T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonuyla t-Bütil Metakrilat'ın Metil Metakrilat ile Üç Kollu Yıldız Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu

Tuğba GÜNGÖR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2006

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonuyla t-Bütil Metakrilat'ın Metil Metakrilat ile Üç Kollu Yıldız Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu

Tuğba GÜNGÖR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez, ... Tarihinde Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Kadir DEMİRELLİ

Üye : Prof.Dr.Mehmet COŞKUN

Üye : Doç. Dr. Fethi KAMIŞLI

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonuyla t-Bütil Metakrilat'ın Metil Metakrilat ile Üç Kollu Yıldız Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu

Tuğba GÜNGÖR

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
2006; Sayfa: 66

Tersiyer bütilmetakrilat (t-BMA) homopolimeri ve metilmetakrilat (MMA), etil metakrilat (EMA) ve n-bütilmetakrilat (n-BMA) ile etilmetakrilatın (EMA) bir seri üç kollu yıldız kopolimer sentezinde başlatıcı olarak 1,3,5-(2-Bromo-2-metelpropiyonato)benzen, katalizör sistem olarak Cu(I)Br/2,2'-bipiridin kullanılarak 110 ^{o}C de Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) metodu kullanıldı. Homo ve kopolimerler FT-IR, ^{1}H-NMR teknikleriyle karakterize edildi. Kopolimer bileşimleri ^{1}H-NMR spektrumlarından hesaplandı. Molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile elde edildi. Kopolimerizasyon sistemde Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross metodlarıyla monomer reaktivite oranları hesaplandı. Üç kollu t-BMA'ın homo- ve MMA, EMA ile kopolmerleri ve üç kollu poli(n-BMA-EMA) kopolimerlerinin termogravimerik analiz (TGA) ölçümleriyle termal kararlılıkları ölçüldü. Üç kollu poli(t-BMA-ko-MMA), poli(t-BMA-ko-EMA) ve poli(n-BMA-ko-EMA) ın camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) Differensiyel Scanning Kalorimetri (DSC) ile ölçüldü,. Tg kopolimer bileşiminin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildi. Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: ATRP, üç kollu polimer, sentez, monomer reaktivite oranı.

ABSTRACT

Master Thesis

THREE ARMED STAR POLYMER SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METHYLMETHACYLATE WITH t-BUTYLMETHACRYLATE VIA ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION METHOD

Tuğba GÜNGÖR

University of Fırat
Graduate School of Natural and Applied Sciencies,
Department of Chemistry
2006; Page: 66

1,3,5-(2-Bromo-2-methylpropionato)benzene was used as a three functional initiator in the synthesis of three-armed star polymer of t-butylmethacrylate (t-BMA) and their copolymers with methylmethacrylate (MMA), ethylmethacrylate (EMA) and n-butylmethacrylate (n-BMA) with ethylmethacrylate (EMA) via the atom transfer radical polymerization (ATRP) method in presence of Cu(I)Br/2,2-bipyridine catalitic system at 110 ^{o}C. The homo- and copolymers were characterized by FT-IR, ^{1}H-NMR techniques. The compositions of the copolymers were calculated from ^{1}H-NMR spectra. The molecular weight and molecular weight distribution were obtained by Gel Permeation Chromatography (GPC). For copolymerization system, their monomer reactivity ratios were obtained by using Kelen-Tüdös and Fineman-Ross methods. The thermal behavior of three-armed homopolymer of t-BMA and its copolymers with MMA and EMA, and three-armed poly(n-BMA-co-EMA) were studied by thermogravimetric analysis (TGA). The glass transition temperature (Tg) of three-armed poy(t-BMA-co-EMA) and three-armed poy(t-BMA-co-EMA) and three-armed poy(n-BMA-co-EMA) were measured y differential scanning calorimetry (DSC). Tg as a function of copolymer composition was plotted. The results obtained were given in comparison with each other.

Keywords: ATRP, three-armed polymer, synthesis, monomer reactivity ratios.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım Hocalarım Doç. Dr. Kadir DEMİRELLİ ve Prof. Dr. Mehmet COŞKUN'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca Doç.Dr. Sinan Saydam'a, GPC ölçümler için Arş. Görv. M.Fatih COŞKUN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca sabır ve her türlü desteklerinden dolayı Annem Ayfer Güngör'e ve Babam Mehmet Güngör'e ve katkılarından dolayı Yeliz Gün Koyuncu'ya sonsuz teşekkürler ederim.

Tuğba GÜNGÖR

İÇİNDEKİLER

ONAY SAYFASI II
ÖZET III
ABSTRACT IV
TEŞEKKÜR V
İÇİNDEKİLER VI
ŞEKİLLER LİSTESİ IX
ŞEMALAR LİSTESİ XII
TABLOLAR LİSTESİ XIII
1- GİRİŞ…. 1
1.1. ATRP'nin Temeli 2
1.1.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonun Mekanizması 2
1.1.1.a. Monomerler 2
1.1.1.b. Başlatıcılar 3
1.1.1.c. Katalizörler 4
1.1.1.d. Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı 5
1.1.1.e. Molekül Ağırlık Dağılımı 5
1.2. Kopilmerlerde Monomer Reaktivite Oranlarının Bulunması 6
1.2.1. Kelen Tüdös Yöntemi ile Reaktive Oranlarının Bulunması 7
1.2.2. Fineman Ross (F-R)Yöntemi 7
1.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Gel Permaation Chromatografi, GPC) 7
1.4. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi 10
1.4.1. Isısal Geçişler 10
1.4.1.a. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 10
1.4.1.b. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) 10
1.4.1.c. Termogravimetrik Metod (TG) 11
2. MATERYAL VE METOD 12
2.1. Kullanılan Cihazlar 12
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler 12
2.3. Üç Kollu Başlatıcının [1,3,5- tri- (2- bromo-2-metilpropiyonato)benzen] Sentezi 13
2.4. Monomerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu 13
2.5. Tersiyer bütilmetakrilat (t- BMA)'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Metodu İle Kinetiğinin İncelenmesi 14

2.6. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Metodu ile Üç Kollu poli(tersiyerbütilmetakrilat) ın Hazırlanması 14
2.7. Üç Kollu Poli(t-BMA-ko- MMA)'ın Atom Transfer Radikal polimerizasyon metodu ile sentezi 15
3- SONUÇLAR.....16
3.1. Üç Kollu Başlatıcı (1,3,5- tri- (2- bromo-2—metilpropiyonato) benzen) (BMPB)'in Karekterizasyonu.....16
3.2. t- BMA'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Metodu ile Kinetiğinin İncelenmesi.....17
3.3. ATRP Yolu İle Hazırlanan Üç Kollu Kopolimerlerinin FT-IR Spektrum Değerlendirilmesi.....19
3.3.1. Üç kollu poli (t-BMA-ko-MMA)'ın FT-IR Spektrum Değerlendirmesi.....19
3.3.2. Üç kollu poli(t-BMA-ko-EMA)'ın FT-IR Spektrum Değerlendirmesi……..20
3.3.3. Üç kollu poli(n-BMA-ko-EMA)'ın FT-IR Spektrum Değerlendirilmesi.....21
3.4. ATRP Yolu İle Hazırlanan Üç Kollu Kopolimerlerin ^{1}H-NMR Spektrum Değerlendirmesi 22
3.4.1. Üç kollu poli(t-BMA-MMA)'ın ^{1}H-NMR Spektrum Değerlendirmesi 22
3.4.2. Üç kollu poli(t-BMA- ko-EMA)'ın ^{1}H- NMR Spektrum Değerlendirmesi.....25
3.4.3. Üç kollu poli(n-BMA-ko-EMA)'ın ^{1}H-NMR Spektrum Değerlendirmesi……..…….27
3.5. ATRP Yoluyla Hazırlanan Üç Kollu Kopolimerlerinin GPC Değerlendirmeleri 29
3.5.1. Üç kollu poli(t-BMA- ko- MMA)'ın GPC Değerlendirilmesi 29
3.5.2. Üç kollu poli(t-BMA- ko-EMA)' ın GPC Değerlendirilmesi 31
3.5.3. Üç kollu poli(n-BMA-ko-EMA) Kopolimer serisinin GPC Değerlendirilmesi 35
3.6. Kopolimer sisteminde monomer reaktivite oranlarının hesaplanması 38
3.6.1. t-BMA- MMA Monomerlerinin Reaktiflik Oranlarının Hesaplanması 38
3.6.2. t-BMA-EMA Monomerlerinin Reaktiflik Oranlarının Hesaplanması 40
3.6.3. n-BMA-EMA Monomerlerinin Reaktiflik Oranlarının Hesaplanması 43
3.7. ATRP Yoluyla Hazırlanan Üç Kollu Kopolimerlerini DSC Ölçümü.....45
3.7.1. Üç kollu poli(t-BMA-ko-MMA)'ın DSC Ölçümü.....45
3.7.2.Üç kollu poli(t-BMA-ko-MMA)'ın DSC Ölçümü.....47
3.7.3. Üç kollu poli(t-BMA-ko-MMA)'ın DSC Ölçümü.....50

3.8. Polimerlerin TGA Ölçümü 51
3.8.1. Üç kollu t-BMA ile MMA kopolimerlerinin TGA Ölçümü 52
3.8.2. Üç kollu t-BMA ile EMA kopolimerlerinin TGA Ölçümü.....54
3.8.3. Üç kollu n-BMA ile EMA kopolimerlerinin TGA Ölçümü.....55
4. TARTIŞMA 57
5. KAYNAKLAR…….....62
6. ÖZGEÇMİŞ……..……...…….……67

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 GPC Kromatografisinin sistematik gösterimi 8
Şekil 1.2. GPC Kromatogramı 9
Şekil 3.1 1, 3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato) benzen'in FT-IR spektrumu 16
Şekil 3.2. 1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato) benzen'in ^{1}H-MMR spektrumu… 17
Şekil 3.3 t-BMA'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu için zaman- % dönüşüm-ln[M_0/M] grafiği [t-BMA]:[CuBr]:[Baş1.]:[bpy]=300:3:1: 18
Şekil 3.4 Üç kollu poli(t-BMA-ko-MMA)'ın FT-IR Spektrumları 19
Şekil 3.5. Üç kollu poli (t-BMA–ko-EMA)'in FT-IR Spektrumları.....20
Şekil 3.6. Üç kollu poli(n-BMA- ko-EMA)'ın FT-IR Spektrumları 21
Şekil 3.7. Üç kollu poli(t- BMA0.90- ko-MMA)'ın ^{1}H-NMR Spektrumu 22
Şekil 3.8. Üç kolu poli(t- BMA0.75- ko-MMA)'ın ^{1}H-NMR Spektrumu 23
Şekil 3.9. Üç kollu poli(t- BMA0.50- ko-MMA)'ın^{1}H-NMR Spektrumu 23
Şekil 3.10. Üç kollu poli(t- BMA0.25- ko- MMA)'ın ^{1}H-NMR Spektrumu 23
Şekil 3.11. Üç kollu poli(t- BMA0.10- ko- MMA)'ın ^{1}H NMR Spektrumu 24
Şekil 3.12. Üç kollu poli(t- BMA0.25- ko-MMA) Kopolimerin ^{13}C NMR Spektrumu 24
Şekil 3.13. Üç kollu poli(t- BMA0.90 - ko- EMA) ^{1}H NMR Spektrumu.....25
Şekil 3.14. Üç kollu poli(t- BMA 0,75-ko-EMA) ^{1}H – NMR Spektrumu.....25
Şekil 3.15. Üç kollu poli(t- BMA 0.50- ko –EMA) ^{1}H- NMR Spektrumu.....25
Şekil 3.16. Üç kollu poli(t- BMA 0.25- ko–EMA) ^{1}H- NMR Spektrumu.....26
Şekil 3.17. Üç kollu poli(t- BMA 0.10- ko–EMA) ^{1}H- NMR Spektrumu.....26
Şekil 3.18. Üç kollu poli(n-BMA 0.90-ko-EMA) ^{1}H NMR Spektrumu 27
Şekil 3.19. Üç kollu poli(n-BMA 0.75-ko-EMA) ^{1}H -NMR Spektrumu 27
Şekil 3.20. Üç kollu poli(n-BMA 0.50-ko-EMA) ^{1}H NMR Spektrumu 27
Şekil 3.21. Üç kollu poli(n-BMA 0.35-ko-EMA) ^{1}H -NMR Spektrumu.....28
Şekil 3.22. Üç kollu poli(n-BMA 0.25-ko-EMA) ^{1}H -NMR Spektrumu.....28
Şekil 3.23. Üç kollu poli(n-BMA 0.10 -ko-EMA) ^{1}H -NMR Spektrumu.....28
Şekil.3.24. Üç kollu poli(t- BMA 0.10- ko–MMA)'ın GPC Eğrisi 29
Şekil 3.25. Üç kollu poli(t- BMA 0.25- ko–MMA)'ın GPC Eğrisi 29
Şekil 3.26. Üç kollu poli(t- BMA 0.35- ko–MMA)'ın GPC Eğrisi 30
Şekil 3.27. Üç kollu poli(t- BMA 0.50- ko – MMA)'ın GPC Eğrisi 30
Şekil 3.28. Üç kollu poli(t- BMA 0.75- ko – MMA)'ın GPC Eğrisi 30
Şekil 3.29. Üç kollu poli(t- BMA 0.90- ko – MMA)'ın GPC Eğrisi 31
Şekil 3.30. Üç kollu poli(t- BMA 0.90- ko – EMA) GPC Eğrisi 31
Şekil 3.31. Üç kollu poli(t- BMA 0.75- ko – EMA) GPC Eğrisi 32

Şekil 3.32. Üç kollu poli(t- BMA 0.50- ko – EMA) GPC Eğrisi.....32
Şekil.3.33. Üç kollu poli(t- BMA 0.35- ko – EMA) GPC Eğrisi.....33
Şekil 3.34. Üç kollu poli(t- BMA 0.25- ko – EMA) GPC Eğrisi.....33
Şekil 3.35. Üç kollu poli(t- BMA 0.10- ko – EMA) GPC Eğrisi.....34
Şekil 3.36. Üç kollu poli(n- BMA 0.90- ko – EMA GPC Eğrisi.....35
Şekil 3.37. Üç kollu poli(n- BMA 0.75- ko – EMA) GPC Eğrisi.....35
Şekil 3.38. Üç kollu poli(n- BMA 0.50- ko – EMA) GPC Eğrisi.....36
Şekil 3.39. Üç kollu poli (n- BMA 0.35- ko – EMA) GPC Eğrisi i.....36
Şekil 3.40. Üç kollu poli(n- BMA 0.25- ko – EMA) GPC Eğrisi.....37
Şekil 3.41. Üç kollu poli(n- BMA 0.10- ko – EMA) GPC Eğrisi.....37
Şekil 3.42. Üç kollu poli(n- BMA- ko-MMA) için Kelen-Tüdös Grafiği.....39
Şekil 3.43. Üç kollu poli(n- BMA- ko-MMA) için Finemann- Ross Grafiği.....40
Şekil 3.44. Üç kollu kopolimer sisteminde M_1 'in bir fonksiyonu olarak m_1 değişimi.....40
Şekil 3.45. Üç kollu poli(t-BMA-ko-EMA) için Kelen-Tüdös Grafiği.....42
Şekil 3.46 Üç kollu poli(t-BMA-ko-EMA) için Finemann-Ross grafiği.....42
Şekil 3.47 Üç kollu kopolimer sisteminde M_1'in bir fonksiyonu olarak m_1 değişimi.....43
Şekil 3.48 Üç kollu poli(n-BMA-ko-EMA) için Kelen-Tüdös Grafiği.....44
Şekil 3.49 Üç kollu poli(n-BMA-ko-EMA) için Finemann-Ross Grafiği.....44
Şekil 3.50 Üç kollu kopolimer sisteminde M_1'in bir fonksiyonu olarak m_1 değişimi.....45
Şekil 3.51 Üç kollu poli(t-BMA0.50-ko-MMA) DSC eğrisi.....45
Şekil 3.52 Üç kollu poli(t-BMA0.0.50-ko-MMA) DSC eğrisi.....46
Şekil 3.53 Üç kollu poli(t-BMA0.0.35-ko-MMA) DSC eğrisi.....46
Şekil 3.54 Üç kollu poli(t-BMA0.0.25-ko-MMA) DSC eğrisi.....46
Şekil 3.55 Üç kollu poli(t-BMA0.0.10-ko-MMA) DSC eğrisi.....47
Şekil 3.56 Üç kollu poli(EMA)'ın 20 ^{0}C/dk ısıtma hızı ile 200 ^{o}C'ye kadar kaydedilen DSC eğrisi.....47
Şekil 3.57 Üç kollu poli(t-BMA%50-EMA) DSC eğrisi.....48
Şekil 3.58 Üç kollu poli(t-BMA%35-EMA) DSC eğrisi.....48
Şekik 3.59 Üç kollu poli(t-BMA%25-EMA) DSC eğrisi.....48
Şekil 3.60 Üç kollu poli(t-BMA%10-EMA) DSC eğrisi.....49
Şekil 3.61 t-BMA ile EMA kopolimer serisindeki t-BMA birimlerine karşı Tg değişimi.....49
Şekil 3.62 Üç kollu poli(n-BMA0,10-ko-EMA)'ın DSC eğrisi.....50
Şekil 3.63 Üç kollu poli(n-BMA0,47-ko-EMA)'ın DSC eğrisi.....50
Şekil 3.64 Üç kollu poli(n-BMA0,85-ko-EMA)'ın DSC eğrisi.....50

Şekil 3.65 Üç kollu n-BMA ile EMA kopolimer serisindeki n-BMA birimlerine karşı Tg değişimi . ….....51
Şekil 3.66 Üç kollu poli(t-BMA0,75-ko-MMA)'ın TGA eğrisi 52
Şekil 3.67 Üç kollu poli(t-BMA0,35-ko-MMA)'ın TGA eğrisi.....52
Şekil 3.68 Üç kollu poli(t-BMA0,25-ko-MMA)'ın TGA eğrisi.....53
Şekil 3.69 Üç kollu poli(t-BMA0,10-ko-MMA)'ın TGA eğrisi.....53
Şekil 3.70 Üç kollu poli(EMA)'ın TGA eğrisi 54
Şekil 3.71 Üç kollu poli(t-BMA0,10-ko-EMA) TGA eğrisi 54
Şekil 3.72 Üç kollu poli(t-BMA0,35-ko-EMA) TGA eğrisi 54
Şekil 3.73 Üç kollu poli(t-BMA0,10-ko-EMA) TGA eğrisi 55
Şekil 3.74 Üç kollu poli(t-BMA0,90-ko-EMA) TGA eğrisi 55

ŞEMALAR LİSTESİ

Şema 2.1. Üç kollu başlatıcının elde reaksiyonu…….13
Şema 2.2. t-BMA'ın üç kollu ATR polimerizasyonu……..…14
Şema 2.4. t-BMA ile MMA'ın üç kollu ATR polimerizasyon reaksiyonu……...…. 15
Şema 4.1. t–BMA'nın üç kollu yapısı……. 57
Şema 4.2. Üç kollu poli(t-Butilmetakrilat-ko-Alkilmetakrilat)'ın yapısı……59

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. 13,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato) benzen'in FT-IR spektrum değerlendirilmesi (en karakteristik olanları) 17
Tablo 3.2. 1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato) benzen'in ^{1}H-NMR spekrumu 17
Tablo 3.3. t-BMA'ın zaman–dönüşüm(%) değerleri 18
Tablo 3.4. t-BMA ile MMA kopolimer serisinin FT-IR spektrum değerlendirilmesi 20
Tablo 3.5. t-BMA ile EMA Kopolimer Serisinin FT-IR Spektrum Değerlendirilmesi 20
Tablo 3.6. n-BMA ile EMA Kopolimer serisinin FT-IR Spektrum Değerlendirmesi 22
Tablo 3.7. Poli(t- BMA0.25 - ko- MMA)'ın ^{1}H NMR Spektrum Değerlendirilmesi 24
Tablo 3.8. Üç Kollu poli(t-BMA – ko- EMA) 'ın Spektrum Değerlendirmesi.....26
Tablo 3.9. Üç Kollu poli(n-BMA -ko-EMA)'ın Spektrum Değerlendirmesi 29
Tablo 3.10 Üç Kollu poli(t- BMA-ko MMA) Kopolimer serisinin GPC Verileri 31
Tablo 3.11. Üç Kollu poli(t- BMA-ko-EMA) Kopolimer serisinin GPC Verileri.....34
Tablo 3.12. Üç Kollu n-BMA ile EMA kopolimer sistemin Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplanması.....38
Tablo 3.13. t-BMA ve MMA'ın Mol Fraksiyonları.....38
Tablo 3.14. t-BMA ve MMA'ın ATRP ile Kelen- Tüdös ve Finemann- Ross parametreleri 40
Tablo 3.15 t-BMA ile MMA kopolimer sistemin Monomer Reaktiflik Oranları 39
Tablo 3.16 t-BMA ve EMA'ın Mol Fraksiyonları.....41
Tablo 3.17 t-BMA ve EMA'ın ATRP metoduyla ile Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross Parametreleri.....41
Tablo 3.18. t- BMA ile EMA Kopolimer Sisteminin Monopar Reaktiflik Oranları.....42
Tablo 3.19 n-BMA ve EMA'ın mol fraksiyonu.....43
Tablo 3.20 Poli(n-BMA-ko-EMA)'ın ATRP metoduyla ile Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross parametreleri 44
Tablo 3.21 Üç kollu n-BMA ile EMA kopolimer sisteminin Monomer Reaktiflik oranları 45
Tablo 3.22. Üç kollu poli(t- BMA-ko –EMA)'ın DSC Ölçümleri.....47
Tablo 3.23. Üç kollu poli(t- BMA ile EMA) kopolimer sisteminin DSC Sonuçları.....49
Tablo 3.24 Üç kollu poli (n-BMA-ko-EMA) kopolimer serisindeki n-BMA birimlerine karşı Tg değişimi 51
Tablo 3.25 Üç kollu poli(t-BMA-ko-MMA) TGA verileri.....53
Tablo 3.26.Üç kollu poli(t-BMA-ko-EMA)'ın TGA eğrisi 55
Tablo 3.27.Üç kollu t-BMA ile EMA kopolimerlerinin TGA sonuçları.....56

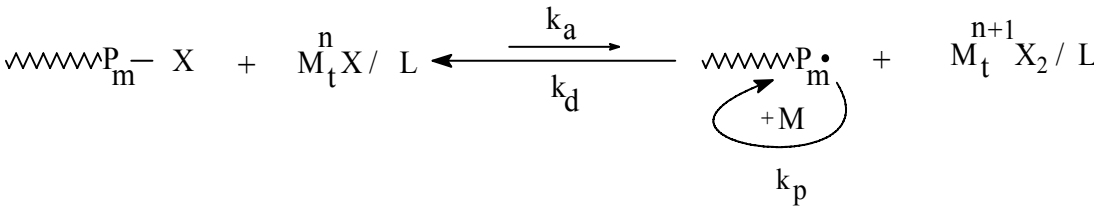
1.GİRİŞ

Polimerler büyük moleküllerden oluşan maddeler olup, polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleriyle kimyasal bağlarla bağlanan moleküllere monomer denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlar ise polimerizasyon reaksiyonu olarak adlandırılmaktadır.

Polimer moleküllerinde birbirlerine bağlanan monomer moleküllerinin sayısı polimerizasyon derecesi olarak adlandırılır. 20. yüzyıiin baslarında, yapay polimerik maddeler ilk kez çesitli amaçlarla kullanılmak üzere endüstriyel ölçelte elde edilmeye başlanmıştır. Ancak sentetik yüksek polimerlerin oluşmasını düzenleyen temel bilimsel ilkeler 1925-1935 yıllarında bulunabilmiştir [1]. Yüksek polimerler kovalent bir yapi göstermektedirler. Bu tür maddelerin makromoleküllerden oluştuğu varsayımı 1920 yılında Staudinger tarafindan ileri sürülmüştür[1]. Staudinger, polistiren ve polioksimetilen (paraformaldehit) için ilk kez uzun zincirli molekül formülleri vermiştir. Polimerik maddeler için ileri sürülen uzun zincir kavramı, bu maddelerin kimyasının ve fiziğinin hızla gelişmesinde uygun bir çıkış noktası sağlamıştır.1920'li yıllardan sonra çağdaş fiziksel ölçme yöntemlerindeki ilerlemeler de bu gelişmeyi destekleyen en önemli etken olarak belirtilmektedir [1]. Bazı polimerler 2 veya daha çok monomerlerin birlikte reaksiyon vermesinden oluşur. Bu polimerler ko-Polimer (Yardımcı polimer) lerdir. Ko-Polimerleri oluşturan mono-merlerin sırasında belirli bir düzen yoktur. Ko - polimerler kesin kullanımlar için uygun özeliklere sahip polimer üretimi denenerek oluşur. Homo polimerler tek monomerden oluşan polimerdir ki bir ko-polimer 2 monomerden üretilir[1].

Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) 1995 de keşfinden beri hızlıca geliştirilmiş ve günümüzde sübstitüe stirenler, metakrilatlar ve akrilonitril gibi geniş bir monomer türevlerinin polimerleştirilmesinde uygun bir yöntem olarak kullanılmaktadır[2]. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile kontrollü olarak lineer, çeşitli şekillerde dallanmış homo ve kopolimerler, aşı kopolimerleri, diblok ve çok bloklu kopolimerler sentezlendiği gibi belli bir merkezden dışarıya doğru çok kollu büyümelerle yıldız polimerlerin sentezi de kolayca yapılabilmektedir[3].

1.1 ATRP'nin Temeli



Şema 1.1 ATRP'nin mekanizması

Atom transfer radikal polimerizasyon mekanizmasında (Şema1.1), başlatıcı olarak kullanılan alkil halojenürdeki R-X bağının homolitik kopması sonucunda oluşan $X^{\bullet}$ halojen atomu, kompleksteki geçiş metaline transfer edilerek geçiş metal bir elektronluk oksidasyonu sağlanır. Transfer sonucunda geriye kalan $R^{\bullet}$ radikaline bir monomer birimi bağlanarak $RM^{\bullet}$ şeklinde yeni bir radikal oluşturur. Bu radikale diğer bir monomer birimi bağlanmadan, kompleksteki geçiş metali indirgenerek $X^{\bullet}$ halojen atomunun $RM^{\bullet}$ radikaline geri transferi sağlanır. Bu aradaki hız basamağı k_{deact}'dur. Her bir monomerin katılımı bu mekanizmaya göre ilerler. Böylelikle ortamdaki bütün monomer birimleri tükeninceye kadar polimerizasyon kontrollü bir şekilde devam eder.

Homojen sistemlerde, ATRP hızının monomer ve başlatıcı bağlamında birinci mertebede olduğu gösterilmiştir[4,5]. Polimerizasyon hızı, aktivatörün deaktivatöre oranıyla da(polimerizasyon sırasında değişebilmesine rağmen) etkilenir.

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak random[6], blok[7], graft[8], star[9] gibi çeşitli bileşenli ve topolojik yapılı kopolimerlerin hazırlanması ve belirlenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmış, monomerlerin uç fonksiyonaliteleri çok iyi bir şekilde kontrol edilebilmiştir.

1.1.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun Mekanizmasının İncelenmesi

1.1.1.a Monomerler

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak stiren, akrilat, metakrilat, akrilamit, metakrilamit ve akrilonitril gibi büyüyen radikalleri stabilize olabilen geniş bir monomer kitlesi ATRP ile polimerleştirilebilmektedir[10].

Aynı şartlar altında her bir monomerin aktif ve ölü türler arasında kendine has bir atom transfer denge sabiti vardır. Birleşmeyle veya orantısız sonlanmayla meydana gelen yan zincir reaksiyonlarının olmadığı bir polimerizasyonda, atom transfer denge sabitinin büyüklüğü ($k_{eq} = k_{act}/k_{deact}$) polimerizasyon hızını belirtir. Denge sabitinin çok küçük olması halinde ATRP ya meydana gelmez yada çok yavaş ilerler. Bunun tersi bir durum olan atom transfer denge sabitinin (k_{eq}) çok büyük olması, yüksek radikal konsantrasyonundan dolayı zincir transfer veya zincir sonlanma reaksiyonlarına neden olacaktır. Bu durum metal kompleksin daha yüksek oksidasyon halinin deaktive edilmesi ile başarılmış olabilir. Böylece, spesifik bir monomer için büyüyen radikallerin konsantrasyonu ve radikallerin deaktivasyon hızı, polimerizasyon hızını ayarlamaya yaramaktadır. Bununla birlikte ATRP bir katalist sistem olduğundan dengenin toplam pozisyonu sadece radikal (monomer) ve ölü türlere bağlı kalmaz aynı zamanda ilave edilen geçiş metal kompleksinin reaktivitesi ve miktarına da bağlı olacaktır.

Stiren ve metakrilatlarla polivinil klorürün graft kopolimerleri makrobaşlatıcı olarak polivinil klorür-ko-vinil kloroasetat kullanılarak ATRP ile hazırlandı [11]. Birkaç AB monomeri: 2-[2-bromopropiyoniloksi etakrilat (metakrilat)], 2-[2-bromizobütiloksi) etil akrilat (metakrilat)], m(1-kloroetil) stiren, p-klorometil stiren ATRP ile hiperdallı polimerleri sentezlenmiştir[12]. Hiperdallı polimerler çok kollu star polimerlerin hazırlanması için de kullanılmıştır

1.1.1.b Başlatıcılar

Başlatıcıların esas rolü bir çok polimer zincirinin büyümesini sağlamaktır. Zincir transfer ve zincir sonlanma reaksiyonları ihmal edilebilecek kadar az ve hızlı bir başlama sağlanıyorsa, bir çok büyüyen zincir sabit kalır ve ilk başlatıcı konsantrasyonuna eşit olur. Teoriksel molekül ağırlığı veya polimerizasyon derecesi (DP), yaşayan (canlı) bir polimerizasyonda başlatıcının ilk konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

$$DP = \frac{[M_0]}{[\text{Başlatıcı}]} \quad \text{x Dönüşüm}$$

ATRP'de alkil halojenürler(RX) tipik olarak kullanılan başlatıcılardır. Polimerizasyon hızı başlatıcının konsantrasyonuna bağlı olarak 1. dereceden çıkar. İyi tanımlanmış molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için X halojen atomunun büyüyen zincir radikalleri ile geçiş metal kompleksi arasındaki transferi hızlı ve seçici olmalıdır.

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda X halojen grubunun brom veya klor olması halinde molekül ağırlık kontrolünün en iyi olduğu görülmüştür. İyod, bakır esaslı ATRP'de akrilatların polimerizasyonunda iyi görev yaparken, flor ise C-F bağının çok güçlü olması nedeniyle homolitik olarak koparılması çok güç olduğundan atom transfer radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmamaktadır[13]. Ayrıca spesifik olarak tiyosiyanatlar ve tiyokarbamatlar gibi bazı pösedo halojenler, akrilat ve stirenlerin polimerizasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmıştır[14,15].

Başlama basamağı iyi bir başlatıcı ile kantitatif ve hızlı olmalıdır. Genel olarak α-karbonunda aril karbonil veya allil grupları gibi aktif sübstitüentleri içeren herhangi bir alkil halojenür, atom transfer radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılabilir. Ayrıca, pek çok ATRP sistemleri için sadece alkil halojenürler değil sülfonil halojenürler de başlatıcı olarak kullanılabilmektedir.

ATRP ile elde edilen polimerlerin zincir uçlarında aktif halojen atomları olduğundan bu tür polimerler birer makro başlatıcı olarak da kullanılabilirler. Böyle makro başlatıcılar yeni diblok , triblok ve graft kopolimerler oluşturmak için ATRP ile zincir uzatmada başarıyla kullanılabilirler [16].

1.1.1.c Katalizörler

ATRP'de, atom transfer dengesinin sağlanabilmesi için ATRP'nin kilit noktasını katalizörler teşkil etmektedir. Bu nedenle atom transfer radikal polimerizasyonun en önemli öğesi katalizörlerdir denebilir. Bir geçiş metal katalizörünün etkili olabilmesi için gerekli olan birkaç husus vardır.

1. Metal merkez, bir elektron tarafından kolayca ulaşılabilir en az iki oksidasyon basamağına sahip olmalıdır.
2. Metal merkezin bir halojene karşı ilgisi olmalıdır.
3. Metalin koordinasyon küresi, oksidasyon sonucunda bir halojen barındırabilecek kadar geniş olmalıdır.
4. Ligand, metal ile güçlü bir kompleks oluşturmalıdır.

Bakır esaslı ATRP'de ligand olarak genelde çift dişli bir ligand olan bipiridin (bpy) kullanılmaktadır. Hızlı deaktivasyonu sağlamak ve CuBr'ün bipiridin ile olan çözünürlüğünü

artırmak için alkil dallanmış bipiridinler de kullanılabilmektedir. Bu çok düşük heterojenlik indisli polimerlerin oluşumunu sağlamaktadır ($M_w/M_n < 1.1$). Piridiniminler ve fenantrolinler gibi diğer çift dişli ligantlar ile pentametildietilentriamin (PMDETA) ve permetillenmiş tetraminler gibi çok dişli ligantlar da benzer olarak kullanılabilmektedir.

Günümüzde bakır esaslı ATRP halen en önemli katalist sistem olarak görülmesine rağmen Ru, Fe, Ni, Pd ve Pt gibi diğer geçiş metalleri de başarıyla kullanılmaktadır.

1.1.1.d Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı

Atom transfer radikal polimerizasyonunda sıcaklığın yükseltilmesiyle, radikal çoğalma hız sabiti ve atom transfer denge sabiti büyüyeceğinden polimerizasyon hızı artar. Polimerizasyon hızının artmasıyla diğer yan reaksiyonların oluşumunda da bir artış olur [17]. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda katalizörün çözünürlüğü artarken diğer yandan da katalizörün bozunması gibi bir durum ortaya çıkabilir. Bu nedenle sıcaklık artışının avantaj ve dezavantajları göz önünde bulundurulduğunda, optimal sıcaklık çoğunlukla monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına bağlı olarak değişir.

1.1.1.e Molekül Ağırlık Dağılımı

Molekül ağırlık dağılımı veya polidispersite(M_w/M_n), polimer zincir uzunluğu dağılımı ile endekslidir. İyi kontrollü bir polimerizasyonda M_w/M_n değeri genellikle 1.10'dan daha düşüktür. ATRP'de heterojenlik indisi aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır.

$$M_w/M_n = 1 + [([RX]_0 . k_p) / (k_{deact} . [D])] . (2/p - 1)$$

$[RX]_0$ = Başlatıcının derişimi

[D] = Deaktivatörün derişimi

k_p = Çoğalma hız sabiti

k_{deact} = Deaktivasyon hız sabiti

p = Monomer dönüşümünü göstermektedir.

Aynı monomer için büyüyen zinciri daha hızlı deaktive eden bir katalizörün kullanılması halinde, düşük polidispersiteli polimerler elde edilebilir(k_p / k_{deact} küçük olduğu için). Buna alternatif olarak, daha yavaş polimerizasyon hızlarında deaktivatörün konsantrasyonun yükselmesiyle de polidispersite düşmektedir. Örnek olarak Cu esaslı ATRP'de az miktarda bakır(II) halojenürün ilavesiyle polimerizasyon hızlarında düşme olacağından, polimerizasyonlar daha iyi kontrol edilmiş olur. Poliakrilatlar ve polistirenler daha

yüksek k_p değerlerine sahip olduklarından polidispersiteler yüksek çıkmaktadır. Alkil halojenürün başlangıçtaki konsantrasyonu yükseltildiğinde daha kısa zincirler oluşacağından polidispersite yükselir[18] Diğer yandan monomer dönüşümünün artmasıyla da polidispersitenin düşeceği anlaşılmaktadır.

ATRP'de deaktivatörün konsantrasyonu polimerizasyon başlangıcında ani olarak artar ve daha sonra yavaşça yükselir. Polimerizasyon başlangıcında az miktardaki bakır(II) halojenürün ilavesi sonucunda sonlanmış zincirlerin çoğalması azaltılabilir. Böylece atom transfer dengesi kontrol edilebilirken, tersi durumda, bakır esaslı ATRP'de az miktarda bakır(I) halojenürün ilavesi sonucunda daha hızlı bir polimerizasyon meydana geleceğinden polidispersite yukarıda anlatıldığı gibi yükselir.

1.2 Kopolimerlerde Monomer Reaktiflik Oranlarının Bulunması

Değişik monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlü (%5'den az) kopolimerler hazırlanarak reaktiflik oranları saptanabilir. Bunun için değişik analitik yöntemler kullanılır. Kopolimerin bileşimi saptandıktan sonra, kopolimerizasyon eşitliği değişik şekillerde formüle edilerek r_1 ve r_2 bulunur.

Deneysel verilerden reaktiflik oranlarının elde edilmesinde çeşitli yollar izlenebilir.

1. Bu yöntem, polimer-monomer bileşim eğrisini deneysel olarak elde ettikten sonra bu eğrinin hangi kuramsal eğri ile çakıştığını doğrudan doğruya bulmaya dayanır. Bileşim eğrisi r_1 ve r_2 değerlerindeki değişmelerden pek fazla etkilenmediği için bu işlemle sağlıklı sonuçların elde edilmesi güçtür.
2. Bir başka yöntem;

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \left(\frac{d[M_1]}{d[M_2]} \left(1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^{-1} \right)$$

denkleminin reaktiflik oranlarından biri için çözümlenmesine dayanır. Monomer karışımının ve elde edilen kopolimerlerin deneysel olarak bulunan bileşimleri yukarıdaki denklemde yerlerine konulur. r_1 değerleri r_2 ye karşılık çizilir. Belirli bir monomer karışımı için her deneyden bir doğru çizgi elde edilir. Çeşitli monomer karışımları için elde edilen doğruların kesişme noktaları r_1 ve r_2 yi verir.

1.2.1 Kelen-Tüdös Yöntemi ile Monomer Reaktivite Oranlarının Bulunması

Farklı monomer bileşimlerinde düşük dönüşümle polimerler hazırlanır. Kopolimerlerin elementel analizi veya ^{1}H-NMR spektrumu IR ve Ultraviole gibi spektroskopik tekniklerle kopolimerlerin bileşimindeki monomer oranları belirlenir. Başlangıç monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanarak K-T parametreleri hesaplanır. Hesaplanan bu parametrelerden η ve ε değerleri ve ε =0 için de η değeri bulunur. Bu değerler yukarıdaki formülde yerine konarak r_1 ve r_2 değerleri hesaplanır.

$\boldsymbol{\alpha} = \sqrt{H_{max} * H_{min}}$

$\mathbf{h} = (r_1 + r_2/\alpha)\,\varepsilon - r_2/\alpha$

$\boldsymbol{\varepsilon} = H/(\alpha+H)$ $\qquad$ $\boldsymbol{\eta} = G/(\alpha+H)$

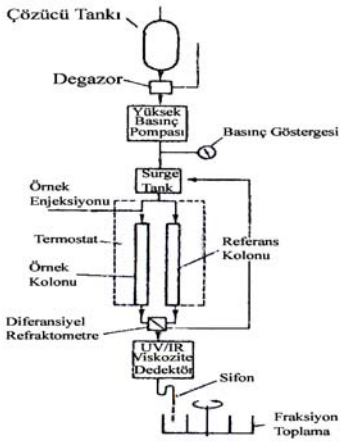
$\mathbf{G} = F(f-1)/f$ $\qquad$ $\mathbf{H} = F^2/f$

1.2.2 Finemann-Ross (F-R) Yöntemi

Kelen-Tüdös yönteminde olduğu gibi, değişik monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlü kopolimerler hazırlanır. Yukarıda bahsedilen yöntemlerden biri veya birkaç yıl kopolimer bileşimindeki monomer oranları belirlenir. K-T yönteminde tanımlandığı şekilde G ve F değerleri hesplanır. F-R bağıntısı $G = F(r_1 - r_2)$'dir. G-F doğrusunun eğimi r_1'i kayması ise r_2'yi verir.

1.3 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Gel Permeation Chromatography, GPC)

GPC (Gel Permeation Chromatography) daha çok heterojenlik indisini tayin etmek için kullanılan bir metotdur. Bir kolon kromatografisi tekniği olan GPC dar molekül ağırlıklı fraksiyonları elde etmek için hazırlanarak kullanılabilir. Ayırma yüksek gözenekli bir materyalle doldurulan bir kolon üzerinden yapılır. Polimer molekülleri büyüklüklerine göre ayrılır. Moleküler eleme olarak da söylenebilir. Ayırmada moleküllerin hidrodinamik hacimleri esas alınır[19]. Küçük moleküller kolonun gözenekleri içerisine difüzlenir ve kolonda daha yavaş yol alırlar. Yüksek molekül ağırlıklı fraksiyonlar böylece öncelikli olarak ayrılmış olur.



Şekil 1.1 GPC Kromatografisinin sistematik gösterimi

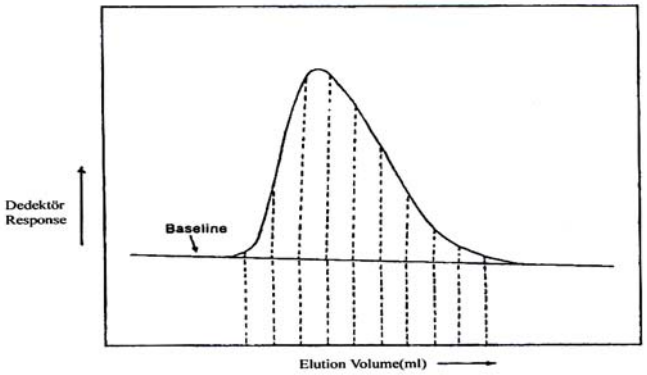
Kolon dolgu materyalleri çeşitli şekillerde oluşturulabilir. Fakat en iyi oluşum çözücü ile şişirilmiş ve divinilbenzenle krosslink ettirilmiş polistirenin kısmen katı tanecikleri veya cam, silika gibi değişik gözeneklere sahip katı taneciklerdir. Eluantdaki polimer fraksiyonların belirlenmesi refraktif indeks veya spektroskopik dedektörlerle (UV veya IR) yapılır. GPC ile yakından ilişkili olan jel filtrasyon kromatografisi (GFC) sulu çözücülerdeki doğal polimerlerin karakterizasyonu için kullanılan bir tekniktir. GFC kolonları genellikle krosslink yapılı dekstranlar yada poliakrilamitler gibi hidrofilik jellerle doldurulur. GPC de olduğu gibi GFC kolonlarındada ayırma işlemi moleküler eleme ile gerçekleşir. Ancak adsorpsiyon, iyon değiştirmede önemli rol oynar.

GPC kromatogramlarında kolondan geçen seyreltik polimer çözeltisine karşı (elution volume) GPC sinyali grafiğe geçirilir. Verilen bir alıkonma hacmindeki molekül ağırlıklarını belirlemek için kromatogram aynı sıcaklık ve çözücüde ortalama molekül ağırlıkları bilinen bir referans kromatogram ile karşılaştırılır. Kalibrasyon yöntemlerinin en yaygın olarak kullanılanları; (a) birincil yöntem olarak bilinen monodispers standart polimerlerin kullanıldığı yöntem ve (b) ikincil kalibrasyon olarak adlandırılan evrensel kalibrasyon yöntemleridir.

Monodispers standart yöntemde, heterojenlik indeksi 1,1 ve daha küçük olan, değişik molekül ağırlıktaki standart polimerlerin çözeltileri kullanılır. Bu çözeltiler kromatografi kolonundan geçerek alıkonulma hacimleri ölçülür ve V_r –logM kalibrasyon grafiği hazırlanır.

İncelenen örnek için aynı koşullarda elde edilmiş kromatogramlar ve kalibrasyon eğrisi kullanılarak molekül ağırlığı dağılımı bulunur. Bu yöntemin en önemli dezavantajı standart olarak kullanılabilecek çok az sayıda monodispers polimer bulunmasıdır. Günümüzde polistiren, polietilenglikol ve polimetilmetakrilat standart monodispers polimer kullanılmaktadır.

Evrensel kalibrasyon yönteminde tüm polimerler için kullanılabilecek bir kalibrasyon eğrisi tanımlar. Bu yöntem, polimer moleküllerinin çözeltide basit yumaklar şeklinde bulunduğu, dolgu maddesiyle polimer arasında bir etkileşme olmadığı ve dolayısı ile ayırmanın yalnızca moleküllerin boyutlarına göre olduğu varsayımları üzerine kurulmuştur. Evrensel kalibrasyon yönteminde kalibrasyon eğrisi, V_r ye karşılık log[η]. M grafiğe geçirilerek elde edilir. Herhangi standart polimer kullanılarak hazırlanabilecek bu grafik evrenseldir. Viskozite sayıları [η], bilinen tüm polimer çözeltilerine uygulanarak ilgili molekül ağırlığı dağılımlarının bulunmasında kullanılır.



Şekil 1.2 GPC Kromatogramı

Klasik kramatografi kolonlarında şişmiş, gözenekli ve çapraz bağlı hidrofilik dekstran, didrofobik polistiren, gözenekli cam, vb. gibi küre şeklinde dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Ancak bu klasik dolgu maddeleri basınca dayanıklı değildir ve istenilen ayırma için uzun kolonlar ve uzun zaman gerektirirler. Oysa günümüzde çok kısa sürede analize olanak sağlayan yüksek basınca dayanıklı, yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip plistiren-divinil benzen ve silika temelli benzeri dolgu maddeleriyle doldurulmuş kolonlar kullanılmaktadır.

1.4. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

1.4.1. Isısal Geçişler

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları Tg ve kristal erime sıcaklıkları Tm bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem Tg hem de Tm' in altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima Tg'nin üzerinde Tm'in altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı Tm'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı Tg'de ise katı halden elastik hale geçiş olur.

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin spesifik hacmin, kırılma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi, camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük bulunmuş olur. Ancak, gerek Tg gerekse Tm'in belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan (ve ek birtakım bilgilerin edinildiği) termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

1.4.1.a Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Kararlı çevre şartlarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden ibarettir. Bunlardan biri incelenen örneğe, diğeri referans maddeye aittir. Örnek ve referans kalorimetrelerin ısıtıcıları elektrik güç ilavesi ile yaklaşık aynı programlanmış sıcaklıkta sabit tutulur. İki kalorimetreye bağlanmış güçler arasındaki fark, örnekteki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder.

1.4.1.b Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu metotta, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir.

Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. DTA ölçümlerinde katı ve sıvı örnekler kullanılabilir.

1.4.1.c Termogravimetrik Metod (TG)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne "termogravimetri" denir. Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir foksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna "dinamik termogravimetri" ; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna "izotermal termogravimetri" denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Kullanılan Cihazlar

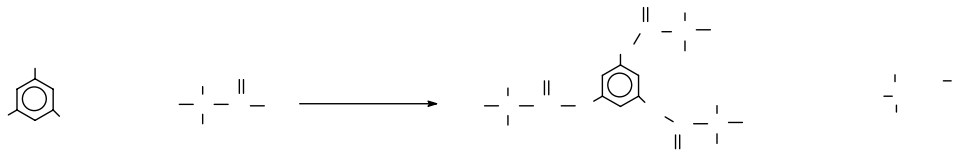
- Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L. 180 model
- ^{1}H-NMR spektrumlarının alınması için JEOL FX 90Q 90MHz, ^{1}H-NMR , BRUKER 300 MHz Ultrashield ^{1}H-NMR (İnönü Üniversitesi) spektroskopileri kullanıldı
- IR spektrumları için MATTSON 1000 ve Perkin ELmer spectrum One FT-IR spektroskopileri
- Polimerlerin TGA, DSC ölçümleri için SHIMADZU marka TGA-50 ve DSC-50 cihazları
- Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının tayini için Agilent 1100 Pump cihazı
- Kurutma işlemleri için Elektro-Mag M50 model etüv
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 marka magnetik karıştırıcı
- Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (motor yağı) ve termostat
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri.

2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

- **Kurutucular:** Susuz Magnezyum sülfat ($MgSO_4$), kalsiyum klorür ($CaCl_2$)
- **Başlatıcılar:** ATRP için laboratuarımızda sentezlenen üç kollu başlatıcı
- **Monomerler**: Tersiyer bütil metkrilat, n-bütil metakrilat, metillmetakrilat, etilmetakrilat monomerleri ticari olarak satın alındı.
- **Çözücüler:** Etil alkol, kloroform, diklorometan, dietileter ve NMR spektrumları için döterolanmış kloroform (d-kloroform)
- **Çöktürücüler:** Etilalkol, n- hekzan,
- **Katalist sistem:** CuBr ve 2,2'-bipiridin
- **İnert gaz:** Argon gazı

2.3.Üç Kollu Başlatıcının [1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen] Sentezi

Üç ağızlı bir deney balonuna önce 1,3,5-tri-hidroksibenzen ve üç katı mol oranında trietilamin eklenerek karışım 0-5 ˚C 'ye kadar soğutuldu. THF de seyreltilmiş 2-brom, 2-metil propiyonilbromür reaksiyon ortamına bir damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. Yaklaşık 24 saat kadar reaksiyon devam etti. Organik faz süzüldü, su ile yıkandıkta sonra susuz $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu. Organik fazdaki çözücü evaporatör yardımı ile uzaklaştırıldı. Kalan kısım sıcak etilalkolde çözülüp soğukta kristallendirilmeye bırakıldı. Kristallenen maddede sarılık uzaklaşıncaya kadar kristallenme işlemi birkaç kez tekrarlandı. Sentezlenen başlatıcının yapısı FT-IR ve NMR İle karakterize adildi. 1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato) benzen'in oluşum reaksiyonu Şema 2.1 de verilmiştir.



Şema 2.1 Üç kollu başlatıcının elde reaksiyonu

2.4. Monomerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

Bütün ATRP reaksiyonlarında aynı deneysel yöntem kullanıldı. Bu yöntemde; önce polimerizasyon tüpü vakum edildi ve argon gazından geçirildi. Ardından tüpe gerekli miktarda CuBr, ligand (2,2'-bipiridin, bpy) ve üç kollu başlatıcı olarak [1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen] sırasıyla 3:6:1 oranlarında alındı. Polimerizasyon tüpü tekrar argon gazından geçirildi. Ardından tüpe polimerleştirilecek monomer veya monomerler eklendi ve tüp argon gazından geçirildi. Tüpün ağzı plastik kapak ile sıkıca kapatıldı. Önceden reaksiyon ortamı için istenilen sıcaklığa ayarlanmış yağ banyosuna tüpler derhal bırakıldı. Yeterli süre sonunda tüp yağ banyosundan çıkarıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Soğuyan tüp içerisine bir miktar çözücü eklenerek polimer çözeltisi seyreltildi. Oluşan polimer çözeltisi süzüldü ve süzüntü çöktürüldü. Çözüp çöktürme işlemi 2-3 kez tekrarlanarak reaksiyona katılmayan monomerlerin ve diğer safsızlıkların ortamdan uzaklaştırılması sağlandı. Elde edilen polimerlerin karakterizasyonunda FT-IR, ^{1}H–NMR, GPC, TGA, DSC teknikleri kullanıldı.

2.5. Tersiyer bütilmetakrilat(t-BMA)'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Metodu ile Kinetiğinin İncelenmesi

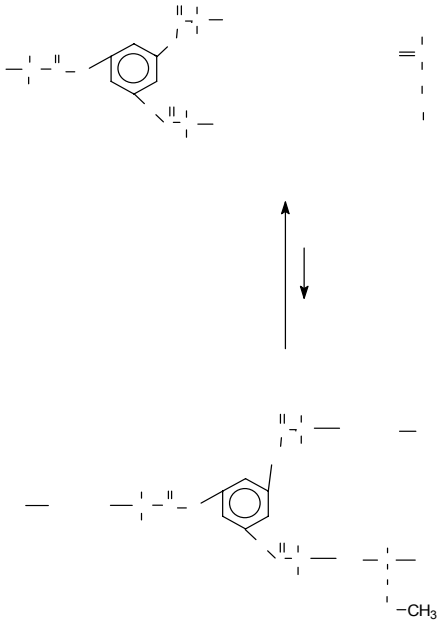
t-BMA'ın polimerizasyonu bölüm 2.4'de bahsedilen prosedüre göre yapıldı. t-BMA 1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen başlatıcısı ile CuBr/bpy katalizörlüğünde 110 ^{o}C'de zamana bağlı olarak bir seri polimerizasyonu gerçekleştirildi. Reaksiyon için kullanılan madde oranları; t-BMA: CuBr: bpy: başlatıcı [1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen]= 300: 3: 6: 1 olarak alındı.

Dönüşüm %'leri ^{1}H-NMR tekniğiyle hesaplandı ve %dönüşüm - Zaman grafiği çizildi. Reaksiyon ortamından alınan çözeltinin ^{1}H-NMR spektrumları EK-1 de verilmiştir.

2.6. AtomTransferRadikal PolimerizasyonMetoduylaÜçKollupoli(tersiyerbütil-metakrilat) 'ın Hazırlanması

t-BMA'ın polimerizasyonu bölüm 2.4 de bahsedilen prosedüre göre 110°C' de yapıldı. Polimerizasyonda kullanılan monomer, Metal halujenür, ligand ve başlatıcı oranları sırasıyla; [t-BMA: CuBr: bpy: başlatıcı [1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen] = 300: 3: 6: 1 olarak alındı . Polimerizasyona 48 saat devam edildi.

Poli(t-BMA)'ın oluşum mekanizması Şema 2.2'de verilmiştir.

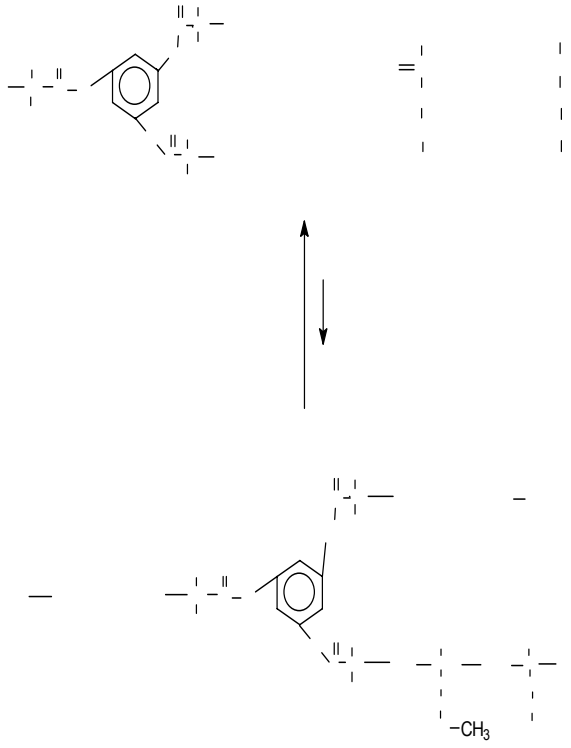


Şema 2.2 t-BMA'ın üç kollu ATR polimerizasyonu

2.7.Üç Kollu Poli(t-BMA-ko- MMA)'ın Atom Transfer Radikal polimerizasyon metodu ile sentezi

t-BMA ve MMA monomerlerinden toplam mol miktarları 0.02 mol olacak şekilde, farklı yüzde bileşimlerinde bir seri kopolimer hazırlandı. Kopolimerler Atom Transfer Radikal Polimerizasyon ATRP metodu ile sentezlendi. ATRP reaksiyonunda katalizör, ligand, başlatıcı, ve monomer oranları [CuBr]: [bpy]:[1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen]: [monomerler]= 3: 6: 1: 300 oranlarında alındı.

Kopolimerizasyon tüpleri önceden 110˚C' ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırıldı. Yeterli süre sonunda tüpler yağ banyosundan çıkarıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Soğuyan tüplere bir miktar çözücü eklenerek polimer karışımı seyreltildi. Polimer çözeltisi süzüldü ve süzüntü n-hegzan yardımıyla çöktürüldü. Çözüp çöktürme işlemi 2-3 kez tekrarlanarak reaksiyona katılmayan monomerler ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 40˚C 'ye ayarlanmış etüvde 24 saat kurutuldu. Elde edilen kopolimerlerin karakterize edilmesinde FT-IR, ^{1}H–NMR, GPC, TGA, DSC tekniklerinden yararlanıldı. Üç kollu kopolimer elde reaksyonu Şema 2.4'de gösterildi.

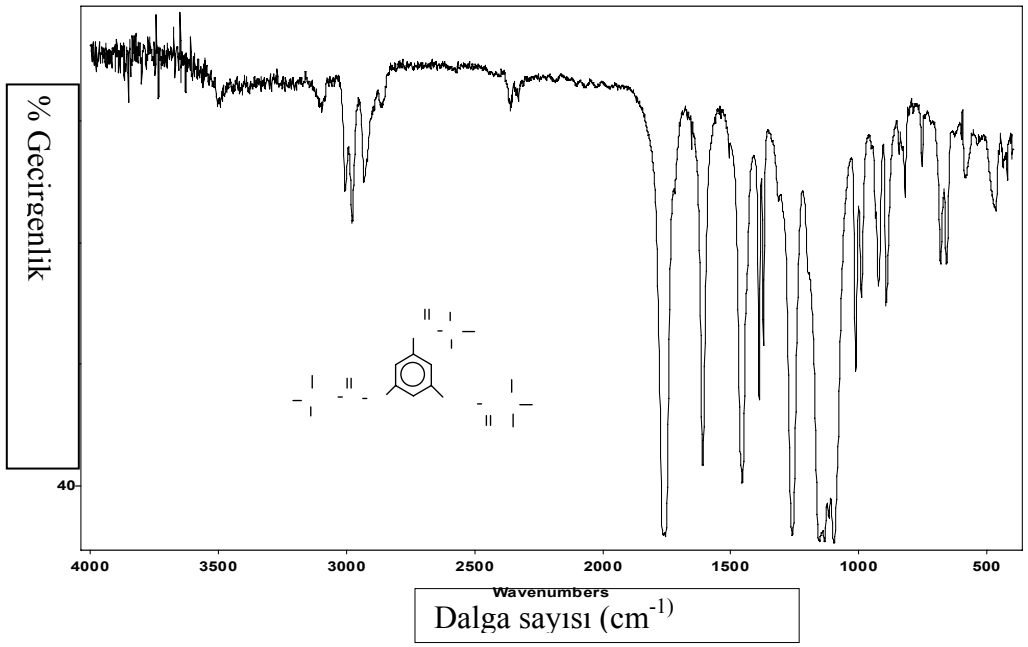


Şema 2.4. t-BMA ile MMA'ın üç kollu ATR polimerizasyon reaksiyonu

3. SONUÇLAR

3.1 Üç kollu başlatıcı [1,3,5-tri-(2-bromo-2-metilpropiyonato)benzen] (BMPB)'in Karakterizasyonu

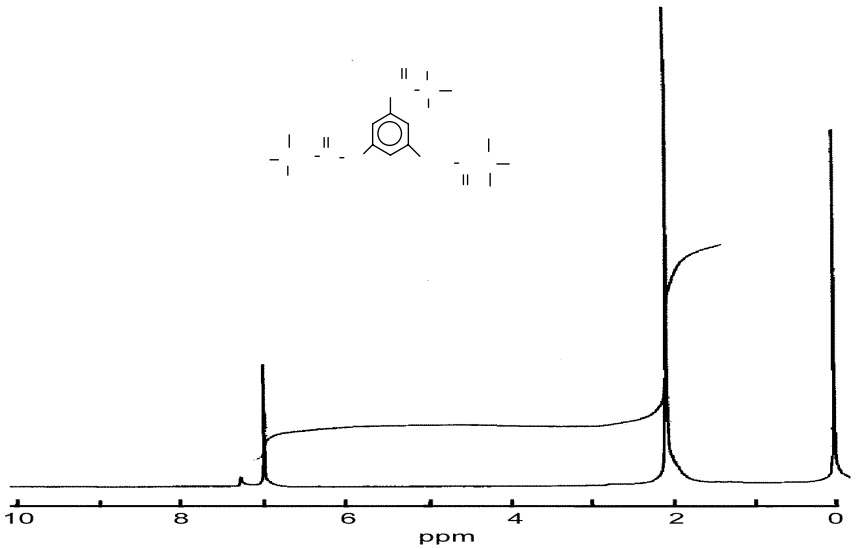
1,3,5-(2-Bromo-2-metilpropiyonato)benzen'in yapısı FT-IR (Şekil 3.1), H^1NMR (Şekil 3.2) ile karakterize edildi. Değerlendirmeleri sırası ile Tablo 3.1, Tablo 3.2'de verildi.



Şekil 3.1 1,3,5-tri-(2-bromo-2-metilpropiyonato)benzen'in FT-IR spektrumu

Tablo 3.1 1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen'in FT-IR spektrum değerlendirmesi (en karakteristik olanları)

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3498	C=O (overton bandı)
2980-2839	C-H gerilme titreşimleri (alifatik)
1764	C=O gerilme titreşimi
1615	C=C gerilme titireşimi (aromatik halka için)
1266	C-O asimetrik gerilme titreşimi
1149	C-O simetrik gerilme titreşimi



Şekil 3.2 1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen'in ^{1}H- NMR Spektrumu

Tablo 3.2. 1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen'in ^{1}H- NMR Spektrum değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
6,98	Aromatik halka protonları
2,04	$C(CH_3)_2$

3.2. t-BMA'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Metodu ile Kinetiğinin İncelenmesi

t-BMA monomeri 1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen başlatıcısı ile CuBr/bpy katalizörlüğünde 110 ^{o}C'de zamana bağlı olarak bir seri polimerizasyonu

gerçekleştirildi. Dönüşüm %'leri ^{1}H-NMR tekniğiyle hesaplandı. Bu amaçla, CH_2 protonların integral yükseklikleri monomer ve polimer yapısındaki diğer alifatik protonların integral yüksekliklerine oranlanarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. Zamana bağlı olarak % dönüşüm değerleri Tablo 3.3'de, zaman-% dönüşüm grafiği Şekil 3.3'de ve ^{1}H-NMR spektrumları da EK-1 de verildi.

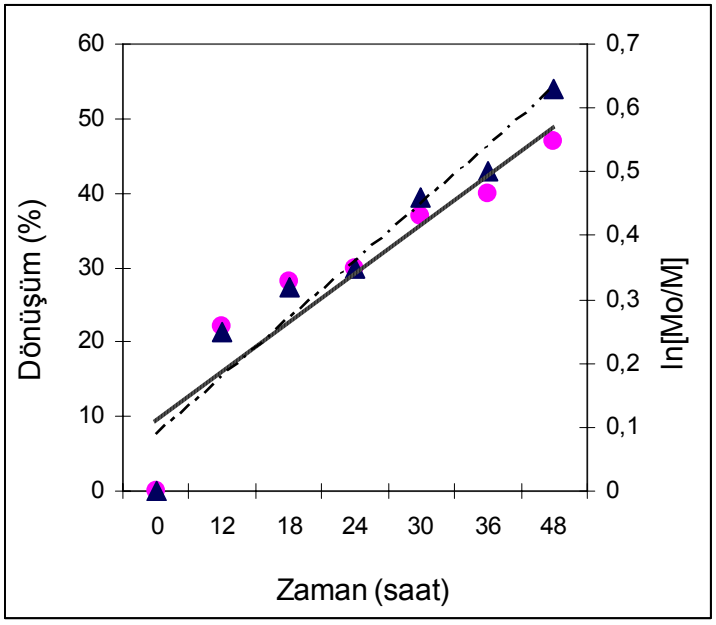
———————————————— = ————————

Burada m_2 monomeri, m_1 polimeri göstermektedir.

Tablo 3.3. t-BMA'ın zaman – dönüşüm(%) değerleri

Zaman(saat)	**% Dönüşüm**	**ln[M$_o$/M]**
12	22	0,25
18	28	0,32
24	30	0,35
30	37	0,46
36	40	0,50
48	47	0,63

.

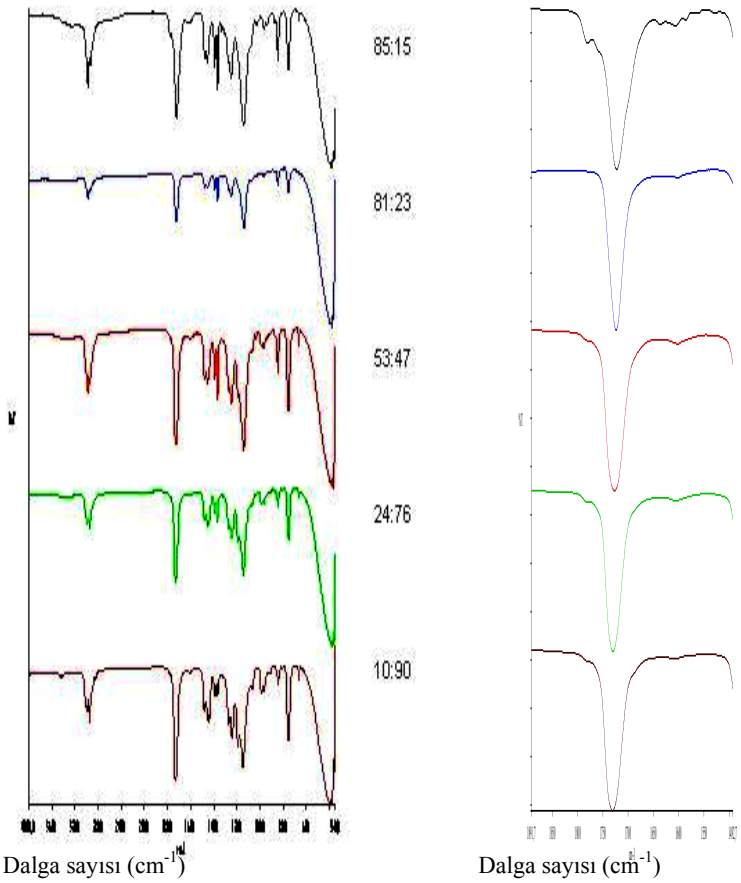


Şekil 3.3 t-BMA'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu için zaman-%dönüşüm-ln[M_o/M]grafiği [t-BMA]:[CuBr]:[Başl.]:[bpy]= 300:3:1:

3.3 ATRP Yoluyla Hazırlanan Üçkollu Kopolimerlerinin FT-IR Spektrum Değerlendirmesi

3.3.1. Üç kollu Poli(t-BMA-ko-MMA)'ın FT-IR Spektrum Değerlendirmesi

t-BMA ve MMA homopolimerleri kullanılarak elde edilen altı değişik kopolimer örneği CH_2Cl'de çözüldü ve NaCl pencere üzerinde film yapılarak IR spektrumları kaydedildi. Kopolimerlerin IR spektrumları Şekil 3.4'de topluca verilmiştir. Değerlendirme Tablo 3.4 de yapılmıştır.



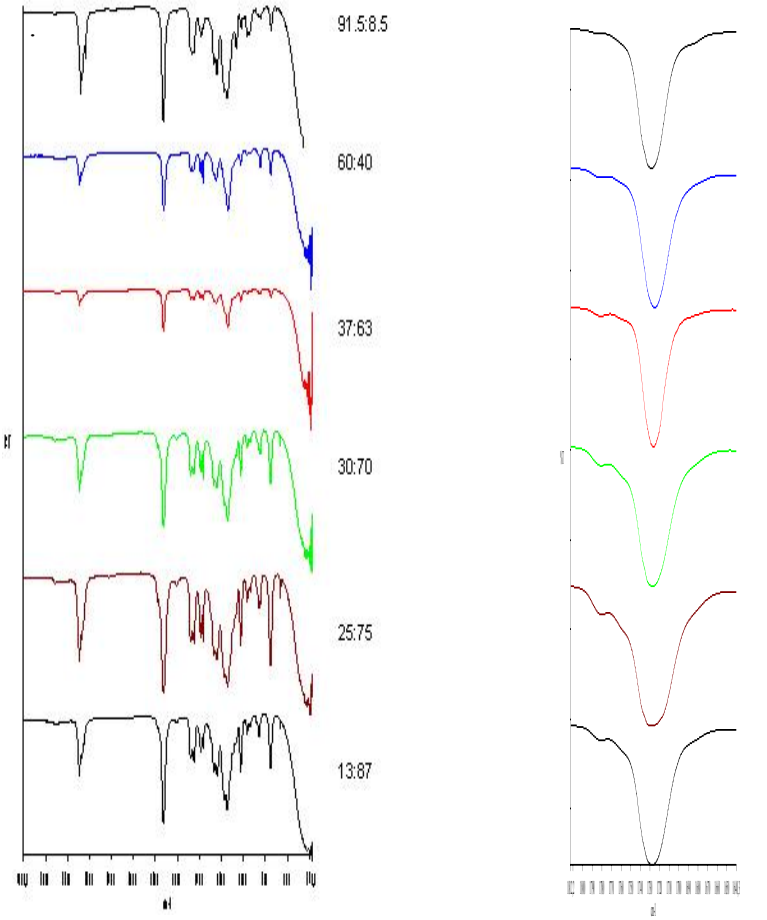
Şekil 3.4 Üç kollu Poli(t-BMA-ko-MMA)'ın FT-IR Spektrumları

Tablo 3.4 t-BMA ile MMA kopolimer serisinin FT-IR Spektrum Değerlendirmesi

	Titreşim Türü
2851-2990	Aromatik C-H gerilmesi
1724	C=O (t-BMA ve MMA birimlerindeki ester karbonili)
1453-1490	Alifatik C-H eğilmesi
1140	C-O asimetrik gerilme
1247	C-O simetrik eğilme

3.3.2. Üç kollu poli(t-BMA-ko-EMA)'ın FT-IR Spektrum Değerlendirmesi

t-BMA ve EMA homopolimerleri kullanılarak elde edilen altı değişik kopolimer örneği CH_2Cl'de çözüldü ve NaCl pencere üzerinde film yapılarak IR spektrumları kaydedildi. Kopolimerlerin IR spektrumları Şekil 3.5'de topluca verilmiştir, değerlendirme Tablo 3.5 de yapılmıştır.



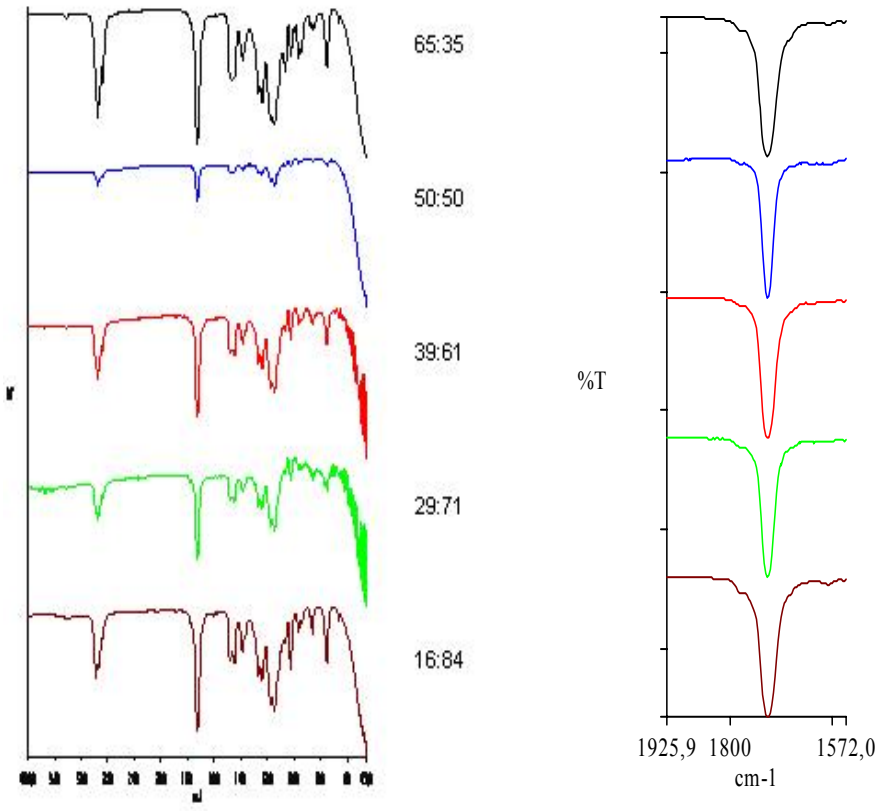
Şekil 3.5 Üç kollu poli(t-BMA-ko-EMA)'ın FT-IR spektrumları

Tablo 3.5. t-BMA ile EMA kopolimer serisinin FT-IR Spektrum Değerlendirmes

Dalga sayısı (cm^{-1})	**Titreşim Türü**
2845-2975	Aromatik C-H gerilmesi
1729	C=O (t-BMA ve MMA birimlerindeki ester karbonili)
1360-1478	Alifatik C-H eğilmesi
1140	C-O asimetrik gerilme
1780	Uç gruptaki C=O gerilmesi

3.3.3. Üç kollu Poli(n-BMA-ko-EMA)'ın FT-IR Spektrum Değerlendirmesi

n-BMA ve EMA homopolimerleri kullanılarak elde edilen altı değişik kopolimer örneği CH_2Cl'de çözüldü ve NaCl pencere üzerinde film yapılarak IR spektrumları kaydedildi. Kopolimerlerin IR spektrumları Şekil 3.6'da topluca verilmiştir. Değerlendirme Tablo 3.6 da yapılmıştır.



Dalga sayısı (cm^{-1}) Dalga sayısı (cm^{-1})

Şekil 3.6.Üç kollu Poli(n-BMA–ko-EMA)'ın FT-IR spektrumları

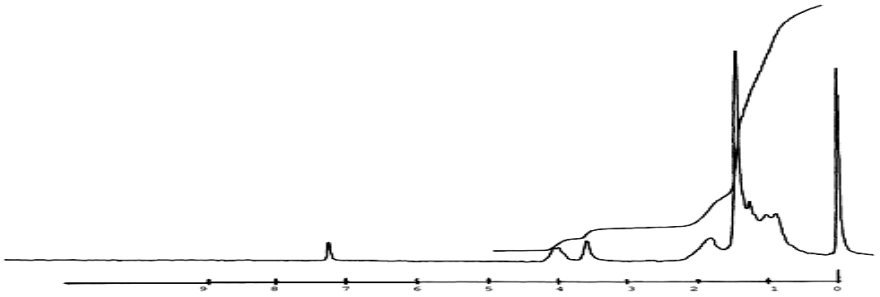
Tablo 3.6. n-BMA ile EMA kopolimer serisinin FT-IR Spektrum Değerlendirmesi

	Titreşim Türü
2873-2978	Aromatik C-H gerilmesi
1728	C=O (n-BMA ve EMA birimlerindeki ester karbonili)
1478-1388	Alifatik C-H eğilmesi
1149	C-O asimetrik gerilme
1270	C-O simetrik eğilme

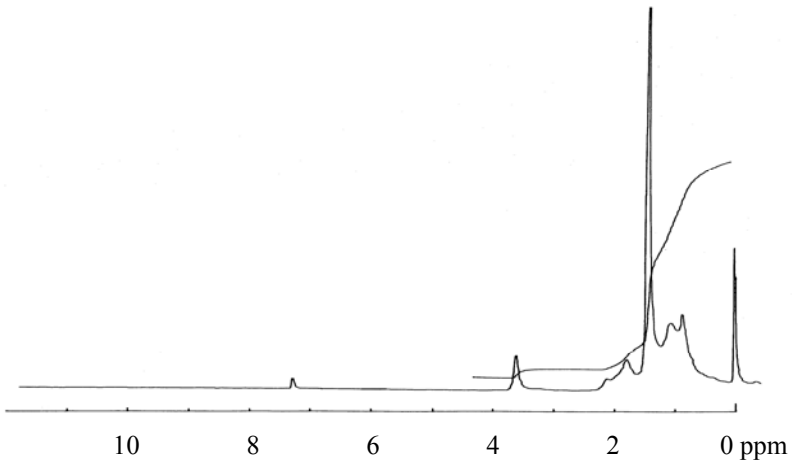
3.4 ATRP Yoluyla Hazırlanan Üç kollu Kopolimerlerinin ^{1}H NMR Spektrum Değerlendirmesi

Kopolimerler $CDCI_3$' de çözülerek oda sıcaklığında ^{1}H-NMR sepktrumlar kaydedildi ve spektrumlar aşağıdaki şekillerde verilmiştir.

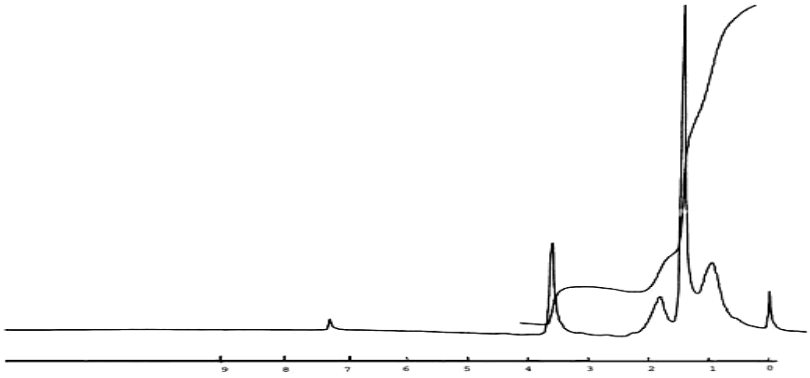
3.4.1.Üç kollu poli(t-BMA-ko-MMA)'ın ^{1}H NMR Spektrum Değerlendirmesi



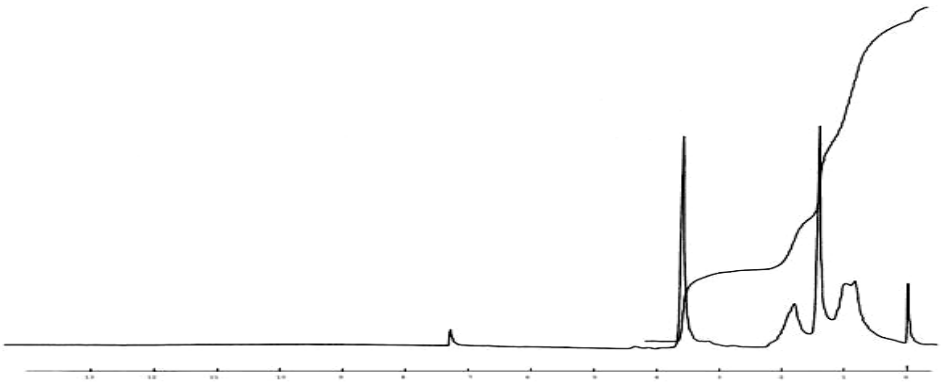
Şekil 3.7 Üç kolu poli(t-BMA0.90-ko-MMA)'ın ^{1}H NMR spektrumu



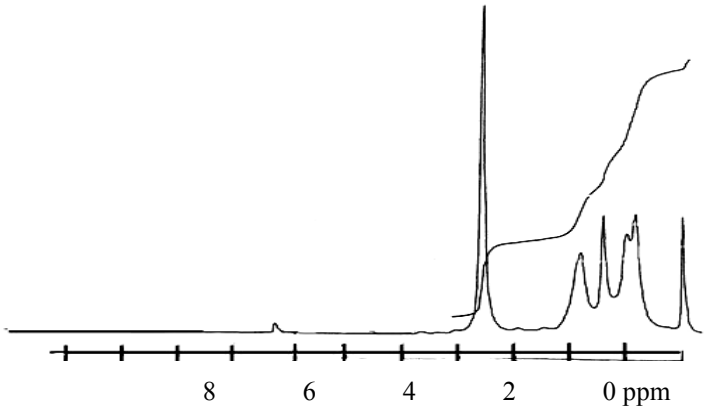
Şekil 3.8. Üç kollu poli(t-BMA0,75-ko-MMA)'ın ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.9. Üç kollu poli(t-BMA0,50-ko-MMA)'ın ^{1}H-NMR spektrumu



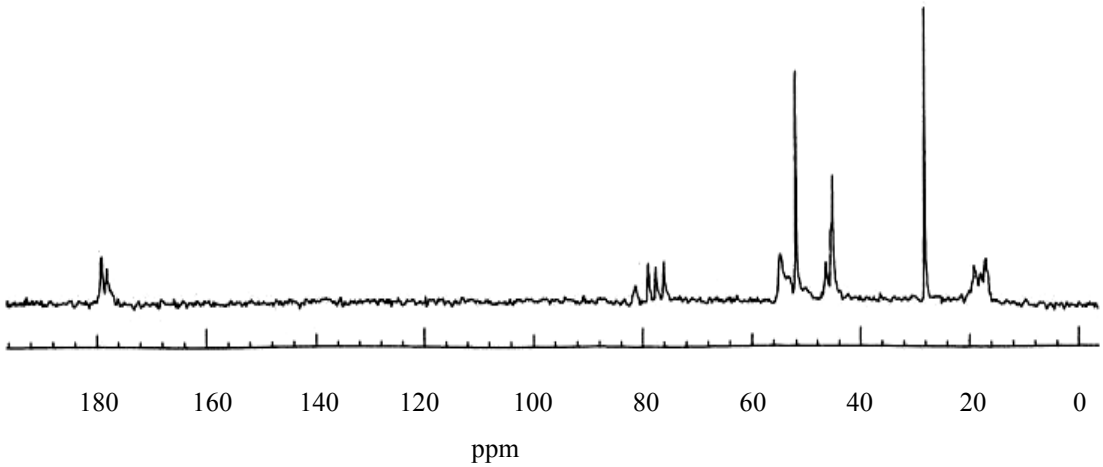
Şekil 3.10. Üç kollu poli(t-BMA0,25-ko-MMA)'ın ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 3.11. Üç kollu poli(t-BMA0,10-ko-MMA)'ın ^{1}H-NMR spektrumu

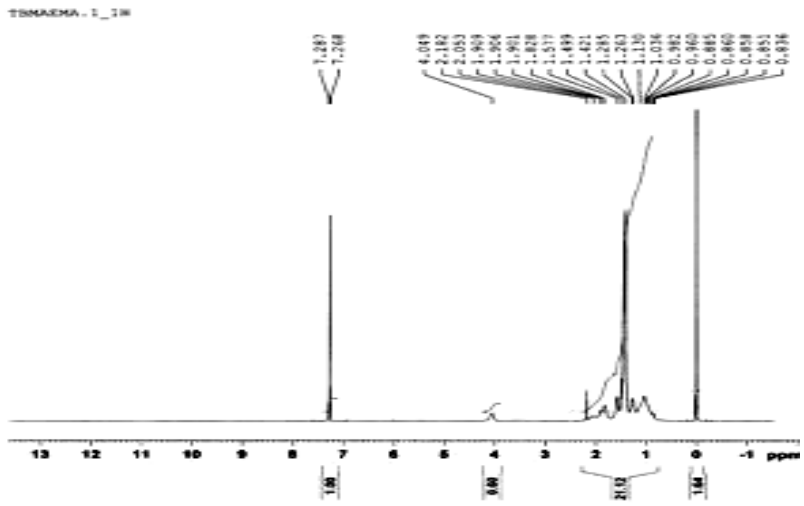
Tablo 3.7 Poli(t-BMA0,10-ko-MMA)'ın ^{1}H NMR spektrum değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	**Proton Türü**
1.4	t-Butil grubundaki CH_3 protonları
1.98	t-BMA ile MMA birimlerindeki CH_2 protonları
3.7	MMA birimindeki -OCH_3 protonları

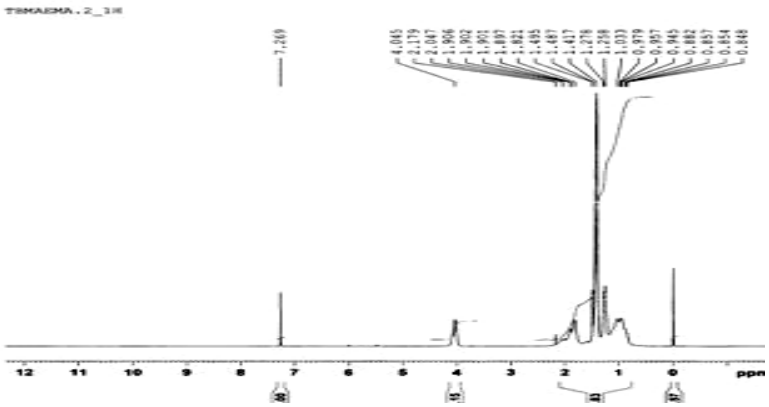


Şekil 3.12. Üç kollu poli(t-BMA0.25-ko-MMA) kopolimerinin ^{13}C-NMR spektrumu

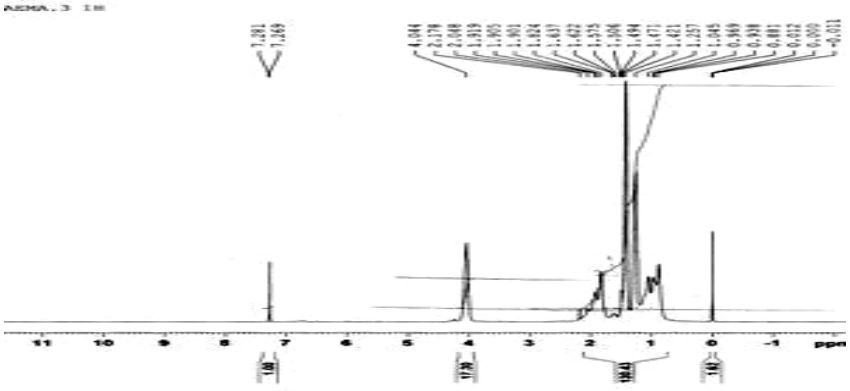
3.4.2. Üç kollu Poli(t-BMA-ko-EMA)'ın ^{1}H NMR Spektrum Değerlendirmesi



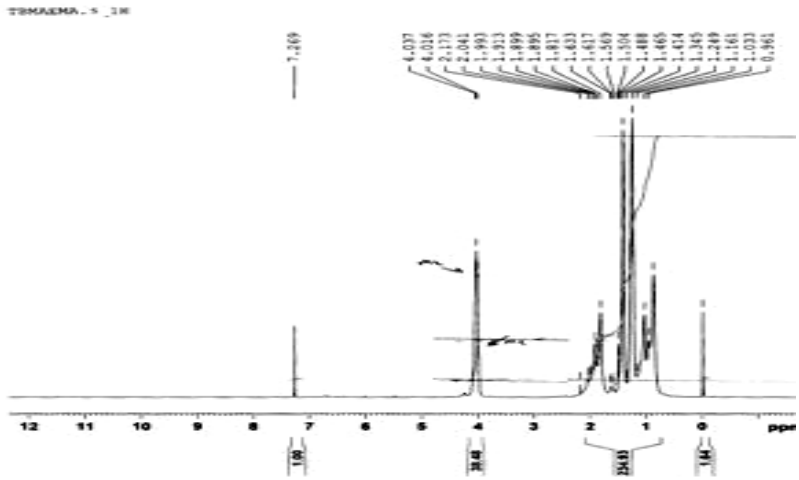
Şekil.3.13. Üç kollu Poli(t-BMA0,90-ko-EMA)'ın ^{1}H-NMR spektrumu



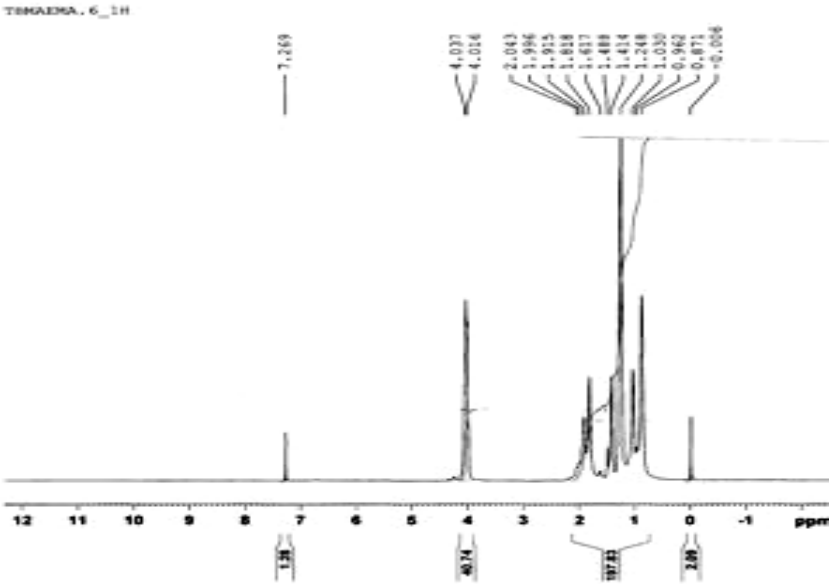
Şekil 3.14. Üç kollu Poli(t-BMA0,75-ko-EMA)'ın ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.15. Üç kollu Poli(t-BMA0,50-ko-EMA)'ın ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.16 Üç kollu Poli(t-BMA0,25-ko-EMA)'ın ^{1}H-NMR spektrumu

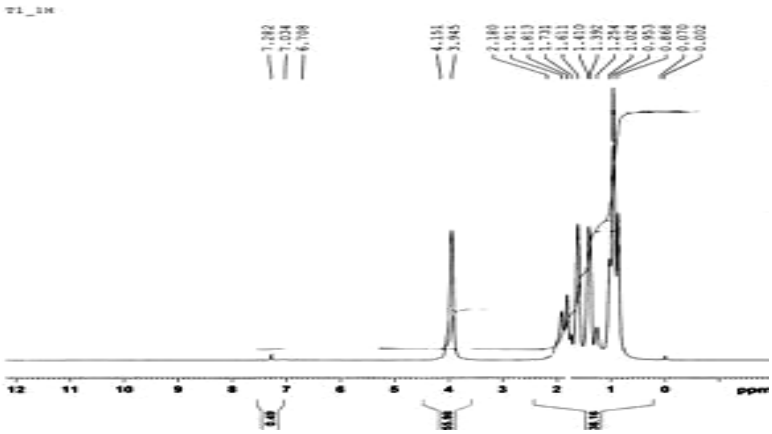


Şekil 3.17 Üç kollu poli(t-BMA0,10-ko-EMA)'ın ^{1} H-NMR spektrumu

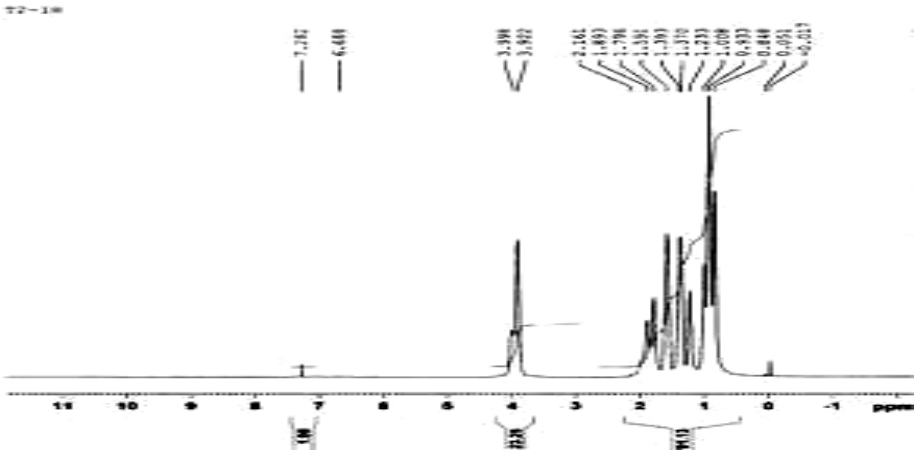
Tablo 3.8.Üç kollu poli(t-BMA-ko-EMA)'ın spektrum değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	**Proton Türü**
1.4	t-Butil kökündeki CH_3 protonları
1.98	t-BMA ile EMA birimlerininin ana zincirdeki CH_2 protonları
4,0	EMA birimindeki -OCH_2- protonları

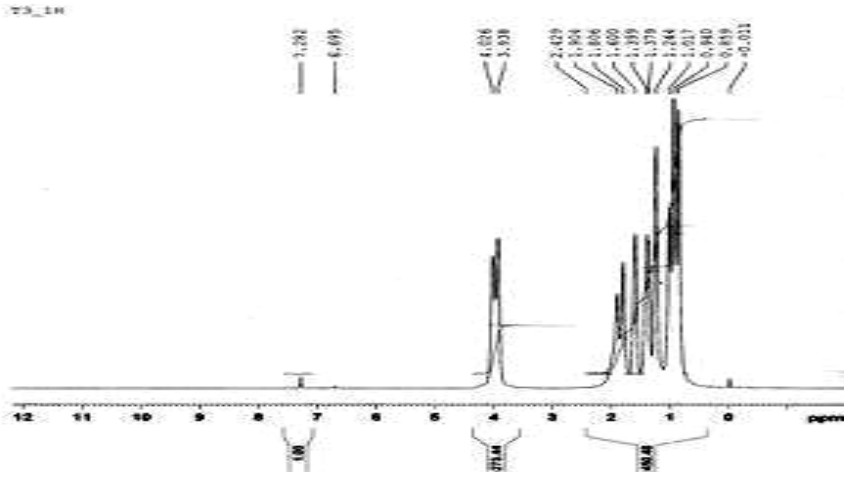
3.4.3 Üç kollu Poli(n-BMA-ko-EMA)'ın ^{1} H NMR Spektrum Değerlendirmesi



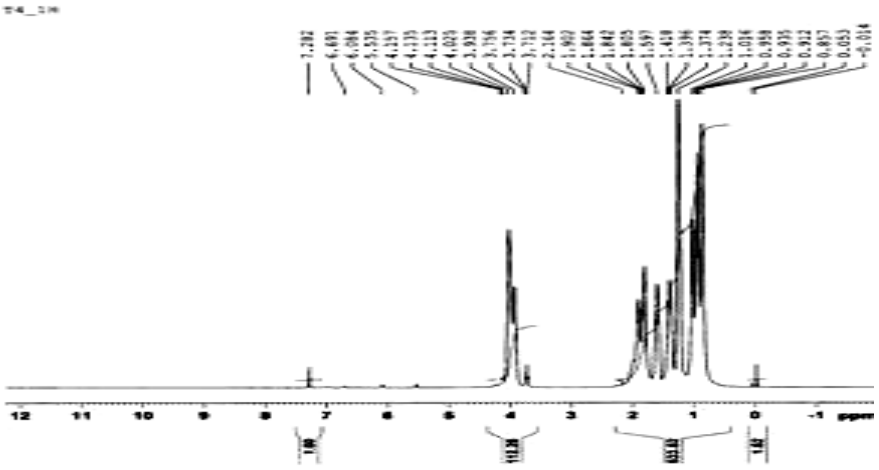
Şekil 3.18 Üç kollu poli(n-BMA0,90-ko-EMA) [1] H NMR spektrumu



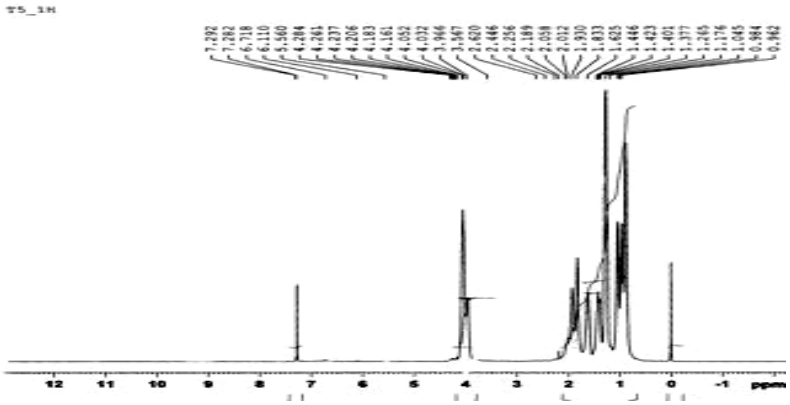
Şekil 3.19 Üç kollu poli(n-BMA0,75-ko-EMA) [1]H-NMR spektrumu



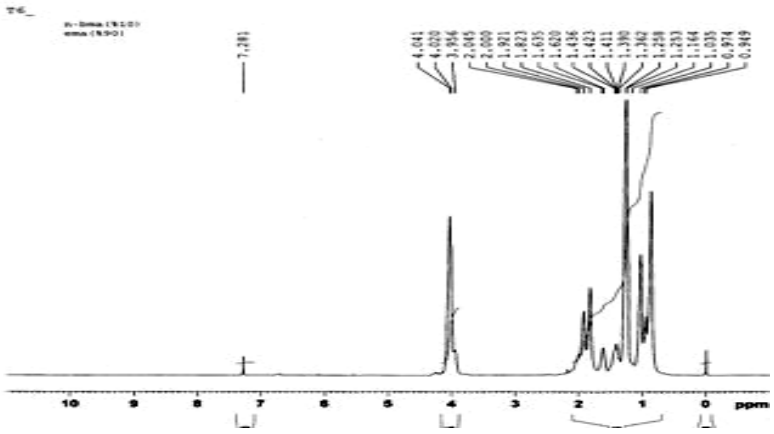
Şekil 3.20 Üç kollu poli(n-BMA0,50-ko-EMA) [1] H NMR spektrumu



Şekil.3.21 Üç kollu poli(n-BMA0,35-ko-EMA) ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.22 Üç kollu poli(n-BMA0,25-ko-EMA) ^{1}H-NMR spektrumu



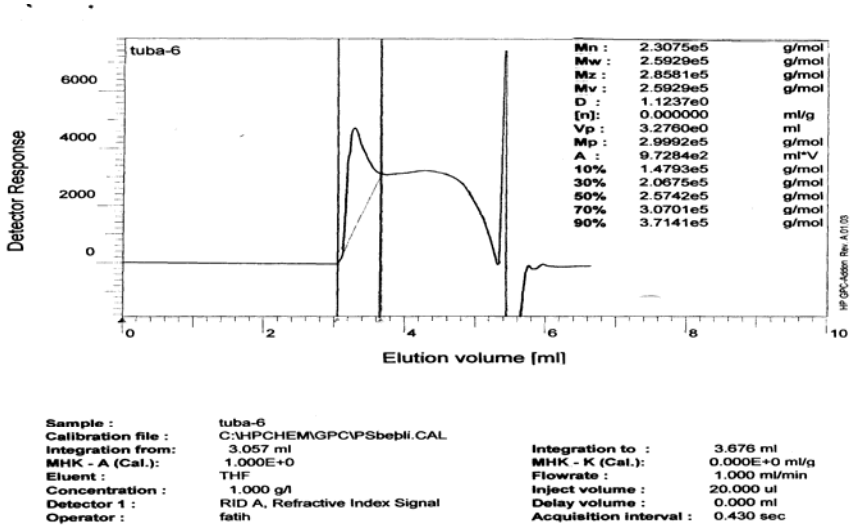
Şekil 3.23 Üç kollu poli(n-BMA0,10-ko-EMA) ^{1}H-NMR spektrumu

Tablo.3.9 Üç kollu Poli(n-BMA-ko-EMA)'ın spektrum değerlendirilmesi

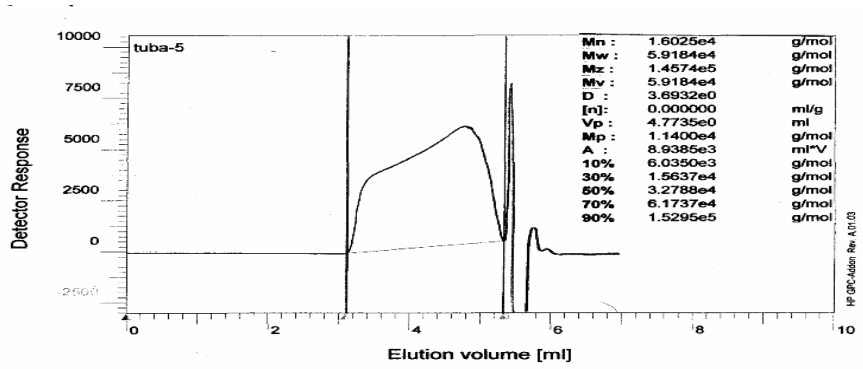
Kimyasal Kayma(ppm)	Proton Türü
1.4	n-Butil kökündeki CH_3 protonları
1.98	n-BMA ile EMA birimlerindeki CH_2 protonları
3.95	n-BMA birimlerindeki -OCH_2 protonları
4.05	EMA birimlerindeki -OCH_2- protonları

3.5. ATRP Yoluyla Hazırlanan Üç kollu Kopolimerlerinin GPC değerlendirilmesi

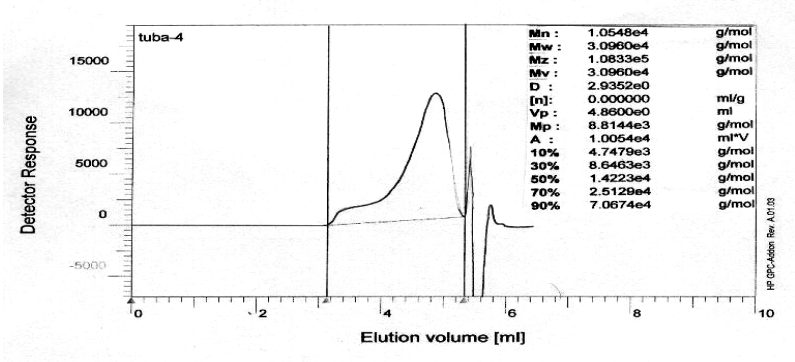
3.5.1 Üç kollu Poli(t-BMA-ko-MMA)'ın GPC Değerlendirilmesi



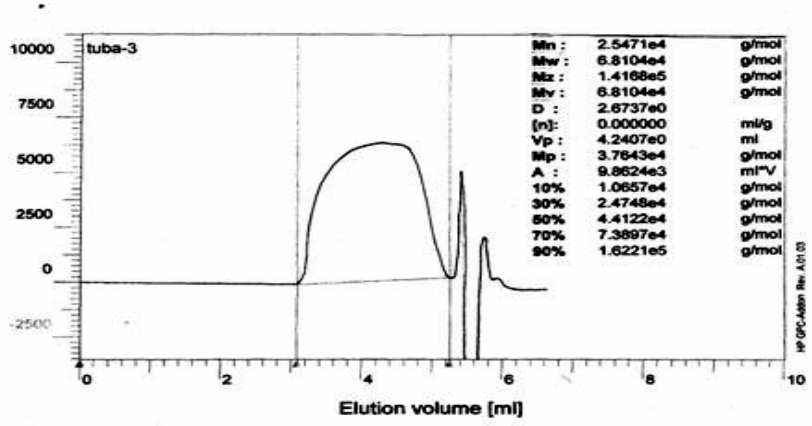
Şekil 3.24. Üç kollu poli(t-BMA0,10-ko-MMA)'ın GPC Eğrisi



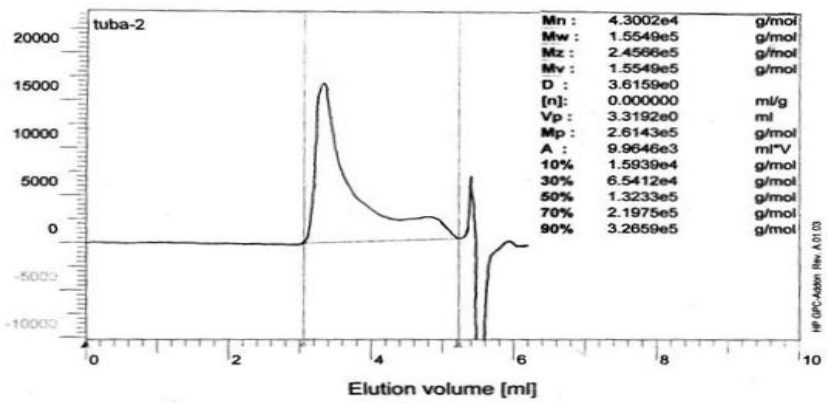
Şekil 3.25 Üç kollu poli(t-BMA0,25-ko-MMA)'ın GPC Eğrisi



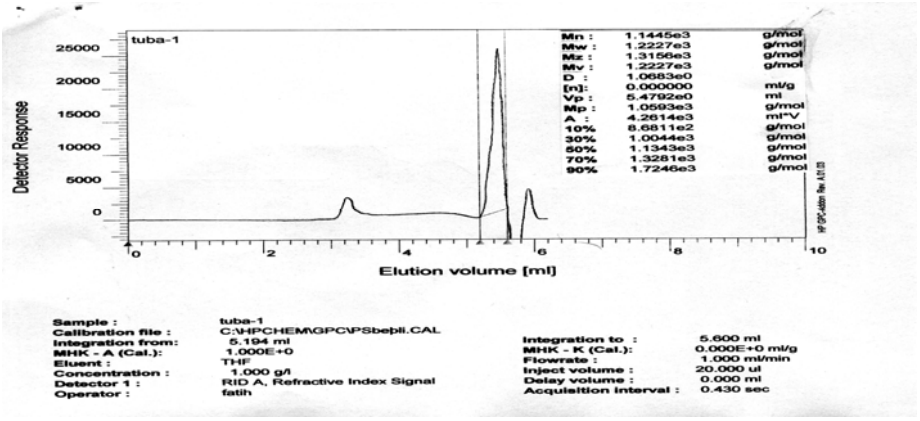
Şekil.3.26. Üç kollu poli(t-BMA0,35-ko-MMA)'ın GPC Eğrisi



Şekil 3.27. Üç kollu poli(t-BMA0,50-ko-MMA)'ın GPC Eğrisi



Şekil 3.28 Üç kollu poli(t-BMA0,75-ko-MMA)'ın GPC Eğrisi

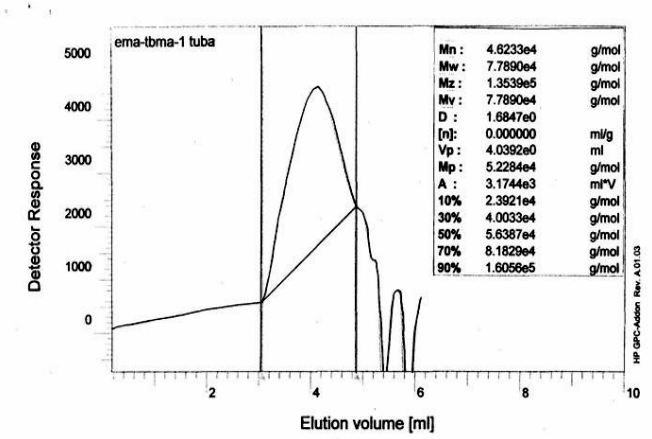


Şekil 3.29 Üç kollu poli(t-BMA0,90-ko-MMA)'ın GPC Eğrisi

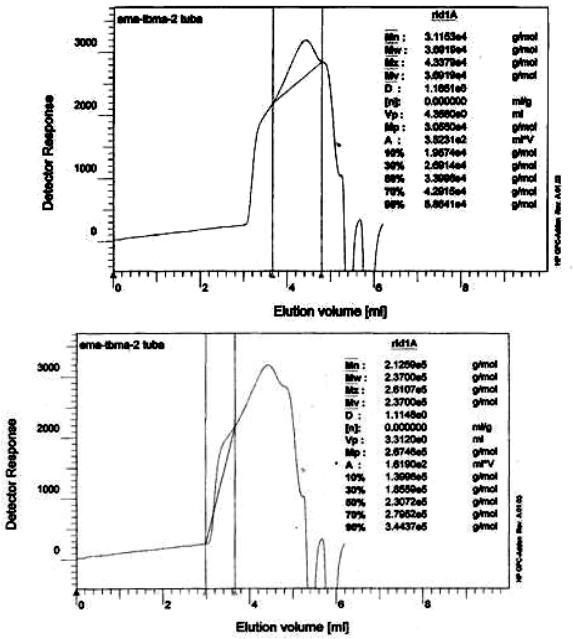
Tablo 3.10 Üç kollu poli (t-BMA-ko-MMA) kopolimer serisi GPC verileri

%polimer bileşimleri	M_n (g/mol)	M_w(g/mol)	M_v(g/mol)	Mw/Mn
Poli (t-BMA0,90-ko-MMA)	11440	12220	12220	1,07
Poli (t-BMA0,75-ko-MMA)	43000	15540	15540	0,36
Poli (t-BMA0,50-ko-MMA)	25470	68100	68100	2,67
Poli (t-BMA0,35-ko-MMA)	10548	30960	30960	2,94
Poli (t-BMA,25-ko-MMA)	16020	59180	59180	3,69
Poli(t-BMA0,10-ko-MMA)	23070	25920	25920	1,12

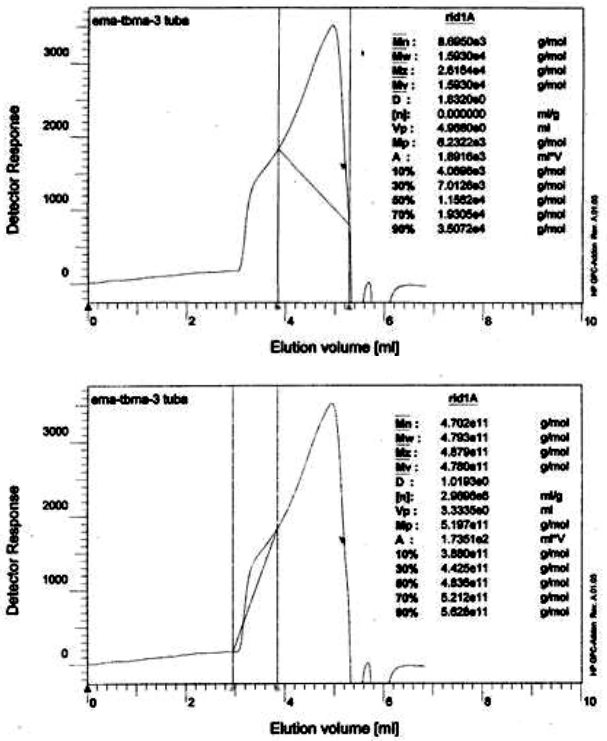
3.5.2 Üç kollu Poli(t-BMA-ko-EMA)'nın GPC Değerlendirilmesi



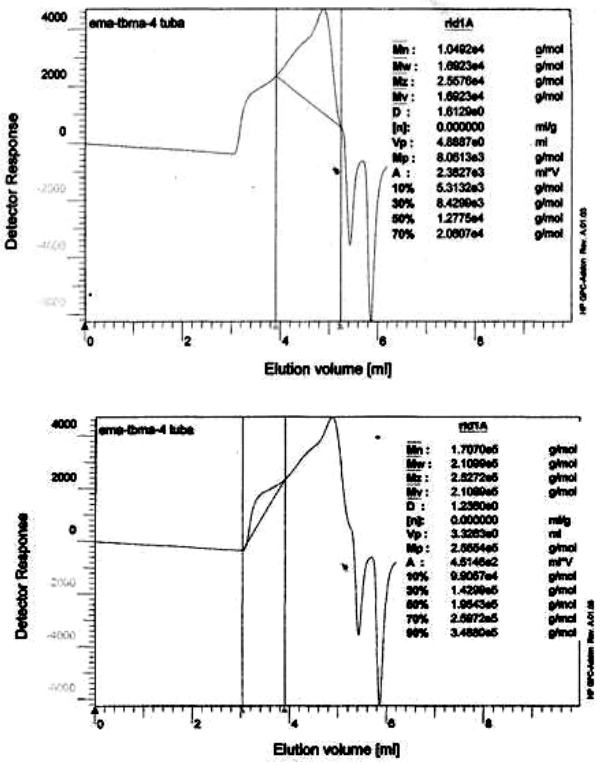
Şekil 3.30.Üç kollu poli(t-BMA0,90-ko-EMA) GPC Eğrisi



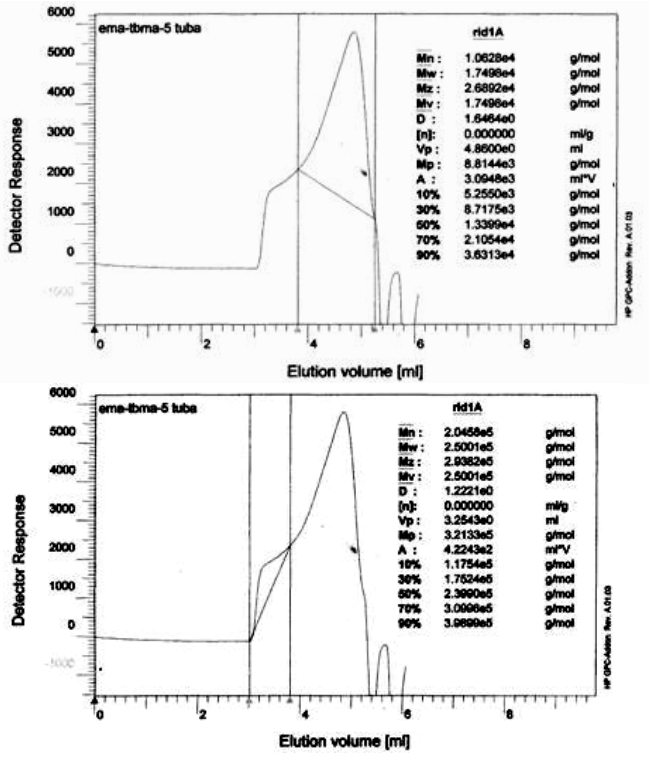
Şekil 3.31. Üç kollu poli(t-BMA0,75-ko-EMA) GPC eğrisi



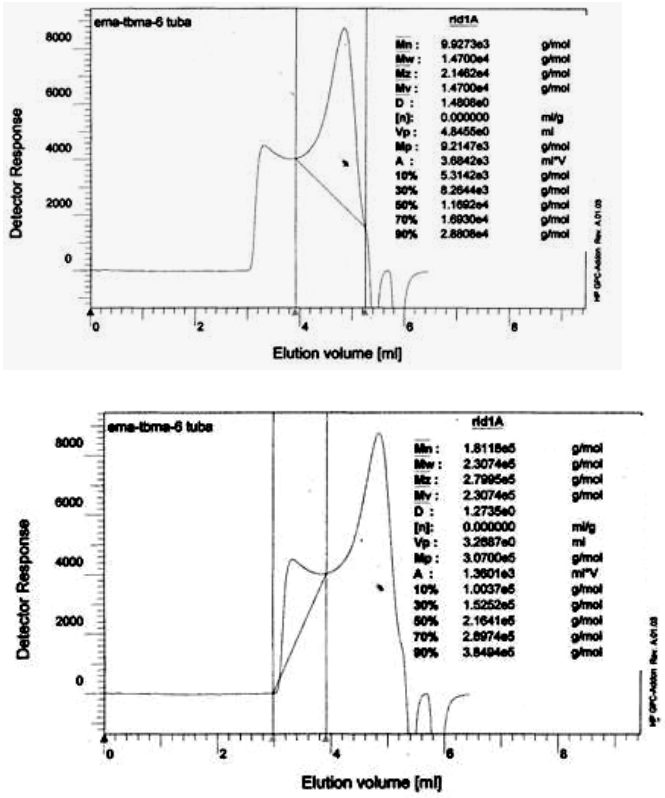
Şekil 3.32.Üç kollu poli(t-BMA0,50-ko-EMA) GPC eğrisi



Şekil 3.33. Üç kollu poli(t-BMA,35-ko-EMA)GPC eğrisi



Şekil 3.34. Üç kollu poli(t-BMA0,25-ko-EMA) GPC eğrisi

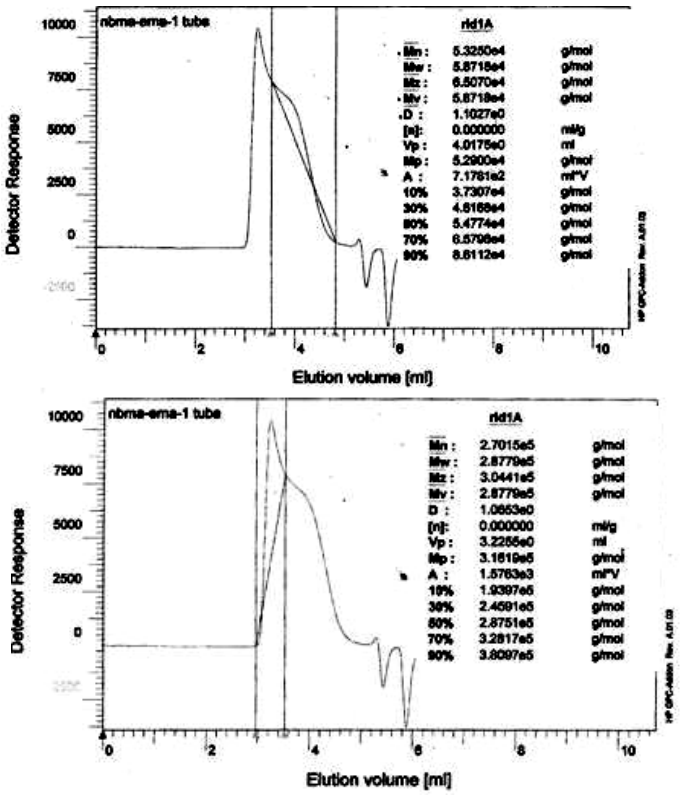


Şekil 3.35 Üç kollu poli(t-BMA0,10-ko-EMA) GPC eğrisi

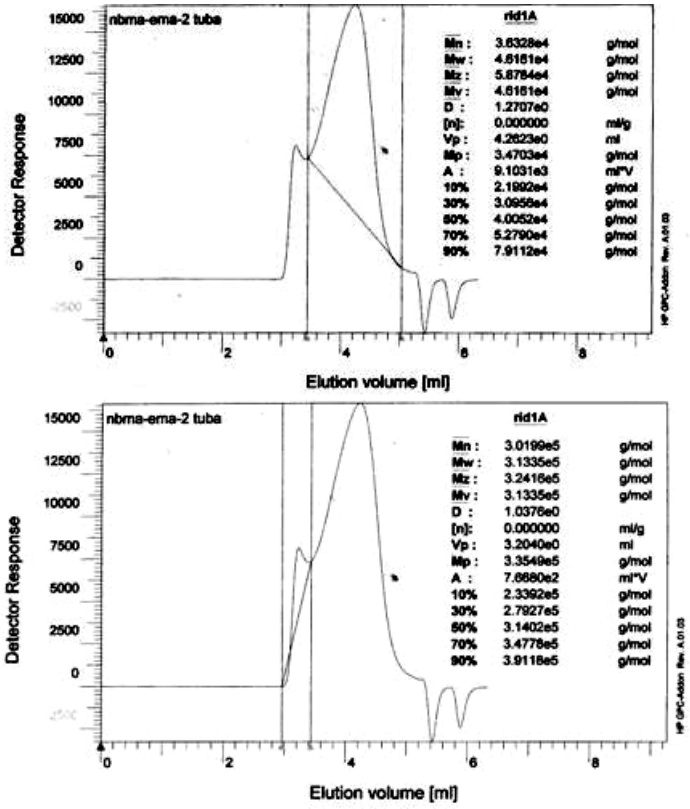
Tablo 3.11 Üç kollu poli(t-BMA-ko-EMA) kopolimer serisinin GPC verileri

Kopolimer	M_n (g/mol)	M_w(g/mol)	M_v(g/mol)	Mw/Mn
Üç kollu Poli (t-BMA0,90-ko-EMA	4600	7700	7700	1,59
Üç kollu Poli (t-BMA0,75-ko-EMA)	31000 210000	36000 230000	36000 230000	1,16 1,09
Üç kollu Poli (t-BMA0,50-ko-EMA)	8700 $4,710^{11}$	16000 $4,810^{11}$	16000 $4,810^{11}$	1,18 1,02
Üç kollu Poli (t-BMA0,35-ko-EMA)	10000 170000	17000 210000	17000 210000	1,70 1,23
Üç kollu Poli (t-BMA0,25-ko-EMA) Üç kollu Poli (t-BMA0,10-ko-EMA)	10000 200000 9900 181000	17000 250000 14700 230000	17000 250000 14700 230000	1,70 1,25 1.48 1.27

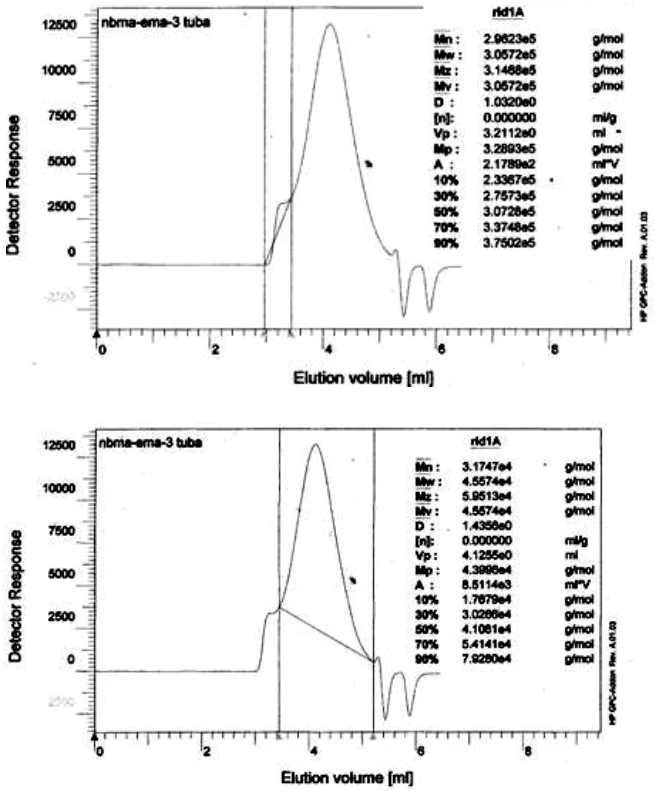
3.5.3. Üç kollu poli(n-BMA-ko-EMA) kopolimer serisinin GPC verileri



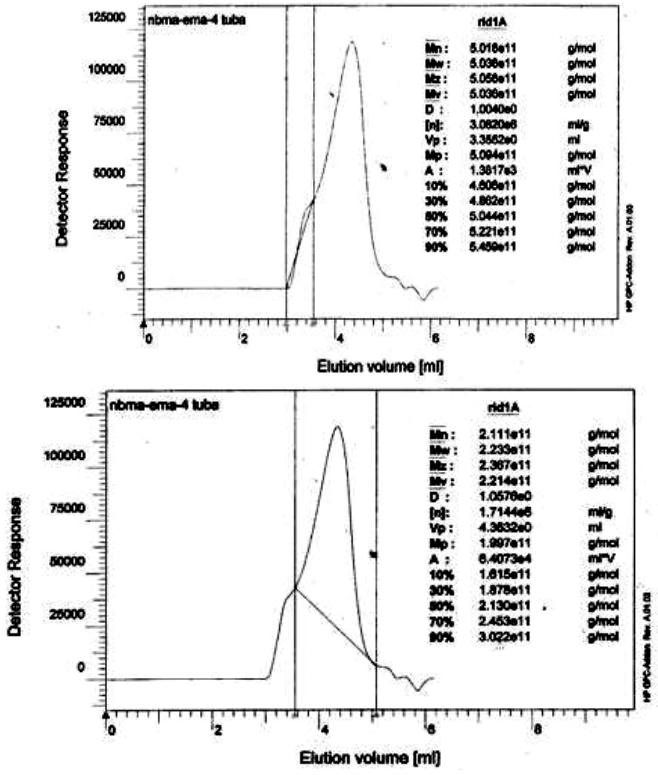
Şekil 3.36 Üç kollu poli(n-BMA0,90-ko-EMA) GPC eğrisi



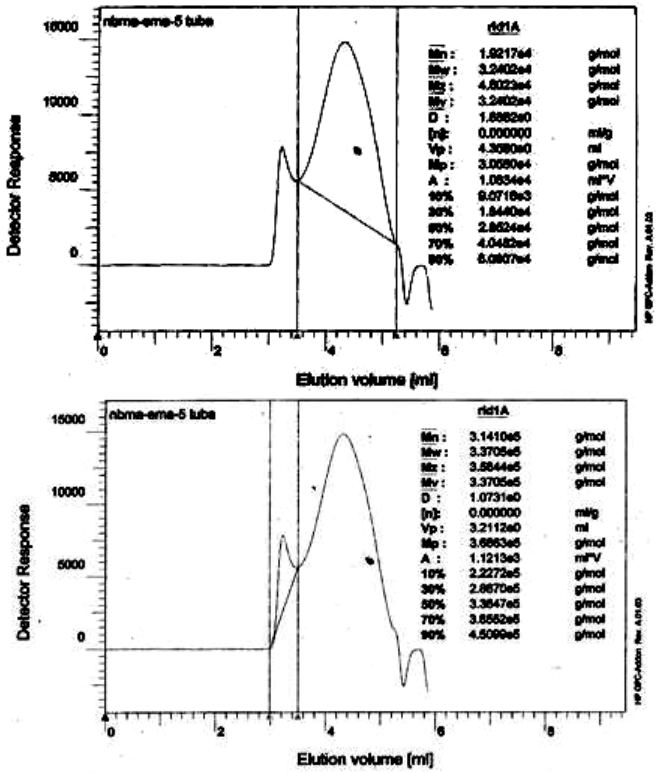
Şekil 3.37 Üç kollu poli(n-BMA 0,75-ko-EMA) GPC eğrisi



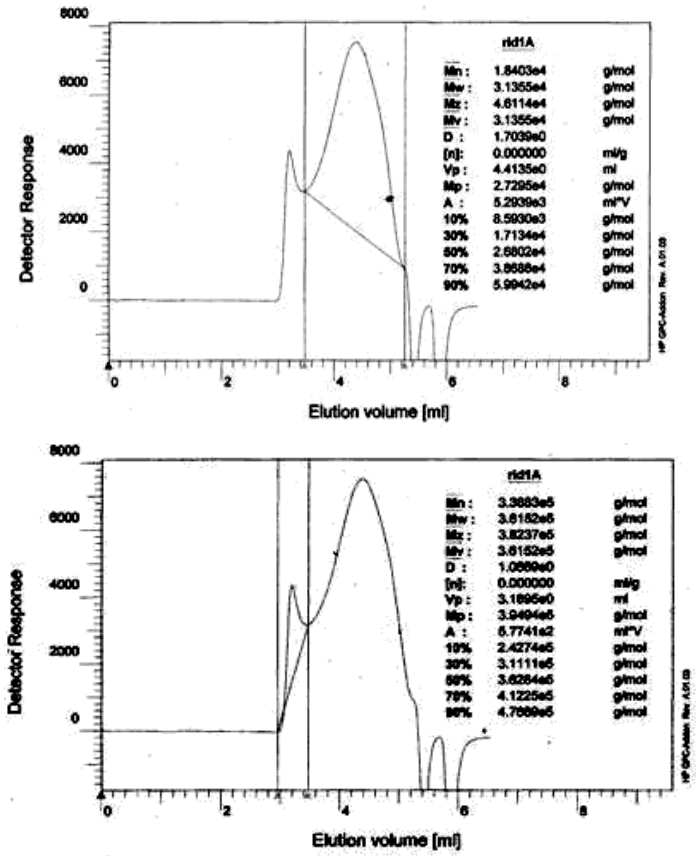
Şekil 3.38 Üç kollu poli(n-BMA0.50-ko-EMA) GPC grafiği



Şekil 3.39 Üç kollu poli(n-BMA0,35-ko-EMA) GPC grafiği



Şekil 3.40. Üç kollu poli(n-BMA,025-ko-EMA) GPC grafiği



Şekil 3.41. Üç kollu poli(n-BMA0,10-ko-EMA) GPC grafiği

Tablo 3.12. Üç kollu Poli(n-BMA-ko-EMA) kopolimer serisinin GPC verileri

	M_n(g/mol)	M_w(g/mol)	M_v(g/mol)	Mw/Mn
Üç kollu Poli(n-BMA0,90-ko-EMA)	53000 270000	58000 280000	58000 280000	1,09 1,03
Üç kollu Poli(n-BMA0,75-ko-EMA)	36000 30200	46000 31000	46000 31000	1,27 1,03
Üç kollu Poli(n-BMA0,50-ko-EMA)	290000 31000	300000 45000	300000 45000	1,03 1,45
Üç kollu Poli(n-BMA0,35-ko-EMA)	5.10^{11} $2.1\ 10^{11}$	5.10^{11} $2.2\ 10^{11}$	5.10^{11} $2.2\ 10^{11}$	1,00 1,04
Üç kollu Poli(n-BMA,25-ko-EMA)	19000 310000	32000 330000	32000 330000	1,68 1,06
Üç kollu Poli(n-BMA0,10-ko-EMA)	18000 330000	31000 360000	31000 360000	1,72 1,09

3.6. Kopolimer sisteminde monomer reaktivite oranlarının hesaplaması

3.6.1 Üç kollu t-BMA-MMA kopolimer sisteminin monomer reaktiflik oranlarının hesaplanması

ATRP ile hazırlanan n-BMA ile MMA kopolimer bileşimleri ^{1}H NMR spektrumlarında hesaplandı. Kopolimer bileşimler hesaplanırken MMA'ya ait oksijene bitişik –CH_3-(3.7 ppm) protonları her iki birimlerdeki diğer alifatik protonların integral yükseklikleri kullanılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla kopolimer bileşimi belirlendi.

$$\frac{\text{MMA ve t-BMA birimlerindeki alifatik protonların integral yüksekliği}}{\text{MMA birimlerindeki -OCH}_3\text{ protonlarının integral yüksekliği}} = \frac{14\ m_1+5m_2}{3m_2}$$

m_1=MMA'ın mol fraksiyonu, m_2=t-BMA'ın mol fraksiyonu

Tablo 3.13 t-BMA ve MMA'ın Mol Fraksiyonları

Kopolimer	M_1	M_2	m_1	m_2
1	0,10	0,90	0,15	0,85
2	0,25	0,75	0,23	0,81
3	0,50	0,50	0,47	0,53
4	0,60	0,35	0,66	0,33
5	0,75	0,25	0,76	0,24
6	0,90	0,10	0,90	0,10

Burada M1 başlangıçta alınan t-BMA'ı, m1 kopolimer bileşimindeki t-BMA'ı gösteriyor

Tablo 3.14 t-BMA ve MMA'ın ATRP ile Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross Parametreleri

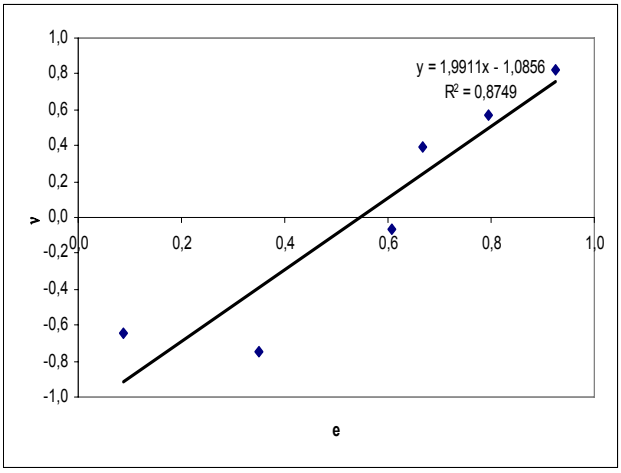
Seri	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta=G/(\alpha+H)$	$\xi=H/\alpha+H$
1	0,111111	0,176471	-0,518519	0,069959	-0,648181	0,087453
2	0,333333	0,283951	-0,840580	0,391304	-0,749645	0,348972
3	1,000000	0,886792	-0,127660	1,127660	-0,068721	0,607032
4	1,714286	2,000000	0,857143	1,469388	0,389719	0,668089
5	3,000000	3,166667	2,052632	2,842105	0,574628	0,795639
6	9,000000	9,000000	8,000000	9,000000	0,822199	0,924974

M_1 = MMA'ın başlangıçta alınan mol fraksiyonu, M_2 = t-BMA'ın başlangıçta alınan mol fraksiyonu, m_1 = MMA'ın kopolimerdeki mol fraksiyonu m_2 = t-BMA'ın kopolimerdeki mol fraksiyonu, $\alpha = (H_{max} . H_{min})^{1/2} = 0,73$

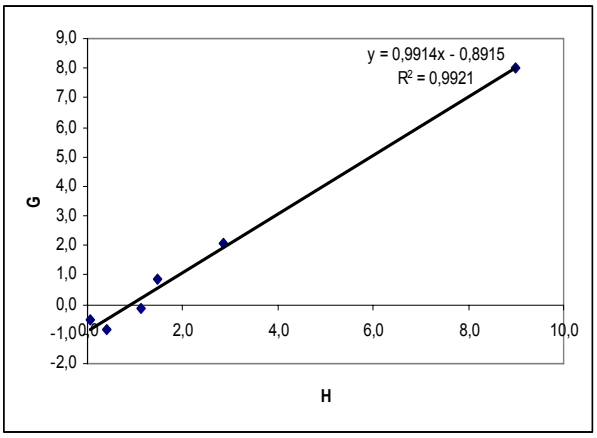
Kelen-Tüdös Yöntemi ile monomer reaktivite oranları bulunurken başlangıç monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanarak K-T parametreleri hesaplanır. Hesaplanan bu parametrelerden η ve ε değerleri ve ξ =0 için de η değeri bulunur. Bu değerler yukarıdaki formülde yerine konarak r_1 ve r_2 değerleri hesaplanır.

$$\eta = (r_1 + r_2/\alpha)\,\xi - r_2/\alpha$$

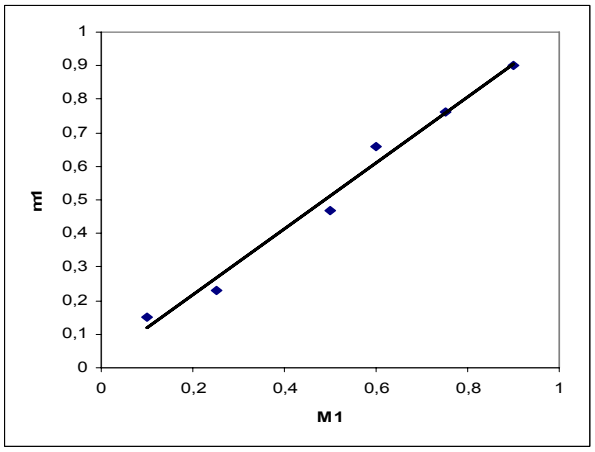
Kelen-Tüdös parametrelerinden η'ye karşı ε grafiğe geçirildi. (Şekil 3.42) Bu grafik yukarıdaki eşitliğe göre bir doğrudur. Bu grafiğin eğimi $r_1 + r_2/\alpha$, kayması $-r_2/\alpha$ değerini verir. Bu sonuçlardan r_1 ve r_2 değerleri bulundu.



Şekil 3.42 Üç kollu t-BMA-MMA kopolimer sistemi için Kelen-Tüdös Grafiği



Şekil 3.43 Üç kollu t-BMA-MMA kopolimer sistemi için Finemann-Ross Grafiği



Şekil 3.44 Üç kollu Kopolimer sisteminde M_1 'in bir fonksiyonu olarak m_1 değişimi

Tablo 3.15 t-BMA ile MMA kopolimer sisteminin Monomer Reaktiflik Oranları

Sistem	Metod	r_1	r_2
t-BMA ile MMA	Kelen-Tüdös	0,91	0,79
	Finemann-Ross	0,99	0,89

3.6.2. Üç kollu t-BMA-EMA kopolimer sisteminin monomer reaktiflik oranlarının Hesaplanması

ATRP ile hazırlanan t-BMA ile EMA kopolimer bileşimleri ^{1}H NMR spektrumlarında hesaplandı. Kopolimer bileşimler hesaplanırken EMA'ya ait oksijene bitişik $-CH_2$-(4,0 ppm) protonları ile EMA birimlerindeki diğer alifatik protonlarıyla t-BMA'ın alifatik protonlarına

esas alındı. Bu protonların integral yükseklikleri kullanılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla kopolimer bileşimi belirlendi.

$$\frac{\text{EMA birimlerindeki -OCH}_2\text{ protonlarının integral yüksekliği}}{\text{EMA vet-BMA birimlerindeki alifatik protonlarının integral yüksekliği}} = \frac{2m_1}{8m_1+14m_2}$$

m_1= EMA'ın mol fraksiyonu, m_2=t-BMA'ın mol fraksiyonu

Tablo 3.16 t-BMA ve EMA'ın Mol Fraksiyonları

Kopolimer	M_1	M_2	m_1	m_2
1	0,10	0,90	0,085	0,91
2	0,25	0,75	0,40	0,60
3	0,50	0,5	0,63	0,37
4	0,60	0,35	0,70	0,30
5	0,75	0,25	0,75	0,25
6	0,90	0,10	0,87	0,13

Tablo 3.17 t-BMA ve EMA'ın ATRP ile Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross Parametreleri

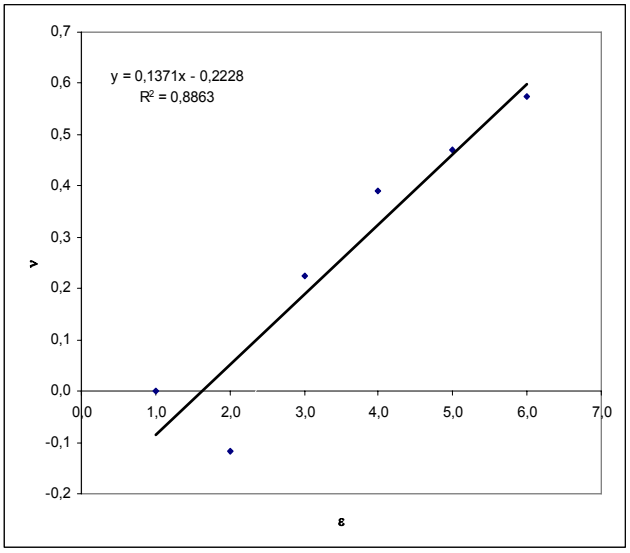
Seri	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta=G/(\alpha+H)$	$\xi=H/\alpha+H$
1	0,111111	0,092896	-1,084967	0,132898	-0,784561	0,096101
2	0,333333	0,666667	-0,166667	0,166667	-0,117647	0,117647
3	1,000000	1,702703	0,412698	0,587302	0,224622	0,319654
4	1,714286	2,333333	0,979592	1,259475	0,390357	0,501888
5	3,000000	3,000000	2,000000	3,000000	0,470588	0,705882
6	9,000000	6,692308	7,655172	12,103448	0,573273	0,906391

M_1 = EMA'ın başlangıçta alınan mol fraksiyonu, M_2 = t-BMA'ın başlangıçta alınan mol fraksiyonu, m_1 = EMA'ın kopolimerdeki mol fraksiyonu, m_2 = t-BMA'ın kopolimerdeki mol fraksiyonu,
$\alpha = (H_{max} . H_{min})^{½} = 1,25$

Kelen-Tüdös Yöntemi ile monomer reaktivite oranları bulunurken başlangıç monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanarak K-T parametreleri hesaplanır. Hesaplanan bu parametrelerden η ve ε değerleri ve ξ =0 için de η değeri bulunur. Bu değerler yukarıdaki formülde yerine konarak r_1 ve r_2 değerleri hesaplanır.

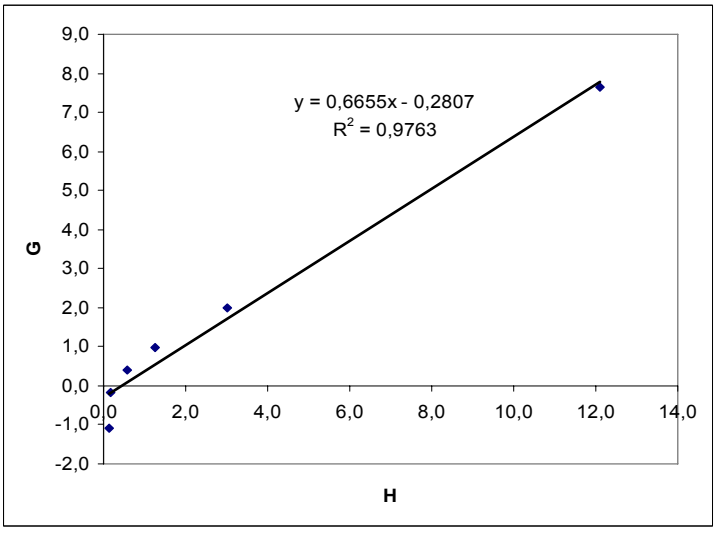
$$\eta = (r_1 + r_2/\alpha)\,\xi - r_2/\alpha$$

Kelen-Tüdös parametrelerinden η'ye karşı ε grafiğe geçirildi. (Şekil 3.9) Bu grafik yukarıdaki eşitliğe göre bir doğrudur. Bu grafiğin eğimi $r_1 + r_2/\alpha$ değerini kayması r_2/α değerini verir. Bu sonuçlardan r_1 ve r_2 değerleri bulundu.



Şekil 3.45 Üç kollu t-BMA-EMA kopolimen sistemi için Kelen-Tüdös Grafiği

K-T yönteminde tanımlandığı şekilde G ve F değerleri hesaplanır. Finemann-Ross bağıntısı $G = H * r_1 - r_2$'dir. G-F doğrusunun eğimi r_1'i kayması ise r_2'yi verir.

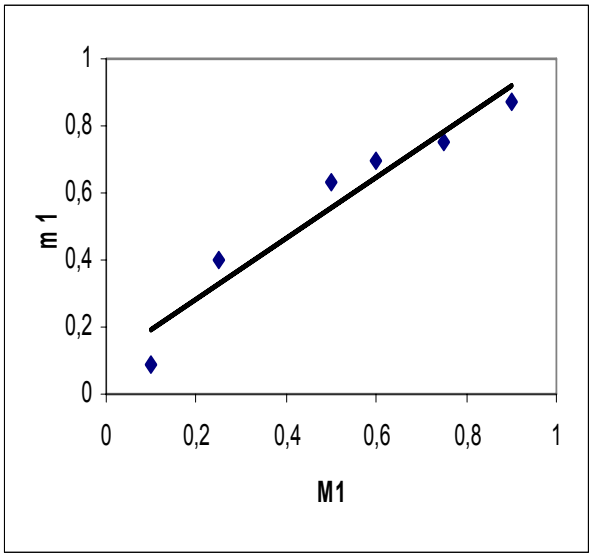


Şekil 3.46 Üç kollu Poli(t-BMA-ko-EMA) içinFinemann-Ross Grafiği

Tablo 3.18 t-BMA ile EMA kopolimer sisteminin Monomer Reaktiflik Oranları

Sistem	Metod	r_1	r_2
t-BMA ile EMA	Kelen-Tüdös	0,15	0,28
	Finemann-Ross	0,66	0,28

r_1 = EMA için reaktivite oranıdır, r_2 = t-BMA için reaktivite oranıdır.



Şekil 3.47 Üç kollu Kopolimer sisteminde M_1 'in bir fonksiyonu olarak m_1 değişimi

3.6.3 Üç kollu n-BMA-EMA kopolimer sistemi için monomer reaktiflik oranlarının hesaplanması

ATRP ile hazırlanan n-BMA ile EMA kopolimer bileşimleri ^{1}H NMR spektrumlarında hesaplandı. Kopolimer bileşimler hesaplanırken EMA'ya ait oksijene bitişik $-CH_2-$ (4,05 ppm) protonları ve n-BMA'ya ait oksijene bitişik 3.95 ppm deki protonları esas alındı. Bu protonların integral yükseklikleri kullanılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla kopolimer bileşimi belirlendi

$$\frac{\text{EMA birimleindeki } -OCH_2 \text{ protonlarının inegral yüksekliği}}{\text{n-BMA ve EMA birimlerindeki alifatik protonların integral yüksekliği}} = \frac{m1}{m2}$$

m_1= EMA'ın mol fraksiyonu, m_2=n-BMA'ın mol fraksiyonu

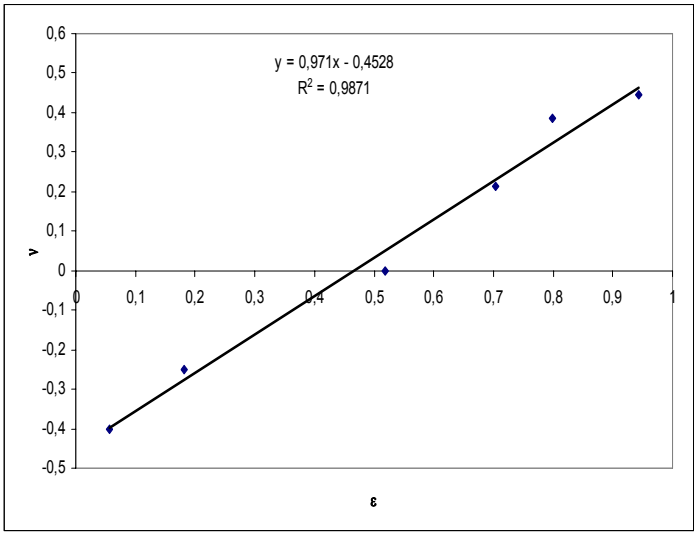
Tablo 3.19 n-BMA ve EMA'ın Mol Fraksiyonları

Kopolimer	M_1	M_2	m_1	m_2
1	0,10	0,90	0,18	0,82
2	0,25	0,75	0,35	0,65
3	0,50	0,50	0,50	0,50
4	0,65	0,35	0,61	0,39
5	0,75	0,25	0,71	0,29
6	0,90	0,10	0,84	0,16

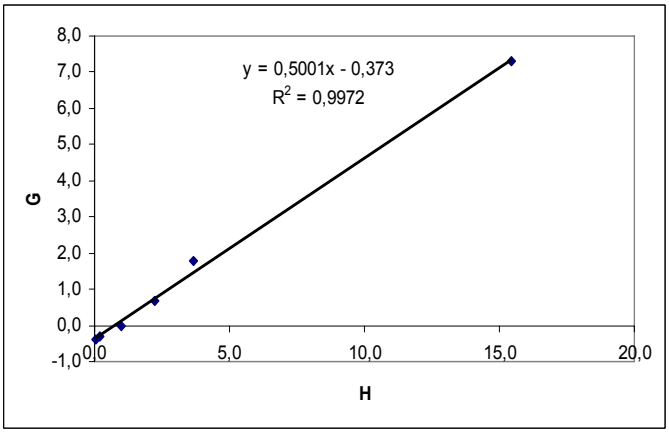
Tablo 3.20 n-BMA-EMA'ın ATRP ile Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross Parametreleri

Seri	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta=G/(\alpha+H)$	$\xi=H/(\alpha+H)$
1	0,111111	0,219512	-0,395062	0,056241	-0,400573	0,057026
2	0,333333	0,538462	-0,285714	0,206349	-0,251432	0,181590
3	1,000000	1,000000	0,000000	1,000000	0,000000	0,518135
4	1,857143	1,564103	0,669789	2,205085	0,213643	0,703357
5	3,000000	2,448276	1,774648	3,676056	0,385286	0,798092
6	9,000000	5,250000	7,285714	15,428571	0,445376	0,943149

M_1 = EMA'ın başlangıçta alınan mol fraksiyonu, M_2 = n-BMA'ın başlangıçta alınan mol fraksiyonu, m_1 = EMA'ın kopolimerdeki mol fraksiyonu, m_2 = n-BMA'ın kopolimerdeki mol fraksiyonu,
$\alpha = (H_{max} . H_{min})^{½} = 0,93$



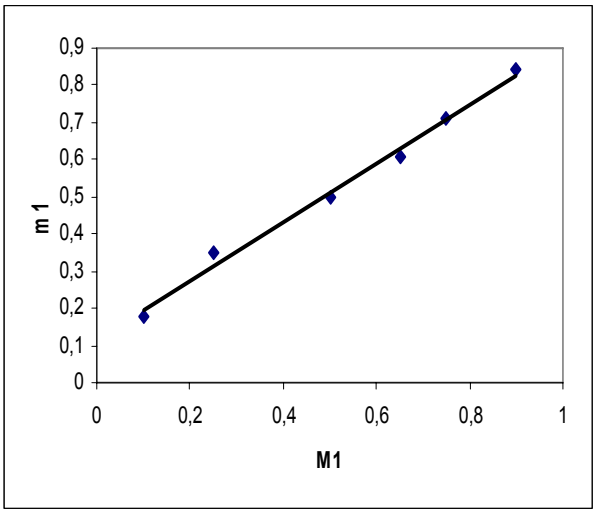
Şekil 3.48 Üç kollu n-BMA-EMA kopolimer sistemi için Kelen-Tüdös Grafiği



Şekil 3.49 Üç kollu n-BMA-EMA kopolimer sistemi için Finemann-Ross Grafiği

Tablo 3.21 Üç kollu Poli(n-BMA-ko-EMA) için Monomer Reaktiflik Oranları

Sistem	Metod	r_1	r_2
ATRP	Kelen-Tüdös	0,52	0,42
	Finemann-Ross	0,50	0,37

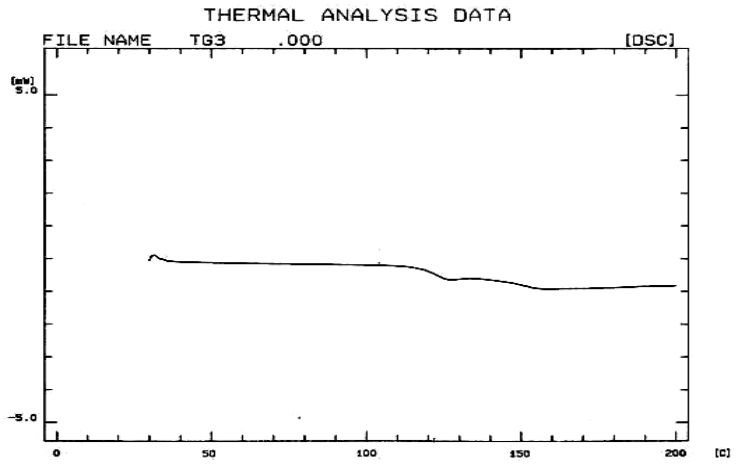


Şekil 3.50 Üç kollu Kopolimer sisteminde M_1 'in bir fonksiyonu olarak m_1 değişimi

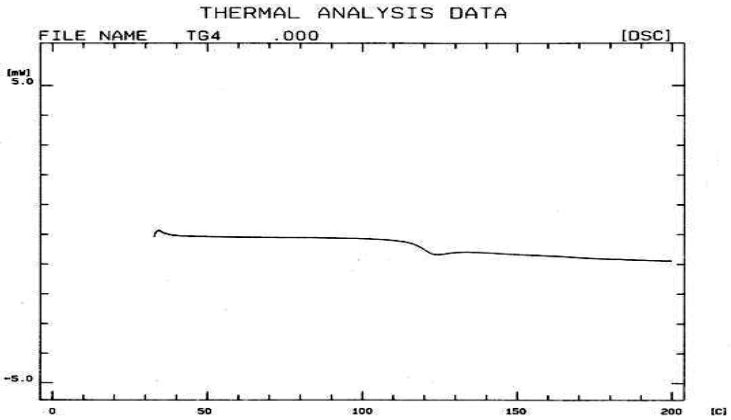
3.7 ATRP Yoluyla Hazırlanan Üç kollu Kopolimerlerin DSC Ölçümleri

Homopolimer ve kopolimerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC eğrilerinden bulundu. Polimerler 20 ˚C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde 200 ˚C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrileri kaydedildi.

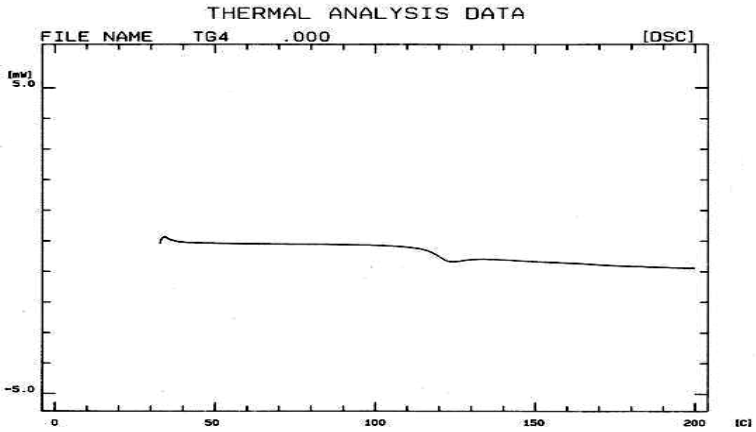
3.7.1 Üç kollu Poli(t-BMA-ko-MMA)'ın DSC ölçümü



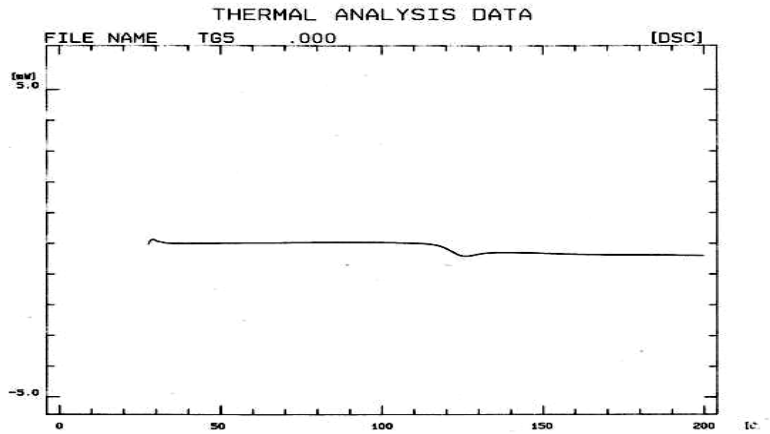
Şekil 3.51 Üç kollu Poli(t-BMA0.50-ko-MMA) DSC eğrisi



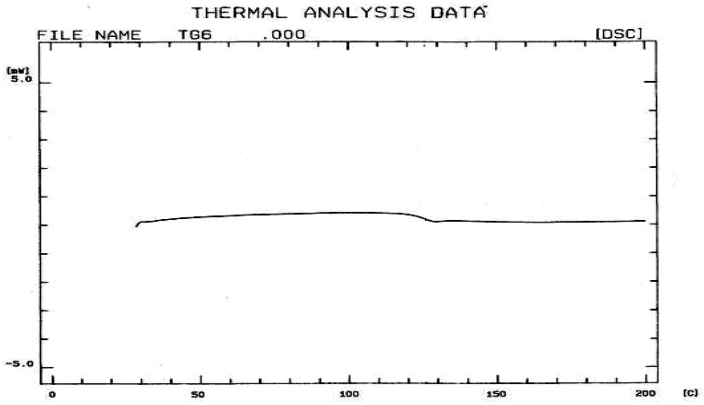
Şekil 3.52 Üç kollu Poli(t-BMA0,50-ko-MMA) DSC eğrisi



Şekil 3 53 Üç kollu poli(t-BMA0,35-ko-MMA) DSC eğrisi



Şekil 3 54 Üç kollu poli(t-BMA0,25-ko-MMA) DSC eğrisi

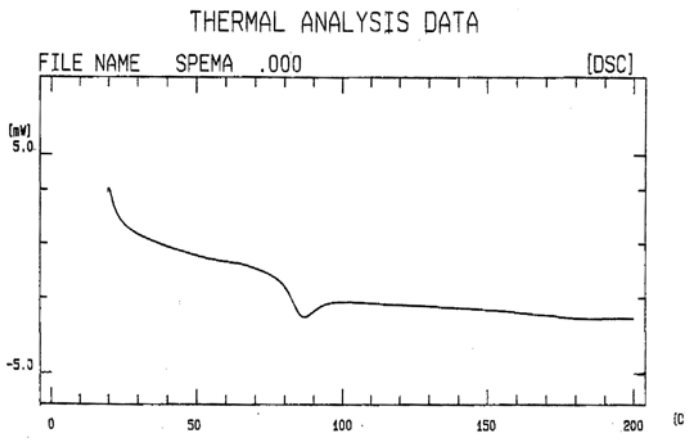


Şekil 3.55 Üç kollu Poli(t-BMA0,10-ko-MMA)'ın DSC eğrisi

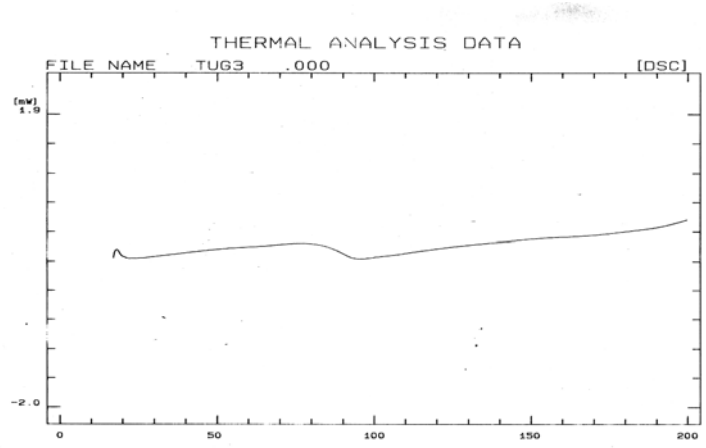
Tablo 3.22 Üç kollu t-BMA ile MMA kopolimer sisteminin DSC sonuçları

Kopolimer bileşimi (%)	Tg (^{o}C)
Poli(t-BMA0.50-ko-MMA)	122
Poli(t-BMA0.35-ko-MMA)	120
Poli(t-BMA0.25-ko-MMA)	123
Poli(t-BMA0.10-ko-MMA)	125

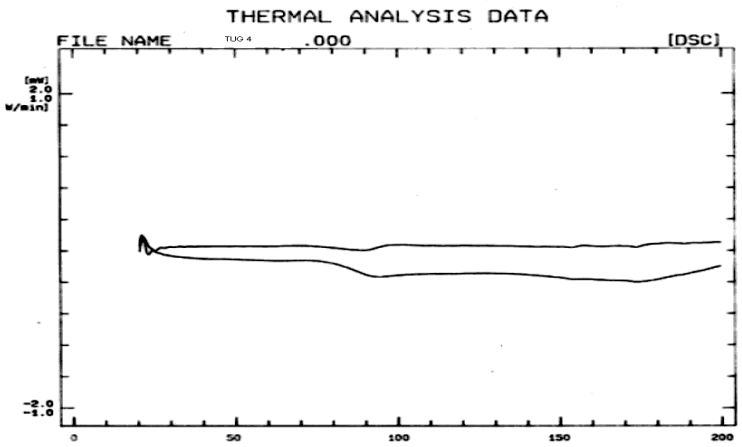
3.7.2 Üç kollu Poli(t-BMA-ko-EMA)'ın DSC ölçümleri



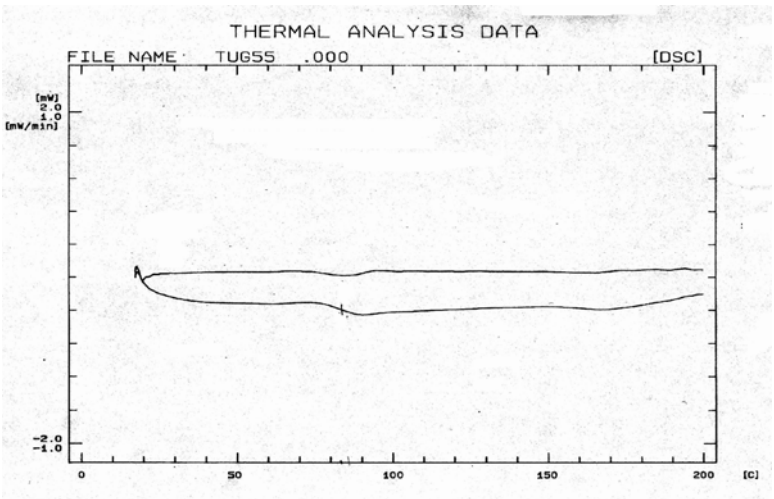
Şekil 3.56. Üç kollu Poli(EMA)'ın 20 ˚C/dk ısıtma hızı ile 200 ˚C'ye kadar DSC eğrisi



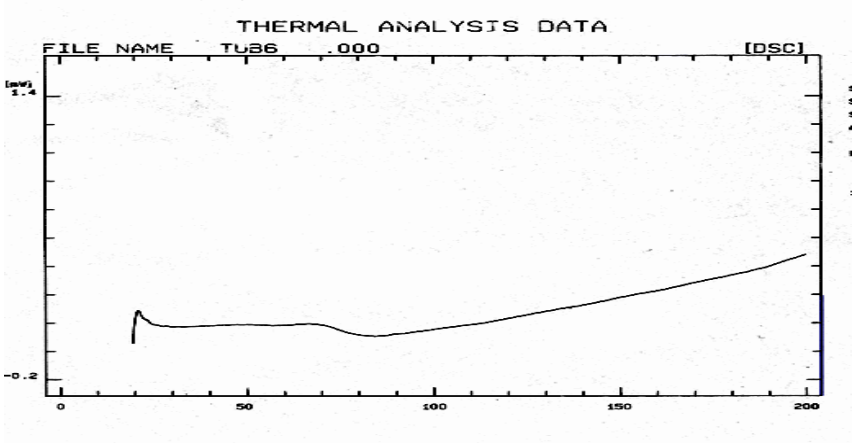
Şekil 3.57. Üç kollu poli(t-BMA0.50-ko-EMA)'ın DSC eğrisi



Şekil 3.58 Üç kollu Poli(t-BMA0.35-ko-EMA)'ın DSC eğrisi



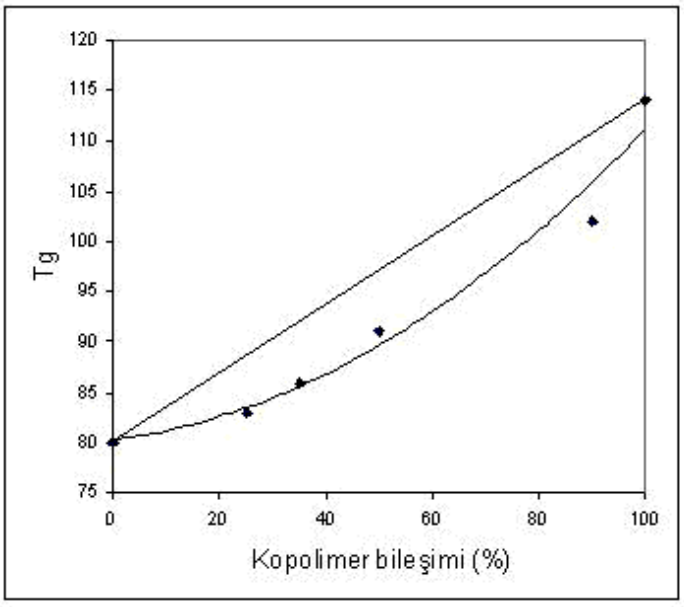
Şekil 3.59 Üç kollu Poli(t-BMA0.25-ko-EMA)'ın DSC eğrisi



Şekil 3.60. Üç kollu Poli(t-BMA0.35-ko-EMA)'ın DSC eğrisi.

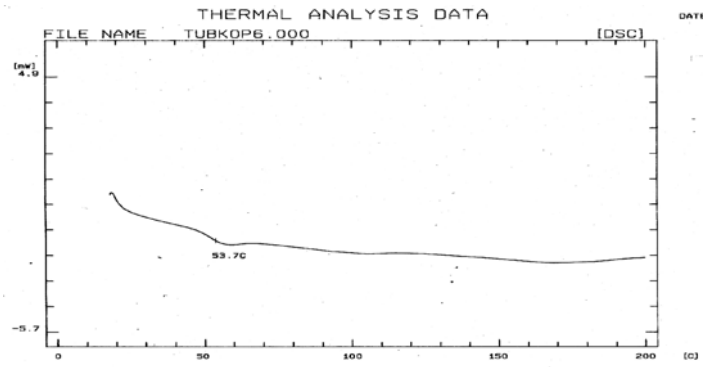
Tablo 3.23 Üç kollu t-BMA ile EMA kopolimer sisteminin DSC sonuçları

Kopolimer bileşimi (%)	Tg (^{o}C)
Üç kollu poli(t-BMA)	114
Üç kollu poli(t-BMA0.90-EMA)	102
Üç kollu poli(t-BMA0.50-EMA)	91
Üç kollu poli(t-BMA0.35-EMA)	86
Üç kollu poli(t-BMA0.25-EMA)	83

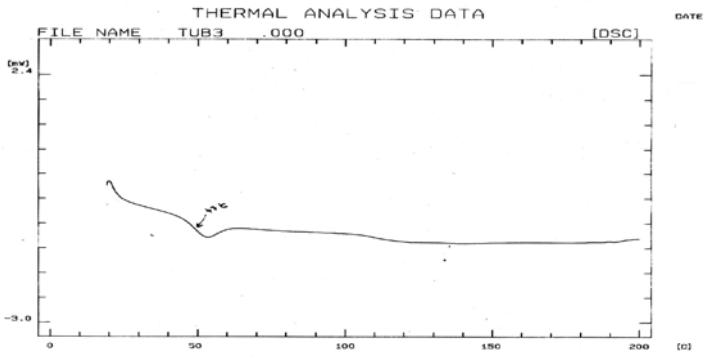


Şekil 3.61. t-BMA ile EMA kopolimer serisindeki t-BMA(%)bileşimine karşı Tg Değişimi

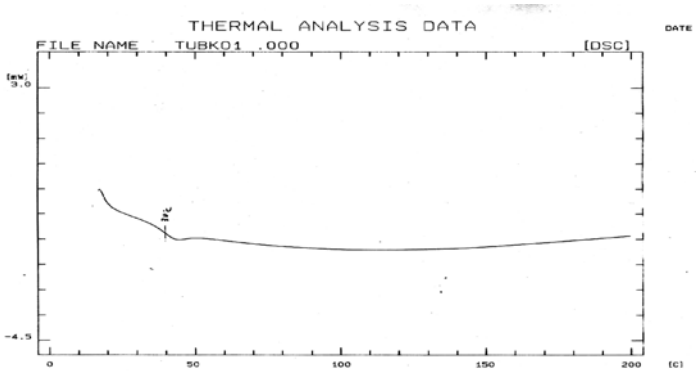
3.7.3 Üç kollu Poli(n-BMA-ko-EMA)'ın DSC ölçümleri



Şekil3.62. Üç kollu poli(n-BMA0,10-ko-EMA) DSC eğrisi



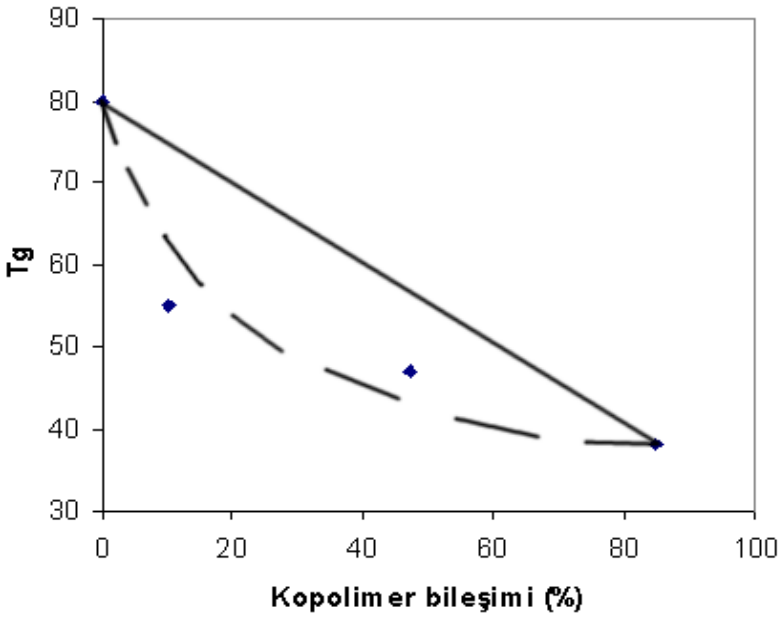
Şekil3.63 Üç kollu poli(n-BMA0,47-ko-EMA)'ın DSC eğrisi



Şekil 3.64. Üç kollu poli(n-BMA0,85-ko-EMA)'ın DSC eğrisi

Tablo 3.24 Üç kollu Poli(n-BMA -ko-EMA) kopolimer serisindeki Tg değişimi

Kopolimer serisi	Tg (^{o}C)
Üç kollu poli(EMA)	80
Üç kollu poli(n-BMA0.85 -ko- EMA)	38
Üç kollu poli(n-BMA0.47 -ko- EMA)	47
Üç kollu poli(n-BMA0.10 -ko- EMA)	55
Poli(n-BMA)	20

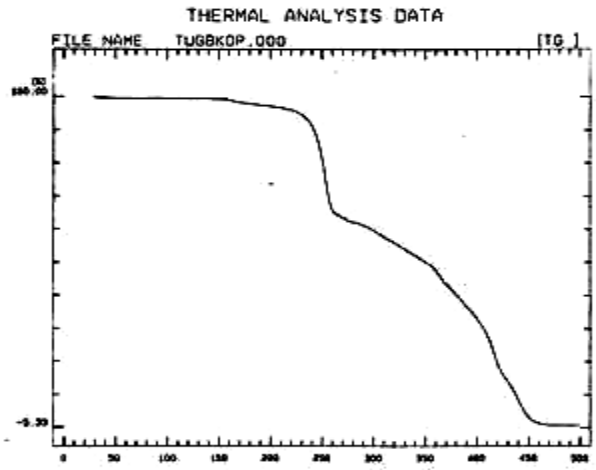


Şekil 3.65.Üç kollu poli n-BMA ile EMA kopolimer serisindeki n-BMA birimlerine karşı Tg değişimi

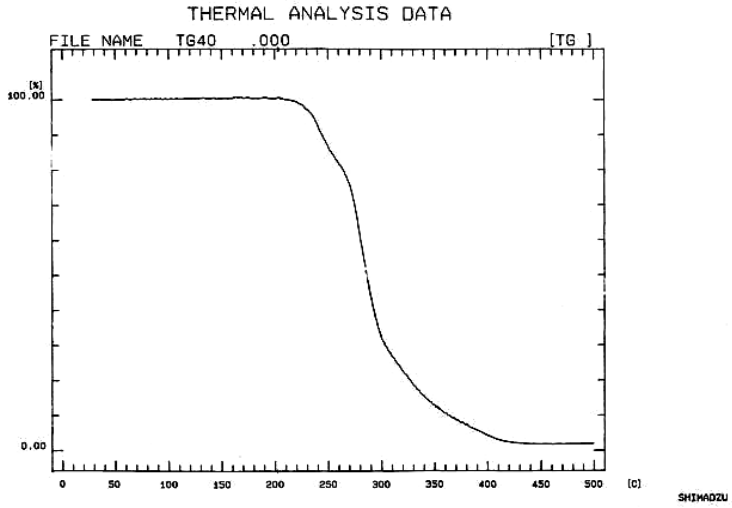
3.8. Polimerlerin TGA Ölçümleri

ATRP yoluyla hazırlanan homo ve kopolimerler oda sıcaklığından 500˚C'ye kadar 10˚C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtılan homopolimer ve kopolimerlerin termogravimetrik eğrileri aşağıdaki şekillerde gösterilmektedir..

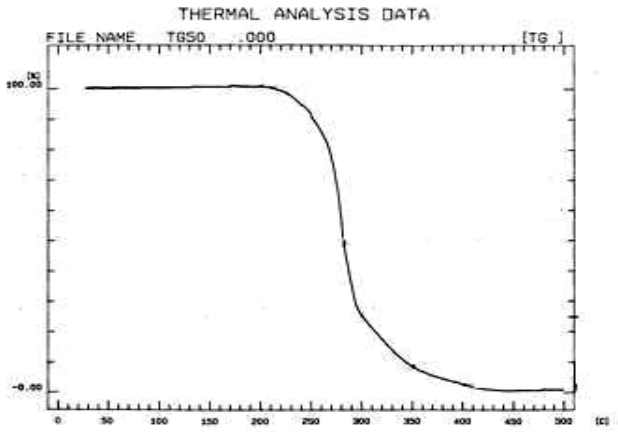
3.8.1. Üç kollu poli(t-BMA-ko-MMA)'ın TGA eğrileri



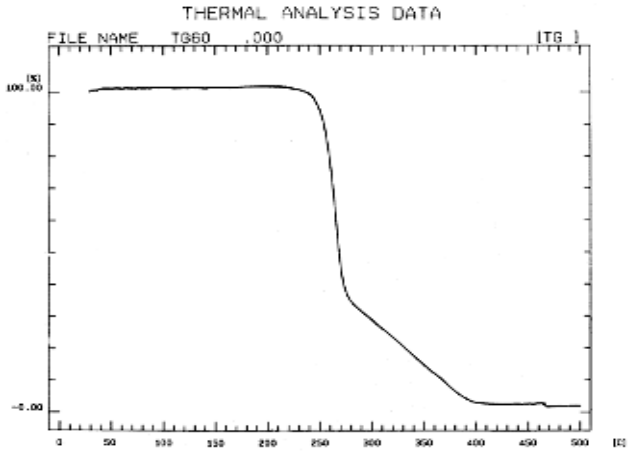
Şekil 3.66. Üç kollu poli(t-BMA0.75-ko-MMA)'ın TGA eğrisi



Şekil 3.67. Üç kollu poli(t-BMA0.35-ko-MMA)'ın TGA eğrisi



Şekil 3.68.. Üç kollu poli(t-BMA0,25-ko-MMA)'ın TGA eğrisi



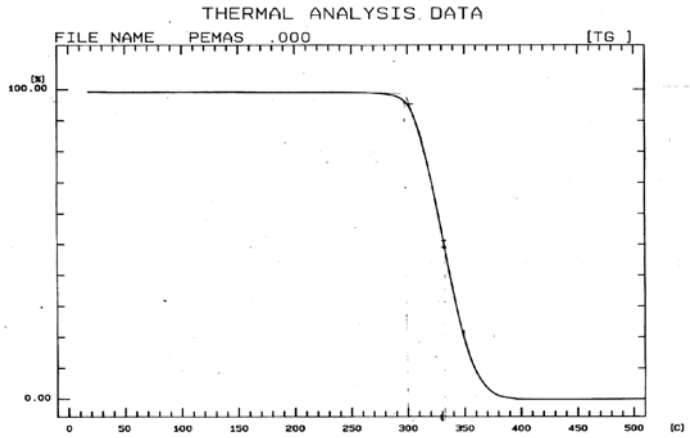
Şekil 3.69 Üç kollu poli(t-BMA0.10-ko-MMA)'ın TGA eğrisi

Tablo 3.25 Üç kollu poli(t-BMA-ko-MMA)'ın TGA verileri

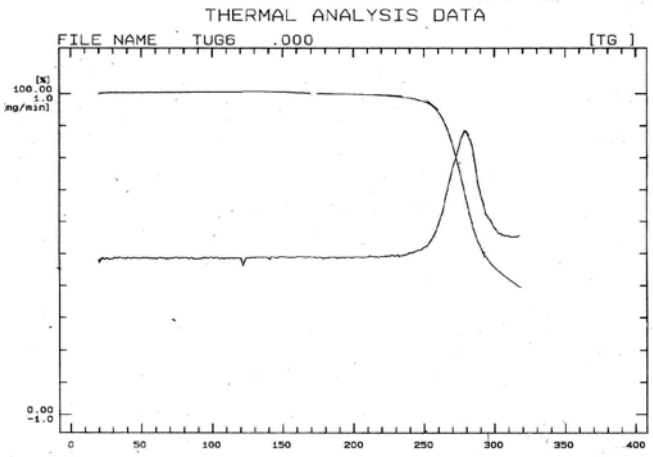
Kopolimer	[a] T_i (˚C)	T%50 ^{0}C	300˚C'de %Ağırlık Kaybı	350˚C'de %Ağırlık Kaybı	400˚C'de %Ağırlık Kaybı
Üç kollu poli(t-BMA0,10-ko-MMA)	213	269	72	86	97
Üç kollu poli(t-BMA0,25ko-MMA)	210	282	76	93	98
Üç kollu poli(t-BMA0,35-ko-MMA)	202	283	69	78	96
Üç kollu poli(t-BMA0,75-ko-MMA)	160	350	42	51	67

[a] T_i : Başlangıç bozunma sıcaklığı

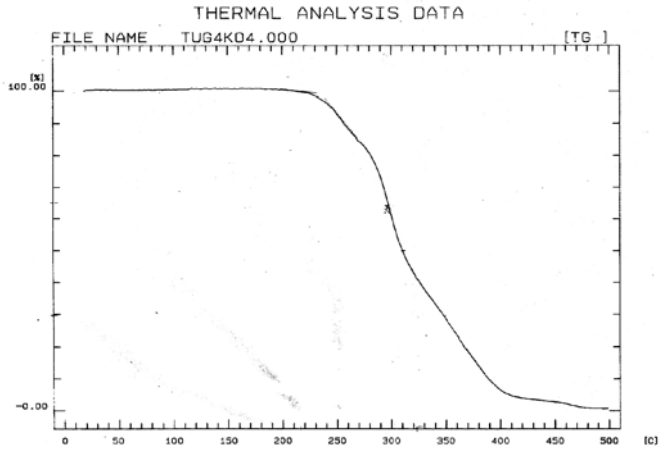
3.8.2. Üç kollu poli(t-BMA –ko-EMA)'ın TGA ölçümleri



Şekil 3.70 Üç kollu Poli(EMA)'ın TGA eğrisi



Şekil 3.71 Üç kollu poli(t-BMA0,10-ko-EMA)'ın TGA eğrisi



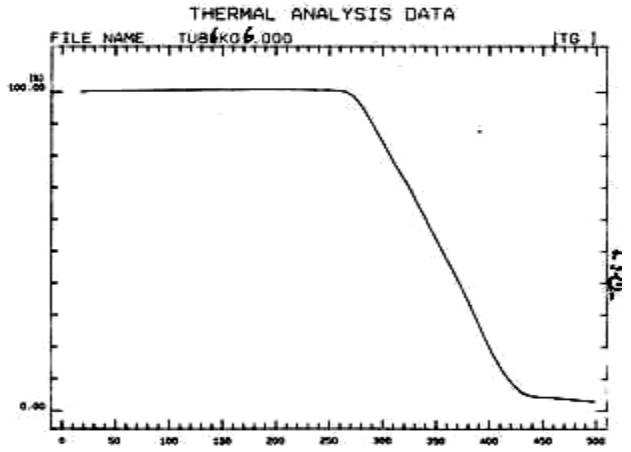
Şekil 3.72 Üç kollu poli(t-BMA0,35-ko-EMA)'ın TGA eğrisi

Tablo 3.26 Üç kollu poli(t-BMA-ko-EMA)'ın TGA sonuçları

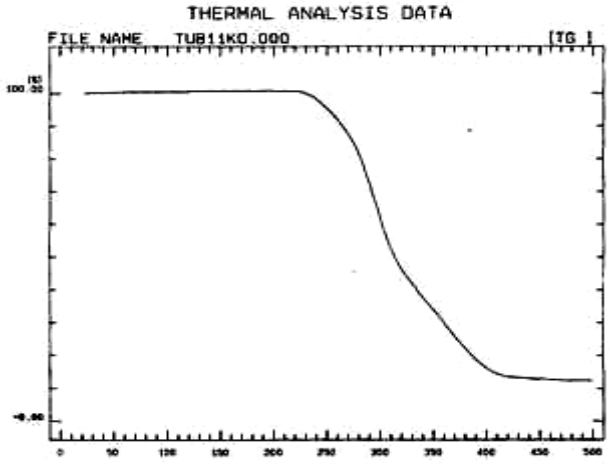
Polimerler	[a] T_i °C	$T_{\%50}$ °C	300°C'de %Ağırlık Kaybı	350°C'de %Ağırlık Kaybı	400 °C de ağırlık kaybı
Üç kollu poli(EMA)	280	330	4	53	99
Üç kollu poli(t-BMA0.10-ko-EMA)	215	290	57	-	-
Üç kollu poli(t-BMA0.35-ko-EMA)	190	310	42	73	94

[a] T_i : Başlangıç bozunma sıcaklığı

3.8.3 Üç kollu n-BMA ile EMA kopolimerlerinin TGA sonuçları



Şekil 3.73 Üç kollu poli(n-BMA0,10-ko-EMA)'ın TGA eğrisi



Şekil 3.74 Üç kollu poli(n-BMA0,90-ko-EMA)'ın TGA eğrisi

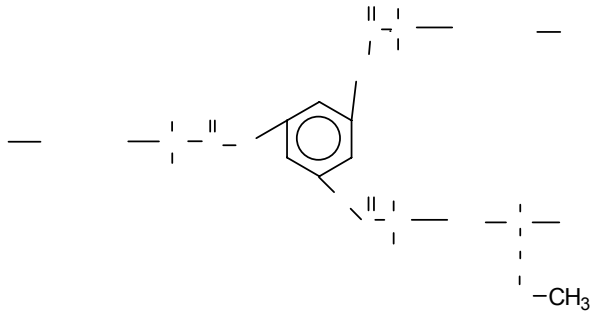
Tablo 3. 27 Üç kollu n-BMA ile EMA kopolimerlerinin TGA sonuçları

Polimerler	[a] T_i°C	T %50 ^{0}C	300°C'de %Ağırlık Kaybı	350°C'de %Ağırlık Kaybı	400 oC de ağırlık kaybı
Üç kollu poli(n-BMA0,10-ko-EMA)	255	358	17	48	81
Üç kollu poli(n-BMA0,90-ko-EMA)	230	314	34	66	84

[a] T_i : Başlangıç bozunma sıcaklığı

4. TARTIŞMA

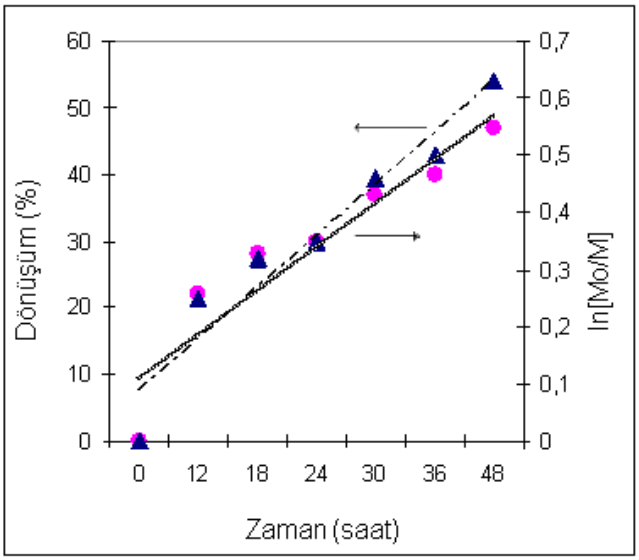
Bu çalışmada, önce literatürde bahsedilen metoda göre [20] 1,3,5-tri-hidroksibenzen (THB), trietilamin (TEA) ortamında 2-bromo-2-metilpropiyonilbromür ile 0-5 ˚C ‘de 1,3,5-(2’-bromo-2’-metilpropiyonato)benzen bileşiği sentezlendi. 1,3,5-(2’-bromo-2’-metilpropiyonato)benzen’in yapısı FT-IR’de 1764 cm^{-1}’de ester C=O gerilme titreşiminin görülmesi, ^{1}H-NMR (Şekil 3.2) de 6,98 ppm deki aromatik halka protonlarının ve 2,04 ppm de CH_3 sinyallerinin görülmesi yapıyı desteklemektedir. t-Butilmetakrilat (t-BMA), 1,3,5-(2’-bromo-2’-metilpropiyonato)benzen başlatıcısı ile CuBr/bpy katalizörlüğünde 110 ^{o}C’de zamana bağlı olarak bir seri polimerizasyonu gerçekleştirildi. Üç kollu poli(t-BMA) yapısı Şema 4.1 de verilmiştir.



Şema 4.1 t–BMA’nın üç kollu yapısı

Dönüşüm %’leri ^{1}H-NMR tekniğiyle hesaplandı. Bu amaçla, monomerdeki 5,6; 6,2 ppm deki protonların integral yükseklikleri monomer ve polimer yapısındaki diğer alifatik protonların integral yüksekliklerine oranlanarak dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. ^{1}H-NMR spektrumları EK-1 de verildi. Zamana bağlı olarak % dönüşüm değerleri Tablo 3.3’de verildi. Zaman-% dönüşüm grafiği çizildi.

Başlatı olarak 1,3,5-(2’-Bromo-2’-metilpropiyonato)benzen ve CuBr/bpy katalizör sistemiyle 110 ^{o}C’de başlatılan t-BMA’ın polimerizasyon zamanla % dönüşüm arasındaki ilişki Şekil 3.3’ de aşağıdaki gibi gösterilmiştir. %47 dönüşüme 48 saatte ulaşılmaktadır. t-BMA’ın atom transfer radikal polimerizasyonunda zamana karşı % dönüşüm grafiği polimerizasyon kinetiğinin birinci mertebe olduğunu gösteren bir lineerdir.



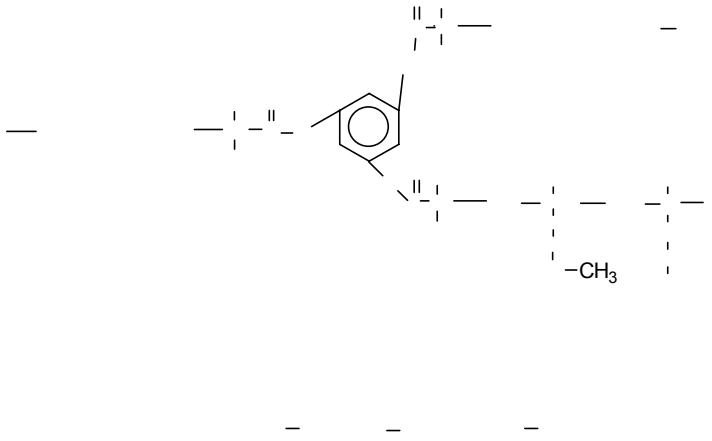
1,3,5-(2-bromo-2-metilpropiyonato)benzen başlatıcısı kullanılarak t-BMA ile EMA; t-BMA ile MMA ve n-BMA ile EMA'ın üç koldan atom transfer radikal kopolimerizasyonu (CuBr):(bpy):(başlatıcı)=[3:6:1] 110 ^{o}C de yapıldı. Kopolimerlerin yapısı Şema 4.2 de verildi. Üç kollu poli(t-BMA-ko–MMA), üç kollu poli(t-BMA-ko–EMA) ve üç kollu poli(t-BMA-ko–EMA) FT-IR ve ^{1}H-NMR teknikleriyle karakterize edildi. Üç kollu kopolimerlerin FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6 de gösterilmiştir. Kopolimerler için karakteristik olan C=O bantları 1728 cm^{-1} civarlarında gözlendi. ATRP metoduyla t-BMA'ın EMA veya MMA ile hazırlanan bir seri üç kollu kopolimerin FT-IR spektrumlarında 1780 cm^{-1} civarında omuz halinde gözlenen küçük bir band Br uçlu t-BMA veya diğer birimdeki C=O gerilmesi uç grup için karakteristiktir.

Üç kollu poli(t-BMA-ko-MMA)'ın değişik oranlardaki kopolimerlerin ^{1}H-NMR spektrumları Şekil 3.7-3.11 de verilmiştir. Her bir kopolimerde 3,8 ppm'deki sinyal MMA birimlerindeki oksijene bitişik -CH_3 protonunu, 1,4 ppm'deki sinyal de t-BMA birimindeki –C(CH_3) protonlarını gösterdi. Kopolimer serisinde MMA birimleri arttıkça 3,8 ppm sinyalleri şiddetlenirken, 1,4 ppm sinyalleri gittikçe zayıflamaktadır Şekil 3.12 de Üç kollu poli(t-BMA0.25-ko-MMA) kopolimerinin ^{13}C-NMR spektrumunu göstermektedir. Spektrumda 176-178 ppm sinyalleri her iki birimdeki C=O sinyalerine ait iken, 25 ppm de t-butil grubundaki CH_3 karbonu için karakteristir.

Üç kollu poli(t-BMA-ko-EMA)'ın altı değişik orandaki kopolimerlerin ^{1}H-NMR spektrumları Şekil 3.13-3.17 de verilmiştir. Kopolimerde 4,05 ppm'deki sinyal EMA birimlerindeki oksijene bitişik -CH_2- protonunu, 1,4 ppm'deki sinyal de t-BMA birimindeki –-

$C(CH_3)$ protonlarını gösterdi. Kopolimer serisinde EMA birimleri arttıkça 4,05 ppm'deki sinyal gittikçe şiddetlenmektedir.

Üç kollu poli(n-BMA-ko-EMA)'ın altı değişik orandaki kopolimerlerin ^{1}H-NMR spektrumları da Şekil 3.18-3.23 da gösterilmiştir. Kopolimerde 4,05 ppm'deki sinyal EMA birimlerindeki oksijene bitişik $-CH_2-$ protonunu, 3.9 ppm'deki sinyal de n-BMA birimindeki $-OCH_2-$ protonlarına aittir.



Şema 4.2 Üç kollu poli(t-Butilmetakrilat-ko-Alkilmetakrilat)'ın yapısı

Poli(t-BMA-ko-EMA) sisteminde GPC eğrileri Şekil 3.30-3.35'de gösterilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi kopolimerler iki farklı eğrileri gösterdi. Kopolimer serisinde EMA birimleri artıkça sayıca ortalama molekül ağırlığı 46000 an 9900'a değişirken polidispersite 1.68-1.16 aralığında değişti. GPC kromatogramında omuz ya da belirgin iki bölgenin görülmesi polimerizasyon sırasında bazı kolların birleşerek büyümenin durması ve diğer kolların büyümesiyle de molekül çeşitliliğin artmasına bağlanabilir. Bir başka ifadeyle t-BMA monomeri kopolimerizasyonda molekül ağırlığının yüksek oluşunu gösterirken, polidispersitenin yüksek olması polimerizasyonun kontrolsüz yürüdüğü ve bu da radikal-radikal birleşme sonucu yıldız-yıldız eşleşmesinden kaynaklanmaktadır [21,22,23]. Bu durum ATRP şartlarında elde edilen kopolimerizasyonun kontrollü yürüdüğü yanısıra ATRP sırasında sonlanma-transfer reaksiyonları ve zincir kırılması gibi yan reaksiyonların ihmal edildiğini de göstermektedir. Literatürde kopolimerizasyon sırasında sonlanma, zincir transfer ve zincir kırılması gibi yan reaksiyonların yüksek polimerizasyon dönüşümüne kadar ihmal edilebildiği Chen ve arkadaşları [24] tarafından da belirtilmiştir.

t-BMA-ko-EMA kopolimer serisine benzer davranış t-BMA-ko-MMA ve n-BMA-ko-EMA kopolimer serisi için de ifade edilebilir. Bu kopolimer serisiyle ilgili GPC eğrileri sırasıyla Şekil 3.24-3.29 ve Şekil 3.36-3.41 da verilmiştir. Kopolimer serilerinden üç kollu poli(t-BMA-ko-EMA) serisinin GPC verileri aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

Üçkollu poli(t-BMA-ko-EMA) kopolimer serisi GPC verileri

Kopolimer sistemi	M_n (g/mol)	M_w(g/mol)	M_v(g/mol)	Mw/Mn
üç kollu Poli (t-BMA0,90-ko-EMA	46000	77000	77000	1,68
üç kollu Poli (t-BMA0,75-ko-EMA)	31000 210000	36000 230000	36000 230000	1,16 1,09
üç kollu Poli (t-BMA0,50-ko-EMA)	8700 $4,7x10^{11}$	16000 $4,8x10^{11}$	16000 $4,8x10^{11}$	1,18 1,02
üç kollu Poli (t-BMA0,35-ko-EMA)	10000 170000	17000 210000	17000 210000	1,70 1,23
üç kollu Poli (t-BMA0,25-ko-EMA)	10000 200000	17000 250000	17000 250000	1,70 1,25
üç kollu Poli (t-BMA0,10-ko-EMA)	9900 181000	14700 230000	14700 230000	1.48 1.27

ATRP yoluyla t-BMA ile EMA ve MMA ayrıca n-BMA ile EMA'ın monomer reaktivite oranlarını belirlemek amacıyla Kelen-Tüdös ve Fineman-Ross metotları kullanıldı [25, 26]. Kelen-Tüdös eşitliğinden, [$\eta = (r_{1+} r_2 / \alpha) \xi - r_2 / \alpha$],. η karşı ξ grafiğe alındı. Fineman-Ross yöntemiyle de $G=r_1.H-r_2$ eşitliğine göre F'in bir fonksiyonu olarak G grafiği çizildi. Her iki yöntemde grafiklerin doğru denklemleri kullanılarak kopolimerizasyonda t-BMA, MMA, EMA ve n-BMA'ın monomer reaktivite oranları Tablo 3.15, 3.18 ve 3.21 de verilmiştir.

Tablo 3.15'den de görüldüğü gibi t-BMA ile MMA'ın monomer reaktivite oranları 1'e yakın çıkmıştır. $r_1.r_2$=0,72 (K-T), $r_1.r_2$ = 0,88 (F-R) her iki yönteme göre $r_1.r_2 < 1$. Bu sistemde her iki monomer ideale yakın bir davranış göstermiştir. Kopolimer zinciri boyunca merlerin dağılımı random olmakla beraber t-BMA birimlerince biraz daha zengin olduğu anlaşılmaktadır. Monomer reaktivite oranları bir kopolimerizasyon sisteminde monomerlerin bağıl olarak reaktiflik mesajını vermektedir [27,28,29].

Homopolimer ve kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC eğrileriyle belirlendi. ATRP yoluyla hazırlanan üç kollu poli(t-BMA-ko-MMA)'ın 122 ^oC ile 125 ^oC arasında ölçüldü (Şekil 3.51-3.55). Aynı şartlarda hazırlanan poli(t-BMA-ko-EMA) kopolimerlerinki de 83 ^oC ve

102 ^{o}C' arasında ölçülmüştür. Oysa homopolimerlerinki de, poli(EMA), 80 ^{o}C ve poli(t-BMA)'ınki 114 ^{o}C dir.

Üç kollu poli(EMA)'nın DSC eğrisi Şekil 3.57'de, t-BMA-EMA kopolimerlerin DSC eğrileri Şekil 3.58-3.60'de gösterilmiştir. Kopolimerlerin Tg leri 83 ^{o}C ile 102 ^{o}C arasında ölçüldü. Bu sıcaklıklar üç kollu poli(EMA) (Tg= 80 ^{o}C) ile poli(t-BMA)(Tg=114 ^{o}C)'ınki arasında olduğu anlaşıldı. Kopolimerde t-BMA'ın mol kesrinin bir fonksiyonu olarak camsı geçiş sıcaklıklarıyla ilgili grafik Şekil 3.61'de gösterildi. Kopolimerlerde gözlenen Tg değerleri lineerlikten negatif bir sapma göstermektedir. Bu da t-BMA ve EMA karışımınkinden biraz daha fazla serbest hacime sahip olmasıyla ilişkilidir. Diğer taraftan n-BMA ile EMA kopolimerlerin Tg leri de 38 ^{o}C ile 55 ^{o}C arasında gösterdi. Bu sıcaklıklar homopolimerlerinki arasındadır. Kopolimerde t-BMA'ın mol kesrinin bir fonksiyonu olarak camsı geçiş sıcaklıklarıyla ilgili grafik Şekil 3.65'de gösterildi. Kopolimerlerde gözlenen Tg değerleri lineerlikten negatif bir sapma göstermektedir. Bu da n-BMA ve EMA karışımınkinden biraz daha fazla serbest hacime sahip olmasıyla ilişkilidir.

Homopolimer ve kopolimerin termal bozunma davranışları TG eğrileri kullanılarak karşılaştırmalı olarak verildi. ATRP metoduyla hazırlanan üç kollu poli(t-BMA-ko-MMA), poli(t-BMA-ko-EMA) ve poli(n-BMA-ko-EMA)'ın TG eğrileri sırasıyla Şekil 3.66-3.69, Şekil 3.70-3.72 ve Şekil 3.73-3.74 de gösterilmiştir. Her üç kopolimer serisinde t-BMA veya n-BMA birimleri artıkça kopolimerlerin termal kararlılıklarının arttığı gözlendi. Sonuçlar Tablo 3.25, 3.26 ve 3.27 de özetlenmiştir.

5. KAYNAKLAR

[1] Kurbanova, R., 1996, Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya.

[2] Matyjasweski K., Patent T.E:, and Xia J., J. Am. Chem. Soc., 119, 674.

[3] Matyjasweski K., Controlled Radical Polymerization, ACS Symposium Series 685, American Chemical Society: Washington, DC 1998.

[4] M. Kamigaito, T. Ando and M. Savamoto, *Chem. Rev.*, 101(2001)3689.

[5] Matyjaszewski , K., Patent, T.E., Xia, J.H. , 1997 , Controlled /"living " radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene,J. Am. Chem. Soc., 119 (4): 674-680.

[6] Matyjaszewski ,K.,Wei, M.L.,Xia, J.H.,et all.,Atom Transfer Radikal Polymerization of Styrene Catalyzed by Copper Carboxylate Complexes. Macromol. Chem. Physic., 199 (10),2289-2292.

[7] Kotani, Y., Kamigaito, M., Sawamoto, M., 1998, Living Random Copolimeization of Styrene and Methyl Methacrilate with a Ru(ll) Complex Synthesis of ABC_type''Block-Random'' Copolymers, Macromolecules, 31(17), 5582-5587.

[8] Wang, X.S., Luo, N., Ying, S.K., Controlled-Living Polymerization of MMA Promoted by Heterogeneous Initiation System (EPN-X-CuX-bpy),. J. Polym. Sci. Pol.Chem., 37 (9), 1255-1263.

[9] Wang, X.S., Luo, N., Ying, S.K., 1999 Controlled-Radical Polymerization of Methacrilates at Ambient Temperature and The Synthesis of Block Copolymers Containing Methacrylates, Polymer, 40(14),4157-4161.

[10] Angot, S., Murthy, K.S., Taton, D., et al., Atom Transfer Radikal Polymerization of Styrene Using a Novel Octafunctional Initiator: Synthesis of Well-Defined polstyrene stars, Macromolecules, 31(21), 7218-7225.

[11] Matyjaszewski ,K., Beers, K.L., Kern,. A., et al. 1998,Hydrogels by Atom Transfer Radical Polymerization. I. Poly(N-vinylpyrrolidinone-g-styrene) via the Macromonomer Method,J Polym Scı Pol Chem, 36 (5): 823-830.

[12] Paik, H.J., Gaynor, S.G., Matyjaszewski, K., Jan. 1998 , Synthesis and characterization of Graft Copolymers of poly(vinyl chloride) with Styrene and (Meth)acrylates by Atom Transfer Radical Polymerization,Macromol. Rapıd. Comm., 19 (1): 47-52.

[13] Matyjaszewski, K. , Gaynor, S.G., Kulfan , A., et al., Preparation of Hyperbranched polyacrylates by Atom Transfer Radical Polymerization .1. Acrylic AB * Monomers in "Living " Radical Polymerizations,Macromolecules, 30 (17): 5192-5194.

[14] Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J., et al., AtomTransfer Radikal Polymerization of Styrene Catalyzed by Copper Carboxylate Complexes, Macromol. Chem. Physic., 199(10) 2289-2292.

[15] Davis, K., O'Malley, J., Palk, H.J., et al., Effect of the Counteranion in AtomTransfer Radikal Polymerization using Alkyl (pseudo) Halide İnitiators, Abstr. Pap. Am. Chem. S.214: 75-Poly. Part. 2 Sep. 7.

[16] Nishimura , M., Kamiagito, M., Savamato, M., Living Radical Polymerizations of Styrene with Transition-Metal Dithiocarbamate/AIBN Systems: Halogen-Free Living Process, Abst. Rap. Am. Chem. S. 218:521-Poly. Part. 2.

[17] Singha, N.K., Klumperman, B., AtomTransfer Radikal Polymerization of Methyl Methacrilate (MMA) usimg CuSCN as the Catalyst, Macromol. Rapid Comm. 21 (16), 1116-1120.

[18] Percec ,V., Barboiu ,B.,Neumann, A., et al. , Metal Catalyzed " Living " Radical Polymerization of Stirene Initiated with Arenesulfonyl Chlorides.From Heterogeneous to Homogeneous Catalysis, Macromolecules,29(10),3665-3668.

[19] Tung, L.H.,1977,Fractionation of Synthetic Polymers, Marcel Dekker,New York.

[20]. Haddleton, D.M., Waterson C. Phenolic Ester-Based Initiators for Transition metal mediated living polymerization, Macromolecules, 32:8732-8739.

[21] Martına SR., Thomas P.D., Chen V., Fane AG., 2001,Star-Polymer Synthesis via Radical Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization, 39:2777-2783.

[22] Arehart, S.V.; Matyjaszewski K. Atom transfer radical copolymerization ofstyrene and n-buthylmethacrylate, Macromolecules 32(7), 2221-2231.

[23] Stenzel-Rosebaum, M., P.Davis T., Chen V., G.Fane A., Star-polymer synthesis via Radical Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer polymerization, J. Polym Sci Part A: Polym Chem 2001; 39:2777-2783

[24] Yuan J-Y, Pan C-Y. Block copolymerization of 5,6-benzo-2-methylene-1,3-dioxepane with conventional vinyl monomers by ATRP method, Eur Polym J, 38,1565

[25] Tüdös, F., Kelen, T. 1975, A9:1.

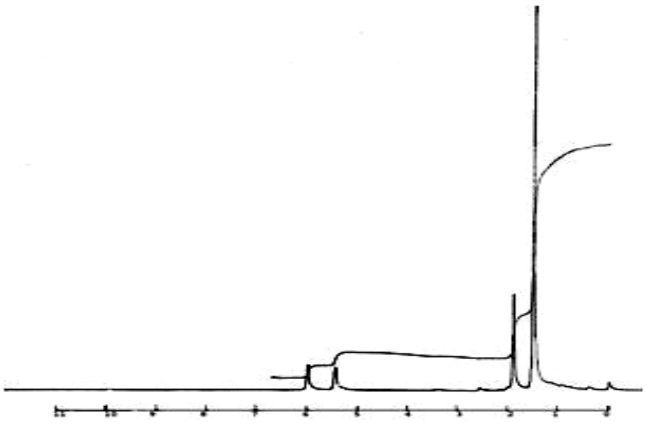
[26] Fineman, M., Ross, S. J Polym Sci Polym Chem Ed , 9:1

[27] Percec, V., Barboiu, B., Kim H.J. Arenesulfonyl halides: A universal class of functional initiators for metal-catalyzed "living" radical polymerization of styrene(s), methacrylates, and acrylates, J Am Chem Soc 120:305.

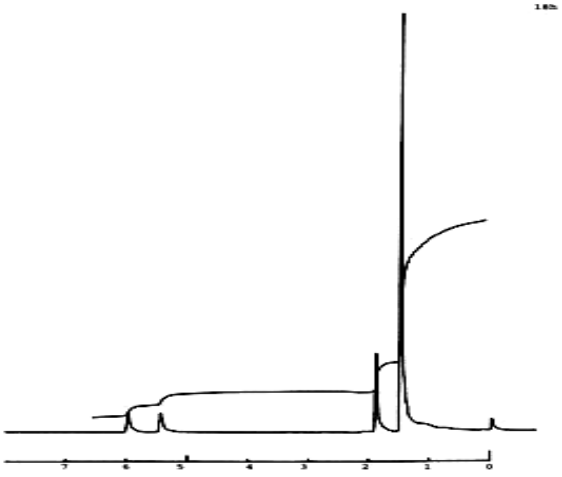
[28] Shinoda, H., Miller, P.J., Matyjaszewski, K. Improving the structural control of graft copolymers by combining ATRP with the macromonomer method, Macromolecules, 34 3186.

[29] Yee, L.H., Heuts, J.P.A. Davis, T.P. Copolymerization propagation kinetics of dimethyl itaconate and styrene: Strong entropic contributions to the penultimate unit effect, Macromolecules, 34:3581

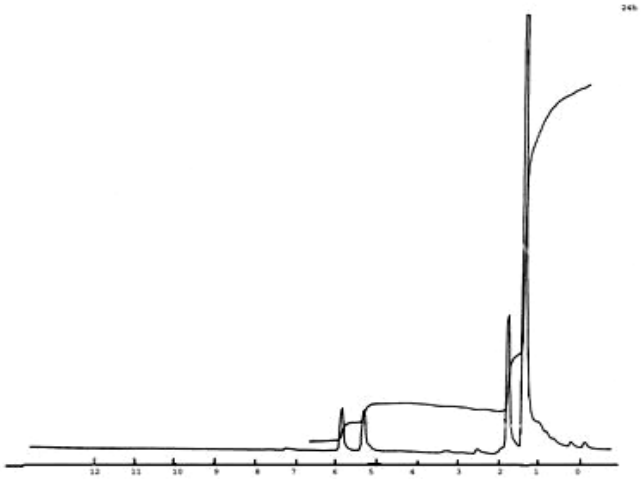
EK 1.



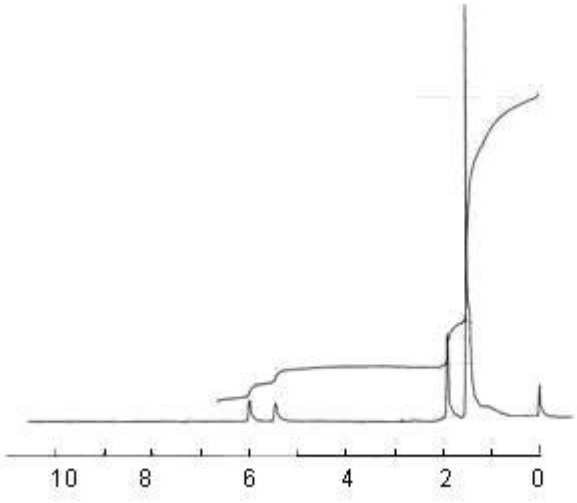
t—BMA'ın ATR polimerizasyonu (12 saat)



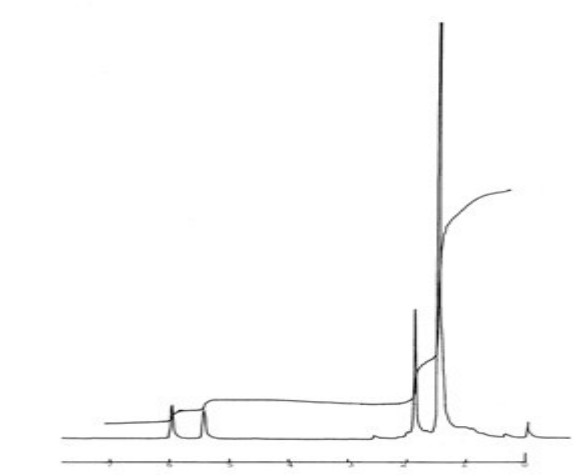
t—BMA'ın ATR polimerizasyonu (18 saat)



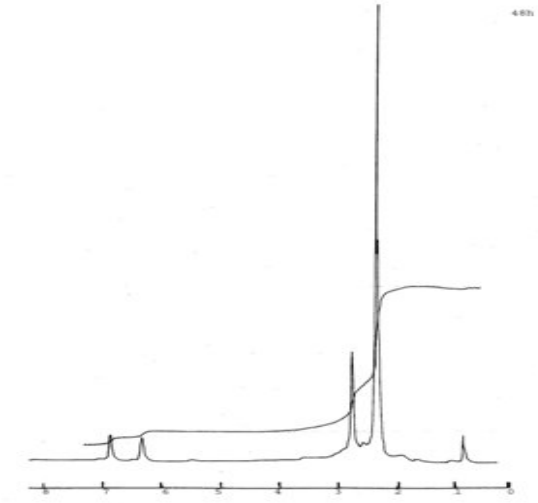
t-BMA'ın ATR polimerizasyonu (24 saat)



t—BMA'ın ATR polimerizasyonu (30 saat)



t—BMA'ın ATR polimerizasyonu (36 saat)



t—BMA'ın ATR polimerizasyonu (48 saat)

ÖZGEÇMİŞ

1978 Hatay doğumluyum. İlk öğrenimimi İstanbul'da orta ve lise öğrenimimi Malatya'da tamamladım. 2000 yılında İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda mühendisliğinden mezun oldum. 2003 yılında İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesinde Tezsiz Yüksek Lisans öğrenimimi tamamladım. 2004 yılında Fırat Üniversitesi Fen –Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim dalı Fizikokimya alanında yüksek lisans programına kayıt oldum.Mezun olduğum yıldan itibaren bir özel sektörde çalışmaktayım.

Tuğba GÜNGÖR