

Fotopolimerizasyon yöntemiyle çaprazbağlı ve aşırı kopolimerler hazırlanması

Ali Ekrem MÜFTÜOĞLU*, Yusuf YAĞCI

İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Yan zincir fonksiyonlu önpolimer kullanılarak fırça tipli blok-aşırı kopolimer eldesi incelendi. İlk olarak, kümül potasyum başlatıcısı varlığında, -78°C 'de ve 10^{-6} torr basınç altında gerçekleştirilen anyonik yaşayan polimerizasyonla düşük molekül ağırlığı dağılımlı poli(N,N-dimetil-4-vinilfenetilamin)-blok-polistiren sentezlendi. Daha sonra, N,N-dimetil amino yan zincir fonksiyonlu bu polimerden metil metakrilatın fotokimyasal radikal polimerizasyonu sonucu çapraz bağli polimer ve daha az oranda fırça tipli blok-aşırı kopolimer elde edildi. 350 nm dalgaboylu ışıkla uyarılan benzofenonun yan zincirdeki amino gruplarından hidrojen koparmasıyla makroradikal oluşumu sağlanmıştır. Blok-aşırı kopolimerin karakterizasyonu $^1\text{H-NMR}$, ve GPC analizleriyle yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Yaşayan anyonik polimerizasyon, Fotokimyasal radikal polimerizasyonu, Çapraz bağli polimer, Fırça blok kopolimer, Blok-aşırı kopolimer.

Preparation of crosslinked and graft copolymers via photoinitiated polymerization Abstract

Block and graft copolymers are the most demanded advanced materials since they display combined physical and mechanical properties. Because of their diverse macromolecular structures, they may possess novel characteristics required for many high-tech applications. Preparation of block-graft copolymers is described using a side-chain N,N-dimethylamino functional precursor polymer. Since the functional sites for grafting are placed in each repeating unit of a segment, the resulting polymer is a brush type block-graft copolymer. For this purpose, monodisperse poly(N,N-dimethyl-4-vinylphenethylamine-block-styrene), [P(PTA-b-St)] block copolymer was synthesized by sequential addition of N,N-dimethyl-4-vinylphenethylamine (PTA) and styrene (St) by anionic living polymerization, carried out at -78°C under a pressure of 10^{-6} torr using cumyl potassium as the initiator. The diblock copolymer containing N,N-dimethyl amino groups in one segment was used as a backbone in the photografting experiments for the preparation of polymer brushes by the 'grafting from' strategy. Photoinduced radical polymerization of styrene through side chain-functional N,N-dimethyl amino groups yielded both crosslinked polymer and a brush type block-graft copolymer to a lesser extent. Upon irradiation at a wavelength of 350 nm, macroradicals were generated via hydrogen abstraction from amino side-chain groups by the excited benzophenone. The carbon centered radicals, thus generated, initiated the free radical polymerization of methylmethacrylate (MMA). Formation of block-graft copolymer was evidenced by GPC and $^1\text{H-NMR}$ analyses.

Keywords: Living anionic polymerization, photoinitiated radical polymerization, crosslinked polymer, brush block copolymer, block-graft copolymer.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ali Ekrem MÜFTÜOĞLU. amuftuoglu@hotmail.com; Tel: (212) 285 68 19.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'nde tamamlanmış olan "Synthesis and characterization of various macromolecular architectures by using combined controlled and photoinitiated polymerization methods" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 22.04.2005 tarihinde dergiye ulaşmış, 17.05.2005 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2006 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Giriş

Üstün özellikler gösteren ileri polimerik malzemeler büyük ilgi görmektedir. Farklı fiziksel ve mekanik özellikleri bir arada bulunduran blok ve aşırı kopolimerler en çok rağbet gören ileri malzemeler arasındadır. Çeşitli makromoleküler yapılara sahip olmaları bu polimerlere ileri teknoloji uygulamaları için gereken özgün özellikler kazandırmıştır (Yağcı ve Schnabel, 1990).

Bir yüzeye yoğun biçimde aşılınmış polimer zincirleri topluluğuna fırça polimerler denebilir. Çünkü bu zincirler yüzeyden dışarı doğru uzayıp, fırça görünümü almışlardır. Bu yapı sonucunda, fırça polimer pH, sıcaklık, çözücü kalitesindeki değişimler gibi çevresel uyarılara toplu olarak tepki verir (Jordan vd., 1999). Bu özellik nanometrik düzeyde fonksiyonel araçların üretimine altyapı oluşturmaktadır (Iyer vd., 2003).

Fırça aşırı polimerlerin hazırlanmasında birkaç temel yöntem izlenir. Bunlar arasında blok kopolimerlerin fiziksel adsorpsiyonu (Guzonas vd., 1992), zincir sonu fonksiyonlu polimerlerin yüzeye tutturulması ("yüzeye aşılama") (Luzinov vd., 2000) ve yüzeyden başlatılan polimerizasyon ("yüzeyden aşılama") (Mansky vd., 1997) yöntemleri sayılabilir. Blok kopolimer adsorpsiyonu basit ve tekrarlanabilir bir yöntem olmasına karşın, zincirlerin düşük yoğunluklu oluşu ve yüzeyde sabit bulunmayışları gibi dezavantajlara sahiptir. "Yüzeye aşılama" yöntemleri kendinden sınırlıdır. Çünkü aşılınmış zincirler ilave zincirlerin yüzeye yaklaşmasını engeller. "Yüzeyden aşılama" yönteminde yüzeyde tek tabaka halinde dizilmiş başlatıcılar kullanılmak suretiyle zincirlerin yüzeyden dışarıya doğru büyüme-leri sağlanmaktadır. Bu şekilde elde edilen polimerlerde ise oldukça yüksek zincir yoğunluklarına ulaşmak mümkündür (Iyer vd., 2003).

Polimerik fotobaşlatıcılar başlatıcı grubun polimer zincirine bağlı olduğu pozisyona göre blok ya da aşırı kopolimerlerin öncüleridir. Önceki bir çalışmada, Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) yöntemiyle *N,N*-dimetil anilin sonlu öncü polistirenler hazırlandı (Muftuoğlu vd., 2004). Bu polimerler bir sonraki aşamada metil metakrilatın (MMA) ve siklohekzen oksis-

tin (CHO) sırasıyla fotokimyasal radikal ve katyona yükseltgenmiş radikal polimerizasyonlarında blok kopolimer eldesinde kullanıldılar. Fotokimyasal radikal polimerizasyonunda makro-radikal üretimi, benzofenonun ışıkla uyarılmasının ardından amino uç gruplarından hidrojen koparmasıyla gerçekleştirilmiştir. CHO'in katyona yükseltgenmiş fotopolimerizasyonunda ise görünür dalga boylu ışıkla başlatılan bir polimerizasyon sisteminden yararlanılmıştır. Bu sistemde uyarıcı olarak bir ksanten boyar madde (Eritrosin B), radikal kaynağı olarak aromatik *N,N*-dimetil amino grubu ve radikal yükseltgeyici olarak da difenil iyodonyum hekzaflorofosfat yer alır. Radikalik yöntemle saf blok kopolimerler elde edilmiş ancak katyona yükseltgenmiş radikal polimerizasyonu blok kopolimerin yanı sıra homopolimer oluşumu da gözlenmiştir.

Bu çalışmada, iki bloklu kopolimer üzerine fotokimyasal 'yüzeyden aşılama' stratejisiyle metilmetakrilat fırçalarının sentezlenmesi anlatılmaktadır. A bloğunda fonksiyonel grup olmayan, B bloğunda ise tekrarlanan her ünite *N,N*-dimetil amino grubu bulunan AB tipli öncül blok kopolimer yaşayan anyonik polimerizasyon yöntemi ile sentezlendi. Daha sonra, *N,N*-dimetil amino gruplarından fotokimyasal olarak başlatılan metilmetakrilatın radikal polimerizasyonu blok-aşırı fırçalar (2) hazırlandı. Aynı zamanda çapraz bağlı polimer oluşumu da gözlemlendi.

Deneysel çalışmalar

Kimyasallar

N,N-Dimetil-4-vinilfenetilamin (PTA), kumil potasyum, stiren (St) ve THF anyonik yaşayan polimerizasyon için kullanılan yöntem ile saflaştırıldılar (Se vd., 1988). Benzofenon (Fluka) alındığı şekilde kullanıldı. Metil metakrilat (Aldrich) bilinen yöntemlerle saflaştırıldı ve kullanılmadan önce kalsiyum hidrür (CaH₂) üzerinden destillendi.

Poli(*N,N*-dimetil-4-vinilfenetilamin)-blok-polistiren hazırlanması

N,N-Dimetil-4-vinilfenetilamin (PTA) ve kumil potasyum daha önce bildirilen bir yöntemle hazırlandı. İki bloklu kopolimer, PTA ve St'in sırayla polimerizasyon çözeltisine eklenmesiyle

elde edildi. Polimerizasyon, -78°C 'de ve 10^{-6} torr basınç altındaki THF içeren kapalı cam bir aparat içinde önceki çalışmalarda belirtilen prosedürler aynen uygulanarak gerçekleştirilmiştir (Se vd., 1988; Fujimoto vd., 1965; Kitano vd., 1974; Se vd., 1997).

Fotopolimerizasyon tepkimelerinde kullanılan genel prosedür

Monomer (MMA), fotouyarıcı (benzofenon) ve makrobaşılatıcı karışımı Pyrex bir tüp içinde azot gazı geçirildikten sonra 350 nm dalgaboyunda ışık veren bir fotoreaktörde aydınlatıldı. Daha sonra, diklorometan ile seyreltilen viskoz polimerizasyon çözeltisi filtre edilip çözülmeyen bölüm ayrıldı. Çözülen polimer metanolde çöktürüldükten sonra filtrasyonla toplanıp vakum altında kurutuldu.

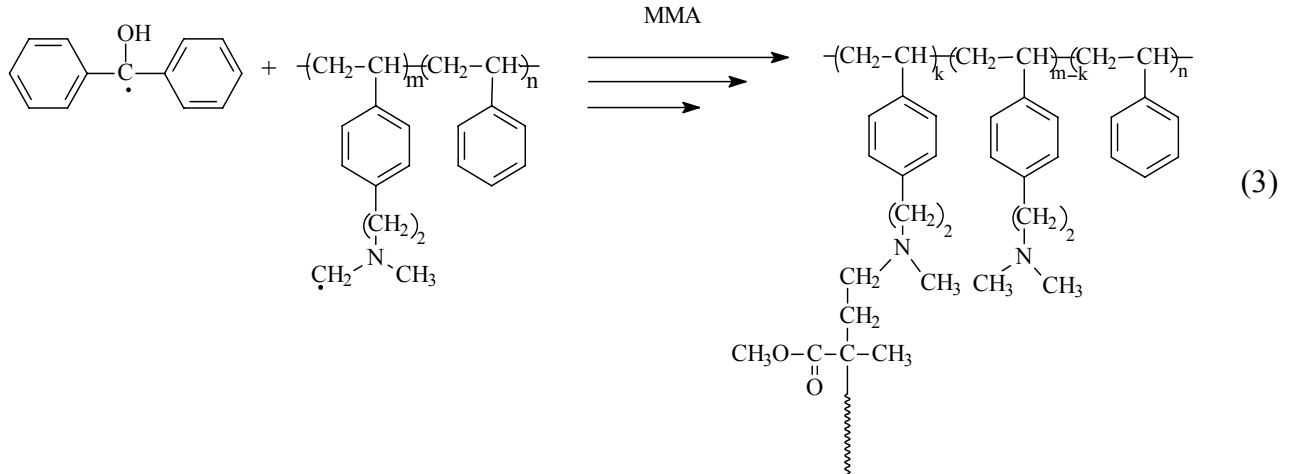
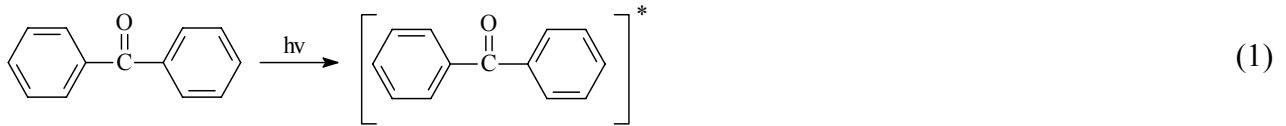
Karakterizasyon

Polimerlerin GPC analizleri oda sıcaklığında R410 diferansiyel refraktometresi ve 600E pom-

pasından oluşan Waters marka cihaz ile yapıldı. 0.3 mL/dak. akış hızındaki THF taşıyıcı olarak kullanıldı. Düşük molekül ağırlığı dağılımlı polistiren standartlarıyla oluşturulan kalibrasyon eğrisi kullanılarak molekül ağırlıkları hesaplandı. $^1\text{H-NMR}$ ölçümleri CDCl_3 çözeltisi içinde Bruker 250 MHz'lik cihaz ile gerçekleştirildi. IR spektrumları Shimadzu IR-470 infrared spektrofotometresi kullanılarak alındı.

Sonuçlar ve tartışma

Poli(*N,N*-dimetil-4-vinilfenetilamin)-blok-polistiren, [P(PTA-*b*-St)] blok kopolimer daha önceki çalışmalarda bildirildiği gibi, anyonik yaşayan polimerizasyon yöntemi kullanılarak *N,N*-dimetil-4-vinilfenetilamin (PTA) ve stirenin (St)'in sırayla polimerizasyon çözeltisine eklenmesiyle sentezlendi (Se vd., 1988; Fujimoto vd., 1965; Kitano vd., 1974; Se vd., 1997; Muftuoğlu vd., 2004). Deneysel koşullar ve sonuçlar Tablo 1'de sunulmuştur.



Tablo 1. Poli(*N,N*-dimetil-4-vinilfenetilamin)-blok-polistiren, [*P*(PTA-*b*-St)] hazırlamada^a deneysel koşullar ve sonuçlar

DPTA (g)	Zaman (h)	St (g)	Zaman (h)	Çözücü ^b (mL)	Başlatıcı ^c (mmol)	Dönüşüm (%)	PSt miktarı (%)	\bar{M}_n ($\times 10^{-4}$)	\bar{M}_w/\bar{M}_n ^d
3.4	10	3.9	3.5	160	0.15	100	53	2.2	1.01

^a Polimerizasyon -78°C ve 10^{-6} torr basınç altında gerçekleştirilmiştir,

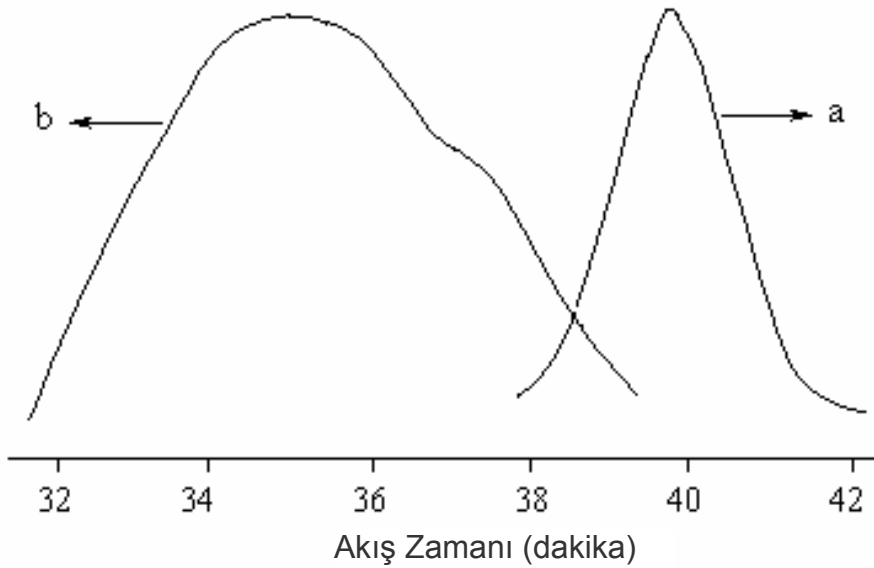
^b THF, ^c kümil K, ^d GPC ölçümünden elde edilmiştir.

Hazırlanan bu çift bloklü kopolimer fotokimyasal radikal polimerizasyonu tekniğinin ‘yüzeiden aşılama’ yöntemi ile polimer fırçalar hazırlamadaki uygunluğunun araştırılması için kullanıldı. Yukarıda gösterildiği gibi (tepkime 1-3), uyarılmış benzofenon *N,N*-dimetil amino gruplarından hidrojen koparır ve bu şekilde oluşturulan karbon merkezli radikaller metilmetakrilatın (MMA) serbest radikal polimerizasyonunu başlatır (Muftuoglu vd., 2004).

Blok-aşı kopolimer oluşumu GPC ve $^1\text{H-NMR}$ analizleriyle saptandı. Başlangıçtaki GPC pikinin daha yüksek elüsyon hacmine kayması, aşılamanın başarılı olduğunu gösterir (Şekil 1). Ayrıca, fotopolimerizasyon sonucu elde edilen

polimerin $^1\text{H-NMR}$ ’ında görüldüğü gibi, 3.6 ppm de beliren O-CH₃ protonlarına ait pik, fırça polimerdeki aşılınmış MMA ünitelerinin kanıtıdır (Şekil 2). Sonuçlar Tablo 2’de özetlenmiştir. Burada, başlatıcı konsantrasyonu ve aydınlatma süresinin dönüşüm ve molekül ağırlığına etkilerine dikkat çekmek yerinde olur.

Deneylede, büyük oranda çapraz bağlı polimer oluşumu gözlemlendi. Bütün denemelerde çapraz bağlanma verimi en az %80 olarak belirlendi. Çapraz bağlanma mekanizması, zincir sonlarındaki disproporsinasyon tepkimesiyle oluşmuş çift bağların başka radikallerle etkileşmesi şeklinde açıklanabilir.

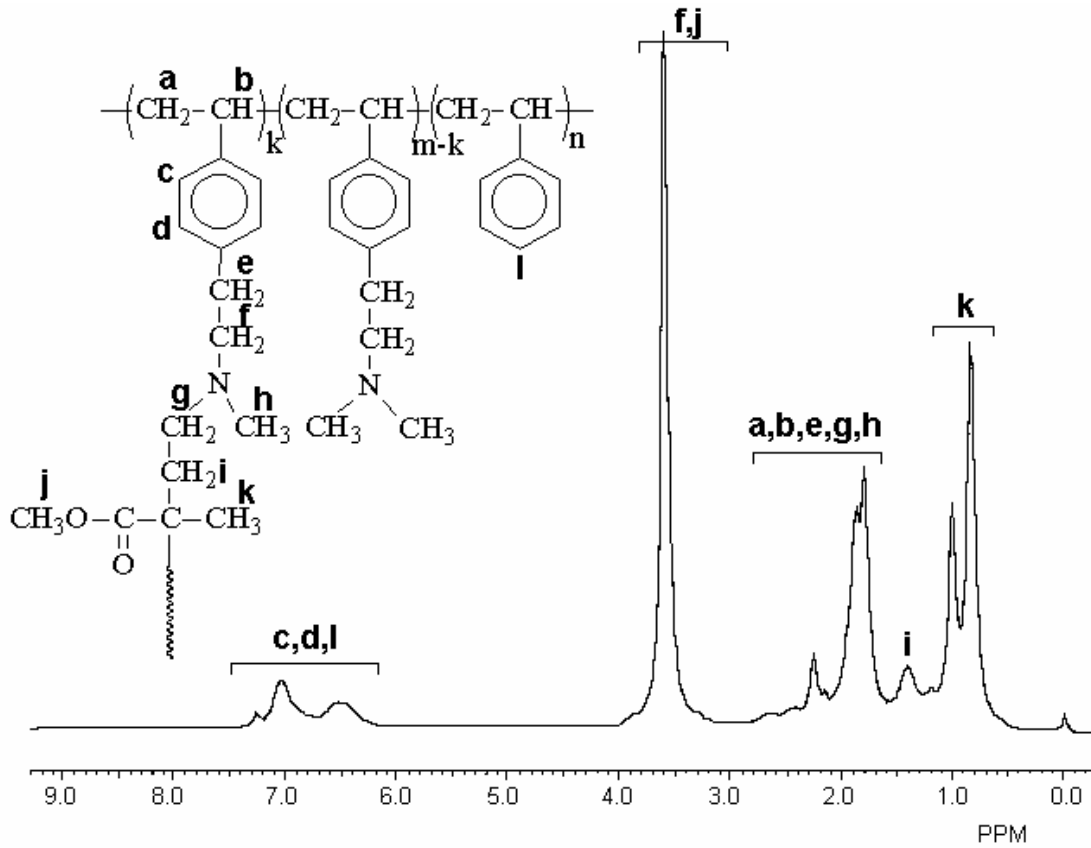


Şekil 1. Başlangıç [*P*(PTA-*b*-St)] blok kopolimeri (a) ve blok-aşı kopolimeri (b) için GPC diyagramı

Tablo 2. [Poli(*N,N*-dimetil-4-vinilfenetilamin)-aşırı-polimetilmetakrilat]-blok-polistiren'in, (PDPTA-g-PMMA)-b-PSt, metilmetakrilatın fotokimyasal radikal polimerizasyonu^a ile hazırlanması

Sıra	[<i>M</i>] (mol.L ⁻¹)	[<i>I</i>] ^d (g.L ⁻¹)	Aydınlatma süresi (dak)	Dönüşüm (%)	$\bar{M}_n^{e,f}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^{e,f}$
1 ^b	9.43	10	30	9.0	75300	2.67
2 ^c	4.72	10	30	6.8	30600	1.29
3 ^c	4.72	5	30	18	51700	2.70
4 ^c	4.72	10	10	4.9	41850	2.77

^a $\lambda_{inc.} = 350$ nm., ^bçözeltisiz, ^cçözeltide, ^dpoli(*N,N*-dimetil-4-vinilfenetilamin)-blok-polistiren, ^eçözünen polimer, ^fGPC ölçümünden elde edilmiştir.



Şekil 2. [Poli(*N,N*-dimetil-4-vinilfenetilamin)-aşırı-polimetilmetakrilat]-blok-polistiren'in ¹H-NMR spektrumu

Diğer büyümekte olan zincirlerin radikalik saldırısıyla sonlanma da çapraz bağlanma tepkimelerinde rol alabilir. Bilindiği gibi, metilmetakrilat polimerizasyonları disproporsiyasyonun yanı sıra kısmen zincir kenetlenmesiyle de sonlanmaktadır. Bu ihtimal monomersiz ortamda yapılan deneylerle irdelendi. Aynı koşullarda, ancak monomersiz ortamda gerçekleştirilen kontrol deneyinde 30 dakika aydınlatma sonunda çözünmeyen

polimer ağı elde edildi. Bu sonucun ışığında, farklı ana zincirlerde bulunan *N,N*-dimetil amino yan gruplarındaki radikallerin birleşerek ana zincirlerin kenetlendiği ve böylece çapraz bağlı polimerin oluştuğu söylenebilir.

Teşekkür

Çalışmadaki bilimsel katkılarından dolayı Fukui Üniversitesi, Malzeme Bilim ve Mühendisliği

Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Kazunori SE teşekkürle anılır.

Kaynaklar

- Fujimoto, T., Ozaki, N. ve Nagasawa, M., (1965). Study of the effects of additives in homogeneous anionic polymerization of α -Methylstyrene by *n*-Butyllithium (To prepare polymers having narrow molecular weight distribution), *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **3**, 2259-2274.
- Guzonas, D.A., Boils, D., Tripp, C.P. ve Hair, M.L., (1992). Role of block size asymmetry on the adsorbed amount of polystyrene-*b*-poly(ethylene oxide) on mica surfaces from toluene, *Macromolecules*, **25**, 9, 2434-2441.
- Iyer, K.S., Zdyrko, B., Malz, H., Pionteck, J. ve Luzinov, I., (2003). Polystyrene layers grafted to macromolecular anchoring layer, *Macromolecules*, **36**, 17, 6519-6526.
- Jordan, R., Ulman, A., Kang, J.F., Rafailovich, M.H. ve Sokolov, J., (1999). Surface-initiated anionic polymerization of styrene by means of self-assembled monolayers, *Journal of the American Chemical Society*, **121**, 5, 1016-1022.
- Kitano, T., Fujimoto, T. ve Nagasawa, M., (1974). Preparation and characterization of a monodisperse, semiflexible polymer, Poly(tert-butyl crotonate), *Macromolecules*, **7**, 6, 719-724.
- Luzinov, I., Julthongpipit, D. ve Tsukruk, V.V., (2000). Thermoplastic elastomer monolayers grafted to a functionalized silicon surface, *Macromolecules*, **33**, 20, 7629-7638.
- Mansky, P., Liu, Y., Huang, E., Russell, T.P. ve Hawker, C.J., (1997). Controlling polymer-surface interactions with random copolymer brushes, *Science*, **275**, 1458-1460.
- Muftuoglu, A.E., Cianga, I., Yurteri, S. ve Yagci, Y., (2004). Use of *N,N*-dimethylaniline end-functional polymers in photoinduced block copolymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, **93**, 387-394.
- Muftuoglu, A.E., Yagci, Y. ve Se, K., (2004). Photoinitiated crosslinking and grafting of methylmethacrylate using *N,N*-dimethyl amino functional polystyrene block copolymers, *Turkish Journal of Chemistry*, **28**, 4, 469-476.
- Se, K., Kijima, M. ve Fujimoto, T., (1988). Anionic-polymerization of tertiary aminostyrenes and characterization of the polymers, *Polymer Journal*, **20**, 9, 791-799.
- Se, K., Kijima, M. ve Fujimoto, T., (1997). Photochemical isomerization of azobenzene incorporated in poly(*N,N*-dimethyl-4-vinylphenethylamine-block-styrene) diblock copolymer by cross linkage, *Polymer*, **38**, 23, 5755-5760.
- Yagci, Y. ve Schnabel, W., (1990). Light-Induced synthesis of block and graft-copolymers, *Progress in Polymer Science*, **15**, 4, 551-601.