

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).

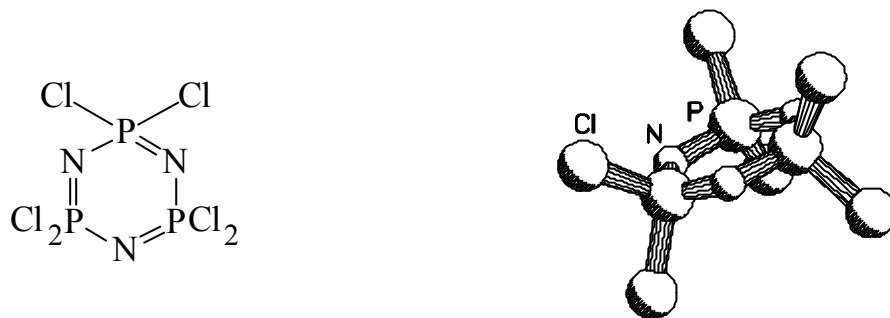
Take-down policy

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.

SAMENVATTING

Als basis voor de synthese van de derivaten zoals beschreven in dit proefschrift is de ringverbinding hexachlorocyclotrifosfaeen, $(\text{NPCl}_2)_3$ (Figuur 1) gebruikt. Aan deze verbinding is veel onderzoek verricht, omdat de chlooratomen aan het fosforatoom gemakkelijk te vervangen zijn door andere groepen. Een ander belangrijk onderzoeksgebied is de ringopeningspolymerisatie van $(\text{NPCl}_2)_3$, welke leidt tot het reactieve lineaire poly(dichlorofosfaeen) $(\text{NPCl}_2)_n$. De eigenschappen van dit polymeer kunnen over een groot gebied worden gevarieerd door de introductie van geschikt gekozen, meestal organische, substituenten aan de anorganische hoofdketen. Deze macromoleculen behoren tot de klasse van hybride anorganische-organische polymeren.



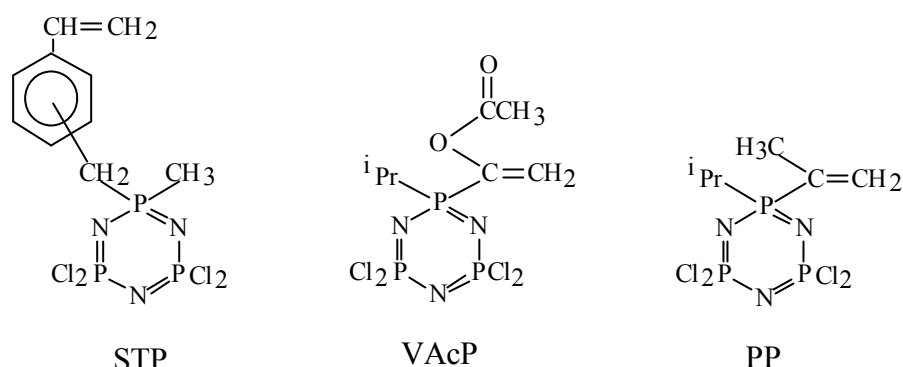
Figuur 1 Hexachlorocyclotrifosfaeen

Een tweede methode om hybride anorganische-organische polymeren te maken is door chlorocyclofosfaenen te gebruiken met een onverzadigde organische zijgroep. Homopolymerisatie of copolymerisatie met organische monomeren als styreen en methylmethacrylaat geeft polymeren met de anorganische ring als substituent aan de organische hoofdketen. Deze route biedt de mogelijkheid om de gunstige eigenschappen van de anorganische component over te dragen op conventionele organische polymeren.

Op deze wijze zijn polymeren gesynthetiseerd met nieuwe en speciale eigenschappen die ze geschikt maken voor toepassingen als bv. vlamvertrager, fotoresist of keramische precursor.

Dit proefschrift beschrijft de synthese en karakterisering van chlorocyclofosfaeen derivaten met een onverzadigde groep gebonden aan de anorganische ring d.m.v. een directe fosfor-koolstofbinding. De substituenten aan de dubbele binding veroorzaken sterische en elektronische verstoringen in de olefine. Door het gedrag van deze nieuwe monomeren (Figuur

2) in radicaal polymerisatiereacties te onderzoeken kan worden bekeken in welke mate deze verstoringen de reactiviteit van de dubbele binding beïnvloeden.



Figuur 2 De nieuwe anorganische precursors beschreven in dit proefschrift

Hoofdstuk 1 geeft een overzicht van de chemie van (cyclo)fosfazen en hun gebruik als monomeer voor de synthese van polymeren.

Hoofdstuk 2 beschrijft de synthese en karakterisering van drie nieuwe chlorocyclotrifosfazen monomeren (Figuur 2) en een aantal interessante bijproducten. De eerste synthese die wordt beschreven is de reactie van vinylbenzylmagnesium chloride met (N₂P₂Cl₂)₃. Deze reactie geeft het styreen derivaat, STP, in een goede opbrengst.

De tweede route behandelt de nucleofiele additie van een hydrocyclotrifosfazen aan een carbonyl groep. Afhankelijk van de gebruikte reactiecondities geeft de reactie van isopropylhydrocyclotrifosfazen met acetylchloride in de aanwezigheid van een base het vinylacetaat derivaat, VAcP, of een bicyclotrifosfazen.

Het derde monomeer, PP, is gemaakt in een meerstapssynthese. Uitgaande van (N₂P₂Cl₂)₃ wordt een hydroxyl gesubstitueerd derivaat gemaakt. Vervolgens wordt de hydroxyl groep omgezet in een sulfonium groep. In de laatste stap wordt een base gekatalyseerde eliminatiereactie uitgevoerd waarbij het PP wordt gevormd. De overall opbrengst voor de vorming van dit propeen derivaat is vrij laag.

Dat de resterende chlooratomen aan de fosfazenring nog steeds vervangen kunnen worden in substitutiereacties wordt aangetoond door de reactie van dimethylamine met STP of PP. Volledige substitutie met dimethylamine groepen blijkt mogelijk te zijn.

De kristalstructuren van een aantal gesynthetiseerde stoffen worden behandeld in Hoofdstuk 3. De variatie in N-P bindingslengten in de moleculen kan worden verklaard door

het verschil in electronegativiteit van de fosforcentra. De waarden van de bindingshoeken in de ring zijn te verklaren uitgaande van de sterische hinder veroorzaakt door de substituenten.

In Hoofdstuk 4 wordt de reactiviteit van de nieuwe anorganische precursors in radicaal polymerisatiereacties bekeken. De copolymerisatie van methylmethacrylaat (MMA) met het styreen derivaat STP kan worden beschreven door het 'terminal model'. Uit de berekende reactiviteitsverhoudingen blijkt dat STP eenzelfde reactiviteit heeft als styreen.

Pogingen om VAcP radicaal te homopolymeriseren bleken niet succesvol te zijn. Copolymeriseren met MMA leidt tot een copolymeer waarin vrijwel geen anorganisch monomeer is ingebouwd. De lagere reactiviteit van VAcP in radicaal polymerisatiereacties wordt veroorzaakt door de grote sterische hinder bij de dubbele binding. In reacties met styreen wordt een copolymeer verkregen met een inbouw van maximaal 20 mol% VAcP. Met een voedingsverhouding van 40 mol% VAcP of meer wordt geen polymeer gevormd. Uit de resultaten van de lage conversie copolymerisaties blijkt dat het 'penultimate model' gebruikt moet worden om de reactiviteitsverhoudingen te berekenen. Met behulp van een gesimuleerde dataset werd een schatting voor deze reactiviteitsverhoudingen gemaakt.

Het propeen derivaat, PP, heeft een vergelijkbaar gedrag als VAcP behalve dat een nog lagere hoeveelheid PP wordt ingebouwd bij dezelfde voedingsverhouding in vergelijking met VAcP. Dit kan worden verklaard doordat VAcP elektronen-donerende en -zuigende substituenten bezit die het nieuw gevormde radicaal meer stabiliseren dan wanneer alleen een electron-zuigende groep is gebonden aan de dubbele binding.

Hoofdstuk 5 tenslotte beschrijft het thermisch gedrag van de gesynthetiseerde hybride anorganische-organische polymeren. Het thermisch degradatiegedrag van de polymeren werd in detail bestudeerd in Thermisch-Gravimetrische Analyse (TGA) experimenten. Verdere informatie over het ontledingsproces werd verkregen door de elementsamenstelling van de residuen te analyseren met X-ray Fotelectron Spectroscopie (XPS).

Tijdens thermisch-gravimetrische analyse laat het homopolymeer van STP een gewichtsverlies in één stap zien. Tevens geeft dit polymeer de hoogste asopbrengst (64 wt%) van alle onderzochte polymeermonsters. Gecombineerd met de resultaten van XPS aan het residu zijn verscheidene onderliggende degradatieprocessen te onderscheiden zoals: HCl afsplitsing, fosfazeenringdegradatie en depolymerisatie.

Vervanging van alle chlooratomen door dimethylamine groepen heeft geen invloed op het degradatiegedrag in TGA experimenten, behalve dat een lagere asopbrengst wordt gevonden. Omdat de elementsamenstelling van het residu hetzelfde is als die uitgaande van het chlooranalogon kan worden aangenomen dat analoge degradatieprocessen plaatsvinden, maar nu met HNMe₂ afsplitsing.

Copolymeren van STP en styreen laten onder TGA omstandigheden hetzelfde gedrag zien als het STP homopolymeer. Hieruit wordt geconcludeerd dat ook het ontledingsproces voor homo- en copolymeren hetzelfde is.

De STP/MMA copolymeren vertonen een tweestaps degradatieproces. Uit de XPS resultaten blijkt dat alle chlooratomen na de eerste stap zijn verdwenen en dat er waarschijnlijk ook depolymerisatie plaats vindt. In de tweede stap treedt fosfazeenringdegradatie op samen met verdere verkoling van het monster. Een residu verkregen in TGA onder een stikstofatmosfeer blijkt dezelfde elementsamenstelling te hebben als een polymeermonster dat in een vlam is verbrand. Gecombineerd met de gevonden zelfdovende eigenschappen van de polymeren is het aannemelijk dat de fosfazeenring ingrijpt in het oxidatieproces.

De VAcP/styreen copolymeren degraderen ook via een tweestaps proces. Bij deze copolymeren begint het gewichtsverlies ongeveer 100 °C lager dan bij de STP/MMA copolymeren. De eerste stap is vermoedelijk het gevolg van het afbreken van polymeerketens bij de C-C binding tussen anorganische monomeren. In de tweede stap vindt verdere depolymerisatie plaats alsmede HCl afsplitsing en ringdegradatie.

PP/styreen copolymeren hebben in TGA een lagere asopbrengst dan VAcP/styreen copolymeren met een vergelijkbare samenstelling. Dit wijst op een afbreekmechanisme waarin depolymerisatie overheerst.