

α , ω -Heterofonksiyonel poli(etilen oksit) makromonomerlerin sentezi ve karakterizasyonu

Faruk YILMAZ, Yusuf YAĞCI*

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

Özet

Etilen oksidin (EO) anyonik yaşayan polimerizasyonu makromonomer sentezinde kullanıldı. Bu amaçla, metakriloil ve tienil uç grupları bulunan yeni bir α,ω -heterofonksiyonel poli(etilen oksit) (PEO) makromonomeri halka-açılımı polimerizasyonu ile yüksek vakumda sentezlendi. Polimerizasyon potasyum tieniletoksit ile başlatıldı ve 40⁰C' de üç gün devam ettirildi. Yaşayan PEO zincir uçları metakriloil klorür (MAC) ile sonlandırıldı. Ayrıca, iki fonksiyonel gruba sahip olan makromonomerin serbest-radikal polimerizasyonu metakriloil, oksidatif polimerizasyonu ise tienil gruplarından gerçekleştirildi. Metakriloil ve tienil gruplarının varlığı, serbest-radikal ve oksidatif polimerizasyon yöntemleri, ¹H-NMR analizi ve GPC ölçümleri yardımıyla aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Makromonomer, α , ω -heterofonksiyonel polimerler, serbest-radikal polimerizasyon, oksidatif polimerizasyon.

Synthesis and characterization of α , ω -heterofunctional poly(ethylene oxide) macromonomers

Abstract

PEO macromonomers possessing thiophene moiety at one end and methacrylate group at the other end were prepared by a conventional high vacuum line technique. A general method have been recently developed for synthesis of hetero-functional or hetero-telechelic PEO macromonomers by using a functional alcohol for initiating polymerization of EO followed by terminating with the other functionality. Using the same approach, a novel α,ω -heterofunctional poly (ethylene oxide) macromonomer (PEO-makromonomer) possessing methacryloyl and thiophene end groups were prepared by ring-opening polymerization of ethylene oxide initiated by potassium thiophene ethoxide and termination of living ends of PEO with methacryloyl chloride. Polymerization was carried out at 40⁰C over 3 nights. The obtained macromonomer has two polymerizable groups: the thiophene ring, with substitution at the 3-position, can be employed in oxidative polymerization while the vinyl group is useful for radical polymerization. The macromonomer, having an electroactive group, was polymerized oxidatively in the presence of FeCl₃ as an oxidant. The macromonomer was also used in homopolymerization via vinylic terminus. The reaction involves the free radical polymerization of PEO in the presence AIBN as a thermal initiator. The evidence for successful free radical and oxidative polymerization processes was obtained by GPC measurements Incorporation of methacryloyl and thiophene groups were confirmed by ¹H-NMR analysis, free radical and oxidative polymerization processes, respectively.

Keywords: Macromonomer, α,ω -heterofunctional polymers, free radical polymerization, oxidative polymerization.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Yusuf YAĞCI. yusuf@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 32 41.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'nde tamamlanmış olan 'Electroactive intermediates for the synthesis of conducting block and graft copolymers' adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 14.05.2004 tarihinde dergiye ulaşmış, 16.06.2004 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2006 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Giriş

Polimer kimyasında, yeni özelliklere sahip materyallerin tasarım ve sentezinin önemi gittikçe artmaktadır. Blok, aşırı kopolimer ve yıldız polimerlerin sentezinde kullanılan uç fonksiyonlu polimerler son yıllarda araştırma konusu olmuştur. Öncü polimer veya makromonomer olarak da adlandırılan bu polimerlerin zincir uçlarında polimerleşebilen aktif gruplar bulunur. Makromonomerler anyonik, katyonik ve radikal polimerizasyon gibi çeşitli yöntemler ile sentezlenebilir. Ayrıca polimer zincir uçlarının kimyasal modifikasyonu da makromonomer sentezinde kullanılan ayrı bir yöntemdir (Mishra, 1994). Etilen oksidin (EO) anyonik yaşayan polimerizasyonu makromonomer sentezinde kullanılabilir. Daha sonra, elde edilen PEO makromonomerlerin blok ve aşırı kopolimer sentezinde yapı bloğu olarak yer alır. Son zamanlarda heterofonksiyonel veya hetero-telekelik PEO makromonomer sentezi için genel bir yöntem geliştirilmiştir. Bu metod ile fonksiyonel bir alkol ile EO'nun anyonik polimerizasyonu başlatılır ve canlı polimer zincirleri başka bir fonksiyonel yapı ile sonlandırılır. Örneğin, p-vinilfenilalkil-, hidroksi-, $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_m\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$, N, N-dimetil amino- ve metakrilik-sonlu PEO makromonomerler, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, bu teknik ile hazırlanmıştır (Yamamoto vd., 2003; Shen vd.,).

Elektriksel, elektrokimyasal ve optik özelliklerinden dolayı politiofen (PTh) ve polipirol (PPy) gibi π -konjuge polimerler sahası aktif bir araştırma konusu olmuştur (Skotheim vd., 1998; Kraft vd., 1998; Killian vd., 1996; Leventis, 1995; Barisci vd., 1996; Olmeda vd., 1993). Fakat, sert π -konjuge bağ iskeleti ve kuvvetli etkileşimlerden dolayı halka yapısı değişikliğe uğramamış heterosiklik organik iletken polimerlerin tamamı çözünmez. Tiofenin 3 pozisyonundaki hidrojeninin başka gruplarla yer değiştirmesi ile çözünürlük, işlenebilirlik ve iyi elektrik iletkenliği özelliklerinin değiştiği gözlenmiştir. Diğer taraftan PEO, düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlı polimer elektrolitlerin sentezinde temel bileşen olarak kullanılır (Takeoka vd., 1993; Armand, 1994). Bu tip polimerlerin mekanik özelliklerini geliştirmek için, oligo

(etilen oksit) yan zinciri taşıyan poli(p-fenilen)'ler sentezlenmiştir (Lauter vd., 1997; Baum vd., 2000; Bo vd., 1999 ve 2000). Oligo(etilen oksit) yan gruplu bazı poli(p-fenilen vinilen)'ler ışık-yayıcı elektrokimyasal pillerde (LEC) kullanılabilir (Huang vd., 2000). Ayrıca, PEO gibi segmentlerle fonksiyonlandırılan poliflorenler, ışık-yayan diod (LED) maddeler olarak sentezlenmiştir (Pei ve Yang, 1996; Yang ve Pei, 1997; Stephan vd., 2000).

Bu makalede, zincir uçlarında metakrilat ve 3-tieniletal grupları bulunan PEO makromonomerlerin sentezi ve elde edilen makromonomerin radikal ve kimyasal polimerizasyonda kullanılması amaçlanmıştır.

Deneyisel çalışmalar

Kimyasal malzemeler

Ticari olarak temin edilen kimyasal maddeler genel yöntemler ile saflaştırıldı. Tetrahidrofur (THF) sodyum teli üzerinden geri soğutulmuş damıtıldı. Kloroform, difosforpentaoksit ile kurutuldu ve kalsiyum hidrür üzerinden damıtıldı. α,α' -Azoizobutironitril (AIBN) metanolde tekrar kristallendirildi. EO'nun anyonik polimerizasyonu için kullanılan kimyasallar vakum (10^{-5} mmHg) yardımı ile saflaştırıldı ve kurutuldu. EO, kalsiyum hidrür üzerinden saflaştırıldı ve sodyum teli üzerinden damıtıldı. 3-Tieniletanol (Aldrich, 98%) satın alındığı gibi kullanıldı. Metakriloil klorür (MAC) (Fluka, 97%) kalsiyum hidrür üzerinden damıtıldı ve polimerizasyonu sonlandırmak üzere THF çözeltilisinde muhafaza edildi.

Fonksiyonel uç gruplara sahip PEO'nun sentezi

Bir ucunda tiofen, diğer ucunda metakrilat grupları bulunan PEO makromonomerleri yüksek vakum tekniği ile hazırlandı. Her biri kırılabilir ampullerde bulunan 3-tieniletanol (13.5 mmol), THF içinde potasyum naftalin (6 mmol) ve EO (295 mmol) bir cam kaba yerleştirildi. Temiz bir erlen içerisinde 3-tieniletanol, THF ve THF içerisinde bulunan potasyum naftalin reaksiyona sokuldu. Reaksiyon sırasında potasyum naftalinin koyu yeşil rengi kayboldu. Daha sonra, EO reaksiyon kabına ilave edildi ve 40°C ' de uç

gün boyunca polimerleşmeye devam edildi. Vakum hattına bağlı ampul içinde bulunan MAC (50 mmol) ve trietilamin (TEA, 15 mmol) yaşayan PEO zincirlerini sonlandırmak için reaksiyon ortamına ilave edildi. Sonlanmanın gerçekleştiği, KCI ve Et₃NHCl ürünlerinin oluşumu nedeniyle ortamın bulanık bir hal almasıyla gözlemlendi. Oluşan tuzu çöktürmek için, reaksiyon karışımı 700 mL asetona döküldü. Çöken tuz filtrasyon ile ayrıştırıldı. Çözünen kısım 70 mL kalana kadar yoğunlaştırıldı. Daha sonra 700 mL hekzanda çöktürüldü. Çöken makromonomer filtrasyon ile toplandı ve kurutuldu. Verim hemen hemen tamdı.

PEO'nun metakriloil grubu ile serbest-radikal polimerizasyonu

PEO makromonomerin homopolimerizasyonu aşağıda belirtildiği gibi gerçekleştirildi: 1 mL THF'de çözümü PEO (4.3 mmol) ve AIBN (0.002 mmol) cam tüpe transfer edildi ve azot gazından geçirildikten sonra tüp kapatıldı. Polimerizasyon 60°C'de üç saat devam etti. Polimerizasyon karışımı benzene/hekzan karışımında çöktürüldü. Bu sayede reaksiyona girmeyen PEO makromonomerler uzaklaştırıldı. Polimer filtrasyon ile toplandı ve vakumda kurutuldu (verim: %88). Ayrıca %1'den daha az çözünmeyen ürün oluştu.

PEO'nun elektroaktif grubu ile oksidatif polimerizasyonu

Manyetik bar ve N₂ çıkış-girişi bulunan iki-boyunlu yuvarlak reaksiyon kabına, kuru FeCl₃ (1.6 mmol) ve 2 mL kuru CHCl₃ konuldu. Bu karışıma 5 mL kuru CHCl₃'de çözünmüş PEO (0.34 mmol, makromonomerin molekül ağırlığı ¹H-NMR spektrumunda tiofen ve etilen oksit protonlarının integral alanları karşılaştırılarak 1164 olarak hesaplandı) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 0°C'de 3 saat ve oda sıcaklığında da bir saat karıştırıldı. Oluşan polimer CHCl₃ ile seyretildikten sonra metanolde çöktürüldü. Filtrasyon ile toplanan polimer, reaksiyona girmeyen FeCl₃ ve makromonomeri uzaklaştırmak için su ve methanol ile yıkandı. Daha sonra ürün fırında kurutuldu (verim: % 76).

Karakterizasyon

¹H-NMR spektrumlar solvent olarak CDCl₃, internal standard olarak da TMS kullanılarak

Bruker Am 400 cihazı ile alındı. GPC analizi, Waters 600 pompa ve 2 ultrastyrigel kolonlarından (10⁴, 500 Å⁰) oluşan (eluent olarak THF, akış hızı 1mL/dak) Waters differensiyel refraktometre (model 410) ile gerçekleştirildi. Molekül ağırlıkları polisitiren standartları yardımı ile hesaplandı.

Sonuçlar ve tartışma

EO'nun anyonik polimerizasyonu 3-tienil etanol/potasyum naftalin tuzu ile başlatıldı ve metakriloil klorür (MAC) ile sonlandırıldı. Tepkime Şekil 1'de görülmektedir. Makromonomerin yapısı ¹H-NMR ölçümleri ve GPC analizi ile aydınlatıldı. ¹H-NMR spektrumu ile hesaplanan molekül ağırlık, GPC ile elde edilen sonuç ile uyum göstermektedir (Tablo 1). PEO'in molekül ağırlığı, ¹H-NMR spektrumunda tiofen ve etilen oksit protonlarının integral alanlarının karşılaştırılması ile hesaplandı. Metakriloil klorür ile sonlandırılan PEO makromonomerin ¹H-NMR spektrumunda, 7.31-6.92 ppm'de tiofen halkasındaki -CH protonlar, 6.08-5.53 ppm'de vinil protonlar, 4.27-4.23 ppm arasında COOCH₂, 3.65-3.30 ppm'de CH₂O, 2.90-2.85 ppm'de Thi-CH₂ ve 1.92 ppm'de CH₃ protonlarının sinyalleri gözükmemektedir (Şekil 4a).

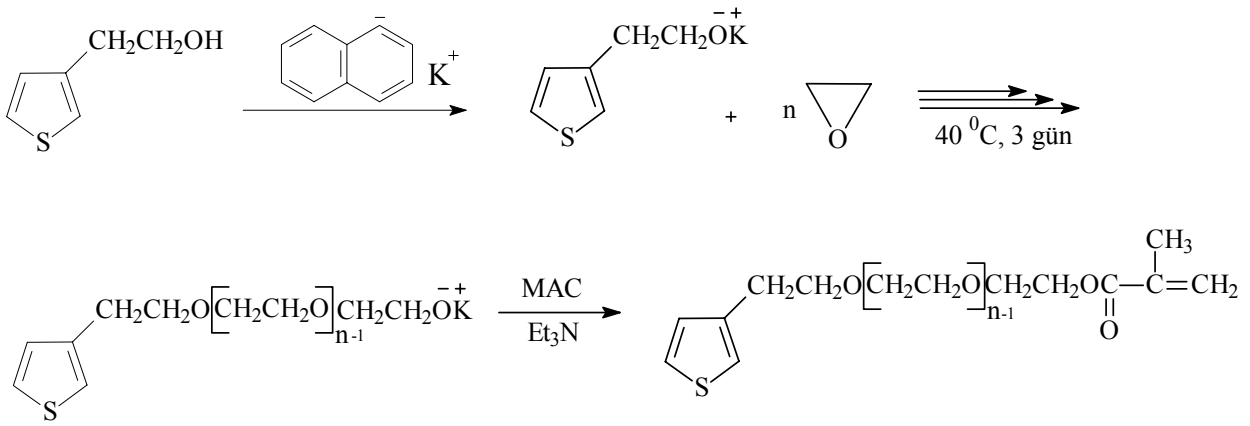
Elde edilen makromonomerin iki polimerleşebilen grubu bulunmaktadır: 3-pozisyonundan substitute edilen tiofen halkası oksidatif polimerizasyonda kullanılabilirken, vinil grubundan radikal polimerizasyonda yararlanır. Böylece, makromonomerin oksidatif polimerizasyonu yükseltgen olarak FeCl₃ kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 2).

Tarak şeklindeki çözünebilen polimerin yapısı ¹H-NMR ile spektroskopi ile analiz edildi. 7.31-6.92 ppm arasında tiofen halkasının -CH protonlarına karşılık gelen integral alanının, EO'ye ait integral alanına oranının azalması, polimerizasyonun, büyük bir ihtimal ile, tiofen halkasının 2 ve 5 pozisyonundan ilerlemesine atfedilebilir (Şekil 4b). Ayrıca, ¹H-NMR spektrumunda vinilik çift bağın oksidatif polimerizasyonda etkilenmediği de görülmektedir. Sentezlenen makromonomer ayrıca vinilik uçtan homopolimerizasyonda kullanıldı. Şekil 3'de PEO'in serbest-

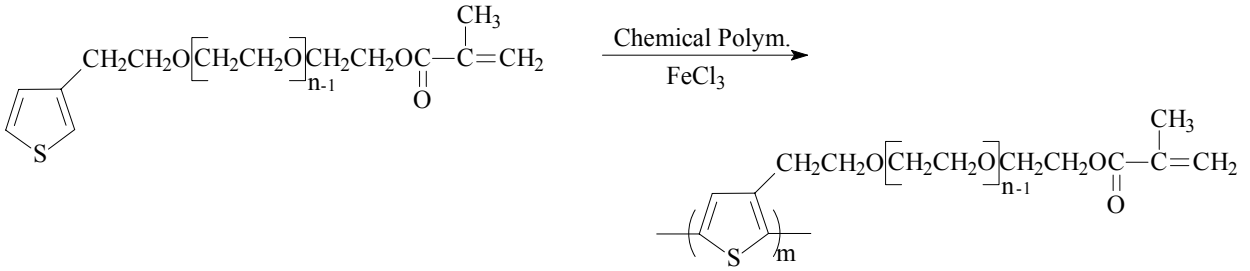
radikal polimerizasyonu verilmiştir. Homopolimerin yapısı $^1\text{H-NMR}$ ve GPC ile karakterize edildi. 5.7-6.1 ppm arasında vinilik protonlara karşılık gelen sinyallerin yok olması ve 1.47 ppm'de $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3\text{CO}-)$ 'e ait proton sinyallerinin ortaya çıkması, makromonomerin homopolimerizasyonunun vinilik çift bağ üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil.4c).

Başarılı serbest-radikal ve oksidatif polimerizasyonlar GPC ölçümleri ile de doğrulandı. Şekil 5'te makromonomer ve onun serbest-radikal ve oksidatif polimerizasyonlardan sonra

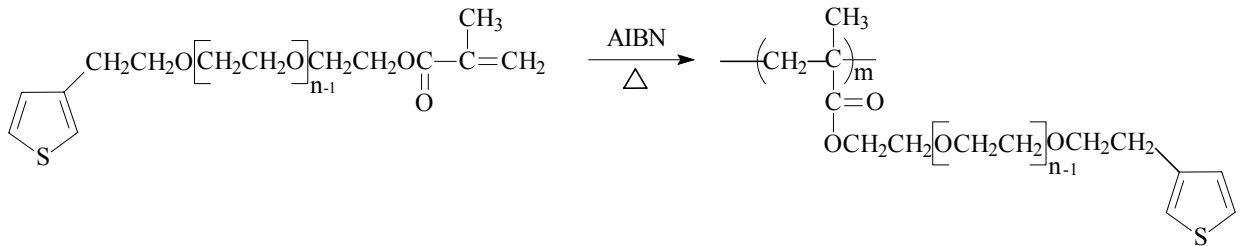
GPC spektrumları verilmiştir. Makro-monomere ait pikin daha yüksek molekül ağırlığına dönüşmesi başarılı radikal ve oksidatif polimerleşmeyi göstermektedir. Hem serbest-radikal hem de oksidatif polimerizasyondan sonra makromonomerin heterojenlik indeksi fazla değişmemiştir. Fakat elde edilen poli(makromonomer)'in tarak gibi yapısı ve dallanmasından dolayı, lineer standart polimerler ile kalibre edilen M_n ve M_w/M_n değerleri minimum tahmin olarak alınmalıdır (Shen vd., 2004; Ito vd., 1992).



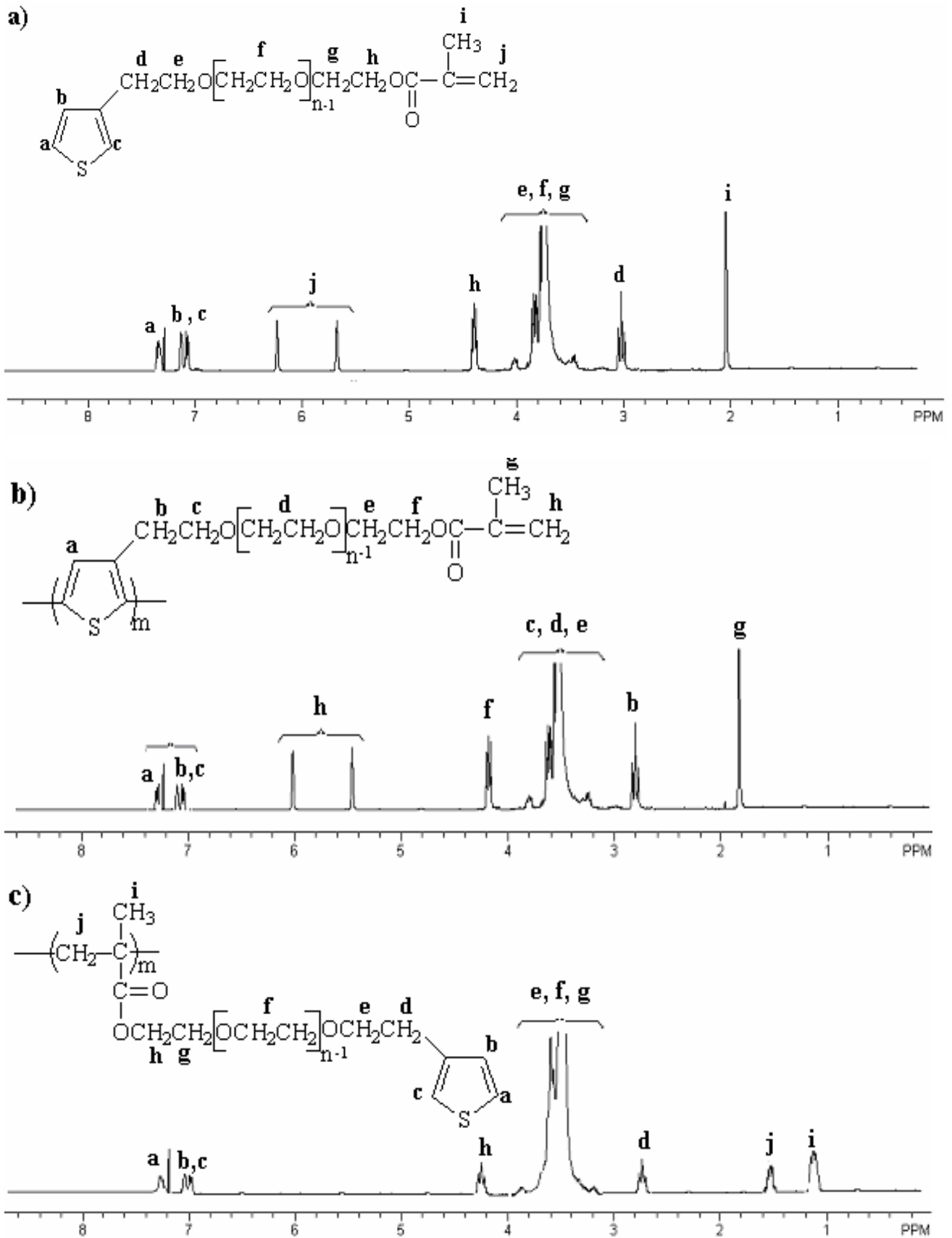
Şekil 1. α, ω -Heterofonksiyonel poli(etilen oksit) makromonomerlerin sentezi



Şekil 2. α, ω -Heterofonksiyonel poli(etilen oksit) makromonomerin oksidatif polimerizasyonu



Şekil 3. α, ω -Heterofonksiyonel poli(etilen oksit) makromonomerin homopolimerizasyonu

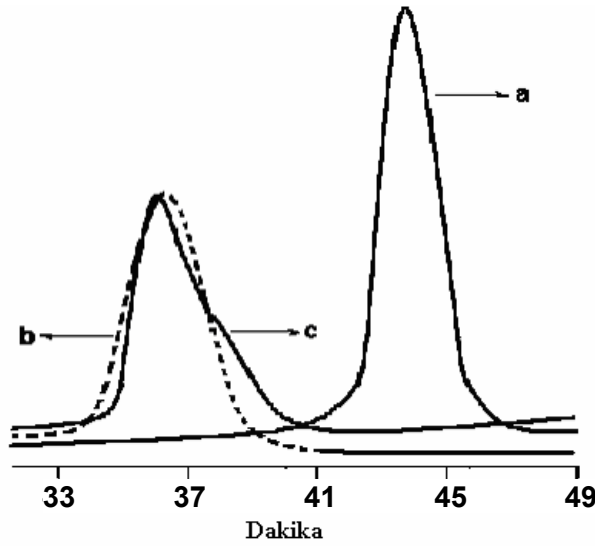


Şekil 4. PEO Macromonomerin ^1H -NMR spektrumu (a); oksidatif polimerizasyondan sonra (b); serbest-radikal polimerizasyondan sonra (c)

Tablo 1. PEO macromonomerin karakteristik molekül ağırlıkları

Makromonomer	M_n^a	M_w/M_n
Polimerizasyondan önce	1250	1.09
oksidatif polimerizasyondan sonra	13100	1.08
serbest-radikal polimerizasyondan sonra	12800	1.09

^a Polisitiren standartları kullanılarak GPC'de hesaplanmıştır.



Şekil 5. PEO Macromonomerin GPC spektrumu (a); oksidatif polimerizasyondan sonra (b); serbest-radikal polimerizasyondan sonra (c)

Sonuçlar

Metakriloil ve tienil uç grupları bulunan yeni bir PEO makromonomeri sentezlendi. Sentezlenen makromonomerin vinilik çift bağı ile serbest-radikal, tienil grubu ile de oksidatif polimerizasyonu başarı ile gerçekleştirildi. Sonraki çalışmada, PEO makromonomer tamamen elektrokimyasal iki aşamalı yöntem ile polimerleştirilecek. Birinci aşamada, metakriloil uç grup katodik şartlarda elektropolimerleştirilirken ikinci aşamada ise, oluşan polimerin anodik polarizasyon ile ileri polimerleşmesi gerçekleştirilecektir.

Teşekkür

Çalışmanın deneysel kısmına verilen desteklerden dolayı, Prof. Koichi Ito, Dr. Ioan Cianga ve Takamichi Senyo teşekkürle anılır.

Kaynaklar

- Armand, M., (1994). The history of polymer electrolytes solid state ionics, *Solid States Ionics*, **69**, 309-319.
- Baum, P., Meyer, W. H. ve Wegner, G., (2000). novel cation conductors based on rigid-rod poly(p-phenylene)s, *Polymer*, **41**, 965-973.
- Barisci, J. N., Conn, C. ve Wallace G. G., (1996). Conducting polymer sensors, *Trends in Polymer Science*, **4**, 307-311.
- Bo Z., Rabe, J. P. ve Schluter, A. D., (1999). A poly(para-phenylene) with hydrophobic and hydrophilic dendrons: Prototype of an amphiphilic cylinder with the potential to segregate lengthwise, *Angewandte Chemie-International Edition*, **38**, 2370-2372.
- Bo, Z., Zhang, C. M., Severin N., Rabe, J. P. ve Schluter, A. D., (2000). Synthesis of amphiphilic poly(p-phenylene)s with pendant dendrons and linear chains, *Macromolecules*, **33**, 2688-2694.

- Huang, C., Huang, W., Guo, J. ve Yang, C. Z., (2000). Color-variable, fast response light-emitting electrochemical cells based on ionic conductive poly(phenylene vinylene) derivatives, *Polymer Preprints*, **41**, 1271.
- Ito, K., Tomi, Y. ve Kawaguchi, S., (1992). Poly(ethylene oxide) Macromonomers: characterization and solution properties of the regular comb polymers with polystyrene main chains and poly(ethylene oxide) side chains, *Macromolecules*, **25**, 1534-1538.
- Killian, J. G., Coffey, B. M., Gao, F., Pochler T. O. ve Searson, P. C., (1996). Polypyrrole composite electrodes in an all-polymer battery system, *Journal of the Electrochemical Society*, **143**, 936.
- Kraft, A., Grimsdale, A.C. ve Holmes, A. B., (1998). Electroluminescent conjugated polymers - seeing polymers in a new light, *Angewandte Chemie- International Edition*, **37**, 402-428.
- Lauter, U., Meyer, W. H. ve Wegner, G., (1997). Molecular composites from rigid-rod poly(p-phenylenes)s with oligo(oxyethylene) side chains as novel polymer electrolytes, *Macromolecules*, **30**, 2092.
- Leventis, N., (1995). Polymers in electrochromics, *Polymer News*, **20**, 5-18.
- Mishra, M. K., (1994). *Macromolecular Design: Concept and Practice*, Polym. Frontiers Int. Inc., New York, part 1.
- Olmeda, L., Hourquebie, P. ve Jousse, F., (1993). microwave absorbing materials based on conducting polymers, *Advanced Materials*, **3**, 373-377.
- Pei, Q. ve Yang, Y., (1996). Efficient photoluminescence and electroluminescence from a soluble polyfluorene, *Journal of American Chemical Society*, **118**, 7416-7417.
- Shen, R., Akiyama C., Senyo, T. ve K. Ito, (2004). *Macromolecules*, submitted.
- Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R.L. ve Reynolds, J.R., (1998). Handbook of conducting polymers, 2nd ed.; Marcel Dekker, New York,
- Stephan, O., Collomb, V., Vial, J. C. ve Armand, M., (2000). Blue-green light-emitting diodes and electrochemical cells based on a vopolymer derived from fluorene, *Synthetic Metals*, **113**, 257-262
- Takeoka, S., Ohno, H. ve Tsuchida, E., (1993). Recent advancement of ion-conductive polymers, *Polymers for Advanced Technologies*, **4**, 53-73.
- Yamamoto, Y., Nakao, W., Atago Y., Ito, K. ve Yagci, Y., (2003). A Novel macroinimer of polyethylene oxide: synthesis of hyper branched networks by photoinduced H-abstraction process, *European Polymer Journal*, **19**, 545-550.
- Yang, Y. ve Pei, J., (1997). Efficient blue-green and white light-emitting electrochemical cells based on poly[9,9-bis(3,6-dioxaheptyl)-fluorene-2,7-diyl], *Journal of Applied Physics*, **81**, 3294-3298.