد زیادی از دانشمندان مانند مونی^(۱)، ریولین^(۲)، توبولسکی^(۳)، مولینز^(۴)، ترلور^(۵) و گنت^(۶) به شبکه‌های کائوچویی واقعی بسط داده شد.

وابستگی خطی نیروهای بازگرداننده f به دمای T که به صورت کیفی توسط مایر و دیگران پیش‌بینی شده و از معادله‌ی بالا استخراج شده بود، کمی بعدتر توسط یک آزمایش که در شکل (۱) نشان داده شده است، تأیید شد. شکل (۱) به خوبی تغییرات رفتاری چشمگیر را از انرژی کشسان تا آنتروپی کشسانی در دمایی که به عنوان دمای انتقال شیشه‌ی یا T_g تعیین شده است، نشان می‌دهد. این شکل همچنین تأییدی بر وابستگی خطی تنش به دمای مطلق در دماهای بالاتر از انتقال شیشه‌ی یا $T > T_g$ است.



شکل ۱- تغییرات تنش با دما در یک نوار از جنس کائوچوی طبیعی با ولکانیزاسیون کم که با نسبت ازدیاد طول $\lambda=3.5$ کشیده شده است.

در سال‌های بعد، آرایش و برهم‌کنش زنجیره‌ها در پلیمرهای جامد، محلول‌های بسپاری و پروتئین‌ها به صورت گسترده مورد مطالعه قرار گرفت که منجر به پیشرفت‌های چشمگیری

1. Mooney 2. Rivlin 3. Tobolsky 4. Mullins 5. Tereloaar 6. Gent 7. Storks 8. Bernard Lotz
9. Linus Pauling

نیز توصیف شکل و رفتار گرانش‌کشسان زنجیره‌ها در حالت جامد و مایع. با توجه به فعالیت‌های آلفری^(۱۶) باید آشکارسازی جنبه‌های نوین، دقیق و مهم سازوکار شکست، ترکچه‌زایی و نظریه‌ی جنبش‌شناسی استحکام را نیز در نظر بگیریم. اگر چه این مسائل، مسائل پایه‌ی نیستند اما برای نیم قرن، سرچشمه‌ی ایجاد فعالیت‌های پژوهشی بسیاری بوده‌اند. جالب است به این نکته نیز اشاره شود که در دوره‌ی که پایه‌های علوم درشت‌مولکول‌ها کامل شد، برخی جوامع علمی بزرگ، اقدام به ایجاد بخش «بسپار» در میان بخش‌های علمی خود کردند.

بسپارش فضاویژه و یونی

همان‌طور که در بخش مقدمه اشاره شد، یکی از اهداف علوم درشت‌مولکول‌ها کنترل پیکربندی زنجیره‌ها و طول آن‌هاست. این هدف در دهه‌ی ۱۹۵۰ محقق شد. در سال ۱۹۵۳ زیگلر^(۱۷) و ناتا^(۱۸) کشف کردند که بسپارهای فضاویژه (تک‌آرایش یا هم‌آرایش) را می‌توان با استفاده از یاری‌گرهای آلی- فلزی به دست آورد. هر دو گونه‌ی این بسپارها (تک‌آرایش و هم‌آرایش) قابلیت کریستاله (بلور) شدن را دارند، در حالی که گونه‌های بی‌نظم و بی‌آرایش که پیش از آن تولید می‌شدند این‌گونه نبودند. مهم‌ترین بسپارهای تجاری که با این یاری‌گرها ساخته شده، پلی‌الفین‌ها (پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن) و هم‌بسپارهای اتیلن هستند. «زیگلر و ناتا» برای این کشف خود در سال ۱۹۶۳ جایزه‌ی نوبل شیمی را دریافت کردند. اشزویر^(۱۹) با مطالعه‌ی پلیمریزاسیون (بسپارش) آنیونی مشاهده کرد که تحت شرایطی خاص، کربانیون‌های فعال زنجیره‌های در حال رشد، که همه با هم شروع به واکنش کرده بودند، بازترکیب نمی‌شوند و زنده باقی می‌مانند. حاصل بسپارش زنده، طول کنترل شده و توزیع باریک

بسپاری را آغاز کرد و به سبب انجام همین مطالعات نیز جایزه‌ی نوبل شیمی را در سال ۱۹۷۴ دریافت کرد. مباحث و اسامی دیگری که در این دهه وجود دارد شامل حالت نظم کریستالی (بلورین)، روش‌های بررسی به کمک پرتو ایکس، طیف‌نمایی و ترمودینامیک کریستالی (بلورینگی) و انتقال شیشه‌ی می‌شوند (اسامی چون بون^(۱)، هاگنیز^(۲)، جنکل^(۳)، کراتکی^(۴)، کریم^(۵)، ماندلکرن^(۶)، مولر^(۷) و ولکنشتاین^(۸) را می‌توان در این رابطه نام برد). همچنین مفاهیمی دیگر چون ایجاد رابطه میان خواص مکانیکی و ساختار مولکولی نیز توسط ایرینگ^(۹)، استاورمن^(۱۰)، آلفرد^(۱۱) و هاوارد^(۱۲) مطرح شدند. سرعت زیاد افزایش دانش علوم درشت‌مولکول‌ها با مرور دانش‌نامه‌های مربوط در این حوزه آشکار است. در سال ۱۹۴۷ اشترودینگر تمام دانش پیرامون شیمی، فیزیک و زیست‌شناسی درشت‌مولکول‌ها را در یک کتاب کوچک ۱۵۰ صفحه‌ی جمع‌آوری کرد. تنها چند سال بعد چهار جلد کتاب (در حدود ۳۰۰۰ صفحه) لازم بود که فیزیک بسپارها را توصیف کند و در سال ۱۹۶۶ دانش‌نامه‌ی علوم و فناوری پلیمرها (بسپارها) در دوازده جلد منتشر شد.

دستیافت‌های دهه‌ی ۱۹۵۰ که پایه‌های علوم درشت مولکول‌ها را کامل کرد

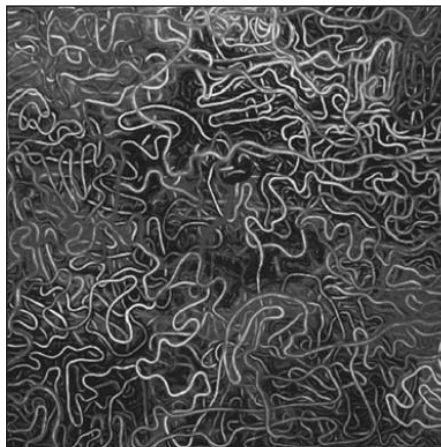
شاید به جرات بتوان گفت خارق‌العاده‌ترین کشف صورت گرفته در این دوره، شفاف‌سازی ساختارهای پروتئین و نوکلئیک‌اسیدها توسط واتسون^(۱۳)، کریک^(۱۴) و ویلکینز^(۱۵) بود، که در این مقاله مورد بحث قرار نمی‌گیرد. همانند سایر یافته‌های مهم این دهه، ما باید شناسایی طبیعت، اهمیت و کنترل فضاویژه بون و طول مولکولی را در نظر بگیریم: کشف ریخت‌شناسی زنجیره‌های تاهیده (تاخورده) و لایه‌لایه‌ی کریستالی (بلورین)، و سایر ویژگی‌های ریخت‌شناسانه و

1. Bunn	2. Huggins	3. Jenckell	4. Kratky	5. Krimm	6. Mandelkern	7. Muller	8. Volkenstein
9. Eyring	10. Stavermann	11. Alfred	12. Haward	13. Watson	14. Crick	15. Wilkins	
16. Alfrey	17. Ziegler	18. Natta	19. Szwarc				

شده بود که عمده استحکام تسلیم جامدات واندروالسی به انتقال تنش توسط پیوندهای ثانویه آن‌ها بستگی دارد. در شرایط تحت تنش، کمتر از ۱٪ از بار توسط پیوندهای یگانه تحمل می‌شود. با این حال پرسشی که مطرح می‌شود این است که اگر باری به اندازه‌ی ۱٪ از ظرفیت زنجیره‌های بلند به آن‌ها تحمیل شود، و اگر این جامدات تحت کرنش بدون گره خوردن سخت شوند (از طریق آرایش سگمنت‌هایشان)، پس نقش طول زنجیره چیست؟ دو دسته عوامل مهم وجود دارد که به طول زنجیره‌های اصلی وابسته است (شکل ۲):

اثرات استاتیک مربوط به طول زنجیره:

- انرژی هم‌چسبی به ازای هر زنجیره افزایش می‌یابد. طول زنجیره نخستین عاملی است که هندسه‌ی کلاف زنجیره‌ها (شعاع ژیراسیون) و نیز امتزاج‌پذیری و رفتار فازی (نظریه‌ی فلوری-هاگینز) را تعیین می‌کند.



شکل ۲- تصویری از نسخه‌ی سیاه و سفید نقاشی در این لحظه، اثر برنارد کوهن، ۱۹۶۵، نمایشگاه تیل لندن؛ نقاشی اصلی رنگی و بسیار تحسین‌برانگیزتر از این نسخه است. هر چند تصویر کردن این نقاشی تصادفی یا آگاهانه بوده باشد، این نقاشی بیانی هنری است از ویژگی‌های ساختاری حالت اریخت (بی شکل)، همان‌طور که در دهه‌ی ۶۰ در مورد آن بحث شده‌بود: سگمنت‌های زنجیره، که به صورت تصادفی جهت‌گیری شده‌اند و نشان‌دهنده‌ی نظمی مشخص و تاخوردگی‌های زنجیره‌ی است.

طول زنجیره‌هاست، هم‌چنین این امکان را نیز فراهم می‌آورد که گروه‌های انتهایی خاص و یا تکپارهای دیگری را برای ایجاد هم‌بسپارهای دسته‌یی اضافه کنیم (موروتز در گزارش خود می‌گوید یون‌های زنده پیش از این نیز در سال ۱۹۳۶ توسط اَبکین^(۱) و مدودوف^(۲) مشاهده شده بودند اما آن زمان هم، زمان مناسبی برای ارزشیابی کامل از امکانات این مفهوم نبود). این روش‌های نوین بسپارش تولید گروهی از پلاستیک‌های مهندسی‌شده با خواص بهبود یافته را ممکن کرد که رَنبِی^(۳) آن‌ها را [پلاستیک‌های] نسل دوم می‌خواند.

تاهش زنجیره‌ها در بلورینگی بسپارها و نقش طول زنجیره

کِلِر^(۴)، فیشر^(۵) و تیل^(۶) به صورت مستقل از هم و از طریق آزمایش پراش الکترونی کشف کردند که محور زنجیره‌های بلند (که عموماً لوزی شکل و باریکتر هستند) در صفحات بلوری، عمود بر صفحه اصلی قرار دارند و این الزاماً به این معناست که این صفحات در طول کریستاله شدن (بلورینگی) تا خورده‌اند (همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد استورکها در سال ۱۹۳۸ چنین مفهومی را نشان می‌دادند اما این پدیده در آن زمان درک نشده بود). در طول پنجاه سال تا زمانی که دوباره توجهات به این مسئله جلب شده بود، مفاهیم بسیاری پیرامون تاهش زنجیره‌ها مطرح شده بود و "بَاسِت"^(۷) به صورت خاص، تأثیر طول زنجیره و نقص‌های آن را بر دینامیک و ریخت‌شناسی کریستال‌ها (بلورها)، شامل ضخامت لایه‌هایی که تدریجاً به وجود آمده‌اند، در مورد انواع آلکان‌ها بررسی کرده بود.

چندین سال پس از نتایجی که کلر، فیشر و تیل به دست آورده بودند، برنارد کوهن^(۸) یک نقاشی تحت عنوان در این لحظه در نمایشگاه تیل لندن به نمایش گذاشت و نویسنده‌ی این مقاله با مشاهده‌ی آن متوجه شد که این نقاشی بیانی هنرمندانه از زنجیره‌هایی است که به صورت تصادفی تا خورده‌اند. با توجه به این مدل هنرمندانه نیز کاملاً آشکار

1. Abkin

2. Medvedev

3. Ranby

4. Keller

5. Fischer

6. Till

7. Bassett

8. Bernard Cohen

اثرات دینامیک:

دسترس، با برون‌یابی مقادیر مورد نظر را به دست آورد. مسئله‌ی که این اصل را در کاربردهای مهندسی ارزشمند می‌کند آن است که در مورد گرانش‌شناسی خطی، تنش‌های مکانیکی و الکتریکی را نیز می‌توان براساس اصل برهم‌نهی (انطباق) تنش-دما- زمان توجیه کرد.



شکل ۳- ویلیامز، لندل و فلوری در دانشگاه ویسکانسین در زمان نوشتن معادله‌ی جابه‌جایی زمان- دمای WLF که سرواژه‌نویسی از اسامی آن‌هاست.

همچنین باید از فعالیت‌های لیدرمن^(۷) به سبب نقشی که در توسعه‌ی نظریه‌ی مولکولی رفتار گرانش‌شناسی (شامل گرانش‌شناسی غیرخطی) داشت و کارهای اولیه‌ی که در این حوزه کرد، تقدیر کرد. پس از آن بود که یک تحلیل ریاضی جامع از برهم‌نهی (انطباق) و برون‌یابی، براساس طیف‌های گرانش‌شناسی، توسط شوگل^(۸) ارائه شد.

ترکچه‌زایی

نخستین گزارش از شکل‌گیری فضاهای خالی نقره‌یی رنگ در بسپارهای تحت تنش کششی را سایو^(۹) و سائر^(۱۰) در سال ۱۹۵۰ با اصطلاح "ترکچه" مطرح کردند. حدود بیست سال طول کشید تا کمپور^(۱۱) متوجه شد این ترکچه‌ها شبیه یک اسفنج با سلول‌های باز با عناصری از حفره‌ها و

تعداد نسبی انتهای زنجیره‌های متحرک کاهش می‌یابد.

- طول زنجیره اثر بسیار زیادی بر شارش‌شناسی (رئولوژی) محلول‌ها و مواد مذاب، بر بلورینگی و ریخت‌شناسی بلورها، و از طریق تشکیل گوریدگی‌ها بر رفتارکشسانی لاستیکی در انتقال تنش در دامنه‌ی بالا (درازمانه) دارد. این مباحث را باید در بررسی مدل استحکام بوجه/ وینسنت^(۱) در نظر داشت.
- شکل و رفتار گرانش‌شناسی زنجیره‌ها، در حالت جامد و مایع. با وجود این‌که رفتار محلول درشت‌مولکول‌ها محل بحث این نوشتار نیست، باید به فعالیت‌های فاکس^(۲) و فلوری (حلال تتا) و روز^(۳) و زیم^(۴) (مدل فنر-مهره یک زنجیره، به ترتیب در شرایط حرکت آزاد و غیر آزاد) اشاره کرد که از یافته‌های این دوره است.

معادله‌ی WLF

گزارش فلوری در سال ۱۹۵۰ در این مورد که تمام سازوکارهای تنش (واهلش) وابستگی یکسانی به دما دارند، یک پیشرفت غیرمنتظره در پیشبرد نظریه‌ی گرانش‌شناسی خطی محسوب می‌شود. وی به همراه همکاران خود ویلیامز^(۵) و لندل^(۶) در سال ۱۹۵۵ معادله‌ی جابه‌جایی زمان- دمای WLF را ارائه دادند که سرواژه‌نویسی از اسامی هر سه آن‌هاست.

$$\text{Log } a_T = -C_1 (T_r - T_g) / [(C_2 + T - T_g)]$$

که در آن a_T عامل بی‌بعد جابه‌جایی وابسته به دماست. اگر دمای مرجع T_r و دمای انتقال شیشه‌یی T_g انتخاب شود، C_1 برابر با ۱۷٫۴ و C_2 برابر با ۵۱٫۶ خواهد بود (شکل ۳). اصول جابه‌جایی زمان- دما این امکان را می‌دهد که داده‌های حاصل از دماهای مختلف بر مقادیر گرانش‌شناسی منطبق شود، بنابراین می‌توان در زمان و دماهای غیر قابل

1. Bueche/ Vincent

2. Fox

3. Rouse

4. Zimm

5. Williams

6. Landel

7. Leaderman

8. Tschoegl

9. Hsiao

10. Sauer

11. Kambour

چقرمه/ نرم است). شیب نمودار وی نشان می‌داد که هر زنجیره‌ی اصلی ۳۶/۸ مگاپاسکال از تنش بحرانی را تحمل می‌کند که بسیار کمتر از مقدار ۱٪ استحکام یک زنجیره‌ی C-C- است. بخشی از هم‌بستگی کامل میان σ_{cr} و n_b به این سبب است که زنجیره‌ی اصلی بی‌شاخه (POM, PA, PE) به یکدیگر نزدیک‌ترند، که این موضوع موجب افزایش جذب و اندروالسی میان آن‌هاست. با این حال اگر الیاف به شدت جهت‌دهی شده^(۷) را در نظر بگیریم، رابطه‌ی میان استحکام کششی و چگالی زنجیره‌ی اصلی کاملاً متفاوت خواهد بود. در اواخر دهه‌ی ۱۹۳۰، ایرینگ^(۸) و توبولسکی^(۹)، سرعت خزش و زمان شکست فلزات و بسپارها را با به‌کارگیری نظریه‌ی مشهور "فرایندهای سرعت" برای پیوندهای دوگانه استخراج کردند. بعدها زورکوف^(۱۰) و بوچه رابطه‌ی نیمه لگاریتمی جهانی خود را میان زمان شکست t_b و تنش تک‌محوری σ_0 به عنوان شکست پیوندهای یگانه تفسیر کردند:

$$\ln t_b / t_0 = U_0 - \gamma \sigma_0 / RT$$

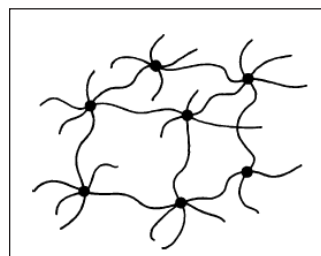
ایده‌ی زورکوف با توجه به مشاهداتش از پدیده‌ی پارگی زنجیره و پیوندهایی که به شدت تغییر شکل داده بودند، در آزمایش‌های جذابی که خود در دهه‌ی ۱۹۶۰ طراحی کرده بود، پشتیبانی می‌شد. بعدها از این دست آزمایش‌ها در مورد پارگی زنجیره (به وسیله‌ی ESR) و روی پیوندهایی که به شدت تحت تنش بودند (به وسیله‌ی IR) در آلمان، امریکا، لندن و ژاپن انجام شد. کوش^(۱۱) در سال ۱۹۷۸ با تحلیل تعداد پیوندهای شکسته و نیز کینتیک آن‌ها نشان داد که پارگی زنجیره‌ها نتیجه‌ی کرنش موضعی است نه این‌که منشاء شکست نهایی باشد (حتی الیافی که جهت‌گیری متوسطی نیز دارند، جامدات و اندروالسی هستند).

معادله‌ی بالا کاهش نیمه‌لگاریتمی زمان عمر تحت تنش را به درستی پیش‌بینی می‌کند، در حالی که همه‌ی جزئیات

بسپارهای لیفچه‌ی است که قطری به اندازه‌ی ۲۰ نانومتر دارند. پاردس^(۱) و فیشر بعدها اثر تنش لیفچه‌ی بر قطر لیفچه را گزارش کردند. هال^(۲) و دال^(۳) مقطع ترکچه و روند رشد آن را بررسی کردند. استرنشتاین^(۴) و اُکسبرو^(۵) معیار دو بُعدی انحراف تنش^(۶) آغازگر ترکچه‌زایی را ارائه کردند. کمبور این مسئله را در مورد کرنش بحرانی و مارشال و ویلیامز عامل تشدید تنش بحرانی K_{Ic} را مطرح کردند.

مدل استحکام بوچه/وینسنت و نظریه‌ی کینتیک شکست

به سبب سختی بسیار زیاد زنجیره‌های صاف (مدول یانگ برابر با ۳۰۰ گیگا پاسکال)، این اعتقاد وجود دارد -و همچنان هم پابرجاست- که عمده‌ی بار را زنجیره‌ی اصلی تحمل می‌کند. این مدل بر اساس مفاهیمی چون تأثیر شدید طول زنجیره بر خواص مکانیکی و نیز به سبب شکستن زنجیره‌ها در آزمون‌های شکست پشتیبانی می‌شد (شکل ۴).



شکل ۴- در اولین مدل‌های استحکام بسپارها، تمام ظرفیت تحمل بار، در سگمنت‌های زنجیره، میان ارتباطات میان‌زنجیری و یا نقاط گوریدگی فرض می‌شد.

در سال ۱۹۷۲ وینسنت خاطر نشان کرد که تنش بحرانی σ_{cr} در پلیمرهای گرم‌انرم بدون جهت‌یافتگی، با عدد n_b که تعداد پیوندهای زنجیره‌ی اصلی به ازای هر نانومتر مکعب است، همبستگی خطی دارد. (استحکام بحرانی σ_{cr} همان استحکام کششی مواد در دمای انتقال از حالت شکننده به

1. Paredes 2. Hull 3. Doll 4. Sternstein 5. Oxborough 6. Stress bias 7. Oriented
8. Eyring 9. Tobolsky 10. Zhurkov 11. Kausch

طول بلورینگی سریع، در عمل جدا فرض می‌شوند. بعدها استم^(۴)، فیشر، دتنمایر^(۵) و کاورت^(۶) با مطالعات خود با استفاده از پراکندگی نوترون با زاویه‌ی کوچک و متوسط در زنجیره‌های پلی‌اتیلن غیرخطی (که ایزوتوپ معمولی هیدروژن آن با دوتریم جایگزین شده) در محیطی پروتونه شده، اثبات کردند که شعاع ژیراسیون الزاماً در طول جامد شدن ثابت می‌ماند، زنجیره‌ها به شکل بلورهای در حال رشدی با کم‌ترین سازمان‌دهی مجدد در محدوده طول شعاع ژیراسیون کلاف شکل می‌گیرند (مدل جامد شدن). از آن جایی که کلاف‌های درون مذاب به شدت در یکدیگر نفوذ می‌کنند، در هر بلورک، شاخه‌هایی از کلاف‌های مختلف وجود دارد و عکس این مسئله نیز صادق است، یعنی شاخه‌هایی از یک کلاف در بلورک‌های مختلف وجود دارد که بیشترین ارتباطات را میان لایه‌های بلوری توسط مولکول‌های اتصال دهنده ایجاد می‌کند. این زمینه‌ی مهم به صورت کامل توسط واندربلیچ^(۷) و باست مورد بررسی قرار گرفته است.

حرکت‌های مولکولی و محدودیت‌های خارجی، منجر به ایجاد نقایصی در بلورها می‌شود که کمی پس از کشف تاهش (تاخوردگی) زنجیره‌ها شناسایی و توصیف شد (در ابتدا رِنکر^(۸) و سپس وندروف^(۹) آن را بررسی کرد). بُنارت^(۱۰) و هوزمن^(۱۱) مفهوم پارابلورهای (پرنقص) را به منظور توضیح شکل‌های خطی در نمودارهای حاصل از پراش پرتو ایکس مطرح کردند.

هر چه چگالی بالاتر و سازمان‌دهی مواد بلورین بهتر باشد، سفتی، استحکام تسلیم و مقاومت محیطی در برابر تنش‌های ترکزا و خستگی در بسپارهای نیمه‌بلورین بهبود خواهد یافت. تاکایاناگی^(۱۲) مدل دوفازی خود را به این منظور ایجاد کرد که تأثیر درجه‌ی بلورینگی را بر رفتار مکانیکی پیش‌بینی کند. فراساختارهای بلوری (مانند گوی‌بلورها یا نواحی ترابلوری) به صورت خاص بر تغییر شکل و استحکام

ریخت‌شناختی نمونه‌ی تحت تنش در ضریب γ لحاظ شده است. به منظور شناسایی نقش آن در تغییر شکل و شکست طبیعت زنجیره، طول و معماری آن، درجه‌ی جهت‌گیری و کریستاله بون (بلورینگی)، به یک مدل ریزمکانیکی از بسپارهای تحت تنش نیاز داریم.

یافته‌های دهه‌ی ۱۹۵۰، پایه‌ی پژوهش‌های انجام شده در دهه‌ی ۱۹۶۰ است؛ بلورینگی، حرکت موضعی، جهت‌گیری مولکولی و کاربردهای جدید و روش‌های بهبود یافته در اندازه‌گیری مشخصات بسپارها.

بلورینگی و ساختار ریخت‌شناسی پایه

زمانی که تاهیدگی (تاخوردگی یا folding) زنجیره‌ی بلوری در سال ۱۹۷۵ شناسایی شد، مدل‌های بلورینگی ظهور کردند. نیروی محرکه‌ی رشد بلورها در مدل لاریتزن و هافمن همان فقدان انرژی آزاد جانبی γ_s در هنگامی‌ست که یک شاخه به سطح صاف کریستالی (بلوری) که از قبل وجود داشته، می‌پیوندد. به این ترتیب ضخامت اولیه‌ی لایه‌ها به اختلاف میان γ_s و انرژی آزاد γ_f سطح تاخوردگی بستگی پیدا می‌کند. بلورینگی آشکارا در ابتدا شامل هسته‌زایی و انتشار شاخه‌های متصل به این هسته است. در بیشتر نظریه‌های هسته‌زایی، ضخامت لایه‌ی آغازین به نسبت انرژی آزاد یک سطح بدون تاهیدگی (تاخوردگی) به انرژی همجوشی^(۷) وابسته است. بسته به عوامل محیطی و ویژگی‌های مواد، بلورها به شکل‌های مختلفی شکل می‌گیرند؛ تک‌بلورها، لایه‌های برهمچین و لایه‌های شعاعی، که به وسیله‌ی نواحی اریخت (بی‌ریخت، بی‌شکل)^(۱۳) از یکدیگر تفکیک شده و با مولکول‌های متصل‌کننده با هم ارتباط دارند. بلورینگی در حلال‌ها منجر به ایجاد تک‌بلورها یا لایه‌های برهمچین می‌شود. کلاف‌های "بسپاری درون مذاب" دارای محدودیت بیشتری در حرکت هستند. جابه‌جایی‌های بزرگ‌مقیاس سگمنت‌های بسپار در

1. Lauritzen

2. Fusion energy

3. Amorphous

4. Stamm

5. Dettenmaier

6. Covert

7. Wunderlich

8. Reneker

9. Van der wreff

10. Bonart

11. Hosemann

12. Takayanagi

چنین موادی تأثیرگذارند.

موضعی (و درون/ میان مولکولی نیز می‌شوند.

حرکت‌های موضعی

ایرینگ جهش‌های موضعی را در نظریه‌ی جریان خود در نظر گرفت. مولر^(۱) و هولزموئر^(۲) از همین مفهوم استفاده کردند تا دی‌الکتریک و بعدتر واهلش (رهایی) تنش مکانیکی را توضیح دهند. این بررسی‌ها عمدتاً به سبب درکی بود که در سال ۱۹۵۲ از ابزارهای آونگی پیچشی توسط اشمایدر^(۳) و ولف^(۴) ایجاد شده بود. دانش بهبودیافته سازمان‌دهی زنجیره‌های مولکولی در سال ۱۹۶۰ به حجم گسترده‌ی از مطالعات روی ریشه‌های اتلاف انرژی مولکولی به وسیله‌ی دینامیک مکانیکی وابسته به دما (آونگ پیچشی) و طیف‌نمایی دی‌الکتریک منجر شد. هایبوئر^(۵) با تغییر نظام‌مند گروه‌های استری در پلی‌متیل‌آکریلات، توانست قله‌ی واهلش (رهایی) تنش β در این مواد را به حرکت‌های گروه‌های جانبی ارتباط دهد. مک‌کروم^(۶) و دیگران، انتقال شیشه‌ی T_g پلی‌متیل‌متاکریلات را به عنوان ریشه تشکیل قله‌ی واهلش تنش α و ریشه‌ی تشکیل زیرقله‌های T_g را به ترتیب چرخش گروه استری (β)، چرخش گروه α - متیل (γ)، و حرکت‌های گروه جانبی متیل (σ) در نظر گرفت. به علاوه، این‌ها می‌توانند نشان دهند قله‌های دینامیک مکانیکی و اتلاف دی‌الکتریک، دارای وابستگی بسامد-دمای یکسان هستند. بویر^(۷) و شاتزکی^(۸) در مورد ریشه‌ی متیلنی بیش از سه یا چهار تکرار ($-CH_2-$) مدل میل‌لنگ معروف خود را مطرح کردند (چرخش‌هایی از پیوندهای زنجیره‌ی اصلی هم‌خط). با ظهور تشدید مغناطیسی چندبُعدی هسته‌ی، طیف‌نمایی NMR و روش‌های شبیه‌سازی رایانه‌ی، این امکان به وجود آمد که طبیعت حرکت‌های مولکولی به دقت مورد مطالعه قرار گیرد و به این وسیله نشان داده شود که آن‌ها صرفاً موضعی نیستند، بلکه مربوط به ارتباطات (فراتر از چرخش‌های

جهت‌گیری مولکولی

با گره‌گشایی تدریجی از یک کلاف مولکولی، تنش‌های کششی می‌توانند در بازه‌ی از چند مگاپاسکال (مثلاً در کائوچوها) تا ۱۰ گیگاپاسکال (مثلاً در زنجیره‌ی اصلی) افزایش یابد. در حالی که کلاف یک کائوچو به صورت عادی باز می‌شود، جهت‌گیری‌های مولکولی می‌تواند در پلیمرهای گرمانرم به وسیله‌ی بلورینگی (و یا در بسپارهای اریخت (بی شکل) با جاذبه‌ی واندروالس میان مولکولی) تثبیت شود. این موضوع در تولید الیاف یا تقویت آن توسط جهت‌گیری دومحوری و یا یک اثر تخریبی، اگر منجر به کاهش پایداری ساختاری و یا دوشکستی شود، می‌تواند مطلوب باشد. به این ترتیب واضح است که چرا تغییرات ساختاری که در حین افزایش طول یک بسپار گرمانرم، به ویژه در بسپار نیمه‌بلورین، صورت می‌گیرد توجهات علمی و تجاری را برای مدتی طولانی به خود جلب کرده بود. یکی از پیشروان هر دو این حوزه‌ها بدون شک وارد^(۹) است. بعدتر در این مقاله راجع به الیاف با جهت‌گیری بیشتر توضیح داده خواهد شد.

کاربردهای جدید

روش‌های جدید برای سنتز زنجیره‌های بلند، خطی و فضاویژه به سرعت به کار گرفته شد، به طوری که شرکت آلمانی HOECHST AG در سال ۱۹۵۶ تولید صنعتی پلی‌اتیلن خطی باچگالی بالا را آغاز کرده بود. این مواد بلورین و سفت برای کاربردهای تحمل بار، بسیار مناسب بود و به سرعت در بسیاری از شاخه‌های صنایع تولیدی وارد شد و همچنین در بهبود عملکرد ماشین‌های فرایندی، به لحاظ سرعت و دقت عملیات، مورد استفاده قرار گرفت. در سال ۱۹۵۸ شرکت MANNESMANN AG در دویسبرگ آلمان

1. Muller 2. Holzmuller 3. Scmieder 4. Wolf 5. Heihboer 6. McCrum 7. Boyer
8. Schatzki 9. Ward

برای نخستین بار با استفاده از فرایند اکستروژن (رانش‌گری)، لوله‌های سبک آب و با تحمل فشار متوسط را از جنس پلی‌اتیلن با چگالی بالا تولید کرد.

روش‌های تجربی بهبود یافته

واضح است که درک ما از رفتار و ساختار پلیمرها (بسپارها) به شدت وابسته به پیشرفت‌هایی بوده که در روش‌های تجربی داشتیم. برای نمونه می‌توان به اندازه‌گیری‌های شارش‌شناختی (رئولوژیکی)، طیف‌نمایی فروسرخ و رامان، میکروسکوپ الکترونی، طیف‌نمایی NMR و مکانیک شکست اشاره کرد.

تمام روش‌های فوق که آن زمان شناخته شده و با موفقیت به کار گرفته شده بودند، در فاصله‌ی ده ساله از ۱۹۵۵ تا ۱۹۶۵ دچار تغییرات و پیشرفت‌های تعیین‌کننده‌ی شد. همان‌طور که در مورد شارش‌شناسی (رئولوژی)، علوم محض درشت‌مولکول‌ها دیدیم (فعالیت‌های اشتودینگر را مشاهده کنید)، این مفهوم از آغار برای هویت‌شناسی بسپارها به کار گرفته می‌شد (شاخص جریان مذاب در معادله مارک-هاوینک). در میانه‌ی دهه‌ی ۱۹۵۰ خودکارسازی و بهبود دقت در انجام کارها، مطالعات شارش‌شناسی را به خوبی تسهیل کرد. این موضوع مربوط به بخشی از علوم درشت‌مولکول‌ها می‌شد و تحلیل آن‌ها همواره از پیشرفت‌های حاصل در فیزیک درشت‌مولکول‌ها بهره می‌برد و در مقابل عاملی برای پیشرفت‌های بیشتر این علوم نیز بود. مثال‌های بسیار خوبی از تعاملات میان این دو، کتاب‌های پیائو/آگاسانت^(۱) و نیز ماروتسی/گرکو/ایانروبرتو^(۲) است.

از آغاز قرن بیستم طیف‌نمایی فروسرخ به خوبی شناخته شده بود و در میانه‌ی دهه‌ی ۱۹۵۰ از آن در شناسایی طبیعت شیمیایی بسپارها، رزین‌ها و افزودنی‌ها و همچنین برای تعیین آرایش زنجیره‌ها، سفتی و تغییر شکل پیوندهای کشسان و درجه‌ی بلورینگی (کریستالی) استفاده می‌شد. پیشرفت‌های

بعدی - طیف‌نمایی انتقال فوریه فروسرخ FT-IR و میکروسکوپ رامان- منجر به ایجاد بهبودهای بیشتری در این روش‌ها شد. یک ابزار تحلیلی تطبیق‌پذیر دیگر، طیف‌نمایی NMR بود که اسلیچتر^(۳) در توسعه‌ی آن پیشرو بود و به مطالعاتی توسط پورسل، بلاچ و استرن^(۴) در دهه‌ی ۱۹۴۰ منجر شد که در نهایت جایزه‌ی نوبل را دریافت کردند. می‌توان اسپین‌های هسته‌ای مانند H و C که در معرض میدان‌های مغناطیسی خارجی قرار می‌گیرد را برای جذب رزونانسی انرژی ریزموج‌ها برانگیخت. طیف‌نمای NMR در حالت مایع، خطوط متمایزی را نشان می‌دهد که متناظر برهم‌کنش مغناطیسی با یکدیگر و با محیط الکترونیکی خود است. موقعیت آن‌ها - جابه‌جایی شیمیایی - اطلاعاتی را با توجه به پیکربندی مولکولی و تحرک هسته‌ی تشدید شده در اختیار قرار می‌دهد. در حالت جامد، تحرک کاهش‌یافته‌ی سگمنت‌های مولکولی، جهت‌گیری ثابت و اختیاری آن‌ها، و نیز برهم‌کنش آن‌ها با یکدیگر منجر به پهن‌شدن قابل توجه در این خطوط می‌شود. با این حال اطلاعاتی پیرامون بخش اریخت (بی‌شکل)، ریخت‌شناسی بلورها و تابکاری (آمایش)^(۵) را می‌توان به‌دست آورد.

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، نخستین میکروسکوپ الکترونی در سال ۱۹۳۳ توسط روسکا ساخته شده و در آن زمان تا بزرگ‌نمایی ۱۰ برابر را فراهم کرده بود. به سبب وجود تجهیزاتی که تا این حد بهبود یافته بودند، ساختار بلوری در دهه‌ی ۱۹۵۰ با موفقیت مورد مطالعه قرار گرفت (کشف تاهیدگی (تاخوردگی) زنجیره‌ها را در سال ۱۹۵۷ ببینید). نخستین میکروسکوپ الکترونی روبشی مدرن (با عنوان Stereoscan®) در سال ۱۹۶۵ ساخته شد. انواع مختلف این ابزار، به وسیله‌ی قدرتمند برای تحلیل ساختاری تبدیل شدند. یک مرور کلی روی روش‌های مختلف و نیز روش‌های آماده‌سازی نمونه توسط میچلر ارائه شده است.

1. Piau/Agassant

2. Marrucci/Greco/Ianniruberto

3. Slichter

4. O. Stern• I.I. Rabi• F. Bloch, E.M. Purcell

5. Treatment

روش‌های مکانیک شکست

در حوزه‌ی مکانیک شکست بسپارها پیشرو بودند. کوش^(۱) و کینلاک^(۲) و (۱۹۷۸/۱۹۸۷) و یانگ (۱۹۸۴) پیرامون این مسائل شکست، رویکردها و نتایج قابل توجهی که در سال‌های آغازین کاربردش گزارش شده بود، نظرات خود را طرح کردند. کتابی که جی. ویلیامز نوشته و نیز کتابی که گرلمن^(۳) و سایدلر^(۴) در مورد روش‌های استاندارد مکانیک شکست برای شناسایی بسپارها گردآوری کرده‌اند همچنان در این حوزه به عنوان منبع ارجاع مورد استفاده قرار می‌گیرد *IRM*

این روش‌ها در دهه‌ی ۱۹۲۰ برای اندازه‌گیری کمی مقاومت در برابر رشد ترک‌ها به وجود آمدند. پیش از تلاش برای کاربرد این روش‌ها در مورد مواد شکننده، پنجاه سال بود که از آن‌ها در مورد فلزات استفاده می‌شد. رفتار گرانروکشسان و سهولت در تغییر شکل مومسان (پلاستیک) بسپارها به شدت بر هر مقدار اندازه‌گیری شده برای چقرمگی تأثیر می‌گذاشت. مکس لی ویلیامز (یکی از مؤسسان کنگره‌ی بین‌المللی شکست، ICF، سال ۱۹۶۵) و جی. ویلیامز^(۱)

ادامه دارد...

انتشارات شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک منتشر کرد:

ترجمه‌ی کتاب استاندارد ISO 9001: 2015

شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک با مشارکت گروه آموزشی و مشاورین پارسه اقدام به ترجمه و انتشار ویرایش جدید کتاب استاندارد ISO 9001: 2015 کرده است که هم‌اکنون در اختیار علاقه‌مندان قرار گرفته است. انتشار این کتاب به دو زبان فارسی و انگلیسی که برای نخستین بار در شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک صورت می‌گیرد، ناشی از سیاست تمرکز هر چه بیشتر این شرکت، بر مقوله‌های مرتبط با سیستم‌های مدیریت کیفیت بوده است. این استاندارد توسط آقایان محمدرضا برزیده و محمد مرادی، دو تن از همکاران قدیمی صنعت لاستیک، که خود از سرممیزان استانداردهای ISO 9001 و ISO/TS 16949 هستند، ترجمه شده است.

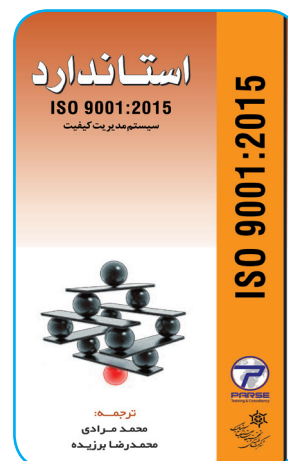
ویرایش جدید این استاندارد در تاریخ چهارشنبه ۲۳ سپتامبر ۲۰۱۵، از سوی سازمان ISO، به صورت رسمی منتشر شده است. هدف از انتشار این استاندارد، آن‌هم در کمترین زمان ممکن پس از انتشار جهانی آن، کمک به شرکت‌ها و سازمان‌های مختلف، به ویژه بهره‌مندی شرکت‌های مرتبط با صنعت لاستیک است. امید است این کتاب مورد توجه مخاطبان خود قرار گیرد.

لازم به یادآوری است تغییرهای کلی این استاندارد، در قالب مقاله‌ی از آقای محمدرضا برزیده

با عنوان "استاندارد ISO 9001: 2015؛ رویکردی مبتنی بر تفکر ریسک محور" در شماره‌ی ۷۸ از نشریه‌ی صنعت

لاستیک ایران مورد بررسی قرار گرفته است.

تلفن تماس برای دریافت اطلاعات بیشتر و تهیه‌ی کتاب: ۰۲۱-۴۴۷۸۷۹۱۷



E ighty Years of Macromolecular Science: From Birth to Nano-, bio- and Self-Assembling Polymers—with Slight Emphasis on European Contributions

Translated by: A. Abbasian^{1,*} and B. Kazemi-Nezhad²

1. Assistant Prof. of Polymer Engineering, Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. BSc in Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

*Corresponding author Email: abbasian.a@srbiau.ac.ir

Received: August 2016, Accepted: August 2016

Reference: Hans-Henning Kausch-Blecken von Schmeling, Eighty Years of Macromolecular Science: From Birth To Micro- Nano- & Self Assembling Polymers- With Slight Emphasis on European Contributions, Colloid Polymer Science, 289, 1407-1427, 2011.

Abstract: A definition of macromolecular science (as opposed to polymer science and engineering) is given, from which the year 1930 is derived as the year of its birth. The scope of treatment of this paper will be limited to solid technical polymers. Some important discoveries of polymer technology in the nineteenth century are reviewed together with the reason why the concept of macromolecules and the theory of rubber elasticity did not emerge earlier. The role of chain backbones in structure formation and mechanical loading of technical polymers has been heavily discussed ever since and has attracted this author for most of his scientific work. He offers a personal perspective of the most important achievements in three domains of macromolecular science: the synthesis of well-designed chain molecules, structural characterization and the understanding of the micro-mechanics of (nano-structured) polymer materials.

Progress is generally documented by citing individual references from the discussed periods—well knowing that the development of science is due to the contributions of many more people. In conclusion, a critical outlook will be attempted on future trends in the design and application of well-adapted—and frequently complex—polymer systems towards growing human needs.

Keywords: Early polymer technology, Definition and foundations of macromolecular science . Micro-mechanics, Polymer systems for human needs.