

# تهیه کوپلیمرهای دارای پیوندهای عرضی با استفاده از کوپلیمرهای دو دسته‌ای و سه دسته‌ای حاوی گروههای انتهایی TEMPO

## Preparation of Crosslinked Copolymers Using Diblock and Triblock Copolymers Containing TEMPO End Groups

علی اکبر انتظامی\*، محسن عادل

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه پلیمر، کد پستی ۵۱۶۶۴

دریافت: ۸۱/۲/۲۸، پذیرش: ۸۱/۱۲/۱۳

### چکیده

در این پژوهش، کوپلیمرهای دودسته‌ای و سه دسته‌ای با ساختار مشخص به وسیله پلیمر شدن زنده رادیکالی با استفاده از آغازگرهای TEMPO-PEG-TEMPO و PSt-TEMPO تهیه شده‌اند. کوپلیمرهای سه دسته‌ای به وسیله  $C_9H_9Br_3$  دارای پیوندهای عرضی شده‌اند. کوپلیمرهای دودسته‌ای دارای پلی استیرن به کمک N-برمو سوکسینیمید برم دار شده و سپس به وسیله آنیون پلی اتیلن گلیکول دارای پیوندهای عرضی شده‌اند. همچنین، اثر درجه برم دار شدن و در نتیجه شاخه دار شدن کوپلیمرهای دودسته‌ای روی خواص انحلال پذیری پلیمرهای دارای پیوندهای عرضی بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که با ایجاد پیوندهای عرضی در کوپلیمرهای دودسته‌ای و سه دسته‌ای تهیه شده به روش پلیمر شدن زنده رادیکالی می‌توان پلیمرهای شبکه‌ای اصلاح شده تهیه کرد.

### واژه‌های کلیدی

تهیه، کوپلیمرهای دارای پیوندهای عرضی،  
دو دسته‌ای، سه دسته‌ای، TEMPO

### مقدمه

پلیمرهای شبکه‌ای با پیوندهای عرضی زیاد به وسیله پلیمر شدن مونومرهای چند عاملی تهیه شده‌اند. این پلیمرهای شبکه‌ای با استحکام زیاد کاربردهای مفیدی مانند مواد ترمیمی دندان [۵-۷]، دیسکهای ویدیویی

در پلیمرهای زنده‌ای که به روشهای آنیونی و کاتیونی تهیه شده‌اند پیوندهای عرضی ایجاد شده است [۱-۳]. اخیراً در چند گروه از پلیمرهای زنده تهیه شده به وسیله پلیمر شدن زنده رادیکالی پیوندهای عرضی ایجاد شده است [۴].

### Key Words

preparation,  
crosslinked copolymers,  
diblock, triblock, TEMPO

چگالی پیوندهای عرضی می‌تواند به وسیله طول زنجیرهای پیش ماده، عاملیت عامل ایجاد پیوند عرضی، نسبت‌های مولی گروه‌های واکنش دهنده یا به وسیله افزایش یک ترکیب تک عاملی کنترل شود. گروه‌های عاملی ستاره‌ای ساختاری شبیه مونومرهای درختی دارند، اما در مقایسه با آنها معمولاً کوچکتراند.

بعضی از گروه‌های عاملی ستاره‌ای ساده‌اند، اما برخی دیگر ساختار درخت مانند دارند. عاملیت گروه ستاره‌ای یکی از مهمترین خصوصیاتی است که در تعیین ساختار شبکه‌ای نقش بسزایی دارد. همچنین، گروه‌هایی از همان نوع اما با واکنش پذیری متفاوت می‌توانند روی یک مرکز ستاره‌ای قرار داده شوند. اتصال گروه‌های ستاره‌ای با گروه‌های عاملی مختلف یا واکنش پذیری متفاوت، روشی دیگر برای دستیابی به مخلوطی از عاملیت و واکنش پذیری است.

کاپولیمرها عامل دار به عنوان ترکیباتی از پوشش‌های آلی بکار برده می‌شوند. در این کاپولیمرها یکی از مونومرها دارای گروه عاملی در ایجاد پیوند عرضی فعال است، در حالی که Tg و سایر خواص مربوط به مونومر دیگر می‌شود. همچنین، خواص ایجاد شده تحت تأثیر میزان عاملیت کاپولیمر (درجه پلیمر شدن) قرار دارد. نظم توزیع می‌تواند به وسیله روش کاپولیمر شدن کنترل شود. گروه‌های عاملی که به کمک واحدهای مونومر حمل می‌شوند می‌توانند در یک یا چند دسته قرار داده شوند یا بطور آماری در طول زنجیر پراکنده شوند.

نظم وتوالی واحدهای مونومری، تشکیل شبکه و ساختار آن را به دو روش تحت تأثیر قرار می‌دهد:

- واکنش پذیری یک گروه عاملی بستگی به ماهیت گروه مجاور دارد. در یک سیستم دوتایی یک واحد مونومری فعال می‌تواند با یک واحد مونومری دارای گروه عاملی واکنش نداده یا واکنش داده یا با یک واحد مونومری خنثی مجاور باشد.

اثر واحد مجاور با گروه عاملی واکنش داده روی واکنش پذیری معادل با اثر استخلاف است که از تغییر ممانعت فضایی یا برهم کنش پیوند هیدروژنی کاتالیزور درون مولکولی ناشی می‌شود.

- آثار ریز محیطی در دسته‌ای که در آن واحدهای مونومر دارای گروه‌های فعال‌اند یا در تجمع دسته‌هایی که از نظر شیمیایی معادل‌اند، باعث تراکم بیشتر گروه‌های عاملی می‌شود که در نتیجه سینتیک واکنش را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۲، ۱۳].

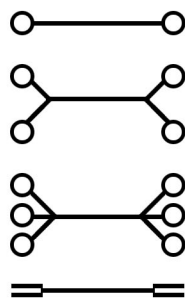
در این پژوهش، ایجاد پیوندهای عرضی در پلیمرهای زنده دارای گروه انتهایی ۲، ۲، ۶، ۶- تترامیتیل پیریدینیل - ۱ - اکسی (TEMPO) بررسی می‌شود. پلیمرهای زنده با استفاده از BZ-TEMPO به عنوان آغازگر تهیه و همچنین کاپولیمرها دو و سه دسته‌ای با استفاده از

لیزری، پوشش‌های الیاف نوری، عدسیهای کروی و لیتوگرافی دارند [۸-۱۱]. برای استفاده مؤثر از این ترکیبات و طراحی آنها برای کاربردهای ویژه درک مناسبی از رابطه بین ساختار و خواص پلیمرها ضروری است. پلیمرهای شبکه‌ای براساس موارد کاربرد آنها به چند گروه اصلی از جمله لاستیکهای ولکانیده، مواد گرماسخت دارای پیوندهای عرضی، چسبها، جاذبهای پلیمری، مواد الکتریکی و الکترونیکی، ژلهای نرم و غیره دسته‌بندی می‌شوند. ویژگیهایی نظیر پایداری ابعادی و گرمایی و پایداری فیزیکی و شیمیایی از مزیت‌های پلیمرهای شبکه‌ای نسبت به پلیمرهای بدون پیوندهای عرضی است. ترکیبات با پیوندهای کووالانسی منظم سه بعدی از اتمها به شکل آلی یا معدنی در زمره بزرگترین مولکولهای شناخته شده قرار گرفته‌اند.

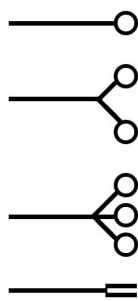
پلیمرهای شبکه‌ای از واحدهای ساختاری کوچکتر با تشکیل پیوند بین آنها ساخته شده‌اند. معمولاً مولکولهای مونومرها کوچک وزنجیرهای پلیمری که امکان ایجاد پیوندهای عرضی در آنها وجود داشته باشد به عنوان پیش ماده بکار برده می‌شوند. در هر حال، پیش ماده‌ها معمولاً بیشتر برای تشکیل الیگومرهای کوچکتر یا بزرگتر یا برای مولکولهای پلیمری حاوی گروه‌های عاملی یا توزیعی از آنها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۱]. نیازهای زیر باعث استفاده از چنین پیش ماده‌های پلیمری در ساختار شبکه‌ای شده است:

- اصلاح گرانشی و نیم رخ آن قبل از ژل شدن،  
- کاهش چروک به وسیله پیش سازی بعضی از پیوندها و  
- ایجاد ساختارهای شبکه‌ای بویژه ساختارهایی با گروه‌های عاملی خاص.

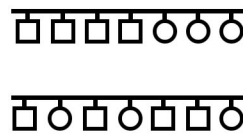
معمولترین این پیش ماده‌ها در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. پلیمرهای دوسرعامل دار معمولاً دو گروه تک عاملی در دو انتهای خود دارند. گاهی گروه‌های انتهایی می‌توانند دو عاملی باشند، مانند دوسرعامل دارهای v, a - بیس - (تری آلکوکسی سیلیل) که وقتی به کمک واکنش‌های سل - ژل (هیدرولیز و تراکم گروه‌های آلکوکسی سیلان) دارای پیوندهای عرضی می‌شوند شش عاملی‌اند. پیش ماده‌های ستاره‌ای سه و چهار عاملی با بازوهای بلند انعطاف پذیر دارای گروه‌های عاملی در نواحی انتهایی خود بوده و در زمره گروه اخیر قرار می‌گیرند. تنوع ماهیت شیمیایی پلهای پلیمری که به گروه‌های فعال در پلیمر متصل می‌شوند این امکان را فراهم می‌سازد که ساختارهای شبکه‌ای با محیط‌های شیمیایی متنوع را بتوان تهیه کرد (نظیر ساختارهای پلی اتر، پلی استر، پلی آمید و هیدروکربن سیر شده یا نشده یا آروماتیک) و بدین وسیله می‌توان خواص گرمایکیکی مانند دمای انتقال شیشه‌ای، استحکام یا پایداری محیطی را کنترل کرد.



دو سر عامل‌دارها



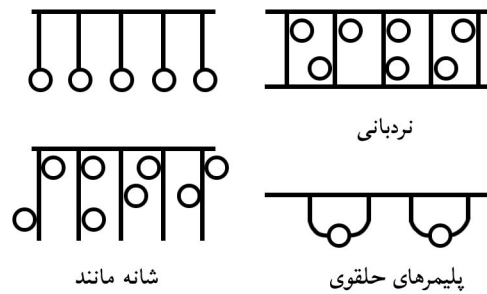
درشت مونومرها



دسته‌ای

آماری

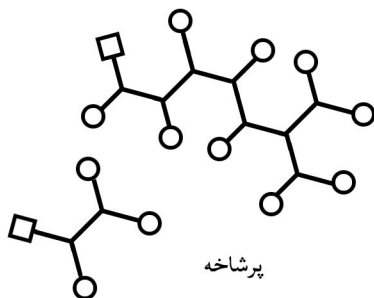
کوپلیمرها



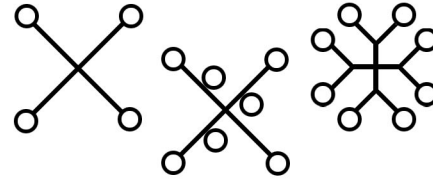
نردبانی

شانه مانند

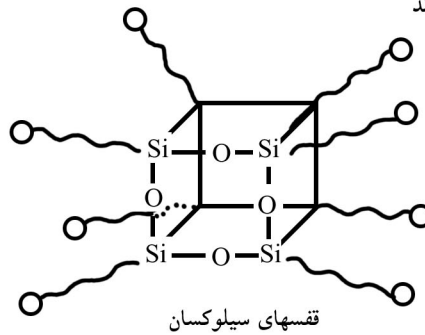
پلیمرهای حلقوی



پرشاخه



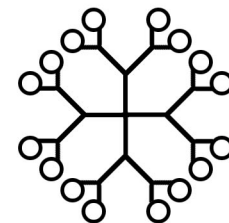
ستاره مانند



قفسهای سیلوکسان



ریزژل



درختواره

شکل ۱- پیش ماده‌های پلیمرهای شبکه‌ای.

$C=O$  و برای  $C=C$  آروماتیک  $1611\text{cm}^{-1}$  بدست آمده است.

#### برم دار کردن PSt-PEMA-TEMPO

به یک بالن سه دهانه ۲۵۰ mL، مقدار ۲g از N-برموسوکسینیمید (NBS) ۰/۱ g محلول PSt-PEMA-TEMPO در ۱۵۰ mL حلال  $CCl_4$  و ۲۰۰ mg بنزوئیل پروکسید افزوده شد. محلول به مدت ۲۴ ساعت در گاز نیتروژن بازروانی و همزده شد. محلول داغ پس از صاف شدن، سرد و حلال آن تبخیر گردید. سپس، مقدار کمی از  $CH_2Cl_2$  افزوده شد و محصولی با رنگ زرد روشن به کمک رسوب دادن در متانول جمع‌آوری گردید. برای اطمینان از انجام واکنش، آزمایش ذوب قلبیایی انجام شده و رسوب برمید نقره بخوبی حاصل شد.

#### ایجاد پیوندهای عرضی در PSt-PEMA-TEMPO با PEG

به یک بالن سه دهانه ۲۵۰ mL، ۲۵۰ mL NaH (۰/۰۴۸g)، PEG (۲g) و محلول TEMPO (۰/۱g) در حلال  $CCl_4$  (۱۵۰ mL) منتقل شد. محلول در گاز نیتروژن بازروانی و همزده شد. با پیشرفت واکنش بتدریج رسوبات NaBr ظاهر و به مرور بر مقدار آنها افزوده گردید. با انجام واکنش در زمانهای مختلف رسوباتی با خواص فیزیکی متفاوت حاصل شد. هر چه زمان واکنش افزایش پیدا می‌کرد به سختی محصولات نیز افزوده می‌شد. پس از ۱۶ ساعت کویلر دو دسته‌ای دارای پیوندهای عرضی رسوب کرد که این محصول خیلی سخت بود. نتایج FTIR عبارت است از: ناحیه  $3423\text{cm}^{-1}$  برای OH مربوط به PEG،  $2937\text{cm}^{-1}$  برای C-H آلیفاتیک،  $1634\text{cm}^{-1}$  برای  $C=C$  آروماتیک و  $1109\text{cm}^{-1}$  برای پیوندهای اتری.

#### تهیه درشت مونومر سه دسته‌ای PEMA-PEG-PEMA

مخلوطی از TEMPO-PEG-TEMPO (۰/۱ g) به عنوان درشت آغازگر تهیه شده با روش انتظامی [۱۴] و اتیل متاکریلات (۲/۵mL) در یک آمپول شیشه‌ای گاززدایی شده و سپس آمپول در خلاء مسدود شد. محتویات آمپول در حمام روغن با دمای  $130^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت همزده شد و سپس، در اثر نفت رسوب داده شد. محصول خام به مدت ۲۴ ساعت در خلاء خشک گردید. پس از آن محصول در مقدار کمی تولوئن حل و در ۲۰ mL دی‌اتیل اتر (برای خارج کردن هوموپلیمر پلی‌اتیل متاکریلات) رسوب داده شد. ساختار ترکیب بدست آمده به وسیله  $^1\text{H NMR}$  و FTIR معین گردید. نتایج FTIR در زیر آمده است: ناحیه  $2937\text{cm}^{-1}$ - $2876\text{cm}^{-1}$  برای C-H آلیفاتیک،  $1734\text{cm}^{-1}$  برای  $C=O$  و  $1148\text{cm}^{-1}$ - $1032\text{cm}^{-1}$  برای C-O مربوط به PEG و PEMA.

TEMPO-PEG-TEMPO و PSt-TEMPO به عنوان درشت آغازگر سنتز شده‌اند. در این کویلرها PSt پلی‌استیرن و PEG پلی‌اتیلن گلیکول است. سپس، در کویلر دو دسته‌ای شامل پلی‌استیرن به وسیله آنیون پلی‌اتیلن گلیکول و در کویلر سه دسته‌ای به کمک مرکز  $C_9H_9Br_3$  پیوندهای عرضی ایجاد شده است. همچنین، اثر درجه برم دار شدن و در نتیجه اثر شاخه دار شدن کویلرهای دو دسته‌ای روی خواص کویلرهای شبکه‌ای و در نهایت روی خواص انحلال پذیری کویلر بررسی شده است.

## تجربی

### مواد

پلی‌اتیلن گلیکول، اتیل متاکریلات، استیرن، سدیم هیدرید و مزتیلن از شرکت مرک تهیه شدند. تمام مونومرها پیش از استفاده به روش تقطیر در خلاء خالص سازی شدند. همچنین ۲، ۲، ۶، ۶- تترامیل پیریدینیل-۱-اکسی طبق روش ارائه شده در مرجع ۱۴ تهیه شد.

### دستگاهها

طیفهای FTIR به وسیله دستگاه طیف سنج مدل FTIR-۸۱۰۱M و طیفهای  $^1\text{H NMR}$  به کمک دستگاه بروکر (۴۰۰MHz) FT-NMR و با استفاده از حلال  $CDCl_3$  تهیه شده و وزن مولکولی پلیمرها با دستگاه GPC مدل Maxima ۸۲۰ اندازه‌گیری شده‌اند. دمای ستون  $50^\circ\text{C}$ ، زمان عبور ۵۰ دقیقه و فاز متحرک THF بود.

### روشها

#### تهیه کویلر دو دسته‌ای PSt-PEMA-TEMPO

مخلوطی از پلی‌استیرن با انتهای نیتروکسید (۰/۱۳۵g) و اتیل متاکریلات (۲/۵mL) در یک آمپول شیشه‌ای قرار داده و پس از گاززدایی در خلاء بسته شد. آمپول به مدت ۲/۵ ساعت در دمای  $125^\circ\text{C}$  و در حمام روغن همزده شد. سپس، محتویات آمپول در متانول رسوب داده شد (برای خارج کردن مونومر باقی مانده و هوموپلیمر پلی‌اتیل متاکریلات که در اثر گرما ایجاد شده است). محصول پس از حل شدن در کلروفرم و رسوبگیری مجدد در داخل اتر نفت برای چند بار خالص سازی گردید.

طیفهای  $^1\text{H NMR}$  و FTIR ساختار کویلر حاصل را تأیید می‌کنند. در طیف FTIR، ناحیه  $3069\text{cm}^{-1}$ - $3089\text{cm}^{-1}$  برای C-H آروماتیک،  $2930\text{cm}^{-1}$ - $2860\text{cm}^{-1}$  برای C-H آلیفاتیک،  $1734\text{cm}^{-1}$  برای

و ۰/۵g سدیم هیدرید در یک بالن مجهز به ستون بازروانی، آمپول برم، لوله آرگون و همزن مغناطیسی قرار داده شد. این مخلوط در حال هم خوردن به مدت ۱۰ ساعت در حلال بازروانی شد. سپس، محلولی از  $C_9H_9Br_3$  (۰/۴۰g) در ۵ mL تولوئن به کمک آمپول برم در مدت ۱۵ دقیقه به مخلوط واکنش افزوده شد. این مخلوط در حالی که همزده می شد به مدت ۱۲ ساعت بازروانی گردید. در مرحله بعد، مخلوط واکنش صاف و حلال آن تبخیر شد. محصول در مقدار کمی کلروفرم حل و پس از آن در ۲۰ mL متانول رسوب داده شد. ساختار این ماده با طیف نمایی FTIR شناسایی گردید.

## نتایج و بحث

پلیمرهای تجمعی آبریز و ویژگیهای رئولوژیکی و انحلال پذیری زیاد در محیطهای آبی نشان می دهند. این خواص از تجمعات درون و بین مولکولی در میان گروههای آبریز در نواحی ریز آبریز در محلول همسانگرد آبی ناشی می شوند. خود تجمع کوپلیمرهای دسته ای یا پلیمرهای اصلاح شده آبریز در زمینه زیست فناوری و داروسازی بطور وسیع بررسی شده است.

این سیستمها نیز به روش پلیمر شدن زنده رادیکالی با واسطه نیتروکسید (TEMPO) تهیه شده اند [۱۵]. بررسیهای ترمودینامیکی نشان می دهد که چنین ترکیبات خود تجمعی با شکل شناسی مرکز - لایه، با اجزای آبریز در مرکز و اجزای آبدوست در لایه محافظت کننده اند. افزون بر این، اثر متقابل آبریزی در سیستمهای آبی و همچنین اثر متقابل یونی درون و بین مولکولی یا پیوند هیدروژنی از عوامل اصلی خود تجمع کوپلیمرهای یاد شده است. پلیمرهای دارای زنجیر اصلی آبریز و زنجیرهای الیگومری PEG که بطور تصادفی در طول زنجیر پراکنده اند از سیستمهایی هستند که اخیراً مورد بررسی قرار گرفته اند. نمونه ای دیگر از پلیمرهای شانه ای شکل که در آنها زنجیرهای الیگومری PEG بین دو زنجیر آبریز قرار گرفته اند نیز بررسی شده است. در این کار درباره تهیه مجموعه جدیدی از پلیمرهای شانه ای و شبکه ای PEMA، PEG و PSt تحقیق شده است.

PSt-PEMA با استفاده از PSt-TEMPO به عنوان آغازگر (واکنش ۱) تهیه شده است. این کوپلیمر دو دسته ای شامل یک قسمت آبریز (PSt) و یک قسمت آبدوست (PEMA) است. در واقع پلیمر شدن EMA با استفاده از PSt-TEMPO بطور کنترل شده تا زمانی ادامه داده شد که طول زنجیری از PEMA در مقایسه با PSt بدست آمد، به نحوی که کوپلیمر دودسته ای PSt-PEMA هم در حلال PSt و هم در

## تهیه کوپلیمر سه دسته ای PSt-PEG-PSt

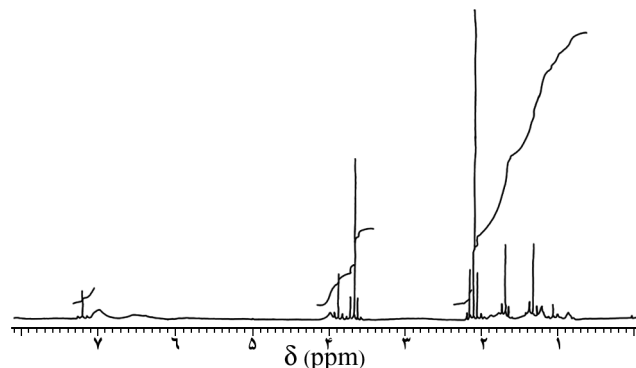
مقدار ۰/۱۹g از TEMPO-PEG-TEMPO به عنوان درشت آغازگر و ۱ mL استیرن در ۲ mL تولوئن حل شد. سپس، این محلول در یک آمپول شیشه ای قرار داده شد و پس از گاززدایی، آمپول تحت خلاء بسته شد. محتویات آمپول در حمام روغن با دمای  $130^{\circ}C$  به مدت ۲۴ ساعت همزده و سپس محتویات آمپول در متانول رسوب داده شد. محصول خام پس از خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت تحت خلاء، در مقدار کمی کلروفرم حل شد و در ۲۰ mL دی اتیل اتر (برای خارج کردن هوموپلیمر پلی استیرن) رسوب داده شد. ساختار محصول بدست آمده به وسیله  $^1H$  NMR و FTIR معین گردید. نتایج FTIR به قرار زیر است: ناحیه  $3089-3069\text{ cm}^{-1}$  برای C-H آروماتیک،  $2930-2860\text{ cm}^{-1}$  برای C-H آلیفاتیک،  $1734\text{ cm}^{-1}$  برای C=O،  $1611\text{ cm}^{-1}$  برای C=C آروماتیک و  $1032\text{ cm}^{-1}$  برای C-O مربوط به PEG.

## تهیه HO-PSt-PEG-PSt-OH

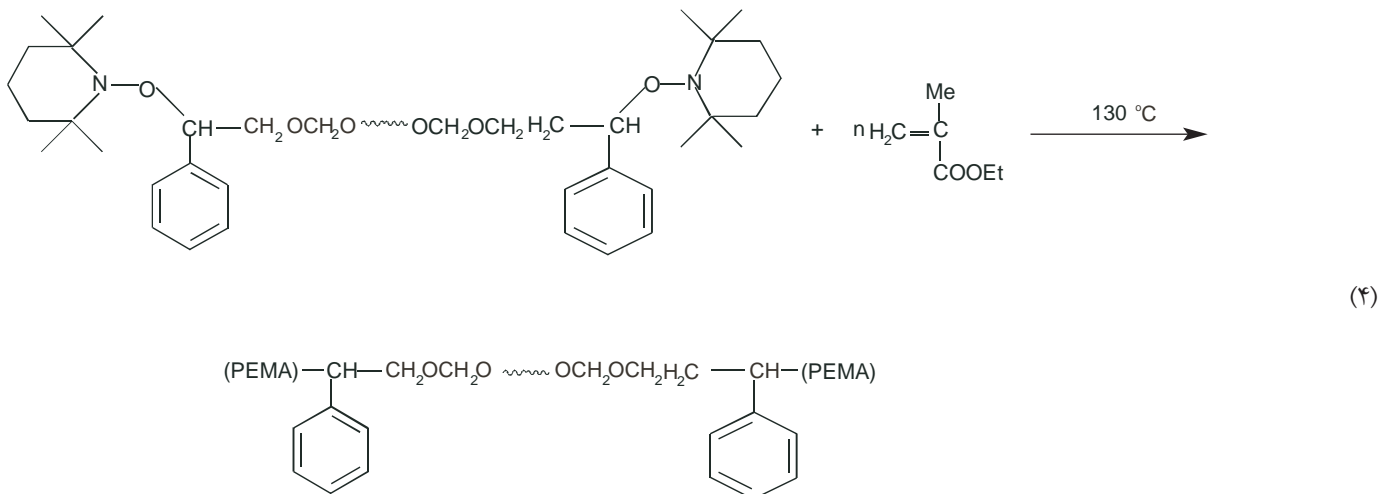
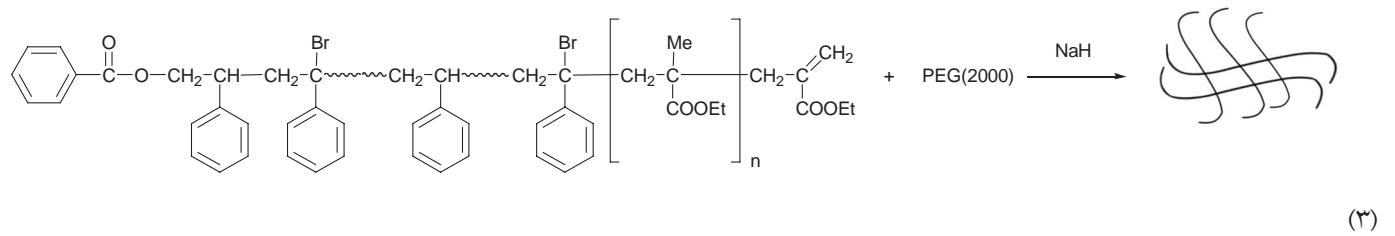
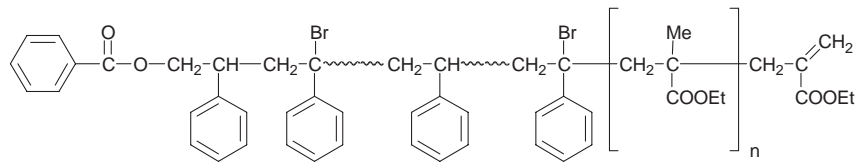
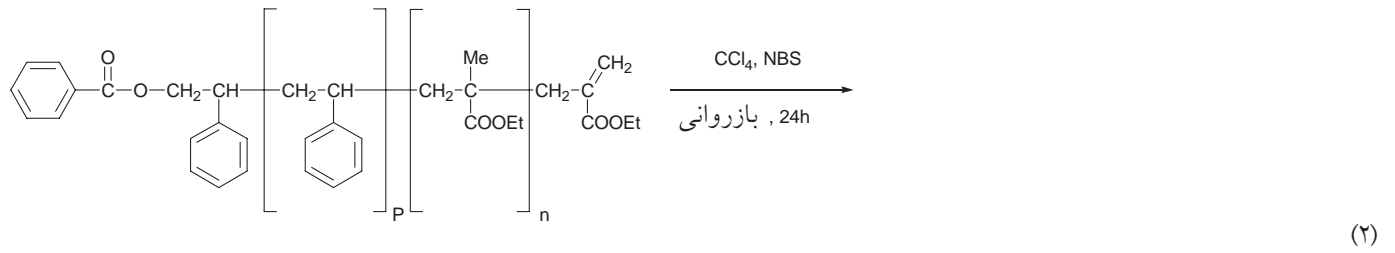
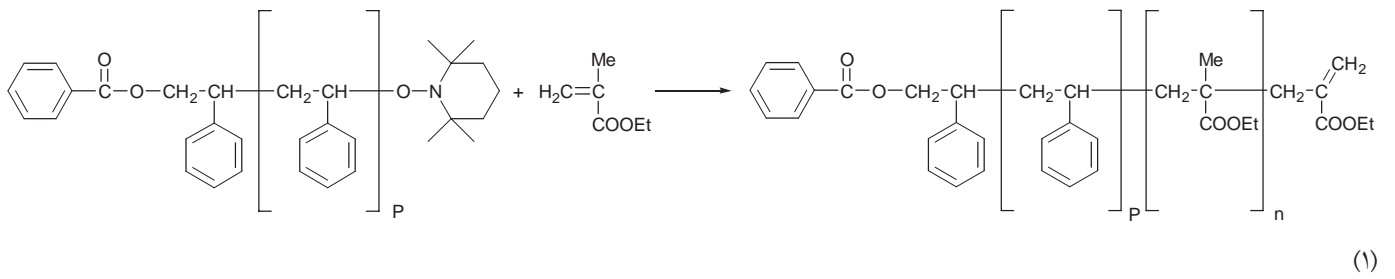
به یک بالن سه دهانه ۱g از محلول TEMPO-PSt-PEG-PSt-TEMPO و ۱g الیتیم آلومینیم هیدرید (LAH) در ۲۵ mL THF خشک افزوده شد. محلول در دمای  $60^{\circ}C$  در جو نیتروژن همزده شد. پس از آن، مخلوط واکنش سرد و آلومینیم هیدروکسید با افزایش آب، ۱۵٪ سود (۱ mL/g LAH) و سپس دوباره آب (۳ mL/g LAH) با دقت خارج شد. مخلوط صاف و حلال تبخیر گردید و باقی مانده پس از حل شدن در THF با متانول رسوب داده شد. در مرحله بعد، ابتدا محصول در مقدار کمی کلروفرم حل و سپس در دی اتیل اتر رسوب داده شد و در خلاء خشک گردید. ساختار محصول به کمک FTIR معین شد.

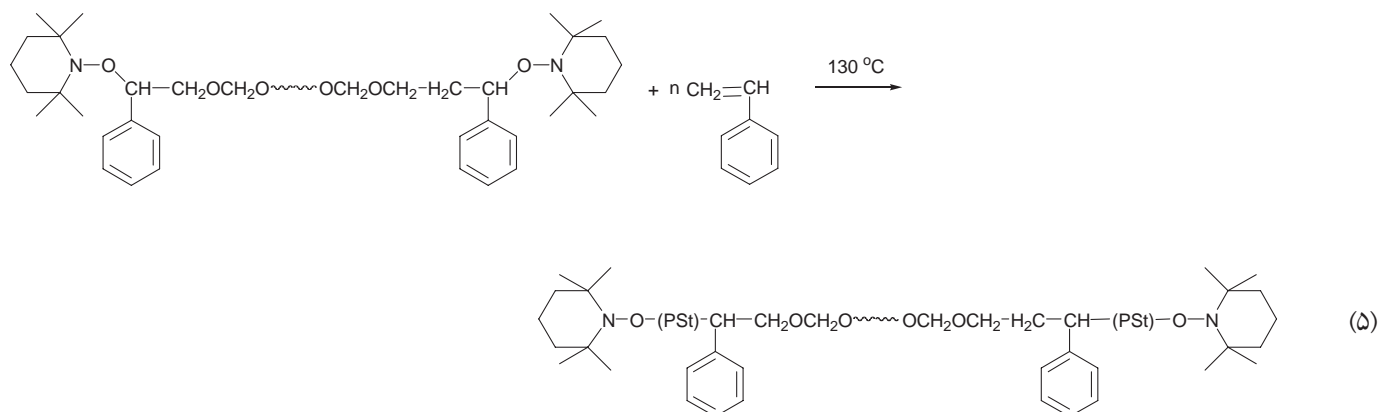
## تهیه PSt-PEG-PSt دارای پیوندهای عرضی

۰/۵g از محلول HO-PSt-PEG-PSt-OH در مقداری تولوئن خشک



شکل ۲- طیف  $^1H$  NMR کوپلیمر دودسته ای PSt-PEMA در حلال  $CDCl_3$ .

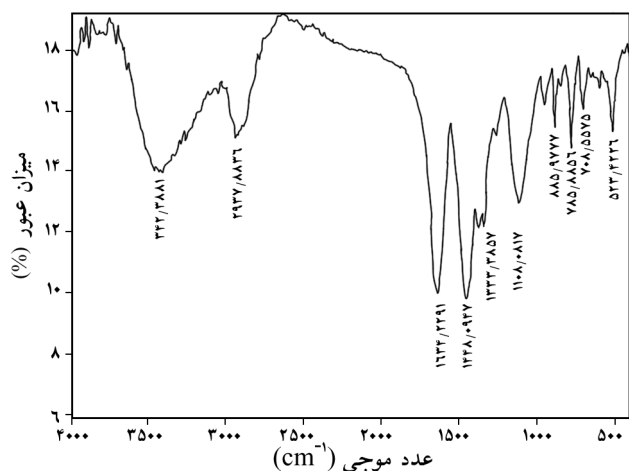




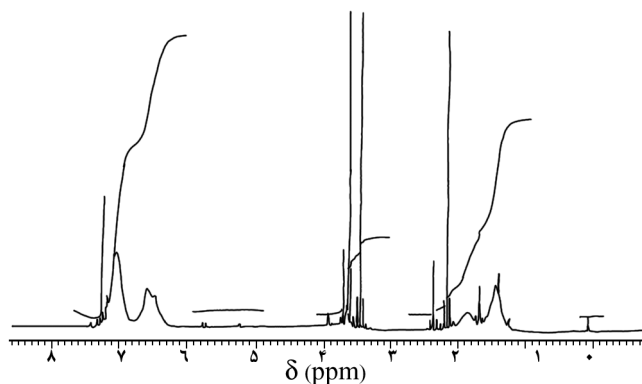
حلال PEMA حل می‌شد. کوپلیمر دودسته‌ای در متانول رسوب داده شد تا هوموپلیمر PEMA که در اثر گرما حاصل شده است از کوپلیمر خارج شود. سپس، محصول در تولوئن حل و در اتر نفت رسوب داده شد تا قسمتی از هوموپلیمر PSt که وارد واکنش نشده است یا واکنش آن ناقص بوده است، خارج شود. شکل ۲ طیف  $^1\text{H NMR}$  کوپلیمر دودسته‌ای PSt-PEMA را نشان می‌دهد. در این طیف پیکهای مربوط به بخش آروماتیکی PSt در ۶/۴-۷/۲ ppm و پیکهای مربوط به پروتونهای  $\text{OCH}_2$  مربوط به PEMA در ۳/۷-۴/۲ ppm مشاهده می‌شود. کوپلیمر دودسته‌ای PSt-PEMA با استفاده از NBS در حلال  $\text{CCl}_4$  برم دار شد (واکنش ۲). می‌توان واکنش برم دار شدن کوپلیمر دودسته‌ای را با استفاده از نسبت NBS/کوپلیمر دودسته‌ای و زمان واکنش کنترل کرد. کنترل واکنش برم دار شدن از این جهت حائز اهمیت است که با افزایش یا کاهش مقدار برم می‌توان محلهای لازم یا واکنش دهنده برای تهیه کوپلیمرهای دارای پیوندهای عرضی و شانه‌ای شکل را افزایش یا کاهش داد. ایجاد پیوند عرضی در کوپلیمرهای دو دسته‌ای که در زمانهای مختلف و با نسبتهای مختلف NBS/کوپلیمر دودسته‌ای تهیه شده بود انجام شد. برای نمونه‌های با درجه بالایی از برم دار شدن، محصول بدست آمده خیلی سخت بود و در آب متورم می‌شد و در متانول و تولوئن حل نمی‌شد.

برای نمونه‌های با درجه پایینی از برم دار شدن، محصول نرم بوده و حل شدن آن در حلالهایی مانند آب و THF منجر به ایجاد محلولهای کدری شده که شامل تجمعاتی از این کوپلیمر بود. همچنین، افزایش زمان واکنش ایجاد پیوند عرضی موجب افزایش سختی و کاهش انحلال پذیری محصولات شد.

برای اطمینان از برم دار شدن آزمایش کیفی ذوب قلیایی برای نمونه‌های برم دار بکار گرفته شد. در این آزمایش، تشکیل رسوب  $\text{AgBr}$  نشان دهنده وجود برم در کوپلیمر دودسته‌ای بود. در کوپلیمرهای دودسته‌ای برم دار شده PSt-PEMA با استفاده از

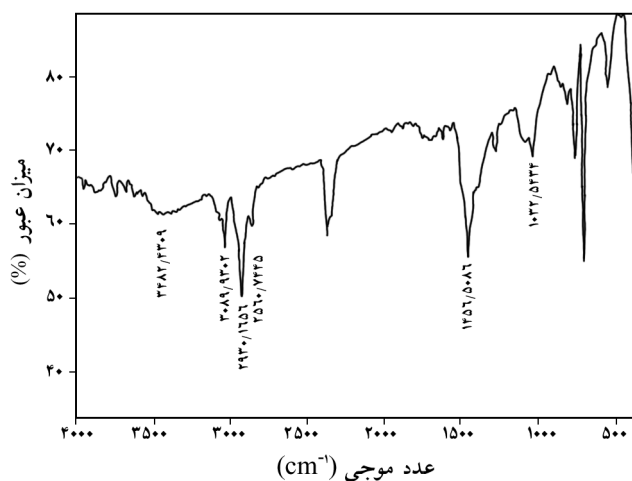


شکل ۳- طیف FTIR کوپلیمر دودسته‌ای PSt-PEMA دارای اتصالات عرضی PEG (۲۰۰۰).

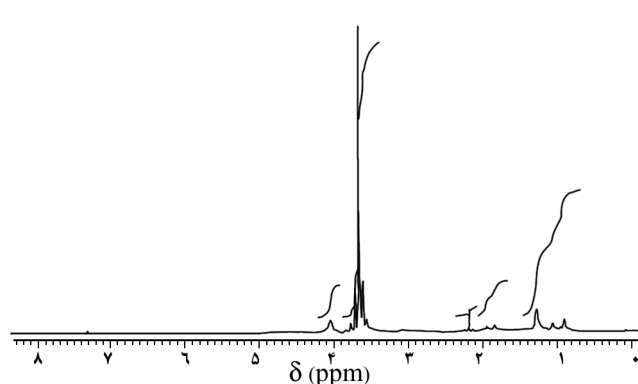


شکل ۵- طیف  $^1\text{H}$  NMR کوپلیمر سه دسته‌ای PSt-PEG-PSt در حلال  $\text{CDCl}_3$ .

استفاده شده‌اند. خواص این ترکیبات دوسرعامل دار براساس PEG می‌تواند به وسیله پلیمر شدن زنده (با استفاده از مونومرهای آگریز) اصلاح شود. کوپلیمرهای زنده آبدوست دوسرعامل دار هم دارای خواص پلیمرهای دوسرعامل دار معمولی و هم دارای خواص کوپلیمرهای آبدوست زنده‌اند. در این کار کوپلیمر دوسرعامل دار سه دسته‌ای با کاهش گروه‌های انتهایی TEMPO کوپلیمر سه دسته‌ای TEMPO-PSt-PEG-PSt-TEMPO بدست آمد (واکنش ۶). شکل ۶ طیف FTIR کوپلیمر دوسرعامل دار سه دسته‌ای HO-PSt-PEG-PSt-OH مربوط را نشان می‌دهد. ناحیه جذبی گروه‌های OH انتهایی، C-H آروماتیک و C-O اتری به ترتیب در  $3482$ ،  $3069$ - $3030$  و  $1032$   $\text{cm}^{-1}$  ملاحظه می‌شود. کوپلیمر سه دسته‌ای دوسرعامل دار با استفاده از  $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_3$  به عنوان یک عامل ایجاد پیوندهای عرضی دارای پیوند عرضی گردید (واکنش ۷). این کوپلیمر سه دسته‌ای دارای پیوندهای



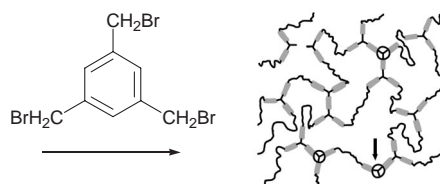
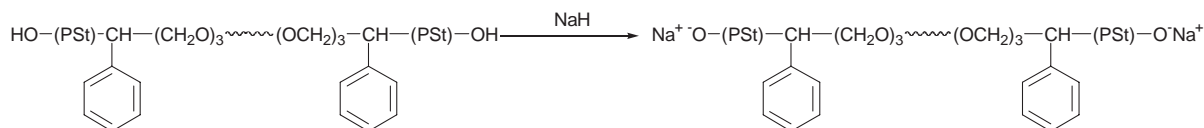
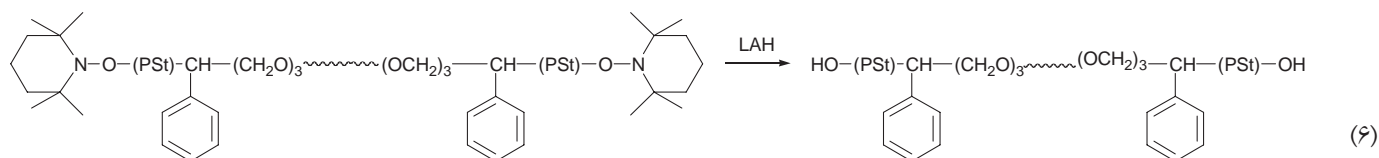
شکل ۶- طیف زیر قرمز تبدیل فوریه کوپلیمر دو سرعامل دار سه دسته‌ای HO-PSt-PEG-PSt-OH



شکل ۴- طیف  $^1\text{H}$  NMR کوپلیمر سه دسته‌ای PEMA-PEG-PEMA در حلال  $\text{CDCl}_3$ .

آغازگر PEG که قبلاً تهیه شده بود پلیمر شد و ساختار درشت مونومر مورد نظر با استفاده از روشهای طیف نمایی معین گردید. شکل ۴ طیف  $^1\text{H}$  NMR کوپلیمر سه دسته‌ای PEMA-PEG-PEMA را نشان می‌دهد. جابه جایهای شیمیایی در  $3.2$ - $3.9$  ppm و  $6.2$  ppm پروتونهای آلیفاتیک و نیز بطور ضعیف در  $6.2$  ppm پروتونهای وینیلی و جابه جایهای شیمیایی در  $3.6$ - $3.9$  ppm پروتونهای PEG را نشان می‌دهند. همچنین، کوپلیمر سه دسته‌ای TEMPO-PSt-PEG-PSt-TEMPO با استفاده از درشت آغازگر PEG برای پلیمر شدن مونومر استیرین تهیه شد (واکنش ۵). در این کوپلیمر سه دسته‌ای دسته‌های PSt آگریزاند، در حالی که دسته PEG آبدوست است. چون این نوع پلیمر شدن دارای ماهیت و خواص پلیمر شدن زنده است، بنابراین می‌توان نحوه پلیمر شدن و در نتیجه طول دسته‌های PSt را بطور کامل کنترل کرد. با افزایش زمان پلیمر شدن طول دسته‌های PSt افزایش می‌یابد و در نتیجه کوپلیمر سه دسته‌ای بیشتر خاصیت آگریزی پیدا می‌کند. با کاهش زمان پلیمر شدن طول دسته‌های PSt نیز کوتاه می‌شود و بنابراین کوپلیمر سه دسته‌ای خاصیت آبدوستی بیشتری خواهد داشت. با دستیابی به زمان درست می‌توان به طولی از دسته‌های PSt دست یافت که در آن خاصیت آبدوستی و آگریزی در کوپلیمر سه دسته‌ای تقریباً یکسان باشد. در طیف  $^1\text{H}$  NMR این کوپلیمر جابه جایهای شیمیایی پروتونهای آروماتیک و آلیفاتیک در دسته‌های PSt در  $6.2$ - $7.4$  ppm و  $3.9$ - $6.3$  ppm و همچنین جابه جای شیمیایی پروتونهای PEG در  $3.6$ - $3.9$  ppm ملاحظه می‌شود (شکل ۵). ترکیبات دوسرعامل دار ترکیبات بسیار جالبی هستند که در بسیاری از زمینه‌ها می‌توانند به عنوان واسطه عمل کنند. در میان این ترکیبات، نوع دوسرعامل دار براساس PEG کاربردهای بسیاری داشته و خواص منحصر بفردی نظیر انحلال پذیری در بسیاری از حلالها را داراست. این ترکیبات برای سنتز پتیدها، اصلاح آنزیمها، برای توسعه مشتقات دارویی و بسیاری از کاربردهای دیگر





عرضی در آن بوجود می‌آید. این محلها را می‌توان به کمک یک عامل ایجاد پیوند عرضی مثل PEG دارای پیوندهای عرضی کرد. این ترکیب در حالی که بخوبی دارای پیوندهای عرضی شده است، در حالت عادی سخت است، ولی در بعضی از حلالها متورم می‌شود. کوپلیمر دوسر عامل دار سه دسته‌ای HO-PSt-PEG-PSt-OH به وسیله پلیمر شدن رادیکالی زنده تهیه شده و برای موارد زیادی از جمله تهیه کوپلیمرهای دارای پیوندهای عرضی بکار برده می‌شود. در نهایت، چون روش تهیه کوپلیمرهای دارای پیوندهای عرضی تقریباً قابل کنترل است و مواد با ساختار از پیش معین شده حاصل می‌شوند می‌توان از این روش برای تهیه کوپلیمرها و از جمله هیدروژلهای با خواص کاملاً کنترل شده استفاده کرد.

عرضی در حلال THF متورم شد. کوپلیمر دارای پیوندهای عرضی کمتر در THF ایجاد محلولی کدر را کرد که به نظر می‌رسد شامل تجمعاتی از کوپلیمر مربوط باشد.

## نتیجه‌گیری

با ایجاد پیوندهای عرضی در پلیمرها و کوپلیمرهایی که به روش پلیمر شدن زنده رادیکالی تهیه شده‌اند می‌توان پلیمرهای شبکه‌ای اصلاح شده تهیه کرد. کوپلیمر دودسته‌ای PEMA-PSt-TEMPO را می‌توان با NBS برم دار کرد که در نتیجه محلهایی برای ایجاد پیوندهای

## مراجع

1. Tezuka Y., Imai H. and Shiomi T., Synthesis and Ion-Coupling Reactions of Telechelic Polystyrene having Cyclic Onium Salt Groups, *Macromol. Chem. Phys.*; **198**, 2, 627-641, 1997.
2. Weissmuller M. and Burchard W., Molar Mass Distributions of End-Linked Polystyrene Star Macromolecules, *Polym. Int.*; **44**, 3, 380-390, 1997.
3. Hoffmann H., K stner U., D nges R. and Ehrler R., Gels from Modified Hydroxyethyl Cellulose and Ionic Surfactants, *Polym. Gels Networks*; **4**, 5-6, 509-526, 1996.
4. Kannurpatti A., Anderson K., Anseth J.W., and Bowman C.N., Use of Living Radical Polymerization to Study the Structural Evolution and Properties of highly Cosslinked Polymer Networks, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*; **35**, 14, 2297-2307, 1997.
5. Bowen R.L., Crystalline Dimethacrylate Monomers, *J. Dent. Res.*; **49**, 810, 1970.
6. Ruyter I. E., Nilner K. and Moeller B., Color Stability of Dental Composite Resin Materials for Crown and Bridge Veneers, *Dent. Mater.*; **3**, 5, 246-251, 1988.
7. Kloosterboer J. G. and Lijten G.F.C.M., Chain Crosslinking Photopolymerization of Tetraethylene Glycol Diacrylate: Thermal and Mechanical Analysis, *ACS Symp. Ser.*, 367, 1988 and Cross-Linked Polymers, 409-426; Kloosterboer J. G. and Lijten G.F.C.M., The Influence of Vitrification on the Formation of Densely Crosslinked Networks Using Photopolymerization, *Biol. Synth. Polym. Networks*; 345-355, 1988.
8. Kloosterboer J.G., Networks Formation by Chain Crosslinking

- Photopolymerization and its Applications Electronics , *Adv. Polym. Sci.*; **84** , 161, 1988.
9. Viersen F.J., Tan Y.Y., Van B.F. and Zwieters R.J.M., 4-( $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzyl)phenyl Methacrylate, 1. Synthesis and Crystal Structure , *Macromol. Chem.*; **186**, 10, 1987-1993, 1985.
  10. Fouassaier J.P. and Rabek J. F.; *Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Volume IV : Practical Aspects and Applications*; Elsevier, New York, 1993.
  11. Dusek K., The Role of Precursor Architecture in Polymer Network Structure , *Trends Polym. Sci.*; **5**, 268-274, 1997.
  12. Dusek K. and Duskova-Smrckova M., Network Structure Formation During Crosslinking of Organic Coating Systems , *Prog. Polym. Sci.*; **25**, 1215-1260, 2000.
  13. Maiti S., Jayachandran K.N. and Chatterji P.R., Probing the Association Behavior of Poly(ethylenglycol) Based Amphiphilic Comb-Like Polymer , *Polymer*; **42**, 7801-7808, 2001.
  14. Adeli M. and Entezami A.A., Preparation of Diblock and Triblock Copolymers of Styrene, 2,5-Norbornadiene, Ethylmethacrylate and PEG by Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization , *Iran. Polym. J.*; **6**, 393-402, 2001.
  15. Abrol S., Cauldfield M.J., Qiao G.G. and Solomon D.H., Studies on Microgels, 5: Synthesis of Microgels Via Living Free Radical Polymerization , *Polymer*; **42**, 5987-5991, 2001.