

Synthesis and Characterization of ω -Halogenated Poly(dimethylsiloxane)

Mojtaba Farrokhi and Mahdi Abdollahi*

Polymerization Process Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box:14115-114, Tehran, Iran

Received 24 April 2013, accepted 2 October 2013

ABSTRACT

Poly(dimethyl siloxane) (PDMS) has received special attention due to its unique properties such as high surface tension, high gas permeability, high hydrophobicity, high chain flexibility at room temperature, good biocompatibility and very low glass transition temperature. One of the simplest methods to impart these properties in copolymers is to use PDMS as a macroinitiator in the controlled radical polymerization. In the present study, hydroxyl- ω PDMS was characterized by FTIR, ^1H NMR and GPC analyses. The results showed that there is an impurity present in the commercial hydroxyl- ω PDMS. Functionalization reactions were used to investigate the reactivity of the impurities. Hydroxyl-terminated PDMS was brominated via 2-bromopropionyl bromide and α -bromoisobutyryl bromide. Brominated PDMS, used as a macroinitiator in the atom transfer radical polymerization, was then iodinated by sodium iodide in anhydrous acetone as a solvent to prepare iodinated PDMS. Bromination and iodination were verified by FTIR, ^1H NMR and GPC analyses. GPC results showed that a high molecular weight impurity present in the sample can be removed after functionalization and purification of PDMS though there may be still impurities remain in the purified product. ^1H NMR spectrum of the brominated and iodinated PDMS showed that the peaks related to the impurity do not show any change in intensity and chemical shift in comparison with those appeared in the ^1H NMR spectrum of the hydroxyl- ω PDMS, indicating that impure species are not reactive in chemical modifications. In other words, these impurity species do not have any hydroxyl reactive functional group.

Keywords:

poly(dimethyl siloxane),
functionalization,
synthesis and
characterization,
impurity,
proton nuclear magnetic
resonance spectroscopy

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: abdollahim@modares.ac.ir

سنتز و شناسایی پلی(دی متیل سیلوکسان) (ω) – هالوژن دار شده

مجتبی فرخی، مهدی عبداللهی*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی فرایندهای پلیمر شدن،

صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

دریافت: ۹۲/۲/۴، پذیرش: ۹۲/۷/۱۰

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و ششم، شماره ۶،
صفحه ۴۸۴-۴۷۵-۱۳۹۲
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

پلی(دی متیل سیلوکسان) به دلیل خواص استثنایی مانند کشش سطحی، تراوایی گاز زیاد، آبگریزی و انعطاف پذیری زیاد در دمای محیط، زیست سازگاری خوب و دمای انتقال شیشه‌ای خیلی کم بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از ساده‌ترین روش‌های استفاده از این خواص در کوپلیمرها، کاربرد پلی(دی متیل سیلوکسان) به عنوان درشت‌آغازگر در پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده است. در این پژوهش، پلی(دی متیل سیلوکسان) (ω) – هیدروکسیل به کمک آزمون‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H NMR}$) و رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC) شناسایی شد. نتایج نشان داد، مقداری ناخالصی در نمونه تجاری پلی(دی متیل سیلوکسان) (ω) – هیدروکسیل وجود دارد. برای بررسی واکنش پذیری این ناخالصی‌ها از واکنش‌های عامل‌دار کردن استفاده شد. پلی(دی متیل سیلوکسان) (ω) – هیدروکسیل از واکنش با ۲- برموپروپونیل برمید و α- برموایزوبوتیریل برمید با موفقیت برم‌دار شد. از این درشت‌مولکول (ω) – برم‌دار شده می‌توان به عنوان درشت‌آغازگر در پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم استفاده کرد. در ادامه، پلی(دی متیل سیلوکسان) (ω) – برم‌دار شده با سدیم یدید در استون خشک یددار شد. برم‌دار و یددار شدن با آزمون‌های FTIR، $^1\text{H NMR}$ و GPC تأیید شد. نتایج GPC نشان داد، با عامل‌دار کردن و شست‌وشوی پلی(دی متیل سیلوکسان)، ناخالصی‌های با وزن مولکولی زیاد از بین می‌روند. ولی، همچنان مقداری از ناخالصی باقی می‌ماند. پیک‌های مربوط به ناخالصی‌های باقی‌مانده در طیف‌های $^1\text{H NMR}$ نمونه‌های عامل‌دار شده بدون تغییر در شدت و مکان شیمیایی با وضوح بیشتری قابل مشاهده بود که نمایانگر خنثی بودن آنها در واکنش‌های اصلاح شیمیایی است. به عبارت دیگر، این ناخالصی‌ها فاقد گروه هیدروکسی هستند.

واژه‌های کلیدی

پلی(دی متیل سیلوکسان)،
عامل‌دار کردن،
سنتز و شناسایی،
ناخالصی،
طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی
هسته پروتون

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
abdollahim@modares.ac.ir

مقدمه

پلی‌ارگانوسیلوکسان‌ها به دلیل وجود واحدهای ساختاری Si-O-Si در پیکره اصلی پلیمر، خواص استثنایی دارند. دلیل مطرح شدن پلی‌ارگانوسیلوکسان‌ها به عنوان الاستومرهای آلی- معدنی در مقایسه با الاستومرهای آلی خالص (پلی‌بوتادیان و پلی‌ایزوپرن)، طول کم پیوند Si-O-Si است [۱]. طول کم پیوند Si-O و مقدار زیاد زاویه پیوند Si-O-Si (۱۴۰°) می‌تواند تا حدی دلیل بسیار کم بودن دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌ارگانوسیلوکسان‌ها را توجیه کند. برای مثال، پلی(دی‌متیل سیلوکسان) (PDMS) به دلیل حرکت پیچشی در امتداد پیکره اصلی دارای دمای انتقال شیشه‌ای کم 123°C است. این موضوع نشان می‌دهد، در حجم مولی زیاد، نیروی بین‌مولکولی و چگالی انرژی هم‌چسبی بسیار کم است [۲]. همچنین، کشش سطحی، انرژی سطحی، پارامتر انحلال‌پذیری و ثابت دی‌الکتریک کم پلی(دی‌متیل سیلوکسان) را می‌توان به نیروی ضعیف بین‌مولکولی بین زنجیرهای پلی(دی‌متیل سیلوکسان) نسبت داد. وجود گروه‌های متیل در اطراف پیکره اصلی Si-O-Si پلیمر، علت رفتار چربی‌دوستی و آبگریزی آن است.

مقدار انرژی تفکیک پیوند Si-O برابر با 110 kcal/mol است که در مقایسه با انرژی تفکیک پیوندهای C-O ($85/5 \text{ kcal/mol}$)، C-C ($82/6 \text{ kcal/mol}$) و Si-C (76 kcal/mol) مقدار بیشتری است که دلیل پایداری گرمایی زیاد پلی‌ارگانوسیلوکسان‌هاست. افزون بر این، پلی(دی‌متیل سیلوکسان) نفوذپذیری خوبی نسبت به گازها دارد [۳] و نسبت به نور مرئی و فرابنفش شفاف است (گروه‌های متیل تابش‌های بیش از 300 nm را جذب نمی‌کنند). همچنین پلی(دی‌متیل سیلوکسان) در برابر تخلیه الکتریکی و ازون [۳،۴] مقاوم است، قابلیت فیلم‌شدن زیادی دارد و از نظر شیمیایی و فیزیولوژیکی [۴] بی‌اثر است. حساسیت پلی‌سیلوکسان‌ها به آبکافت در شرایط اسیدی و بازی مهم‌ترین عیب این پلیمرهاست که از قطبیت پیوند Si-O ناشی می‌شود.

از پلی(دی‌متیل سیلوکسان) اصلاح شده به عنوان درشت‌آغازگر، درشت‌مونومر و درشت‌عامل انتقال در پلیمرشدن‌های رادیکالی کنترل شده استفاده می‌شود. پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده این امکان را فراهم می‌آورد که بتوان کوپلیمرهای دسته‌ای و شاخه‌ای حاوی تعداد زیادی پلی(دی‌متیل سیلوکسان) را با وزن مولکولی از پیش معین شده سنتز کرد. هنگامی که از درشت‌آغازگر استفاده می‌شود، کارایی کم آغازگر علت ایجاد تعداد زیاد زنجیرهای مرده و ساختار نامشخص است. استفاده از درشت‌اینیفرترها، درشت‌آلوکوسی آمین‌ها (پلیمرشدن با حواسط نیتروکسیدی، (NMP)) [۵،۶]، درشت‌آغازگرها (پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم، ATRP) [۷-۹] یا درشت‌عامل‌های انتقال (پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید، ITP) [۱۰] و

پلیمرشدن انتقال زنجیر همراه با اتصال و شکست زنجیر - طراحی درشت‌مولکول از راه تبادل زانتات (RAFT/MADIX) [۱۱] منجر به کارایی زیاد آغازگر شده که موجب کنترل بهتر ساختار کوپلیمر می‌شود. از این راه کوپلیمرهای دسته‌ای و شاخه‌ای مطلوب با وزن مولکولی کنترل شده به دست می‌آید.

تهیه درشت‌آغازگر و درشت‌عامل انتقال از پلی(دی‌متیل سیلوکسان) برای استفاده در روش‌های پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم و انتقال ید نسبت به سایر روش‌ها آسان‌تر است. از طرفی، در میان روش‌های پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده، پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم و پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید به دلیل مزایای زیادی که دارند، مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. همچنین، تاکنون از پلی(دی‌متیل سیلوکسان) به عنوان درشت‌عامل انتقال در محیط‌های آبی فقط در روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید استفاده شده است [۱۲].

هر چند عامل دار کردن (برم‌دار و یددار کردن) پلی(دی‌متیل سیلوکسان) قبلاً گزارش شده است [۸-۱۲]، اما در اکثر پژوهش‌های انجام شده از پلی(دی‌متیل سیلوکسان) با دو انتهای هیدروکسیل استفاده شده است. از طرفی، در اندک مقالات دیگر که از پلی(دی‌متیل سیلوکسان) با یک انتهای هیدروکسیل (محصول Aldrich) استفاده شده، هیچ اشاره‌ای به وجود ناخالصی در آن نشده است [۶،۸-۱۳]. جالب اینکه طیف $^1\text{H NMR}$ آن نشان داده نشده یا اینکه فقط بخشی از طیف آورده شده است. براساس مطالعات ما تنها یک گزارش وجود دارد که در آن به وجود ناخالصی در پلی(دی‌متیل سیلوکسان) با یک انتهای هیدروکسیل (محصول Aldrich) اشاره شده است [۱۴]. اما، بحثی درباره ساختار پلی(دی‌متیل سیلوکسان) و واکنش‌پذیری این ناخالصی‌ها ارائه نشده است. از این رو، در مقاله حاضر دو هدف اصلی دنبال شده است: اول، شناسایی ساختار پلی(دی‌متیل سیلوکسان) با یک انتهای هیدروکسیل و اثبات وجود ناخالصی در آن و دوم، اثبات واکنش‌ناپذیری این ناخالصی‌ها در واکنش‌های عامل‌دار کردن. به عبارت دیگر، اثبات نبود گروه‌های هیدروکسیل در این ناخالصی‌ها که برای اولین بار انجام می‌شود. برای دستیابی به این دو هدف، از واکنش‌های عامل‌دار کردن استفاده شده است که می‌توان دی‌متیل سیلوکسان عامل‌دار شده را به عنوان درشت‌آغازگر و عامل انتقال در پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده به کار برد.

ابتدا پلی(دی‌متیل سیلوکسان) خریداری شده از شرکت Aldrich با آزمون‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H NMR}$) و رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC) به طور کامل شناسایی شد. سپس، برای استفاده به عنوان درشت‌آغازگر و درشت‌عامل انتقال در پلیمرشدن‌های رادیکالی کنترل شده، برم‌دار و یددار شد، سنتز موفق این عوامل درشت‌مولکول

آب و یخ قرار گرفت و در حالی که مخلوط همزده می‌شد، ۲- برموپروپیونیل برمید (5/55 mmol) یا α - برموایزوبوتیریل برمید حل شده در 5 mL تراهیدروفوران به آرامی در زمان 15 min به مخلوط اضافه شد. مخلوط واکنش پس از 3 h از حمام آب و یخ خارج و یک شبانه‌روز در دمای محیط همزده شد. نمک تری‌اتیل آمونیوم برمید با کاغذ صافی از محلول جدا شد. سپس، حلال نیز تحت خلأ از محلول جداسازی شد. روغن زردرنگ به‌دست آمده در دی‌کلرومتان (400 mL) حل و دومرتبه با محلول اشباع سدیم هیدروژن کربنات (200 mL) شست‌وشو داده شد. لایه آلی پس از جداسازی با منیزیم سولفات بی‌آب خشک و صاف شد. در نهایت، حلال تحت خلأ جدا شد [9, 13]. برم‌دارشدن پلی(دی‌متیل سیلوکسان) با آزمون‌های طیف‌سنجی FTIR و $^1\text{H NMR}$ تأیید شد.

سنتر درشت‌عامل انتقال پلی(دی‌متیل سیلوکسان) (D) - یددار شده

ابتدا در بالنی سه‌دهانه، پلی(دی‌متیل سیلوکسان) (D) - برم‌دار شده (1/7 mmol) و سدیم یدید (7/65 mmol) در استون خشک (80 mL) حل شدند. بالن به مبرد متصل شد و به محلول در شرایط تقطیر بازگشتی به مدت 6 h در تاریکی گرما داده شد. سپس، محلول به آهستگی تا دمای اتاق سرد شد. حلال تحت خلأ و در تاریکی جدا شد. پس از انحلال پلی(دی‌متیل سیلوکسان) (D) - یددار شده در دی‌اتیل اتر، محلول صاف شد تا نمک سدیم برمید تشکیل شده در طول واکنش و سدیم یدید اضافی جدا شوند (همواره در تاریکی). سپس، دی‌اتیل اتر تحت خلأ جداسازی شد [15, 16]. یددارشدن پلی(دی‌متیل سیلوکسان) با آزمون طیف‌سنجی $^1\text{H NMR}$ تأیید شد. شایان ذکر است، واکنش‌های عامل‌دارشدن تکرار شد و نتایج به‌دست آمده از تکرارپذیری خوبی برخوردار بود. سازوکار واکنش‌های برم‌دار و یددارشدن پلی(دی‌متیل سیلوکسان) در طرح 1 نشان داده شده است.

نتایج و بحث

ساختاری که شرکت Aldrich برای پلی(دی‌متیل سیلوکسان) (D) - هیدروکسیل با متوسط عددی وزن مولکولی 4670 g/mol در وبگاه اختصاصی شرکت ارائه کرده است، در طرح 2 نشان داده شده است. طیف $^1\text{H NMR}$ پلی(دی‌متیل سیلوکسان) (D) - هیدروکسیل در شکل 1 آمده است. تعدادی پیک اضافی در طیف مشاهده می‌شود که احتمالاً مربوط به ناخالصی موجود در پلی(دی‌متیل سیلوکسان) (D) - هیدروکسیل است (با * مشخص شده است). یک پیک پهن نیز در

به وسیله طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون بررسی شد. وجود ناخالصی‌ها در نمونه خریداری شده با اصلاح شیمیایی آن بررسی و نیز خشتی‌بودن یا فعال‌بودن این ناخالصی‌ها در واکنش‌های اصلاح نیز ارزیابی شده است.

تجربی

مواد

پلی(دی‌متیل سیلوکسان) (D) - هیدروکسیل ($\bar{M}_n = 4670$ g/mol, Aldrich) به عنوان درشت‌مولکول حاوی گروه هیدروکسیل و α - برموایزوبوتیریل برمید (Aldrich، 98 درصد) و 2- برموپروپیونیل برمید (Aldrich، 97 درصد) به عنوان عامل برم‌دارکننده به همان شکل اولیه استفاده شدند. استون، تراهیدروفوران (THF) و دی‌اتیل اتر بدون آب به عنوان حلال از شرکت Merck تهیه شدند. دی‌کلرومتان، تری‌اتیل آمین، سدیم هیدروژن کربنات، منیزیم سولفات بدون آب و سدیم یدید همگی از شرکت Merck تهیه و به همان شکل اولیه استفاده شدند.

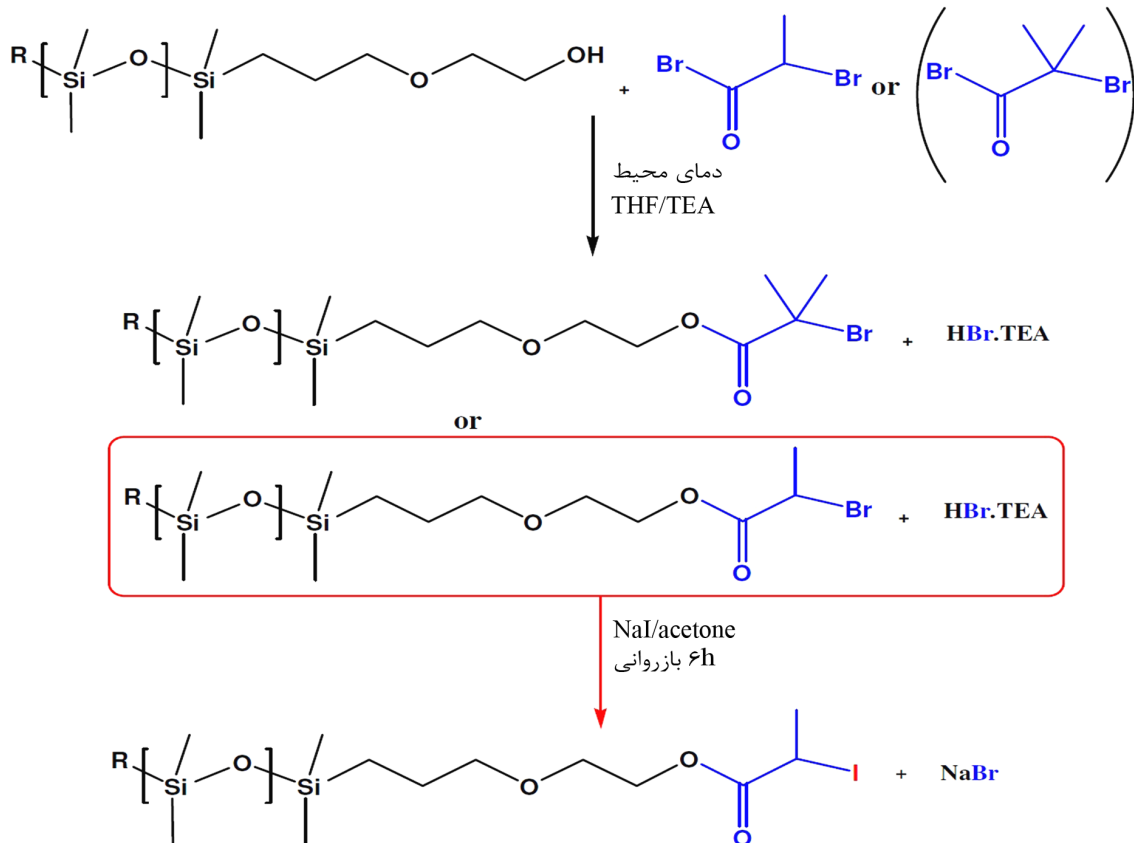
دستگاه‌ها

از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون در حلال کلروفرم دو تری‌مدار با استفاده از طیف‌سنج Bruker، 500 MHz در دمای محیط برای بررسی صحت انجام واکنش‌ها و شناسایی ریزساختار مواد استفاده شد. برای بررسی وزن مولکولی و توزیع آن در پلیمر تهیه شده از روش رنگ‌نگاری ژل تراوایی استفاده شد. در این روش، دستگاه رنگ‌نگار ژل تراوایی مدل Agilent 1100، شناساگر ضریب شکست (RID A, Signal)، ستون‌هایی از جنس پلی‌استیرین شبکه‌ای شده با کارایی در محدوده وزن مولکولی 10³-10⁵ g/mol و اندازه ذرات 10 μm و حفره‌هایی با ابعاد 500، 10³ و 10⁴ Å، صافی با اندازه 0/45 μm و حلال تراهیدروفوران با سرعت جریان 1 mL/min در دمای محیط به‌کار گرفته شد. برای شناسایی گروه‌های عاملی از طیف‌بینی زیرقرمز تبدیل فوریه با استفاده از طیف‌سنج Frontier FT-NIR/MIR در دمای محیط استفاده شد.

روش‌ها

سنتر درشت‌آغازگر پلی(دی‌متیل سیلوکسان) (D) - برم‌دار شده

ابتدا در بالن سه‌دهانه، پلی(دی‌متیل سیلوکسان) (D) - هیدروکسیل (2/2 mmol) در 400 mL تراهیدروفوران خشک حل شد. سپس، تری‌اتیل آمین (11/1 mmol) به مخلوط اضافه شد. بالن در حمام



طرح ۱- واکنش‌های برم‌دار و یددار شدن پلی(دی‌متیل سیلوکسان).

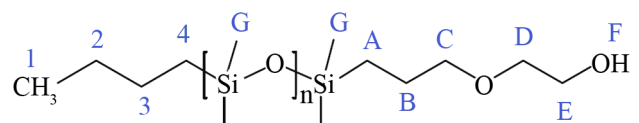
پلیمر شدن و وزن مولکولی پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - هیدروکسیل از روی طیف $^1\text{H NMR}$ از معادله‌های (۱) و (۲) محاسبه و در جدول ۱ آمده است:

$$DP_n = \frac{I_{G+G'}}{3 \times I_E} \quad (1)$$

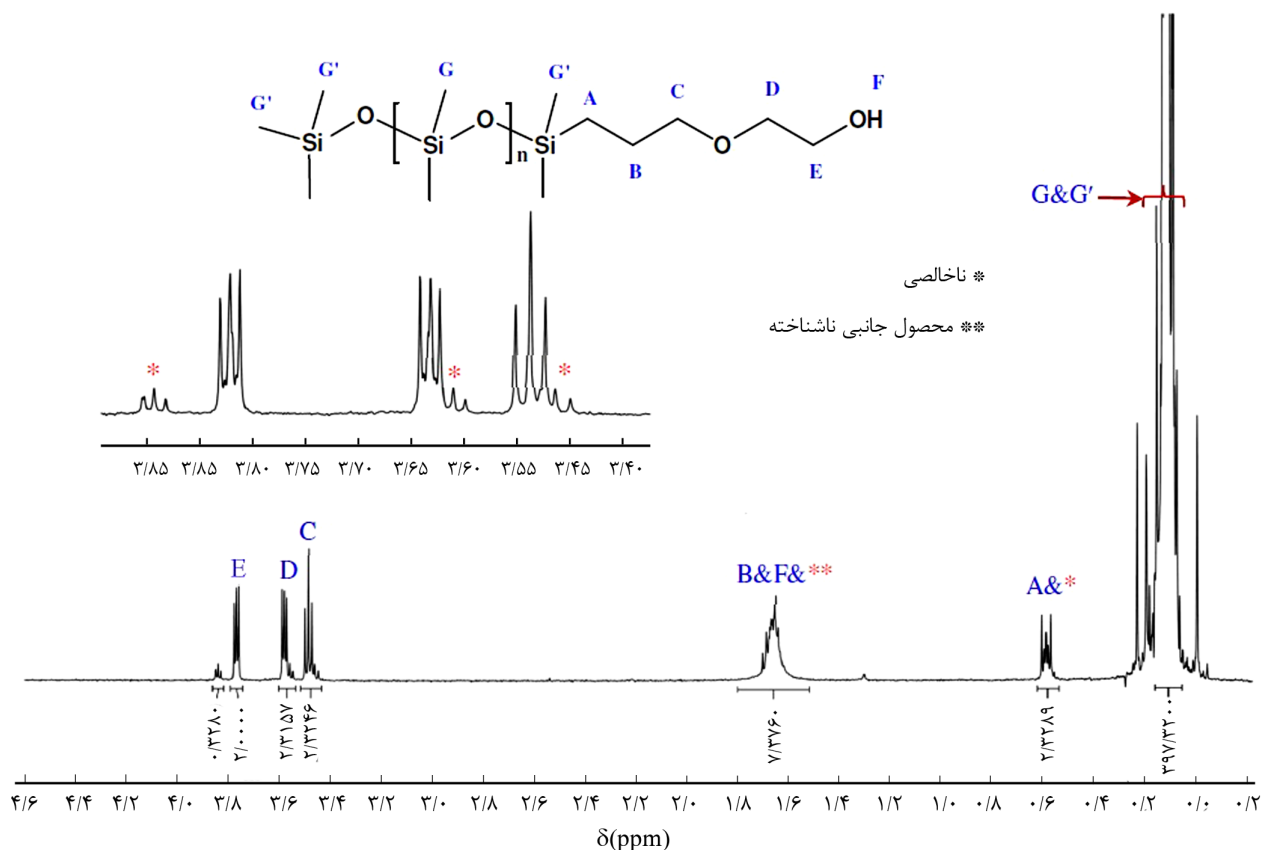
$$M_n = (DP_n \times M_{\text{repeat unit}}) + M_{\text{end groups}} \quad (2)$$

در معادله‌های (۱) و (۲)، $I_{G+G'}$ سطح زیر پیک پروتون‌های G و G' و I_E سطح زیر پیک پروتون‌های E است. $M_{\text{end groups}}$ وزن مولکولی گروه‌های انتهایی و $M_{\text{repeat unit}}$ وزن مولکولی واحد تکرار شونده است. شکل ۲ طیف FTIR پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - هیدروکسیل و پلی(دی‌متیل سیلوکسان) برم‌دار شده با ۲- برم‌پروپونیل برمید را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با برم‌دار شدن پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - هیدروکسیل، یک پیک مربوط به گروه کربونیل عامل برم‌دارکننده در ناحیه 1752 cm^{-1} ظاهر می‌شود. با توجه به مراحل شست‌وشوی پلی(دی‌متیل سیلوکسان) برم‌دار شده پس از واکنش و خشک‌شدن آن در گرم‌خانه خلأ، این پیک قطعاً

ناحیه ۱/۶-۱/۸ ppm مشاهده شد که احتمالاً بخشی از آن مربوط به محصول جانبی (***) تولید شده در تهیه پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - هیدروکسیل است [۱۴]. در حالت وجود انتهای بوتیلی در پلی(دی‌متیل سیلوکسان) باید پیک مربوط به پروتون‌های ۴ همراه با پیک پروتون‌های A در ناحیه ۰/۴-۰/۶ ppm، پیک مربوط به پروتون‌های ۱ در ناحیه ۰/۸-۰/۹ ppm و پیک مربوط به پروتون‌های ۲ و ۳ در ناحیه ۱/۲-۱/۴ ppm ظاهر شوند [۱۷]. پیک‌ها به پروتون‌های مربوط تخصیص داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هیچ یک از این پیک‌های مربوط به انتهای بوتیلی، در طیف $^1\text{H NMR}$ مشاهده نشد. با توجه به تعداد پیک‌های ظاهر شده، نسبت و مقدار انتگرال آنها، تنها ساختار ممکن که با طیف $^1\text{H NMR}$ پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - هیدروکسیل مطابقت دارد، در شکل ۱ نشان داده شده است. درجه



طرح ۲- ساختار پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - هیدروکسیل محصول Aldrich با متوسط وزن مولکولی عددی 4670 g/mol .



شکل ۱- طیف $^1\text{H NMR}$ پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - هیدروکسیل.

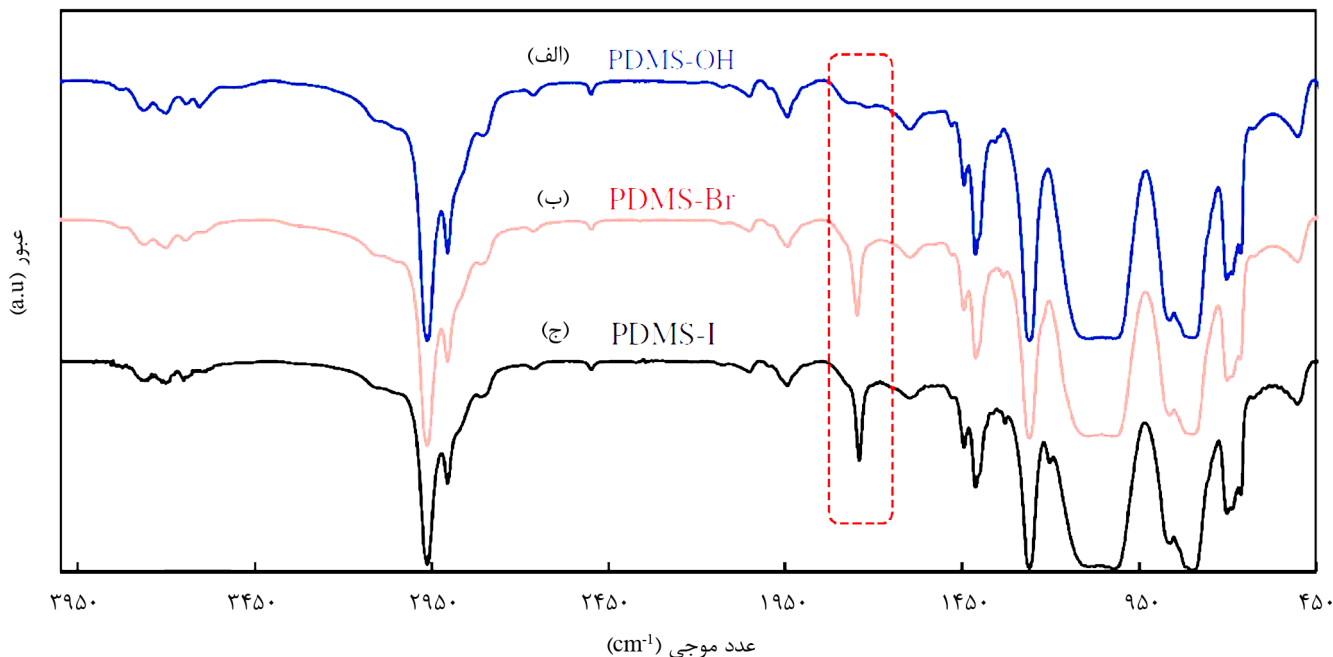
شکل ۳- الف طیف $^1\text{H NMR}$ پلی(دی‌متیل سیلوکسان) برم‌دار شده با ۲ - برم‌پروپیونیل برمید را نشان می‌دهد. پیک‌ها به پروتون‌های مربوط تخصیص داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با برم‌دار شدن پلی(دی‌متیل سیلوکسان) پیک مربوط به گروه متیل (N) عامل برم‌دارکننده در ناحیه ۱/۸۸ ppm به شکل دو شاخه ظاهر می‌شود. پیک مربوط به پروتون متین (M) مجاور برم در ناحیه ۴/۴۵ ppm به شکل چهارشاخه ظاهر می‌شود. همچنین، پیک مربوط به پروتون‌های D' و E' مجاور اتم اکسیژن به جابه‌جایی شیمیایی

متعلق به گروه کربونیل عامل برم‌دارکننده‌ای است که به روش شیمیایی به انتهای پلی(دی‌متیل سیلوکسان) متصل شده است. انتظار می‌رفت که پیک مربوط به پیوند کربن - برم نیز مشاهده شود. اما، به علت هم‌پوشانی با پیک موجود از پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - هیدروکسیل در این ناحیه، قابل تشخیص نیست. با توجه به طیف FTIR، برم‌دار شدن پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - هیدروکسیل ثابت شد. اما، برای بررسی کمی مقدار عامل‌دار شدن و جزئیات بیشتر واکنش طیف $^1\text{H NMR}$ بررسی شد.

جدول ۱- درجه پلیمر شدن، وزن مولکولی و توزیع آن برای پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - هیدروکسیل و پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - یددار.

نام	الف DP_n	ب $M_{n,Aldrich}$ (g/mol)	الف $M_{n, ^1H NMR}$ (g/mol)	پیک	ج $M_{n,GPC}$ (g/mol)	ج PDI
پلی(دی‌متیل سیلوکسان)	۶۶/۲۲	۴۶۷۰	۵۰۱۳	A+B	۶۱۸۶	۱/۳۸
ω - هیدروکسیل	۶۶/۲۲	۴۶۷۰	۵۰۱۳	C	۶۰۶۸۱	۱/۱۰
				A+B+C	۶۲۷۳	۱/۹۵
پلی(دی‌متیل سیلوکسان)	۶۶/۰۴	-	۵۱۸۲	-	۵۰۲۹	۱/۲۳
ω - یددار شده						

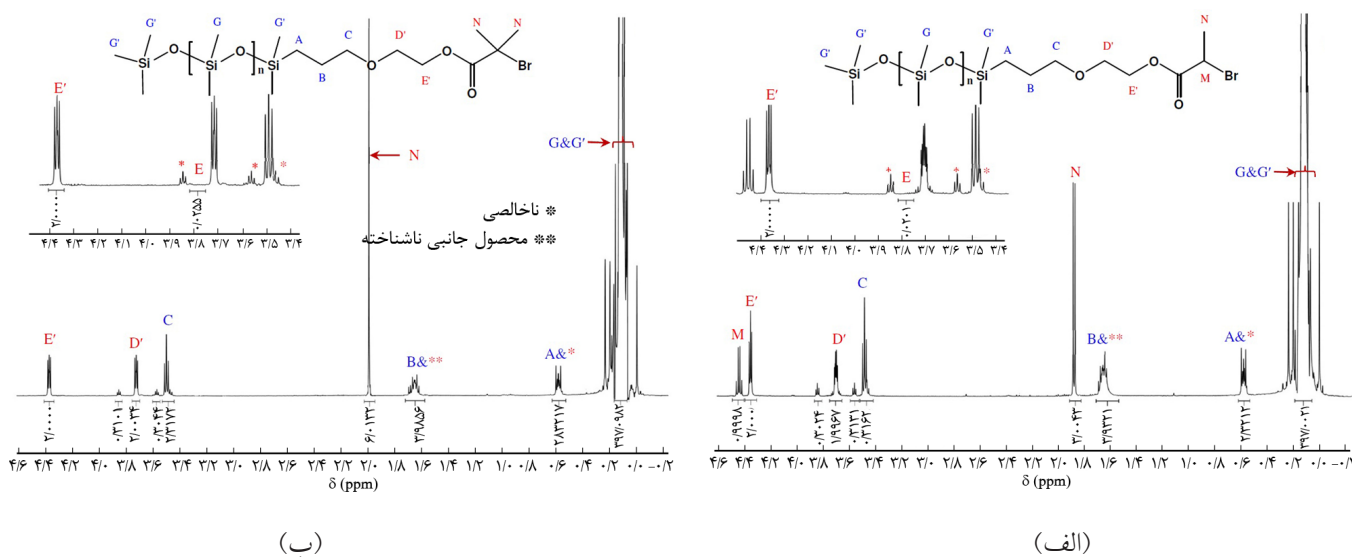
(الف) درجه پلیمر شدن و وزن مولکولی محاسبه شده با $^1\text{H NMR}$ ، (ب) وزن مولکولی گزارش شده توسط شرکت تولیدکننده و (ج) وزن مولکولی و توزیع آن حاصل از GPC.



شکل ۲- طیف FTIR: (الف) پلی(دی‌متیل سیلوکسان) - ω هیدروکسیل، (ب) پلی(دی‌متیل سیلوکسان) - ω برم دار شده و (ج) پلی(دی‌متیل سیلوکسان) - ω ید دار شده.

طیف $^1\text{H NMR}$ پلی(دی‌متیل سیلوکسان) برم دار شده با α - برم‌ایزوبوتیریل برمید در شکل ۳ - ب نشان داده شده است. پیک مربوط به پروتون‌های دو گروه متیل متصل به کربن موقعیت آلفا (N) در ناحیه ۱/۹۹ ppm به شکل تک‌شاخه ظاهر می‌شود. مانند طیف قبل، پیک‌های مربوط به پروتون‌های E' و D' مجاور اتم اکسیژن به جابه‌جایی شیمیایی بالاتر انتقال می‌یابند.

بالاتر انتقال می‌یابند. شایان توجه است، شدت و جابه‌جایی شیمیایی پیک‌های مربوط به ناخالصی‌ها که با ستاره مشخص شده‌اند، هیچ تغییری نکرده‌اند. این موضوع نشان‌دهنده خنثی بودن این ناخالصی‌ها در واکنش برم‌دار شدن است. اما، از شدت پیک موجود در ناحیه ۱/۷-۱/۵ ppm کم شده است که نشان‌دهنده حذف مقداری از ناخالصی‌هاست.



شکل ۳- طیف $^1\text{H NMR}$: پلی(دی‌متیل سیلوکسان) برم دار شده با: (الف) ۲- برم‌پروپیونیل برمید و (ب) α - برم‌ایزوبوتیریل برمید.

پروتون). بنابراین با یدارشدن این پلی(دی‌متیل سیلوکسان) تغییری در طیف $^1\text{H NMR}$ آن مشاهده نمی‌شود و نمی‌توان یدارشدن را با طیف $^1\text{H NMR}$ دنبال کرد. از این رو، تنها از پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - برم‌دار شده با ۲ - برم‌پروپیونیل برمید در واکنش یدارشدن استفاده شد.

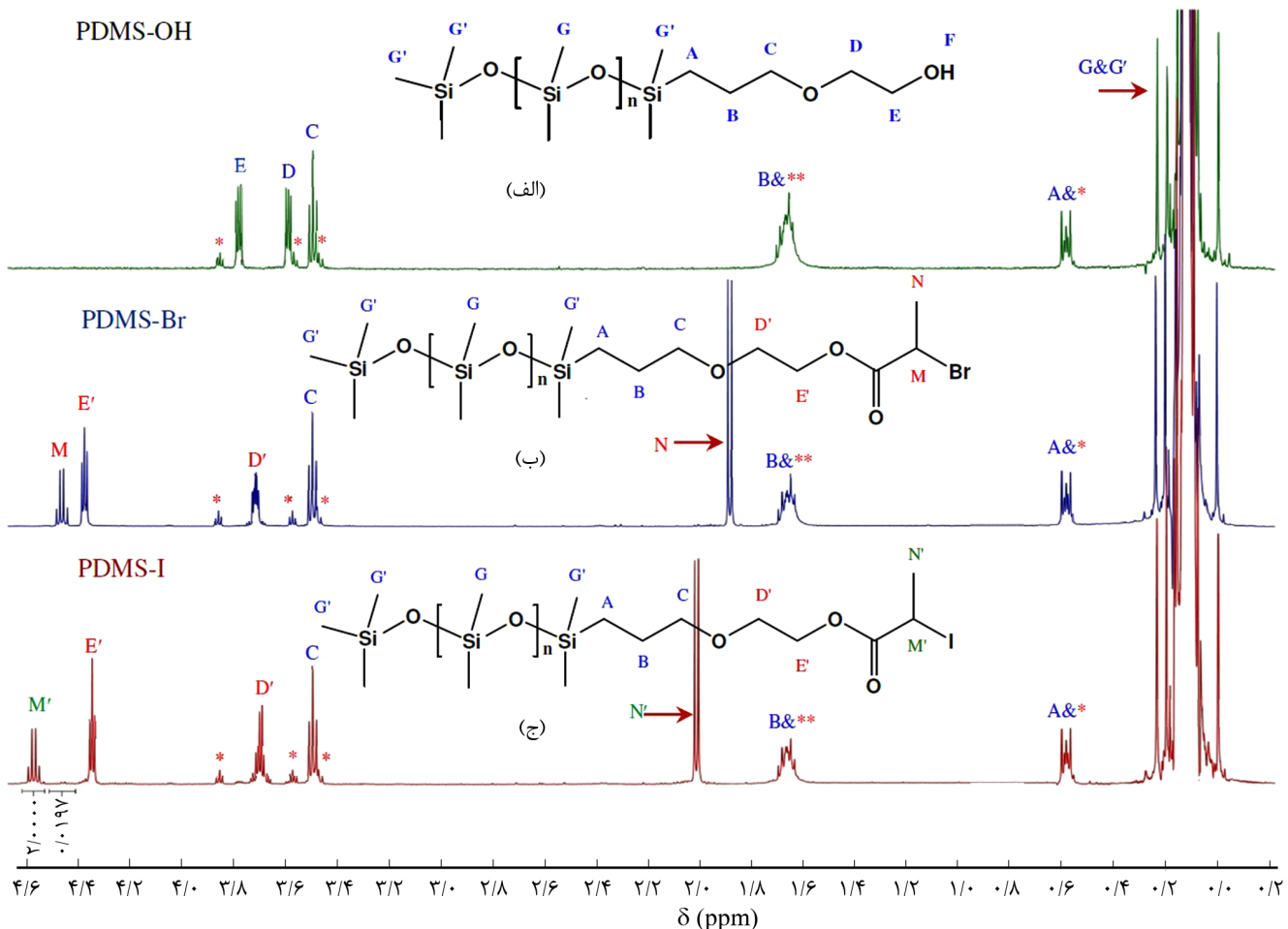
به سبب هم‌پوشانی پیک مربوط به پیوند C-I با طیف پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - هیدروکسیل در ناحیه زیر 500 cm^{-1} ، با آزمون FTIR نمی‌توان یدارشدن پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - برم‌دار شده را تأیید کرد.

در طیف $^1\text{H NMR}$ ، با یدارشدن پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - برم‌دار شده پیک پروتون‌های M' و N' به جابه‌جایی شیمیایی بالاتر انتقال می‌یابند (شکل ۴) [۱۶، ۱۸] که یدارشدن پلی(دی‌متیل سیلوکسان) را تأیید می‌کند. بهره واکنش‌های یدارشدن از روی طیف $^1\text{H NMR}$ طبق معادله (۴) محاسبه شد (شکل ۳) که ۹۹/۰ درصد به دست آمد:

عامل برم‌دارکننده از نوع ترشیوست. بنابراین، به دلیل نبود پروتون پیک نشان نمی‌دهد. بهره واکنش‌های برم‌دارشدن از روی طیف $^1\text{H NMR}$ (شکل ۳) طبق معادله (۳) محاسبه شد که ۹۹/۰ درصد برای واکنش برم‌دارشدن با ۲ - برم‌پروپیونیل برمید (شکل ۳-الف) و ۹۸/۷ درصد برای واکنش برم‌دارشدن با α - برم‌ایزوبوتیریل برمید (شکل ۳ - ب) به دست آمد:

$$\% \text{ Bromination} = \frac{I_E}{I_E + I_{E'}} \times 100 \quad (3)$$

در معادله (۳) $I_{E'}$ شدت پیک پروتون‌های E' در حالت برم‌دار شده و I_E شدت پیک پروتون‌های E در حالت برم‌دار نشده است. برای بررسی بیشتر واکنش‌پذیری ناخالصی‌ها، پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - برم‌دار یدار شد. با توجه به اینکه کربن نوع آلفا در پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - برم‌دار شده با α - برم‌ایزوبوتیریل برمید از نوع ترشیوست (فاقد



شکل ۴- طیف $^1\text{H NMR}$: (الف) پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - هیدروکسیل، (ب) پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - برم‌دار شده و (ج) پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - یدار شده.

باقی می‌ماند. در حقیقت نتایج به دست آمده از GPC، نتایج حاصل از $^1\text{H NMR}$ را مبنی بر وجود ناخالصی در پلی(دی‌متیل سیلوکسان) تأیید می‌کند. همان‌طور که در طیف‌های $^1\text{H NMR}$ پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - برم‌دار شده و پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - یدار شده مشاهده می‌شود، پس از شست‌وشو شدت پیک ناحیه ppm $1/5-1/7$ کمتر شده، ولی هنوز پیک مربوط به برخی ناخالصی‌ها (*) باقی مانده است. درجه پلیمرشدن و وزن مولکولی به دست آمده از $^1\text{H NMR}$ و رنگ‌نگاری ژل تراوایی و توزیع وزن مولکولی پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - هیدروکسیل و پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - یدار شده در جدول ۱ آمده است.

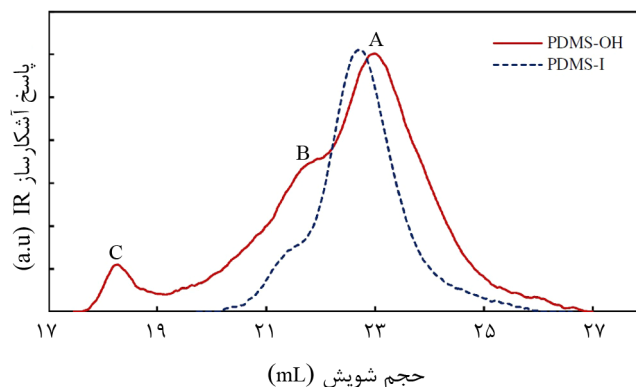
وزن مولکولی محاسبه شده به کمک $^1\text{H NMR}$ برای پلی(دی‌متیل سیلوکسان) یدار شده نسبت به رنگ‌نگاری ژل تراوایی اندکی بیشتر است که می‌توان آن را به وجود مقداری از اکتامتیل سیکلوتراسیلوکسان (D۴، ماده اولیه تهیه پلی(دی‌متیل سیلوکسان)) در محیط نسبت داد [۱۶].

نتیجه‌گیری

نتایج $^1\text{H NMR}$ وجود ناخالصی در پلی(دی‌متیل سیلوکسان) را نشان داد. سه‌قله‌ای شدن رنگ‌نگاشت GPC پلی(دی‌متیل سیلوکسان) و وجود یکی از قلها در وزن مولکولی‌های زیاد $5.0 \times 10^3 \text{ g/mol}$ ، نتایج $^1\text{H NMR}$ مبنی بر وجود ناخالصی در پلی(دی‌متیل سیلوکسان) را تأیید کرد. درشت مولکول‌های پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - برم‌دار شده و پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - یدار شده با موفقیت و به‌طور کمی سنتز و شناسایی شدند. نتایج $^1\text{H NMR}$ و GPC سنتز پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - یدار شده با توزیع وزن مولکولی باریک ($\text{PDI}=1/23$) از پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - هیدروکسیل را نشان داد. تغییر نکردن شدت، نسبت و جابه‌جایی شیمیایی پیک‌های مربوط به ناخالصی‌ها در طیف $^1\text{H NMR}$ پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - هالوژن‌دار شده، خستگی بودن این ناخالصی‌ها در واکنش‌های عامل‌دارشدن و نبود گروه هیدروکسی در آنها را اثبات کرد.

مراجع

- Voronkov M.G., Mileshkevich V.P., and Yuzhelevski Y.A., *The Siloxane Bond, Physical Properties and Chemical Transformations*, (Translated from the Russian by Livkk J.),



شکل ۵- رنگ‌نگاشت GPC پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - هیدروکسیل و پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - یدار شده.

$$\% \text{ Iodination} = \frac{I_{M'}}{I_{M'} + I_M} \times 100 \quad (4)$$

در معادله (۴)، $I_{M'}$ شدت پیک پروتون M' در حالت یدار شده و I_M شدت پیک پروتون M در حالت یدار نشده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود (شکل ۴)، با یدارشدن پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - برم‌دار، شدت و جابه‌جایی شیمیایی پیک‌های مربوط به ناخالصی‌ها (*) تغییری نمی‌کنند که خستگی بودن این ناخالصی‌ها را نشان می‌دهد. افزون بر این، نتایج مزبور نبود گروه هیدروکسی در ناخالصی‌ها را ثابت می‌کند. در حقیقت نتایج نشان می‌دهد، این ناخالصی‌ها در واکنش‌های عامل‌دارشدن شرکت نمی‌کنند و احتمالاً در مرحله تهیه پلی(دی‌متیل سیلوکسان) تشکیل شده‌اند.

شکل ۵ رنگ‌نگاشت GPC پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - هیدروکسیل و پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - یدار شده را نشان می‌دهد. وجود سه قله در رنگ‌نگاشت نشان‌دهنده وجود سه جزء متفاوت با درصد‌های مختلف در ماده است.

با عامل‌دارشدن پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω - هیدروکسیل و شست‌وشوی آن طی مراحل واکنش، پیک مربوط به وزن مولکولی‌های زیاد (C) که دارای کمترین مقدار است، حذف می‌شود. افزون بر این، توزیع وزن مولکولی نیز باریک‌تر می‌شود و وزن مولکولی به مقدار ارائه شده توسط شرکت Aldrich نزدیک‌تر می‌شود. اما، همچنان به شکل دوقله‌ای

Plenum, New York, 1978.

- Noll W., *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic,

- New York, 1960.
3. Smith A.L., *The Analytical Chemistry of Silicones*, John Wiley and Sons, New York, 1991.
 4. Graiver D., Farminer K.W., and Narayan R., A Review of the Fate and Effects of Silicones in the Environment, *J. Polym. Env.*, **11**, 129-136, 2003.
 5. Miura Y. and Miyake K., Synthesis of Poly(dimethylsiloxane)-Containing Diblock and Triblock Copolymers by the Combination of Anionic Ring-Opening Polymerization of Hexamethylcyclotrisiloxane and Nitroxide-mediated Radical Polymerization of Methyl Acrylate, Isoprene, and Styrene, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 6153-6165, 2005.
 6. Miura Y., Sakai Y., and Taniguchi I., Syntheses of Well-defined Poly(siloxane)-*b*-Poly(styrene) and Poly(norbornene)-*b*-Poly(styrene) Block Copolymers Using Functional Alkoxyamines, *Polymer*, **44**, 603-611, 2003.
 7. Kurjata J., Chojnowski J., Yeoh C.T., Rossi N.A.A., and Holder S.J., Synthesis of Poly[dimethylsiloxane-block-oligo(ethylene glycol) Methyl Ether Methacrylate]: An Amphiphilic Copolymer with a Comb-Like Block, *Polymer*, **45**, 6111-6121, 2004.
 8. Miller P.J. and Matyjaszewski K., Atom Transfer Radical Polymerization of (Meth)acrylates from Poly(dimethylsiloxane) Macroinitiators, *Macromolecules*, **32**, 8760-8767, 1999.
 9. Semsarzadeh M.A. and Abdollahi M., Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene and Methyl (meth)acrylates Initiated with Poly(dimethylsiloxane) Macroinitiator: Synthesis and Characterization of Triblock Copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 2423-2430, 2012.
 10. Tonnar J., Pouget E.L.D., and Boutevin B., Synthesis of Poly(vinyl acetate)-*b*-Poly(dimethylsiloxane)-*b*-Poly(vinyl acetate) Triblock Copolymers by Iodine Transfer Polymerization, *Eur. Polym. J.*, **44**, 318-328, 2008.
 11. Pai T.S.C., Barner-Kowollik C., Davis T.P., and Stenzel M.H., Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers Based on Poly(dimethylsiloxane) via Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization, *Polymer*, **45**, 4383-4389, 2004.
 12. Tonnar J., Pouget E.L.D., and Boutevin B., Synthesis of Poly(vinyl acetate)-block-Poly(dimethylsiloxane)-block-Poly(vinyl acetate) Copolymers by Iodine Transfer Photopolymerization in Miniemulsion, *Macrol. Symp.*, **281**, 20-30, 2009.
 13. Luo Z.H., Yu H.J., and He T.Y., Synthesis and Characterization of the Hydrophobic Diblock Copolymers of Poly(dimethylsiloxane)-*block*-Poly(ethyl methyl acrylate) through Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 1201-1208, 2008.
 14. Staisch I., *Novel Siloxane Block Copolymers*, PhD Thesis, Chemistry and Polymer Science, Stellenbosch University, 2008.
 15. Curran D.P., Bosch E., Kaplan J., and Newcomb M., Rate Constants for Halogen Atom Transfer from Representative Alpha-Halo Carbonyl Compounds to Primary Alkyl Radicals, *J. Org. Chem.*, **54**, 1826-1831, 1989.
 16. Pouget E., Tonnar J., Eloy C., Lacroix-Desmazes P., and Boutevin B., Synthesis of Poly(styrene)-*b*-Poly(dimethylsiloxane)-*b*-Poly(styrene) Triblock Copolymers by Iodine Transfer Polymerization in Miniemulsion, *Macromolecules*, **39**, 6009-6016, 2006.
 17. Guan C.M., Luo Z.H., Qiu J.J., and Tang P.P., Novel Fluorosilicone Triblock Copolymers Prepared by Two-step RAFT Polymerization: Synthesis, Characterization, and Surface properties, *Eur. Polym. J.*, **46**, 1582-1593, 2010.
 18. Tonnar J., Patrick L.D., and Bernard B., Synthesis of Poly(vinyl acetate)-*b*-Poly(dimethylsiloxane)-*b*-Poly(vinyl acetate) Triblock Copolymers by Iodine Transfer Polymerization, *Eur. Polym. J.*, **44**, 318-328, 2008.