



تهیه و شناسایی پلیمر جدید از خانواده فسفر-سیلیکون با قطعه آمیدو فسفواستر

فرناز اسلامی^۱، مهرداد پورایوبی^{۲*}، فهیمه صباغی^۳، سحر بنی یعقوب^۱

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم و فناوری همگرا، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۳- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد زنجان، زنجان، ایران

E-mail: pourayoubi@um.ac.ir

چکیده

پلیمرهای فسفر به عنوان تاخیراندازهای شعله محسوب می شوند و در این پژوهش مونومر آمیدو فسفواستر-سیلیکونی $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)$ تهیه و در واکنش پلیمریزاسیون سیلوکسی/سیلوکسان استفاده شد و فرآیند توسط $^{31}\text{P}/^1\text{H-NMR}$ بررسی شد و همچنین طبق آنالیز DSC انجام شده، دمای انتقال شیشه برای پلیمر حدود ۶۱ درجه و دمای ذوب پلیمر حدود ۲۲۰ درجه می باشد.

کلمات کلیدی: "پلیمر"، "فسفر-سیلیکون"، "DSC"

۱. مقدمه

مثال استفاده از آن روی پارچه کتان (که قابلیت اشتعال داشته و کاربرد وسیعی در صنعت دارد) باعث ایجاد خاصیت بازدارندگی از احتراق شده است [۳]. ۳۲۱۷ ساختار با اسکلت $\text{Si}(\text{O})_2(\text{C})$ در پایگاه داده های ساختاری کمبریج (CSD) گزارش شده است که می تواند در طراحی سنتز مونومرهای سیلیسیم دار استفاده شود.

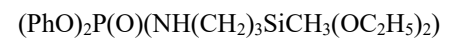
۲. روش تجربی

۲.۱. مواد

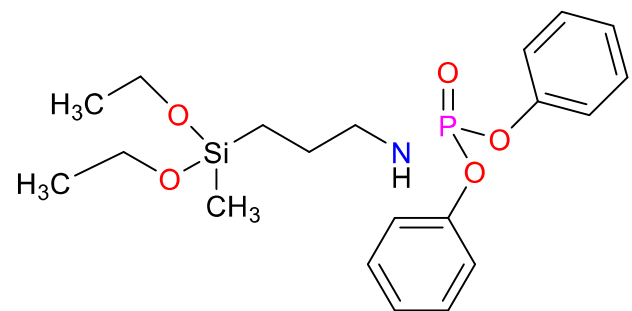
کلیه مواد مورد استفاده در این پژوهش با خلوص تجزیه ای بالا از شرکت های مرک و سیگما خریداری و مورد استفاده قرار گرفته شده است.

استفاده از آمین های با فرمول عمومی $(\text{RO})_{3-x}(\text{R}^1)_x\text{SiR}^2\text{NH}_2$ ($\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}, \text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) در واکنش با ترکیب های دارای پیوند فسفر-کلر منجر به اتصال قطعه سیلیسیم دار به قطعه فسفره از طریق پیوند فسفر-نیتروژن می شود. ترکیب فسفره تهیه شده به دلیل وجود گروه Si-OR، قابلیت استفاده در فرآیند پلیمریزاسیون تبدیل سیلوکسی-سیلانول-سیلوکسان را دارد که چشم انداز تهیه پلیمرهای معدنی جدید با خواص کاربردی منحصر به فرد را می دهد. ترکیبات بر پایه سیلیسیم، پتانسیل وسیعی در جهت کاربرد در جذب سطحی انتخابی، جداسازی، کاتالیست و غیره را دارند [۱-۲]. پلیمرهای فسفر سیلیسیم در بازدارندگی شعله بسیار موفق عمل نموده و به عنوان

۲.۲. روش تهیه مونومر

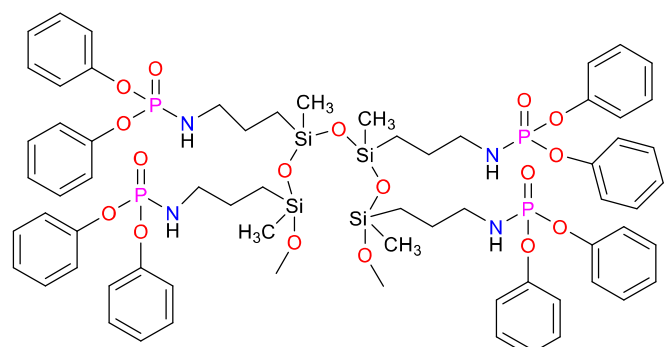


به $\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2\text{Cl}$ (۹۶) و $\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (۹۷) در $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ و THF در دمای 0°C به مدت ۲۴ ساعت واکنش داده شد. پس از تقطیر، حلال توسط فلز سدیم خشک و پس از تقطیر، استفاده شد) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl}$ را به عنوان کاتالیزور استفاده کردیم. $^{31}\text{P-NMR}$ خالص بودن مونومر را نشان داد.

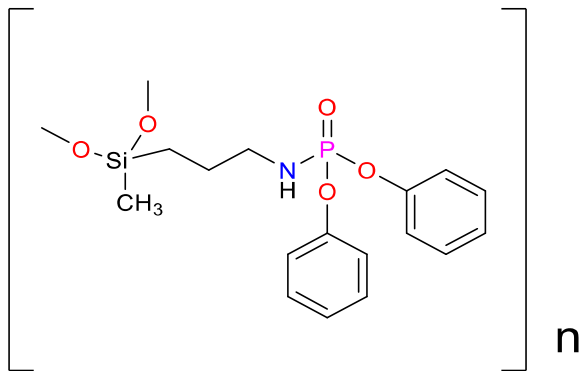
شکل ۱: ساختار شیمیایی $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)$

۲.۲.۱. روش سنتز پلیمر

وزن مونومر به دست آمده $1/13$ گرم بود. پلیمریزاسیون با 3 برابر، 6 برابر و در نهایت با 10 برابر اسید استیک گلیسیل نسبت به پلیمر انجام شد و طی این مراحل $^1\text{H-NMR}$ گرفته شد. زمانی که نسبت اسید به پلیمر به $1:10$ رسید، فرآیند حذف سیگنالهای گروه اتوکسی قطعه آمینی در طیف های $^1\text{H-NMR}$ دیده شد و این خود نشانه تشکیل پلیمر است. ترکیب به مدت 50 ساعت در دمای 80°C درجه سانتی گراد بازروانی شد. جهت خالص سازی، ماده پلیمری را با آب شسته و محلول آبی سرریز شد. ترکیب پلیمری حاصل توسط آنالیزهای $^{31}\text{P-NMR}$ و DSC مورد بررسی قرار گرفته است.



شکل ۲: ترکیب پلیمر سیلیسیمی



شکل ۳: قطعه تکرار شونده فسفر در ترکیب پلیمری

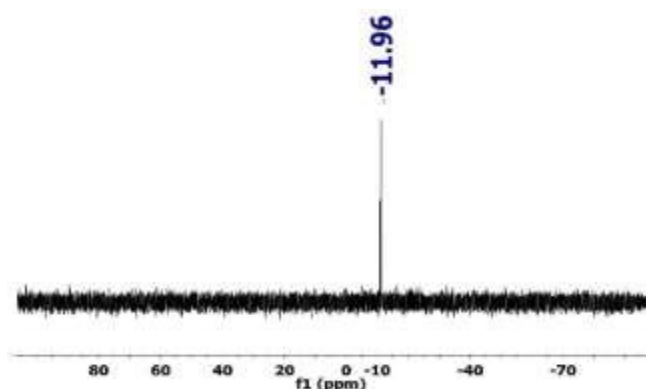
۴.۲. روشهای شناسایی

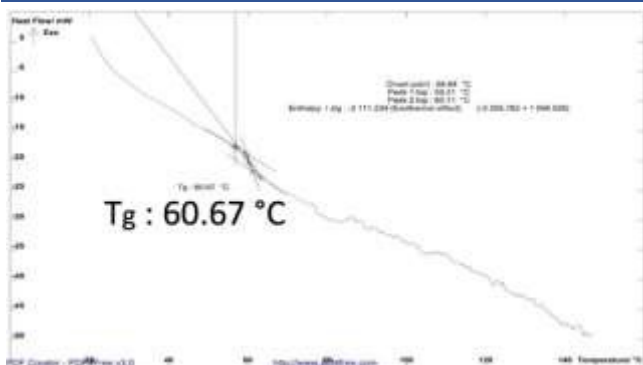
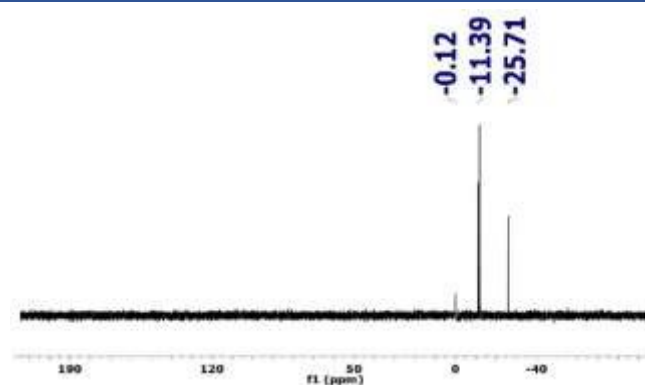
آنالیز گرماسنجی رویشی تفاضلی تحت گاز نیتروژن بین صفر تا 400°C درجه سانتی گراد انجام شد (G/DSC131-1A). رزونانس مغناطیسی هسته فسفر و هیدروژن برای تحلیل نمونه های پلیمری استفاده شد (Bruker Avance III 300 MHz).

۳. نتایج و بحث

$^{31}\text{P-NMR}$ برای هر دو ترکیب مونومری و پلیمری گرفته شد و طبق انتظار همانند مواد گزارش شده [۴]. برای مونومر یک پیک فسفر در $11/96$ ppm- و برای پلیمر به دلیل تکرار زنجیره یک پیک بلند اصلی مربوط به واحد تکرار شونده در $11/39$ ppm- و پیک های کوچک در جا به جایی های شیمیایی $0/12$ ppm- و $25/71$ ppm- ظاهر شد.

Monomer: $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta = -11.96$ (s).
Polymer: $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.12$ (s), -11.39 (s), -25.71 (s).

شکل ۴: طیف مونومر $^{31}\text{P-NMR}$

شکل ۷: DSC پلیمر (T_g: دمای شیشه ای)شکل ۵: طیف ³¹P-NMR پلیمر

۴. نتیجه گیری

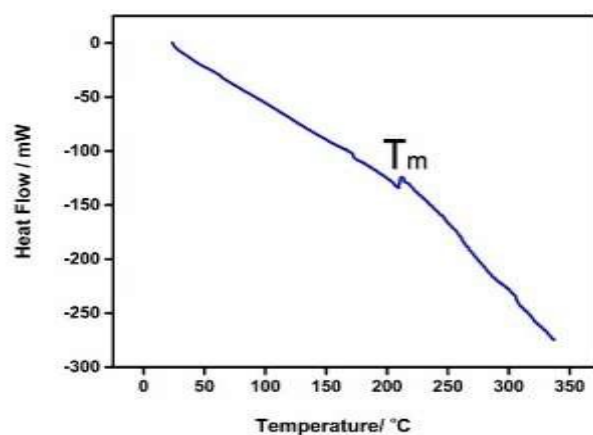
پلیمر فسفر-سیلیسیم جدیدی در دمای ۸۰ درجه تهیه شد. این پلیمر دمای ذوب بالا و دمای شیشه ای پایین دارد و عدم ظهور دمای کریستالی نشان دهنده آمورف بودن پلیمر می باشد.

مرجع ها

- [1] F. Karimi Ahmadabad, M. Pourayoubi, H. Bakhshi, RSC Adv 2019, 9, 27147–27156.
- [2] S. Milenin, R. Khairova, V. Myakushev, A. Buzin, V. Vasiliev, I. Stoikov, A. Muzafarov, Organometallic Chem 2018, 870, 110–115.
- [3] J. Liu, D. Kong, C. Dong, Z. Zhang, S. Wang, H. Sun, Z. Lu, Cellulose 2021, 28, 8735–8749.
- [4] V. Mitova, P. Shestakova, N. Koseva, K. Troev, Phosphorus Chemistry 2019, 2019, 1679–1687.
- [5] A. Zhang, W. Wang, Z. Dong, J. Wei, L. Wei, W. Gu, G. Zheng, R. Wang, ACS Omega 2022, 7, 50, 46277–46287.

گرماسنجی رویشی تفاضلی (DSC)

همانطور که در شکل مشاهده می شود دمای ذوب پلیمر حدود ۲۲۰ درجه می باشد. دمای ذوب در آنالیز گرماسنجی رویشی ترکیبات پلیمری شامل فسفر در گستره ۲۰۰ تا ۲۵۰ درجه گزارش شده است [۵]. دمای کریستالی شدن در این پلیمر مانند ترکیبات مشابه خود به دلیل جرم بالای پلیمر مشاهده نشد که می تواند دلیل بر آمورف بودن ماده تهیه شده باشد.

شکل ۶: DSC پلیمر (T_m: دمای ذوب)

دمای انتقال شیشه برای پلیمر ۶۰/۶۷ درجه سانتیگراد است. پلیمرهای شامل گروه فسفر معمولا دمای انتقال شیشه پایینی دارند که به دلیل انعطاف پذیر بودن آنها می باشد [۵]. زنجیره های پلیمری که می تواند به راحتی تغییر مکان دهد، منجر به T_g پایینی می شود، در حالی که زنجیره های پلیمری دیگری که این آزادی حرکت را ندارند، T_g بالایی ایجاد خواهند نمود.