

## **FeCl<sub>3</sub>-PROPİLEN OKSİT KATALİZÖR SİSTEMİ İLE ELDE EDİLEN STEREOREGÜLER POLİ (PROPİLEN OKSİT) İN FRAKSİYONLANDIRILMASI**

T. ÖZDEN

Dicle Üniversitesi Tıp Fakültesi Biyokimya Anabilim Dalı

N. ÇOLAK

Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı

### **ÖZET**

Bu çalışmada FeCl<sub>3</sub>-propilen oksit katalizör sistemi ile sabit sıcaklık ve sürede değişik katalizör konsantrasyonlarında üç polimer örneği hazırlandı. farklı molekül ağırlıkta olan polimer örnekleri izoaktan çözeltisinden kristallenme yöntemi ile fraksiyonlandırıldı. Elde edilen fraksiyonların çeşitli fizikokimyasal özellikleri ölçülerek fraksiyonlanma mekanizması ve zincir yapısı incelendi.

### **FRACTIONALIZING OF STEREO REGULAR POLY (PROPILEN OXIDE) PRODUCED BY THE FeCl<sub>3</sub> CATALYSIS SYSTEM**

#### **SUMMARY**

In this study, three samples of polymers were operated using FeCl<sub>3</sub>-propylene oxide catalyst system at the constant temperature and time, with different catalyst concentrations. The polymer samples which have different average molecular weight were fractionated from isoocane solution by crystallization method.

#### **1. GİRİŞ**

Propilen oksit stereospesifik polimerleşmesi ilk kez 1955 yılında [ 1 ] gerçekleştirildi. Daha sonraki yıllarda propilen oksit'in stereospesifik polimerleşmesi ile ilgili çalışmalar yoğunlaşmaya başladı. Örneğin Price ve arkadaşları (+) L - propilen oksit'in KOH ile optikçe aktif, kristallenen poli

(propilen oksit) oluşturduğunu saptadılar [ 2 ] . Bu alanda başlatılan çalışmalar 1957 yılında bir İngiliz patenti ile daha da ileri götürüldü [ 3 ] . 1959 yılında,  $FeCl_3$ -propilen oksit katalizör sisteminin belli ölçüde su ile daha da etkin hale geldiği saptandı [ 4 ] . Ayrıca  $FeCl_3$ -propilen oksit katalizör sisteminin, yüksek vakum koşulları altında, organometalik bileşiklere göre kimyasal yapısının daha dayanıklı, katalitik etkisinin daha güçlü olduğu ve yinelenebilir sonuçlar verdiği saptandı [ 5 ] .

Stereospesifik katalizör sistemleri ile elde edilen poli (propilen oksit) in fraksiyonlanma mekanizması ve bununla ilgili olarak zincir yapısı hakkında aşağıda özetlenenlerin dışında fazla sayıda çalışma bulunmamaktadır. Bu alanda ilk ayrıntılı çalışma Booth ve arkadaşları tarafından yapıldı [ 6 ] . Bu araştırmacılar poli (propilen oksit)'i sıcak izooktan' da çözüp bu çözeltiyi adım adım soğutarak fraksiyonlandırıdılar. Elde ettikleri denel sonuçlara göre faz ayrılmasının  $40^{\circ}C$ 'a kadar sadece taktisite,  $40^{\circ}C$ 'ın altında ise molekül ağırlığı temeline göre olduğunu ileri sürdüler [ 6 ] .

Price ve arkadaşları [ 7 ] , propilen oksiti çeşitli stereospesifik katalizörler ile polimerleştirdiler. Elde ettikleri ürünü çoğunlukla dimer-glikollere böldüler. Dimer glikolleri gaz-sıvı-kromatografisi (g-l-c) ile inceleyip, zincir üzerinde önemli miktarda baş-baş (B-B) ya da kuyruk kuyruğa (K-K) türünde düzensizlik bulunduğunu ileri sürdüler. Tani ve arkadaşları [ 8 ] , propilen oksit-2-D'yi polimerleştirerek elde ettikleri ürünün NMR incelenmesini yaptılar. Sonuçta amorf polimer fraksiyonunda yüksek oranda B-B (veya K-K) türünde düzensizliklerin bulunduğunu kanıtladılar.

Alyürük ve arkadaşları [ 9 ] propilen oksiti yüksek vakum koşullarında poli (metil alüminyum oksit) katalizörleri ile polimerleştirip elde

ettikleri ürünü fraksiyonlandırıdılar. Sonuçta fraksiyonlanmanın Booth ve arkadaşlarının dediği gibi 40°C'in altında molekül ağırlığı temeline göre değil, tüm sıcaklarda taktisite temeline göre olduğunu saptadılar.

Bu çalışmada ise, FeCl<sub>3</sub> (propilen oksit) katalizör sistemiyle elde edilen poli (propilen oksit)'in aynı şekilde fraksiyonlanma mekanizması ve buna bağlı olarak zincir yapısı araştırıldı.

## 2. DENEY

### 2.1. KATALİZÖRÜN HAZIRLANMASI

FeCl<sub>3</sub>, kuru azot atmosferi altında yüksek vakum sistemine alındı ve Cl<sub>2</sub> gazı atmosferinde süblimleştirildi. Tepkime tamamlandıktan sonra propilen oksitin aşırısı pompalanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen FeCl<sub>3</sub>-propilen oksit katılma ürünü, eterde çözülerek oluşan çözeltinin analizi yapıldı ve açık havaya çıkarılmadan vakumda saklandı. Eterli çözeltiden belli bir hacim alınarak belli ölçüde su katıldıktan sonra 40°C'ta 48 saat bekletildi. Oluşan FeCl<sub>3</sub>-Propilen oksit-su (FeCl<sub>3</sub>-propilen oksit katalizör sistemi) ürünü vakumda saklandı.

### 2.2. POLİMERLERİN HAZIRLANMASI

Sıcaklık ve polimerleşme süreleri aynı olmak koşulu ile ayrı katalizör konsantrasyonunda (mol Fe/litre monomer) yüksek vakum koşullarında üç ayrı polimer hazırlandı. Polimerlere ilişkin toplu bilgi çizelge-1'de verilmiştir.

### 2.3. POLİ (PROPİLEN OKSİT)'İN İZOOKTANDAN FRAKSİYONLANDIRILMASI

Poli propilen oksit ürünü konsantrasyonu 1 g/Lt olacak şekilde, 65°C'taki izooktanda özel olarak dibi konikleştirilmiş bir balonda çözüldü. Çözelti 45°C'a soğutulup bu sıcaklıktaki sabit sıcaklık banyosunda 72 saat bekletildi. Bu süre içinde oluşan beyaz kuştuüyü görünümündeki katı fazın üzerindeki izooktan çözeltisi özel bir düzenekle sifon yapılarak başka bir balona aktarıldı. Balondaki katı faz benzende çözüldü, süzüldü ve dondurularak kurutulduktan sonra tartılıp, kullanılacağı an'a kadar buzdolabında

saklandı. Aynı işlemler önceden saptanan 40°C, 30°C ve 15°C sıcaklıkları için tekrarlandı. Yukarıda anlatılan işlemler, başlangıçta alınan çözeltiyi 15°C'a ulaşıncaya dek sıcaklık 5°C, 10°C ve 15°C düşünülerek uygulanıp Çizelge-2, Çizelge-3 ve Çizelge-4'de görülen fraksiyonlar elde edildi. Bu çizelgelerde görülen  $T_K$  değerleri çözeltinin 72 saat bekletildiği su banyosunun  $\pm 0,05^\circ\text{C}$  kesinlikle ölçülebilen sıcaklığıdır.

#### 2.4. POLİ (PROPİLEN OKSİT) KRİSTALLERİNİN ERİME NOKTALARININ ÖLÇÜMÜ

Poli (propilen oksit) kristallerinin erime noktaları Reichort Austria marka ısıtılabilir tablalı bir polarize ışık mikroskobu ile ölçüldü. Usulüne uygun şekilde hazırlanan örnekler mikroskobun ısıtılabilir tablası üzerine yerleştirildi. Isıtılabilir tablanın sıcaklığı 1/5 derece/dakika hızla artırılarak, mikroskopta tüm görüntünün karanlık içinde yitirildiği andaki sıcaklık, polimer kristallerinin erime sıcaklığı olarak ( $T_m$ ) not edildi.

#### 2.5. İNTRİNSİK VİSKOZİTE ÖLÇÜMLERİ

Elde edilen polimer fraksiyonlarının 25°C'ta toluen çözeltisindeki intrinsik viskoziteleri ( $\eta$ ) bir Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak ölçüldü. Ölçülen intrinsik viskozite değerleri kullanılarak ( $\eta$ ) =  $1,29 \times 10^{-4} M_V^{0.75}$  eşitliği [10] yardımı ile polimerlerin viskozite-ortalama molekül ağırlıkları ( $M_V$ ) hesaplandı. İncelenen her üç polimer için,  $T_K$  değerleri, intrinsik viskoziteleri ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları Çizelge (2-4) te topluca verilmiştir.

### 3. TARTIŞMA

Booth ve arkadaşları [6], çinko dietil katalizörü ile hazırlandığı poli (propilen oksit)'in fraksiyonlanmasının 40°C'a kadar taktisite temeline, 40°C'ın altında ise molekül ağırlığı temeline göre olduğunu ileri sürmüşlerdir. Alyürük ve arkadaşları [9], poli (metil-alüminyum oksit) katalizörleri ile hazırladıkları poli (propilen oksit)'in fraksiyonlanma mekanizmasını incelediler. Sonuçta poli (Propilen oksit)'in Booth ve arkadaşları ileri sürdükleri savın aksine tüm sıcaklıklarda fraksiyonlanmanın taktisite temeline göre olduğunu saptadılar.

Bu çalışmada ise daha değişik bir katalizör ile ( $\text{FeCl}_3$ -Propilen oksit sistemi, Çizelge-1) hazırlanan poli (propilen oksit)'in fraksiyonlanma mekanizması incelendi ve aşağıda sıralanan denel sonuçlar göz önüne alındığında fraksiyonlanma mekanizmasının tüm sıcaklıklarda taktisite temeline göre olduğu sonucuna varıldı.

Molekül ağırlığı temeline göre ayrılan polimerce zengin fazların saydam, renksiz ve jel görüntülü olması beklenir. Oysa bu araştırmada  $45-15^\circ\text{C}$  sıcaklık bölgesinde izooktanca zengin çözültiden ayrılan fazların beyaz-kuş-tüyü görünümünde olduğu gözlemlendi.

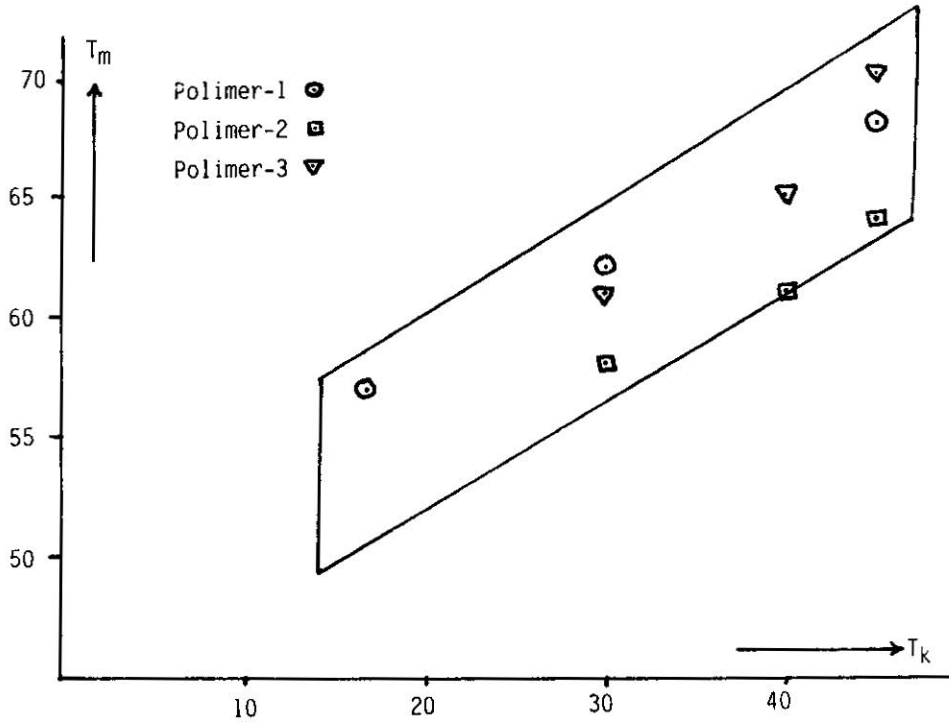
$40^\circ\text{C}$ 'in altında ayrılan fraksiyonların amorf olmayıp kristal yapıları oldukları polarize ışık mikroskobu yardımı ile gözlemlendi. Elde edilen tüm fraksiyonlar için Çizelge (2-4) ve Şekil-1'den görüleceği gibi  $T_m$ ,  $T_k$  ile doğrusal olarak değişmektedir. Doğaldırki  $40^\circ\text{C}$ 'in altında da fraksiyonlanma olayının temelde zincirlerinin taktisite ile denetlendiğini savunurken Çizelge (2-4) de  $M_v$ 'lerde görülen değişiklikleri de açıklamak gerekir. Poli (propilen oksit)'in kristallenme mekanizması temelde taktisite ile denetlenmesi yanında, diffüzyon ve çekirdeklenme olaylarından etkilenmesi nedeni ile daha da karmaşık olur. Ancak yinede  $M_v$ 'lerde görülen davranışlar yukarıda söz edildiği şekilde değişik sıcaklık bölgelerinde kristallenmenin diffüzyon yada çekirdeklenme ile denetlenmesine göre açıklanabilir.

Colclough ve Wilkinson [12] poli (propilen oksit) zincirlerinde izotaktik ve ataktik zincirlerinin birbirinden ayrılmış durumda yani kısaca stereoblok yapıda olduğunu iddia etmektedir. Oysa Price [7] ve Tani [8] grupları izotaktik zincirciklerde bile önemli oranda B-B ve K-K türü düzensizliklerin varlığını saptadılar. Buna göre Colclough ve Wilkinson kuramı [12] B-B ve K-K türü düzensizlikleri gözönüne almayıp tek başına stereoblok bir yapı önermesi nedeniyle kusurlu görülmektedir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, yüksek molekül ağırlıklı amorf polimerlerin oluşmadığını ve bunun sonucu olarak ta stereoblok bir yapı önermenin gerekmediğini göstermektedir.

ÇİZELGE-1, Polimerlerin Hazırlanma Koşulları

	Kat. Kons. mol Fe/lit.	% Polim.	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$
Polimer-1	$0,56 \times 10^{-2}$	11,40	24	80	3,50
Polimer-2	$1,70 \times 10^{-2}$	34,43	24	80	1,50
Polimer-3	$5,14 \times 10^{-2}$	68,67	24	80	0,82

Şekil-1  $T_m$ 'in  $T_k$  ile Değişimi

ÇİZELGE-2 POLİMER-III'ün  $T_m$ ,  $T_k$ ,  $(\eta)$  ve  $M_v$  Değerleri

POLİMER-III				
Fraksiyon	$T_k$	$T_m$	$(\eta)$ dl/g	$M_v \cdot 10^{-5}$
1	45	68	0.652	1.3
2	40	--	--	--
3	30	62	0.752	1.05
4	15	57	1.638	2.56

ÇİZELGE-3 POLİMER-II'nin  $T_m$ ,  $T_k$ ,  $(\eta)$  ve  $M_v$  Değerleri

POLİMER-II				
Fraksiyon	$T_k$	$T_m$	$(\eta)$ dl/g	$M_v \cdot 10^{-5}$
1	45	64	3.125	7.0
2	40	61	3.325	7.6
3	30	58	3.39	7.6
4	15	--	1.792	3.3

ÇİZELGE-4 POLİMER- III'ün  $T_m$ ,  $T_k$ ,  $(\eta)$  ve  $M_v$  Değerleri

POLİMER-III				
Fraksiyon	$T_k$	$T_m$	$(\eta)$ dl/g	$M_v \cdot 10^{-5}$
1	45	70	0.692	0.54
2	40	65	0.570	0.73
3	30	61	0.704	0.96
4	15	--	0.504	0.52

--: Kristaller mikroskopta gereken nitelikte görünmediklerinden erime noktaları kesin olarak tayin edilemedi.

#### KAYNAKLAR

1. Pruitt, M.E. and Baggett, J.M., U.S. Pat. 2.206.181 (April 12, 1955).
2. Price, C.C., and Osgan, M., The polymerization of l-propylene oxide. J.Am. Chem.Soc., 78, 4787 (1956).
3. Borrours, E.T., and Stewart, D.G., Brit. Pat. 785, 053 (1957).
4. Colclough, R.O., Gee, G., Higginson, W.C.E., Jackson, J.B. and Litt, M. The polymerization of epoxide by metal halide catalyts. J. Polımer Sci., 34, 171 (1959).
5. Çolak, N., ve Alyürük, K., Pruitt-Baggett katalizörü ile propilen oksitin stereoregüler polimerleşmesi. II. Ulusal makromolekül simpozyumu Bildiriler Kitabı, Ankara S. 49, 1985.
6. Booth, C., Higginson, W.C.E., and Powell, E., The polymerization of propylene oxide catalysed by zinc diethyl and water. Polymer 5, 479 1965.
7. Price, C.C. and Spector, G. Partial head-to-head polymerization of propylene oxide by stereospesifik catalyts. J.Am.Chem.Soc., 87, 2069 (1965).
8. Tani, H., Oguni, N., and Watanabe, S., Nuclear magnetic resonance studies on poly (propylene oxide-2-D) polymer 6, 577 (1968).
9. Alyürük, K., Özden, İ. and Çolak, N., Fractionation stereoregular poly (propylene oxide) polymer (Baskıda).
10. Allen, G., Booth, C., and Jones, M.N., Propylene oxide 1: An Intrinsic Viscosity/molecular weight relationship. Polymer 5, 195 (1964).
11. Booth, C., and Price, C., The fractional crytallization of poly (ethylene oxide). Polymer 7, 85 (1966).
12. Colelongh, R.O. and Wilkinson, K., Polymerization of propylene oxide catalyzed by trimethyl aluminum. J. Polymer Sci. Part C, 4, 311 (1964).