

Süperkritik Akışkan Ortamında Kopolimerizasyon

J Polym Res (2011) 18:975–982

DOI 10.1007/s10965-010-9497-y

ORIGINAL PAPER

Dispersion polymerization of L-lactide in supercritical carbon dioxide

Mehmet Yılmaz • Sinan Eğri • Nuray Yıldız •
Ayla Çalimli • Erhan Pişkin

ORIGINAL ARTICLE

Ring-opening copolymerization of L-lactide and ϵ -caprolactone in supercritical carbon dioxide using triblock oligomers of caprolactone and PEG as stabilizers

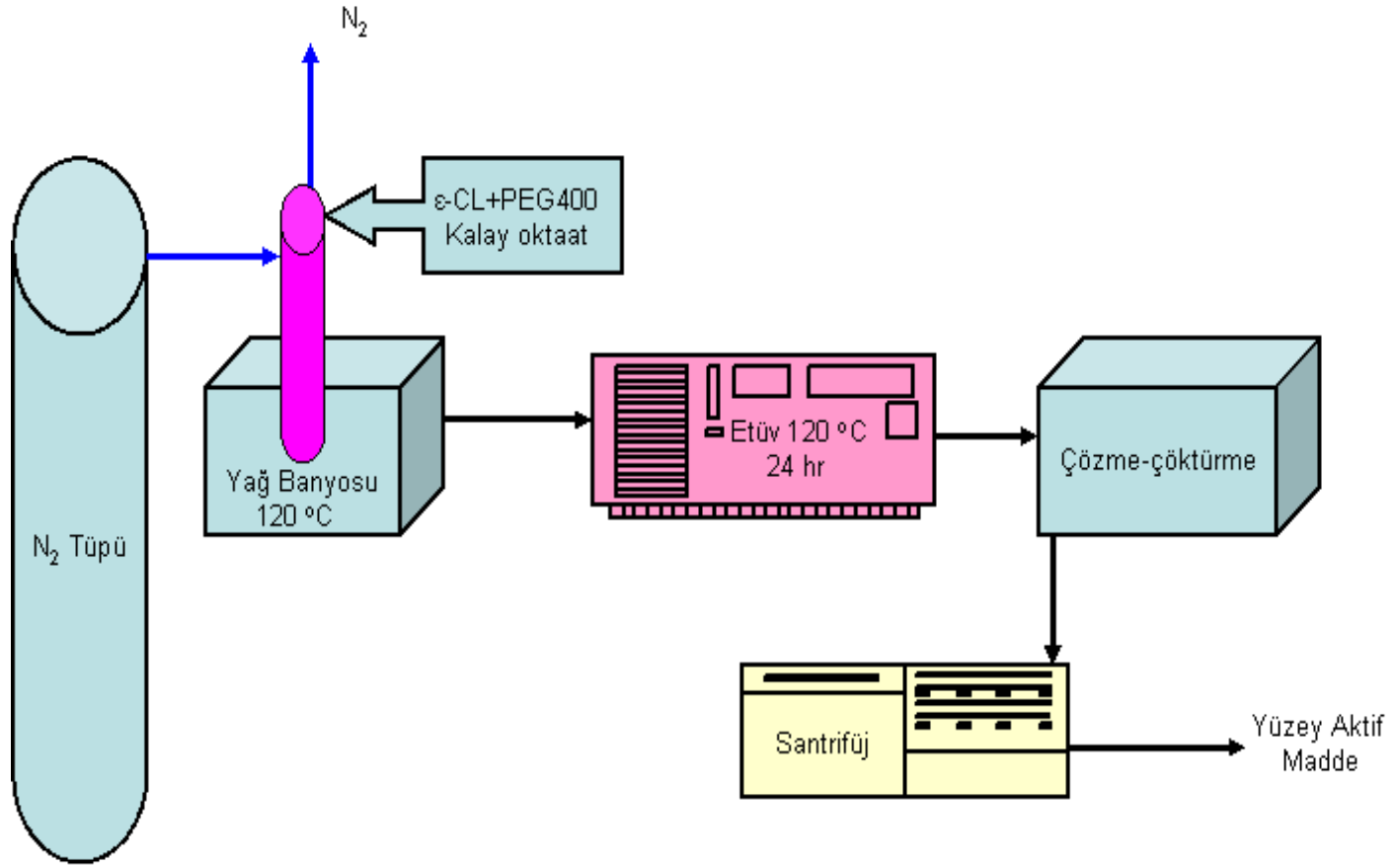
Mehmet Yılmaz¹, Sinan Eğri², Nuray Yıldız¹, Ayla Çalıklı¹ and Erhan Pişkin³

Amaç

- ☞ skCO_2 ortamında L-laktat (LLA) ve ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) monomerlerini kullanarak poli(LLA) homopolimerizasyonu ve poli(LLA/ ϵ -CL) kopolimerizasyonunda en iyi tepkime verimi ve polimerleşme yüzdesini elde etme ve bunun için gerekli sistem parametrelerinin belirlenmesi
- ☞ Bu amaca yönelik olarak uygun yüzey aktif maddelerin belirlenmesi

Yöntem

Yüzey aktif madde (YAM) sentezi



skCO₂ ortamında poli(L-LA) sentezi

★ 3.75 g L-LA

★ T=80 °C, P=100 bar, t=48 h

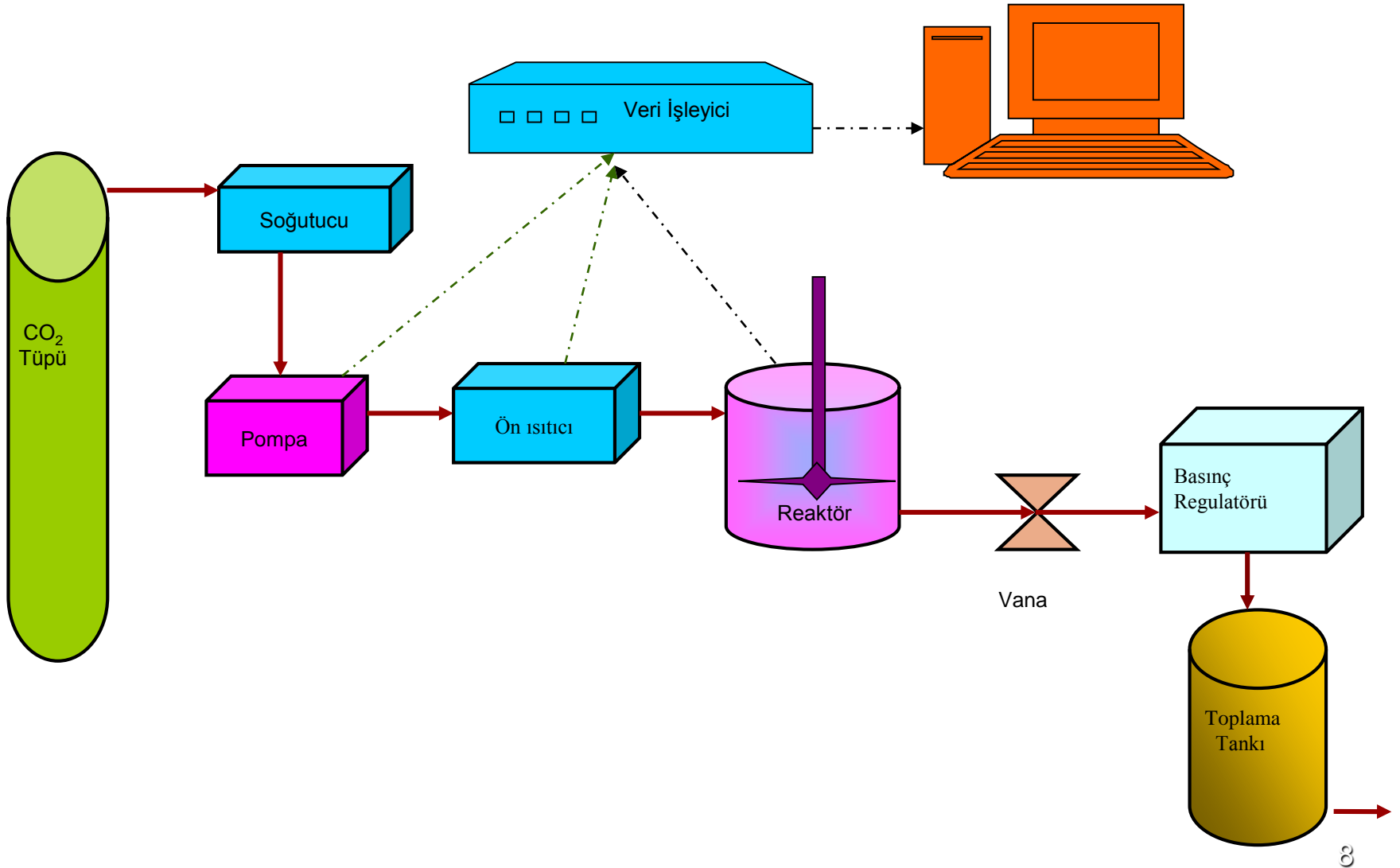
★ katalizör: kalay oktaat (1/100 g/g monomer)

★ 1/20 g YAM/g monomer

★ 1/100 g trifenilfosfin / monomer

★ 5/1000 g bütanol / g monomer

skCO₂ reaktör sistemi



skCO₂ reaktör sistemi



SkCO₂ ortamında poli(L-LA/ε-CL) kopolimer sentezi

- ★ 3.75 g monomer (% 80 L-LA, %20 ε-CL)
- ★ T=80 °C, P=100 bar, t=48 h
- ★ katalizör: kalay oktaat (1/100 g/g monomer)
- ★ 1/20 g YAM/g monomer
- ★ 1/100 g trifenilfosfin / monomer
- ★ 5/1000 g bütanol / g monomer

Analizler

☞ GPC (jel geçirgenlik kromotografi)

Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü (Shimadzu RID dedektör, çözücü: kloroform, 1 ml / dak) ve TÜBİTAK ATAL (AGILENT 1100, RID dedektör, çözücü: tetrahidrofur, 1 ml / dak)

☞ ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR (hidrojen ve karbon nükleer manyetik rezonans)

TÜBİTAK ATAL (BRUKER DPX-400, 400 MHz High Performance Digital FT-NMR)

☞ DSC (diferansiyel taramalı kalorimetre)

Ankara Üniversitesi BİTAUM (Shimadzu DSC 60, azot ortamında, -80-200 °C, 10 °C / dak)

Deneysel Bulgular

YAM sentezi

SkCO₂ ortamında poli(L-LA) homopolimer sentezi

YAM türünün etkisi

YAM miktarının etkisi

SkCO₂ ortamında poli(L-LA/ε-CL) kopolimer sentezi

YAM türünün etkisi

YAM miktarının etkisi

YAM sentezi

YAM Türü	PEG400 / ϵ -CL oranı (mol / mol)
YAM 1-10	1 / 10
YAM 1-25	1 / 25
YAM 1-50	1 / 50

SkCO₂ ortamında poli(L-LA) homopolimer sentezi

YAM türünün (%5) etkisi

YAM Türü	% Dönüşüm	M _n	HI	Morfoloji
YAM 1-10	80.3	32600	1,90	Beyaz toz
YAM 1-25	79.8	28880	2,10	Beyaz toz
YAM 1-50	78.7	27000	2,15	Beyaz toz

% Dönüşüm=[(elde edilen ürün-yüzey aktif miktarı) / monomer miktarı] * 100

SkCO₂ ortamında poli(L-LA) homopolimer sentezi

YAM miktarının etkisi

YAM Miktarı	% Dönüşüm	M _n	HI	Morfoloji
% 0	69,6	19100	2,46	Agrege katı
% 5	80,3	32600	1,90	Beyaz toz
% 20	77,1	17200	3,2	Beyaz toz

SkCO₂ ortamında poli(L-LA/ ϵ -CL) kopolimer sentezi

YAM türünün etkisi (% 5)

YAM Türü	% Dönüşüm	M _n	HI	Morfoloji
YAM 1-10	77,1	5300	2,10	Beyaz jel
YAM 1-25	77,7	7920	2,42	Beyaz toz
YAM 1-50	82,6	16700	2,12	Beyaz toz

SkCO₂ ortamında poli(L-LA/ ϵ -CL) kopolimer sentezi

YAM miktarının etkisi (YAM 1-25)

YAM Miktarı	% Dönüşüm	M _n	HI	Morfoloji
% 0	74,9	19900	1,82	Agrege katı
% 5	77,7	7920	2,42	Beyaz toz
% 10	86,5	28100	1,97	Beyaz toz
% 20	82,7	21400	2,39	Beyaz toz

skCO₂ ortamında poli(L-LA/ ϵ -CL) kopolimer sentezi

Numara	Dizilim	ppm
1	CCC	173,7
2	CL \underline{C} C	173,6
3	LL \underline{C} C	173,5
4	C \underline{C} LL	173
5	LL \underline{C} LL	172,9
6	CL \underline{C} LC + LL \underline{C} LC	172,8
7	LLL \underline{C} C + CLL \underline{C} C	171
8	CL \underline{L} C	170,5
9	CL \underline{L} C	170,4
10	C \underline{L} LLC	170,3
11	C \underline{L} LLL	170,2
12	LL \underline{L} LC	170,1
13	CL \underline{L} LC	169,9
14	LLLLL	169,4

Rastgele yapıda
kopolimer

Değerlendirme

- ◆ Triblok yapıda ϵ -CL-PEG- ϵ -CL kopolimeri YAM olarak sentezlenmiş $^1\text{H-NMR}$, GPC ve DSC analizleri ile karakterize edilmiştir
- ◆ İstenilen yapıda süreli yayınlardaki benzer çalışmalarla uyumlu yapıda YAM sentezi
- ◆ skCO_2 ortamında PLLA sentezinde YAM'ın polimer yapısında kaldığı ve iki ayrı yolla elde edilen ürün fraksiyonları aynı yapıda
- ◆ PLLA sentezinde YAM 1-10 için en iyi dönüşüm %80.3 ve sayıca molekül ağırlığı değerleri 32600 g/mol
- ◆ PLLA için $T_g = 50-60\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $T_m = 140\text{ }^\circ\text{C}$
- ◆ PLLA sentezinde % 5 YAM uygun bir oran

- ◆ P (LLA/CL) sentezinde YAM 1-50 için en iyi dönüşüm % 82.6 ve sayıca molekül ağırlığı değerleri 17600 g / mol
- ◆ % 10 YAM miktarı P(LLA/CL) kopolimeri için ideal miktar
- ◆ ^{13}C -NMR ile yapılan analizlerde rastgele yapıda kopolimer
- ◆ ^{13}C -NMR ile yapılan analizlerinde ϵ -CL / LLA oranı 33 / 67, ϵ -CL, LLA' tan daha aktif
- ◆ P(LLA/CL)'nin DSC analizinde $T_g = 30\text{ }^\circ\text{C}$ ve $T_m = 120\text{-}130\text{ }^\circ\text{C}$