

مروری بر پلی استرهای پرشاخه آلیفاتیک

علیرضا ملکیان^۱، بهزاد شیرکوند هداوند^۳، فرهود نجفی^۲، محمد رضا صائب^۲

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲. استادیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

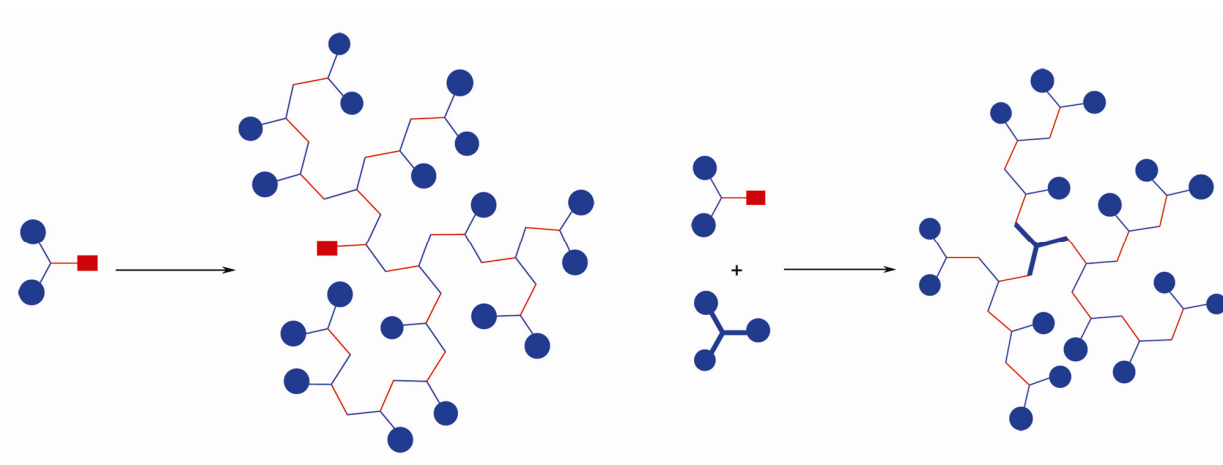
تاریخ دریافت: ۹۲/۲/۳۰ تاریخ بازبینی: ۹۲/۴/۵ تاریخ پذیرش: ۹۲/۴/۸

چکیده

پلیمرهای پرشاخه به خاطر ساختار بسیار شاخه‌ای و تعداد زیاد گروه‌های عاملی خود دارای خصوصیات منحصر به فردی می‌باشند که آن‌ها را برای استفاده در بسیاری از کاربردها جالب توجه کرده است. یکی از پلیمرهای پرشاخه‌ای که بسیار مورد توجه قرار گرفته است پلی‌استرهای بر پایه ۲،۲- بیس (متیلول) پروپیونیک اسید است. در این مقاله نتایج مطالعات انجام گرفته شده بر روی پلی‌استرهای پرشاخه بر پایه ۲،۲- بیس (متیلول) پروپیونیک اسید به عنوان یکی از ترکیبات مهم در ساخت پلیمرهای پرشاخه ارائه شده است. سپس تأثیر عوامل و شرایط مختلف بر سنتز پلی‌استرهای پرشاخه و تاثیر آنها بر جرم مولکولی، ساختار و ویژگی‌های به‌دست آمده مورد بحث قرار گرفته است. در خاتمه نتایج آخرین یافته‌ها و کاربردهای به‌دست آمده از این دسته از ترکیبات آورده شده است تا درک کاملی از رابطه ساختار و خواص آن‌ها مشخص شود.

واژه‌های کلیدی

پلیمرهای پرشاخه، پلی‌استر، ساختار مولکولی، ۲،۲- بیس (متیلول) پروپیونیک اسید.



*Corresponding author: shirkavand@icrc.ac.ir

A review on hyperbranched aliphatic polyesters, A. Malekian, B. Shirkavand Hadavand, F. Najafi, M. R. Saeb

۱- مقدمه

ساختار غیرخطی و منحصر به فرد و خصوصیات ویژه فیزیکی و شیمیایی درخت‌سان‌ها^۱ و پلیمرهای پرشاخه^۲ در سال‌های اخیر به طور گسترده‌ای مطالعه شده است و علاقه به این بزرگ‌مولکول‌های سه بعدی و پیچیده به شدت رشد یافته است. ساختار فشرده و وجود تعداد زیاد گروه‌های عاملی انتهایی طیفی از خصوصیات غیرعادی را در مقایسه با هم‌تاهای خطی خود برای آن‌ها به همراه داشته است. درخت‌سان‌ها ساختار شاخه‌ای منظم و یکنواخت همراه با تعداد دقیقی از گروه‌های عاملی انتهایی را نشان می‌دهند. آن‌ها شکل کروی متقارن و بدون نقصی داشته و طی یک روش مرحله به مرحله تهیه می‌شوند. این شیوه تهیه چند مرحله‌ای شامل تعداد زیادی مراحل محافظت، محافظت‌زدایی و خالص‌سازی است. بنابراین تهیه درخت‌سان‌ها اغلب پرهزینه و زمان‌بر است و برای تهیه در مقیاس‌های بزرگ مناسب نیستند. از طرفی پلیمرهای پرشاخه می‌توانند طی یک روش تراکمی تک مرحله‌ای از مونومرهای AB_x با هزینه‌ای معقول تهیه شوند. در مجموع، زمانی که تنها تعداد زیاد گروه‌های عاملی انتهایی مورد نظر باشد پلیمرهای پرشاخه به درخت‌سان‌ها ترجیح داده می‌شوند.

اولین پلیمر پرشاخه در حدود ۳۰ سال پیش سنتز شده است. تعریف بر مبنای تئوری پلیمری‌اسیون تراکمی تصادفی مونومرهای چند عاملی AB_x با واکنش‌پذیری یکسان عامل‌های B که باعث تولید پلیمرهای پرشاخه تصادفی می‌شود، اولین بار در سال ۱۹۵۲ توسط فلوری^۳ ارائه شده است [۱، ۲]. پلیمری‌اسیون تراکمی مونومرهای چند عاملی AB_x و ترکیب مونومرهای A_2 و B_y بر پایه سازوکار واکنش‌های رشد مرحله‌ای است. شیوه‌های پلیمری‌اسیون گزارش شده برای تهیه پلیمرهای پرشاخه بیشتر شبیه واکنش‌های پلیمری‌اسیون به‌کار رفته در تهیه پلیمرهای خطی است تا درخت‌سان‌ها ولی از دیدگاه خصوصیات، پلیمرهای پرشاخه بیشتر شبیه درخت‌سان‌ها هستند تا پلیمرهای خطی. پلیمرهای پرشاخه در مقیاس بزرگ بسیار آسان‌تر و ارزان‌تر از درخت‌سان‌ها تهیه می‌شوند و به همین دلیل از دیدگاه صنعتی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. پلیمرهای پرشاخه در مقایسه با هم‌تاهای خطی خود ساختاری متراکم‌تر، انعطاف‌پذیری کم‌تر، میزان گره خوردگی پایین‌تر، اثرات انتهایی زنجیر قابل توجه، گران‌روی مذاب و محلول پایین‌تر، حلالیت بالا در حلال‌های عادی و ناحیه انتقال شیشه‌ای متفاوتی را نشان می‌دهند. اصلاح تعداد زیادی از گروه‌های عاملی پلیمرهای پرشاخه این امکان را به آن‌ها می‌دهد که خصوصیات حرارتی، رئولوژیکی و محلولی، حلالیت، واکنش‌پذیری، سازگاری، چسبندگی به سطوح مختلف، شناسایی شیمیایی و نیز خصوصیات الکتروشیمیایی و تابشی ویژه‌ای داشته باشند و از این‌رو ابزار قدرتمندی برای طراحی پلیمرهای پرشاخه برای کاربردهای گوناگون وجود دارد که عبارت شبه نسل برای تشخیص پلیمرهای پرشاخه از درخت‌سان‌ها پیشنهاد شده است.

پلی‌استرهای پرشاخه بر پایه ۳- هیدروکسی-۲- (هیدروکسی‌متیل) -۲- متیل پروپیونیک اسید یا ۲، ۲- بیس‌متیلول پروپیونیک اسید (bis-MPA) از جمله اولین پلیمرهای پرشاخه‌ای هستند که سال‌هاست سنتز شده و به صورت تجاری در دسترس می‌باشند. سنتز پلی‌استرهای پرشاخه بر پایه bis-MPA می‌تواند با یا بدون مولکول‌های B_f (تعداد گروه‌های هیدروکسیل هسته) گوناگون انجام شود. پلی‌استرهای پرشاخه بر پایه bis-MPA نماینده‌ای از پیچیدگی رابطه ساختار با ویژگی برای پلیمرهای پرشاخه و شناسایی کامل آنها با استفاده از روش‌های پیشرفته است [۱۱-۳].

در این مقاله مروری هدف بیان شیوه‌های مختلف تهیه پلیمرهای پرشاخه، بیان برخی تعارف که مختص این دسته از پلیمرهاست، ارائه محصولات جانبی که در هنگام تهیه این پلیمرها تشکیل می‌شوند و شیوه‌های کنترل واکنش برای نزدیک کردن هر چه بیشتر این مولکول‌ها به درخت‌سان‌ها و برخی ویژگی‌های آن‌ها است. در پایان برخی کاربردهای این پلیمرها بیان شده است.

۲- سنتز پلی‌استرهای پرشاخه بر پایه bis-MPA

۲-۱- جنبه‌های تئوری واکنش تراکمی AB_{f-1}

پلیمری‌اسیون تراکمی مونومرهای AB_{f-1} ($f \geq 3$) تعداد کل گروه‌های عاملی (مونومر) به صورت تئوری، اولین بار توسط فلوری مطرح شده است. وی محاسبه کرد که پلیمری‌اسیون تراکمی مونومرهای AB_{f-1} یک مولکول شاخه‌ای تصادفی را بدون هیچ شبکه‌شدنی می‌دهد (رابطه‌های ۴-۱). فرض‌های ساده‌کننده تئوری تنها اجازه می‌دهند واکنش بین عامل‌های A و B از دو مولکول انجام شود و دو عامل B واکنش‌پذیری یکسانی دارند [۱، ۲].

$$\alpha = \frac{p}{f-1} \quad (1)$$

$$X_n = \frac{1}{1-p} = \frac{1}{1-\alpha(f-1)} \quad (2)$$

$$X_w = \frac{1-\alpha^2(f-1)}{[1-\alpha(f-1)]^2} \quad (3)$$

$$D_x = \frac{X_w}{X_n} = \frac{1-\alpha^2(f-1)}{1-\alpha(f-1)} = \frac{1-\alpha p}{1-p} \quad (4)$$

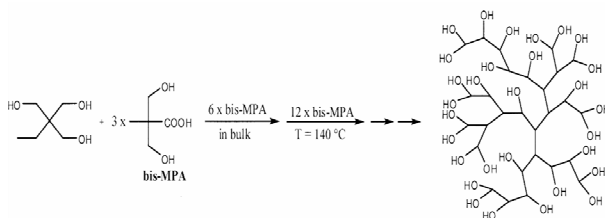
که در این روابط P درجه تبدیل، α ضریب شاخه‌ای شدن، f تعداد عامل‌های هسته، X_n متوسط عددی درجه پلیمری‌اسیون، X_w متوسط وزنی درجه پلیمری‌اسیون و $D_x = X_w/X_n$ پراکندگی درجه پلیمری‌اسیون می‌باشند. به دلیل فرآیند پلیمری‌اسیون آماری، پلیمرهای پرشاخه بر پایه مونومرهای AB_{f-1} پراکندگی وزن مولکولی بسیار پهنی نشان می‌دهند و پراکندگی با درجه تبدیل پهن‌تر می‌شود. رابطه ۴ این پیش‌بینی را دارد که زمانی که درجه تبدیل به سمت کامل شدن پیش می‌رود، پراکندگی

¹ Dendrimers

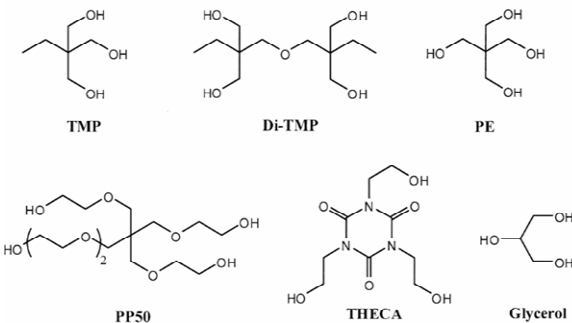
² Hyperbranched polymers

³ P. J. Flory

سنتز در یک واکنش با مقادیر استوکیومتری از bis-MPA مطابق با مقادیر تئوری هر نسل به این ترتیب انجام شد: ابتدا جزء مولکول هسته B_f و سپس bis-MPA (شکل ۱). علاوه بر TMP سایر پلی‌ال‌ها نیز به‌عنوان مولکول‌های هسته در پلیمریزاسیون تراکمی bis-MPA در حالت مذاب استفاده می‌شوند. به عنوان مثال: ۲، ۲' - بیس (۲- هیدروکسی اتوکسی) متیل پروپان-۱، ۳-دی‌ایل بیس (اکسی) دی‌اتانول (یا پنتاری تریتول اتوکسیله شده؛ PP50 که مخلوطی از مولکول‌های با طول بازوهای مختلف است، و شامل به طور میانگین ۵ واحد اتیلن‌اکسید در پنتاری تریتول است، SEO/PE)، ۲، ۲' - اکسی بیس (متیلن) بیس (۲- اتیل پروپان-۱، ۳-دی‌ال) یا دی (تری‌متیلول پروپان، Di-TMP)، ۲، ۲- بیس (هیدروکسی متیل) پروپان-۱، ۳-دی‌ال (یا پنتاری تریتول، PE)، ۱، ۳، ۵- تریس (۲-هیدروکسی اتیل)، ۱، ۳- تری‌آزینان-۲، ۴، ۶-تری‌اون (یا ۱، ۳، ۵-تریس) ۲-هیدروکسی اتیل سیانوریک اسید، THECA و پروپان-۱، ۳، ۵-تری‌ال (یا گلیسیرول) [۲۱، ۲۰، ۱۸] (شکل ۲). کاتالیزور واکنش پلیمریزاسیون تراکمی در اکثر موارد p-TSA می‌باشد. با این حال سولفوریک اسید یا تیتانیم تترا‌ایزوپروپوکساید (TTIP) نیز به‌عنوان کاتالیزور استفاده می‌شوند [۲۲، ۲۱]. جرم مولی این پلی‌استر پرشاخه تهیه شده با افزایش نسبت منومر/ هسته افزایش می‌یابد اما با مقداری کمتر از آنچه پیش‌بینی شده است. استفاده از مولکول هسته در پلیمریزاسیون تراکمی bis-MPA پلی‌استر پرشاخه poly(bis-MPA) که از منومر bis-MPA و هسته PP50 به صورت تجاری با نام پلی‌استر پرشاخه Boltron Hx (x تعداد شبه‌نسل را مشخص می‌کند) بیش از ۱۰ سال است که در دسترس می‌باشند.



شکل ۱- شمای سنتز poly(bis-MPA) / bis-MPA به عنوان منومر AB₂ و ملکول هسته سه عاملی B₃



شکل ۲- ملکول‌های هسته پلی‌ال مورد استفاده در سنتز poly(bis-MPA).

درجه پلیمریزاسیون به سمت بی‌نهایت سوق می‌کند و پلیمریزاسیون تراکمی منومرهای AB_{f1} باعث ایجاد یک مولکول بی‌نهایت می‌شود. ولی در عمل، واکنش تراکمی منومرهای AB_{f1} با واکنش‌های جانبی ناخواسته‌ای همراه است که باعث انحراف جرم مولی محصولات از مقادیر تئوری می‌شود (رابطه‌های ۳ و ۲). کنترل جرم مولی و توزیع جرم مولی پلیمرهای پرشاخه تهیه شده از واکنش‌های پلیمریزاسیون تراکمی می‌تواند با استفاده از مقادیر کمی از مولکول‌های هسته B_f با عاملیت f انجام شود که هم به طور تئوری و هم به‌طور عملی تایید شده است [۱۶-۱۲]. در این حالت خطر ژل شدن و میزان واکنش‌های جانبی شدیداً کاهش می‌یابد [۱۴] و توزیع جرم مولی باریکی به‌دست می‌آید. جرم مولی پلیمر حاصله با نسبت منومر/ هسته کنترل می‌شود و توزیع جرم مولی با عاملیت مولکول هسته B_f از رابطه ۵ به‌دست می‌آید.

$$D_M = 1 + 1/f \quad (5)$$

که در این رابطه f تعداد عامل‌های ملکول هسته و D_M توزیع جرم مولی است.

۲-۲- واکنش خود تراکمی مولکول‌های bis-MPA بدون ملکول هسته

استفاده از bis-MPA به عنوان یک منومر AB₂ برای سنتز پلیمرهای پرشاخه اولین بار در مقالات توصیف شده است و دلیل آن دسترسی آسان و پایداری نسبی در برابر دی‌کربوکسیلیکاسیون و دی‌هیدراسیون است [۱۹-۳]. پلی‌استرهای پرشاخه بر پایه bis-MPA مانند poly(bis-MPA) می‌توانند در یک واکنش خود تراکمی اسید-کاتالیزور و بدون حضور مولکول هسته تهیه شوند. معایب این روش عبارتند از:

- ایجاد محصولاتی با توزیع وزن مولکولی پهن (M_w/M_n بالاتر از ۱۰) [۱، ۲].
- در درجه تبدیل‌های بالاتر از ۹۰ تا ۹۲٪ bis-MPA ذرات نامحلولی تشکیل می‌دهد.
- در درجه تبدیل‌های پایین‌تر از نقطه ژل ذرات نامحلولی در مخلوط واکنش وجود دارند [۱۹].

۳-۲- سنتز poly(bis-MPA) با یک مولکول هسته: کوپلیمریزاسیون AB₂+B_f

در سال ۱۹۹۵ حالت و همکارانش^۱ [۱۴] پلیمریزاسیون bis-MPA مذاب را در حضور یک مولکول هسته B₃، ۲-اتیل-۲- (هیدروکسی متیل) پروپان-۱ و ۳- دی‌ال یا تریس (متیلول) پروپان، (TMP) را گزارش کردند. واکنش در ۱۴۰ °C به‌صورت توده‌ای^۲ که زیر نقطه ذوب bis-MPA (۱۹۰ °C) است، انجام و از کاتالیزور پاراتولوئن سولفونیک اسید (p-TSA) استفاده شده بود.

¹ Halt

² Bulk

۴-۲- سینتیک تشکیل ساختار پرشاخه

مطالعه سینتیکی پلیمریزاسیون bis-MPA با هسته‌های مختلف مانند Di-TMP، PP50، TMP و PE نشان می‌دهد که نقطه ذوب هسته پلی‌الی نسبت به نقطه ذوب bis-MPA و نیز امتزاج‌پذیری منومر bis-MPA و مولکول هسته سازوکار و سینتیک واکنش را تعیین می‌کند [۱۹].

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = [\text{COOH}]_t([\text{COOH}]_0 + [\text{COOH}]_t + [\text{OH}]_{\text{core},0})[\text{H}^+]^k \quad (6)$$

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}]^2 \quad (7)$$

باعث افزایش DB پلیمرهای پرشاخه می‌شود [۲۶-۲۴]. DB یک پلی‌استر پرشاخه که تنها از bis-MPA تهیه شده است طبق تعریف فلوری و فرچت به ترتیب ۰/۳۵ و ۰/۳۲ گزارش شده است و برای یک پلیمر پرشاخه تهیه شده از یک تریمر bis-MPA درخت‌سان این اعداد به ۰/۷۶ و ۰/۷۰ می‌رسد و DB پلیمرهای تهیه شده از bis-MPA و هسته TMP به ترتیب ۰/۴۷ و ۰/۴۴ است [۲۲].

۲-۲- واکنش‌های جانبی در پلیمریزاسیون تراکمی bis-MPA

۲-۲-۱- واکنش خود تراکمی منومرها در کopolymerیزاسیون bis-MPA و مولکول‌های هسته

در کopolymerیزاسیون bis-MPA و مولکول‌های هسته، مولکول‌های bis-MPA نه تنها با مولکول‌های هسته یا هسته‌های در حال رشد واکنش می‌دهند بلکه در یک واکنش خود تراکمی با ایجاد ساختارهای پرشاخه با وزن مولکولی کم و بدون هسته با همدیگر نیز واکنش می‌دهند [۲۷-۲۹]. واکنش خود تراکمی bis-MPA نتیجه‌ای از واکنش‌پذیری کمتر گروه‌های کربوکسیلیک در شاخه‌هاست و این نیز خود به دلیل عدم دسترسی به مولکول‌های دارای بخش هسته به دلیل ساختار پرشاخه حجیم [۱۹].

۲. محتوای نسبتاً محدود شده واکنش برای جلوگیری از واکنش‌های جانبی (اتری شدن و حلقه‌ای شدن) [۳۰-۳۲].

۳. احتمال بالاتر واکنش خود تراکمی bis-MPA زمانی که مقادیر زیادی از bis-MPA به مخلوط واکنش اضافه شده‌اند [۲۷، ۱۸].

وجود این شاخه به وسیله طیف NMR به اثبات رسیده است. به دلیل افزایش میزان واکنش خود تراکمی bis-MPA با شبه‌نسل و چون این شاخه‌ها جرم‌های مولی کمتری دارند، تشکیل این ساختارها روی مقدار M_n نمونه‌ها تأثیر می‌گذارد. در مقابل، مقادیر M_w به طور برجسته‌ای با اجزای با جرم مولی بالا تحت تأثیر قرار می‌گیرند، یعنی ساختارهای پرشاخه شامل یک واحد هسته که به طور پیوسته از آغاز واکنش رشد کرده‌اند. بنابراین واکنش خود تراکمی bis-MPA در کopolymerیزاسیون bis-MPA با مولکول‌های هسته اثر مشخصی روی M_n نمونه دارد در حالی که تأثیرشان روی M_w نمونه کمتر محسوس است.

۲-۲-۲- واکنش‌های حلقه‌ای شدن

استری شدن درون مولکولی، اتری شدن درون مولکولی و تعویض هیدروکسی - استر درون مولکولی

نقش حلقه‌ای شدن در poly(bis-MPA) به‌طور گسترده‌ای توسط طیف‌سنجی جرمی (MS) و NMR مطالعه شده است [۳۴-۳۰، ۲۸، ۲۱]. ساختارهای حلقوی می‌توانند با واکنش استری شدن درون مولکولی گروه کربوکسیلیک در واحد کانونی با گروه هیدروکسیل همان مولکول شاخه‌ای تشکیل شوند، که منجر به ایجاد حلقه‌ای با ساختار پرشاخه بدون مولکول هسته می‌شود (شکل ۶ a). ساختار حلقه‌ای با یا بدون

نتایج نشان می‌دهد که وقتی bis-MPA با TMP یا PP50 که دمای ذوب پایین تری از bis-MPA دارند کopolymerیزه می‌شود، بهترین تطابق داده‌های آزمایشی با رابطه ۶ به دست می‌آید در حالی که پلیمریزاسیون bis-MPA خالص و یا کopolymerیزاسیون bis-MPA با PE که نقطه ذوب آن بالاتر از bis-MPA است، با رابطه ۷ که نسبت به گروه‌های کربوکسیلیک از مرتبه ۲ است بهتر توصیف می‌شود. برای کopolymerیزاسیون bis-MPA با Di-TMP هر دو رابطه سرعت انطباق خوبی دارند که نشان می‌دهد هسته Di-TMP شرایط مرزی دارد و مولکول هسته اثر زیادی روی سازوکار ندارد [۱۹].

۳- ویژگی‌های ساختاری پلی‌استرهای پرشاخه بر پایه bis-MPA

۳-۱- میانگین اختلاط و میانگین درجه شاخه‌ای شدن

میزان شاخه‌ای شدن با میانگین درجه شاخه‌ای شدن (DB) مشخص می‌شود و یکی از مهم‌ترین پارامترهای پلیمرهای پرشاخه است، چون با چگالی ساختار پرشاخه و موقعیت گروه‌های عاملی مرتبط است. DB توسط فرچت^۱ [۲۳] و فری^۲ [۲۴] تعریف شده است:

$$DB_{\text{Frechet}} = \frac{D + T}{D + L + T} \quad (8)$$

$$DB_{\text{Frey}} = \frac{2D}{2D + L} \quad (9)$$

که D، T و L به ترتیب تعداد واحدهای درخت‌سان، انتهایی و خطی در مولکول پرشاخه هستند.

رابطه فری بیشتر برای پلیمرهای پرشاخه با جرم مولی پایین کاربرد دارد. در حالت ایده‌آل، خود تراکم شدن آماری منومرهای AB_2 با واکنش‌پذیری برابر عامل‌های B و نبود واکنش‌های جانبی $DB=0/5$ می‌شود [۱، ۲]. از نظر تئوری و همچنین با آزمایش نشان داده شده است که افزودن تدریجی منومرهای AB_x به مولکول‌های هسته B_f در یک محلول رقیق و فعال کردن گروه B دوم منومرهای AB_x بعد از واکنش اولین گروه B

¹ Frechet

² Frey

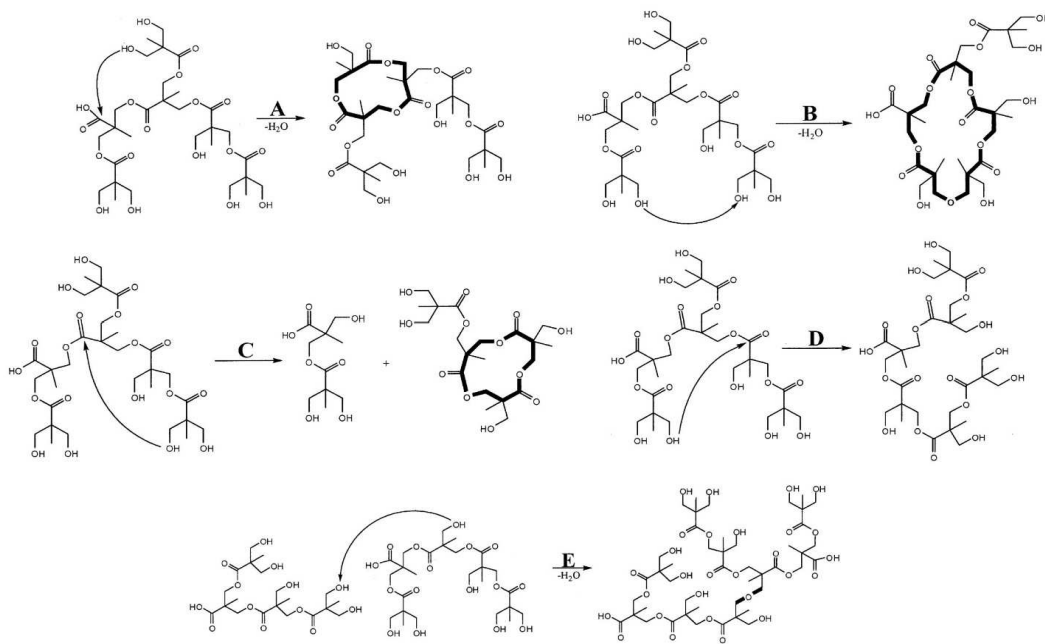
مرکزی هستند. همان‌طور که توسط فرادت و همکارانش^۱ [۲۸] گزارش شده است، خطر ژل شدن poly(bis-MPA) زمانی که bis-MPA با هسته PE کوپلیمریزه شده در مقایسه با پلیمریزاسیون بدون هسته بالاتر است. در حالی که زمانی که TMP یا PP50 به عنوان هسته در پلیمریزاسیون تراکمی bis-MPA استفاده می‌شوند، خطر ژل شدن محصول به میزان زیادی کاهش می‌یابد [۱۴]. میزان و نوع ساختارهای حلقوی تشکیل شده و نیز میزان اتری شدن بین مولکولی در poly(bis-MPA) به میزان زیادی به شرایط به کار رفته در واکنش (دمای واکنش، زمان واکنش، نوع کاتالیزور استفاده شده)، درجه تبدیل گروه کربوکسیلیک و نیز حضور و نوع مولکول هسته بستگی دارد. حلقه‌های شدن و واکنش‌های جانبی تبدالی بین مولکولی (شکل‌های ۶ و ۷) به‌طور گسترده‌ای متوسط عددی جرم مولی پلی‌استرهای پرشاخه poly(bis-MPA) را در مقایسه با جرم مولی تئوری کاهش می‌دهند. اما واکنش اتری شدن بین مولکولی (شکل‌های E-۶ و B-۷) به ویژه متوسط جرمی جرم مولی را افزایش می‌دهند و در نهایت باعث ژل شدن محصول می‌شود.

مولکول هسته همچنین می‌تواند از واکنش استری شدن درون مولکولی بین دو گروه هیدروکسیل و واکنش تبادل درون مولکولی هیدروکسی-استر تشکیل شود (شکل‌های ۷ و ۶). طیف‌سنجی جرمی نمی‌تواند بین ساختارهای حلقوی تشکیل شده از استری شدن درون مولکولی یا واکنش اتری شدن و واکنش تبادل درون مولکولی هیدروکسی-استر و نیز ساختارهای ناشی از اتری شدن یا استری شدن بین مولکولی تمایز قائل شود (شکل‌های ۶ و ۷) [۲۷، ۲۸، ۳۲]. در یک تبدیل مشخص، نسبت مولی ساختارهای حلقوی با افزایش درجه پلیمریزاسیون افزایش می‌یابد و به یک مقدار معین میل می‌کند [۳۱].

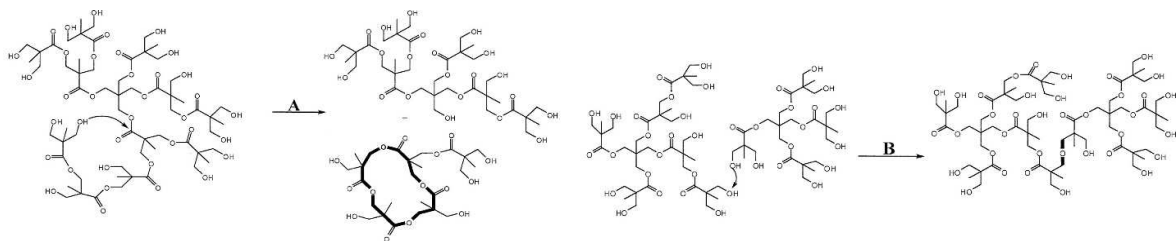
۳-۲-۳- اتری شدن بین مولکولی

واکنش اتری شدن همچنین می‌تواند بین مولکولی اتفاق بیفتد به ویژه در دماهای واکنش بالا، تبدیل‌های گروه‌های کربوکسیلیک بالا، و برای زمان‌های طولانی واکنش [۲۸، ۳۲] که مولکول‌های حاصله شامل دو یا تعداد بیشتری گروه‌های

¹ Fradet



شکل ۳- واکنش‌های جانبی احتمالی در poly(bis-MPA) بدون واحد هسته: A- واکنش استری شدن درون مولکولی، B- واکنش اتری شدن درون مولکولی، C- تبادل هیدروکسی استر بین گروه‌های یک شاخه، D- تبادل هیدروکسی استر بین گروه‌های شاخه‌های مختلف، E- واکنش اتری شدن بین مولکول [۲۸].



شکل ۴- واکنش‌های جانبی poly(bis-MPA) شامل یک واحد هسته: A- تبادل هیدروکسی-استر بین گروه‌های یک پلی‌استر پرشاخه و B- اتری شدن بین مولکولی بین دو مولکول پرشاخه شامل یک واحد هسته [۲۸].

۳-۳- شبکه پیوند هیدروژنی

پلیمری با یکدیگر جلوگیری می‌کند [۴۰، ۲۲-۱۹]. زاگار و همکارانش^۱ [۲۷، ۳۴] این محاسبات را برای پلی‌استرهای پر شاخه بولتورن توسعه دادند سپس نشان دادند که میزان مولکول هسته می‌تواند از طیف ¹H NMR (bis-MPA) با مولکول هسته PP50 محاسبه شود. X_n از طیف ¹H NMR نمونه‌ها با استفاده از انتگرال سیگنال‌های تکی گروه‌ها در پلی‌استرهای پر شاخه محاسبه شده است (جدول ۱). پلی‌استرهای پر شاخه بولتورن مقادیر M_w نزدیک به مقدار تئوری جرم‌های مولی همتای درخت‌سان‌شان دارند، در حالی که مقادیر M_n شان که با SEC-MALS به شیوه رگرسیون یا با VPO به‌دست آمده است به‌طور قابل ملاحظه‌ای پایین‌تر است (جدول ۱). MMA با افزایش نسبت منومر/ هسته افزایش می‌یابد، اما این افزایش کمتر از میزان مورد انتظار است به ویژه در M_n به عنوان یک نتیجه مقادیر پراکندگی جرم مولی پلی‌استرهای پر شاخه بولتورن نیز با افزایش نسبت منومر/ هسته افزایش می‌یابد (جدول ۱) [۴۱، ۳۰]. یک مشکل در تعیین ویژگی‌های جرم مولی poly(bis-MPA) تمایل زیادشان برای تجمع از طریق برهم‌کنش‌های پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های قطبی هیدروکسیل انتهایی، حتی در حلال‌های آلی قطبی مانند N,N-دی‌متیل فرمامید (DMF) یا متانول است [۵۶]. به عبارت دیگر انحلال‌پذیری ناقص پلی‌استرهای پر شاخه poly(bis-MPA) در حلال THF و N,N-دی‌متیل استامید (DMAC) به وجود گسترده شبکه پیوندهای هیدروژنی ذخیره شده در توده نمونه‌ها در دمای اتاق نسبت داده می‌شود که بعد از یک عملیات حرارتی نمونه‌ها می‌تواند به‌طور کامل تخریب شود [۴۱، ۲۷].

۴-۲- گرانروی محلول

پلی‌استرهای پر شاخه Poly(bis-MPA) با مولکول‌های هسته گوناگون (TMP، PE، پلی‌استرهای پر شاخه بولتورن PP50) از قانون گرانروی KMHS² (رابطه ۱۰) پیروی می‌کنند، در حلال DMF در ۶۰ °C [۴۲] و در THF در ۴۰ °C [۳۳].

$$[\eta] = K_{\eta} M^{\alpha} \quad (10)$$

$[\eta]$ گرانروی ذاتی و M جرم مولی پلیمر هستند. K_{η} و α ثابت‌های ویژه سیستم می‌باشند و به طبیعت، صورت‌بندی و توزیع جرم مولی پلیمر و نیز قدرت حلال و شرایط سیستم بستگی دارند.

شبکه پیوند هیدروژنی به شدت روی خواص گرمایی، رئولوژیکی و خصوصیات فرآیند، خصوصیات حلالیت، واکنش‌پذیری، تشکیل مخلوط poly(bis-MPA) تأثیر می‌گذارد. نوع، میزان، و قدرت پیوندهای هیدروژنی در poly(bis-MPA) توسط طیف FTIR مطالعه شده است [۳۸-۳۵، ۲۱]. چون poly(bis-MPA) شامل تعداد زیادی از گروه‌های قطبی هیدروکسیل است، این گروه‌ها مسئول تشکیل پیوندهای هیدروژنی هستند و نه تنها بین خودشان و سایر گروه‌ها در ساختار پلی‌استر پر شاخه بلکه با حلال و سطوح نیز تشکیل پیوند می‌دهند. اکثر جفت‌هایی که با هم اغلب پیوند هیدروژنی تشکیل داده‌اند عبارتند از: هیدروژن‌های هیدروکسیل و اکسیژن‌های کربوکسیلیک (HO-OH)، پیوندهای هیدروژن‌های هیدروکسیل و اکسیژن‌های کربوکسیلیک (C=O...HO)، پیوندهای هیدروژنی از نوع O=C-O...HO [۲۱] و پیوند هیدروژنی دوگانه C=O...HO...HO [۳۵]. میزان و نوع پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده به خصوصیات ساختاری و جرم مولی و نیز رفتار حرارتی پلی‌استرهای پر شاخه poly(bis-MPA) بستگی دارد [۳۵]. دما دادن به پلی‌استرهای پر شاخه بالای T_g منجر به ضعیف شدن شبکه پیوند هیدروژنی و در نتیجه حرکت بیشتر مولکول‌ها می‌شود. شبکه پیوند هیدروژنی با تشکیل پیوندهای هیدروژنی که از نظر حرارتی پایدارترند خود را باز آرای می‌کنند، ولی تعداد پیوندهای هیدروژنی که تشکیل می‌شوند کاهش می‌یابد. سرعت تشکیل پیوند هیدروژنی در حین آنیلینگ و نیز نوع پیوند هیدروژنی تشکیل شده نه تنها به شرایط آنیلینگ (دما و زمان) بلکه به ساختار ویژه و خصوصیات جرم مولی poly(bis-MPA) نیز بستگی دارد. بازآرایی شبکه پیوند هیدروژنی منجر به افزایش چگالی ولی آنیلینگ سبب بازآرایی ساختار درخت‌سان‌ها نمی‌شود چون هیچ واحد خطی ندارد [۳۹-۳۷].

۴-۱- میانگین جرم مولی (MMA) و توزیع جرم مولی (MMD)

از لحاظ آماری پلی‌استرهای پر شاخه تهیه شده از پلی‌میریزاسیون تراکمی منومرهای AB_n توزیع پهنی از درجه پلی‌میریزاسیون (D_x) نشان می‌دهند که با افزایش درجه پلی‌میریزاسیون پهن‌تر می‌شود (رابطه‌های ۲ تا ۴) [۱، ۲]. از نظر تئوری و آزمایشی نشان داده شده است که توزیع جرم مولی پهن محصولات پر شاخه تراکمی می‌تواند با افزودن مقادیر کمی از مولکول هسته چند عاملی به مخلوط واکنش تحت تأثیر قرار گیرد اما مقادیر زیاد از جفت شدن اجزای

¹ Zagar

² Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada

جدول ۱- نسبت منومر/ هسته تئوری، جرم مولی تئوری و خصوصیات جرم مولی (M_n ، M_w ، M_z ، X_n) محصولات HX محاسبه شده از طیف NMR مربوطه و مقادیر آزمایشی آنها که از VPO و SEC-MALS تعیین شده است [۴۱، ۳۴، ۳۰، ۲۷].

پارامتر	آزمون مورد استفاده	بولتورن H20	بولتورن H30	بولتورن H40
نسبت TMP/Bis-MPA		۱/۱۲	۱/۲۸	۱/۶۰
X_n^*	C NMR	۶/۲	۱۱/۲	۱۸/۵
$M_{n,theory} (g \cdot mol^{-1})^{**}$		۱۷۴۸	۳۶۰۴	۷۳۱۶
$M_n (g \cdot mol^{-1})$	VPO	۸۲۷	۱۳۲۴	۱۷۲۷
$M_n (g \cdot mol^{-1})$	SEC-MALS	۹۲۰	۱۴۱۰	۲۵۸۰
$M_w (g \cdot mol^{-1})$	SEC-MALS	۱۸۶۰	۳۳۴۰	۶۶۴۰
$D_z = M_w / M_n$	SEC-MALS	۲/۰۱	۲/۳۸	۲/۵۷

* X_n از طیف ¹³C NMR با در نظر گرفتن تنها گروه‌های هیدروکسیل واکنش داده هسته PP50 (fpp50) محاسبه شده است.
** $M_{n,theory}$ جرم مولی معادل درخت‌سان خود که در آن همه واحدهای تکراری به ملکول هسته ضمیمه شده‌اند.

مخلوط استفاده می‌شوند. رفتار رئولوژیکی به‌طور قابل توجهی به جرم مولی و ویژگی‌های ساختاری پلی استرهای پرشاخه و نیز شیوه تهیه به‌کار رفته برای تهیه نمونه‌های اندازه‌گیری بستگی دارد. قانون Cox-Merz (رابطه ۱۱) که پیش‌بینی می‌کند که گرانروی کمپلکس $(\omega \eta^*)$ و گرانروی برش پایدار $\eta(\dot{\gamma})$ مقادیر یکسانی در یک سرعت تغییر شکل یکسان دارند، برای پلیمرهای پرشاخه بولتورن به‌کار نمی‌رود.

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma}) \quad \text{when} \quad \omega = \dot{\gamma} \quad (11)$$

مانند خصوصیات حرارتی و گرانروی محلول، گرانروی مذاب نیز به شدت توسط ترکیب انتهای زنجیر تأثیر می‌پذیرد [۵۱-۴۷]. گرانروی مذاب با درجه پایان‌پوشی کاهش می‌یابد و به ترکیب شیمیایی گروه‌های انتهایی بستگی دارد. کاهش گرانروی به دلیل کاهش در اتصالات هیدروژنی است. مذاب‌های پلیمرهای پرشاخه پایان‌پوش شده به عنوان مایعات نیوتونی رفتار می‌کنند. اندازه‌گیری‌های برش پایدار و دینامیکی در یک دما و سرعت برش/بسامد نشان می‌دهند که رابطه Cox-Merz برای این پلیمرهای پرشاخه درست است. پلی استرهای پرشاخه Poly(bis-MPA) به خاطر ضعف گره خوردگی‌ها خصوصیات مکانیکی ضعیفی نشان می‌دهند. آن‌ها پلیمرهای شفاف با کاربردی محدود به عنوان ترموپلاست‌ها هستند [۵۲، ۳]. رفتار تنش-کرنش محصولات بولتورن شبیه رفتار تنش-کرنش فلزات شکل‌پذیر^۴ (مفتول شونده) است. به خاطر ساختار کروی که به آن اجازه انبساط و جهت‌گیری مولکولی را نمی‌دهد، پلی استرهای پرشاخه کرنش زیادی ندارند. با این وجود تجمع از طریق پیوندهای هیدروژنی برهم‌کنش‌های بین مولکولی بین مولکول‌های پرشاخه ایجاد می‌کند.

۶- کاربردهای پلی استرهای پرشاخه بر پایه poly(bis-MPA)

پلی استرهای پرشاخه poly(bis-MPA) تهیه شده از پلیمریزاسیون تراکمی مذاب، جرم‌های مولی نسبتاً پایین و حضور محصولات جانبی گوناگون را نشان می‌دهند اما عاملیت بالا نشان هنوز حفظ شده است. علاوه بر تعداد زیاد گروه‌های عاملی، پلی استرهای پرشاخه poly(bis-MPA) گرانروی مذاب و محلول پایین، ساختار کروی که مانع از گره خوردگی زنجیرها می‌شود، فشار بخار ناچیز، عدم سمیت، حلالیت و پایداری ذخیره بالایی را نشان می‌دهند. در مورد کاربردها، باید ذکر شود که اصلاح گروه‌های عاملی هیدروکسیل پلی استرهای پرشاخه poly(bis-MPA) برای کنترل حلالیت، سازگاری، واکنش‌پذیری، پایداری حرارتی، چسبندگی به سطوح، شناسایی شیمیایی و نیز ویژگی‌های الکتروشیمیایی و تابشی ضروری است. بنابراین، اصلاحات ساختاری ابزار قدرتمندی برای طراحی ویژگی‌های پلی استرهای پرشاخه poly(bis-MPA) برای زمینه‌های کاربردی گوناگون از مواد اولیه کلاسیک و پلاستیک‌های مهندسی تا مواد پیشرفته و خاص که در نانوفناوری، نانو زیست فناوری، نانو دارو، مهندسی شیمی و غیره فراهم می‌کند. پلی استرهای پرشاخه ترکیب واحدی از ویژگی‌های پوششی، مثل سختی بالا، مقاومت به خراش، و انعطاف‌پذیری را فراهم می‌کنند در حالی که به طور هم‌زمان گرانروی

همچنین گزارش شده است که گرانروی ذاتی poly(bis-MPA) با گروه انتهایی هیدروکسیل به خاطر برهم‌کنش‌های قوی بین مولکولی حجم هیدرودینامیکی منومولکولی واقعی را بازتاب نمی‌کند [۴۳، ۴۲، ۳۳]. تجمع بین مولکولی نیز توضیحی برای گرانروی ذاتی بالاتر poly(bis-MPA) با گروه انتهایی هیدروکسیل در مقایسه با مشتقات استیل‌ه‌اش است. یک دلیل ممکن برای اختلاف در نتایج گزارش شده می‌تواند به خاطر تفاوت در شیوه‌های انحلال poly(bis-MPA) باشد. رفتار حرارتی نمونه‌ها نیز نقش قابل توجهی در انحلال نمونه‌های poly(bis-MPA) در سطح مولکولی بازی می‌کند [۴۱، ۳۳]. رفتار رقیق شونده با برش برای محلول‌های غلیظ‌شده (بالای ۵۰٪ وزنی) خود-سنتر شده و تجاری Poly(bis-MPA) در حلال NMP [۴۴] نیز Poly(bis-MPA) با مولکول هسته PP50 در حلال DMF در نرخ‌های برش بالا مشاهده شده است [۴۰]. که به برهم‌کنش‌های قوی بین مولکولی بین گروه‌های قطبی هیدروکسیل پلی استرهای پرشاخه نسبت داده می‌شود.

۵- خصوصیات توده‌ای پلی استرهای پرشاخه bis-MPA

۵-۱- ویژگی‌های حرارتی

ساختار بسیار پرشاخه به‌طور قابل توجهی روی خصوصیات حرارتی پلیمرهای پرشاخه مثل دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) و دمای ذوب (T_m) تأثیر می‌گذارد. پلیمرهای پرشاخه به خاطر ساختار شاخه‌ای، عموماً مواد بی‌شکلی^۱ هستند. بنابراین دمای انتقال شیشه‌ایشان یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های حرارتی آن‌ها است. دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرهای پرشاخه به خاطر حرکت‌های قطعات یا بخش‌های^۲ آنها نیست (همان‌طور که برای پلیمرهای خطی این گونه است) و به حرکت‌های انتقالی و به حرکت ستون فقرات نسبت داده می‌شود [۴۵] و توسط ترکیب شیمیایی پلیمر پرشاخه، نوع و تعداد گروه‌های انتهایی، جرم مولی و تا حدی وضعت مکانی^۳ شاخه‌ای شدن، تعیین می‌شود. در مورد پلی استرهای پرشاخه poly(bis-MPA) تحرک مولکولی و بنابراین T_g به مقدار زیادی توسط اتصال هیدروژنی گروه‌های قطبی هیدروکسیل کنترل می‌شود و در یک ناحیه جرم مولی افزایش می‌یابد و بالای آن تقریباً ثابت می‌ماند. به خاطر تعداد زیاد گروه‌های انتهایی، نوع این گروه‌ها به شدت بر روی T_g تأثیر می‌گذارند و زمانی که گروه‌های انتهایی پلی استرهای پرشاخه poly(bis-MPA) آلکیل، استات یا بنزوات باشد T_g به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد [۴۷، ۴۶، ۳۸]. این کاهش عمدتاً به کاهش میزان اتصالات هیدروژنی نسبت داده می‌شود. پلی استرهای پرشاخه با زنجیرهای آلکیل به اندازه کافی بلند نه تنها T_g پایین‌تری دارند بلکه فازهای بلوری متعدد متفاوتی دارند.

۵-۲- ویژگی‌های مکانیکی و رئولوژیکی

به خاطر ارتباط نزدیک بین ویژگی‌های فرآیندی و رئولوژیکی، تعیین رفتار رئولوژیکی جریان پلیمر پرشاخه دارای اهمیت اساسی است. به دلیل ساختار بسیار شاخه‌ای، پلیمرهای پرشاخه گرانروی مذاب پایینی دارند و بنابراین در تهیه مخلوط‌های پلیمری به عنوان اصلاح‌کننده جریان برای کاهش گرانروی

¹ Amorphous

² Segment

³ Topology

⁴ Ductile

بسیار امیدوارکننده بود. مانسون و همکارانش^۸ [۷۵] با استفاده از پلی استر بولتورن شبه‌نسل چهارم یک کوپلیمر قطعه‌ای ستاره‌ای چند بازویی آمفی‌فیلیک، مرکب از یک هسته پرشاخه، پوسته داخلی آب‌گریز و پوسته بیرونی آبدوست با استفاده از پلیمریزاسیون حلقه‌گشایی (ROP) -ε- کاپرولاکتون تهیه کردند. یک پلی استر پرشاخه بولتورن با گروه‌های انتهایی کربوکسیلیک از شبه‌نسل چهارم همچنین برای استفاده به عنوان لیگاند‌های پلیمری برای داروی ضدسرطان سیس‌پلاتین^۹ که توانایی آزادسازی داروی کنترل شده بیش از ۷ روز را دارد، به کار می‌رود [۷۶]. پتانسیل پلی استر پرشاخه بولتورن H3200 که به طور جزئی با گروه‌های آلکیل عامل‌دار شده‌اند برای میکروکپسوله کردن داروی استامینوفن توسط اسمیرونووا و همکارانش^{۱۰} [۷۷] بررسی شده است. پیوندهای جفتی پلی استر پرشاخه poly(bis-MPA) و ایوپروفن قادرند تا درون سلول‌ها سریعاً دارو رسانی کنند [۷۸]. جذب پروتئین روی فیلم‌های پلیمر پرشاخه poly(bis-MPA) درون محیط‌های بافری آبی توسط ایچهورن و همکارانش^{۱۱} مطالعه شده است [۷۹]. حامل‌های ژن زیست تخریب‌پذیر و غیرسمی از پلی استرهای پرشاخه بولتورن با اصلاح گروه‌های عاملی هیدروکسیل با دی‌اتیل‌آمینوپروپیل‌آمین برای وارد کردن گروه‌های آمینی نوع سوم به ساختار پرشاخه نیز سنتز شده‌اند. این حامل‌های ژن غیر ویروسی، قابلیت تخریب، سمیت بسیار کم، توانایی انتقال نوکلئیک اسید به سلول‌ها را فراهم می‌کنند. بازده این انتقال می‌تواند توسط درجه آمینی تحت تأثیر قرار گیرد [۸۰].

۷- نتیجه‌گیری

در این مقاله، مروری بر ویژگی‌های ساختاری و جرم مولی پلی استرهای پرشاخه به ویژه پلی استرهای بر پایه bis-MPA سنتز شده با و بدون مولکول هسته، ویژگی‌های توده‌ای انحلال‌شان و نیز زمینه‌های کاربرد آنها پرداخته شد. نتایج منتشر شده تا به حال نشان می‌دهد که میزان و نوع محصولات جانبی (ساختارهای پرشاخه بدون مولکول هسته، ساختارهای حلقوی، ساختارهای شامل اتر، گروه‌های عاملی هسته که به طور جزئی واکنش داده‌اند) موجود و نیز ویژگی‌های جرم مولی poly(bis-MPA) عمدتاً به حضور و نوع مولکول هسته استفاده شده، شرایط واکنش (دمای واکنش، زمان واکنش، نوع کاتالیزور)، نسبت منومر/ هسته و درجه تبدیل بستگی دارد. ویژگی‌های توده‌ای و محلولی poly(bis-MPA) ساختار به شدت شاخه‌ای آنها و محتوای تعداد زیاد گروه‌های عاملی را بازتاب می‌کند، هر چند تفاوت‌هایی در مورد جرم مولی poly(bis-MPA) مشاهده شده است. در برخی موارد نتایج ناهمسان تفاوت در شیوه تهیه نمونه قبل از اندازه‌گیری ارتباط دارد، که اهمیت شبکه پیوندهای هیدروژنی در poly(bis-MPA) را نشان می‌دهد. بر حسب کاربردها، تعداد زیادی از گروه‌های عاملی قابل اصلاح علاوه بر خصوصیات ویژه پلیمرهای پرشاخه poly(bis-MPA) پایه، دارای پتانسیل و گستردگی استفاده آنها از کاربردهای صنعتی در مقیاس بالا تا کاربردهای ویژه را دارند.

و جمع‌شدگی پایین را تأمین می‌کنند. برای پخت آنها به کمک پرتو فرابنفش پلی استرهای پرشاخه می‌توانند با ترکیباتی مانند متاکریلات، آکریلات، تیول-ان، گروه‌های آلیل اتر، اسیدهای چرب و غیره دارای پیوندهای دوگانه انتهایی شوند که تحت فرآیند پلیمریزاسیون نوری شبکه‌ای شوند [۶۱-۵۳]. محصولات پرشاخه بولتورن به‌طور برجسته‌ای می‌توانند به عنوان سخت‌کننده در کامپوزیت‌های با زمینه اپوکسی عمل کنند، بدون اینکه بر روی گرانشی رزین‌های پخت‌نشده یا ویژگی‌های حرارتی- مکانیکی^۱ مواد پخت‌شده تأثیر بگذارند [۶۵-۶۲]. همچنین پلی استرهای پرشاخه بولتورن عمدتاً به عنوان ترکیبات فعال در پلی یورتان‌ها (PU) شناخته می‌شوند. مولکرن^۲ و تان^۳ گزارش کردند که پلی استرهای پرشاخه از شبه‌نسل چهارم عالی‌ترین افزودنی فرآیندی برای پلی استایرن می‌باشند. پلی استر پرشاخه بولتورن از شبه‌نسل دوم برای عامل‌دار کردن نانو لوله‌های کربنی چند دیواره MWCNT مورد استفاده به عنوان الکتروود برای باتری‌های لیتیومی نیز استفاده شده‌اند. ظرفیت جاگیری و تخلیه و پایداری چرخه باتری‌های لیتیومی در مقایسه با نانو لوله‌های کربنی عامل‌دار شده با پلیمرهای خطی به طور قابل توجهی افزایش یافته است [۶۶]. در زمینه نانو فناوری، همان پلی استر بولتورن برای تهیه نانو کامپوزیت‌های پلی استری پرشاخه / ZnS استفاده می‌شوند [۶۶]. نانو کامپوزیت ZnS / پلی استر پرشاخه با پراکنده کردن نانوذرات ZnS به طور یکنواخت در پلی استر بولتورن آکرپله شده تهیه می‌شود. در این سیستم پلی استر پرشاخه نقش مهمی در پایدار کردن و پخش کردن نانو ذرات ZnS دارد. فیلم‌های نانو کامپوزیت نیمه‌هادی بوده و بنابراین پتانسیل‌های کاربردی زیادی مانند پوشش‌های نوری، موج برهای نوری، نمایشگرها، بازتابنده‌ها و غیره دارند [۶۷]. مانسون و همکارانش^۴ [۶۸، ۶۹] ویژگی‌های نانو کامپوزیت‌های پلی یورتانی دارای پلی استرهای پرشاخه بر پایه bis (MPA) را مورد مطالعه قرار دادند. شی و همکارانش^۵ [۷۰] غشاهای هیبریدی آلی- غیر آلی بر پایه فسفریک اسید و پلی استر پرشاخه از شبه‌نسل دوم تهیه نمودند. غشاهای با رسانایی پروتون بالا پتانسیل استفاده در سلول‌های سوختی پلیمر-الکترولیت- غشا برای دماهای بالای ۱۰۰ °C را نشان می‌دهند. تراوایی گاز غشاهای بولتورن اصلاح شده پلی آمیدی توسط استاماتیالیس^۶ و همکارانش مورد مطالعه قرار گرفته است [۷۱]. پلی استرهای پرشاخه Poly(bis-MPA) بازده جداسازی خوبی برای یون‌های فلزی گوناگون نشان می‌دهند. بازده استخراج به pH محیط بستگی دارد، با حداقل pH در محدوده ۵-۷ برای Cu(II) و Pb(II) و ۴/۵-۷ برای Fe(III)، ۶-۸ برای Co(II) و Ni(II) و ۶-۷/۵ برای Cd(II) و ۶/۵-۸ برای یون Zn(II) [۷۲]. سیلر و همکارانش^۷ [۷۳، ۷۴] جدایی آزنوتروپ سیستم تراهایدروفوران-آب با استفاده از پلی استرهای پرشاخه poly(bis-MPA) بولتورن H3200 به جای تقطیر معمول، را بررسی کردند. نتایج برای استفاده پلی استرهای پرشاخه بر پایه poly(bis-MPA) به عنوان حلال استخراج‌کننده

¹ Thermo mechanical

² Mulkrn

³ Tan

⁴ Manson

⁵ Shi

⁶ Stamatialis

⁷ Seiler

⁸ Manson

⁹ Cisplatin

¹⁰ Smirnova

¹¹ Eichhorn

- P. J. Flory, "Molecular size distribution in three dimensional polymers. VI. branched polymers containing A—R—Bf-1 type units", *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (11), 2718-2723, **1952**.
- P. J. Flory, "Principles of polymer chemistry", New York, Cornell University Press, **1953**.
- A. Hult, M. Johansson, E. Malmström, "Hyperbranched polymers", J. Roovers, Editor, Springer Berlin Heidelberg, p. 1-34 **1999**.
- E. Malmström, A. Hult, "Hyperbranched polymers: A review", *J. Macromol Sci: Rev Macromol Chem Phys C* 37, 555-579, **1997**.
- C. Gao, D. Yan, "Hyperbranched polymers: from synthesis to applications", *Prog. Polym. Sci.* 29 (3), 183-275, **2004**.
- D. Yan, C. Gao, H. Frey, "Hyperbranched polymers: synthesis, properties and applications", New York, John Wiley & Sons, **2009**.
- B. I. Voit, A. Lederer, "Hyperbranched and Highly branched polymer architectures—synthetic strategies and Major characterization aspects", *Chem. Rev.*, 109, 5924-5973, **2009**.
- C. R. Yates, W. Hayes, "Synthesis and applications of hyperbranched polymers", *Eur. Polym. J.* 40, 1257-1281, **2004**.
- Y. H. Kim, O. W. Webster, "Hyperbranched polymers", New York, Marcel Dekker Inc, 201-238, **1999**.
- R. Haag, "Dendrimers and Hyperbranched polymers as high-loading supports for organic synthesis", *Chemistry – A European Journal*, 7, 327-335, **2001**.
- K. Inoue, "Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers", *Prog. Polym. Sci.* 25, 453-571, **2000**.
- P. Bharathi, J. S. Moore, "Controlled synthesis of hyperbranched polymers by slow monomer addition to a core", *Macromol.* 33, 3212-3218, **2000**.
- K. C. Cheng, "Effect of feed rate on structure of hyperbranched polymers formed by stepwise addition of AB₂ monomers into multifunctional cores", *Polym.* 44, 1259-1266, **2003**.
- E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, "Hyperbranched aliphatic polyesters", *Macromol.* 28, 1698-1703, **1995**.
- Z. Zhou, D. Yan, "Kinetic analysis of the polycondensation of AB_g type monomer with a multifunctional core", *Polym.* 41, 4549-4558, **2000**.
- H. Galina, J. B. Lechowicz, M. Walczak, "Model of hyperbranched polymerization involving AB₂ monomer and B₃ core molecules both reacting with substitution effect", *Macromol.* 35, 3261-3265, **2002**.
- M. Johansson, E. Malmström, A. Hult, "The synthesis and properties of hyperbranched polyesters", *Trends Polym. Sci* 4, 398-403, **1996**.
- B. Pettersson, "Hyperbranched polymers: unique design tools for multi-property control in resins and coatings", *Pigment & Resin Technology* 25, 4-14, **1996**.
- E. Malmström, A. Hult, "Kinetics of formation of hyperbranched polyesters based on 2, 2-bis (methylol) propionic acid", *Macromol.* 29, 1222-1228, **1996**.
- N. E. Ikladios, S. H. Mansour, N. N. Rozik, K. Dimberger, C. D. Eisenbach, "New aliphatic hyperbranched polyester polyols based on 1, 3, 5-tris (2-hydroxyethyl) cyanuric acid as a core", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 46, 5568-5579, **2008**.
- K. Jena, K. V. S. N. Raju, B. Prathab, T. M. Aminabhavi, "Hyperbranched polyesters: Synthesis, Characterization, and Molecular Simulations", *The Journal of Physical Chemistry B* 111, 8801-8811, **2007**.
- H. Magnusson, E. Malmström, A. Hult, "Structure buildup in Hyperbranched Polymers from 2,2-bis (hydroxymethyl) propionic acid", *Macromol.* 33, 3099-3104, **2000**.
- C. J. Hawker, R. Lee, J. M. J. Frechet, "One-step synthesis of hyperbranched dendritic polyesters", *J. Am. Chem. Soc.* 113 (12), 4583-4588, **1991**.
- D. Hölder, A. Burgath, H. Frey, "Degree of branching in hyperbranched polymers", *Acta Polymerica* 48, 30-35, **1997**.
- R. Hanselmann, D. Hölder, H. Frey, "Hyperbranched polymers prepared via the core-dilution/slow addition technique: computer simulation of molecular weight distribution and degree of branching", *Macromol.* 31, 3790-3801, **1998**.
- H. Frey, "Degree of branching in hyperbranched polymers. 2. Enhancement of the DB: scope and limitations", *Acta Polymerica* 48, 298-309, **1997**.
- E. Žagar, M. Žigon, S. Podzimek, "Characterization of commercial aliphatic hyperbranched polyesters", *Polym.* 47, 166-175, **2006**.
- L. Chikh, M. Tessier, A. Fradet, "NMR and maldi-tof ms study of side reactions in hyperbranched polyesters based on 2, 2-bis (hydroxymethyl) propanoic acid", *Polym.* 48, 1884-1892, **2007**.
- J. Jang, J. H. Oh, "In situ FT-IR spectroscopic investigation on the microstructure of hyperbranched aliphatic polyesters", *Polym.* 40 (22), 5985-5992, **1999**.
- A. Burgath, A. Sunder, H. Frey, "Role of cyclization in the synthesis of hyperbranched aliphatic polyesters", *Macromol. Chem. Phys.* 201, 782-791, **2000**.
- K. Dušek, J. Somvářský, M. Smrcková, W. J. Simonsick, L. Wilczek, "Role of cyclization in the degree-of-polymerization distribution of hyperbranched polymers Modelling and experiments", *Polym. Bull.* 42, 489-496, **1999**.
- H. Komber, A. Ziemer, B. Voit, "Etherification as Side reaction in the hyperbranched polycondensation of 2, 2-bis (hydroxymethyl) propionic acid", *Macromol.* 35, 3514-3519, **2002**.
- L. Chikh, M. Tessier, A. Fradet, "Polydispersity of hyperbranched polyesters based on 2, 2-Bis (hydroxymethyl) propanoic Acid: SEC/MALDI-TOF MS and ¹³C NMR/Kinetic-Recursive Probability Analysis", *Macromol.* 41, 9044-9050, **2008**.
- E. Žagar, M. Žigon, "Characterization of a commercial hyperbranched aliphatic polyester based on 2, 2-bis (methylol) propionic acid", *Macromol.* 35, 9913-9925, **2002**.
- E. Žagar, J. Grdadolnik, "An infrared spectroscopic study of H-bond network in hyperbranched polyester polyol", *Journal of Molecular Structure* 658, 143-152, **2003**.
- I. Tanis, K. Karatasos, "Local dynamics and hydrogen bonding in hyperbranched aliphatic polyesters", *Macromol.* 42, 9581-9591, **2009**.
- E. Žagar, M. Huskic, J. Grdadolnik, A. Zupancic-Valant, M. Žigon, "Effect of annealing on the rheological and thermal properties of aliphatic hyperbranched polyester based on 2, 2-bis (methylol) propionic acid", *Macromol.* 38, 3933-3942, **2005**.
- E. Žagar, M. Huskić, M. Žigon, "Structure-to-properties relationship of aliphatic hyperbranched polyesters", *Macromol. Chem. Phys.* 208, 1379-1387, **2007**.
- E. Malmström, A. Hult, U. W. Gedde, F. Liu, R. H. Boyd, "Relaxation processes in hyperbranched polyesters: influence of terminal groups", *Polym.* 38, 4873-4879, **1997**.
- E. A. Murillo, P. P. Vallejo, L. Sierra, B. L. López, "Characterization of hyperbranched polyol polyesters based on 2, 2-bis (methylol propionic acid) and pentaerythritol", *J. Appl. Polym. Sci.* 112, 200-207, **2009**.
- E. Žagar, M. Žigon, "Molar mass distribution of a commercial aliphatic hyperbranched polyester based on 2, 2-bis (methylol) propionic acid", *J. Chromatogr. A* 1034, 77-83, **2004**.
- L. Garamszegi, T. Q. Nguyen, C. J. G. Plummer, J. A. E. Manson, "Characterization of Hyperbranched Aliphatic Polyesters and their Trimethylsilylated Derivatives by GPC-Viscometry", *J. Liq. Chromatogr.* 26, 207-230, **2003**.
- M. Xu, X. Yan, R. Cheng, X. Yu, "Investigation into the solution properties of hyperbranched polymer", *Polym. Int.* 50, 1338-1345, **2001**.
- J. Vuković, M. D. Lechner, S. Jovanović, "Rheological properties of concentrated solutions of aliphatic hyperbranched polyesters", *Macromol. Chem. Phys.* 208, 2321-2330, **2007**.

45. Y. H. Kim, W.O. Webster, "Hyperbranched polyphenylene", *Macromol.* 25 5561-5572, **1992**.
46. E. Malmström, F. Liu, R. H. Boyd, A. Hult, U. W. Gedde, "Relaxation processes in hyperbranched polyesters", *Polym. Bull.* 32, 679-685, **1994**.
47. E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, "The effect of terminal alkyl chains on hyperbranched polyesters based on 2, 2-bis (hydroxymethyl) propionic acid", *Macromol. Chem. Phys.* 197, 3199-3207, **1996**.
48. A. Hult, E. Malmström, M. Johansson, "Polymeric materials encyclopedia" Boca Raton, USA, CRC press LLC, 3171-3177, **1996**.
49. A. Luciani, C. J. G. Plummer, T. Nguyen, L. Garamszegi, J. A. E. Månson, "Rheological and physical properties of aliphatic hyperbranched polyesters", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 42, 1218-1225, **2004**.
50. A. Hult, M. Johansson, E. Malmström, "Dendritic resins for coating applications", *Macromol. Symp.* 98, 1159-1161, **1995**.
51. J. Vuković, S. Jovanovic, M. D. Lechner, V. Vodnik, "Melt rheology of aliphatic hyperbranched polyesters", *J. Appl. Polym. Sci.* 112, 2925-2934, **2009**.
52. M. Rogunova, "Solid-state structure and properties of hyperbranched polyols", *J. Appl. Polym. Sci.* 77, 1207-1217, **2000**.
53. M. Johansson, T. Glauser, A. Jansson, A. Hult, E. Malmström, H. Claesson, "Design of coating resins by changing the macromolecular architecture: solid and liquid coating systems", *Prog. Org. Coat.* 48, 194-200, **2003**.
54. A. Asif, W. Shi, "Synthesis and properties of UV curable waterborne hyperbranched aliphatic polyester", *Eur. Polym. J.* 39, 933-938, **2003**.
55. M. Johansson, E. Malmström, A. Jansson, A. Hult, "Novel concept for low temperature curing powder coatings based on hyperbranched polyesters", *J. Coat. Technol.* 72, 49-54, **2000**.
56. H. Claesson, E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, "Rheological behaviour during UV-curing of a star-branched polyester", *Prog. Org. Coat.* 44, 63-67, **2002**.
57. E. Dzunuzovic, S. Tasic, B. Bozic, D. Babic, B. Dunjic, "UV-curable hyperbranched urethane acrylate oligomers containing soybean fatty acids", *Prog. Org. Coat.* 52, 136-143, **2005**.
58. A. Asif, W. Shi, X. Shen, K. Nie, "Physical and thermal properties of UV curable waterborne polyurethane dispersions incorporating hyperbranched aliphatic polyester of varying generation number", *Polym.* 46, 11066-11078, **2005**.
59. S. Tasic, B. Bozic, B. Dunjic, "Synthesis of new hyperbranched urethane-acrylates and their evaluation in UV-curable coatings", *Prog. Org. Coat.* 51, 321-328, **2004**.
60. H. Claesson, C. Scheurer, E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, W. Paulus, R. Schwalm, "Semi-crystalline thermoset resins: tailoring rheological properties in melt using comb structures with crystalline grafts", *Prog. Org. Coat.* 49, 13-22, **2004**.
61. S. M. Trey, C. Nilsson, E. Malmström, M. Johansson, "Thiol-ene networks and reactive surfaces via photoinduced polymerization of allyl ether functional hyperbranched polymers", *Prog. Org. Coat.* 68, 348-355, **2010**.
62. R. Mezzenga, L. Boogh, J. A. E. Månson, "A review of dendritic hyperbranched polymer as modifiers in epoxy composites", *Compos. Sci. Technol.* 61 (5), 787-795, **2001**.
63. R. Mezzenga, L. Boogh, B. Pettersson, J. A. E. Månson, "Chemically induced phase separated morphologies in epoxy resin-hyperbranched polymer blends", *Macromol. Symp.* 149, 17-22, **2000**.
64. C. Esposito Corcione, M. Frigione, "A novel procedure able to predict the rheological behavior of trifunctional epoxy resin/hyperbranched aliphatic polyester mixtures", *Polym. Test.* 28, 830-835, **2009**.
65. G. Cicala, G. Recca, "Thermomechanical and morphological properties of epoxy blends with hyperbranched polyester: Effect of the pseudo-generation number", *J. Appl. Polym. Sci.* 115, 1395-1406, **2010**.
66. X. Wang, H. Liu, Y. Jin, C. Chen, "Polymer-functionalized multiwalled carbon nanotubes as lithium intercalation hosts", *The Journal of Physical Chemistry B* 110, 10236-10240, **2006**.
67. Y. Zhao, F. Wang, Q. Fu, W. Shi, "Synthesis and characterization of ZnS/ hyperbranched polyester nanocomposite and its optical properties", *Polym.* 48, 2853-2859, **2007**.
68. C. J. G. Plummer, M. Rodlert, J. L. Bucaille, H. J. M. Grünbauer, J. A. E. Månson, "Correlating the rheological and mechanical response of polyurethane nanocomposites containing hyperbranched polymers", *Polym.* 46, 6543-6553, **2005**.
69. M. Rodlert, C. J. G. Plummer, L. Garamszegi, Y. Leterrier, H. J. M. Grünbauer, J. A. E. Månson, "Hyperbranched polymer/montmorillonite clay nanocomposites" *Polym.* 45, 949-960, **2004**.
70. J. Zou, Y. Zhao, W. Shi, "Preparation and properties of proton conducting organic-inorganic hybrid membranes based on hyperbranched aliphatic polyester and phosphoric acid", *J. Membr. Sci.* 245, 35-40, **2004**.
71. D. M. Sterescu, D. F. Stamatialis, M. Wessling, "Boltorn-modified polyimide gas separation membranes", *J. Membr. Sci.* 310, 512-521, **2008**.
72. A. Goswami, A. K. Singh, "Hyperbranched polyester having nitrogen core: synthesis and applications as metal ion extractant", *React. Funct. Polym.* 61, 255-263, **2004**.
73. M. Seiler, D. Köhler, W. Arlt, "Hyperbranched polymers: new selective solvents for extractive distillation and solvent extraction", *Sep. Purif. Technol.* 30, 179-197, **2003**.
74. M. Seiler, C. Jork, A. Kavamou, W. Arlt, R. Hirsch, "Separation of azeotropic mixtures using hyperbranched polymers or ionic liquids", *AIChE J.* 50, 2439-2454, **2004**.
75. C. Ternat, G. Kreutzer, C. J. G. Plummer, T. Q. Nguyen, A. Herrmann, L. Ouali, H. Sommer, W. Fieber, M. I. Velazco, H. A. Klok, J. A. E. Månson, "Amphiphilic multi-arm star-block copolymers for encapsulation of fragrance molecules", *Macromol. Chem. Phys.* 208, 131-145, **2007**.
76. K. J. Haxton, H. M. Burt, "Hyperbranched polymers for controlled release of cisplatin" *Dalton Trans.* 43, 5872-5875, **2008**.
77. S. Suttiruwong, J. Rolker, I. Smirnova, W. Arlt, M. Seiler, Z. Lüderit, Y. Pérez de Diego, P. J. Jansens, "Hyperbranched polymers as drug carriers: Microencapsulation and release kinetics", *Pharm Dev Technol* 11, 55-70, **2006**.
78. P. Kolhe, J. Khandare, O. Pillai, S. Kannan, M. Lieh-Lai, R. Kannan, "Hyperbranched polymer-drug conjugates with high drug payload for enhanced cellular delivery", *Pharm. Res.* 21, 2185-2195, **2004**.
79. S. Reichelt, K. J. Eichhorn, D. Aulich, K. Hinrichs, N. Jain, D. Appelhans, B. Voit, "Functionalization of solid surfaces with hyperbranched polyesters to control protein adsorption", *Colloids Surf., B* 69, 169-177, **2009**.
80. R. Reul, J. Nguyen, T. Kissel, "Amine-modified hyperbranched polyesters as non-toxic, biodegradable gene delivery systems", *Biomater.* 30, 5815-5824, **2009**.