

University of Groningen

Chemical modifications and applications of alternating aliphatic polyketones

Zhang, Youchun

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:

2008

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

Citation for published version (APA):

Zhang, Y. (2008). *Chemical modifications and applications of alternating aliphatic polyketones*. 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).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

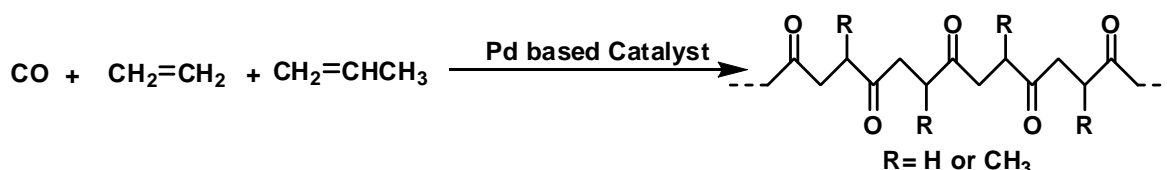
Take-down policy

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.

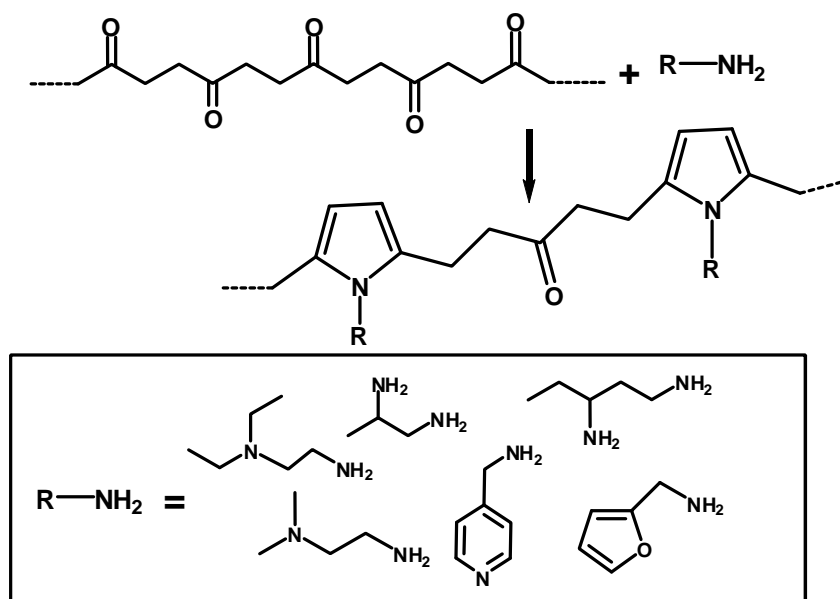
Samenvatting

Alternerende alifatische polyketonen, geproduceerd door de co- en ter-polymerisatie van koolstof monoxide en olefinen (bijvoorbeeld mengsels van ethyleen en propyleen) met behulp van op palladium gebaseerde homogene katalyse, vertegenwoordigen een zeer veelbelovende klasse van polymeren voor een scala aan toepassingen. In dit onderzoek lag de nadruk op de ontwikkeling van nieuwe producten op basis van laag molecuul gewicht polyketonen (M_w 1500-5500) (Figuur 1).



Figuur 1 Synthese van laag molecuul gewicht CO-ethyleen-propyleen polyketonen.

Naast vele interessante chemische en fysische eigenschappen van niet-gemodificeerde polyketonen, kunnen deze ook worden omgezet in functionele polymeren door chemische modificaties. Dit met name door de aanwezigheid van de zeer reactieve carbonyl groepen in de polymeerketens. De meest interessante modificatie route is de Paal-Knorr reactie, d.w.z. de reactie van de 1,4-di-carbonyl groep van de polyketonen met een primaire amino groep tot een pyrrole ring. Deze reactie kan worden uitgevoerd onder milde condities, zonder de aanwezigheid van katalysator en organisch oplosmiddel (Hoofdstuk 2 en Hoofdstuk 4). Door deze synthesroute te gebruiken, kunnen allerlei verschillende functionele groepen aan de polyketonen worden toegevoegd (Figuur 2).



Figuur 2 Synthese van functionele polymeren uit polyketonen via de Paal-Knorr reactie.

Door de reactie uit te voeren met gefunctionaliseerde primaire amines kunnen nieuwe routes ontwikkeld worden voor de synthese van chemische producten die op een andere manier moeilijk toegankelijk zijn. Dit biedt tevens de mogelijkheid om nieuwe applicaties voor alternerende polyketonen te ontwikkelen. In dit proefschrift lag de nadruk op de synthese en het gebruik van primaire amino en furan gefunctionaliseerde polyketon derivaten.

De huidige markt voor houtlijmen wordt gedomineerd door ureum-formaldehyde en fenol-formaldehyde thermoset harsen, die bekend staan als gevaarlijke stoffen, omdat formaldehyde wordt verondersteld carcinogene eigenschappen te hebben. In Hoofdstuk 3 zijn op water gebaseerde polyketon emulsies ontwikkeld voor het gebruik als formaldehyde-vrije en milieuvriendelijke houtlijmen via een simpele en kosteneffectieve route. Amino-gefunctionaliseerde polymeren afgeleid van polyketonen zijn gebruikt als surfactanten voor de zelf emulsificatie van polyketon. Alle stappen in deze synthese, zoals de bereiding van het surfactant, de protonering van het surfactant en de hars emulsificatie kunnen in een één-pot reactie worden uitgevoerd. De productie en eindtoepassing van deze polyketon gebaseerde houtlijmen is een milieuvriendelijk proces. Het enige bijproduct dat bij de synthese en de uitharding vrijkomt is water. De houtlijm emulsies tonen een extreem lange houdbaarheid bij kamertemperatuur en zijn zelfs na twee jaar nog steeds stabiel en effectief voor het gebruik als houtlijm. De deeltjesgroottes (minder dan 500 nm) van de emulsies bleven onveranderd over deze periode, wat de hoge kinetische stabiliteit van de emulsies aantoont. Cryo-SEM studies toonden gelijkvormige en bolvormige microstructuren van de emulsiedeeltjes. De viscositeit van de emulsie nam significant af in de eerste week na productie. Dit waarschijnlijk door herschikking van de polymeren aan het oppervlak van elk deeltje, d.w.z. de uitgestrekte ketens op een polymeer deeltje zullen na een bepaalde tijd heroriënteren op het oppervlak van het polymeerdeeltje. Dit zorgt voor een snelle reductie van de viscositeit van de hars naar een waarde van minder dan 1 Pa s, welke gedurende de 2 jaar opslagtijd constant bleef. De kwaliteit van de emulsies voor houtlijm toepassingen werd getest volgens de Europese Standaard (EN-314) door de schuifspanning te meten op de toegepaste esdoorn substraten (hardhout). De gemiddelde schuifspanning van 2.7 MPa kon met zowel de verse emulsies als met de emulsies die 2 jaar werden opgeslagen bereikt worden. Dit overschrijdt veruit de sterktevereiste van 1 MPa volgens EN-314 en de minimum opslagtijd van een paar dagen voor de momenteel toegepaste commerciële harsen.

Zelfherstellende polymeren hebben de capaciteit om zich te herstellen bij mechanische en/of thermisch veroorzaakte schade. Dit zelfherstellende mechanisme kan zelfstandig of door externe stimuli (b.v. door verhitting) voor een keer of meerdere keren geactiveerd

worden. Een zeer toegankelijk en zeer efficiënt zelfherstellend mechanisme wordt in Hoofdstuk 4 beschreven. Dit mechanisme is gebaseerd op Diels-Alder (DA) en Retro-Diels-Alder (RDA) reacties toegepast op polyketonen met furan functionele groepen (PK-furan) en bis-maleimide. PK-furan kan simpel worden gesynthetiseerd onder milde condities via de Paal-Knorr reactie van alternerende polyketonen met furfurylamine. De furan conversie kan goed worden gestuurd door de molaire verhouding 1,4-di-carbonyl functionaliteit van de polyketonen en furfurylamine te variëren. Door middel van de DA reactie van PK-furan met bis-maleimide kan een polymeer netwerk worden verkregen met een hoge vernettingsgraad. De definitieve eigenschappen van dit netwerk kunnen worden aangepast door de structuur van de polyketonen, de graad van furan functionalisering, en het vernettingsniveau (d.w.z. de verhouding furan : bis-maleimide) te veranderen. NMR, FTIR spectroscopie en thermische analyse tonen een ultrasnelle kinetiek van het huidige systeem aan, d.w.z. gel vorming in 2 uur bij 50 °C en reversibiliteit in 5 minuten bij 150 °C en volledige thermische reversibiliteit. De zelfherstellende capaciteit werd geëvalueerd doormiddel van dynamisch mechanische analyse (DMA) en de evaluatie van mechanische eigenschappen in een 3-punts buigtest. DMA toont verder aan dat de dynamische mechanische eigenschappen van het vernette PK-furan na 6 repeterende verwarm- en koelcycli bijna onveranderd blijven. Ook de thermische herstelbaarheid van de vernette polymeren werd aangetoond middels de 3-punts buigtest, waarbij compleet herstel van de belasting bij breuk werd waargenomen. Dit herstelproces kon meerdere keren worden herhaald zonder enig verlies van mechanische eigenschappen. De eenvoud van de synthese en de opvallende herstellende capaciteit van dit systeem opent de weg voor 100% recycleerbaarheid en herbewerking van thermoset gebaseerde materialen.

Het functionaliseren van koolstof nanotubes via niet-covalente of covalente binding van chemische groepen is essentieel om hun manipulatie voor vele verdere toepassingen te vergemakkelijken. In Hoofdstuk 5 wordt een nieuwe en eenvoudige benadering beschreven om multi-walled koolstof nanotubes (MWNTs) te functionaliseren door een amidatie grafting reactie uit te voeren met amino gefunctionaliseerde polyketonen (polyaminen). Er werd aangetoond dat polyamines gebruikt kan worden voor het vernetten van individuele koolstof nanotubes in nanotube formuleringen die op nano-schaal in elektronische schakelingen toepasbaar kunnen zijn. De covalente binding van polyamines (rond 40 gew.% op het totale gewicht van de MWNTs) werd bevestigd met behulp van thermografimetrische analyse (TGA), röntgenstraal foto-emissie spectroscopie (XPS), elementaire analyse en Raman spectroscopie. De vernette MWNTs zijn in geen enkel oplosmiddel (b.v. water, toluen, chloroform) oplosbaar, dit in tegenstelling tot MWNTs met carboxyzuren als functionele groepen. Na het aanbrengen van de functionele groepen zijn de polymeerbruggen tussen de MWNT bundels en de individuele koolstof nanotubes

(eind-aan-zij of zij-aan-zij) aangetoond met behulp van scanning elektronenmicroscopie (SEM) en transmissie elektronenmicroscopie (TEM). De bewerkbaarheid van vernette MWNTs werd ook bestudeerd door deze met laag molecuul gewicht polyethyleen (LDPE) via een smeltproces te mengen. De resulterende composieten tonen gelijke dispergeerbaarheid en vergelijkbare mechanische eigenschappen als die van LDPE mengsels geformuleerd met onbehandelde (niet-vernette) koolstof nanotubes.

Polymeren met amino functionaliteit (bijv. polyethyleenimine, chitosan, polylysine) zijn toegepast als dragermateriaal voor weefselkweek, als polymeerdragers voor medicijn en voor DNA toediening. Analoog kunnen polyamines gesynthetiseerd uit polyketonen als een zeer veelbelovende klasse van polymeren voor biomedische toepassingen (Hoofdstuk 6) worden beschouwd. Polyamines kunnen worden vernet bij hoge temperatuur (140 °C) onder vorming van imine bindingen of bis-pyrole groepen. De mate van vernetting kan als functie van de reactietijd worden afgestemd. De bevochtiging van het oppervlak van de polyamine films werd steeds hoger naarmate de vernettingstijd hoger werd. Atomic force microscopie wees uit dat polyamine films gemaakt kunnen worden met gladde en vlakke oppervlakken met een verschil in ruwheid van minder dan 0.5 nm voor en na de vernettingsreactie. Blootstelling van vasculaire spier cellen (VSMC) van ratten en runder slagaderlijke endothelial cellen (BAEC) aan polyamine oplossingen en polyamine films in een *in vitro* studie tonen interessant celgedrag. Polyamines zonder vernetting of met een lage vernettingsgraad kunnen apoptosis veroorzaken. Apoptosis is een geprogrammeerde celdood die essentieel is voor weefsel en orgaan ontwikkeling, fysiologische aanpassing, en ziektes. Dit werd bevestigd door activering van Caspase-3/7 assay en directe visuele observatie met de microscoop. Deze belangrijke eigenschap van polyamines kan gebruikt worden voor het ontwikkelen van medicijnen of medische implantaten die cytostatische eigenschappen vereisen. Polyamines met een hoge mate van vernetting tonen goede biocompatibiliteit met zowel VSMC als BAEC en kunnen mogelijk worden gebruikt als dragers voor celadhesie en weefselintegratie.