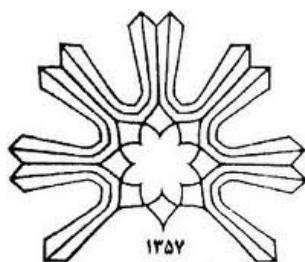


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه محقق اردبیلی

دانشکده‌ی علوم

گروه آموزشی شیمی کاربردی

پایان‌نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته‌ی شیمی گرایش آلی

عنوان:

سنتز و شناسائی پلی آمیدهای ابرشاخه‌ای نانو-ساختار از مشتقات آمینو اسیدی

استاد راهنما:

دکتر محمد رضا زمانلو

استاد مشاور:

دکتر غلامحسین ایمان زاده

پژوهشگر:

پریناز مرتضوی

مهر ۹۲

تقدیم به

مادر و پدر عزیزم

که محظات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن،

حصارت خواستن، عظمت رسیدن

و تمام تجربه‌های یکتا و زیبای زندگیم، مدیون حضور سبز آنهاست.

سپاس و تقدیر

از استاد اهنمای عالی قدردم جناب آقای دکتر محمد رضا زمانلو که با صبوری و درایت در تمام مراحل این پروژه همراهی داشتند قدردانی می‌نمایم.

از جناب آقای دکتر غلامحسن ایمانزاده مشاور پروژه و آقای دکتر یعقوب منصور می‌خواهم که زحمت دآوری این پروژه را به عهده داشتند، نیز سپاسگزارم.

از پدر، مادر و برادر عزیز و مهربانم که در این مدت همواره مشوقم بودند و به من امید و دلگرمی دادند قدردانی و تشکر می‌کنم.

از دوستان مهربانم در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی شیمی آلی، تجزیه و فزیک به خصوص خانم باقمبری، رحیمی، موسوی، اصلانی، علی آبادی، سید نوروزیان، راشدی، سلطانی زاده، نوروزی و آقایان هوشمند، درویشی،

پورمحمد و محسن زاده بسیار ممنونم و

یاد و خاطره فراموش نشدنی دوست عزیزم خانم مریم طالقانی را گرامی می‌دارم.

نام خانوادگی: مرتضوی	نام: پریناز
عنوان: سنتز و شناسائی پلی آمیدهای ابرشاخه‌ای نانو-ساختار از مشتقات آمینو اسیدی	
استاد راهنما: دکتر محمد رضا زمانلو	استاد مشاور: دکتر غلامحسین ایمان زاده
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی	گرایش: آلی
دانشگاه: علوم	تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۹۲/۷/۱
کلید واژه ها: پلیمر ابرشاخه‌ای، آمینو اسید، پلیمریزاسیون تراکمی مستقیم، پلیمر نانو ساختار	تعداد صفحه: ۹۱
<p>چکیده:</p> <p>بیش از ۲۰ سال است که پلیمرهای ابرشاخه‌ای به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد و قابلیت کاربردشان در روکش‌ها، افزایشده‌ها، انتقال دارو و ژن، واحدهای ساختمانی ماکرومولکولی، نانو فناوری و شیمی درشت مولکول‌ها مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. در پروژه حاضر سنتز و بررسی خواص یک سری پلی آمیدهای فعال نوری با ساختار ابرشاخه‌ای مورد نظر است. در ابتدا مونومر سه عاملی کربوکسیلیک اسیدی از آمینواسید L-آسپارتیک اسید سنتز شد و سپس در واکنش پلیمر شدن تراکمی مستقیم با دی آمین‌های آروماتیک به کمک تری فنیل فسفیت قرار گرفت. بهینه سازی شرایط واکنش پلیمریزاسیون با مطالعه و بررسی واکنش مونومر با دی آمین اتری DA_a انجام شد. از سوی دیگر، با تنظیم متغیرهای واکنش پلیمر شدن میزان رشد مولکولی ابر شاخه‌ای جهت دستیابی به ساختارهای با ابعاد نانومتری کنترل و مورفولوژی حاصل به کمک تصویرگیری میکروسکوپ الکترونی (SEM) بررسی شد. شناسایی محصولات پلیمری به کمک روش‌های طیف سنجی مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای صورت گرفت. بررسی خواص نشان داد که پلیمرهای سنتز شده در مقایسه با پلیمرهای خطی مشابه در حلال‌های آلی مختلف حلالیت بهتر و گرانیروی پایینی دارند. به منظور پی بردن به فعالیت نوری پلیمرهای ابر شاخه‌ای سنتز شده اندازه گیری چرخش نوری به عمل آمد.</p>	

فهرست مطالب

شماره و عنوان مطالب	صفحه
فصل اول: مقدمه.....	۱
۱-۱ پلیمرهای دندریتیک.....	۲
۲-۱ تاریخچه‌ی پلیمرهای ابرشاخه.....	۳
۳-۱ تعاریف و خواص.....	۴
۱-۳-۱ تعاریف.....	۴
۲-۳-۱ توصیف ساختار پلیمرهای ابرشاخه.....	۷
۳-۳-۱ خواص پلیمرهای ابرشاخه.....	۹
۱-۳-۳-۱ گرانروی.....	۹
۲-۳-۳-۱ خواص حرارتی و مکانیکی.....	۱۰
۳-۳-۳-۱ انحلال پذیری.....	۱۱
۴-۱ روش‌های سنتز پلیمرهای ابرشاخه.....	۱۲
۱-۴-۱ روش تک مونومری (SMM).....	۱۳
۲-۴-۱ روش دو مونومری (DMM).....	۱۵
۵-۱ اصلاح پلیمرهای ابرشاخه‌ای آروماتیک.....	۱۷
۶-۱ کاربرد پلیمرهای ابرشاخه‌ای.....	۱۸
۱-۶-۱ الکتروولیت‌های پلیمری.....	۱۹
۲-۶-۱ نانو مواد و مواد زیستی.....	۲۱
۳-۶-۱ سنسورها.....	۲۲
۴-۶-۱ روکش‌ها.....	۲۲
۵-۶-۱ مواد عامل دار مزدوج.....	۲۳

۲۳	۱-۶-۶ افزایشدها و تعدیل کننده‌ها.....
۲۴	اهداف پروژه.....
۲۶	فصل دوم: بخش تجربی.....
۲۷	۱-۲ دستگاه‌ها و تجهیزات.....
۲۷	۱-۱-۲ مواد شیمیایی.....
۲۸	۲-۱-۲ خالص سازی مواد.....
۲۹	۲-۲ سنتز مونومر تری اسید.....
۳۰	۳-۲ تهیه‌ی ترکیب مدل.....
۳۱	۴-۲ پلیمریزاسیون مونومر با دی آمین DAa، جهت دستیابی به شرایط بهینه.....
۳۵	۵-۲ اندازه گیری گرانروی پلیمرها.....
۳۴	۶-۲ مطالعه‌ی رفتار حرارتی پلیمرها.....
۳۴	۷-۲ بررسی انحلال پذیری پلیمرها.....
۳۶	۸-۲ تهیه‌ی فیلم از پلیمرها.....
۳۶	۹-۲ اصلاح پلیمر.....
۳۶	۱-۹-۲ سنتز پلی آمین.....
۳۵	۲-۹-۲ اصلاح پلی آمین.....
۳۷	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری.....
۳۸	۱-۳ مقدمه.....
۳۸	۲-۳ تهیه‌ی مونومر تری اسید.....
۴۱	۳-۳ تهیه‌ی ترکیب مدل از واکنش مونومر و پاراتولوئیدین.....
۴۳	۴-۳ تهیه‌ی پلیمرهای ابرشاخه‌ای.....
۴۳	۱-۴-۳ بررسی اثر زمان در واکنش پلیمری شدن.....
۴۴	۲-۴-۳ بررسی اثر دما روی واکنش پلیمری شدن.....
۴۴	۳-۴-۳ بررسی اثر سرعت همزدن مخلوط واکنش روی واکنش پلیمری شدن مونومر.....
۴۵	۵-۳ شناسایی پلیمرها.....
۴۸	۶-۳ بررسی خواص پلیمرها.....
۴۸	۱-۶-۳ بررسی انحلال پذیری پلیمرهای ابرشاخه‌ای.....

۵۰	۲-۶-۳ بررسی خواص نوری پلیمرها.....
۵۰	۳-۶-۳ بررسی گرانیروی پلیمرها.....
۵۱	۴-۶-۳ بررسی ساختار ریخت شناسی پلیمرها.....
۵۵	۷-۳ بررسی خواص فیلم‌های پلیمرهای ابرشاخه‌ای سنتز شده.....
۵۵	۸-۳ بررسی پایداری حرارتی پلیمرهای ابرشاخه‌ای سنتز شده.....
۵۶	۹-۳ اصلاح پلیمرهای ابرشاخه.....
۵۸	نتیجه گیری.....
۵۸	پیشنهادات.....
۶۰	پیوست‌ها و ضمائم.....
۸۸	منابع.....

فهرست جدول‌ها

شماره و عنوان جدول	صفحه
جدول ۱-۱ روش‌های سنتز پلیمرهای ابرشاخه.....	۱۲
جدول ۲-۱ پلیمرهای ابرشاخه‌ای به کار رفته به عنوان افزاینده‌ها و تعدیل کننده‌ها.....	۲۴
جدول ۱-۲ ساختار دی آمین‌ها (A_2).....	۳۰
جدول ۱-۳ خواص حلالیتی مونومر در حلال‌های آبی.....	۴۰
جدول ۲-۳ خواص حلالیتی مونومر در حلال‌های آلی.....	۴۱
جدول ۳-۳ نتایج بررسی اثر زمان در واکنش پلیمریزاسیون مونومر با دی آمین DA_a	۴۳
جدول ۴-۳ مقایسه بازده درصدی $HBPA_b$	۴۴
جدول ۵-۳ نتایج بررسی اثر دما روی واکنش پلیمریزاسیون مونومر با دی آمین DA_a	۴۴
جدول ۶-۳ نتایج بررسی اثر سرعت چرخش همزن روی پلیمریزاسیون مونومر با دی آمین DA_a	۴۵

جدول ۳-۷ بازده درصدی پلیمرهای سنتز شده در شرایط انتخابی بهینه.....	۶۶
جدول ۳-۸ بررسی خواص حلالیتی پلیمرهای ابرشاخه‌ای سنتز شده در محیط‌های آبی اسیدی و بازی.....	۶۸
جدول ۳-۹ خواص حلالیتی پلیمرهای سنتز شده در حلال‌های آلی.....	۶۹
جدول ۳-۱۰ نتایج بررسی حلالیت پلیمرهای ابرشاخه‌ای در حلال‌های آلی معمولی.....	۵۰
جدول ۳-۱۱ نتایج چرخش نوری ویژه پلیمرهای سنتز شده.....	۵۰
جدول ۳-۱۲ نتایج اندازه‌گیری گرانشی درونی پلیمرهای ابرشاخه‌ای در حلال DMF.....	۵۲
جدول ۳-۱۳ تاثیر دما در نتایج گرانشی درونی پلیمر HBPA _a در حلال DMF.....	۵۲
جدول ۳-۱۴ تاثیر دما در نتایج گرانشی درونی پلیمر HBPA _e در حلال DMF.....	۵۲
جدول ۳-۱۵ تاثیر غلظت در نتایج گرانشی درونی پلیمر HBPA _b در حلال DMF.....	۵۳
جدول ۳-۱۶ ویژگی فیلم‌های تهیه شده از چند پلیمر سنتز شده.....	۵۵
جدول ۳-۱۷ نتایج خواص حرارتی پلیمرهای ابرشاخه.....	۵۶

فهرست شکل‌ها

شماره و عنوان شکل	صفحه
شکل (۱-۴) طیف FT-IR ترکیب مونومر تری اسید.....	۶۱
شکل (۲-۴) طیف ¹ H-NMR مونومر تری اسید در حلال DMSO-d.....	۶۲
شکل (۳-۴) طیف ¹³ C-NMR مونومر تری اسید در حلال DMSO-d.....	۶۳
شکل (۴-۴) طیف ¹³ C-NMR مونومر تری اسید، ناحیه آروماتیک در حلال DMSO-d.....	۶۴
شکل (۵-۴) طیف FT-IR ترکیب مدل.....	۶۵
شکل (۶-۴) طیف ¹ H-NMR ترکیب مدل.....	۶۶
شکل (۷-۴) طیف FT-IR ترکیب (HBPA _a).....	۶۷
شکل (۸-۴) طیف FT-IR ترکیب (HBPA _b).....	۶۸
شکل (۹-۴) طیف FT-IR ترکیب (HBPA _c).....	۶۹
شکل (۱۰-۴) طیف FT-IR ترکیب (HBPA _d).....	۷۰
شکل (۱۱-۴) طیف FT-IR ترکیب (HBPA _e).....	۷۱
شکل (۱۲-۴) طیف FT-IR ترکیب (HBPA _f).....	۷۲

- شکل (۱۳-۴) طیف FT-IR ترکیب (HBPA_g) ۷۳
- شکل (۱۴-۴) طیف FT-IR ترکیب (HBPA_h) ۷۴
- شکل (۱۵-۴) طیف FT-IR پلی آمین ۷۵
- شکل (۱۶-۴) طیف FT-IR پلی آمین اصلاح شده در ۷۲ ساعت ۷۶
- شکل (۱۷-۴) طیف FT-IR پلی آمین اصلاح شده در ۹۶ ساعت ۷۷
- شکل (۱۸-۴) تصویر SEM از پلیمر HBPA_b ۷۸
- شکل (۱۹-۴) تصویر SEM از نمونه ی پودری پلیمر HBPA_d ۷۹
- شکل (۲۰-۴) تصویر SEM تعلیق شده در کلروفرم روی لام، از نمونه پلیمر HBPA_a ۸۰
- شکل (۲۱-۴) طیف DTA -TGA پلیمر HBPA_b ۸۱
- شکل (۲۲-۴) طیف DTA -TGA پلیمر HBPA_d ۸۲
- شکل (۲۳-۴) طیف DTA -TGA پلیمر HBPA_f ۸۳
- شکل (۲۴-۴) طیف DTA -TGA پلی آمین ۸۴
- شکل (۲۵-۴) طیف DTA -TGA پلی آمین اصلاح شده ۸۵
- شکل (۲۶-۴) نمودار تغییرات گرانی بر حسب دما، الف: غلظت ۱ g/dL ب: غلظت ۰/۵g/dL ۸۶
- شکل (۲۷-۴) نمودار تغییرات گرانی بر حسب دما در غلظت ۱ g/dL HBPA_e پلیمر ۸۷

علايم اختصاری

DA _a	4,4-Diaminodiphenyl ether
DA _b	4,4-Diaminodiphenylmethane
DA _c	3,3-Diaminodiphenyl sulfone
DA _d	4,4'-Diaminodiphenyl sulfone
DA _e	1,4-Phenylenediamine
DA _f	1,3-Phenylenediamine
DA _g	4-Methyl-1,3-phenylenediamine
DA _h	1,5-Naphthalenediamine
DB	Degree of Branched
SEM	Scanning Electron Microscopy
TGA	Thermogravimetric Analysis
DTA	Differential Thermal Analysis
T _g	Glass Transition Temperature
T _m	Crystalline melting Temperature
T _d	Decomposition onset Temperature
TLC	Thin Layer Chromatografi
DMAc	Dimethylacetamide
DMF	N, N-Dimethylformamide
DMSO	Dimethyl Sulfoxide
NMP	N-Methyl pyrrolidone
THF	Tetrahydro furan

فصل اول

مقدمه

۱-۱ پلیمرهای دندریتیک^۱



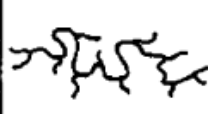
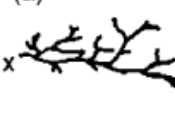
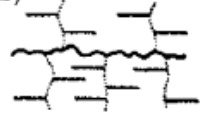
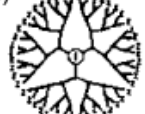
سال‌هاست که پدیده شاخه‌دار شدن در پلیمرها امری شناخته شده است، با این حال کنترل آن، موضوع جدیدی در سنتز پلیمرها می‌باشد. پلیمرهای شاخه‌دار گروهی از پلیمرها هستند که حد واسط بین پلیمرهای خطی و شبکه‌ای می‌باشند [۱]. در دو دهه گذشته، تحقیقات زیادی در مورد پلیمرهای شاخه‌دار به ویژه ماکرومولکول‌های دندریتیک انجام گرفته است و به‌عنوان موضوعی مهم در زمینه پلیمر معرفی شده است [۲]. ریشه کلمه یونانی دندریتیک به درخت (dendro) برمی‌گردد، پلیمرهای دندریتیک به وسیله ساختارهای شاخه‌دار مترکم، تعداد زیاد گروه‌های انتهایی و ساختار درخت مانند شناخته می‌شوند. مونومرهایی که برای سنتز این گونه از پلیمرها استفاده می‌شوند، مونومرهای AB_x و عمدتاً مونومرهای AB_2 می‌باشند، که این مونومرها به وسیله پلیمریزاسیون یا کوپلیمریزاسیون برای به‌دست آوردن پلیمرهای با خصوصیات متفاوت مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳، ۴].

یکی از مهمترین فاکتورها برای تعیین خصوصیات مولکول‌های آلی، شکل آن‌ها می‌باشد [۵]. در آغاز قرن بیست و یکم، پلیمرها بر پایه ویژگی‌ها و شکل معماری به چهار دسته زیر تقسیم شدند:

- الف_ سیستم پلیمری خطی و ترموپلاستیک‌های مارپیچی تصادفی همانند نایلون
- ب_ سیستم‌های پلیمری با اتصال عرضی همانند لاستیک یا رزین اپوکسی
- پ_ سیستم‌های پلیمری شاخه‌دار بر پایه یک زنجیر طولانی همانند پلی‌الفین‌ها
- ت_ پلیمرهای دندریتیک شامل سه زیر دسته پلیمرهای ابرشاخه تصادفی، دندریتیک پیوندی و دندریمرها

شکل (۱-۱).

پلیمرهای دندریتیک به‌عنوان چهارمین گروه مهم ماکرومولکول‌ها شناخته شده‌اند. آن‌ها دارای چندین خواص جالب توجه مانند واحدهای شاخه‌ای با درجه بالا، گروه‌های عاملی با دانسیته بالا و اندازه نانو مقیاس می‌باشند.

I. Linear	II. Cross-linked	III. Branched	IV. Dendritic		
			(a) 	(b) 	(c) 
1930 s Plexiglass Nylon	1940 s Rubbers Epoxies	1960 s Low Density Polyethylene	Random Hyperbranched	Dendrigrafts	Dendrimers
			Present		

شکل (۱-۱): تقسیم بندی پلیمرها بر پایه ی شکل معماری

عموما، پلیمرهای دندریتیکی شامل سه جزء ساختاری اصلی هستند:

۱- یک هسته ی مرکزی چند عاملی

۲- واحدهای شاخه ای تکرار شونده

۳- گروه های عاملی سطحی

تقسیم بندی پلیمرهای دندریتیکی بیشتر به صورت سه زیر شاخه زیر انجام می گیرد که مطابق با درجه کنترل ساختارشان می باشد:

ب- پلیمرهای دندریتیکی پیوندی

الف- پلیمرهای ابرشاخه ای تصادفی

پ- پلیمرهای دندرونی و دندریمری

دندرونها و دندریمرها از نظر شکل و اندازه به خوبی کنترل شده اند، و معمولا با واکنش های چند مرحله ای و با روش های جدا سازی و خالص سازی خسته کننده تهیه می شوند. در حالی که پلیمرهای ابرشاخه به وسیله پلیمریزاسیون یک مرحله ای مونومرهای چند عاملی از نوع AB_x سنتز می شوند و به دلیل سهولت نسبی تهیه ی آنها در مقایسه با دندریمرها، محصولاتی که از آنها تولید می شود دارای ارزش اقتصادی بوده و در زمینه های صنعتی کاربرد زیادی دارند [۷،۵].

۱-۲ تاریخچه ی پلیمرهای ابرشاخه

تاریخچه ی پلیمرهای ابرشاخه به اواخر قرن نوزدهم برمی گردد، زمانی که برزیلیوس^۱ تشکیل شدن رزین را از تارتاریک اسید (یک مونومر A_2B_2) و گلیسرول (یک مونومر B_3) گزارش داد. در ادامه، واتسون -

1. Berzelius

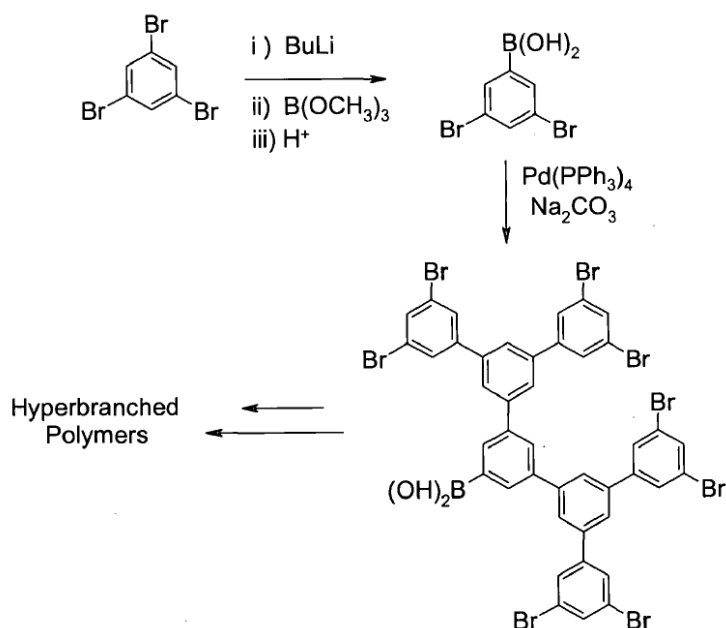
اسمیت^۱ واکنش انیدرید فتالیک (یک مونومر نهان A₂) یا فتالیک اسید (یک مونومر A₂) و گلیسرول (یک مونومر B₃) را در سال ۱۹۰۱ گزارش داد. کینل^۲ این واکنش را برای بار دوم مطالعه کرد و نتایجی به دست آورد که امروزه نیز مورد استفاده می‌باشد. او به این نتیجه رسید که گرانیوی نمونه‌های تهیه شده از فتالیک انیدرید و گلیسرول پایین‌تر از پلیمرهای خطی سنتز شده است [۹]. در سال ۱۹۴۰، فلوری^۳ مکانیک آماری را برای محاسبه‌ی توزیع وزن مولکولی پلیمرهای خطی به کار برد. سپس محاسبات خود را به پلیمرهای سه بعدی با واحدهای شاخه‌ای سه یا چهار عاملی در حالت ژل شدن گسترش داد، و مفهوم درجه شاخه‌دار شدن را روشن نمود [۹، ۱۰]. در سال ۱۹۵۲، هنگامی^۴ که فلوری کتاب معروفش را در زمینه شیمی پلیمر نوشت، تئوری را توسعه داد که پلیمرهای ابرشاخه می‌توانند بدون ژله‌ای شدن به وسیله‌ی چند تراکمی شدن یک مونومر دارای یک گروه تک عاملی A و یک گروه دو یا چند عاملی B که قابل واکنش با A (مونومر AB_n و $n \geq 2$) هستند، سنتز شوند. فلوری ارزشمند بودن ادامه این مسیر را در آن زمان متوجه نشد، زیرا او ملاحظه کرد که این پلیمرها، مواد با قدرت مکانیکی ضعیفی را تولید می‌کنند [۹، ۱۱]. حدود ۳۰ سال بعد، علاقه به پلیمرهای پرشاخه مجدداً افزایش یافت. در سال ۱۹۸۲ کریچلدروف^۵ پلی‌استرهای انبوه شاخه را با کوپلیمریزاسیون مونومرهای AB و AB_n تهیه کرد [۱۲]. در سال ۱۹۸۸ برای اولین بار پلیمرهای AB₂ توسط کیم^۶ و ویستر^۶ به نام پلیمرهای ابرشاخه نامگذاری شدند، زمانی که آن‌ها مسیری را برای سنتز یک مرحله‌ای پلی‌فنیلن ابرشاخه یافتند شکل (۱-۲). پس از آن پلیمرهای ابرشاخه‌ای در مقایسه با دندریمرها به دلیل خواص منحصر به فردشان و قابلیت دسترسی بیشتر مورد توجه زیادی قرار گرفتند [۷].

۳-۱ تعاریف و خواص

۱-۳-۱ تعاریف

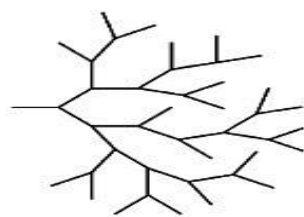
پلیمرهای ابرشاخه، ماکرومولکول‌هایی شاخه‌دار با ساختار درخت‌گون (dendritic) و سه بعدی هستند شکل (۱-۳). مشکلات در به دست آوردن دندریمرها، به تحقیقات برای سنتز آسان‌تر مواد مشابه (پلیمرهای ابرشاخه) منتهی شد. در ۲۰ سال اخیر، پلیمرهای ابرشاخه به علت داشتن خصوصیات غیرمعمول مانند گرانیوی پایین، حلالیت بالا، واکنش پذیری و سازش پذیری خوب با مواد دیگر، مورد توجه و مطالعه زیادی قرار گرفته

-
1. Watson Smith
 2. kinel
 3. Flory
 4. Kricheldorf
 5. Kim
 6. Vebster



شکل (۲-۱): سنتز پلی فنیلن ابرشاخه به وسیله کوپل شدن سوزوکی

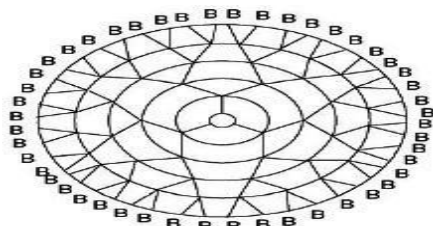
اند. گروه‌های انتهایی پلیمرهای ابرشاخه قابلیت اصلاح به وسیله گروه‌های عاملی مختلف را دارند. کاربردهای پلیمرهای ابرشاخه در زمینه‌های پوشش، تحویل دارو، غشا، شیمی درشت مولکول‌ها و نانو مواد، تا کنون گزارش شده است. به علاوه علاقه به پلیمرهای ابرشاخه مطابق با افزایش تعداد انتشارات در این زمینه به سرعت رشد می‌کند [۹]. بر خلاف دندریمرها، پلیمرهای ابرشاخه مولکول‌هایی به یک شکل و اندازه نیستند و دارای شاخه‌ها و ساختار نامنظم می‌باشند. ساختار این پلیمرها در پلی ساکاریدهایی مانند گلیکوژن، دکستران و نشاسته در سال ۱۹۳۰ شناخته شد. بیشترین کاربردهای پلیمرهای ابرشاخه بر اساس خصوصیتی مانند شکل کروی، ماهیت و تعداد زیاد گروه‌های عاملی استوار می‌باشد. به منظور کنترل حلالیت، واکنش پذیری، چسبندگی به سطوح مختلف، شناسایی شیمیایی، و ویژگی‌های الکتروشیمیایی و لومینسانس، اصلاح گروه‌های عاملی پلیمرهای ابرشاخه انجام می‌گیرد. به عبارت دیگر، تعداد زیاد گروه‌های عاملی، تغییر خصوصیات حرارتی، شکل ماده و حلالیت را مجاز می‌سازد و بنابراین یک ابزار قدرتمند برای طراحی پلیمرهای ابرشاخه در کاربردهای مختلف می‌باشد. امروزه دندریمرها را با واحدهای پلیمری سه بعدی، مولکول‌های هم اندازه و هم شکل، ساختار درختی، شکل کروی و تعداد زیاد گروه‌های عاملی می‌شناسند [۷].



Hyperbranched polymer

شکل (۳-۱): ساختار پلیمرهای ابرشاخه

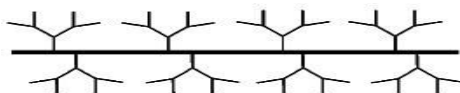
کار بر روی این پلیمرها در سال ۱۹۷۰ توسط وکتل^۱ و همکارانش شروع شد و روش‌های تهیه توسط تومالیا^۲، فرچت^۳ و هاوکر^۴ بررسی شد. یک دندریمر ماکرومولکولی متقارن و لایه دار است که سه ناحیه متمایز دارد، هسته مرکزی چند عاملی یا نقطه کانونی (دندرون) که مرکز تقارن می‌باشد، لایه‌های متقارن شعاعی که از واحدهای تکرار شونده تشکیل شده‌اند و در انتها، لایه خارجی که با گروه‌های ثابت انتهایی پوشیده شده است شکل (۴-۱).



dendrimers

شکل (۴-۱): ساختار یک دندریمر با لایه‌های متقارن شعاعی

پلیمرهای دندریتیکی پیوندی در سال ۱۹۹۱ توسط تومالیا و همکارانش معرفی شدند. این پلیمرها از نظر رشد شاخه‌ها نیمه کنترل شده هستند، و از نظر کنترل ساختاری حد فاصل بین دندریمرها و پلیمرهای ابر شاخه می‌باشند [۶،۱۳] شکل (۵-۱).



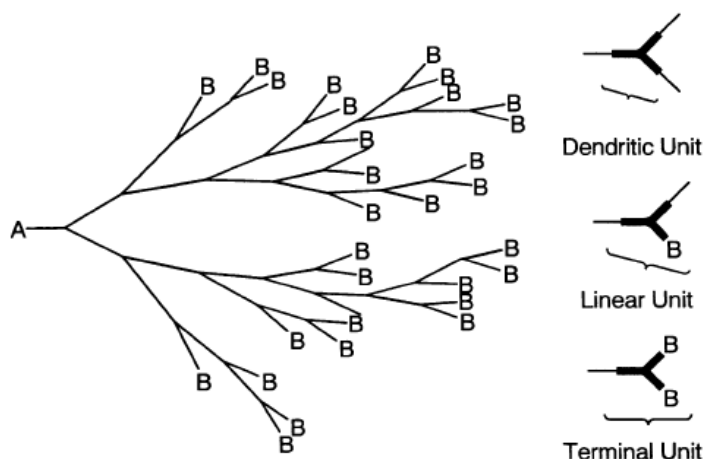
Dendronized polymer or Dendrigrafted polymer

1. vogtle
2. Tomalia
3. Frechet
4. Hawker

شکل (۱-۵): ساختار یک پلیمر دندریتیکی پیوندی

۱-۳-۲ توصیف ساختار پلیمرهای ابرشاخه

ساختار عمومی یک پلیمر ابرشاخه تهیه شده از مونومر AB_2 در شکل (۱-۶) نشان داده شده است.

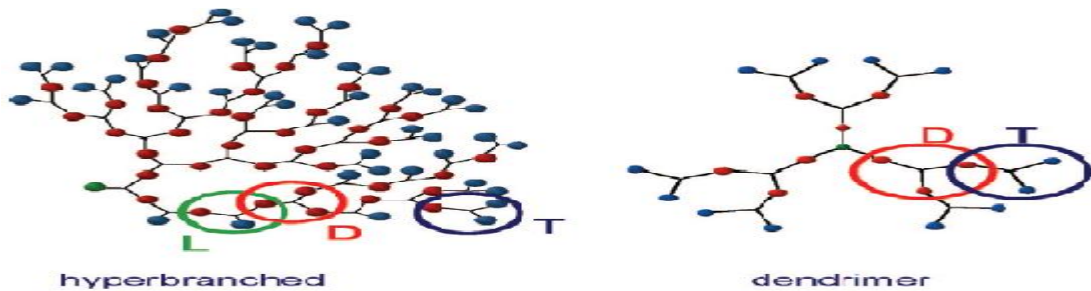


شکل (۱-۶): شمایی از پلیمرهای ابرشاخه تهیه شده از مونومر AB_2

دندریمرها و دندرون‌ها از واحدهای دندریتیکی و انتهایی تشکیل شده‌اند، در حالی که پلیمرهای ابرشاخه علاوه بر گروه‌های انتهایی و دندریتیکی، واحدهای خطی نیز دارند که دارای گروه‌های B واکنش نداده نیز هستند [۵] (شکل ۱-۷). درجه شاخه‌دار شدن (DB) یکی از مهم‌ترین پارامترهای پلیمرهای ابرشاخه است. در سال ۱۹۹۱ فرچت درجه شاخه‌دار شدن را به‌عنوان فاکتوری برای توضیح ساختار پلیمرهای ابرشاخه، تعریف کرد، که در معادله (۱-۱) نشان داده شده است [۱۳]:

$$DB = \frac{D+T}{D+L+T} \quad (1-1)$$

در اینجا (D)، تعداد واحدهای دندریتیکی، (T) تعداد واحدهای انتهایی و (L) تعداد واحدهای خطی می‌باشد. DB به‌عنوان یک فاکتور برای مقایسه ساختار پلیمرهای ابرشاخه با دندریمرها و دندرون‌ها استفاده می‌شود، DB برای یک دندریمر کامل برابر یک، برای یک پلیمر خطی صفر و برای یک پلیمر ابرشاخه‌ای کمتر از یک است. DB برای یک پلیمر ابرشاخه‌ای تهیه شده از مونومرهای AB_2 با گروه‌های واکنش پذیر یکسان برابر ۰/۵ است. چند روش برای افزایش DB وجود دارد [۱۳، ۵]. (۱) پلیمریزاسیون دندرون‌های دارای واحدهای دندریتیکی، (۲) پلیمریزاسیون مونومرهای AB_x در حضور مولکول‌های هسته، (۳) افزایش واکنش پذیری واحدهای خطی تشکیل شده در طول پلیمریزاسیون. با وجود کاربرد گسترده معادله (۱-۱)، محدودیت‌هایی برای استفاده از این معادله وجود دارد:



شکل (۷-۱): شمایی از واحدهای پلیمری مختلف پلیمرهای ابرشاخه در مقایسه با دندریمرها: L(خطی)، D (دندریتیک)، T(انتهایی)

(۱) درجه شاخه دار شدن، DB، برای مولکول‌های کم شاخه و مولکول‌های با وزن مولکولی پایین، بالاتر از مقدار برآورد شده مشاهده می‌شود. جهت برطرف شدن این مشکل، فری^۱ و همکارانش معادله (۲-۱) را پیشنهاد کردند، N تعداد مولکول‌های ابرشاخه‌ای است.

$$DB = \frac{2D}{2D+L} = \frac{D+T-N}{D+T+L-N} \quad (۲-۱)$$

(۲) معادله (۱-۱) صرفاً برای پلیمرهای تهیه شده از مونومرهای AB₂ استفاده می‌شود، بنابراین فری و همکارانش برای پلیمرهای ابرشاخه تولید شده از مونومرهای AB_x (X>2) معادله (۳-۱) را پیشنهاد کردند.

$$\overline{DB} = \left(\frac{x-1}{x} \right)^{x-1} \quad (۳-۱)$$

\overline{DB} ، محتمل‌ترین درجه شاخه‌دار شدن و X تعداد مونومر است. مقایسه مقادیر محاسبه شده برای سیستم AB₂ و AB₃ معنی دار نیست، برای غلبه بر این محدودیت، فری و همکارانش پیشنهاد کردند که بایستی ساختار پلیمرهای ابرشاخه‌ای با در نظر گرفتن میانگین تعداد شاخه‌های انشعابی از خط مستقیم در واحد مونومر غیر انتهایی بحث شود، برای سیستم AB₂ میانگین تعداد شاخه‌ها (ANB) به صورت معادله (۴-۱) تعریف می‌شود.

$$ANB = \frac{D}{D+L} \quad (۴-۱)$$

در هر دو معادله DB و ANB، به تعیین مقادیر نسبی واحدهای خطی (L)، دندریتیک (D) و انتهایی (T) در پلیمر نیاز داریم که با به‌کارگیری روش‌های مختلف امکان پذیر می‌شود [۱۴،۵].

یکی از روش‌های ممکن استفاده از ترکیبات مدل با وزن مولکولی پایین است که به واحدهای ساختاری مختلف در پلیمرهای ابرشاخه شباهت داشته باشند. طیف NMR این ترکیبات مدل برای تعیین پیک‌های مطابق

1. Frey

با واحدهای ساختاری مختلف در پلیمرهای ابرشاخه استفاده می‌شود. سپس DB به وسیله اختلاط سیگنال NMR در طیف پلیمر ابرشاخه تعیین می‌شود. این روش به وسیله فرجت و همکارانش برای تعیین DB پلی استرهای ابرشاخه استفاده شد. اسپکتروسکوپی HNMR روشی قدرتمند برای تعیین DB پلیمرهای ابرشاخه می‌باشد. علاوه بر آن ^{13}C NMR ، ^{15}N ، ^{19}F ، ^{29}Si ، نیز برای تعیین DB پلیمرهای ابرشاخه استفاده می‌شوند [۱۶،۱۵،۵].

۱-۳-۳-۳ خواص پلیمرهای ابرشاخه

۱-۳-۳-۱ گرانروی^۱

پلیمرهای ابرشاخه خصوصیات ویژه‌ای دارند که کلید کاربرد آنها در صنعت می‌باشد. یکی از جالبترین خصوصیات فیزیکی پلیمرهای ابرشاخه، تفاوت قابل توجه گرانروی آنها در مقایسه با انواع خطی مشابه می‌باشد، که علت این تفاوت ساختار این مولکول‌ها است. به خوبی شناخته شده است که گرانروی ماکرومولکول‌های دندریتیک پایین‌تر از پلیمرهای خطی است. گرانروی محلول پلیمر رقیق، طبق معادله مارک-هاوینک-ساکورادا^۲ (۵-۱) به جرم مولی آن (M_w) مربوط می‌شود، که k و α ثابت‌های ویژه برای ترکیب پلیمر-حلال معین و در یک دمای معین می‌باشد.

$$[\eta] = kM_w^\alpha \quad (5-1)$$

گرانروی محلول به‌عنوان تابعی از جرم مولکولی پلیمرهای مختلف در شکل (۸-۱) نشان داده شده است، از روی نمودار، به خوبی روشن است که دندریمرها و پلیمرهای ابرشاخه یک وابستگی به صورت قوس مورب نشان می‌دهند. این وابستگی به علت ساختار شاخه‌دار این ماکرومولکول‌ها می‌باشد، که در نتیجه آن گرانروی این پلیمرها از رابطه مارک-هاوینک-ساکورادا پیروی نمی‌کند. دندریمرها یک وابستگی غیر معمولی را به شکل زنگوله‌ای نشان می‌دهند که در نتیجه ساختار کروی منظم آنها است. ماکرومولکول‌های ابرشاخه‌ای به خصوص در وزن‌های مولکولی بالاتر زمانی که در محلول به ماکزیمم گرانروی ذاتی خودشان می‌رسند، از آن نقطه به بعد شکل شان از حالت ساختاری گسترده به حالت ساختاری کروی فشرده‌تر عوض می‌شود.

1. Viscosity
2. Mark-Houwink-Sakurada