



## پلیمرهای درختی: بهبوددهنده‌های رنگ پذیری

مرتضی گنجایی ساری<sup>۱\*</sup>، سعید باستانی<sup>۲</sup>، سیامک مرادیان<sup>۳،۴</sup>

- ۱- استادیار، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵
- ۲- استادیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵
- ۳- استاد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳
- ۴- قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

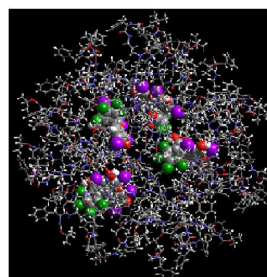
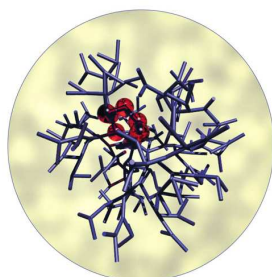
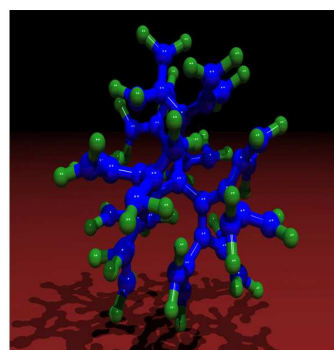
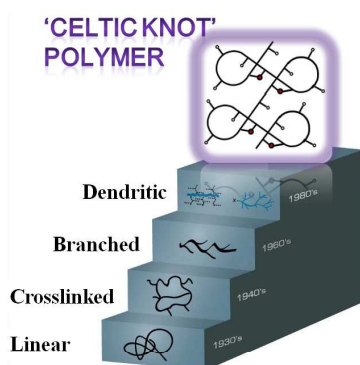
تاریخ دریافت: ۹۲/۳/۸ تاریخ بازبینی: ۹۲/۳/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۲/۴/۴

### چکیده

پلیمرهای درختی در سال‌های اخیر به عنوان یکی از جذاب‌ترین گروه‌ها از بزرگ مولکول‌ها مطرح شده‌اند چرا که ویژگی‌های منحصر به فردی را از خود نشان داده‌اند که آنها را برای کاربردهای گسترده و ویژه‌ای مناسب ساخته است. در این مقاله به بیان ویژگی‌های عمومی این درشت مولکول‌های منظم پرداخته شده است. همچنین کاربردهای این پلیمرها به عنوان بهبوددهنده رنگ‌پذیری که در بحث رنگ‌پذیری یا رنگ‌رزی کالاها و پلیمرها مهم است، به طور مفصل‌تری بررسی گردیده است. این بررسی نشان می‌دهد ویژگی‌های ساختاری پلیمرهای درختی، آنها را به عنوان کاندیداهای مناسبی در عرصه شیمی میهمان- میزبان مطرح می‌کند. طبیعت ثابت، غلظت موضعی بالای سایت‌های فعال و اثرات تجمعی شان، آنها را به عنوان حامل‌های موثقی برای حمل دارو، مواد رنگ‌رزی و دیگر مولکول‌ها، تبدیل می‌کند. بی‌تردید عرصه‌های کاربردی پلیمرهای درختی برای به دست آوردن مواد جدید در حال رشد خواهد بود و بسیاری از آنها در آینده‌ای نزدیک آشکار خواهند شد.

### واژه‌های کلیدی

پلیمر درختی، درختی، پلیمرهای پرشاخه، رنگ‌پذیری، شیمی میهمان- میزبان.



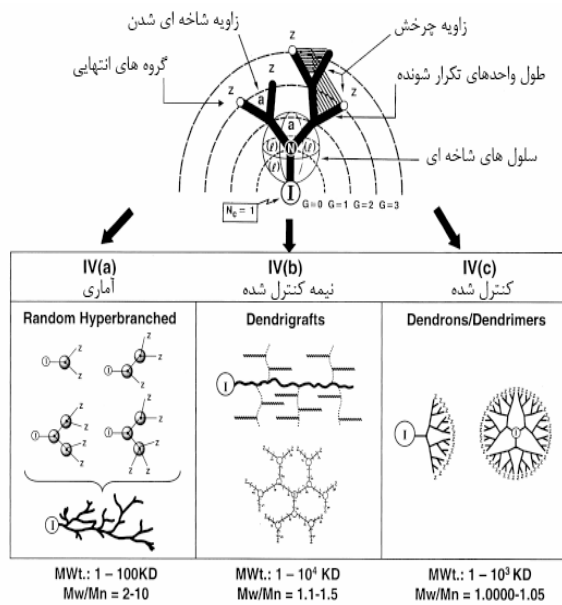
\*Corresponding author: [ganjaee-mo@icrc.ac.ir](mailto:ganjaee-mo@icrc.ac.ir)  
Dendritic polymers: Dyeing enhancers, M. Ganjaee-sari, S. Bastani, S. Moradian

۱- مقدمه

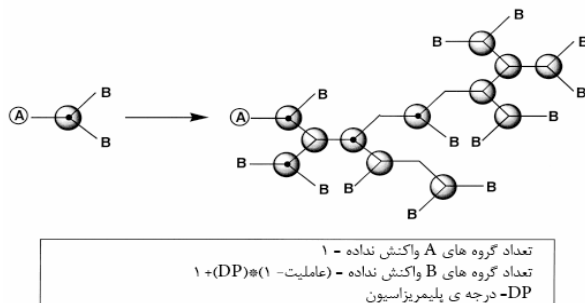
|        |             |              |                   |
|--------|-------------|--------------|-------------------|
| I. خطی | II. شبکه ای | III. شاخه ای | IV. درختی         |
|        |             |              | (a)<br>(b)<br>(c) |
| دهه ۳۰ | دهه ۴۰      | دهه ۶۰       | اکنون             |

پلی اتیلن کم چگالی، لاستیک، اپوکسی پلکی، نایلون

شکل ۱- نمایش چهار دسته اصلی از ساختارهای درشت مولکولها [۱].



شکل ۲- عوامل ساختارهای شاخه‌ای، زاویه شاخه‌ای شدن، (a) زاویه چرخشی، (b) زاویه چرخشی، (l) طول واحد تکرار شونده، (Z) گروه‌های انتهایی و زیرگروه‌های پلیمرهای درختی شامل (IVa) پرشاخه‌های اتفاقی، (IVb) درختی پیوندی و (IVc) دندرون‌ها/درختی [۲].



شکل ۳- پلیمریزاسیون یک مونومر  $AB_2$  و تبدیل آن به یک پلیمر پرشاخه اتفاقی [۳].

درشت مولکول‌های درختی یا همان پلیمرهای درختی<sup>۱</sup> به عنوان چهارمین دسته ساختارهای پلیمری شناخته می‌شوند که خود با توجه به درجه کنترل ساختاری به سه زیر گروه دسته‌بندی می‌شوند:

(الف) پلیمرهای پرشاخه اتفاقی<sup>۲</sup>، (ب) پلیمرهای درختی پیوندی<sup>۳</sup> و (ج) درختی<sup>۴</sup> [۱]. این دسته‌بندی در شکل ۱ نمایش داده شده است. این نام‌گذاری به دلیل ویژگی‌های جدید و منحصر به فردی است که این گروه از پلیمرها از خود نشان می‌دهند. استراتژی‌های سنتزی متعددی برای تهیه این مواد گزارش شده است که منجر به طیف گسترده‌ای از ساختارهای درختی شده است.

ترتیب این نام‌گذاری از الف به ج بیان‌کننده میزان نسبی کنترل‌پذیری ساختاری هر یک می‌باشد. همگی این پلیمرهای درختی سلول‌های شاخه‌ای کوالانسی باز می‌باشند و می‌توانند به صورت آرایه‌های متقارن و تک‌پراکنده<sup>۵</sup> (در مورد درختی) و یا ساختارهای چندپراکنده<sup>۶</sup> نامنظم (در مورد پلیمرهای پرشاخه اتفاقی) وجود داشته باشند [۲].

برای مثال آرایه‌های این سلول‌های شاخه‌ای می‌تواند غیرایده‌آل و پراکنده ( $M_w/M_n = 2-10$ ) باشند که در مورد پلیمرهای شاخه‌ای این‌گونه است و یا بسیار ایده‌آل سازمان یافته باشند ( $M_w/M_n = 1/0.1 - 1/0.001$ ) مانند دندرون‌ها یا درختی. پلیمرهای درختی پیوندی یا درخت‌وار<sup>۷</sup> بین این دو گروه قرار می‌گیرند و معمولاً پراکندگی نسبتاً کمتری در حدود ۱/۱ تا ۱/۵ بسته به روش تهیه از خود نشان می‌دهند. موارد فوق در شکل ۲ به نمایش گذارده شده‌اند.

۲- پلیمرهای پرشاخه اتفاقی

این مفهوم برای اولین بار توسط فلوری پایه‌گذاری شد [۳]. پلیمرهای پرشاخه معمولاً به‌وسیله پلیمریزاسیون مونومرهای  $AB_x$  تهیه می‌شوند. زمانیکه  $x=2$  و یا بیشتر است. پلیمریزاسیون چنین مونومرهایی تا زمانیکه A تنها با B واکنش می‌دهد، پلیمرهای پر شاخه‌ای را تولید می‌کند همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است.

پلیمرهای پرشاخه اتفاقی معمولاً با روش پلیمریزاسیون تک مرحله‌ای<sup>۸</sup> مونومرها یا ماکرومونومرهای  $AB_x$  شامل واکنش‌های تراکمی، گشایش حلقه یا اضافی تولید می‌شوند و به همین دلیل معمولاً توزیع وزن مولکولی پهنی دارند.

- 1 Dendritic Polymers
- 2 Random hyperbranched polymers
- 3 Dendrigrafts
- 4 Dendrimers
- 5 Monodisperse
- 6 Polydisperse
- 7 Arborescent
- 8 One pot

ساخته تهیه می‌شوند و سپس با استفاده از هسته چند عاملی این شاخه‌ها به یکدیگر پیوند داده می‌شوند. وگتل<sup>۶</sup> [۷] و همکارانش (دانشگاه بن) برای اولین بار سنتز ساختارهای آبشاری<sup>۷</sup> را با جرم مولکولی پایین ( $G > 900$  و  $G = 2-0$ ) که با استفاده از روش واگرا و سلول‌های شاخه‌ای در مکان تهیه شد، گزارش کردند. همان‌طور که بعدها وگتل گزارش کرد، ساخت ساختارهای آبشاری با نسل‌های بالاتر و به دست آوردن درختی واقعی به‌وسیله این فرآیند با توجه به مشکلات سنتزی و آنالیزی امکان‌پذیر نیست [۸]. تقریباً به طور هم‌زمان یک سری کامل از درختی پلی آمیدوآمین با جرم مولکولی بالا ( $G < 58,000$ ،  $G = 0-7$ ) به‌وسیله تومالیا و همکارانش سنتز شد [۶].

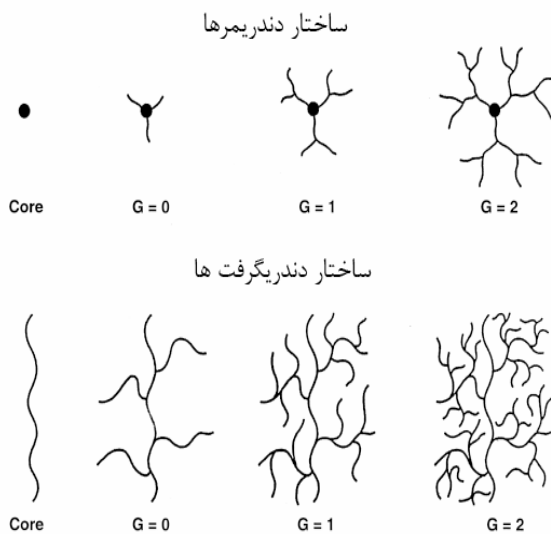
### ۳- پلیمرهای درختی پیوندی یا درخت‌وار

این پلیمرها از بقیه پلیمرهای درختی جدیدتر هستند و در حال حاضر نسبت به سایر گروه‌های پلیمرهای درختی کمترین شناخت در مورد آنها وجود دارد. اولین بار ساخت این پلیمرها به صورت جداگانه توسط گروه تومالیا<sup>۱</sup> [۴] و گروه گاتیر<sup>۲</sup> [۵] در سال ۱۹۹۱ گزارش شد. ساختار این پلیمرها و مقایسه آنها با درختی در شکل ۴ نشان داده شده است. در حالیکه مونومرهای معمولی برای ساخت درختی می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند، تنها الیگومرها یا پلیمرهای واکنشگر برای تولید این گروه از پلیمرها استفاده می‌شوند. در مقایسه با درختی، ساختارهای درختی پیوندی از کنترل‌پذیری کمتری برخوردارند چرا که پیوند دادن<sup>۳</sup> می‌تواند در سرتاسر طول هر شاخه اتفاق بیفتد و چگالی شاخه‌ای شدن معمولاً اتفاقی و کنترل آن دشوار می‌باشد.

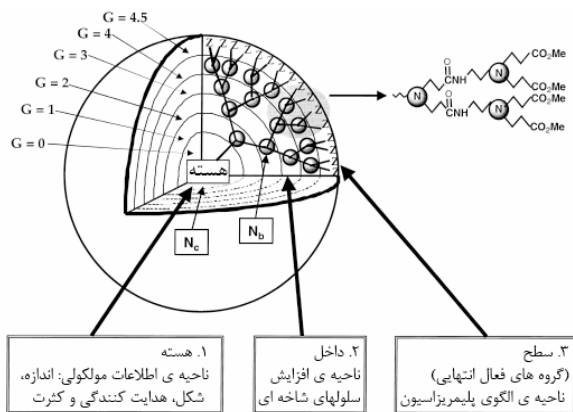
### ۴- دندرون‌ها یا درختی

این گروه از پلیمرهای درختی بیش از سایر زیرگروه‌ها مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در طی دهه گذشته بیش از ۲۰۰۰ مرجع برای این دسته خاص از پلیمرهای با ساختار کنترل شده به‌وجود آمده است. عنوان درختی نزدیک به بیست و پنج سال پیش توسط تومالیا و همکارانش برای درختی‌های پلی آمیدوآمین<sup>۴</sup> ابداع شد [۶]. این واژه از ریشه یونانی 'dendri' به معنای شاخه یا شبه درخت و 'meros' به معنای جزء و قسمت تشکیل شده است. درختی‌های پلی آمیدوآمین اولین خانواده از این پلیمرها بودند که تجاری گردیدند و بی شک تا این زمان بیش از بقیه مورد مطالعه و شناسایی قرار گرفته‌اند.

بر خلاف پلیمرهای ساده و سنتی، درختی ساختارهای هسته-پوسته یکتایی می‌باشند که دارای سه جزء ساختاری و معماری اصلی اند: (۱) یک هسته، (۲) پوسته‌های داخلی (یا همان نسل) متشکل از سلول‌های شاخه‌ای تکرارشونده و (۳) گروه‌های عاملی انتهایی (که در حقیقت همان پوسته بیرونی یا پیرامونی می‌باشد). این موضوع در شکل ۵ به نمایش درآمده است. روش‌های برهم‌گذاری<sup>۵</sup> گوناگونی تاکنون گزارش شده‌اند، اما با این حال تمامی آنها می‌توانند به دو استراتژی واگرا و هم‌گرا تقسیم شوند. برای هر یک از این رویکردهای اصلی، متغیرهایی در اسلوب ساخت سلول‌های شاخه‌ای (در مکان در مقابل پیش‌ساخته) یا ساخت دندرون (واگرا در مقابل هم‌گرا)، وجود دارد، از نظر تاریخی پیشرفت‌های نخستین در زمینه درختی بر پایه روش واگرا بوده است. در روش واگرا ابتدا هسته چند عاملی با استفاده از مونومرهای مناسب شاخه‌ای شده و شروع به رشد کردن می‌نماید. اصطلاحاً در هر مرحله اضافه شدن شاخه‌ها، یک نسل به دندری‌مر اضافه می‌شود. این رشد تا جایی که ممانعت فضایی پیش نیاید، می‌تواند ادامه یابد و پس از آن متوقف می‌شود. اما در روش هم‌گرا ابتدا شاخه‌ها با استفاده از مونومرهای مناسب به صورت پیش



شکل ۴- مقایسه نسل‌های ۲<sup>۴</sup>- ساختارهای درختی و درختی پیوندی [۵].



شکل ۵- ساختار هسته-پوسته دندریمر بعدی برای پلی آمیدوآمین با  $G = 4/5$  به همراه اجزای ساختاری اصلی (I) هسته، (II) داخل و (III) سطح [۶].

<sup>6</sup> Vogtle  
<sup>7</sup> Cascade Structures  
<sup>8</sup> Generations

<sup>1</sup> Tomalia  
<sup>2</sup> Gauthier  
<sup>3</sup> Grafting  
<sup>4</sup> Polyamidoamine (PAMAM)  
<sup>5</sup> Assembling

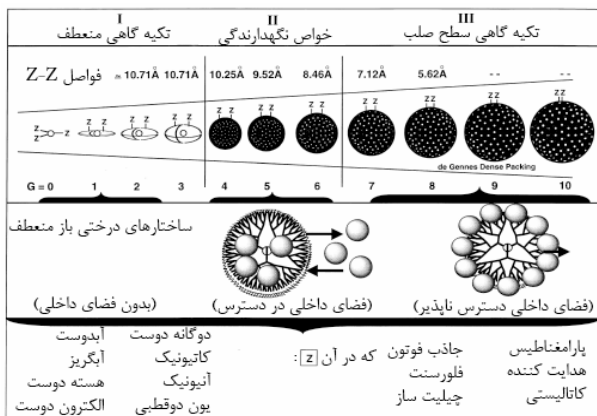
الف- تک پراکندگی<sup>۴</sup> تقریباً کامل  
 ب- قابلیت کنترل ویژگی‌های تک مولکولی به عنوان نگه‌دارنده<sup>۵</sup>/تکیه‌گاه<sup>۶</sup>  
 پ- افزایش نمایی گروه‌های عاملی انتهایی  
 ت- ساختار نانومقیاس/ نانوشکل پایا به‌عنوان تابعی از وزن مولکولی (نسل)

### الف - تک پراکندگی

طبیعت تک پراکندگی پلیمرهای درختی به‌طور گسترده‌ای با طیف‌نگاری جرمی، کروماتوگرافی زل و میکروسکوپی الکترونی تایید شده است. مقدار این ویژگی بسته به مهارت سنتزگر و روش‌های ایزوله و خالص‌سازی متفاوت می‌باشد. به‌طور معمول روش‌های هم‌گرا به دلیل امکان خالص‌سازی در هر مرحله از سنتز و عدم حضور اثرات تجمعی ساختارهای ناقص، درختی‌های با مولکول‌های یکسان تولید می‌کنند. درختی هم‌گرایی که به روش مناسب خالص‌سازی شده‌اند، احتمالاً دقیق‌ترین درشت مولکول‌های سنتزی تا به امروز می‌باشند.

### ب- ویژگی‌های تک مولکولی به عنوان نگه‌دارنده/تکیه‌گاه

این خاصیت یک ویژگی متناوب است که خاص یک سری یا یک خانواده از پلیمرهای درختی می‌باشد و با اندازه، شکل و تعدد اجزای ساختاری که برای هسته، قسمت داخلی و سطح پلیمر وجود دارد، تعیین می‌شود. تعدد بیشتر اجزا و آنهایی که باعث ایجاد تراکم گره‌خوردگی می‌شوند، افزایش ویژگی‌های نگه‌دارندگی یا تکیه‌گاهی سطح را به عنوان تابعی از نسل سبب خواهند شد. این خواص متناوب برای درختی‌های پلی‌آمیدوآمین که معمولاً در سه فاز متفاوت می‌باشند، در شکل ۶ نمایش داده شده است.



شکل ۶- خواص متناوب درختی‌های پلی‌آمیدوآمین به عنوان تابعی از نسل، (I) نسل‌های ۰-۳ G=تکیه‌گاهی منعطف، (II) نسل‌های ۴-۶ G=خواص نگه‌دارندگی و (III) نسل‌های ۷-۱۰ G=تکیه‌گاهی سطح صلب [۱۲].

در مجموع هر یک از این استراتژی‌های ساخت درختی مزایا و معایب خاص خود را دارد. روش واگرا برای تولید مقادیر بزرگتر از درختی مناسب است، اما واکنش‌های جانبی و ناقص گروه‌های انتهایی منجر به نقص ساختاری می‌شود. در روش هم‌گرا خالص‌سازی محصول مطلوب از سایر محصولات نسبتاً آسان است و احتمال وجود نقص در ساختار نهایی کمترین خواهد بود، اما این روش امکان ساخت نسل‌های بالاتر را به دلیل ممانعت‌های فضایی دندرون‌ها و مولکول هسته، فراهم نمی‌کند.

### ۵- ویژگی‌های پلیمرهای درختی

این پلیمرها به عنوان وسیله‌های نانومقیاس یکتایی<sup>۱</sup> شناخته می‌شوند. هر یک از بخش‌های ساختاری یک ویژگی خاص را از خود نشان می‌دهد و هم‌زمان با رشد نسل به نسل آنها ویژگی‌های تعریف شده‌ای برای این نانوساختارها در نظر گرفته می‌شود. برای مثال هسته به‌عنوان مرکز اطلاعاتی مولکولی تعریف می‌شود که اندازه، شکل، جهت‌پذیری و تعدد اتصالات کووالانسی به پوسته خارجی را بیان می‌کند. در حالیکه قسمت داخلی، نوع و مقدار فضاهای خالی داخل را که با رشد پلیمر توسط گروه‌های انتهایی محصور می‌شوند، مشخص می‌کند. تعدد شاخه‌ها که معمولاً با N<sub>b</sub> نمایش داده می‌شود، چگالی و درجه تقویت را به عنوان تابعی نمایی از نسل مشخص می‌کند. ساختار داخلی و مقدار حلالی که فضاهای داخلی را پر می‌کند، مشخص‌کننده اندازه و طبیعت ویژگی‌های میهمان- میزبان<sup>۲</sup> پلیمر درختی خواهد بود و سرانجام سطح پلیمر که شامل گروه‌های انتهایی واکنش‌پذیر یا واکنش‌ناپذیر می‌باشد و می‌تواند عملکردهای متفاوتی داشته باشد. با عوامل مناسب انتهایی سطح پلیمر درختی می‌تواند به عنوان پایه‌ای برای پلیمریزاسیون عمل کند. همچنین این گروه‌های انتهایی می‌توانند به عنوان عوامل فعال یا غیرفعال، ورود یا خروج مولکول‌های مهمان را کنترل کنند [۹].

این سه قسمت ساختاری یاد شده، ویژگی‌های شیمی- فیزیکی، اندازه نهایی، شکل و انعطاف‌پذیری پلیمرهای درختی را مشخص می‌کنند. توجه به این نکته بسیار مهم است که قطر با افزوده شدن پوسته‌ها یا نسل‌ها به صورت خطی افزایش پیدا می‌کند در حالیکه گروه‌های انتهایی با افزایش نسل به صورت نمایی افزایش می‌یابند. این پدیده خاصیتی به نام تراکم گره‌خوردگی<sup>۳</sup> دندرون‌های موجود را با بزرگتر شدن پلیمر به دلیل تجمع بیش از حد گروه‌های انتهایی در سطح تقویت می‌کند. بنابراین نسل‌های پایین‌تر معمولاً ساختار باز و متحرک دارند در حالیکه نسل‌های بالاتر به‌صورت کره مانددهای سخت‌تر، با تغییر شکل کمتر و شکل بیضی یا استوانه‌ای بسته به شکل و جهت هسته، می‌باشند [۱۰]. ویژگی‌های منحصر به فردی برای حالت‌های درختی که هیچ مشابهی در ساختارهای خطی برای آنها وجود ندارد و تقریباً در زیرگروه دندرون‌ها/درختی و به‌طور ضعیف‌تر در درختی پیوندی‌ها و پرشاخه‌ها دیده می‌شود، وجود دارند که عبارتند از [۱۱]:

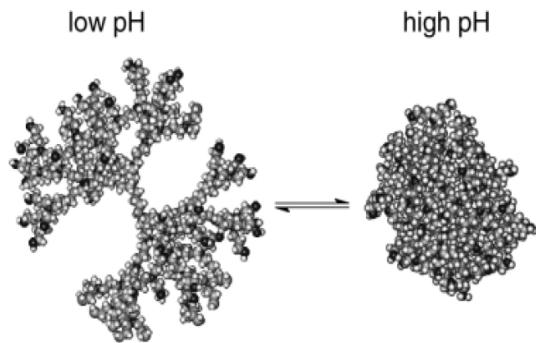
<sup>4</sup> Monodispersity  
<sup>5</sup> Container  
<sup>6</sup> Scaffolding

<sup>1</sup> Unique Nano-Scale devices  
<sup>2</sup> Guest-host or Endo-receptor  
<sup>3</sup> Tethered congestion

[۱۵] یک بحث نظری از مولکول‌های شاخه‌ای را به عنوان دربردارنده‌های مولکولی ایده‌آل مطرح کرد، چالش‌های برهم‌کنش‌های میهمان-میزبان را در مولکول‌های درختی نشان داد. بسیاری از کاربردهای جذاب برای پلیمرهای درختی در این عرصه نسبتاً جدید پیشنهاد شده است که از جمله می‌توان به استفاده از آنها به عنوان حمل‌کننده‌های ژن و دارو در بدن و یا مولکول‌های مواد رنگزای با طبیعت خاص در محیط‌های متضاد اشاره کرد [۱۹-۱۶].

### آیا فضاهای خالی در پلیمرهای درختی وجود دارند؟

یک پرسش بسیار مهم در بحث پلیمرهای درختی و استفاده آنها به عنوان مولکول‌های میزبان، به حضور فضاهای خالی در داخل این درخت مولکول‌ها مربوط می‌شود. حضور این فضاهای داخلی در درختی به صورت تنگاتنگی به ساختار و درجه برگشت شاخه‌های انتهایی به داخل آنها بستگی دارد. شرنبرگ<sup>۴</sup> [۲۰] و همکارانش ساختار درختی پلی پروپیلن ایمین را در حلال‌های خوب و بد مدل‌سازی کردند. در این مطالعه محققین یک توزیع دانسیته یکنواخت به دست آوردند، اما در همان زمان تاکید کردند که تعمیم نتایج آنها به درختی دیگر به دلیل اینکه ساختار داخلی درختی با متغیرهای متفاوتی مانند طول قطعه، تعدد عوامل هسته و تعدد شاخه‌ها و صلبیت بلوک‌های سازنده تغییر می‌کند، مشکل است. علاوه بر این ویژگی‌های درونی، عامل‌های بیرونی بسیاری مانند نوع حلال و pH مشخصاً بر روی ساختار درختی تاثیرگذار خواهد بود. این موضوع به صورت ساده در شکل ۸ نمایش داده شده است.



شکل ۸- ساختار وابسته به pH برای درختی‌های پلی پروپیلن ایمین، در pH پایین (چپ) ساختار "هسته نرم پوسته سخت" و در pH بالا (راست) بازگشت شدید گروه‌های انتهایی به داخل و در نتیجه ساختار هسته سخت تشکیل می‌شود [۲۱].

برخی از پژوهش‌های انجام شده در این زمینه نشانگر برگشت قابل توجه شاخه‌های انتهایی در مورد درختی اصلاح‌نشده می‌باشند، در حالیکه در مورد درختی عامل‌دار شده برهم‌کنش‌های ثانویه بین گروه‌های انتهایی می‌تواند رخ دهد و منجر به جدایش فازی یا تشکیل یک پوسته صلب از

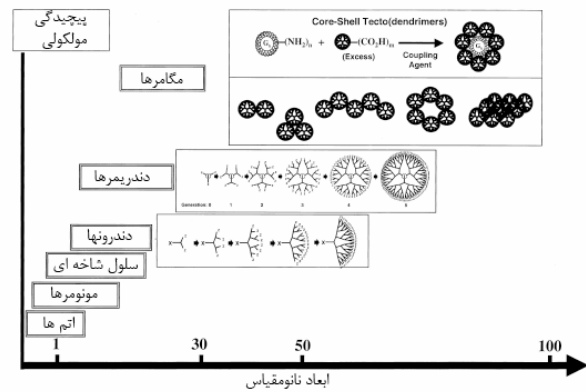
نسل‌های ابتدایی تر ( $G=0-3$ ) خواص داخلی خوبی از خود نشان نمی‌دهند در حالیکه این خواص برای نسل‌های میانی ( $G=4-7$ ) مشاهده می‌شود. دست‌یابی و جدایش از قسمت داخلی درختی با استفاده از ویژگی‌های Gating و اندازه گروه‌های انتهایی تعیین می‌شود. در نسل‌های بالاتر ( $G > 7$ ) خواص تکیه‌گاهی مشاهده می‌شود و دست‌یابی به قسمت داخلی تنها برای مولکول‌های میهمان بسیار کوچک عملی خواهد بود [۱۲].

### پ- افزایش نمایی گروه‌هایی انتهایی سطح

پلیمرهای درختی در سری نسل‌های خود دست کم سه رفتار مختلف از گروه‌های انتهایی را ارائه می‌کنند که عبارتند از: منعطف، نیمه منعطف و صلب. افزایش گروه‌های سطحی می‌تواند برای کنترل خواص ورود و خروج<sup>۱</sup> که با خواص نگه‌دارندگی آنها همراه خواهد شد، استفاده شود. افزون بر آن این پلیمرها به عنوان ابزار نانومقیاس و مناسب، می‌توانند با عاملیت‌های سطحی متفاوت ویژگی‌های بسیار متنوعی را از خود نشان دهند. توانایی کنترل و مهندسی این عوامل، فهرست پایان‌پذیری را از امکان استفاده درختی به عنوان مدول‌های طراحی نانو وسایل<sup>۲</sup> پدید می‌آورد [۱۴، ۱۳].

### ت- اشکال و ابعاد نانومقیاس پایا

با توجه به امکان کنترل ساختاری فوق‌العاده و ابعاد نانومقیاسی پلیمرهای درختی (همان‌طور که در شکل ۷ نمایش داده شده است) این مواد به عنوان ماشین‌های نانومتری مناسب برای کاربردهای متفاوت و بهره‌گیری از خواص جادویی ابعاد نانو مطرح می‌شوند. در ادامه به این کاربردها با جزئیات بیشتر نگاه خواهد شد.



شکل ۷- ابعاد نانومقیاس مولکولی: از اتم‌ها تا مگامرها [۱۳].

### ۶- برخی از خواص منحصر به فرد پلیمرهای درختی بر پایه

#### ویژگی‌های میهمان-میزبان

شیمی میهمان-میزبان، پیوند مولکول‌های میهمان به مولکول‌های پذیرنده یا میزبان را شامل می‌شود. از سال ۱۹۸۲ که ماسی‌یوسکی<sup>۳</sup>

<sup>1</sup> Gating

<sup>2</sup> Design Modulus Nanodevices

<sup>3</sup> Maciejewski

<sup>4</sup> Scherrenberg

قابل دستیابی است. فاکس<sup>۴</sup> [۲۸] و همکارانش برهم کنش‌های هیدروژنی بین درختی پلی‌آمیدوآمین (با حداکثر ۸ گروه انتهایی) و چندین مولکول جالب از نظر بیولوژیکی را مورد مطالعه قرار دادند. میهمانانی که مورد استفاده قرار گرفتند (پیریدین، کوئینولین، کوئینازولین، نیکوتین و تری متادوئین) نه تنها به دلیل فعالیت‌های بیولوژیکی که به دلیل پذیرنده‌های بسیار پیوند هیدروژنی، انتخاب گردیدند. درختی‌های مورد استفاده با نسل‌های پایین مورد آزمایش قرار گرفتند که تنها دو مکان فعال برای پیوند هیدروژنی داشتند: گروه‌های بیرونی آمینو و گروه‌های داخلی آمیدو. مشخص گردید که در حقیقت پیوند هیدروژنی هم در مکان‌های بیرونی و هم مکان‌های درونی اتفاق می‌افتد. عدم توانایی برخی از مولکول‌های میهمان برای تشکیل پیوند هیدروژنی با مکان‌های داخلی به فشردگی موضعی درختی نسبت داده شد.

### برهم کنش‌های الکتروستاتیکی

زمینه‌ای که در آن برهم کنش‌های الکتروستاتیکی بین میزبان درختی و مولکول‌های میهمان دسته‌بندی می‌شود، جزییات بسیار پیچیده‌ای دارد. تومالیا [۲۹] و همکارانش برهم کنش‌های مولکول‌های میهمان در ساختارهای درختی را بر پایه برهم کنش‌های اسید- باز گزارش کرده‌اند. درختی پلی‌آمیدوآمین با گروه‌های انتهایی متیل استر به عنوان میزبان و آسپیرین و ۴-دی‌کلرو اسید فنوکسیاستیک به عنوان میهمان استفاده شده‌اند. مقادیر  $T_1$  با افزایش نسل از ۰/۵ به ۳/۵، کاهش یافت و برای نسل‌های بالاتر ثابت باقی ماند که این بیانگر تایید برهم کنش‌های اسید- باز بین میزبان و میهمان می‌باشد.

طریق پیوندهای هیدروژنی شود [۲۵-۲۲]. بنابراین با توجه به مطالعات انجام شده و همچنین در نظر گرفتن عوامل متعدد درونی و بیرونی تاثیرگذار می‌توان برای این درشت مولکول‌های منحصر به فرد فضاهای درونی خالی در نظر گرفت.

### چگونگی حبس شدن مولکول‌های میهمان

امکان حبس شدن مولکول‌های میهمان توسط میزبان‌های درختی برای اولین بار توسط ماسی یوسکی [۱۵] در سال ۱۹۸۲ مطرح گردید. در سال ۱۹۹۰ تومالیا [۲۶] شواهدی را برای حبس‌شدگی تک مولکولی<sup>۱</sup> مولکول‌های میهمان در درختی ارائه کرد و نتیجه گرفت که این می‌تواند یکی از زمینه‌های پژوهشی آینده در شیمی درختی باشد. یانسن<sup>۲</sup> [۲۷] و همکارانش نشان دادند که امکان قفل کردن مولکول‌های میهمان به صورت فیزیکی در مولکول درختی میزبان وجود دارد و این مولکول میزبان را جعبه<sup>۳</sup> درختی نامیدند. این جعبه از یک دندریمر پلی پروپیلن ایمین با نسل پنج و ۶۴ گروه انتهایی آمین (شکل ۹-ا) تشکیل شده بود. مولکول‌های میهمان در فضاهای داخلی جعبه هنگامی که یک پوسته بیرونی (t-BOC محافظت شده) فنیل آلانین در حضور این مولکول‌ها بر روی دندریمر تشکیل می‌شد، گیر می‌افتادند. انواع گوناگونی از مولکول‌های میهمان در این فضاها وارد شدند و اطلاعاتی را فراهم آوردند که در شناخت خواص این میزبان جدید موثر شد.

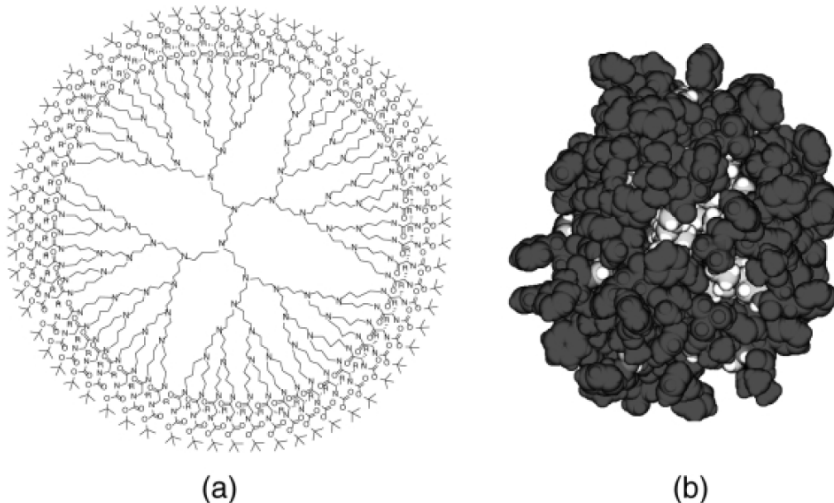
### برهم کنش‌های پیوند هیدروژنی

این برهم کنش‌ها بین درختی و مولکول‌های میهمان با وارد کردن مکان‌های متناسب در موقعیت‌های گوناگون درختی مانند نقطه کانونی، قسمت داخلی و سطح بیرونی که مکمل مولکول‌های میهمان می‌باشند،

<sup>۱</sup> Unimolecular encapsulation

<sup>۲</sup> Jansen

<sup>۳</sup> Dendritic box



شکل ۹- ساختار شیمیایی (a) و عکس مدل مولکولی (b) از یک جعبه درختی [۲۷].

<sup>۴</sup> Fox  
<sup>۵</sup>  $^{13}\text{C}$  spinlattice relaxation time

همکارانش ارائه گردید. این ترکیبات توانایی گیرانداختن مولکول‌های میهمان مانند رز بنگال در محمل‌های آلی را دارند. کروکس<sup>۶</sup> [۳۲] و همکارانش انتقال درختی‌های پلی آمیدوآمین دارای عوامل آمینی به داخل تولون دارای اسید دودکانوئیک را گزارش کردند. روش بر اساس تشکیل جفت یون‌های بین اسیدهای چرب و گروه‌های انتهایی آمین می‌باشد. این ترکیب درختی-اسید چرب مشابه مایسل‌های تک مولکولی می‌باشد و می‌تواند به عنوان وسیله انتقال فازی برای انتقال نارنجی متیل به عنوان مولکول یک ماده رنگریزی آنیونی، به داخل یک محمل آلی استفاده شود. برهم‌کنش‌های دیگری مانند برهم‌کنش‌های آب‌گریز، برهم‌کنش‌های فلز-لیگاند نیز در سامانه‌های میهمان-میزبان وجود دارند و در مراجع متعددی مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۳۳-۳۷].

## ۷- استفاده از پلیمرهای درختی به عنوان حمل‌کننده‌های مواد

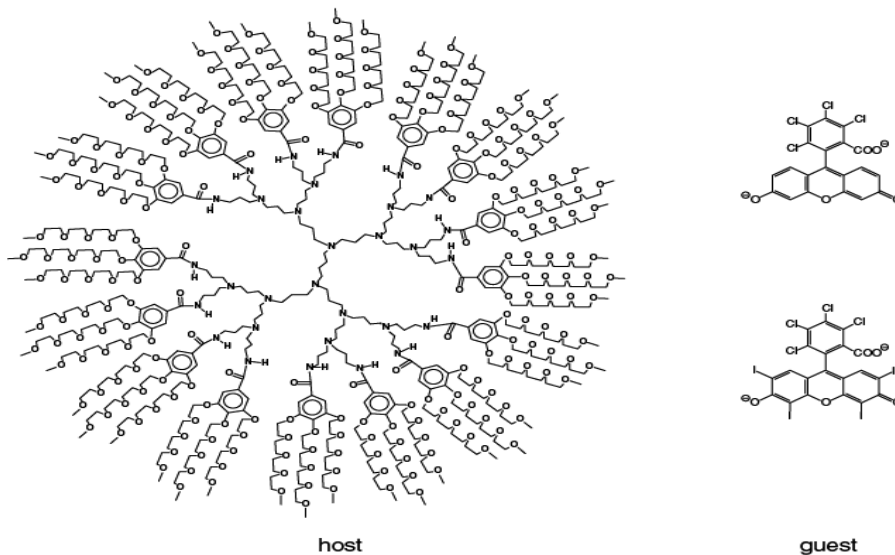
### رنگریزی

ویژگی‌های منحصر به فرد یاد شده برای این گروه از پلیمرها، به‌ویژه قابلیت نگه‌دارندگی/تکیه‌گاهی و ابعاد نانومتری آنها که با تنوع بسیار بالای گروه‌های انتهایی همراه است، پلیمرهای درختی را مستعد استفاده به همراه مواد رنگریزی می‌کند. این قابلیت استفاده از پلیمرهای درختی را به عنوان بهبوددهنده‌های رنگریزی در مواد مختلف مورد استفاده در صنایع مختلف از جمله صنایع نساجی، صنایع پزشکی، صنایع اپتیک و اپتوالکترونیک مطرح می‌کند.

بارز<sup>۱</sup> [۳۰] و همکارانش خواص میهمان-میزبان درختی‌های پلی پروپیلن ایمین که با واحدهای تریس-۳،۴،۵-تری تترااتیلنوکسی بنزوئیل اصلاح شده بودند (شکل ۱۰) مورد مطالعه قرار دادند. این میزبان در بسیاری از حلال‌ها از غیرقطبی مانند تولون تا محمل‌های آبی قطبی قابل حل می‌باشند. ویژگی‌های میهمان-میزبان در محلول‌های آبی بافر با استفاده از دو ماده رنگریزی آنیونیک زانتین محلول در آب (یعنی ۴،۵،۶،۷-تتراکلروفلوئوروسین و رز بنگال) به عنوان مولکول‌های میهمان مورد مطالعه قرار گرفت. برهم‌کنش‌ها مجدداً می‌توانند بر اساس برهم‌کنش‌های اسید-باز بین عوامل اسیدی میهمان و آمین‌های سه‌تایی میزبان درختی توجیه شوند. اندازه‌گیری‌های انتشار پرتو X در زوایای کوچک<sup>۲</sup> یک سازماندهی ترجیحی مولکول‌های میهمان در ناحیه‌های مرکزی میزبان‌های درختی را نمایان ساخت. از اندازه بزرگ این میزبان (<math>6\text{ nm}</math>) در جداسازی مولکول‌های گیرنیفتاده و گیرافتاده در یک حالت انتخابی pH و با استفاده از فراجداسازی<sup>۳</sup> بهره گرفته شد.

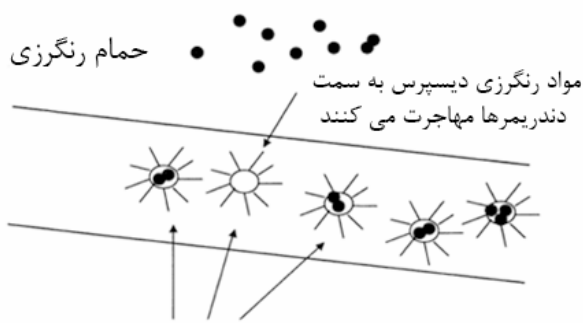
درختی قطبی که با گروه‌های انتهایی غیرقطبی اصلاح شده‌اند، مشابه مایسل‌های تک مولکولی عمل می‌کنند که می‌توانند به عنوان شاتل‌های مولکولی<sup>۴</sup> برای حمل مولکول‌های میهمان بین دو فاز مختلف استفاده شوند. اصلاح درختی پلی پروپیلن ایمین با زنجیرهای پالمیتوئیل (-C- $H_{31}$ ) آلکیل، برای مثال، به تشکیل مایسل‌های تک مولکولی با هسته قطبی و پوسته غیرقطبی منجر گردید که توسط استولمانز<sup>۵</sup> [۳۱] و

- <sup>1</sup> Baars
- <sup>2</sup> Small Angle X-ray Scattering (SAXS)
- <sup>3</sup> Ultrafiltration
- <sup>4</sup> Molecular shuttles
- <sup>5</sup> Stevelmans



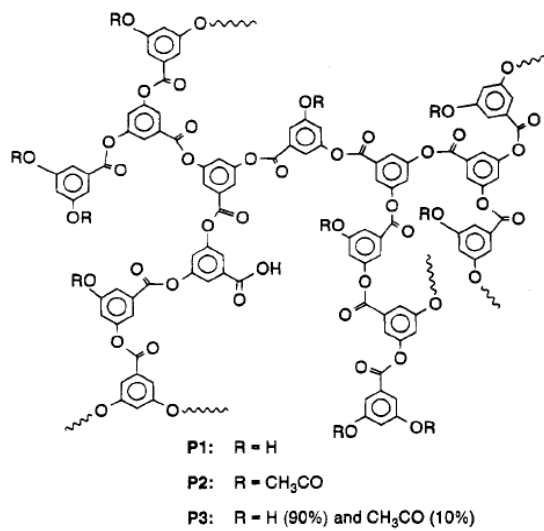
شکل ۱۰- درختی‌های پلی پروپیلن ایمین اصلاح شده با اتیلن گلاکلیکول به عنوان میزبان محلول در آب برای میهمان‌های TCF (بالا) و RB (پایین) [۳۰].

<sup>6</sup> Crooks

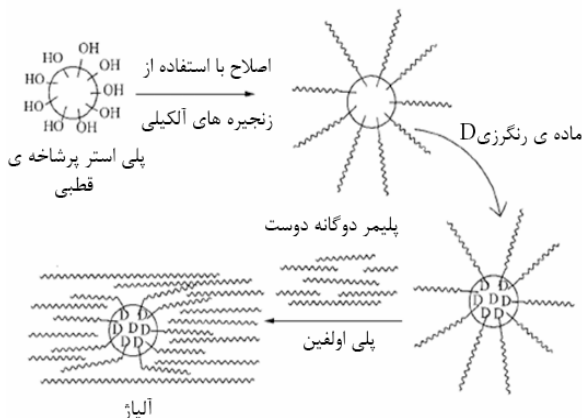


دندریمرها با گروه های انتهایی آلکیلی

شکل ۱۱- رنگرزی الیاف پلی پروپیلن- الیاف حاوی درختی با پرشاخه اصلاح شده که می توانند مولکول های ماده رنگرزی را از داخل حمام جذب کنند [۳۷].



شکل ۱۲- ساختار پلیمر پرشاخه بر اساس پلی استر [۳۸].



شکل ۱۳- اصلاح سطحی درختی، رنگرزی و سپس قرار دادن آنها در داخل پلی اولفین غیرقطبی [۳۹].

نگاهی کوتاه به خواص مطرح شده برای پلیمرهای درختی و ضعف های یاد شده برای پلی اولفین ها به عنوان یکی از مواد اصلی سازنده الیاف در صنعت نساجی، استفاده از آنها را برای رفع نقص های یاد شده پلی اولفین ها بیش از پیش مناسب ارزیابی خواهد کرد. تنوع بالای گروه های انتهایی در این پلیمرها، فراهم آمدن مکان های فعال برای برهم کنش با مواد رنگرزی را امکان پذیر می کند، علاوه بر آن با اصلاح و جایگزینی گروه های قطبی انتهایی با گروه های غیرقطبی، می توان طبیعت دوگانه ای به این پلیمرها بخشید که از یک طرف با پوسته غیرقطبی خود با بستر پلی اولفینی تجانس مناسبی خواهند داشت و از طرفی دیگر با گروه های قطبی داخلی خود و همچنین فضاهای خالی موجود در داخل خود، جایگاه مناسبی برای مولکول های مواد رنگرزی فراهم خواهند کرد. این فرآیند به صورت ساده در شکل ۱۱ به نمایش در آمده است.

از طرفی این پلیمرها به دلیل ساختار سه بعدی نانومتری خود، توانایی به هم ریختن نظم خطی ساختار پلی اولفین را نیز خواهد داشت، بدین ترتیب با کاهش بلورینی آنها امکان نفوذ مولکول های مواد رنگرزی را فراهم می کند. همزمان با این واقعیت که با طبیعت قطبی تر خود، ویژگی آب دوستی پلی اولفین را نیز بهبود خواهد بخشید. در سال ۱۹۹۵ ماسا<sup>۱</sup> [۳۸] و همکارانش مطالعه ای برای بررسی رفتار فازی دو نوع پلی استر پرشاخه آروماتیک با گروه های انتهایی هیدروکسی فیل و استوکسی فیل که با پلیمرهای خطی مانند پلی کربنات، پلی استر و پلی آمید آمیخته شده بودند، انجام دادند. ساختار این پلی استرهای پرشاخه در شکل ۱۲ نشان داده شده است.

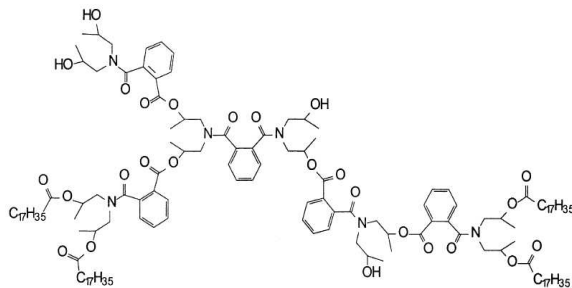
یافته های آنها بیانگر آمیختگی یکسان پلیمر پرشاخه با گروه انتهایی هیدروکسیل مورد استفاده در پلیمرهای خطی بود که خود نشان دهنده برتری برهم کنش های پیوند هیدروژنی نسبت به مشابهت ساختار می باشد. از طرفی پلیمر پرشاخه با گروه های انتهایی استوکسی امتزاج پذیری پایین تری را به دلیل عدم حضور برهم کنش های ناشی از پیوند هیدروژنی از خود نشان داد. در مجموع هر دو نوع این آمیزه ها امتزاج ناپذیر بودند و البته پراکندگی یکنواخت در پلیمرهای خطی مورد استفاده از خود نشان دادند. بررسی ویژگی های مکانیکی آمیزه ها نشان دهنده افزایش استحکام کششی و مدول فشردگی و کاهش کرنش در نقطه پارگی و چقرمگی در مورد پلی کربنات بود که حاکی از عملکرد پلی استر شاخه ای به عنوان عامل تقویت کننده برای پلی کربنات بود. نتایج به دست آمده در این قسمت برای تمامی آمیزه ها نشان می داد که استفاده از پلی استرهای پرشاخه آروماتیک منجر به سختی بالاتر و افزایش پایداری حرارتی در مقایسه با پلیمرهای خطی خالص می شود.

در سال ۱۹۹۹ اشمالجان<sup>۲</sup> [۳۹] و همکارانش یک پلی استر پرشاخه بر پایه ۳،۵-دی هیدروکسی بنزوئیک اسید را با استفاده از دود کائوچیل کلراید برای به دست آوردن پلیمرهای گوی مانند با طبیعت دوگانه به طور کامل اصلاح کردند. این پلیمر پرشاخه دارای یک هسته قطبی و یک پوسته بیرونی غیرقطبی بود که قابلیت گیرانداختن مولکول های مواد رنگرزی آلی قطبی در داخل خود را داشت و به دلیل پوسته غیرقطبی قابلیت برهم کنش با بستر غیرقطبی را دارا بود. شکل ۱۳ به صورت ساده این موارد را نشان می دهد.

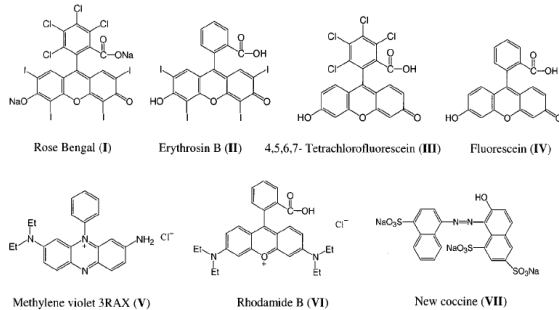
<sup>1</sup> Massa  
<sup>2</sup> Schmaljoann



معمولی پلی‌پروپیلن از خود نشان داد. در این مطالعه مقدار ۳٪ از پلی‌استر اصلاح شده به بستر پلی‌پروپیلنی افزوده شد. بهبود رنگ‌پذیری می‌توانست به پیدایش گروه‌های قطبی‌تر توسط پلی‌استر پرشاخه در پلی‌پروپیلن مرتبط باشد. با توجه به اینکه این رنگ‌پذیری پس از شستشوی احیایی در دمای ۱۱۰ °C به یک مقدار بیشینه می‌رسید، پژوهشگران به این نتیجه رسیدند که حین فرآیند رنگ‌رزی این گروه‌های قطبی پس از مدتی اشباع می‌شوند. در حالیکه پایداری نمونه‌های رنگ‌رزی شده در مقابل شستشو بسیار مناسب ارزیابی شد اما پایداری نوری نمونه‌ها ضعیف می‌نمود. با توجه به اینکه حضور پلی‌استرآمیدهای پرشاخه در پلی‌پروپیلن پایداری نوری پلی‌پروپیلن را تغییر نمی‌داد و خود پلی‌استر نیز تخریب نمی‌شد، دلیل پایین بودن پایداری نوری در این پژوهش روشن نبود. اندازه‌گیری‌های خواص فیزیکی مکانیکی بی‌تاثیر بودن حضور پلی‌استر پرشاخه بر این خواص را مشخص ساخت. در سال ۲۰۰۲ شنگفو چن و همکارانش<sup>۳</sup> [۴۱] برای بررسی برهم‌کنش‌های میهمان-میزبان درختی‌های پلی‌پروپیلن ایمین با نسل پنچ (PPI-5)، از مولکول‌های چندین ماده رنگ‌رزی مختلف در محلول‌های آبی استفاده کردند. برای بررسی این اثر از روش SPR<sup>۴</sup> استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان دادند که تمایل ذاتی قوی بین PPI-5 و رز بنگال و همین‌طور اریتروسین B وجود دارند و این مربوط به هماهنگ بودن خوب بارها و شکل مولکول‌های ماده رنگ‌رزی با فضاهای خالی دندریمر می‌باشد. بیشترین جذب مولکول‌های ماده رنگ‌رزی در pH حدود ۷ مشاهده گردید. شکل ۱۵ ساختار مولکولی مواد رنگ‌رزی مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد.



شکل ۱۴ - ساختار پلی‌استر پرشاخه اصلاح شده با استئارات [۳۷].



شکل ۱۵ - ساختار مولکولی مواد رنگ‌رزی مورد استفاده در مطالعه [۴۱].

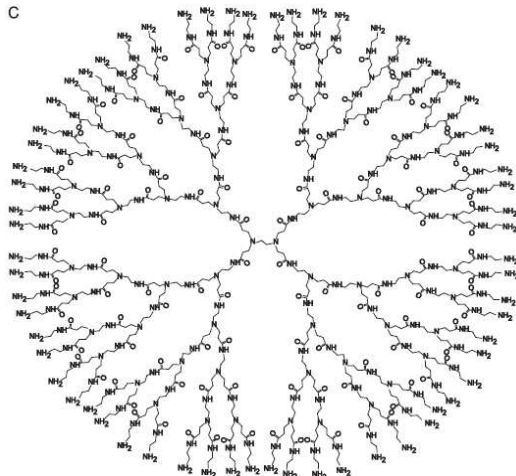
یک سری از آمیزه‌ها با استفاده از پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن چگالی بالا به عنوان بستر تهیه شدند. مقدار پلی‌استرهای پرشاخه اصلاح شده به عنوان فاز پراکنده از ۰/۵ تا ۲۰٪ وزنی متغیر بود. آمیزه‌های دارای تا ۵٪ وزنی پلی‌استر پرشاخه برای رنگ‌رزی مورد استفاده قرار گرفتند. این آمیزه‌ها یک مورفولوژی نا همگن با اندازه ذرات بسیار کوچک (> ۰/۵ μm) حتی در غلظت‌های بالای پلی‌استر از خود نشان دادند. اندازه‌گیری‌های گرانروی مذاب آمیزه‌ها نشان از کاهش گرانروی برای هر دو پلی‌اولفین می‌داد. برای آمیزه پلی‌پروپیلنی پیروی از قوانین اختلاط خطی دیده نشد در حالی‌که برای آمیزه پلی‌اتیلنی این تبعیت وجود داشت. استفاده از این پلی‌استرهای پرشاخه اصلاح شده به عنوان مکان‌های رنگ‌رزی، منجر به توزیع یکنواخت و همگن از مولکول‌های آلی ماده رنگ‌رزی در بسترهای پلی‌اولفینی در مقایسه با پلی‌اولفین خالص گردید. ماده رنگ‌رزی مورد استفاده Oracet Blue B بود. همچنین این آمیزه‌های رنگ‌رزی شده پایداری خوبی در مقابل استخراج از خود نشان دادند و اندازه‌گیری‌های خواص فیزیکی مکانیکی بیانگر عدم تغییر ویژگی‌های آمیزه‌ها نسبت به پلیمرهای خالص بود. درختی در یک حالت جدایش فازی با اندازه ذراتی بالاتر از اندازه اولیه خود قرار داشتند. این نتیجه برای تمامی درختی مورد استفاده (هیدروژن‌دار و دوتریم‌دار و نسل‌های متفاوت) به دست آمد و روش‌های مختلف آماده‌سازی بر آن تاثیرگذار نبود. هدف نهایی از این پژوهش بهبود پایداری طولانی مدت افزودنی‌ها در این آمیزه‌های پلیمری بود. حتی در مواردی که اندازه فاز درختی نسبتاً بزرگ بود، مولکول‌های کوچک مانند مولکول‌های مواد رنگ‌رزی که در داخل درختی قرار گرفته بودند و می‌توانستند در بستر پلیمری به راحتی پایدار بمانند. همچنین این مطالعه نشان داد که درختی‌های اصلاح شده با اسید چرب می‌تواند برای طیف گسترده‌ای از پلیمرها مورد استفاده قرار گیرند. ویت<sup>۱</sup> [۴۰] و همکارانش در سال ۲۰۰۰ پلی‌استرهای پرشاخه آروماتیک بر پایه ۳۵- دی هیدروکسی بنزوئیک آسیل با گروه‌های انتهایی هیدروکسی را با استفاده از n-آلکیل کربوکسیلیک اسید اصلاح کردند. اندازه زنجیرهای n-آلکیل و درجه اصلاح متغیر بود و پلیمرهای پرشاخه جزئی اصلاح شده با استفاده از روش گرماسنجی جزء به جزء مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به نتایج به دست آمده درجه اصلاح از ۱۱ تا ۱۰۰٪ بود. اندازه‌گیری‌های گرماسنجی رفتار گرمایی پیچیده‌ای را نشان داد، بدین ترتیب که دمای T<sub>g</sub> با افزایش طول زنجیرهای آلکیل کاهش می‌یافت اما با ظهور بلورینگی زنجیرهای جانبی، T<sub>g</sub> با افزایش طول زنجیرها افزایش پیدا می‌کرد. کاهش اولیه در مقدار T<sub>g</sub> مربوط به کاهش قطبیت گروه‌های انتهایی و در نتیجه کاهش برهم‌کنش‌هایی مانند پیوندهای هیدروژنی می‌باشد. در ادامه با بلوری شدن زنجیرهای جانبی یک جدایش فازی بین مولکولی رخ می‌دهد که باعث می‌شود دمای انتقال شیشه‌ای ساختار پلی‌استری کمتر از گروه‌های انتهایی تاثیر پذیرد. اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی مذاب درختی نشان داد که اصلاح آنها منجر به یک کاهش قابل توجه در گرانروی مخلوط می‌شود که استفاده از آنها را به عنوان اصلاح کننده‌های فرآیندی امکان پذیر می‌سازد. برکینشا و همکارانش<sup>۲</sup> [۳۷] در سال ۲۰۰۲ با وارد کردن پلیمرهای پرشاخه بر پایه پلی‌استر که به صورت جزئی با استفاده از استئارات اصلاح شده بود (شکل ۱۴)، در داخل لیاف پلی‌پروپیلن قابلیت رنگ‌رزی آنها را با استفاده از ماده رنگ‌رزی C. I Disperse. Blue 56 بهبود بخشیدند. این ماده رنگ‌رزی تمایل ذاتی بسیار بیشتری را به لیاف اصلاح شده نسبت به لیاف

<sup>3</sup> Shengfu Chen

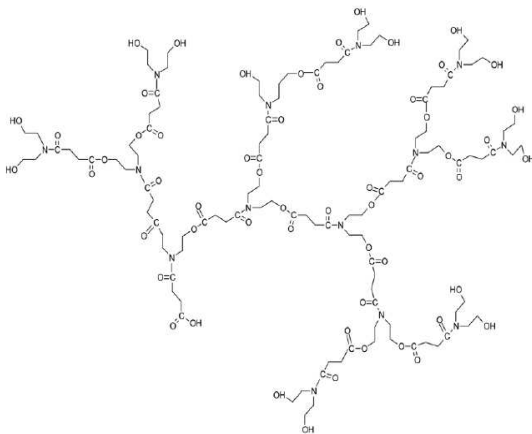
<sup>4</sup> Surface Plasmon Resonance

<sup>1</sup> Voit

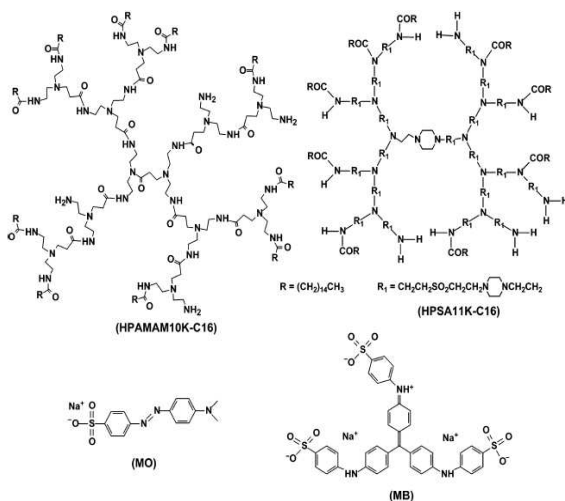
<sup>2</sup> Berkinshaw



شکل ۱۷- ساختار مولکولی درختی پلی آمیدوآمین (G=4) [۴۲].

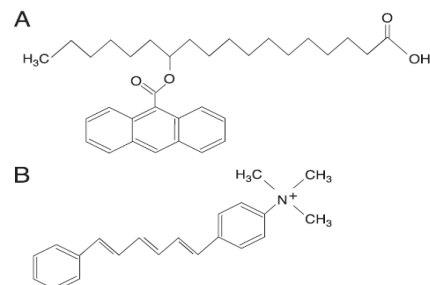


شکل ۱۸- ساختار پلیمر پرشاخه بر اساس پلی آمید استر [۴۳].



شکل ۱۹- ساختار درختی‌های پلی آمیدوآمین، پلی سولفون آمین، متیل نارنجی و متیلن آبی [۴۴].

در طی این مطالعه مشخص گردید مقدار pH نه تنها در مقدار جذب تاثیرگذار است، بلکه سینتیک جذب را نیز تحت تاثیر قرار می‌دهد. سرعت جذب و جدایش مولکول‌های ماده رنگرزی به خواص آنها و همچنین خواص محمل مورد استفاده بستگی دارد. در سال ۲۰۰۴ دومانسکی و همکارانش<sup>۱</sup> [۴۲] برهم‌کنش دو ماده رنگرزی فلورسنس به نام‌های ۱- تری متیل آمونیوم فنیل-۶- فنیل-۱،۳،۵- هگزاتریان-p- تولوئن سولفونات (TMA-DPH) و ۱۲- (۹-آنتروئیلوکسی) استتاریک اسید (12-AS) با پلی آمیدوآمین درختی را مورد مطالعه قرار دادند (شکل‌های ۱۶ و ۱۷). طی این مطالعه مشخص شد که مولکول‌های 12-AS در داخل فضاهای خالی درختی وارد می‌شوند در حالیکه تجمعات مولکول‌های TMA-DPH بر روی سطح دندریمر قرار می‌گیرند و اندازه درختی اثر مشهودی در ویژگی‌های میزبانی آن ندارد. این رفتار کاملاً متفاوت به اختلاف ساختاری این دو ماده رنگرزی مربوط می‌شود. مولکول‌های 12-AS مشتقات غیر قطبی اسید چرب می‌باشند و مولکول‌های TMA-DPH یک نمک دوگانه با بار مثبت می‌باشد و احتمالاً نیروهای الکترواستاتیکی بین آنها و سطح درختی مانع ورود آنها به داخل دندریمر شده است. در سال ۲۰۰۶ جیانژی دیاو<sup>۲</sup> [۴۳] خواص مکانیکی و ریخت‌شناسی آمیزه‌های پلیمر پرشاخه بر پایه پلی آمید استر با پلی پروپیلن و پلی وینیل کلراید را مورد بررسی قرار دادند. پلی آمید استر پرشاخه دارای یک ساختار فشرده، پر شاخه و سه بعدی است که دارای چگالی گروه‌های انتهایی بالا و گرانیوی ذاتی پایین می‌باشد. ساختار این پلیمر پرشاخه در شکل ۱۸ نمایش داده شده است. استحکام کششی آمیزه‌ها هنگامی که محتوای پلی آمید-استر به ۳ phr<sup>۳</sup> رسید، به یک مقدار بیشینه رسید و گرانیوی آن در مقایسه با نمونه‌های بدون پلی پرشاخه از افت محسوسی برخوردار بود. در همین سال لیو<sup>۴</sup> [۴۴] اثر میهمان- میزبان پلیمرهای درختی برای دو پلیمر پرشاخه اصلاح شده با پالمیتیل کلراید بر پایه پلی آمیدوآمین و پلی سولفون آمین را به عنوان میزبان و مولکول‌های مواد رنگرزی محلول در آب از جمله متیل نارنجی (MO) و متیلن آبی (MB) را به عنوان میهمان، بررسی کردند. در شکل ۱۹ ساختار مولکولی میزبان و میهمان نشان داده شده است. در این مطالعه یک پدیده سینرژستیک برای گیر انداختن مولکول‌های میهمان کشف شد به نحوی که با اضافه شدن MB به سیستم قابلیت باربرداری پلی آمیدوآمین برای MO به دو برابر افزایش می‌یافت. در مورد پلی سولفون آمین ظرفیت باربرداری آن برای MB به ۹۶ عدد افزایش می‌یافت بدون اینکه مولکولی از MO برداشته شود.



شکل ۱۶- ساختار مولکولی 12-AS (A) و TMA-DPH (B) [۴۲].

<sup>1</sup> Domanski  
<sup>2</sup> Jian Zhi Diao  
<sup>3</sup> Part per hundred rubber  
<sup>4</sup> Cuihua Liu

مستعد کاربردهای گوناگون به ویژه در عرصه‌های جدید فناوری می‌کند که از آن جمله می‌توان به حسگرهای شیمیایی و بیوحسگرها، لیتوگرافی، مواد نورپایس، نمایشگرهای نورگسیل آلی و بلورهای مایع و به تازگی صنایع مواد رنگزا اشاره کرد. ویژگی‌های ساختاری نیز نقش بسیار مهمی را عرصه شیمی میهمان- میزبان که در آن حضور فضاهای داخلی کاملاً به مقدار بازگشت گروه‌های انتهایی به سمت داخل بستگی دارد، بازی می‌کند، البته این موضوع به نوبه خود متاثر از نوع حلال و pH پیرامون پلیمر درختی می‌باشد. ابعاد نانومتری این پلیمرها به همراه تعدد عملیتهای آنها به کاربردهای جالبی در عرصه‌های کاتالیست‌ها و حسگرها منجر شده است و به تازگی باعث کاربرد آنها به عنوان عامل تضاد دهنده در عکاسی MRI شده است. ساخت مایسل‌های تک مولکولی منجر به تولد دسته جدیدی از مواد با طبیعت دوگانه آب‌گریز و آب‌دوست<sup>۱</sup> شده است که نسبت به نمونه‌های قدیمی و با وزن مولکولی پایین، مزایای قابل توجهی دارند. طبیعت ثابت، غلظت موضعی بالای مکان‌های فعال و اثرات تجمعی آنها، این مواد را به عوامل انتقال فازی موثری تبدیل می‌کند و آنها را به کاندیداهای موثقی برای کاربردهای آینده به عنوان وسایل حمل‌کننده دارو و مواد رنگرزی تبدیل می‌کند. بی تردید عرصه‌های کاربردی پلیمرهای درختی برای به دست آوردن مواد جدید در حال رشد خواهد بود و بسیاری از آنها در آینده‌ای نزدیک آشکار خواهند شد.

<sup>۱</sup> Amphiphilic

این پدیده می‌تواند با عوامل هم‌سان‌کننده مانند اندازه مولکول‌های ماده رنگرزی، ساختار آن، برهم‌کنش‌های اسید-باز بین آنها و پلیمر، ساختار پلیمر، اندازه فضاهای خالی در داخل پلیمرها و برهم‌کنش بین مولکول‌های دو نوع ماده رنگرزی توضیح داده شود. در سال ۲۰۱۰ چن [۴۵] و همکارانش، پلیمر پرشاخه پلی‌فنیلن سولفاید را با پلی‌پروپیلن پیش از ریسیدن مخلوط کردند. این آلیاژسازی به منظور افزایش رنگ‌پذیری پلی‌پروپیلن هنگامی که با ماده رنگرزی دیسپرس C. I. Disperse Red 202 رنگرزی می‌شود، صورت پذیرفت. طی این مطالعه مشخص شد که ویژگی‌های مکانیکی تا حدی تحت تاثیر قرار می‌گیرند. در عین حال آزمون‌های رنگرزی نشان دادند تمایل مواد رنگرزی به بستر به صورت چشمگیری افزایش پیدا می‌کند. همچنین مشاهده شد که افزایش غلظت ماده رنگرزی در حمام از ۰.۴٪ به ۰.۶٪ (OWI) افزایشی در رنگ‌پذیری برای نمونه‌های اصلاح شده به دست نمی‌دهد. بنابراین نتیجه گرفتند که گروه‌های فعال و قطبی نمونه‌های اصلاح شده دچار نوعی اشباع در برهم‌کنش با مولکول‌های ماده رنگرزی شده‌اند. همچنین مشخص شد که افزودنی مورد استفاده چندان در کاهش بلورینگی بستر اصلی موثر نبوده است.

#### ۸- نتیجه‌گیری

محرك‌های خارجی مانند اثرات آب‌گریزی، جدایش فازی، برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک و پیوندهای هیدروژنی نیروهای جلوبندهای می‌باشند که جای‌گیری گروه‌های انتهایی و شکل نهایی پلیمرهای درختی را تعیین می‌کنند. خواص منحصر به فرد درختی مانند تعدد عاملیت، تخلخل و تنظیم‌پذیری شیمیایی آنها را

#### ۹- مراجع

- J. M. J. Fréchet, D. A. Tomalia, "Dendrimers and Other dendritic polymers", John Wiley & Sons, Ltd., 2001.
- D. A. Tomalia, "Starburst dendrimers-Nanosopic supermolecules according to dendritic rules and Principles", *Macromol. Symp.*, 101, 243-255, 1996.
- 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, 2718-2723, 1952.
- D. A. Tomalia, D. M. Hedstrand, M. S. Ferrito, "Comb-burst dendrimer topology: New macromolecular architecture derived from dendritic grafting", *Macromol.*, 24, 1435-1438, 1991.
- M. Gauthier, M. Moller, "Uniform highly branched polymers by anionic grafting: Arborescent graft polymers", *Macromol.*, 24, 4548-4553, 1991.
- D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, "A new class of polymers: Starburst-dendritic macromolecules", *Polym. J.*, 17, 117-132, 1985.
- E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, "Cascade" and "Nonskid-chain-like" Syntheses of Molecular Cavity Topologies", *Synthesis*, 2, 155-158, 1978.
- R. Moors, F. Vögtle, "Dendrimere polyamine", *Chem. Ber.*, 126, 2133-2135, 1993.
- J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, I. Gitsov, J. W. Leon, "Dendrimers and Hyperbranched polymers: Two families of Three-dimensional macromolecules with similar, but clearly distinct properties", *J. Macromol. Sci. Pure & Appl. Chem.*, 33, 1399-1425, 1996.
- M. Naylor, W. A. Goddard, G. E. Keifer, D. A. Tomalia, "Starburst dendrimers. 5. Molecular shape control", *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 2339-2341, 1989.
- D. A. Tomalia, M. Hall, D. M. Hedstrand, "Starburst dendrimers. III. The importance of branch junction symmetry in the development of topological shell molecules", *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 1601-1603, 1987.
- S. Hecht, J. M. J. Fréchet, "Dendritic encapsulation of function: applying nature's site isolation principle from biomimetics to materials science", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 74-91, 2001.
- D. A. Tomalia, "Starburst/cascade dendrimers: Fundamental building blocks for a new nanoscopic chemistry set", *Adv. Mater.*, 6, 529-539, 1994.
- D. A. Tomalia, H. D. Durst, "Topics in current chemistry", Weber, E. W. (ed), Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg, 165, 193, 1993.
- M. J. Maciejewski, "Concepts of trapping topologically by shell molecules", *Macrom. Sci.-Chem.*, 17, 689-703, 1982.
- R. Langer, "Biomaterials and Biomedical engineering", *Chem. Eng. Sci.*, 50, 4109-4121, 1995.
- R. Duncan, S. C. W. Richardson, "Endocytosis and Intracellular trafficking as gateways for nanomedicine delivery: opportunities and Challenges", *Mol. Pharmaceutics*, 9, 2380-2402, 2012.
- R. Duncan, J. Kopecek, "Soluble synthetic polymers as potential drug carriers", *Adv. Polym. Sci.*, 57, 51-101, 1984.
- N. Malik, R. Wiwattanapatapee, R. Klopsch, K. Lorenz, H. Frey, J. W. Weener, E. W. Meijer, W. Paulus, R. J. Duncan, "Dendrimers: Relationship between structure and Biocompatibility in vitro, and Preliminary studies on the biodistribution of <sup>125</sup>I-labelled polyamidoamine dendrimers in vivo", *Cont. Rel.*, 65, 133-148, 2000.
- R. Scherrenberg, B. Coussens, P. Vanvliet, G. Edouard, J. Brackman, E. de Brabander, K. Mortensen, "The molecular

- characteristics of poly(propyleneimine) dendrimers as studied with small-angle neutron scattering, viscosimetry, and molecular dynamics", *Macromol.*, 31, 456-461, **1998**.
21. P. Miklis, T. Cagin, W. A. Goddard, "Dynamics of bengal rose encapsulated in the meijer dendrimer box", *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 7458-7462, **1997**.
  22. L. Cavallo, F. Fraternali, "A molecular dynamics study of the first five generations of poly (propylene imine) dendrimers modified with N-tBoc-L-Phenylalanine", *Chem. Eur. J.*, 4, 927-934, **1998**.
  23. R. J. H. Put, K. Clays, A. Persoons, H. A. M. Biemans, C. P. M. Luijckx, E. W. Meijer, "The symmetry of functionalized poly (propylene imine) dendrimers probed with hyper-rayleigh scattering", *Chem. Phys. Lett.*, 260, 136-141, **1996**.
  24. Bodnár, A. S. Silva, R. W. Deitcher, N. E. Weisman, Y. H. Kim, N. J. Wagner, "Structure and Rheology of hyperbranched and Dendritic polymers. II. effects of blending acetylated and Hydroxy-terminated poly (propyleneimine) dendrimers with aqueous poly (ethylene oxide) solutions", *J. Polym. Sci.*, 38, 857-865, **2000**.
  25. D. A. Tomalia, A. Naylor, W. A. Goddard, "Starburst dendrimers: Molecular-level control of size, shape, surface chemistry, topology, and Flexibility from atoms to macroscopic matter", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29, 138-175 **1990**.
  26. F. G. A. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, "New macromolecular architectures and functions", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1995**.
  27. M. Santo, M. A. Fox, "Hydrogen bonding interactions between starburst dendrimers and several molecules of biological interest", *J. Phys. Org. Chem.*, 12, 293-307, **1999**.
  28. M. Naylor, W. A. Goddard, G. E. Kiefer, D. A. Tomalia, "Starburst dendrimers. 5. molecular shape control", *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 2339-2341, **1989**.
  29. M. W. P. L. Baars, R. Kleppinger, M. Koch, S. L. Yeu, E. W. Meijer, "The localization of guests in water-soluble oligoethyleneoxy-modified poly (propylene imine) dendrimers", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 39, 1285-1288, **2000**.
  30. S. Stevelmans, J. C. M. van Hest, J. F. G. A. Jansen, D. van Boxtel, E. van den Berg, E. W. Meijer, "Synthesis, characterization, and guest-host properties of inverted unimolecular dendritic micelles", *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 7398-7399, **1996**.
  31. V. Chechik, M. Q. Zhao, R. M. Crooks, "Self-assembled inverted micelles prepared from a dendrimer template: Phase transfer of encapsulated guests", *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 4910-4911, **1999**.
  32. M. Sebastiano, P. Seiler, F. Diederich, "Dendrophanes: water-soluble dendritic receptors. preliminary communication", *Helv. Chim. Acta*, 78, 1904-1912, **1995**.
  33. P. Wallimann, S. Mattei, P. Seiler, F. Diederich, "New cyclophanes as initiator cores for the construction of dendritic receptors: host-guest complexation in aqueous solutions and structures of solid-state inclusion compounds", *Helv. Chim. Acta*, 80, 2368-2390, **1997**.
  34. S. Mattei, P. Wallimann, B. Kenda, W. Amrein, F. Diederich, "Dendrophanes: water-soluble dendritic receptors as models for buried recognition sites in globular proteins", *Helv. Chim. Acta*, 80, 2391-2417, **1997**.
  35. P. Wallimann, P. Seiler, F. Diederich, "Dendrophanes: novel steroid-recognizing dendritic receptors. preliminary communication", *Helv. Chim. Acta*, 79, 779-788, **1996**.
  36. P. Wallimann, T. Marti, A. Furer, F. Diederich, "Steroids in molecular recognition", *Chem. Rev.*, 97, 1567-1608, **1997**.
  37. S. M. Burkinshaw, P. E. Froehling, M. Mignanelli, "The effect of hyperbranched polymers on the dyeing of polypropylene fibres", *Dyes Pigments*, 53, 229-235, **2002**.
  38. D. J. Massa, J. K. k Shriner, J. S. R. Turner, B. I. Voit, "Novel blends of hyperbranched polyesters and linear polymers", *Macromol.*, 28, 3214-3220, **1995**.
  39. D. Schmaljohann, P. Pötschke, R. Hässler, B. I. Voit, P. E. Froehling, B. Mostert, J. A. Loontjens, "Blends of amphiphilic, hyperbranched polyesters and different polyolefins", *Macromol.*, 32, 6333-6339, **1999**.
  40. D. Schmaljohann, L. Häußler, P. Pötschke, B. I. Voit, T. J. A. Loontjens, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 1, 49-57, **2000**.
  41. S. Chen, Q. Yu, L. Li, C. L. Boozer, J. Homola, S. S. Yee, S. Jiang, "Role of topology and amphiphilicity for guest encapsulation in functionalized hyperbranched poly (ethylenimine)s", *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 3395-3401, **2002**.
  42. D. M. Domanski, B. Klajnert, M. Bryszewska, "Incorporation of fluorescent probes into PAMAM dendrimers", *Bioelectrochemistry*, 63, 193-197, **2004**.
  43. Z. Diao, J. M. Zhang, Q. Zhao, H. F. Yang, "Compatibilization effects of a hyperbranched polymer on acrylonitrile-butadienestyrene/poly(vinylchloride) blends", *Iran. Polym. J.*, 15, 1, 91-98, **2006**.
  44. C. Liu, C. Gao, D. Yan, "Synergistic supramolecular encapsulation of amphiphilic hyperbranched polymer to dyes", *Macromol.*, 39, 8102-8111, **2006**.
  45. H. Yan, Y. Chen, "Blends of polypropylene and hyperbranched poly (phenylene sulphide) for production of dyeable PP fibres", *Iran. Polym. J.*, 19 (10), 791-799, **2010**.