

Dendritic Polymers: Physical Properties and Their Application in Polymer Blends

Samane Jafarifard¹, Saeed Bastani^{1,2*}, Atasheh Soleimani Gorgani¹, and Morteza Ganjaee Sari³

1. Department of Printing Science and Technology,

2. Center of Excellence for Color Science and Technology,

3. Department of Nanotechnology,

Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 30 October 2014, Accepted: 25 January 2015

Abstract

Dendritic polymers are a new class of highly branched macromolecules that have received wide attention recently due to their distinct properties. The uniqueness of these 3-dimensional polymers is related to the ability to control their size, shape, molecular weight, topology, and surface chemistry to an extent unprecedented in polymer science. Globular shape, disentangled structure and plenty of terminal groups on the surface of molecules are the important properties of these polymer structures. These properties show some major differences between these structures and similar linear polymers. Among exceptional features of dendritic polymers, the substitution capability of terminal groups makes them suitable for their role in improving polymer blends. Dendritic polymers are divided into three groups including dendrimers, dendrigrafts and hyperbranched polymers which the hyperbranched type has the greatest potential for application in such industries as paint, coating and printing inks. In this paper, the properties of dendritic polymers and their structural significance in relation to rheological and curing properties of polymer blends are discussed.

Keywords

dendritic polymer,
hyperbranched polymer,
dendrimer,
polymer network,
viscosity

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bastani@icrc.ac.ir

پلیمرهای درخت‌وار: خواص فیزیکی و کاربرد آن‌ها در آمیخته‌های پلیمری

بسیار ش
فصلنامه علمی- ترویجی
سال پنجم، شماره ۳
صفحه ۶۱-۷۳، ۱۳۹۴
ISSN: 2252-0449

سمانه جعفری فرد^۱، سعید باستانی^{۱،۲*}، آتسه سلیمانی گرگانی^۱، مرتضی گنجایی ساری^۳

تهران، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، صندوق پستی ۶۵۴-۱۶۷۶۵؛

۱- گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، ۲- قطب علمی علوم و فناوری رنگ و

۳- گروه پژوهشی نانوفناوری

دریافت: ۱۳۹۳/۸/۸، پذیرش: ۱۳۹۳/۱۱/۵

طی دهه‌های اخیر پژوهشگران به علت خواص منحصر به فرد پلیمرهای درخت‌وار، بسیار به آن‌ها توجه کرده‌اند. شکل فضایی کروی، نبود گره‌خوردگی میان زنجیرها و گروه‌های عاملی انتهایی فراوان روی سطح مولکول، از مهم‌ترین خواص این ساختارهای پلیمری است. این ویژگی‌ها باعث ایجاد تفاوت‌های زیادی میان خواص فیزیکی پلیمرهای درخت‌وار با پلیمرهای خطی مشابه می‌شود. از میان این خواص منحصر به فرد، قابلیت جایگزینی گروه‌های انتهایی و تغییر خواص سطح مولکولی، آن‌ها را به گزینه مناسبی برای بهبود خواص آمیخته‌های پلیمری مبدل کرده است. پلیمرهای درخت‌وار به سه گروه بزرگ تقسیم می‌شوند: درخت‌پارها، درخت‌پیوندها و پرشاخه‌ها. در میان این سه گروه پلیمرهای پرشاخه بیشترین کاربرد را در صنایعی چون رنگ و پوشش و جوهرهای چاپ دارند. در این مقاله، افزون بر بررسی خواص پلیمرهای درخت‌وار، کاربرد آن‌ها در بهبود خواص رئولوژیکی و پخت آمیخته‌های پلیمری نیز ارائه شده است.

چکیده



سمانه جعفری فرد



سعید باستانی



آتسه سلیمانی گرگانی



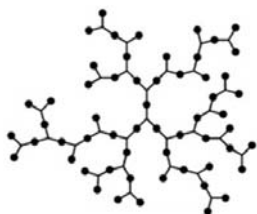
مرتضی گنجایی ساری

واژگان کلیدی

پلیمرهای درخت‌وار،
پلیمرهای پرشاخه،
درخت‌پار،
شبکه پلیمر،
گرانروی



(الف)



(ب)



(ج)

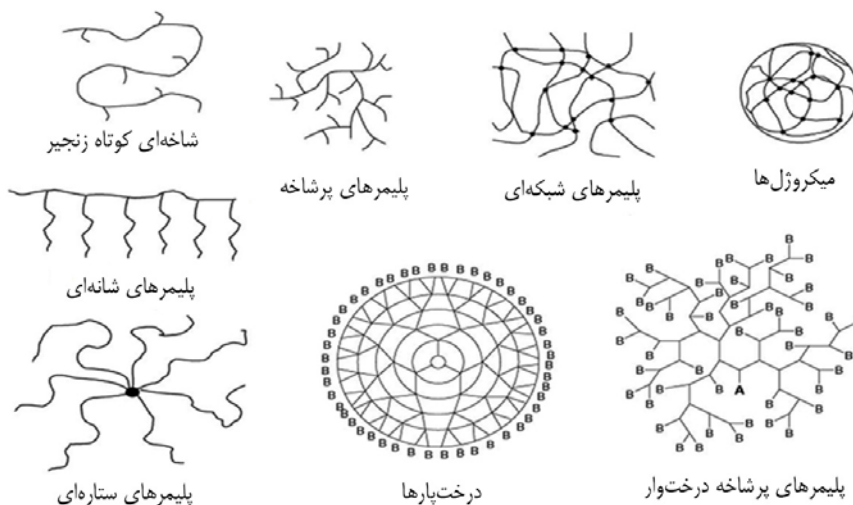
شکل ۲- انواع پلیمرهای درختوار: (الف) درخت پیوند، (ب) پرشاخه اتفاقی و (ج) درخت پار [۳].

ب- درخت پیوندها (dendrigrafts) و

ج- درخت پارها (dendrimers) [۱، ۲].

پلیمرهای پرشاخه

این مفهوم برای اولین بار توسط آقای فلوری پایه‌گذاری شد.



شکل ۱- انواع ساختارهای شاخه‌دار [۲].

مقدمه

در حدود ۵۰ سال پس از بیان فرضیه درشت‌مولکول توسط اشتودینگر، پلیمرها به دو ساختار کلی تقسیم شدند:

۱- ساختارهای خطی و گرمانرم و

۲- ساختارهای شبکه‌ای و گرما سخت [۱].

در حال حاضر ۴ دسته کلی از ساختارهای پلیمری معرفی شده‌اند:

- ساختارهای خطی و مارپیچ تصادفی (random coil) گرمانرم مانند Plexiglass یا نایلون،

- ساختارهای شبکه‌ای گرماسخت مانند لاستیک‌ها و اپوکسی‌ها،

- پلیمرهای شاخه‌ای بر پایه زنجیرهای بلند پلی‌اولفین‌ها مانند

ساختارهای پلی‌اتیلن کم‌چگال و

- پلیمرهای درخت‌وار (dendritic polymers).

افزون بر پلیمرهای درخت‌وار، انواع دیگری از ساختارهای

شاخه‌دار مانند پلیمرهای شانه‌ای و ستاره‌ای نیز وجود دارند. تفاوت

ساختار مولکولی پلیمرهای درخت‌وار با سایر ساختارهای شاخه‌دار

در شکل ۱ نشان داده شده است. به علت خواص منحصر به فرد

پلیمرهای درخت‌وار و با وجود جدید بودن، آن‌ها اهمیت ویژه‌ای

یافته‌اند.

انواع پلیمرهای درخت‌وار

پلیمرهای درخت‌وار براساس مقدار کنترل‌پذیری ساختاری به سه

گروه کلی تقسیم می‌شوند (شکل ۲):

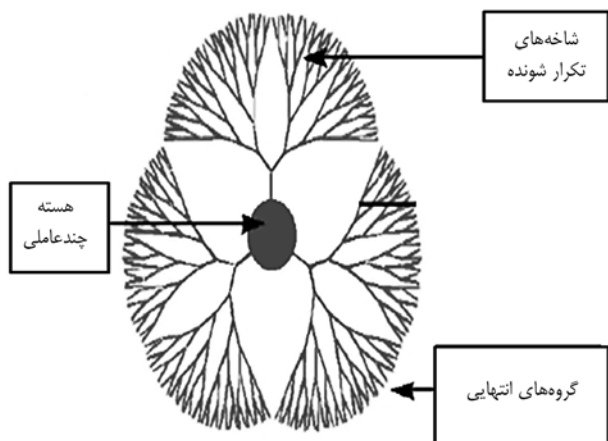
الف- پلیمرهای پرشاخه (hyperbranched polymers)،

درخت پارها

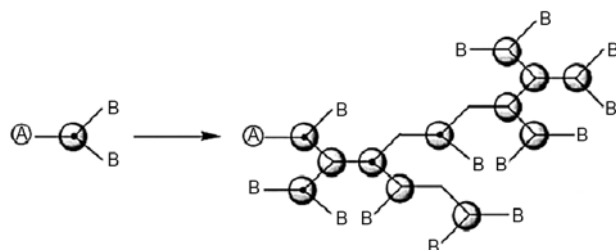
این دسته از پلیمرهای درختوار بیش از سایر زیرگروهها مطالعه شده‌اند. در دهه گذشته بیش از ۲۰۰۰ مرجع برای این دسته ویژه از پلیمرها با ساختار کنترل شده ایجاد شده است ($M_w/M_n = 1/01-1/001$).

عنوان درخت پار نزدیک به بیست و پنج سال پیش توسط آقای Tomalia و همکاران برای درخت‌پارهای پلی‌آمیدوآمین (PAMAM) ابداع شد. این واژه از ریشه یونانی dendri به معنای شاخه یا شبه‌درخت و meros به معنای قسمت تشکیل شده است. درخت‌پارهای پلی‌آمیدوآمین اولین خانواده از این پلیمرها بودند که تجاری شده و بی‌شک تا این زمان بیش از بقیه مطالعه و شناسایی شده‌اند [۱].

درخت‌پارها برای اولین بار در سال‌های ۱۹۷۰ توسط Vogtle و همکاران [۶] معرفی شدند. ساختار درخت‌پار از سه جزء اصلی تشکیل شده است. هسته مرکزی چندعاملی در مرکز ساختار قرار می‌گیرد و لایه‌های بعدی به طور شعاعی در اطراف آن ایجاد می‌شوند. قسمت دوم لایه‌هایی هستند که در اطراف هسته قرار می‌گیرند و به آنها نسل درخت‌پار گفته می‌شود (شکل ۵). آخرین بخش گروه‌های انتهایی هستند که در لایه خارجی پلیمر و انتهای واحدهای تکرارشونده در هر شاخه قرار می‌گیرند [۱]. این اجزا در هر گروه از پلیمرهای درخت‌وار وجود دارد. در پیونددرختی‌ها هسته به شکل یک پلیمر خطی با چند مرکز فعال است و زنجیرهای پلیمری واحدهای تکرارشونده در هر نسل را تشکیل می‌دهند. در پلیمرهای پرشاخه هسته مشابه درخت‌پارها، ساختار چندعاملی است. در پلیمرهای پرشاخه، به علت نوع سنتز، معمولاً نسل‌ها به‌طور کامل شکل نگرفته و نقص‌های زیادی در هر نسل وجود دارد. به همین دلیل در این گروه از پلیمرها به جای نسل، عبارت



شکل ۵- اجزای تشکیل دهنده درخت‌پار [۱].



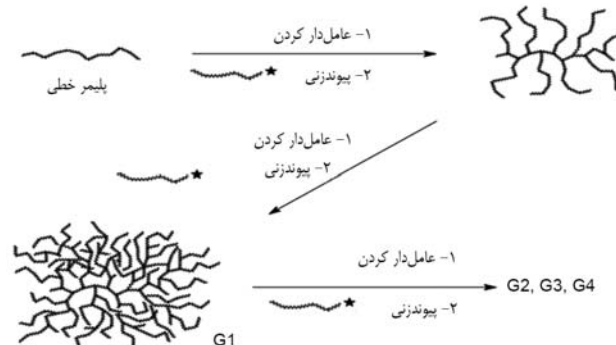
شکل ۳- نمایی از یک پلیمر پرشاخه [۴].

پلیمرهای پرشاخه معمولاً با پلیمر شدن مونومرهای AB_x تهیه می‌شوند. اگر $x=2$ یا بیشتر باشد، پلیمر شدن تا زمانی که A تنها با B واکنش می‌دهد، ادامه می‌یابد و پلیمرهای پرشاخه مطابق شکل ۳ تولید می‌شوند.

پلیمرهای پرشاخه معمولاً با روش پلیمرشدن تک‌مرحله‌ای مونومرها یا درشت‌مونومرهای AB_x ، شامل واکنش‌های تراکمی، حلقه‌گشایی یا افزایشی تولید می‌شوند. به همین دلیل، معمولاً توزیع وزن مولکولی پهنی دارند ($M_w/M_n = 2-10$) [۱، ۵].

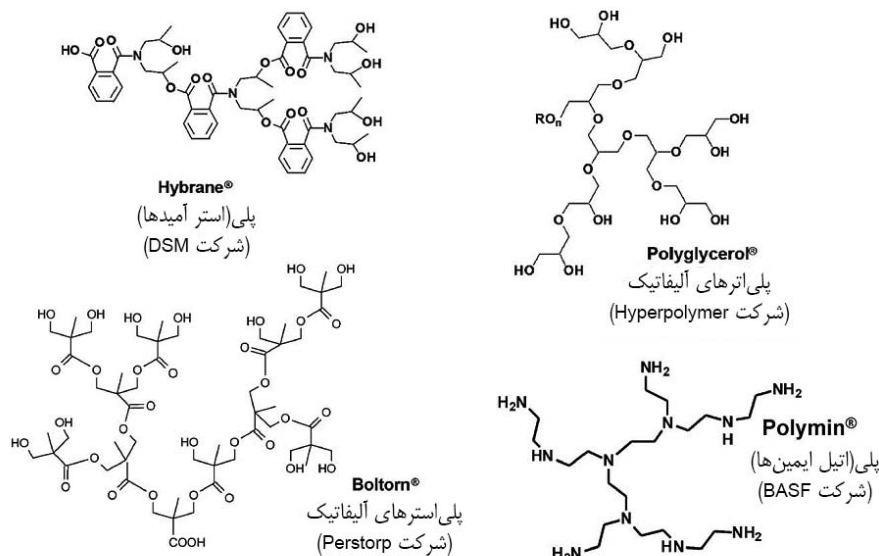
پلیمرهای درخت پیوند

این پلیمرها از سایر پلیمرهای درخت‌وار جوان‌تر هستند و در حال حاضر درباره آنها نسبت به سایر گروه‌ها کمترین شناخت وجود دارد. در سال ۱۹۹۱ برای اولین بار، ساخت این پلیمرها به‌طور جداگانه توسط گروه‌های Tomalia و Gauthier گزارش شد. چگونگی شکل‌گیری این پلیمرها در شکل ۴ نشان داده شده است. از مونومرهای معمولی برای ساخت درخت‌پارها می‌توان استفاده کرد، اما تنها اولیگومرها یا پلیمرهای واکنشگر برای تولید این دسته از پلیمرهای درخت‌وار استفاده می‌شوند. در مقایسه با درخت‌پارها، ساختارهای درخت پیوند از کنترل‌پذیری کمتری برخوردارند، چرا که پیوندزنی می‌تواند در سرتاسر طول هر شاخه اتفاق بیفتد. پیوندزنی معمولاً اتفاقی و کنترل آن دشوار است ($M_w/M_n = 1/1-1/5$) [۱، ۳].



شکل ۴- ساختار پلیمرهای درخت پیوند و روند سنتز آنها [۳].





شکل ۶- ساختار چند نوع از پلیمرهای پرشاخه تجاری [۲].

بیشتر توجه می‌شود. با این وجود، کاربردهای دیگری مانند صنایع پزشکی، داروسازی، مهندسی مولکول‌های زیستی نیز وجود دارند که ساختار متقارن و منظم مولکول پلیمر در آن‌ها اهمیت زیادی دارد. در این صنایع، جایگزینی برای درخت‌پارها وجود ندارد. در جدول ۱ برخی از خواص پلیمرهای خطی، درخت‌پارها و پلیمرهای پرشاخه با یکدیگر مقایسه شده‌اند [۲، ۸، ۹].

خواص پلیمرهای درخت‌وار

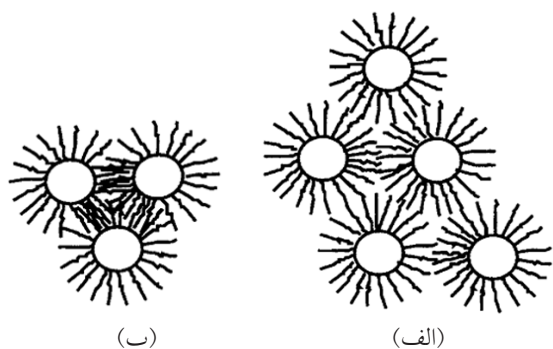
مهم‌ترین تفاوت میان پلیمرهای درخت‌وار با سایر انواع

شبه‌نسل (pseudo-generation) به کار می‌رود [۷]. سنتز چندمرحله‌ای و پیچیده درخت‌پارها باعث ایجاد هزینه زیاد تولید و محدودیت برای صنایع بزرگ در استفاده از این ساختارهای پلیمری می‌شود. در مقابل، پلیمرهای پرشاخه به علت فرایند سنتز تک‌مرحله‌ای و آسان، امروزه بیشتر در صنایع بزرگ به کار برده می‌شوند. شرکت‌هایی مانند گروه Perstorp در سوئد، مواد شیمیایی DSM در هلند، شرکت BASF آلمان و Hyperpolymers نیز در آلمان از بزرگترین تولیدکنندگان پلیمر پرشاخه به شمار می‌روند [۲].

در بسیاری از کاربردها که خواص فیزیکی پلیمر درخت‌وار مدنظر است، به استفاده از پلیمرهای پرشاخه نسبت به درخت‌پارها

جدول ۱- مقایسه خواص پلیمرهای خطی، پرشاخه و درخت‌پارها [۸].

خواص	پلیمرهای خطی	پلیمرهای پرشاخه	درخت‌پارها
شکل	زنجر تصادفی	گوی مانند	کروی
گرانروی مذاب	زیاد	کم	کم
گرانروی ذاتی	زیاد	نسبتاً زیاد	کم
انحلال‌پذیری	کم	زیاد	زیاد
بلورینگی	زیاد	بی‌شکل	بی‌شکل
واکنش‌پذیری	کم	کم	زیاد
کنترل ساختاری	کم	متوسط	زیاد
سازگاری	کم	زیاد	زیاد
تراکم‌پذیری	زیاد	کم	کم



شکل ۷- چگونگی شکل‌گیری نواحی بلوری با سازوکار: (الف) غیرنفوذی و (ب) نفوذی. در این شکل مقیاس حقیقی اندازه‌ها در نظر گرفته نشده است [۱۴].

زنجیر کربن و تعداد عوامل جایگزین شده، گزارش شده است. با به کار بردن زنجیرهای با تعداد کربن بیشتر، نواحی بلوری در ساختار پلیمر پرشاخه ایجاد می‌شود. چگونگی ایجاد این نواحی بلوری در شکل ۷ نشان داده شده است. نوع این نواحی بر اساس طول زنجیر کربن متفاوت است. نمونه‌های اصلاح شده با زنجیرهای ۱۲ تا ۱۶ کربنی، نواحی بلوری را نشان دادند، در حالی که نمونه‌های اصلاح شده با زنجیر ۳ تا ۸ کربنی فاقد این نواحی بودند. با توجه به این ساختارها می‌توان پلیمرهایی با ساختار داخلی بی‌شکل و با نواحی بلوری خارجی ایجاد کرد. وجود این نواحی بلوری، افزایش T_g را به دنبال دارد [۱۴، ۱۵، ۱۷].

خواص مکانیکی

از آنجا که این ساختارها برخلاف پلیمرهای خطی فاقد گره‌خوردگی بین مولکولی هستند، خواص مکانیکی خوبی از خود نشان نمی‌دهند. رفتار کشش-تنش پلیمرهای پرشاخه به رفتار فلزات شکل‌پذیر شباهت دارد. این نوع پلیمرها تحمل اعمال کشش سخت را ندارند. این موضوع به علت ساختار کروی شکل آنهاست که امکان ایجاد انبساط‌های زنجیری و جهت‌گیری را به پلیمر نمی‌دهد. نیروهای بین مولکولی، مانند پیوندهای هیدروژنی، تنها نیروهای موجود بین مولکول‌های پلیمر درخت‌وار است [۱۹، ۲۰].

خواص رئولوژیکی

محلول

مطالعات بسیاری در زمینه خواص محللول‌های رقیق و نیمه‌رقیق از پلیمرهای درخت‌وار انجام گرفته است. در حالت محللول، پلیمرهای درخت‌وار گرانروی و حجم هیدرودینامیکی کمتر و نسبت شعاع چرخش به شعاع هیدرودینامیکی کمتری را در مقایسه با پلیمرهای

ساختارهای پلیمری در نبود گره‌خوردگی بین زنجیری، کروی شکل بودن ساختار و تعداد زیاد گروه‌های عاملی است. این ویژگی‌ها، پلیمرهای درخت‌وار را برای محدوده وسیعی از کاربردها مناسب کرده است. به دلیل این ویژگی‌ها، پلیمرهای درخت‌وار خواص منحصر به فردی دارند که در ادامه به توضیح آن‌ها پرداخته می‌شود.

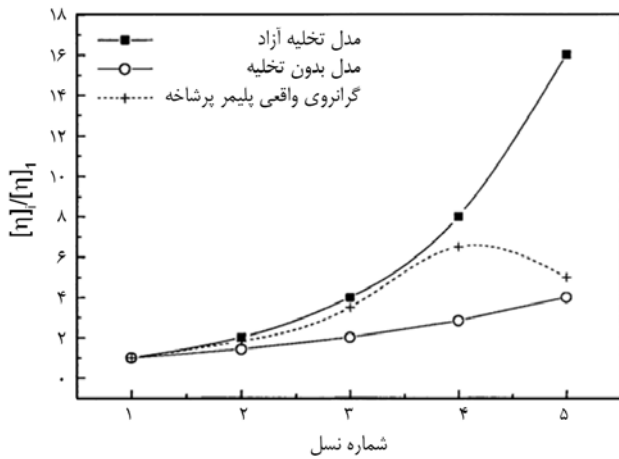
خواص گرمایی

پلیمرهای درخت‌وار به علت شاخه‌ای بودن دارای ساختار بی‌شکل هستند. به همین دلیل دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) از مهم‌ترین ویژگی‌ها در این پلیمرهاست. چرا که محدوده کاربرد آن‌ها را در صنایع مختلفی مانند پوشش‌های پودری و بهبود دهنده‌های رئولوژیکی معین می‌کند. در دمای کمتر از T_g حرکت‌هایی با دامنه زیاد یا چرخشی به سختی انجام می‌گیرند. محتمل‌ترین حالت، وجود حرکت‌های دامنه‌کوتاه زنجیرهای جانبی و گروه‌های عاملی خواهد بود. در باره پلیمرهای پرشاخه حرکت انشعابات زیاد پلیمر و گروه‌های عاملی انتهایی فراوان نیز به حرکت‌های کوتاه دامنه افزوده خواهد شد [۱۰].

مهم‌ترین عامل اثرگذار بر رفتار گرمایی پلیمرهای درخت‌وار، تعداد و نوع گروه‌های انتهایی است. با بررسی پژوهش‌های زیادی که در این زمینه انجام گرفته است، می‌توان نتیجه گرفت، با تغییر قطبیت گروه‌های انتهایی پلیمر درخت‌وار، T_g آن قابل کنترل است و می‌توان T_g پلیمر را در محدوده وسیعی تغییر داد [۱۷-۱۱].

عامل موثر دیگر، وزن مولکولی پلیمر است. در پلیمرهای درخت‌وار، وزن مولکولی به طور مستقیم با شماره نسل و مقدار پیچیدگی پلیمر ارتباط پیدا می‌کند. به طور کلی در پلیمرهای درخت‌وار، با افزایش شماره نسل، T_g افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد، این امر به دلیل کاهش دامنه حرکت‌های زنجیری با وجود تعداد زیاد شاخه‌هاست [۱۱، ۱۸].

اصلاح پلیمر درخت‌وار با استفاده از زنجیرهای کربن، از پرکاربردترین راهکارهایی است که پژوهشگران برای جایگزین کردن گروه‌های قطبی انتهایی با گروه‌های غیرقطبی از آن استفاده کرده‌اند. در این روش، طول زنجیر کربن اثر بسزایی بر T_g پلیمر درخت‌وار دارد. با جایگزینی گروه‌های قطبی و زنجیرهای کربن با طول کوتاه (بین ۳ تا ۸ کربن) T_g پلیمر کاهش پیدا می‌کند که نشان‌دهنده تضعیف نیروهای بین مولکولی است. تغییر در T_g به اندازه‌ای است که حالت فیزیکی پلیمر درخت‌وار در دمای معمولی از جامد بلوری به مایع با گرانروی زیاد تغییر پیدا می‌کند. در پژوهش‌ها، مقدار تغییرات T_g از ۵۰ تا ۱۶۰°C، بر اساس طول



شکل ۹- گرانروی نسبی پلیمر پرشاخه در برابر شماره نسل [۲۹].

علت این امر را می‌توان با توجه به مدل رئومتر برسی کرد که گرانروی محلول از آن پیروی می‌کند. با افزایش شماره نسل در پلیمر پرشاخه، تعداد گروه‌های انتهایی روی مولکول افزایش پیدا می‌کند. به همین دلیل، مدل جریانی که محلول رقیق از آن پیروی می‌کند، از تخلیه آزاد (free draining) به بدون تخلیه (non draining) تغییر خواهد کرد. تفاوت در نحوه محاسبه گرانروی محلول پلیمر پرشاخه بر اساس دو مدل یاد شده به ترتیب در معادله‌های (۱) و (۲) نشان داده شده است. در این معادلات، i شماره نسل پلیمر پرشاخه است.

$$[\eta]_2 = 2[\eta]_1, [\eta]_3 = 2^2[\eta]_1, [\eta]_4 = 2^3[\eta]_1, [\eta]_j = 2^{j-1}[\eta]_1 \quad (1)$$

$$[\eta]_2 = 2^{1/2}[\eta]_1, [\eta]_3 = 4^{1/2}[\eta]_1, [\eta]_4 = 8^{1/2}[\eta]_1, [\eta]_j = (2^{j-1})^{1/2}[\eta]_1 \quad (2)$$

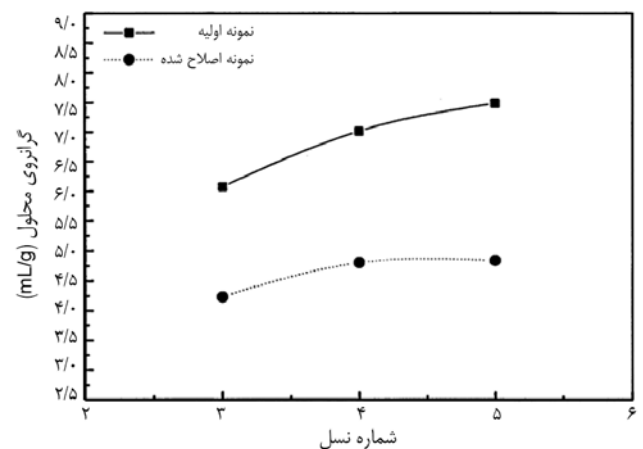
در شکل ۹ نسبت گرانروی نسل‌های مختلف محلول پلیمر پرشاخه به گرانروی محلول پلیمر پرشاخه نسل اول در برابر نسل پلیمر پرشاخه نشان داده شده است. مطابق شکل، نسبت گرانروی در نسل‌های اول، افزایش پیدا می‌کند که با مدل تخلیه آزاد هم‌خوانی دارد. از نسل ۴ به بعد، این نسبت شروع به کاهش می‌کند که با مدل رئومتر بدون تخلیه سازگار است. این تغییر رفتار زمانی رخ می‌دهد که شاخه‌ها حالت منبسط خود را از دست می‌دهند و به شکل جمع شده قرار می‌گیرند. این اتفاق هنگامی روی می‌دهد که شماره نسل پلیمر به اندازه‌ای باشد که حلال دیگر قابلیت بازکردن شاخه‌ها را از یکدیگر نداشته باشد. بسته به مقدار سازگاری حلال با پلیمر، این تغییر رفتار در شماره نسل متفاوتی اتفاق می‌افتد [۲۷، ۲۹].

خطی دارند [۲].

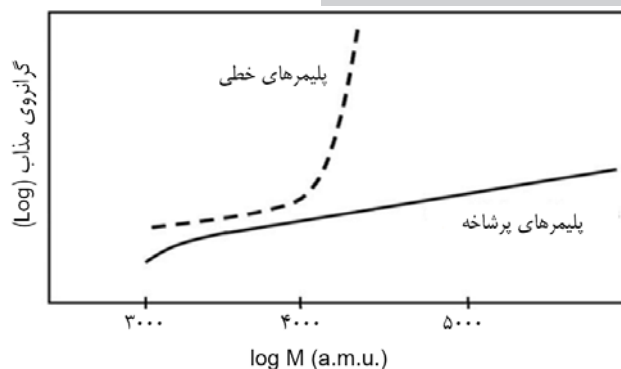
در حالت کلی می‌توان بیان کرد، رفتار هر پلیمری در محلول رقیق و نیمه‌رقیق به دو عامل بستگی دارد: درگیری‌های بین زنجیری که در دامنه کوتاه موثرند و برهم‌کنش‌های هیدرودینامیکی که بلنددامنه هستند [۲۱-۲۳]. این نیروها به‌طور مستقیم تحت تاثیر ساختار مولکولی پلیمر هستند. خطی، ستاره‌ای یا درخت‌وار بودن پلیمر باعث ایجاد تغییراتی در شکل‌گیری این نیروها می‌شود [۲۴-۲۶].

برخلاف پلیمرهای خطی، ساختارهای درخت‌وار، شاخه‌های متفاوت و گروه‌های فراوانی برای اثرگذاری بر برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی دارند. پلیمرهای درخت‌وار همواره در حالت محلول رفتار نیوتونی نشان می‌دهند. علت این موضوع، عدم شکل‌گیری گره‌خوردگی‌های (entanglements) بین‌مولکولی در محلول این پلیمرهاست. همچنین، نبود گره‌خوردگی‌های بین‌مولکولی و کروی بودن ساختار باعث می‌شود، این پلیمرها نسبت به ساختارهای خطی مشابه، گرانروی محلول کمتری را نشان دهند [۲۷، ۲۸].

گرانروی محلول پلیمر درخت‌وار به دو عامل شماره نسل و نوع گروه‌های انتهایی وابستگی زیادی دارد. با کاهش قطبیت گروه‌های انتهایی و تضعیف نیروهای بین‌مولکولی، گرانروی محلول کاهش می‌یابد. همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، در پژوهش جامعی که Min و همکاران انجام داده‌اند، با جایگزینی عوامل هیدروکسیل انتهایی پلیمر پرشاخه با گروه‌های استیک انیدرید، گرانروی محلول پلیمر کاهش پیدا کرده است. همچنین نمودار نشان می‌دهد، با افزایش شماره نسل پلیمر پرشاخه، گرانروی محلول افزایش می‌یابد، ولی مقدار گرانروی به‌طور خطی تغییر نمی‌کند.



شکل ۸- نمودار گرانروی محلول پلیمر پرشاخه در برابر شماره نسل [۲۷].



شکل ۱۰- مقایسه رشد گرانروی پلیمرهای خطی و پرشاخه با رشد وزن مولکولی [۸].

گرانروی مذاب

گرانروی پلیمرهای درختوار نیز تفاوت‌های زیادی با پلیمرهای خطی دارد. مطالعات زیادی در این زمینه، به‌ویژه در اواخر دهه ۶۰ میلادی انجام گرفته است [۳۰، ۳۱]. شکل ۱۰ گرانروی مذاب پلی‌اتر را در حالت پرشاخه و خطی با افزایش وزن مولکولی نشان می‌دهد. در پلیمرهای خطی، در بیش از وزن مولکولی بحرانی (آغاز گره‌خوردگی)، افزایش ناگهانی در گرانروی پلیمر مشاهده می‌شود. در حالی که روند افزایش گرانروی در پلیمر پرشاخه با شیب ثابتی معادل ۱/۱ در حال افزایش است. این رفتار با توجه به ساختار مولکولی پلیمرهای خطی و پرشاخه قابل توضیح است.

در پلیمرهای خطی، با افزایش وزن مولکولی در اثر ایجاد گره‌خوردگی بین مولکول‌ها، گرانروی خیلی سریع افزایش پیدا می‌کند. در پلیمرهای درختوار (انواع مختلف گروه‌های درختوار که در بخش‌های قبلی توضیح داده شدند)، به علت فقدان گره‌خوردگی میان مولکول‌ها، گرانروی مقدار کمتری داشته و روند رشد آن کندتر است [۳۴-۳۲، ۴۸].

پژوهش‌ها نشان می‌دهد، افزون بر وزن مولکولی، قطبیت گروه‌های انتهایی نیز اثر زیادی بر گرانروی مذاب پلیمر درختوار دارد. با کاهش قطبیت گروه‌های انتهایی قدرت نیروهای بین‌مولکولی، که به علت نبود گره‌خوردگی، تنها نیروهای موجود بین مولکول‌های پلیمر درختوار هستند، نیز کاهش می‌یابد. همین موضوع باعث آزادی حرکت بیشتر مولکول‌ها و کاهش گرانروی می‌شود. همچنین، وابستگی دمایی گرانروی در این پلیمرها هم‌خوانی خوبی با مدل WLF دارد [۳۷-۳۵].

کاربردها

با توجه به نکات بیان شده درباره خواص منحصر به فرد پلیمرهای درختوار، کاربردهای ویژه‌ای نیز برای آن‌ها وجود دارد. در میان

این ویژگی‌ها، دارا بودن گروه‌های عاملی فراوان و کروی شکل بودن، این ساختارها را به گزینه مناسبی برای کاربرد در آمیخته‌های پلیمری تبدیل کرده است. در این مقاله، اثر این ویژگی‌ها بر خواص رئولوژیکی و پخت آمیخته‌های پلیمری بررسی شده است.

بررسی خواص رئولوژیکی

ساختار کروی پلیمرهای درختوار و فقدان گره‌خوردگی در این ساختارها باعث شده در بسیاری از مطالعات به عنوان عاملی برای کنترل گرانروی آمیخته پلیمری به کار روند. همچنین به علت وجود گروه‌های انتهایی زیاد، با تغییر همه یا تعدادی از این گروه‌ها می‌توان مقدار قطبیت یا سازگاری این پلیمر را با ساختارهای پلیمری مجاور تغییر داد و به خواص رئولوژیکی مورد نظر دست پیدا کرد.

Hong و همکاران طی یک بررسی اثر پلیمر پرشاخه را بر خواص فرایندی پلی‌اتیلن کم چگال بررسی کردند. طی این پژوهش، عوامل انتهایی پلیمر پرشاخه با زنجیرهای کربنی اصلاح و در آمیخته استفاده شد. نتیجه این عمل کاهش توان لازم برای اکستروژن آمیخته به علت کاهش گرانروی مذاب این آمیخته در مجاورت پلیمر پرشاخه بود [۷].

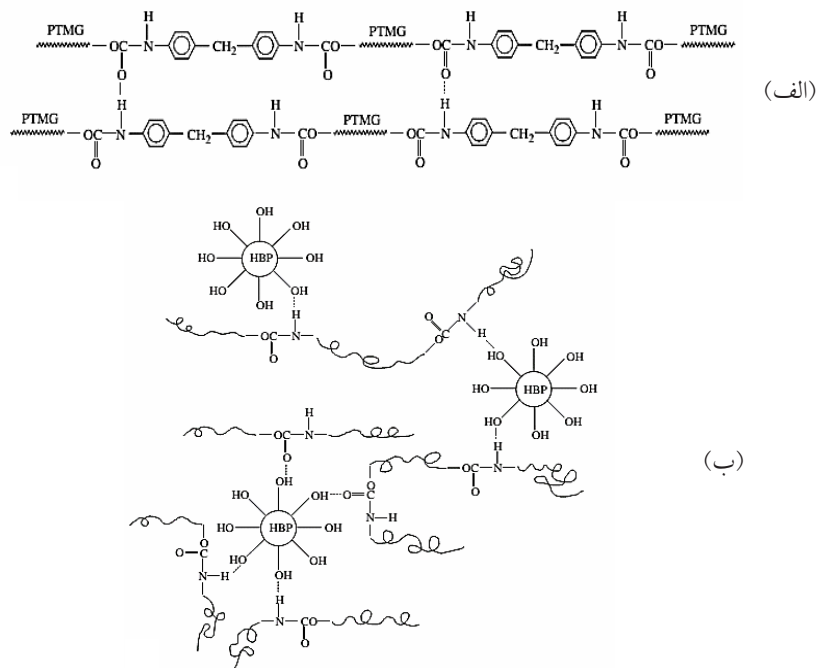
در پژوهش دیگری Han و همکاران از یک پلیمر پرشاخه بر پایه پلی‌استر با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل، به عنوان عامل اصلاح کننده خواص رئولوژیکی در یک محلول ریسندگی بر پایه پلی‌یورتان استفاده کردند. در این بررسی مشاهده شد، تنها با استفاده از ۵٪ وزنی از این پلیمر پرشاخه در محلول پلیمری، گرانروی به طور چشم‌گیری کاهش پیدا می‌کند. Han علت این کاهش گرانروی را ساختار کروی و همچنین تغییر در نوع پیوندهای هیدروژنی ایجاد شده میان مولکول‌های پلی‌یورتان در اثر وجود گروه‌های عاملی هیدروکسیل پلیمر پرشاخه بیان می‌کند. می‌توان چگونگی عملکرد پلیمر پرشاخه را در شکل ۱۱ مشاهده کرد [۳۸].

در بیشتر مقالات از پلیمر پرشاخه به عنوان ساختار درختوار استفاده می‌شود. به‌طور کلی پژوهش‌ها نشان می‌دهند، وجود پلیمر پرشاخه در آمیخته پلیمری به دو دلیل باعث کاهش گرانروی آمیخته می‌شود:

- ساختار کروی پلیمر و فقدان گره‌خوردگی بین‌زنجیری و
- تغییر برهم‌کنش‌های بین مولکولی آمیخته در مجاورت عوامل انتهایی زیاد پلیمر پرشاخه [۴۲-۳۹].

بررسی خواص پخت

استحکام شبکه پلیمر پس از پخت با چگالی پیوندهای عرضی



شکل ۱۱- برهم کنش‌های بین مولکولی پلی‌یورتان: (الف) بدون پلیمر پرشاخه و (ب) با پلیمر پرشاخه [۳۸].

تعدادی از گروه‌های انتهایی پلیمر با گروه‌های واکنش‌پذیر و با سازگاری بیشتر با آمیخته، اصلاح می‌شوند. جایگزینی این گروه‌های فعال شیمیایی افزون بر افزایش سازگاری، امکان برقراری پیوند شیمیایی بین پلیمر پرشاخه و شبکه پلیمری را نیز فراهم می‌کند. عوامل اپوکسی و آکریلاتی از جمله مهم‌ترین گروه‌های استفاده شده در مطالعات برای جایگزینی هستند. اگر مقدار سازگاری پلیمرهای پرشاخه با آمیخته به اندازه‌ای باشد که بتواند به حالت مولکولی با اپوکسی برهم‌کنش داشته باشند، اثر بهتری بر خواص پس از پخت دارد [۴۳-۴۵].

در حین پخت، به دلیل وجود عوامل واکنش‌پذیر روی پلیمر پرشاخه، این ساختار با مولکول‌های موجود در آمیخته پیوند شیمیایی برقرار می‌کند. به علت وجود تعداد زیادی عوامل فعال روی هر پلیمر پرشاخه، قابلیت انتقال تنش در رزین به واسطه این پلیمرها افزایش پیدا می‌کند. همین عامل سبب افزایش چقرمگی در رزین می‌شود. عاملیت بیشتر روی پلیمر پرشاخه و عملکرد مولکولی آن موجب انتقال بهتر تنش از شبکه به پلیمر می‌شود [۴۳]. در پژوهشی که در سال‌های اخیر انجام گرفته است، Zhang و همکاران اثر وجود پلیمر پرشاخه با گروه‌های انتهایی آکریلاتی (m-BPTUA) را روی روند پخت رزین اپوکسی دی‌آکریلات بررسی کردند. در این مقاله ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰٪ وزنی از پلیمر پرشاخه در رزین به کار برده شد. با افزودن این درصدی وزنی

ایجاد شده رابطه مستقیم دارد. استحکام زیاد شبکه پلیمر، خواص مکانیکی مطلوب، مانند سختی و مقاومت در برابر خراش زیاد و غیره را به دنبال دارد. با این وجود، همواره باید میان استحکام شبکه و مقدار تغییر شکل‌پذیری (deformability) آن تعادل برقرار کرد.

تعداد زیاد پیوندهای عرضی موجب ایجاد شبکه‌ای سخت و شکننده می‌شود [۴۳، ۴۴]. در حالت کلی، دو ویژگی مهم از پلیمرهای پرشاخه آنها را به گزینه‌ای مناسب برای استفاده در آمیخته‌های پلیمری تبدیل کرده است:

- ۱- گرانبوی کم و فقدان گره‌خوردگی که سبب بهبود خواص فرایندپذیری آمیخته پلیمری می‌شود و
- ۲- امکان ایجاد تعداد زیادی از گروه‌های انتهایی فعال روی پلیمر پرشاخه.

با توجه به این دو ویژگی، این پلیمرها در طول فرایند، مانند یک روان کننده و در فرمول‌بندی نهایی، مانند عامل بسیار سازگار برای بهبود چقرمگی سامانه عمل می‌کنند. نتایج استفاده از پلیمرهای پرشاخه به عنوان ماده‌ای برای بهبود خواص پخت آمیخته پلیمری نشان می‌دهد، با جایگزینی گروه‌های انتهایی پلیمر پرشاخه می‌توان بر تعداد پیوندهای عرضی ایجاد شده در حین پخت اثر گذشت. همچنین، با کنترل تعداد و نوع گروه‌های انتهایی می‌توان مقدار انعطاف‌پذیری شبکه پس از پخت را بهبود بخشید [۴۲، ۴۴].

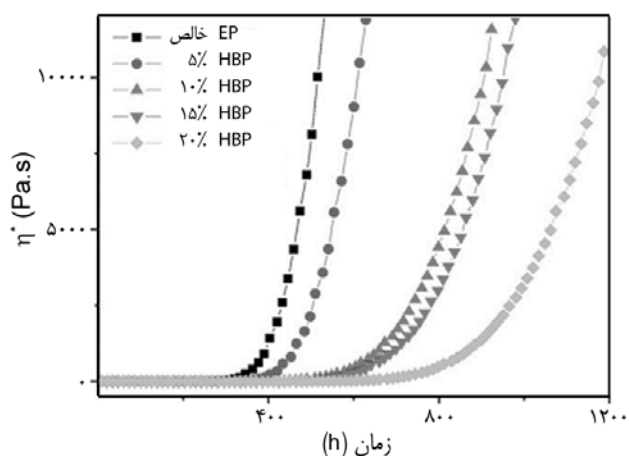
برای افزایش سازگاری بین پلیمر پرشاخه و آمیخته پلیمری،

جدول ۲- ترکیبات بررسی شده، گرانروی ترکیبات و نتایج حاصل از photo-DSC [۴۵].

Pf (%)	R_{max}^p (J/g.s)	گرانروی (cPoise)	ترکیب درصد		کد نمونه
			m-BPTUA	رزین پایه	
۷۰/۳۲	۳۳/۹۴	۳۰۰	-	۱۰۰	EB ₁₀₀
۷۱/۷۲	۳۱/۵۶	۱۹۰۰	۱۰	۹۰	EB ₉₀ MPUA ₁₀
۷۳/۶۱	۲۷/۳۹	۷۶۰۰	۲۰	۸۰	EB ₈₀ MPUA ₂₀
۷۸/۴۸	۲۳/۴۲	۲۵۰۰۰	۳۰	۷۰	EB ₇₀ MPUA ₃₀
۸۱/۶۴	۲۰/۳۳	۸۱۰۰۰	۴۰	۶۰	EB ₆₀ MPUA ₄₀

ایجاد تنش‌های درونی در شبکه پلیمری پس از پخت می‌شود. پیش از رسیدن به نقطه ژل شدن در روند پخت، زنجیرها امکان حرکت کافی برای دفع این تنش‌ها را دارند. پس از رسیدن به این نقطه، مقدار حرکت‌ها به طور ناگهانی کاهش پیدا می‌کند. تنش‌های داخلی ممکن است، ریزترک‌هایی را در ساختار شبکه ایجاد کنند. وجود این ریزترک‌ها باعث شکنندگی شبکه نهایی پس از پخت و همچنین کاهش عملکرد رزین در مواد میکروالکترونیکی می‌شود. بنابراین، افزایش تبدیل گروه‌های فعال آمیخته پیش از رسیدن به نقطه ژل شدن، بسیار اهمیت دارد.

نتایج بررسی تغییرات گرانروی آمیخته در روند پخت در شکل ۱۲ نشان داده شده است. با افزایش درصد پلیمر پرشاخه در آمیخته، سرعت رشد گرانروی در حین پخت کاهش پیدا می‌کند. تاخیر در رشد گرانروی حین پخت، ناشی از اثر ساختار کروی شکل پلیمر پرشاخه در آمیخته است. با انطباق نمودارهای تغییرات گرانروی آمیخته در روند پخت و مقدار تبدیل گروه‌های اپوکسی در برابر زمان، این نتیجه به دست می‌آید که آمیخته در گرانروی ۱۰۰۰ Pa.s به نقطه ژل شدن می‌رسد.



شکل ۱۲- تغییرات گرانروی آمیخته در حین پخت بر حسب زمان [۴۶].

از پلیمر پرشاخه به سامانه، افزایش گرانروی مشاهده شد که علت آن افزایش پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی بیان شده است. در این پژوهش، روند پخت با استفاده از گرماسنجی پویایی تفاضلی نوری (photo-differential scanning calorimetry, photo-DSC) بررسی شد که نتایج آن در جدول ۲ نشان داده شده است. با افزودن پلیمر پرشاخه به سامانه، غلظت عوامل فعال آکریلاتی در سامانه افزایش پیدا می‌کند. به همین دلیل، مقدار تبدیل پیوندهای دوگانه (P_f) در مجاورت این پلیمر بیشتر است. نتایج نشان می‌دهد، بیشینه سرعت پخت (R_{max}^p) در مجاورت پلیمر پرشاخه کاهش پیدا می‌کند. افزایش گرانروی ناشی از وجود پلیمر پرشاخه با گروه‌های انتهای آکریلاتی، باعث کند شدن حرکت رادیکال‌ها در سامانه و کاهش سرعت پخت می‌شود [۴۵].

در پژوهش Li و همکاران، اثر یک پلیمر پرشاخه (HBP) با عوامل انتهای هیدروکسیلی بر رفتار پخت رزین اپوکسی مطالعه شد. در این مطالعه، مقادیر ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی از پلیمر پرشاخه به رزین اپوکسی افزوده و مقدار تبدیل گروه‌های اپوکسی، سرعت پخت و چگونگی تغییرات گرانروی آمیخته در حین فرایند پخت بررسی شد. نتایج این پژوهش نشان داد، با افزایش ترکیب درصد پلیمر پرشاخه در سامانه، سرعت پخت کاهش پیدا می‌کند. وجود پلیمر پرشاخه با عوامل هیدروکسیلی، که به عنوان یک عامل فعال در فرایند پخت عمل نمی‌کنند، باعث کم شدن غلظت گروه‌های اپوکسی در سامانه و ایجاد تاخیر در واکنش پخت می‌شود. در این شرایط، پلیمر پرشاخه مانند یک تاخیردهنده در آمیخته عمل می‌کند. همچنین نتایج نشان می‌دهد، مقدار تبدیل گروه‌های اپوکسی از ۹۸٪ برای اپوکسی بدون پلیمر پرشاخه تا ۸۳٪ برای آمیخته دارای ۲۰٪ از این پلیمر کاهش پیدا می‌کند و تعدادی از حلقه‌های اپوکسید بدون تبدیل باقی می‌ماند.

در روند پخت یک رزین گرماسخت، جمع‌شدگی به دلیل تشکیل پیوندهای شیمیایی ایجاد می‌شود. این جمع‌شدگی در رزین سبب

جدول ۳- مقدار تبدیل در نقطه ژل شدن و مدت زمان رسیدن به این نقطه و مقادیر جمع شونده هر نمونه [۴۶].

نمونه	a_{rheol} (Pa.s)	t_{gel} (min)	جمع شدگی (%)
اپوکسی بدون HBP	۰/۳۰	۶/۷۵	۰/۳۵
HBP5%	۰/۳۳	۷/۴۶	۰/۲۷
HBP10%	۰/۴۶	۷/۵۵	۰/۲۷
HBP15%	۰/۳۹	۷/۸۵	۰/۲۴
HBP20%	۰/۴۳	۸/۰۵	۰/۱۹

پلیمری و کروی بودن شکل فضایی، باعث شده است تا پلیمرهای درختوار نسبت به پلیمرهای خطی مشابه گرانیوی محلول کمتر و خواص مکانیکی ضعیف‌تر نشان دهند. در میان پلیمرهای درختوار، پلیمرهای پرشاخه به علت روش سنتز آسان بیش از سایر گروه‌ها برای بهبود خواص آمیخته‌های پلیمری استفاده می‌شوند. از این ساختارها برای بهبود خواص رئولوژیکی و پخت آمیخته‌های پلیمری استفاده می‌شود. با تغییر گروه‌های انتهایی پلیمر پرشاخه با عوامل فعال شیمیایی می‌توان بر تعداد پیوندهای عرضی در سامانه اثرگذار بود. همچنین به علت ساختار فضایی ویژه، این پلیمرها در حین فرایند پخت به عنوان عاملی برای بهبود خواص رئولوژیکی عمل می‌کنند.

مطابق جدول ۳، مدت زمان رسیدن به این نقطه (t_{gel}) با افزایش ترکیب درصد پلیمر پرشاخه در سامانه، بیشتر شده و مقدار تبدیل (a_{rheol}) پیش از رسیدن به نقطه ژل شدن افزایش پیدا کرده است. همچنین، این جدول نشان می‌دهد، با افزایش ترکیب درصد پلیمر پرشاخه، مقدار جمع‌شدگی شبکه پس از پخت کاهش پیدا کرده است [۴۶].

نتیجه‌گیری

در این مقاله گروه‌های مختلف پلیمرهای درختوار و خواص آنها بررسی شد. نبود گره‌خوردگی بین مولکول‌های این ساختار

مراجع

- Frechet M.J. and Tomalia D.A., *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*, West Sussex, UK, John Wiley and Sons, 2001.
- Seiler M., Hyperbranched Polymers: Phase Behavior and New Applications in the Field of Chemical Engineering, *Fluid Phase Equilib.*, **241**, 155–174, 2006.
- Teertstra S.J. and Gauthier M., Dendrigraft Polymers: Macromolecular Engineering on a Mesoscopic Scale, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 277–327, 2004.
- Jikei M. and Kakimoto M.A., Hyperbranched Polymers: A Promising New Class of Materials, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1233-1285, 2001.
- Gao C. and Yan D., Hyperbranched Polymers: From Synthesis to Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 183–275, 2004.
- Buhleier E., Wehner W., and Vogtle F., Cascade and Nanoskid-Chain-Like Synthesis of Molecular Cavity Topologies, *Synth. Stuttgart*, **3**, 155–158, 1978.
- Hong Y., Cooper-White J., and Mackay M.E., A Novel Processing Aid for Polymer Extrusion: Rheology and Processing of Polyethylene and Hyperbranched Polymer Blends, *Int. J. Rheol.*, **43**, 781-793, 1999.
- Seiler M., Dendritic Polymers-Interdisciplinary Research and Emerging Applications from Unique Structural Properties, *Chem. Eng. Technol.*, **25**, 237-253, 2002.
- Zolek-Tryznowska Z. and Izdebska J., Flexographic Printing Ink Modified with Hyperbranched Polymers: Boltorn P500 and Boltorn P1000, *Dyes Pigm.*, **96**, 602-608, 2013.
- Fried J.R., *Polymer Science and Technology*, Prentice Hall PTR, Englewood Cliff, New Jersey, 509, 1995.
- Wooley K.L., Hawker C.J., Pochan J.M., and Frhchet J.M.J., Physical Properties of Dendritic Macromolecules: A Study of Glass Transition Temperature, *Macromolecules*, **26**, 1514-1519, 1993.

12. Akabori K.I., Atarashi H., Ozawa M., Kondo T., Nagamura T., and Tanaka K., Glass Transition Behavior of Hyper-Branched Polystyrenes, *Polym. J.*, **50**, 4868–4875, 2009.
13. Wei H.Y., Shi W.F., Nie K.M., and Shen X.F., Thermal Properties and Crystallization Behavior of Dendritic Polyetheramides, *Polym. J.*, **43**, 1969-1972, 2002.
14. Malmstrom E., Johansson M., and Hul A.T., The Effect of Terminal Alkyl Chains on Hyperbranched Polyesters Based on 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 1832-1841, 1996.
15. Hamilton P.D., Jacobs D.Z., Rapp B., and Ravi N., Surface Hydrophobic Modification of Fifth-Generation Hydroxyl-Terminated Poly(amidoamine) Dendrimers and Its Effect on Biocompatibility and Rheology, *J. Mater. Sci.*, **10**, 1453-1460, 2009.
16. Sunder A., *Controlled Polymerization of Glycidol for the Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols and Polyether Polyols with Variable Molecular Architectures*, Albert Ludwigs University, Freiburg, 2000.
17. Schmaljohann D., Ha'ußler L., Po'tschke P., Voit B.I., and Loontjens T.J.A., Modification with Alkyl Chains and the Influence on Thermal and Mechanical Properties of Aromatic Hyperbranched Polyesters, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 49–57, 2000.
18. Ranthay G., Mackay M.E., and Hawker C.J., Thermodynamic Properties of Dendrimers Compared with Linear Polymers: General Observations, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 1766–1777, 2001.
19. Rogunova M., Lynch T.Y.S., Pretzer W., Kulzick M., Hiltner A., and Baer E., Solid-State Structure and Properties of Hyperbranched Polyols, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1207–1217, 2000.
20. Voit B., Beyerlein D., Eichhorn K.J., Grundke K., Schmaljohann D., and Loontjens T., Functional Hyperbranched Polyesters for Application in Blends, Coatings and Thin Film, *ECCE*, Nurnberg, Germany, 2001.
21. Lodge T.P. and Muthukumar M., Physical Chemistry of Polymers: Entropy, Interactions, and Dynamics, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 13275-13292, 1996.
22. Fujita H., *Polymer Solutions*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
23. Tirrell M., Polymer Self-Diffusion in Entangled Systems, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 523-556, 1984.
24. Bates F.S., Polymer-Polymer Phase Behavior, *Principal Investigators Recruitment*, **251**, 905-913, 1991.
25. Cantor A.S. and Pecora R., Dynamics of Flexible Coils in an Isorefractive Rod/Coil Composite Liquid Ternary Solutions, *Macromolecules*, **27**, 6817–6833, 1994.
26. Ohshima A. and Sato T., Optically Labeled Dynamic Light Scattering for Ternary Solutions Containing Two Polymer Species, *Macromolecules*, **33**, 9769–9776, 2000.
27. Jeong M., Mackay M.E., Vestberg R., and Hawker C.J., Intrinsic Viscosity Variation in Different Solvents for Dendrimers and Their Hybrid Copolymers with Linear Polymers, *Macromolecules*, **34**, 4927-4936, 2001.
28. Nunez C.M., Chiou B.S., Andraday A.L., and Khan S.A., Solution Rheology of Hyperbranched Polyesters and Their Blends with Linear Polymers, *Macromolecules*, **33**, 1720-1726, 2000.
29. Xu M., Yan X., Cheng R., and Yu X., Investigation into the Solution Properties of Hyperbranched Polymer, *Polym. Int.*, **50**, 1338-1345, 2001.
30. Fujimoto T., Narukawa H., and Nagasawa M., Viscoelastic Properties of Comb-Shaped Polystyrenes, *Macromolecules*, **3**, 57–64, 1970.
31. Masuda T., Ohta Y., and Onogi S., Rheological Properties of Anionic Polystyrenes. III. Characterization and Rheological Properties of Four-Branched Polystyrenes, *Macromolecules*, **4**, 763–768, 1971.
32. Hawker C.J., Frechet J.M.J., Hedrick J.L., and Labadie J.W., Comparison of Linear, Hyperbranched and Dendritic Macromolecules, Step-Growth Polymers for High-Performance Materials, 1996.
33. Seiler M., *Phase Behavior and New Applications of Hyperbranched Polymers in the Field of Chemical Engineering*, Nurnberg, University of Erlangen, 2004.
34. Pirrung F.O.H., Loen E.M., and Noordam A., Hyperbranched Polymers as a Novel Class of Pigment Dispersants, *Macromol. Symp.*, **187**, 683–694, 2002.
35. Farrington P.J., Hawker C.J., Fre'chet J.M.J., and Mackay M.E., The Melt Viscosity of Dendritic Poly(benzyl ether), *Macromolecules*, **31**, 5043-5050, 1998.
36. Tande B.M., Wagner N.J., and Kim Y.H., Influence of End Groups on Dendrimer Rheology and Conformation, *Macromolecules*, **36**, 4619-4623, 2003.
37. Williams M.L., Landel R.F., and Ferry J.D., The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701-3707, 1955.

38. Han K., Li W., Wu C., and Yu M., Study on Hyperbranched Polyesters as Rheological Modifier for Spandex Spinning Solution, *Polym. Int.*, **55**, 898–903, 2006.
39. Dzunuzovic E., Tasic S., Bozic B., Babic D., and Dunjic B., UV-Curable Hyperbranched Urethane Acrylate Oligomers Containing Soybean Fatty Acids, *Prog. Org. Coat.*, **52**, 136–143, 2005.
40. Corcione C.E., Frigione M., and Acierno D., Rheological Characterization of UV-Curable Epoxy Systems: Effects of Boehmite Nanofillers and a Hyperbranched Polymeric Modifier, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 1302–1310, 2009.
41. Xu N. and Shi W., Effects of Modified Hyperbranched Polyester as a Curing Agent on the Morphology and Properties of Dynamically Cured Polypropylene/Polyurethane Blends, *Mater. Sci.*, **41**, 3707–3713, 2006.
42. Mulkern T.J. and Tan N.C.B., Processing and Characterization of Reactive Polystyrene/ Hyperbranched Polyester Blends, *Polym. J.*, **41**, 3193–3203, 2000.
43. Boogh L., Pettersson B., and Manson J.A.E., Dendritic Hyperbranched Polymers as Tougheners for Epoxy Resins, *Polym. J.*, **40**, 2249–2261, 1999.
44. Mezzenga R., Boogh L., and Manson E.J.A., A Review of Dendritic Hyperbranched Polymer as Modifiers in Epoxy Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 2103–2112, 2001.
45. Zhang Y., Zhan F., and Shi W., Photopolymerization Behavior and Properties of Highly Branched Poly(thioether-urethane) Acrylates Used for UV-Curing Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **71**, 399–405, 2011.
46. Li T., Qin H., Liu Y., Zhong X., Yu Y., and Serra A., Hyperbranched Polyester as Additives Infilled and Unfilled Epoxy-Novolac Systems, *Polym. J.*, **53**, 5864–5872, 2012.