

A Review on Polyphosphazenes: Structure, Synthesis and New Applications

Hossein Soleimani*, Hossein Mighani, and S. Mohammad Tash Shamsabadi

Department of Polymer, Faculty of Engineering, Golestan University,

P.O. Box: 49138-15739, Gorgan, Iran

Received: 25 March 2015, Accepted: 30 June 2015

Abstract

To date, by development of inorganic polymer technology and the use of these materials in electronics industry, medical, aerospace, military and other fields, the researchers have shown a growing interest in the synthesis of novel inorganic polymers having specific physical, chemical and electrical properties in their laboratories and industry research and development centers. Polyphosphazenes are one of the most wide-ranging groups of inorganic polymer families, until now at least seven hundred variations of these polymers have been synthesized. These polymers with unique properties such as self-extinguishing, hydrophobicity, and biocompatibility have attracted the attention of many researchers in polymer science. All these unique properties are related to the main chain of polyphosphazene which has two side groups in each repeating unit; that they can be altered with a wide range of diverse organic compounds simply to indicate various properties. This study aims to contribute to this growing area of research by outlining the structure, synthesis methods and applications of polyphosphazenes.

Key Words

inorganic polymers,
polyphosphazene,
self-extinguishing,
biocompatibility,
hydrophobicity

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hossein.soleimani@ce.iut.ac.ir

مروری بر پلی فسفازین‌ها: ساختار، سنتز و کاربردهای جدید

حسین سلیمانی*، حسین میقانی، سیدمحمد تاش شمس آبادی

گرگان، دانشگاه گلستان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه پلیمر، صندوق پستی ۴۹۱۳۸-۱۵۷۳۹

دریافت: ۱۳۹۴/۱/۵، پذیرش: ۱۳۹۴/۴/۹

امروزه پیشرفت فناوری پلیمرهای معدنی موجب استفاده گسترده از آن‌ها در صنایع الکترونیک، پزشکی، هوافضا، نظامی و سایر کاربردها شده است. بنابراین، پژوهشگران در مراکز پژوهشی و بخش‌های تحقیق و توسعه صنایع مختلف، پژوهش‌های بسیاری را در زمینه سنتز پلیمرهای معدنی جدید با ویژگی‌های خاص فیزیکی، شیمیایی و الکترونیکی انجام داده‌اند. پلی فسفازین‌ها از بزرگ‌ترین و متنوع‌ترین گروه‌های خانواده پلیمرهای معدنی هستند. تاکنون دست کم ۷۰۰ نوع مختلف از آن‌ها ساخته شده است. این مواد با داشتن خواص منحصر به فرد از جمله خوداطفایی، آبگریزی و زیست‌سازگاری توجه بسیاری از پژوهشگران علوم پلیمری را به خود جلب کرده‌اند. دلیل اصلی بروز ویژگی‌های منحصر به فرد در پلی فسفازین به زنجیر اصلی آن برمی‌گردد. این زنجیر دارای دو گروه جانبی به ازای هر واحد تکراری است. این گروه‌ها می‌توانند به سادگی با گستره وسیعی از ترکیبات آلی مختلف جابه‌جا شوند و خواص متفاوتی را نشان دهند. در این مقاله ساختار، روش‌های سنتز و کاربرد پلی فسفازین‌ها بررسی می‌شود.

بسیارش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال ششم، شماره ۱،

صفحه ۸۵-۷۶، ۱۳۹۵

ISSN: 2252-0449

چکیده



حسین سلیمانی



حسین میقانی



سیدمحمد تاش شمس آبادی

واژگان کلیدی

پلیمرهای معدنی،
پلی فسفازین،
خوداطفایی،
زیست‌سازگاری،
آبگریزی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

hossein.soleimani@ce.iut.ac.ir

مقدمه

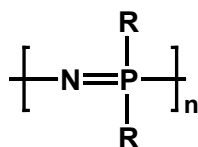
پلی فسفازین ها درشت مولکول هایی با زنجیر اصلی فسفر-نیتروژن و گروه های جانبی آلی هستند. روش منحصر به فرد سنتز این ماده، جانشینی های درشت مولکولی است. بدین ترتیب، انتخاب گروه های جانشین از تنوع زیادی برخوردار است [۱]. پژوهش های گسترده Allcock و همکاران در دانشگاه پنسیلوانیا از سال ۱۹۶۵ تاکنون، نقش مهمی در پیشرفت و توسعه سنتز پلی فسفازین ها داشته است. از نتایج فعالیت های انجام شده می توان ساخت لاستیک های مقاوم به دمای زیاد، زیست مواد متفاوت برپایه پلی فسفازین، مواد حساس به نور، باتری های لیتیم-پلیمر و پلیمرهای هوشمند را نام برد [۲-۶].

Andrianov و همکاران به نتایج بسیار مطلوبی در زمینه کاربردهای زیست پزشکی پلی فسفازین ها دست یافتند. از جمله این نتایج می توان سامانه های رهایش کنترل شده داروی ضدسرطان، درمان بافت های زنده آسیب دیده و داربست های تخریب پذیر را نام برد. این نتایج، قابلیت پلی فسفازین ها را به عنوان ماده نوین زیستی (شکل ۱) اثبات کرد [۷-۹].

پلی دی کلروفسفازین با گروه های جانبی کلر، به عنوان پیش ماده انواع پلی فسفازین ها، نقش مهمی را در فرایند سنتز ایفا می کند. به دلیل حساسیت به رطوبت، پلی دی کلروفسفازین را نمی توان به حالت خالص استفاده کرد. اما واکنش پذیری زیاد گروه های کلر، امکان انجام واکنش های جانشینی را با همه مواد هسته دوست فراهم می سازد [۱۱، ۱۲]. اتصال گروه های جانبی متفاوت به زنجیر اصلی پلی فسفازین امکان سنتز مواد جدیدی از گروه الاستومرها تا پلیمرهای شیشه ای، پلیمرهای محلول در آب تا آبگریز، پلیمرهای زیست فعال تا زیست خنثی، عایق های الکتریکی تا غشاهای هدایت کننده یون، لاستیک و عایق های گرما، الکتریسیته و صدا را به وجود می آورد. همچنین، پژوهش های دیگری روی گسترش این مواد به منظور ساخت الیاف پارچه نسوز، هیدروژل های حمل کننده آنزیم و دارو و غشاهای جداسازی مایعات و گازها در حال انجام است [۱۳-۱۹].

ساختار پلی فسفازین ها

هر پلی فسفازین به طور معمول ۱۰۰ تا ۱۵۰۰۰ واحد تکراری یا بیشتر دارد. یعنی بیشینه وزن مولکولی آن حدود 2×10^6 g/mol تا 10×10^6 g/mol است. پیوندهای زنجیر اصلی به طور معمول، مجموعه ای از تک پیوندی و دو پیوندی هستند. اندازه گیری های ساختاری نشان می دهد، تمام پیوندها در امتداد زنجیر طول



شکل ۱- ساختار عمومی پلی فسفازین [۱۰].

مساوی یا تقریباً مساوی دارند [۲۰]. افزون بر پلی فسفازین های خطی دارای یک نوع گروه جانبی، پلی فسفازین های با ساختارهای دیگر نیز سنتز شده اند [۲۱]. از جمله این ساختارها می توان پلی فسفازین هایی را نام برد که در آنها دو یا چند گروه در جهت های مختلف زنجیر اصلی به شکل توزیع های تصادفی، منظم یا دسته ای قرار گرفته اند. همچنین، پلی فسفازین هایی وجود دارند که به جای تعدادی از اتم های فسفر زنجیر اصلی آنها، کربن و گوگرد جایگزین شده است [۲۲]. Allcock و همکاران، پلیمرهای جدیدی سنتز کرده اند که در آنها حلقه های فسفازین به عنوان گروه جانبی، به پلیمرهای آلی متصل شده اند.

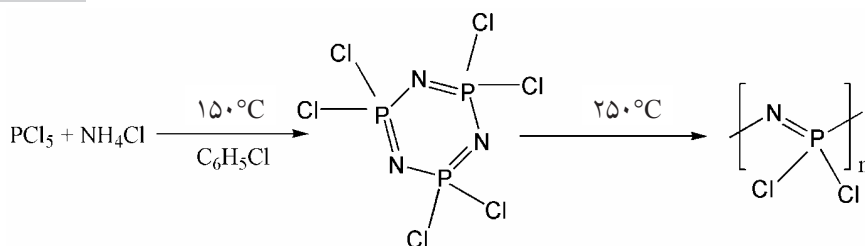
بدین ترتیب، پلی فسفازین های حلقوی خطی و حلقوی شبکه ای به وجود می آید [۲۳]. این طیف گسترده از ساختار زنجیر اصلی پلی فسفازین، موجب تنوع زیاد گروه های جانبی با اندازه های مختلف شده است. همچنین این عامل، پلی فسفازین را به یکی از گسترده ترین زمینه ها در علم شیمی پلیمر تبدیل کرده است.

روش های سنتز پلی فسفازین ها

پلیمر شدن حلقه گشای هگزاکلروسیکلوتری فسفازین

هگزاکلروسیکلوتری فسفازین یا همان مونومر پلی فسفازین، در مقیاس صنعتی از واکنش فسفرپنتاکلرید با آمونیوم کلرید، در حلال آلی، مانند کلروبنزن تولید می شود. به این ترکیب، در محیط بدون رطوبت و اکسیژن در حالت مذاب تا دمای 250°C - 210°C گرما داده می شود تا پلیمر شدن حلقه گشا رخ دهد [۲۴].

کنترل دقیق زمان، دما، خلوص مونومر و خاتمه دادن به واکنش پیش از رسیدن به تبدیل حدود ۷۰٪، موجب دستیابی به پلی دی کلروفسفازین خطی می شود. افزایش دمای پلیمر ($>300^\circ\text{C}$) باعث ایجاد اتصالات عرضی در زنجیر و دستیابی به لاستیک معدنی انحلال ناپذیر می شود [۲۵]. پلی دی کلروفسفازین شبکه ای نشده به عنوان واکنش دهنده درشت مولکول (پیش ماده پلی فسفازین ها) عمل می کند. یعنی وقتی با هسته دوست های آلی مانند نمک های سدیم الکل یا فنول، یا آمین های نوع اول و دوم واکنش دهد، تمام اتم های کلر در طول زنجیر پلیمر می توانند با واحدهای آلی جایگزین شوند، شکل ۲ [۲۶].



شکل ۲- مراحل سنتز مونومر پلی فسفازین و پلیمرشدن حلقه گشای آن به روش معمول [۲۸].

در جدول ۱ تعدادی از ویژگی‌های پلی فسفازین با زنجیر اصلی یکسان و گروه‌های جانبی متفاوت آمده است.

کاربردها

الاستومرهای مقاوم گرمایی و ضدشعله

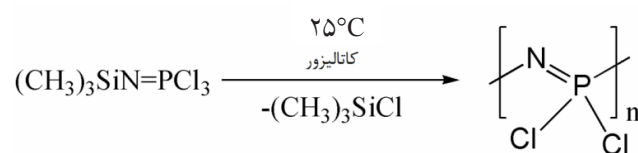
با گسترش پلیمرهای معدنی، که به‌طور ذاتی نسبت به پلیمرهای آلی مقاومت بیشتری در برابر شعله دارند، Allcock و همکاران پلی فسفازین را به‌عنوان پلیمری مقاوم در برابر گرما و اشتعال‌پذیری معرفی کردند [۳]. برای نمونه، لاستیک‌های پلی فلوئورو اتوکسی فسفازین (PNF™) را می‌توان نام برد که در شرکت تایرسازی Firestone ساخته شده است. این مواد نسل جدیدی از لاستیک‌ها هستند که دمای کاربردی آن‌ها به ۲۵۰°C می‌رسد. این لاستیک‌ها در دماهای بسیار کمتر از صفر نیز خاصیت الاستیکی خود را حفظ می‌کنند. همچنین مواد مزبور، به‌دلیل

پلیمرشدن زنده کاتیونی N-سیلیل فسفرآمین (MeSiN=Cl₃)

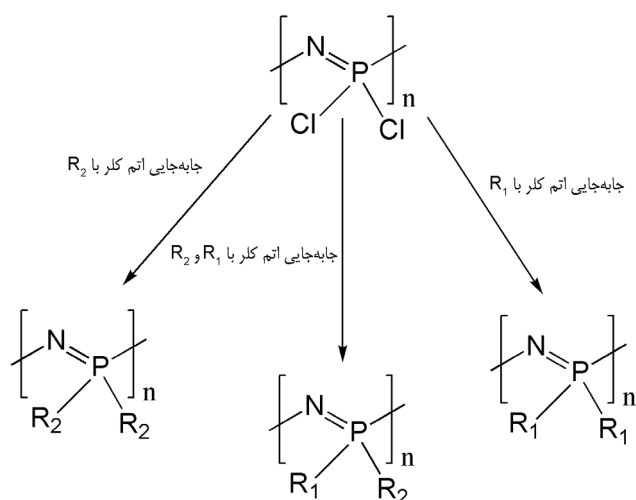
پلیمرشدن زنده کاتیونی N-سیلیل فسفرآمین جدیدترین روش ساخت پلی‌دی‌کلروفسفازین است. این روش را Allcock و همکاران گسترش داده‌اند [۲۷]. N-سیلیل فسفرآمین به‌عنوان مونومر در سامانه پلیمرشدن توده یا در محلول، در دمای محیط و در مجاورت مقدار کمی اسید لوئیس به‌عنوان آغازگر، به پلیمری با توزیع جرم مولکولی بسیار باریک تبدیل می‌شود. با تغییر نسبت آغازگر می‌توان جرم مولکولی را کنترل کرد. همچنین، با این روش می‌توان کوپلیمرهای دسته‌ای یا شانه‌ای پلی فسفازین را به کمک پلیمری آلی یا سیلیکونی تولید کرد [۲۸]. اگرچه این روش تعداد زیادی از اشکال‌های روش‌های قدیمی‌تر را از بین می‌برد، اما هنوز به‌شکل تجاری گسترش نیافته است (شکل ۳).

جایگزینی استخلاف‌های مولکولی

محلول پلی‌دی‌کلروفسفازین در بنزن، تولوئن یا تتراهیدروفوران با سرعت زیاد با هسته‌دوست‌هایی چون سدیم تری‌فلوئورو اتوکسید واکنش می‌دهد [۳]. گروه‌های آلکوکسی یا آریلوکسی می‌توانند به شکل گروه جانبی روی پلی فسفازین قرار گیرند [۳۰]. همچنین، آمین‌کافت پلی‌دی‌کلروفسفازین برای به‌دست آوردن پلی‌آمینو فسفازین‌ها معمولاً به‌سادگی انجام‌پذیر است [۳۱]. در جایگزینی درشت‌مولکولی، گروه‌های مختلف دوتایی یا بیشتر می‌توانند به‌طور هم‌زمان یا به‌ترتیب واکنش دهند تا پلیمری با استخلاف مخلوط به‌دست آید، شکل ۴ [۳۲].



شکل ۳- روش جدید سنتز پلی‌دی‌کلروفسفازین [۲۹].



شکل ۴- واکنش جانشینی گروه‌های جانبی کلر با ترکیبات آلی هسته‌دوست (R_۱ و R_۲) [۳۳].

جدول ۱- برخی ویژگی های پلی فسفازین دارای زنجیر اصلی یکسان و گروه های جانبی متفاوت [۳۴].

فرمول شیمیایی	حالت فیزیکی	$T_g (^{\circ}C)$	$T_m (^{\circ}C)$
$[NP(NHC_6H_5)_2]_n$	شیشه ای	+۹۱	-
$[NP(OC_6H_4CH_3)(OC_6H_4CHO)]_n$	گرم نرم	+۱۱	-
$[NP(NHCH_3)_2]_n$	شیشه ای-محلول در آب	+۱۴	-
$(NPBr_2)_n$	ماده چرمی-ناپایدار در آب	-۱۵	-
$[NP(OCH_2C_6H_5)_2]_n$	الاستومر	-۳۱	-
$[NP(OCH_2CF_3)_2]_n$	الاستومر گرم نرم	-۶۶	+۲۴۲
$[NP(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3)_2]_n$	الاستومر محلول در آب	-۸۴	-
$(NPCL_2)_n$	الاستومر-ناپایدار در آب	-۶۶	-۷/۲

کلو فروم از هوا، به کار گرفته می شود. غشاهای ساخته شده از پلی [بیس (تری فلورو اتوکسی) فسفازین] دارای عبور پذیری زیادی برای کربن دی اکسید، هیدروژن و اکسیژن هستند. این غشاهای قابلیت استفاده در ساخت وسایل تنفس زیر آب و پیل سوختی را دارند. همچنین، پلی [بیس (تری فلورو اتوکسی) فسفازین] را می توان برای جداسازی الکل از آب به کار برد. زیرا، سرعت نفوذ الکل در آن بسیار بیشتر از آب است، شکل ۶ [۳۸].

هیدروژل های پلی فسفازینی

پلی فسفازین های دارای استخلاف آلکیل اتر مانند $(OCH_2CH_2)_2OCH_3$ با شبکه ای شدن به کمک تابش فرابنفش یا گاما به هیدروژل تبدیل

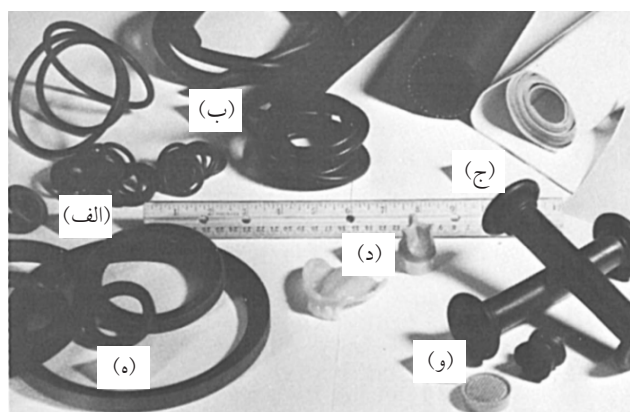
مقاومت زیاد در برابر هیدروکربن ها، در خطوط انتقال سوخت نیز به کار می روند، شکل ۵ [۳۵]. در جدول ۲ مجموعه ای از خواص فیزیکی PNFTM آمده است.

غشاهای تبادل گاز و مایع

پلی فسفازین های دارای استخلاف آریلوکسی، اهمیت ویژه ای در ساخت غشاهای جداسازی گاز دارند. برای مثال، غشای پلی (بیس (فنوکسی) فسفازین)، به منظور جداسازی گوگرد دی اکسید از نیتروژن در دمای $30^{\circ}C$ یا حذف متیلن کلرید و

جدول ۲- مجموعه ای از خواص فیزیکی PNFTM [۳۷].

ویژگی	مقدار
محدوده دمای کاربرد ($^{\circ}C$)	۲۰۰ - -۷۰
دمای انتقال شیشه ای ($^{\circ}C$)	-۷۰
سختی (Shore A)	۳۵-۹۰
چگالی (g/cm^3)	۱/۷۵-۱/۸۵
استحکام کششی (MPa)	۶/۹-۱۳/۸
مدول (MPa)	۲/۸-۱۴/۸
کرنش (%)	۷۵-۲۵۰
مانایی فشاری (%)	۱۵-۵۰



شکل ۵- کاربرد فلورو اتوکسی و الاستومر های فسفازینی: (الف) واشر، (ب) لوله های انتقال مواد هیدروکربنی، (ج) لوله های انتقال سوخت در دماهای منفی ($-57^{\circ}C$)، (د) پروتز دندان مصنوعی، (ه) درزگیر و (و) ضربه گیر [۳۶].

بنابراین، می‌توان برای دارورسانی از این هیدروژل‌ها استفاده کرد، شکل ۷ [۴۰].

باتری‌های لیتیم-یونی

گروهی از پلی فسفازین‌ها را می‌توان در باتری‌های لیتیم-یونی استفاده کرد. این مواد توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. از این دسته مواد می‌توان پلی [بیس ((متوکسی اتوکسی) اتوکسی) فسفازین] (MEEP) را نام برد که به عنوان محلولی جامد برای نمک‌هایی چون لیتیم تری فلات (LiSO_3CF_3) و تری فلوئوروسولفونامید یا نقره تری فلات استفاده می‌شود. سامانه غشایی پلی فسفازین-نمک محلول قابلیت رسانش یون‌ها و الکتریسیته را دارد. رسانش یونی این مواد در دمای محیط ۱۰۰۰ برابر پلی اتیلن اکسید است. عملکرد پیل‌های سوختی پلی فسفازین را می‌توان با نفیون مقایسه کرد. ترکیبات سولفونایمید پلی فسفازین در دماهای بیشتری نسبت به نفیون کاربرد دارند [۴۱].

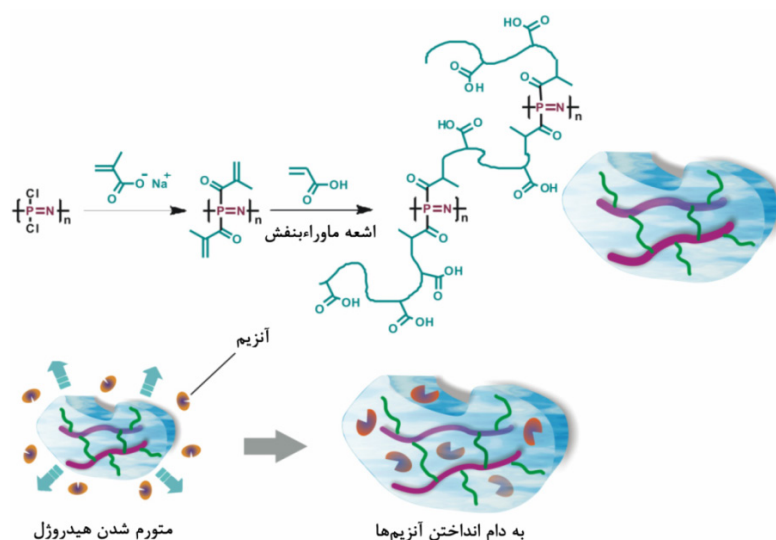
الیاف نسوز و آبریز

پلی فسفازین‌های دارای استخلاف OCH_2CF_3 ، OCH_2CF_3 یا OC_6H_4 را می‌توان به راحتی با ریخته‌گری محلول یا ترپسی به نخ تبدیل کرد. از ویژگی‌های مهم این الیاف انعطاف‌پذیری، آبریزی و مقاومت در برابر شعله است [۴۲]. برای نمونه نخ نسوز پلی (بیس فلوئورواتوکسی فسفازین) که شرکت Ethyl تولید می‌کند، به عنوان عایق گرمایی خطوط انتقال هیدروکربن‌ها به کار می‌رود [۴۳].



شکل ۶- غشای ساخته شده از پلی [بیس (بوتیل آمینو فسفازین)] برای جداسازی مایعات از یکدیگر [۳].

می‌شوند [۳۹]. هیدروژل‌های شبکه‌ای شده زیر دمای بحرانی محلول پایینی (LCST) در آب متورم می‌شوند. اما در دمای بیشتر از آن، منقبض می‌شوند. با توجه به نوع گروه آلکیل‌تر، این دما در پلی فسفازین‌ها از 30°C تا 65°C تغییر می‌کند. از کاربردی‌ترین هیدروژل‌ها، با دمای بحرانی محلول پایینی 38°C (دمای بدن انسان)، هیدروژل‌های پلی فسفازین سه یا دو استخلافی هستند که گروه‌های کربوکسیلیک اسید عامل‌دار مانند $\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ دارند. این هیدروژل‌ها در pH زیاد انبساط و در pH کم انقباض پیدا می‌کنند. ژل منقبض از نفوذ و عبور مولکول‌ها جلوگیری می‌کند. اما با ژل منبسط، عکس حالت قبل اتفاق می‌افتد. یعنی مولکول‌ها از دیواره آن عبور کرده و وارد محیط می‌شوند.

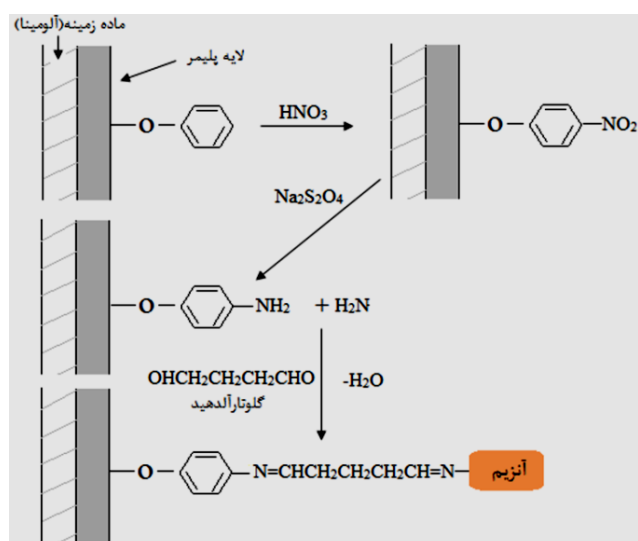


شکل ۷- مراحل ساخت هیدروژل پلی (بیس متاکریلات فسفازین) و نحوه دربرگیری و رهاسازی آنزیم [۳۷].

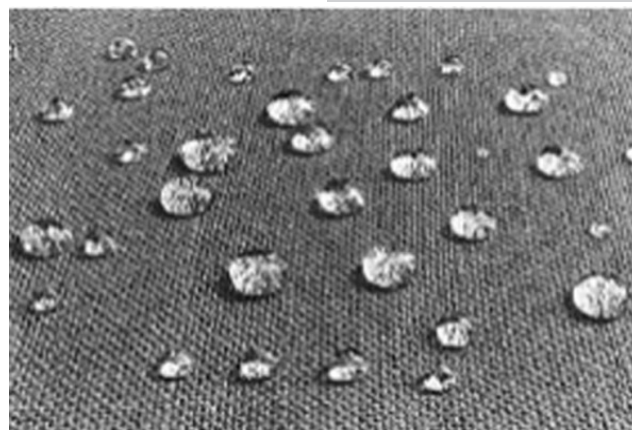
شده استفاده شوند [۴۷]. پلی فسفازین ها، زاویه تماس زیادی را نشان می دهند ($100-107^\circ$) که ویژگی اساسی همه مواد کاشتنی در بدن است. ترکیبات فلوئوروآلکوکسی و آریلوکسی روی گونه های جانوری آزمایشگاهی مطالعه شده اند و کمترین مقدار پس زنی به وسیله بافت را نشان داده اند. بنابراین، گزینه خوبی برای استفاده در پروتزهای قلبی-عروقی (پمپ های قلبی، دریچه های قلب یا رگ های قلبی)، پوشش سطح برای دستگاه های تنظیم ضربان قلب یا وسایل کاشتنی هستند، شکل ۹ [۴۸].

پلیمرهای زیست پایدار با سطح آب دوست یا زیست فعال

همه پلی فسفازین های زیست سازگار خاصیت آبگریزی ندارند. بعضی از آنها از روی عمد به گونه ای ساخته می شوند که دارای قابلیت چسبیدن به بافت ها و پاسخ زیست شیمیایی باشند. برای نمونه، گروه های جانبی آمینو روی زنجیر اصلی آمینو فسفازین ها به طور ذاتی آبدوست اند. به عبارتی، اتم های هیدروژن آنها می توانند با مولکول آب پیوند هیدروژنی برقرار کنند. افزون بر این، گروه های جانبی آلکوکسی یا آریلوکسی با واحدهای OH یا COOH نقش آبدوستی سطح را ایجاد می کنند. با نشان دادن آنزیم روی سطح این مواد، طول عمر فعالیت کاتالیزوری پروتئین بهبود می یابد. بدین منظور، آنزیم ها به وسیله پیوندهای کووالانسی به سطح پلی [بیس (آریلوکسی) فسفازین] متصل می شوند. اصلاح سطح و اتصال آنزیم به کمک واکنش های طرح ۱ انجام می شود. بدین ترتیب، بخش زیادی از فعالیت آنزیم پس از نشان دادن روی سطح پلیمر باقی می ماند، شکل ۱۰ [۵۰].



طرح ۱- واکنش نیترات دار کردن سطح پلی آریلوکسی فسفازین و اتصال آنزیم به سطح آن [۳۵].



شکل ۸- سطح پارچه کتان که با پلی [بیس (تری فلوئوروآتوکسی) فسفازین] پوشانده شده و خاصیت آبگریزی یافته است [۳].

فیلم و پوشش سطح

پلی فسفازین ها مقاومت زیادی در برابر تابش فرابنفش دارند. بنابراین، برای پوشش بیرونی سلول های خورشیدی مناسب اند [۴۴]. پلی [بیس (تری فلوئوروآتوکسی) فسفازین] از بهترین پوشش هایی است که در صنایع نساجی به کار گرفته می شود، زیرا چسبندگی خوبی با ماده بستر دارد. این پلیمر اغلب به روش شبکه ای شدن به ماده مدنظر متصل می شود و خواص آبگریزی، خوداطفایی و زیست سازگاری نشان می دهد. همچنین، پلی فسفازین های حلقه ای خطی و حلقه ای شبکه ای برای این کاربرد استفاده می شوند، شکل ۸ [۴۵].

زیست فناوری

پلیمرها به عنوان جایگزینی برای رگ های خونی، دریچه های قلب، پمپ های خون، غشاهای دیالیز، عدسی های چشمی دائمی، داربست بازآرایی بافت و نخ جراحی به کار می روند [۴۶]. مواد زیست دارویی برپایه پلی فسفازین به طور کامل تخریب پذیرند. بنابراین، می توانند برای همه کاربردهای گفته



شکل ۹- پوشش پلی (بیس فلوئوروآتوکسی فسفازین) با نام تجاری polyzene® برای جلوگیری از انعقاد خون و رشد باکتری ها روی بدنه فلزی فنر بازکننده رگ های قلبی در عمل بالون قلب [۴۹].



شکل ۱۱- پلی فسفازین با خاصیت الکترونورتاب، دارای کاربرد در صفحه های تلویزیون [۵۳].

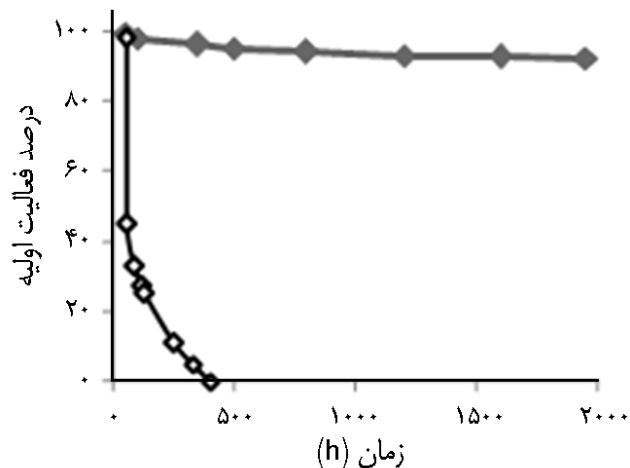
چند نوع گروه جانبی وجود داشته باشد، نظم سامانه کاهش می یابد. اما تعدد الکترون های π باعث افزایش شاخص ضریب شکست می شود. با اتصال سه نوع گروه مختلف به زنجیر پلی فسفازین می توان خواص نوری-الکتریکی را مشاهده کرد، شکل ۱۱ [۵۲].

نتیجه گیری

پلی فسفازین ها با ویژگی های منحصر به فرد خود، آینده بسیار خوبی در عرصه های مختلف صنعت و فناوری نوین جهانی دارند. از پژوهش های دانشمندان در زمینه این دسته از مواد، نتایج مفید و ارزشمندی به دست آمده است. کاربردهای آن ها هم همچنان در دست مطالعه قرار دارد. پلی فسفازین ها با داشتن قابلیت زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری، بیشتر مرکز توجه پژوهشگران علوم مواد زیستی و پزشکی قرار گرفته اند. اما از سایر ویژگی های آن ها، مانند خوداطفایی و انعطاف پذیری هم می توان استفاده کرد. می توان گفت، یکی از علل صنعتی نشدن پلی فسفازین ها هزینه زیاد و فناوری پیچیده ساخت آن ها است. قسمت زیادی از تولید این پلیمر در ابعاد آزمایشگاهی و نیمه صنعتی انجام می شود.

مراجع

1. Allcock H.R., *Inorganic Polymers*, Allynand Bacon, New York, 67-71, 1995.
2. Allcock H.R., *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes*, John Wiley and Sons, Hoboken, 123-128, 2003.
3. Mark J.E., Allcock H.R., and West R., *Inorganic Polymers*, 2nd ed., Oxford University, New York, 64-70, 2005.
4. Tian Z., Chen C., and Allcock H.R., *New Mixed-Substituent Fluorophosphazene High Polymers and Small Molecule Cy-*



شکل ۱۰- مقدار فعالیت آنزیم گلوکوز ۶ فسفاتی هیدروژن زدوده در حالت: (◇) محلول و (◆) متصل شده به سطح پلی آریلوکسی فسفازین [۳۵].

مهندسی بافت

پلی فسفازین های دارای گروه های جانبی آمینواسید استر تخریب پذیرند. این مواد به وسیله واکنش پلی دی کلرو فسفازین با اتیل یا پروپیل استرهای آمینواسید مانند گلیسین، آلانین، فنیل آلانین و سایر آمینواسیدها ساخته می شوند و به عنوان محل کاشت سلول های بافت زنده عمل می کنند. پس از گذشت زمان و رشد سلول ها، پلیمر تجزیه شده و از بدن دفع می شود. Allcock و همکاران زیست کامپوزیت پلی فسفازینی را با گروه جانبی گلیسین (زمینه) و هیدروکسی آپاتیت (تقویت کننده) ساخته و به عنوان جانشینی برای بافت استخوان معرفی کرده اند [۵۱].

پلیمرهای نوری و فوتونی

پلی فسفازین های دارای گروه آلیلی قابلیت آن را دارند تا به عنوان مواد بلورمایع، پلیمرهای خطی نوری یا شیشه های با ضریب شکست زیاد به کار گرفته شوند. اتصال گروه های جانبی حجیم که در حالت جامد و ذوب به توده شدن و منظم شدن تمایل دارند، حالت بلورمایع را در پلی فسفازین به وجود می آورد. هنگامی که

- clophosphazene Models: Synthesis, Characterization, and Structure Property Correlations, *Macromolecules*, **48**, 1483-1492, 2015.
5. Bartels J., Hess A., Shiau H.S., Allcock H.R., Colby R.H., and Runt J., Synthesis, Morphology, and Ion Conduction of Polyphosphazene Ammonium Iodide Ionomers, *Macromolecules*, **48**, 111-118, 2015.
 6. Davidson R.J., Ainscough E.W., Brodie A.M., Waterland M.R., Allcock H.R., Hindenlang M.D., and Jameson G.N.L., Avoiding Crosslinking in Iron-polyphosphazene Metallopolymers, *Inorg. Chem. Commun.*, **51**, 1-3, 2015.
 7. Andrianov A.K., Chen, J., and LeGolván M.P., Poly(dichlorophosphazene) as a Precursor for Biologically Active Polyphosphazenes: Synthesis, Characterization and Stabilization, *Macromolecules*, **37**, 414-420, 2004.
 8. Andrianov A.K., *Vaccine Adjuvants and Delivery Systems*, Singh M. (Ed.), Wiley, USA, 355-378, 2007.
 9. Andrianov A.K., Marin A., and Peterson P., Water Soluble Biodegradable Polyphosphazenes Containing N-Ethylpyrrolidonegroups, *Macromolecules*, **38**, 7972-7976, 2005.
 10. Andrianov A.K., Marin A., and Chen, J., Synthesis, Properties, and Biological Activity of Poly[di(sodiumcarboxylatoethylphenoxy) phosphazene], *Biomacromolecules*, **7**, 394-399, 2006.
 11. Modzelewski T. and Allcock H.R., An Unusual Polymer Architecture for the Generation of Elastomeric Properties in Fluorinated Polyphosphazenes, *Macromolecules*, **47**, 6776-6782, 2014.
 12. Nichol J.L. and Allcock H.R., Polyphosphazenes with Amino Acid Citronellol Ester Side Groups for Biomedical Applications, *Europ. Polym. J.*, **62**, 214-221, 2015.
 13. Song Q., Yuan W.Z., and Tang X.Z., The One Pot Step Synthesis and Characterization of Linear Intermediate Poly(dichlorophosphazene), *J. Shanghai Jiaotong Univ.*, **39**, 1824-1827, 2005.
 14. Mayer-Gall T., Knittel D., Gutmann J.S., and Opwis K., Permanent Flame Retardant Finishing of Textiles by Allyl-functionalized Polyphosphazenes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 9349-9363, 2015.
 15. Allcock H.R., Schmutz J.L., and Kosydar K.M.A., New Route for Poly(organophosphazene) Synthesis: Polymerization, Copolymerization, and Ring-Ring Equilibration of Trifluoroethoxy- and Chloro-substituted Cyclotriphosphazenes, *Macromolecules*, **11**, 179-186, 1978.
 16. *Synthesis and Characterization of Poly(organophosphazenes)*, DeJaeger R., Potin P., Gleria M., and DeJaeger R. (Eds.), Nova Science, New York, 25-48, 2004.
 17. Sarkos C.P., Twenty Years of R&D to Improve Aircraft Fire Safety, *Fire Protection Engin*, **5**, 4-16, 2000.
 18. Allcock H.R. and Taylor J.P., Phosphorylation of Phosphazenes and Its Effects on Thermal Properties and Fire-Retardant Behavior, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 1177-1189, 2000.
 19. Taylor J.P. and Allcock H.R., Phosphorylated Phosphazenes as Flame-Retardant Polymers and Polymer Additives, *Polym. Prepr., ACS Div. Polym. Chem.*, **40**, 910-911, 1999.
 20. Bell R.W.H., Flexible Flame Retardant Polyurethane Foam, *US Pat. 4*, 698, 369, 1987.
 21. Allcock H.R., Nelson J.M., Prange R., Crane C.A., and deDenus C.R., Synthesis of Telechelic Polyphosphazenes via the Ambient Temperature Living Cationic Polymerization of Aminophosphor Animines, *Macromolecules*, **32**, 5736-5743, 1999.
 22. Allcock H.R., Powell E.S., Chang Y., and Kim C., Synthesis and Micellar Behavior of Amphiphilic Polystyrene-poly[bis(methoxyethoxyethoxy) phosphazene] Block Copolymers, *Macromolecules*, **37**, 7163-7167, 2004.
 23. Allcock H.R., Cho S.Y., and Steely L.B., New Amphiphilic Poly[bis(2,2,2-trifluoroethoxy)phosphazene]/poly(propyleneglycol) Triblock Copolymers: Synthesis and Micellar Characteristics, *Macromolecules*, **39**, 8334-8338, 2006.
 24. Cho S.Y. and Allcock H.R., Dendrimers Derived from Polyphosphazene-poly(propyleneimine) Systems: Encapsulation and Triggered Release of Hydrophobic Guest Molecules, *Macromolecules*, **40**, 3115-3121, 2007.
 25. Blan N.R. and Birla R.K., Design and Fabrication of Heart Muscle Using Scaffold-based Tissue Engineering, *J. Biomed. Mater. Res.*, **86**, 195-208, 2008.
 26. Baek H., Cho Y., Lee C.O., and Sohn Y.S., Synthesis and Antitumor Activity of Cyclotriphosphazene-(diamine)platinum(ii) Conjugates, *Anti-Cancer Drugs*, **11**, 715-725, 2000.
 27. Quinn E.J. and Dieck R.L., Flame Retardant Polyphosphazenes, *J. Fire Flammability*, **5**, 358-362, 1976.
 28. Behl M. and Lendlein A., Shape-memory Polymers, *Mater. Today*, **10**, 20-28, 2007.
 29. Sousa J.E., Serruys P.W., and Costa M.A., New Frontiers in Cardiology: Drug-Eluting Stents: I., *Circulation*, **107**, 2274-

- 2279, 2003.
30. Allcock H.R., Pucher S.R., and Scopelianos A.G., Poly[(aminoacidester) phosphazenes] as Substrates for the Controlled Release of Small Molecules, *Biomaterials*, **15**, 563-569, 1994.
31. Greish Y.E., Brown P.W., Bender J.D., Allcock H.R., Lakshmi S., and Laurencin C.T., Hydroxyapatite-polyphosphazene Composites Prepared at Low Temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 2728-2734, 2007.
32. Singler R.E. and Hagnauer G.L., Polyphosphazene Elastomers: Synthesis, Properties, and Applications, *Am. Chem. Soc.*, **1**, 1-14, 1982.
33. Allcock H.R., Polyphosphazene Elastomers, Gels, and Other Soft Materials, *Soft Matter*, **8**, 7521-7532, 2012.
34. Allcock H.R. and Kwon S., Anionically-Crosslinkable Polyphosphazene: Poly[di (carboxylatophenoxy-phosphazene)] and its Hydrogel Sand Membranes, *Macromolecules*, **22**, 75-79, 1989.
35. Allcock H.R. and Kwon S., Covalent Linkage of Proteins to Surface-modified Poly(organophosphazenes): Immobilization of Glucose-6-phosphate Dehydrogenase and Trypsin, *Macromolecules*, **19**, 1502-1508, 1986.
36. Qian Y., Chen P., He G., Huang X., and Xu Z., Preparation of Polyphosphazene Hydrogels for Enzyme Immobilization, *Molecules*, **19**, 9850-9863, 2014.
37. Fei S.T., Wood R.M., Lee D.K., Stone D.A., Chang H.L., and Allcock H.R., Inorganic-Organic Hybrid Polymers with Pendant Sulfonated Cyclic Phosphazene Side Groups as Proton Conductive Materials for Direct Methanol Fuel Cells, *J. Membr. Sci.*, **320**, 206-214, 2008.
38. Lee D.K., Saito T., Benesi A.J., Hickner M.A., and Allcock H.R., Characterization of Water in Proton-Conducting Membranes by Deuterium NMR T1 Relaxation, *J. Phys. Chem.*, **115**, 776-783, 2011.
39. Gleria M., Bortolus P., Minto F., Gleria M., and De Jaeger R., Phosphazenes, A Worldwide Insight, Nova, Hauppauge, 415, 2004.
40. Ainscough, E.W., Allcock H.R., Brodie A.M., Gordon K.C., Hindenlang M.D., Horvath R., and Otter C.A., Spectroscopic Studies of Phosphazene Polymers Containing Photoluminescent Metal Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **25**, 3691-3704, 2011.
41. Allcock H.R., Steely L., Singh A., and Hindenlang M.D., Hydrophobic and Superhydrophobic Polyphosphazenes, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **23**, 435-445, 2009.
42. Allcock H.R., Steely L., Singh A., and Hindenlang M., *Hydrophobic and Superhydrophobic Polyphosphazenes*, VSP, the Netherlands, 127-138, 2009.
43. Nichol J.L., Morozowich N.L., and Allcock H.R., Biodegradable Alanine and Phenylalanine Alkyl Ester Polyphosphazenes as Potential Ligament and Tendon Tissue Scaffolds, *Polym. Chem.*, **4**, 600-606, 2013.
44. Tian Z., Liu X., Manseri A., Ameduri B., and Allcock H.R., Limits to Expanding the PN-F Series of Polyphosphazene Elastomers, *Polym. Eng. Sci.*, **1**, 1827-1832, 2013.
45. Tian Z., Chen C., and Allcock H.R., Injectable and Biodegradable Supramolecular Hydrogels by Inclusion Complexation between Poly(organophosphazenes) and α -Cyclodextrin, *Macromolecules*, **46**, 2715-2724, 2013.
46. Lee D. and Allcock H.R., The Effects of Cations and Anions on the Ionic Conductivity of Poly-[bis(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)phosphazene] Doped with Lithium and Magnesium Salts of Trifluoromethanesulfonate and Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, *Solid State Ionics*, **181**, 1721-1726, 2010.
47. Fushimi T. and Allcock H.R., Synthesis and Optical Properties of Sulfur-Containing Monomers and Cyclomatrix Phosphazenes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **39**, 5349-5355, 2010.
48. Celonova company, <http://celonova.com/portal/physician/ous/physician-type-ous/cardiovascular-ous/catania-coronary-stent/cobra-pzf-stent>, available in 6 may 2015.
49. Allcock H.R. and Morozowich N.L., Bioerodable Polyphosphazenes and their Medical Potential, *R.S.C. Polym. Chem.*, **3**, 578-590, 2012.
50. Modzelewski T., Hotham I., and Allcock H.R., Deposition of Calcium Hydroxyapatite on Negatively Charged Polyphosphazene Surfaces, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 41741, 2015.
51. Morozowich N.L., Nichol J.L., and Allcock H.R., Investigation of Apatite Mineralization on Antioxidant Polyphosphazenes for Bone Tissue Engineering, *Chem. Mater.*, **24**, 3500-3509, 2012.
52. Cho S.Y. and Allcock H.R., Novel Highly Fluorinated Perfluorocyclobutane-based Phosphazene Polymers for Photonic Applications, *Chem. Mater.*, **19**, 6338-6344, 2007.
53. Allcock, H.R., Photonic Polyphosphazenes, <http://www.personal.psu.edu/hra1/applications1.htm>, available in 6may 2015.