



Doctoral Thesis

Synthesis and characterization of poly(p-phenylene alkylene)s Exploration of a forgotten class of polymers

Author(s):

Steiger, Daniel

Publication Date:

1999

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-003837249> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 13305

**Synthesis and Characterization of Poly(*p*-phenylene alkylene)s –
Exploration of a Forgotten Class of Polymers**

A dissertation submitted to the
EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE
ZÜRICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
Daniel Steiger
Dipl. Chem. ETH
born August 12, 1971
citizen of Schlierbach (LU)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Paul Smith, examiner
Prof. Dr. Ulrich W. Suter, co-examiner
PD Dr. Andreas Greiner, co-examiner
Dr. Christoph Weder, co-examiner

Zürich 1999

Abstract

In the present work, a series of new representatives of a novel class of hydrophobic hydrocarbon polymers has been synthesized and characterized. With the objective to produce crystalline polymeric materials that combine the outstanding processability of polyethylene and the remarkable materials properties of poly(*p*-xylylene), the primary goal of this thesis was to explore the family of poly(*p*-phenylene alkylene)s.

The discussion of various synthetic tools, which might be useful for the synthesis of the target polymers, clearly reveals that the synthesis of these target polymers is, despite their rather simple chemical structure, not a trivial, straightforward task. Among the synthetic tools experimentally investigated in this thesis, the Suzuki cross-coupling reaction and acyclic diene metathesis polymerization were found to be the most suitable methods for the preparation of poly(*p*-phenylene alkylene)s. In the course of this work, four new representatives of the respective family, namely poly(*p*-phenylene octylene) (**PPPO**), poly(*p*-phenylene hexylene) (**PPPH**), poly(*p*-phenylene butylene) (**PPPB**) and poly(*p*-phenylene propylene) (**PPPr**) with weight-average molecular weights of up to 25,000 were synthesized. The properties of the latter, in particular the melting temperatures, were found to strongly depend on the number of methylene groups in the repeat unit, separating the aromatic rings from each other. The polymer properties are, as expected, governed by the nature of the backbone. Whereas **PPPO** (90 °C), **PPPH** (120 °C) and **PPPr** (110-130 °C) have surprisingly low melting temperatures, the highly crystalline **PPPB**, melting between 200 and 225 °C, is the only polymer of the studied series that exhibits a melting temperature which is significantly higher than that of polyethylene. The thermal properties of **PPPB** perfectly fall into the envisioned regime, in which thermoplastic processing without decomposition is possible. Hence, the high-melting **PPPB** meets many of the requirements that are essential for a novel, hydrophobic, processable, engineering polymer. Indeed, **PPPB** represents a thermoplastic polymer, which might be of interest as a processable PPX-substitute and that also could be of use in applications typically covered by polymers such as polyethylene, polypropylene or polystyrene.

Within the synthetic investigations of the present work, the thermal application window of different ADMET catalysts was systematically explored, and the respective

application limits were evaluated. As a result, the scope of these highly sensitive catalysts – in connection with ADMET polymerizations – could significantly be extended to a higher temperature regime. The optimized high-temperature reaction conditions have not only enabled the synthesis of some of the alkarotic polymers investigated in this thesis, but may also be of importance for the ADMET polymerization of other polymers that are only soluble at elevated temperatures.

Experiments in connection with the Heck reaction have further demonstrated, the general viability of the palladium-catalyzed coupling of a terminal, aliphatic acetylene function (i.e. a terminal acetylene that is adjacent to at least one methylene group) to an aromatic halide. With the synthesis of several corresponding polymers we have shown that this, to the best of our knowledge, new synthetic variant of the Heck polymerization indeed represents a versatile tool in polymer chemistry.

In connection with the above described efforts to tailor the melting temperature of *alkarotic* polymers, a simple, semi-empirical methodology to estimate melting temperatures of unknown representatives of homologous series of polymers was developed and verified. By means of the so-called RRF-approach (*Ratio of Rigid and Flexible segments in the polymer backbone*), which is conceptually based on Van Krevelen's group contribution theory, the melting temperatures of **PPPH** and **PPPB** could be predicted with a remarkable accuracy. In addition, it was shown that the application range of the RRF-approach is not restricted to the present alkarotic polymers, but it seems to have a rather broad applicability as evidenced by the successful application to numerous other polymer series, including various liquid crystalline hydrocarbon polymers and different polyamides.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene, neue Vertreter einer neuartigen Klasse hydrophober Polymere hergestellt und charakterisiert. Die Absicht dieser Arbeit war es, die Familie der Poly(*p*-phenylen alkylen)e zu erforschen mit dem Ziel, kristalline, polymere Werkstoffe herzustellen, welche die vorteilhafte Verarbeitbarkeit von Polyethylen mit den hervorragenden Materialeigenschaften von Poly(*p*-xylylen) kombinieren.

Die Diskussion verschiedener synthetischer Methoden, welche sich für die Synthese der Ziel-Polymere als nützlich erweisen könnten, zeigte klar auf, dass die Herstellung dieser Polymere trotz ihrer ziemlich einfachen Struktur nicht trivial ist. Unter den in dieser Arbeit experimentell evaluierten Methoden erwiesen sich die Suzuki-Kupplung und azyklische Dien Metathese (ADMET) als die am besten geeigneten Verfahren für die Herstellung von Poly(*p*-phenylen alkylen)en. Im Verlaufe dieser Dissertation wurden vier neue Vertreter der betreffenden Familie, nämlich Poly(*p*-phenylen propylen) (**PPPPr**), Poly(*p*-phenylen butylen) (**PPPB**), Poly(*p*-phenylen hexylen) (**PPPH**) und Poly(*p*-phenylen octylen) (**PPPO**) mit Molekular-Gewichten, \overline{M}_w , von bis zu 25,000 hergestellt. Die Eigenschaften dieser Polymere, insbesondere deren Schmelztemperaturen, hängten, wie erwartet, stark von der Anzahl Methylengruppen in der Polymer-Repetiereinheit ab. Während **PPPO** (90 °C), **PPPH** (120 °C), **PPPPr** (110-130 °C) überraschend tiefe Schmelztemperaturen aufweisen, so ist das hochkristalline **PPPB** mit einer Schmelztemperatur zwischen 200 und 225 °C das einzige Polymer der betrachteten Serie, welches eine Schmelztemperatur aufweist, die bedeutend höher liegt als diejenige von Polyethylen (135 °C). Die thermischen Eigenschaften von **PPPB** fallen perfekt in den erwünschten Bereich, wo thermoplastische Verarbeitung ohne Zersetzung des Materials noch möglich ist. Folglich erfüllt das hochschmelzende **PPPB** viele wesentliche Bedingungen für einen neuartigen, hydrophoben, thermoplastisch verarbeitbaren Kunststoff. **PPPB** könnte möglicherweise einen verarbeitbaren PPX-Ersatz darstellen, welcher Anwendungen im Bereich von Kunststoffen wie Polyethylen, Polypropylen und Polystyrol verbessern könnte.

Innerhalb der synthetischen Untersuchungen dieser Arbeit wurde der thermische Anwendungsbereich von verschiedenen ADMET Katalysatoren systematisch untersucht

und deren Anwendungsgrenzen evaluiert. In der Folge konnte der Einsatzbereich dieser hochempfindlichen Katalysatoren – in Verbindung mit ADMET Polymerisationen – in einen bedeutend höheren Temperaturbereich erweitert werden. Diese optimierten Hochtemperatur-Reaktionsbedingungen haben nicht nur die Synthese von Vertretern der vorliegenden Zielpolymere ermöglicht, sondern sie könnten auch bei der Herstellung von anderen ADMET-Polymeren, die nur bei erhöhter Temperatur löslich sind, von Wichtigkeit sein.

Experimente in Zusammenhang mit der Heck Reaktion haben im weiteren die generelle Realisierbarkeit einer Palladium-katalysierten Kupplung einer terminalen, aliphatischen Acetylen-Funktion (d.h. einer terminalen Acetylenfunktion benachbart zu mindestens einer Methylen Gruppe) mit einem aromatischen Halogenid aufgezeigt. Mit der Synthese von mehreren jeweiligen Polymeren wurde gezeigt, dass diese gemäss unserem Wissen neue Variante der Heck Polymerisation eine vielseitig verwendbare Methode für die Polymersynthese ist.

Im Zusammenhang mit den oben beschriebenen Bemühungen, die Schmelztemperaturen von Poly(*p*-phenylen alkylen)en masszuschneiden, wurde eine einfache, semi-empirische Methode entwickelt und verifiziert, die es ermöglicht, Schmelztemperaturen von unbekanntem Vertretern aus homologen Polymer-Serien abzuschätzen. Mit Hilfe dieser neuen Methode, welche vom Konzept her auf Van Krevelen's Gruppen-Beitrags-Theorie beruht, konnten die Schmelztemperaturen von **PPPH** und **PPPB** mit einer bemerkenswerten Genauigkeit vorhergesagt werden. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass das Anwendungsspektrum dieses Verfahrens nicht nur auf die vorliegenden Poly(*p*-phenylen alkylen)e beschränkt ist, sondern dass diese Methode auch erfolgreich bei vielen anderen Polymer-Serien angewandt werden kann, z.B. bei diversen flüssig-kristallinen Kohlenwasserstoff-Polymeren und verschiedenen Polyamiden.