



Research Article / Araştırma Makalesi

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHOSPHONATE BASED POLYNORBORNENE POLYMERS DERIVED FROM ROMP (RING OPENING METATHESIS POLYMERIZATION) METHOD AND INVESTIGATION THEIR FLAME RETARDANT PROPERTIES
Tarık EREN*, Alper AŞÇI
Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Davutpaşa-İSTANBUL
Received/Geliş: 10.08.2015 Accepted/Kabul: 20.10.2015
ABSTRACT

Today, halogenated compounds for flame retardancy are mainly used in the industry. Until very recently, especially polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) were on the main materials used to plastic components. Europe banned the use of two formulations, PBDE pentaBDE and octaBDE in 2004. A third compound, decaBDE, was banned 1 April 2008 by the European Court of Justice. The use of decaBDE, the only PBDE still on the market in North America, in mattresses and residential upholstered furniture produced and sold in that state, and extended the ban to electronics in 2010. Due to health and environmental reasons new flame retardant compounds are necessary. There are many inorganic fillers for flame retardancy present in the industry. Zinc borate is one of the example for inorganic filler that can be used in polymers (PET, polyamide, polyethylene, rubber etc) and paint formulations. However, Zinc borate can aggregate in the polymer matrix and effect the polymer properties. Meanwhile, growing interest for flame test and retardancy behaviour studies for new additives will be important. In this study, phosphonate ester and phosphonic acid based homo and block copolymers, derived with ROMP method, synthesized and their flame retardant properties were investigated. Flame retardant properties of the synthesized polymers were also tested by TGA and LOI analysis.

Keywords: Inflammable, ROMP, phosphonate ester, phosphonic acid, block copolymer, homopolymer.

FOSFONAT İÇEREN POLİNORBORNEN TÜREVLERİNİN ROMP (HALKA AÇILMA METATEZ POLİMERİZASYONU) METODU İLE SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ALEV GECİKTİRİCİ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
ÖZ

Günümüzde yanmazlık seviyesini artırmak için çoğunlukla halojen bazlı katkı maddeleri kullanılmaktadır. Halojenli alev geciktiricilerden olan polibrom difenil eter (PBDE)'lerden pentaBDE ve octaBDE 2004 yılında kullanımı yasaklanmıştır. Üçüncü bileşik olan decaBDE Avrupa Yüksek Mahkemesinin kararı ile 1 Nisan 2008 de yasaklanmıştır. Bu bileşiklerin, Kuzey Amerika'da 2010 yılına kadar kullanılmasına rağmen yatak ve elektronik pazarında kullanılması yasaklanmıştır. Günümüzde inorganik esaslı katkı maddeleri de alev geciktirici özellik kazandırmak için polimerlere katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Örneğin çinko borat polimerlerde (PET, poliamid, polietilen, kauçuk gibi) ve boyalarda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Çinko boratın polimer matrisi içerisinde kümelmesi ve agregatların oluşması, iyi bir şekilde matrisi içerisinde dağıtılmasında problem teşkil etmektedir. Ayrıca zamanla yüzeyden salınım yapması ile çevreye atık olarak etki etmektedir. Bu problem sadece çinko borat için değil, düşük molekül ağırlıklı, inorganik ve organik esaslı katkı maddeleri için de geçerli olan bir problemdir. Halojen esaslı katkıların da çevre ve insan sağlığına etkilerinden dolayı yeni alev geciktirici maddelere ihtiyaç duyulmaktadır. Ülkelerin özellikle çevre şartlarını, insan sağlığını dikkate alarak yanmazlık seviyesindeki yeni standartların geliştirmesi ve bu kapsamda yeni yönetmeliklerin çıkarılması alev geciktiricilerin üzerine çalışmaların artarak devam etmesine sebep olmuştur. Polimerin alev geciktirici katkı maddesi olmaksızın kendisinin yanmazlık özelliğine sahip olması tercih edilmektedir. Çalışmamız kapsamında; kontrollü polimerizasyon tekniklerinden ROMP (Halka açılma metatez polimerizasyonu) metodu kullanılarak fosfonat esteri ve fosfonik asit içerikli polimerlerin homo ve blok kopolimerleri elde edilmiş ve bunların alev geciktirici özellikleri incelenmiştir. Yanmazlık testleri kapsamında TGA analizlerinin yanı sıra, LOI (limit oksijen indeksi) değerleri de incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Yanmazlık, ROMP, fosfonat ester, fosfonik asit, blok kopolimer, homopolimer.

* Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: erentari@gmail.com, tel: (212) 383 41 97

1. GİRİŞ

Avrupa da her yıl 4000 kişi yangın sonucu ölmekte ve 80 000 kişi yaralanmaktadır. Amerika da benzer şekilde 4000 kişi ölmekte 260 000 kişi yaralanmaktadır. Amerika’da yangının sebep olduğu masraf ve maliyet 200 milyar doları bulmakta bu da Amerika’da gayri safi milli hasılanın % 2’sine karşılık gelmektedir. Bu veriler özellikle alev geciktiricilerin ve malzemenin yanmazlık özelliklerinin önemini açıkça ortaya koymaktadır. Birçok ülke, yangından korunma amacıyla kabul edilebilir minimum seviyeyi oluşturmak için çeşitli yönergeler geliştirmiştir. Özellikle yapı malzemelerinin temel gereklerinden biri yangın durumunda emniyet tedbirlerine yardımcı olacak şekilde alev geciktirici özelliğinin olmasıdır. Bugüne dek Ülkemizde üzerinde fazlaca durulmayan yangın mevzuatı, Avrupa Birliği tarafından oldukça önemsenmekte olup çeşitli yönetmelikler geliştirilmiştir. (Yapı malzemeleri yönetmeliği 89/106/EEC) [1]. Bu yönetmeliklere göre özellikle malzemenin; inşa edilen yapının yük taşıma kapasitesi belli bir sürede azalmaması, yapı içinde yangın çıkması halinde yangının ve dumanın yayılmasının sınırlı olması, yangının çevredeki yapılara yayılmasının sınırlı olması, yapı sakinlerinin binayı terk edebilmesi veya başka yollarla kurtarılabilmesinin yanı sıra kurtarma ekiplerinin emniyeti göz önüne alınması gibi isterler bulunmaktadır. Bu kapsamda uygulamada çeşitli alev geciktiriciler kullanılarak malzemelerde yanmazlık seviyesinin artırılmasına çalışılmaktadır. Alev geciktiricilerin pazarı yıllık % 5 oranında artış göstermektedir. Bunun en önemli sebebi plastiklerin kullanımının günümüzde artış göstermesidir [2]. İlk kullanılan alev geciktiricilerden PCB (polychlorinated biphenyls) 1977 yılında toksik etkisinden dolayı yasaklanmıştır. Günümüzde özellikle brom esaslı alev geciktiriciler kullanılmakla birlikte yan etkileri gözlemlendiğinden dolayı kullanımları kısıtlanmaktadır. Avrupa birliği 2008 yılı itibarı ile PDBE (polybrominated diphenyl ethers) nin birçoğunun kullanımını yasaklamıştır. Dünya genelinde, alev geciktiriciler ile alakalı sorunlar, çevreye etkileri, organizmada inorganik madde birikmesi ve uzun vadede bu birikmenin insan ve çevreyi zehirlenme olasılığı ve yanma sonucu ortaya çıkan istenmeyen gazlardır. Klor ve brom bazlı alev geciktirici içeren malzemelerin kullanımı, yanma sonucu çevreye ve insana zararlı gaz oluşumuna sebep olduğu için periyodik olarak 2000 yılından sonra kısıtlanmış veya yasaklanmış, bu durum da kimya sanayini, dağılımı polimerde iyi, yanma sonucu toksik atık yaratma ihtimali düşük yeni nesil alev geciktirici malzemeler aramaya itmiştir. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda en önemli çözüm olarak polimerlerin katkı maddesi konulmadan kendiliğinden alev geciktirici özellik göstermesi hedeflenmektedir. Katkı maddesinin kovalent olarak polimer matriksine bağlanması ya da monomerlerin alev geciktirici yapılar içermesi ve polimerizasyonda kullanılması “yanmaz polimerler” için yeni stratejilerin başında gelmektedir Fosfor içerikli bileşikler uzun zamandır polimer malzemelerinde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Kullanılan fosfor bileşiklerine örnek olarak kırmızı fosfor, fosfine, fosfine oksit, fosfit, fosfonat ve fosfatlar alev geciktirici olarak verilebilir [3-7]. Fosfor içerikli alev geciktiriciler polimer matriksine inorganik katkı maddesi olarak katılabilir ya da polimer ana zincirine kovalent olarak bağlanarak malzemeye alev geciktirici özelliği kazandırır [8]. Katı fazda fosfor içerikli alev geciktirici ısıtma veya yanma sırasında polimer zincirinde ya da matriksinde bulunan oksijen ile reaksiyona girer [9]. Polimerin alev ile etkileşmesi sonucu fosfor bileşikleri fosforik asit oluşturur ve bu moleküllerin dimerleşmesi sonucu su molekülleri açığa çıkar ve pirofosfat yapıları oluşur [10]. Açığa çıkan su molekülü gaz fazını seyrelterek yanmaya sebep olan oksitleyicilerin konsantrasyonunu azaltır. Fosforik asit ve pirofosforik asit ayrıca karbon-karbon çift bağı oluşum reaksiyonunu katalist ederek aromatik yapıların oluşmasına yardımcı olur. Yüksek sıcaklıkta ortho- ve pirofosforik asit metafosforik aside [(O)P(O)(OH)] ve bunların oligomerlerine [(PO₃H)_n] döner. Fosforun kovalent olarak polimer zincirine katılması, başka bir katkı maddesi (yüzeyden akmayan, buhar basıncı yüksek) kullanılmaması ile kendiliğinden yanmazlık özelliğine sahip polimerler geliştirilmiş olacaktır [11,12]. Emrick ve grubu özellikle okzabenzoin yapısında arilpolifosfonatları sentezlemişlerdir [13-17]. Hidroksibenzoin ve fenilfosfonik diklorit kondensasyon reaksiyonuna sokularak

arilfosfonat yapıları elde edilmiştir. Stackman benzer şekilde fenilfosfonikdiklorit kullanarak difenol ile kondensasyon polimeri sonucu farklı molekül ağırlığında polifosfonat sentezlemiştir [18]. Bu polimerler daha sonra polietilenteraftalat (PET) ve polibutilen teraftalat ile karıştırılarak poliesterlerin alev geciktirici özellikleri incelenmiştir. Difenolik monomer olarak resorsinol, hidrokinon, bisphenol A kullanılmıştır. Hidrokinon ve resorsinol esaslı malzemelerin daha iyi alev geciktirici özelliğine sahip olduğu belirtilmiştir. Balabanovich polisulfonildifenilin fenil fosfonatın polibutilen teraftalat içine katılması sonucu alev geciktirici özelliğini incelemiştir [19]. UL testinde V-0 özelliği, ağırlıkça %10 polisulfonildifenil fenil sulfonat, %10 polifenilin oksit ve %10 okzafosfoline oksit ekleyerek elde edilmiştir.

Çalışmamızda fosfor grupları içeren ROMP (halka açılma metatez polimerizasyonu) polimerleri sentezlenmiş ve alev geciktirici özellikleri incelenmiştir. Polimerlerin termal özellikleri TGA analizleri ile yapılmış, molekül ağırlığının yanısıra polimer zincirinde bulunan fosfonik asit ve fosfonat esterlerinin ısı dayanıma etkisi karşılaştırmalı incelenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal ve Yöntem

(Trisikloheksilfosfin) (1,3-dimesitilmidazolidin-2-lidin) benzilidenerutheniyum klorür (Grubbs ikinci jenerasyon katalisti), Aldrich Sigma firmasından satın alındı. Grubbs üçüncü jenerasyon katalisti literatürdeki prosedürlere uygun şekilde, kullanımından hemen önce hazırlandı [20]. Furan, maleimid, dietil (hidroksimetil)fosfonat, trifenilfosfin, diizopropil azodikarboksilat, bromotrimetilsilan, siklooktadien, etilvinileter ve çözücüler Aldrich'ten satın alındı. TLC plaka analizinde "Camag 254 / 366 nm" UV lamba kullanıldı. Infrared spektrumları ATR cihazı ile "Perkin-Elmer, FT-IR" spektrofotometresinde, Yıldız Teknik Üniversitesi Enstrümantel Analiz Laboratuvarı'nda alındı. Nükleer magnetik rezonans spektrumları (¹H NMR 500 MHz ve ¹³C NMR 75 MHz spektrumları), Yıldız Teknik Üniversitesi NMR Laboratuvarında Bruker-500 MHz NMR cihazı ile, çözücü olarak DMSO, CDCl₃ ve standart olarak TMS kullanılarak alındı. Molekül ağırlıkları ve polidispersite indisleri (PDI), Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı ve Boğaziçi Üniversitesi Analiz Laboratuvarı'nda jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazında ölçüldü. Termal analizler TA-SDTQ 600 marka TGA cihazında azot, hava ortamında yapıldı. ³¹P NMR' lar Boğaziçi Üniversitesi NMR Laboratuvarında Varian 400 MHz NMR ile çekildi.

2.1.1. Furan Maleimid Diels Alder ürününün {exo-oxabicyclo-[2.2.1] hept-5-ene-2,3-dicarboximide} Sentezi (Bileşik 1)

Maleimid (5.36 gram, 55.2 mmol) 30 mL etilasetat içerisinde çözüldü. Çözünme esnasında çözüldüden argon gazı geçirildi. Yine argon altında üzerine furan (3.8 ml, 61.3 mmol) ilave edildi. 90 °C sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon basınca dayanıklı cam bir reaktörde yapıldı. Bir gece karışıktan sonra furan maleimid ürününün beyaz kristaller halinde çıktığı gözlemlendi. Kristaller süzülüp soğuk eter ile birkaç defa yıkandı ve vakumda kurutuldu. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 2.89 (s, 2H), 5.31 (d, 2H), 6.52 (d, 2H), 8.10 (br, 1H). ¹³C NMR (600 MHz, CDCl₃, δ): 175.91, 136.55, 80.95, 48.68. FTIR (cm⁻¹): 3185, 3089, 3029, 2995, 1705, 1356, 1258, 1189, 856, 822.

2.1.2. Fosfonat Monomerinin {3,5-Dioxo-10-oxa-4-aza-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-4-ylmethyl)-phosphonic acid diethyl ester} Sentezlenmesi (Bileşik 2)

Bileşik 1 (4 gram, 24.1 mmol) 60 mL kuru THF içerisinde azot atmosferinde 60 °C sıcaklıkta tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Karışım biraz soğuduktan sonra üzerine (5.6 mL, 33.3

mmol) dietil (hidroksimetil) fosfonat ilave edildi ve karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Trifenilfosfin (9.5 gram, 24.2 mmol) karışıma yavaşça ilave edilerek çözüldü. Karışım buz banyosuna alındı ve üzerine diizopropil azodikarboksilat (7.2 mL, 36.7 mmol) damla damla ilave edildikten sonra 2 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücü vakum altında uçuruldu ve kalan viskoz kısım soğuk heksanda çöktürüldü. Çökelti heksan ve eter ile birkaç defa yıkandı. Ürünü saflaştırmak için etilasetat : heksan (4:1, v/v) çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisi yapıldı.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 6.52 (s, 2H), 5.25 (s, 2H), 4.10-4.20 (m, 4H), 3.90 (d, 2H), 2.91 (s, 2H), 1.32 (t, 6H). ¹³C NMR (600 MHz, CDCl₃, δ): 174.7 (C=O), 136.5 (C=C), 80.9 (C-O), 62.9 ve 62.8 (O-CH₂-CH₃-fosfonat), 47.5 [CH-C(=O)], 35.09 ve 35.03 (d, CH₂P), 16.32 ve 16.24 (CH₃-fosfonat) ³¹P NMR (δ): 18.15 ppm. FTIR (cm⁻¹): 703 (s), 725 (s), 807 (m), 835 (s), 881 (s), 955 (s), 1007 (s), 1053 (m), 1094 (m), 1241 (s), 1319 (s), 1378 (m), 1399 (s), 1699 (s), 1769 (w), 2985 (w).

2.1.3. Farklı Molekül Ağırlığında Fosfonat Homopolimerlerinin ROMP Metodu ile Sentezlenmesi

5000 g/mol molekül ağırlıklı fosfonat polimerinin sentezi için fosfonat monomeri, bileşik 2, (0.2 gram, 0.63 mmol) 1 mL kuru diklorometan içerisinde çözüldü. Üzerine 0.5 mL kuru diklorometan içerisinde çözülmüş (0.0352 gram, 0.04 mmol) 3. jenerasyon Grubbs katalist azot altında eklendi ve 20 dakika oda sıcaklığında azot altında karıştırıldı. Reaksiyon sonucu TLC ile kontrol edildi. Monomer kalmadığı gözlemlendikten sonra, üzerine 2 mL etilvinileter/diklorometan solüsyonu eklenip oda sıcaklığında 2 saat daha karıştırıldı. Ardından karışım soğuk petrol eterinde çöktürüldü ve vakumda kurutuldu. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 6.1 (br s, 2H, trans), 5.58 (br s, 2H, cis), 5.0 (br t, 2H, cis), 4.5 (br s, 2H, trans), 4.2 (br t, 4H), 3.9 (m, 2H), 3.4 (m, 2H), 1.35 (m, 6H). ³¹P NMR (δ): 18.87 ppm. FTIR (cm⁻¹): 3475.80, 2983.91, 1782.10, 1720, 1402.78, 1318.60, 1243.08, 1154.40, 1009.40, 963.70, 844.91.

Not: 10000, 20000 ve 40000 g/mol molekül ağırlıklı fosfonat homopolimerleri aynı metod kullanılarak sentezlenmiştir.

2.1.4. Farklı Molekül Ağırlığında Fosfonat Homopolimerlerinin Fosfonik Asit Hallerine Dönüştürülmesi

Fosfonat polimeri (0.1 gram, 0.02 mmol) 5 mL kuru diklorometan içerisinde çözüldü. Üzerine 2 mL bromotrimetilsilan ilave edilerek 40 °C de 3 saat azot altında kaynatıldı. Ardından çözücü azot kullanılarak uçuruldu ve oluşan viskoz kahverengi fazın üzerine 6 mL metanol ilave edildi. 3 gece oda sıcaklığında karıştırmaya devam edildikten sonra metanol fazı diskarte edilip katı kısım THF ile yıkanıp vakumda kurutuldu. ¹H NMR [500 MHz, DMF-*d*₇:D₂O (1:1), δ]: 6.09 (br s, 2H, trans), 5.86 (br s, 2H, cis), 5.00 (br s, 2H, cis), 4.71 (br s, 2H, trans), 3.63 (br s, 2H), 3.50 (br t, 2H), 3.32 (br s, 2H). ³¹P NMR (δ): 13.60 ppm. FTIR (cm⁻¹): 2963.01, 1704.92, 1403.97, 1319.19, 1259.85, 1153.21.

Not: 10000, 20000 ve 40000 g/mol molekül ağırlıklı fosfonik asit polimerleri aynı metod kullanılarak sentezlenmiştir.

2.1.5. Fosfonat Esaslı ROMP Blok Kopolimeri Sentezlenmesi

10000-10000 g/mol molekül ağırlıklı ROMP Fosfonat-Siklootadien blok kopolimerinin sentezi için; fosfonat monomeri, bileşik 2, (0.1 gram, 0.31 mmol) 1 mL kuru diklorometan içerisinde çözüldü. Üzerine 0.5 mL kuru diklorometan içerisinde çözülmüş (0.00884 gram, 0.0099 mmol) 3. jenerasyon Grubbs katalist azot altında eklendi ve 20 dakika oda sıcaklığında azot altında karıştırıldı. Ardından üzerine 1 mL kuru diklorometan içerisinde çözülmüş (0.1 gram,

0.92 mmol) siklootadien monomeri azot altında ilave edildi ve 20 dakika daha oda sıcaklığında azot altında karıştırılmaya devam edildi. Üzerine 2.5 mL etilvinileter/diklorometan çözümü eklendikten sonra oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Ardından karışım soğuk petrol eterinde çöktürülüp katı, azot kullanılarak kurutuldu. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 6.1 (m), 5.8 (m), 5.4 (s), 5.0 (m), 4.5 (s), 4.15 (m), 3.9 (m), 3.4 (d), 2.03 (s), 1.65 (s), 1.34 (m). ³¹P NMR (δ): 18.87 ppm. FTIR (cm⁻¹): 2923.02, 2852.92, 1781.80, 1706.90, 1403.21, 1318.93, 1243.87, 1155.18, 1011.86, 964.05, 845.62. GPC (THF, polistiren kalibrasyonuna göre): M_n = 11,750 g/mol, PDI = 1.239.

2.1.6. Termal Analizler

TGA Analizi. Sentezlenen polimerlerin termal özelliklerinin incelenmesi için termal taramalar, termal analiz cihazı (TA-SDTQ 600 markalı) ile hava, oksijen ve azot atmosferinde, 1 ile 10 mg arasında örnekler hazırlanarak, 10 °C/dk ısınma hızlarında 25-800 °C tarama aralığında yapıldı.

LOI (Limiting oxygen index) Analizi. Sentezlenen fosfonat ve fosfonik asit esaslı polimerler hem saf olarak hem de ticari termoplastik poliüretana çeşitli oranlarda katkı yapılarak ince filmler oluşturuldu ve LOI analizleri yapıldı. 10 mL DMF içerisinde 1 gram poliüretan ve ağırlıkça %1, %20 ve %30 fosfonat esaslı polimer ile beraber çözüldü ve 1 cm-10 cm ebatlı teflon kalıba dökülerek 80 °C de bir gece bekletilerek film oluşturuldu.

3. DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

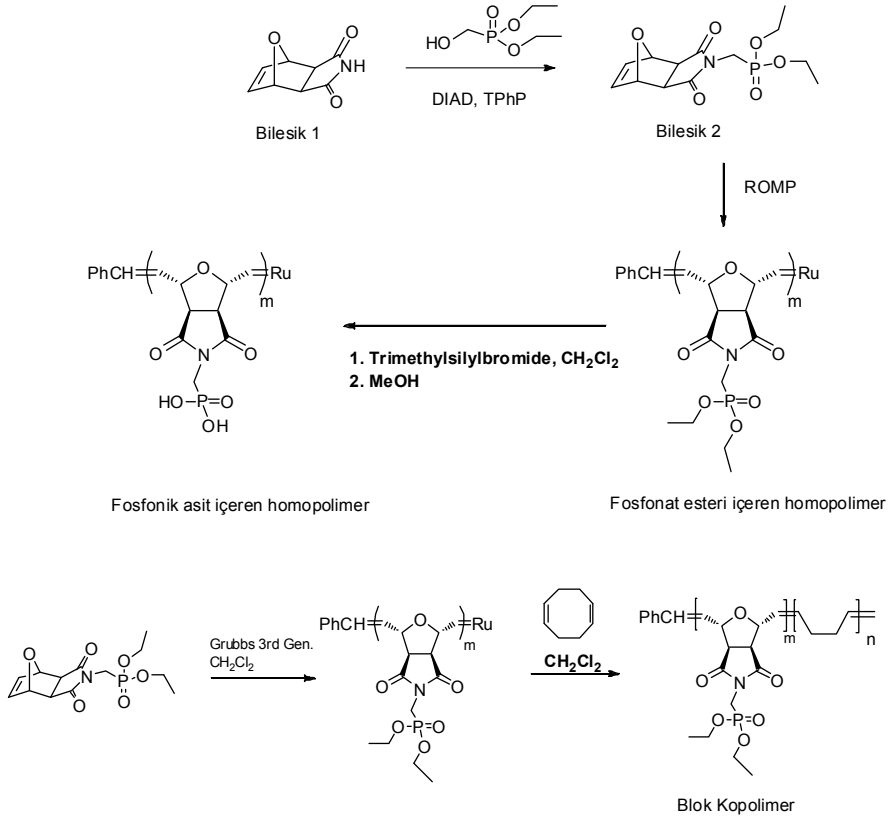
3.1. Monomer ve Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Sentez sırasında öncelikle Furan ile Maleimid Diels-Alder reaksiyonu sonucu exo-oxabicyclo-[2.2.1] hept-5-ene-2,3-dicarboximide (bileşik 1, Şekil 1) oluşturulmuştur ve beyaz kristaller elde edilmiştir. Karakterizasyon kapsamında ¹H NMR ve ¹³C NMR analizi yapılmış ve NMR analizi sonucu elde edilen ürünün ekzo yapıda olduğu ve norbornen halkasının protonlarının 2.9, 5.3 ve 6.5 ppm de olduğu görülmüştür. Fosfonat monomerinin (bileşik 2) sentezi için Mitsunobu katılması prosedürü uygulanmıştır. (Şekil 1) Ürün, silikajel üzerinden etilasetat/metanol/hekzan (4:1:1, v/v) karışımı ile kolon kromatografisi yapılarak saflaştırılmıştır. Beyaz kristal halinde saf ürün elde edilmiştir. ¹H ve ¹³C NMR spektroskopisi yapılarak ürün karakterize edilmiştir. ¹H NMR spektrumunda karakteristik fosfonat ester sinyalleri 1.35 ve 3.90 ppm' de, ¹³C NMR spektrumunda da 27.0 ve 42.1 ppm' de gözlenmiştir.

3.1.1. Fosfonat esaslı ROMP polimeri Sentezi

Fosfonat monomeri ROMP metodu ile, üçüncü jenerasyon Grubbs katalizörü kullanılarak polimerleştirilmiştir. (Şekil 2) Polimerizasyon TLC, GPC ve NMR analizleriyle takip edilmiştir. TLC ile polimerizasyon sonunda ortamda monomer kalmadığı gözlenmiştir. ¹H NMR spektrumunda 6.2 ppm'deki monomere ait karakteristik olefin proton piklerinin kaybolduğu ve 5.15-5.25 ppm' de geniş bir sinyalin (cis/trans) olduğu gözlenmiştir. Kontrollü polimerizasyon yöntemlerinden biri olan ROMP metodu ile, elde etmek istediğimiz molekül ağırlıklarında ve 1.06 ile 1.16 aralığında polidispersiteye sahip polimerler elde edilmiştir. Bu çalışmada; monomer/katalizör oranları hesaplanarak dört farklı molekül ağırlığında (5,000-10,000-20,000 ve 40,000 g/mol) polimerler sentezlenmiştir. Molekül ağırlıkları GPC ile analiz (çözücü DMF) edilerek polimerlerin, hesaplanan molekül ağırlıklarına yakın değerlerde molekül ağırlıklarına sahip oldukları ve PDI'larının yaklaşık 1 civarında olduğu gözlenmiştir. Molekül ağırlığı hesabı ¹H NMR analizinde son grup metodu ile de yapılmıştır. [21] Grubbs katalisten gelen stiren son grubu 7.3 ppm de gelmekte, fosfonat esterini ise yaklaşık 4.2 ppm de gelmektedir. Bu protonların

integrasyonu oranlandıktan sonra monomerin mekül ağırlığı çarpılarak biz zincirin mekül ağırlığı bulunmuştur.



Şekil 1. Fosfonat esaslı monomer ve polimerlerin sentezi

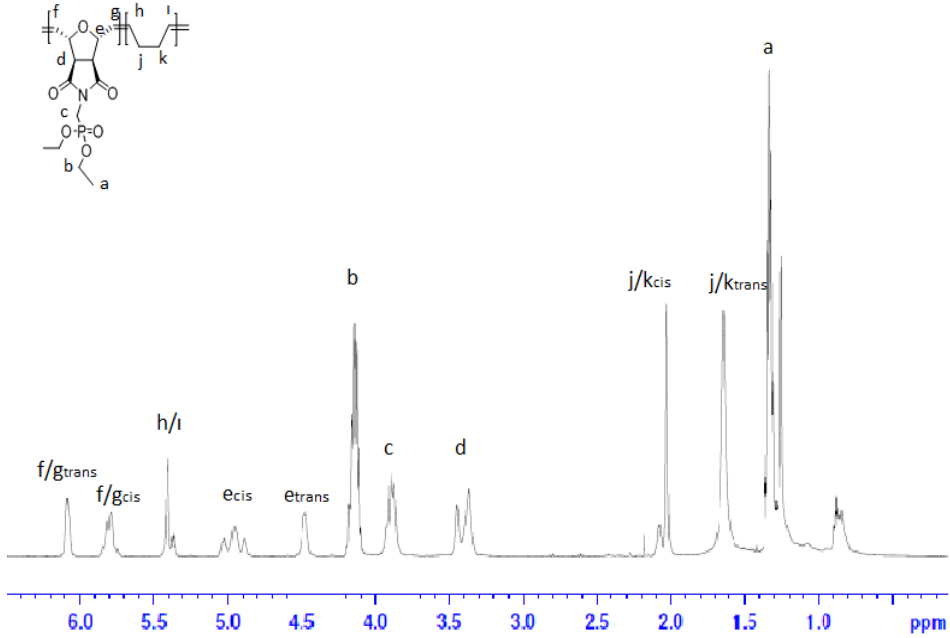
3.1.2. Fosfonat Esterlerinden Fosfonik asit Eldesi

Fosfonat esterlerinin fosfonik asite dönüşümü, trimetilsilylbromür ile kaynatılıp sonrasında da metanol ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. (Şekil 1) Dönüşüm ¹H NMR ve FTIR analizleriyle gözlenmiştir. Fosfonat esterinin FTIR spektrumunda 1243.4 cm⁻¹ deki karakteristik IR bandının kaybolması ve 3500 cm⁻¹ civarında geniş bir bandın (asidik OH gerilme bandı) oluşması, esterin tamamen asite dönüştüğünü göstermiştir. ¹H NMR spektrumundaki P-O-CH₂-CH₃ ester karbonlarına ait protonların 4.1 ve 1.2 ppm'deki verdiği piklerin tamamen kaybolması ile %100 verim ile dönüşümün gerçekleştiği gözlenmiştir. Ayrıca fosfonat esterinin ³¹P NMR spektrumunda fosfor piki 19 ppm civarında, buna karşın fosfonik asit ise 12 ppm civarında olduğu gözlenerek polimerde fosfonik aside dönüşüm olduğu gözlenmiştir.

3.1.3. Blok Kopolimer Sentezi

Öncelikle ilk monomer (fosfonat) genel prosedürle homopolimerleştirilerek, ilk monomerin tamamen tükendiği TLC, NMR veya GPC ile analiz edildikten sonra ikinci monomer

(siklooktadien) ortama eklenerek blok kopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir. (Şekil 1) Teorik hesaplamalar yapılarak 10000-10000, 10000-20000, ve 10000-40000 g/mol molekül ağırlıklı üç farklı blok kopolimer sentezlenmiştir. Polimerin FTIR spektrumu alınarak 1011 cm^{-1} civarında P-O-C gerilme bandı, 1243 cm^{-1} civarında C-O gerilme bandı, 1706 cm^{-1} civarında C=O bandı gözlenmiştir. GPC analizi yapılarak polimerlerin molekül ağırlıkları ile PDI değerleri ölçülmüştür. PDI değerlerinin 1.2-1.4 arasında olduğu bulunmuştur. $^1\text{H NMR}$ spektrumu alınarak blok kopolimerin yapısı aydınlatılmıştır. (Şekil 2).



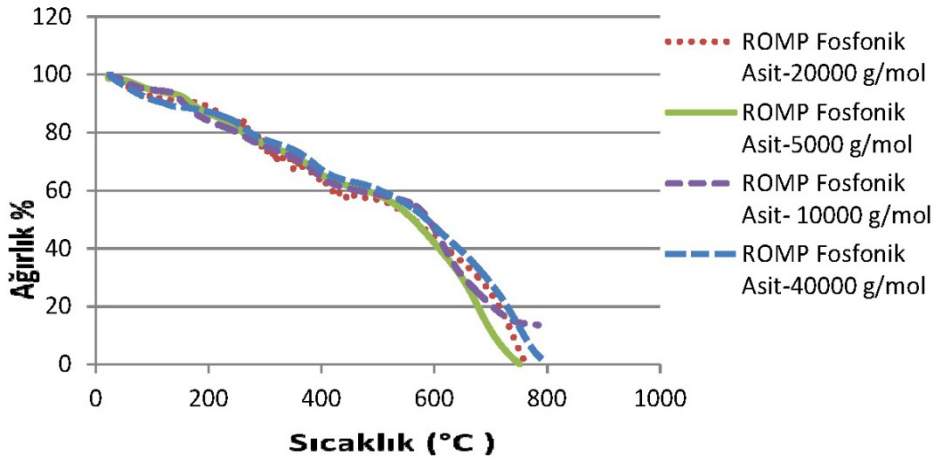
Şekil 2. Fosfonat esteri-siklooktadien blok kopolimerinin $^1\text{H NMR}$ spektrumu

Blok kopolimerin asit haline dönüşümü ise yine trimetilsililbromür ve metanol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. FTIR analizi yapılarak 1240 cm^{-1} civarındaki ester pikinin kaybolduğu, $2500 - 3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bir bandın (asidik OH gerilme bandı) oluştuğu gözlemlenerek dönüşümün gerçekleştiği anlaşılmıştır. $^1\text{H NMR}$ spektrumunda da estere ait 4.2 ppm deki pikin kaybolduğu gözlemlenmiştir. Fosfonik asit gruplarının kolon malzemelerine iyi bir şekilde bağlanmasından dolayı GPC analizi yapılamamıştır.

3.1.4. Termal Analizler

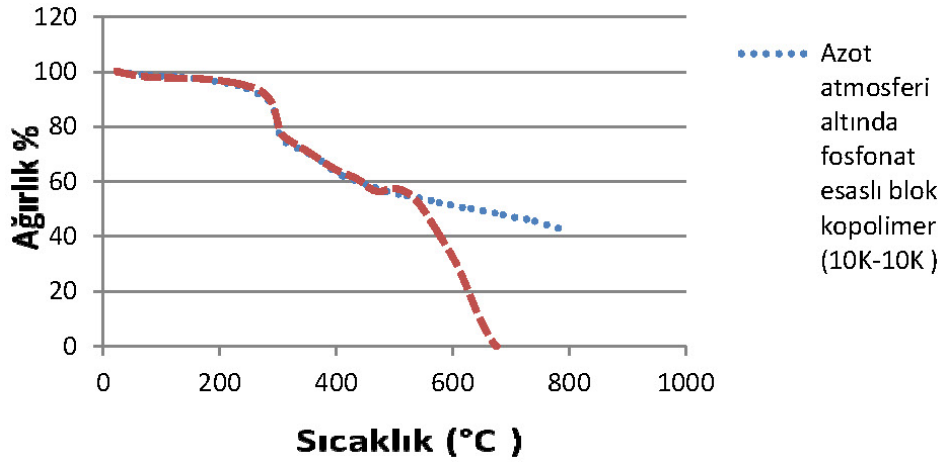
TGA analizleri azot ve oksijen atmosferi altında, $25-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında yapılmıştır. Fosfonat esaslı homopolimerlerin azot atmosferi altında yapılan TGA çalışmalarında bozunma yaklaşık olarak $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ de başlamaktadır. $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ sonunda yaklaşık %40 karbon atığı (char) bıraktığı gözlemlenmiştir. 5000 g/mol molekül ağırlıklı ROMP fosfonat esteri homopolimerinin daha fazla bozunduğu ve daha az karbon atığı bıraktığı (yaklaşık %50) görülmüştür. 40000 g/mol molekül ağırlıklı ROMP fosfonat esteri homopolimerinin ise %60 karbon atığı bıraktığı görülmüştür. Bunun nedeni zincir sonlarının daha fazla olmasıdır. Zincir sonlarında bulunan fenil halkası ile C=C arasındaki tek bağların kopması sonucunda bozunma daha fazla olmaktadır. Azot

atmosferi altında bazı fosfonik asit esaslı ROMP homopolimerleri ile fosfonat esaslı ROMP homopolimerlerinin termal kararlılıkları karşılaştırılarak, fosfonik asit esaslı ROMP homopolimerlerinin termal kararlılıklarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Örneğin; 20000 g/mol molekül ağırlıklı fosfonat esteri esaslı homopolimer 800 °C sonunda %40 karbon atığı bırakırken, aynı molekül ağırlığında fosfonik asit esaslı homopolimerin %50 oranında karbon atığı bıraktığı görülmüştür. ROMP fosfonat esteri polimerlerinin TGA analizleri hava ortamında da gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin, yaklaşık 300 °C de ağırlığında kayıba (bozulmaya) başladığı gözlemlenmiştir. 5000 g/mol ve 40000 g/mol molekül ağırlıklı polimerlerin 650 °C civarında tamamen bozulduğu, 10000 g/mol ve 20000 g/mol molekül ağırlıklı polimerlerin ise 800 °C de tamamen bozulduğu gözlemlenmiştir. Hava ortamında fosfonik asit esaslı ROMP polimerlerinin hepsinin yaklaşık 800 °C civarında tamamen yandığı ve fosfonat esteri esaslı ROMP polimerlerine göre ısı dayanımının daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. 10000 g/mol molekül ağırlıklı fosfonik asit esaslı homopolimerin 800 °C de yaklaşık %10 karbon atığı bıraktığı görülmüştür. (Şekil 3) Fosfonat esaslı polimerlerin oksijen atmosferi altında da TGA çalışmaları yapılmıştır. Fosfonik asit esaslı polimerlerin fosfonat esteri esaslı polimerlere göre ısı kararlılığının (karbon atığı bakımından) daha yüksek olduğu görülmüştür. Örneğin 10000 g/mol molekül ağırlıklı fosfonat esteri esaslı homopolimer yaklaşık % 3 karbon atığı bırakırken, aynı molekül ağırlıklı fosfonik asit esaslı homopolimer yaklaşık %10 karbon atığı bırakmıştır.



Şekil 3. Hava ortamında fosfonik esaslı homopolimerlerin TGA grafikleri

Fosfonat esaslı ROMP blok kopolimerinin (10,000-10,000) azot atmosferi altında yapılan TGA çalışmalarında yaklaşık 300 °C de bozulmaya başladığı ve 800 °C de % 40' ının bozulmadan kaldığı gözlemlenmiştir. Hava ortamında yapılan çalışmada ise yine 300 °C de bozulmaya başladığı ancak yaklaşık 700 °C de tamamının bozulduğu görülmüştür. (Şekil 4)



Şekil 4. Azot atmosferi altında ve hava ortamında blok kopolimerlerin TGA grafikleri

Güç tutuşurluk, bitim işlemi görmüş numunelere uygulanan LOI (Limit oksijen indeksi) testinin esası güç tutuşurluk bitim işlemi görmüş ürün için, yanmayı devam ettirmede gerekli olan en az oksijen miktarının belirlenmesidir. Numune dik konumdadır ve üstten tutuşturulmaktadır. Oksijen/azot karışımı 7 L/dak hız ile yakma odacığma gönderilir. Oksijen oranı düşükten başlanır ve gittikçe yükseltilir. Testin değerlendirilmesi şöyle yapılır: Yanma gazındaki oksijen oranı % 21 ise, ürün normal koşullarda iyi bir yanma özelliğine sahiptir; % 27-28 ise, güç tutuşurluk iyidir. Çalışma kapsamında sentezlenen fosfonat ROMP polimerleri uygun çözücüde çözüldükten sonra çözücünün vakum altında uzaklaştırılması sonucu ince film elde edilmiştir. Aynı zamanda sentezlenen polimerler ticari polimerlere (poliüretan ve ABS) belli oranda (1 grama polimere ağırlıkça %1 fosfonat polimeri) katılarak ince film yapılmıştır. LOI değerlerinin 28 in altında çıktığı gözlenmiştir. İnce film yapılmasında, çözücü olarak THF ve DMF kullanılmış bu çözücülerin polimer matriksinden tam uzaklaştırılmaması sonucu yanma deneyine etki ettiği düşünülmektedir. Ayrıca, katılan madde miktarının düşük olduğu, yüksek miktarda (%10, 20 gibi) katılım sağlanması gerektiği de düşünülmektedir. Örnek hazırlarken daha yüksek konsantrasyonda polimer solüsyonu hazırlanması ve kalın film oluşturma çalışmaları devam etmektedir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, fosfonat grubu içeren monomer sentezlenerek ROMP metodu ile homopolimerleri ve blok kopolimeri sentezlenip, bunların ester grupları asite dönüştürülerek fosfor grupları içeren polimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin alev geciktirici özellikleri incelenmiştir. TGA analizleri sonucuna göre bu polimerlerin 600 °C sıcaklıkta yaklaşık %50 sininin bozunmadan kaldığı gözlenmiştir. Özellikle fosfonik asit esaslı polimerlerin, fosfonat esteri esaslı olanlara göre ısıl kararlılığının daha yüksek olduğu görülmüştür. Günümüzde alev geciktirici katkı maddelerinin önemli bir kısmı yasaklanmakta, yerine yeni nesil, çevre dostu, alev geciktirici katkı maddelerinin araştırılması ve geliştirilmesi üzerine önemli çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle salınım yapmayan, polimer ana zincirine kovalent olarak bağlı alev geciktirici yapıların geliştirilmesi için yapılan araştırmalar desteklenmektedir. Bu çalışma kapsamında fosfor içerikli polimerler sentezlenmiş ve alev geciktirici başka bir katkı koymadan polimerlerin kendiliğinden yanmaz özellik kazandığı görülmüştür. Bu polimerlerin; koltuk, perde, elektronik eşya, kablo yapımı gibi alanlarda

kullanılan polimerlerde katkı olarak kullanılabilmesi gibi uygulama alanına göre katkı değeri yüksek kompozit malzemelerin geliştirilmesinde de kullanılabilmesi öngörülmektedir.

Acknowledgments / Teşekkür

Bu çalışma Yıldız Teknik Üniversitesi KAP01 2012-01-02 nolu projesi kapsamında desteklenmiştir.

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., (2006). Cilt 21, No 1.
- [2] Market study flame retardants, <http://www.ceresana.com/en/market-studies/additives/flame-retardants>,
- [3] A. H. Soloway, W. Tjarks, A. Barnum, F-G Rong, R. F. Barth, I. M. Codogni, J. G. Wilson, (1998). Chem Revs 98, 1515.
- [4] Lu, S.-Y., Hamerton, I., (2002). Prog. Polym. Sci., 27, 1661-1712.
- [5] Green, J., (1992). "A review of phosphorus-containing flame retardants", Fire Sci., 10, 470-487.
- [6] Aaronson, A.M., Bright, D.A., (1996). "Oligomeric phosphate esters as flame retardants", Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem., 110, 83-86.
- [7] Weil, E.D., Levchik, S.V., Ravey, M., Zhu, W.M., (1999). "A survey of recent progress in phosphorus-based flame retardants and some mode of action studies", Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem., 146, 17-20.
- [8] Woodward, G., Harris, C., Manku, J., (1999). "Design of new organophosphorus flame retardants", Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem., 146, 25-28.
- [9] Mouritz, A.P., Gibson, A.G. (2006). "Fire Properties of Polymer Composite Materials", Springer: Dordrecht, the Netherlands, pp 266-269.
- [10] Laoutid, L., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J.-M., Dubois, P., (2009). "New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites", Mater. Sci. Eng. R, 63, 100-125.
- [11] Chen, L. ve Wang, Y.-Z., (2010). "Aryl Polyphosphonates: Useful Halogen-Free Flame Retardants for Polymers", Materials, 3, 4746-4760.
- [12] Maiti, S., Banerjee, S., Palit, S.K., (1993). "Phosphorus-containing polymers", Prog. Polym. Sci., 18, 227-261.
- [13] Ryu, B-Y, Moon, S., Kosif, I., Ranganathan, T., Farris, R.J., Emrick, T., (2009). Polymer, 50, 767-774.
- [14] Moon, S., Ku, B., Emrick, T., Coughlin, E.B., Farris, R.J., (2009). Journal of Applied Polymer Science, 111, 301-307.
- [15] Ranganathan, T., Ku, B-C, Zilberman, J., Beaulieu, M., Farris, R.J., Coughlin, E.B., Emrick, T., (2007). Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 45, 4573-4380
- [16] Ranganathan, T., Zilberman, J., Farris, R.J.; Coughlin, E.B.; Emrick, T., (2006). Macromolecules, 39, 5974-5975.
- [17] Emrick, T.; Ranganathan, T.; Coughlin, E.B.; Farris, R.J.; Zilberman, J., (2011). "Deoxybenzoin based antflammable polyphosphonates and poly(arylate-phosphonate) copolymer compounds, compositions and related methods of use", U.S. Patent 7,863,400 January 4.
- [18] Stackman, R.W., (1982). "Phosphorus-based additives for flame retardant polyester. 2. Polymeric phosphorus esters", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 21, 332-336.

- [19] Balabanovich, A.I., (2003). “Engelmann, J. Fire retardant and charring effect of poly(sulfonyldiphenylene phenylphosphonate) in poly(butylene terephthalate)”, *Polym. Degrad. Stab.*, 79, 85-92.
- [20] Love, J. A.; Morgan, J. P.; Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Angew Chem Int Ed* 2002, 41, 4035-4037.
- [21] Eren, T.; Tew, G. N.; “Phosphonic acid-based amphiphilic dinlock copolymers derived from ROMP” *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 47, 3949-3956 (2009).