

Kontrollü polimerizasyon metotlarıyla farklı kollu yıldız polimer sentezi

Tuba ERDOĞAN BEDRİ*, Ümit TUNCA

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Polymer Science and Technology Programme, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Yıldız polimerler birkaç lineer polimer zincirinin bir merkez çekirdeğe bağlı olduğu dallanmış yapılar. Farklı kollu yıldız polimerler ise sahip oldukları farklı molekül ağırlığı ve kimyasal kompozisyonda kollardan dolayı oldukça ilgi uyandırmaktadır. Kontrollü polimerizasyon sistemleri iyi tanımlanmış kompleks makromoleküler yapıların sentezi için oldukça etkili bir yöntemdir. Bu çalışma, kontrollü polimerizasyon yöntemleri kullanılarak iyi tanımlanmış yapıya sahip farklı kollu yıldız polimerlerin sentezi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu amaçla, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP) ve halka açılma polimerizasyonu (ROP) için uygun fonksiyonel gruba sahip yeni bir başlatıcı, 2-(2-bromo-2-metilpropioniloksimetil)-3-hidroksil-2-metil-propionikasit 2-fenil-2-(2,2,6,6 tetrametilpiperidinil oksietil ester, sentezlendi. ABC tipli farklı kollu yıldız polimerin eldesi için iki farklı yol izlendi. Birinci yaklaşımda, sentezlenen başlatıcı kalay oktoatın ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) katalizör olduğu ϵ -kaprolaktonun (KL) halka açılma polimerizasyonunda kullanılarak poli(ϵ -kaprolakton)(PKL) makrobaşlatıcısı elde edildi. Sentezlenen PKL stirenin (St) SFRP'sinde makrobaşlatıcı olarak kullanıldı ve polistiren (PS)-blok-PKL blok kopolimeri sentezlendi. Son olarak, uç grubunda ATRP fonksiyonel grubuna sahip PS-blok-PKL blok kopolimer, tersiyer-butilakrilatın (tBA) ATRP'sinde makrobaşlatıcı olarak kullanıldı ve nihayetinde PKL, PS ve poli(ter-butilakrilat) (PtBA) kollarına sahip, düşük molekül ağırlığı dağılımlı ABC tipli farklı kollu yıldız polimer elde edildi. İkinci yaklaşımda ise, ROP ve SFRP yöntemleri aynı anda kullanılarak tek aşamada PKL-blok-PS blok kopolimeri sentezlendi ve metilmetakrilatın (MMA) ATRP'sinde makrobaşlatıcı olarak kullanıldı sonuç olarak PKL, PS ve poli(metil metakrilat) (PMMA) kollarına sahip ABC tipli farklı kollu yıldız polimer elde edildi. Sentezlenen yıldız polimerler $^1\text{H-NMR}$, GPC ölçümleriyle analiz edildi.

Anahtar kelimeler: Farklı kollu yıldız polimer, halka açılma polimerizasyonu, atom transfer radikal polimerizasyonu, kararlı serbest radikal polimerizasyonu.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Tuba ERDOĞAN BEDRİ. erdotuba@yahoo.com; Tel: (212) 285 31 67.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Polymer Science and Technology Programında tamamlanmış olan " Synthesis of miktoarm star polymers via controlled polymerization systems " adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 01.09.2006 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 09.10.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.06.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Synthesis of miktoarm star polymers via controlled polymerization systems

Extended abstract

Complex macromolecular structures such as star polymers have been synthesized in the search for polymers with improved mechanical and thermal properties. Star polymers are branched polymers consisting of several linear chains linked to a central core. Among all branched structures, star polymers have been certainly the most investigated architectures, attracting much experimental and theoretical interest. Such species have been very useful in providing further insight into how branching affects the overall properties of polymers in solution or in melt. Some of the applications involving star polymers are the direct result of these structure-property relationships, these polymers being now commonly used as viscosity modifiers in paints and coatings or for their improved processability and mechanical properties compared to their linear analogues.

Star polymers containing chemically different arms are termed miktoarm or heteroarm star polymers. Miktoarm is the combination of Greek word miktos meaning "mixed", and "arm". Compared with the corresponding linear block copolymers, miktoarm star polymers exhibit many interesting properties, such as unique phase separation behavior either in bulk or in solution, due to steric hindrance as a result of more than two different types of polymers being brought together at a single junction (core). Although star polymers constitute the simplest branched structure, their synthesis remains challenging, and star polymers are often difficult to synthesize in a well-controlled manner. Due to the complex nature of these macromolecules, living polymerization techniques, such as anionic, cationic have typically been used to obtain well-defined star-shaped macromolecules. The early synthesis of miktoarm star polymers have been based on two general strategies. The first involves living anionic polymers being consecutively reacted with an appropriate multifunctional core (chlorosilane compound) in a consecutive polymer reaction. The second is the reaction of the active chain with divinylbenzene (DVB). Living polymerization is a chain growth polymerization that proceeds in the absence of irreversible chain transfer and chain termination. Living polymerizations provide the maximum degree of control for synthesis of polymers with predictable, well-defined structures. For a long

period of time, living ionic polymerization (anionic or cationic) was the dominant living polymerization method. However, in recent years there has been rapid growth in the area of growing controlled/"living" radical polymerizations (CRP), which have some advantages over anionic polymerization, in that they do not require rigorous experimental conditions.

CRP is a simple and robust method for the synthesis of complex macromolecular structures with low polydispersity and well-controlled architecture and functionality. Atom transfer radical polymerization (ATRP) and nitroxide-mediated radical polymerization (NMP) are the most widely used CRP methods. In addition, controlled ring-opening polymerization (ROP) has found wide applications in the polymerization of lactones and lactides. This study focused on the synthesis of well-defined miktoarm star polymers based on combination of controlled radical and nonradical polymerization systems by using a core-first approach employing miktofunctional initiators.

An ABC-type miktoarm star polymer was prepared with a core-out method via a combination of ring-opening polymerization (ROP), stable free-radical polymerization (SFRP), and atom transfer radical polymerization (ATRP). First, ROP of ϵ -caprolactone was carried out with a miktofunctional initiator, 2-(2-bromo-2-methyl-propionyloxymethyl)-3-hydroxy-2-methyl-propionic acid 2-phenyl-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl oxy)-ethyl ester. Second, previously obtained poly(ϵ -caprolactone) (PCL) was used as a macroinitiator for SFRP of styrene. As a third step, this PCL-polystyrene (PSt) precursor with a bromine functionality in the core was used as a macroinitiator for ATRP of tert-butyl acrylate. This produced an ABC-type miktoarm star polymer [PCL-PS-poly(tert-butyl acrylate)] with a controlled molecular weight and a moderate polydispersity.

Furthermore, one-pot synthesis of PCL-PS precursor was carried out via combination of ROP-NMP routes. Finally, the subsequent ATRP of methyl methacrylate (MMA) using PCL-PS precursor as macroinitiator gives PCL-PS-PMMA miktoarm star polymer. The obtained polymers were characterized with gel permeation chromatography and ^1H NMR.

Keywords: Miktoarm star polymer, ring opening polymerization, atom transfer radical polymerization, stable free radical polymerization

Giriş

Kompleks ve kontrollü mimariye sahip makromoleküllerin sentezi üzerine yapılan çalışmalar, son yıllarda polimer biliminde oldukça artan bir öneme sahiptir (Hadjichristidis vd., 2001). Özellikle, dendrimerler ve yıldız polimerler dallanmış yapılarından dolayı ayrı bir yere sahiptir. Polimerdeki dallanmış yapı malzemenin fiziksel özelliğini, işlenebilirlik karakterini etkileyen önemli bir yapısal etkidir. Dallanmış yapıdaki polimerler yüksek segment yoğunluklarından dolayı lineer polimerlerle karşılaştırıldıklarında çok daha sıkı bir yapıdadırlar bu da malzemenin kristalin, mekanik ve viskoelastik özelliklerini etkileyen bir faktördür.

Yıldız polimerler dallanmış yapıli makromoleküllerin en temel halidir. Bir yıldız polimerdeki bütün zincirler (polimerik kollar) çekirdek adı verilen tek bir merkeze bağlıdır. Yıldız polimerlerin özel bir sınıfı olan farklı kollu yıldız polimerlerde ise kimyasal yapısı ve/veya kompozisyonu farklı olan kollar merkez çekirdeğe bağlıdır (Hadjichristidis, 1999). Lineer polimerlerle karşılaştırıldıklarında, farklı kollu yıldız polimerler oldukça ilginç özellikler göstermektedir. Bunun nedeni, katı halde yada çözücü içinde sahip oldukları farklı kollardan dolayı gösterdikleri eşsiz faz ayrımı davranışlarıdır.

Her ne kadar yıldız polimerler en basit dallanmış yapıyı oluştursa da, kontrollü yaklaşımla sentezleri çoğu zaman güçtür. Klasik olarak, makromoleküler mimarinin kontrolü yalnızca yaşayan anyonik ve katyonik polimerizasyon teknikleri ile başarılabilir. Farklı kollu yıldız polimerlerin sentezi iki genel stratejiye dayanmaktadır (Hsieh ve Quirk, 1996). Bunlardan ilki sentezlenen yaşayan anyonik polimerlerin uygun çok fonksiyonlu bir bileşikle tepkimeye uğratılmasıdır. İkincisi ise aktif polimer zincirlerinin divinil benzen (DVB) gibi çift fonksiyonlu bir bileşik ile tepkimeye sokulmasıdır. Bu yöntemde, anyonik polimerizasyonla sentezlenen yaşayan polimer DVB bileşiği ile reaksiyona sokulur, böylece çekirdeğinde aktif anyonik merkezler içeren yıldız polimer oluşturulur. Sonrasında farklı bir monomerin anyonik

polimerizasyonu farklı kollu yıldız polimer ile sonuçlanır.

Kontrollü/“yaşayan” radikal polimerizasyon iyi tanımlanmış kompleks makromoleküler yapıların sentezi için oldukça basit ve etkili bir yöntemdir (Matyjaszewski, 1998). Kontrollü mimari denilince, molekül ağırlığı kontrolü, uç grup kontrolü, blok kopolimer oluşturabilme yeteneği ve yaşayan karakter akla gelmektedir. Şüphesiz, atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) ve kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRP) en çok araştırılan kontrollü/“yaşayan” radikal polimerizasyon yöntemleridir. SFRP, kararlı nitroksit serbest radikalinin, 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO), kullanımına dayanmaktadır. TEMPO büyüyen zincirin sonunda ısısal olarak kopabilen bir uç grup olarak, kontrollü polimerizasyona neden olmaktadır (Veregin vd., 1993). ATRP ise Cu(I)/Ligand sistemi ile katalizlenen yaşayan serbest radikal polimerizasyon sistemidir (Sawamoto, 1995; Wang ve Matyjaszewski, 1995; Percec ve Barboui, 1995). Bakır kompleksli ATRP sistemleri başlıca stiren ve akrilat vb. monomerlerin polimerizasyonlarında başarıyla kullanılmaktadır. Ayrıca laktonlar ve laktidler de hidroksil fonksiyonlu başlatıcılar ile yaşayan tip halka açılması polimerizasyonları (ROP) vermektedirler.

Daha önceki çalışmalarımızda çok fonksiyonlu başlatıcılarla yıldız polimerlerin sentezini gerçekleştirmiştik (Erdogan, 2004; Tunca, 2004). Bu çalışmadaki amaç ise, üç fonksiyonlu başlatıcı ile, ATRP, SFRP ve ROP sistemleri kullanılarak iki farklı yol ile ABC tipli farklı kollu yıldız polimerlerin sentezidir.

Deneyisel çalışmalar

Kimyasallar

Stiren (St; Merck), tersiyer-butil akrilat (tBA; Merck) ve metil metakrilat (MMA; Merck) bazik alimuna kolondan geçirilerek inhibitörlerinden uzaklaştırıldı ve CaH₂ üzerinden vakum damıtması ile saflaştırıldı. ε-kaprolakton (KL) kullanılmadan hemen önce CaH₂ üzerinden vakum damıtması ile saflaştırıldı. N,N,N',N'',N'''-

pentametildietilentriamin (PMDETA; Aldrich) kullanılmadan hemen önce NaOH üzerinden damıtıldı. Kalay oktoat, Sn(Oct)₂ (Sigma) temin edildiği gibi kullanılmıştır. Tüm çözücüler saflandırılıp kurutulularak kullanılmıştır. 2-Fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametil piperidino)oksi]-1-etanol (PTE) literatürde belirtilen işlemlerle sentezlenmiştir (Hawker vd., 1996). 4-(dimetilamino)piridin 4-toluensulfonat (DPTS) sentezi susuz *p*-toluensulfonik asid (*p*-TSA) ve 4-dimetilamino piridin (DMAP) reaksiyonu sonucu gerçekleştirilmiştir. 2,2-Bis[(2,2-propil)dioksümetil]propiyonik asit (**2**), 2,2-bis(hidroksümetil)propiyonik asit (**1**) (Tepkime 1), 2,2-dimetoksipropan ve *p*-TSA'nın aseton içindeki tepkimesi sonucu elde edilmiştir.

2,2-Bis[(2,2-propil)dioksümetil]propiyonik Asit 2-Fenil-2-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-il oksil)-etil Ester (3) sentezi için (Şekil 1) PTE (2.80 g, 10.10 mmol), **2** (1.85 g, 10.68 mmol), ve DPTS (0.45 g, 1.45 mmol) diklormetan (CH₂Cl₂) içinde çözülür. Ayrıca disikloheksilkarbodiimid (DCC; 2.58 g, 12.50 mmol) CH₂Cl₂ (5 mL) içinde çözülüp derhal tepkime ortamına eklenir, karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Daha sonra tepkime sırasında çöken disikloheksilüre filtrasyon işlemi ile ayrılır ve çözücü fazlası uzaklaştırılır. Kalan ürün kolon kromatografisi (silika jel) ile saflaştırılır, sonuç olarak uçuk sarı renkte yağimsı halde ürün elde edilir.

Verim: 3.68 g (%84). ¹H NMR (CDCl₃, δ): 7.30–7.23 (m, 5H, ArH), 4.93, 4.91 (dd, 1H, ArCH), 4.57, 4.52 (dd, 1H, ArCHCHH), 4.41, 4.37 (dd, 1H, ArCHCHH), 3.98, 3.93 (dd, 2H, CH₂O), 3.47 (d, 2H, CH₂O), 1.73–0.72 (m, 21H)

3-Hidroksi-2-hidroksümetil-2-metil-propiyonik Asit-2-Fenil-2-fenil-2-(2,2,6,6-tetrametil piperidin-1-il oksil)-etil Ester (4), (**3**)'ün (3.68 g), 22.2 mL tetrahidrofuran (THF) ve 11.1 mL of 1 M HCl (sulu) çözeltisi içinde çözülür. Reaksiyon karışımı 4 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Çöken ürün süzülüp THF ile yıkanır ve çözücü fazlası 45 °C' de kuruluğa kadar uçurular. Ham ürün CH₂Cl₂ içinde çözülüp su ile yıkanır. Bir-

leştirilen organik fazlar sodyum sülfat (Na₂SO₄) ile kurutulur. Ürün beyaz katı halde ele geçer. Verim: 3.14 g (%94). ¹H NMR (CDCl₃, δ): 7.35–7.27 (m, 5H, ArH), 4.99 (t, 1H, ArCH), 4.51 (d, 2H, ArCHCH₂), 3.69–3.60 (m, 4H, CH₂OH), 2.74 (bs, 1H, CH₂OH), 2.61 (bs, 1H, CH₂OH), 1.65–0.81 (m, 21H).

2-(2-Bromo-2-metil-propiyoniloksümetil)-3-hidroksi-2-metil-propiyonik Asit 2-Fenil-2-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-il oksil)-etil Ester (5) (Şekil 1) eldesi için **4** (4.19 g, 10.67 mmol) kuru trietilamin (3.28 mL, 23 mmol) ve CH₂Cl₂ (20 mL) ve 0 °C' ye soğutulur. Bu reaksiyon karışımına, 2-Bromoizobutirilbromür (1.32 mL, 10.67 mmol) damla damla ilave edilir. Reaksiyona 4 saat oda sıcaklığında devam edilir. Sonra, karışım 200 mL CH₂Cl₂ le seyreltilir ve üç kez su ve doymuş sodyumbikarbonat çözeltisi ile ekstrakte edilir. Organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulur ve ürün kolon kromatografisi (silika jel) ile saflaştırılır.

Verim: 4.37 g (%75) ¹H NMR (CDCl₃, δ): 7.33–7.28 (m, 5H, ArH), 4.97 (t, 1H, ArCH), 4.53–4.45 (m, 2H, ArCHCH₂), 4.22, 4.18 (dd, 2H, CH₂OCO), 3.55 (dd, 2H, CH₂OH), 2.78 (bs, 1H, CH₂OH), 1.85 [d, 6H, CBr(CH₃)₂], 1.60–0.78 (m, 21H); ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 17.0, 17.2, 20.3, 28.3, 29.6, 30.5, 33.8, 40.1, 48.4, 55.3, 60.1, 64.9, 66.9, 83.5, 127.15, 127.18, 127.7, 128.14, 128.15, 140.0, 171.3, 173.6. Elem. Anal. Hesaplanan C₂₆H₄₀BrNO₆: C, 57.56%; H, 7.43; N, 2.58%. Bulunan: C, 57.52%; H, 7.40%; N, 2.60%. MS (ESI): 542 (M⁺), 544 (M+2), 386.8 [M– (TEMPO)].

Poli(ε-kaprolakton) (PKL) makrobaşılatıcının ROP ile hazırlanışı

Alevle kurutulmuş ve azot geçirilmiş içinde karıştırıcı bulunan Schlenk tüpüne uygun miktarda monomer (KL), Sn(Oct)₂ ve üç fonksiyonlu başlatıcı (**5**) eklenir. Polimerizasyonlar 110°C'de kütle polimerizasyonu olarak gerçekleştirilir. Tüpteki karışımın belirli süre termostatlı yağ banyosunda ısıtma işleminden sonra THF ile seyreltilip on misli metanol içine dökülür. Ele geçen katı süzülür ve oda sıcaklığında vakumlanarak 1 gün kurutulur.

PKL-Polistiren (PKL-PS) blok kopolimerinin SFRP ile sentezi

Manyetik karıştırıcı Schlenk tüpüne uygun miktarda monomer (St), ve önceden elde edilen PKL makrobaşlatıcı başlatıcı eklenir. Sistem birçok kez vakumlanıp, kuru azotla doyurulur. Polimerizasyonlar 125°C'de kütle polimerizasyonu olarak gerçekleştirilir. Tüpteki karışım belirlenen sürelerde ısıtma işleminden sonra THF ile seyreltilip on misli metanol içine dökülür. Ele geçen katı haldeki polimer süzülür ve oda sıcaklığında vakumlanarak 1 gün kurutulur.

PKL-PS-Poly(*tersiyer-butil akrilat*) (PKL-PS-*t*BA) farklı kollu yıldız polimerin ATRP ile sentezi

Manyetik karıştırıcı Schlenk tüp reaktör olarak kullanılmıştır. Sistem birçok kez vakumlanmış ve kuru azotla doyurulmuştur. Uygun miktarda monomer (*t*BA), katalizör CuBr, ligand PMDETA, PKL-PS blok kopolimer makrobaşlatıcı azot atmosferi altında eklenmiştir. Tüp 100 °C' deki yağ banyosuna yerleştirilmiş ve bu sıcaklıkta belirli bir süre karıştırılmıştır. Karışım THF ile seyreltilerek öncelikle nötr alumina kolondan geçirilerek metal kompleksten uzaklaştırılmıştır ve on kat fazla soğuk metanol-su karışımı içerisine dökülmüştür. Katı haldeki polimer süzülerek toplanır ve 25°C'de vakum altında 1 gün süre ile kurutulur.

PKL-PS blok kopolimerinin ROP ve SFRP yöntemleriyle tek aşamada sentezi

Alevle kurutulmuş ve azot geçirilmiş içinde karıştırıcı bulunan Schlenk tüpüne uygun miktarda monomer (KL ve St), Sn(Oct)₂ ve üç fonksiyonlu başlatıcı (5) eklenir. Polimerizasyon 125°C'de kütle polimerizasyonu olarak gerçekleştirilir. Tüpteki karışımın belirlenen sürede ısıtma işleminden sonra THF ile seyreltilip on misli metanol içine dökülür. Ele geçen katı süzülür ve oda sıcaklığında vakumlanarak 1 gün kurutulur.

PKL-PS-Poly(metil metakrilat) (PKL-PS-PMMA) farklı kollu yıldız polimerin ATRP ile sentezi

Manyetik karıştırıcı Schlenk tüp reaktör olarak kullanılmıştır. Sistem birçok kez vakumlanmış ve kuru azotla doyurulmuştur. Uygun miktarda

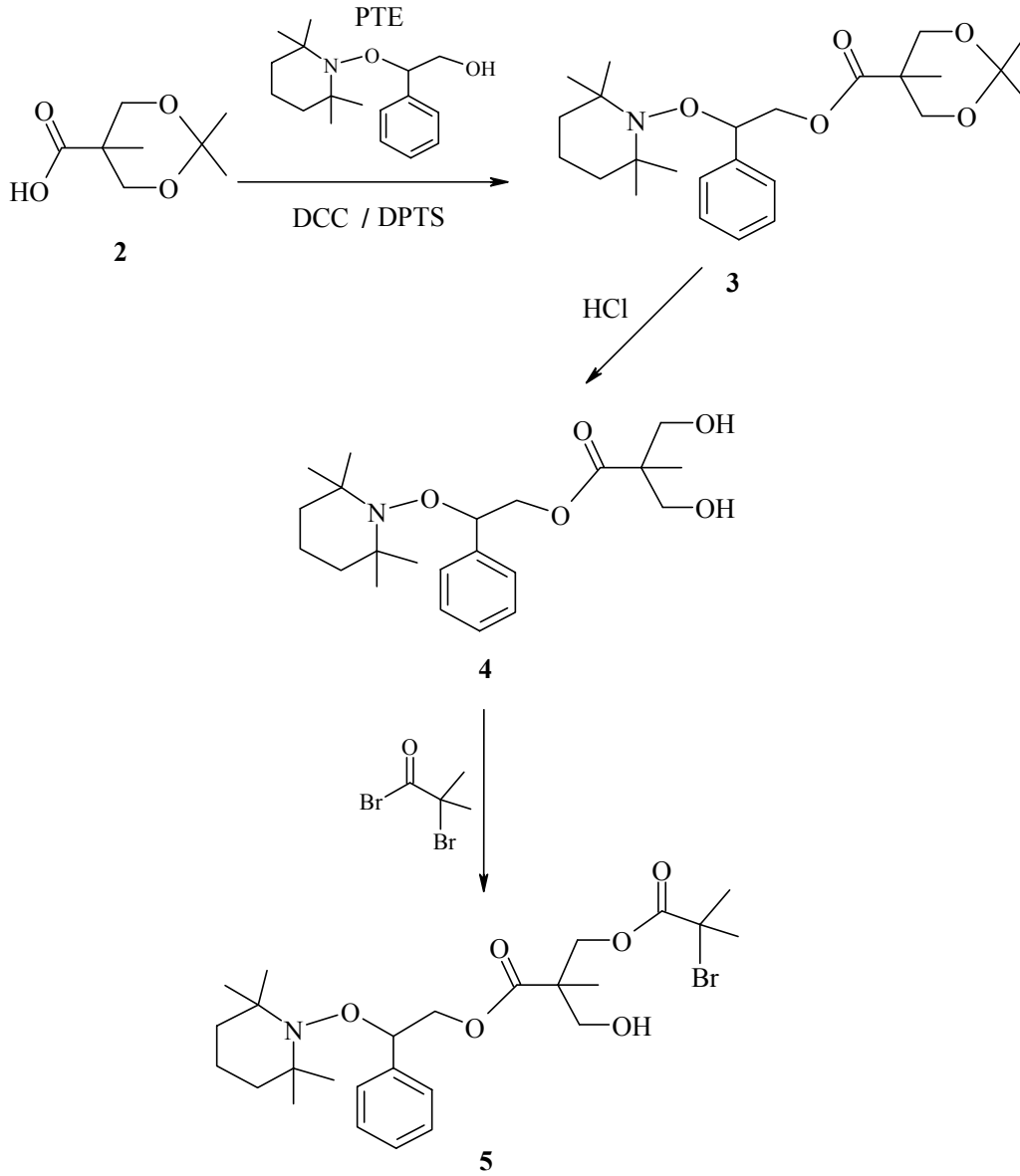
monomer (MMA), katalizör CuCl, ligand PMDETA, PKL-PS blok kopolimer makrobaşlatıcı ve çözücü difenileter (DPE) azot atmosferi altında eklenmiştir. Tüp 90 °C' deki yağ banyosuna yerleştirilmiş ve bu sıcaklıkta belirli bir süre karıştırılmıştır. Karışım THF ile seyreltilerek öncelikle nötr alumina kolondan geçirilerek metal kompleksden uzaklaştırılmıştır ve on kat fazla metanol içerisine dökülmüştür. Katı süzülerek toplanır ve 25°C'de vakum altında 1 gün süre ile kurutulur .

Karakterizasyon

¹H-NMR spektrumları CDCl₃ çözeltilinde Bruker 250 MHz spektrometresinde alınmıştır. GPC ölçümleri HR serisi (4, 3, 2 narrow bore) Waters Styragel kolonu yüklü Agilent1100 RI cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizler kolonda 0.3 mL/dak THF akışı altında ve 30 °C'de kırılma indisi ölçülerek yapılmıştır. Molekül ağırlıkları polistiren standartları kullanılarak hesaplanmıştır.

DeneySEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

Başlatıcı sentezi Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir. Sentezlenen başlatıcı Şekil 2'de gösterildiği gibi ABC tipli farklı kollu yıldız polimerin sentezinde kullanılmıştır. Hedeflenen yapının sentezi için iki yol izlenmiştir. İlkinde, kontrollü polimerizasyon yöntemleri basamaklı olarak uygulanarak hedef yapıya üç aşamada, ikincisinde ise iki polimerizasyon yöntemi aynı anda uygulanarak hedef yıldız polimere iki aşamada ulaşılmıştır. Bu amaçla, öncelikle (5) ile KL'nin kütle polimerizasyonu 110°C'de Sn(Oct)₂ katalizliğinde gerçekleştirildi. Polimerizasyonun sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Elde edilen PKL makrobaşlatıcının sayıca-ortalama teorik molekül ağırlığı ($M_{n,theo}$) aşağıdaki formüle göre hesaplandı: $M_{n,theo} = [M]_o/[I]_o \times \text{dönüşüm} \times 114.15 + MW_{\text{initiator}}$, burada $MW_{\text{initiator}}$ üç fonksiyonlu başlatıcının molekül ağırlığını, $[M]_o$ ve $[I]_o$ ise sırasıyla monomerin ve başlatıcının başlangıç konsantrasyonlarını ifade etmektedir. Elde edilen PKL daha sonraki polimerizasyon tepkimeleri için makrobaşlatıcı olarak kullanıldı. Molekül ağırlıkları hem GPC hem de ¹H-NMR analizleri sonucu hesaplanmıştır. Tablo 1'de gösterilen



Şekil 1. Başlatıcı sentezinin şematik gösterimi

Tablo 1. PKL-PS-PtBA farklı kollu yıldız polimerin ROP-SFRP-ATRP yöntemleri ile sentezi

No	Monomer	$[M]_0/[I]_0$	Başlatıcı	Süre (saat)	Dönüşüm ^d (%)	$M_{n,theo}$	$M_{n,NMR}$	$M_{n,GPC}^e$	PDI ^e
6 ^a	KL	40	5	41	65	3500	4000	3900	1.11
7 ^b	St	420	6	28.5	45	23700	20800	45450	1.35
8 ^c	<i>t</i> BA	400	7	2.5	37	39770	37650	64900	1.40

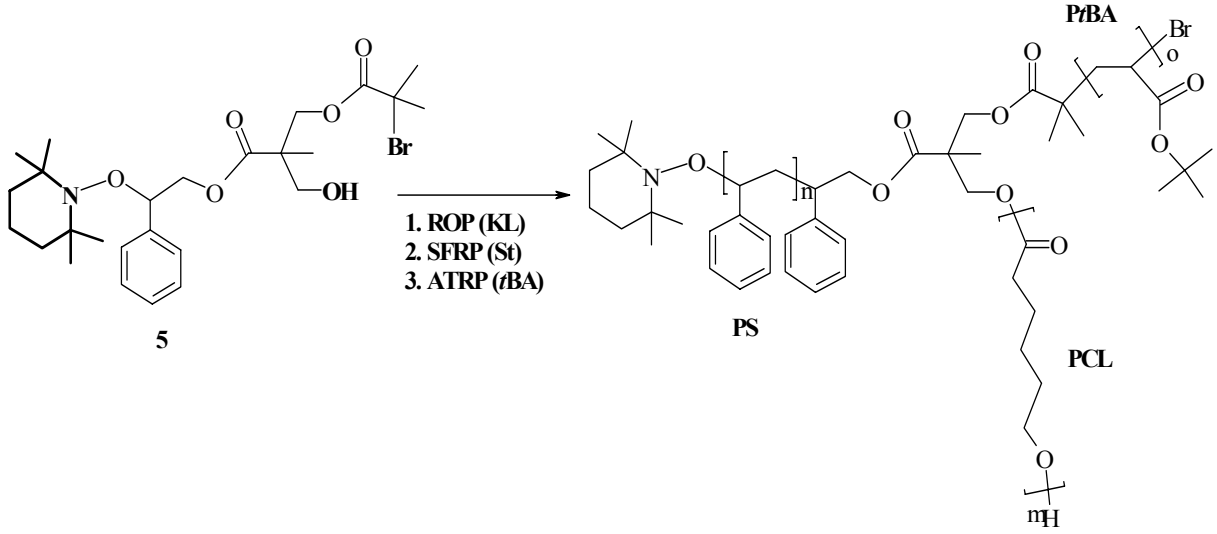
^a Polimerizasyon 110 °C'de çözücüsüz gerçekleştirilmiştir. $[OH]_0/[Sn(Oct)_2]_0 = 300/1$ (molar oran).

^b Polimerizasyon 125 °C'de çözücüsüz gerçekleştirilmiştir.

^c $[I]_0 : [PMDETA]_0 : [CuBr]_0 = 1:1:1$; polimerizasyon 90 °C'de çözücüsüz gerçekleştirilmiştir.

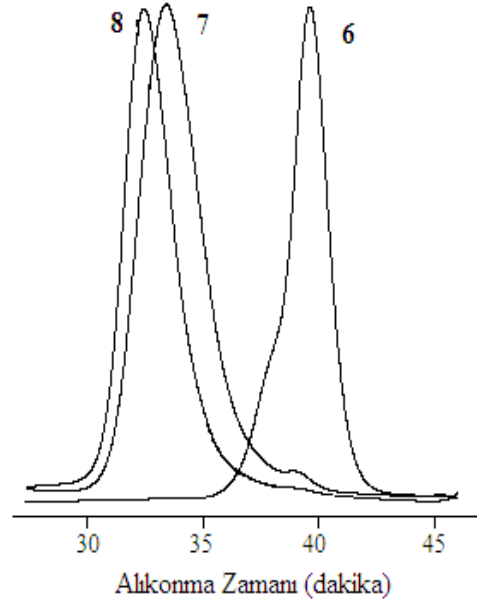
^d Dönüşümler gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

^e GPC ile PS standartlar kullanılarak ölçülmüştür.



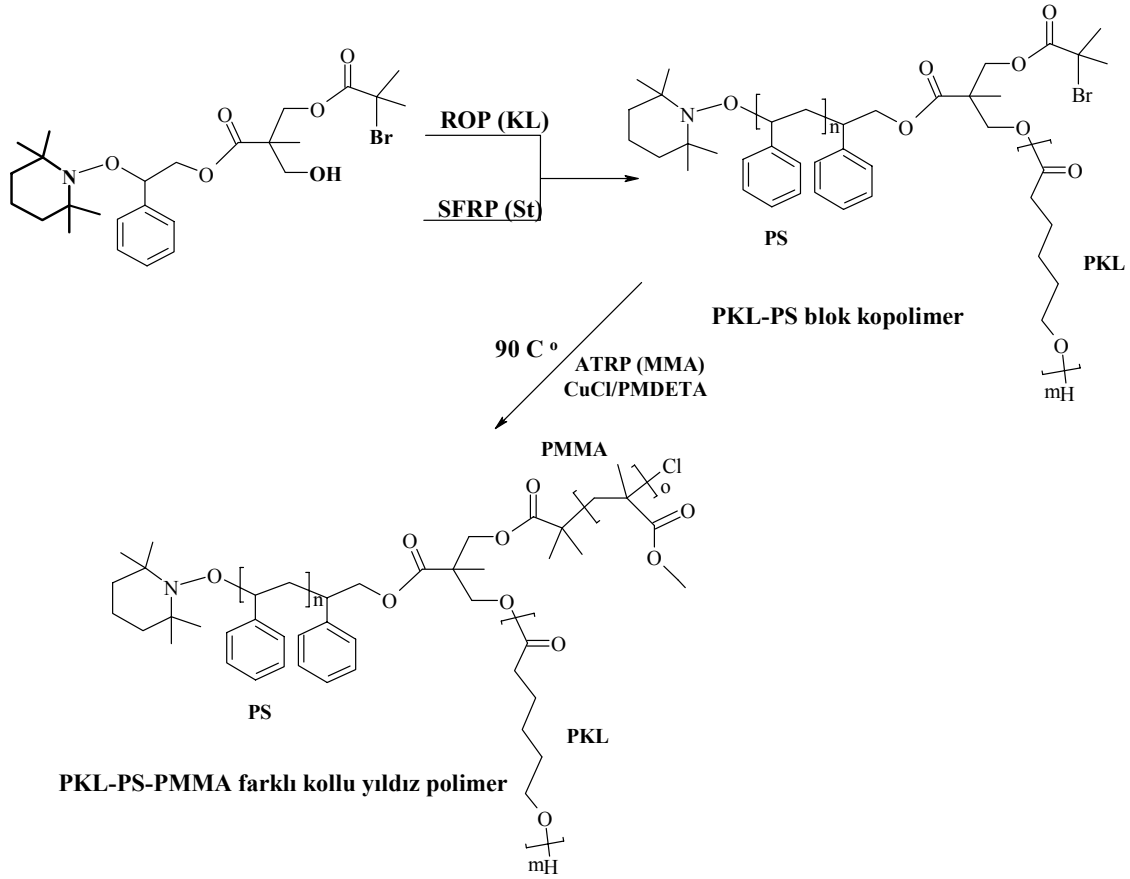
Şekil 2. Yıldız polimer sentezinin şematik gösterimi

GPC'den hesaplanan molekül ağırlığı tespitinde bir düzeltme faktörü kullanılmıştır (Carlbom ve Pappas, 1977). $M_{n,PCL} = 0.259 \times M_{n,GPC}^{1.073}$, $M_{n,GPC}$ polistiren standardı kullanılarak PKL makrobaşılatıcısının GPC'de bulunan değeridir. Ancak 1H -NMR kullanılarak hesaplanan molekül ağırlıkları daha güvenilir olduğundan sonraki hesaplamalar için bunlar kullanılmıştır. Yapısında hem TEMPO hem de bromür fonksiyonu taşıyan PKL önce St'nin SFRP'sinde makrobaşılatıcı olarak kullanıldı (Şekil 2) ve PKL-PS blok kopolimeri elde edildi. PS bloğunda bulunan aromatik grupların varlığı 1H NMR ile aydınlatıldı (Şekil 5). Ayrıca, GPC ile molekül ağırlığında artış görülmesi (Şekil 3), PS bloklarının yapıya girdiğini kanıtladı. Buna ilaveten, PKL makrobaşılatıcısına ait pikin blok kopolimer bölgesinde bulunmaması, sentezlenen makrobaşılatıcının zincir ucunda aktif TEMPO gruplarının bulunduğunu ve stirenin SFRP'sini başlattığını kanıtlamıştır. Polimerizasyonla ilgili bazı sonuçlar Tablo 1'de özetlenmiştir. Üçüncü aşamada ise aktif bromür fonksiyonu içeren PKL-PS blok kopolimeri CuBr/PMDETA kompleks sisteminin katalizör olarak kullanıldığı tBA'nın atom transfer radikal polimerizasyonunda makrobaşılatıcı olarak hizmet görmüştür. Bunun sonucunda düşük molekül ağırlığına sahip PKL, PS ve PtBA kollarından oluşan farklı kollu yıldız polimer elde edilmiştir.



Şekil 3. 6, 7 ve 8 Polimerlerinin GPC kromatogramları

Sentezlenen yıldız polimerin yapısı 1H -NMR ile aydınlatılarak PtBA bloğunun yapıya katıldığı ispatlanmıştır. Sonuç yapının 1H -NMR spektrumunda (Şekil 5) tersiyer-butil grupları açık bir şekilde görülmektedir. Molekül ağırlığındaki artış GPC eğrileri ile net olarak görülmektedir (Şekil 3). ABC tipli farklı kollu yıldız polimerin sentezi için izlenen ikinci yolda ise Şekil 4'te gösterilen sıra izlenmiştir.



Şekil 4. Yıldız polimer sentezinin şematik gösterimi

Tablo 2. PKL-PS-PMMA farklı kollu yıldız polimerin ROP-SFRP-ATRP yöntemleri ile sentezi

No	Monomer	Polimerizasyon Tipi	Başlatıcı	Süre (saat)	Dönüşüm ^c (%)	$M_{n,theo}$	$M_{n,GPC}^d$	PDI ^d
9 ^a	KL+St	ROP+SFRP	5	20	68	-	9800	1.15
10 ^b	MMA	ATRP	9	1	7	13250	13620	1.10

^a Polimerizasyon 125°C'de çözücüsüz gerçekleştirilmiştir. $[OH]_0/[Sn(Oct)_2]_0 = 300/1$ (molar oran).

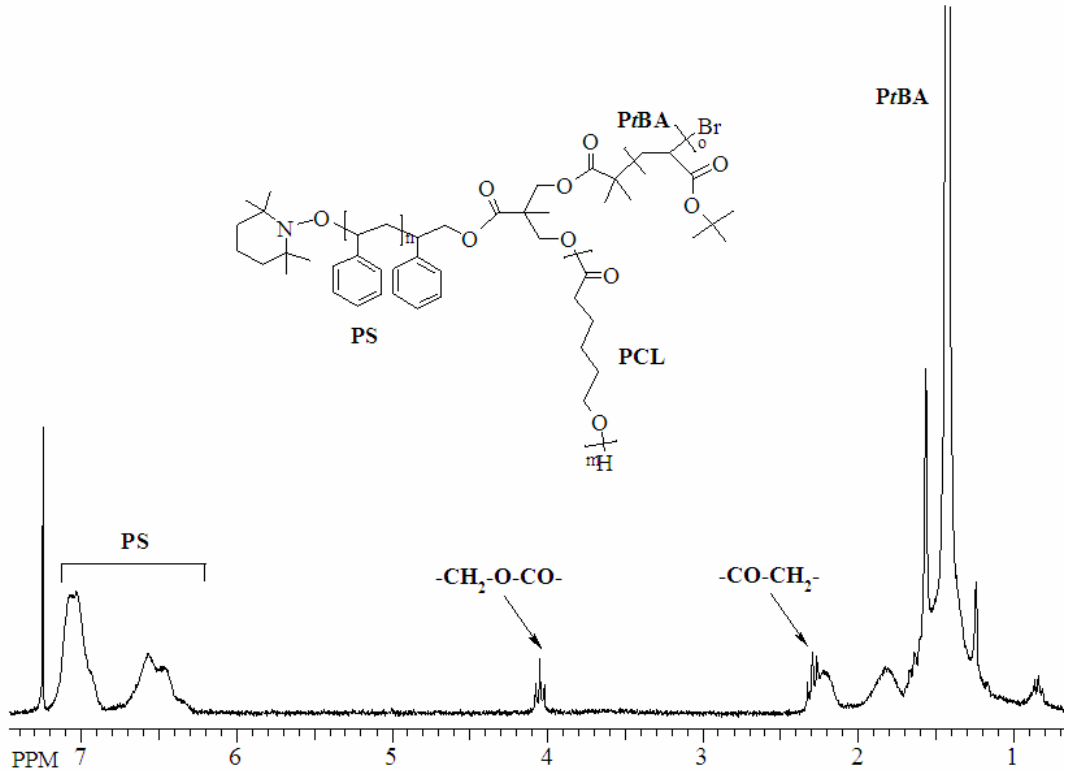
^b $[MMA]_0 : [I]_0 : [PMDETA]_0 : [CuCl]_0 = 500 : 1 : 1 : 1$; polimerizasyon 90°C'de çözücüsüz gerçekleştirilmiştir.

^c Dönüşümler gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

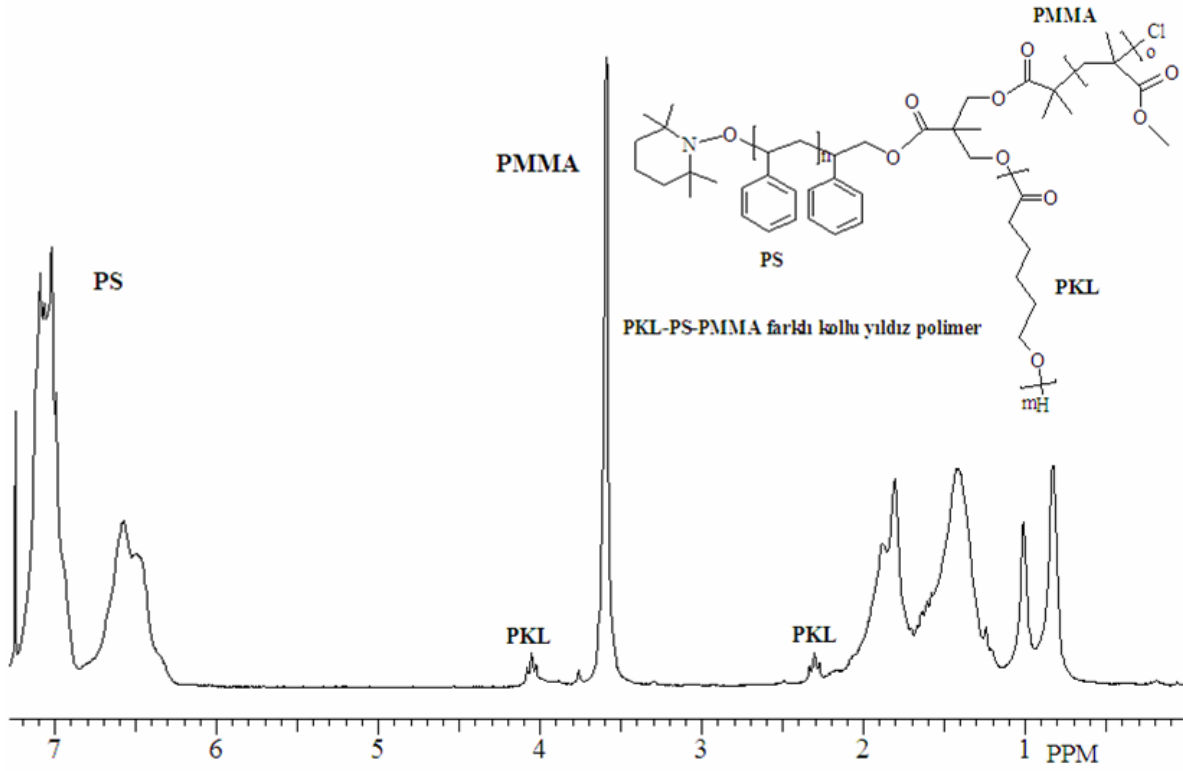
^d GPC ile PS standartlar kullanılarak ölçülmüştür.

Sentezlenen üç fonksiyonlu başlatıcı yapısında laktonların halka açılma polimerizasyonu için uygun hidroksil fonksiyonu ve stirenin kararlı serbest radikal polimerizasyonu için elverişli TEMPO grubu taşıdığından bu polimerizasyon yöntemleri aynı anda gerçekleştirilerek tek aşamada PKL-PS blok kopolimeri elde edilebilir. Tablo 2'de özetlenen polimerizasyon sonuçları ve ¹H NMR spektrumunda her iki segmente ait

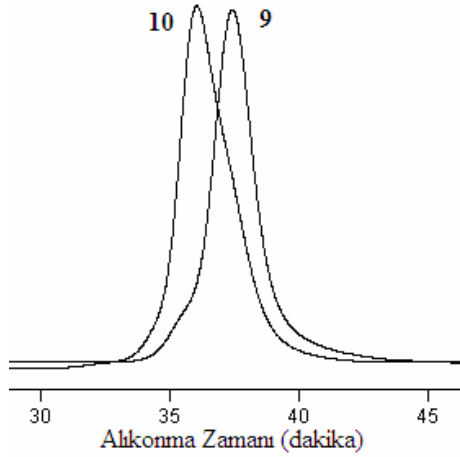
protonların varlığı açıkça görülmektedir (Şekil 6). İkinci aşamada, ATRP için uygun bir başlatıcı fonksiyonu olan aktif tersiyer bromür grubu taşıyan PKL-PS blok kopolimeri MMA'nın CuCl/PMDETA katalizli ATRP'sinde makrobaşlatıcı olarak kullanılarak ABC tipli farklı kollu PKL-PS-PMMA yıldız polimerin hazırlanmasını sağlamıştır.



Şekil 5. PKL-PS-PMMA farklı kollu yıldız polimerin (8) ¹H-NMR spektrumu



Şekil 6. PKL-PS-PMMA farklı kollu yıldız polimerin (10) ¹H-NMR spektrumu



Şekil 7. 9 ve 10 Polimerlerinin GPC kromatogramları

Elde edilen yıldız polimerin yapısı ^1H NMR ile aydınlatılmış ve her üç segmente ait protonlar belirlenmiştir (Şekil 6). Ayrıca, molekül ağırlığındaki artış GPC ile takip edilmiştir. Ancak, Şekil 7’de görüldüğü gibi PKL-PS blok kopolimerine ait GPC eğrisinde yüksek molekül ağırlıklı bölgede bir omuz görülmektedir. Bu, ROP prosesi sırasında genellikle meydana gelen transesterifikasyon tepkimelerinin sonucu olarak yorumlanabilir.

Sonuçlar

Sonuç olarak bu çalışmada ABC tipli farklı kollu yıldız polimerlerin çok fonksiyonlu başlatıcı kullanılarak kontrollü polimerizasyon yöntemleriyle (ROP, SFRP ve ATRP) başarılı bir şekilde sentezlenebileceği gösterilmiştir. Bu çalışma polimer uç grubunda herhangi bir modifikasyona gerek olmadan kompleks yapıli makromoleküllerin iki ya da üç aşamada sentezlenebildiğini ortaya koymuştur. Sentezlenen polimerlerin yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmış ve molekül ağırlığı dağılımı dar iyi tanımlanmış malzemeler olduğu kanıtlanmıştır. Farklı kollu yıldız polimerlerin gösterdikleri eşsiz mikro-faz ayrımlarından dolayı nanoteknoloji dünyasına katkıda bulunacağı kuvvetle muhtemeldir.

Kaynaklar

Carlbon, L.H. ve Pappas, S.P., (1977). Photoinitiated polymerization of methyl methacrylate and

methyl acrylate with ^{14}C -labeled benzoin methyl ethers, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, **15**, 1381-1391.

Erdogan, T., Ozyurek, Z., Hizal, G., ve Tunca, U. (2004). Facile Synthesis of AB_2 -type miktoarm star polymers through the combination of atom transfer radical polymerization and ring-opening polymerization, *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, **42**, 2313-2320.

Hadjichristidis, N., Pitsikalis, M., Pispas, S. and Iatrou, H., (2001). Polymers with complex architecture by living anionic polymerization, *Chemical Reviews.*, **101**, 3747-3792.

Hadjichristidis, N., (1999). Synthesis of miktoarm star (μ -Star) polymers, *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, **37**, 857-871.

Hawker, C. J., Barclay, G. G., Orellana, A., Dao, J., ve Davenport, W., (1996). Initiating systems for nitroxide-mediated “living” free radical polymerizations: Synthesis and evaluation, *Macromolecules*, **23**, 65-70.

Hsieh, H. L. ve Quirk, R. P. (1996). Star Polymers, in, *Anionic Polymerization, Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker, New York.

Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., ve Higashimura, T., (1995). Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/ dichlorotris(triphenylphosphine) ruthenium(II)/ methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: Possibility of living radical polymerization, *Macromolecules*, **28**, 1721-1723.

Matyjaszewski K., (1998). Controlled Radical Polymerization; ACS Symposium Series; Washington DC, **685**.

Moore, J. S., ve Stupp, S. I., (1990). Room Temperature Polyesterification, *Macromolecules*, **23**, 65-70.

Percec, V., ve Barboiu, B., (1995). ‘Living’ radical polymerization of styrene initiated by arenesulfonyl chlorides and $\text{Cu}(\text{Bpy})\text{nCl}$, *Macromolecules*, **28**, 7970-7972.

Tunca, U., Ozyurek, Z., Erdogan, T., ve Hizal, G. (2004). Novel miktofunctional initiator for the preparation of an ABC-type miktoarm star polymer via a combination of controlled polymerization techniques, *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, **42**, 4228-4236.

Veregin, R. P. N., Georges, M. K., Kazmaier, P. M., ve Hamer G. K., (1993). Free radical polymerizations for narrow polydispersity resins: Electron spin resonance studies of the kinetics and mechanism, *Macromolecules*, **26**, 5316-5320.

Wang, J. S., ve Matyjaszewski, K., (1995). Controlled/ ‘living’ radical polymerization. halogen atom transfer radical polymerization promoted by a $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ redox process, *Macromolecules*, **28**, 7901-7910.