

Polycaprolactone/Polytetrahydrofuran Supramolecular Polymer Blends: Mechanical and Thermal Properties

Ali Abaszadeh, Parvin Shokrollahi*, Farhid Farahmandghavi, and Ismail Ghasemi

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

Received 26 February 2011, accepted 1 July 2012

ABSTRACT

Application of supramolecular polymer blending in preparation of materials with adjustable mechanical properties is addressed. It is anticipated that the microstructure and properties of polymer blends are drastically controlled by the inter-molecular interactions. On this basis, the effect of strongly dimerising ureidopyrimidinone end groups (UPy) with the capability of quadruple hydrogen bonding array formation on the material properties of polycaprolactone/polytetrahydrofuran supramolecular polymer blends has been studied. The mechanical test results revealed that the supramolecular strategy resulted in up to 110% and 500% increase in tensile strength and Young's modulus, respectively. Observation of a single glass transition temperature in DSC traces of the blends shows that phase compatibility improved significantly upon blending.

Keywords:

polytetrahydrofuran,
polycaprolactone,
supramolecular blend,
thermal behaviour,
mechanical properties

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: p.shokrollahi@ippi.ac.ir

خواص مکانیکی و رفتار گرمایی آمیخته‌های (پلی‌کاپرولاکتون- پلی‌تتراهیدروفوران) ابرمولکولی

علی عباس زاده، پروین شکرالهی*، فرهید فرهمندقوی، اسماعیل قاسمی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۹۰/۱۲/۷، پذیرش: ۹۱/۴/۱۱

چکیده

در این پژوهش، کاربرد آمیخته‌سازی در تهیه پلیمرهای ابرمولکولی با خواص مکانیکی تنظیم‌شدنی نشان داده شده است. انتظار می‌رود، برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی تا حد قابل‌ملاحظه‌ای ریزساختار و در نتیجه خواص آمیخته را کنترل کند. به همین دلیل، از دیم‌شدن قوی زنجیرهای اولیگومری از راه جایگزینی گروه‌های با قابلیت ایجاد پیوندهای هیدروژنی چهارتایی یوریدوپریمیدینون (UPy) روی زنجیر، که به‌طور معمول برای سنتز پلیمرهای ابرمولکولی به‌کار می‌رود، برای بهبود سازگاری فازی در مخلوط پلیمرهای ابرمولکولی عامل‌دار شده با UPy استفاده شد. در این مطالعه برای حذف اثرهای جانبی، از اولیگومرهای اولیه (پلی‌استر و پلی‌اتر) با وزن‌های مولکولی برابر (معادل ۲۹۰۰) استفاده شد. ابتدا گروه‌های عاملی انتهای زنجیرهای پلی‌استر دی‌ال و پلی‌اتر دی‌ال با گروه UPy جایگزین و سپس آمیزه‌هایی از پلیمرهای ابرمولکولی حاصل با نسبت‌های مولی متفاوت تهیه شد. پس از آن، خواص مکانیکی و رفتار فازی آمیخته‌ها در مقایسه با پلیمرهای خالص مطالعه شد. نتایج بررسی‌ها با اندازه‌گیری خواص مکانیکی به شیوه کشش نشان داد که انتخاب راهکار ابرمولکولی در آمیخته‌سازی موجب بهبود قابل‌ملاحظه خواص مکانیکی پلی‌تتراهیدروفوران ابرمولکولی از جمله افزایش استحکام کششی تا بیش از ۱۱۰٪ و مدول یانگ تا حدود ۵ برابر شده است. سپس، ساختار پلیمرها و آمیخته‌ها با استفاده از گرماسنجی پویایی تفاضلی بررسی شد. در منحنی‌های گرماسنجی پویایی تفاضلی، برای آمیخته‌ها فقط یک دمای انتقال شیشه‌ای در محدوده دمایی بین دمای انتقال شیشه‌ای هر یک از پلیمرهای خالص مشاهده شد. این موضوع نشان‌دهنده بهبود قابل‌ملاحظه سازگاری فازی بر اثر ایجاد برهم‌کنش‌های ابرمولکولی است.

واژه‌های کلیدی

پلی‌تتراهیدروفوران،
پلی‌کاپرولاکتون،
آمیخته ابرمولکولی،
رفتار گرمایی،
خواص مکانیکی

مقدمه

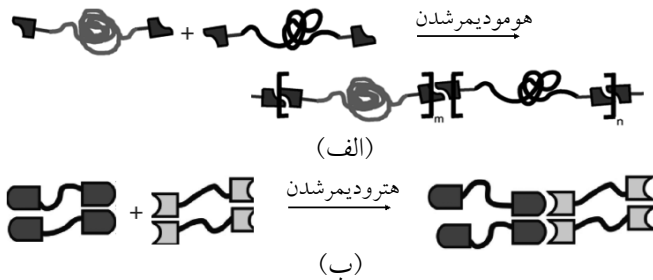
در سال‌های اخیر پلیمرهای ابرمولکولی به دلیل خواص منحصر به فرد یعنی همراه کردن ویژگی‌های مواد با وزن مولکولی کم و مواد با وزن مولکولی زیاد در ماده‌ای واحد، بسیار گسترش پیدا کرده‌اند [۱]. شیمی ابرمولکولی بینش جدیدی را در زمینه مواد هوشمند و مواد پاسخ‌دهنده به محرک‌ها فراهم کرده است [۲].

برخلاف پلیمرهای متداول و کلاسیک که در اثر پیوندهای کووالانسی تشکیل می‌شوند، پلیمرهای ابرمولکولی در اثر پیوندهای غیرکووالانسی ایجاد می‌شوند. انواع مختلف برهم‌کنش‌های مولکولی از قبیل پیوند هیدروژنی [۳]، کوئوردیناسیون فلز-لیگاند [۴]، برهم‌کنش‌های یونی [۵]، برهم‌کنش‌های واندروالس و برهم‌کنش‌های آب‌گریز می‌توانند برای طراحی و ساخت پلیمرهای ابرمولکولی استفاده شوند.

به علت وزن مولکولی زیاد پلیمرها، ترمودینامیک اختلاط معمولاً امکان انحلال‌پذیری دو جزء پلیمری را در یکدیگر نمی‌دهد و دو فاز مجزا از اختلاط پلیمر تشکیل می‌شود. در آمیخته‌های پلیمری ارتباط ترکیب با خواص آمیخته و فرایند مورد نیاز، از نظر فناوری موضوعات اصلی هستند [۶]. فصل مشترک در آمیخته پلیمری نه تنها در آماده‌سازی آمیخته بلکه در تعیین خواص نهایی آن نیز اهمیت دارد. هر نوع تغییر شکل قطره‌های فاز پراکنده در ماتریس (فاز پیوسته)، به وسیله کشش بین‌سطحی جلوگیری می‌شود. اغلب برای بهبود برهم‌کنش بین‌سطحی، از دو روش اساسی استفاده می‌شود. نخستین روش، اضافه کردن یک کوپلیمر دو یا سه قطعه‌ای به فرمول‌بندی آمیخته است که به عنوان عامل بین‌سطحی مؤثر عمل می‌کند [۷-۹]. روش دوم برای سازگاری آمیخته، عامل‌دار کردن اجزای آن است، به نحوی که با یکدیگر وارد برهم‌کنش می‌شوند و در نتیجه شکل‌شناسی مشابه کوپلیمرهای قطعه‌ای با پیوند کووالانسی نشان می‌دهند. به تازگی اثر پیوند هیدروژنی روی بهبود خواص فصل مشترک و خواص آمیخته، موضوع مطالعات متعددی شده است [۱۰، ۱۱]. واحدهای با قابلیت ایجاد پیوند هیدروژنی چندگانه با داشتن ثابت دیمرشدن زیاد سبب شده‌اند که دانشمندان علم مواد، آمیخته‌های پلیمری با خواص تنظیم‌شدنی تولید کنند. این روش قابلیت فرایندشدن را در دمای پایین و اختلاط در سطح کوچک مولکول‌ها فراهم می‌کند.

برای ایجاد آمیخته‌های ابرمولکولی دو روش اصلی وجود دارد:

- عامل‌دار کردن اجزای آمیخته با واحدهای برقرارکننده پیوند هیدروژنی چندگانه از راه هومودیمرشدن (شکل ۱- الف) [۱۲].
- عامل‌دار کردن اجزای آمیخته با واحدهای برقرارکننده پیوند



شکل ۱- طرح کلی ایجاد آمیخته‌های ابرمولکولی با استفاده از عامل‌دار کردن اجزای آن با واحدهای برقرارکننده پیوند هیدروژنی چندگانه از راه: الف) هومودیمرشدن و ب) هترودیمرشدن.

هیدروژنی چندگانه از راه هترودیمرشدن (شکل ۱- ب) [۱۳-۱۵]. هترودیمرشدن گروه‌های تجمع‌کننده ناهمسان در انتهای دو هوموپلیمر مختلف، اغلب سبب ایجاد کوپلیمر شبه‌قطعه‌ای می‌شود و این مخلوط‌ها معمولاً یک دمای انتقال شیشه‌ای نشان می‌دهند [۱۶]. در این سامانه‌ها، درجه پلیمرشدن به مقدار زیاد متأثر از تعادل در نسبت استوکیومتری اجزاست.

در روش دوم، پلیمرهای ابرمولکولی که با استفاده از گروه‌های تجمع‌کننده ناهمسان به وجود آمده‌اند، با یکدیگر مخلوط شده و باعث ایجاد موادی با خواص مکانیکی وابسته به ترکیب درصد اجزا می‌شوند [۱۷، ۱۸]. افزون بر این دو روش، روش سومی نیز شناخته شده است که در آن کوپلیمر A-B با گروه‌های تجمع‌کننده همسان عامل‌دار می‌شود و کوپلیمر ابرمولکولی تصادفی به وجود می‌آورد.

اخیراً کاربرد پلی‌کاپرولاکتون و پلی‌کاپرولاکتون ابرمولکولی در پزشکی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۱۹-۲۱]. برای چنین کاربردهایی، بررسی امکان‌پذیری کنترل خواص مکانیکی این پلیمرها به روش‌های مختلف از جمله آمیخته‌سازی اهمیت فراوان دارد. اثر برهم‌کنش‌های ابرمولکولی بر رفتار فازی و خواص مکانیکی آمیخته‌های پلیمری موضوع برخی پژوهش‌های جدید بوده است. با این حال بیشتر مطالعات روی برهم‌کنش‌های مکمل (complementary) بین گروه‌های عاملی ناهمسان متمرکزند.

به دلیل ویژگی ساختاری برهم‌کنش‌های مکمل، تهیه این نوع آمیخته‌ها به نسبت ۵۰:۵۰ عوامل آمیخته محدود می‌شود [۲۲]. از سوی دیگر، آمیخته‌سازی پلیمرهای ابرمولکولی با قابلیت خودمکملی (self complementary) تقریباً به مدل‌های بر پایه ساختارهای بی‌شکل مانند پلی‌استیرن و پلی‌متیل متاکریلات محدود شده و بر اساس گزارش‌های منتشر شده پایداری فازی این نوع آمیخته‌ها محدود است [۲۳]. با این حال، پایداری فازی آمیخته‌های ابرمولکولی پلی‌کاپرولاکتون و پلی‌تتراهیدروفوران (در نسبت‌های

NETZSCH ارزیابی شد. چرخه‌های DSC با ۱۰-۱۲ mg نمونه بین دماهای ۱۲۰°C- تا ۱۲۰°C با سرعت افزایش و کاهش دمای ۲۰°C/min و ۱۰°C/min زیر جو نیتروژن انجام شد. مجموعه داده‌ها از پویش گرمایی دوم استخراج شد.

بررسی خواص مکانیکی پلیمرهای ابرمولکولی و آمیخته‌های ساخته شده، با اندازه‌گیری تغییرات کرنش بر حسب تنش نمونه‌ها با استفاده از دستگاه آزمون کشش مدل SMT-20 ساخت شرکت SANTAM در شیوه‌ی کششی انجام و با یکدیگر مقایسه شد. نمونه‌ها با استفاده از قالب‌گیری فشاری (پرس گرم) در دمای ۸۵°C و زیر فشار ۱۲۰ MPa به شکل مستطیل با ابعاد ۳۰×۵×۱ mm³ تهیه شدند. نمونه‌های آماده شده طبق استاندارد ASTM D 1708-96 با سرعت ثابت ۰/۵ mm/min زیر بار کششی قرار گرفتند. برای هر یک از نمونه‌های پلیمرهای خالص و آمیخته‌ها، تعداد پنج نمونه در آزمون کشش قرار گرفت. نمودار تنش - کرنش، مدول یانگ، استحکام کششی و کرنش در نقطه شکست از این آزمون به دست آمد. مدول کششی از شیب ناحیه خطی اولیه در منحنی تنش - کرنش و با استفاده از معادله (۱) (قانون هوک) محاسبه شد [۲۴]:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (1)$$

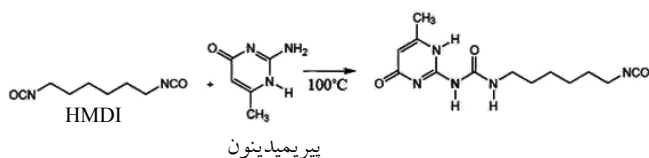
در این معادله σ و ε به ترتیب تنش و کرنش است. E نسبت تنش به کرنش است که برای کشش ساده، مدول یانگ نامیده می‌شود.

روش‌ها

ساخت پلیمرهای ابرمولکولی PCL2900(UPy)₂ و PTHF2900(UPy)₂
بررسی آمیخته‌های PCL(UPy)₂/PTHF(UPy)₂ با سنتز گروه عاملی UPy و شناسایی آن و نیز ساخت پلیمرهای ابرمولکولی PCL(UPy)₂ و PTHF(UPy)₂ و شناسایی آنها، آغاز شد. در ادامه آمیخته‌ها با ترکیب درصدی ۱:۱، ۱:۳، ۱:۱ و ۱:۳ از هر یک از اجزا تهیه شدند. سنتز PCL(UPy)₂ و PTHF(UPy)₂ به ترتیب با عامل دار کردن PCL(OH)₂ و PTHF(OH)₂ با گروه‌های UPy در دو مرحله براساس مراجع انجام شد [۲۵].

سنتز گروه یوریدوپیریمیدینون (UPy)

سنتز عامل UPy از واکنش ۲-آمینو-۴-هیدروکسی-۶-متیل



طرح ۱- سنتز عامل مشتق‌ساز یوریدوپیریمیدینون UPy.

مختلف) بررسی و نشان داده شد که برخلاف گزارش‌های پیشین در آمیخته‌های ابر مولکولی پلیمرهای بی‌شکل، آمیخته‌های پلیمرهای نیمه‌بلوری پایداری فازی نسبتاً زیادی دارند [۱۲].

در پژوهش حاضر، اثر عامل دار کردن با گروه‌های خودتجمع‌کننده روی خواص نهایی آمیخته‌های پلیمری شامل دو پلیمر با خواص مکانیکی کاملاً متفاوت مطالعه شده است. پلی‌کاپرولاکتون دی‌ال (پلی‌استر) و پلی‌تتراهیدروفوران دی‌ال (پلی‌اتر) با گروه‌های UPy عامل‌دار شده و اثر خودمکملی و اتصالات عرضی فیزیکی این گروه‌ها روی خواص مکانیکی آمیخته‌هایی از این پلیمرها بررسی شد. رفتار گرمایی و مکانیکی این آمیخته‌ها در مقایسه با گزارش‌های قبلی بررسی و به‌ویژه اثر وزن مولکولی آمیخته‌ها بر خواص مکانیکی و گرمایی آنها بحث شده است.

تجربی

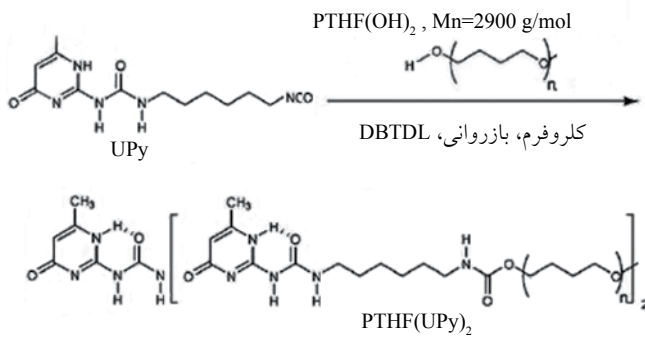
مواد

مواد استفاده شده عبارت‌اند از: پلی‌کاپرولاکتون دی‌ال (PCL2900(OH)₂، M_n=۲۹۰۰ g/mol)، پلی‌تتراهیدروفوران دی‌ال (PTHF(UPy)₂، M_n=۲۹۰۰ g/mol)، ۲-آمینو-۴-هیدروکسی-۶-متیل پیریمیدین، ۶،۱-هگزان دی‌ایزوسیانات و دی‌بیوتیل قلع دی‌لورات (DBTDL) که همگی از شرکت Aldrich تهیه شدند.

دستگاه‌ها

طیف‌سنج زیرقرمز FTIR/Equinox 55، مدل LS 101 ساخت شرکت Bruker برای برداشت طیف FTIR به‌کارگرفته شد. نمونه‌ها به حالت محلول بر سطح قرص‌های پتاسیم برمید از پیش فشرده‌شده با قطر تقریبی ۹ mm اعمال شد. پس از تبخیر حلال، طیف‌سنجی زیرقرمز با قدرت تفکیک ۴ cm⁻¹، شرایط ۳۲ پویش در دقیقه و در محدوده عدد موجی دستگاه ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ انجام شد.

طیف‌سنج رزونانس مغناطیس هسته 500 MHz ¹H NMR ساخت شرکت Bruker برای برداشت طیف ¹H NMR به‌کارگرفته شد. در این روش جابه‌جایی‌های شیمیایی (δ) بر حسب ppm نسبت به تترامیل سیلان (TMS) به عنوان استاندارد داخلی دستگاه گزارش شد. از کلروفرم دوتریم‌دار (CDCl₃) به عنوان حلال استفاده شد. نمونه‌های کاملاً خشک در کلروفرم دوتریم‌دار حل شد و در دستگاه قرار گرفت. رفتار گرمایی آمیخته‌ها و پلیمرهای خالص با استفاده از گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) مدل 200-F-3-Maia ساخت شرکت



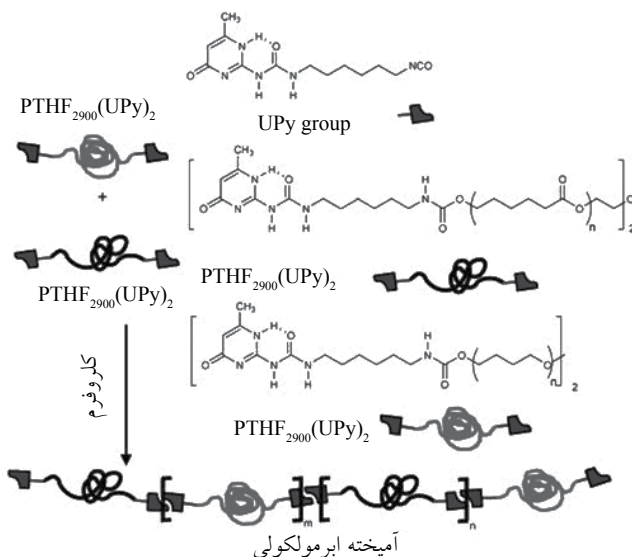
طرح ۴- سنتز پلیمر ابرمولکولی PTHF(UPy)₂.

سنتز پلی‌تتراهیدروفوران ابرمولکولی PTHF(UPy)₂

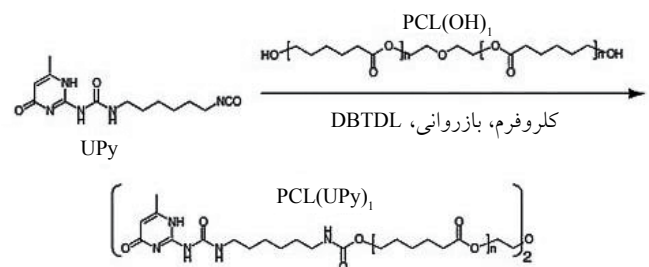
در این مرحله اولیگومر PCL2900(OH)₂ (۲۹ g) با وزن مولکولی ۲۹۰۰ g/mol با یوریدوپیریمیدینون ۳:۱ نسبت به پلی‌تتراهیدروفوران دی‌ال به روشی کاملاً مشابه با سنتز PCL(UPy)₂ واکنش داده و محصول PTHF2900(UPy)₂ مطابق آنچه در طرح ۴ نشان داده شده تهیه شد. ساختار پلی‌تتراهیدروفوران ابرمولکولی مشابه پلی‌کاپرولاکتون ابرمولکولی است.

ساخت آمیخته‌های ابرمولکولی

آمیخته‌های ابرمولکولی با استفاده از روش اختلاط در محلول تهیه شدند. آمیخته‌های PTHF(UPy)₂/PCL(UPy)₂ با نسبت‌های ۷۵/۲۵، ۵۰/۵۰ و ۲۵/۷۵ (نسبت مولی) در کلروفرم و با غلظت ۴۰ mg/mL تهیه شد. اختلاط در شرایط بازروانی و هم‌زدن به مدت ۳۰ min



طرح ۵- نحوه اختلاط پلیمرهای ابرمولکولی PCL(UPy)₂ و PTHF(UPy)₂.

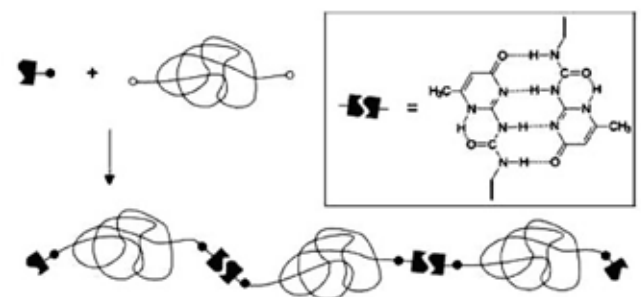


طرح ۲- سنتز پلیمر ابرمولکولی PCL(UPy)₂.

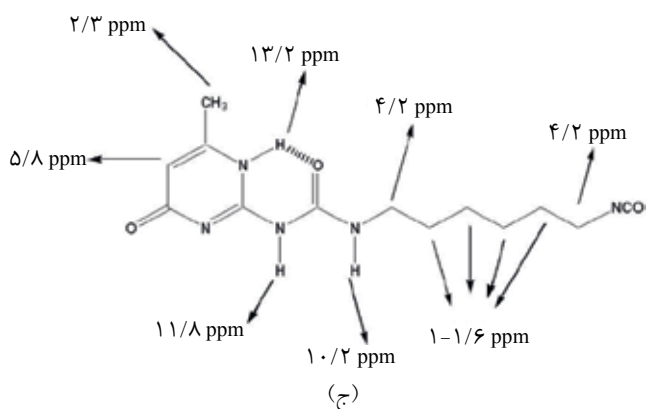
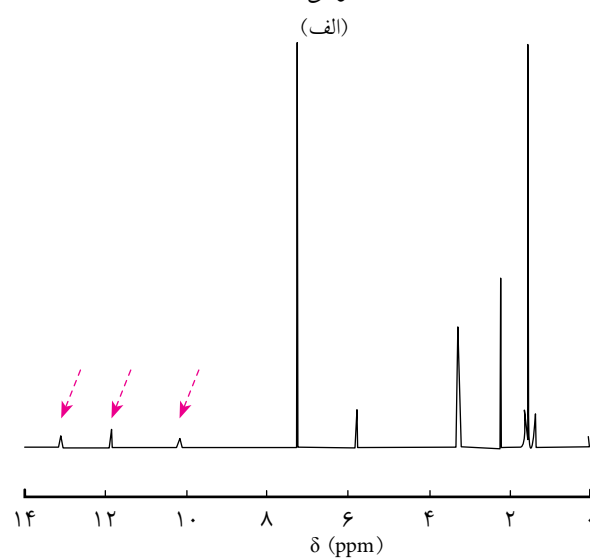
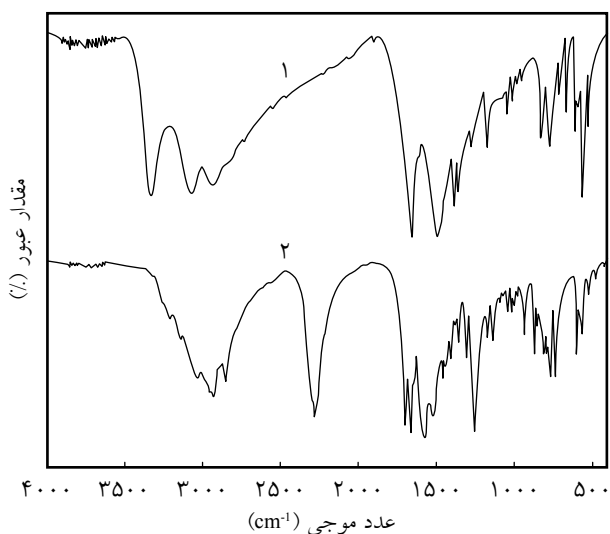
پیریمیدین (۱۰ g) با هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (۸۰ g) در دمای ۱۰۰°C برای مدت ۱۶ h انجام شد [۲۵]. پس از خنک‌شدن، نرمال هگزان به مخلوط اضافه و صاف شد (طرح ۱). رسوب سفیدرنگ حاصل از واکنش جمع‌آوری و در گرم‌خانه خلأ خشک شد.

سنتز پلی‌کاپرولاکتون ابرمولکولی PCL(UPy)₂

برای سنتز PCL(OH)₂، PCL(UPy)₂ با وزن مولکولی ۲۹۰۰ g/mol با یوریدوپیریمیدینون واکنش داده شد. PCL2900(OH)₂ (۲۹ g) در کلروفرم کاملاً خشک حل شد و پس از اضافه‌کردن یوریدوپیریمیدینون (۳:۱ نسبت به پلی‌کاپرولاکتون دی‌ال، ۹ g)، چند قطره کاتالیزور قلع (DBTDL) به محلول افزوده شد. مجموعه روی گرم‌کن با هم‌زن مغناطیسی بازروانی شد. پایان واکنش با طیف‌سنجی FTIR برای بررسی اتمام گروه‌های OH طی واکنش، دنبال شد. در پایان واکنش، مخلوط روی سیلیکاژل صاف شد. محلول صاف‌شده زیر فشار کم در دستگاه تبخیرکننده چرخشی تغلیظ شد. پلیمر با استفاده از ضدحلال نرمال هگزان رسوب داده و جدا شد. پلی‌کاپرولاکتون ابرمولکولی حاصل در گرم‌خانه خلأ خشک شد. در طرح‌های ۲ و ۳ این واکنش و ساختار پلی‌کاپرولاکتون ابرمولکولی حاصل نشان داده شده است.



طرح ۳- تجمع اولیگومرهای پلی‌کاپرولاکتون از راه گروه‌های UPy و تشکیل پلی‌کاپرولاکتون ابرمولکولی.



شکل ۲- (الف) طیف FTIR ۲-آمینو-۴-هیدروکسی-۶-متیل پیریمیدین (۱) در مقایسه با طیف FTIR هگزامتیلن ایزوسیانات با گروه انتهایی یوریدوپیریمیدینون (عامل UPy، ۲)، (ب) طیف $^1\text{H NMR}$ عامل UPy و (ج) جابه‌جایی شیمیایی پروتون‌ها در عامل UPy.

جدول ۱- مشخصات آمیخته‌های ابرمولکولی به همراه نام اختصاری آنها.

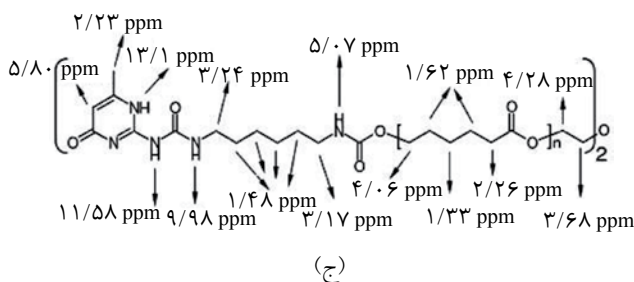
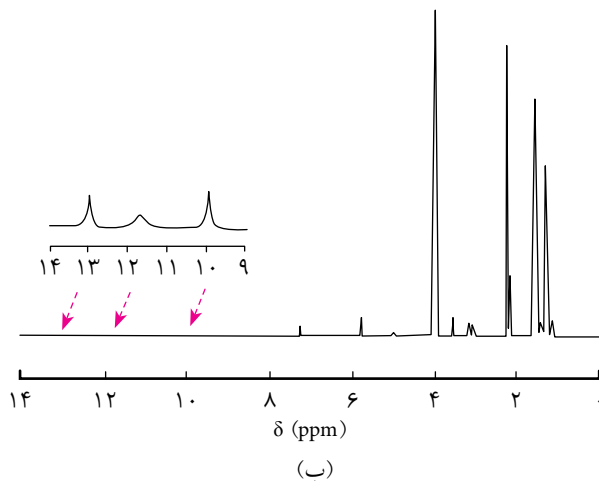
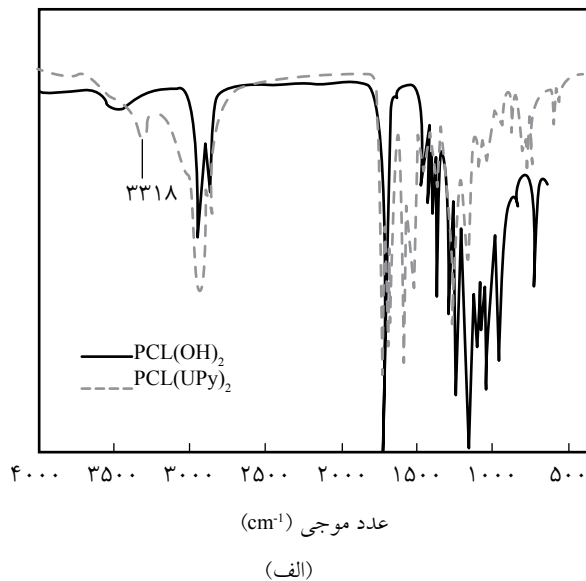
مقدار اجزا (mol.%)		نام اختصاری	نام آمیخته
PTHF(UPy) ₂	PCL(UPy) ₂		
۰	۱۰۰	PCL	PCL(UPy) ₂
۲۵	۷۵	B75	75%PCL(UPy) ₂ / 25%PTHF(UPy) ₂
۵۰	۵۰	B50	50%PCL(UPy) ₂ / 50% PTHF(UPy) ₂
۷۵	۲۵	B25	25%PCL(UPy) ₂ / 75%PTHF(UPy) ₂
۱۰۰	۰	PTHF	PTHF(UPy) ₂

انجام شد. سپس، دما تا حدود 35°C کاهش یافت و حلال از سامانه خارج شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ h در گرم‌خانه خلأ خشک شدند. طرح ۵ نحوه این اختلاط را نشان می‌دهد. در جدول ۱، مشخصات آمیخته‌های ابرمولکولی به همراه نام اختصاری و ترکیب درصد آنها آمده است.

نتایج و بحث

شناسایی هگزامتیلن ایزوسیانات با گروه انتهایی یوریدوپیریمیدینون (عامل UPy)

در بررسی ساختار عامل UPy نکات زیر قابل توجه‌اند: ناپدید شدن پیک ناحیه 3328 cm^{-1} (پیک اصلی مربوط به گروه آمین) شاهدی بر درگیر شدن گروه آمینی (NH_2) در ساختار ۲-آمینو-۴-هیدروکسی-۶-متیل پیریمیدین است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت، گروه NH_2 با یکی از گروه‌های ایزوسیانات مربوط به هگزان دی‌ایزوسیانات وارد واکنش شده است. ممانعت فضایی، عامل بازدارنده‌ای است که موجب می‌شود گروه‌های ایزوسیانات به گروه NH داخل حلقه پیریمیدینون حمله نکرده و وارد واکنش نشوند. وجود پیک جذبی در ناحیه 2270 cm^{-1} نشان می‌دهد، یک سر ایزوسیانات وارد واکنش شده و اتصالات اوره‌ای تشکیل داده است و سر دیگر آن همچنان به شکل آزاد باقی مانده است. افزون بر این، پیک‌های جذبی نواحی 1667 cm^{-1} و 1577 cm^{-1} (ارتعاشات شناخته شده یورتانی) تشکیل گروه UPy را تأیید می‌کنند [۲۵] (شکل ۲-الف). طیف $^1\text{H NMR}$ عامل UPy نیز شواهد طیف قابل قبولی را برای سنتز این ماده نشان می‌دهد. جابه‌جایی شیمیایی رزونانس



شکل ۳- (الف) طیف زیرقرمز $PCL(UPy)_2$ در مقایسه با $PCL(OH)_2$.
 (ب) طیف 1H NMR پلیمر ابرمولکولی $PCL(UPy)_2$ (دمای محیط و حلال $CDCl_3$) و (ج) جابه‌جایی شیمیایی پروتون‌ها (1H NMR) در $PCL(UPy)_2$.

جدول ۲- جدول نوارهای جذبی گروه‌های عاملی PCL به دست آمده از طیف FTIR [۲۶].

گروه عاملی	عدد موجی (cm ⁻¹)
C = O	۱۷۲۵
C - O	۱۱۰۸ و ۱۱۹۰
C - C	۷۳۲
CH ₂ -	۱۴۷۱

پروتون‌های آمیدی و آمینی به نواحی پایین طیفی (Down field) در محدوده ۱۳/۱۱، ۱۱/۵۸، و ۱۰/۱۷ ppm (همان‌طور که در شکل ۲ - ب مشخص است) نشان‌دهنده تشکیل ساختاری با قدرت ایجاد پیوندهای هیدروژنی درون و بین‌مولکولی است [۲۵]. در این طیف رزونانس پروتون‌های گروه حاضر در زنجیر اولیگومر نیز در ناحیه ۱ ppm - ۱/۶، پروتون وینیلی در گروه UPy در ناحیه ۵/۸ ppm و متیل موجود در گروه UPy در ۲/۳ ppm دیده می‌شوند (شکل ۲-ج).

شناسایی پلی‌کاپرولاکتون ابرمولکولی

سنتز پلی‌کاپرولاکتون ابرمولکولی بر اساس مراجع انجام و ساختار محصول به روش طیف‌سنجی مطالعه شد. نوارهای جذبی حاصل از طیف FTIR پلی‌کاپرولاکتون خالص در جدول ۲ ارائه شده است [۲۶]. تغییرات ساختاری $PCL(OH)_2$ طی سنتز و تبدیل آن $PCL(UPy)_2$ در شکل ۳ نشان داده شده است. حذف پیک OH در 3473 cm^{-1} (شکل ۳- الف، مربوط به $PCL(OH)_2$)، حذف پیک گروه ایزوسیاناتی (NCO) در 2270 cm^{-1} (۳-ب، مربوط به عامل UPy) و ظهور پیک گروه NH در 3328 cm^{-1} (شکل ۳- الف، مربوط به تشکیل $PCL(UPy)_2$) دلیل بر تشکیل اتصالات یورتانی و تولید پلی‌کاپرولاکتون ابرمولکولی است. در مقایسه، طیف مربوط به $PCL(UPy)_2$ (شکل ۳- الف) به طیف FTIR مربوط به $PCL(OH)_2$ (شکل ۳- الف) این تغییرات به وضوح مشاهده می‌شوند.

در بررسی‌های 1H NMR، رزونانس پروتون‌های NH (در گروه UPy) که درگیر در پیوندهای هیدروژنی درون و بین‌مولکولی است، در جابه‌جایی‌های شیمیایی ۱۳/۱، ۱۱/۵۵، و ۹/۹۸ ppm در طیف 1H NMR پلیمر ابرمولکولی سنتزی (در دمای محیط) ظاهر شده و گواه وجود این گروه عاملی در ساختار پلیمر است. در این طیف، رزونانس‌های مشاهده شده در جابه‌جایی‌های شیمیایی ۱/۴، ۱/۶۳، ۲/۲۵ و ۴/۰۱ ppm مربوط به پروتون‌های گروه CH_2 در زنجیر پلی‌کاپرولاکتون است (شکل ۳- ب و ج) [۲۵].

شناسایی پلی‌تتراهیدروفوران ابرمولکولی

بر اساس نتایج طیف‌سنجی FTIR، پیک پهن OH در پلی‌تتراهیدروفوران دی‌ال (PTHF(OH)₂) در ناحیه ۳۴۷۳ cm⁻¹ با تشکیل پلی‌تتراهیدروفوران ابرمولکولی (PTHF(UPy)₂) حذف شد. پیک‌های مشخصه گروه یوریدوپیریمیدینون (UPy) در طیف IR پلیمر در نواحی ۱۶۹۹، ۱۶۶۴، ۱۵۸۸ و ۱۵۲۷ cm⁻¹ ظاهر می‌شوند (شکل ۴-الف). در طیف رزونانس مغناطیسی هسته که از این پلیمر در دمای محیط و با استفاده از کلروفرم دوتریم‌دار به‌عنوان حلال ثبت شده مطالب زیر جالب توجه است:

پیک پروتون‌های NH (در گروه UPy) که درگیر پیوند هیدروژنی درون و بین‌مولکولی است، در ۱۳/۱، ۱۱/۸۰ و ۹/۹۸ ppm ظاهر می‌شوند. در این طیف، رزونانس‌های مشاهده شده در جابه‌جایی‌های شیمیایی ۱/۶۱ و ۳/۴ ppm مربوط به پروتون‌های گروه CH₂ در زنجیر پلی‌تتراهیدروفوران است (شکل ۴-ب و ج) [۲۵،۲۷].

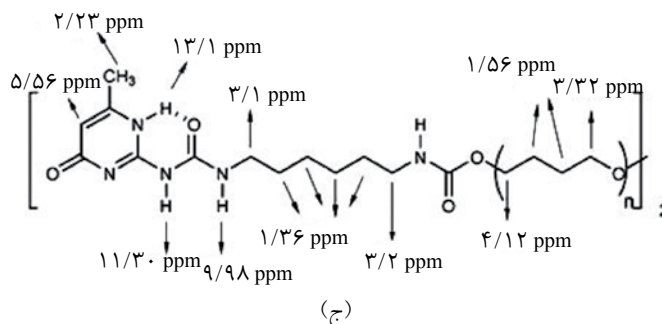
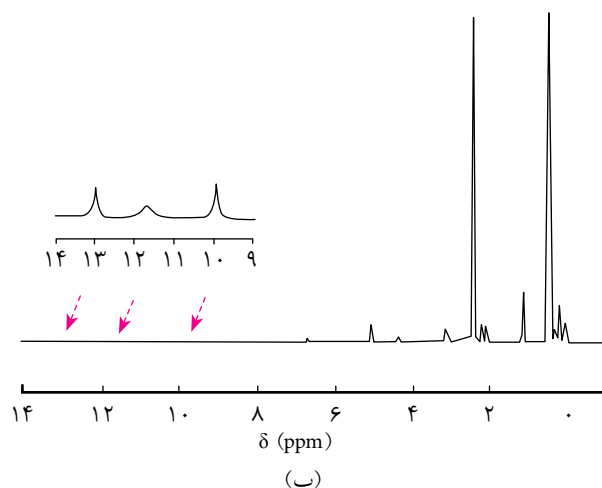
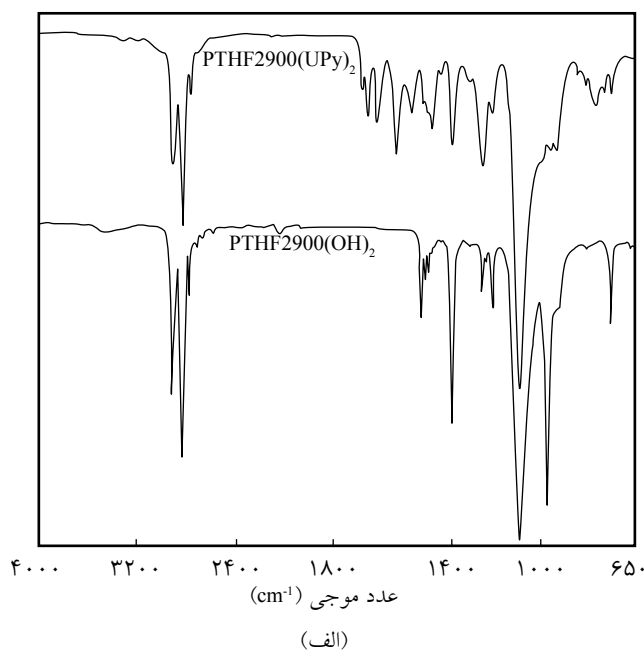
بررسی آمیخته‌های ابرمولکولی PCL(UPy)₂/PTHF(UPy)₂

برخلاف PCL(OH)₂ و PTHF(OH)₂ که جامد مومی هستند، پلیمرهای ابرمولکولی PCL(UPy)₂ و PTHF(UPy)₂ هر دو الاستومری گرمانرم هستند. تشکیل آمیخته‌هایی از این دو هوموپلیمر ابرمولکولی با اتصال پلی‌کاپرولاکتون عامل‌دار شده با گروه‌های UPy با وزن مولکولی کم به پلی‌تتراهیدروفوران عامل‌دار شده با گروه‌های UPy با وزن مولکولی کم آغاز می‌شود که حاصل آن کوپلیمری شبه‌قطعه‌ای است. این مراحل در طرح ۵ نشان داده شده است.

بررسی رفتار توده پلیمرها - آمیخته‌های پلیمری

خواص گرمایی

رفتار گرمایی آمیخته‌های ابرمولکولی B50، B75 و B25 با استفاده از DSC بررسی و با رفتار گرمایی هریک از هوموپلیمرهای PCL(UPy)₂ و PTHF(UPy)₂ مقایسه شدند. منحنی جریان گرما بر حسب دما در محدوده دمایی بین ۱۱۰°C و ۳۰°C- برای هریک از هوموپلیمرها و آمیخته‌ها رسم شده است (شکل ۵). این منحنی تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای را پس از آمیخته‌سازی نشان می‌دهد. منحنی جریان گرما بر حسب دما در محدوده دمایی بین ۲۰°C- و ۱۰۰°C برای هریک از هوموپلیمرها و آمیخته‌ها رسم شده است (شکل ۶). خواص گرمایی این مواد در جدول ۳ به‌طور خلاصه آمده است. داده‌های شکل‌های ۵ و ۶ و جدول ۳ از گرمادهی دوم DSC با سرعت ۱۰ °C/min به‌دست آمده‌اند که در واقع خواص گرمایی ذاتی هریک



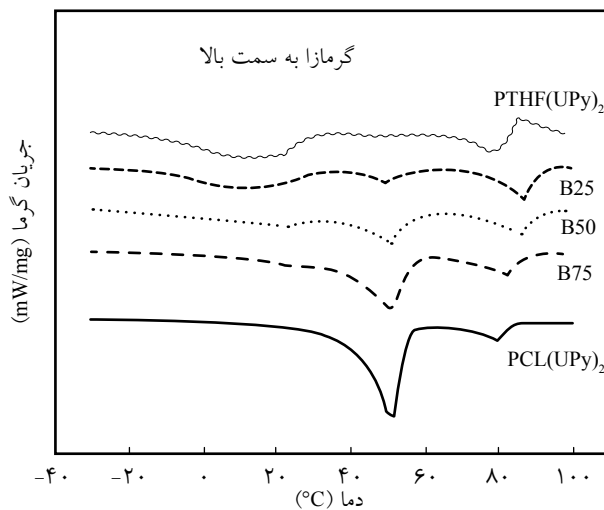
شکل ۴- (الف) طیف مربوط به PTHF(OH)₂ در مقایسه با PTHF(UPy)₂. (ب) طیف ¹H NMR پلیمر ابرمولکولی PTHF(UPy)₂ و (ج) جابه‌جایی شیمیایی پروتون‌ها (¹H NMR) در PTHF(UPy)₂.

جدول ۳- دمای انتقال شیشه‌ای، تغییرات ظرفیت گرمایی در T_g ، انتقالات مختلف ذوب و گرمای ذوب این انتقالات.

نام پلیمر	T_g (°C)	ΔC_p (J/gK)	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)
PCL(UPy) ₂ خالص	-67	0.022	51	53/9	81	7/9
PCL(UPy) ₂ /25%PTHF(UPy) ₂	-72	0.021	22 و 49	41/5	81	10/9
PCL(UPy) ₂ /50%PTHF(UPy) ₂	-77	0.033	22 و 51	39/3	86	16/1
PCL(UPy) ₂ /75%PTHF(UPy) ₂	-79	0.049	11 و 50	25/3 و 4/2	87	14/5
PTHF(UPy) ₂ خالص	-83	0.059	16	37/2	80	24/2

[۲۶،۲۷]. دمای ذوب دوم هریک از پلیمرها (که در دمایی بالاتر و برای هر دو پلیمر مورد مطالعه در حدود ۸۰°C مشاهده می‌شود) در این نوع پلیمرهای ابرمولکولی به انباشتگی دیمرها UPy-UPy نسبت داده شده است. انباشتگی این دیمرها در محدوده فازی جداگانه نسبت به زنجیر پلی‌استری و پلی‌اتری قرار گرفته‌اند. در حقیقت ذوب PCL(UPy)₂ و PTHF(UPy)₂ در دمایی به نسبت بالاتر در مقایسه با پلی‌کاپرولاکتون معمولی ($M_n = 65 \text{ kgmol}^{-1}$ و $T_m = 56^\circ\text{C}$) و پلی‌تتراهیدروفوران معمولی ($T_m = 20-30^\circ\text{C}$)، برای وزن‌های مولکولی مختلف) واقع می‌شود. این جابه‌جایی دمایی نشان می‌دهد، انباشته شدن دیمرها UPy-UPy بلورهایی پایدار تشکیل می‌دهد.

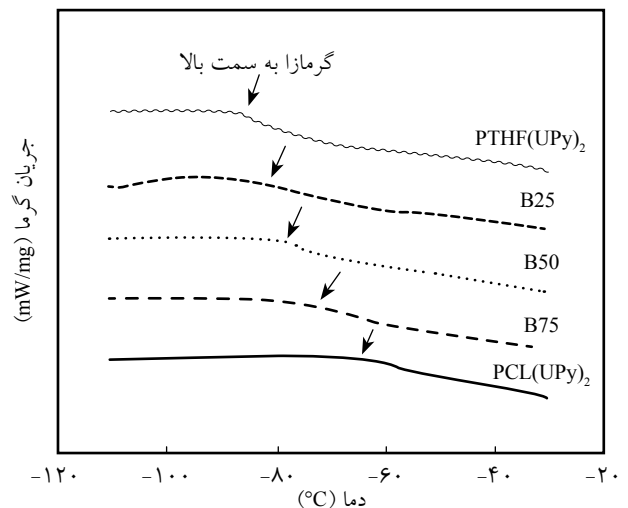
بررسی پیک‌های ذوب اطلاعات زیادی درباره تغییرات ساختاری حاصل از آمیخته‌سازی در اختیار قرار می‌دهد. اضافه کردن 25%PCL(UPy)₂ به PTHF(UPy)₂ افزایش سریع دمای ذوب آمیخته را به همراه دارد. اما با اضافه کردن مقادیر بیشتر PCL(UPy)₂ فقط افزایش اندکی در دمای ذوب مشاهده می‌شود. افزایش سریع دمای ذوب آمیخته به



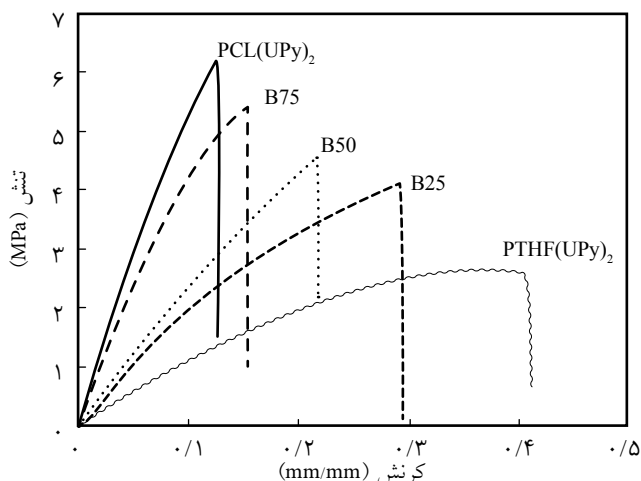
شکل ۶- منحنی جریان گرما بر حسب دما در محدوده دمایی بین ۳۰°C تا ۱۰۰°C (منحنی‌ها به منظور مقایسه روی هم قرار گرفته‌اند، به همین دلیل محور عمودی بدون عددگذاری است).

از هوموپلیمرها و آمیخته‌ها را نشان می‌دهند. همان‌طور که انتظار می‌رود، در شکل ۵، T_g آمیخته‌های ابرمولکولی با توجه به ترکیب آنها بین T_g هوموپلیمرهای ابرمولکولی قرار می‌گیرند. در شکل ۶ انتقالات فازی مربوط به ذوب و جابه‌جایی دمایی این انتقالات در اثر آمیخته‌سازی برای پلیمرهای ابرمولکولی و آمیخته‌های آنها ثبت شده‌اند.

پوش گرمایی هوموپلیمر PCL(UPy)₂ در شکل‌های ۵ و ۶ یک دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) در حدود ۶۷°C- و دو پیک گرماگیر ذوب در حدود ۵۱ و ۸۰°C نشان می‌دهد. PTHF(UPy)₂ نیز یک T_g در حدود ۸۲°C- و دو پیک ذوب در حدود ۱۶ و ۸۰°C نشان می‌دهد. پیک‌های گرماگیر PCL(UPy)₂ به ترتیب مربوط به ذوب ساختار بلوری زنجیر پلی‌استری و بخش‌های UPy است. پیک‌های گرماگیر PTHF(UPy)₂ به ترتیب مربوط به زنجیر پلی‌اتری و بخش‌های UPy است. این مقادیر با مقادیر موجود در مراجع به خوبی سازگاری دارد



شکل ۵- منحنی جریان گرما بر حسب دما برای پلیمرهای ابرمولکولی و آمیخته‌های آنها در محدوده دمایی بین ۱۱۰°C تا ۳۰°C (منحنی‌ها به منظور مقایسه روی هم قرار گرفته‌اند، به همین دلیل محور عمودی بدون عددگذاری است).



شکل ۷- منحنی‌های تنش - کرنش هوموپلیمرهای ابرمولکولی و آمیخته‌های آنها.

PTHF2900(UPy)₂ مشاهده نشد. به نظر می‌رسد، تفاوت در مقدار وزن مولکولی اجزای آمیخته (PCL2900 در این پژوهش در مقایسه با PCL1250 در مطالعات پیشین) سبب می‌شود ساختار بلوری PCL1250(UPy)₂ تغییر کند و مقدار بلورینگی کم شود.

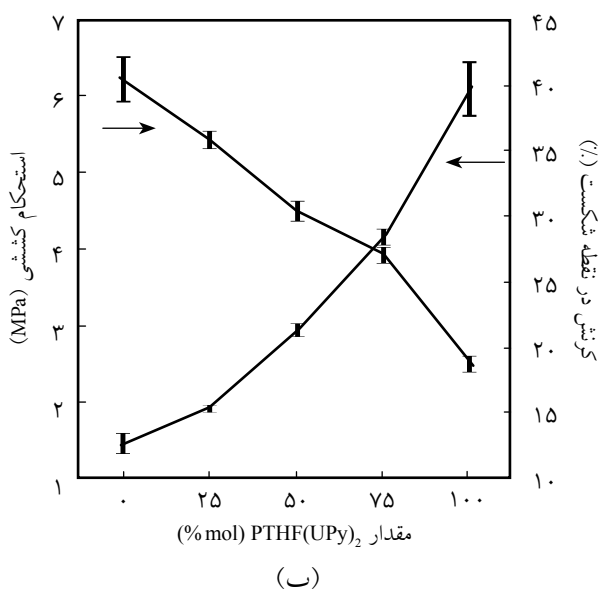
خواص مکانیکی (آزمون کشش)

خواص مکانیکی آمیخته‌های پلیمری با چند عامل، از جمله خواص اجزای آمیخته، شکل‌شناسی فازی و چسبندگی بین‌فازی کنترل می‌شود. دو عامل اخیر از نظر انتقال تنش داخل آمیخته اهمیت دارند. برای بررسی اثر این عوامل، آزمون‌های مکانیکی در شیوه کششی

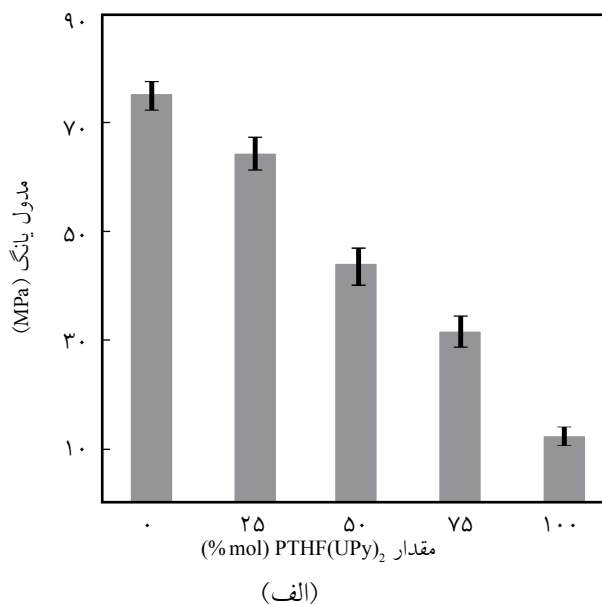
محض افزودن PCL(UPy)₂ به PTHF(UPy)₂ به تشکیل بلورهای پایدارتر در حضور این پلیمر نسبت داده می‌شود [۱۲]. نکته قابل توجه در نتایج DSC، روند تغییرات گرمای ذوب مربوط به بخش‌های UPy است. این روند به گونه‌ای است که بیشترین مقدار مربوط به PTHF(UPy)₂ و پس از آن به ترتیب آمیخته‌های B75، B50، B25 و کمترین مقدار مربوط به PCL(UPy)₂ است. این روند می‌تواند انعکاسی از روند تغییرات انرژی انباشتگی گروه‌های UPy-UPy در نظر گرفته شود. در بررسی نتایج آزمون DSC روی آمیخته‌های ابرمولکولی دیده شد، T_g آمیخته‌ها با توجه به ترکیب درصد آنها در دمایی بین دمای انتقال شیشه‌ای PCL(UPy)₂ و PTHF(UPy)₂ قرار می‌گیرند (جدول ۳).

تغییر ظرفیت گرمایی در دمای انتقال شیشه‌ای برای PCL(UPy)₂ و PTHF(UPy)₂ به ترتیب در حد ۰/۰۲۲ J/gK و ۰/۰۵۹ J/gK اندازه‌گیری شد. تغییر ظرفیت گرمایی PTHF(UPy)₂ در آمیخته B25 کاهش پیدا می‌کند (۰/۰۴۹ J/gK در دمای حدود -۷۸°C). این کاهش ظرفیت گرمایی احتمالاً به این دلیل رخ می‌دهد که از حرکت زنجیرهای PTHF(UPy)₂ در بالای T_g به وسیله بخش‌های PCL(UPy)₂ که هنوز در زیر T_g خودشان قرار دارند، ممانعت می‌شود.

آمیخته‌های گزارش شده توسط شکرالهی و همکاران شامل پلیمرهای ابرمولکولی PCL1250(UPy)₂ و PTHF2900(UPy)₂ نشان داد که ساختار بلوری PCL1250(UPy)₂ در آمیخته‌ها به شدت تحت تأثیر جزء دوم یعنی PTHF2900(UPy)₂ قرار گرفته و مقدار بلورینگی آنها کم می‌شود [۱۲]. این روند تغییرات در آمیخته‌های PCL2900(UPy)₂



(ب)



(الف)

شکل ۸- تغییرات: (الف) مدول یانگ و (ب) استحکام کششی و کرنش تا نقطه شکست با ترکیب آمیخته.

جدول ۴- نتایج آزمون کشش.

کرنش در نقطه شکست (%)	استحکام کششی (MPa)	مدول یانگ (MPa)	آمیخته
۱۲/۶±۰/۸	۶/۲±۰/۳	۷۵/۱±۲/۶	PCL(UPy) ₂
۱۵/۳۳±۰/۲	۵/۴±۰/۱	۶۴/۴±۲/۹	75% PCL(UPy) ₂ /25%PTHF(UPy) ₂
۲۱/۳۳±۰/۵	۴/۵±۰/۱	۴۳/۷±۳/۲	50% PCL(UPy) ₂ /50%PTHF(UPy) ₂
۲۸/۴۳±۰/۵	۴/۰±۰/۱	۳۱/۷±۲/۸	25% PCL(UPy) ₂ /75%PTHF(UPy) ₂
۳۹/۷۵±۰/۲	۲/۵±۰/۱	۱۲/۳±۱/۵	PTHF(UPy) ₂

ساختارهای ابرمولکولی وجود دارد. استحکام این ساختارها می‌تواند در دماها و شرایط محیطی مختلف متفاوت باشد [۲۸]. مدول آمیخته‌های پلیمری می‌تواند به‌طور تقریبی با استفاده از قانون ساده مخلوط‌ها (معادله ۲) تخمین زده شود:

$$E_b = E_{1\phi_1} + E_{2\phi_2} \quad (2)$$

در این معادله E_1 ، E_b و E_2 به ترتیب مدول یانگ آمیخته پلیمری و مدول‌های یانگ اجزای ۱ و ۲ است. ϕ_1 و ϕ_2 نیز کسر حجمی اجزای آمیخته است. مقادیر مدول اندازه‌گیری شده تجربی برای هر آمیخته بیشتر از مقادیر محاسبه شده است که ممکن است به علت برهم‌کنش قوی بین دو هوموپلیمر باشد. نتایج این آزمون به‌طور خلاصه در جدول ۴ آمده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش تلاش شده است تا خواص مکانیکی پلیمرهای ابرمولکولی از راه آمیخته‌سازی بهبود یابد. به همین دلیل، آمیخته‌های پلی‌تتراهیدروفوران و پلی‌کاپرولاکتون ابرمولکولی تهیه شدند. انتخاب این دو پلیمر بر اساس زیست‌سازگاری کاملاً شناخته شده، اما خواص مکانیکی تقریباً متفاوت آنها بوده است. آزمون‌های تجزیه گرمایی ضمن فراهم آوردن اطلاعات درباره ساختار پلیمرهای خالص ابرمولکولی نشان داد سازگاری فازی آمیخته‌های آنها به مقدار قابل ملاحظه‌ای در مقایسه با مخلوط دی‌ال‌های اولیه افزایش یافته است. آزمون‌های خواص مکانیکی نشان داد، افزایش فقط حدود ۲۵٪ پلیمر PCL(UPy)₂ افزایش حدود ۶۰٪ استحکام کششی را موجب شده است. از آنجا که افزایش اندازه‌گیری شده به مقدار قابل ملاحظه‌ای از استحکام پیش‌بینی شده بر اساس قانون ساده مخلوط‌ها (حدود ۲۰٪)

برای هریک از هوموپلیمرها و آمیخته‌های آنها انجام شد که از این آزمون‌ها منحنی تنش - کرنش (شکل ۷)، مدول یانگ، استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی برای این نمونه‌ها به‌دست آمد. هوموپلیمرهای ابرمولکولی خواص مکانیکی متفاوتی پیش از آمیخته‌شدن نشان می‌دهند. PCL(UPy)₂ ماده‌ای شکننده، همان‌طور که ثبت کرنش تا نقطه شکست معادل ۱۲٪ برای این پلیمر این نکته را تأیید می‌کند، با مدول یانگ زیاد در حدود ۷۶ MPa است. از سوی دیگر، PTHF(UPy)₂ تا پیش از پاره‌شدن در حدود ۴۰٪ افزایش طول و مدول یانگی در حدود ۱۲ MPa دارد. این نتایج در شکل ۸- الف و ب نشان داده شده است.

با افزایش مقدار جزء نرم‌تر، PTHF(UPy)₂ در آمیخته مدول کشسانی کاهش و ازدیاد طول تا پارگی افزایش می‌یابد. نکته جالب در این نتایج، افزایش قابل توجه (تقریباً ۲ برابر) استحکام کششی با افزودن فقط ۲۵٪ از PCL(UPy)₂ به PTHF(UPy)₂ است. اضافه‌کردن مقادیر باز هم بیشتر PCL(UPy)₂ فقط افزایش اندکی را در استحکام کششی موجب می‌شود (شکل ۸). پیش‌تر درباره علت افزایش سریع دمای ذوب آمیخته با افزودن PCL(UPy)₂ فقط به مقدار ۲۵٪ به PTHF(UPy)₂ (خواص گرمایی) بحث شد. در آنجا این افزایش دما به تشکیل بلورهای پایدارتر با وجود PCL(UPy)₂ نسبت داده شد. افزایش قابل توجه استحکام کششی با اضافه‌کردن 25%PCL(UPy)₂ به PTHF(UPy)₂ ممکن است، به افزایش نیروی مورد نیاز برای خروج زنجیرهای پلیمری از این بخش‌های سخت نسبتاً پایدار نسبت داده شود [۲۷].

این نکته قابل توجه است که آزمون کشش در دمای محیط انجام شده و استحکام برهم‌کنش‌ها در این آزمون معیاری از استحکام تجمع‌های تشکیل شده در ساختار ابرمولکول‌ها در دمای محیط است. بدیهی است خواص مکانیکی پلیمرها و آمیخته‌های آنها تابعی از نوع و استحکام تجمع‌های تشکیل شده در ساختار ابرمولکول‌هاست. Binder و همکاران نشان داده‌اند که امکان تشکیل تجمع‌های مختلفی در

مطابقت دارد و نشان می‌دهد، افزایش وزن مولکولی درشت‌مونومر اولیه از ۱۲۵۰ به ۲۹۰۰ که منجر به حدود ۵۰٪ کاهش چگالی اتصالات UPy-UPy می‌شود، بر خواص آمیخته‌ها اثر تضعیف‌کننده ندارد.

مراجع

1. Brown C. and Alder P., *Blends Containing Liquid Crystal Polymers, Polymer Blends and Alloys*, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1993
2. Folmer B.J.B., Sijbesma R.P., Versteegen R.M., Van der Rijt J.A., and Meijer E.W., Supramolecular Polymer Materials: Chain Extension of Telechelic Polymers Using a Reactive Hydrogen-Bonding Synthron, *Adv. Mater.*, **12**, 874-878, 2000.
3. Dankers P.Y., van Leeuwen E.N., van Gemert G.M., Spiering A.J., Harmsen M.C., Brouwer L.A., Janssen H.M., Bosman A.W., van Luyn M.J., and Meijer E.W., Chemical and Biological Properties of Supramolecular Polymer Systems based on Oligo-caprolactones, *Biomaterials*, **27**, 5490-5501, 2006.
4. De Greef T.F., Smulders M.M., Wolffs M., Schenning A.P., Sijbesma R.P., and Meijer E.W., Supramolecular Polymerization, *Chem. Rev.*, **109**, 5687-5754, 2009.
5. Lehn J.M., Supramolecular Chemistry, *Science*, **260**, 1761-1763, 1993.
6. Dardin A., Boeffel C., Spiess H.W., Stadler R., and Samulski E.T., Local Motions in Polymeric and Low Molar Mass Supramolecular Hydrogen Bond Assemblies: One- and Two-dimensional 2H-NMR Studies, *Acta Polymerica*, **46**, 291-299, 1995.
7. Wisse E., Govaert L.E., Meijer H.E.H., and Meijer E.W., Unusual Tuning of Mechanical Properties of Thermoplastic Elastomers Using Supramolecular Fillers, *Macromolecules*, **39**, 7425-7432, 2006.
8. Silva G.G., de Freitas Rocha P.M., de Oliveira P.S., and Almeida Neves B.R., Domain Size Effects on the Thermal Properties of PS/PMMA Blends, *Appl. Surface Sci.*, **238**, 64-72, 2004.
9. Aslan S., Calandrelli L., Laurienzo P., and Malinconico M., Poly(D, L-lactic acid)/Poly(ϵ -caprolactone) Blend Membranes: Preparation and Morphological Characterisation, *J. Mater. Sci.*, **35**, 1615-1622, 2000.
10. Ruckdäschel H., Sandler J.K.W., Altstädt V., and Rettig C., Compatibilisation of PPE/SAN Blends by Triblock Terpolymers: Correlation between Block Terpolymer Composition, Morphology and Properties, *Polymer*, **47**, 2772-2790, 2006.
11. Eastwood E., Viswanathan S., O'Brien C.P., and Dadmun M.D., Methods to Improve the Properties of Polymer Mixtures: Optimizing Intermolecular Interactions and Compatibilization, *Polymer*, **46**, 3957-3970, 2005.
12. Shokrollahi P., Mirzadeh H., Huck W.T.S., and Scerman O.A., Effect of self-complementary Motifs on Phase Compatibility and Material Properties in Blends of Supramolecular Polymers, *Polymer*, **51**, 6303-6312, 2010.
13. Sivakova S., Bohnsack D.A., Suwanmala P., Mackay M.E. and Rowan S.J., Utilization of a Combination of Weak Hydrogen-bonding Interactions and Phase Segregation to Yield highly Thermosensitive Supramolecular Polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 18202-18211, 2005.
14. John J., Mani R., and Bhattacharya M., Evaluation of Compatibility and Properties of Biodegradable Polyester Blends, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 2003-2014, 2002.
15. Yang Z. and Han C.D., Rheology of Miscible Polymer Blends with Hydrogen Bonding, *Macromolecules*, **41**, 2104-2118, 2008.
16. Park T. and Zimmerman S.C., Formation of a Miscible Supramolecular Polymer Blend through Self-assembly Mediated by a Quadruply Hydrogen-bonded Heterocomplex, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11582-11590, 2006.
17. Scherman O.A., Ligthart G.B.W.L., Sijbesma R.P., and Meijer E.W., A Selectivity Driven Supramolecular Polymerization of an AB Monomer, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2072-2076, 2006.
18. Feldman K.E., Kade M.J., de Greef T.F.A., Meijer E.W., Kramer E.J., and Hawker C.J., Polymers with Multiple Hydrogen-bonded End Groups and their Blends, *Macromolecules*, **41**, 4694-4700, 2008.
19. Salerno A., Zeppetelli S., Oliviero M., Battista E., Di Maio E., Iannace S., and Netti P.A., Micro-Structure, Degradation and In Vitro MG63 Cell Interactions of a New Poly(ϵ -Caprolactone),

- Zein, Hydroxyapatite Composite for Bone Tissue Engineering, *J. Bioact. Compat. Polym.*, **27**, 210-226, 2012.
20. Shokrollahi P., Mirzadeh H., Scherman O.A., and Huch W.T.S., Biological and Mechanical Properties of Novel Composites based on Supramolecular Polycaprolactone and Functionalized Hydroxyapatite, *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, **95**, 209-221, 2010.
21. Appel W.P.J., Meijer E.W., and Dankers P.Y.W., Enzymatic Activity at the Surface of Biomaterials via Supramolecular Anchoring of Peptides: the Effect of Material Processing, *Macromol. Biosci.*, **11**, 1706-1712, 2011.
22. Feldman K.E., Kade M.J., Meijer E.W., Hawker C.J., and Kramer E.J., Phase Behavior of Complementary Multiply Hydrogen Bonded End-Functional Polymer Blends, *Macromolecules*, **43**, 5121-5127, 2010.
23. Wruë M.H., McUmber A.C., and Anthamatten M., Atom Transfer Radical Polymerization of End-Functionalized Hydrogen-Bonding Polymers and Resulting Polymer Miscibility, *Macromolecules*, **42**, 9255-9262, 2009.
24. Nielsen L.E. and Landel R.F., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, 90, CRC, 1994.
25. Mehmanchi M., Shokrollahi P., Atai M., Omidian H., and Bagheri R., Supramolecular Polycaprolactone Nanocomposite Based on Functionalized Hydroxyapatite, *J. Bioact. Compat. Polym.*, 2012, In Press.
26. Cai Q., Bei J., and Wang S., Synthesis and Characterization of Polycaprolactone (B)-Poly(lactide-co-glycolide)(A) ABA Block Copolymer, *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 159-166, 2000.
27. Shokrollahi P., Supramolecular Poly(tetrahydrofuran) Based on a Pyrimidinone Associating Motif, *Iran. Polym. J.*, **19**, 65-74, 2010.
28. Herbst F., Schröter K., Gröger S., Thurn-Albrecht T., Balbach J., and Binder W.H., Aggregation and Chain Dynamics in Supramolecular Polymers by Dynamic Rheology: Cluster Formation and Self Aggregation, *Macromolecules*, **43**, 10006-10016, 2010.