

مروری بر روشهای سنتز پلی فسفازینها

A Review of Polyphosphazenes' Synthetic Methods

شادپور ملک پور اسطیقلی، ژیللا اصغری

دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده شیمی

دریافت: ۷۳/۴/۶، پذیرش: ۷۳/۶/۲

چکیده

پلی فسفازینها دسته بزرگی از پلیمرهای معدنی را تشکیل می‌دهند. تعداد زیادی از این نوع پلیمرها با خواص شیمیایی و فیزیکی مختلف سنتز شده‌اند. با توجه به کاربردهای وسیع شیمیایی، زیست‌شناختی و صنعتی پلی فسفازینها، در این مقاله مروری بر این دسته از پلیمرهای معدنی، ساختار مولکولی، روشهای مختلف سنتز و مکانیسم پیشنهادی برای تشکیل آنها مورد بحث قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی: پلی فسفازین، پلیمر معدنی، بلور مایع، آلی فلزی، تیوفسپازین

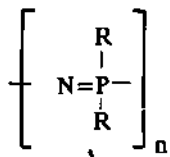
Key Words: polyphosphazene, inorganic polymer, liquid crystal, organometallic, thiophosphazene

مقدمه

در سالهای اخیر، یکی از مهیجترین و پررونقترین شاخه از علم مواد، شیمی پلیمرهای آلی فلزی و معدنی بوده است که پلی فسفازینها دسته بزرگی از درشت مولکولهای معدنی را تشکیل می‌دهند. حداقل ۳۰۰ نوع پلیمر مختلف با طیف وسیعی از خواص فیزیکی و شیمیایی سنتز شده‌اند که هرمدیف با درشت مولکولهای سنتزی می‌باشند.

پلی فسفازینها دارای ساختار عمومی ۱ هستند. در زنجیر اصلی این ترکیبات اتمهای نیتروژن و فسفر به طور متناوب قرار گرفته‌اند و به اتم فسفر دو گروه جانبی متصل است. گروههای جانبی ممکن است واحدهای معدنی، آلی فلزی و آلی باشند. سیستم پیوند در پیکره اصلی به صورت مجموعه‌ای از پیوندهای دوگانه و یگانه تعریف می‌شود که

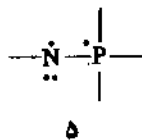
گمراه کننده است. زیرا، اندازه گیریهای ساختاری نشان می‌دهد که همه پیوندها در طول زنجیر معادل یا تقریباً معادل می‌باشند.



شاید اهمیت زیاد شیمی پلی فسفازینها، روش سنتز آنهاست که امکان می‌دهد تا گروههای جانبی R طیف وسیعی از گروهها را شامل شوند. گوناگونی گروههای جانبی باعث ایجاد اختلاف در ماهیت این مواد از شکل کشسان به شیشه، از حالت محلول در آب به پلیمرهای آبگریز، از مواد زیست خنثی (bioinert) به مواد زیست فعال و از نارسانای الکتریکی به رسانا می‌شود. این اختلاف زمینه توسعه تکنولوژی را فراهم می‌آورد.

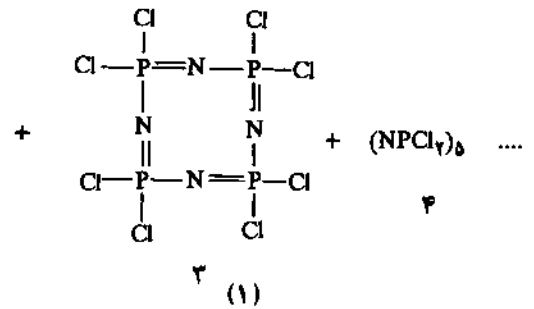
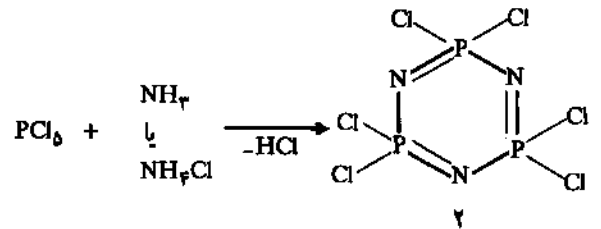
شود. برای مولکولهای کوچک فقط صورتبندیهای مولکولی محدود میسر است، ولی مولکولهای پلیمر با هزاران پیوند و گروههای جانبی می توانند میلیونها صورتبندی مختلف از ساریچهای کاملاً اتفاقی تا زنجیرهایی که کاملاً کشیده و ردیف شده‌اند یا آرایش ماریچ منظم را قبول کنند. سه تکنیک مفید برای تعیین ساختار پلیمرهای سنتزی: رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)، زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و پراش پرتو ایکس می‌باشند که پلی فسفازینها را می‌توان با هر سه روش بررسی کرد. با اینکه حضور چند نوع هسته فعال ^{31}P ، ^{13}C و ^1H و اغلب ^{19}F و ^{29}Si رزونانس مغناطیسی هسته را به تکنیک ویژه‌ای برای مطالعه تبدیل می‌کند، پراش پرتو ایکس یک روش مفید برای مطالعات صورتبندی است. برای بررسی ساختار مولکولی پلی فسفازینها باید چهار جنبه: پیوند در پلی فسفازینها، ترتیب گروههای جانبی، صورتبندی زنجیر و انعطاف پذیری پیکره را مورد مطالعه قرار داد.

پیوندهای پیکره اصلی در پلی فسفازینها با پلیمرهای آلی کلاسیک فرق دارد. برای درک این اختلاف باید وضع الکترونی والانس در یک قسمت از زنجیر کوتاه با ساختار ۵ در نظر گرفته شود. در این ساختار هر اتم فسفر دارای پنج الکترون والانس در هر واحد تکرار شونده است و هر اتم نیتروژن بیش از پنج الکترون سهم گذاشته است. دو الکترون نیتروژن نا پیوندی است و دو الکترون دیگر در تشکیل پیوند سیگما شرکت می‌کنند و در نتیجه دو الکترون، یکی برای نیتروژن و دیگری برای فسفر، موجود است. این الکترونها نمی‌توانند جفت نشده باقی بمانند. عقیده بر این است که الکترونهای نیتروژن در اوربیتال $2p_z$ قرار دارند، در حالی که در فسفر الکترونها در اوربیتال $3d$ جایگزین شده‌اند. بنابراین، اگرچه پیوندهای « در بیش از سه اتم نامستقرند، ولی به دلیل اوربیتالهای ناجور و گره‌های موجود در اوربیتالهای اتم فسفر این پیوندها نمی‌توانند در کل زنجیر نامستقر باشند. به علاوه، چون هر اتم فسفر می‌تواند به یک میزان از پنج اوربیتال $3d$ استفاده کند، پیچش پیوند P-N می‌تواند اوربیتال P نیتروژن را در



موقعیت همپوشانی با اوربیتال d در زاویه پیچشی (torsional angle) قرار دهد. از این رو، سد پیچشی (torsional barrier) ذاتی برای هر پیوند

آغاز کار در این زمینه به بیش از ۱۵۰ سال قبل برمی‌گردد. در سال ۱۸۳۴ وهلر (Wohler) و رز (Rose) مشاهده کردند که فسفر پنتاکلرید در واکنش با آمونیاک جامدی بلوری، پایدار و سفید یا رنگی تولید می‌کند. خواص جالب این محصولات ۵۰ سال بعد مشخص شد. با تحقیقات گره‌هارت (Gerhardt)، لورنت (Laurent)، گلاستون (Gladstone)، ویکلهوس (Wichelhaus) و هولمز (Holmes) ماهیت این ترکیبات روشن و معلوم شد که فرمول آنها $(\text{NPCl}_2)_n$ است (ساختار ۲). امروزه مشخص شده است که واکنش بین فسفر پنتاکلرید و آمونیاک یا آمونیوم کلرید بر طبق معادله ۱ انجام می‌گیرد و ترکیب ۲ محصول اصلی است [۱].



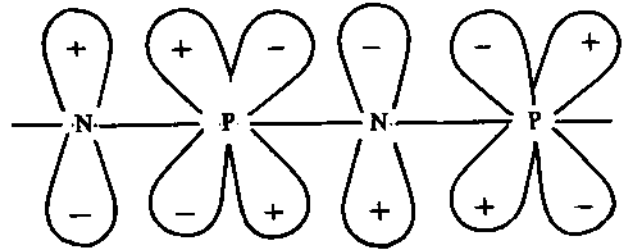
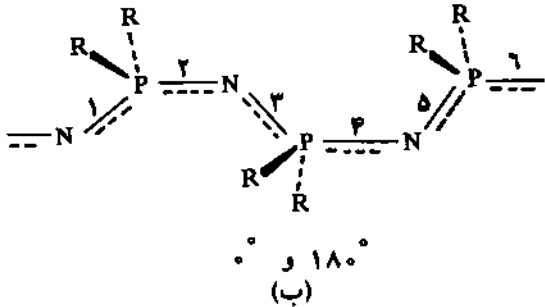
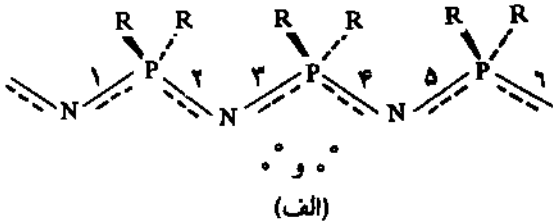
بحث

ساختار مولکولی پلی فسفازینها

تعیین ساختار مولکولی پلیمرهای سنگین نسبت به مولکولهای کوچک پیچیده‌تر است. برای نمونه، طول زنجیر مولکولهای پلیمر موجود در یک نمونه با هم برابر نیست. به علاوه، اگر بیشتر از یک گروه جانبی به زنجیر پلیمر متصل شود، ترتیب قرار گرفتن این گروهها ممکن است از یک طرف طول زنجیر به طرف دیگر تفاوت پیدا کند. برای مثال، بیشتر نواحی زنجیر ممکن است فقط دارای یک گروه جانبی (یک ساختار حجیم) باشد، در حالی که ناحیه دیگر شامل دو گروه باشد که به صورت تصادفی یا متوالی مرتب شده‌اند و می‌توانند به ساختارهای تک آرایش، هم آرایش و ناجور آرایش (heterotactic) منجر شوند. بعد از تعیین پیکره اصلی در ساختار پلیمر، صورتبندی زنجیر باید مشخص

علوم تکنولوژی پلیمر سال هفتم، شماره سوم

خیلی کوچکتر از پیوند دوگانه $P_{\pi}-P_{\pi}$ (از نوعی که در مولکول آلی یافت می شود) است. از محاسبات نظری برداشت می شود که سد پیچش ذاتی برای پیوندهای پیکره پلیمر کمتر از $0/1$ کیلو کالری به ازای هر پیوند است. بنابراین، با وجود آنکه همپوشانی اوربیتالهای p نیتروژن و d فسفر پیوندهای پیکره را قوی می کند، در عین حال امکان پیچش آزاد این پیوندها را نیز فراهم می آورد.



شکل ۱- (الف) صورتبندی تخت ترانس - ترانس یک پلی فسفازین و (ب) صورتبندی تخت سیس - ترانس.

۲- نیروهایی که در ارتباط با کنار هم قرار گرفتن زنجیرها در یک بلور است.

اگر پیوندهای دوگانه نوع آلی در زنجیر موجود باشد، تاثیر مضاعفی ناشی از سد ترانس - سیس اعمال می شود که علت آن وجود پیوند دوگانه $P_{\pi}-P_{\pi}$ است.

برای بیشتر پلیمرها بر آورد نتیجه همه این آثار مشکل است، بنابراین پیش بینی صورتبندی زنجیر کار مهمی است. با وجود این، تعیین صورتبندی پلی فسفازینها آسانتر از سایر انواع درشت مولکولهاست.

اولاً، در پلی فسفازینها بر خلاف بیشتر پلیمرهای آلی اتصال گروههای جانبی به اتم پیکره دیگر بر اتصال به اتم پیکره زنجیر حاوی گروهها ترجیح دارد. ثانیاً، با اینکه ساختار این پلیمرها به صورت ترتیبی از پیوندهای ساده و دوگانه نوشته می شود، در واقع پیوندها از نوع $P_{\pi}-P_{\pi}$ آلی نیستند و یک سد پیچشی بر پیکره تحمیل نمی شود. بدین ترتیب، می توان فرض کرد که همه پیوندهای پیکره نظیر پیوندهای ساده رفتار می کنند و اثر سد پیچشی آنها نیز حداقل است. با این فرض، صورتبندی پلی فسفازینها را می توان اساساً بر حسب دافعه و جاذبه بین گروههای متصل به اتمهای فسفر مجاور تعیین کرد. از شکل ۱ پیداست که در صورتبندی تخت سیس - ترانس، گروههای جانبی بیشترین فاصله

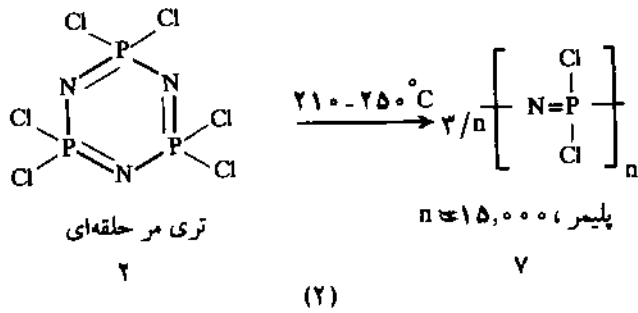
وجود این نوع ساختار پیوند π ناپیوسته (۶) باعث می شود که پلی فسفازینها نسبت به مواد رنگی، بی رنگتر و در مقایسه با مواد رسانا، عایق باشند. ولی، استثنایی برای پلیمرهای دارای گروه جانبی رنگساز یا واحدهای جانبی الکتروفعال (electroactive) وجود دارد.

خواص پلیمرها نه تنها به ماهیت پیکره و نوع گروههای جانبی متصل به آن بستگی دارد، بلکه به گروههای جانبی مختلف که در طول زنجیر مشابه قرار دارند، نیز وابسته است. برای مثال، آرایشهای تک آرایش و هم آرایش معمولاً به تشکیل ریز بلورها منجر می شود. به عبارت دیگر، نتیجه توزیع تصادفی دو یا چند گروه جانبی، حالت بلوری نیست.

صورتبندی زنجیر یک درشت مولکول توسط زوایای پیچشی پیوندهای زنجیر اصلی تعیین می شود. به طور معمول دو زاویه صفر درجه برای تعریف صورتبندی تخت ترانس - ترانس (الف) مورد استفاده قرار می گیرد. در اثر چرخش پیوندهای ۲ و ۴ به اندازه 180° صورتبندی تخت سیس - ترانس (ب) حاصل می شود [۲، ۱]. این صورتبندی برای بیشتر پلی فسفازینهای مورد مطالعه مشخص شده است. در بیشتر پلیمرها مقدار زوایای پیچشی فرضی در مولکول به دو عامل بستگی دارد:

۱- دافعه یا جاذبه بین گروههای جانبی مجاور روی یک زنجیر، مشابه،

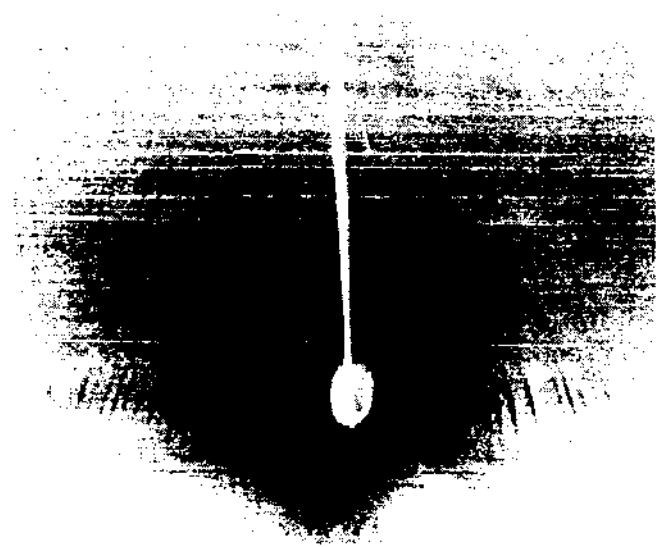
که در معادله ۲ خلاصه شده است. هگزا کلروتری فسفازین در مقیاس صنعتی توسط برهم کنش فسفر پنتا کلرید با آمونیوم کلرید در حلالهای آلی نظیر کلروبنزن یا تراہیدروفوران (THF) تهیه می‌شود. این ترکیب بعد از خالص سازی و محافظت از رطوبت تا دمای $250^{\circ}\text{C} - 210^{\circ}\text{C}$ (حالت مذاب) گرما داده می‌شود که در اثر آن پلیمر شدن صورت می‌گیرد [۳].



مکانیسم به صورت پلیمر شدن حلقه گشا (ring opening polymerization) است و رشد زنجیر از طریق مکانیسم کاتیونی با شکسته شدن پیوند $\text{P}^{\delta+} - \text{Cl}^{\delta-}$ شروع می‌شود. کاتالیزورهای مختلف شامل BCl_3 برای پلیمر شدن محلول به همان شیوه فرایندهای توده (bulk processes) عمل می‌کنند [۴]. اگرچه $[\text{Cl}_4\text{PN}]_n$ خیلی حساس به رطوبت است و به راحتی در آن پیوندهای عرضی ایجاد می‌شود، خواص محلول آن به دقت اندازه‌گیری شده است. در حالت بدون کاتالیزور، در اثر پلیمر شدن توده در دمای 250°C پلیمری با وزن مولکولی بالا و محدوده وسیعی از وزن مولکولی (مثلاً: $M_w/M_n \approx 10$) و $M_w \approx 2 \times 10^6$ تولید می‌شود. البته، در فرایندهای کاتالیزوری (در محلول یا خالص) محصولاتی با وزن مولکولی پایتتر و طیف محدودی از وزنه‌های مولکولی تولید می‌شود. همچنین، پلیمر شدن حلقه گشای $(\text{F}_4\text{PN})_3$ فقط در دمای بالاتر (تقریباً 350°C) اتفاق می‌افتد. به علاوه، سنتز پلی (دی فلوئوروفسفازین) $[\text{F}_2\text{PN}]_n$ ، به واسطه غیر محلول بودن در همه حلالها به جز حلالهای آلی فلوئوردار محدودیت دارد. قابل توجه است که مسیر دیگری برای سنتز پلی (دی کلرو فسفازینها) وجود دارد که اخیراً گزارش شده است. این روش، پلیمر شدن تراکمی فسفوران ایمن، $\text{Cl}_4\text{P}(=\text{O})\text{N}=\text{PCl}_4$ ، با حذف فسفوریل کلرید، $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_4$ ، است. درباره جزئیات این فرایند جدید یا قابلیت آن برای تجارتی شدن در نوشتارها، اطلاعاتی داده نشده است [۵].

را از یکدیگر دارند و حداقل دافعه و انرژی را ایجاد می‌کنند. محاسبات مکانیک مولکولی نیز این صورتبندی را تایید می‌کند. با اینکه این نوع محاسبات قابل توجه‌اند، ولی گواہ قطعی بر صورتبندی برتر پلیمر نمی‌باشند.

دلایل تجربی بر اساس آزمایشهای پراش پرتو ایکس نیز وجود دارد. پرتو ایکس که توسط الیاف جهت‌دار ریزبلورها پراشیده می‌شود الگوی را به وجود می‌آورد. الگوی پراش برای پلی (دی کلرو فسفازین) در شکل ۲ نشان داده شده است. جداسازی خطوط سطح افقی در یک عکس، صورتبندی واحد تکرار شونده را در طول زنجیر نشان می‌دهد. پلی فسفازینهایی که تاکنون مطالعه شده‌اند شامل گروههای جانبی O^iPh و OCH_2CF_3 ، Cl ، F می‌باشند. فاصله این گروهها تا زنجیر تقریباً $4/9\text{Å}$ است که این مقدار در صورتبندی تخت سیس - ترانس قابل انتظار است.



شکل ۲ - الگوی پراش پرتو ایکس حاصل از یک تار پلی (دی کلرو فسفازین).

روشهای سنتز پلی فسفازینها

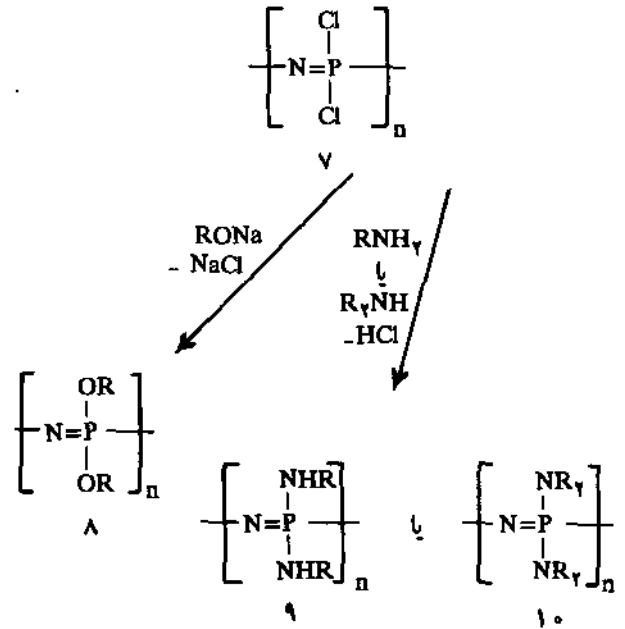
روشهای مختلفی بر حسب نوع پلیمر برای سنتز پلی فسفازینها وجود دارد که به ترتیب مورد بحث قرار می‌گیرد.

روش استخلاف روی درشت مولکول

این روش سنتز، مسیری طولانی برای تهیه پلی (ارگانو فسفازینها) است

علوم کیمیا و شیمی
سال هفتم، شماره سوم

پلی (دی کلرو فسفازین) بدون پیوندهای عرضی در چند حلال آلی نظیر تتراهیدروفوران و بنزن محلول است و انحلال پذیری و فعالیت زیاد پیوندهای قطبی $P^{δ+}-Cl^{δ-}$ در $[Cl_2PN]_n$ علت جابه جایی کلر بدون شکسته شدن پیوند P-N توسط هسته دوستهای مختلف است (شکل ۳).

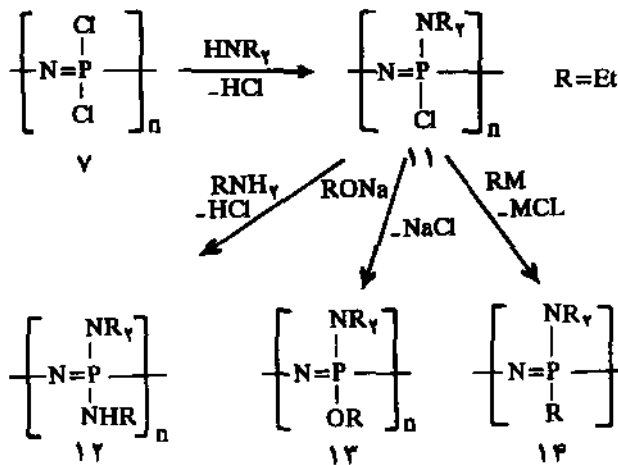


شکل ۳- واکنش $[Cl_2PN]_n$ با هسته دوستهای مختلف دارای اکسیژن یا نیتروژن.

همه اتمهای کلر توسط گروههای OR یا NHR جابه جا می شوند. معمولاً پیکره P-N نسبت به واکنشهای شیمیایی که روی گروههای جانبی آن انجام می شود پایدار است، یعنی زیادی به زنجیر اصلی وارد نمی شود. این نوع واکنشهای جابه جایی منجر به ستر انواع جدیدی از مشتقات پلی فسفازینها با گروههای جانبی فعال زیستی- کاتالیزوری شده است. تغییر گروههای جانبی تنوع پلی فسفازینهای را که از راه استخلاف حلقه گشا ستر می شوند، افزایش می دهد. با استفاده از پلی (آلکیل / آریل فسفازینها) در فرایندهای مناسب می توان پلیمرهایی با گروههای عاملی تولید کرد که در همه آنها گروههای جانبی توسط پیوندهای C-P به زنجیر اصلی P-N متصل شده اند.

اگرچه واکنشهای آلیکوسید، آریل اکسید و آمینها با پلی (دی هالو فسفازینها) در سطح وسیع توسعه یافته و تولید پلیمرهایی با گروههای آلی متصل شده توسط N یا O به پیکره اصلی ممکن شده

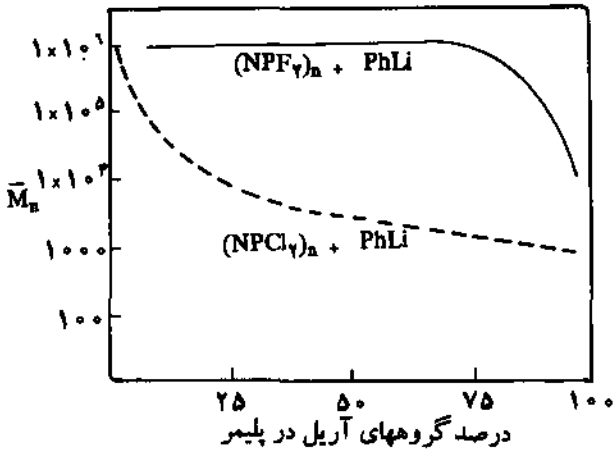
است، ولی به دلیل مستعد بودن پیوندهای P-OR و P-N-R به تجزیه شیمیایی یا گرمایی [۶،۷] تهیه پلی فسفازینها با گروههای آلکیل یا آریل، که از راه پیوندهای فسفر-کربن به طور مستقیم به پیکره متصل شده باشند، موضوع بسیار جالبی است. متأسفانه مطالعات متعدد نشان می دهد که واکنشهای پلی (دی هالو فسفازین) با هسته دوستهای آلی فلزی (واکنشگرهای آلی لیتیم و گرینیارد) برای تهیه پلی (آلکیل / آریل فسفازینها) کاملاً استخلاف شده مناسب نمی باشد. برای مثال، واکنش $[Cl_2PN]_n$ با PhLi علاوه بر استخلاف کلر، شکسته شدن پیوند P-N را نیز به دنبال دارد [۸] و علاوه بر جابه جایی هالوژن توسط گروههای آلکیل یا آریل، واکنشهای پیچیده ای انجام می شود که شامل تعویض فلز-هالوژن، فلزدار شدن گروه آلکیل (که اغلب به زنجیر اصلی متصل است) و تشکیل پیوند عرضی (احتمالاً از راه تشکیل پیوند P-P بین مولکولی) است. دو یا چند گروه جانبی مختلف را می توان به طور همزمان یا متوالی بر روی درشت مولکول استخلاف کرد. آثار ممانعت فضایی سرعت واکنش را کند کرده، به طوری که نخستین گروه جانبی، قرار گرفتن گروه جانبی دوم را کنترل می کند.



شکل ۴- واکنش پلی (دی اتیل آمینو کلرو فسفازین) با هسته دوستهای مختلف.

ستر پلی (دی اتیل آمینو کلرو فسفازین) که در شکل ۴ نشان داده شده است [۹]، روش اصلی برای تهیه پلی فسفازینهای دارای دو استخلاف متصل به اتم فسفر است. اتمهای کلر باقیمانده در مشتق دی اتیل - آمینو کلر می تواند توسط هسته دوستهای دیگر جابه جا شوند. پلیمر استخلاف شده مخلوط، به کندی در برابر اتمسفر هوا با آزاد شدن

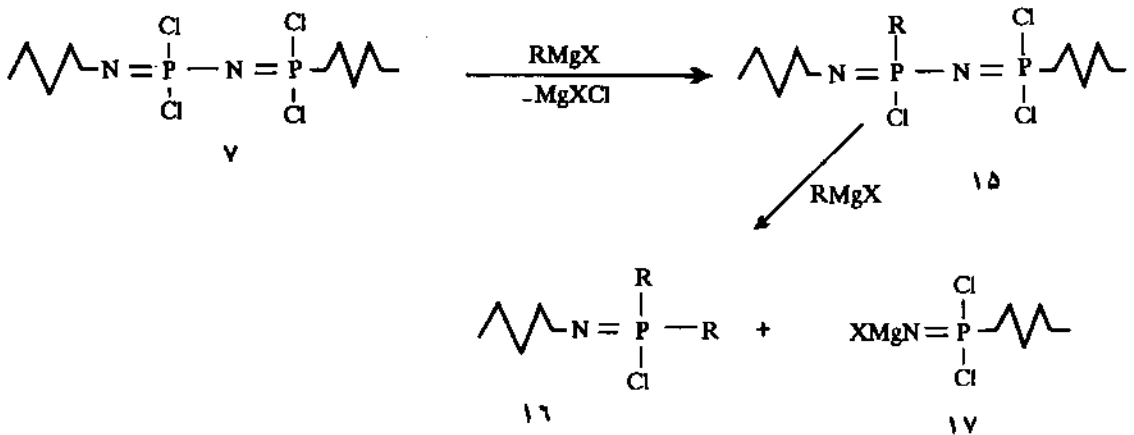
در شکل ۶ طول زنجیر پلیمرهای $[NPF_7]_n$ و $[NPCl_7]_n$ در واکنش با فنیل لیتیم مقایسه شده است. هنگامی که $[NPCl_7]_n$ بستر واکنش است، گسسته شدن پیوند P-N از همان ابتدای شروع واکنش و در مواد $[NPF_7]_n$ بعد از جایگزین شدن ۷۵٪ اتم فلورین با گروههای آلی قابل تشخیص است [۱].



شکل ۶- مقایسه تغییر وزن مولکولی متوسط برای $[NP(C_6H_5)_2(OCH_2CF_2)_2]_n$ در برابر درصد گروههای فنیل که از طریق واکنش $[NPF_7]_n$ یا $[NPCl_7]_n$ با فنیل لیتیم وارد می‌شود.

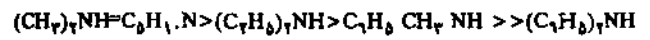
پلیمر شدن فسفازینهای استخلاف شده آلی یا آلی فلزی

اگر چه استفاده از واکنشهای استخلافی $[Cl_2PN]_n$ به عنوان مسیر اصلی برای سنتز پلی فسفازینها موفق بوده است، ولی روشهای منحصر به فرد دیگری نیز وجود دارد که شامل وارد کردن گروههای جانبی آلی در تری مریا ترامر حلقه‌ای و به دنبال آن پلیمر شدن حلقه گشای ارگانو فسفازین حلقه‌ای می‌باشد. این روش سنتز از جاذبه خاصی برخوردار



شکل ۵- واکنش پلی (دی کلرو فسفازین) با واکنشگر گرینیارد.

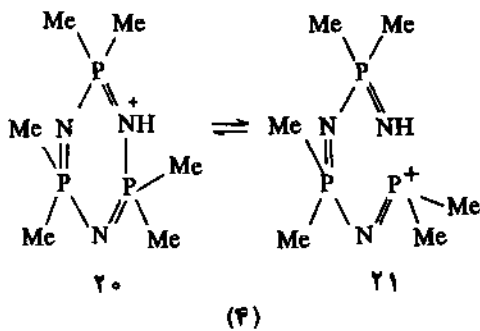
آمونیاک آبکافت می‌شود. استخلاف کامل هالوزن در $[NPCl_7]_n$ توسط بازها، تحت تاثیر ممانعت فضایی گروه R موجود در آمین نوع دوم به صورت زیر است:



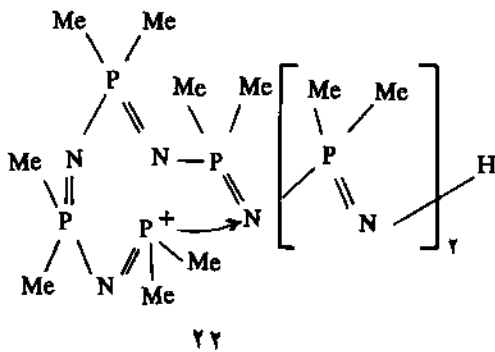
همان طور که مشاهده می‌شود، با افزایش ممانعت فضایی فعالیت باز کاهش می‌یابد، ولی غیر فعال بودن دی فنیل آمین را مشکل می‌توان به طور کامل بر حسب ممانعت فضایی توضیح داد. این واقعیت که دی اتیل آمین نسبت به دی متیل آمین فعالیت کمتری دارد در تضاد با خواص بازی آنهاست و این آثار در تشکیل کوپلیمر مشخص می‌شوند، به طوری که آمونیاک، متیل آمین، اتیل آمین، n- پروپیل آمین و n- بوتیل آمین به طور کامل با $[NP(Cl)(Et)_2]_n$ واکنش می‌دهد، ولی در شرایط مشابه با پی پیریدین فقط تعدادی از هالوزنهای قابل دسترس جا به جا می‌شود. در اثر واکنش دی اتیل آمین (در مقدار اضافی) با $[NPCl_7]_n$ فقط یک اتم کلر روی اتم فسفر جا به جا می‌شود. کلر باقیمانده می‌تواند با هسته دوستهایی که ممانعت فضایی کمتری دارند (نظیر متیل آمین، آلکوکسید کوتاه زنجیر) یا در نمونه‌هایی که دارای تعداد کمی گروههای آلکیل، آریل و آلی فلزی می‌باشند جا به جا شود. روش دیگر، برهم کش پلی (دی کلرو فسفازین) با هسته دوستهایی نظیر ارگانولیتیم (RLi) و واکنشگر گرینیارد (RMgX) است که معمولاً از دو مسیر مخالف و پیچیده انجام می‌گیرد و جایگزینی کلر توسط گروه R همراه با شکسته شدن پیوند P-N پیکره ۱۵ است [۱]. در شکل ۵ واکنش این ترکیب با واکنشگر گرینیارد نشان داده شده است.

$[NP(CH_3)_2]_3$ یا $[NP(CH_3)_2]_3$ به پلیمر سنگین تنها با ایجاد واسطه‌ای پراورزی که در یک فرایند سریع انتشار زنجیر بتواند از حالت تترامر عبور کند امکان پذیر است [۱۲].

مکانیسم متعادل شدن حلقه - حلقه دی متیل فسفازین بر اساس تجزیه به مونومر، یونش گروههای جانبی متیل از فسفر، گسسته شدن حلقه و تولید یون یا گسسته شدن جور حلقه برای تشکیل دی رادیکال، با توجه به شیمی فسفازینها بعید به نظر می‌رسد. زیرا، احتمال انجام واکنشهای پیوستن حلقه - حلقه (اتصال هسته دوستی همزمان اتم N یک حلقه به اتم P حلقه دیگر) را نمی‌توان به طور قطعی حذف کرد. مکانیسم قابل قبول، پروتون دار شدن اتم نیتروژن حلقه و به دنبال آن باز شدن حلقه است (معادله ۴).



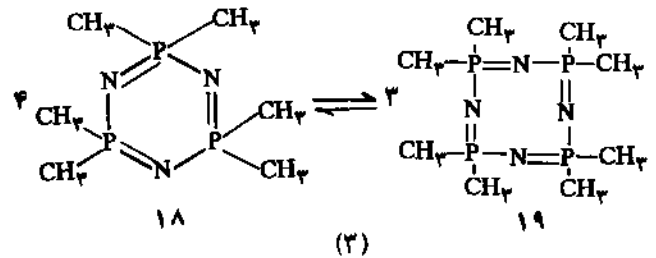
کاتیون فسفازینوم می‌تواند پس از اتصال به حلقه دیگر، زنجیر را بلندتر کند (۲۲) دلیلی که برای توجیه این مکانیسم ارائه می‌شود، این



است که بازهایی نظیر سدیم آمید یا سدیم متوکسید مانع از متعادل شدن حلقه - حلقه به طور کامل می‌شوند. به علاوه، اسیدها این واکنش را تسریع می‌کنند. واکنشهای متعادل شدن حلقه - حلقه، که توسط اسید کاتالیز می‌شوند، بیشتر روی سیستمهایی از $[NP(CH_3)_2]_3$ با اسیدهایی

است، زیرا واکنشهای استخلافی روی فسفازینهای حلقه‌ای انجام می‌شود که جداسازی و خالص‌سازی محصول را خیلی آسانتر از فرایندهای مربوط به پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا ممکن می‌کند. با وجود این، همه تلاشها مبنی بر تولید پلیمرهای خطی با وزن مولکولی بالا از تری مر یا تترامر حلقه‌ای کاملاً استخلاف شده با گروههای آلی موفق نبوده است.

ترکیبات حلقه‌ای شامل گروههای جانبی آلکیل، آریل یا فلئوئورو آلکوکسی در دماهای بالا در واکنشهای متعادل شدن حلقه - حلقه (ring - ring equilibration) شرکت می‌کنند. گروههای استخلافی متصل به اتم فسفر عامل تعیین کننده پایداری گرمایی پلیمرند. بدین ترتیب که گروههای استخلافی آریل یا آلکیل پلیمر را از لحاظ گرمایی پایدار می‌سازد، در حالی که گروههای استخلافی حجیم (نظیر فنوکسی) آن را از نظر ترمودینامیکی ناپایدار می‌کند و واپسیر شدن به الیگومرهای حلقه‌ای را در دماهای بالا مطلوب می‌سازد. با توجه به قدرت پیوند زیاد P-C در متیل فسفازین و کوچک بودن گروه متیل انتظار می‌رود که فسفازینهای حلقه‌ای ۱۸ و ۱۹ قابل پلیمر شدن به پلیمرهای خطی با وزن مولکولی بالا و پایدار باشند.



قابلیت پلیمر شدن $(NPF_2)_3$ ، $(NPCl_2)_3$ و $(NPBr_2)_3$ مربوط به حضور اتمهای کوچک و قابل آبکافت هالوژن است. از سوی دیگر، عدم امکان پلیمر شدن $[NP(OPh)_2]_3$ و $[NP(\phi)]_3$ مربوط به حضور گروههای استخلافی حجیم است. اگر فقط عوامل فضایی مانع پیشرفت زنجیر شود، ناتوانی متیل سیکلو فسفازین برای پلیمر شدن تعجب‌آور است. زیرا، اتم برم که از لحاظ اندازه فضایی مشابه گروه متیل است به آسانی در واکنش پلیمر شدن شرکت می‌کند. از این رو، عوامل مکانیکی نیز موثرند. بنابراین، مکانیسم متعادل شدن حلقه - حلقه و پلیمر شدن متفاوت است. بدین ترتیب که پلیمر شدن نیاز به حضور گروههای استخلافی قابل یونش دارد [۱۰، ۱۱]، در حالی که تبدیل

اما اگر منظور قرار دادن دو استخلاف آلکیل به صورت زمینال روی اتم فسفر باشد، با استفاده از روش بالا که منجر به تشکیل ترکیب مونو آلکیل می‌شود، قرار دادن آلکیل دوم عملی نمی‌شود. زیرا، با این روش محصولات تجزیه این اجزاء به دست می‌آید. به همین دلیل در مرحله دوم آلکیل‌دار کردن از واکنشگر دیگری استفاده می‌شود که مکانیسم عمل آن به صورتی است که در شکل ۸ نشان داده شده است [۱۳].

دو مسیر برای واکنش تبدیل ۲۸ به ۲۹ پیشنهاد می‌شود:

۱- جابه جایی اولیه مس توسط گروه آلکیل، نوآرایی گروه آلکیل از N به P و بعد تشکیل مجدد پیکره فسفازین (معادله ۶).

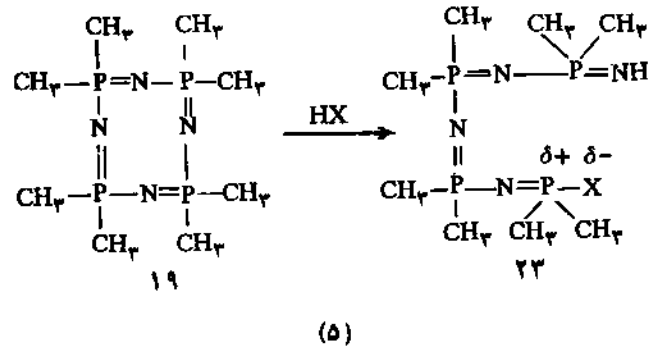
۲- کوئوردیناسیون زوج الکترون آزاد فسفر با گروه آلکیل و تشکیل واسطه فسفونیوم و در مرحله بعد از دست دادن سریع مس و تولید پیکره فسفازین (معادله ۷).

شواهدی که دال بر صحت مکانیسم معادله ۷ می‌باشد به قرار زیر است:

۱- بررسی واکنش توسط ^{31}P NMR، وجود واسطه ۳۱ را نشان نمی‌دهد. اگر مسیر معادله ۶ صحیح باشد باید جزء ۳۱ مشخص شود، مگر اینکه نوآرایی گروه آلکیل سریعتر از گسسته شدن پیوند N-Cu باشد که ممکن نیست.

۲- چون فعالیت متالوفسفازین (۳۰) خیلی کم است، برای انجام واکنش باید یک چگالی الکترون کافی در فسفر موجود باشد که این موضوع با مسیر معادله ۷ موافقت دارد. توانایی الکترون دهی گروه آلکیل فعالیت زوج الکترون آزاد را در فسفر افزایش می‌دهد و در نتیجه

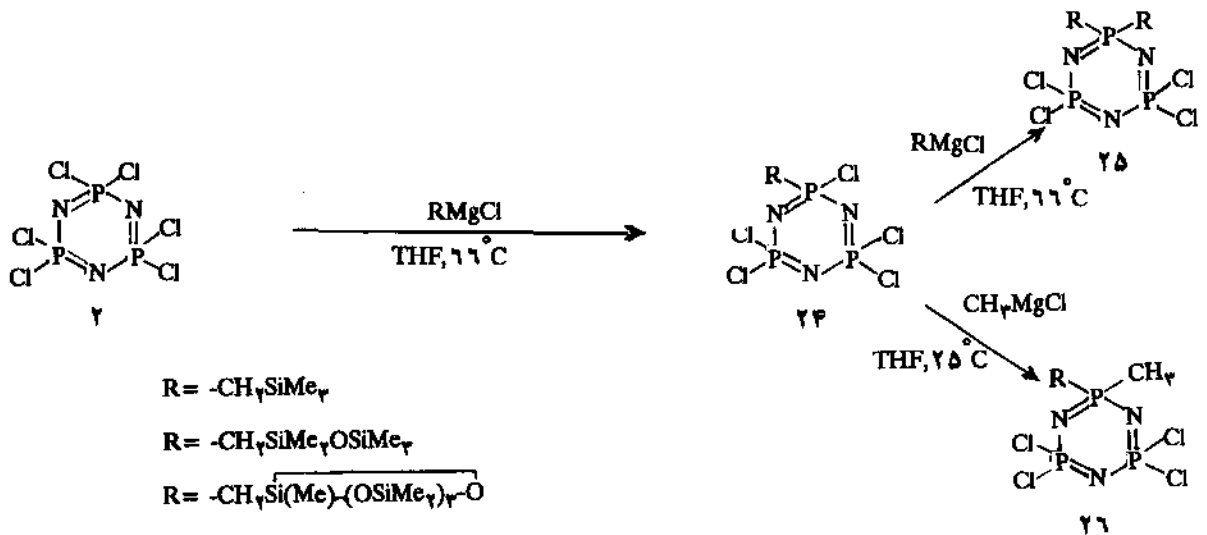
نظیر HCl (معادله ۵) و آمونیوم کلرید، کمپلکسی از $\text{FSO}_3\text{H} \cdot [\text{NP}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AlCl}_3$ (فلوئوروسولفونیک اسید)، $\text{SbF}_5 \cdot \text{FSO}_3\text{H}$ و $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ بررسی شده‌اند [۱۲].



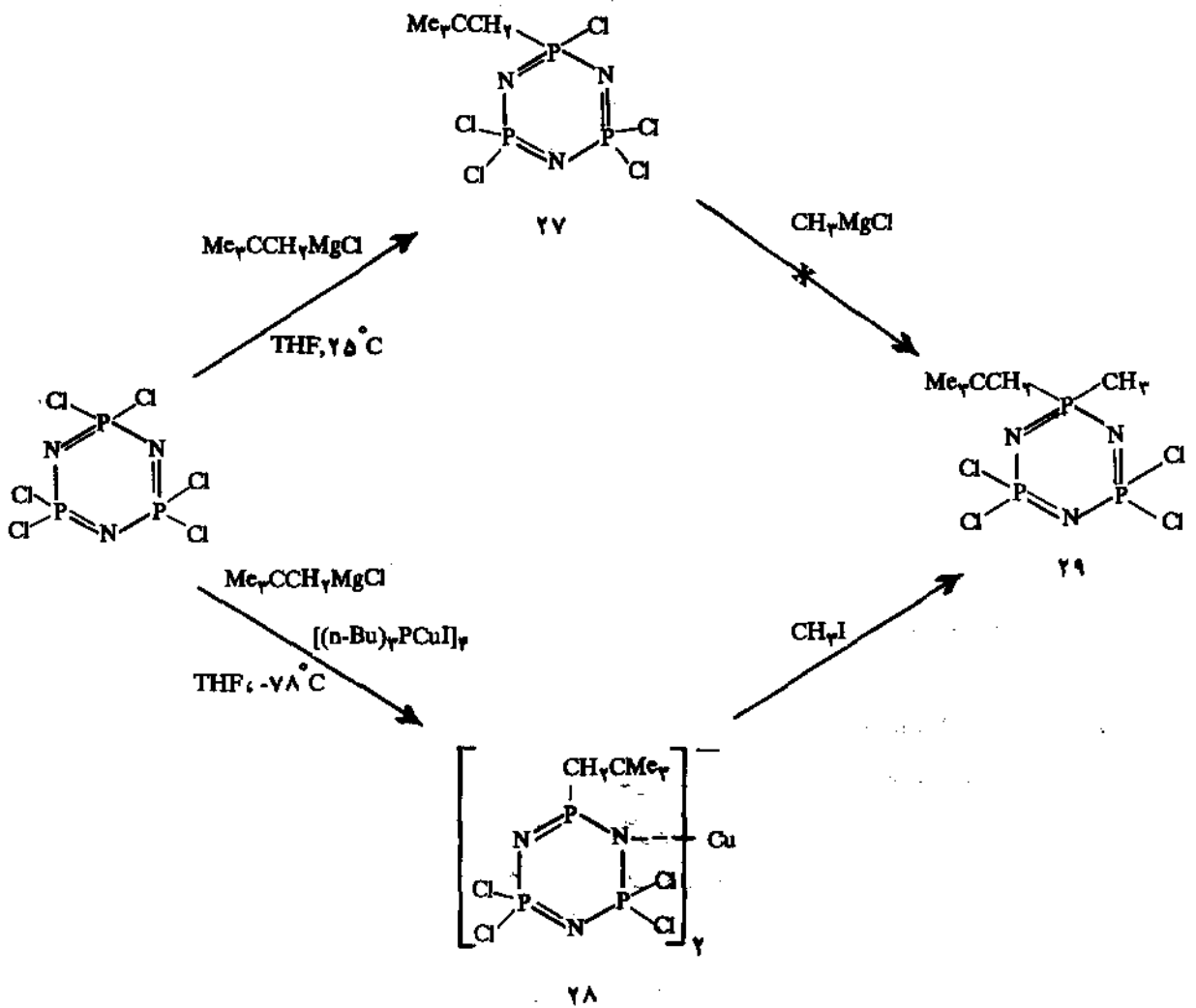
مکانیسم تعادلی برای دی متیل فسفازین در حضور یا غیاب کاتالیزور اسیدی در محدوده دمایی 350°C - 200°C صادق است. ترمز حلقه‌ای انرژی را به دام می‌اندازد و مانع تشکیل پلیمر توسط مکانیسم اسیدی می‌شود [۱۲].

قرار دادن گروه‌های جانبی ارگانو سیلوکسان، سیلیل، کربورانیل، فروسنیل و آریل در حلقه فسفازین از طریق پیوند P-C، پلیمر شدن حلقه گشای این ترکیب را بدون از دست دادن گروه‌های جانبی آلی یا آلی فلزی ممکن می‌سازد.

ترکیبات ارگانو سیلیل فسفازینها از بر هم کنش ارگانو سیلیل گرینبارد با $(\text{NPCl}_2)_3$ در حلال تتراهیدروفوران تهیه می‌شوند [۱۳، ۱۴]. واکنشهای مربوط در شکل ۷ نشان داده شده‌اند.



شکل ۷- واکنش $(\text{NPCl}_2)_3$ با ترکیبات ارگانو سیلیل گرینبارد.

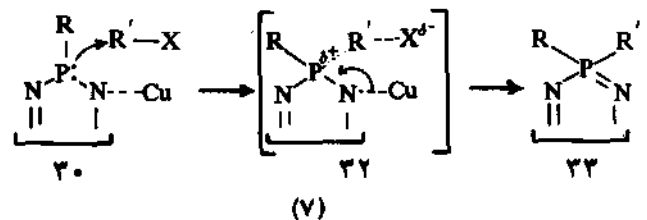
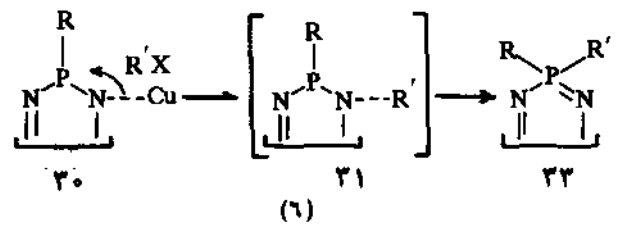


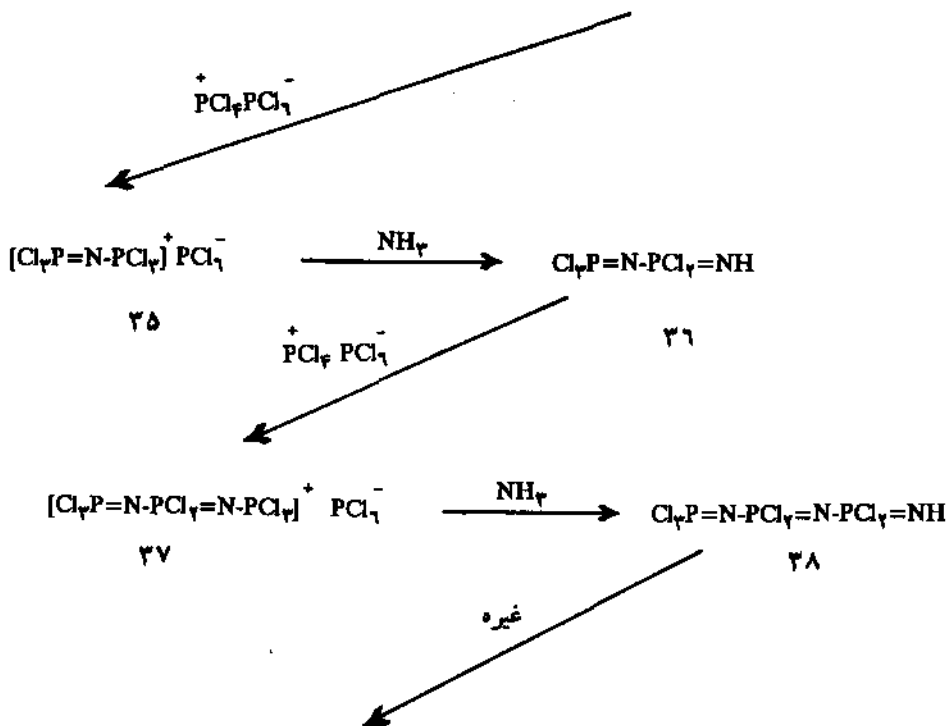
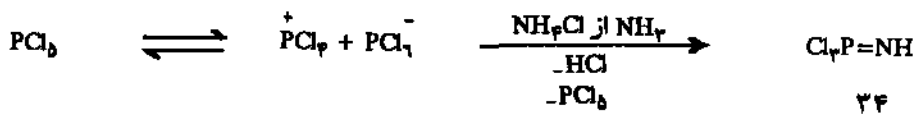
شکل ۸- روشی برای استخلاف دو گروه آلکیل به صورت ژمینال روی اتم فسفر.

توانایی ترکیب ۲۰ را برای تشکیل واسطه فسفونیوم یا واسطه‌ای نظیر ترکیب ۳۲ افزایش می‌دهد. این اثر با مسیر معادله ۶، که در آن گروه آلکیل به فسفر متصل است و اثر کمی روی ایجاد بار در نیتروژن دارد، مطابقت نمی‌کند [۱۵].

سنتز ترکیبات پلی (ارگانو فسفازین) توسط واکنشهای تراکمی

واکنشهای تراکمی اساس سنتز $(\text{N}(\text{PCl}_2)_2)$ را تشکیل می‌دهند. واکنش بین فسفریتا کلرید و آمونیاک به صورت مرحله‌ای (stepwise) با حذف هیدروژن کلرید به ترتیب منجر به تشکیل مونومراولیه (۳۴)، سپس دی مر خطی (۳۶)، تری مر (۳۸) و ترامر می‌شود (شکل ۹). این واکنشها توسط نلسون و ویسین - نلسون توسعه یافت [۱۷، ۱۶].





شکل ۹ - سنتز ترکیبات (ارگانو فسفازین) توسط واکنش فسفر پنتاکلرید و آمونیاک به صورت مرحله‌ای.

فسفازین) های دارای پیکره -P=N-، توجه زیادی به سنتز، بررسی خواص و چگونگی پلیمر شدن مونومرهای وینیل [۲۱-۱۹] و مونومرهای اولفینی مختلف جلب شده است. در بین مونومرهای اولفینی می‌توان از استیرن و وینیل اتر با گروههای آویزان سیکلو تری فسفازین نام برد که انگیزه اصلی برای این کار آسانی جا به جا شدن گروه P-Cl در حلقه فسفازین است.

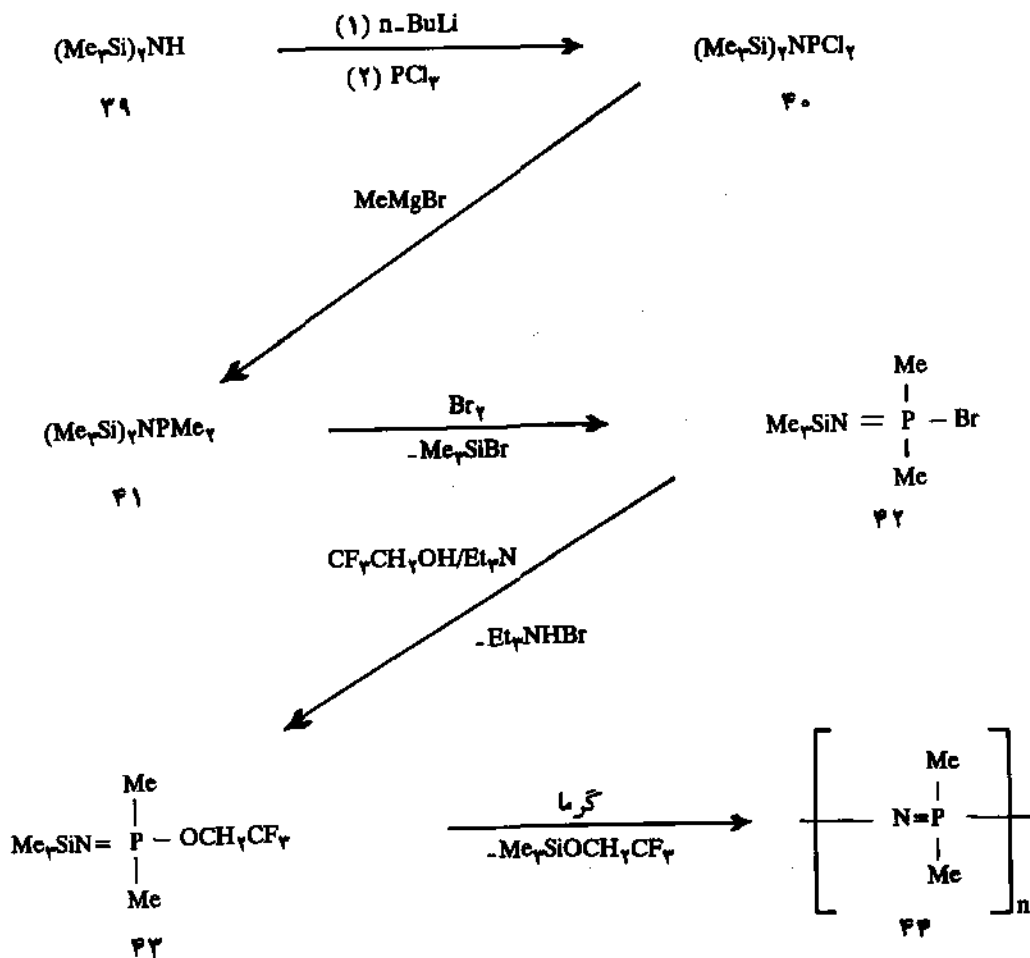
پلیمر شدن و کوپلیمر شدن مونومر متاکریلیک ۲- (۴- متاکریلوکسی فنوکسی) پنتاکلرو سیکلو تری فسفازین (MPCP) در تراهدروفران توسط AIBN منجر به تشکیل پلیمر می‌شود. از آنجا که تغییرات لگاریتم سرعت پلیمر شدن (R_p) بر حسب $\log[AIBN]$ و تغییرات $\log R_p$ بر حسب $\log[MPCP]$ به صورت خط راست می‌باشد (شکل ۱۱)، بنابراین مکانیسم پلیمر شدن رادیکالی بوده و مرحله پایانی نیز شامل برخورد رادیکالهاست.

MPCP با داشتن گروه P-Cl می‌تواند با N_2N - دی متیل آمینو

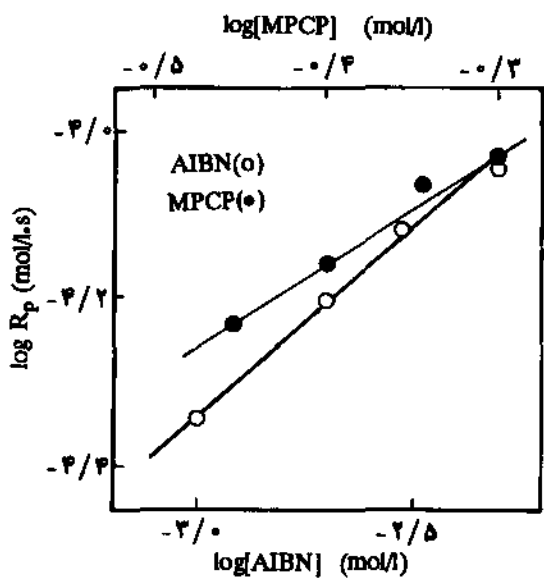
در فرایند تراکمی دیگری که برای تهیه پلی (دی متیل فسفازین) به کار می‌رود از ترکیب N-سیلیل متیل استفاده می‌شود که طی آن ترکیب $\text{Me}_4\text{SiOCH}_2\text{CF}_3$ با گرما دادن تحت خلاء از مولکول کوچک ۴۳ حذف شده و ترکیب $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_n$ حاصل می‌شود. اگرچه این روش محدودیتهایی دارد و گروههای جانبی در هر واحد تکرار شونده می‌توانند شامل دو متیل، یک متیل و یک فنیل یا چند گروه دیگر باشند، ولی پلیمرهای حاصل از این روش را به اشکال می‌توان توسط روشهای استخلاف درشت مولکولی تهیه کرد.

پلیمر ۴۴ در نتیجه واکنش با هیدروژن لیتیم، ترکیب واسطه یونی ۴۵ را تولید می‌کند که در نتیجه واکنش با ترکیبات آلی فلزی یا هالیدهای آلی، پلیمری با ساختمان ۴۶ حاصل می‌شود [۱۸].

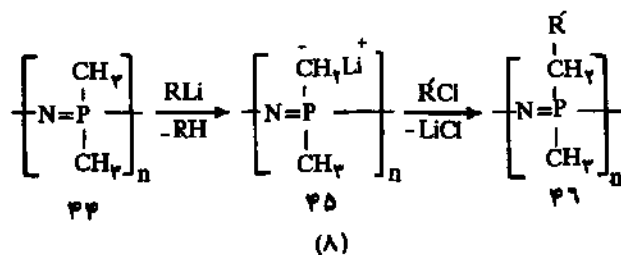
سنتز پلی فسفازینهای عامل‌دار سنتز مونومر آکریلیک با گروههای آویزان سیکلو تری فسفازین در سالهای اخیر علاوه بر سنتز و بررسی ماهیت پلی (ارگانو



شکل ۱۰ - سنتز پلی (دی متیل فسفازین) از N-سیلیل متیل.



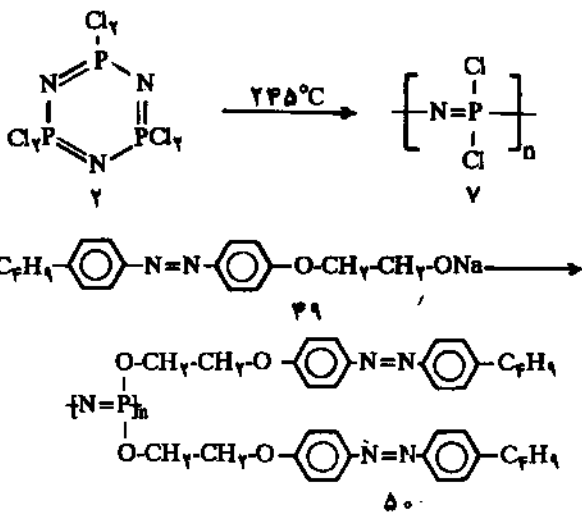
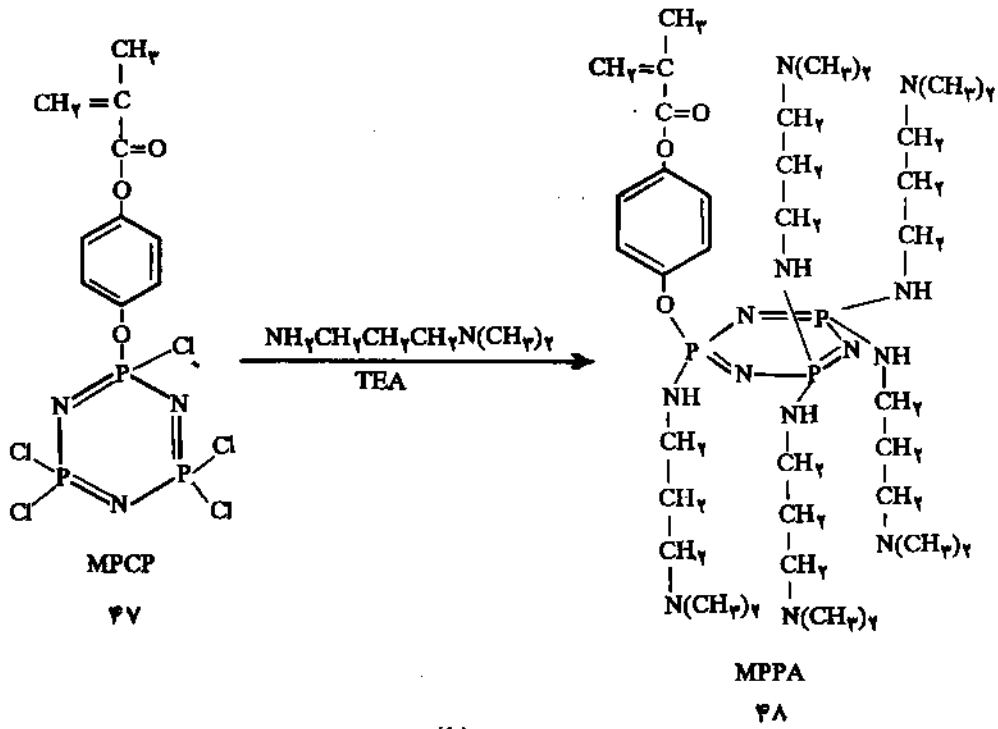
شکل ۱۱ - بستگی سرعت به غلظت.



پروپیل آمین در حضور تری اتیل آمین، مونومر کاملاً استخلاف شده ۲- (۴- متاکریلوکسی فنوکسی) پنتا (N و N-دی متیل - ۱ و ۳- پروپیل دی آمینو) سیکلو تری فسفازین (MPPA) را تولید کند (معادله ۹) که تحقیقات روی پلیمر شدن MPPA و خواص آن ادامه دارد [۲۲].

پلی فسفازینها با گروههای جانبی مزوژنیک

در این پلیمرها گروه مزوژنیک (mesogenic group) مونومری به



شکل ۱۲ - تهیه پلی فسفازینهای دارای گروههای جانبی مزوزنیک.

بی فنیل به پیکر توسط واحدهای فاصله گذار الیگومر اتیلن اکسی تهیه می شوند. استخلاف گروههای جانبی مختلف، روی بلوری بودن مایع و مشاهده فاز بلور مایع سمکتیک (smectic) پلی فسفازین تاثیر می گذارد [۲۸]. واکنشهای مربوط به سنتز این مواد در شکل ۱۳ نشان داده شده اند.

مشتقات بی فنیل توسط واکنشهای ارائه شده در شکل ۱۴ سنتز

صورت گروه جانبی به زنجیر اصلی توسط فاصله گذار انعطاف پذیر متصل است [۲۳-۲۶]. این زنجیر جانبی در پلیمرهای بلور مایع روی خواص فیزیکی و نوع فازمینی تاثیر می گذارد [۲۷، ۲۸]. رفتار بلور مایع احتمالاً از خواص مغناطیسی گروههایی حاصل می شود که توانسته اند به طور مناسب به زنجیر پلی فسفازین از طریق واحد فاصله گذار انعطاف پذیر متصل شوند [۲۹].

فسفازینها به عنوان بستر قابلیت آن را دارند که استخلافهای متنوعی به آسانی به آنها متصل شود و در نتیجه مواد مختلفی ایجاد گردد. مولکولهای مزوزنیک که بلور مایع نیستند قادرند با اتصال به بستر مناسب رفتار مزومورفی (mesomorphic) نشان دهند که پلیمرهای خطی و تری مرهای حلقه ای فسفازین می توانند به عنوان بستر انتخاب شوند [۲۴].

گروههای جانبی مزوزنیک آزو بی فنیل: گروههای سخت آزو آروماتیک از طریق گروههای فاصله گذار اتیلن اکسی به فسفازین متصل می شوند و سیستم فاز نخ مانند (nematic) تولید می کنند که واکنشهای مربوط در شکل ۱۲ نشان داده شده است [۲۷].

گروههای جانبی مزوزنیک بی فنیل: تری مرهای حلقه ای فسفازین بلور مایع و پلیمرهای با وزن مولکولی بالا، با وارد شدن واحدهای مشتق

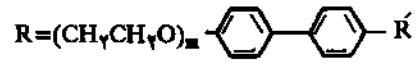
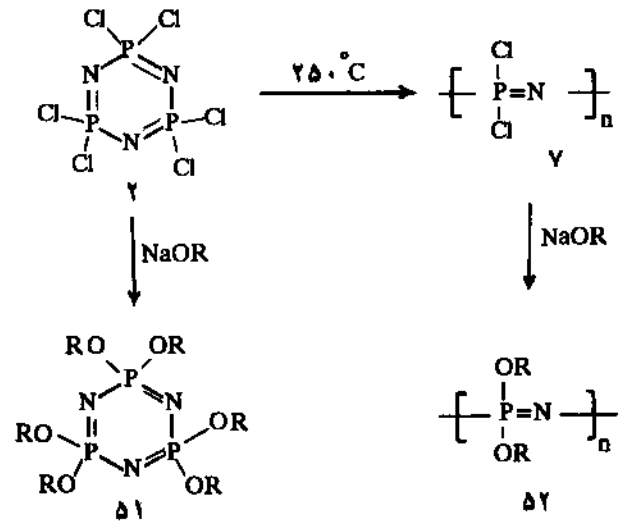
پلی فسفازینهای استخلاف شده مخلوط با گروههای جانبی آروماتیک و تری فلوروواتوکسی نیز نتایج مشابهی را نشان می دهند [۲۴].

سنتز پلی فسفازینهای الاستومری

همان طور که قبلاً بیان شد روش اصلی برای سنتز پلی فسفازینهای پایدار پلیمر شدن هگزاکلروسیکلو تری فسفازین $[NPCl_2]_3$ به پلی (دی کلرو فسفازین) $[NPCl_2]_2$ و به دنبال آن جابه جایی اتمهای هالوژن در پلیمر توسط گروههای آریلوکسی، آلکوکسی و آمینو می باشد. اگر گروههای جانبی OPh ، OCH_2CF_3 و واحدهای فنوکسی استخلاف شده یا یک نوع گروه جانبی در زنجیر وجود داشته باشد، پلیمر حاصل ریز بلور خواهد بود.

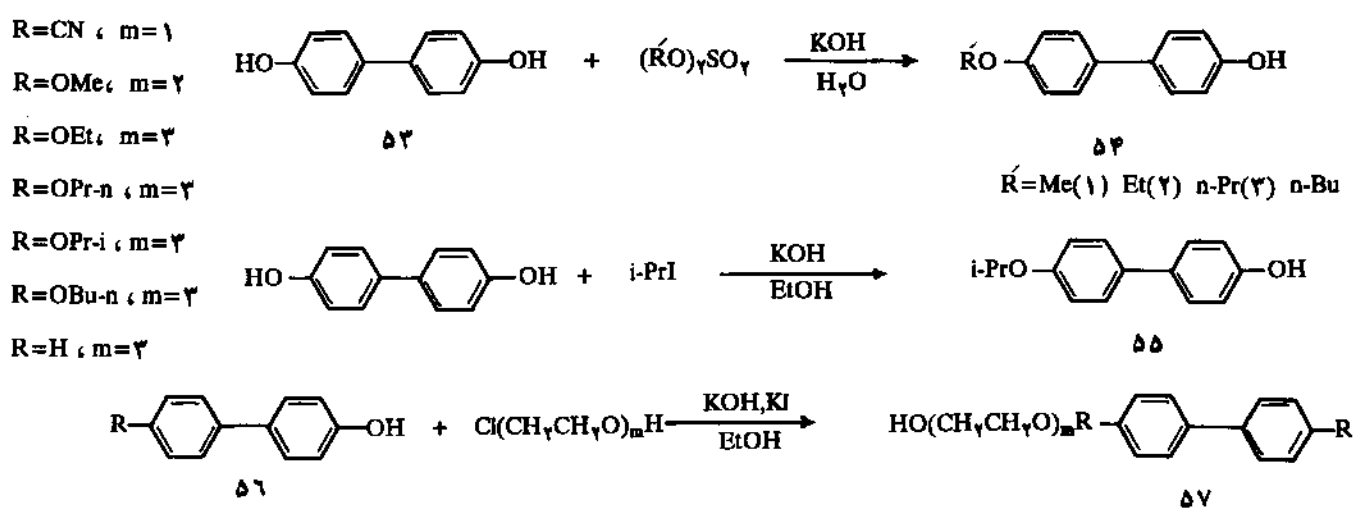
برعکس، پلیمرهایی که گروههای جانبی انعطاف پذیر نظیر OMe ، OEt یا $OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$ دارند و پلیمرهایی که دارای دو یا تعداد بیشتری گروههای جانبی فلوروآلکوکسی یا آریلوکسی در طول زنجیر مشابه اند، الاستومر می باشند. توزیع تصادفی گروههای جانبی و اختلاف اندازه آنها، مانع از بلوری شدن می گردد و حجمهای آزاد موجود خواص شبه الاستومری ایجاد می کند. دو روش برای سنتز این مواد وجود دارد.

ابتدا واکنش پلی (دی کلرو فسفازین) یا پلی (دی فلورو تری فسفازین) با واکنشگر گرینارد یا ارگانو لیتیم آلکیل یا آریل جهت جایگزینی بعضی از اتمهای هالوژن با گروههای آلکیل یا آریل انجام می شود و سپس جایگزینی اتمهای هالوژن باقیمانده توسط واحدهای



تری مر حلقه ای	پلیمرهای سنگین
$R = CN, m = 0$	$R = CN, m = 3$
$R = OMe, m = 0$	$R = OMe, m = 3$
$R = OEt, m = 0$	$R = OEt, m = 3$
$R = OPr-n, m = 3$	$R = OPr-n, m = 3$
$R = OPr-i, m = 3$	$R = OPr-i, m = 3$
$R = OBu-n, m = 3$	$R = OBu-n, m = 3$
$R = H, m = 3$	$R = H, m = 3$

شکل ۱۳ - سنتز بلور مایع فسفازین با گروههای جانبی بی فنیل می شوند:



شکل ۱۴ - سنتز مشتقات بی فنیل.

آلکوکسی یا آریلوکسی صورت می‌گیرد.

برای سنتز فسفازین تری مر حلقه‌ای با گروه‌های جانبی هالوژن، آلکیل یا آریل، ابتدا واکنش $[NPF_2]$ یا $[NPCI_2]$ با واکنشگرهای آلی فلزی و سپس پلیمر شدن گرمایی آنها صورت می‌گیرد که در اثر آن، پلیمری خطی با وزن مولکولی بالا تولید می‌شود. در مرحله آخر، اتمهای هالوژن پلیمر می‌توانند توسط گروه‌های آریلوکسی یا آلکوکسی جایگزین شوند [۲۹].

ترکیبات پلی (ارگانو فسفازین) با گروه‌های جانبی الکتروپیتیوی

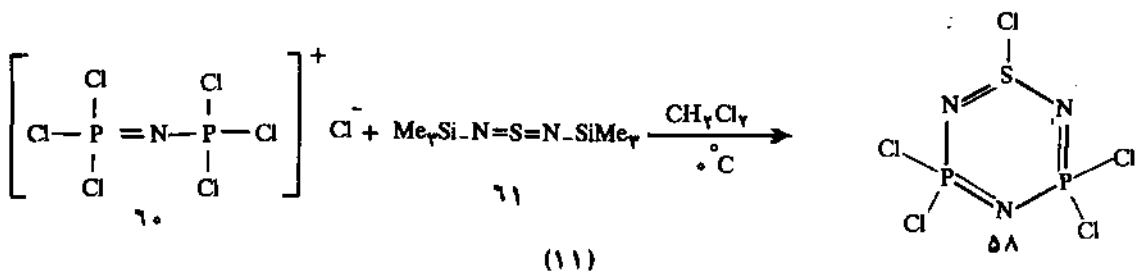
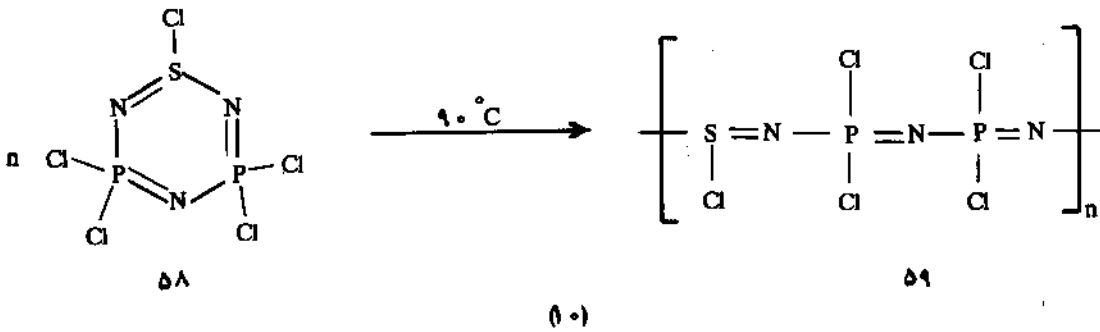
این نوع پلیمرها، که به عنوان مواد زیستی موثر در آینده کاربرد زیادی خواهند داشت، از واکنش ترکیبات پلی (ارگانو فسفازین) با گروه‌های آمین نوع اول سنتز می‌شوند. نمک سدیم ۲ - (۲ - آمینو اتوکسی) اتانول، که گروه آمین آن محافظت شده است، با پلی (دی کلرو فسفازین) واکنش می‌دهد و پلیمر حاصل با تری فلوئورو استیک اسید تولید [۲ - (۲ - آمینو اتوکسی) اتوکسی] فسفازین با گروه آمین آزاد می‌کند. پلیمر هم استخلاف $[NP(OCH_2CF_3)(OCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_2)]_n$ نیز به روش مشابه از واکنش پلی (دی کلرو فسفازین) با سدیم تری فلوئورو اتوکسید و سدیم ۲ - (۲ - بوتوکسی کربونیل) آمینو اتوکسی] اتوکسید سنتز می‌شود [۳۰].

سنتز کوپلیمرهای دسته‌ای پلی فسفازین با گروه‌های آنوکسی اتوکسی و تری فلوئورو اتوکسی

پلی فسفازینهای مختلف در نتیجه پلیمر شدن حلقه گشا و به دنبال آن استخلاف هسته دوستی متفاوت تهیه می‌شوند. این روش برای اولین بار توسط آلکاک (Allcock) بهینه شد، ولی این روش در سنتز پلی فسفوران ایمنینها مشکلاتی ایجاد می‌کند. اولاً، پلیمرهایی با وزن مولکولی محدود به دست می‌آید و ثانیاً، مدت زمان پلیمر شدن طولانی است و در نتیجه برای تهیه پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا نیاز به دمای بالاتر از $200^\circ C$ در طول پلیمر شدن است. برای رفع این مشکلات تلاش روی پلیمر شدن آتیونی یا کاتالیزوری - هسته دوستی N- سیلیل فسفوران ایمنین برای تهیه کوپلیمر دسته‌ای متمرکز شده است [۳۱].

سنتز پلی فسفازینها با گروه جانبی فنیل - ارتوتولیل

سنتز ترکیب R_1R_2PX با گروه‌های فعال X نظیر هالوژن و آلکوکسی مشکل و راندمان واکنش پایین است. با روش بهینه شده توسط چودکیویز (Chodkiewicz) و همکاران، ۲، ۲ و ۲ - تری فلوئور و اتیل - O - تولیل فسفینیت با راندمان ۶۰٪ به دست می‌آید و تهیه پلی (فنیل - O - تولیل فسفازین) از تجزیه گرمایی فنیل - ارتوتولیل فسفازین آزید ممکن می‌شود [۳۲].



سنتز پلی تیو فسفازینها

این پلیمرها مشابه پلی فسفازین هستند، ولی به دلیل اختلاف در ساختار پیکره اصلی خواص فیزیکی متفاوتی دارند. این پلیمرها نیز از طریق پلیمر شدن حلقه گشا سنتز می‌شوند (معادله ۱۰).

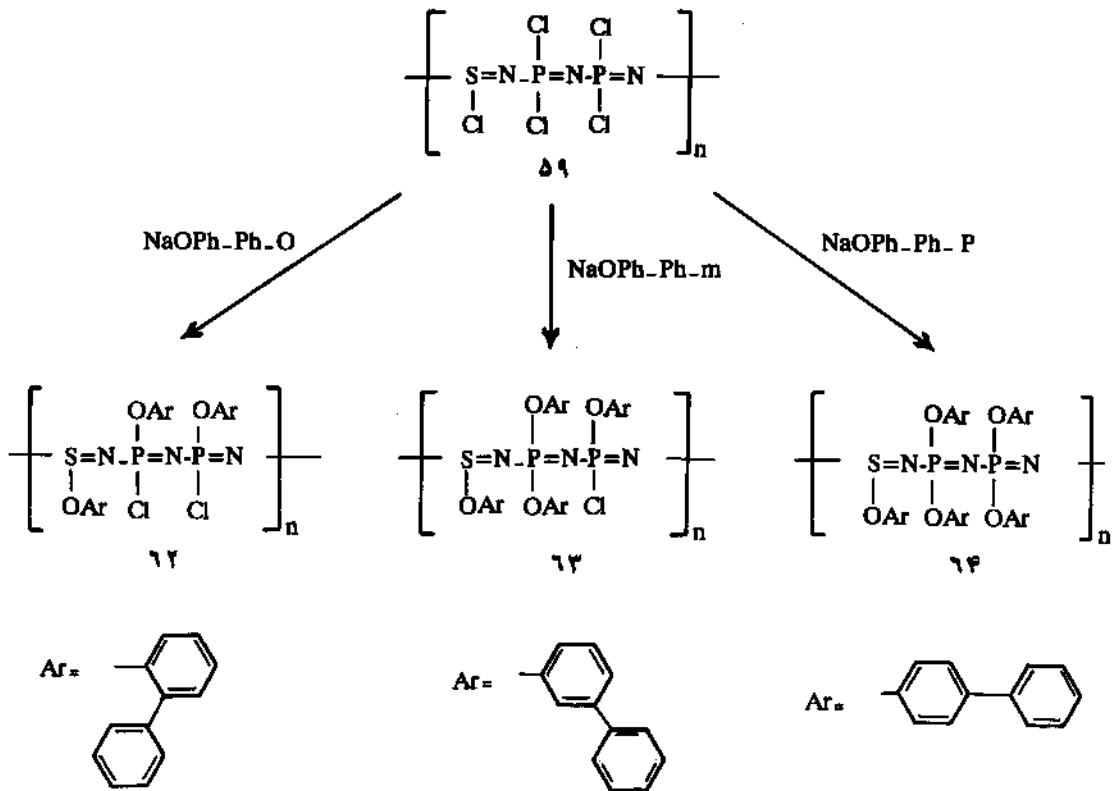
در اثر واکنش کاتیون ۶۰ با بیس [تری متیل سیلیل] ایمیدو [گوگرد در محلول، تری مر حلقه‌ای که دارای اتم گوگرد در پیکره است سنتز می‌شود (معادله ۱۱).

پلیمر شدن ترکیب ۵۸ با گسسته شدن ناجور پیوند S-Cl و تشکیل جزء کاتیونی شروع می‌شود. واکنش پلیمر حاصل (۵۹) با هسته دوستهای مختلف منجر به تشکیل پلیمرهای مختلف ۶۲، ۶۳ و ۶۴ می‌شود.

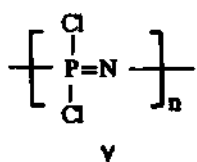
مقایسه پلیمرهای تیو فسفازین (۵۹) و کربو فسفازین (۶۵) با پلی فسفازین (۷) نشان می‌دهد که اولاً، وجود عناصر S یا C در پیکره P-N موجب تغییر در انعطاف پذیری می‌شود. ثانیاً، پلیمرهای نیو و کربو فسفازین دارای پنج گروه جانبی به ازای هر شش اتم تکرار شونده در

پیکره هستند، در حالی که در فسفازینها شش گروه جانبی وجود دارد.

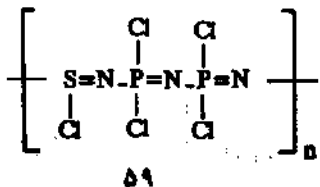
مقایسه مقادیر T_g ترکیبات بالا نشان می‌دهد که مقدار T_g تیو فسفازین بین پلی فسفازین و کربو فسفازین است که می‌توان این اختلاف را بر حسب ماهیت پیوند چند تایی S-N توضیح داد. پیوند P-N در ترکیب فسفازین از نوع $d\pi-p\pi$ است، در حالی که پیوند C-N در ترکیب کربو فسفازین $P\pi-P\pi$ می‌باشد. احتمالاً سد چرخش در فسفازین نسبت به کربو فسفازین خیلی کمتر است. زیرا، همان طور که پیوند P-N متحمل چرخش 360° می‌شود، پنج اوربیتال ۳d سفر برای بر هم کنش با اوربیتال $2P_z$ نیتروژن در دسترس قرار می‌گیرند. به نظر می‌رسد که در مورد پیوند S-N در تیو فسفازینها نیز همین طور باشد و پایین بودن T_g تیو فسفازین نسبت به کربو فسفازین دال بر آن است. ولی، هیچ توضیح قابل قبولی برای بالا بودن T_g تیو فسفازین نسبت به پلی فسفازین وجود ندارد. بنابراین باید توجه داشت که ارتباط مستقیمی بین انعطاف پذیری پیکره و T_g وجود ندارد، ولی انعطاف پذیری می‌تواند به طور غیر



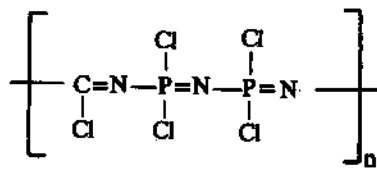
شکل ۱۵ - واکنش پلی (تیو فسفازین) با هسته دوستهای مختلف.



$-13^{\circ}\text{C} : T_g$



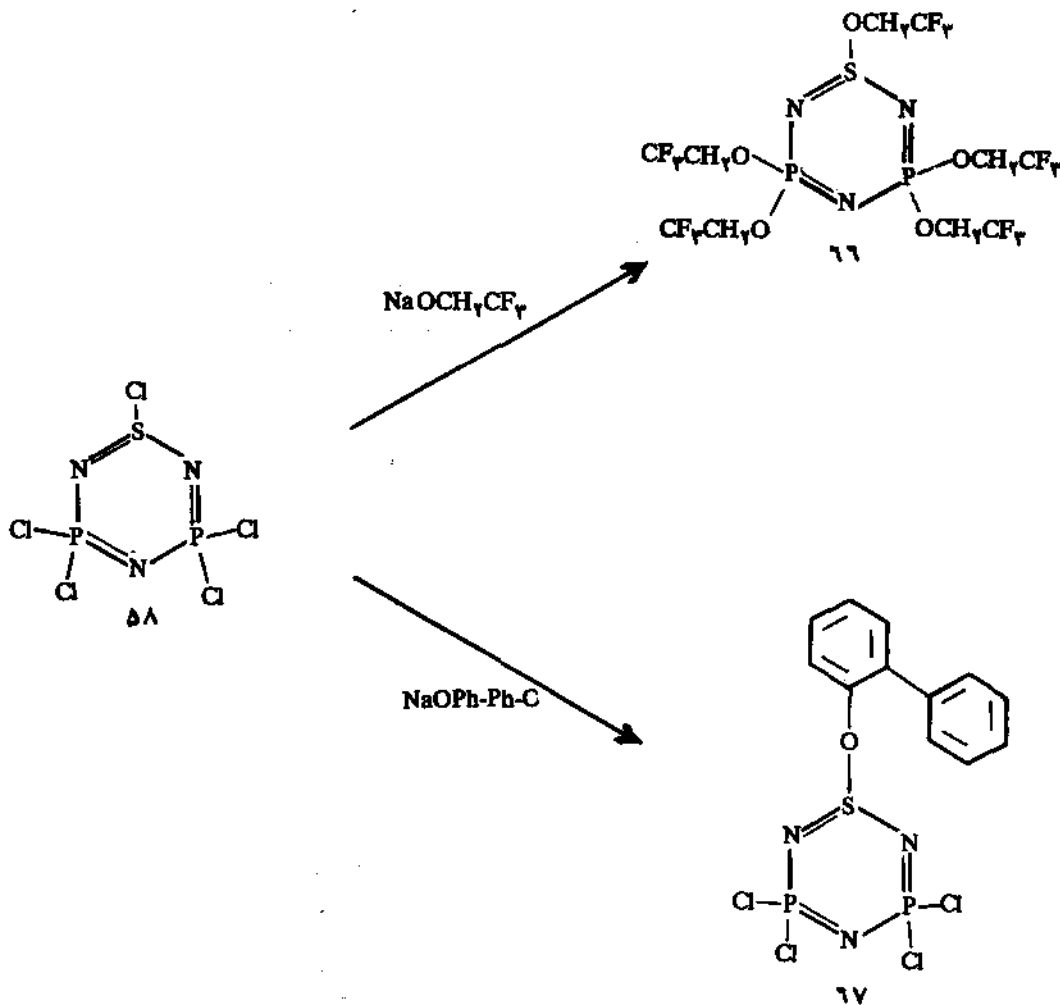
$-40^{\circ}\text{C} : T_g$



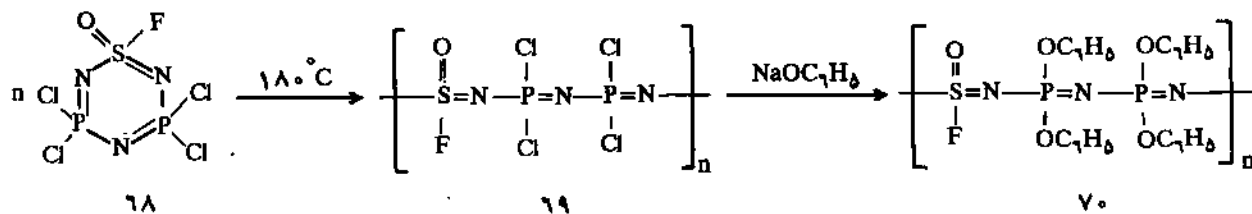
$-21^{\circ}\text{C} : T_g$

تیونیل فسفازینها، دسته دیگری از پلی تیو فسفازینها می باشند. این ترکیبات می توانند پلیمر شوند و ترکیبات پایداری را (بعد از انجام واکنشهای استخلاف هسته دوستی) تولید کنند. نکته مهم این است که هالوزن متصل به گوگرد در زنجیر پلیمر وارد واکنش استخلاف هسته دوستی نمی شود و پیوند S-F (یا S-Cl) در طول زنجیر بدون تغییر باقی می ماند.

مستقیم در ایجاد حجم آزاد (free volume) مواد تاثیر بگذارد [۲۳]. ترکیب تری مر حلقه ای فسفازین (۵۸) که دارای گروه گوگرد در حلقه خود است می تواند در واکنشهای استخلافی، به علت فعالیت زیاد پیوند S-Cl، برای تهیه ترکیبات هم استخلاف شرکت کند [۲۳] در شکل ۱۶ واکنش تیو فسفازین حلقه ای با هسته دوستهای مختلف نشان داده شده است.



شکل ۱۶ - واکنش تیو فسفازین حلقه ای با هسته دوستهای مختلف.



(۱۲)

432, 1987.

- 4 Sennett M.S., Hagnauer G.L., Singler R.E. and Davies G., *Macromolecules*, **19**, 959, 1986.
- 5 Bouchaccra T.A., Helioui M., Puskaric E. and Dejaeger R., *J. Chem. Res. Synop.*, **230**, 1981.
- 6 Ferrar W.T., Distefano F.V. and Allcock H.R., *Macromolecules*, **13**, 1345, 1980
- 7 O'Brien J.P., Ferrar W.T. and Allcock H.R., *Macromolecules*, **12**, 108, 1979
- 8 Allcock H.R. and Chu C.T.W., *Macromolecules*, **12**, 551, 1979.
- 9 Allcock H.R. and Mack D.P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **11**, 685, 1970.
- 10 Allcock H.R., Kugel R.L. and Valan K.J., *Inorg. Chem.*, **5**, 10, 1709, 1966.
- 11 Sisler H.R., Frazier S.E., Rice R.G. and Sanches M.G., *Inorg. Chem.*, **5**, 2, 326, 1966.
- 12 Allcock H.R. and Patterson D.B., *Inorganic Chem.*, **16**, 1, 197, 1977.
- 13 Allcock H.R., Brennan D.J. and Graaskamp J.M., *Organometallics*, **5**, 2434, 1986.
- 14 Allcock H.R., Brennan D.J. and Graaskamp J.M., *Macromolecules*, **21**, 1, 1, 1988.
- 15 Allcock H.R., Harris P.J. and Connolly M.S., *Inorg. Chem.*, **20**, 11, 1981.
- 16 Wisian - Neilson P. and Neilson R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2848, 1980.
- 17 Neilson R.H., Hani R., Wisian - Neilson P., Meister J.J., Ray A.K. and Hagnauer G.L., *Macromolecules*, **20**, 910, 1987.

حرارت دادن ترکیب ۶۹ منجر به ایجاد پیوندهای عرضی و تولید جسمی نامحلول و لاستیک مانند می شود. چون ترکیب ۶۹ نسبت به رطوبت حساس است آن را با فنوکسید وارد واکنش می کنند تا پیوندهای حساس P-Cl با تبدیل به پیوندهای P-OPh پایدار شود. ترکیب ۷۰ به علت حضور استخلاف F، خاصیت آبگریزی بیشتری نسبت به ترکیب مشابه آن (با استخلاف Cl) دارد.

نتیجه گیری

پلی فسفازینها دسته بزرگی از درشت مولکولهای معدنی را تشکیل می دهند. در زنجیر اصلی این ترکیبات اتمهای نیتروژن و فسفر به طور متناوب قرار گرفته اند و به اتم فسفر دو گروه جانبی متصل است. گروههای جانبی ممکن است واحدهای معدنی، آلی فلزی و آلی باشند. گوناگونی گروههای جانبی باعث ایجاد اختلاف در ماهیت این مواد می شود که این اختلاف زمینه توسعه تکنولوژی ستر آنها را فراهم می آورد.

روشهای معمول برای تعیین ساختار پلی فسفازینها رزونانس مغناطیسی هسته، زیر قرمز تبدیل فوری و پراش پرتو ایکس است. روشهای مختلفی بر حسب نوع پلیمر برای سنتز پلی فسفازینها وجود دارد که در این مقاله سنتز پلی ارگانو فسفازینها، پلی فسفازینهای عامل دار، پلی فسفازینهای الاستومری و پلی تیو فسفازینها مرور شد و مکانیسم پلیمر شدن آنها مورد بحث قرار گرفت.

مراجع

- 1 Mark J.E., Allcock H.R. and West R., *Inorganic Polymers*, Prentice Hall, Inc., 1992.
- 2 Allcock H.R. and Lampe F.W., *Contemporary Polymer Chemistry*, Inorganic Polymer, Chapter 7, Prentice Hall, Inc., 1981.
- 3 Scopelianos A.G. and Allcock H.R., *Macromolecules*, **20**,

- 28 Allcock H.R. and Kim C., *Macromolecules*, **23**, 3881, 1990.
- 29 Allcock H.R. and McDonnell G.S., *Macromolecules*, **23**, 17, 1990.
- 30 Allcock H.R. and J. Young Chang, *Macromolecules*, **24**, 993, 1991.
- 31 Matyjaszewski K., Moore M. K. and White M.L., *Macromolecules*, **26**, 6741, 1993.
- 32 Franz U. and Nuyken O., *Macromolecules*, **26**, 3723, 1993.
- 33 Ganapethiappan S., Chen K. and Shriver D.F., *Macromolecules*, **21**, 2299, 1988.
- 34 Allcock H.R., Klingenberg E.H. and Welker M.F., *Macromolecules*, **26**, 5512, 1993.
- 35 Allcock H.R., Dodge J.A. and Manners I., *Macromolecules*, **26**, 11, 1993.
- 36 Liang M. and Manners I., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 613, 1991.
- 18 Wisian - Neilson P., Ford R.R., Neilson R.H. and Ray A.K., *Macromolecules*, **19**, 2089, 1986.
- 19 Inoue K., Takagi M., Nakano M. and Tanigaki T., *Macromolecules*, **22**, 1530, 1989.
- 20 Inoue K., Nakamura H., Ariyoshi S., Takagi M. and Tanigaki T., *Macromolecules*, **22**, 4466, 1989.
- 21 Inoue K., Kinoshita K., Nakahara H. and Tanigaki T., *Macromolecules*, **23**, 1227, 1990.
- 22 Inoue K., Kaneguki S. and Tanigaki T., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 145, 1992.
- 23 Kim C. and Allcock H.R., *Macromolecules*, **20**, 1726, 1987.
- 24 Singler R.E., Willingham R.A., Lenz R.W., Furukawa A. and Finkelmann H., *Macromolecules*, **20**, 1727, 1987.
- 25 Allcock H.R. and Kim C., *Macromolecules*, **22**, 2596, 1989.
- 26 Percec V., Tomazos D. and Willingham R.A., *Polym Bull (Berlin)*, **22**, 199, 1989.
- 27 Singler R.E. and Willingham R.A., *Macromolecules*, **24**, 510, 1991.

اثر جذب آب بر خواص پلی آمیدها

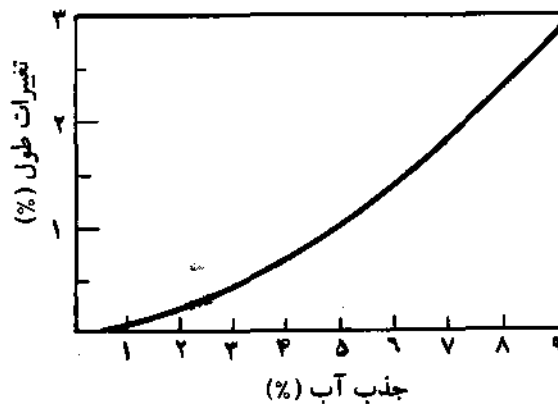
پلی آمیدها از سال ۱۹۳۰ در آزمایشگاه و از سال ۱۹۵۰ به صورت صنعتی تهیه شده و امروزه در مقیاس بالا تولید می‌شوند. از آنجا که مصرف پلی آمیدها هر روز بیشتر می‌شود و کاربردهای خاصی پیدا می‌کنند بررسی دقیقتر این مواد و مطالعه اثر عوامل مختلف بر خواص فیزیکی و مکانیکی آنها مفید خواهد بود. در این مقاله کوتاه ضمن اشاره به روشهای مختلف تهیه پلی آمیدها، اثر جذب آب بر خواص آنها و همچنین عوامل مؤثر در چگونگی جذب آب توسط این پلیمرها مورد بررسی قرار می‌گیرد. جهت بررسی آثار جذب آب بر خواص پلی آمیدها ابتدا به روشهای تهیه آنها اشاره‌ای می‌شود:

۱- تراکم دی آمینها با اسیدهای دی کربنیک،

۲- پلیمر شدن تراکمی اسیدهای آمینو کربنیک،

۳- پلیمر شدن افزایشی لاکامها.

پلی آمیدها در صنعت ماشین سازی، چرخ دنده‌ها، ظروف آزمایشگاهی و دستگاههای الکترونیکی و همچنین ریسمان و طناب، نخ



نمودار ۱: بستگی طول میله پلی آمید به مقدار آب جذب شده (ابعاد میله ۴ × ۱۰ × ۱۲۰ mm).