

## THE STRUCTURE, SYNTHESIS, AND APPLICATIONS OF POLYPHOSPHAZENES POLYMERS: MINI-REVIEW

Riandy Putra<sup>1\*</sup>, Carissa Hertiningtyas<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Palangka Raya, Jln. Yos Sudarso Palangka Raya Kalimantan Tengah, 73111

<sup>2</sup>Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sebelas Maret, Jalan Ir. Sutami 36 Kentingan, Jebres, Surakarta, Jawa Tengah. Indonesia 57126

\*E-mail: riandy@mipa.upr.ac.id

Riwayat Article

Received: 22 June 2024; Received in Revision: 30 July 2024; Accepted: 02 August 2024

### Abstract

The advancement of technology in inorganic polymers and their application in diverse sectors like electronics, medicine, and defense has experienced significant growth. Studies indicate that artificially created inorganic polymers can display distinct physical and chemical characteristics. Among these, polyphosphazenes stand out as a widely explored category, with over seven hundred polymers successfully synthesized. These polymers possess exceptional attributes such as self-extinguishing behavior, hydrophobicity, and biocompatibility, making them a focal point for researchers in the field of polymer science. The distinctive features are attributed to the phosphazene main chain, which incorporates two side groups in each repetitive unit, allowing for the substitution with other organic compounds to manifest various specific properties.

Keywords: Polyphosphazenes, synthetic polymer, inorganic polymer, application

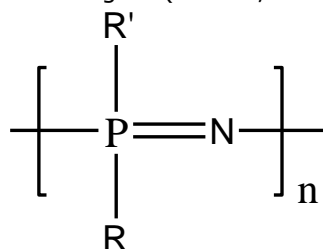
### Abstrak

Perkembangan teknologi dalam polimer anorganik dan aplikasinya dalam berbagai sektor seperti elektronika, kedokteran, dan pertahanan telah mengalami pertumbuhan yang signifikan. Studi menunjukkan bahwa polimer anorganik yang dibuat secara artifisial dapat menampilkan karakteristik fisik dan kimia yang berbeda. Diantaranya, polifosfazena menjadi kategori yang banyak dieksplorasi dengan lebih dari tujuh ratus polimer telah berhasil disintesis. Polimer ini memiliki atribut luar biasa seperti sifat padam otomatis, hidrofobisitas, dan biokompatibilitas, menjadikannya pusat perhatian peneliti dalam bidang ilmu polimer. Fitur-fitur khas ini disebabkan oleh rantai utama fosfazena yang menggabungkan dua kelompok samping dalam setiap unit pengulangan, memungkinkan penggantian dengan senyawa organik lain untuk menunjukkan berbagai sifat khusus.

Keywords: Polifosfazena, polimer sintesis, polimer anorganik, aplikasi

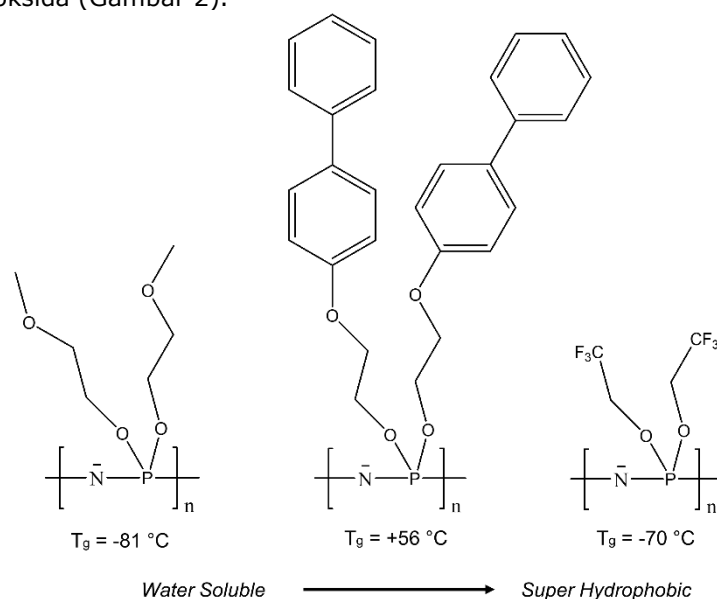
## 1. Introduction

*Poliphosphazenes* adalah polimer hibrid anorganik/organik. Polimer jenis ini terdiri dari atom fosfor dan nitrogen dan substituen organik terkait dengan atom fosfor sebagai kelompok samping (Gambar 1). Prekursor utama, *polidiklorofosfazena* adalah hidrolitik tidak stabil namun dapat diganti dengan substituen nukleofilik untuk memberikan berbagai polistabil [(*organo*)phosphazenes] dengan sifat beragam (Allcock, 2002).



Gambar 1. Struktur *Poliphosphazenes* (Allcock, 2002)

Sifat-sifat material yang dihasilkan sangat tergantung pada sisi-substituen dan rasio misalnya; perbedaan di  $T_g$  lebih dari 130 °C diamati pada penambahan kelompok bifenil untuk polimer substituen etilen oksida (Gambar 2).



Gambar 2. Polimer superhidrofobik (Allcock et al., 2006)

Sintesis *poliphosphazenes* sangat fleksibilitas dan memiliki kemampuan beradaptasi serbaguna yang telah menghasilkan sejumlah besar bahan dengan beragam aplikasi, mulai dari *polyphosphazenes* larut dalam air dan untuk polimer superhidrofobik (Gambar 2) (Allcock et al., 2006).

## 2. Methodology

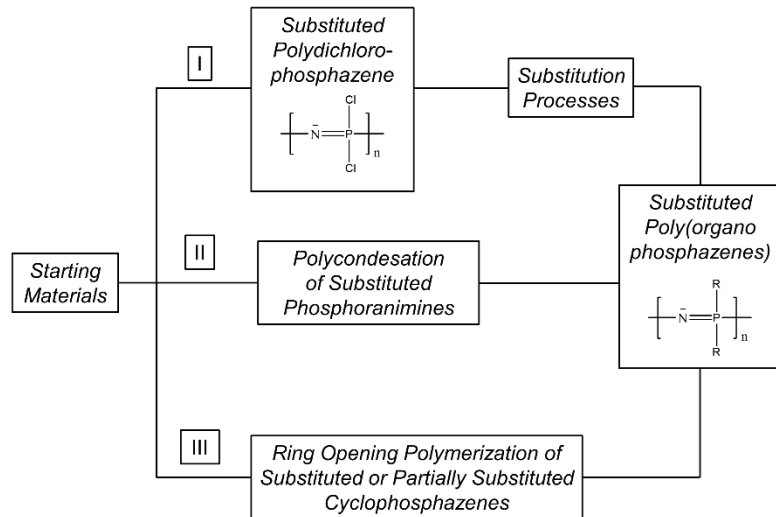
Metodologi yang digunakan dalam pembuatan artikel ini berupa tinjauan pustaka dengan teknik pengumpulan data sekunder berdasarkan penelitian-penelitian terdahulu dari sumber yang terpercaya. Artikel jurnal dalam penelitian ini dapat digunakan sebagai dasar untuk penelitian selanjutnya. Sumber data yang digunakan berasal dari beberapa mesin pencari seperti *Google Scholar*, *PubMed*, atau *Connected Papers*, dengan kriteria pemilihan referensi yang mengandung kata kunci yang relevan.

## 3. Results and Discussion

### 3.1 Sintesis *Poliphosphazenes*

Secara umum, sintesis material poli(*organophosphazenes*) (POPs) dapat diperoleh dengan menggunakan tiga strategi utama, seperti yang dilaporkan dalam Gambar 3 (Gleria and Jaeger, 2005):

- a. Sintesis poli(*dichlorophosphazene*),  $(\text{NCl}_2)_n$ , sebuah polimer menengah yang sebagian besar POPs telah tersedia oleh substitusi nukleofilik atom klorin yang sangat reaktif dengan substituen organik yang dipilih.
- b. Penggunaan proses polikondensasi dari *phosphoranimines* diganti untuk memperoleh poli yang sudah tergantikan (*organophosphazenes*).
- c. Pemanfaatan proses *ring-opening-polymerization* (ROP) sepenuhnya atau *cyclophosphazenes* sebagian diganti untuk mendapatkan struktur kimia POPs yang dapat diprediksi.

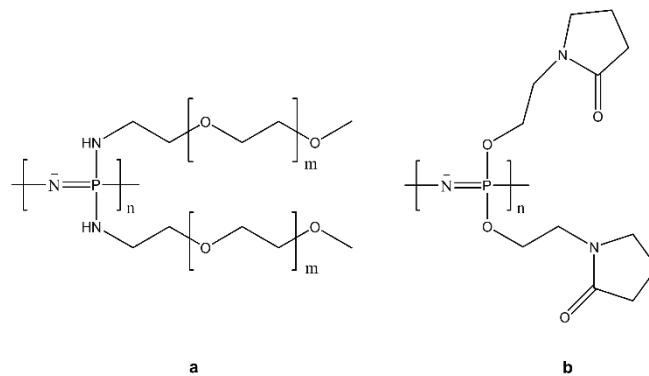


Gambar 3. Tiga strategi utama sintesis poli(*organophosphazenes*)

### 3.2 Aplikasi Poliphosphazenes

#### a. Aplikasi *Drug Delivery*

Komponen dari polimer organik yaitu poli[(*organo*)*phosphazenes*] memiliki struktur kimia yang besar dimana fosfor-nitrogen terlindungi sehingga polimer dapat mengambil sifat-sifat kimia dari substituen organik. Substituen organik merupakan atom atau gugus atom yang bersubstitusi menggantikan atom hidrogen pada rantai induk hidrokarbon. Dengan pemikiran ini, gugus penting seperti N-metilpirolidon dapat melekat dengan *polyphosphazenes* sehingga dapat dengan mudah untuk *degradable* dalam sistem pengiriman obat (Gambar 4b) (Andrianov et al., 2005).



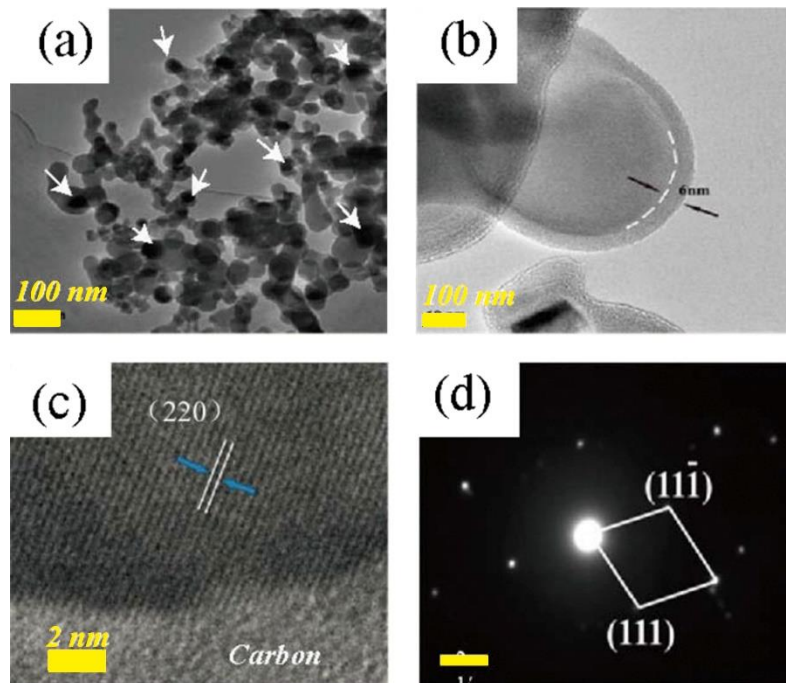
Gambar 4. *Polyphosphazenes* diganti dengan sisi-substituen (a) PEG *monomethoxy amino* (Song et al., 1999) dan (b) N-metilpirolidon (Andrianov et al., 2005)

Banyak pelarut yang umum digunakan seperti polivinilpirolidon (PVP) dan PEG yang *non-degradable*, sehingga sebagai pengganti yang *analog-degradable* dapat menawarkan solusi alternatif. Dalam hal yang sama, rantai oligomer PEG yang melekat pada fosfazen (Gambar 4a) menawarkan *biodegradable* versi polimer biomedis komersial yang penting (Song et al., 1999).

#### b. Aplikasi Baterai *ion-Lithium*

Zhang et al. (2016) telah berhasil membuat bahan komposit Si/C terlapisi oleh fosfazen melalui metode polimerisasi presipitasi dan karbonisasi *annealing* (Gambar 5). Metode polimerisasi presipitasi merupakan metode yang digunakan untuk mensintesis polimer dalam bentuk bola ukuran mikro dan nanometer, sedangkan karbonisasi *annealing* adalah proses perlakuan panas yang mengubah sifat fisik dan kimia suatu material untuk meningkatkan elastisitas serta mengurangi kekerasan. Struktur inti yang unik memberikan kinerja superior (740 mAh/g setelah 100 siklus) dan kemampuan yang baik (300 mAh/g @ 2C). Selain itu, amorf karbon juga

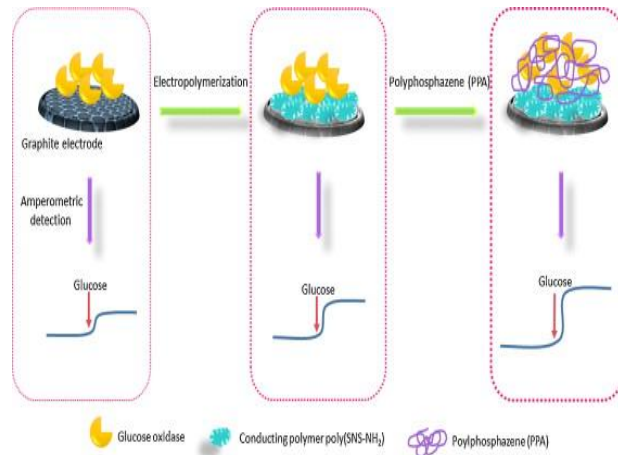
meningkatkan kinetika reaksi antar lapisan dan konduktivitas elektroda, yang memberikan kontribusi untuk perbaikan kinerja dari anoda berdasarkan Si.



Gambar 5. TEM dari komposit Si/C (Zhang et al., 2016)

### c. Aplikasi Biosensor

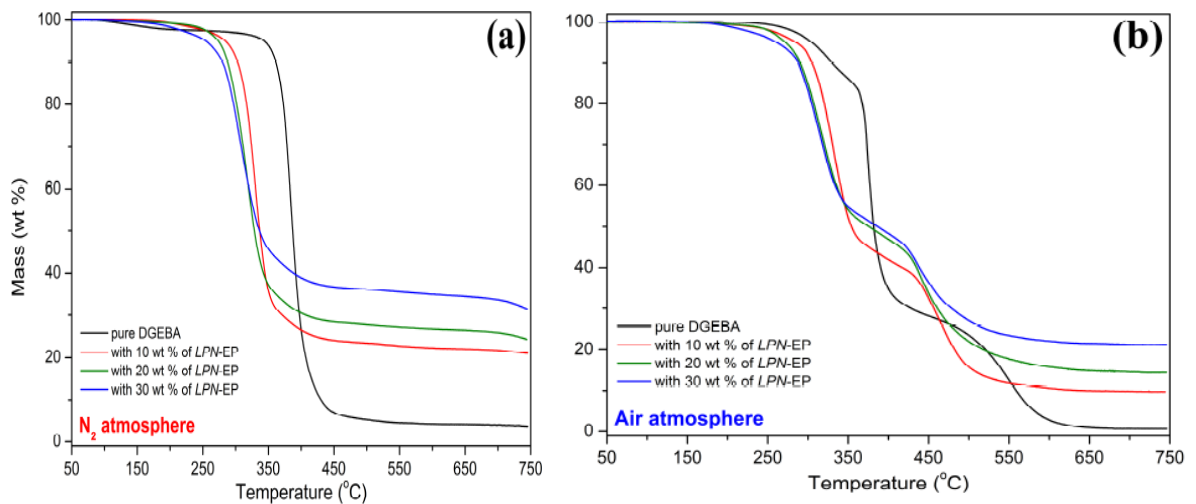
Ucan et al. (2014) meneliti biosensor glukosa amperometrik didasarkan pada polimer poli (4-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)benzenamine) (poli (SNS-NH<sub>2</sub>)) dan polimer fosfazen hidrofilik fleksibel poli [(methoxyethoxy) etoksi-co-3 formil fenoksi] phosphazene (PPA) (Gambar 6). Poli(SNS-NH<sub>2</sub>) dipolimerisasi secara elektrokimia pada elektroda grafit untuk mencapai matriks imobilisasi untuk meningkatkan imobilisasi enzim pada permukaan transduser. Selain itu, untuk memperkuat imobilisasi, turunan fosfazen kelompok fungsional aldehida dirancang, disintesis dan digunakan dalam imobilisasi oksidase glukosa. Tidak hanya gugus amino dalam struktur poli(SNS-NH<sub>2</sub>), tetapi juga kelompok aldehida di PPA disumbangkan untuk imobilisasi kovalen serta penjebakan biomolekul dalam jaringan PPA selama proses imobilisasi. Hasil ini memberikan analisis yang efektif dan glukosa yang tahan lama. Pengukuran amperometri dilakukan pada -0,7 V vs. Ag/AgCl di 50 mM natrium asetat buffer pada pH 4.5.  $K_M^{app}$  (0.677 mM),  $I_{max}$  (20.91  $\mu$ A), LOD (1.3 M). Selain itu, biosensor menunjukkan sensitivitas yang sangat tinggi sebanyak 237.1  $\mu$ AmM<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> karena matriks imobilisasi polimer yang disintesis sangat hidrofilik dan fleksibel dikombinasikan.



Gambar 6. Preparasi biosensor glukosa (Ucan et al., 2014)

#### d. Aplikasi Mekanik dan Material Tahan Bakar (*Flame Resistant*)

*Linear polyphosphazene* berbasis resin *epoxy* (LPN-EP) berhasil disintesis dan diperoleh hasil scan instrumentasi DSC diketahui termostet mencapai sifat tahan api yang baik. Hasil ini menunjukkan sifat tidak terbakar yang dikaitkan dengan adanya efek sinergitas yang unik dari kombinasi fosfor-nitrogen di senyawa LPN-EP. Hasil termostet juga memperoleh peningkatan yang luar biasa terkait sifat mekanik akibat adanya penggabungan karet LPN-EP. Dengan sifat-sifat yang dimiliki ini polimer LPN-EP sangat baik terhadap aplikasi mekanik dan material tahan bakar. Selain itu, polimer LPN-EP juga menunjukkan fungsi potensial yang baik untuk aplikasi elektronik dan mikroelektronik. Stabilitas termal dianggap sebagai salah satu sifat yang paling penting untuk *thermosetting*. Kestabilan termal dari termostet DGEBA/LPN-EP diselidiki oleh TGA pada kondisi gas nitrogen dan normal. Grafik *thermograms* TGA/DTA disajikan pada Gambar 7 (Liu et al., 2015).

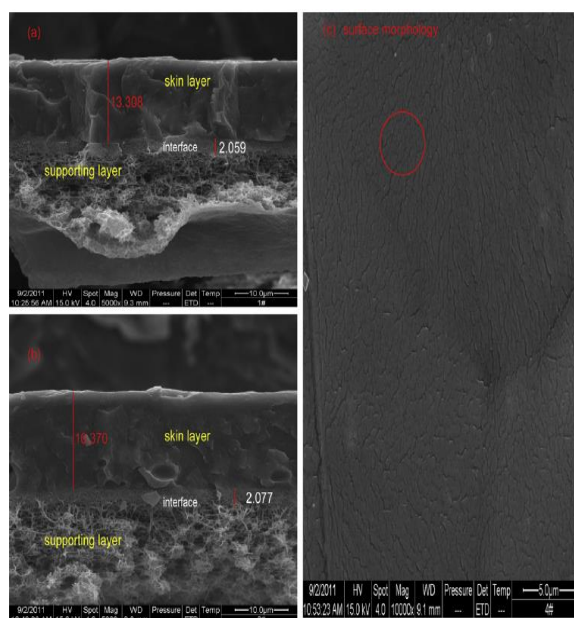


Gambar 7. Grafik TGA/DTA polimer LPN-EP (a) dalam gas Nitrogen; (b) dalam kondisi normal (Liu et al., 2015)

#### e. Aplikasi Bidang Pemisahan dan Pemurnian Membran

Pengembangan membran pervaporasi untuk proses desulfurisasi sangat penting di era modern. Pemilihan polimer dapat didasarkan pada teori parameter kelarutan, salah satunya adalah polimer berbasis membran antara lain poli[bis(trifluoroethoxy)phosphazene] (PTFEP) atau  $(C_4H_4F_6NPO_2)_n$ . Perbedaan parameter kelarutan antara tiofena dan polimer (PTFEP) menjadi alasan utama material ini dapat digunakan untuk aplikasi membran desulfurisasi. PTFEP memiliki parameter yang paling mirip dengan kelarutan tiofen. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kemampuan komposit membran PTFEP dalam pemurnian pervaporasi dari tiofen dengan nilai faktor

pemurnian sulfur yang tinggi sebesar 15.69 berdasarkan perhitungan teori parameter kelarutan (Yang et al., 2012). Hasil morfologi Scanning Electron Microscopy (SEM) komposit membran PTFEP disajikan pada Gambar 8 (Yang et al., 2012). Berdasarkan Gambar 8 morfologi permukaan selaput komposit membran PTFEP memiliki keretakan mikro terbentuk di permukaan yang disebabkan oleh penguapan dari molekul aseton. Fenomena yang disebabkan oleh penguapan aseton ini mengarah pada pembentukan keretakan pada permukaan membran. Secara garis besar, diketahui bahwa retakan mikro hanya ada pada permukaan membran. Membran PTFEP dipilih berdasarkan teori parameter kelarutan dan dapat dimanfaatkan untuk desulfurisasi tiofen dari senyawa model.



Gambar 8. Morfologi SEM komposit membran PTFEP; (a) ketebalan 13.308 nm; (b) ketebalan 16.370 nm; dan (c) morfologi permukaan (Yang et al., 2012)

#### 4. Conclusion

Penemuan polyphosphazenes yang stabil telah berkembang secara drastis dengan berbagai makromolekul yang memiliki struktur berbeda dan keragaman sifat. Aplikasi polyphosphazenes banyak dikenal pada biomedis, penyimpanan energi, membran, elastomer, dan photonics. Tidak seperti banyak bidang lain dalam ilmu polimer, kemajuan kimia dalam polyphosphazenes telah jauh melampaui perkembangan komersial. Hal ini dikarenakan metode sintesis yang merupakan sifat-sifat penting, sehingga membutuhkan teknik tertentu dalam teknologi polimer. Namun demikian, ruang lingkup ilmiah bidang fosfazen saat ini jauh lebih luas misalnya, bidang silikon dan banyak lainnya sistem polimer lainnya dan berpotensi untuk pengembangan dalam skala besar.

#### References

- Allcock, H.R., 2002. Chemistry and Applications of Polyphosphazenes. Wiley: Hoboken, New Jersey.
- Allcock, H.R., Stealy, L.B., Singh, A., 2006. Hydrophobic and superhydrophobic surfaces from polyphosphazenes. *Polym. Int.* 55, 621–625.
- Andrianov, A.K., Marin, A., Peterson, P., 2005. Water-Soluble Biodegradable Polyphosphazenes Containing N-Ethylpyrrolidone Groups. *Macromolecules* 38, 7972–7976.
- Gleria, M., Jaeger, R. De, 2005. Polyphosphazenes: A Review. *Top. Curr. Chem.* 250, 165–251.
- Liu, H., Wang, X., Wu, D., 2015. Synthesis of a novel linear polyphosphazene-based epoxy resin and its application in halogen-free flame-resistant thermosetting systems. *Polym. Degrad. Stab.* 118, 45–58.
- Song, S.-C., Lee, S.B., Jin, J.-I., Sohn, Y.S., 1999. A New Class of Biodegradable Thermosensitive Polymers. I. Synthesis and Characterization of Poly(organophosphazenes) with Methoxy-Poly(ethylene glycol) and Amino Acid Esters as Side Groups. *Macromolecules* 32, 2188–2193.

- Ucan, D., Kanik, F.E., Karatas, Y., Toppare, L., 2014. Synthesis and characterization of a novel polyphosphazene and its application to biosensor in combination with a conducting polymer. *Sensors Actuators B Chem.* 201, 545–554.
- Yang, Z., Zhang, W., Li, J., Chen, J., 2012. Polyphosphazene membrane for desulfurization: Selecting poly[bis(trifluoroethoxy) phosphazene] for pervaporative removal of thiophene. *Sep. Purif. Technol.* 93, 15–24.
- Zhang, C., Song, A., Yuan, P., Wang, Q., Wang, P., Zhang, S., Cao, G., Hu, J.H., 2016. Amorphous carbon shell on Si particles fabricated by carbonizing of polyphosphazene and enhanced performance as lithium ion battery anode. *Mater. Lett.* 171, 63–67.