

University of Groningen

## Novel cyclophosphazene monomers and their polymerization behavior

Bosscher, Gerard; Hadziioannou, G

**IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.**

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

1997

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Bosscher, G., & Hadziioannou, G. (1997). *Novel cyclophosphazene monomers and their polymerization behavior*. s.n.

### Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

### Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

*Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.*

## Stellingen behorende bij het proefschrift van Gerard Bosscher

Als in copolymerisatiesystemen met monomeren 1 en 2, monomeer 2 niet kan homopolymeriseren wil dat nog niet zeggen dat dan ook geldt dat  $r_2 = r'_2 = 0$ .

R. Mao and M. B. Huglin, *Polymer* 35, 3525 (1994)

Sterische hinder in monomeren bevordert soms polymerisatie.

S. Kobatake and B. Yamada, *Macromolecules* 28, 4047 (1995)

De bewering van R. Mao et al. dat IR, NMR en UV niet gebruikt kunnen worden om de samenstelling van een onoplosbaar polymeer te bepalen doet groot onrecht aan de mogelijkheden die deze technieken bieden.

R. Mao, Y. Liu, M. B. Huglin and P. A. Holmes, *Macromolecules* 28, 6739 (1995)

Als de auteurs een even grote mate van zorgvuldigheid hebben betracht bij het uitvoeren van hun experimenten als de beschrijving daarvan in hun 'experimental part' dan kan men beter geen al te grote waarde hechten aan de gepubliceerde resultaten.

H. Wu and D. Ke, *J. Appl. Polym. Sci.* 61, 1351 (1996)

Een 'Iron Man'-deelnemer is niet van staal.

Gezien de hoeveelheid ziekteverwekkende bacteriën in kippenvlees is het aan te bevelen om bij de produktinformatie de volgende waarschuwing te vermelden: eten kan de gezondheid ernstige schade toebrengen.

Computers maken het de mens gemakkelijk maar ook heel moeilijk.

Ook op de 'digitale snelweg' sta je regelmatig in de file.

Open rijden is een verfrissende ervaring.

Groningen, 24 januari 1997

Gerard Bosscher

Novel Cyclophosphazene Monomers  
and  
Their Polymerization Behavior



Rijksuniversiteit Groningen

Novel Cyclophosphazene Monomers  
and  
Their Polymerization Behavior

Proefschrift

ter verkrijging van het doctoraat in de

Wiskunde en Natuurwetenschappen

aan de Rijksuniversiteit Groningen

op gezag van de

Rector Magnificus Dr. F. van der Woude

in het openbaar te verdedigen op

vrijdag 24 januari 1997

des namiddags te 2.45 uur

door

Gerard Bosscher

geboren op 19 juni 1968

Promotor : Prof. Dr. G. Hadziioannou

Co-promotor : Dr. J. C. van de Grampel

Don't wait 'till you have a garden  
to grow life's favourite flowers  
Friendship blossoms not in soil  
but in happy well spent hours

Ursula Massyn

## DANKWOORD

Na maanden van schrijven en jaren van onderzoek doen, ligt hier thans het resultaat voor U in de vorm van dit proefschrift. Echter, het beschrijft slechts voor een deel wat ik gedurende mijn verblijf hier in Groningen heb gedaan. Het verhaalt niet van de up's en down's waarmee onderzoek doen gepaard gaat en evenmin van de mensen zonder wier hulp en steun ik dit niet had kunnen volbrengen. Daarom wil ik op deze plaats iedereen bedanken die heeft bijgedragen aan mijn onderzoek en ontzettend mooie tijd als A.I.O.. De volgende personen wil ik echter met name noemen voor alles wat ze voor mij gedaan en betekend hebben gedurende de afgelopen jaren.

Allereerst wil ik Dr. Johan van de Grampel bedanken voor de mogelijkheid die hij mij heeft geboden om dit promotieonderzoek uit te voeren en het in mij gestelde vertrouwen. Ook mijn dank voor het kritisch doorlezen van te publiceren artikelen en natuurlijk dit manuscript. Verder heb ik onze discussies over het werk en andere dingen die ons zoal bezig hielden altijd zeer plezierig gevonden. Ook de vele etentjes en borrels, die ontegenzeggelijk in belangrijke mate bijdroegen aan het 'wij'-gevoel binnen onze groep, zal ik missen.

Prof. Dr. G. Hadziioannou wil ik hartelijk bedanken voor het feit dat hij als mijn promotor wil optreden.

De leden van de leescommissie, Prof. Dr. A. J. Pennings, Prof. Dr. Ir. L. P. B. M. Janssen, en Prof. Dr. B. L. Feringa, ben ik erkentelijk voor de moeite die zij hebben genomen om mijn manuscript te lezen.

Verder wil ik graag mijn studenten, Alice, Arjan, Erwin, Gerard, Henk en Pascal, bedanken voor hun inspanningen om de gewenste 'fosfazeentjes' in de pot te krijgen.

Daarnaast wil ik ook 'Puy', Robert, Andries en Rachel hartelijk danken voor de altijd goede sfeer op en buiten de zaal. Ik denk met veel plezier terug aan de vele uren die we gezamenlijk hebben doorgemaakt.

Peter en Reinie ben ik dankbaar voor hun bijzonder prettige gezelschap. Vooral de laatste maanden heb ik de mannen veelvuldig opgezocht als ik even genoeg had van het schrijven.

Atze-Jan, Danielle, Igna, Irene, Koen, Koos, Tjaart, Richard en Robbert, dank voor de ontzettend gezellige tijd op en buiten het lab.

Gerald, ook jij bedankt voor je vriendschap en dat je mijn paranimf secundus wil zijn.

Ursula, I am grateful to you for the wonderful time we had and the poem, which is printed at the beginning of this dissertation.



Kor, heel veel dank voor de geweldige tijd die we altijd samen hadden. Ik ben blij dat jij, als mijn paranimf primus, erbij bent om onze mooie Groningse periode nu definitief af te sluiten.

En tenslotte wil ik mijn ouders bedanken voor de fantastische wijze waarop zij mij altijd hebben gesteund.

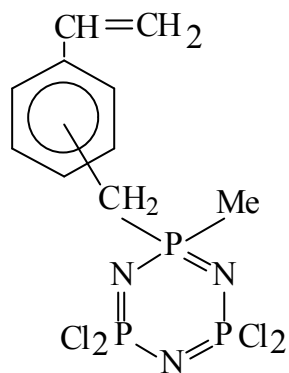
Gerard

# CONTENTS

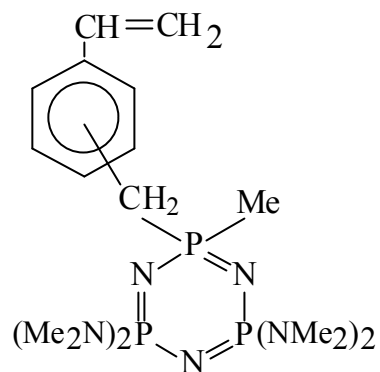
<b>Chapter 1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.1	Phosphazenes	1
1.2	Structure and reactivity of phosphazenes	2
1.2.1	Bonding	2
1.2.2	Reactivity towards nucleophiles	3
1.2.3	Stability of alkoxy cyclophosphazene derivatives	5
1.3	Phosphazenes and polymers	6
1.3.1	Polyphosphazenes	6
1.3.2	Poly(alkenylcyclophosphazenes)	7
1.3.3	Cycloliner and cyclomatrix organophosphazenes	9
1.4	Aim and survey of this thesis	10
1.5	Nomenclature	11
1.6	References	11
<b>Chapter 2</b>	<b>Novel olefin-substituted chlorocyclotriphosphazenes: synthesis and characterization</b>	<b>15</b>
2.1	Abstract	15
2.2	Introduction	16
2.3	Experimental	17
2.4	Results and discussion	22
2.4.1	STP	22
2.4.2	VAcP	25
2.4.3	PP	30
2.4.4	Dimethylaminolysis of STP and PP	34
2.5	References	35
<b>Chapter 3</b>	<b>Crystal structures of the phosphazene polymer precursors</b>	<b>37</b>
3.1	Abstract	37
3.2	Introduction	38
3.3	Experimental	38
3.4	Results and discussion	40
3.4.1	X-Ray crystal structures of VAcP and PCP	40
3.4.2	X-Ray crystal structures of PMES and PP	44
3.4.3	X-Ray crystal structure of ANSA	49
3.4.4	X-Ray crystal structure of STPN	52
3.5	References	56

<b>Chapter 4</b>	<b>Novel olefin-substituted chlorocyclotriphosphazenes: radical polymerization behavior</b>	<b>59</b>
4.1	Abstract	59
4.2	Introduction	60
4.3	Experimental	61
4.4	Results and discussion	63
4.4.1	STP	63
4.4.2	VAcP	69
4.4.2.1	Copolymerization reactions of VAcP and MMA	69
4.4.2.2	Low conversion copolymerizations of VAcP and styrene	70
4.4.2.3	High conversion copolymerizations of VAcP and styrene	72
4.4.3	PP	77
4.5	References	79
<b>Chapter 5</b>	<b>Thermal behavior of the inorganic-organic polymers</b>	<b>81</b>
5.1	Abstract	81
5.2	Introduction	82
5.3	Experimental	82
5.4	Results and discussion	83
5.4.1	TGA studies on homopolymers of STP and STPN	83
5.4.2	XPS studies on homopolymers of STP and STPN	85
5.4.3	TGA studies on copolymers derived from STP	88
5.4.4	XPS studies on the STP/MMA copolymer	89
5.4.5	Polymers of VAcP	92
5.4.6	TGA studies on polymers derived from VAcP	94
5.4.7	XPS studies on polymers derived from VAcP	95
5.4.8	TGA studies on polymers derived from PP	97
5.4.9	Flame retardancy of the phosphazene containing polymers	98
5.5	References	99
<b>Summary</b>		<b>101</b>
<b>Samenvatting</b>		<b>105</b>

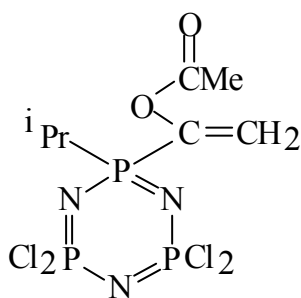
List of cyclotriphosphazene derivatives described in this Thesis



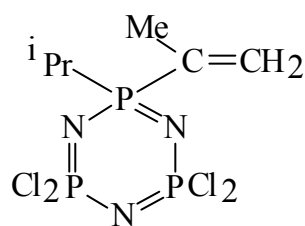
STP



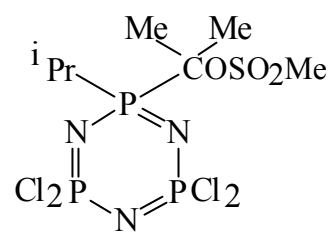
STPN



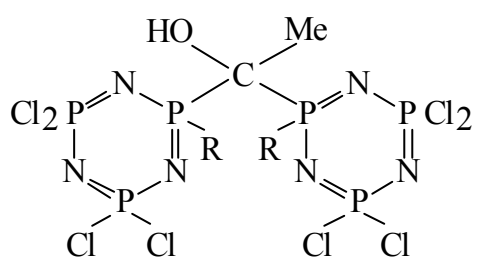
VAcP



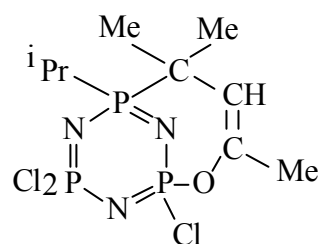
PP



PMES



PCP R = *i*Pr



ANSA