

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**4-METOKSİFENASİL METAKRİLAT'IN SERBEST RADİKAL
POLİMERİZASYONU, ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU
(ATRP) VE TERMAL DAVRANIŞI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Taner ÇELİK

No : 092117106

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

Danışman: Yrd.Doç.Dr. İdris ÇAKMAK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 19.12.2011

ARALIK-2011

**4-METOKSİFENASİL METAKRİLAT'IN SERBEST
RADİKAL POLİMERİZASYONU, ATOM TRANSFER RADİKAL
POLİMERİZASYONU (ATRP) VE TERMAL DAVRANIŞI**

Taner ÇELİK

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Yrd.Doç.Dr. İdris ÇAKMAK**

ARALIK-2011

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

4-METOKSİFENASİL METAKRİLAT'IN SERBEST RADİKAL
POLİMERİZASYONU, ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU
(ATRP) VE TERMAL DAVRANIŞI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Taner ÇELİK

No : 092117106

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19.12.2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 04.01.2012

Tez Danışmanı :	Yrd.Doç.Dr. İdris ÇAKMAK	
Diğer Jüri Üyeleri :	Prof.Dr. Kadir DEMİRELLİ	
	Yrd.Doç.Dr. Hilmi ERTEN	

ÖNSÖZ

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım çok kıymetli Hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. İdris ÇAKMAK ve Prof.Dr. Kadir DEMİRELLİ'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet COŞKUN, Yrd.Doç.Dr. M. Fatih COŞKUN ve Arş. Gör. Dr. Feride BEZGİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aynı laboratuvarı paylaştığım değerli arkadaşlarıma, Kimya Bölümü'ndeki hocalarıma ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Gaz-Kütle ölçümlerinde katkı sağlayan Biyoloji Bölümü Öğretim Üyesi Prof.Dr. Eyüp Bağcı'ya teşekkür ederim.

Taner ÇELİK

ELAZIĞ-2011

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	IV
SUMMARY	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
ŞEMALARIN LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	VIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Literatür Bilgisi	2
1.2. Homopolimer ve Kopolimer	3
1.3. Polimerlerin Sınıflandırılması	4
1.4. Polimerizasyon Prosesleri	4
1.4.1. Çözelti Polimerizasyonu	5
1.4.2. Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu	5
1.4.3. Süspansiyon (Boncuk) Polimerizasyonu	5
1.4.4. Emülsiyon Polimerizasyonu	6
1.5. Polimerizasyon Reaksiyonları	6
1.5.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	7
1.5.2. Katılma Polimerizasyonu	7
1.5.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu	7
1.5.2.1.1. Başlama Basamağı	8
1.5.2.1.1.1. Başlatıcılar	8
1.5.2.1.1.2. Başlatıcının Etkinliği	8
1.5.2.2. Gelişme Basamağı	9
1.5.2.3. Sonlanma Basamağı	9
1.6. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu (CRP)	10
1.6.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	11
1.6.2. ATRP’de Kullanılan Bileşikler	13
1.6.2.1. Monomerler	13
1.6.2.2. Başlatıcılar	13
1.6.2.3. Ligandlar	14
1.6.2.4. Katalizörler	15
1.6.2.5. Çözücü	15
1.6.2.6. Molekül Ağırlık Dağılımı	16
1.6.2.7. Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı	17
1.7. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	17
1.7.1. Isısal Geçişler	17
1.7.1.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	17
1.7.1.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	18
1.7.1.3. Termogravimetrik Metod (TG)	18
1.8. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri	18
2. MATERYAL VE METOT	20
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	20
2.3. 4-Metoksi Fenasilmetakrilat’ın Monomerinin Sentezi	21
2.4. 4-(Klormetil)-2-Okso-2H-Kromen-7-İl Klorasetat Sentezi :	22
2.5. 4-Metoksifenasil Metakrilat Monomerinin Serbest Radikal Polimerizasyonu	22

2.6.	4-Metoksifenasil Metakrilat Monomerinin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu	23
3.	BULGULAR	25
3.1.	4-Metoksifenasil Metakrilat Monomerinin Karakterizasyonu:	25
3.2.	4-(Klormetil)-2-Okso-2H-Kromen-7-İl Klorasetat'ın Karakterizasyonu	27
3.3.	Serbest Radikalik Yolla Sentezlenen Poli(4-Metoksifenasil Metakrilat)'ın Karakterizasyonu	27
3.4.	ATRP metoduyla hazırlanan Lakton Uçlu Poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın Karakterizasyonu	31
3.5.	Polimerlerin GPC Ölçümleri	33
3.6.	Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri	34
3.7.	Blendlerin Hazırlanması	37
3.8.	Polimerlerin Termal Degradasyonu	39
3.9.	akton Uçlu Poli(4-Metoksifenasil Metakrilat) Degradasyonu Süresince IR Spektrumundaki Değişiklikler	39
3.10.	Poli(4-Metoksifenasil Metakrilat)'ın Degradasyonu Süresince IR Spektrumundaki Değişiklikler	40
3.11.	ATRP Polimerinin Degradasyonu Süresince ^1H NMR'deki Değişiklikler	42
3.12.	ATRP Polimerinin Degradasyonu Süresince ^{13}C -NMR'deki Değişiklikler	42
3.13.	SRP Polimerinin Degradasyonu Süresince ^1H NMR'deki Değişiklikler	43
3.14.	SRP Polimerinin Degradasyonu Süresince ^{13}C NMR'deki Değişiklikler	43
3.15.	Polimerlerin Degradasyonu ile Ürün Belirleme Analizleri	44
3.15.1.	Polimerlerin GC-MS İle Ürün Analizi	44
4.	TARTIŞMA	47
5.	KAYNAKLAR	53

ÖZET

4-METOKSİFENASİL METAKRİLAT'IN SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU, ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU (ATRP) VE TERMAL DAVRANIŞI

Bu çalışmada, önce 4-metoksifenasil metakrilat monomeri ile 4-(klorometil)-2-okso-2H-kromen-7-il kloroasetat bileşiklerinin sentezi gerçekleştirildi. 4-Metoksifenasil metakrilat monomeri ATRP metoduyla zincirin her iki ucu laktonlu olan poli(4-metoksifenasil metakrilat) sentezlendi. Diğer taraftan aynı monomer serbest radikal polimerizasyon metoduyla da polimerleştirildi. Bu bağlamda, hem ATRP hem de serbest radikal polimerizasyon metoduyla hazırlanan poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın bozunması üzerine lakton gruplarının etkisi araştırıldı. Son olarak polimerin termal degradasyonu tartışıldı. Ürün belirleme çalışmaları gerçekleştirildi ve bozunma mekanizmaları önerildi. Yapı karakterizasyonunda ağırlıklı olarak FT-IR, GC-MS, ¹H ve ¹³C-NMR teknikleri kullanıldı. Polimerlerin termal davranışları karşılaştırmalı olarak DSC ve TGA ile ölçüldü ve sonuçlar birbirleriyle karşılaştırıldı. Ortalama molekül ağırlıkları ve polidispersiteleri GPC ile ölçüldü.

Anahtar Kelimeler: Serbest Radikal Polimerizasyonu, Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu, Termal Özellikler, Termal Degradasyon

SUMMARY

ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION, FREE RADICAL POLIMERIZATION AND THERMAL BEHAVIOUR OF POLY(4-METHOXY PHENACY METHACRYLATE)

In this study firstly, the synthesis of 4-methoxy phenacyl methacrylate and 4-(chloromethyl)-2-oxo-2H-cromen-7-il was carried out. Then with ATRP method Lakton ended poly(4-methoxy phenacy methacrylate) was synthesized by using 4-methoxy phenacyl methacrylate monomer. On the other hand the same monomer was polymerized by radical polymerization method too. In this context poly(4-methoxy phenacyl methacrylate) was prepared by ATRP and free radical polymerization methods and its lakton ended group's effect on polymer degradation was studied. Finally thermal degradation of polymer was discussed. Product determination studies were carried out and degradation mechanisms were proposed. FT-IR, GC-MS, ^1H and ^{13}C -NMR techniques were used for structure characterization of polymer. The thermal behaviors of polymer was relatively investigated by DSC and TGA, and the results were compared with each other. The average molecular weights and polydispersities were measured by GPC technique.

Key words: Free Radicalic Polymerization, Atom Transfer Radical Polymerization, Thermal Properties, Thermal Degradation

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Çeşitli monomerlerin ATRP mekanizması	11
Şekil 1.2. Atom transfer radikal katılma	13
Şekil 2.1. 4-metoksifenasil metakrilat monomeri	21
Şekil 2.2. 4-(klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat	22
Şekil 2.3. 4-Metoksi fenasilmetakrilat'ın serbest radikal polimerizasyonu	23
Şekil 2.4. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın sentezi	24
Şekil 3.1. 4-Metoksifenasil metakrilat'ın FT-IR spektrumu	25
Şekil 3.2. 4-Metoksifenasil metakrilat'ın ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	26
Şekil 3.3. 4-(Klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat'ın FT-IR spektrumu	27
Şekil 3.4. Poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın FT-IR spektrumu	28
Şekil 3.5. Poli (4-metoksifenasil metakrilat)'ın ¹ H-NMR spektrumu	29
Şekil 3.6. Poli (4-metoksifenasil metakrilat)'ın ¹³ C-NMR spektrumu(CDCl ₃ 400 MHz)	30
Şekil 3.7. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın FT-IR spektrumu	31
Şekil 3.8. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın ¹ H-NMR spektrumu	32
Şekil 3.9. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	32
Şekil 3.10. Poli(4-metoksi fenasilmetakrilat) GPC ölçümü	34
Şekil 3.11. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat) GPC ölçümü	34
Şekil 3.12. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat) polimerinin TGA eğrisi (10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı)	35
Şekil 3.13. Poli(4-metoksifenasil metakrilat) polimerinin TGA eğrisi (10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı)	36
Şekil 3.14. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın DSC eğrisi	36
Şekil 3.15. Poli (4-metoksifenasil metakrilat)'ın DSC eğrisi	37
Şekil 3.16. Poli (n-BMA)'ın DSC eğrisi	38
Şekil 3.17. Poli(nBMA) ve poli(4-metoksifenasilmetakrilat) blendlerinin DSC eğrisi. a) Poli(nBMA % 80*)-Poli(FAMA), b) Poli(nBMA % 66.6*)-Poli(FAMA), c) Poli(nBMA % 46.6*)-Poli(FAMA), d) Poli(nBMA % 33.3*)-Poli(FAMA), e) Poli(nBMA % 20*)-Poli(FAMA)	389
Şekil 3.18. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın degradasyonu ile kaydedilen IR spektrumları	40
Şekil 3.19. SRP ile hazırlanan Poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın degradasyonu ile kaydedilen IR spektrumları	41
Şekil 3.20. ATRP polimerinin degradasyonu süresince ¹ H-NMR deki değişiklikler	42
Şekil 3.21. ATRP polimerinin degradasyonu süresince ¹³ C-NMR deki değişiklikler	42
Şekil 3.22. SRP polimerinin degradasyonu süresince ¹ H NMR deki değişiklikler	43
Şekil 3.23. SRP polimerinin degradasyonu süresince ¹³ C-NMR deki değişiklikler	43
Şekil 3.24. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın gaz kromatogramı	44
Şekil 3.25. Poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın gaz kromatogramı	45
Şekil 4.1 Blend polimerdeki P(nBMA)'ın ağırlıkça % bileşiminin Tg ile değişimi	50

ŞEMALARIN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şema 4.1 Poli(nBMA) ile poli(FAMA)'ın dipol-dipol etkileşimi.....	49
Şema 4.2. Poli(FAMA)'nın degradasyonundan anhidrid oluşum mekanizması.....	51
Şema 4.3. Poli(FAMA)'nın degradasyon mekanizması	52

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1.	4-Metoksifenasil metakrilat monomerinin IR spektrumu değerlendirmesi	25
Tablo 3.2.	4-Metoksifenasil metakrilat monomeri ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi	26
Tablo 3.3.	4-(klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat'ın IR spektrumu değerlendirmesi	27
Tablo 3.4.	Poli (4-metoksifenasil metakrilat) IR spektrumu değerlendirmesi (en karakteristik olanları)	28
Tablo 3.5.	Poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın ¹ H-NMR spektrum değerlendirilmesi..	29
Tablo 3.6.	Poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın ¹³ C-NMR değerlendirilmesi	30
Tablo 3.7.	Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın IR spektrumu değerlendirmesi	31
Tablo 3.8.	Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın ¹ H-NMR değerlendirilmesi	32
Tablo 3.9.	Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın ¹³ C-NMR değerlendirilmesi	33
Tablo 3.10.	Homopolimerlerin GPC verileri	33
Tablo 3.11.	Polimerlerin DSC ve TGA verileri	35
Tablo 3.12.	Poli(nBMA) ve poli(4-metoksifenasilmetakrilat) blendlerinin ağırlıkça yüzde bileşimleri ve camsı geçiş sıcaklıkları	38
Şekil 3.17.	Poli(nBMA) ve poli(4-metoksifenasilmetakrilat) blendlerinin DSC eğrisi a) Poli(nBMA % 80*)-Poli(FAMA), b) Poli(nBMA % 66.6*)-Poli(FAMA), c) Poli(nBMA % 46.6*)-Poli(FAMA), d) Poli(nBMA % 33.3*)- Poli(FAMA), e) Poli(nBMA % 20*)-Poli(FAMA)	39
Tablo 3.13.	Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın degradasyonu CRF'de tutulan ürünler	45
Tablo 3.14.	Poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın degradasyonu CRF'de tutulan ürünler	46

1.GİRİŞ

Son birkaç yılda kontrollü polimerizasyon çalışmalarında yeni gelişmeler olmuştur. Kontrollü radikal polimerizasyonunun (CRP) düşük polidispersiteli ve molekül ağırlığı kontrol edilen polimerlerin hazırlanmasında önerilen en iyi yöntemler olduğu düşünülür. Bu yöntemler kimyagerlerin tahmin edilebilen molekül ağırlıklı polimerlerin ve blok kopolimerlerin hazırlamasına imkan verir. CRP yöntemlerinden biri olan atom transfer radikalik polimerizasyon (ATRP) artan serbest radikaller ve etkin olmayan türlerin büyük çoğunluğu arasında hızlı dinamik bir dengenin kurulması esasına dayanır. Molekül ağırlığının kontrol edilebilmesinin sebebi aktif türlerin düşük konsantrasyonda kalması sağlanırken, bütün zincirlerin yaklaşık olarak aynı zamanda büyümesine izin veren hem başlangıç hem deaktivasyonun hızlı olmasıdır[1].

Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), monomerden polimer ve kopolimer elde etmek amacıyla kullanılan bir sentez yöntemi olan serbest radikal polimerizasyon tekniğine dayalı bir polimerizasyon yöntemidir. Serbest radikal polimerizasyon yönteminde yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilmesine rağmen zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarından ötürü düşük polidispersiteye sahip polimerler elde edilememiştir. Son yıllarda düşük polidispersiteye sahip polimerlerin sentezinde kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden en çok bilineni ATRP yöntemidir [2].

Polimerlerin pek çoğunun güvenilir kullanılabilirliği 100-200°C'ye kadardır. Sıcaklık çok daha fazla arttırılırsa yapılar bozulur ve nispeten küçük molekül ağırlıklı parçalara bölünür. Polimerlerin çeşitli etkilerle daha küçük moleküllere parçalanmasına ve bozunmasına "Degradasyon" denir. Laboratuvar, araştırma enstitüleri ve üniversitelerde polimer degradasyonu üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır ve hala yapılmaktadır [3].

Bu çalışmada, önce 4-metoksifenasil metakrilat monomeri ile 4-(klorometil)-2-okso-2H-kromen-7-il kloroasetat bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. 4-Metoksifenasil metakrilat monomeri ATRP metoduyla zincirin her iki ucu laktonlu olan poli(4-metoksifenasil metakrilat) sentezlenmiştir. Diğer taraftan aynı monomer geleneksel radikal polimerizasyon metoduyla da polimerleştirilmiştir. Bu bağlamda, hem ATRP hem de serbest radikal polimerizasyon metoduyla hazırlanan poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın termal davranışı incelenmiştir.

1.1. Literatür Bilgisi

Poli(metakrilik esterlerin) termal bozunma ve termal kararlılığı özel bir ilgi alanı olmuş ve yıldan yıla bunlar üzerine yapılan çalışmalar artmıştır. Poli(metakrilik esterler) esterlerin yan zincirine bağlı olarak farklı davranışlar gösterir. 2000 yılında M.Coşkun ve arkadaşları tarafından poli(p-süstitüe fenasil metakrilatlar), poli(p-bromofenasil metakrilat) ve poli(p-metoksi fenasilmetakrilat) polimerlerinin termal degradasyonu ve hazırlanması tanımlanmıştır. Monomerler sodyum metakrilat ile ilgili fenasil klorürlerin reaksiyonundan sentezlenmiş ve AIBN başlatıcı olarak kullanılıp polimerleştirilmiştir. Monomerler ve polimerler IR, ^1H ve ^{13}C NMR ile karakterize edilmiştir. Polimerlerin termal degradasyonu bir döner pompa, bir gaz fazı IR hücresi, ürün toplanması için yoğunlaştırıcı ve degradasyon tüpünden oluşan sistem ve termogravimetri (TG) kullanılarak çalışılmıştır. Bu iki poli(p-süstitüe fenasil metakrilat) polimerlerinin termal degradasyonunda uçucu ürünler yaklaşık 250°C 'de oluşmuştur. Degradasyon yaklaşık 260°C 'de zincirde halka yapıları üretmiştir. Bazı ürünlerin oluşumunu gösteren degradasyon mekanizması tartışılmıştır [4].

1999 yılında C.Soykan ve arkadaşları tarafından glisidil metakrilat ve fenasil metakrilatın farklı oranlarda kopolimerleri 70°C 'de başlatıcı olarak 2,2'-azobisisobutyronitrile kullanılarak 1,4-dioksan çözeltisi içinde serbest radikal polimerizasyon yoluyla hazırlanmıştır. Polimerler IR, ^1H ve ^{13}C -NMR ile karakterize edilmiştir. Kopolimer kompozisyonları ^1H -NMR spektrumu kullanılarak belirlenmiştir. Kopolimerlerin bozunma sıcaklıkları ve camsı geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir [5].

2002 yılında yapılan bir çalışmada C.Soykan ve arkadaşları poli(fenasilmetakrilat)'ın termal degradasyonunu bir döner pompa, bir gaz fazı IR hücresi, ürün toplanması için yoğunlaştırıcı ve degradasyon tüpünden oluşan sistem ve termogravimetri (TG) kullanarak çalışılmıştır. Açığa çıkan ürünlerin doğasının degradasyon polimerinde FT-IR spektroskopisiyle yapısal değişimlerin çalışılması ile takviye edilmiştir. Değişimler oda sıcaklığından 500°C 'ye kadar $10^\circ\text{C}/\text{dak}$. Programlı ısıtma altında çalışılmıştır. Poli(fenasilmetakrilat)'ın degradasyonunda ürün belirleme çalışmaları FT-IR, ^1H - ve ^{13}C -NMR ve gas kromatografisi-kütle spektroskopisi teknikleriyle yapılmıştır. Depolimerizasyon polimerin termal degradasyonunda ana reaksiyondur. Degradasyon 300°C üzerindeki sıcaklıklarda zincirde anhidrit halka yapıları üretir [6].

K.Demirelli ve arkadaşları tarafından 2004 yılında yapılan bir çalışmada benzilmetakrilat ve etilmetakrilatın ATPR ile homopolimerizasyonu ve kopolimerizasyonu 90°C’de gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda benzilmetakrilatın atom transfer radikalik polimerizasyonu 80, 100 ve 110°C’de gerçekleştirilmiştir. Sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn) ve polidispersitesi sıcaklık ile azalmıştır ($1.63 < M_w/M_n < 1.13$). Homopolimer ve poli(benzilmetakrilat-ko-etilmetakrilat) FT-IR, ¹H-, ¹³C-NMR ve GPC teknikleriyle karakterize edilmiştir [1].

2007 yılında M.F. Coşkun ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada fenasilmetakrilat ile metil metakrilatın serbest radikal homopolimerizasyonu ve kopolimerizasyonu 60°C’de 1,4-dioksanda başlatıcı olarak AIBN kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ¹H-NMR ve FT-IR spektroskopisi düşük molekül ağırlıklı poli(fenasilmetakrilat)’ın son zincirinde sırasıyla –OCH₂, CH sinyalleri, doymamış yapılar ve –CN gerilmesinin varlığını doğrulamıştır. Altı üyeli halka ile hem ester hem de son grplarında eter ¹H-NMR ile tespit edilmiştir. Homo ve kopolimerlerin molekül ağırlık dağılımı GPS kullanılarak belirlenmiştir. Polimerlerin termal özellikleri diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TG) kullanılarak tespit edilmiştir [7].

1.2. Homopolimer ve Kopolimer

Homopolimerler, tek bir cins monomerin polimerleşmesiyle elde edilen polimerlerdir. Polietilen, polipropilen, polistiren, polivinil klorür gibi polimerler homopolimerlerdir.

Kopolimerler, iki veya daha fazla cinsten olan monomerlerin beraberce polimerleşmesinden oluşan polimerlerdir [8]. Bunlar, monomerlerin diziliş sırasına göre dörde ayrılırlar. Örneğin, A ve B iki aynı cins monomer olmak üzere;

1. iki aynı cins monomerin zincir boyunca dağınık sıralanmasıyla oluşmuş kopolimer:

A-B-A-A-A-B-B-B-A-A

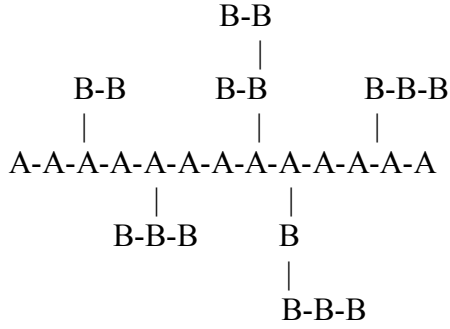
2. A ve B monomerlerinin polimer zinciri boyunca ardarda düzenlenerek oluşturduğu polimerler:

A-B-A-B-A-B-A-B-A-B

3. Blok kopolimerler, yani A monomerinden oluşmuş polimer bloklarının B monomerlerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlı olarak meydana gelen polimerlerdir.

A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B

4. Blok kopolimerleşmenin özel bir şekli de Aşı Polimerizasyonu'dur. A monomerlerinden oluşan makromolekül zincirine, B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılansıdır. Böylece "dallı kopolimer" meydana gelir.



1.3. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, çeşitli özelliklere sahip oldukları için sınıflandırma farklı şekillerde yapılabilir. Bunlardan en önemlileri aşağıdaki gibidir [8].

- a) Doğada bulunup bulunmamasına ve sentez biçimine göre (doğal - yapay)
- b) Organik ve inorganik olmalarına göre (organik - inorganik polimerler)
- c) Molekül ağırlığına göre (oligomer, makromolekül)
- d) Isısal davranışlarına göre polimerler (termoplastik - termosetting)
- e) Sentezleme tepkimesine göre (basamaklı - zincir)
- f) Zincir kimyasal ve fiziksel yapısına göre (lineer, dallanmış, çapraz bağlı, kristal-amorf polimerler)
- g) Zincir yapısına göre (homopolimer - kopolimer)

1.4. Polimerizasyon Prosesleri

Monomerlerden polimer moleküllerinin elde edilmesi için değişik prosesler kullanılır [8]. Bu prosesler;

1. Çözelti Polimerizasyonu
2. Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu
3. Süspansiyon Polimerizasyonu
4. Emülsiyon Polimerizasyonu

1.4.1. Çözelti Polimerizasyonu

Ortamda bir çözücü, monomer ve başlatıcının bulunduğu polimerleşme şeklidir. Çözelti polimerizasyonunda çözücü öyle seçilmeli ki hem monomer hem de oluşmuş polimer iyice çözünebilsin. Polimerizasyon işlemi kondensasyon veya katılma şeklinde yürütülebilir. Çözelti polimerleşmesinde çözücünün hareketi nedeniyle ısı transferi kolaydır ve polimerleşme ısı ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılarak sıcaklık yükselmesi önlenmiş olur. Fakat kullanılan çözücü, polimerik radikal ile transfere giriyorsa, ortalama molekül ağırlığı küçüleceğinden bu yönden bir sakınca ortaya çıkar. O halde çözücüyü seçerken transfer sabitinin küçük olmasına özellikle dikkat edilmesi gerekir.

1.4.2. Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomer içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra, belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu prosesin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin üretilmesidir. Proseste polimerizasyon sonucu oluşan ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma vb. gibi prosesleri gerektirmez doğrudan satışa sunulabilir. Ayrıca diğer proseslere göre daha ucuz makine ve teçhizat gerektirdiğinden basit ve ekonomik bir proses olarak değerlendirilir. Bu prosesin en önemli dezavantajı ortaya çıkan ısının ortamdan kolay kolay uzaklaştırılamayışı, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Bu hususa özellikle radikal polimerizasyonunda dikkat edilmelidir. Bu tür polimerizasyonlar şiddetli ekzotermiktir ve yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin hemen oluşması ortam viskozitesinin hızla artmasına neden olur. Sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır [9].

1.4.3. Süspansiyon (Boncuk) Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerleşmesinde önce başlatıcı monomerde çözülür sonra su ilave edilir ve hızla karıştırılarak monomerin suda süspansiyonu hazırlanır. Oluşan damlalar 0.01-0.5 cm çapındadır. Partikül çapı kullanılan stabilizatöre ve ortamın karıştırılma hızına bağlı olarak değişir. Polimerizasyonda başlatıcı olarak monomerde çözülen başlatıcılar (benzoil peroksit, Azobisisobutüronitrile (AIBN)) kullanılır. Süspansiyonun kararlı kılınması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için ortama suda çözülebilen (karboksimetil/selüloz, toz halinde potasyum karbonat, polivinil alkol gibi)

stabilizatörler katılır. Bu yöntemde polimerizasyon ısısı ortamdaki su tarafından giderilir ve kesin sıcaklık kontrolü sağlanır. Polimer çok küçük parçacıklar halinde elde edildiğinde paketlenmeye, işlemeye çok elverişlidir. Süspansiyon polimerizasyonu bu bakımdan diğer polimerleşme metotlarından üstünlük gösterir ve sanayide yaygın olarak kullanılır. Stiren, vinil klorür, vinil asetat, metal metakrilat bu işlemle polimerleştirilebilir [10].

1.4.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Bazı bitkilerin, özellikle kauçuk bitkilerinin öz suyu (lateks) doğal bir emülsiyon sistemine örnektir. Kauçuk öz suyunda, poliizopren tanecikleri, su içinde süt gibi kolloidal bir dispersiyon halinde dağılmıştır. Emülsiyon polimerizasyonunda, emülsiyon ortamı (dispersiyon fazı) olarak, genellikle, su kullanılır. Monomer emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile bu ortamda dağılır. Başlatıcısı olarak suda çözünen bir madde kullanılır. Emülsiyon yapıcı yüzey aktif bir madde olup, molekül yapısında hidrofil ve hidrofob gruplar içerir. Örneğin polimerin molekül ağırlığını denetlemek için zincir transferci olarak hidroperoksit-demir (II) iyonlarının redoks sisteminden yararlanılabilir. Emülsiyon yapıcı maddenin moleküllerinin büyük bir kısmı, misel denilen küçük kolloidal tanecikler oluşturmak üzere toplanır. Küçük bir kesri ise suda moleküler halde çözünür. Çözeltideki emülsiyon yapıcı moleküller ile miseller arasında dinamik bir denge bulunur. Emülsiyon yapıcının miktarı monomere göre arttırılırsa daha küçük boyutlarda ama çok daha büyük sayıda misel tanecikleri oluşur [10].

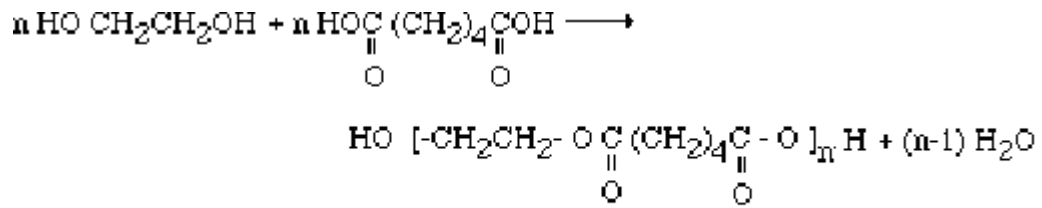
1.5. Polimerizasyon Reaksiyonları

Monomerlerin polimerlere dönüştürülmesi iki yolla yapılır.

1. Kondenzasyon Polimerizasyonu
2. Katılma Polimerizasyonu
 - a) Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu
 - b) İyonik (Anyonik ve Katyonik) Katılma Polimerizasyonu
 - c) Kontrollü Radikalik Polimerizasyonu (CRP)

1.5.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerik maddelerdir. Bu tür polimerizasyonlara genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu tür reaksiyonlarda iki ya da daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller birbirlerine kondenzasyon reaksiyonu ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında çoğu kez su molekülü gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Poli (etilen adipat) polimerinin oluşması bu tür reaksiyonlara bir örnektir.



Bu reaksiyonda etilen glikol ve adipik asit monomerleri polikondenzasyona uğramıştır. Poliester formülünde köşeli parantez içindeki birim polimer zincirinde tekrarlanmaktadır. Buna “tekrarlanan birim” denir. Tekrarlanan birimin bileşimi reaksiyona giren iki monomerinkinden biraz farklıdır. Yukarıda gösterilen reaksiyon bütün fonksiyonlu gruplar tükeninceye kadar sürer. Bu reaksiyon bir denge reaksiyonu olup yüksek sıcaklıklarda reaksiyona giren maddelerin ve reaksiyon ürünlerinin miktarlarını denetlemekle istenilen yöne kaydırılabilir.

1.5.2. Katılma Polimerizasyonu

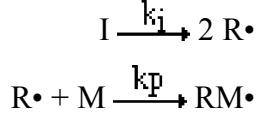
1.5.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal ya da radikal, bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron ihtiva eden atom yada atom gruplarına denir. Radikaller pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetten dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin kısa ömürlü ve izole edilemeyen ara ürünlerdir [11].

Radikal katılma polimerizasyonu başlama, gelişme (büyüme) ve sonlanma adımlarını ihtiva eden bir zincir reaksiyonudur. Reaksiyon bir radikal başlatıcı yardımıyla yapılır.

1.5.2.1.1. Başlama basamağı

Radikal başlatıcı bir monomerle reaksiyona girerek aktif bir merkez oluşturur. Bu merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlar. [I] bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere başlama reaksiyonu,



şeklinde olur. Burada I ve $R\cdot$ sırasıyla başlatıcı ve radikali, M ve $RM\cdot$ sırasıyla monomer ve radikali, k_i ve k_p de ilgili hız sabitleridir. İlk radikalın oluşum hızı; $r_i = 2 k_i [I]$ ve ilk polimerik radikalın oluşum hızı ise; $r_p = k_p [R\cdot] \cdot [M]$

1.5.2.1.1.1. Başlatıcılar

En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar şunlardır:

- Benzoil peroksit : Benzoil peroksit 60°C'de ısıtılınca iki radikal verir.
- Azo-bis-izobütironitril (AIBN) : 60-70°C arasında ısıtılınca iki radikal verir.
- Dikümil peroksit,
- N - Nitrosoakrilanilit,
- p-Brombenzen diazo hidroksit,
- Trifenilmetil azobenzen,
- Tetrafenil süksinonitril,
- Persülfatlar.

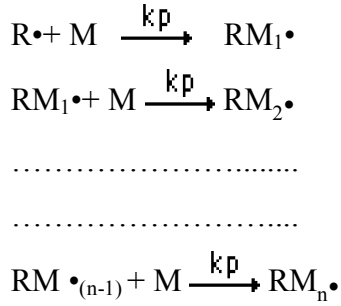
1.5.2.1.1.2. Başlatıcının Etkinliği

Başlatıcıların parçalanması % 100 gerçekleşmesine rağmen polimer zinciri başlatma etkisi daha az olur. Bunun nedeni, oluşan radikallerin bir kısmının çözücünün etkisiyle bulunduğu yerden daha uzaklara yeterince çabuk difüze olamayıp birbirleri ile tepkimeye girişindendir.

Başlatıcıların parçalanma yüzdesi, çözücünün cinsine ve ortamdaki aktif merkezler tarafından parçalanarak zarara uğratılmasına bağlıdır.

1.5.2.2. Gelişme Basamağı

Bir serbest radikalın bir monomer molekülü ile tepkimeye girmesinden aktif merkez oluşur. Monomerin hızlı bir şekilde aktif merkeze katılmasıyla lineer bir polimer zinciri ortaya çıkar.

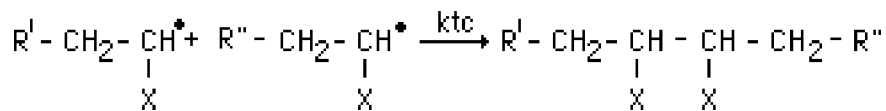


Büyüyen bir aktif zincirin ortalama ömrü çok kısadır. Bin monomer içeren bir zincir 10^{-2} - 10^{-3} saniyede oluşur.

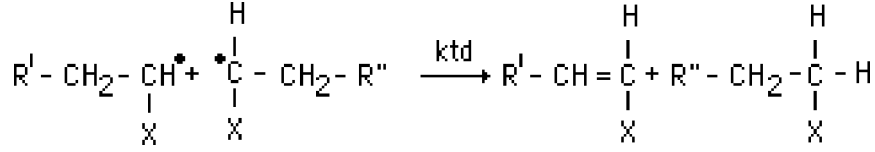
Stiren 373°K'de sıcaklığın etkisiyle kendi kendine polimerleşir. 1650 monomerli bir zincirin 1.24 saniyede oluştuğu hesaplanmıştır.

1.5.2.3. Sonlanma Basamağı

Radikaller, bimoleküler tepkime ile sonlanırlar. Çünkü radikallerin radikal karakterinin giderilmesi, ortaklanmamış elektronların başka bir elektronla ortaklanmasıyla sağlanır. Bu bakımdan sonlanma olayına iki aktif merkezin katılması gerekir. Radikallerin sonlanması yani iki tek elektronun ortaklanması ya "kombinasyonla" veya "disproporsiyonasyonla" olur.



Eğer bir hidrojen atomu bir radikalden ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, ötekinde de doymuş bir bağ meydana gelirse "disproporsiyonasyon sonlanma olur. Bu tip sonlanma ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Burada R' ve R'' çok sayıda yinelenen birim içeren polimerik zinciridir.

Kombinasyonla sonlanmada oluşan her polimer molekülünün, başlatıcıdan gelen iki tane son grup taşımaya karşı disproporsiyonla sonlanmada her polimer molekülü başlatıcıdan bir tane son grup bulundurur. Genel olarak bir polimerleşme olayında her iki sonlanma da beraberce cereyan eder. Fakat bunlardan hangisinin daha baskın olduğu her iki tepkimenin etkinleşme enerjileri farkı ve sıcaklık ile belirlenir. Bunlardan farklı olarak aşağıdaki sonlanma çeşitleri de görülebilir.

- 1) Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle olan sonlanma,
- 2) Zincir transfer reaksiyonu ile olan sonlanmalar;
 - Monomere Transfer
 - Polimer zincirine transfer
 - Başlatıcıya transfer
 - Çözücüye transfer şeklinde olabilir.
- 3) Safsızlıklarla sonlanma,

1.6. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu (CRP)

Polimer kimyasında kontrollü/yaşayan polimerler büyük öneme sahiptir. Yaşayan / kontrollü polimerizasyon şu kriterlere uymalıdır.

- Tüm monomerler tükense bile ürün polimerinde aktif uç olmalı.
- Molekül ağırlığı (Mn), dönüşüm ile doğru orantılı olmalı. Monomer ilave edildiğinde tekrar polimerleşme olmalı ve mol ağırlığı artmalı.
- Polimerlerin molekül ağırlığı reaksiyon stokimiyometrisi ile kontrol edilebilmeli.
- Dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler üretilebilmeli.
- İkinci monomer ilavesi ile blok kopolimer hazırlanabilmeli.

Son yıllarda yeni kontrollü /yaşayan polimerlerin sentez yöntemleri geliştirilmiştir (CRP). Polimer kimyasında kontrollü/yaşayan polimerler büyük öneme

sahiptir. Son yıllarda daha etkin kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyon yöntemleri geliştirilmiştir [12-16].

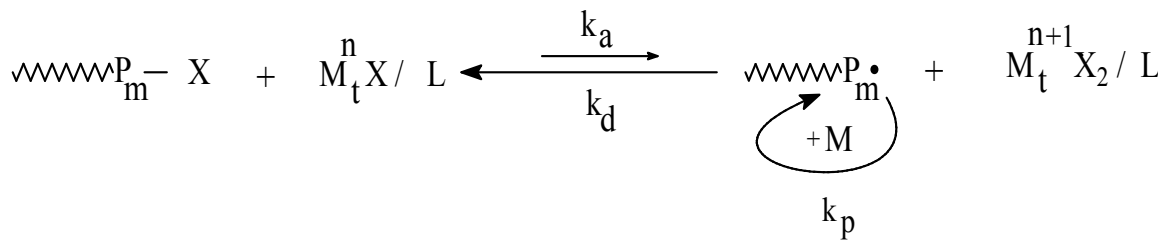
Başlıca kontrollü radikal polimerizasyon (CRP) yöntemleri şunlardır:

- Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) [17,18]
- Tersinir İlave Kırılma Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonu [19]
- Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu (SFRP)
- Nitroksit Ortamlı Polimerizasyonu [20]
- Dejeneratif Transfer (DT) Polimerizasyonu

1.6.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

ATRP ile ilgili çalışmalar 1995 yılından sonra yoğunlaşmıştır. Başlatıcı olarak aktif halojen bileşikleri kullanılmaktadır. Bu başlatıcılar bir katalizörle birlikte etkindirler. Katalizörler iki yükseltgenme basamağına sahip ve bu yükseltgenme basamakları arasındaki geçişlerin radikallerle olabildiği metallerin bazı ligandlarla verdiği komplekslerdir. Bu amaçla kullanılan metaller Cu, Fe, Ru, Ni, Pd ve Pt dir. İlk ikisi belki de ucuzluğundan dolayı daha yaygın kullanılmaktadır. Bunların CuBr, CuCl, ve FeCl₂ bileşikleri kullanılmaktadır. Cu bileşikleri için daha çok tersiyer amin türü bileşikler ligand olarak Fe bileşikleri için süksinik asit izofitalik asit, iminodiasetik asit gibi bileşikler kullanılmaktadır.

Metal / ligand (M_t^n-X / L) kompleksi katalizörlüğünde çeşitli monomerlerin atom transfer radikal polimerizasyonun nasıl yürüdüğü aşağıda şematik olarak gösterilmiştir. M_t^n-X / L kompleksi başlatıcıdan bir halojeni radikal olarak koparır ve halojen radikale elektron vererek bağladığı için kompleksdeki metal yükseltgenir. $X-M_t^{n+1}-X / L$ kompleksi oluşur [12,13].



Şekil 1.1. Çeşitli monomerlerin ATRP mekanizması

Halojeni kaybeden alkil halojenür bileşiği bir alkil radikali oluşturur. Bu basamağa aktivasyon basamağı denir. Polimerizasyonun başlarında bu basamakta başlatıcı tükenmelidir. Bu alkil radikali ortamda bulunan monomere katılarak polimerizasyonu başlatır [13]. Birkaç monomeri kattıktan sonra bu monomerik radikal X-Cu- II / L kompleksinden tekrar halojeni kopararak aktifliğini kaybeder. Bu basamağa da deaktivasyon basamağı denir. Halojeni radikalik olarak kaydeden kompleksteki metal önceki elektronu geri aldığı için tekrar indirgenerek Cu-I /L kompleksine dönüşür. Birkaç monomer katarak halojeni alıp aktifliğini kaybetmiş olan türlerden Cu-I/L Kompleksinin tekrar halojeni önceki gibi kopararak monomerik ucu aktifleştirmesiyle tekrar monomer katmaya devam eder. Reaksiyon, aktivasyon, monomer katma ve deaktivasyon basamakları üzerinden monomer bitinceye kadar devam eder. Atom transfer radikal polimerizasyonunda geleneksel radikal polimerizasyonundaki gibi sonlanma reaksiyonları yok denecek kadar azdır. Polimerik radikallerin en fazla % 10 kadarının sonlanma ile ortadan kalkabileceği ile ilgili bilgiler elde edilmiştir. Buna göre elde edilen polimer reaksiyon ortamındaki deaktive olmuş türlerdir. Bunlar aktif halojen taşıdıkları için her an bir başaltıcı gibi etki ederek yeni monomer katma özelliğine sahiptirler. Bu nedenle bu tür polimerlere yaşayan polimer denir. Bu yolla elde edilen polimerlerin zamanla ortalama molekül ağırlıkları artar ve başlatıcı polimerizasyonun başında tükenip monomer katmağa başladığı için yaklaşık bütün zincirler kısa bir zaman aralığında büyümeye başlar. Sonlanma da olmadığı için polimerik zincir boyları birbirine yakındır yani oluşan polimerin molekül ağırlığı dağılımı dar ve heterojenlik indisi küçük olur (H.I. = 1.05-1.7). Teorik olarak;

$$DP = \Delta [M] / [I]_0$$

yazılabilir. Burada $\Delta[M]$, dönüşen monomer derişimi; $[I]_0$ başlangıçtaki başlatıcı derişimidir.

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak random, blok, graft, star [21,22] gibi çeşitli bileşenli ve topolojik yapıli kopolimerlerin hazırlanması ve belirlenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmış ve monomerlerin uç fonksiyonalliteleri çok iyi bir şekilde kontrol edilebilmiştir.

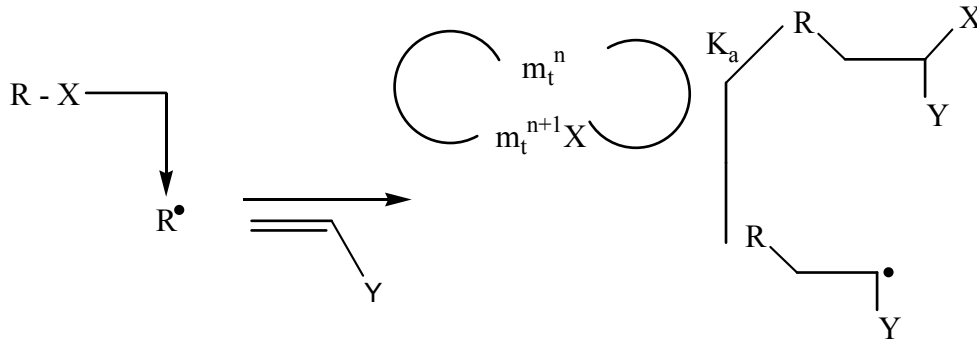
1.6.2. ATRP’de Kullanılan Bileşikler

1.6.2.1. Monomerler

Çeşitli monomerler ATRP yöntemi ile başarılı bir şekilde polimerleşir. Üretilen radikalleri oluşturan sübstitüentlere stiren, metilakrilat, metilakrilamit, dienler, akrilonitril ve diğer monomerler örnek verilebilir. Halka açılma polimerizasyonu da muhtemeldir. Son zamanlarda kullanılan kataliz sistemi, düşük aktiviteye sahip α -olefin, vinil klorür ve vinilasetat gibi monomerlerin polimerleşmesinde yeterli değildir. Kopolimerizasyon reaksiyonlarında da başarı elde edilmiştir [23]. ATRP’de en çok kullanılan monomerler stiren ve metilmetakrilat türevleridir. .

1.6.2.2. Başlatıcılar

Başlatıcı etkisi ATRP’nin başarısı için önemlidir. Çünkü başlatıcı başlatılan zincirlerin sayısını tayin eder. Başlama adımında organik halojenür R-X’den halojenür ayrılarak geçiş kompleksine geçer. Aktarılan atomla R* radikali oluşur ve bunu alkene katılma izler. Sonra geçiş metalinden bir ürün radikale son ürünü oluşturmak için geriye transfer olur.



Şekil 1.2. Atom transfer radikal katılma

Uygun başlatıcılar başlama hız değerinin büyüme hız değerinden daha büyük olmasına ihtiyaç duyar. Ayrıca yan reaksiyonlara izin vermemelidir. Ayrılan X ve R alkilin arasındaki R-X bağının P_n-X bağından zayıf olması gerekir. ATRP’de başlatıcının hızlı olması istenir. Genellikle indüktif ve rezonans stabil sübstitüentlerle alkil halojenür R-

X'ler ATRP için iyi başlatıcılardır. Aslında bu ana hat MMA'nın polimerizasyonunda ispatlandığı gibi tersiyer radikaller için genellikle ele alınmaz. ATRP mekanizması doğasında bir polimer zinciri ucunda R alkil grubu diğer ucunda halojenin olmasıdır. Fonksiyonel polimerler hazırlamak için kesin yol fonksiyonel gruplar içeren başlatıcılar kullanmaktır.

ATRP kataliz sistemiyle reaktif olabilen halojen grup sonlu polimer zincirleri makro başlatıcı olarak da kullanılabilir. Bu şekilde blok ve graft polimerler sentezlenmiştir. Sadece ATRP ile hazırlanan polimerler değil uygun geleneksel polimerler veya diğer polimerizasyon teknikleriyle oluşturan polimerler de makro başlatıcı olarak kullanılmıştır. Örneğin katyonik olarak polimerize edilen klorür zincir sonlu polistiren bir B segment metakrilatla AB tipi blok kopolimer hazırlamak için kullanılmıştır [24].

Diğer örnekler inorganik ve organik polimerlerin bileşimini içerir. Geleneksel uygun difonksiyonel polimetilsiloksan (DMS) zincir sonuna benzil klorür bağlanarak modife edilmiş ve bir termoplastik elastomer ürün veren bir poli DMS merkez blok ve polistiren terminal bloklarından oluşan triblok kopolimer yapılmıştır [25]. Benzer olarak asılı benzil klorür grupları ile poli DMS graft kopolimerler hazırlamak için kullanılmıştır [26].

Türevlenen siklodekstrin MMA'nın polimerizasyonunu başlatmak için kullanılmış sonuç olarak heterojenlik indisi 1.89, molekül ağırlığı 61.200 olan 21 kollu yıldız polimer oluşmuştur.

1.6.2.3. Ligandlar

Metal ve ligandlar atom transfer dengesinde doğal olarak birbirine bağlıdır. Genellikle daha fazla elektron vererek metalin yükseltgenmesini sağlayan ligandlar polimerleşmeyi de hızlandırır.

Genellikle metalin çevresini saran ve alkil halojen radikalinin yaklaşmasını engelleyen ligandlar ATRP için zayıf ligandlardır. Geniş çaplı kullanılan ligandlar ve türevleri: 2,2-bipiridin ve azot bağlı ligandlar örneğin N, N, N^I, N^{II}, N^{II} pentametil dietilen etil amin (PMDETA), tetrametil etilen daimin (TMEDA), 1,14,7,10,10-heksametil trietilentetraamin (HMTETA), tris [2-diametilamino etil amin (Me-TERN)] ve alkil piridil metanimindir [27].

1.6.2.4. Katalizörler

ATRP’de atom transfer dengesinin sağlanabilmesi için ATRP’nin kilit noktasını teşkil etmektedir. Bu nedenle ATRP’nin en önemli ögesi 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 yeterince 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.

1.6.2.5. Çözücü

Radikal polimerizasyon çözücü etkilerine iyonik reaksiyonlardan daha az duyarlıdır. Bununla beraber katalizörün yapısı ve reaktivitesi çözücü tarafından kuvvetle etkilenir. Örneğin, etilen karbonat gibi polar katıların önemli etkisinin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca dimetil formamit CuBr / bpy sistemlerini homojenleştirir. Bazı katıların katalizörün tabiatı ve reaktivitesini özel çözme mekanizmasıyla kuvvetle etkileyebilmesi beklenir.

Su hem homojen hem de heterojen şartlar altında kullanılabilir. Her iki halde de uygun katalizör sistemi kullanılmalıdır. Aktive edici ve deaktive edici monomerin çokca bulunduğu ve polimerizasyonun da olduğu uygun derişimlerde olmalıdır.

1.6.2.6. 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.

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

$[RX]_0$ = 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, polimetakrilatlar ve polistirenler daha yüksek k_p değerlerine sahip olduklarından polidispersiteler yüksek çıkmaktadır. Alkil halojenürün başlangıçtaki konsantrasyonu yükseltildiğinde daha kısa zincirler oluşacağından polidispersite yükselir [23]. 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.

1.6.2.7. Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı

ATRP’de 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 [22,23]. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda katalizörün çözünürlüğü artarken diğer bir yandan da katalizörün bozunması gibi bir durum ortaya çıkabilir [24]. Bu nedenle sıcaklık artışının avantaj ve dezavantajları göz önünde bulundurulduğunda optimal sıcaklık çoğunlukla monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına bağlı olarak değişir.

1.7. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

1.7.1. Isısal Geçişler

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

1.7.1.1. 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.

1.7.1.2. 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.

1.7.1.3. 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 fonksiyonu 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.

1.8. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri

Materyale dışardan bir elektrik alan uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahipse “dielektrik” olarak sınıflandırılır. Dielektrik sabiti (Permitivite ya da elektriksel geçirgenlik) bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji saklandığını ve malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir. Materyalin dielektrik sabiti iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir miktardır.

Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Bunun için kondansatör

yapımında kullanılırlar. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir [28]

Polarizasyon; elektrik izolasyon malzemelerinin bir özelliğidir ve onların yapısından kaynaklanır. Bir elektrik alanın etkisinde bulunan her polimer belirli derecede polarize olmaktadır. Bir malzemede polarizasyon olayının derecesini, ϵ (Dielektrik sabiti) göstermektedir. Polarizasyon derecesi malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönelen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır.

Polimerlerin dielektrik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle dielektrik sabitinin ve dielektrik kayıpların frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir. Polimerlerin dielektrik sabiti genelde 1.9-2.0'dan büyüktür ve frekanstan ve sıcaklıktan etkilenmektedir. Bu konuda yapılan araştırmalara göre dielektrik sabiti frekans yükseldikçe azalmakta yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır [29].

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Cihazlar

- Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L.180
- H^1 -NMR spektrumlarının alınması için Bruker 400 MHz NMR spektroskopisi
- IR spektrumları için Perkin Emler Spectrum One FT-IR spektrometresi
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50 termobalans
- Polimerlerin TGA ölçümleri için SHIMADZU marka TGA-50 termobalans
- Polimerlerin ortalama molekül ağırlığının tayini için Agilent 1100 series, Gel Permeation Chromatography (GPC) cihazı
- Kurutma işlemleri için Elektro- Mag M 50 model etüv
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET401 marka magnetik karıştırıcı
- Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (motor yağı) ve termostat
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, damlalık, petri kabı, süzgeç kağıdı .

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

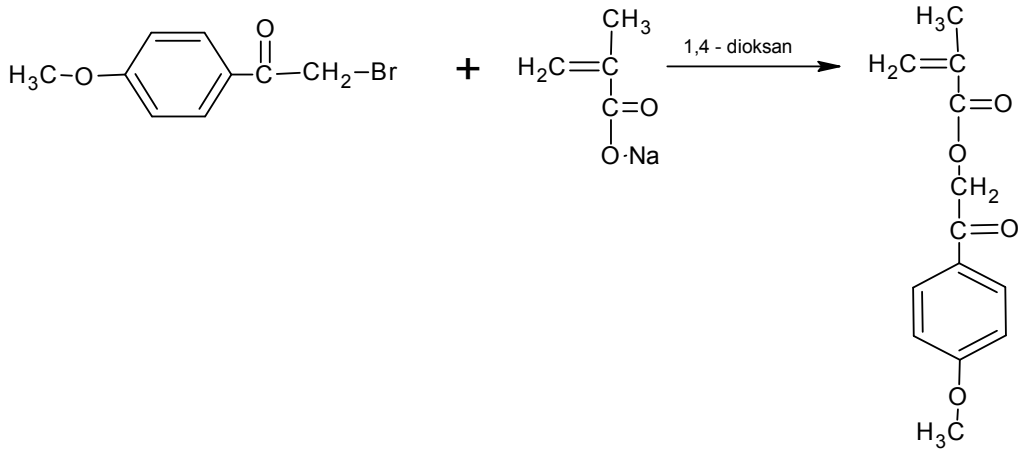
- **Kurutucular:** Magnezyum sülfat ($MgSO_4$), kalsiyum klorür ($CaCl_2$)
- **Başlatıcı:** Radikalik polimerizasyon için AIBN, ATRP için 4-(klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat
- **Durdurucu:** Hidrokinon
- **Monomer:** 4-Metoksi fenasilmetakrilat
- **Çözücüler:** 1,4-Dioksan, tetrahidrofuran, diklorometan, kloroform ve NMR spektrumları için döterolanmış kloroform (d-kloroform)
- **Çöktürücüler:** Etil alkol, n- hekzan
- **Katalist Sistem:** CuBr ve 2,2'- bipiridin
- **İnert gaz:** Argon gazı

2.3. 4-Metoksi fenasilmetakrilat Monomerinin Sentezi

Üç ağızlı deney balonu, termometre, balık, kalsiyum klorür tüpü ve geri soğutucu bulunan bir deney düzeneği kuruldu.

Üç ağızlı deney balonuna balık, sodyum metakrilat (0,0231 mol, 2.5gr), TEBAKS (trimetilbenzilamonyum klorür sodyum iyodür) NaI, durdurucu olarak hidrokinon konuldu. Çözücü olarak 1,4 dioksan eklendi. Daha sonra 4-metoksifenasil bromür (0.0175 mol, 4gr) konuldu. Karıştırıcılı ortamda 85°C sıcaklığında reaksiyon bırakıldı.

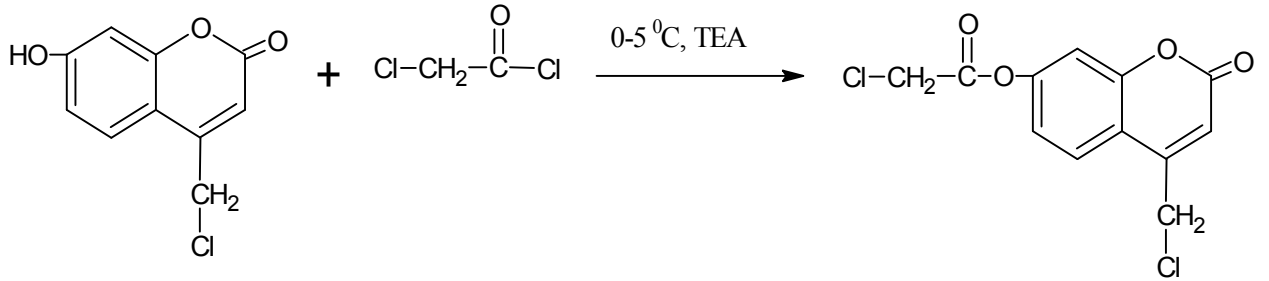
36 saat sonra süzütünün FT-IR' sine bakıldığında reaksiyonun (1725'de C=O ester piki) gerçekleştiği anlaşıldı. Reaksiyon durduruldu ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Süzme işlemi yapıldı. Süzüntüdeki 1,4 –dioksan evaporatörle çekildi. Organik faz diklormetan fazına alınarak % 5'lik NaOH çözeltisiyle fazda kalan hidrokinonu uzaklaştırmak için 3 defa yıkama işlemi yapıldı. MgSO₄ tuzu eklenerek kurutuldu. Sonra MgSO₄'u uzaklaştırmak için süzme işlemi yapıldı. Diklor metan buharlaştırıldı. Monomer 5 mmHg'lik vakumda 110°C de damıtıldı. 4-metoksifenasil metakrilat monomeri FT-IR, ¹H-NMR teknikleriyle karakterize edildi. Ürünün elde reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.1. 4-metoksifenasil metakrilat monomeri

2.4. 4-(Klormetil)-2-Okso-2H-Kromen-7-İl Klorasetat Sentezi

ATRP’de kullanılacak çift kollu başlatıcı hazırlamak amacıyla 4-(klormetil)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (1 gr, 0.0048 mol) bileşiği THF (Tetrahidrofuran)’ da çözüldü. 0-5°C sıcaklığında karışıma 0.7 ml TEA sonrada damla damla klor asetil klorür (0,5ml.) ilave edildi. Termometre, kalsiyumklorür tüpü ile donatılmış üç ağızlı bir deney balomunda manyetik karıştırıcı kullanılarak reaksiyon başlatıldı. Ürünün elde ediliş reaksiyonu aşağıda verilmiştir.

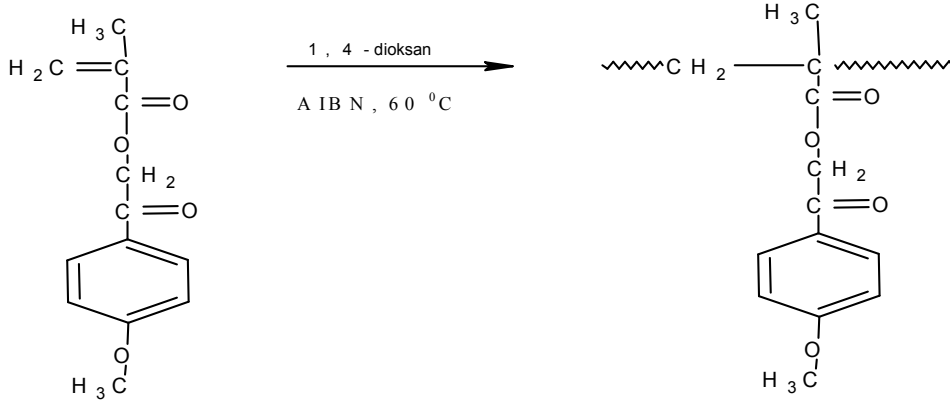


Şekil 2.2. 4-(klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat

2.5. 4-Metoksifenasil Metakrilat Monomerinin Serbest Radikal Polimerizasyonu :

Bir polimerizasyon tüpüne 0,6 gr. 4-Metoksifenasil Metakrilat monomeri bırakıldı. Ardından monomerin ağırlıkça %1 ‘i kadar AIBN (azobisisobutironitril) konuldu. Argon gazından 8-10 dk geçirilerek ağzı sıkıca kapatıldı ve 60°C’de yağ banyosuna bırakıldı. 24 saat sonra kahverenkli jel olmayan bir madde oluştu. Polimerin üzerine diklormetan eklendi ve damla damla soğuk etanole eklenerek çöktürüldü. Beyaz renkli bir polimer oluştu. Karışım süzüldü ve 40°C’de vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu. Polimer FT-IR, ¹H-NMR teknikleriyle karakterize edildi.

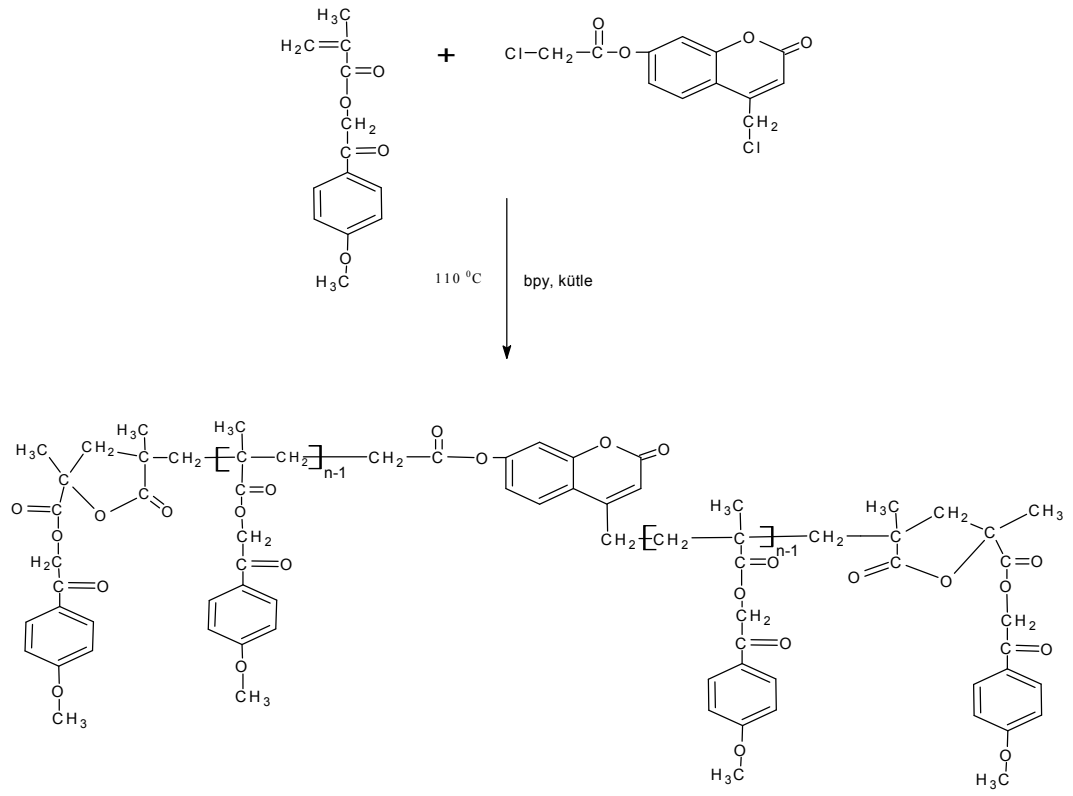
Polimerin oluşumu aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.3. 4-Metoksi fenasilmetakrilat'ın serbest radikal polimerizasyonu

2.6. 4-Metoksifenasil Metakrilat Monomerinin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

Vakumlanmış ve argon gazından geçirilmiş bir polimerizasyon tüpüne başlatıcı olarak 4-(klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat (0.0061 gr , $2.13 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$), katalist sistem olarak CuBr (0.0030 gr , $2.13 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$), bipiridin (0.0066 gr , $4.27 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$) konduktan sonra karışıma 4-Metoksifenasil Metakrilat monomeri (1.00 gr ; $4.27 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) eklendi. Karışım Argon gazından yaklaşık 10 dk. geçirildi. Tüpün ağzı sıkıca kapatılarak 105°C 'de yağ banyosuna bırakıldı. 48 saat sonra daha kıvamlı ve rengi biraz daha koyu bir madde gözlemlendi. FT-IR' sine $^1\text{H-NMR}$ bakıldığında lakton uçlu polimer olduğu anlaşıldı ve deneye son verildi. Tüpteki polimeri çözmesi için diklormetan eklendi. Bir behere soğuk n-hekzan alındı. Tüpteki polimer damla damla n-hekzana eklendi ve hızlıca karıştırıldı. Beher buzlukta bir süre bekletilerek süzme yapıldı. Polimer bir daha diklormetan'da çözülerek n-hekzanda tekrar çöktürüldü. Çöken polimeri süzmeyle ayrıldı. Polimer 40°C 'de vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu. Polimerin oluşumu aşağıda verilmiştir.

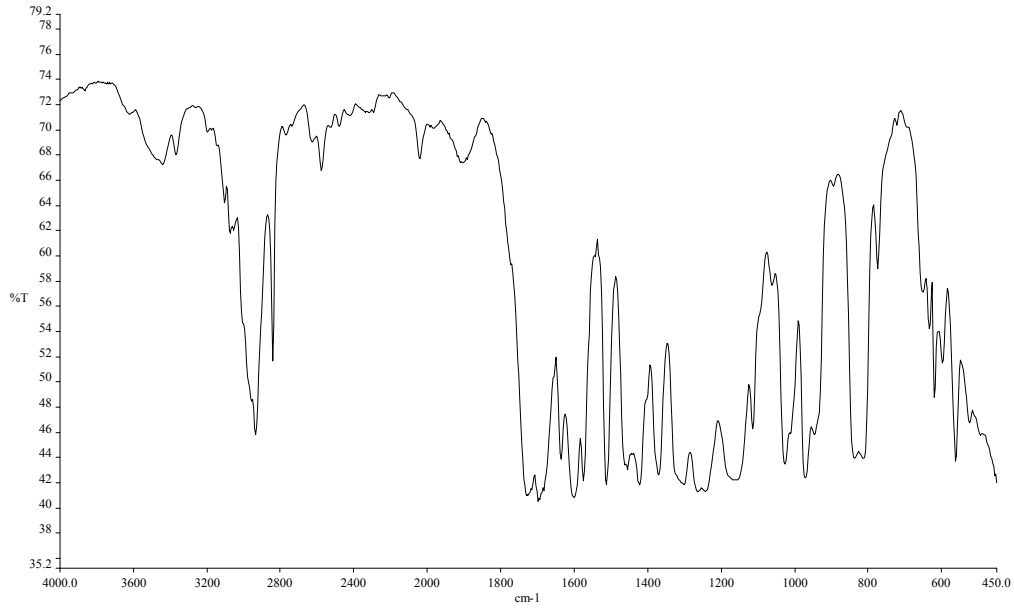


Şekil 2.4. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın sentezi

3. BULGULAR

3.1. 4-Metoksifenasil Metakrilat Monomerinin Karakterizasyonu:

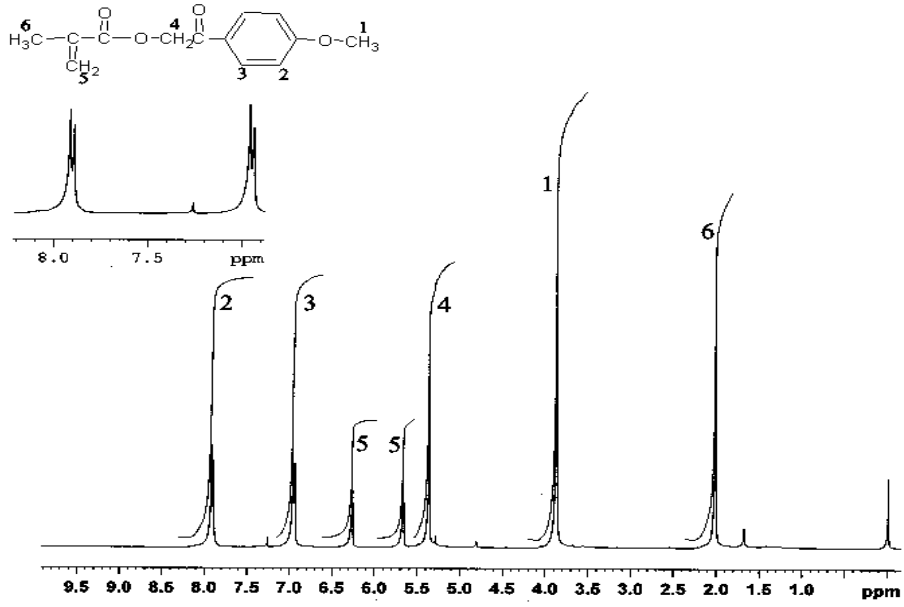
4-Metoksifenasil metakrilat monomerinin IR spektrumu Şekil 3.1’de, değerlendirmesi Tablo 3.1, ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.2. ve değerlendirmesi Tablo 3.2’de verildi.



Şekil 3.1. 4-Metoksifenasil metakrilat’ın FT-IR spektrumu

Tablo 3.1. 4-Metoksifenasil metakrilat monomerinin IR spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2842-2980	Alifatik C-H gerilmesi
1728	-OC=O ester karbonili
1698	-C=O (keton) gerilmesi
1636	-C=C- gerilmesi
1601	Aromatik -C=C- gerilmesi

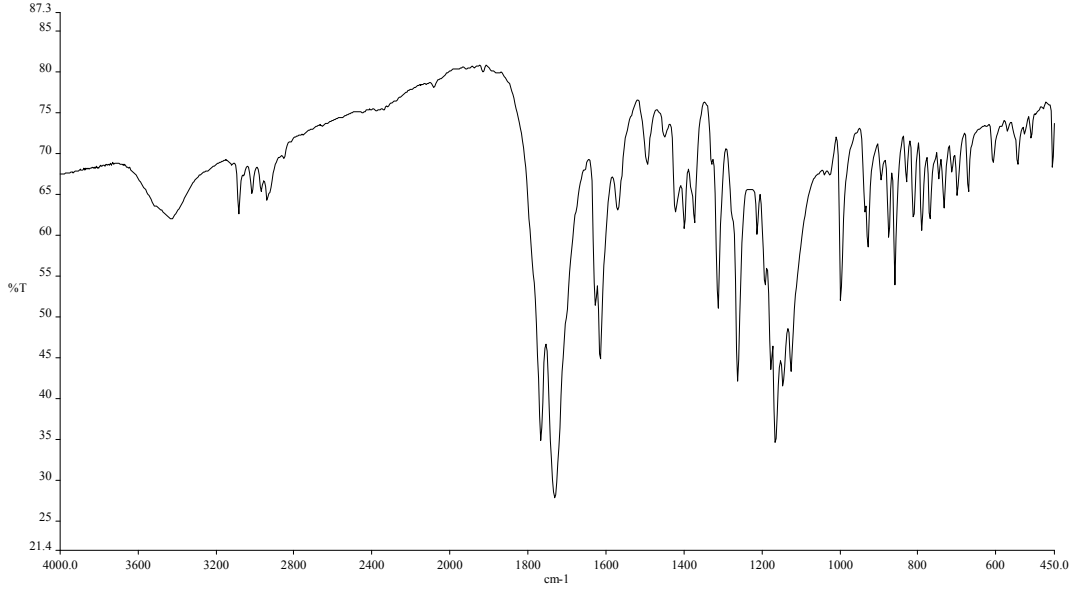


Şekil 3.2. 4-Metoksifenasil metakrilat'ın ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

Tablo 3.2. 4-Metoksifenasil metakrilat monomeri ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Bileşik	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
4-metoksifenasil metakrilat	2.009	$-\text{CH}_3$
	3.86	$-\text{OCH}_3$
	5.35	$-\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$
	5.66	$-\text{CH}_2=\text{C}$ ($\text{C}=\text{O}$ 'e göre trans hidrojen)
	6.26	$-\text{CH}_2=\text{C}$ ($\text{C}=\text{O}$ 'e göre cis hidrojen)
	6.93-6.95 7.82-7.91	CH_3O grubuna göre orto hidrojenleri CH_3O grubuna göre meta hidrojenleri

3.2. 4-(Klormetil)-2-Okso-2H-Kromen-7-İl Klorasetat'ın Karakterizasyonu



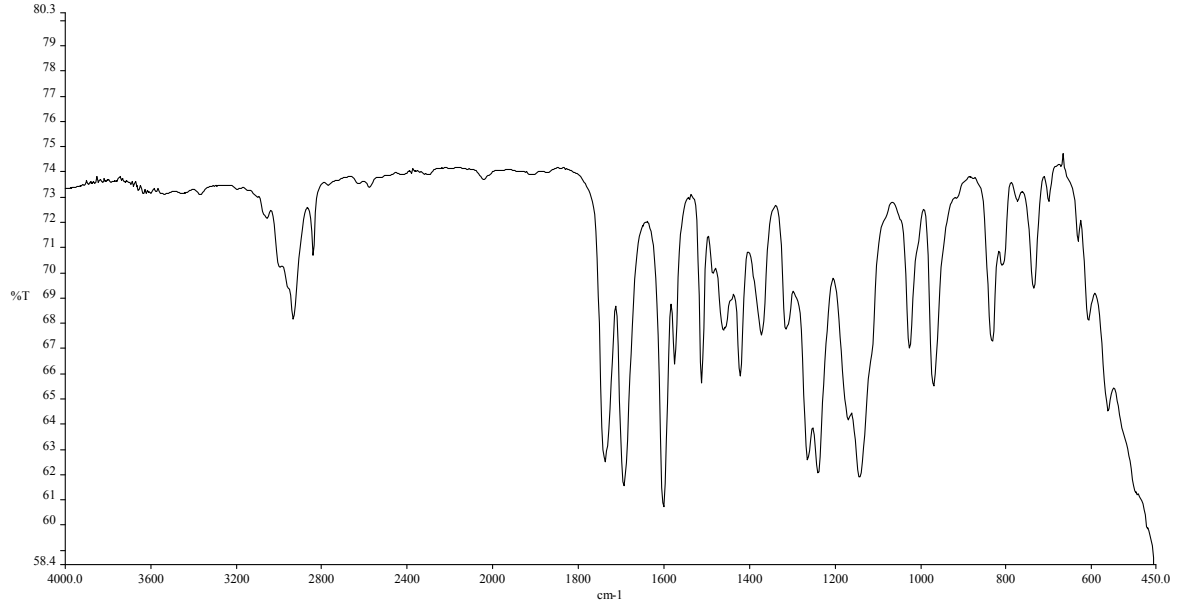
Şekil 3.3 4-(klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat'ın FT-IR spektrumu

Tablo 3.3. 4-(klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat'ın IR spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3086	Aromatik C-H gerilmesi
672	C-Cl gerilmesi
1615	Aromatik C=C gerilmesi
1570	Aromatik halkadaki C=C bağ gerilmesi
1640	Kumarin halkasındaki C=O gerilmesi
1768	-OC=O ester karbonili

3.3. Serbest Radikalik Yolla Sentezlenen Poli(4-Metoksifenasil Metakrilat)'ın Karakterizasyonu

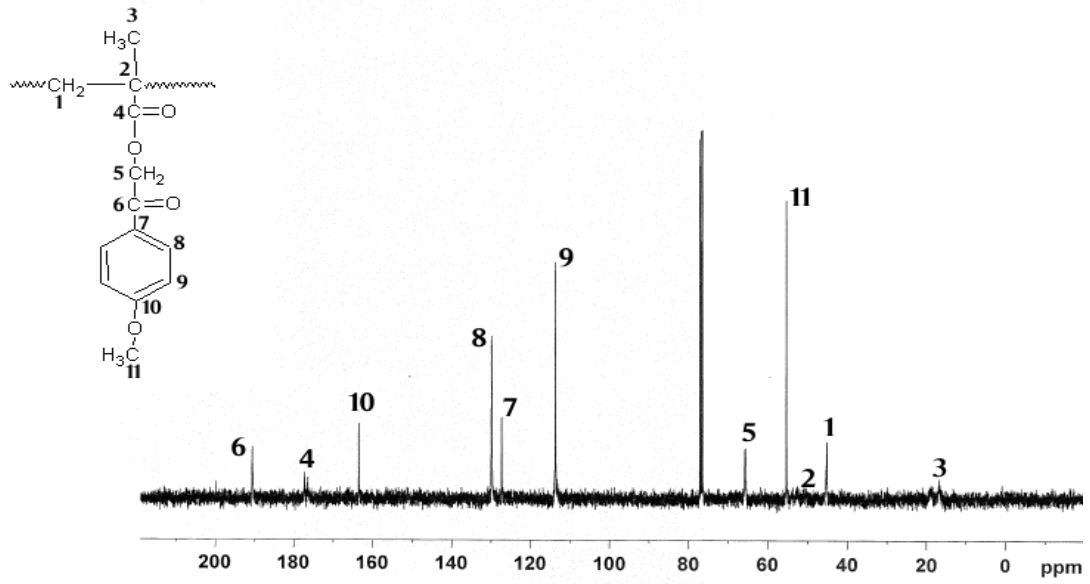
Serbest radikalik polimerizasyonla elde edilen poli(4-Metoksifenasil Metakrilat)'ın IR spektrumu Şekil 3.4 ve değerlendirmesi Tablo 3.4'de; ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.5 ve değerlendirmesi Tablo 3.5'de; ¹³C-NMR spektrumu Şekil 3.6 ve değerlendirmesi Tablo 3.6'da verildi.



Şekil 3.4 Poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın FT-IR spektrumu

Tablo 3.4. Poli (4-metoksifenasil metakrilat)'ın IR spektrumu değerlendirmesi (en karakteristik olanları)

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2841-2935	Alifatik C-H gerilmesi
3010-3080	Aromatik C-H gerilmesi
1738	-OC=O ester karbonili
1694	-C=O gerilmesi (keton C=O)
1602	Aromatik halkaya ait C=C gerilmesi



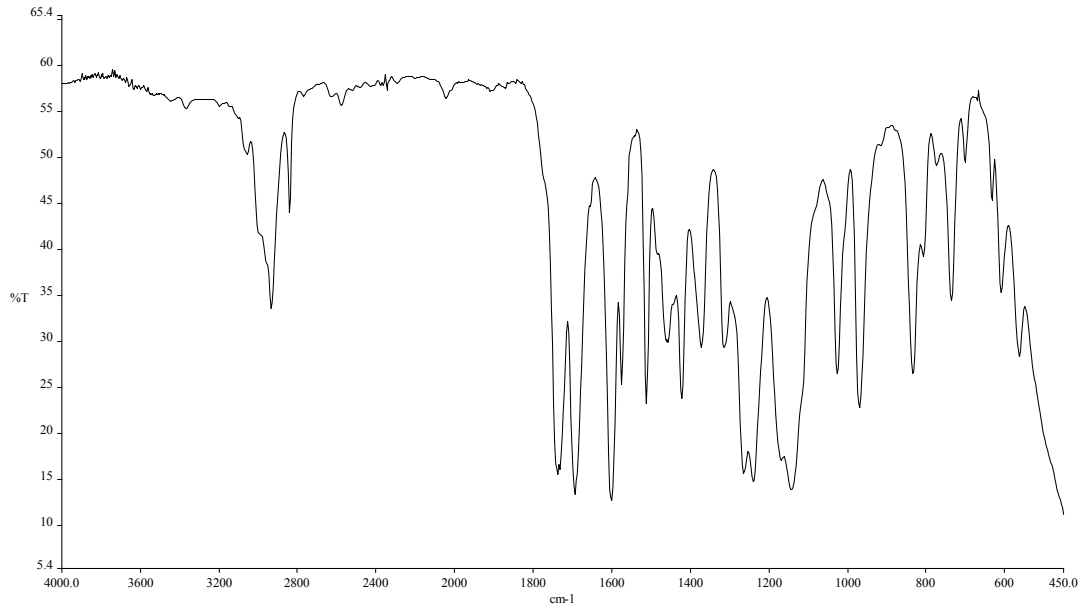
Şekil 3.6. Poli (4-metoksifenasil metakrilat)'ın ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃ 400 MHz)

Tablo 3.6. Poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın ¹³C-NMR değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
Poli(4-metoksifenasil metakrilat)	16.7	3 nolu karbon
	45.1	1 nolu karbon
	50.0	2 nolu karbon
	55.3	11 nolu karbon
	65.6	5 nolu karbon
	113.6	9 nolu karbon
	127.4	7 nolu karbon
	129.9	8 nolu karbon
	163.5	10 nolu karbon
	177	4 nolu karbon
	190.6	6 nolu karbon

3.4. ATRP Metoduyla Hazırlanan Lakton Uçlu Poli(4-Metoksifenasil Metakrilat)'ın Karakterizasyonu

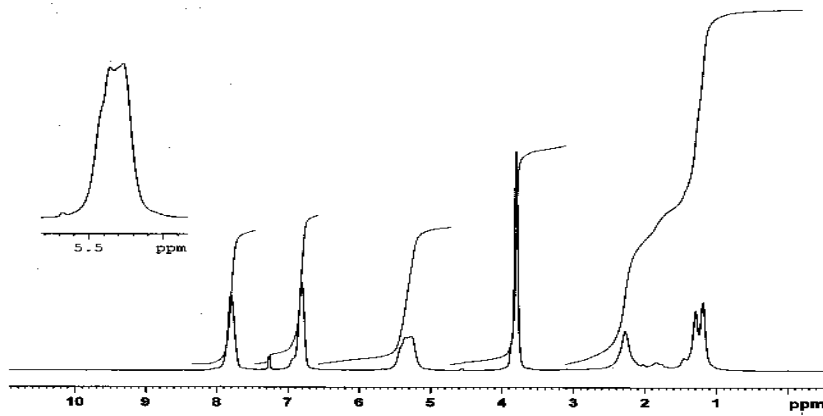
ATRP metoduyla sentezlenen lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın IR spektrumu Şekil 3.7 ve değerlendirmesi Tablo 3.7'de; ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.8 ve değerlendirmesi Tablo 3.8'de; ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.9 ve değerlendirmesi Tablo 3.9'da verildi.



Şekil 3.7. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın FT-IR spektrumu

Tablo 3.7. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın IR spektrumu değerlendirmesi

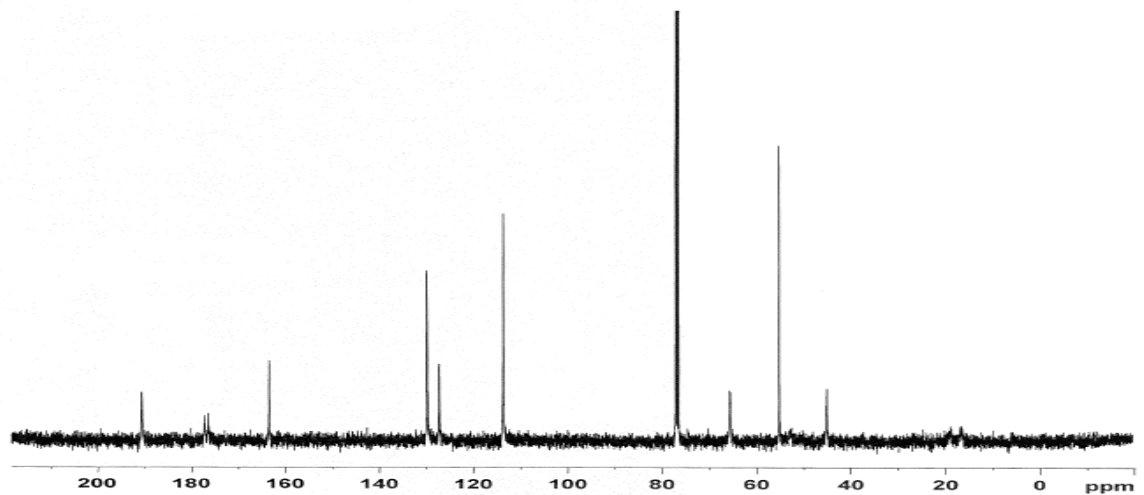
Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
2841-2935	Alifatik C-H gerilmesi
3010-3080	Aromatik C-H gerilmesi
1738	Ester C=O gerilmesi
1777	Zincir uçlarındaki lakton halkasının C=O gerilmesi (omuz olarak görüldü)
1694	Keton C=O gerilmesi
1602	Aromatik C=C gerilmesi



Şekil 3.8. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın ^1H -NMR spektrumu

Tablo 3.8. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın ^1H -NMR değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)	0.89-1.84	Ana zincirdeki CH_3 protonları
	2.27	Ana zincirdeki CH_2 protonları
	3.80	CH_3O protonları
	5.26-5.67	Ester oksijenine bitişik CH_2 protonları ve lakton gruplarındaki ester oksijenine bitişik CH_2 protonları
	6.81	Aromatik protonlar (metoksi grubuna göre -orto)
	7.80	Aromatik protonlar (karbonil grubuna göre -orto)



Şekil 3.9. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

Tablo 3.9. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın ^{13}C -NMR değerlendirmesi

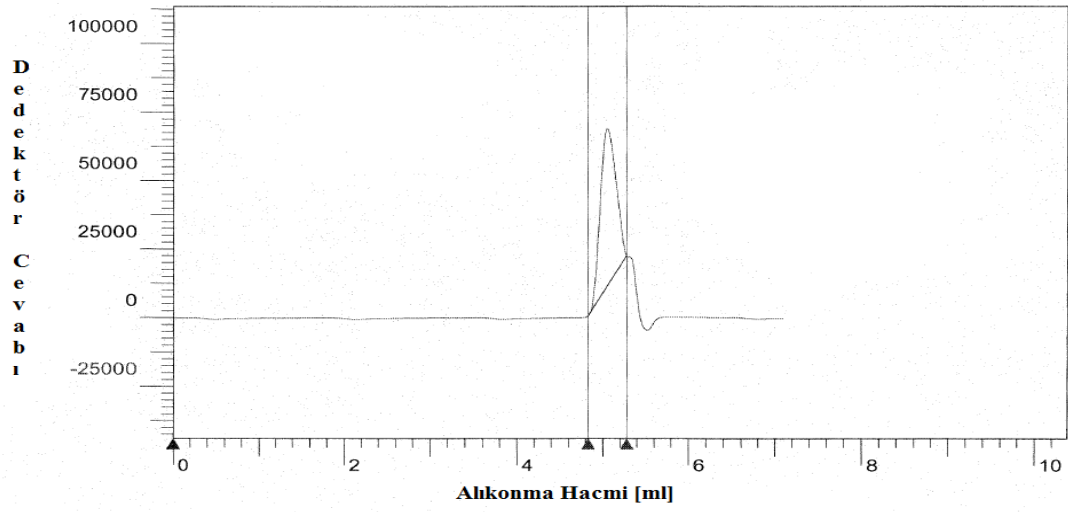
Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
Lakton Uçlu Poli(4-Metoksifenasil Metakrilat)	16.68	CH_3
	45.15	Ana zincirdeki CH_2
	55.31	Kuvaternar karbon
	65	Estere bitişik CH_2
	113	Aromatik halkaya bağlı CH_3O grubuna göre orto karbonu
	127	Keton karbonilinin ipso karbonu
	129	Keton $\text{C}=\text{O}$ ine göre orto karbonu
	163	Aromatik halkaya bağlı CH_3O grubunun takılı olduğu ipso karbonu
	176	Ester $\text{C}=\text{O}$
	190	Keton $\text{C}=\text{O}$

3.5. Polimerlerin GPC Ölçümleri

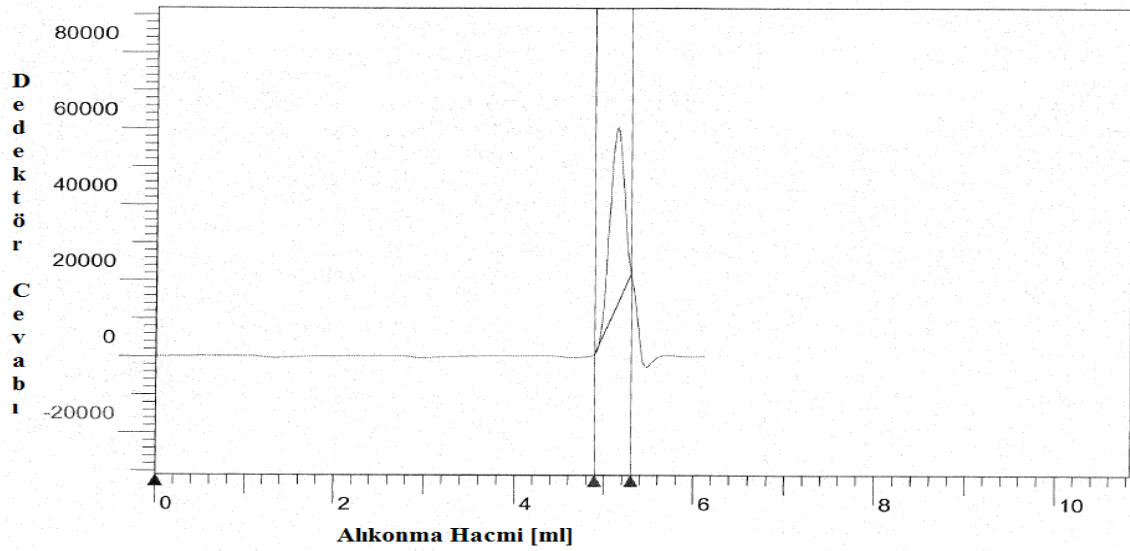
Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ile molekül ağırlık dağılımlarının tayini jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı ile 25°C 'de refraktif-indeks (RI) dedektör kullanılarak 1mL/dk.çözücü akış hızında ölçüldü. Standart madde olarak polistiren, çözücü olarak da THF kullanıldı. 2-(3-metoksifenil)-2-oksoetil 2-metakrilat monomeri ile hazırlanan polimerlerinin GPC ölçümleri şekil 3.10 ve şekil 3.11'de, verileri ise tablo 3.10'da verildi.

Tablo 3.10. Homopolimerlerin GPC verileri

Polimerler	Mn	Mw	Mz	Mv	HI
ATRP	6200	6875	7622	6875	1.10
SRP	8300	9640	1098	9640	1.15



Şekil 3.10. Poli(4-metoksi fenasilmetakrilat)'ın GPC ölçümü



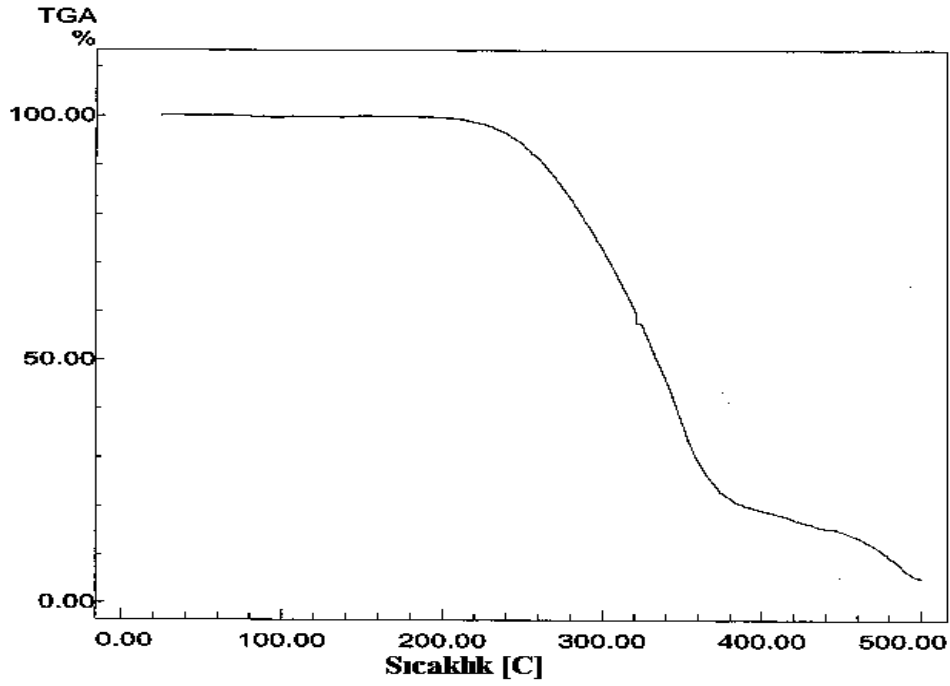
Şekil 3.11. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın GPC ölçümü

3.6. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri

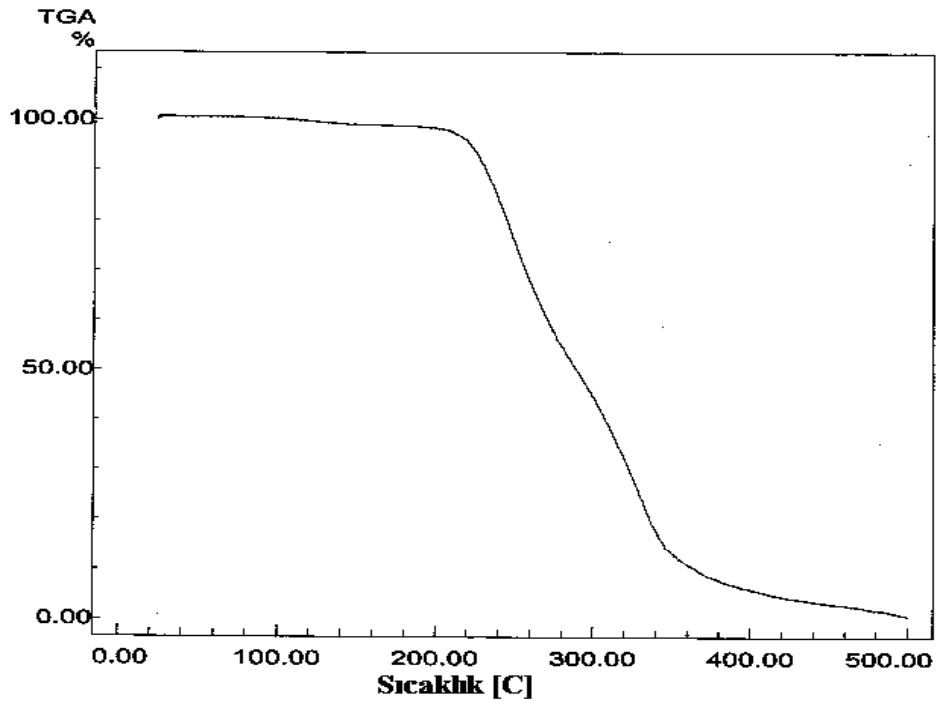
Polimerlerin camısı geçiş sıcaklıkları DSC termogramlarından, termal bozunması da TGA ölçümlerinden belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot gazı atmosferinde 20°C/dk ısıtma hızıyla 200°C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrileri, 10°C/dk ısıtma hızıyla 500°C'ye kadar ısıtılarak TGA eğrileri kaydedildi. Hazırlanan polimerlerin DSC ve TGA sonuçları Tablo 3.11.'de, eğrileri ise Şekil 3.12., Şekil 3.13., Şekil 3.14. ve 3.15.'de verildi.

Tablo 3.11. Polimerlerin DSC ve TGA verileri

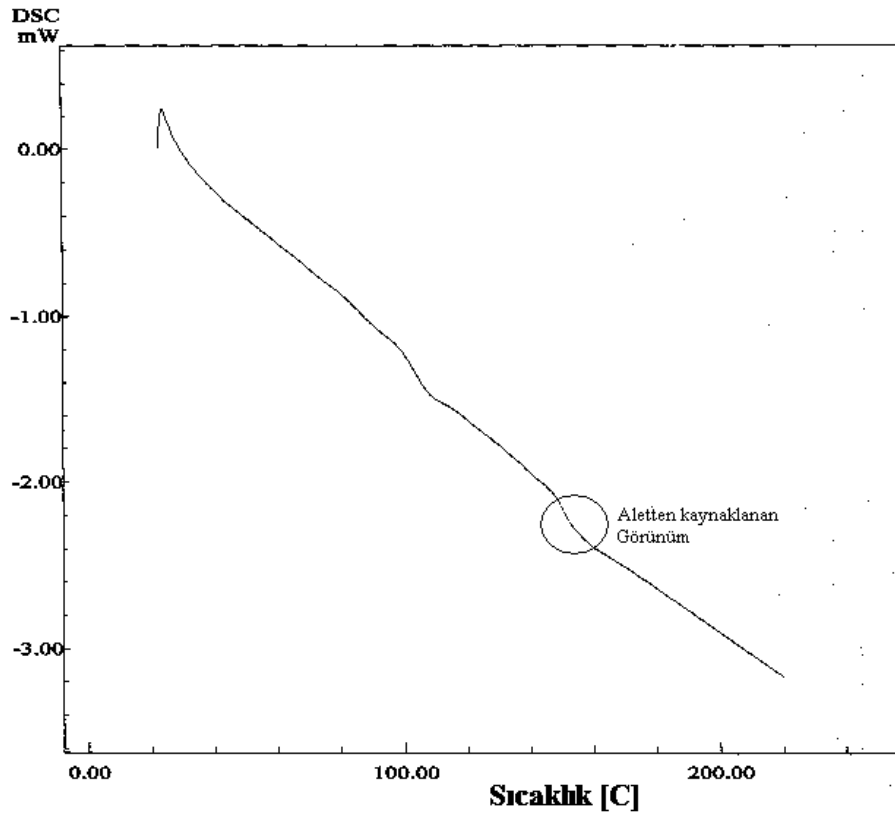
Polimerler	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T % 50 (°C)	350 °C’de % Ağırlık kaybı	500°C’deki % Artık
Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)	103	210	393	336	36	5
poli(4-metoksifenasil metakrilat)	103	200	370	286	14	1.7



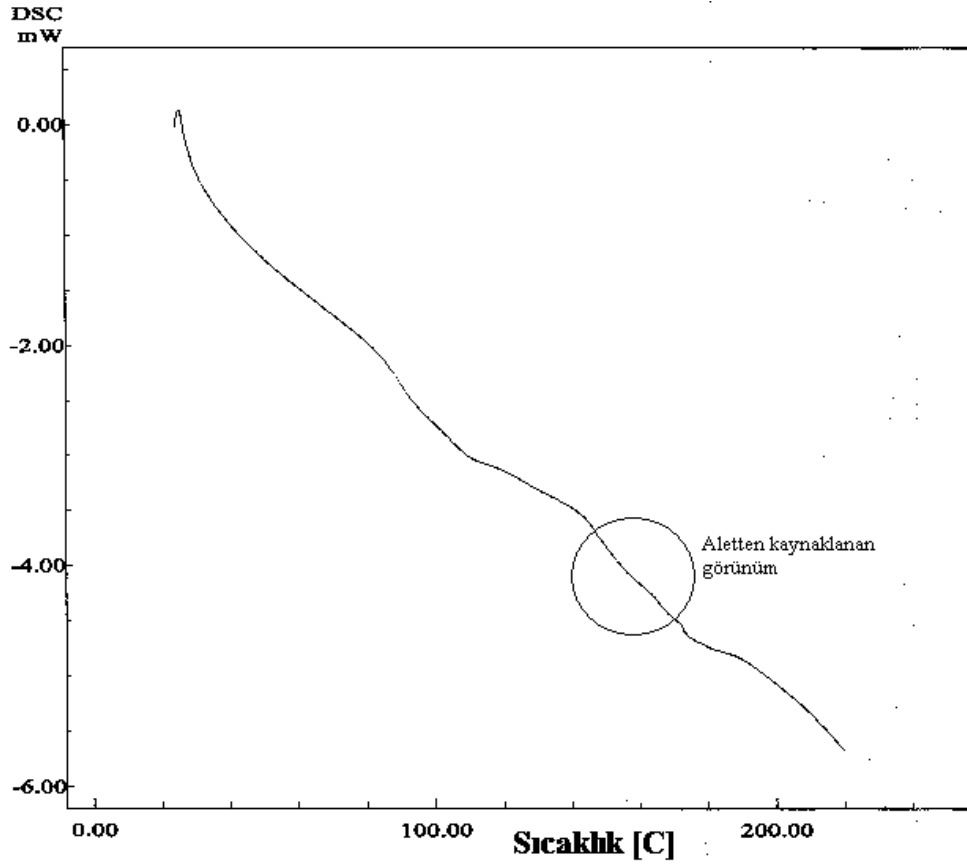
Şekil 3.12. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat) polimerinin TGA eğrisi (10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı)



Şekil 3.13. Poli(4-metoksifenasil metakrilat) polimerinin TGA eğrisi (10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı)



Şekil 3.14. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın DSC eğrisi



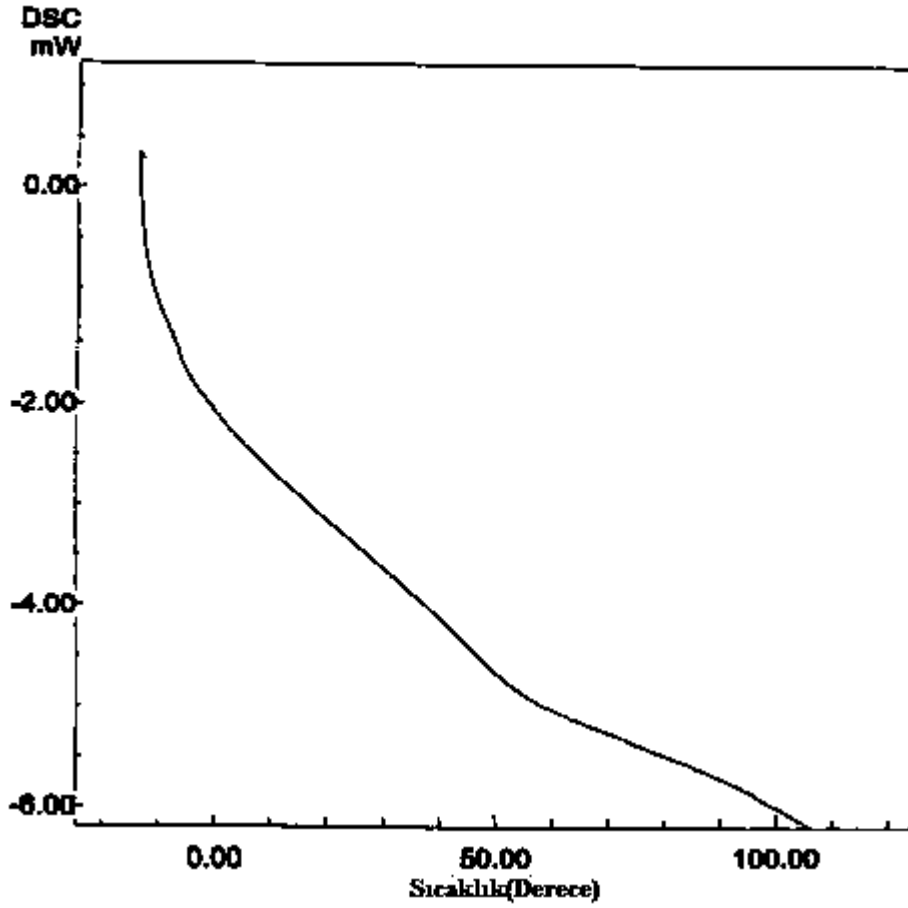
Şekil 3.15. Poli (4-metoksifenasil metakrilat)'ın DSC eğrisi

3.7. Blendlerin Hazırlanması

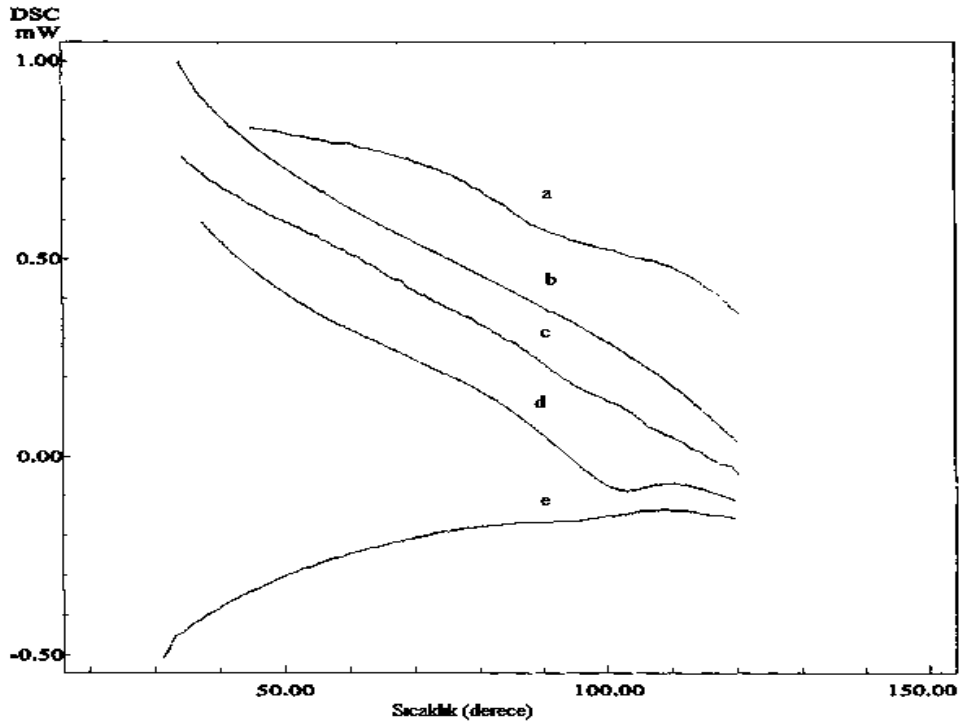
Poli(nBMA)'ın Lakton uçlu poli(4-metoksifenasilmetakrilat) (FAMA) ile karışımları aşağıdaki Tablo 3.12.'de verilen oranlarda hazırlandı. Blendler hazırlanırken diklormetan çözücüsünde çözüldü. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırılıp blendler 40°C'lik etüvde vakum altında kurutuldu. Blendler DSC tekniği ile incelendi.

Tablo 3.12. Poli(nBMA) ve poli(4-metoksifenasilmetakrilat) blendlerinin ağırlıkça yüzde bileşimleri ve camsı geçiş sıcaklıkları

Blend	Poli(nBMA)'ın ağırlıkça Yüzdesi	Tg(°C)
a	80,0	83
b	66,6	89
c	46,6	92
d	33,3	95
e	20,0	98
f	100,0	42
	Poli(FAMA)	103



Şekil 3.16. Poli (n-BMA)'ın DSC eğrisi



Şekil 3.17. Poli(nBMA) ve poli(4-metoksifenasilmetakrilat) blendlerinin DSC eğrisi.

a) Poli(nBMA % 80*)-Poli(FAMA), b) Poli(nBMA % 66.6*)-Poli(FAMA), c) Poli(nBMA % 46.6*)-Poli(FAMA), d) Poli(nBMA % 33.3*)-Poli(FAMA), e) Poli(nBMA % 20*)-Poli(FAMA).

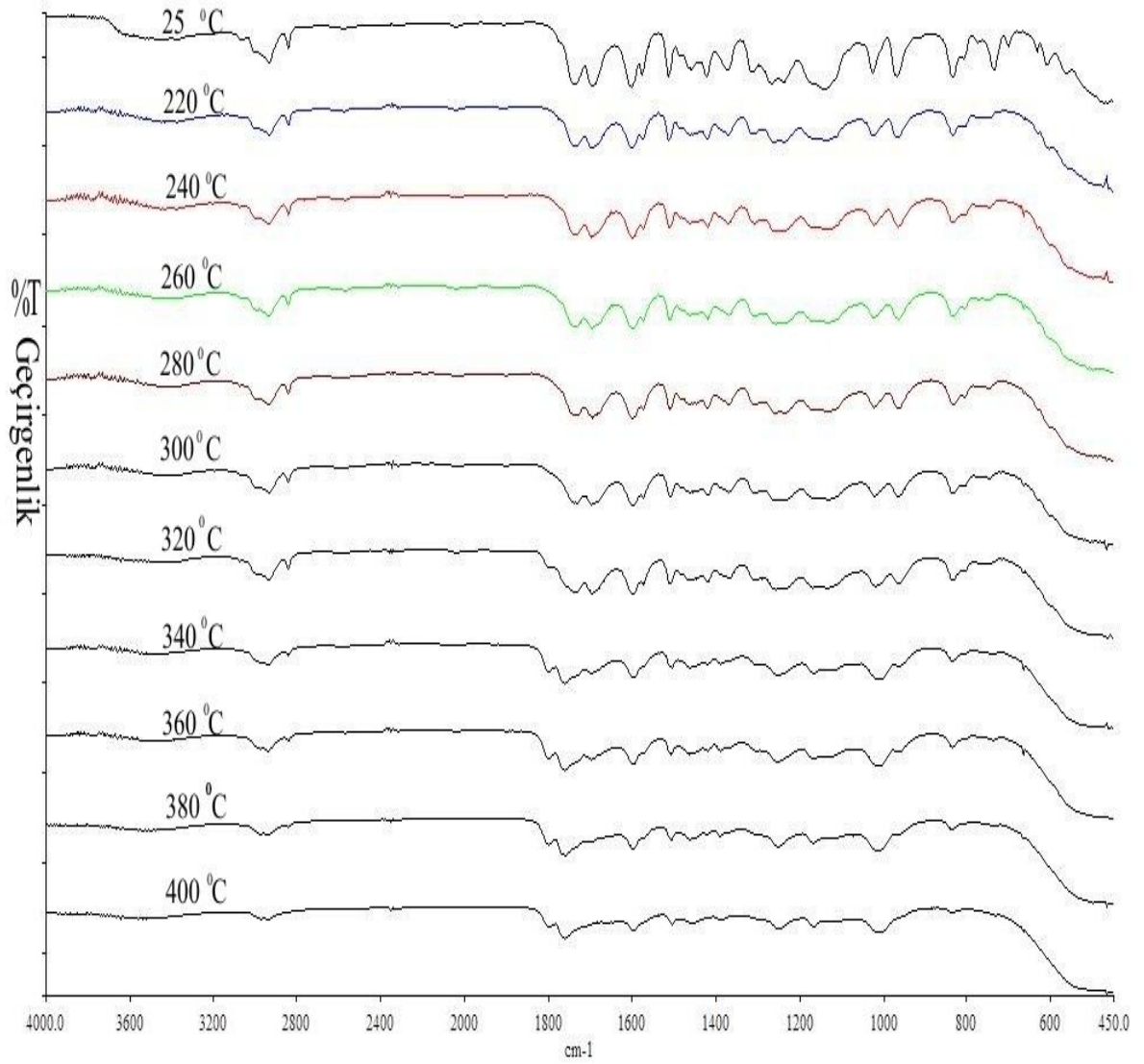
* : % Ağırlık kesri

3.8. Polimerlerin Termal Degradasyonu

Polimerlerin termal degradasyonu programlanabilir bir fırın, özel bir cam sistem ve vakum pompasından oluşan bir düzenek yardımıyla yapıldı. Bu düzenekle istenilen sıcaklığa kadar ısıtılan polimerin bozunmasıyla oluşan degradasyon ürünleri halka fraksiyonuna (CRF, Cold Ring Fraction) tutuldu.

3.9. Lakton Uçlu Poli(4-Metoksifenasil Metakrilat) Degradasyonu Süresince IR Spektrumundaki Değişiklikler

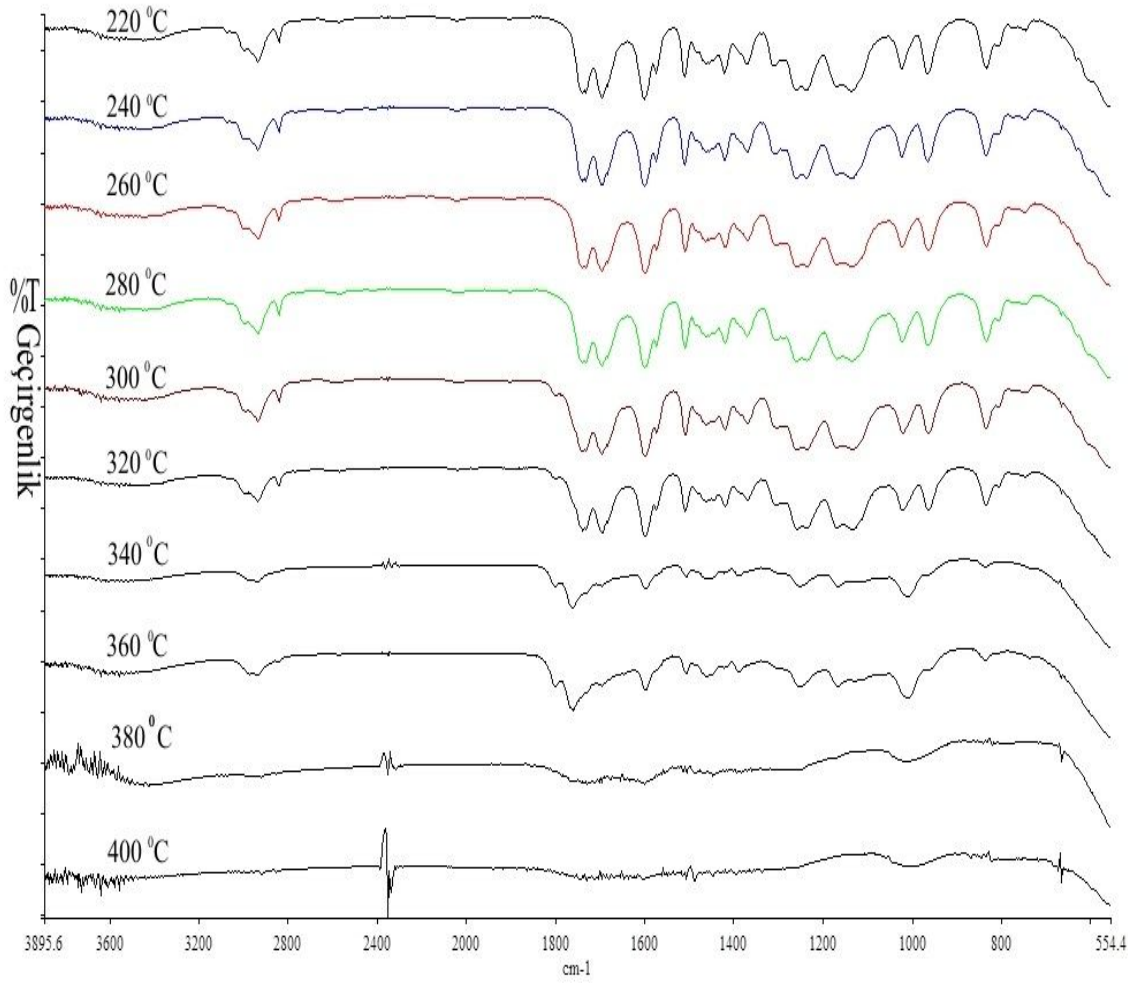
Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın termal degradasyonu programlanabilir bir fırında, sodyumklorür pencere üzerinde ince bir film hazırlanarak yapıldı. Bu düzende polimer 220-240-260-280-300-310-320-340-360-380-400°C'ye kadar kısmi olarak ısıtıldı. Polimerin bozulmasıyla oluşan degradasyon ürünlerinin IR spektrumu Şekil 3.18'de gösterildi.



Şekil 3.18. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın degradasyonu ile kaydedilen IR spektrumları

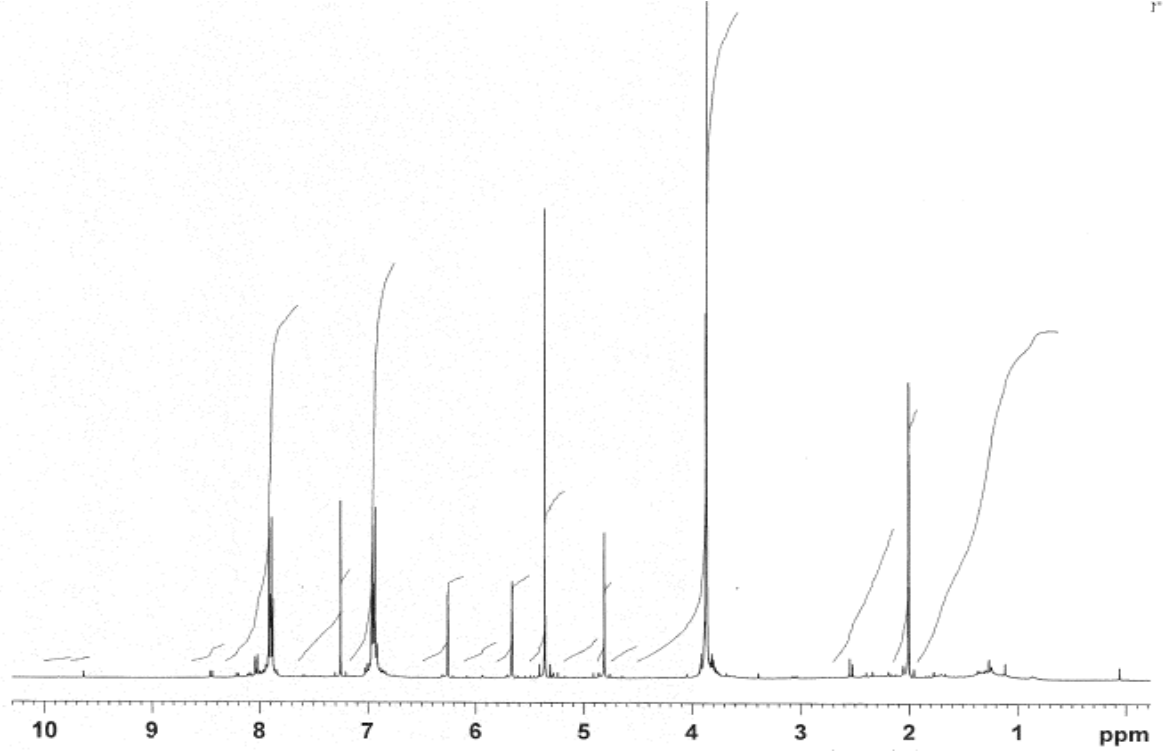
3.10. Poli(4-Metoksifenasil Metakrilat)'ın Degradasyonu Süresince IR Spektrumundaki Değişiklikler

Poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın termal degradasyonu programlanabilir bir fırında, sodyum klorür pencere üzerinde ince bir film hazırlanarak yapıldı. Bu düzenekte polimer 220-240-260-280-300-310-320-340-360-380-400 °C'ye kadar kısmi olarak ısıtıldı. Polimerin bozulmasıyla oluşan degradasyon ürünlerinin IR spektrumu Şekil 3.19'da gösterildi.



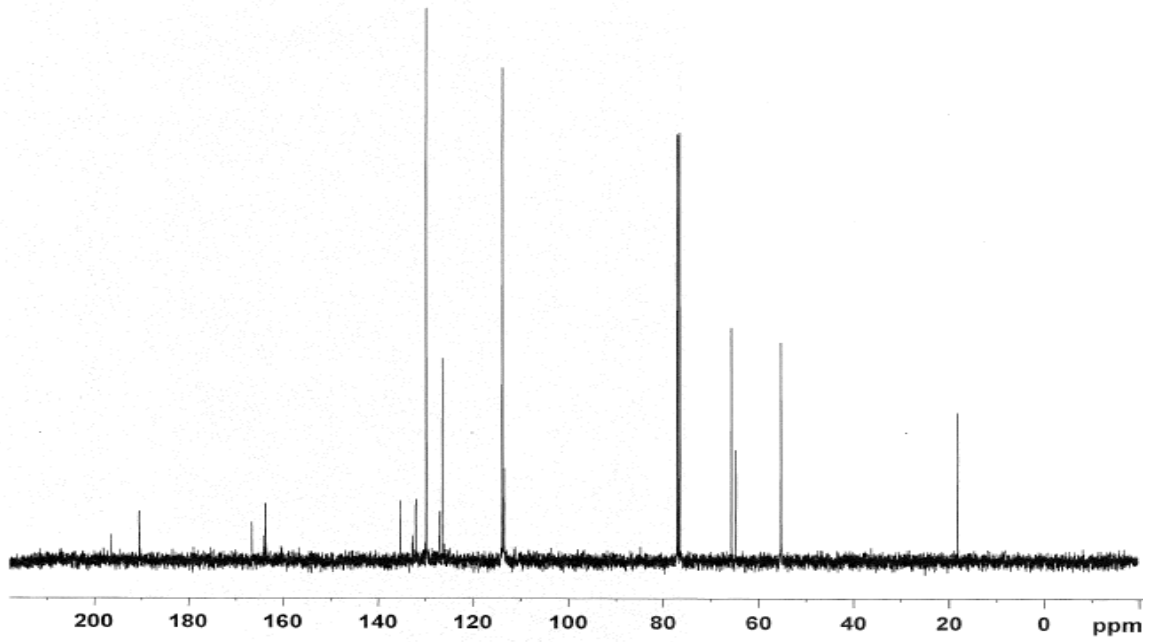
Şekil 3.19. SRP ile hazırlanan poli(4-metoksifenasil metakrilat)’ın degradasyonu ile kaydedilen IR spektrumları

3.11. ATRP Polimerinin Degradasyonu Süresince ^1H NMR'deki Değişiklikler



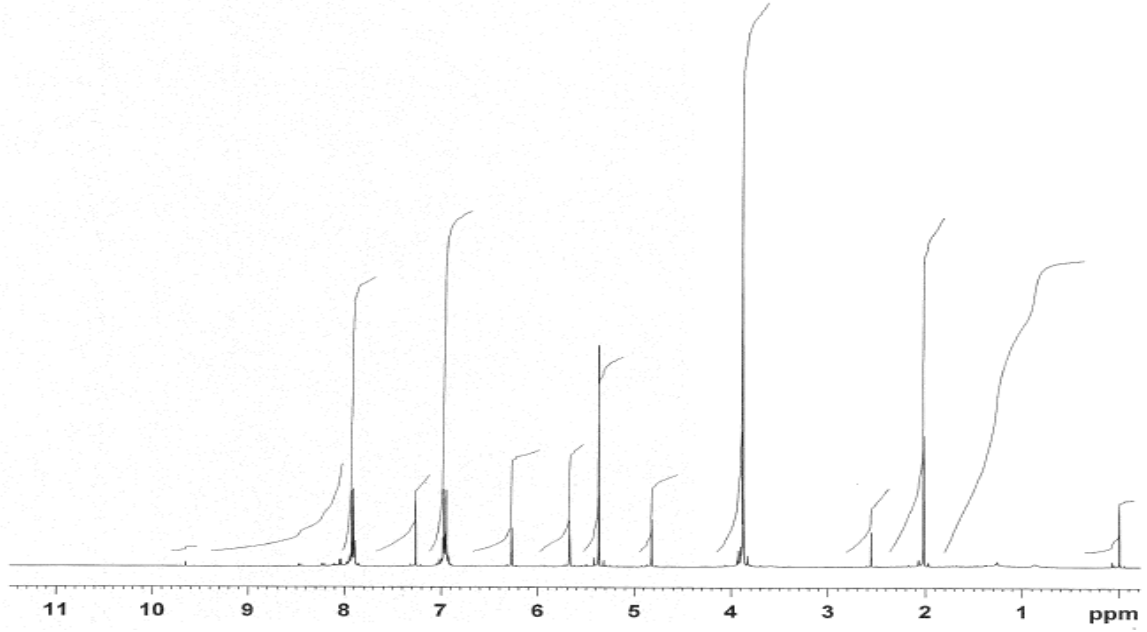
Şekil 3.20. ATRP polimerinin degradasyonu süresince ^1H -NMR'deki değişiklikler

3.12. ATRP Polimerinin Degradasyonu Süresince ^{13}C -NMR'deki Değişiklikler



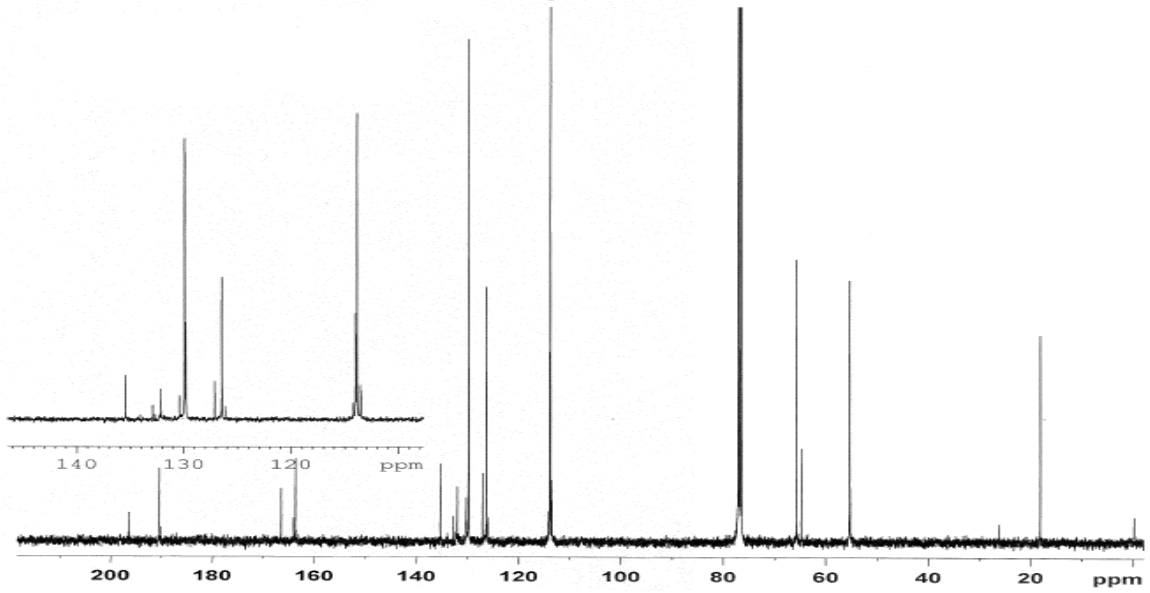
Şekil 3.21. ATRP polimerinin degradasyonu süresince ^{13}C -NMR'deki değişiklikler

3.13. SRP Polimerinin Degradasyonu Süresince ^1H NMR'deki Değişiklikler



Şekil 3.22. SRP polimerinin degradasyonu süresince ^1H NMR'deki değişiklikler

3.14. SRP Polimerinin Degradasyonu Süresince ^{13}C NMR'deki Değişiklikler

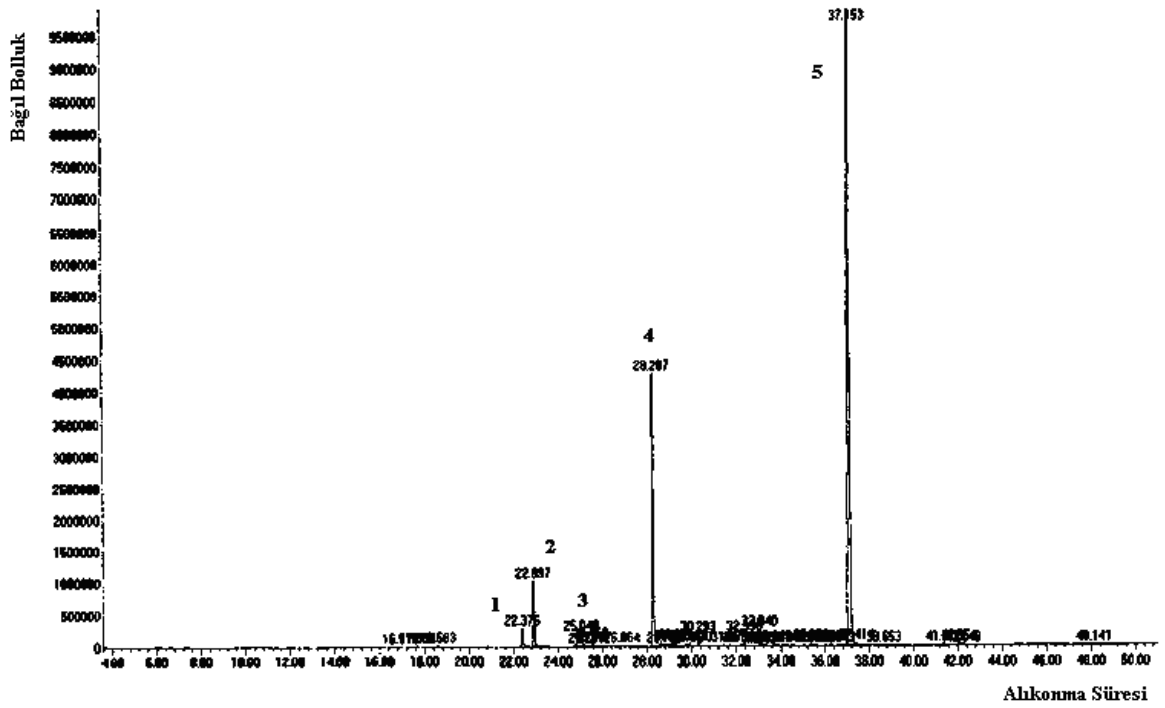


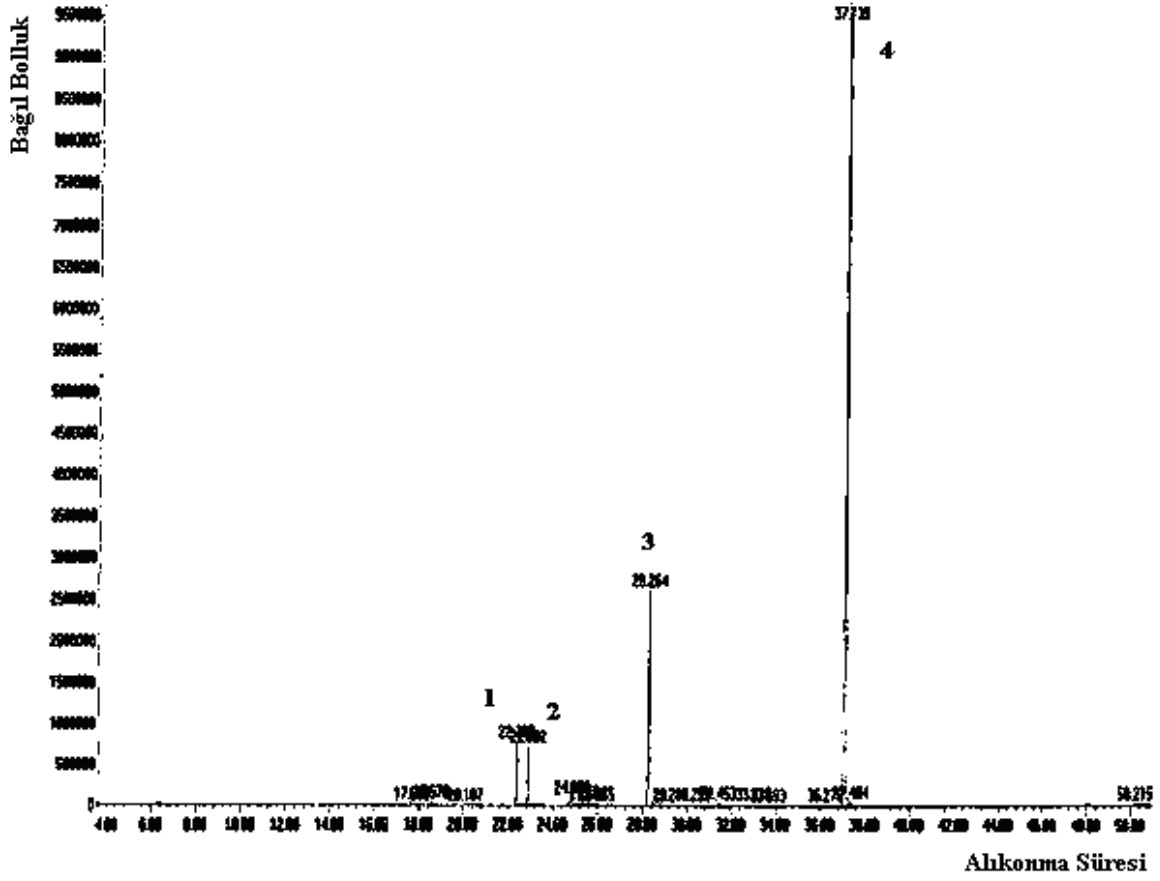
Şekil 3.23. SRP polimerinin degradasyonu süresince ^{13}C -NMR'deki değişiklikler

3.15. Polimerlerin Degradasyonuyla Ürün Belirleme Analizleri

3.15.1. Polimerlerin GC-MS İle Ürün Analizi

ATRP ve serbest radikal yolla hazırlanan polimerlerin, oda sıcaklığından 500°C'ye kadar ısıtılarak elde edilen ürünler, CRF fraksiyon halinde GC-MS bileşik sistemiyle araştırıldı. Halka fraksiyonunun gaz kromatogramları Şekil 3.24 ve Şekil 3.25'de verildi. CRF'deki degradasyon ürünleri Tablo 3.13 ve Tablo 3.14'de verildi.



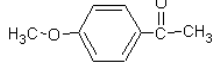
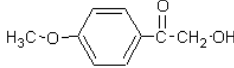
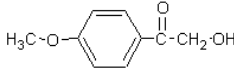
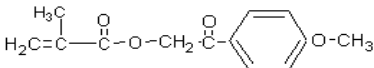


Şekil 3.25. Poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın gaz kromatogramı

Tablo 3.13. Lakton uçlu Poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın degradasyonu CRF'de tutulan ürünler

No	%	Önerilen Yapı	MS'deki Yüksek m/e değerleri
1	1,25	<chem>CC(=O)c1ccc(OC)cc1</chem>	150(M ⁺), 135(bp), 107, 92, 77, 64, 50
2	4,25	<chem>OC(=O)c1ccc(OC)cc1</chem>	165(M-1), 150, 135, 107, 92, 77, 64, 50
3	2,24	Yayvan Pik	
4	19,74	<chem>OC(=O)c1ccc(OC)cc1</chem>	166(M ⁺), 150, 135(bp), 107, 92, 77, 64, 50
5	70,1	<chem>CC(=O)OC(=O)Cc1ccc(OC)cc1</chem>	234(M ⁺), 150, 135(bp), 121,107,92,77,64,50

Tablo 3.14. Poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın degradasyonu CRF'de tutulan ürünler

No	%	Önerilen	MS'deki Yüksek m/e değerleri
1	4,32		150(M ⁺), 135(bp), 121, 107, 92, 77, 64, 50
2	3,88		164(M-2) ⁺ , 135(bp), 107, 92, 77, 64, 50
3	14,14		166(M ⁺), 135(bp), 107, 92, 77, 64, 50
4	77,64		234(M ⁺), 135, 107, 92, 77, 64, 51

4. TARTIŞMA

Yaşayan karakterli anyonik ve katyonik polimerizasyon teknikleri keşfedildikten sonra yaşayan radikal polimerizasyon, sentetik polimer kimyası için önemli bir hedef olmuştur. Son bir kaç yıl içinde, özellikle atom transfer radikal polimerizasyon metodu iyi tanımlı lineer polimerlerin sentezinde başarı ile kullanılmıştır [13,30].

Bu çalışmada, 4-metoksifenasil metakrilat bromür ve sodyum metakrilatın tepkimesinden monomer olarak 4-metoksifenasil metakrilat elde edilmiştir (Şekil 2.1). Elde edilen 4-metoksifenasil metakrilat monomerin IR spektrumunda (Şekil 3.1) 2842 ile 2980 cm^{-1} aralığında alifatik C-H gerilmesi, 1728 cm^{-1} -OC=O ester karbonili, 1698 cm^{-1} -C=O (keton) gerilmesi, 1636 cm^{-1} -C=C- gerilmesi ve 1601 cm^{-1} aromatik -C=C- gerilmesi en karakteristik bandlardır. ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.2) 2.01 ppm'deki sinyal -CH₃ protonlarını, 3.86 ppm deki sinyal -OCH₃ protonlarını, 5.35 ppm'deki sinyal -CH₂OC=O protonlarını, 5.66 ile 6.26 ppm'deki protonlar sırasıyla CH₂=C (C=O'e göre trans hidrojen) hidrojenini ve CH₂=C (C=O'e göre cis hidrojen) hidrojenini karakterize eder. Dahası benzen halkasındaki 6.93-6.95 ppm'deki sinyaller CH₃O grubuna göre orto hidrojenlerini ve 7.82-7.91 ppm'deki sinyaller -CH₃O grubuna göre meta hidrojenlerini temsil eder. ATRP'de kullanmak için sentezlenen çift kollu başlatıcının (4-(klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat) IR spektrumunda (Şekil 3.3) 3086 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesi, 672 cm^{-1} 'de C-Cl gerilmesi, 1615 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesi, 1640 cm^{-1} 'de kumarin halkasındaki C=O gerilmesi, 1768 cm^{-1} -OC=O ester karbonili gerilmesini karakterize eder.

Serbest radikalik yolla sentezlenen poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın IR spektrumunda (Şekil 3.4) 2841-2935 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 3010-3080 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesi, 1738 cm^{-1} -OC=O ester karbonili, 1694 cm^{-1} -C=O gerilmesi (keton C=O) ve 1602 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait C=C gerilmesi en karakteristik bandlarıdır. Monomerin IR spektrumundaki 1636 cm^{-1} -C=C- gerilmesi, poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın IR spektrumunda görülmemektedir. Bu monomerin polimere dönüştüğünü gösterir. Poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.5) 1.18-1.7 ppm deki sinyaller -C-C-CH₃ deki protonları, 2.26 ppm'deki sinyaller ana zincirdeki -CH₂- protonlarını, 3.78 ppm'deki sinyal -OCH₃ protonlarını, 5.35 ppm'deki sinyal -OCH₂-C=O grubundaki protonları, 6.79 ppm'deki sinyal (metoksi grubuna göre -

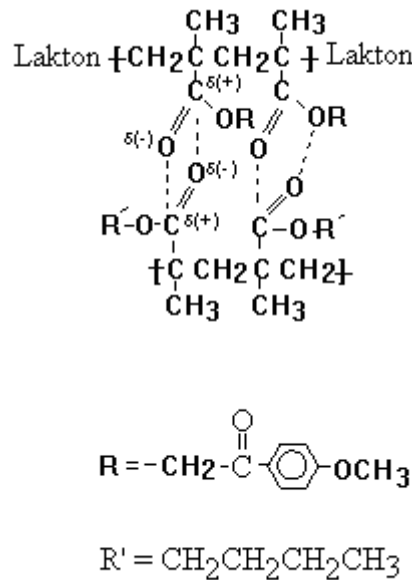
orto) aromatik protonlarını ve 7.78 ppm'deki sinyal (karbonil grubuna göre -orto) aromatik protonlarını ifade eder. Poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.6) 16.7 ppm'deki sinyal $-\text{CH}_3$ karbonuna, 45.1 ppm'deki sinyal ana zincirdeki CH_2 karbonuna, 50.0 ppm'deki sinyal kuvarternar karbon atomuna, 55.3 ppm'deki sinyal $-\text{OCH}_3$ karbonuna, 65.6 ppm'deki sinyal estere bitişik CH_2 karbonuna, 113.6 ppm'deki sinyal aromatik halkaya bağlı CH_3O grubuna göre orto karbonuna, 127.4 ppm'deki sinyal keton karbonilinin ipso karbonuna, 129.9 ppm'deki sinyal keton $\text{C}=\text{O}$ ine göre orto karbonuna, 163.5 ppm'deki sinyal aromatik halkaya bağlı CH_3O grubunun takılı olduğu ipso karbonuna, 177 ppm'deki sinyal ester $\text{C}=\text{O}$ 'ine, 190.6 ppm'deki sinyal keton $\text{C}=\text{O}$ 'ine aittir.

ATRP metoduyla sentezlenen lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın IR spektrumunda (Şekil 3.7) 2841-2935 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 3010-3080 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesi, 1738 cm^{-1} 'de $-\text{OC}=\text{O}$ ester karbonili, 1777 cm^{-1} 'de Zincir uçlarındaki lakton halkasının $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi (omuz olarak görüldü), 1694 cm^{-1} $-\text{C}=\text{O}$ gerilmesi (keton $\text{C}=\text{O}$) ve 1602 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi en karakteristik bandlarıdır. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.8) 0.89-1.84 ppm'deki sinyaller ana zincirdeki CH_3 protonları, 2.27 ppm'deki sinyaller ana zincirdeki $-\text{CH}_2-$ protonlarını, 3.80 ppm'deki sinyal $-\text{OCH}_3$ protonlarını, 5.26-5.67 ppm'deki sinyaller ester oksijenine bitişik CH_2 protonları ve lakton gruplarındaki ester oksijenine bitişik CH_2 protonları, 6.81 ppm'deki sinyal aromatik protonlar (metoksi grubuna göre -orto) ve 7.80 ppm'deki sinyal aromatik protonlar (karbonil grubuna göre -orto) ifade eder. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.9) 16.68 ppm'deki sinyal $-\text{CH}_3$ karbonuna, 45.15 ppm'deki sinyal ana zincirdeki CH_2 karbonuna, 55.31 ppm'deki sinyal kuvarternar karbon atomuna, 65 ppm'deki sinyal estere bitişik CH_2 karbonuna, 113 ppm'deki sinyal aromatik halkaya bağlı CH_3O grubuna göre orto karbonuna, 127 ppm'deki sinyal keton karbonilinin ipso karbonuna, 129 ppm'deki sinyal keton $\text{C}=\text{O}$ 'ine göre orto karbonuna, 163 ppm'deki sinyal aromatik halkaya bağlı CH_3O grubunun takılı olduğu ipso karbonuna, 176 ppm'deki sinyal ester $\text{C}=\text{O}$ ine, 190 ppm'deki sinyal keton $\text{C}=\text{O}$ 'ine aittir.

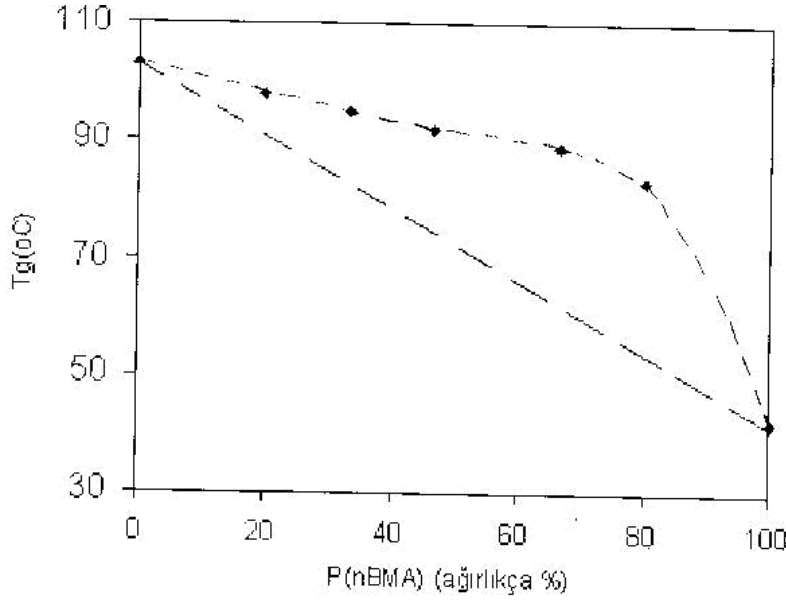
Polimerlerin ortalama molekül ağırlık dağılımları jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile ölçüldü. Şekil.3.10'da gösterilen GPC eğrisinden SRP metodu ile hazırlanan poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın sayıca ortalama molekül ağırlığı 8300 g/mol polidispersite ise $\text{HI}(=\text{Mw}/\text{Mn}) = 1.15$ olarak ölçüldü. Şekil 3.11'de gösterilen GPC

eğrisinde lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın sayıca ortalama molekül ağırlığı 6200 g/mol polidispersite ise $HI(M_w/M_n) = 1.10$ olarak ölçüldü.

Homopolimer ve blend polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC eğrileriyle belirlendi. ATRP yoluyla hazırlanan, P(FAMA)-P(nBMA) kopolimerinin Tg'leri 83-98°C aralığında ölçüldü (Şekil 3.17). Aynı şartlarda hazırlanan P(nBMA) ve PFAMA homopolimerlerinki de sırasıyla 42°C ve 103°C'dir. P(FAMA) ve P(nBMA) DSC eğrileri sırasıyla Şekil 3.14 ve Şekil 3.16'da gösterildi. Blend polimerlerin gözlenen Tg değerleri lineerlikten biraz pozitif sapma göstermektedir. Bu da nBMA ve FAMA karışımından biraz daha fazla serbest hacime sahip olmasıyla ilişkilidir. Karışabilen blend polimerler tek geçiş gösterir. Bu çalışmada hazırlanan poli(nBMA) ve poli(FAMA) blend polimerlerin birbirleriyle uyumlu olduğu tek camsı geçiş sıcaklığı göstermesinden anlaşılmaktadır. Poli(BMA): Poli(FAMA) değişik oranlarda karıştırılarak tek camsı geçiş sıcaklığındaki kayma her iki polimerin uyumlu olduğunu gösterir. Bu uyumluluk her iki polimerin polar (ester) ve apolar (alkil) gruplar içermesiyle güçlü fiziksel etkileşim göstermesi (Şema 4.1) ve ortalama molekül ağırlıklarının düşük olmasına bağlanabilir. Bu tip özelliklere sahip polimerlerin çoğunun genellikle uyumlu olduğu da bilinmektedir [31].



Şema 4.1 Poli(nBMA) ile poli(FAMA)'ın dipol-dipol etkileşimi

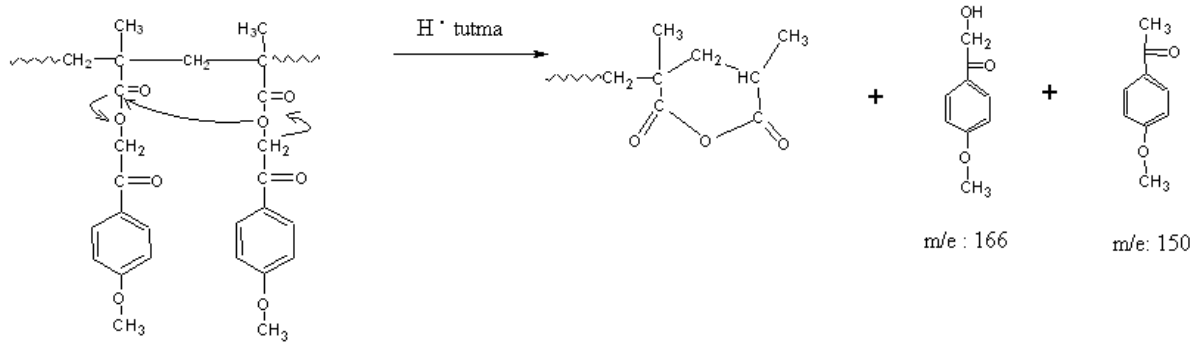


Şekil 4.1 Blend polimerdeki P(nBMA)'ın ağırlıkça % bileşiminin Tg ile değişimi

Polimerlerin termal bozunma davranışları TG eğrileri kullanılarak karşılaştırmalı olarak verildi. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın TGA eğrisi Şekil.3.12'de serbest radikalik yolla sentezlenenki de Şekil.3.13'de gösterildi. Lakton uçlu poli(FAMA) 210°C de bozunurken serbest radikalik yolla sentezlenen 200°C'de bozunduğu görüldü. SRP ile sentezlenen poli(FAMA)'ın termal kararlılığının biraz daha düşük görülmesi zincir uçlarının doymamış grup taşımasına bağlanabilir. Lakton uçlu poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın termal degradasyonu programlanabilir bir fırında sodyum klorür pencere üzerinde ince bir film hazırlanarak yapıldı. Bu düzenekte polimer 220-240-260-280-300-320-340-360-380-400°C'ye kadar kısmi olarak ısıtıldı. Polimerin degradasyonu ile oluşan ürünlerinin IR spektrumu Şekil 3.18'de gösterildi. Spektrumlardan da görüldüğü gibi 300°C'ye kadar görülen bandlar orjinal polimerinkine göre (Şekil 3.7) köklü bir değişikliğin olmadığını gösteriyor. SRP yoluyla hazırlanan poli(4-metoksifenasil metakrilat)'ın termal degradasyonu da lakton uçlu poli(FAMA)'nın gibi tekrarlandı. Polimerin bozulmasıyla oluşan degradasyon ürünlerinin IR spektrumu Şekil 3.19'da gösterildi. Spektrumlardan da görüldüğü gibi 280°C'ye kadar görülen bandlar orjinal polimerinkine göre (Şekil 3.4) köklü bir değişikliğin olmadığını gösteriyor. Lakton uçlu poli(FAMA)'ın 200, 220, 240, 300, 320, 340, 360 ve 400 °C'de kaydedilen kısmi ısıtmalarında da IR spektrumu (Şekil 3.18). 300°C'den sonra 1020, 1762 ve 1804 cm⁻¹'de yeni pikleri gösterdi. 1804 cm⁻¹, 1762 cm⁻¹, 1018 cm⁻¹'deki bandlar sıcaklığın yükselmesiyle kademeli olarak arttığı gözlemlendi. Bazı araştırmacılar tarafından

polimetakrilatların degradasyonunda CRF fraksiyonu altı üyeli anhidrit halka yapısını karakterize eden 1020, 1762 ve 1804 cm^{-1} 'deki bandların anhidrit yapıya ait olduğu belirtilmiştir [32-36]. Literatürde polimetakrilik esterler ısıtıldıklarında anhidrit yapılar oluşurken yan zincirlerin kimyasal yapılarına bağlı olarak bazı doymamış bileşiklerin olduğu kaydedilmiştir [32]. Poli(FAMA) yapısındaki 1805 cm^{-1} 'de karakteristik olan anhidrit C=O gerilmesi 400°C'ye kadar kararlı olduğu da görülmektedir. Serbest radikalik yolla hazırlanan poli(FAMA)'da molekül içi halkalaşma ve altı üyeli halkaya geçiş hali sıklık anhidrit tipi yapıların oluşumuna benzerlik göstermektedir. Poli(FAMA)'ın degradasyonu ile ayrılan grupların varlığı (CRF ürünleri) ve anhidrit halka oluşumu Şema 4.2'de özetlenmiştir.

. Poli(FAMA)'ın degradasyonu ile ayrılan grupların varlığı (CRF ürünleri) ve anhidrit halka oluşumu Şema 4.2'de özetlenmiştir.

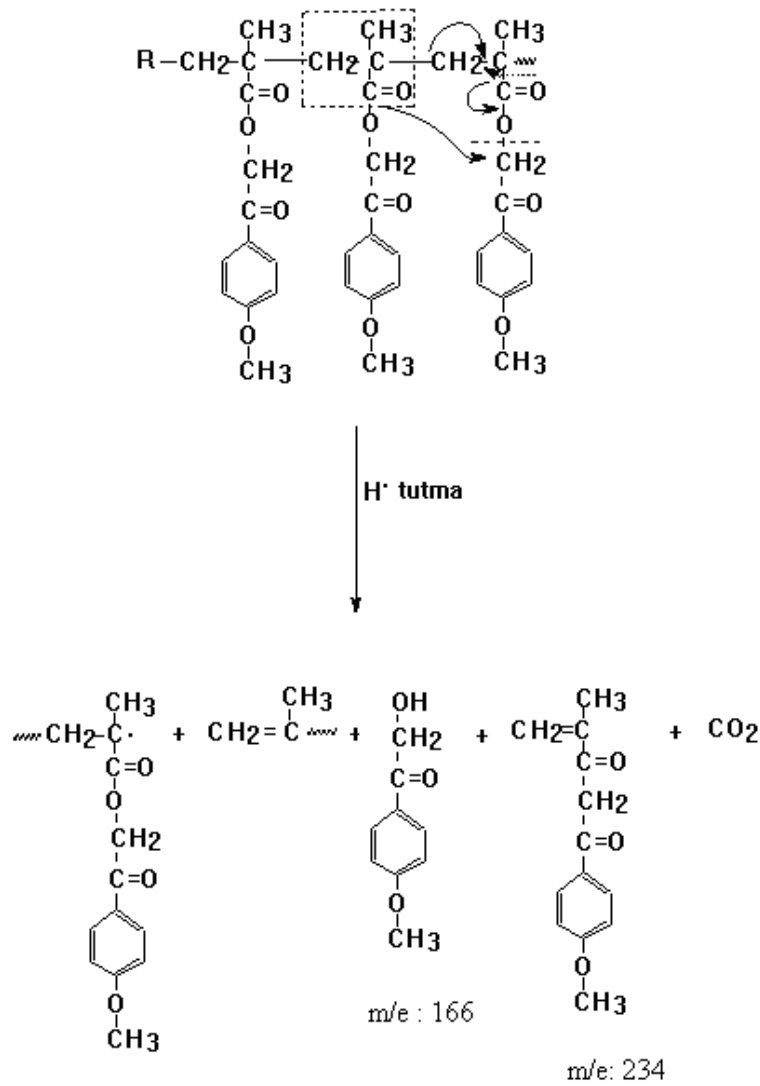


Şema 4.2. Poli(FAMA)'nın degradasyonundan anhidrit oluşum mekanizması

Hem ATRP hem de serbest radikalik yolla sentezlenen poli(FAMA) oda sıcaklığından 500°C'ye kadar degradasyonu ile halkada toplanan fraksiyonun (CRF) ¹H-NMR spektrumu (Şekil 3.20 ve Şekil 3.22), ¹³C-NMR spektrumları da Şekil 3.21 ve Şekil 3.23'de gösterildi. Her iki polimerin degradasyonundan oluşan CRF ürünlerinin ¹³C ve ¹H NMR spektrumları monomerinkine oldukça benzerlikler gösterdi. Her iki CRF'nin keton C=O sinyallerini 196.5-190.15 ppm, ester C=O sinyallerini 163.85-166.67 ppm'de gösterirken aromatik halka karbonları da 113.5-135.4 ppm arasında gösterdi. ¹H-NMR spektrumlarından da özellikle 5.66 ppm ile 6.26 ppm'de monomer için karakteristik olan CH₂= olan protonları gösterdi. Bu protonların aromatik halka (6,9-8.0 ppm) protonlarına olan bağıl oran 4.25:18.9 = 2.25 olduğu görüldü. Bu oran CRF içerisinde monomer

miktarının oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Saf monomer için bu hidrojenlerin oranı $5:2 = 2.5$ 'tur.

GC-MS sonuçlarından lakton uçlu polimerin CRF da yaklaşık % 70 FAMA, serbest radikalik yolla hazırlanan polimerinde de % 77 FAMA olduğu belirlendi. Lakton uçlu poli(FAMA)'nın CRF sinde depolimerizasyon eğiliminini biraz düşük kalması zincir uçlarındaki lakton gruplarından kaynaklanığı söylenebilir. Buna rağmen sonuçlar her iki polimerin termal degradasyonunun depolimerizasyon eğilimli olduğunu gösteriyor. Degradasyon mekanizması Şema 4.3'de özetlenmiştir.



Şema 4.3. Poli(FAMA)'nın degradasyon mekanizması

5. KAYNAKLAR

- [1] Demirelli, K, Coşkun, M, Kaya, E., 2004. Polymers Based on Benzyl Methacrylate: Synthesis via Atom Transfer Radical Polymerization, Characterization, and Thermal Stabilities, J Polym Sci Part A: Polym Chem, 42, 5964-5973.
- [2] Matyjaszewski, K., Davis, T. P., 2002. Handbook of Radical Polymerization, John Wiley and Sons Inc., Hoboken.
- [3] Delibaş, A., 2008. (Aril) Oksikarbonil ve (Aril)Amit Yan Dallı Metakrilat Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Kayseri.
- [4] Coşkun M., Soykan C., Ahmedzade M.,Demirelli K., 2000. Preparation and Termal Degradation of poly(p-substituted phenacly methacrylates), Polymer Degradation and Stability, 72, 69-74.
- [5] Soykan, C., Ahmedzade, M., Coşkun M., 1999. Copolymers of phenacyl methacrylate with glycidyl methacrylate: synthesis, characterization and monomer reactivity ratios, European Polymer Journal, 36, 1667-1675.
- [6] Soykan, C., Ahmedzade M., 2002. Termal Degradation of poly(phenacyl methacrylate), Polymer Degradation and Stability, 78, 497-503.
- [7] Coşkun, M.F., Demirelli K., Coşkun M., 2007., A Study on End Group Characterization of Poly(phenacyl methacrylate) Polymer Produced by Free Radical Polymerization, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 44, 1133–1139
- [8] Sroog, C.E., Prog. Polym. Sci., 1991; 16, 561-694.
- [9] Saçak, M., Polimer Kimyası, 2002, Gazi Kitapevi, s. 525, Ankara.
- [10] URL, 2008, www.gonulcelen.net/polimer-maddelerin-ozellikleri-yazisi-37300.
- [11] Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1992, Organik Kimya, Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, 1.Baskı, s.1170, Ankara.
- [12] Matyjaszewski, K., and XIA, J., 2001. Atom Transfer Radical Polimeryzation. Chem. Rev., 101: 2921-2930.
- [13] Matyjaszewski, K., 1998. Controlled Radical Polymerization, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC. s. 685.
- [14] Matyjaszewski, K., Shipp, A.D. and WANG, J., 1998. Synthesis of Acrylate and Methacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization. Macromolecules, 31: 8005-8011.

- [15] Matyjaszewski, K., 1998, Ed. Controlled radical polymerization. Washington, DC: American Chemical Society.
- [16] Patent, T.E., Matyjaszewski, K., Oct. 1999, Copper (I) - catalyzed atom transfer radical polymerization accounts chem. Res. 32 (10): 895-903
- [17] Wang, J.S., Matyjaszewski, K., 1995, Controlled Living Radical Polymerization - Atom-Transfer Radical Polymerization in The Presence of Transition-Metal Complexes, J. Am. Chem. Soc., 117 (20): 5614-5615.
- [18] Patten, T. E., Xia, J. H., Abernathy, T., et al., 1996, Polymers with very low polydispersities from atom transfer radical polymerization, Science, 272 (5263): 866-868.
- [19] Chiefari, J., Chong, Y.K., Ercole, F., et al., 1998, Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The Raft process, Macromolecules, 31 (16): 5559-5562.
- [20] Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., et al., 1995, Polymerization of Methyl-Methacrylate with The Carbon-Tetrachloride Dichlorotris (Triphenylphosphine) Ruthenium (II) Methylaluminum Bis (2, 6-Di-Tert - Butylphenoxide) Initiating System - Possibility of Living Radical Polymerization, Macromolecules, 28 (5): 1721-1723.
- [21] Matyjaszewski, K., Ed. Cationic polymerizations: mechanisms, synthesis and application. New York: Marcel Dekker.
- [22] Hisieh, H.L., Quirk, R.P., Anionic polymerization: principles and practical applications. New York: Marcel Dekker.
- [23] Coca, S., Matyjaszewski, K., 1997, Block copolymers by transformation of "living" carbocationic into "living" radical polymerization, Macromolecules, 30 (9): 2808-2810 .
- [24] Nakagawa, Y., Miller, P.J., Matyjaszewski, K., Oct. 1998, Development of novel attachable initiators for atom transfer radical polymerization. Synthesis of block and graft copolymers from poly(dimethylsiloxane) macroinitiators., Polymer, 39 (21): 5163-5170 .
- [25] Fukuda, T., Goto, A., 1997, Gel Permeation Chromatographic Determination of Activation Rate Constant in Nitroxide- Controlled Free Radical Polymerization, 2. Analysis of Evolution of Polydispersities, Macromol. Rapid. Comm. 18(8), 683-688.
- [26] Matyjaszewski, K., Davis, K., Patent, T.E., et al., 1997, Observation and Analysis of a Slow Termination Process in the Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene, Tetrahedron, 53(45), 15321-15329.

- [27] Matyjaszewski, K.Oct. 1998, Transformation of “Living” Carbocationic and Other Polymerizations to Controlled “Living” Radical Polymerization, *Macromol.Symp.*, 132, 85-101.
- [28] Coşkun M.F., 2007. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon metoduyla Amfifilik karakterde polimer sentezi ve karakterizasyonu, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.
- [29] İyibakanlar, G. ve Oktay A., 2007, Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi, *Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, 3, 1, 11-19, 2207.
- [30] Demirelli K., Kurt A., Coşkun M., 2004, Atom Transfer Radical Polymerization of 1-phenoxycarbonly Ethyl Methacrylate Monomer, *European Polymer Journal*, 40, 451-457.
- [31] Nolley E., Barlow, J.W. and Paul. D.T., 1980, *Polym Eng. Sci.*, 20, 364.
- [32] Peniche, C., Zaldivar, D., Bulay, A., Et Al. 1993, Study Of The Thermal-Degradation Of Poly(Furfuryl Methacrylate) By Thermogravimetry, *Polym Degrad Stabil* 40 (3): 287-295.
- [33] Ho, B.C., Lee, Y.D., Chin W.K., 1992, Thermal-Degradation Of Polymethacrylic Acid., *J. Polym Sci. Pol. Chem.*, 30 (11): 2389-2397.
- [34] McNeill, I.C., Sadeghi, S.M.T., 1990, Thermal-Stability And Degradation Mechanisms Of Poly(Acrylic Acid) And Its Salts.1. Poly(Acrylic Acid), *Polym Degrad Stabil*, 29 (2): 233-246.
- [35] Diab, M.A., Elsonbati, A.Z., Eldissouky, A., 1989, Thermal-Degradation Of Poly(Acryloyl Chloride) And Copolymers Of Acryloyl Chloride With Methyl-Methacrylate *Eur. Polym. J.*, 25 (5): 431-434.
- [36] Crawley, S., McNeill, I.C., 1978, Preparation And Degradation Of Head-To-Head Pvc *J. Polym Sci. Pol. Chem.*, 16 (10): 2593-2606.

ÖZGEÇMİŞ

1976 tarihinde Elazığ'da doğdum. İlk ve ortaöğrenimimi Elazığ'da tamamladım. 1999 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldum. 2010 yılı Şubat döneminde Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde tezli yüksek lisans programına başladım. Evli ve 2 çocuk babasıyım

Taner ÇELİK