

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

150496

**ALKİL VE ARİL YAN GRUPLU METAKRİLAT MONOMERLERİN
ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU VE
POLİMERLERİNİN BAZI TİCARİ POLİMERLERLE
KARIŞABİLİRLİKLERİNİN TERMAL İNCELENMESİ**

Esin KAYA

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

150496

ELAZIĞ, 2004

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALKİL VE ARİL YAN GRUPLU METAKRİLAT MONOMERLERİN
ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU VE
POLİMERLERİNİN BAZI TİCARİ POLİMERLERLE
KARIŞABİLİRLİKLERİNİN TERMAL İNCELENMESİ**

Esin KAYA

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (FÜBAP) tarafından desteklenmiştir (FÜBAP-Proje No : 656)

ELAZIĞ, 2004

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALKİL VE ARİL YAN GRUPLU METAKRİLAT MONOMERLERİN
ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU VE
POLİMERLERİNİN BAZI TİCARİ POLİMERLERLE
KARIŞABİLİRLİKLERİNİN TERMAL İNCELENMESİ**

Esin KAYA

DOKTORA 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**
Kimya Bölümü Başkanı

Üye : **Prof. Dr. Mahmut DOĞRU**

Üye : Doç. Dr. Cengiz SOYKAN.

Üye : Yard. Doç. Dr. Nilmi ERTEN

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 28/10/2024 tarih ve ... 49/1 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET

Doktora Tezi

ALKİL VE ARİL YAN GRUPLU METAKRİLAT MONOMERLERİN ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU VE POLİMERLERİNİN BAZI TİCARİ POLİMERLERLE KARIŞABİLİRLİKLERİNİN TERMAL İNCELENMESİ

Esin Kaya

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
2004, Sayfa : 122

Bu çalışmada, benzil metakrilat (BMA), fenil metakrilat (PMA), naftil metakrilat (NMA), siyanometil metakrilat (SMMA), 1-piperidino karbonil etil metakrilat (PKEMA) ve p-tolil, 2-hidroksi propil metakrilat (THPMA) standart organik reaksiyonlarla sentezlendi. Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) metoduyla monomerlerin homopolimerizasyonu ve kopolimerizasyonu uygun sıcaklıklarda, tipik olarak 80 °C ile 110 °C arasında gerçekleştirildi. Serbest radikal polimerizasyonları da 60 °C’de yapıldı. Brom zincir uçlu PoliPMA, PoliBMA ve PoliNMA gibi makrobaşılatıcılara etil metakrilat ya da metil metakrilat’ın katılmasıyla AB-tipi blok kopolimerleri verdi. ATRP ya da serbest radikal polimerizasyon sistemiyle PMA ile MMA, BMA ile EMA ve THPMA’nın bir seri kopolimeri hazırlandı. Sentezlenen monomer, homopolimer ve kopolimerlerin yapısı FT-IR, ¹³C-NMR ve ¹H-NMR teknikleriyle karakterize edildi. Homopolimer ve kopolimerlerin ortalama molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlendi.

Kopolimer bileşimleri ¹H-NMR spektrumlarıyla hesaplandı. Monomer reaktivite oranları Kelen-Tüdös ya da Fineman-Ross eşitlikleriyle belirlendi.

ATRP yoluyla elde edilen polimer blendleri diklorometan çözeltisinden film oluşturularak hazırlandı. Homopolimer, kopolimer ve polimer blendleri Diferensiyel Scanning Calorimetre (DSC), Diferensiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) teknikleriyle karakterize edildi. Ölçümler birbirleriyle karşılaştırıldı.

ATRP yoluyla hazırlanan polimerlerden Poli(PMA), Poli(PKEMA), Poli(BMA) ve Poli(SMMA)’ın termal degradasyonu ile ilgili çalışmalar da yapıldı.

Anahtar Kelimeler: ATRP, Kopolimer, Blend, Monomer reaktivite oranı, Termal degradasyon

ABSTRACT

PhD Thesis

ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION OF METHACRYLATE MONOMERS WITH SOME ARYL AND ALKYL SIDE GROUPS AND INVESTIGATION OF MISCIBILITY OF THEIR POLYMERS

Esin Kaya

Firat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
2004, Page : 122

In this work, benzyl methacrylate (BMA), phenyl methacrylate (PMA), naphthyl methacrylate (NMA), cyanomethyl methacrylate (CMMA), 1-piperidino carbonyl ethyl methacrylate (PCEMA) and p-tolyl,2-hydroxypropyl methacrylate (THPMA) were synthesized by means of standard organic reactions. Copolymerization and homopolymerization of monomers by the atom transfer radical polymerization method (ATRP) were occurred at a convenient temperature range, typically between 80 °C and 110 °C. It was carried out at 60 °C their free radical polymerization as well. The situ addition of ethyl methacrylate or methyl methacrylate to a macroinitiator of polymers such as polyBMA, polyPMA and polyNMA prepared via ATRP afforded an AB-type block copolymer. A series copolymer of EMA and THPMA with BMA, and MMA with PMA were prepared by atom transfer radical copolymerization or free radical copolymerization systems. The structure of monomer, homopolymer and copolymers obtained was characterized by FT-IR, ¹³C-NMR and ¹H-NMR techniques. Average molecular weights and polydispersities of homo and copolymers were determined by gel permeation chromatography (GPC) measurements.

The compositions of the copolymers prepared were calculated from ¹H NMR spectra. The monomer reactivity ratios were obtained by using Kelen-Tüdös and Fineman-Ross equations.

Blends of polymer obtained via ATRP method were prepared by casting films from dichloromethane solution. The blends, homopolymers and copolymers were characterized by differential scanning calorimetry, differential thermal analysis, and thermogravimetry. The measurements were comparable with each other.

Thermal degradation of polyPMA, polyPCEMA, polyBMA and polyCMMA from prepared via ATRP was studied.

Keywords: ATRP, Copolymer, Blend, Monomer reactivity ratio, Thermal degradation.

TEŐEKKÖR

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütölmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım hocalarım Doç. Dr. Kadir DEMİRELLİ ve Prof. Dr. Mehmet COŞKUN'a saygı ve şükranlarımı sunarım. Sayın Prof. Dr. Mahmut DOĞRU'ya da yardımları için teşekkür ederim.

Çalışmalarında ,FUBAP 656 nolu proje kapsamında finansal destek sağlayan FUBAP'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca sabır ve desteklerinden dolayı aileme sonsuz teşekkürler.

Esin KAYA

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

1-GİRİŞ	1
1.1 ATRP'nin Temeli.....	2
1.1.1 Monomerler.....	3
1.1.2 Başlatıcılar.....	3
1.1.3 Uç Grup Dönüşümleri.....	5
1.1.4 Katalizörler.....	5
1.1.5 Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı	6
1.1.6 Çözücü	6
1.1.7 Molekül Ağırlığı Dağılımı.....	6
1.2 Kopolimerlerde Reaktiflik Oranlarının Bulunması.....	7
1.2.1 Kelen-Tüdös Yöntemi İle Reaktivite Oranlarının Bulunması.....	8
1.2.2 Finemann-Ross(F-R) Yöntemi.....	8
1.3 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Gel Permeation Chromatography, GPC).....	8
1.4 Gaz Kütle Birleşik Sistemi	11
1.4.1 Kütle Spektrometresi	11
1.5 Polimer blendleri.....	12
1.6 Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	13
1.6.1 Isısal Geçişler.....	13
1.6.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	14
1.6.3 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	14
1.6.4 Termogravimetrik Metod (TG)	14
1.7 Polimerlerin Degradasyonu.....	15
2. MATERYAL VE METOD	16
2.1 Kullanılan Araç ve Gereçler.....	16

2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler	16
2.3 Fenil,Naftil,Benzil Metakrilat Monomerlerin Sentezi	17
2.4 1,p-tolil,2,3-epoksi propil'in Sentezi	17
2.5 3, p-tolil,2-hidroksi propil metakrilat'ın Sentezi	17
2.6 1-piperidino karbonil etil metakrilat'ın Sentezi	18
2.7 Siyano metil metakrilat'ın Sentezi	18
2.8 Monomerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	19
2.9 Benzilmetakrilat'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu	19
2.10 ATRP yöntemiyle EMA'nın difenil bromometan(DFBrM) başlatıcısı ile polimerizasyonu	20
2.11 Monomerlerin Serbest Radikalik Polimerizasyonu	20
2.12 PMA İle Metilmetakrilat (MMA)'ın ATRP Metodu İle Kopolimerizasyonu	21
2.13 PMA ve MMA'ın Serbest Radikalik kopolimerizasyonu	21
2.14 THPMA ve BMA Monomerlerinin ATRP Metodu ile Kopolimerizasyonu	22
2.15 BMA ve EMA'ın ATRP Metodu ile Kopolimerizasyonu	22
2.16 Etil metakrilat'ın PoliPMA Makrobaşlatıcısıyla Blok Kopolimerizasyonu	23
2.17 Etil metakrilat'ın PoliBMA Makrobaşlatıcısıyla Blok Kopolimerizasyonu	23
2.18 Metilmetakrilat'ın PoliNMA Makro başlatıcısıyla Blok kopolimerizasyonu	24
2.19 Blendlerin Hazırlanması	24
2.20 Polimerlerin Termal Degradasyonu	25
2.21 PoliPMA ve PoliNMA'nın ışınlanması	26
3. SONUÇLAR	27
3.1 PMA'ın Karakterizasyonu	27
3.2 BMA'ın Karakterizasyonu	29
3.3 NMA'ın Karaterizasyonu	31
3.4 THPMA'ın Karakterizasyonu	32
3.5 PKEMA'ın Karakterizasyonu	34

3.6 SMMA'ın Karakterizasyonu.....	34
3.7 PoliPMA'ın Karakterizasyonu.....	36
3.8 PoliBMA'ın Karakterizasyonu.....	38
3.9 PoliNMA'ın karakterizasyonu.....	43
3.10 PoliTHPMA'ın Karakterizasyonu.....	45
3.11 PoliPKEMA'ın Karakterizasyonu.....	48
3.12 PSMMA'ın Karakterizasyonu.....	50
3.13 PoliEMA'ın[(DFBrM) başlatıcısı ile] Karakterizasyonu	54
3.14 ATRP yoluyla ile hazırlanan PMA ve MMA'ın kopolimerlerinin karakterizasyonu.....	55
3.14.1 Poli(PMA-ko -MMA)'ın FT-IR değerlendirmesi.....	55
3.14.2 Poli(PMA-ko -MMA)'ın ¹ H-NMR Değerlendirmesi.....	57
3.14.3 Poli (PMA-ko -MMA)'ın ¹³ C-NMR değerlendirmesi.....	59
3.14.4 Poli(PMA-ko -MMA)'ın GPC değerlendirilmesi.....	59
3.15 Poli(PMA-ko -MMA)'ın Reaktiflik Oranı Tayini.....	60
3.16 ATRP yoluyla hazırlanan (PoliBMA-ko -EMA)'ın Karakterizasyonu.....	63
3.16.1 Poli(BMA-ko -EMA)'ın FT-IR değerlendirmesi	63
3.16.2 Poli(BMA-ko -EMA)'ın ¹ H-NMR Değerlendirmesi.....	64
3.16.3 Poli(BMA-ko -EMA)'ın ¹³ C-NMR Değerlendirmesi.....	65
3.16.4 Poli(BMA-ko -EMA)'ın molekül ağırlıkları.....	65
3.17 Poli(BMA-ko -EMA)'ın Reaktiflik Oranlarının Belirlenmesi.....	66
3.18 Poli(BMA-ko-THPMA)'ın Karakterizasyonu	68
3.18.1 Poli(BMA-ko-THPMA)'ın FT-IR değerlendirilmesi	68
3.18.2 Poli(BMA-ko-THPMA)'ın ¹ H-NMR değerlendirilmesi.....	69
3.18.3 Poli(BMA-ko-THPMA)'ın ¹³ C-NMR değerlendirilmesi	70
3.19 Poli(BMA-ko-THPMA)'ın reaktiflik oranı tayini ...	71
3.20 Poli(PMA -b-EMA)'ın kopolimerin karakterizasyonu.....	72
3.21 Poli(BMA -b - MMA)'ın karakterizasyonu.....	74

3.22 Poli(NMA –b - MMA)’ın karakterizasyonu.....	76
3.23 Polimerlerin TGA Ölçümleri.....	79
3.24 MHRK yöntemiyle PoliPMA ve PoliNMA’ın termal bozunmasına yönelik aktivasyon enerjisi tayini.....	83
3.25 Polimerlerin DSC Ölçümleri.....	86
3.26 Polimerlerin Termal Degradasyonu.....	89
3.26.1 Polimerlerin Degradasyonu Süresince FT-IR Spektrumlarındaki Değişiklikler.....	89
3.26.2 Polimerlerin Degradasyonuyla Ürün Belirleme Analizleri.....	94
3.26.2.1 PoliPMA’ın GC-MS ile Ürün Analizi.....	94
3.26.3 Polimerlerin Degradasyondaki Fraksiyonların FT-IR ve NMR Analizleri.....	99
4.TARTIŞMA.....	104
5.KAYNAKLAR.....	116

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1 GPC Kromatografisinin sistematik gösterimi.....	9
Şekil 1.2 GPC kromatogramı.....	10
Şekil 3.1 PMA'nın FT-IR spektrumu	27
Şekil 3.2 PMA'nın ^1H -NMR Spektrumu.....	27
Şekil 3.3 PMA'nın ^{13}C -NMR Spektrumu.....	28
Şekil 3.4 BMA'nın FT-IR spektrumu.....	29
Şekil 3.5 BMA'nın ^1H -NMR spektrumu.....	30
Şekil 3.6 BMA'nın ^{13}C -NMR spektrumu.....	30
Şekil 3.7 NMA'nın FT-IR spektrumu.....	31
Şekil 3.8 NMA'nın ^1H -NMR spektrumu.....	32
Şekil 3.9 THPMA'nın FT-IR spektrumu.....	33
Şekil 3.10. THPMA'nın ^1H -NMR spektrumu.....	33
Şekil 3.11 PKEMA'nın FT-IR spektrumu.....	34
Şekil 3.12. SMMA'nın FT-IR spektrumu.....	35
Şekil 3.13 SMMA'nın ^1H -NMR spektrumu.....	35
Şekil 3.14 SMMA'nın ^{13}C -NMR spektrumu.....	36
Şekil 3.15 PoliPMA'nın FT-IR spektrumu.....	37
Şekil 3.16 PoliPMA'nın ^1H -NMR spektrumu.....	37
Şekil 3.17 PoliBMA'nın IR spektrumu.....	38
Şekil 3.18. PoliBMA'nın ^1H -NMR spektrumu.....	39
Şekil 3.19 PoliBMA'nın ^{13}C -NMRspektrumu.....	39
Şekil 3.20 BMA'nın 90 $^{\circ}\text{C}$ ' deki ATRP ile dönüşüm ve $\ln[\text{M}_0]/\text{M}'$ 'nin Zamana bağlı grafiği.....	40
Şekil 3.21 PoliBMA'nın farklı sıcaklıklardaki GPC eğrileri.....	41

Şekil 3.22 Yukarıdan aşağıya doğru 60 °C’de Serbest Radikalik olarak hazırlanan, ATRP yoluyla 80 °C,90 °C ve 110 °C’de hazırlanan PoliBMA’nın FT-IR spektrumları.....	42
Şekil 3.23 PoliNMA’nın FT-IR spektrumu.....	43
Şekil 3.24. PoliNMA’nın ¹ H –NMR spektrumu.....	43
Şekil 3.25 PoliNMA’nın ¹³ C–NMR spektrumu.....	44
Şekil 3.26 PoliNMA’nın GPC eğrileri.....	45
Şekil 3.27 PoliTHPMA’nın FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 3.28 PoliTHPMA’nın ¹ H –NMR spektrumu.....	46
Şekil 3.29 PoliTHPMA’nın ¹³ C –NMR spektrumu.....	47
Şekil 3.30 PoliTHPMA’nın GPC eğrisi.....	48
Şekil 3.31 PoliPKEMA’nın FT-IR spektrumu.....	48
Şekil 3.32 PoliPKEMA’nın ¹ H –NMR spektrumu.....	49
Şekil 3.33 PoliPKEMA’nın ¹³ C –NMR spektrumu.....	49
Şekil 3.34 PoliSMMA’nın FT-IR spektrumu.....	50
Şekil 3.35 PoliSMMA’nın ¹ H-NMR spektrumu.....	51
Şekil 3.36 PoliSMMA’nın ¹³ C–NMR spektrumu.....	51
Şekil 3.37 SMMA’nın 100 ⁰ C’deki’deki ATRP ile dönüşüm ve ln[M ₀ /M]’ın zamana bağlı grafiği.....	52
Şekil 3.38 PoliSMMA’nın 100 ⁰ C’deki GPC eğrileri.....	53
Şekil 3.39 PoliEMA’nın 100 ⁰ C’deki GPC eğrileri.....	54
Şekil 3.40 ATRP ile hazırlanan Poli(PMA-ko-MMA)’ın FT-IR Spektrumları.....	55
Şekil 3.41 Serbest Radikalik olarak hazırlanan Poli(PMA-ko-MMA)’ın IR Spektrumları.....	56
Şekil 3.42 ATRP ile hazırlanan Poli(PMA-ko-MMA)’ın ¹ H-NMR Spektrumları.....	57
Şekil 3.43 Serbest Radikalik yolla hazırlanan Poli(PMA-ko-MMA)’ın ¹ H-NMR Spektrumları	58
Şekil 3.44 ATRP ile hazırlanan Poli(PMA-ko-MMA)’ın ¹³ C-NMR Spektrumu.....	59
Şekil 3.45 Poli(PMA-ko-MMA)’ın GPC eğrileri.....	60

Şekil 3.46 a) ATRP ile hazırlanan b) Serbest Radikalik Poli(PMA-ko-MMA)’ın Kelen -Tüdös	
grafikleri.....	62
Şekil 3.47 a) ATRP ile hazırlanan b) Serbest Radikalik Poli(PMA-ko-MMA)’ın Fineman-Ross	
grafikleri.....	62
Şekil 3.48 BMA – EMA kopolimerlerin FT-IR spektrumları.....	63
Şekil 3.49 Poli(BMA -ko- EMA)’ın ¹H-NMR spektrumları	64
Şekil 3.50 Poli(BMA -ko- EMA)’ın ¹³C-NMR spektrumu.....	65
Şekil 3.51 Poli(BMA -ko- EMA)’ın a)%22 BMA b) %40 BMA c) %57 BMA mol	
fraksiyonlarındaki GPC eğrileri.....	66
Şekil 3.52 Poli(BMA -ko- EMA)’ın Kelen Tüdös grafiği.....	68
Şekil 3.53 ATRP ile hazırlanan Poli(BMA-ko-THPMA)’ın FT-IR Spektrumları.....	68
Şekil 3.54 Poli(BMA-ko-THPMA)’ın ¹H-NMR spektrumu.....	69
Şekil 3.55 Poli(BMA-ko-THPMA)’ın ¹³C-NMR spektrumu.....	70
Şekil 3.56 Poli(BMA-ko-THPMA)’ın a) Poli(BMA-ko-THPMA)’ın Kelen-Tüdös	
b) Fineman-Ross grafiği.....	72
Şekil 3.57 Poli(PMA-b-EMA)’ın ¹H-NMR spektrumu.....	72
Şekil 3.58 a)Monomer/Başlatıcı oranı 25/1 olan PoliPMA’ın b) Monomer/Başlatıcı oranı 100/1	
olan PoliPMA’ın c) Poli(PMA-b-EMA) blok kopolimerinin GPC eğrileri.....	73
Şekil 3.59 Poli(BMA -b - MMA)’ın FT-IR Spektrumu.....	74
Şekil 3.60 Poli(BMA –b - MMA)’ın ¹H-NMR Spektrumu.....	74
Şekil 3.61 a) Makro başlatıcı PoliBMA b)Poli(BMA –b - MMA)’ın GPC eğrileri.....	75
Şekil 3.62 Poli(NMA –b - MMA)’ın FT-IR Spektrumu.....	76
Şekil 3.63 Poli(NMA –b - MMA)’ın ¹H-NMR Spektrumu.....	76
Şekil 3.64 Poli(NMA –b - MMA)’ın ¹³C-NMR Spektrumu.....	77
Şekil 3.65 a) Makro başlatıcı PoliNMA b)Poli(NMA –b - MMA)’ın GPC eğrileri.....	78
Şekil 3.66 a) ATRP ve serbest radikal polimerizasyonla elde edilen poliPMA’nın b) Poli (PMA-	
ko-MMA)’ın farklı bileşimlerdeki TGA eğrileri.....	79

Şekil 3.67 PMA ve MMA'nın homopolimeri ile PoliPMA(%92)-PoliMMA'nın blendinin TGA eğrileri.....	79
Şekil 3.68 BMA'ın homopolimeri, EMA ile hazırlanan kopolimer ve blendlerinin azot atmosferinde 10°C/ dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar TGA eğrileri	80
Şekil 3.69 Poli(THPMA-ko-BMA)'ın azot atmosferinde 10 °C /dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar TGA eğrileri.....	81
Şekil 3.70 Polimerlerin azot altında 10 °C/ dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar TGA eğrileri(PoliPMA homopolimeri ve PoliPKEMA ile blendleri)	82
Şekil 3.71 a) Serbest Radikalik yolla b) ATRP ile hazırlanan PoliSMMA'nın TGA eğrileri ...	83
Şekil 3.72 PoliPMA'nın değişik ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri.....	84
Şekil 3.73 PoliPMA'nın değişik ağırlık kayıpların 1/T'ye karşı log(ısıtma hızı) grafiği.....	84
Şekil 3.74. PoliNMA'nın değişik ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri.....	85
Şekil 3.75 PoliNMA'nın değişik ağırlık kayıplarındaki 1/T'ye karşı log(ısıtma hızı) grafiği.....	85
Şekil 3.76 PoliPMA ve poliMMA'nın blendlerinin ve PoliMMA ile PoliPMA'nın homopolimerinin 20 °C /dk ısıtma hızı ile 200 °C'ye kadar DSC eğrileri.....	86
Şekil 3.77 Blendlerde PMA'nın mol fraksiyonunun fonksiyonu olarak blendlerin Tg'lerine bağlı grafiği.....	86
Şekil 3.78 Poli(PMA92%-ko-MMA)'ın DTA eğrisi (20 °C/dk ısıtma hızıyla kaydedildi).....	87
Şekil 3.79 PoliBMA ve poliEMA'ın blendlerinin ve poliEMA'nın 20 °C/ dk. ısıtma hızı ile 200 °C'ye kadar DSC eğrileri.....	87
Şekil 3.80 PoliBMA ve Kopolimerlerin 20 °C/ dk. ısıtma hızı ile 200 °C'ye kadar DSC eğrileri.....	87
Şekil 3.81 Kopolimer ve blendlerde BMA'nın mol fraksiyonunun fonksiyonu olarak kopolimer ve blendlerin Tg'lerine bağlı grafiği.....	88
Şekil 3.82 PoliSMMA'nın a)ATRP yoluyla b)Serbest Radikalik yolla hazırlanan DSC eğrileri	88
Şekil 3.83 a) Poli(NMA) %40 – Poli(MMA) blendinin b) PoliNMA'nın DSC eğrileri	89

Şekil 3.84 Kısmi degrade edilen ATRP ile hazırlanan PoliPMA'nın FT-IR spektrumları.....	90
Şekil 3.85 Kısmi degrade edilen Serbest Radikalik PoliPMA'nın FT-IR spektrumları.....	90
Şekil 3.86 Kısmi degrade edilen PoliBMA'nın FT-IR spektrumları.....	91
Şekil 3.87 Kısmi degrade edilen PoliNMA'nın FT-IR spektrumları.....	91
Şekil 3.88 Kısmi degrade edilen PoliPKEMA'nın FT-IR spektrumları.....	92
Şekil 3.89 Kısmi degrade edilen PoliSMMA'nın FT-IR spektrumları.....	93
Şekil 3.90 Serbest Radikalik olarak hazırlanan PoliPMA'nın oda sıcaklığından 500 ⁰ C'ye kadar ısıtılan halka fraksiyonun (CRF) GC-MS Spektrumu.....	94
Şekil 3.91 Serbest Radikalik olarak hazırlanan PoliPMA'nın oda sıcaklığından 500 ⁰ C'ye kadar ısıtılan sıvı azot fraksiyonunun GC-MS Spektrumu.....	94
Şekil 3.92 ATRP yoluyla hazırlanan PoliPMA'nın oda sıcaklığından 500 ⁰ C'ye kadar ısıtılan halka fraksiyonun (CRF) GC-MS Spektrumu.....	95
Şekil 3.93 ATRP yoluyla hazırlanan PoliPMA'nın oda sıcaklığından 500 ⁰ C'ye kadar ısıtılan sıvı azot fraksiyonunun GC-MS Spektrumu.....	95
Şekil 3.94 PoliPKEMA'nın oda sıcaklığından 500 ⁰ C'ye kadar ısıtılan halka fraksiyonun (CRF) GC- MS Spektrumu.....	96
Şekil 3.95 ATRP yoluyla hazırlanan PoliSMMA'nın oda sıcaklığından 500 ⁰ C'ye kadar ısıtılan sıvı azot fraksiyonunun GC-MS spektrumu.....	96
Şekil 3.96 Serbest Radikalik PoliPMA'nın degradasyonu ile oda sıcaklığından 330 ⁰ C' ye kadar tutulan CRF'nin ¹ H-NMR spektrumu	99
Şekil 3.97 Serbest Radikalik PoliPMA'nın degradasyonu ile oda sıcaklığından 330 ⁰ C' ye kadar tutulan CRF'nin FT-IR spektrumu.....	99
Şekil 3.98 ATRP yoluyla hazırlanan PoliPMA'nın degradasyonu ile oda sıcaklığından 330 ⁰ C' ye kadar tutulan CRF'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	100
Şekil 3.99 ATRP yoluyla hazırlanan PoliPMA'nın degradasyonu ile oda sıcaklığından 330 ⁰ C' ye kadar tutulan CRF'nin FT-IR spektrumu.....	100
Şekil 3.100 ATRP yoluyla hazırlanan PoliPMA'nın degradasyonu ile 330 ⁰ C' den 500 ⁰ C'ye kadar	

tutulan CRF'nin ^1H -NMR spektrumu.....	100
Şekil 3.101 ATRP yoluyla hazırlanan PoliPMA'nın degradasyonu ile 330°C ' den 500°C 'ye kadar tutulan CRF'nin FT-IR spektrumu.....	101
Şekil 3.102 ATRP yoluyla hazırlanan PoliPMA'nın degradasyonu ile -196°C 'de tutulan sıvı azot fraksiyonunun ^1H -NMR spektrumu.....	101
Şekil 3.103 PoliPKEMA'nın degradasyonu ile oda sıcaklığından 500°C ' ye kadar tutulan CRF'nin ^1H -NMR spektrumu	101
Şekil 3.104 PoliPKEMA'nın degradasyonu ile oda sıcaklığından 500°C ' ye kadar tutulan CRF'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	102
Şekil 3.105 PoliPKEMA'nın degradasyonu ile oda sıcaklığından 500°C ' ye kadar tutulan CRF'nin FT-IR spektrumu.....	102
Şekil 3.106 PoliSMMA'nın degradasyonu ile oda sıcaklığından 500°C ' ye kadar -196°C 'de tutulan sıvı azot fraksiyonunun ^1H -NMR spektrumu.....	103
Şekil 3.107 PoliSMMA'nın degradasyonu ile oda sıcaklığından 500°C ' ye kadar -196°C 'de tutulan sıvı azot fraksiyonunun ^1H -NMR spektrumu.....	103

TABLULARIN LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1 Poliblend Türleri.....	13
Tablo 2.1 PoliPMA ve PoliMMA blendlerinin bileşenlerinin %mol fraksiyonları	25
Tablo 2.2 PoliPMA ve PoliPKEMA blendlerinin bileşenlerinin %mol fraksiyonları	25
Tablo 2.3 PoliBMA ve PoliEMA blendlerinin bileşenlerinin %mol fraksiyonları.....	25
Tablo 2.4 PoliNMA ve PoliMMA blendlerinin bileşenlerinin %mol fraksiyonları.....	25
Tablo 3.1 PMA'nın FT-IR spektrum değerlendirilmesi	27
Tablo 3.2 PMA'nın ^1H -NMR değerlendirilmesi.....	28
Tablo 3.3 PMA'nın ^{13}C -NMR değerlendirilmesi	28
Tablo 3.4 BMA'nın FT-IR değerlendirilmesi.....	29
Tablo 3.5 BMA'nın ^1H -NMR değerlendirilmesi.....	30
Tablo 3.6 BMA'nın ^{13}C -NMR değerlendirilmesi.....	31
Tablo 3.7 NMA'nın FT-IR değerlendirilmesi.....	31
Tablo 3.8 NMA'nın ^1H -NMR değerlendirilmesi.....	32
Tablo 3.9 THPMA'nın FT-IR değerlendirilmesi.....	33
Tablo 3.10 THPMA'nın ^1H -NMR değerlendirilmesi.....	34
Tablo 3.11 PKEMA'nın FT-IR değerlendirilmesi.....	34
Tablo 3.12 SMMA'nın FT-IR değerlendirilmesi.....	35
Tablo 3.13 SMMA'nın ^1H -NMR değerlendirilmesi.....	36
Tablo 3.14 PoliPMA'nın FT-IR değerlendirilmesi.....	36
Tablo 3.15 PoliPMA'nın ^1H -NMR değerlendirilmesi.....	37
Tablo 3.16 PoliBMA'nın FT-IR spektrum değerlendirilmesi	38
Tablo 3.17 PoliBMA'nın ^1H -NMR değerlendirilmesi.....	38
Tablo 3.18 PoliBMA'nın ^{13}C -NMR değerlendirilmesi.....	39
Tablo 3.19 Farklı sıcaklıklardaki PBMA'nın GPC verileri.....	40

Tablo 3.20 BMA'ın zamana bağlı 90 °C'deki ATRP ile dönüşüm değerleri.....	40
Tablo 3.21 PoliNMA'ın FT-IR değerlendirilmesi.....	43
Tablo 3.22 PoliNMA'ın ¹ H –NMR değerlendirilmesi.....	44
Tablo 3.23 PoliNMA'ın ¹³ C–NMR değerlendirilmesi.....	44
Tablo 3.24 PoliNMA'ın GPC değerleri.....	44
Tablo 3.25 PoliTHPMA'ın FT-IR değerlendirilmesi.....	46
Tablo 3.26 PoliTHPMA'ın ¹ H –NMR değerlendirilmesi.....	47
Tablo 3.27 PoliTHPMA'ın ¹³ C –NMR değerlendirilmesi.....	47
Tablo 3.28 PoliTHPMA'ın GPC verisi.....	47
Tablo 3.29 PoliPKEMA'ın FT-IR değerlendirilmesi.....	49
Tablo 3.30 PoliPKEMA'ın ¹ H–NMR değerlendirilmesi.....	49
Tablo 3.31 PoliPKEMA'ın ¹³ C –NMR değerlendirilmesi.....	50
Tablo 3.32 PoliSMMA'ın FT-IR değerlendirilmesi.....	50
Tablo 3.33 PoliSMMA'ın ¹ H-NMR değerlendirilmesi.....	51
Tablo 3.34 PoliSMMA'ın ¹³ C-NMR değerlendirilmesi.....	51
Tablo 3.35 SMMA'ın zamana bağlı 100 °C' deki ATRP ile dönüşüm değerleri.....	52
Tablo 3.36 Serbest radikalik yolla hazırlanan poli(PMA-ko-MMA)'ın FT-IR spektrum değerlendirilmesi	56
Tablo 3.37 Poli(PMA-ko-MMA)'ın ¹ H-NMR spektrum değerlendirilmesi	59
Tablo 3.38 Poli(PMA-ko-MMA)'ın ¹³ C-NMR spektrum değerlendirilmesi.....	59
Tablo 3.39 Poli(PMA-ko-MMA)'ın Başlangıçtaki ve Kopolimerdeki ve mol fraksiyonları....	61
Tablo 3.40 PMA ve MMA'ın ATRP ile kopolimerizasyonunun sonuçları	61
Tablo 3.41 PMA ve MMA'ın Serbest radikalik kopolimerizasyonunun sonuçları	61
Tablo 3.42 Poli(PMA-ko-MMA)'ın monomer reaktiflik oranları.....	62
Tablo 3.43 BMA – EMA kopolimerlerin FT-IR spektrum değerlendirilmesi	63
Tablo 3.44 BMA – EMA kopolimerlerin ¹ H-NMR spektrum değerlendirilmesi	65
Tablo 3.45 Poli(BMA% 22-ko-EMA)'ın ¹³ C-NMR spektrum değerlendirilmesi.....	65

Tablo 3.46 BMA ve EMA'nın Başlangıçtaki ve Kopolimerdeki mol fraksiyonları	67
Tablo 3.47 BMA ve EMA'nın ATRP ile kopolimerizasyonunun sonuçları.....	67
Tablo 3.48 Poli (BMA-ko- EMA)'ın monomer reaktivlik oranları	68
Tablo 3.49 Poli(BMA-ko-THPMA)'ın FT-IR değerlendirilmesi	69
Tablo 3.50 Poli(BMA-ko-THPMA)'ın ¹ H-NMR değerlendirilmesi	70
Tablo 3.51 Poli(BMA-ko-THPMA)'ın ¹³ C-NMR değerlendirilmesi	70
Tablo 3.52 BMA-THPMA'nın Başlangıçtaki ve Kopolimerdeki Mol Fraksiyonları	71
Tablo 3.53 BMA ve THPMA'nın ATRP ile kopolimerizasyonunun sonuçları	71
Tablo 3.54 BMA-THPMA'nın monomer reaktivlik oranları	72
Tablo 3.55 Poli(PMA-b-EMA)'ın ¹ H -NMR değerlendirilmesi	73
Tablo 3.56 Poli(BMA -b – MMA)'ın FT-IR değerlendirilmesi	74
Tablo 3.57 Poli(BMA -b – MMA)'ın ¹ H-NMR spektrum değerlendirilmesi	75
Tablo 3.58 Poli(BMA -b –MMA)'ın GPC verileri.....	75
Tablo 3.59 Poli(NMA -b - MMA)'ın FT-IR spektrum değerlendirilmesi.....	76
Tablo 3.60 Poli(NMA -b –MMA)'ın ¹ H-NMR spektrum değerlendirilmesi.....	77
Tablo 3.61 Poli(NMA -b – MMA)'ın ¹³ C-NMR değerlendirilmesi.....	77
Tablo 3.62 Poli(NMA -b – MMA)'ın GPC verileri.....	77
Tablo 3.63 PMA ve MMA'nın homopolimer, kopolimer ve blendlerinin TGA verileri.....	80
Tablo 3.64 BMA'nın homopolimeri, EMA ile hazırlanan kopolimer ve blendlerinin TGA verileri.....	81
Tablo 3.65 PoliTHPMA ve Poli(THPMA-ko-BMA)'ın farklı bileşenlerindeki TGA verileri.....	82
Tablo 3.66 PoliSMMA'nın TGA verileri.....	83
Tablo 3.67 PoliPMA termal bozunmasına ilişkin aktivasyon enerjisi.....	84
Tablo 3.68 PoliNMA termal bozunmasına ilişkin aktivasyon enerjileri.....	85
Tablo 3.69 PoliBMA ile PoliEMA'ın blendlerinin ve Poli(BMA-ko-EMA)'ın T _g değerleri.....	87

Tablo 3.70 ATRP yoluyla hazırlanan PoliPMA’ın degradasyonu CRF ürünleri.....	96
Tablo 3.71 ATRP yoluyla hazırlanan PoliPMA’ın degradasyonu SıvıAzot ürünleri.....	97
Tablo 3.72 Serbest Radikalik olarak hazırlanan PoliPMA’ın degradasyonu CRF ürünleri.....	97
Tablo 3.73 Serbest Radikalik olarak hazırlanan PoliPMA’ın degradasyonu Sıvı Azot ürünleri.....	98
Tablo 3.74 ATRP yoluyla hazırlanan PoliPKEMA’ın degradasyonu CRF ürünleri.....	98
Tablo 3.75 ATRP yoluyla hazırlanan PoliSMMA’ın degradasyonu Sıvı Azot ürünleri.....	98
Table 4.1 Değişik monomer oranlarında bir seri BMA ile EMA’ın kopolimerizasyonu, kopolimer bileşimi ve GPC verileri.....	106
Tablo 4.2 PMA, EMA ve MMA ‘ın CuBr/bpy katalizi ve etil 2-bromo asetat ya da PPMA makrobaşılatıcısıyla Atom transfer radikal polimerizasyonu	108

1 GİRİŞ

Radikal polimerizasyonu, plastik, kauçuklar ve elyaf gibi polimerik materyalleri hazırlamak için sanayide kullanılan en yaygın bir metottur[1]. İyonik ya da koordinasyon polimerizasyonuna göre çok sayıda avantajları vardır: çok sayıda vinil monomerler polimerleştirilmiş ya da kopolimerleştirilmiştir. Reaksiyon şartları sadece oksijensiz bir ortamı gerektirir. Süspansiyon veya emülsiyon polimerizasyonunda olduğu gibi kullanılan su veya diğer safsızlıklar ortam için tehdit edici değildir ve reaksiyon sıcaklığı 0 °C den 130 °C'ye kadar uygun sıcaklık aralığını oluşturur. Geleneksel radikal polimerizasyonun önemli dezavantajlarından biri polimer yapısı üzerinde kontrolü sağlayamamaktır. Yavaş başlama, hızlı çoğalma, transfer ya da genellikle sonlanmadan dolayı yüksek molekül ağırlıklı ve yüksek polidispersiteli polimerleri oluşturur. Bu durum hazırlanan polimerlerin fiziksel ve mekaniksel özelliklerini etkiler. Bu özellikleri değiştirmek ya da geliştirmek için random kopolimerizasyon geleneksel olarak kullanılır.

İyonik polimerizasyon metotlarının gelişimi, iyi kontrollü zincir uç fonksiyonelli polimerlerin hazırlanması, iyi tanımlanan blok ya da graft kopolimerlerin hazırlanmasına imkan sağladı [2-4]. Buna rağmen bu polimerizasyonlar tamamen nemsiz bir ortamda ve çok düşük sıcaklık şartlarında yapılmak zorundadır. Üstelik sınırlı sayıda monomerler kullanılabilir ve monomerdeki fonksiyonellerin varlığı polimerizasyon sırasında istenmeyen yan reaksiyonlara da neden olabilir. İyi tanımlanabilen homopolimer ve kopolimerler sentezlemek için uygun yeni bir yöntem kontrollü radikal polimerizasyonudur[5-7]. Bu alanda molekül ağırlığı ve uç fonksiyonları kontrol etmek için birkaç yöntem geliştirilmiştir: Bunlar, iniferters [8,9], nitroksitler[10-18], kobalt'a dayalı sistemler [19], alkil iyodürlerle dejeneratif transfer[20-23], son zamanlarda geliştirilen RAFT yöntemi [24], Ru-[25] ve Ni ortamlı polimerizasyonlar. Buna rağmen en başarılı metotlardan biri bakır halojenür/azot içerikli ligand katalist sistemine dayalı atom transfer radikal polimerizasyonudur[26,27]. Bu kontrollü radikal polimerizasyonla, stirenler [28-29], akrilatlar[30] ve metakrilatlar [31,32] gibi geniş bir monomer aralığı polimerleştirilebilir.

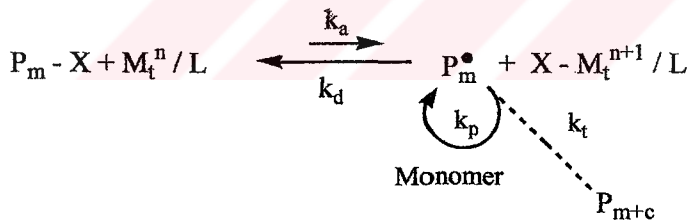
ATRP kontrollü ya da yaşayan bir radikal polimerizasyonu olduğundan harcanan monomerin başlatıcıya oranıyla iyi tanımlanabilen polimerler elde edilir, $DP_n = \Delta[M]/[I]$, polidispersiteler genellikle ($M_w/M_n < 1.3$) dır. Mekanizmasından dolayı, ATRP daha kesin bir şekilde kontrol edilebilen polimerlerin hazırlanmasını sağlar ve birçok yeni materyaller sentezlenmiştir[33]. Polimerin topolojisini değiştirerek (lineer, dallanmış, hiperdallı, star ..) ya da polimer zincirlerin bileşimini (statistiksel/gradient kopolimer, blok kopolimer, graftlar ...) değiştirerek yeni materyaller yapılabilir. Üstelik bu prosesle kullanılan başlatıcıdan yola

çıkıldığında polimerlerin uç grupları iyi tanımlanır. Fonksiyonel gruplar içeren çeşitli başlatıcılar kullanıldığından uç fonksiyoneller kolaylıkla birleştirilebilir.

1.1 ATRP'nin Temeli

Radikal polimerizasyonun kontrolü iki temel prensibe dayanır[34-36]. Önce, büyüyen polimer zincirlerin sabit konsantrasyonu sağlanarak başlama hızlı olmalıdır. İkincisi, kararlı (persistent) radikal etkisinden dolayı [37,38], bu büyüyen polimer zincirlerin çoğunluğu büyüyen radikaller ile dormant türler arasında dinamik bir denge kurulduğundan büyüme kabiliyetlerini koruyan dormant türlerdir. Aktif türlerin konsantrasyonu korunur ya da polimerizasyon süresince çoğalan radikaller yeterince düşüktür ve terminasyon reaksiyonları yok denilecek kadar azdır.

ATRP uygun ligandla [25,32,39-41] birleşen bir geçiş metal kullanarak bu gereksinimleri tamamen karşılayan radikal bir prosestir [42]. Katalist kompleks büyüyen radikaller ile dormant türler arasında tersinir bir denge kurar (Şema 1.1). Ligandın seçimiyle denge yavaşlatılır ayrıca polimerizasyon ortamında ligand katalist kompleksin çözünürlüğünü artırır. Ek olarak dormant zincirlere kıyasla çoğalan radikal konsantrasyonu yeterince düşük olduğunda sonlanan zincirlerin oranı, P_{m+c} , çoğu zaman ihmal edilebilir (<5%). Bu yüksek oranda fonksiyonlu polimerlerin hazırlanmasına olanak sağlar (>95%).



Şema 1.1 ATRP'nin mekanizması

Homojen sistemlerde, ATRP'nin hızı monomer ve başlatıcı bağlamında birinci mertebeye olduğu gösterilmiştir[28,43]. Polimerizasyon hızı, aktivatörün deaktivatöre oranıyla da (polimerizasyon sırasında değişebilmesine rağmen) etkilenir.

$$R_p = k_{app} [M] = k_p [P^\bullet][M] = k_p K_{eq} [R - X] \frac{[Cu(I)] M}{[Cu(II)]}$$

Lineer bir polimerde fonksiyonel uç grubu birleştirme fırsatı aktif halojen içeren düşük molekül ağırlıklı organik bir bileşik (R-X) gibi bir başlatıcıyı değiştirerek mümkündür

1.1.1 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 [43]. Bununla beraber daha az reaktif vinilasetat, izobuten, N(sikloheksil) malemid, vinil klorürler ve α olefinler rezonans ve indüktif etkiyle kararlı radikaller oluşturmamış ve başarılı bir şekilde ATRP ile henüz polimerleştirilememişlerdir. Bu denge sabitinin çok küçük olması ya da yan reaksiyonlara sebep olmaları yüzünden de olabilir. Fakat bu monomerlerin uygun koşullarda kopolimerizasyonları yapılmıştır. Vinil asetat, izobuten ve N(sikloheksil) malemid'in kopolimerizasyonu St, MA ve akrilonitril gibi monomerlerle yapılmıştır. Ayrıca vinil asetatın blok kopolimerizasyonu ATRP ve geleneksel polimerizasyonun bileşimiyle gerçekleştirilmiştir .

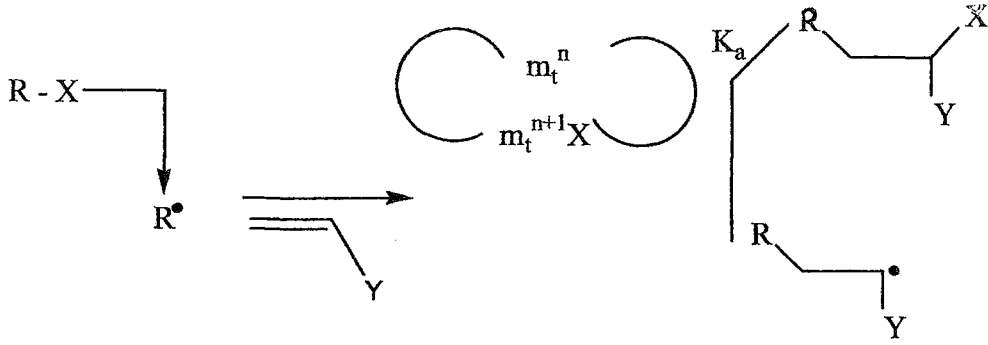
N-vinil prilidon gibi monomerler uygun bir ligand ile başarılı bir şekilde homopolimerize edildi. Bu monomerle iyi tayinli bir yapı oluşturmak için diğer yaklaşım suda yüksek şişme yeteneğiyle bir hidrojel graft kopolimer, poli(N-vinil prilidon-g-stiren) sentezleyerek yapıldı [44].

Stiren ve metakrilatlarla polivinil klorürün graft kopolimerleri makro başlatıcı olarak polivinil klorür-co-vinil klorasetat kullanılarak ATRP ile hazırlandı [45].

Birkaç AB monomeri : 2-[2-bromopropiyoniloksi etakrilat (metakrilat)], 2-[2-bromizobutiloksi) etil akrilat (metakrilat], m(1-kloroetil) stiren, p-klorometil stiren ATRP ile hiperdallı polimerleri sentezlenmiştir [46]. Hiperdallı polimerler çok kollu star polimerlerin hazırlanması için de kullanılmıştır.

1.1.2 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.



Şema 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 alkil arasında R-X bağının P_n-X bağından zayıf olması gerekir. ATRP’de başlatıcının hızlı olması istenir. Genellikle indüktif ve rezonans stabil sübstituentlerle alkil halojenür RX’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 [47].

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 [48]. Benzer olarak asılı benzil klorür grupları ile poli DMS graft kopolimerler hazırlamak için kullanıldı [49].

Türevlenen siklodekstrin MMA’nın polimerizasyonunu başlatmak için kullanılmış sonuç olarak heterojenlik indisi 1,89, molekül ağırlığı 61,200 olan 21 kollu yıldız polimer oluşmuştur.

1.1.3 Uç Grup Dönüşümleri

ATRP'nin mekanizmasındaki canlılık zincir uçlarındaki halojen sayesinde. Bu alkil halojenür uç gruplar bilinen organik reaksiyonlar yardımıyla bir başka fonksiyonel gruplara dönüştürülebilir.

Uç grup transformasyonla yüksek derecede fonksiyonelliğe ulaşma arzusu halojenli zincir uçlar polimerizasyon boyunca kararlı tutulmalı ve terminasyon reaksiyonlarındanda kaçınılmayı gerektirir. Bir fonksiyonel başlatıcı kullanarak vinil, hidroksil, epoksit, siyano ve diğer gruplar gibi fonksiyoneller zincirin bir ucunda yer alırken halojende diğer uca yer alır.

Halojen uç gruplu polimerler nükleofilik, elektrofilik yer değiştirme veya katılma reaksiyonlarıyla diğer fonksiyonel gruplara dönüşüm yapılabilir. Bu proses di ve multifonksiyonel başlatıcılar kadar çok dallı polimerler içinde iyi bir şekilde kullanılmıştır.

1.1.4 Katalizörler

ATRP'de, atom transfer dengesinin sağlanabilmesi ATRP'nin kilit noktasını teşkil etmektedir. Bu nedenle atom transfer radikal polimerizasyonun en önemli ögesi katalizörlerdir denilebilir. 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 kullanılabilir. Bu çok düşük heterojenlik indisli polimerlerin oluşumunu sağlamaktadır ($M_w/M_n < 1,1$). Piridiniminler ve fenantrolinler gibi diğer çift dişli ligantlar ile pentametildietilentrüamin (PMDETA) ve permetillenmiş tetraminler gibi çok dişli ligantlar da benzer olarak kullanılabilir.

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.

1.1.5 Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı

Atom transfer radikal polimerizasyonunda sıcaklığın yükselmesiyle, radikal çoğalma hız sabiti ve atom transfer denge sabiti büyüyeceğinden polimerizasyon hızı artar. Polimerizasyon hızının artmasıyla diğer yan reaksiyonların oluşumunda da bir artış olur [50,51]. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda katalizörün çözünürlüğü artarken diğer bir yandan da katalizörün bozunması gibi bir durum ortaya çıkabilir [52]. Bu nedenle sıcaklık artışının avantaj ve dezavantajları göz önünde bulundurulduğunda, optimal sıcaklık çoğunlukla monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına bağlı olarak değişir.

1.1.6 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.

1.1.7 Molekül Ağırlığı Dağılımı

Molekül ağırlığı 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.

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

$[RX]_0$ = 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 Cu(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 [53]. 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 Cu(II) halojenürün ilavesi sonucunda sonlanmış zincirlerin çoğalması azaltılabilir. Böylece atom transfer dengesi kontrol edilebilirken, tersi durumda, bakır esaslı ATRP’de az miktarda Cu(I) halojenürün ilavesi sonucunda daha hızlı bir polimerizasyon meydana geleceğinden polidispersite yukarıda anlatıldığı gibi yükselir.

1.2 Kopolimerlerde 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 küçük değişmelerden pek fazla etkilenmediği için bu işlemle sağlıklı sonuçların elde edilmesi güçtür.

2. Bir başka yöntem

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

denkleminin reaktiflik oranlarından biri için çözümlenmesine dayanır. Monomer karışımının ve elde edilen kopolimerin deneysel olarak bulunan bileşimleri yukarıdaki denklemde yerlerine konulur. r_1 değerleri r_2 ‘ye karşı çizilir. Belirli bir monomer karışımı için her deneyden bir doğru

çizgi elde edilir. Çeşitli monomer karışımları için elde edilen doğruların kesişme noktası r_1 ve r_2 'yi verir.

1.2.1 Kelen-Tüdös Yöntemi ile Reaktivite Oranlarının Bulunması

Farklı monomer bileşimlerinde düşük dönüşümle polimerler hazırlanır. Kopolimerlerin elementel analizi, veya $^1\text{H-NMR}$ spektrumu IR ve Ultraviole gibi spektroskopik tekniklerle kopolimerlerin bileşimindeki monomer oranları belirlenir. Başlangıç monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanan K-T parametreleri hesaplanır. Hesaplanan bu parametrelerden η ve ε grafiğe geçirilir. Grafikten η ve ε değeri ve $\varepsilon = 0$ için de η değeri bulunur. Bu değerler yukarıdaki formüllerde yerine konularak r_1 ve r_2 değerleri hesaplanır.

$$\alpha = \sqrt{H_{\max} \cdot H_{\min}}$$

$$h = (r_1 + \frac{r_2}{\alpha}) \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha}$$

$$\varepsilon = \frac{H}{(\alpha + H)} \quad \eta = \frac{G}{(\alpha + H)}$$

$$G = \frac{F(f-1)}{f} \quad ; \quad H = \frac{F^2}{f}$$

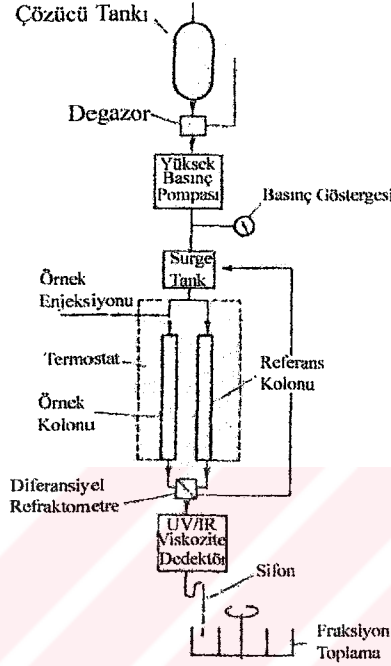
1.2.2 Finemann-Ross(F-R) Yöntemi

Kelen-Tüdös yönteminde olduğu gibi, değişik monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlü kopolimerler hazırlanır. Yukarıda bahsedilen yöntemlerden biri veya birkaçıyla kopolimer bileşimindeki monomer oranları belirlenir. K-T yönteminde tanımlandığı şekilde G ve F değerleri hesaplanır. 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)[54,55] daha çok yaygın olarak heterojenlik indisini tayin etmek için kullanılan bir metottur. 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 söylenilebilir. Ayırmada moleküllerin

hidrodinamik hacimleri esas alınır[56]. Küçük moleküller kolonun gözenekleri içerisine difüzenir ve kolonda daha yavaş yol alırlar. Yüksek molekül ağırlıklı fraksiyonlar böylece öncelikli olarak ayrılmış olur.



Şekil 1.1 GPC Kromatografisinin sistematik gösterimi

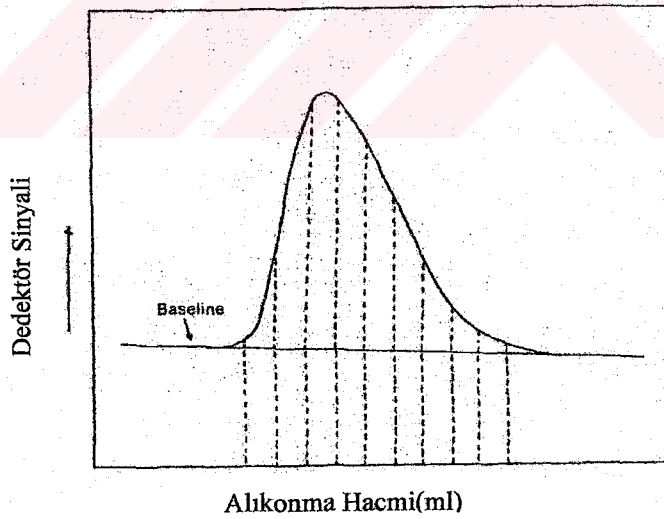
Kolon dolgu materyalleri çeşitli şekillerde oluşturulabilir. Fakat en iyi oluşum çözücü ile şişirilmiş ve divinilbenzenle krosslink ettirilmiş polistirenin kısmen katı tanecikleri veya cam, silika gibi değişik gözeneklere sahip katı taneciklerdir. Eluantdaki polimer fraksiyonlarının belirlenmesi refraktif indeks ya da 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 yapıları dekstranlar ya da poliakrilamitler gibi hidrofilik jellerle doldurulur. GPC de olduğu gibi, GFC kolonlarında da ayırma işlemi moleküler eleme ile gerçekleşir. Ancak adsorpsiyon, iyon değiştirme de önemli rol oynar.

GPC kromatogramlarında kolondan geçen seyreltik polimer çözeltisine karşı (elution volume) GPC sinyali grafiğe geçirilir. Verilen bir alıkonma hacmindeki molekül ağırlıklarının 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 ağırlığındaki standart polimerlerin çözeltileri kullanılır. Bu çözeltiler kromatografi kolonundan geçirilerek alıkonma hacmi ölçülür ve $V_r - \log M$ 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 polimerler kullanılmaktadır.

Evrensel kalibrasyon yönteminde tüm polimerler için kullanılabilecek bir kalibrasyon eğrisi tanımlanır. Bu yöntem, polimer moleküllerinin çözeltide basit yumaklar şeklinde bulunduğu, dolgu maddesiyle polimer arasında bir etkileşme olmadığı ve dolayısıyla ayırmanın yalnızca moleküllerin boyutlarına göre olduğu varsayımları üzerine kurulmuştur. Evrensel kalibrasyon yönteminde kalibrasyon eğrisi, V_r 'ye karşı $\log[\eta]$. M grafiğe geçirilerek elde edilir. Herhangibir standart polimer kullanılarak hazırlanabilecek bu grafik evrenseldir. Viskosite sayıları $[\eta]$, bilinen tüm polimer çözeltilerine uygulanarak ilgili molekül ağırlığı dağılımlarının bulunmasında kullanılır.



Şekil 1.2 GPC kromatogramı

Klasik kromatografi kolonlarında şişmiş, gözenekli ve çapraz bağlı hidrofilik dekstran, hidrofobik 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 Gaz Kütle Birleşik Sistemi

Gaz kütle birleşik sisteminde birbirinden bağımsız olarak gaz kromatografisi ile organik bileşiklerin ayrılması; kütle spektrometresi ile nitel tayini yapılmaktadır. Bunların birleşmesiyle ortaya çıkan sistemde bir karışımın bileşenlerini kolayca bulma olanağını kazanmış oluruz. Bu iki yöntemin birleştirilmesi, iki aletinde kullanılmasına yeni boyutlar sağlamıştır. Kütle spektrometresine verilecek bileşiklerin gaz fazında olması gerekmektedir. Gaz kromatografisinde bileşikler kolonu taşıyıcı gazla birlikte gaz fazında terk ederler. Bu nedenle iki yöntem tek bir sistem olarak birleştirilebilir ancak iki zorluk vardır. Bunlardan birincisi gaz kromatografisinden bileşikle beraber çıkan gazın miktarının fazlalığı, ikincisi bileşiğin gaz kromatografisi kolonundan çıkma süresinin kısalığıdır. Sistem esas olarak üç bölümden oluşmaktadır; gaz kromatografisi kısmı, kromatografiyi spektrometreye bağlayan ara kısım ve kütle spektrometresi kısmı.

1.4.1 Kütle Spektrometresi

Kütle spektrometresi, organik molekülün buharlaştırılması, iyonlaştırılması ve oluşan iyonların kütle/yük değerlerine göre ayrılarak kaydedilmesi işlemleri için geliştirilmiş bir cihazdır. Kütle spektrometresinde çeşitli iyonlaştırma teknikleri vardır. Bunlar ;

EI (Elektron Çarpması)

CI (Kimyasal İyonlaştırma)

FI (Alan İyonlaştırma)

FD (Alan Deserpsiyonu)

FAD (Hızlı Atom Bombardmanı)

Kütle spektrometresinde organik molekülün buharlaştırılması ve iyonlaştırılması işlemleri, kısaca iyonlaşma, gaz fazında moleküllerin yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilerek (elektron çarpması, EI yöntemi) molekül iyonları oluşturulmasına dayanır. Molekül iyonu, moleküldeki bir elektron çiftinden (ortaklanmış veya ortaklanmamış) elektron çarpması sonucu bir elektronun ayrılmasıyla oluşur.

1.5 Polimer blendleri

Kovalent bağlarla bağlı olmayan iki ya da daha fazla polimer veya kopolimerlerin fiziksel bir karışımı polimer blendi veya poliblendler olarak tanımlanır [57,58]. Polimer blend kavramı yeni değildir. Plastik endüstrisinde on yıldan beri kullanılmaktadır. Buna rağmen son on yıl içinde, mühendislik plastiklerine ve özellikle fiberler ve elastomerlere olan talepten bir ilgi odağı haline gelmiştir. Bu ilgiye ekonomik nedenlerde vardır. Özel ihtiyaçları karşılamak için yeni bir polimerin gelişimi pahalı bir teşebbüstür. İstenilen özellikler iki ya da daha fazla polimerin karışımı ile sağlanabiliyorsa bu önemli bir avantajdır.

Poliblendleri hazırlamak için bir seri teknolojiler tasarlanmıştır bunlar Tablo 1.1'de verilmiştir. Çoğu polimerlerin uyumlu olmadığı bilinmektedir. Tamamen karışabilir polimerler geliştirilmesine rağmen uyumlu olmayan polimer karışımları ayrı fazlar halinde bulunurlar. Karışabilirlik blendlerin görünüşünde de fark edilebilir. Karışabilen blendler genellikle şeffaf, karışmayanlar ise mat görünümlüdürler. Aynı zamanda karışabilir blendler tek T_g gösterir ve bu değer genellikle bileşenlerin T_g 'leri arasındadır. Karışmayan blendler ise her bileşenin karakteristik T_g 'sini ayrı olarak gösterir.

Homojen polimer blendlerinde katkılar kullanılırsa bir fazdan diğer faza göç problemi olmaz. Fiziksel ve mekaniksel özellikler genellikle bir ölçüye kadar her bir bileşenin ağırlıklı ortalama özelliklerini yansıtır.

Bir çift homojen blend için aşağıdaki eşitlik kullanılarak özellik (P) hesaplanabilir.

$$P = P_1 Q_1 + P_2 Q_2 + I Q_1 Q_2$$

Burada Q karışımdaki hacim fraksiyonudur, I ise sıfır, negatif ya da pozitif olabilen bir terimdir. Eğer özellikler kuvvetli bir katkı sağlıyorsa $I = 0$, eğer I pozitif ise blend için sinerjik olduğu, negatif ise nonsinerjik olduğu söylenilebilir. Karışabilen blendlerin camsı geçiş sıcaklığını belirlemede kullanılabilen önemli bir ilişki aşağıdaki gibidir.

$$T_g = W_1 T_{g1} + W_2 T_{g2} \quad W = \text{ağırlıkça fraksiyon, } T_g = \text{Kelvin cinsinden sıcaklıktır}$$

Morfoloji polimer blendlerin özelliklerinde önemli ölçüde bir etkiye sahip olabilir. Karışabilir poliblendlerin gelişimiyle önemli bir problem karışabilirliği önceden tahmin etmektir. Çözünürlük parametresi kullanılarak karışabilirliği tahmin etme teşebbüsleri güçlü dipolar etkileşimler göz önüne alınmadığından başarısız kalmıştır. Örneğin, uyumluluk dipol-

dipol etkileşimler, hidrojen bağları, yük-transfer kompleksiyle büyük ölçüde geliştirildiği görülmüştür.

Karışmayan blendlerde gözlenen önemli problem zayıf mekanik özelliklere neden olan gerilim altındaki faz ayrımına yol açan faz sınırlarındaki zayıf fiziksel etkileşimlerdir. Karışmayan fazlar arasındaki uyumluluğu geliştirmek için bir takım yaklaşımlar benimsenmiştir, bunlar Tablo1.1’de verilmiştir.

Tablo 1.1 Poliblend Türleri

Türler	Tanım
Mekanik Blendler	Amorf ve yarı kristal polimerler sırasıyla Tg veya Tm üzerindeki sıcaklıklarda karıştırılır
Mekanokimyasal blendler	Polimerler degradasyona neden olacak kadar yüksek parçalanma ile karıştırılır. Oluşan serbest radikaller blok ve graft bileşenleri içeren karışımları oluşturmak için birleşir.
Kimyasal	
Interpenetrating polimer	Krosslink olan polimerler farklı monomerlerle şişirilir, sonra
Network blendler	monomer polimerleştirilir ve krosslink edilir.
Latex blendler	Polimerlerin sudaki dispersiyonları karıştırılır ve karıştırılan polimer jelleştirilir
Yarı interpenetrating polimer	Polifonksiyonel monomer termoplastik polimerlerle
networkler	karıştırılır sonra polimer network polimere dönüştürülür
Eş zamanlı interpenetrating	Farklı monomerler karıştırılır sonra homopolimerleştirilir ve
polimer networkler	hemen bir mekanizmayla homopolimerizasyonla krosslink edilir.

1.6 Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

1.6.1 Isıl 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 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.

1.6.2 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.

1.6.3 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.

1.6.4 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.

1.7 Polimerlerin Degradasyonu

Temel olarak C, H, O ve N gibi elementlerden oluşan küçük molekül ağırlıklı organik moleküller ve polimerler belli sıcaklığa kadar yapı ve özelliğini korurlar. 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. Degradasyon çeşitleri;

- a) Termal degradasyon : Sıcaklık etkisi ile oluşur.
- b) Foto degradasyon : Işık etkisi ile oluşur.
- c) Radyoaktif degradasyon : Yüksek enerjili radyasyon ile oluşur.
- d) Mekanik degradasyon : Farklı yüksek mekanik güçlerin etkisi ile oluşur.
- e) Kimyasal degradasyon : Kimyasal reaksiyonların etkisi ile oluşur.
- f) Biyodegradasyon : Enzim ve bakterilerin etkisi ile oluşan degradasyondur.

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Kullanılan Araç ve Gereçler

- Tartımlar için Elektronik Teraziler: Chyo J.L. 180 model.
- ^1H -NMR spektrumları için JEOL FX 90Q MHz ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopileri
- IR spektrumları için MATTSON 1000 FT-IR Spektroskopisi
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50, DTA-50 ve DSC-60 (İnönü Üni.)
- Polimerlerin TGA eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50.
- Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının tayini için Agilent 1100 Series cihazı.
- Kurutma işlemi için Elektro-Mag M 50 model Etüv.
- Degradasyon ürünlerinin analizi için MD 800 marka GC-MS cihazı.
- 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 : Magnezyum Sülfat (MgSO_4), Kalsiyum Klorür (CaCl_2).

Durdurucu : Hidrokinon.

Başlatıcılar: ATRP için 2-etilbromoasetat(Merck), bromosiyanometan, difenilbrom metan, radikal polimerizasyon için AIBN (kloroformda çözülüp etil alkolde kristallendirildi).

Monomer : Etilmetakrilat, metilmetakrilat monomerleri ticari olarak satın alındı; fenil metakrilat, benzilmetakrilat, naftilmetakrilat, siyanometilmetakrilat, 1-piperidino karbonil etil metakrilat, 3-p-tolil-2-hidroksi propil metakrilat monomerleri laboatuvar da sentezlendi.

Çözücüler: 1,4-Dioksan, toluen, aseton, etil alkol, karbonsülfür, kloroform, diklorometan, dietileter, petrol eteri ve NMR spektrumları için döteryumlu kloroform (d-kloroform), DMSO.

Çöktürücüler : Etilalkol, metilalkol, n-hekzan, petrol eteri.

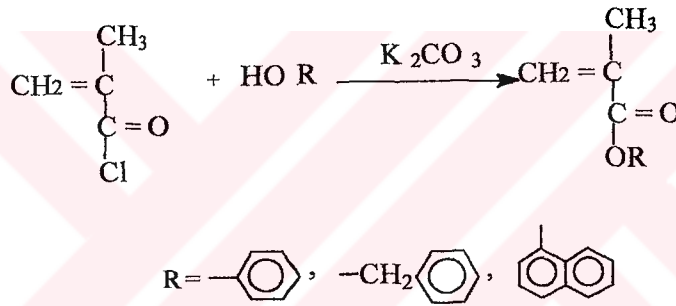
Katalist Sistemi : CuBr ve 2,2'-bipiridin

Reaktifler:Metakriloilklorür, fenol, α naftol, benzilalkol, sodyummetakrilat, epiklorhidrin, metakrilikasit, toluen, bromosiyanometan.

2.3 Fenil, Naftil ve Benzil Metakrilat Monomerlerinin Sentezi

Üç ağızlı bir deney balonuna önce fenol konularak metilenklorürde çözüldü. Ortama fenol'ün yarı mol oranında K_2CO_3 bırakılarak karışım $0-5\text{ }^{\circ}C$ ' ye gelinceye kadar soğutuldu. Fenol'ün eşit mol oranında metakriloilklorür (MA) bir damlatma hunisiyle yavaş yavaş ilave edilerek yaklaşık 60 dk karıştırıldı. Organik faz süzülüp %5 lik NaOH çözeltisi ile yıkanıp $MgSO_4$ (susuz) üzerinde kurutuldu. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra ürün vakum altında damıtıldı (20 mm-Hg'da k.n: $114^{\circ}C$).

Yukarıdaki işlemler naftilmetakrilat (NMA)'ın sentezi için de uygulandı (2 mm- Hg'da k.n: $157^{\circ}C$). Diğer taraftan benzil metakrilat'ta(BMA) aynı işlemle $60-70\text{ }^{\circ}C$ arasında hazırlandı (2 mm-Hg'da k.n: $103\text{ }^{\circ}C$). Monomerler FT-IR, ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR teknikleri ile karakterize edildi.Reaksiyon mekanizması Şema 2.1'de gösterildi.



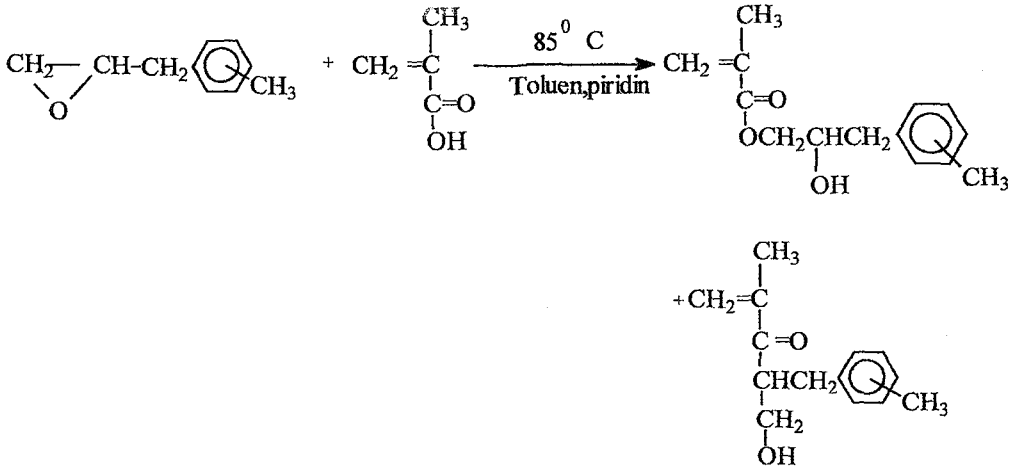
Şema 2.1

2.4 1, p-Tolil, 2,3-epoksi propil'in Sentezi

Epiklorhidrinle toluenin alkilenmesi susuz $AlCl_3$ varlığında $0-5\text{ }^{\circ}C$ 'de litaratürde verilen metoda göre gerçekleştirildi[59,60]. Epoksi propil aromatik bileşiği de litaratürde verilen metoda [61] göre KOH ile klorhidrin bileşiğinin reaksiyonundan elde edildi.

2.5 3,p-Tolil, 2-hidroksi propil metakrilat'ın Sentezi

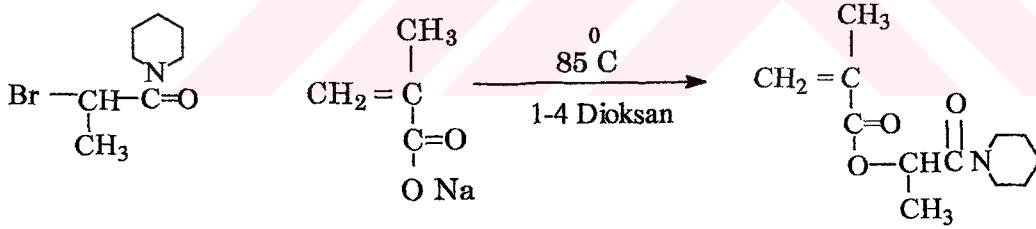
3,p-Tolil-2-hidroksi propil metakrilat (THPMA), epoksi-karboksi reaksiyonları için verilen metoda göre yapıldı [62,63]. Reaksiyon mekanizması Şema 2.2' de gösterildi.



Şema 2.2

2.6 1-Piperidino karbonil etil metakrilat'ın Sentezi

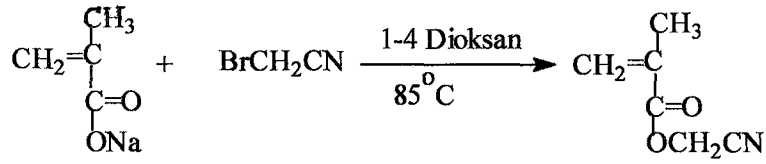
Üç ağızlı bir deney balonuna sodyum metakrilat ile 1-piperidino karbonil, 1-bromo etan konularak 1-4 dioksan ortamında 85°C 'de 28 sat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve karışım süzüldü. Süzüntü su ile birkaç kez yıkandı ve susuz MgSO_4 üzerinde kurutuldu. Monomer FT-IR, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR teknikleri ile karakterize edildi. Monomerin elde ediliş reaksiyonu Şema 2.4 de gösterildi.



Şema 2.3

2.7 Siyano metil metakrilat'ın Sentezi

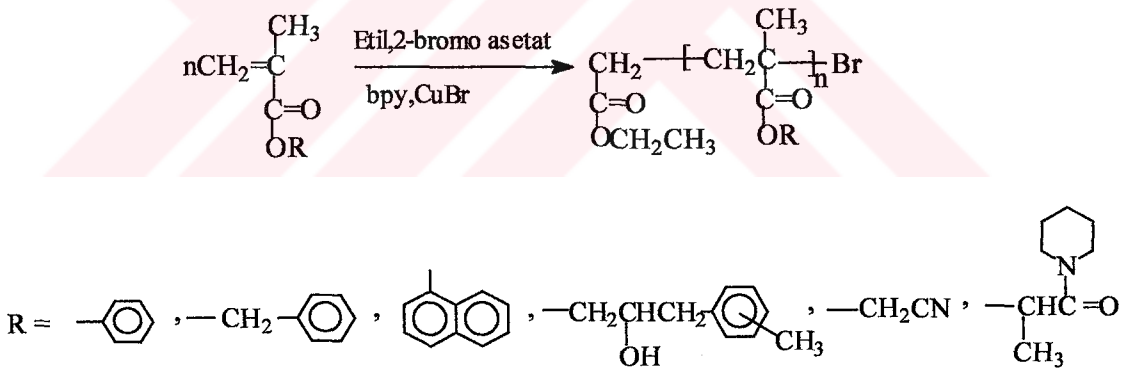
Üç ağızlı bir deney balonuna 0,125mol (15gr) bromo siyano metan ve 0,125mol (13,5gr) sodyum metakrilat konularak 1-4 dioksanda 85°C 'de yaklaşık 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Süzme işleminden sonra organik fazın çözücüsü döner buharlaştırıcıyla uzaklaştırıldı. Kalan kısım vakum altında distillendi. Ürün ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve FT-IR teknikleriyle karakterize edildi. Reaksiyon mekanizması Şema 2.4' de gösterildi.



Şema 2.4

2.8 Monomerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Bütün ATRP reaksiyonları aynı deneysel metoda göre yapıldı. Bu amaçla, önce polimerizasyon tüpü vakum edildi, ardından argon gazından geçirildi. Cam tüpe gerekli miktarlarda CuBr, ligant (bpy) ve başlatıcı [1:2:1] konularak yaklaşık 10 dakika argon gazı geçirildi. Ardından, monomer ya da monomer karışımları konuldu. Heterojen karışım argon gazından 10 dk daha geçirildi. Ağzı plastik kapakla kapatılan polimerizasyon tüpü önceden ayarlanmış sıcaklıktaki yağ banyosuna daldırıldı. Gerekli süreden sonra yağ banyosundan çıkartılan tüp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Reaksiyon karışımı uygun çözücüde seyreltilerek süzüldü. Süzüntü uygun çöktürücüde çöktürüldü. Çözüp çöktürme işlemi 2-3 kez tekrarlandı. Hazırlanan polimerler FT-IR, ^1H , ^{13}C -NMR, GPC, TGA ve DSC teknikleriyle karakterize edildi. Genel reaksiyon mekanizması Şema 2.5' de gösterildi.



Şema 2.5

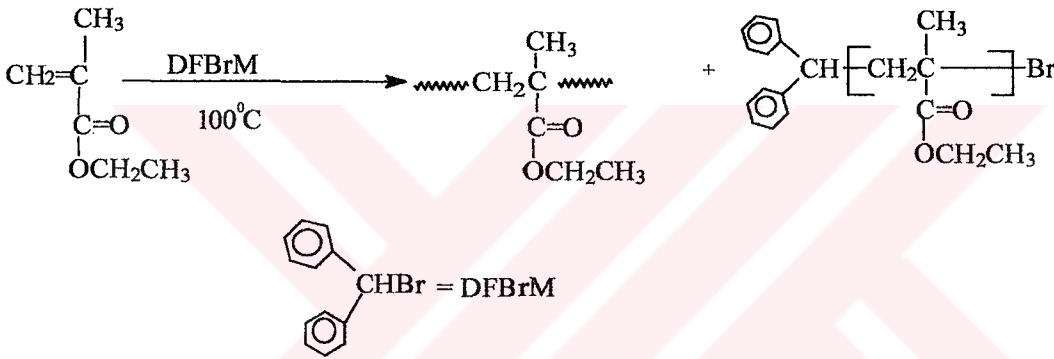
2.9 Benzilmetakrilat'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

Tek ağızlı bir polimerizasyon tüpü önce vakum edildi, sonra argon gazından geçirildi. Tüpe gerekli miktarda katalist olarak CuBr, ligant olarak 2,2'-bipiridin (bpy) ve başlatıcı olarak etil 2-bromo asetat konuldu. Karışım 10 dk. argon gazından geçirildikten sonra gerekli miktarda benzil metakrilat konularak 10 dk daha argon gazından geçirildi. Benzilmetakrilat'ın polimerizasyonu 80, 90, 100 ve 110 °C'de ayrı ayrı [monomer: CuBr:bpy:başlatıcı = 100:1:2:1]

gerçekleştirildi. Her bir polimer karışımı süzüldü, süzöntü petrol eterinde çöktürüldü. Çöktürme işlemi birkaç kez tekrarlandı. Polimer karakterizasyonunda FT-IR, ^1H , ^{13}C -NMR, GPC teknikleri kullanıldı.

2.10 ATRP yöntemiyle EMA'ın difenil bromometan başlatıcısı ile polimerizasyonu

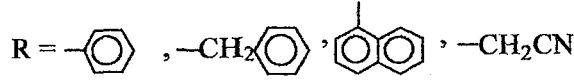
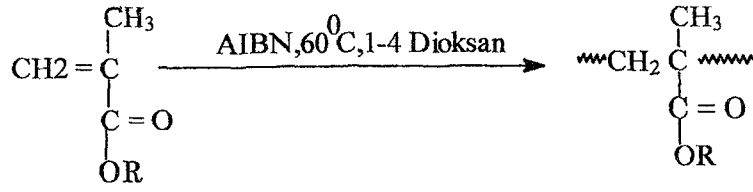
2.8'de bahsedilen prosedüre göre tek ağızlı beş farklı polimerizasyon tüplerine [EMA]:[bpy]:[dfbrm]:[CuBr];100:3:1:1 oranlarında maddeler konuldu. Argon gazından geçirilen her bir tüp 100°C ye ayarlı yağ banyosuna hemen daldırıldı. Tüpler farklı zamanlarda (gün aşırı) çıkartılıp n-hekzanda çöktürüldü (Şema 2.6). Çözüp çöktürme işlemi birkaç kez daha tekrarlandı. Polimerler önce oda sıcaklığında sonra 40°C ' lik etüvde yaklaşık 24 saat kurutuldu. Polimerler GPC tekniğiyle analiz edildi. Reaksiyon mekanizması Şema 2.6'da gösterildi.



Şema 2.6

2.11 Monomerlerin Serbest Radikal Polimerizasyonu

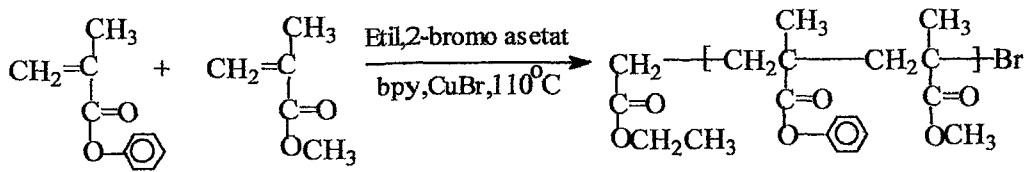
ATRP yöntemiyle hazırlanan Poli(BMA), Poli(PMA), Poli(NMA) ve Poli(SMMA) FT-IR, termal ve GPC davranışlarını karşılaştırmak amacıyla BMA, PMA ve NMA serbest radikalik yolla da polimerleştirildi. Bu amaçla her bir monomer yaklaşık üç katı kadar 1-4 dioksan ve ağırlıkça %0,2'si kadar AIBN ile 60°C 'ye ayarlı yağ banyosunda polimerleştirildi (Şema 2.7). PoliPMA, PoliNMA ve PSMMA etil alkolde, PoliBMA petrol eterinde çöktürülerek saflaştırıldı. Çöktürme işlemi bir kaç kez tekrarlandı. Beyaz renkli polimerler önce oda sıcaklığında sonra 40°C 'lik etüvde 24 saat kurutuldu. Polimerler FT-IR, DSC ve TGA teknikleriyle karakterize edildi. Reaksiyon mekanizması Şema 2.7'de gösterildi.



Şema 2.7

2.12 Fenil metakrilat ile Metil metakrilat'ın ATRP Metodu İle Kopolimerizasyonu

PMA ve MMA'nın kopolimerizasyonu ATRP metodu ile genel prosedür takip edilerek yapıldı. Bu prosedüre göre yapılan hesaplamalarla 6 değişik kopolimer hazırlandı (Şema 2.8). Bunun için vakum edilip argon gazından geçirilerek etiketlenen tüplere hesaplanan miktarlarda CuBr, bpy, başlatıcı ve monomerler konulup heterojen karışım yaklaşık 10 dk argon gazından geçirildi. Tüplerin ağızları kapatılıp önceden 110 °C 'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırıldı. Tüpler 19 saat sonra yağ banyosundan çıkartılarak soğutuldu. Diklorometanda seyreltilip süzülen karışım etil alkolde çöktürüldü. Çöktürme işlemi iki kez tekrarlandı. Kopolimerler önce oda sıcaklığında sonra 40 °C'de etüvde 24 saat kurutuldu. Kopolimer dönüşümleri gravimetrik olarak hesaplandı. Kopolimerler FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C -NMR, GPC, TGA ve DSC teknikleriyle karakterize edildi. Polimerizasyonun mekanizması Şema 2.8'de gösterildi.

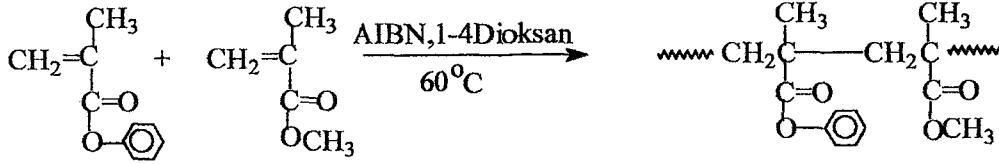


Şema 2.8

2.13 PMA ile MMA'nın Serbest Radikalik kopolimerizasyonu

ATRP yöntemiyle belirlenen PMA ile MMA'nın monomer reaktivite oranlarını karşılaştırmak amacıyla serbest radikal kopolimerizasyon yöntemi de kullanıldı. Bu amaçla PMA ile MMA'nın değişik oranlarda bir seri kopolimerizasyonunda; başlatıcı olarak ağırlıkça

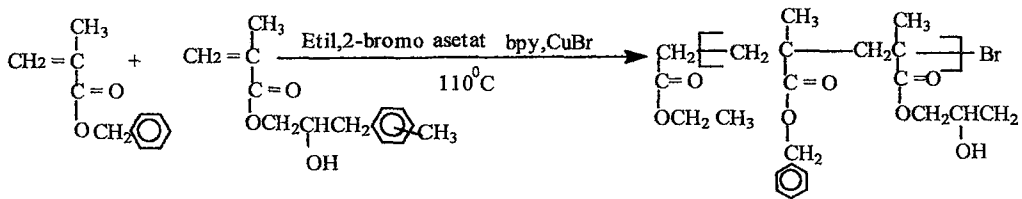
%0,2 AIBN (monomerlere göre), çözücü olarak 1,4-dioksan alınarak 60 °C'de serbest radikalik yolla polimerleştirildi. Çözüp çöktürme işlemi diklormetan:etilalkol ikilisinde tekrarlandı. Kopolimerler önce oda sıcaklığında sonra 24 saat 40°C'ye ayarlı etüvde kurutuldu. Karakterizasyonda FT-IR, ¹H-NMR , ¹³C -NMR, GPC, TGA ve DSC teknikleri kullanıldı. Reaksiyon mekanizması Şema 2.9'da gösterildi.



Şema 2.9

2.14 THPMA ve BMA Monomerlerinin ATRP Metodu ile Kopolimerizasyonu

THPMA ve BMA monomerlerinin toplam mol miktarları n_T 0,01 olacak şekilde farklı yüzde bileşimlerinde 5 farklı kopolimerini hazırlamak için $[n_T]:[CuBr]:[bpy]:[etil,2-bromoasetat];100:1:3:1$ oranlarında olacak şekilde hesaplamalar yapıldı. 2.6' daki şemler uygulanarak tüpler nceden 90 °C ye ayarlı yağ banyosuna daldırıldı. Kopolimerler n-hekzan içerisinde birkaç kez çöktürüldü. Kopolimerler önce oda sıcaklığında sonra 40 °C'ye ayarlı etüvde 24 saat kurutuldu. Kopolimerler ¹H- ¹³C -NMR , FT-IR, DSC ve TGA teknikleriyle analiz edildi. Reaksiyon mekanizması Şema 2.10'da gösterildi.

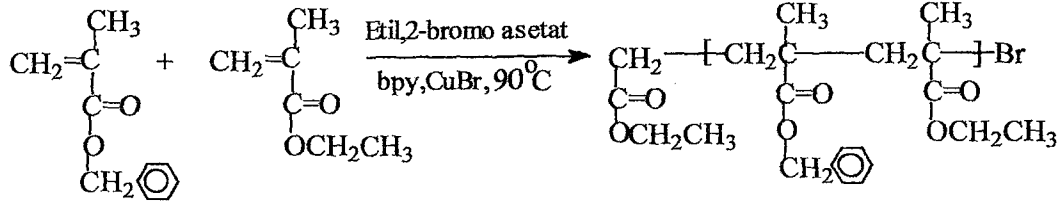


Şema 2.10

2.15 BMA ve EMA'nın ATRP Metodu ile Kopolimerizasyonu

BMA ile EMA'nın altı farklı bileşimde bir seri kopolimerlerini hazırlamak için altı tüp alınıp etiketlendirildi. Monomerlerin toplam miktarları (n_T) ile CuBr, bpy ve başlatıcı (etil, 2 – bromoasetat) miktarları hesaplandı. $[n_T:CuBr:bpy: başlatıcı =100:1:3:1]$ Tüpler argon gazından geçirilip CuBr, bpy ve başlatıcı konuldu. Karışım argon gazından yaklaşık 10 dk geçirildi.

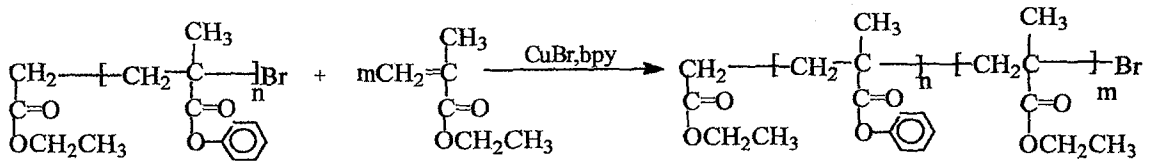
Monomerler tüplere konularak yaklaşık 10 dakika daha argon gazından geçirildikten hemen sonra ağızları kapatıldı ve önceden 90 °C'ye ayarlı yağ banyosuna daldırıldı. Tüpler 19 saat sonra yağ banyosundan çıkarılıp soğutuldu. Diklormetanda seyreltilen polimerler etilalkolde çöktürüldü. Çöktürme işlemi birkaç kez tekrarlandı. Kopolimerler önce oda sıcaklığında sonra 40 °C'ye ayarlı etüvde kurutuldu. Karakterizasyonda FT-IR, ¹H, ¹³C- NMR, DSC, TGA ve GPC teknikleri kullanıldı. Reaksiyon mekanizması Şema 2.11'de gösterildi.



Şema 2.11

2.16 Etil metakrilat'ın Poli(PMA) Makrobaşılatıcısıyla Blok Kopolimerizasyonu

PoliPMA-b-EMA'nın blok kopolimerizasyonu iki adımda ATRP metodu ile gerçekleştirildi. 1. adımda makro başlatıcı PoliPMA ATRP'nin genel prosedürüne göre hazırlandı. 2. adımda [EMA]:[PPMA]:[CuBr]:[bpy];100:1:1:2 oranlarıyla makro başlatıcı olarak alınan PPMA, EMA ile 90 °C de kütle prosesiyle polimerleştirildi. Blok kopolimerin molekül ağırlığı GPC ile tayin edildi. Blok kopolimer H-NMR ile karakterize edildi. Reaksiyon mekanizması Şema 2.12'de gösterildi.

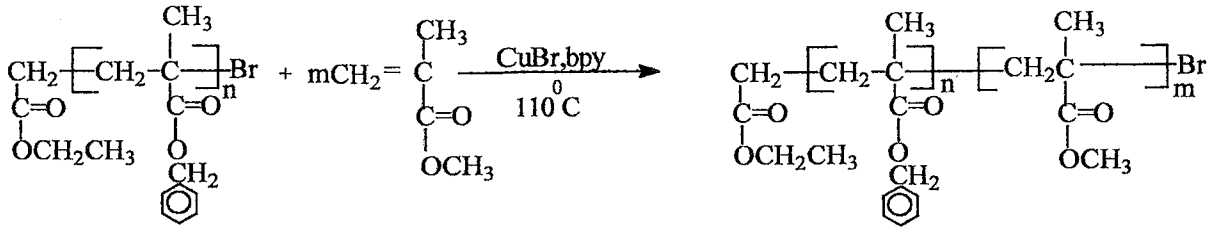


Şema 2.12

2. 17 Etil metakrilat'ın Poli(BMA) Makrobaşılatıcısıyla Blok Kopolimerizasyonu

Etil metakrilat'ın Poli(BMA) makrobaşılatıcısıyla blok kopolimerizasyonunda 90 °C'de hazırlanan poliBMA makro başlatıcı olarak kullanıldı. [PoliBMA]:[CuBr]:[bpy][MMA]; 1:1:3:100 oranıyla hesaplamalar yapıldı. PoliBMA, MMA ile 110 °C de kütle prosesi ile

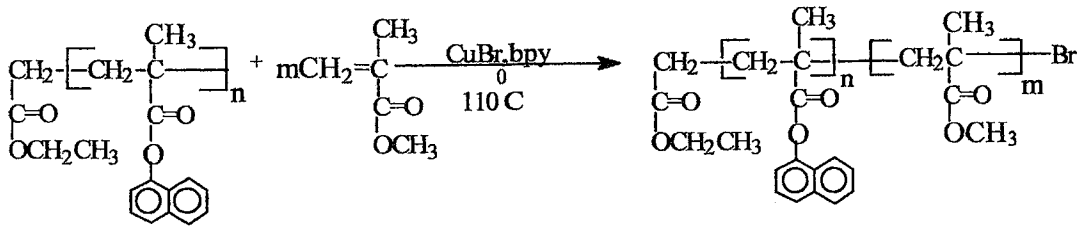
polimerleştirildi. Blok kopolimer karakterizasyonunda $^1\text{H-NMR}$ ve GPC kullanıldı. Reaksiyon mekanizması Şema 2.13’de gösterildi.



Şema 2.13

2.18 Metilmetakrilat’ın Poli(NMA) Makro başlatıcısıyla Blok kopolimerizasyonu

Önce hazırlanan poli(NMA) makro başlatıcı olarak alınıp MMA monomeri ile zincir uzatıldı. $[\text{PoliNMA}]:[\text{MMA}]:[\text{bpy}]:[\text{CuBr}]:[1:100:3:1]$ oranı alınarak hesaplama yapıldı. Vakumlanan tüp argon gazından geçirilip, PoliNMA, CuBr, bpy ve MMA ilave edildi tekrar argon gazından geçirilip ağzı kapatıldı. Önceden 110°C ’ye ayarlı yağ banyosuna daldırıldı. Polimer yağ banyosundan çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğutulularak etil alkole damla damla aktararak çöktürüldü. Bu işlem birkaç kez tekrarlandı. Polimer önce oda sıcaklığında sonra 40°C ’lik etüvde 24 saat kurutuldu. Blok kopolimer FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, GPC teknikleriyle karakterize edildi. Reaksiyon mekanizması Şema 2.14’de gösterildi.



Şema 2.14

2.19 Blendlerin Hazırlanması

Poli(BMA)’ın poli(EMA) ile, poli(NMA)’ın poli(MMA) ile, poli(PMA)’ın Poli(MMA) ile karışımları aşağıdaki Tablo 2.1, Tablo 2.2, Tablo 2.3 ve Tablo 2.4’de verilen

oranlarda hazırlandı. Blendler hazırlanırken diklorometan çözücüsünde çözüldü. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırılıp blendler 40 °C'lik etüvde vakum altında kurutuldu. Blendler TGA ve DSC teknikleriyle incelendi.

Tablo2.1 PoliPMA ve PoliMMA blendlerinin bileşenlerinin %mol fraksiyonları

Örnek No	PoliPMA'nın %mol fraksiyonu	PoliMMA'nın %mol fraksiyonu
1	19	81
2	48	52
3	56	44
4	61	39
5	92	8

Tablo2.2 PoliPMA ve PoliPKEMA blendlerinin bileşenlerinin % mol fraksiyonları

Örnek No	PoliPMA'nın % molü	PoliPKEMA'nın % molü
1	25	75
2	55	45
3	70	30

Tablo2.3 PoliBMA ve PoliEMA blendlerinin bileşenlerinin % mol fraksiyonları

Örnek No	PoliBMA'nın % molü	PoliMMA'nın % molü
1	11	89
2	22	78
3	57	43
4	91	9

Tablo2.4 PoliNMA ve PoliMMA blendlerinin bileşenlerinin % mol fraksiyonları

Örnek No	PoliNMA'nın % mol fraksiyonu	PoliMMA'nın %mol fraksiyonu
1	50	50
2	40	60
3	20	80
4	10	90
5	90	10

2.20 Polimerlerin Termal Degrasyonu

Polimerlerin termal degradasyonu programlanabilir fırında çalışıldı. Hazırlanan düzende istenilen sıcaklığa kadar ısıtılan polimerlerin parçalanması ile oluşan degradasyon ürünleri halka fonksiyonu ve sıvı azotta toplanan kısım olmak üzere iki temel fonksiyondur. Bu çalışmada PoliPMA'nın ATRP ve serbest radikal olarak hazırlanan iki polimeri, ATRP ile

hazırlanan PoliSMMA ve Poli(1-piperidino karbonil etil metakrilat) ile her ikisi de ATRP metodu ile hazırlanan Poli1-piperidino karbonil etil metakrilat ve PoliPMA'nın blendi ayrı ayrı degrade edilmiştir. Ürünler GC-MS, ^1H -NMR, FT-IR teknikleriyle karakterize edildi.

2.21 PoliPMA ve PoliNMA'nın Işınlanması

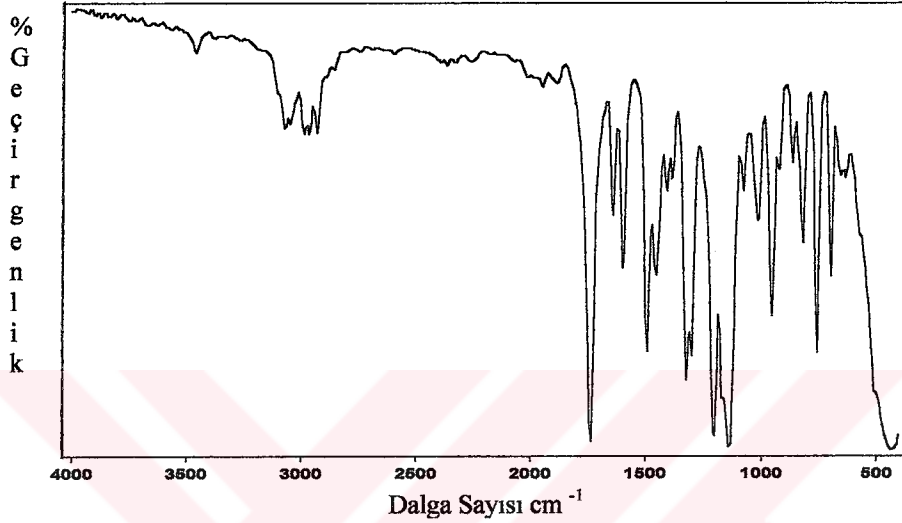
Öncelikle PoliPMA gama(γ), beta(β) ve nötron(n) ışınlarına tabi tutuldu. Polimerin aynı incelikteki üç filmi hazırlandı. Bu filmler sırasıyla ^{137}Cs (β ve γ ışınları), $^{241}\text{Am-Be}$ [γ ve n] ve $^{137}\text{Cs}/^{241}\text{Am-Be}$ (γ, β ve n ışınları) kaynaklarıyla ışınlara tabi tutuldu. İlk iki film yaklaşık 3456 saat, üçüncü film 4775 saat ışınladı. ^{137}Cs 'den iki γ ışının enerjileri 32 keV ve 662 keV'dur. Bu kaynağın ortalama β enerjileri 257 keV ve 415 keV'dur. ^{241}Am 'dan α ışını ihmal edilir. Kaynaktan n akışı $2.4 \cdot 10^9 \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 'dir. Birinci filme ışınlanan toplam γ dozu 624R'dir. Aynı örneğe absorplanan β dozu 526 Gy'dir. İkinci filme uygulanan toplam γ ışınlaması ve n dozu sırasıyla 281R ve $1,2 \cdot 10^6 \text{ n.cm}^{-2}$ 'dir.

PoliNMA'nın da aynı şekilde üç filmi hazırlandı. Filmler γ ve n ışınlarına 2763 saat tabi tutuldu. n'nun dozu $2,4 \cdot 10^9 \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 'dir ve γ ışınları altı farklı enerjili ^{241}Am kaynağından gelmektedir.

3. SONUÇLAR

3.1 Fenil metakrilat (PMA)' ın Karakterizasyonu

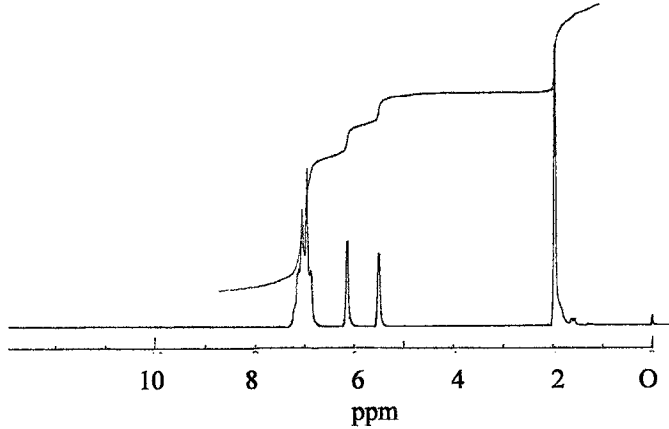
PMA'nın yapısı FT-IR (Şekil 3.1), ^1H -NMR (Şekil 3.2), ^{13}C -NMR (Şekil 3.3) spektrumları ile karakterize edildi. Değerlendirilmeleri sırasıyla Tablo 3.1, Tablo 3.2, Tablo 3.3'de verildi.



Şekil 3.1 PMA'nın FT- IR spektrumu

Tablo 3.1 PMA'nın FT-IR spektrum değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

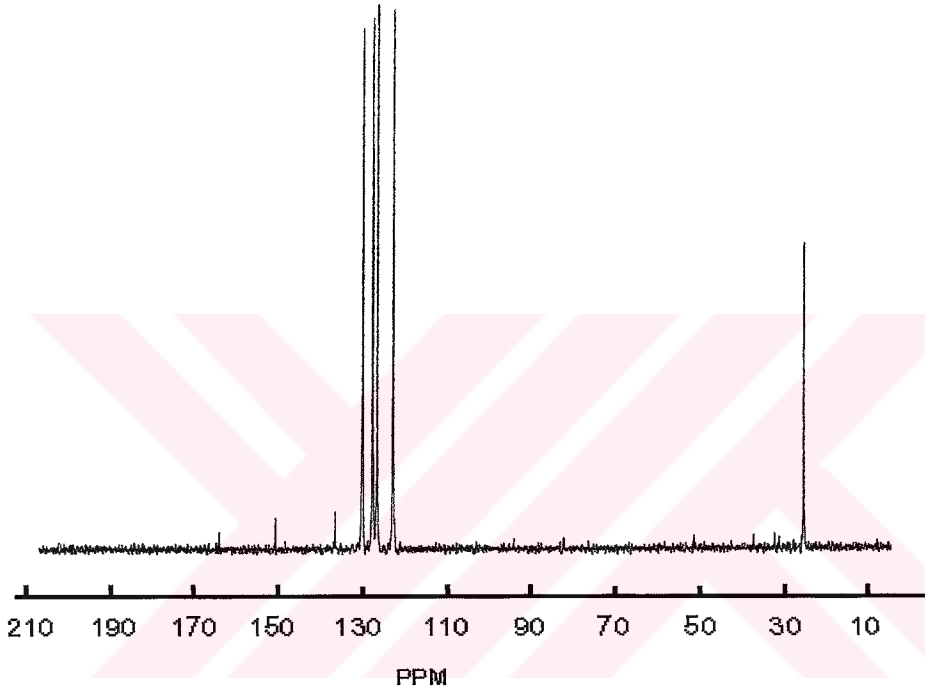
<u>Dalga Sayısı(cm^{-1})</u>	<u>Titreşim Türü</u>
1738	C = O gerilme titreşimi
1638	C=C gerilme titreşimi
1600	Aromatik halkanın C=C gerilme titreşimi



Şekil 3.2 PMA'nın ^1H -NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

Tablo 3.2 PMA'nın ^1H -NMR değeriendirilmesi (en karakteristiki olanları)

<u>Kimyasal Kayma (ppm)</u>	<u>Proton Türü</u>
1,98	CH_3 protonları
5,7 ; 6,33	$\text{CH}_2=\text{C}$ protonları
6,9 - 7,3	Aromatik halka protonları



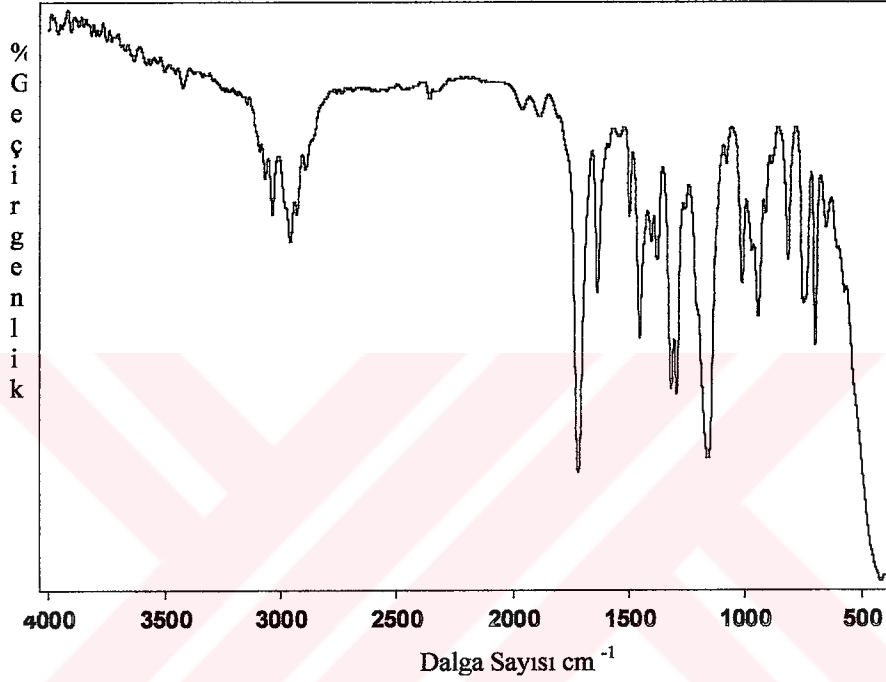
Şekil 3.3 PMA'nın ^{13}C -NMR Spektirumu (Çözücü: CDCl_3)

Tablo 3.3 PMA'nın ^{13}C -NMR değeriendirilmesi (en karakteristiki olanları)

<u>Kimyasal Kayma (ppm)</u>	<u>Karbon Türü</u>
18,9	CH_3
120,4	Aromatik halkadaki CH
136,4	Vinil grubundaki $=\text{C}$
151,9	Aromatik halkadaki O'ya bağılı C
166	$\text{C}=\text{O}$

3.2. Benzilmetakrilat (BMA)'ın Karakterizasyonu

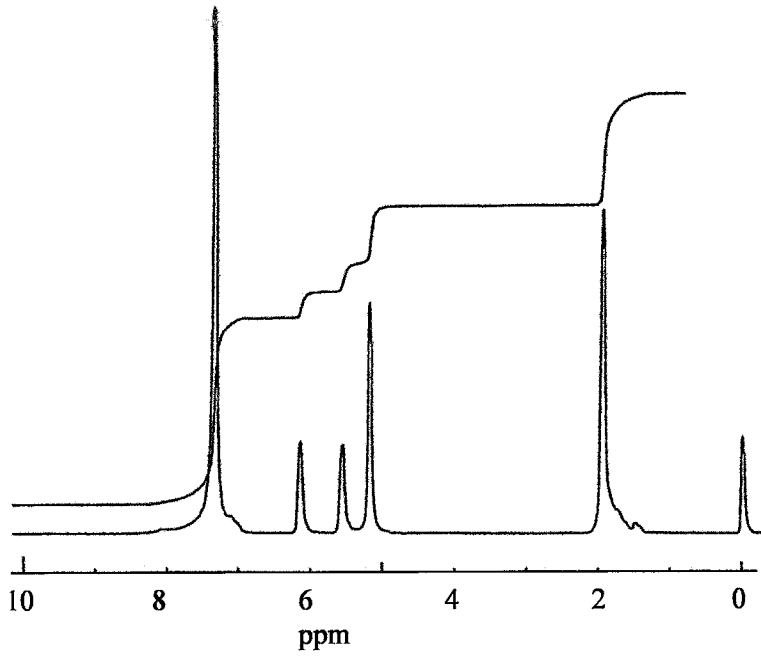
BMA'nın yapısı FT-IR (Şekil 3.4), ^1H -NMR (Şekil 3.5), ^{13}C -NMR (Şekil 3.6) spektrumları ile karakterize edildi. Değerlendirmeleri sırasıyla Tablo 3.4, Tablo 3.5, Tablo 3.6' de verildi.



Şekil 3.4 BMA'nın FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde alındı)

Tablo 3.4 BMA'nın FT-IR değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

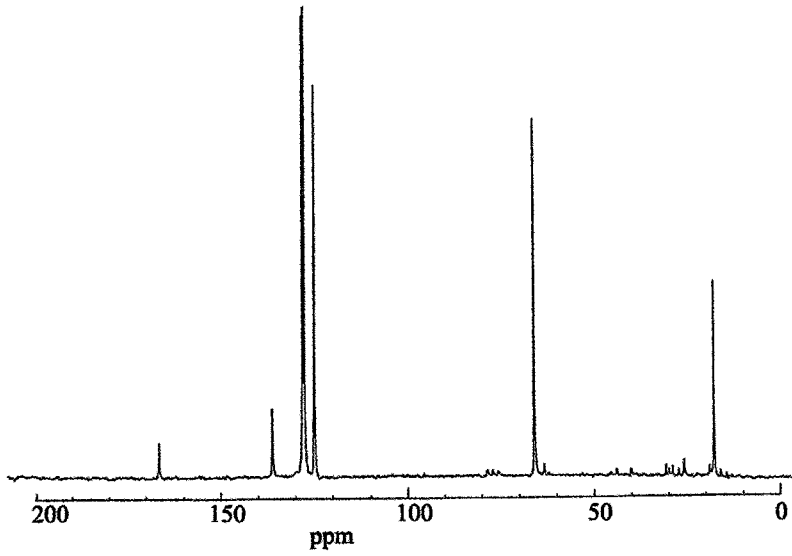
<u>Dalga Sayısı(cm^{-1})</u>	<u>Titreşim Türü</u>
1738	-O C = O ester karbonili
1638	C = C çift bağ gerilmesi
1600	Aromatik halkadaki C = C çift bağ gerilmesi



Şekil 3.5 BMA'nın ^1H -NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

Tablo 3.5 BMA'nın ^1H -NMR Değerlendirilmesi

<u>Kimyasal Kayma(ppm)</u>	<u>Proton Türü</u>
1,96	CH_3
5,3	-O CH_2 protonları
5.6 , 6.2	Çift bağ protonları $\text{CH}_2 = \text{C}$
7,3	Aromatik halka protonları



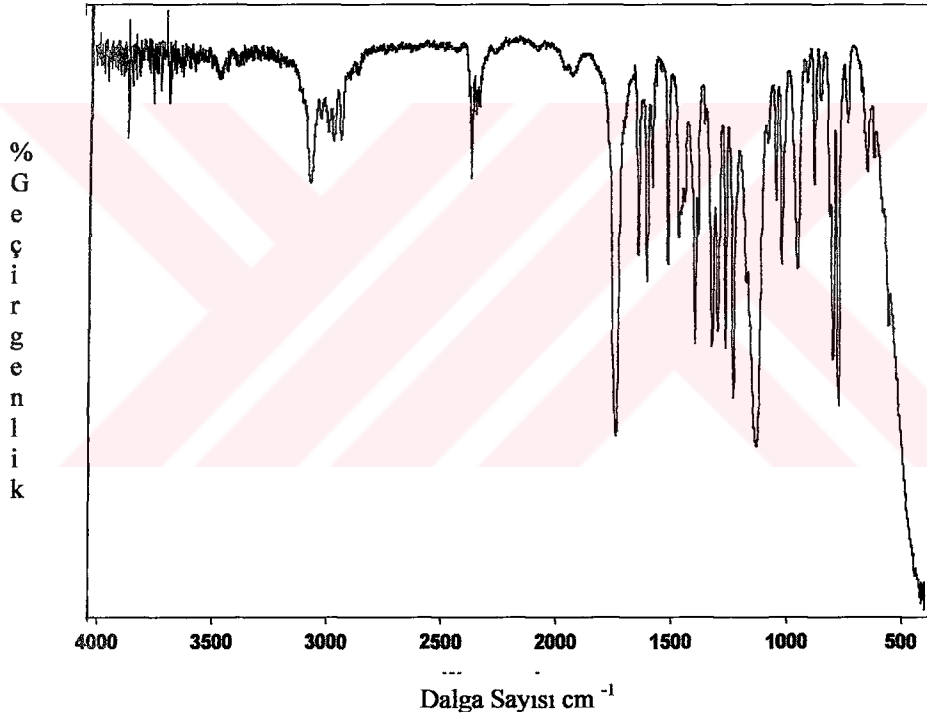
Şekil 3.6 BMA'nın ^{13}C -NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

Tablo 3.6 BMA'nın ^{13}C –NMR Değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

<u>Kimyasal Kayma(ppm)</u>	<u>Karbon Türü</u>
17,7	CH_3
65,7	$-\text{O CH}_2 -$
136,8	$= \text{C}$
166	$\text{C} = \text{O}$

3.3 NMA'nın Karakterizasyonu

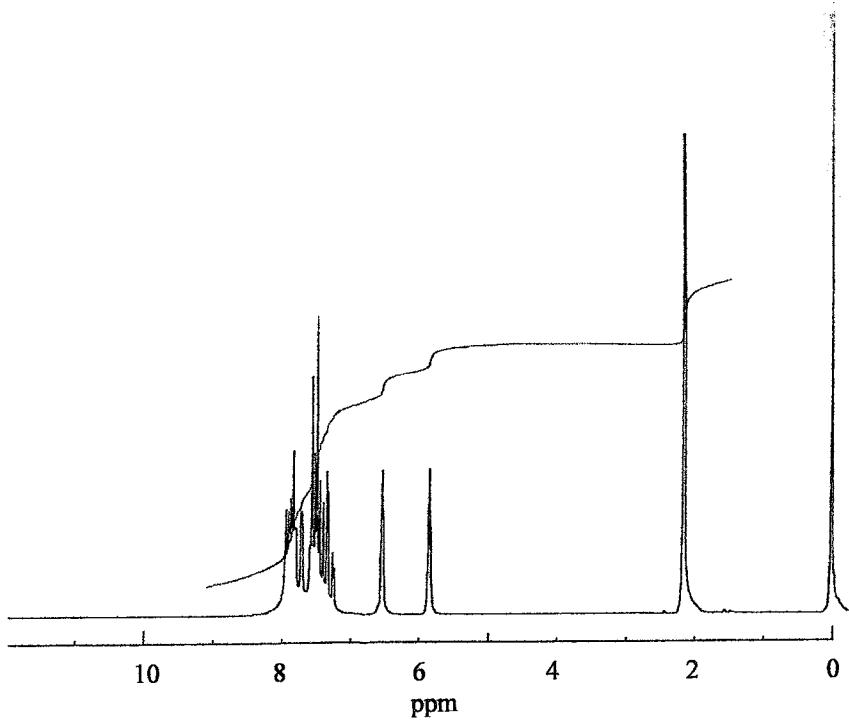
NMA'nın yapısı FT- IR (Şekil 3.7) ve ^1H -NMR (Şekil 3.8) spektrumları ile karakterize edildi. Değerlendirilmeleri Tablo 3.7 ve Tablo 3.8'de verildi.



Şekil 3.7 NMA'nın FT-IR spektrumu

Tablo 3.7 NMA'nın FT-IR Değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

<u>Dalga Sayısı(cm^{-1})</u>	<u>Titreşim Türü</u>
1133, 1223	$-\text{C} (= \text{O}) - \text{O} - \text{C}$ simetrik ve asimetrik gerilmesi
1740	$\text{C}=\text{O}$ (karbonil) gerilmesi
1642	Vinil grubundaki $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi
1596	Aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi



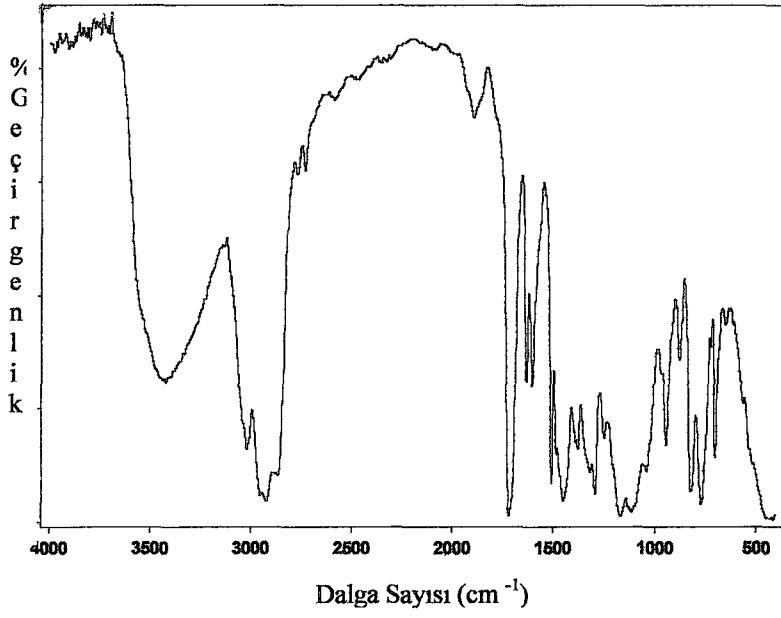
Şekil 3.8 NMA'nın ^1H -NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

Tablo 3.8 NMA'nın ^1H -NMR değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

<u>Kimyasal Kayma(ppm)</u>	<u>Proton Türü</u>
2,16	CH_3 protonları
5.8,6.5	$\text{CH}_2 = \text{C}$ protonları
7,2 - 7,8	Aromatik halka protonları

3.4 THPMA'nın Karakterizasyonu

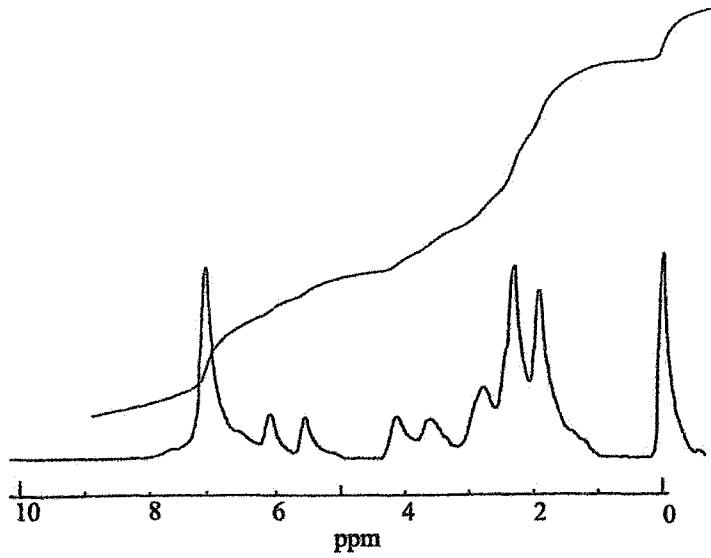
THPMA'nın yapısı FT- IR (Şekil 3.9), ^1H -NMR (Şekil 3.10) spektrumları ile karakterize edildi. Değerlendirilmeleri Tablo 3.9 ve Tablo 3.10'da verildi.



Şekil 3.9 THPMA'nın FT-IR spektrumu

Tablo 3.9 THPMA'nın FT-IR Değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

<u>Dalga Sayısı(cm⁻¹)</u>	<u>Titreşim Türü</u>
1718	C = O gerilme titreşimi
1637	C=C gerilmesi
1605	Aromatik halkadaki C = C gerilmesi
3435	OH gerilme titreşimi



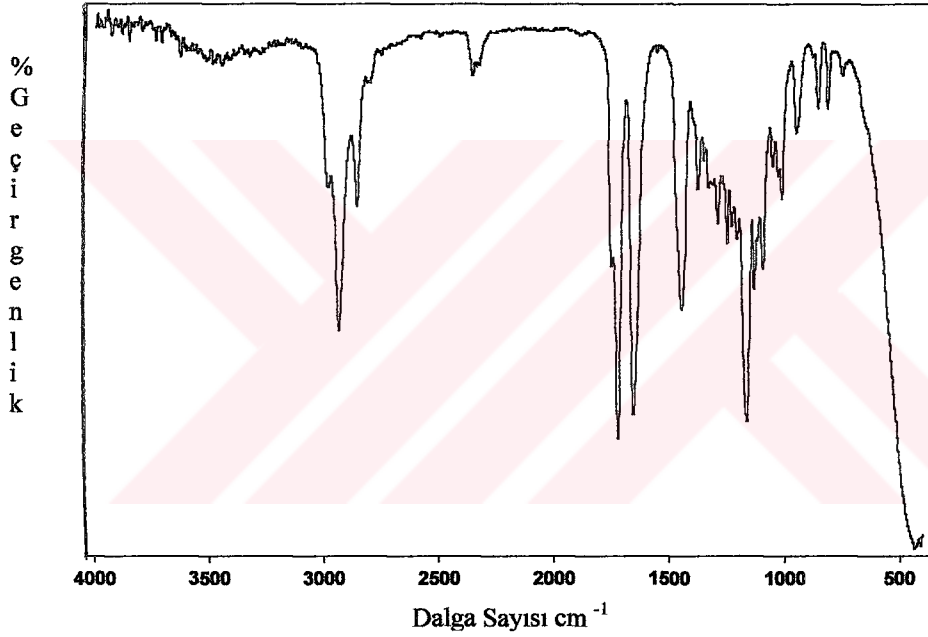
Şekil 3.10 THPMA'nın ¹H-NMR spektrumu (Çözücü: CDCl₃)

Tablo 3.10 THPMA'nın ^1H -NMR Değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

<u>Kimyasal Kayma (ppm)</u>	<u>Proton Türü</u>
1,91	CH_3
4,15	OH
2,32	Aromatik halkaya bağlı CH_3
5.58 ,6.15	$\text{CH}_2 = \text{C}$ protonları

3.5 PKEMA'nın Karakterizasyonu

PKEMA'nın yapısı FT-IR (Şekil 3.11) spektrumu ile karakterize edildi. Değerlendirilmesi Tablo 3.11' de verildi



Şekil 3.11 PKEMA'nın FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde alındı)

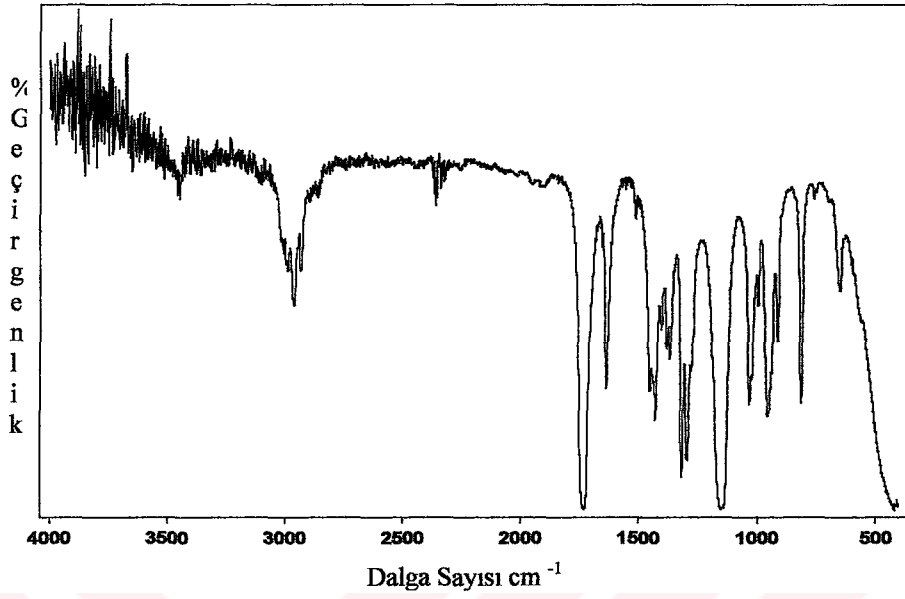
Tablo 3.11 PKEMA'nın FT-IR Değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

<u>Dalga Sayısı(cm^{-1})</u>	<u>Titreşim Türü</u>
1723	Ester $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi
1657	Amit $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi
1168	$\text{C}-\text{O}$ simetrik gerilme titreşimi

3.6 Siyano metil metakrilat (SMMA)'nın Karakterizasyonu

SMMA'nın yapısı FT-IR (Şekil 3.12), ^1H -NMR (Şekil 3.13), ^{13}C -NMR (Şekil 3.14)

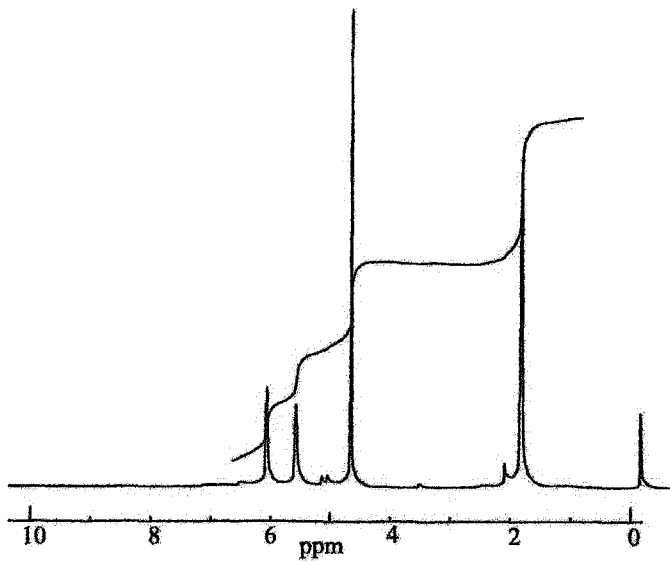
spektrumları ile karakterize edildi. Değerlendirilmeleri Tablo 3.12, Tablo 3.13, Tablo 3.14’de verildi.



Şekil 3.12 SMMA’nın FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde alındı)

Tablo 3.12 SMMA’nın FT-IR Değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

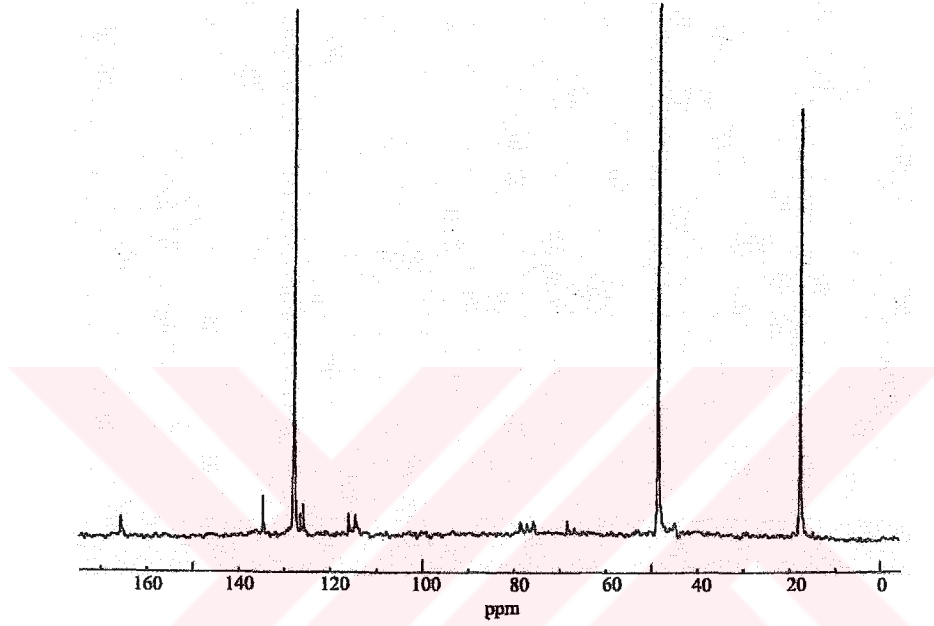
<u>Dalga Sayısı(cm⁻¹)</u>	<u>Titreşim Türü</u>
2260	CN gerilme titreşimi
1738	C=O gerilme titreşimi
1635	C=C gerilme titreşimi
1152	C – O gerilme titreşimi



Şekil 3.13 SMMA’nın ¹H –NMR spektrumu (Çözücü: CDCl₃)

Tablo 3.13 SMMA’ın ^1H –NMR Değerlendirilmesi

<u>Kimyasal Kayma (ppm)</u>	<u>Proton Türü</u>
1,98	CH_3-
4,8	$-\text{CH}_2 \text{CN}$
5.7,6.2	$\text{CH}_2=$



Şekil 3.14 SMMA’ın ^{13}C –NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

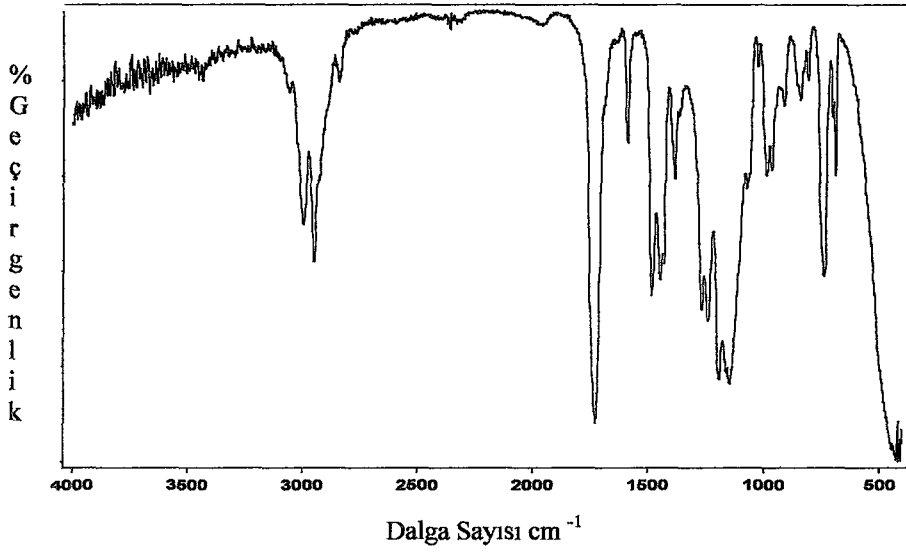
Tablo 3.14 SMMA’ın ^{13}C -NMR değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

<u>Kimyasal Kayma(ppm)</u>	<u>Karbon Türü</u>
17,6	$-\text{CH}_3$
134	$=\text{C}$
114	$-\text{CN}$
48	$-\text{OCH}_2$

POLİMERLERİN KARAKTERİZASYONU

3.7 PoliPMA’ın Karakterizasyonu

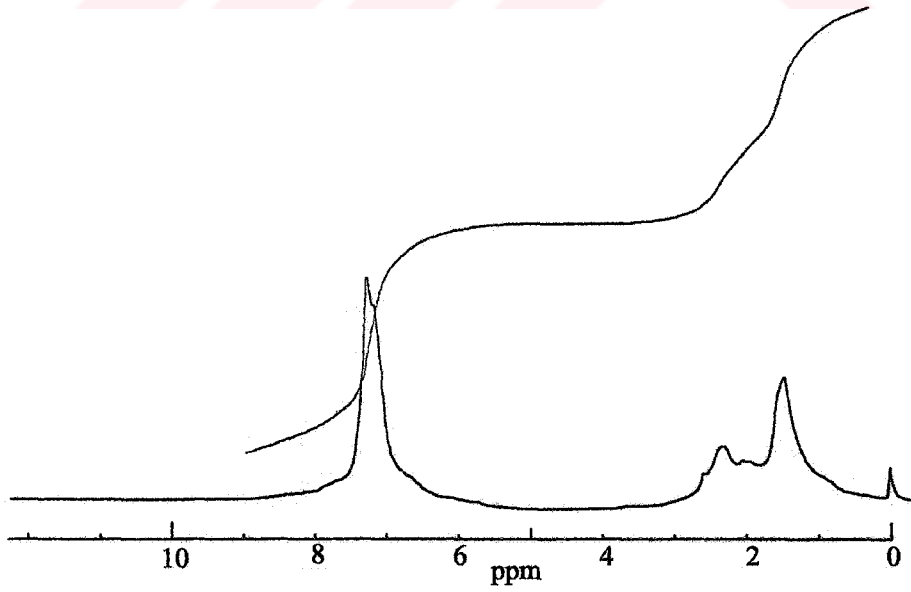
PoliPMA’ın FT-IR spektrumu Şekil 3.15’de değerlendirilmesi Tablo 3.15’de, ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.16’ da değerlendirilmesi Tablo 3.16’da verildi.



Şekil 3.15 PoliPMA'nın FT-IR spektrumu

Tablo 3.15 PoliPMA'nın FT-IR değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

<u>Dalga Sayısı(cm^{-1})</u>	<u>Titreşim Türü</u>
1592	Aromatik halkadaki C=C gerilmesi
1749	C=O gerilmesi (ester karbonili)
1160	C-O gerilmesi



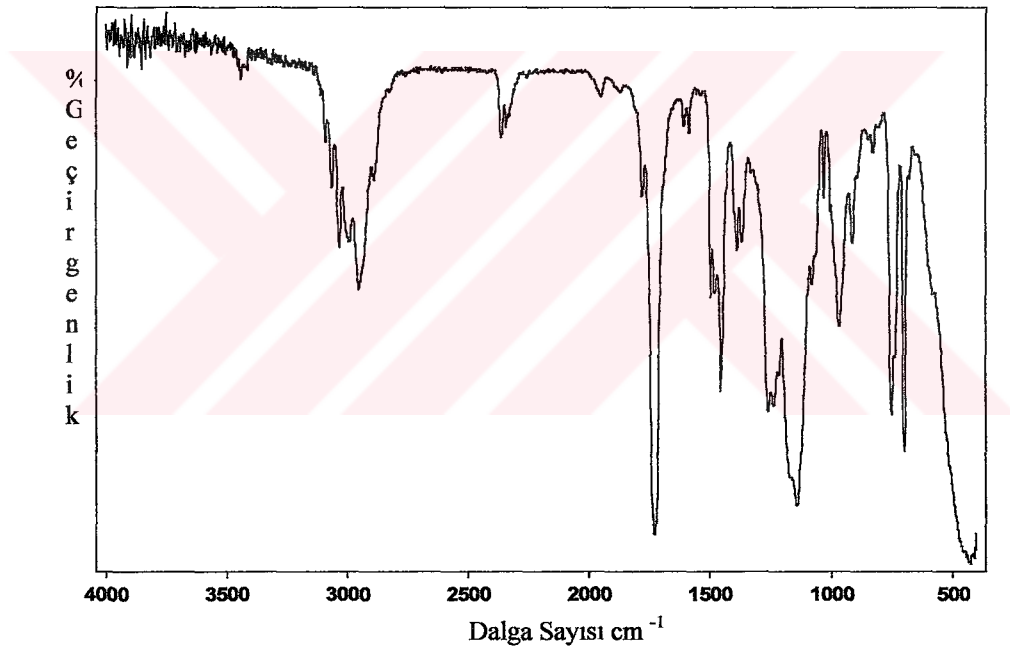
Şekil 3.16 PoliPMA'nın ^1H -NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

Tablo 3.16 PoliPMA'nın ^1H -NMR değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

<u>Kimyasal Kayma(ppm)</u>	<u>Proton Türü</u>
1,57	Ana zincirdeki CH_3 protonları
2,0-2,4	Ana zincirdeki CH_2 protonları
6,9-7,24	Aromatik halkadaki CH protonları

3.8 PoliBMA'nın Karakterizasyonu

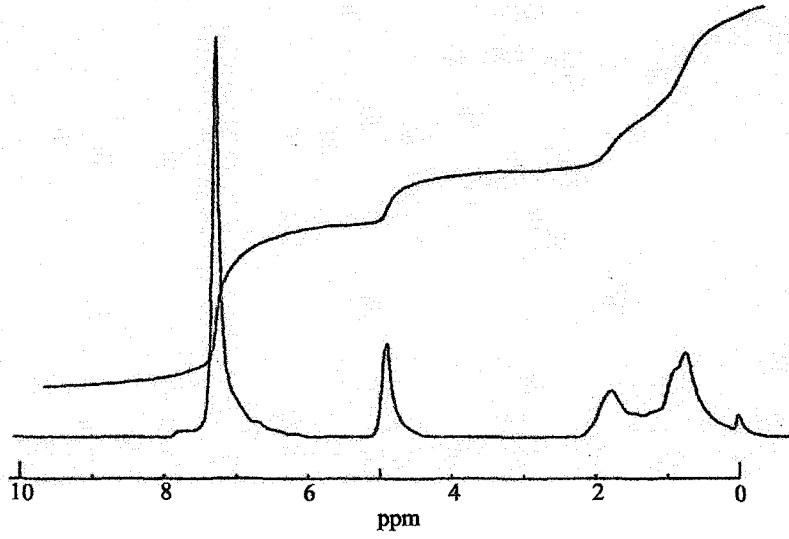
PoliBMA'nın FT-IR spektrumu Şekil 3.17'de değerlendirilmesi Tablo 3.17'de, ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.18'de değerlendirilmesi Tablo 3.18'de, ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.19'da değerlendirilmesi Tablo 3.19'da verildi.



Şekil 3.17 PoliBMA'nın FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde film halinde alındı)

Tablo 3.17 PoliBMA'nın FT-IR spektrum değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

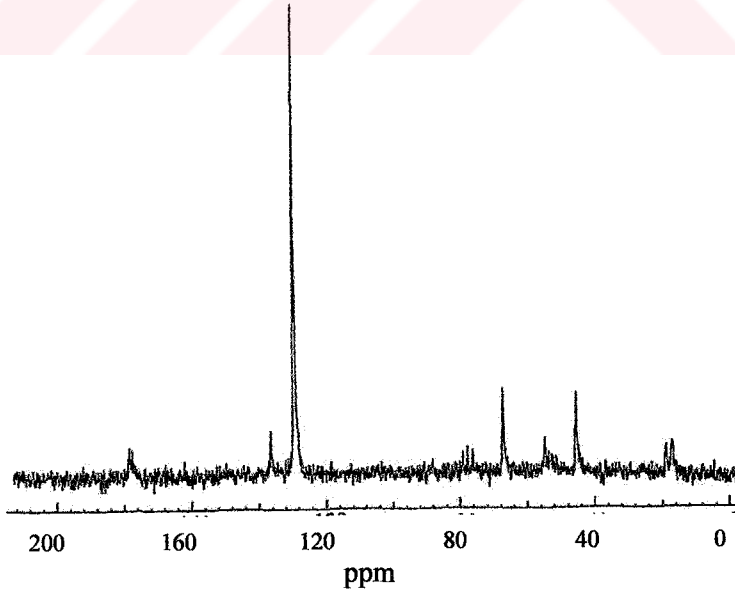
<u>Dalga Sayısı(cm^{-1})</u>	<u>Titreşim Türü</u>
1727	$\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ester karbonili
1162, 1253	$-\text{C}-\text{O}$ simetrik ve asimetrik gerilmesi
1590	Aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi



Şekil 3.18 PolibMA'nın ^1H -NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

Tablo 3.18 PolibMA'nın ^1H -NMR değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

<u>Kimyasal Kayma (ppm)</u>	<u>Proton Türü</u>
0,73	CH_3 protonları
1,84	Ana zincirdeki CH_2 protonları
4,91	$-\text{O}-\text{CH}_2$ protonları
7,3	Aromatik halka protonları



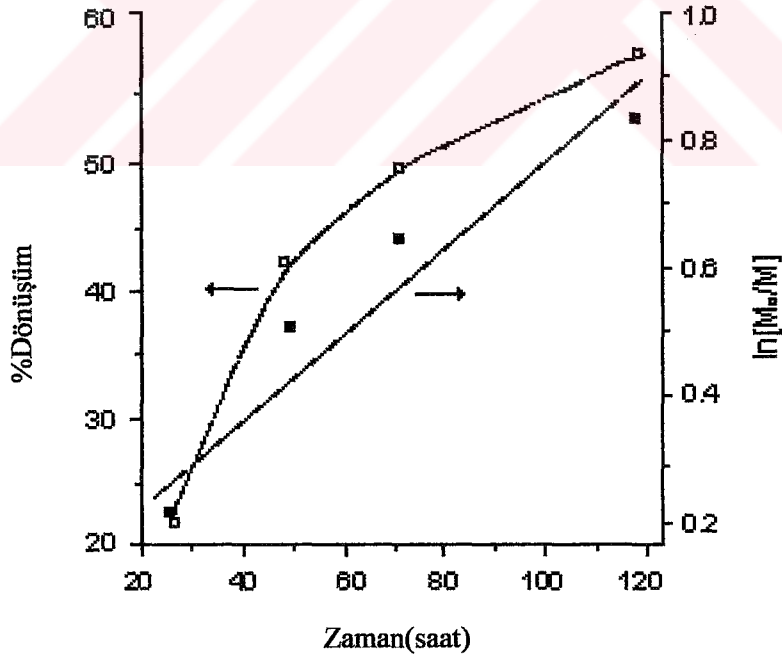
Şekil 3.19 PolibMA'nın ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 3.19 PoliBMA'nın ^{13}C –NMR değerlendirilmesi

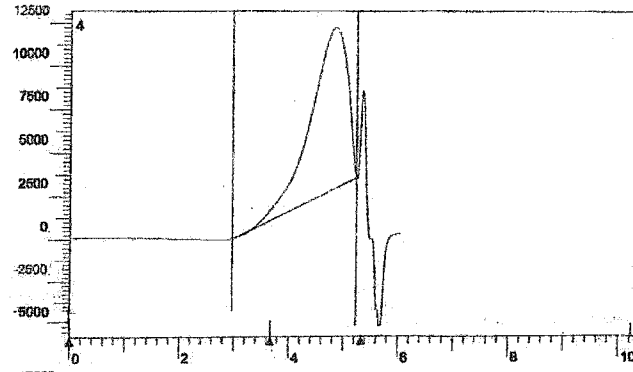
<u>Kimyasal Kayma(ppm)</u>	<u>Karbon Türü</u>
128	Aromatik halkadaki CH
45,3	Ana Zincirdeki CH_2
66,75	O CH_2
177	$\text{C} = \text{O}$
54,5	Kuaterner C
135	Aromatik halkadaki ipso karbonu

Tablo 3.20 Farklı sıcaklıklardaki PBMA'nın GPC verileri

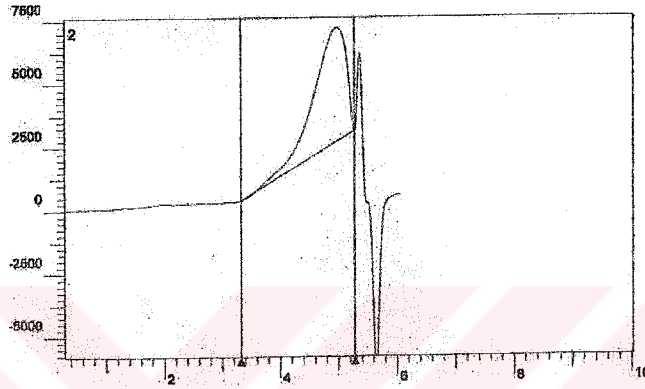
<u>Sıcaklık (°C)</u>	<u>Mn</u>	<u>Mw/Mn</u>	<u>% Dönüşüm</u>
80	9750	1,84	37
90	8500	1,85	33
100	7800	1,78	21
110	6240	1,46	16

**Şekil 3.20** BMA'nın 90 °C' deki ATRP ile dönüşüm ve $\ln[\text{M}_0]/\text{M}$ 'nin zamana bağlı grafiği

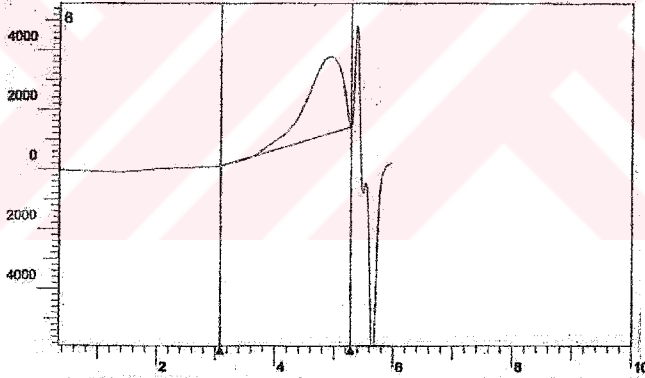
Dedektör Sinyali



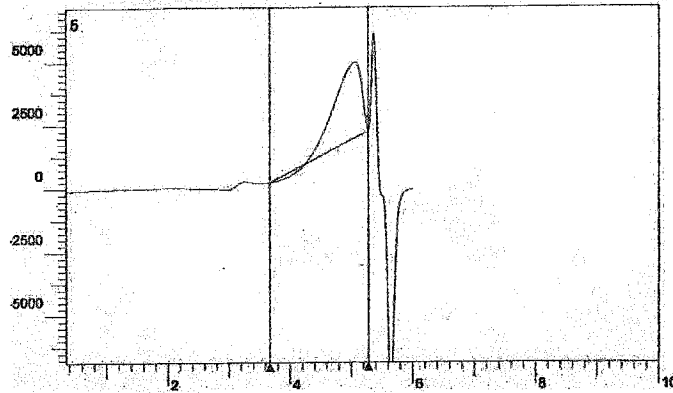
80° C



90° C



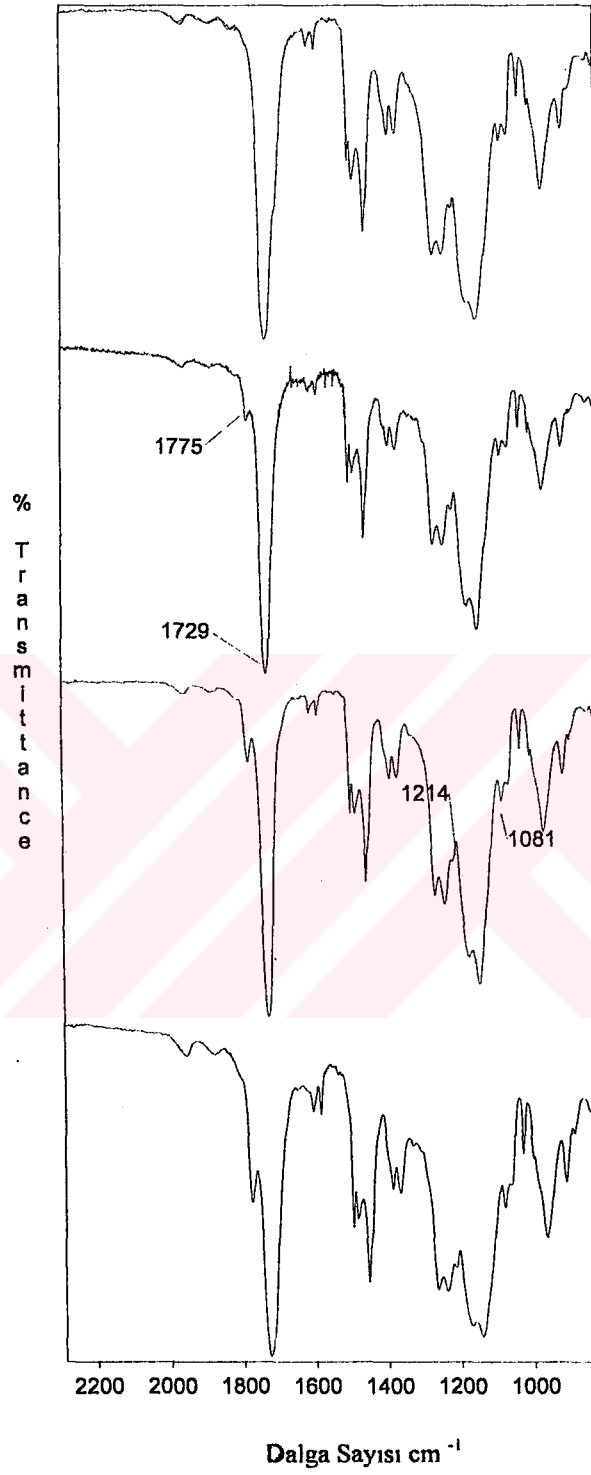
100° C



110° C

Alıkonma Hacmi(ml)

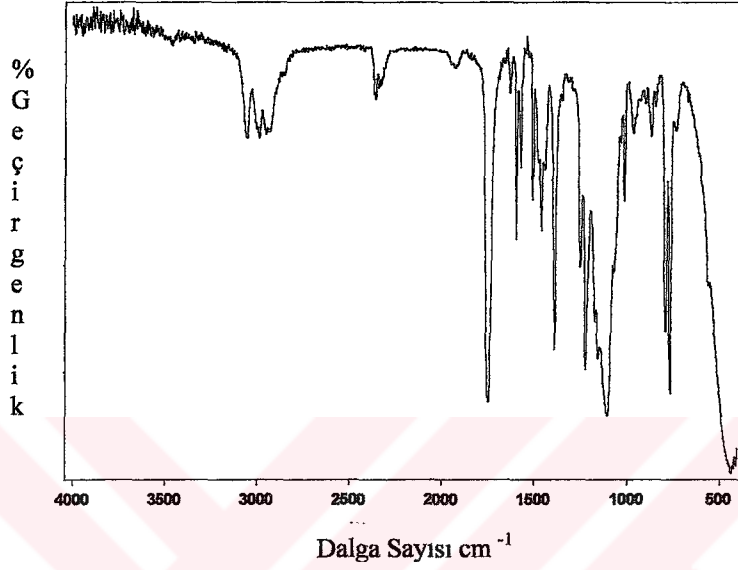
Şekil 3.21 BMA'm farklı sıcaklıklardaki GPC eğrileri



Şekil 3.22 Yukarıdan aşağıya doğru 60°C’de Serbest Radikalik olarak hazırlanan, 80°C, 90°C ve 110°C’de ATRP yoluyla hazırlanan PoliBMA’nın FT-IR spektrumları (NaCl pencere üzerinde alındı)

3.9. PoliNMA'nın karakterizasyonu

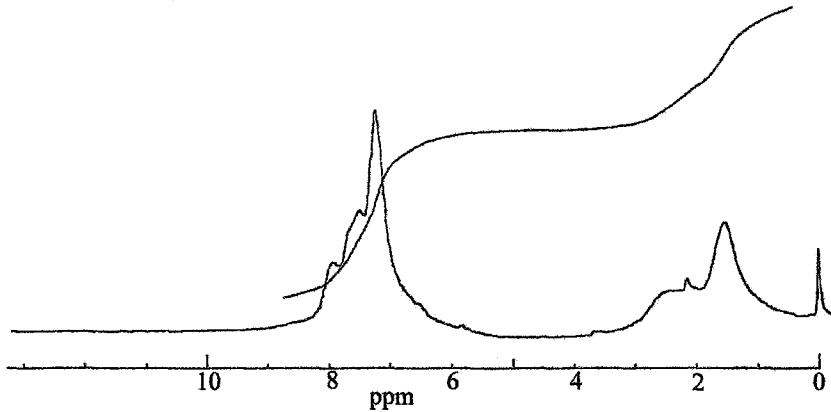
Polimerin yapısı FT-IR (Şekil 3.23), ^1H -NMR (Şekil 3.24), ^{13}C -NMR (Şekil 3.25) ile karakterize edildi. Değerlendirilmeleri sırasıyla Tablo 3.21, Tablo 3.22 ve Tablo 3.23'de verildi.



Şekil 3.23 PoliNMA'nın FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde alındı)

Tablo 3.21 PoliNMA'nın FT-IR değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

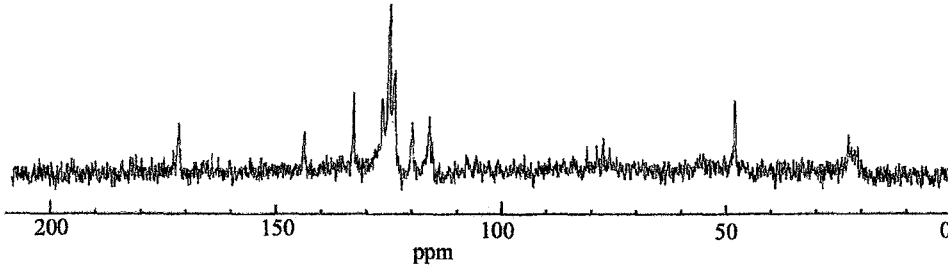
<u>Dalga Sayısı(cm^{-1})</u>	<u>Titreşim Türü</u>
1107, 1224	(C=O) – O – C simetrik ve asimetrik gerilme
1749	O – C = O (ester karbonil) gerilmesi
2850-3000	Alifatik CH gerilmesi
1605	Aromatik C = C gerilmesi



Şekil 3.24 PoliNMA'nın ^1H -NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

Tablo 3.22 PoliNMA'nın ^1H -NMR değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

<u>Kimyasal Kayma (ppm)</u>	<u>Proton Türü</u>
1,56	CH_3 protonları
2,67	Anazincirdeki CH_2 protonları
8,3 - 6,7	Aromatik halkadaki CH protonları



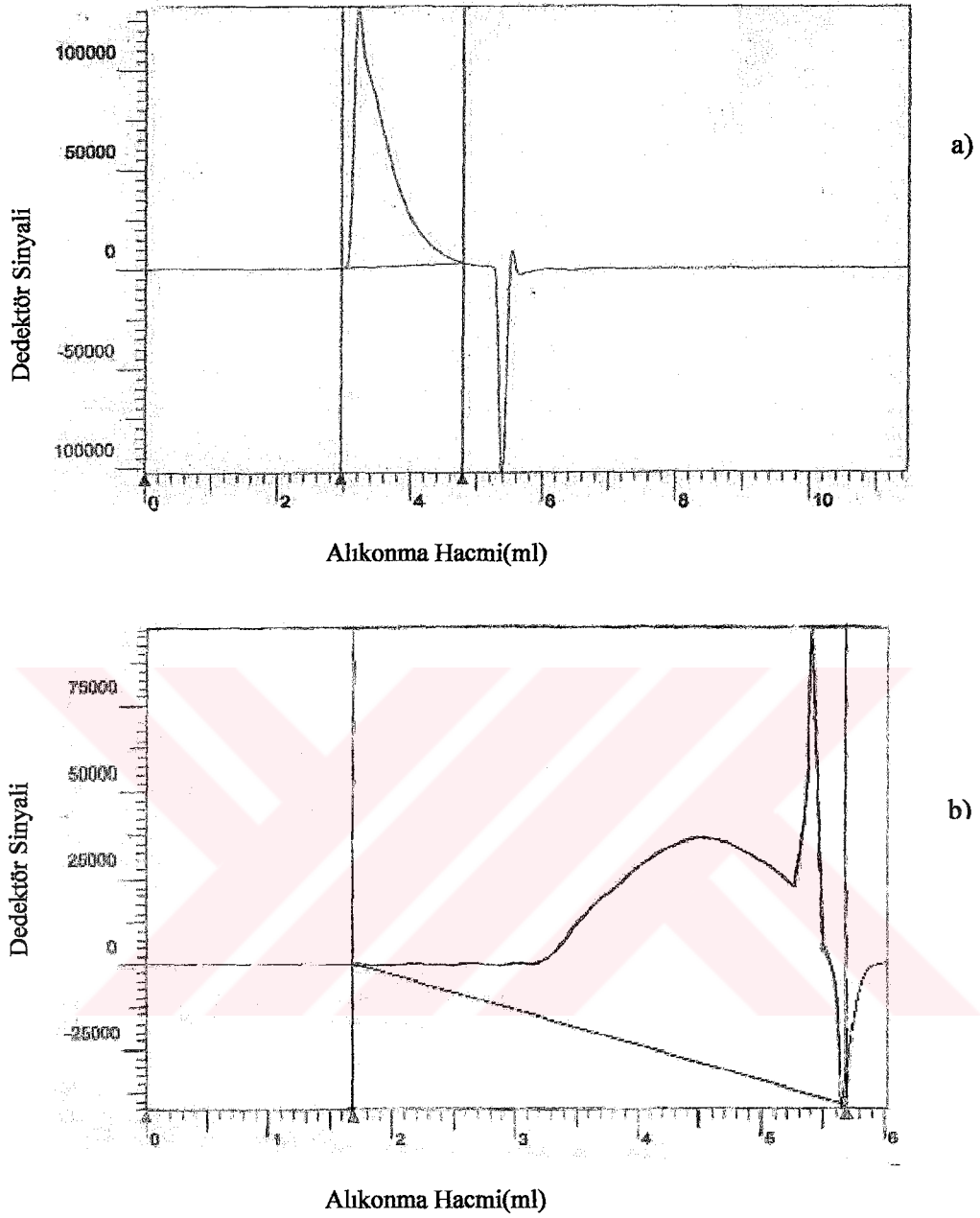
Şekil 3.25 PoliNMA'nın ^{13}C -NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

Tablo 3.23 PoliNMA'nın ^{13}C -NMR değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

<u>Kimyasal Kayma (ppm)</u>	<u>Karbon Türü</u>
20,68	$-\text{CH}_3$
46,83	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2-$
55	Ana zincirdeki quaterner C-
174,9	$-\text{C} = \text{O}$
134,6 -128- 120,97	Aromatik halkanın CH
146	Aromatik halkanın ipso karbonu

Tablo 3.24 PoliNMA'nın GPC verileri

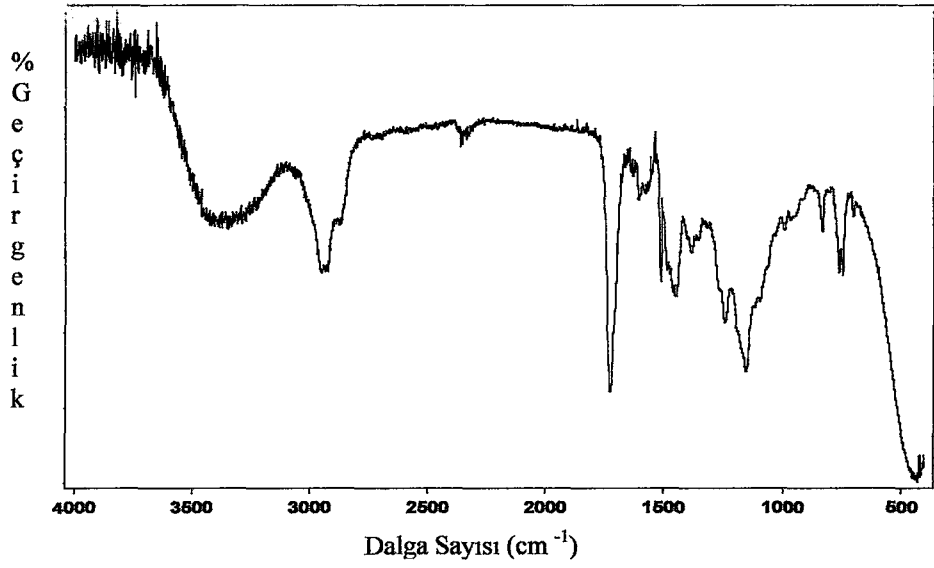
Polimer	Mn	Mw/Mn
PoliNMA (ATRP yoluyla)	7535	1,57
PoliNMA (Serbest Radikal yolla)	12089	3,77



Şekil 3.26 a) PoliNMA (ATRP yoluyla) b)PoliNMA (Serbest Radikal yolla)’ın GPC eğrileri

3.10 PoliTHPMA’ın Karakterizasyonu

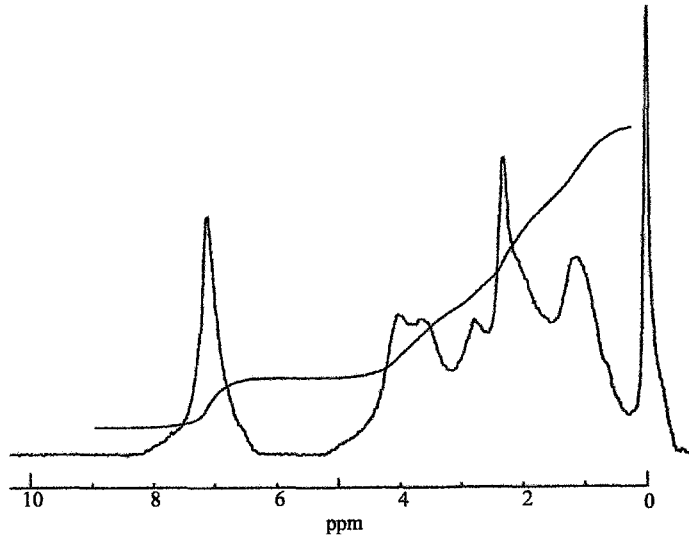
Polimerin yapısı FT-IR (Şekil 3.27), ^1H -NMR (Şekil 3.28), ^{13}C -NMR (Şekil 3.29) ile karakterize edildi. Değerlendirilmeleri sırasıyla Tablo 3.25, Tablo 3.26 ve Tablo 3.27’de verildi.



Şekil 3.27 PoliTHPMA'nın FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde alındı)

Tablo 3.25 PoliTHPMA'nın FT-IR değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

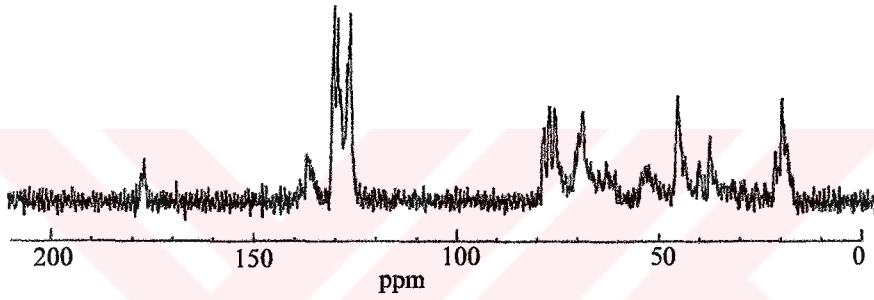
<u>Dalga Sayısı(cm⁻¹)</u>	<u>Titreşim Türü</u>
1728	C=O gerilmesi
3363	OH gerilmesi
1606	Aromatik halka C=C gerilmesi
1158-1239	-C (= O) – O –C simetrik ve asimetrik gerilmesi



Şekil 3.28 PoliTHPMA'nın ¹H –NMR spektrumu (Çözücü:CDCl₃)

Tablo 3.26 PoliTHPMA'nın ^1H –NMR değeriendirilmesi(en karakteristik olanları)

<u>Kimyasal Kayma (ppm)</u>	<u>Proton Türü</u>
7,13	Aromatik halka protonları
4,04	OH
3,76	OCH ₂
2,83	Aromatik halkaya bağılı CH ₂
2,31	Aromatik halkaya bağılı CH ₃
1,24	Ana zincirdeki CH ₃



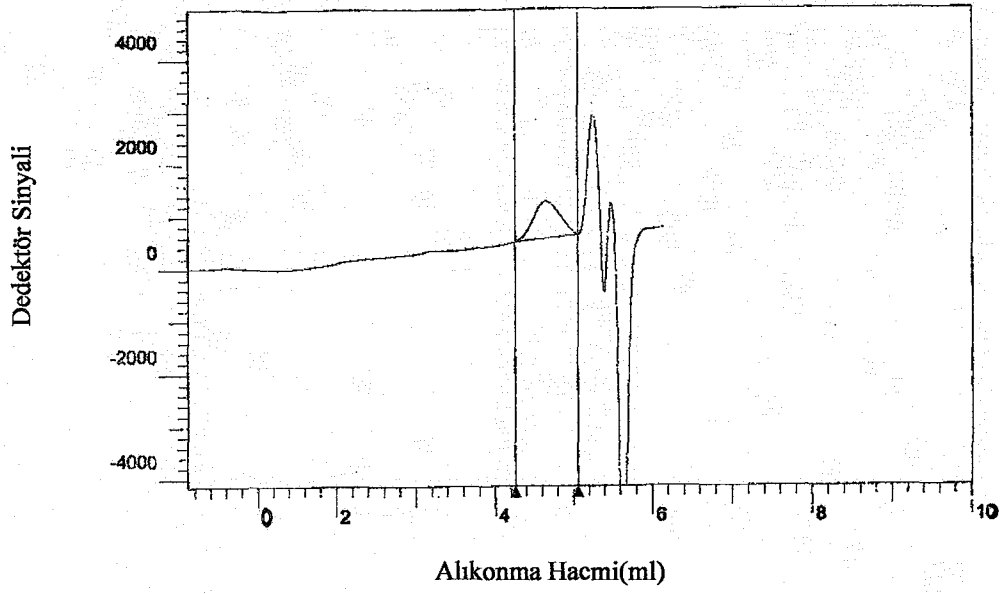
Şekil 3.29 PoliTHMA'nın ^{13}C –NMR spektrumu

Tablo 3.27 PoliTHPMA'nın ^{13}C –NMR değeriendirilmesi (en karakteristik olanları)

<u>Kimyasal Kayma (ppm)</u>	<u>Karbon Türü</u>
176,8	C=O
130-129-126	Aromatik halka C'ları
53,34	Kuaterner C
62	O-CH ₂
19,66	Ana zincirdeki CH ₃

Tablo 3.28 PoliTHPMA'nın GPC verileri

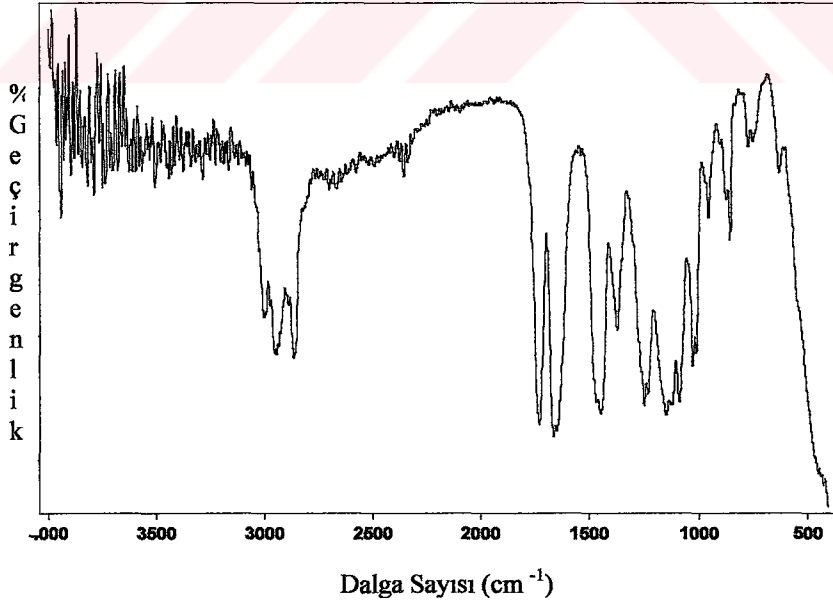
Polimer	Mn	Mn/Mw
PoliTHPMA	13887	1,1



Şekil 3.30 PoliTHPMA'nın GPC eğrisi

3.11 PoliPKEMA'nın Karakterizasyonu

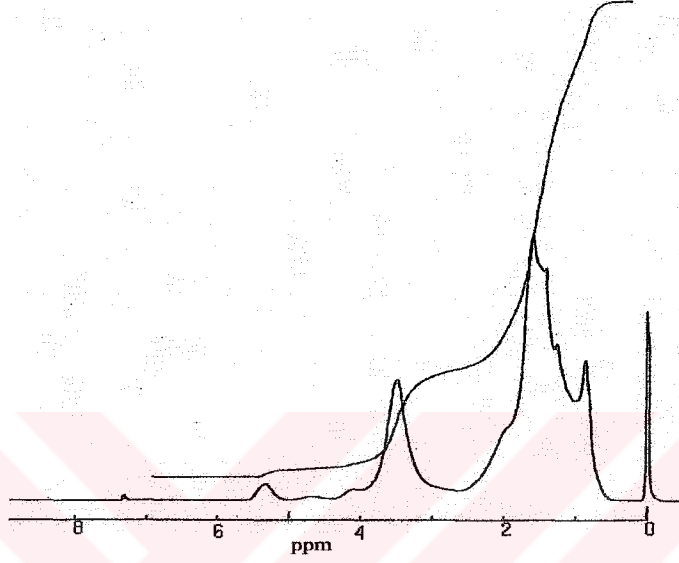
Polimerin yapısı FT-IR (Şekil 3.31), ^1H -NMR (Şekil 3.32), ^{13}C -NMR (Şekil 3.33) ile karakterize edildi. Değerlendirilmeleri sırasıyla Tablo 3.29, Tablo 3.30 ve Tablo 3.31'de verildi.



Şekil 3.31 PoliPKEMA'nın FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde alındı)

Tablo 3.29 PoliPKEMA'nın FT-IR değeriendirilmesi (en karakteristlik olanları)

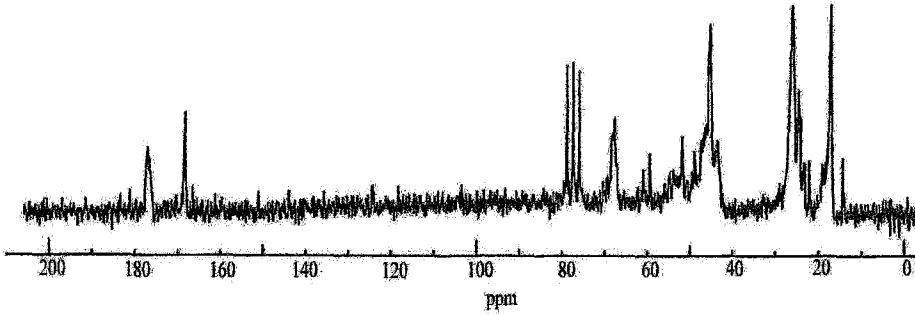
<u>Dalga Sayısı (cm⁻¹)</u>	<u>Titreşim Türü</u>
1733	ester karbonili (C=O) gerilme titreşimi
1665	amit karbonili (C=O) gerilme titreşimi
1091	C-O simetrik gerilme titreşimi



Şekil 3.32 PoliPKEMA'nın ¹H-NMR spektrumu

Tablo 3.30 PoliPKEMA'nın ¹H-NMR değeriendirilmesi(en karakteristlik olanları)

<u>Kimyasal Kayma(ppm)</u>	<u>Proton Türü</u>
1,62	CH ₃ protonları
3,56	Halkadaki N' ye bitişik CH ₂ protonları
5,4	O-CH protonu



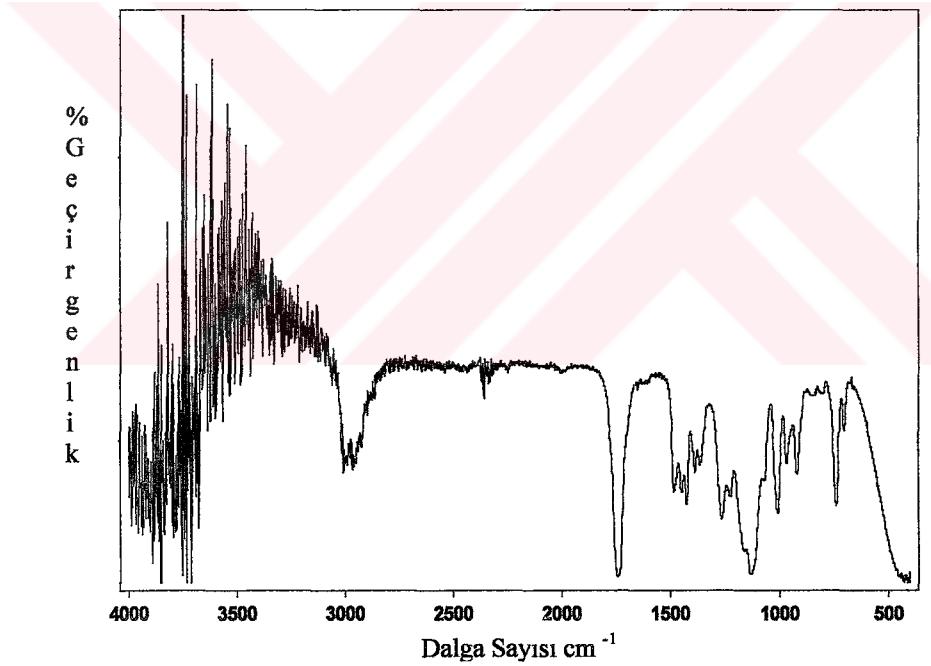
Şekil 3.33 PoliPKEMA'nın ¹³C-NMR spektrumu

Tablo 3.31 PoliPKEMA'nın ^{13}C –NMR değeriendirilmesi (en karakteristik olanları)

<u>Kimyasal Kayma(ppm)</u>	<u>Karbon Türü</u>
17	CH_3
45,2	N' ye bağı CH_2
67	-OCH
167	-C=O (amit karbonili)
176	-C=O (ester karbonili)

3.12 PoliSMMA'nın Karakterizasyonu

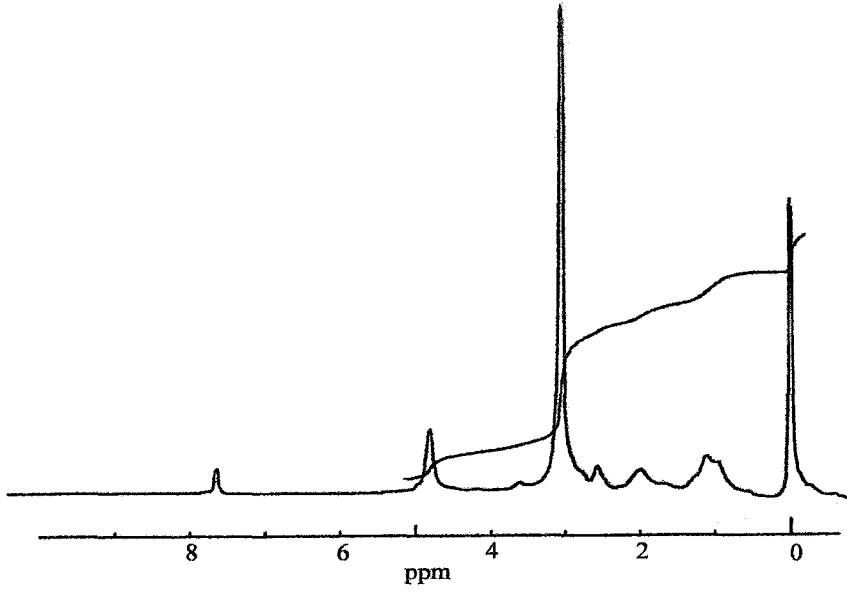
Polimerin yapısı FT-IR (Şekil 3.34), ^1H -NMR (Şekil 3.35), ^{13}C -NMR (Şekil 3.36) ile karakterize edildi. Değeriendirilmeleri sırasıyla Tablo 3.32, Tablo 3.33 ve Tablo 3.34'de verildi.



Şekil 3.34 PoliSMMA'nın FT- IR spektrumu

Tablo 3.32 PoliSMMA'nın FT-IR değeriendirilmesi (en karakteristik olanları)

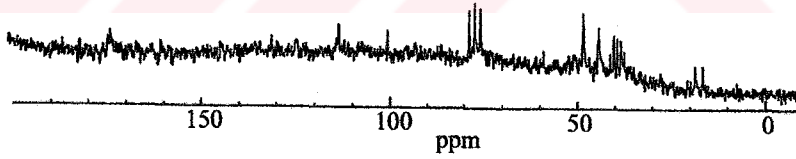
<u>Dalga Sayısı(cm^{-1})</u>	<u>Titreşim Türü</u>
1744	C= O gerilme titreşimi
2260	CN gerilme titreşimi
1135, 1265	C – O – C simetrik ve asimetrik gerilme titreşimi



Şekil 3.35 PoliSMMA'nın ^1H -NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3 , D_6 -DMSO)

Tablo 3.33 PoliSMMA'nın ^1H -NMR değerlendirilmesi(en karakteristik olanları)

<u>Kimyasal Kayma (ppm)</u>	<u>Proton Türü</u>
1,77	CH_3
4,82	OCH_2



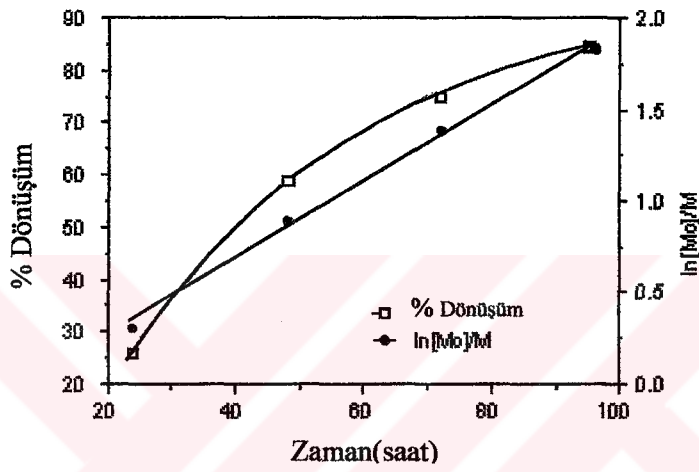
Şekil 3.36 PoliSMMA'nın ^{13}C -NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3 , D_6 -DMSO)

Tablo 3.34 PoliSMMA'nın ^{13}C -NMR değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

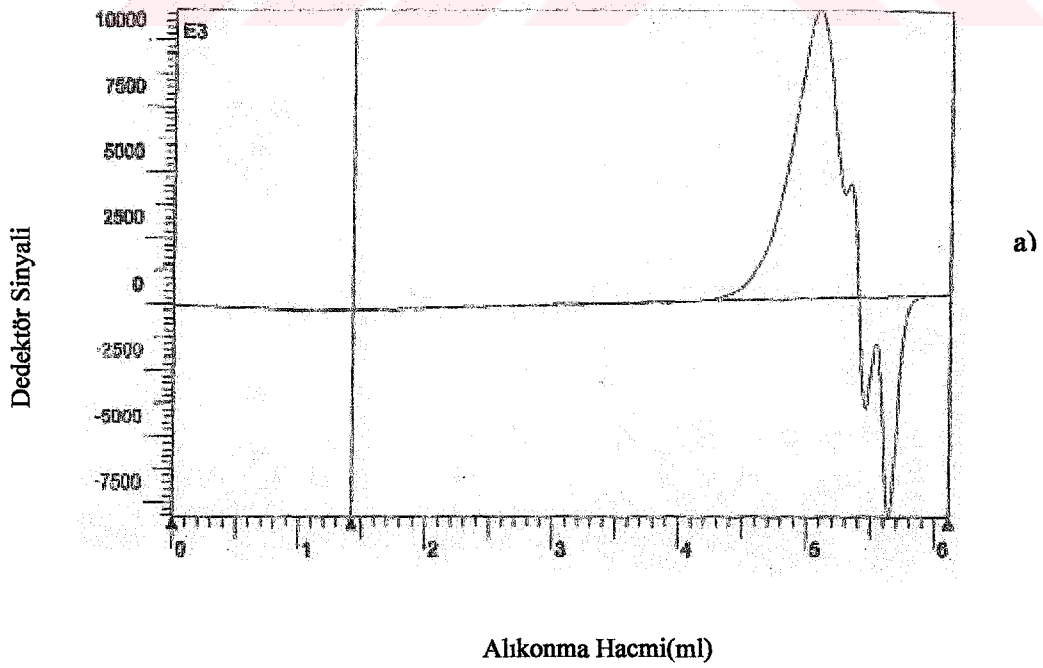
<u>Kimyasal Kayma (ppm)</u>	<u>Karbon Türü</u>
18,7	$-\text{CH}_3$
44,8	$-\text{OCH}_2$
53,7	Kuaterner C
113,4	CN
174,8	$\text{C}=\text{O}$

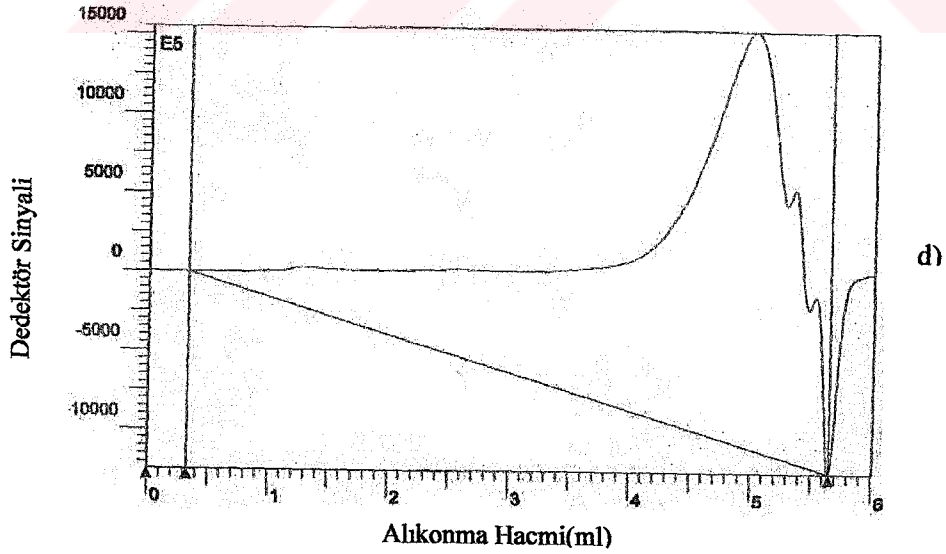
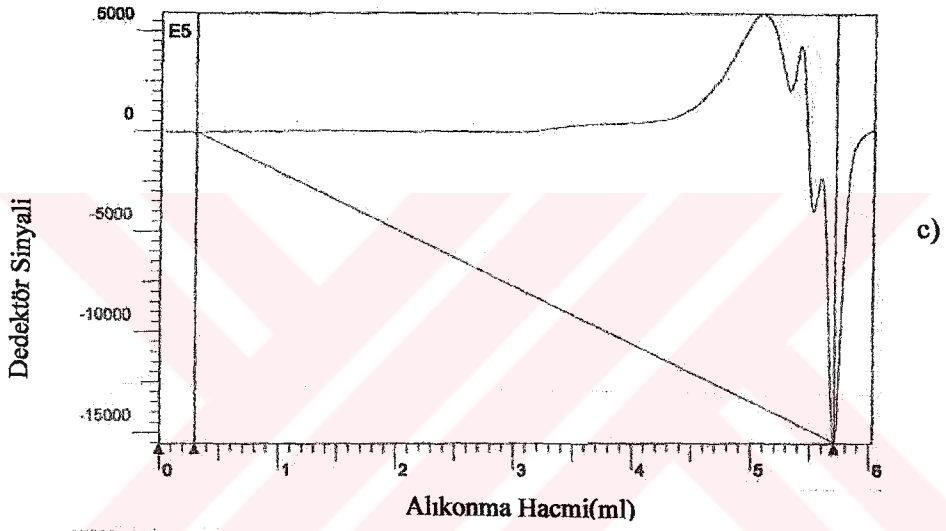
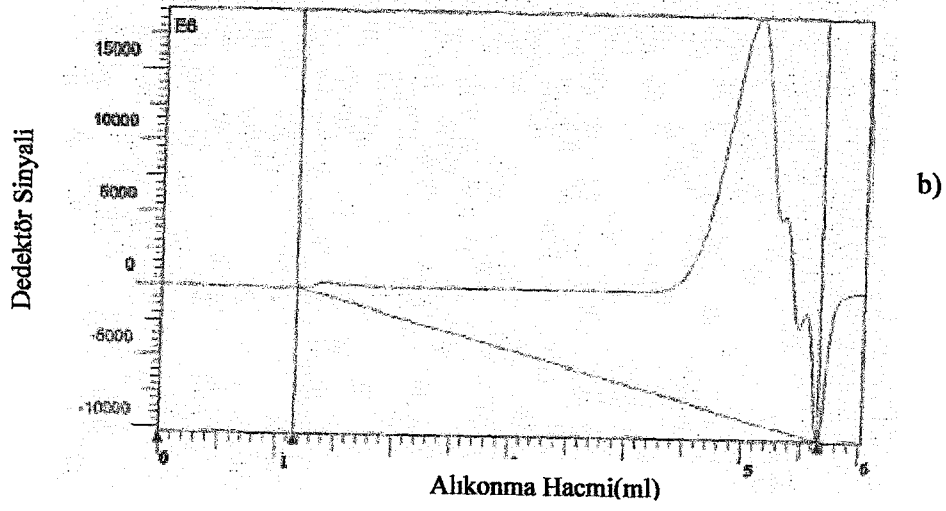
Tablo 3.35 SMMA'nın zamana bağı 100 °C' deki ATRP ile dönüşüm değerleri

Zaman (saat)	M_n	M_w/M_n	% Dönüşüm
24	4800	1,36	26
48	5460	1,74	59
72	5825	1,84	75
96	7921	2,3	84



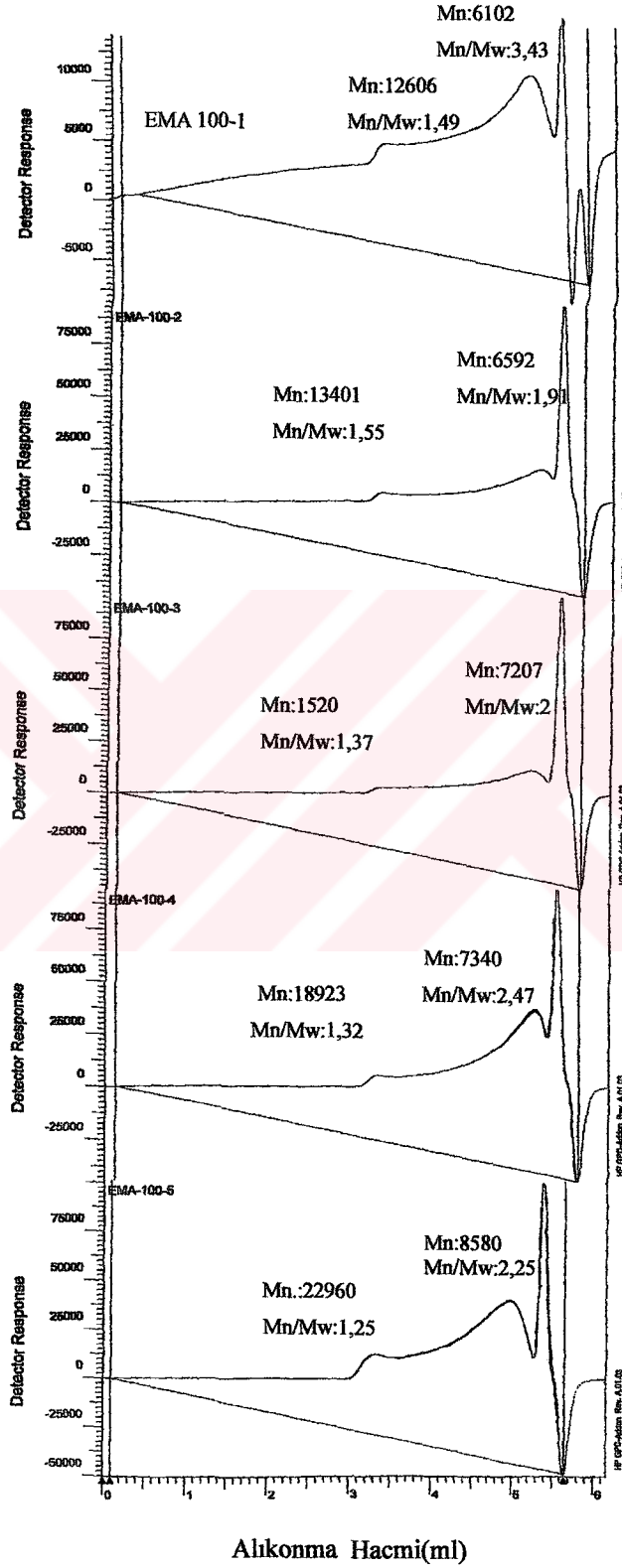
Şekil 3.37 SMMA'nın 100°C'deki ATRP ile dönüşüm ve $\ln[M_0/M]$ 'ın zamana bağı grafiği





Şekil 3.38 ATRP yoluyla 100 °C'de hazırlanan PoliSMMA'nın GPC eğrileri [a) 24 saat b) 48 saat c) 72 saat d) 96 saat]

3.13 PoliEMA'nın [DFBrM başlatıcısı ile] Karakterizasyonu



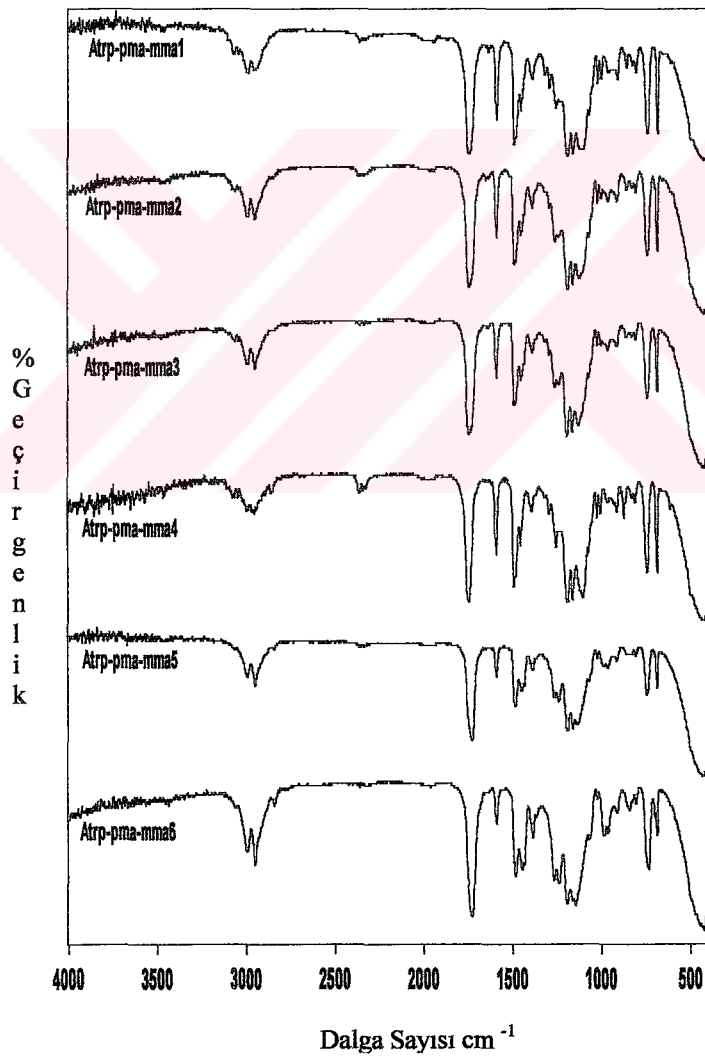
Şekil 3.39 ATRP yoluyla 100 °C'de hazırlanan PoliEMA'nın GPC eğrileri

3.14 ATRP yoluyla hazırlanan PMA ile MMA'nın kopolimerlerinin karakterizasyonu

Kopolimerler FT-IR, ^{13}C ve ^1H -NMR, TGA, GPC ve DSC-DTA teknikleriyle karakterize edildi.

3.14.1 Poli(PMA-ko-MMA)'ın FT-IR değerlendirilmesi

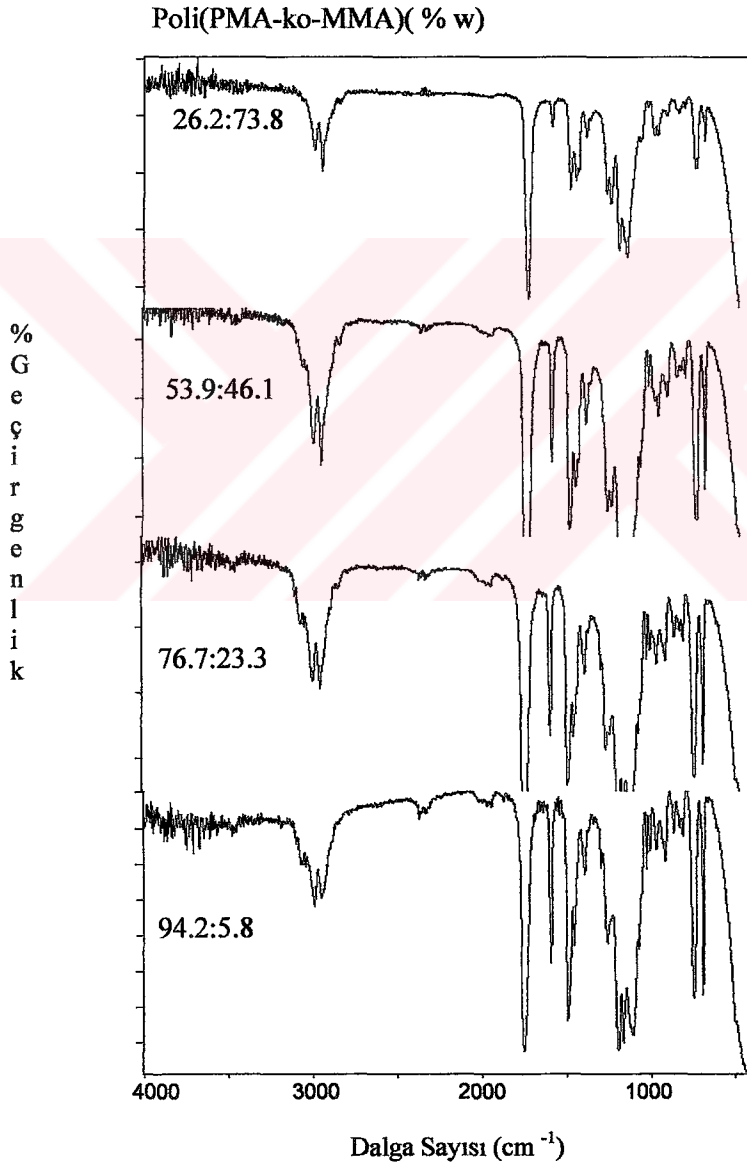
Altı değişik kopolimer örneği CH_2Cl_2 'de çözülüp NaCl pencere üzerinde film yapılarak IR spektrumları alındı. IR spektrumlar topluca ATRP ile hazırlananki Şekil 3.40'da Serbest radikal yolla hazırlananki de Şekil 3.41'de gösterilmiştir. Her bir kopolimer bileşimine bağlı olarak piklerin bağlı şiddetleri farklıdır.



Şekil 3.40 ATRP ile hazırlanan Poli(PMA-ko-MMA)'ın FT- IR Spektrumları

Tablo 3.36 Serbest radikal yolla hazırlanan poli(PMA-ko-MMA)'ın FT-IR spektrum değerlendirilmesi
(en karakteristik olanları)

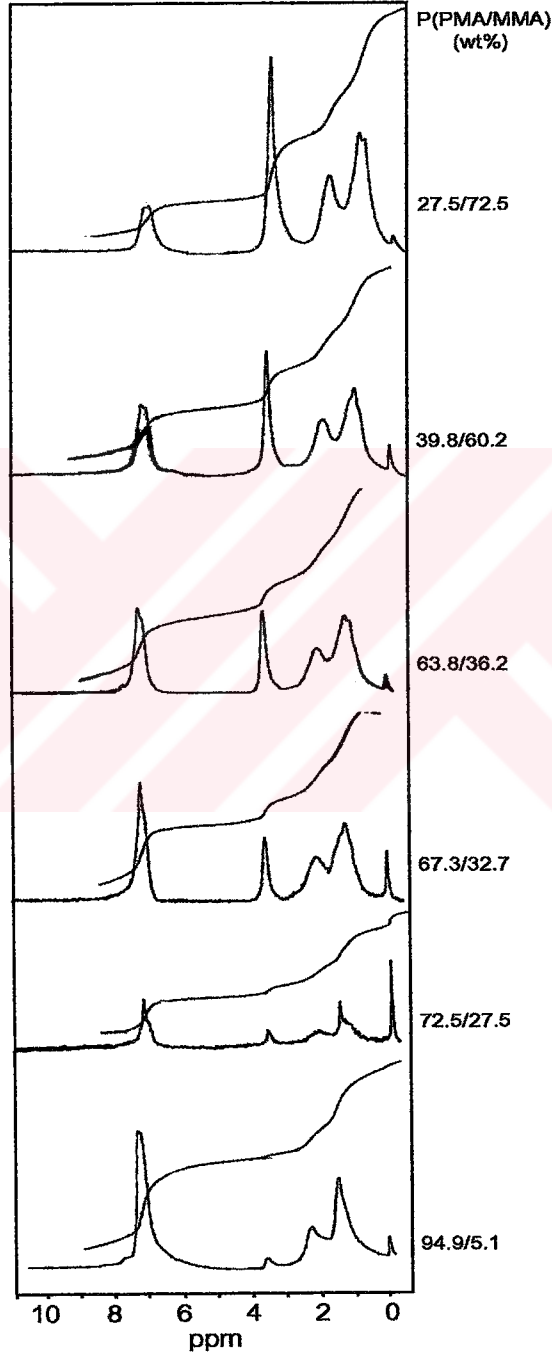
<u>Dalga Sayısı(cm^{-1})</u>	<u>Titreşim Türü</u>
1731	C = O gerilme titreşimi
1260	C – O – C asimetrik gerilme titreşimi
1600	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1465	Alifatik C – H eğilmesi



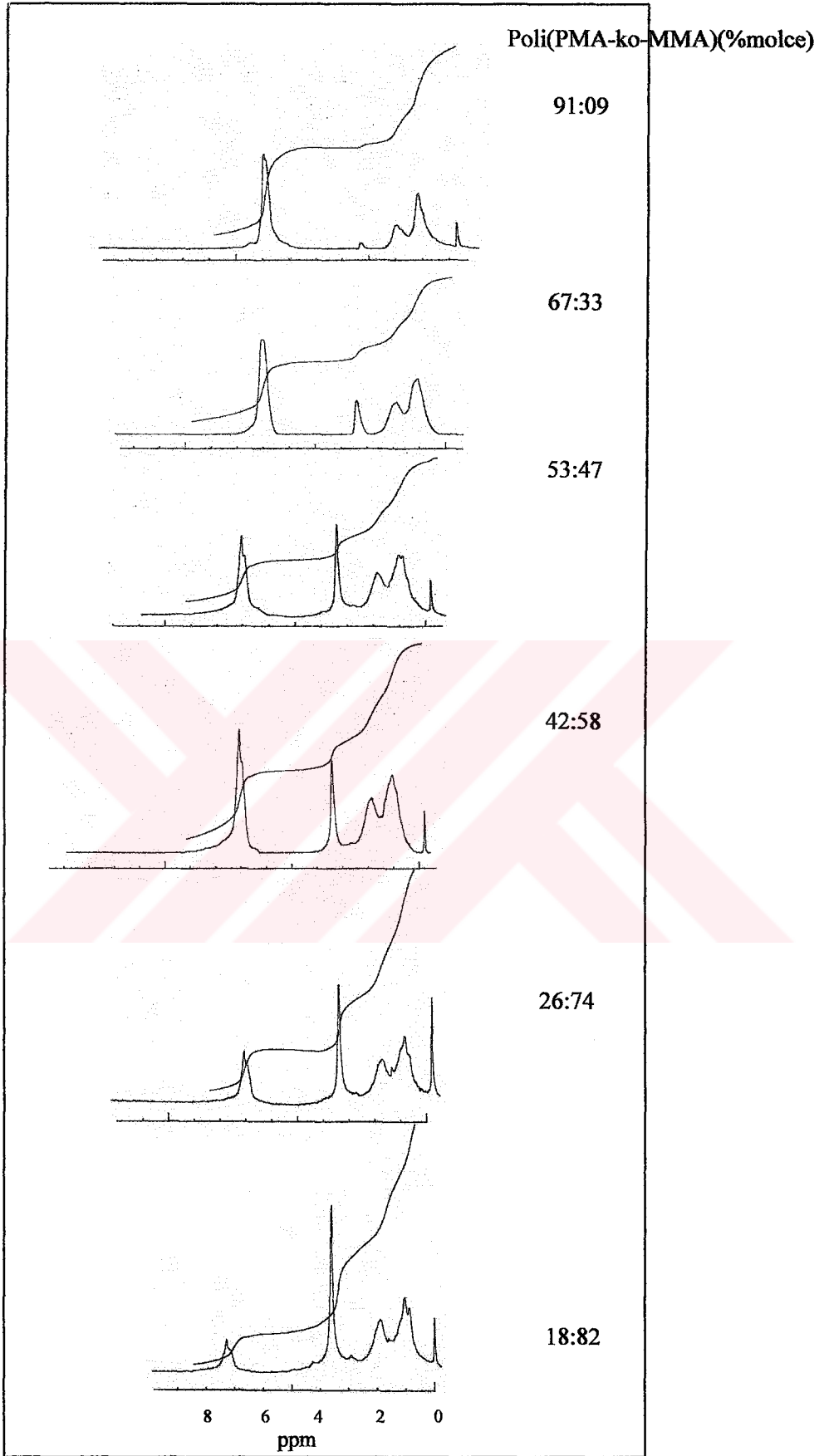
Şekil 3.41 Serbest radikal yolla hazırlanan poli(PMA-ko-MMA)'ın FT-IR Spektrumları

3.14.2. Poli(PMA-ko-MMA)'ın ^1H -NMR değ erlendirilmesi

ATRP yoluyla hazırlanan Poli(PMA-ko-MMA)'ın bir seri ^1H -NMR spektrumları Şekil 3.42'de, Serbest Radikalla hazırlananki de Şekil 3.43'de verildi.



Şekil 3.42 ATRP ile hazırlanan Poli(PMA-ko-MMA)'ın ^1H -NMR Spektrumları



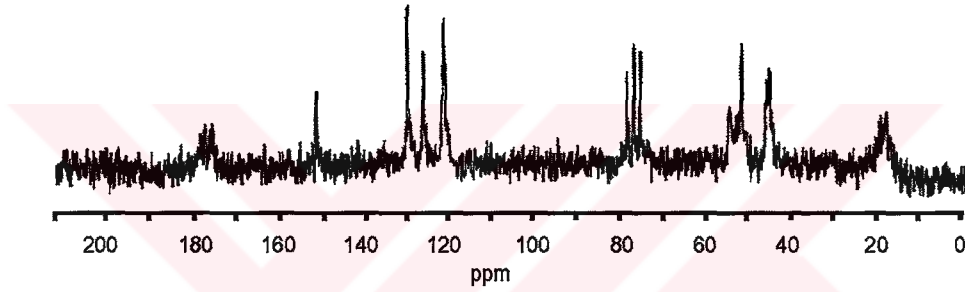
Şekil 3.43 Serbest Rad. yolla hazırlanan Poli(PMA-ko-MMA)'ın ^1H -NMR Spektrumları

Tablo.3.37 Poli(PMA-ko-MMA)'ın ^1H -NMR spektrum değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

<u>Kimyasal Kayma(ppm)</u>	<u>Proton Türü</u>
6,9-7,3	Aromatik halka protonları
3,63	MMA'daki OCH_3
1-1,84	MMA ve PMA birimlerindeki CH_3

3.14.3 ATRP ile hazırlanan Poli(PMA-ko-MMA)'ın ^{13}C -NMR değerlendirilmesi

Poli(PMA48%-ko-MMA)'ın ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.44'de verildi.



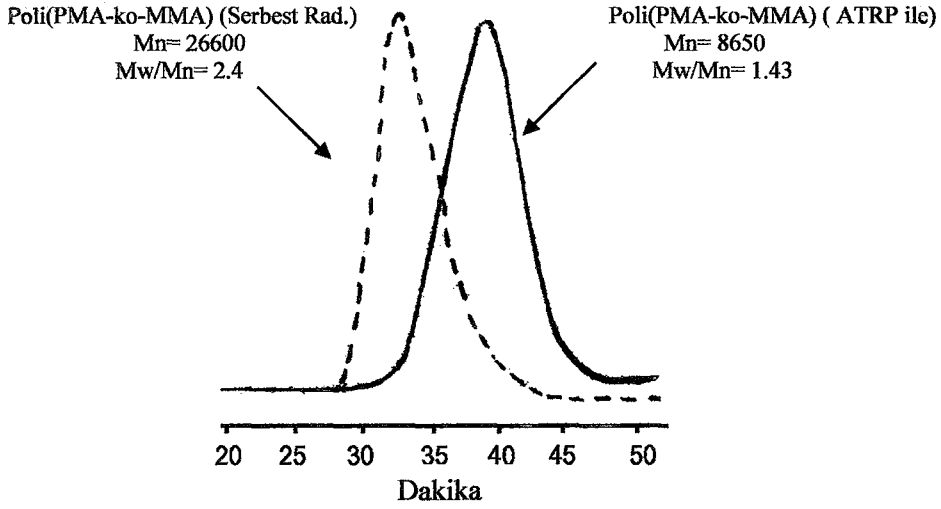
Şekil 3.44 ATRP ile hazırlanan Poli(PMA-ko-MMA)'ın ^{13}C -NMR Spektrumu

Tablo 3.38 Poli(PMA-ko-MMA)'ın ^{13}C -NMR spektrum değerlendirilmesi(en karakteristik olanları)

<u>Kimyasal Kayma(ppm)</u>	<u>Karbon Türü</u>
17,3 ve 16,9	PMA ve MMA birimlerindeki CH_3 karbonu
150,8	Aromatik halkanın ipso karbonu
129,3 – 121	Aromatik halkadaki CH' ler
175,3 ve 177	$\text{C} = \text{O}$ karbonu (sırasıyla MMA, PMA)

3.14.4 Poli(PMA-ko-MMA)'ın GPC Değerlendirilmesi

Serbest Radikalik ve ATRP yoluyla hazırlanan Poli(PMA-ko-MMA)'ın birer kopolimerinin GPC eğrileri ve değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 3.45'de verildi.



Şekil 3.45 Poli(PMA-ko-MMA)'ın GPC eğrileri

3.15 PMA ile MMA'nın Monomer Reaktiflik Oranlarının Belirlenmesi

ATRP ve Serbest Radikalik yollarla çalışılan PMA ve MMA kopolimerlerinin dönüşüm %'leri $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından hesaplandı. Dönüşüm yüzdeleri hesaplanırken PMA birimlerindeki aromatik halkaya ait protonlar (6,6 – 7,1 ppm) ve MMA birimlerine ait oksijene bitişik metil (3,8 ppm) protonları esas alındı. 1,2-2 ppm'deki diğer sinyaller polimer ana zincirindeki metil ve metileni gösterir. Böylece kopolimerlerde MMA ve PMA'nın mol fraksiyonları 1- 3,9 ppm arasındaki alifatik protonlar ve 6,8 -7,1 arasındaki aromatik protonların integral yükseklikleri alifatik protonlarınkine oranlanarak belirlendi. Kopolimer bileşimleri aşağıda gösterilen eşitliklerden hesaplandı.

$$C = \frac{\text{Aromatik protonların integral yüksekliği}}{\text{Alifatik protonların integral yüksekliği}} = \frac{5 m_1}{5m_1 + 8 m_2}$$

Basitleştirirsek : $m_1 = 8C / 5 + 3C$

Burada, m_1 ; PMA'nın mol fraksiyonu, m_2 ; MMA'nın mol fraksiyonudur.

Benzer uygulama radikalik yolla hazırlanan kopolimerler için de yapıldı. Tablo 3.39'da verilen bilgiler her iki polimerizasyon için kullanılarak K-T ve F-R parametreleri hesaplandı ve sıra ile Tablo 3.40 ve Tablo 3.41'de gösterildi.

Tablo 3.39 Başlangıç ve kopolimerdeki mol fraksiyonları

Polimerler	M_1^a	ATRP(m_1) ^b	Serbest Rad.(m_1) ^b
1	0,13	0,19	0,18
2	0,27	0,29	0,26
3	0,39	0,48	0,42
4	0,51	0,46	0,53
5	0,64	0,62	0,67
6	0,90	0,92	0,91

M_1^a = PMA'ın başlangıçta alınan mol fraksiyonu

m_1^b = PMA'ın kopolimerdeki mol fraksiyonu

Tablo 3.40 PMA ve MMA'ın ATRP ile kopolimerizasyonunun sonuçları

Örnek No	$F=M_1/M_2$	$f = m_1/m_2$	$G = F(f-1)/f$	$H = F^2/f$	$\eta = G/\alpha + H$	$\xi = H/\alpha + H$
1	0,149	0,219	-0,531	0,101	-0,530	0,100
2	0,369	0,351	-0,682	0,387	-0,529	0,300
3	0,639	0,724	-0,243	0,563	-0,166	0,384
4	1,040	1,127	0,117	0,959	0,063	0,515
5	1,777	2,030	0,901	1,555	0,367	0,633
6	9,000	10,1	8,108	8,02	0,908	0,899

M_1 =Başlangıçtaki PMA'ın mol fraksiyonu, M_2 =Başlangıçtaki MMA'ın mol fraksiyonu

m_1 =Kopolimerdeki PMA'ın mol fraksiyonu, m_2 =Kopolimerdeki MMA'ın mol fraksiyonu

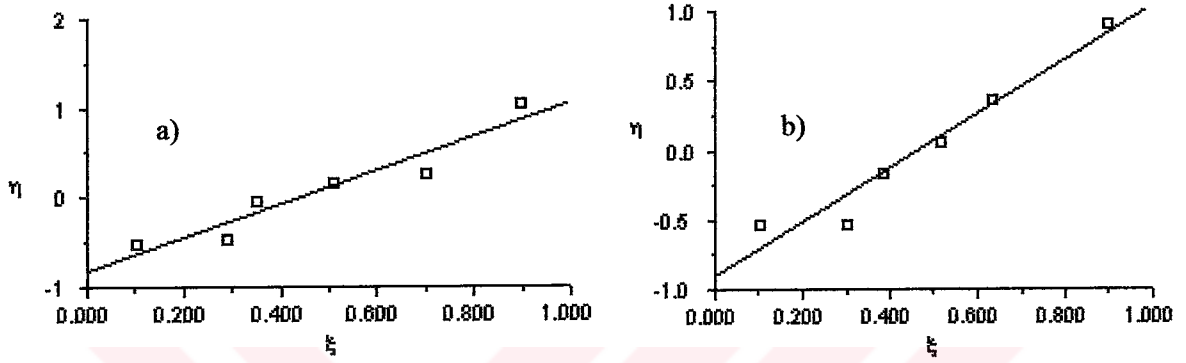
$(H_{min} \cdot H_{max})^{1/2} = 0,817$, H_{min} =en küçük H değeri, H_{max} = en yüksek H değeri

Tablo 3.41 PMA ve MMA'ın Serbest radikal kopolimerizasyonunun sonuçları

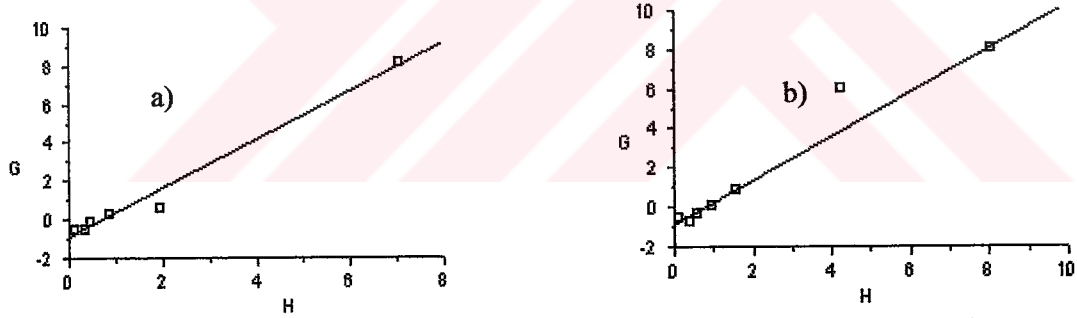
Örnek No	$F=M_1/M_2$	$f = m_1/m_2$	$G = F(f-1)/f$	$H = F^2/f$	$H = G/\alpha + H$	$\xi = H/\alpha + H$
1	0,149	0,234	-0,487	0,095	-0,533	0,104
2	0,369	0,408	-0,535	0,333	-0,435	0,289
3	0,639	0,923	-0,053	0,442	-0,042	0,351
4	1,040	1,272	0,282	0,850	0,169	0,509
5	1,777	1,631	0,687	1,936	0,249	0,703
6	9,000	11,5	8,217	7,043	1,045	0,896

Kelen-Tüdös parametrelerinden η' ye karşı ξ grafiğe geçirildi(Şekil 3.46.a-b). Bu grafik $\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \xi - r_2 / \alpha$ ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrudan r_1 ve r_2 hesaplandı.

Finemann – Ross yöntemiyle monomer reaktivite oranını tayin etmek için F-R parametrelerinden G'ye karşı H grafiğe alındı ve grafik Şekil 3.47 a-b'de gösterildi. Bu doğrunun eğiminden r_1 ve r_2 hesaplandı. Her iki polimerizasyon için bulunan değerler Tablo 3.42'de verildi.



Şekil 3.46 PMA-MMA kopolimer sistemi için Kelen -Tüdös grafikleri [a)ATRP ile b) Serbest Radikalik yolla hazırlanan kopolimer için]



Şekil 3.47 PMA-MMA kopolimer sistemi için Fineman-Ross grafikleri [a) ATRP ile b) Serbest Radikalik yolla hazırlanan kopolimer için]

Tablo 3.42 PMA-MMA sistemi için monomer reaktivite oranları

Sistem	Metod	r_1	r_2	$r_1.r_2$
ATRP	K-T	1,06	0,68	0,72
	F-R	1,26	0,96	1,20
Serbest Radikal Pol.	K-T	1,04	0,81	0,84
	F-R	1,20	0,88	1,05

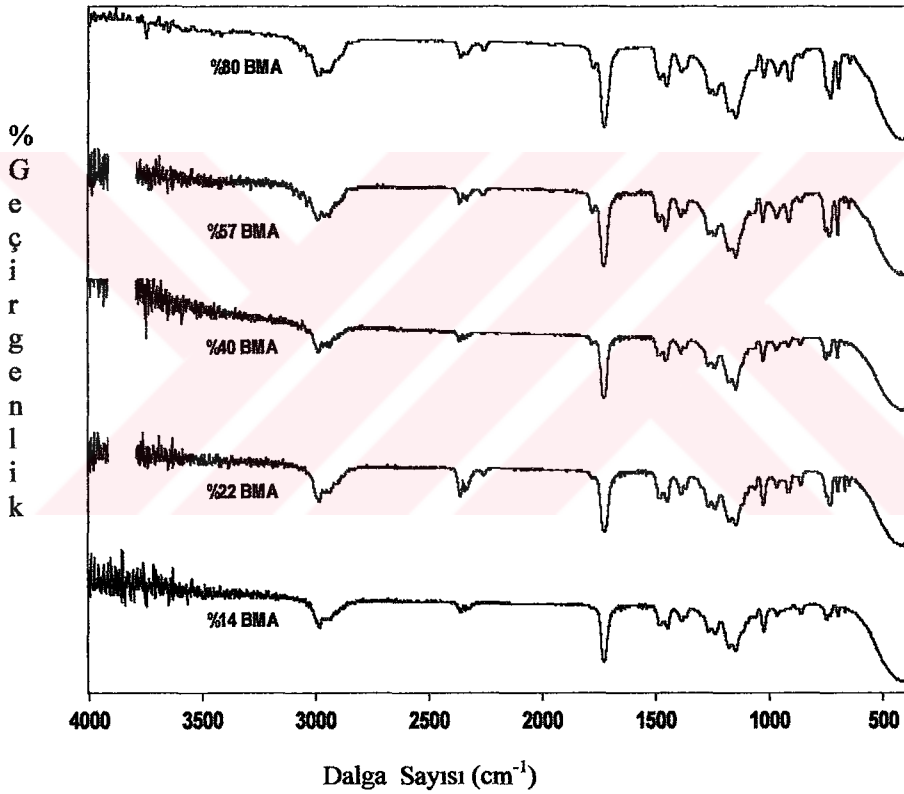
r_1 = PMA'nın, r_2 =MMA'nın monomer reaktivite oranlarıdır

3.16 ATRP ile Hazırlanan BMA-EMA Kopolimerinin Karakterizasyonu

Kopolimerler FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları ile DSC ve TGA teknikleriyle karakterize edildi.

3.16.1 BMA- EMA kopolimerlerinin FT-IR spektrumlarının Değerlendirilmesi

Altı değişik kopolimer örneği diklorometanda çözülerek NaCl pencere üzerinde film yapılarak FT-IR spektrumları kaydedildi. FT-IR spektrumları topluca Şekil 3.48’de verilmiştir. Spektrumlarda görülen başlıca pikler gösterilmiştir. Her bir kopolimer bileşimine bağlı olarak piklerin bağıl şiddetleri farklıdır.



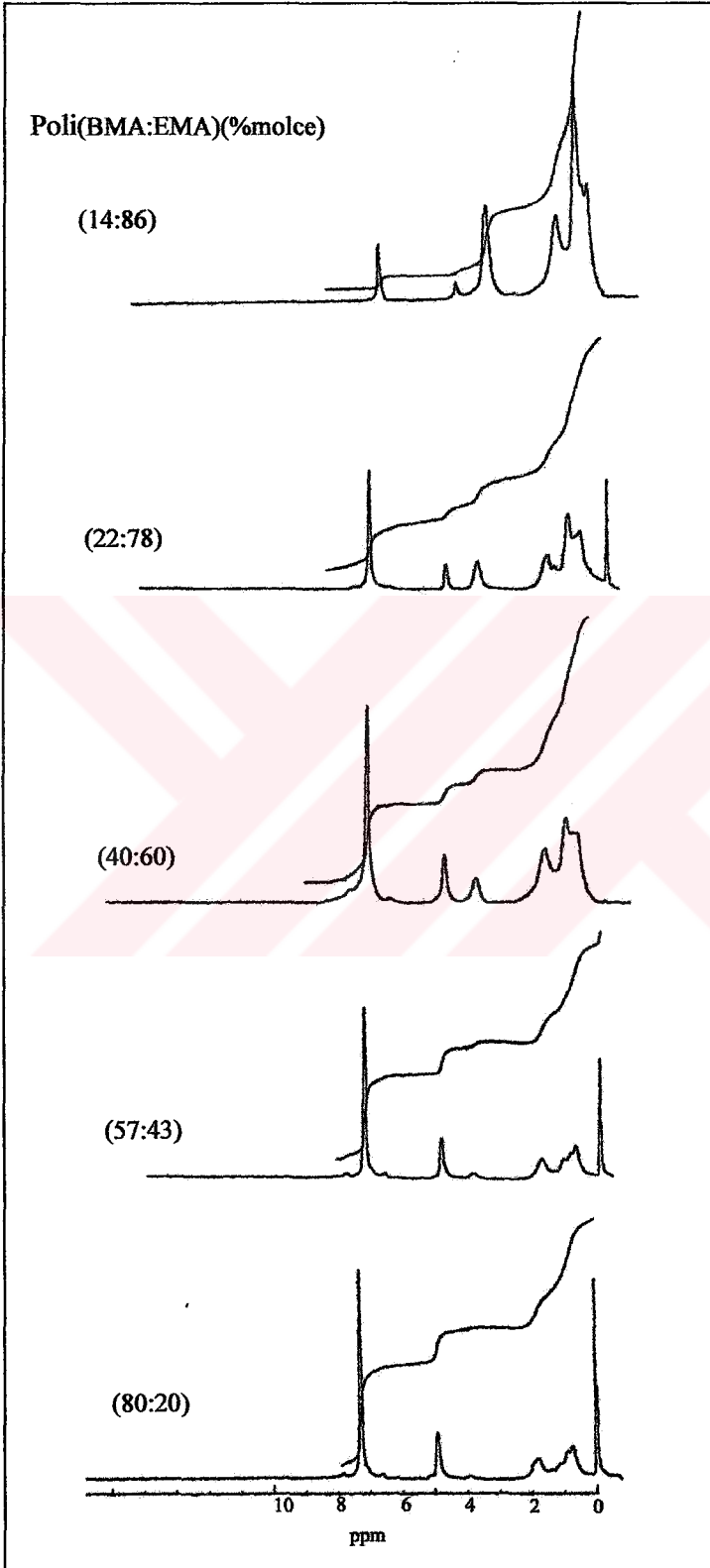
Şekil 3.48 BMA – EMA kopolimerlerin FT-IR spektrumları (Film halinde alındı)

Tablo 3.43 BMA-EMA kopolimerlerin FT-IR spektrum değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

<u>Dalga sayısı(cm^{-1})</u>	<u>Titreşim Türü</u>
2840-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1730	C=O gerilmesi
1590	Aromatik C=C gerilme titreşimi
1290	C-O-C asimetrik gerilmesi

3.16.2. BMA-EMA kopolimerlerinin ^1H -NMR Spektrum Değerlendirilmesi

Spektrumlar topluca Şekil 3.49'da verildi



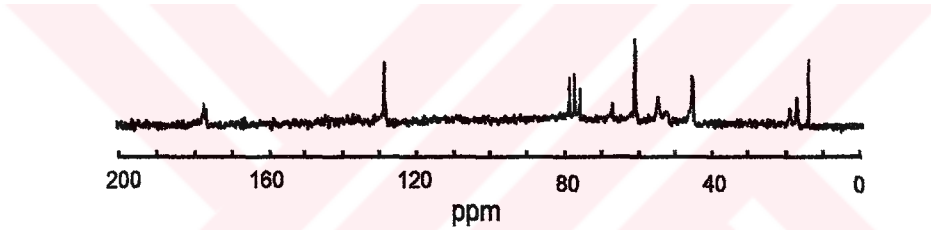
Şekil 3.49 Poli(BMA -ko- EMA)'ın ^1H -NMR spektrumları (Çözücü: CDCl_3)

Tablo 3.44 BMA– EMA kopolimerlerin ^1H -NMR spektrum değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

<u>Kimyasal Kayma (ppm)</u>	<u>Proton Türü</u>
7,32	Aromatik halka protonları
4,92	BMA'daki OCH_2 protonları
4,02	EMA'daki OCH_2 protonları
1,89 - 1,22	CH_3 protonları

3.16.3 BMA-EMA kopolimerin ^{13}C -NMR Spektrum Değerlendirilmesi

Poli(BMA% 22-ko-EMA)'ın ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.50'de verildi.



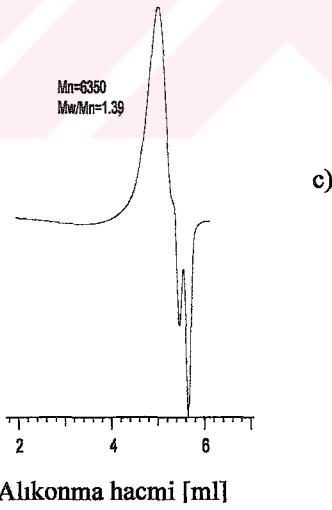
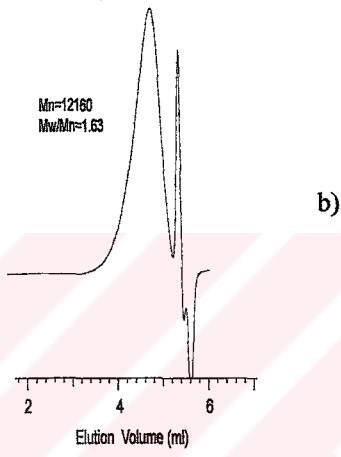
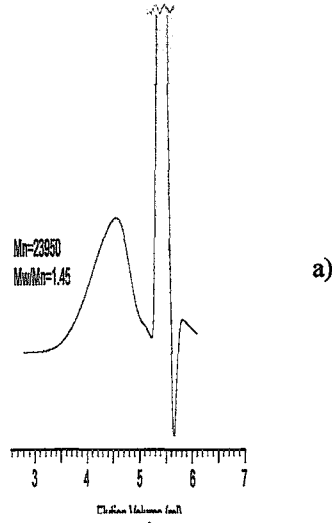
Şekil 3.50 Poli(BMA% 22-ko-EMA)'ın ^{13}C -NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

Tablo 3.45 Poli(BMA% 22-ko-EMA)'ın ^{13}C -NMR spektrum değerlendirilmesi(en karakteristik olanları)

<u>Kimyasal Kayma (ppm)</u>	<u>Karbon Türü</u>
176	EMA'daki $\text{C} = \text{O}$
177	BMA'daki $\text{C} = \text{O}$
67	BMA'daki $-\text{OCH}_2$
62	EMA'daki $\text{O}-\text{CH}_2$
54-55	Kopolimer zincirindeki quaterner C'lar

3.16.4 Poli(BMA-ko-EMA)'ın Molekül Ağırlıkları

Poli(BMA-ko-EMA)'ın molekül ağırlıkları GPC ile tayin edilip eğriler ve değerlendirme Şekil 3.51'de verildi.



Şekil 3.51 Poli(BMA-ko-EMA)'ın a) %22 BMA b) %40 BMA c) %57 BMA mol fraksiyonlarındaki GPC eğrileri

3.17 BMA – EMA Kopolimer Sisteminin Monomer Reaktivlik Oranlarının Belirlenmesi

Altı farklı orandaki ATRP yoluyla hazırlanan BMA ve EMA kopolimerlerinin dönüşüm yüzdeleri $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından yararlanılarak hesaplandı. Dönüşüm yüzdeleri

hesaplanırken BMA birimlerindeki oksijene bitişik metilen protonları ve EMA birimlerindeki oksijene bitişik metilen protonları esas alındı. İntegral yüksekliklerinden aşağıdaki eşitlikler kullanılarak her bir kopolimer için % dönüşüm bulundu.

$$C = \frac{\text{BMA 'daki O - CH}_2 \text{ protonlarının integral yüksekliği}}{\text{EMA 'daki O - CH}_2 \text{ protonlarının integral yüksekliği}} = \frac{m_1}{m_2}$$

Basitleştirilirse; $m_1 = C/C+1$

Kelen – Tüdös parametreleri Tablo 3.47’ deki bilgiler kullanılarak hesaplandı.

Tablo 3.46 BMA ve EMA’nın Başlangıç ve Kopolimerdeki mol fraksiyonları

Örnek No	BMA’nın başlangıç mol fraksiyonu	BMA birimlerindeki -OCH ₂ protonlarının integrali	EMA birimlerindeki -OCH ₂ - protonlarının integrali	BMA’nın kopolimerdeki mol fraksiyonu	EMA’nın kopolimerdeki mol fraksiyonu
1	0,10	5	32	0,14	0,86
2	0,20	6	22	0,22	0,78
3	0,40	8	12	0,40	0,60
4	0,60	12	15	0,57	0,43
5	0,75	15	4	0,80	0,20
6	0,87	20	2	0,91	0,09

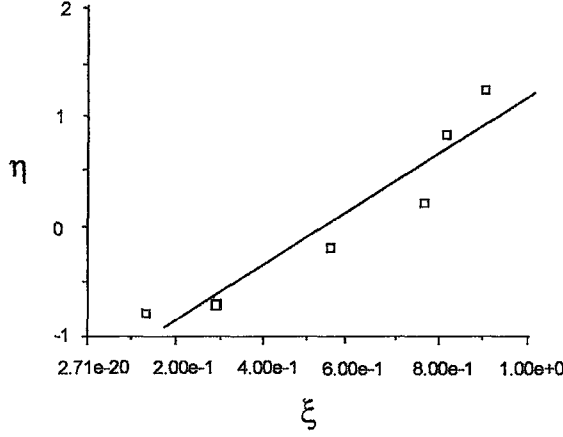
Tablo 3.47 BMA ve EMA’nın ATRP ile kopolimerizasyonunun sonuçları

Örnek No	$F=M_1/M_2$	$f = m_1/m_2$	$G = F(f-1)/f$	$H = F^2/f$	$H = G/\alpha + H$	$\xi = H/\alpha + H$
1	0,111	0,162	-0,574	0,076	-0,875	0,115
2	0,250	0,282	-0,636	0,221	-0,794	0,275
3	0,666	0,666	-0,334	0,666	-0,268	0,534
4	1,500	1,325	0,367	1,698	0,155	0,745
5	3,00	4,000	2,250	2,250	0,771	0,795
6	6,69	10,100	6,027	4,431	1,182	0,884

BMA ve EMA ‘ın monomer reaktivlik oranları $\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \xi - r_2 / \alpha$ Kelen – Tüdös eşitliği kullanılarak hesaplandı. η karşı ξ grafiğe alındı (Şekil 3.52). Doğrudan r_1 ve r_2 değerleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 3.48’de verildi.

Tablo 3.48 Poli(BMA-ko-EMA)'ın monomer reaktivlik oranları

Sistem	Metod	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
ATRP	K-T	0,812	1,162	0,943

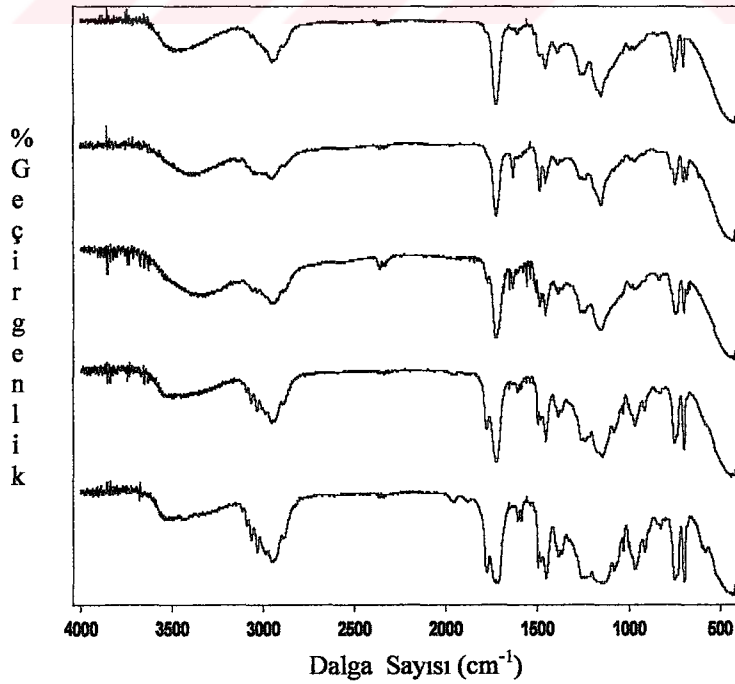


Şekil 3.52 Poli(BMA-ko-EMA)'ın Kelen-Tüdös grafiği

3.18 Poli(BMA-ko-THPMA)'ın Karakterizasyonu

3.18.1 Poli(BMA-ko-THPMA)'ın FT-IR değerlendirilmesi

Kopolimerlerin IR spektrumları Şekil 3.53'de verildi. Bu spektrumlarda görülen başlıca pikler aşağıda gösterilmiştir. Kopolimerlerin bileşimine bağlı olarak piklerin şiddetleri farklıdır.



Şekil 3.53 Poli(BMA-ko-THPMA)'ın FT-IR spektrumu

Tablo 3.49 Poli(BMA-ko-THPMA)'ın FT-IR değeriendirilmesi (en karakteristiki olanları)

<u>Dalga Sayısı (cm⁻¹)</u>	<u>Titreşim Türü</u>
1728	C=O gerilme titreşimi
3485	OH gerilme titreşimi
1500	Aromatik halka C=C gerilme titreşimi

3.18.2 Poli(BMA-ko- THPMA)'ın ¹H-NMR Değeriendirilmesi

Kopolimerlerin ¹H-NMR spektrumları topluca Şekil 3.54'de verildi.

P(BMA-ko-THPMA)
(%molce)

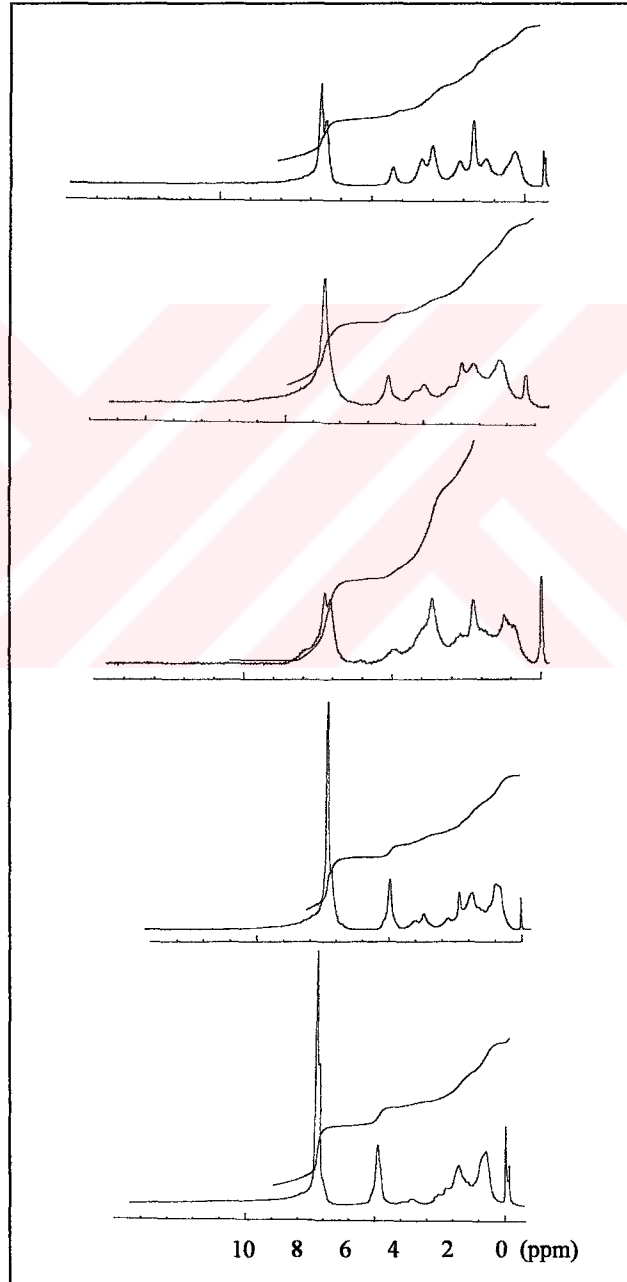
(27:73)

(36:64)

(42:58)

(75:25)

(82:18)



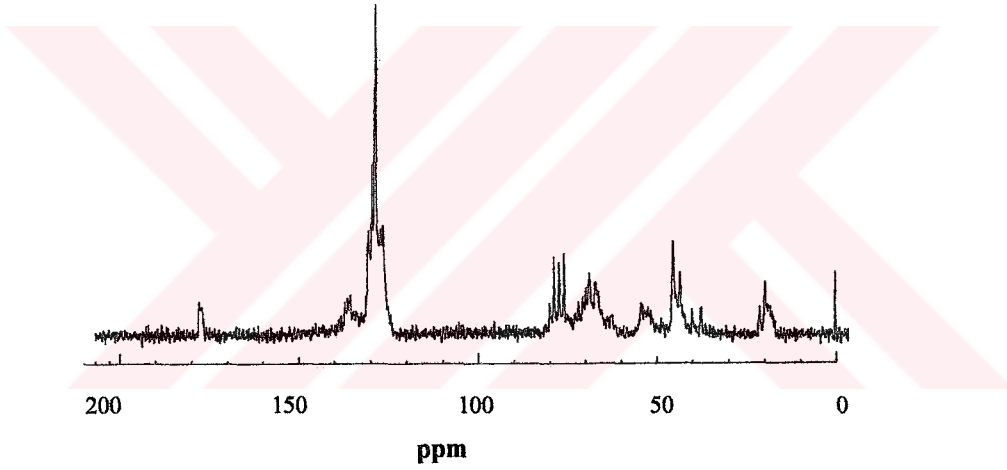
Şekil 3.54 Poli(BMA-ko- THPMA)'ın ¹H-NMR spektrumu (Çözücü: CDCl₃)

Tablo 3.50 Poli(BMA-ko-THPMA)'ın ^1H -NMR değeriendirilmesi(en karakteristik olanları)

<u>Kimyasal Kayma(ppm)</u>	<u>Proton Türü</u>
7,20-7,09	Aromatik halka protonları
4,94	BMA'daki OCH_2 protonları
2,35	THPMA'daki CH_2 protonları
1,94	THPMA'daki ana zincirdeki CH_3 protonları

3.18.3 BMA-THPMA kopolimerinin ^{13}C -NMR değeriendirilmesi

Kopolimerlerden sadece birinin ^{13}C -NMR spektrumu alınıp yapısı değeriendirildi ve spektrumu Şekil 3.55'de verildi.



Şekil 3.55 Poli(BMA-ko- THPMA)'ın ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 3.51 Poli(BMA-ko-THPMA)'ın ^{13}C -NMR değeriendirilmesi(en karakteristik olanları)

<u>Kimyasal kayma (ppm)</u>	<u>Karbon Türü</u>
19,5 ve 21,1	THPMA- BMA'daki CH_3
54	Kopolimerdeki kuaterner C
69,4	THPMA'daki OCH_2
67	BMA'daki OCH_2
176,6	THPMA'daki $\text{C} =$
177	BMA'daki $\text{C} = \text{O}$

3.19 BMA–THPMA kopolimer sisteminin monomer reaktiflik oranlarının belirlenmesi

Monomer reaktiflik oranlarını belirlemek için kopolimer bileşiminin %dönüşümleri $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından yararlanıldı.

Hesaplamalar yapılırken BMA’ daki (4,94 ppm) OCH_2 eğrisi ve her iki birime ait aromatik halka protonlarına(7 ppm) ait integral yükseklikleri esas alındı. Kopolimer bileşimleri aşağıda sıra ile gösterilen eşitliklerden hesaplandı.

Tablo 3.52 BMA-THPMA ‘nın Başlangıçtaki ve Kopolimerdeki Mol Fraksiyonları

Örnek No	M_1	M_2	m_2	m_1
1	0,089	0,915	0,82	0,18
2	0,230	0,770	0,75	0,25
3	0,360	0,64	0,42	0,58
4	0,74	0,26	0,36	0,64
5	0,83	0,17	0,27	0,73

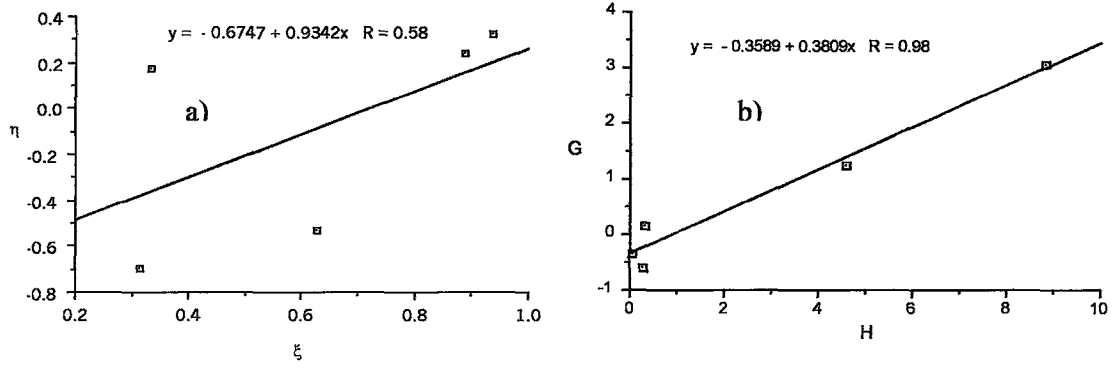
m_2 : BMA’ın kopolimerdeki mol fraksiyonu, m_1 :THPMA’nın kopolimerdeki mol fraksiyonu, M_2 :BMA’nın başlangıç mol fraksiyonu, M_1 :THPMA’nın başlangıç mol fraksiyonu alınarak hesaplamalar yapıldı ve değerler Tablo 3.53’de verildi.

Tablo 3.53 BMA ve THPMA’ın ATRP ile kopolimerizasyonunun sonuçları

Örnek no	$F=M_1 / M_2$	$f= m_1 / m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H= F^2/f$	$H =G/ \alpha +H$	$\xi = H/\alpha +H$
1	0,093	0,219	-0,332	0,039	-0,527	0,627
2	0,299	0,333	-0,598	0,268	-0,697	0,312
3	0,562	1,08	0,1547	0,292	0,175	0,331
4	2,846	1,77	1,238	4,576	0,239	0,886
5	4,88	2,7	3,073	8,82	0,326	0,937

Kelen -Tüdös parametrelerinden η ’ye karşı ξ grafiğe geçirildi (Şekil 3.56. a) Bu grafik $\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \xi - r_2 / \alpha$ ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrudan r_1 ve r_2 hesaplandı.

Finemann – Ross yöntemiyle reaktivlik oranını tayin etmek için F-R parametrelerinden G'ye karşı H grafiğe alındı ve grafik Şekil 3.56.b'de gösterildi. Bu doğrunun eğiminden r_1 ve r_2 hesaplandı .Polimerizasyon için bulunan değerler Tablo 3.54'de verildi.



Şekil 3.56 BMA-THPMA sistemi için a)Kelen-Tüdös b) Finemann-Ross grafikleri

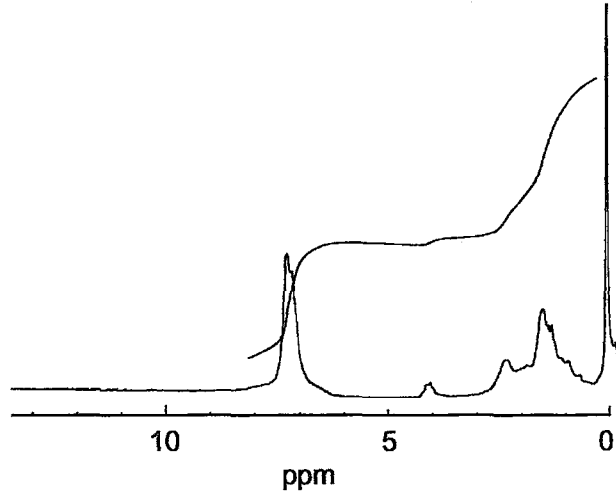
Tablo 3.54 BMA-THPMA'nın monomer reaktivlik oranları

Sistem	Metod	r_1	r_2	r_1, r_2
ATRP	K-T	0,39	0,27	0,11
	F-R	0,36	0,38	0,14

r_1 : THPMA

3.20 Poli(PMA -b-EMA) AB türü blok kopolimerin karakterizasyonu

Poli(PMA-b-EMA) diblok kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.57, değerlendirilmesi Tablo 3.55'de, karşılaştırmalı GPC eğrisi Şekil 3.58'de verilmiştir.

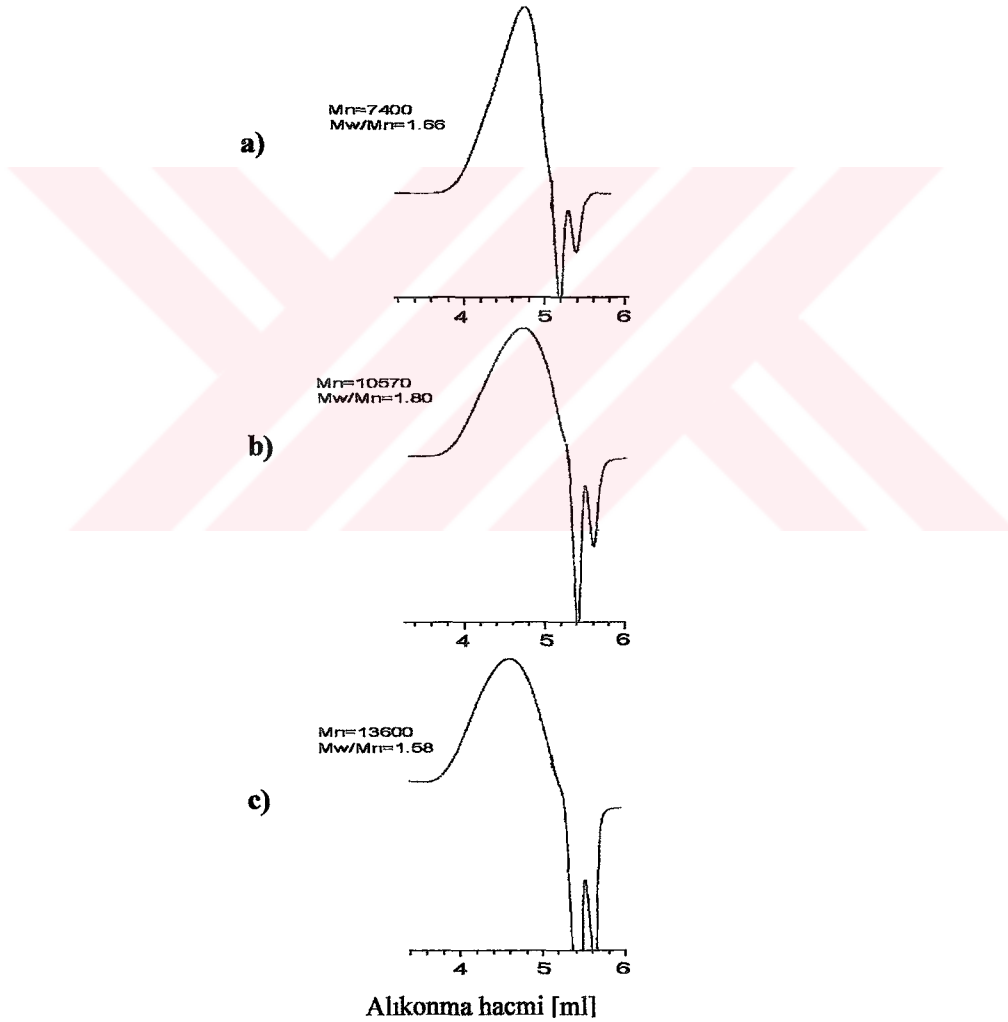


Şekil 3.57 Poli(PMA-b-EMA)'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Tablo 3.55 Poli(PMA-b-EMA)'ın ^1H -NMR değeriendirilmesi (en karakteristik olanları)

<u>Kimyasal Kayma(ppm)</u>	<u>Proton Türü</u>
6,9 – 7,3	Aromatik halka protonları
4,02	O – CH ₂ protonları
2,38	C – CH ₂ protonları
1,6	CH ₃ protonları

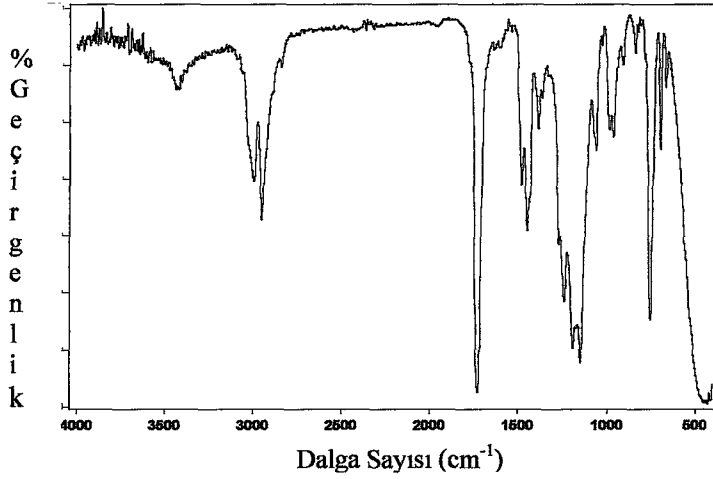
Poli(PMA–b-EMA)'ın ^1H -NMR spektrumundan yapılan hesaplamada PMA birimleri %27 bulunurken GPC kromatogramında da %29 olarak hesaplandı.



Şekil 3.58 a) Monomer/Başlatıcı oranı 25/1 olan PoliPMA'nın b) Monomer/Başlatıcı oranı 100/1 olan PoliPMA'nın c) Poli(PMA-b-EMA) blok kopolimerinin GPC eğrileri

3.21 Poli(BMA-b- MMA)'ın karakterizasyonu

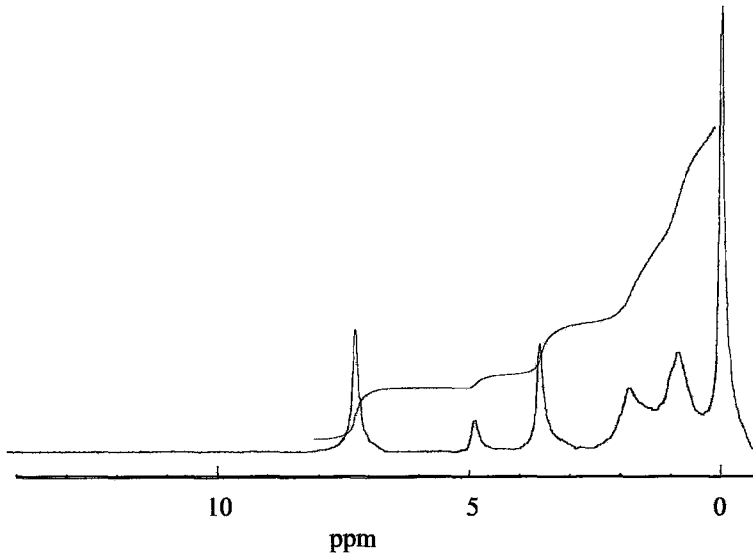
Poli(BMA-b-MMA)'ın yapısı IR (Şekil 3.59), ^1H -NMR (Şekil 3.60) spektrumları ile karakterize edildi. Değerlendirilmeleri sırasıyla Tablo 3.56 ve Tablo 3.57'de verildi.



Şekil 3.59 Poli(BMA-b-MMA)'ın IR spektrumu

Tablo 3.56 Poli(BMA-b- MMA)'ın IR değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

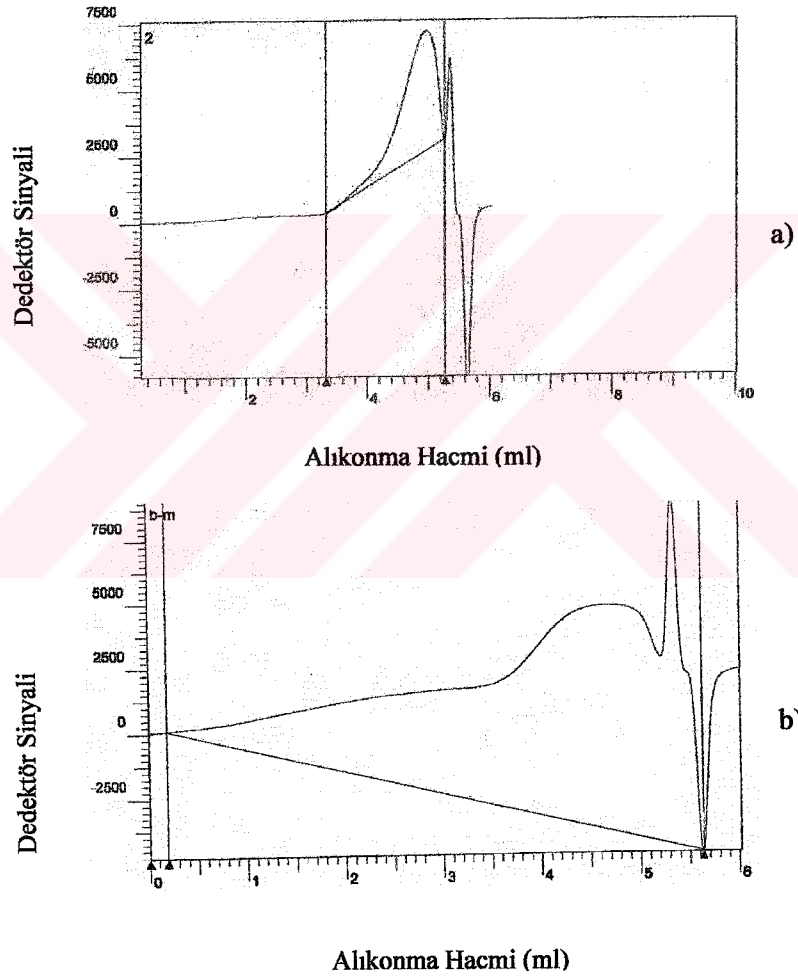
<u>Dalga Sayısı(cm^{-1})</u>	<u>Titreşim Türü</u>
1738	C=O gerilme titreşimi
1590	Aromatik C=C gerilme titreşimi
1146	C-O-C simetrik gerilme titreşimi



Şekil 3.60 Poli(BMA -b -MMA)'ın ^1H -NMR Spektrumu

Tablo 3.57 Poli(BMA-b - MMA)'ın ^1H -NMR spektrum değeriendirilmesi (en karakteristlik olanları)

<u>Kimyasal Kayma (ppm)</u>	<u>Proton Türü</u>
0, 89	BMA'daki CH_3
1,88	MMA'daki CH_3
3,06	MMA'daki OCH_3
4,09	BMA'daki OCH_2
7,27	BMA'daki aromatik halka protonları



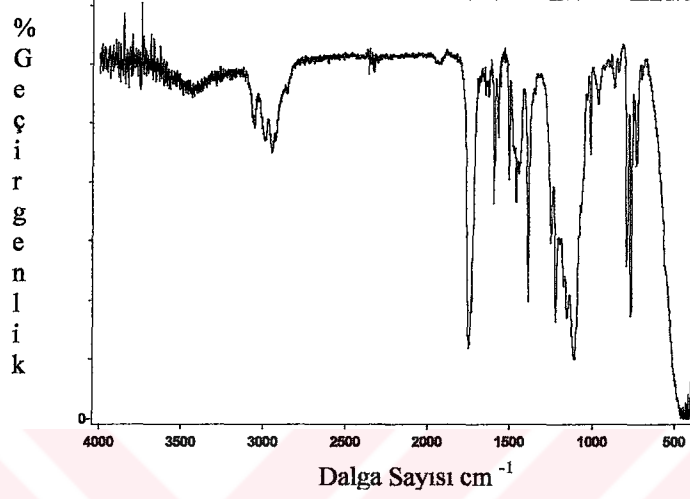
Şekil 3.61 a) Makro başlatıcı PoliBMA b) Poli(BMA-b - MMA)'ın GPC eğrileri

Tablo 3.58 Poli(BMA-b-MMA)'ın GPC verileri

Polimer	Mn	Mn/Mw
PoliBMA	6600	1,7
Poli(BMA-b-MMA)	12248	2,6

3.22 Poli(NMA –b –MMA)’ın Karakterizasyonu

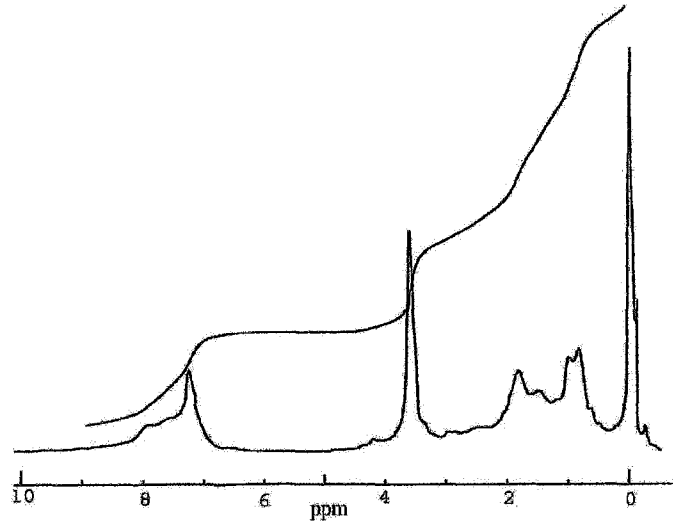
Poli(NMA–b-MMA)’ın yapısı IR (Şekil 3.62), ^1H -NMR (Şekil 3.63), ^{13}C -NMR (Şekil 3.64) teknikleri ile karakterize edildi. Değerlendirilmeleri sırasıyla Tablo 3.59, Tablo 3.60, Tablo 3.61’de verildi.



Şekil 3.62 Poli(NMA–b-MMA)’ın FT-IR Spektrumu (NaCl pencere üzerinde alındı)

Tablo 3.59 Poli(NMA–b-MMA)’ın FT-IR spektrum değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

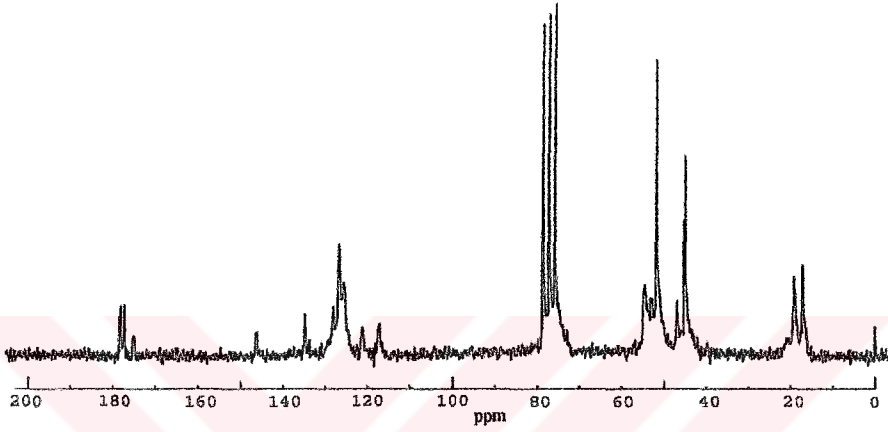
<u>Dalga Sayısı(cm^{-1})</u>	<u>Titreşim Türü</u>
1750	C=O gerilme titreşimi
1609	Aromatik halkanın C=C gerilme titreşimi
1150	C-O-C simetrik gerilme titreşimi



Şekil 3.63 Poli(NMA–b-MMA)’ın ^1H -NMR Spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

Tablo 3.60 Poli(NMA–b - MMA)’ın ^1H -NMR spektrum değeriendirilmesi (en karakteristik olanları)

<u>Kimyasal Kayma(ppm)</u>	<u>Proton Türü</u>
3,6	MMA daki OCH_3 protonları
7,26-8,3	NMA daki aromatik halka protonları



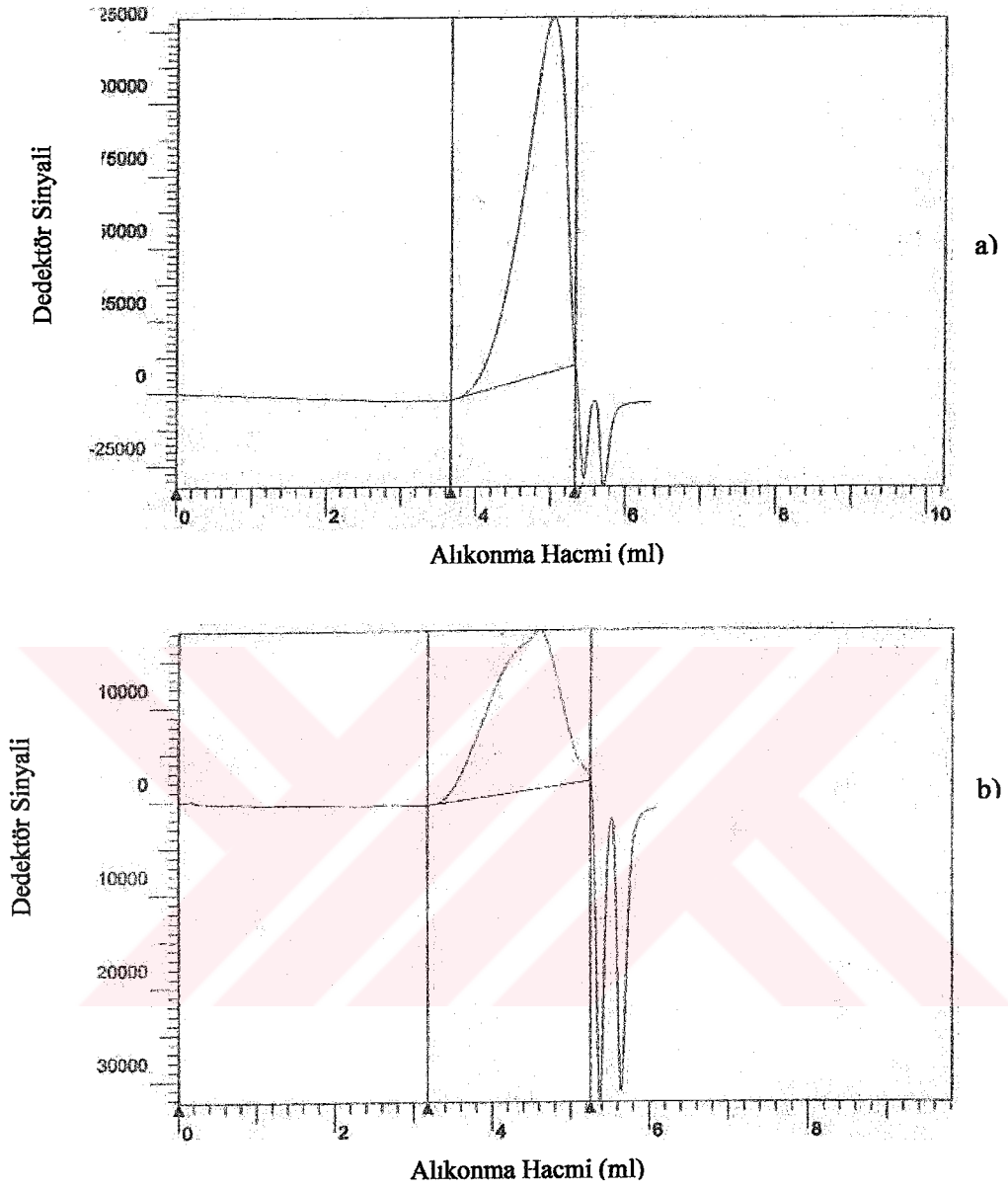
Şekil 3.64 Poli(NMA–b-MMA)’ın ^{13}C -NMR Spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

Tablo 3.61 Poli(NMA–b-MMA)’ın ^{13}C -NMR değeriendirilmesi (en karakteristik olanları)

<u>Kimyasal Kayma (ppm)</u>	<u>Karbon Türü</u>
177,7	NMA daki $\text{C} = \text{O}$
176,8	MMA daki $\text{C} = \text{O}$
126,3-120,18-117	NMA daki aromatik halka daki CH

Tablo 3.62 Poli(NMA–b-MMA)’ın GPC verileri

Polimer	Mn	Mn/Mw
PoliNMA	9193	1,7
PoliNMA-b-MMA	18810	1,8

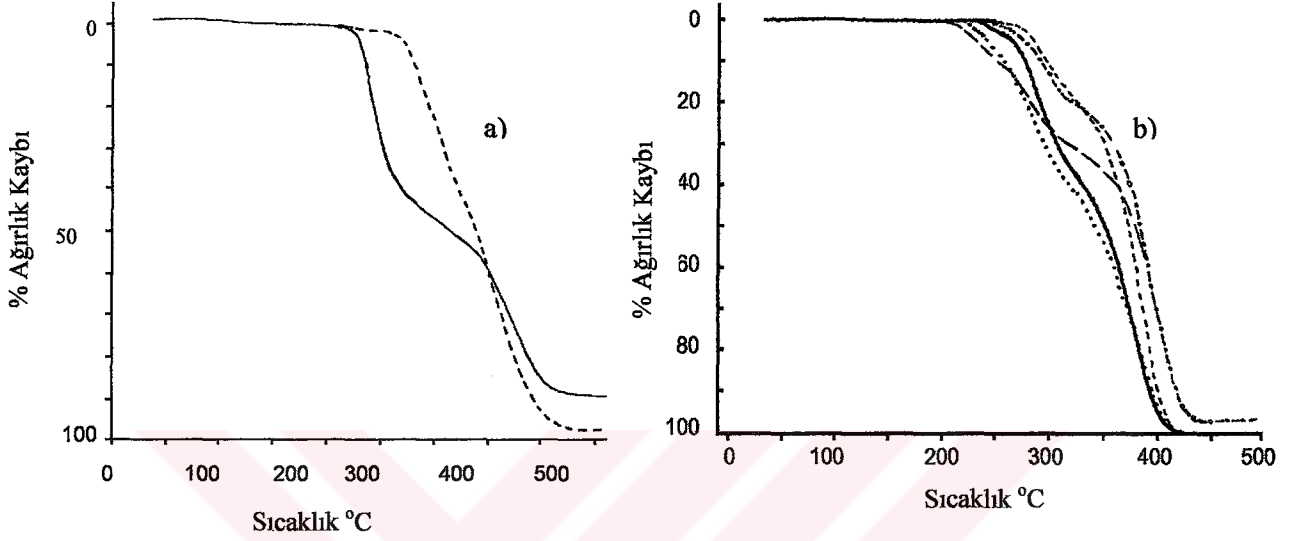


Şekil 3.65 a) Makro başlatıcı PoliNMA, b)Poli(NMA–b-MMA)’ın GPC eğrileri

Poli(NMA–b-MMA)’ın ^1H -NMR spektrumunda yapılan hesaplamada NMA birimleri %32 bulunurken GPC kromatogramında %31 olarak hesaplandı.

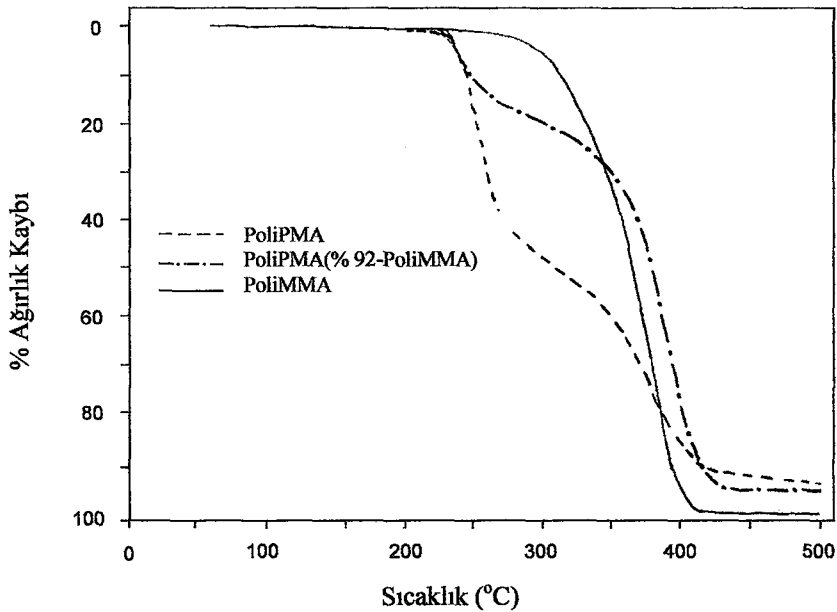
3.23 Polimerlerin TGA Ölçümleri

ATRP ya da serbest radikalik yolla oda sıcaklığından 500 °C 'ye kadar 10 °C/dakika ısıtma hızıyla azot atmosferinde ısıtılan polimer, kopolimer ve blend polimerlerin termogravimetrik eğrileri aşağıdaki şekillerde gösterildi.



Şekil 3.66 a) ATRP (sürekli çizgi) ve serbest radikal polimerizasyonla (kesikli çizgi) elde edilen PolipMA'nın TGA eğrileri b) Poli(PMA-ko-MMA)'nın farklı bileşimlerindeki TGA eğrileri

----- (19%PMA, ATRP),
 ----- (62%PMA, ATRP),
 (42%PMA, serbest rad. yolla)
 -o-o-o-o-o- (48%PMA, ATRP)
 -.-.-.-.- (18%PMA, serbest rad.)

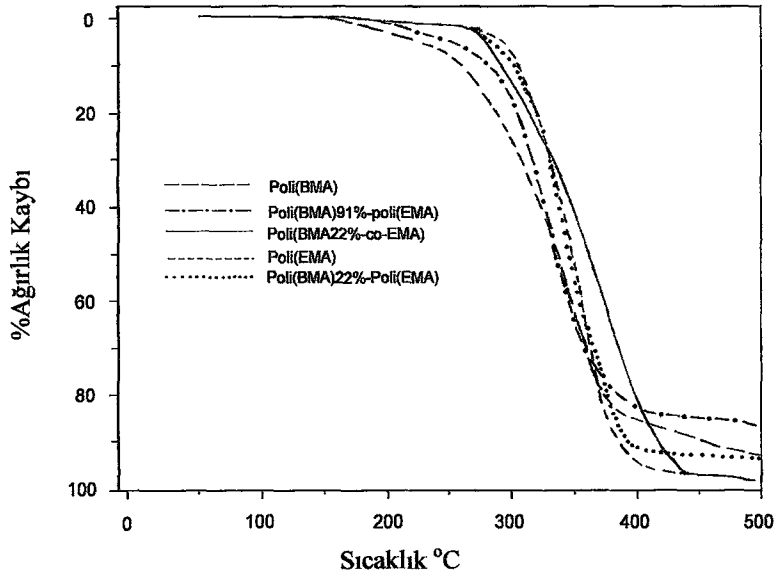


Şekil.3.67 PMA ve MMA'nın homopolimeri ile PoliPMA(%92)-PoliMMA'nın blendinin TGA eğrileri

Tablo 3.63 PMA ve MMA'ın homopolimer, kopolimer ve blendlerinin TGA verileri

Polimerler	^a T _i	^b T _f	^c T _{%50}	300 °Cde %Ağırlık kayıpları	350 °Cde %Ağırlık kayıpları	400 °Cde %Ağırlık kayıpları	400 °C deki (%)artık
Poli(PMA) (ATRP yoluyla)	220	422	323	46	58	83	6
Poli(PMA-ko-MMA)(ATRP yoluyla (molce, 19%PMA)	256	422	377	10	28	88	0
Poli(PMA-ko-MMA) ATRP yoluyla (molce, 48%PMA)	248	435	388	12	27	72	1
Poli(PMA-ko-MMA) ATRP yoluyla (molce, 62%PMA)	206	430	382	25	36	72	1
Poli(PMA) Serbest rad.ile	264	426	342	21	57	93	2
Poli(PMA-ko-MMA) serbest rad. (molce, 18%PMA)	235	422	350	25	50	95	0
Poli(PMA-ko-MMA) serbest radi. (molce, 42%PMA)	218	422	348	32	54	95	0
Poli(PMA)92%-Poli(MMA)[blend]	218	428	375	18	31	80	7
Poli(PMA)19%-Poli(MMA)[blend]	216	412	370	10	30	84	7
Poli(MMA)(ATRP yoluyla)	260	410	362	5	35	94	2

a:Başlangıç bozunma sıcaklığı, b:Son bozunma sıcaklığı, c: %50 ağırlık kaybındaki bozunma sıcaklığı

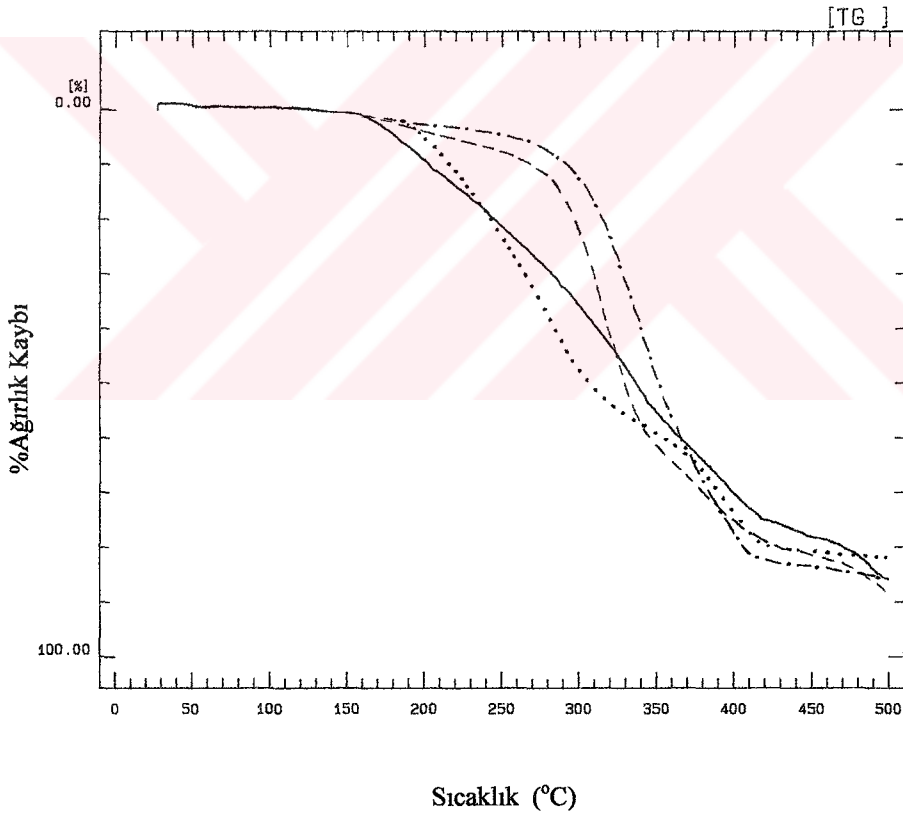


Şekil 3.68 BMA'ın homopolimeri, EMA ile hazırlanan kopolimer ve blendlerinin azot atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar alınan TGA eğrileri

Tablo 3.64 BMA'nın homopolimeri, EMA ile hazırlanan kopolimer ve blendlerinin TGA verileri

Polimerler	^a T _{baş}	^b T _{son}	^c T _{%50}	300 ⁰ C'deki % ağırlık kaybı	350 ⁰ C'deki % ağırlık kaybı	400 ⁰ C'deki % artık
Poli(BMA)	150	250 ^b	338	25	61	12
Poli(EMA)	170	280	352	5	46	5
Poli(BMA%91-ko-EMA)	150	260	360	15	43	16
Poli(BMA%22-ko-EMA)	170	270	367	10	61	20
Poli(BMA)%91-Poli(EMA)	150	230	340	12	60	16
Poli(BMA)%57-Poli(EMA)	155	240	350	17	50	19
Poli(BMA)%22-Poli(EMA)	160	264	352	8	48	9
Poli(BMA)%14-Poli(EMA)	160	280	355	5	45	7

a:Başlangıç bozunma sıcaklığı, b:Son bozunma sıcaklığı, c: %50 ağırlık kaybındaki bozunma sıcaklığı

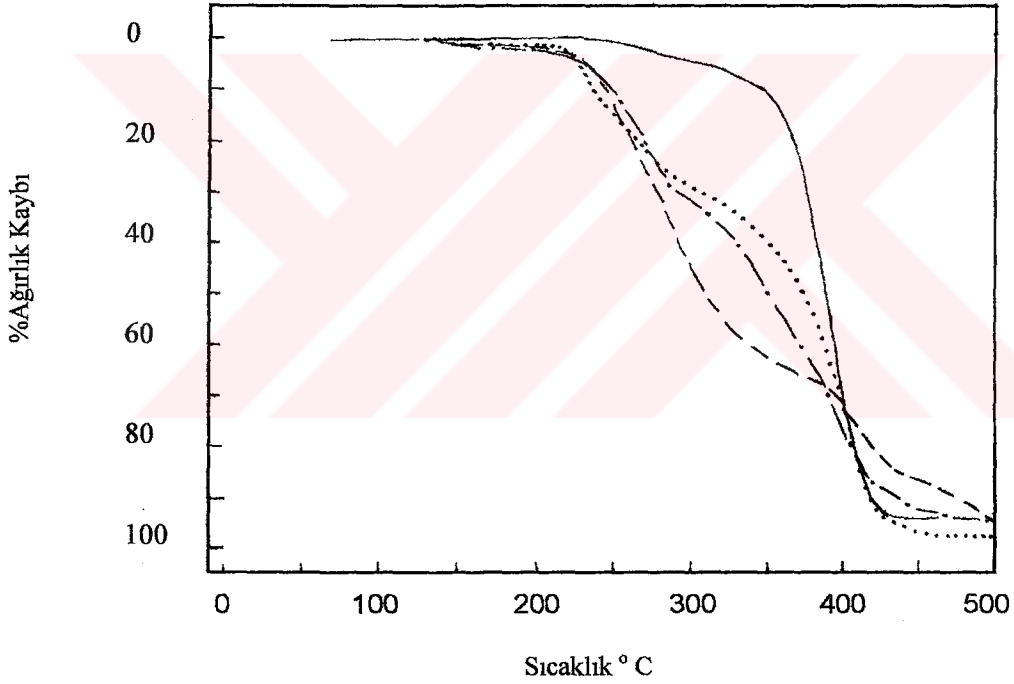


Şekil 3.69 BMA'nın azot atmosferinde 10 °C/ dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtılan TGA eğrileri; — PoliTHPMA, ... Poli(THPMA %75-ko-BMA),
- - - - - Poli(THPMA %40-ko-BMA), - · - · - Poli(THPMA%25-ko-BMA)

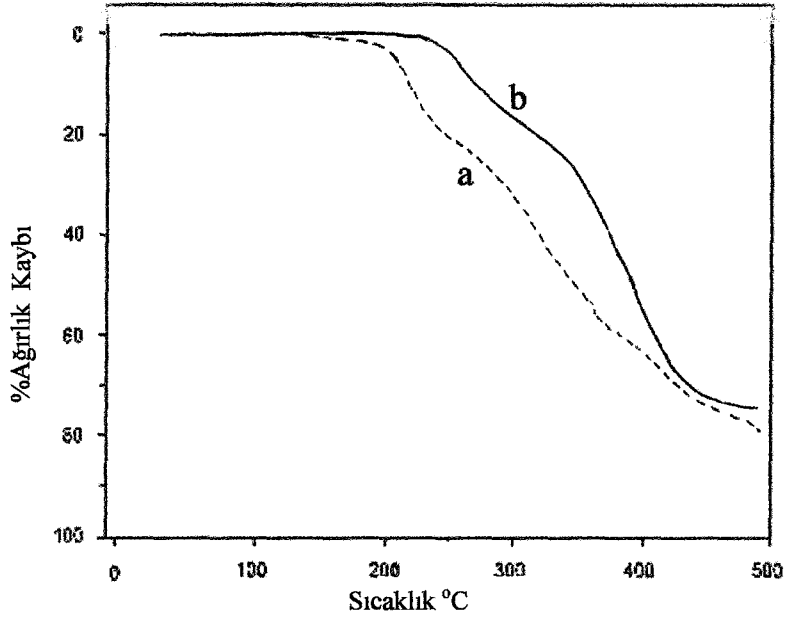
Tablo 3.65 PoliTHPMA ve Poli(THPMA-ko-BMA)'ın farklı bileşimlerdeki TGA verileri

Polimer	^a T _b	^b T	300°C'deki % Ağırlık Kaybı	350°C'deki %Ağırlık Kaybı	400°C'de % Ağırlık Kaybı	500°C'deki Artık(%)
PoliTHPMA	170	340	35	55	70	15
Poli(THPMA%75-ko-BMA)	180	310	48	60	75	18
Poli(THPMA%40-ko-BMA)	240	330	20	61	75	11
Poli(THPMA%25-ko-BMA)	260	351	12	47	76	15

a: Başlangıç bozunma sıcaklığı, b: %50 Ağırlık kaybındaki sıcaklık



Şekil 3.70 Polimerlerin azot atmosferinde 10 °C/ dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtılan TGA eğrileri; [— Poli(PMA), ----- Poli(PKEMA), - . - . - Poli(PKEMA)75%-Poli(PMA), ... Poli(PKEMA)30%-Poli(PMA)]



Şekil 3.71 a) Serbest Radikalik yolla b) ATRP metoduyla hazırlanan PoliSMMA'nın TGA eğrileri (10 °C/dk ısıtma hızı ile alındı)

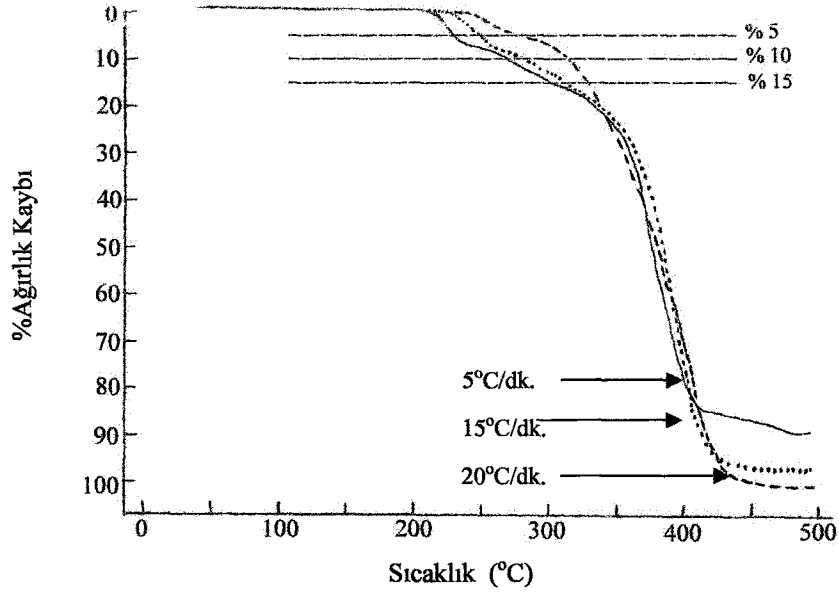
Tablo 3.66 PoliSMMA'nın TGA verileri

Polimer	^a T _b	^b T%50	300°C'deki % Ağırlık Kaybı	350°C'deki %Ağırlık Kaybı	400 °C'deki % Ağırlık Kaybı	500 °C 'deki % Artık
SMMA (ATRP)	248	389	19	31	57	18
SMMA (Serbest Rad. yolla)	180	340	33	54	71	13

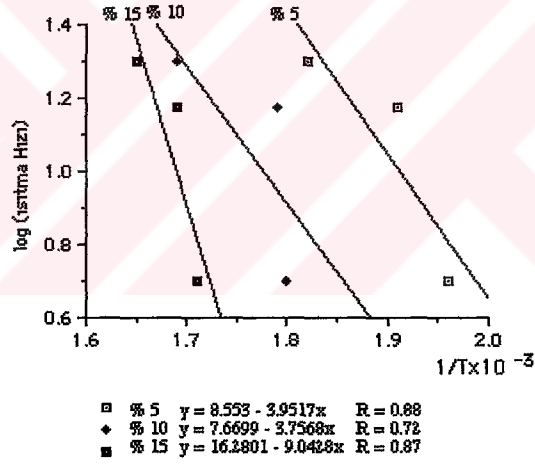
a: Başlangıç bozunma sıcaklığı, b: %50 ağırlık kaybındaki bozunma sıcaklığı

3.24 MHRK yöntemiyle PoliPMA ve PoliNMA'nın termal bozunmasına yönelik aktivasyon enerjisinin Tayini

Şekil 3.72 PoliPMA'nın, Şekil 3.74 PoliNMA'nın farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrilerini göstermektedir. Farklı ısıtma hızlarında çalışılan deneylerde $1/T$ 'ye karşı $\log(\text{ısıtma hızı})$ değerleri çizilerek elde edilen doğruların eğiminden aktivasyon enerjileri hesaplandı. Sonuçlar Tablo 3.67 ve Tablo 3.68'de verildi.



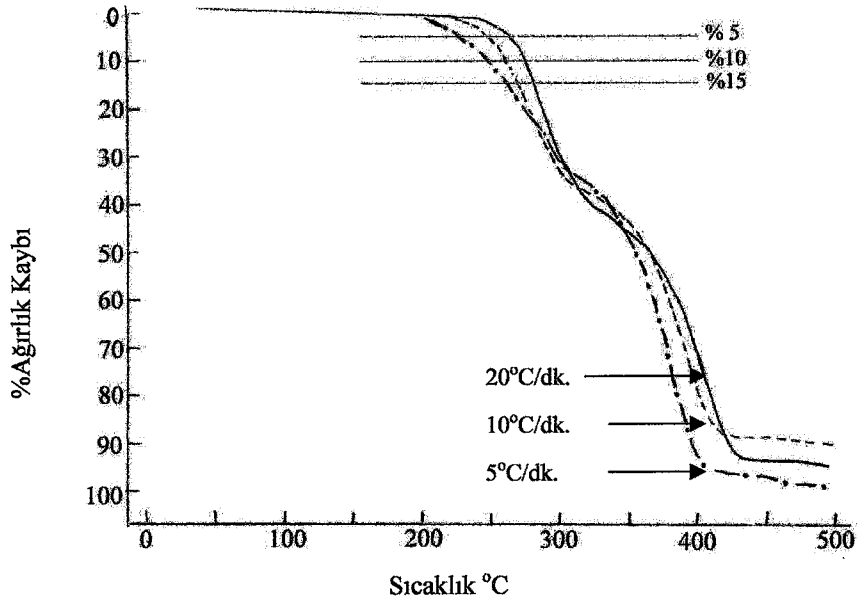
Şekil 3.72, PoliPMA'nın değişik ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri



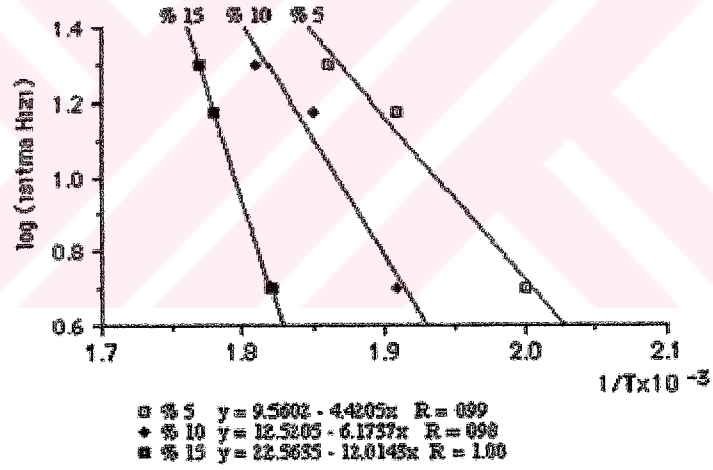
Şekil 3.73 PoliPMA'nın değişik ağırlık kayıplarındaki $1/T$ ' ye karşı $\log(\text{ısıtma hızı})$ grafiği

Tablo 3.67 PoliPMA'nın termal bozunmasına ilişkin aktivasyon enerjisi

Ağırlık Kaybı%	Aktivasyon Enerjileri (kcal/mol)
5	7,82
10	7,44
15	17,90
Ortalama	11,05



Şekil 3.74 PoliNMA'nın değişik ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri



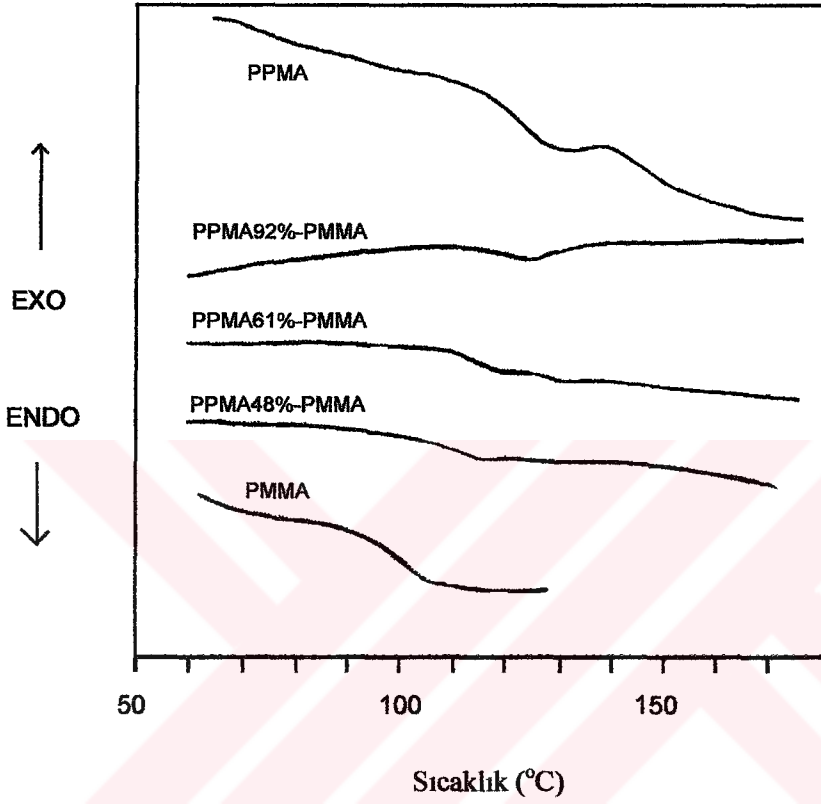
Şekil 3.75 PoliNMA'nın değişik ağırlık kayıplarındaki 1/T' ye karşı log(ısıtma hızı) grafiği

Tablo 3.68 PoliNMA termal bozunmasına ilişkin aktivasyon enerjileri

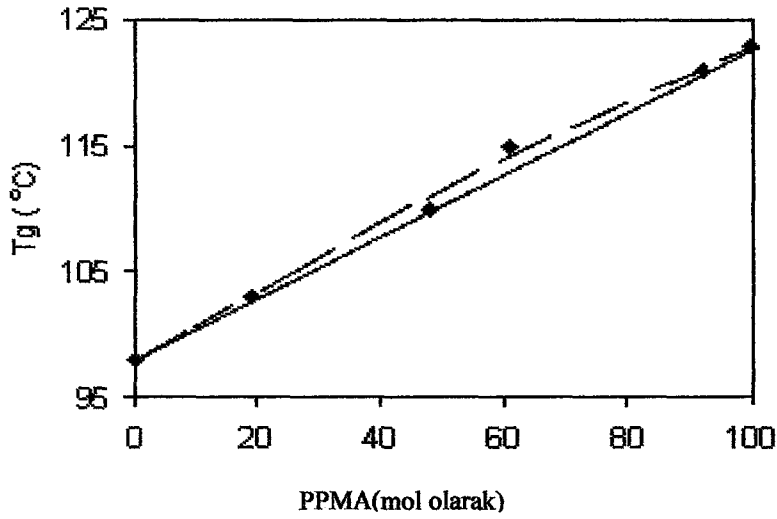
Ağırlık Kaybı%	Aktivasyon Enerjileri(kcal/mol)
5	8,752
10	12,22
15	23,78
Ortalama	14,92

3.25 Polimerlerin DSC Ölçümleri

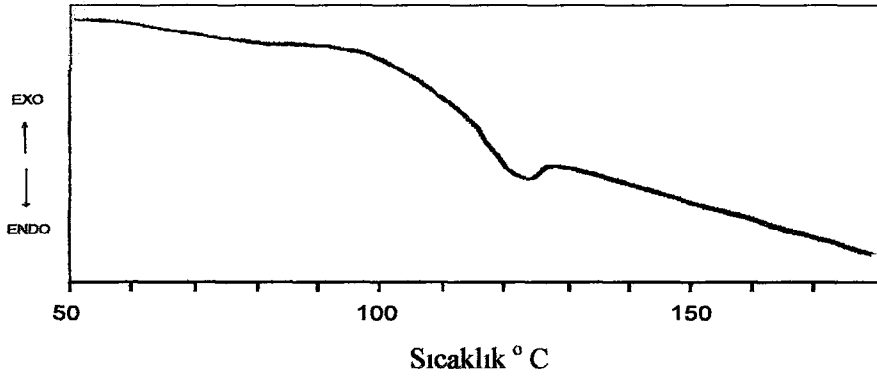
Polimer ve polimer blendlerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC eğrilerinden belirlendi. Örnekler 20°C/dakika ısıtma hızıyla azot atmosferinde 200 °C'ye kadar ısıtılarak eğriler kaydedildi.



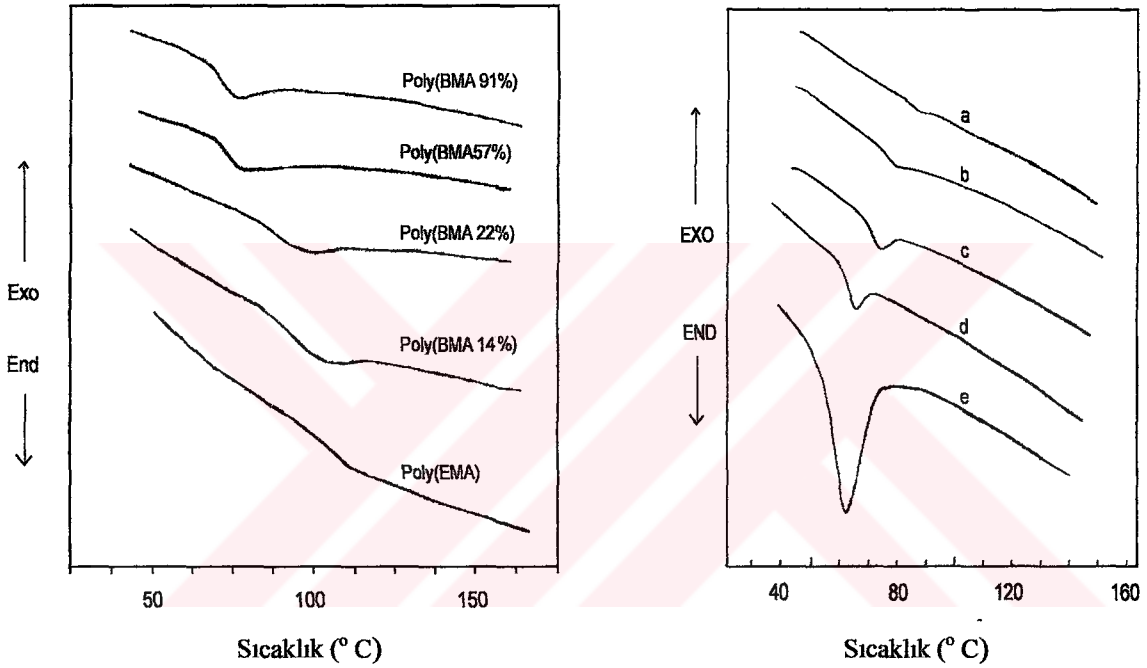
Şekil 3.76 PoliPMA ve poli(MMA)' ın blendlerinin ve Poli(MMA) ile PoliPMA 'nın homopolimerinin 20 dk/°C ısıtma hızı ile 200 °C'ye kadar DSC eğrileri



Şekil 3.77 Blendlerde PMA'ın mol fraksiyonunun fonksiyonu olarak blendlerin Tg'lerine bağlı grafiği



Şekil 3.78 Poli(PMA92%-ko-MMA)'ın DTA eğrisi (20 °C/dk ısıtma hızıyla kaydedildi)

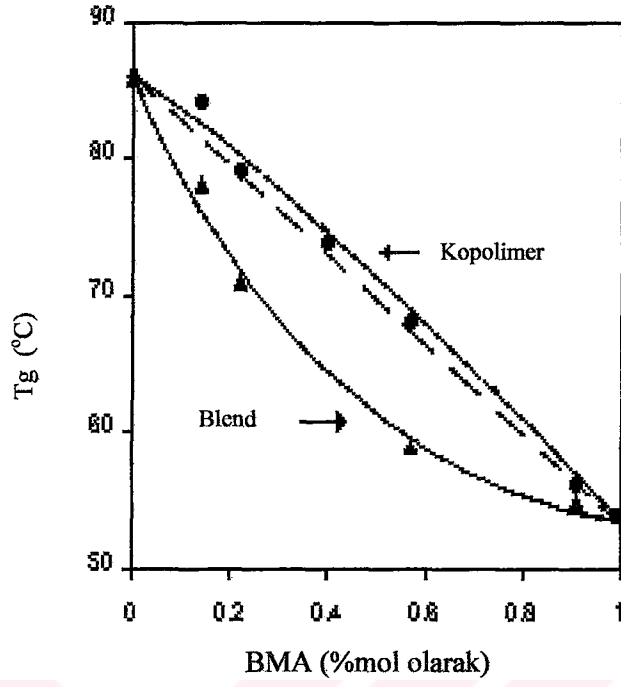


Şekil.3.79 PoliBMA ve poli(EMA)'nın blendlerinin ve poli(EMA)'nın 20 °C/ dk ısıtma hızı ile 200 °C'ye kadar DSC eğrileri

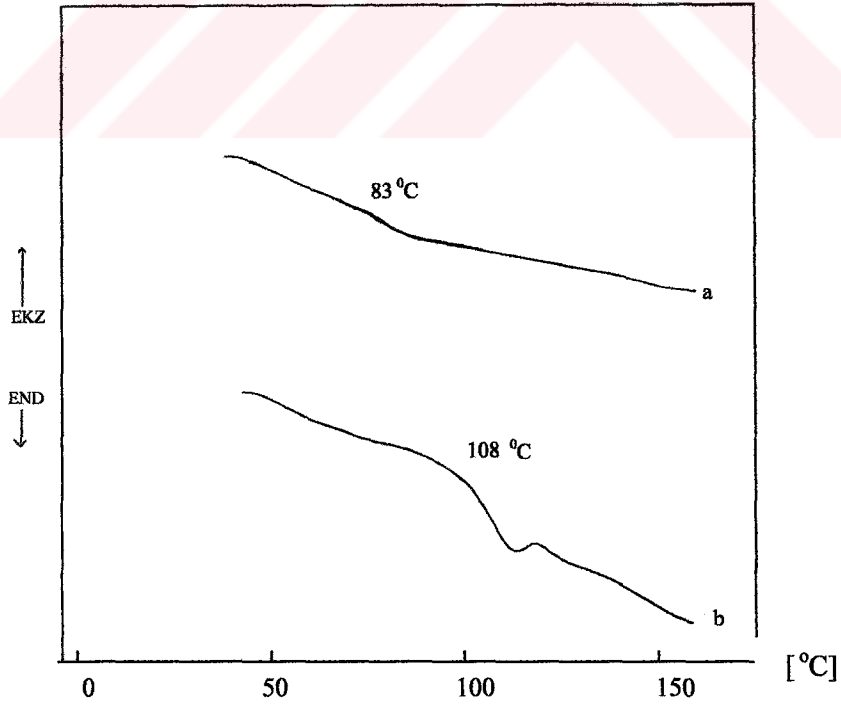
Şekil 3.80 PoliBMA ve Kopolimerlerin 20°C/ dk ısıtma hızı ile 200 °C'ye kadar DSC eğrileri [a)poli(BMA14%),(b)poli(BMA22%-ko-EMA) (c)poli(BMA40%-ko-EMA)(d)poli(BMA40%- ko-EMA)(e) poli(BMA)]

Tablo 3.69 PoliBMA ile PoliEMA'nın blendleri ve Poli(BMA-ko-EMA)'nın T_g değerleri

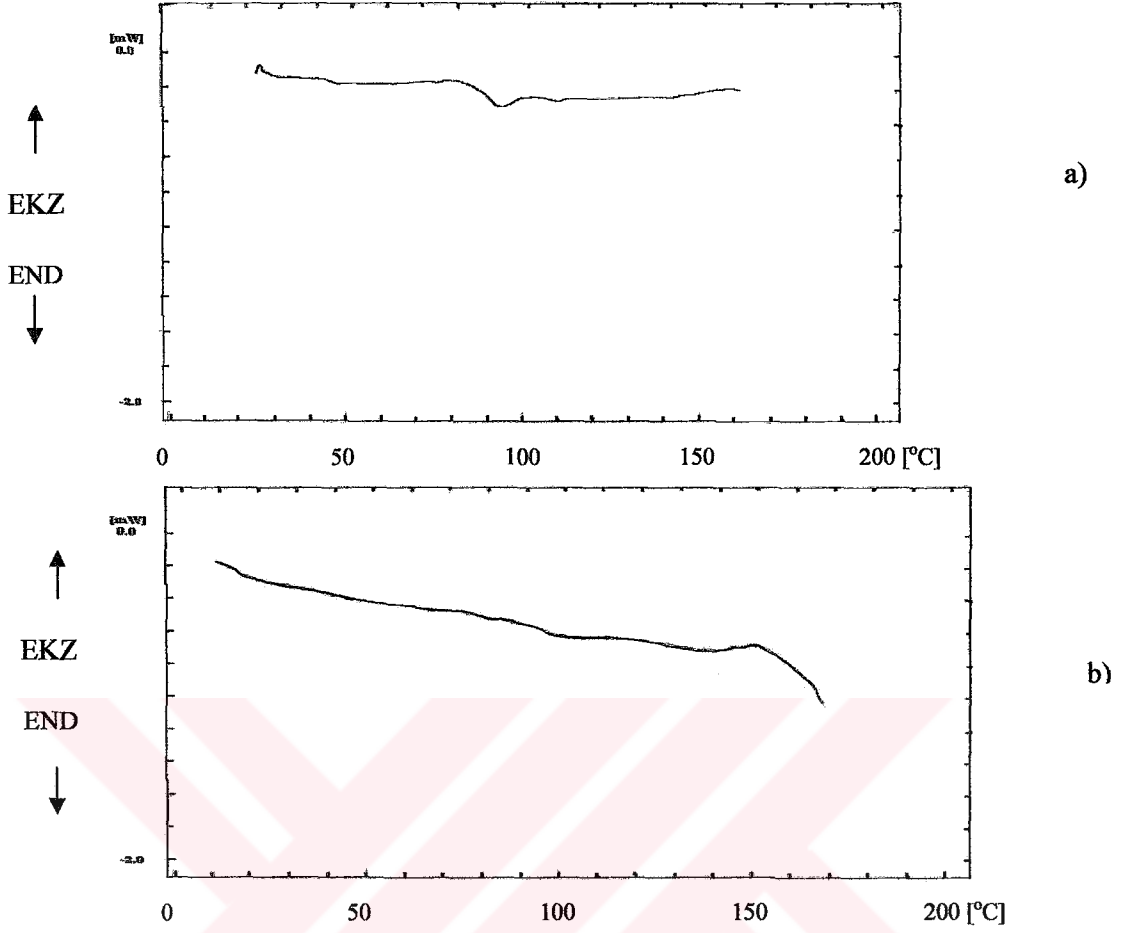
Polimerler	m_1	Kopolimerin T_g 'si	Polimer blendlerinin T_g 'si
Poli(EMA)	0,0	86	86
1	14	84	78
2	22	79	71
3	40	74	-
4	57	68	59
5	80	-	-
6	91	56	55
Poli(BMA)	100	54	54



Şekil 3.81 Kopolimer ve blendlerde BMA'nın mol fraksiyonunun fonksiyonu olarak kopolimer ve blendlerin Tg'lerine bağlı grafiği



Şekil 3.82 PoliSMMA'nın a) ATRP yoluyla b) Serbest Radikalik yolla hazırlanan DSC eğrileri



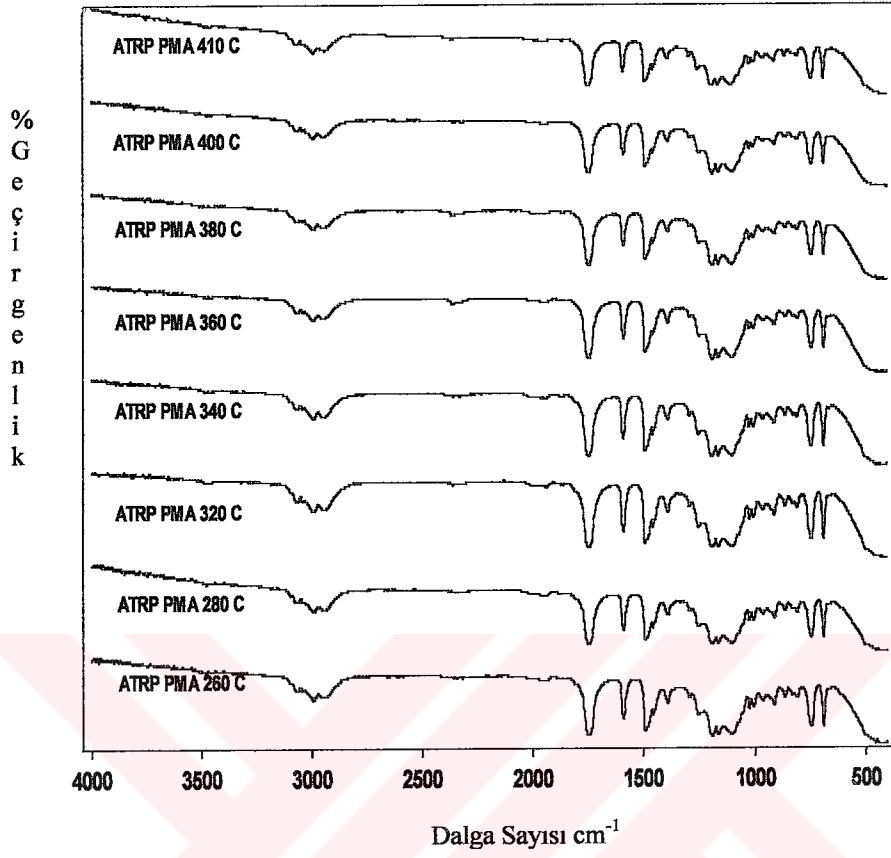
Şekil 3.83 a) PolinMA %40 – PolimMA blendinin DSC ve b) PolinMA’nın DTA eğrisi

3.26 Polimerlerin Termal Degradasyonu

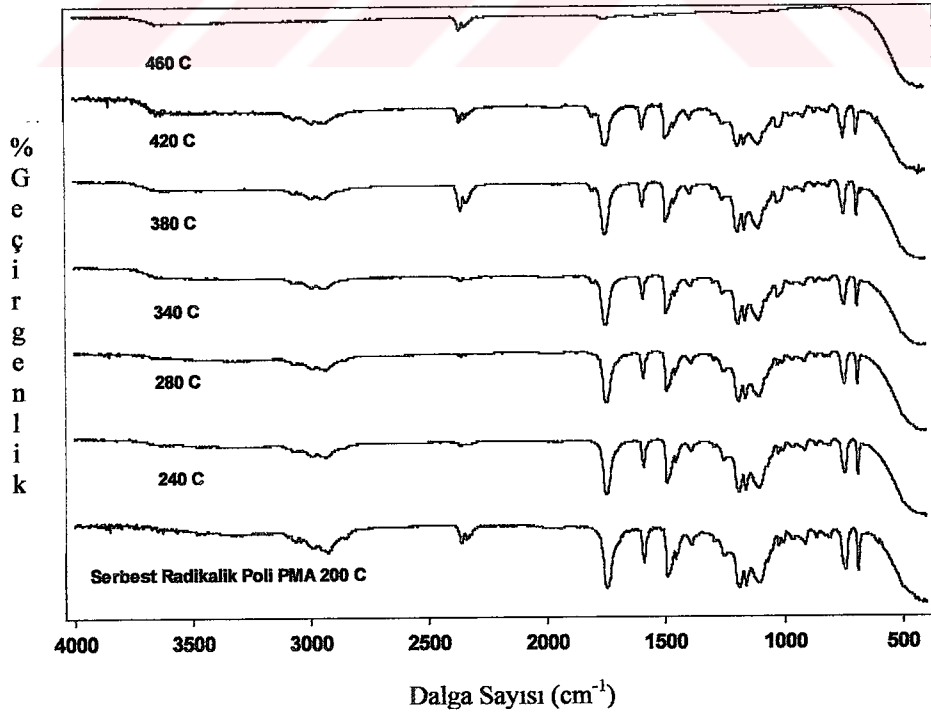
Polimerlerin degradasyonu için kullanılan özel düzeneğe istenilen sıcaklığa kadar ısıtılan polimerlerin parçalanmasıyla oluşan degradasyon ürünleri halka fraksiyonu (CRF, Cold Ring Fraction) ve sıvı azotta toplanan kısım olmak üzere iki fraksiyon olarak toplandı. CRF terimi ilk olarak McNeill tarafından kullanılmıştır.

3.26.1 Polimerlerin Degradasyonu Süresince FT-IR Spektrumlarındaki Değişiklikler

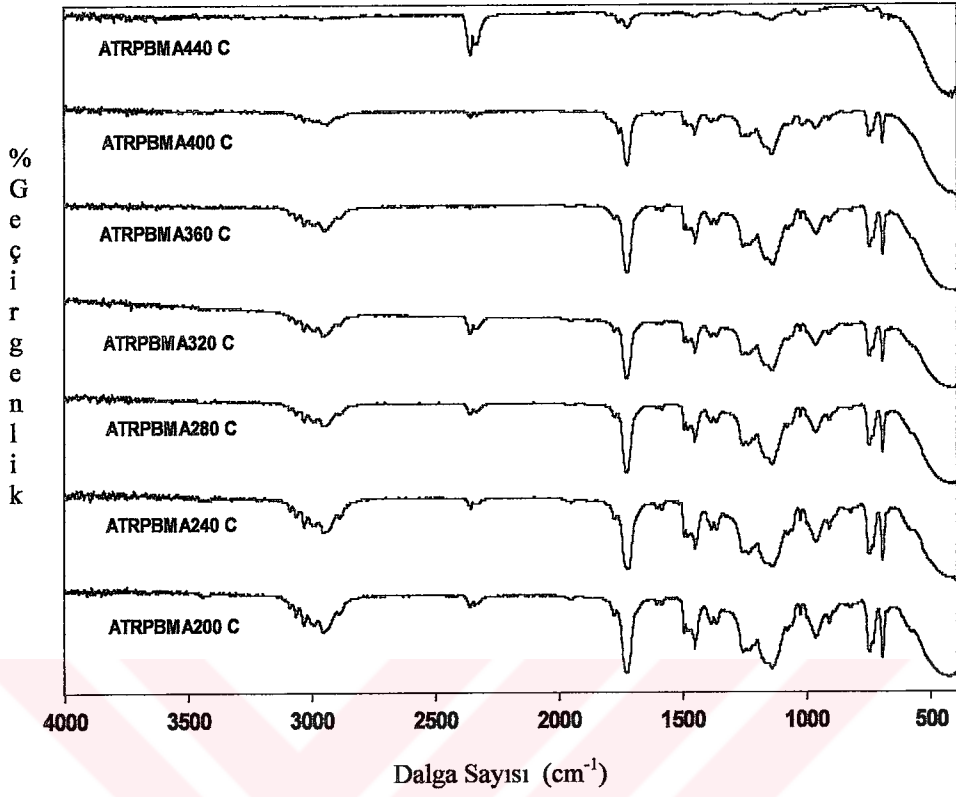
Polimerlerin degradasyonu süresince FT-IR spektrumlarındaki değişiklikleri gözlemek amacıyla bir miktar polimer (film haline getirilecek kadar) CH_2Cl_2 ’de çözülüp NaCl pencere üzerinde film yapıldı. Hazırlanan film özel bir cam düzeneğe konularak argon gazı atmosferinde $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızıyla 200°C – 450°C aralığında ısıtılarak kısmi olarak degrade edildi ve her bir basamak için FT-IR spektrumu kaydedildi



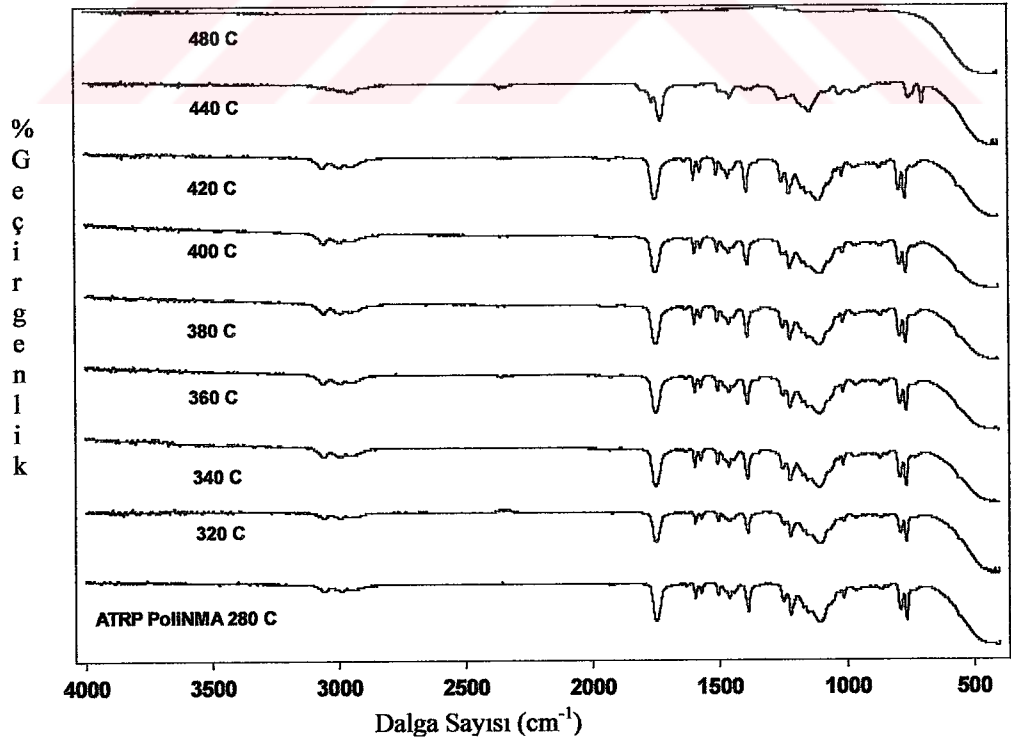
Şekil 3.84 Kısmi degrade edilen ATRP ile hazırlanan PoliPMA'nın FT- IR spektrumları



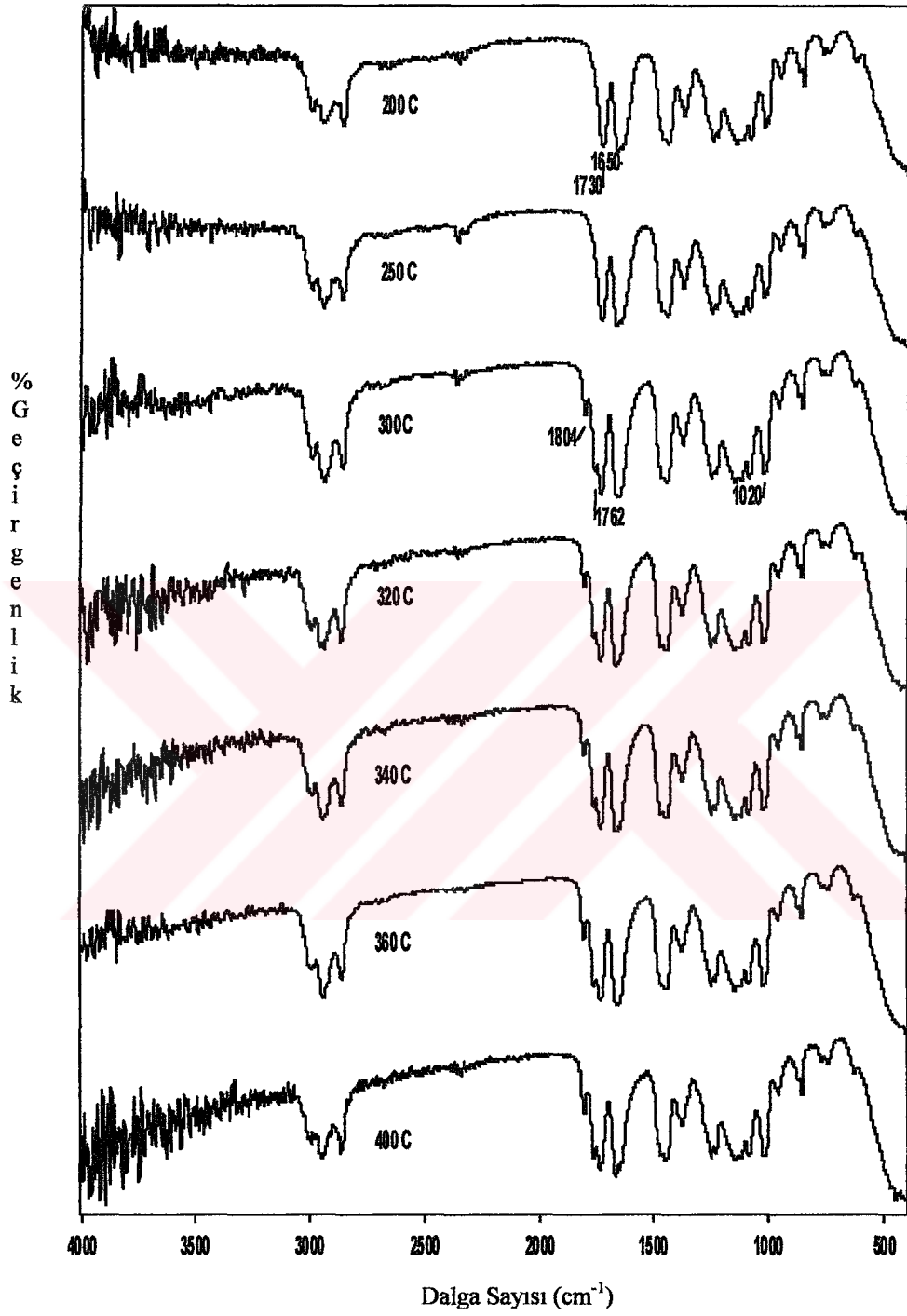
Şekil 3.85 Kısmi degrade edilen Serbest Radikalik PoliPMA'nın FT- IR spektrumları



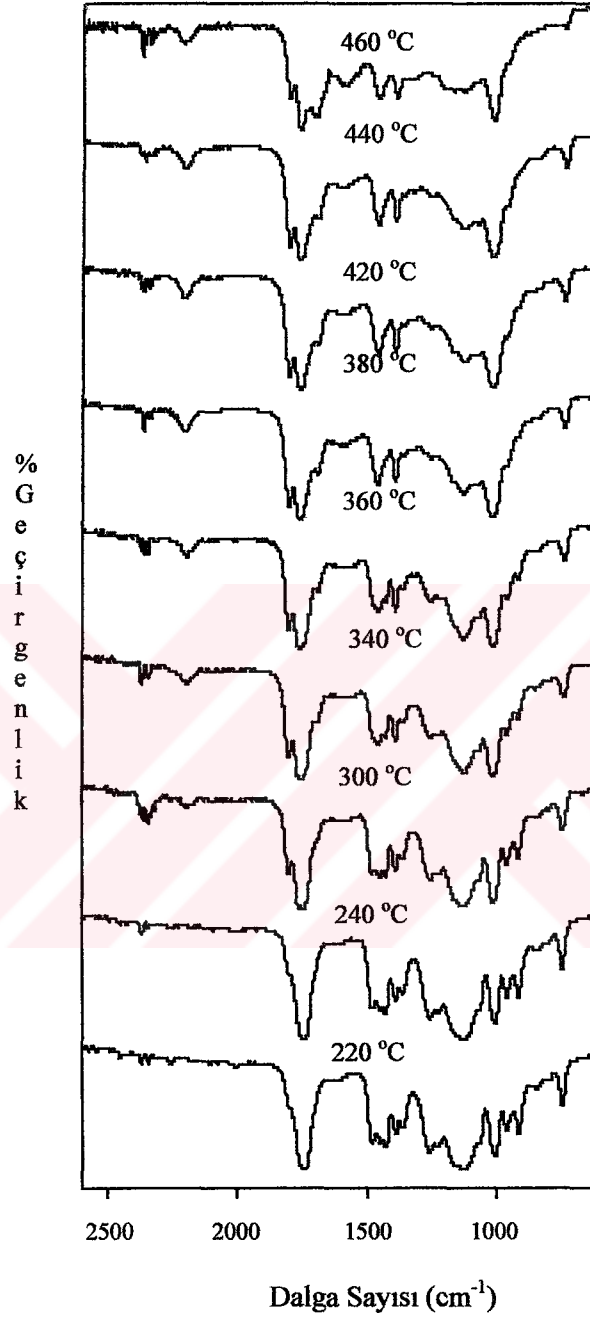
Şekil 3.86 Kısmi degrade edilen PoliBMA'nın FT- IR spektrumları



Şekil 3.87 Kısmi degrade edilen PoliNMA'nın FT- IR spektrumları



Şekil 3.88 Kısmi degrade edilen PoliPKEMA'nın FT-IR spektrumları

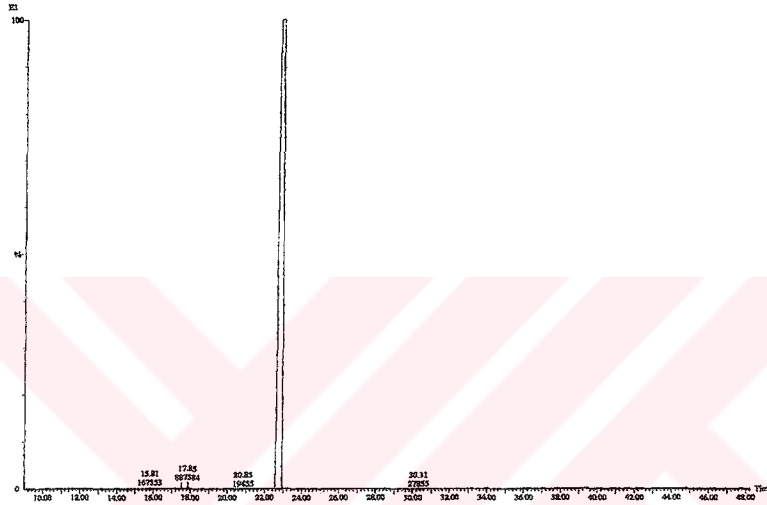


Şekil 3.89 Kısmi degrade edilen PoliSMMA'nın IR spektrumları

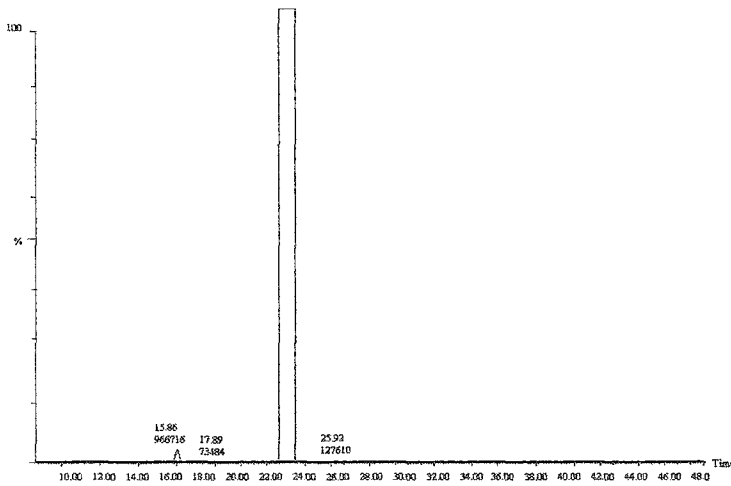
3.26.2. Polimerlerin Degradasyonuyla Ürün Belirleme Analizleri

3.26.2.1. PoliPMA'nın GC-MS ile Ürün Analizi

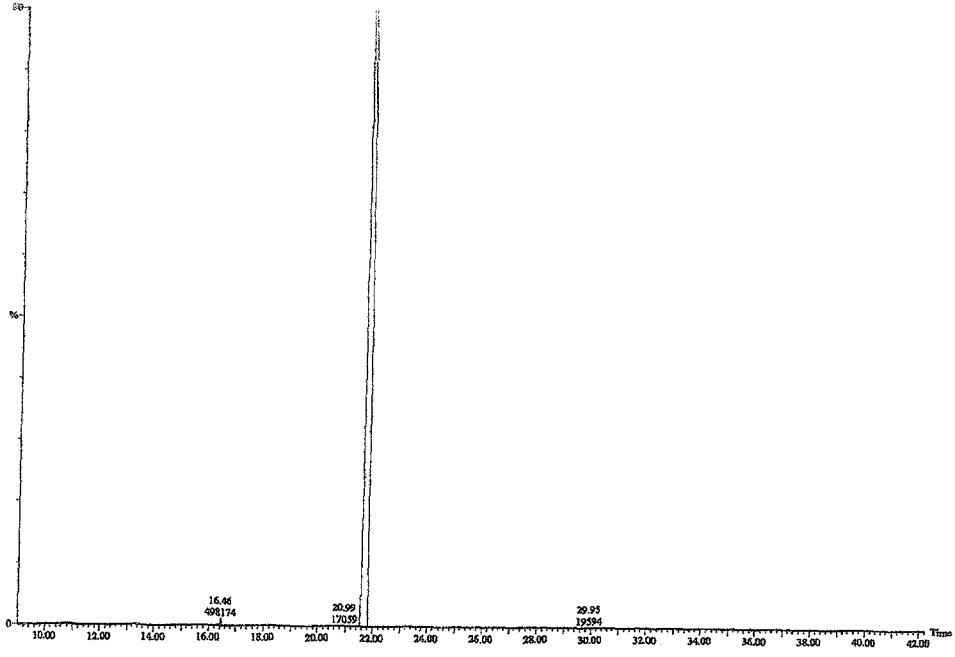
ATRP ve serbest radikal yolla hazırlanan PoliPMA, PoliPKEMA, PoliSMMA oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtılarak elde edilen ürünleri, CRF'deki degradasyon ürünleri ve -196 °C'de tutulan ürünler, Tablo olarak verildi, spektrumları aşağıdaki şekillerde sıralı olarak gösterildi.



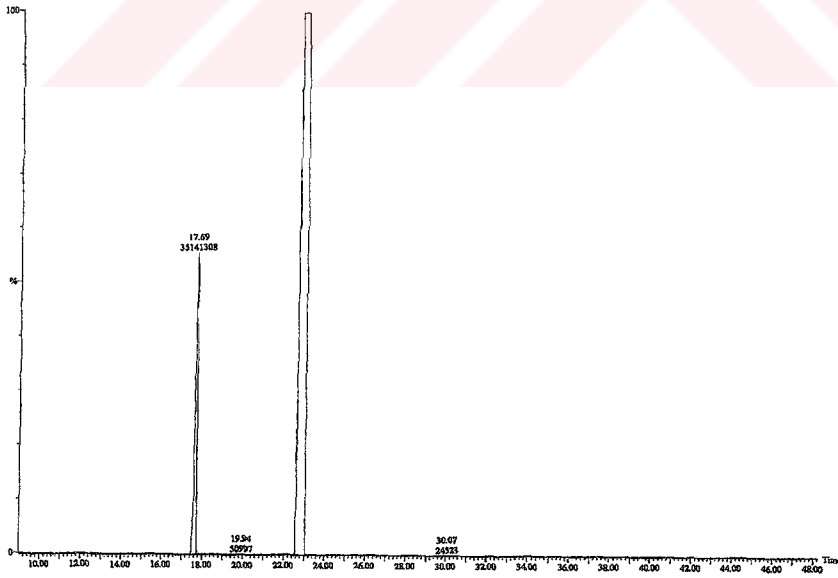
Şekil:3.90 Serbest Radikalik olarak hazırlanan PoliPMA'nın oda sıcaklığından 500⁰ C'ye kadar ısıtılan halka fraksiyonun (CRF) GC-MS Spektrumu



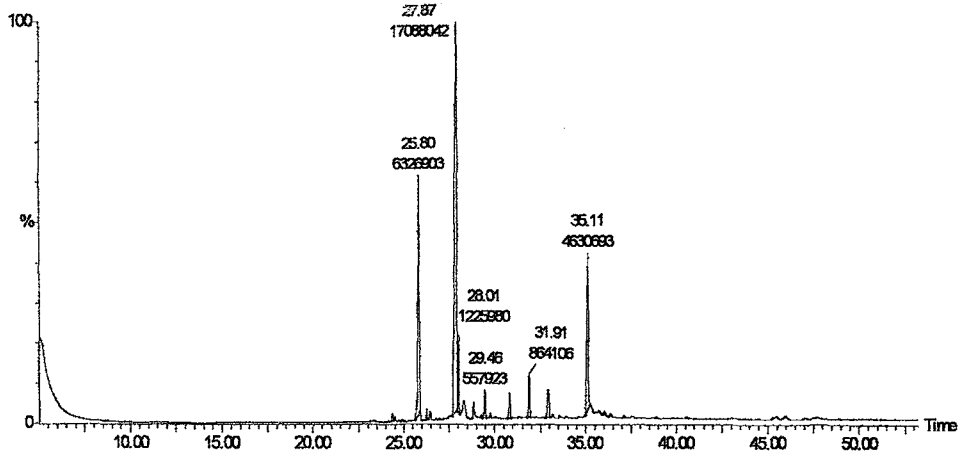
Şekil 3.91 Serbest Radikalik olarak hazırlanan PoliPMA'nın oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtılan sıvı azot fraksiyonun GC-MS Spektrumu



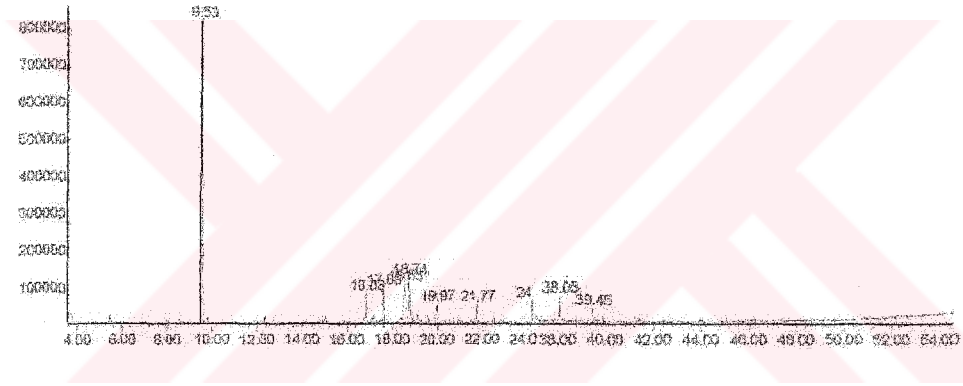
Şekil 3.92 ATRP yoluyla hazırlanan PoliPMA'nın oda sıcaklığından 500⁰ C'ye kadar ısıtılan halka fraksiyonun (CRF) GC-MS Spektrumu



Şekil 3.93 ATRP yoluyla hazırlanan PoliPMA'nın oda sıcaklığından 500⁰ C'ye kadar ısıtılan sıvı azot fraksiyonun GC-MS Spektrumu



Şekil 3.94 PolipKEMA'nın oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtılan halka fraksiyonun (CRF) GC-MS Spektrumu

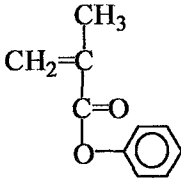
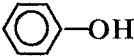
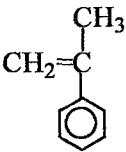


Şekil 3.95 ATRP yoluyla hazırlanan PoliSMMA'nın oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtılan sıvı azot fraksiyonun GC-MS spektrumu

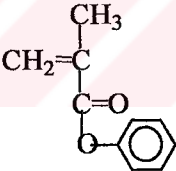
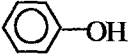
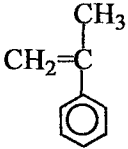
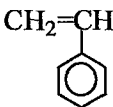
Tablo. 3.70 ATRP yoluyla hazırlanan PoliPMA'nın degradasyonu ile CRF ürünleri

Örnek No(GC Alanı)	Degradasyon Ürünleri	Ürünlerin Önemli m/e Değerleri
1-(0,20%)	<chem>Oc1ccccc1</chem>	94(M+),66,65,50,39,38,37
2-(99,77%)	<chem>CC(=C)C(=O)Oc1ccccc1</chem>	162(M+),134,93,69,65,41,38

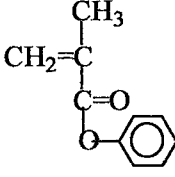
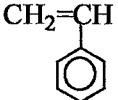
Tablo 3.71 ATRP yoluyla hazırlanan PoliPMA'nın degradasyonu ile SıvıAzot ürünleri

<u>Örnek No(GC Alanı)</u>	<u>Degradasyon Ürünleri</u>	<u>Ürünlerin Önemli m/e Değerleri</u>
1-(86,79%)		162(M+),133,94,68(bp),65,38
2-(13,71%)		94 (M+),78,65,39,49
3-(0,01%)		118(M+),117(bp),103,91,77,50

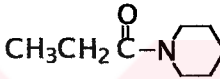
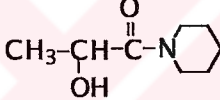
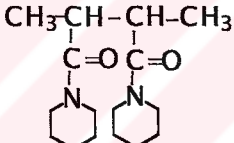
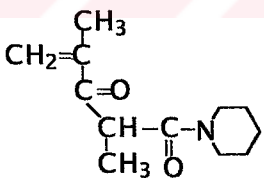
Tablo 3.72 Serbest Radikalik olarak hazırlanan PoliPMA'nın degradasyonu ile CRF ürünleri

<u>Örnek No(GC Alanı)</u>	<u>Degradasyon Ürünleri</u>	<u>Ürünlerin Önemli m/e Değerleri</u>
1-(99,67%)		163(M+),161,134,93,69,65,38
2-(0,16%)		94(M+),66,65,49,39,37
3-(0,12%)		118(M+),117,91,74,62,51,50
4-(0,02%)		104(M+),103,77,63,51,39,37

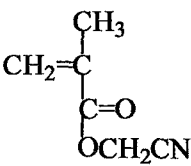
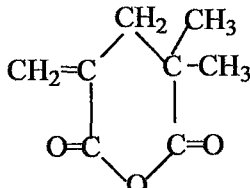
Tablo 3.73 Serbest Radikalik yolla hazırlanan PoliPMA'ın degradasyonuyl Sıvı Azot ürünleri

Örnek No(GC Alanı)	Degradasyon Ürünleri	Ürünlerin Önemli m/e Değerleri
1-(99,84%)		163(M+),161,134,93,69,65,38
2-(0,14%)		104(M+),103,78,63,51,50,39

Tablo 3.74 ATRP yoluyla hazırlanan PoliPKEMA' ın degradasyonuyl CRF ürünleri

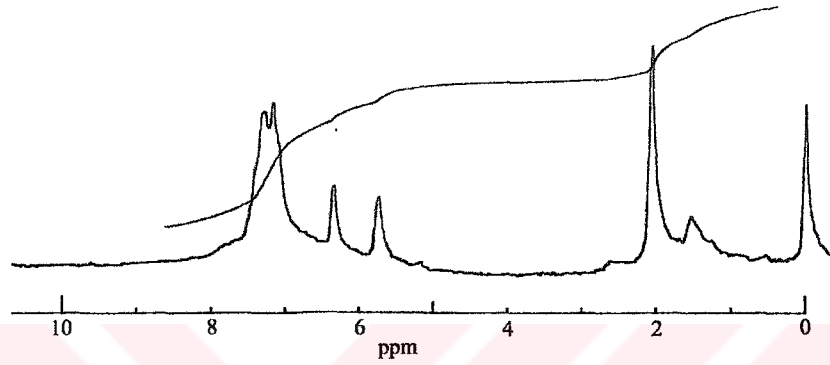
Örnek No(GC Alanı)	Degradasyon Ürünleri	Ürünlerin Önemli m/e Değerleri
1-(19,71%)		141(M+),126,112,96,84,69,56(bp)
2-(53,71%)		157(M+),142,112(bp),84,69,54,41
3-(1,74%)		281(M+),221,207,140,111(bp),84,69,54,41
4-(14,42%)		207(M+),112(bp),84,69,54,41

Tablo. 3.75 ATRP yoluyla hazırlanan PoliSMMA'ın degradasyonuyl Sıvı Azot ürünleri

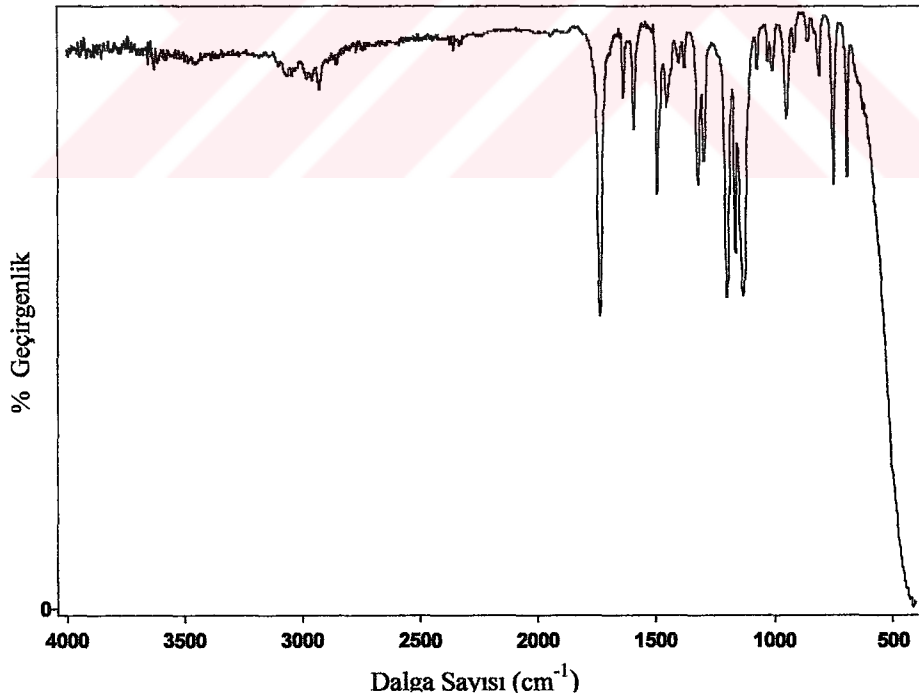
Örnek No(GC Alanı)	Degradasyon Ürünleri	Ürünlerin Önemli m/e Değerleri
1- (10 %)		127,125,95,69(bp),67,54
2- (6,67%)		155(M+),127,116,99,83,69(bp),60,55

3.26.3 Polimerlerin Degradasyonu ile elde edilen Fraksiyonların FT-IR ve NMR Analizleri

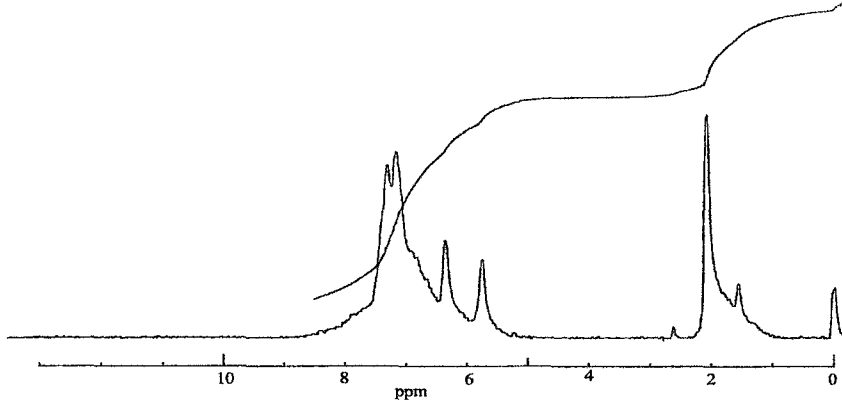
Oda sıcaklığından 500°C 'ye kadar ısıtılan polimerlerin degradasyonu ile elde edilen soğuk halka fraksiyonunu ile (CRF) -196°C 'de tutulan ürünlerin FT-IR ve ^1H -NMR spektrumları aşağıdaki Şekillerde verildi.



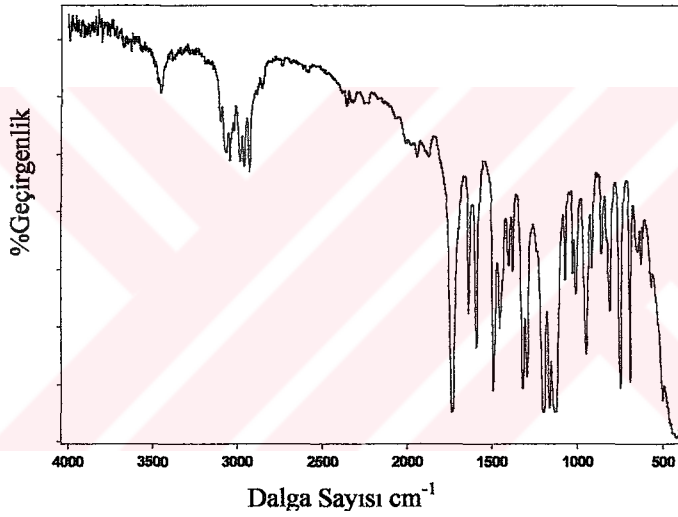
Şekil 3.96 Serbest Radikalik yolla elde edilen PoliPMA'nın degradasyonu ile oda sıcaklığından 330°C 'ye kadar tutulan CRF'nin ^1H -NMR spektrumu



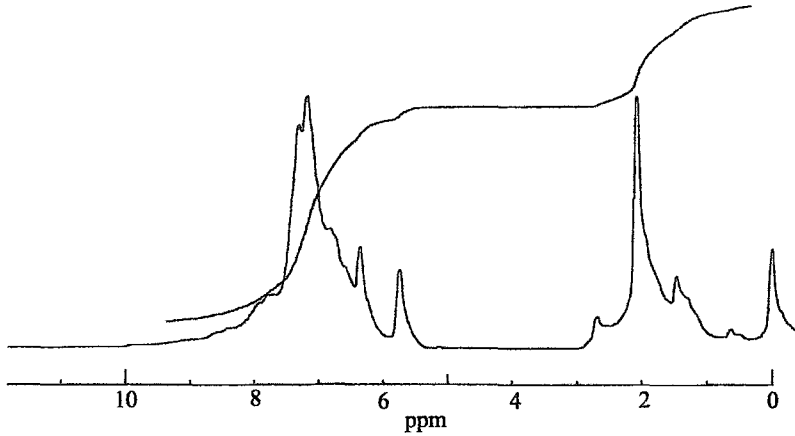
Şekil 3.97 Serbest Radikalik yolla elde edilen PoliPMA'nın degradasyonu ile oda sıcaklığından 330°C 'ye kadar tutulan CRF'nin FT-IR spektrumu



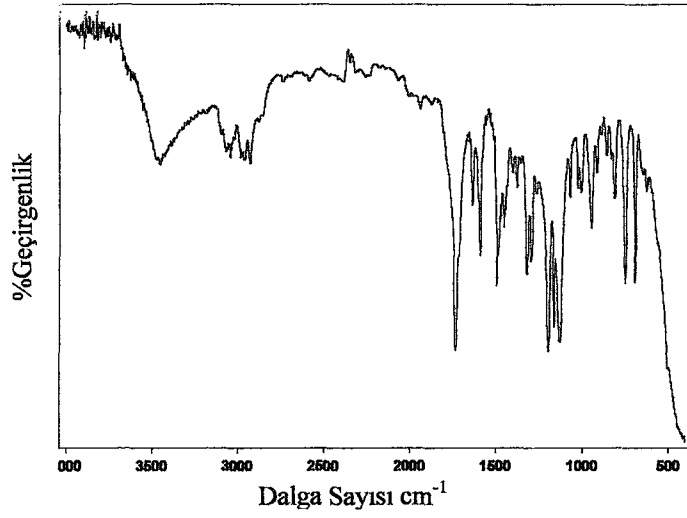
Şekil 3.98 ATRP yoluyla hazırlanan PolipMA'nın degradasyonu ile oda sıcaklığından 330 °C' ye kadar tutulan CRF'in ^1H -NMR spektrumu



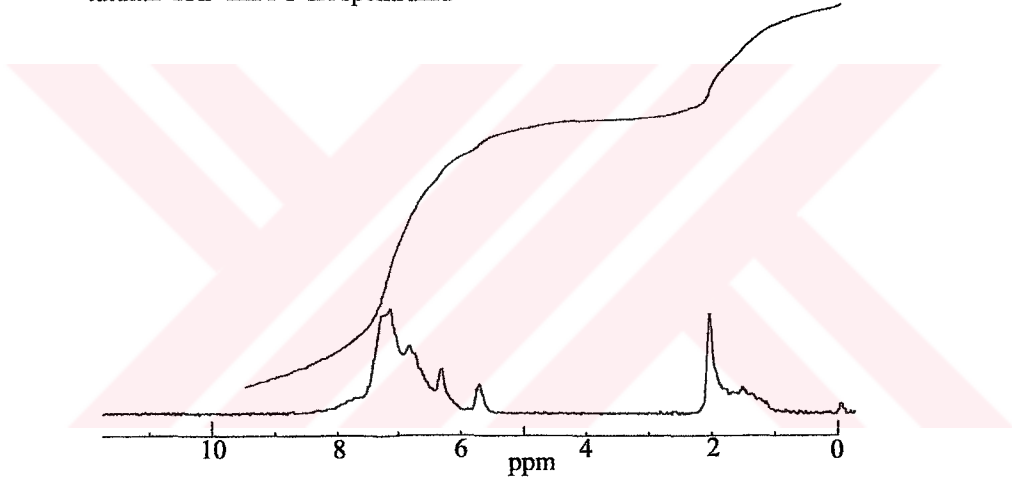
Şekil 3.99 ATRP yoluyla hazırlanan PolipMA'nın degradasyonu ile oda sıcaklığından 330 °C' ye kadar tutulan CRF'in FT-IR spektrumu



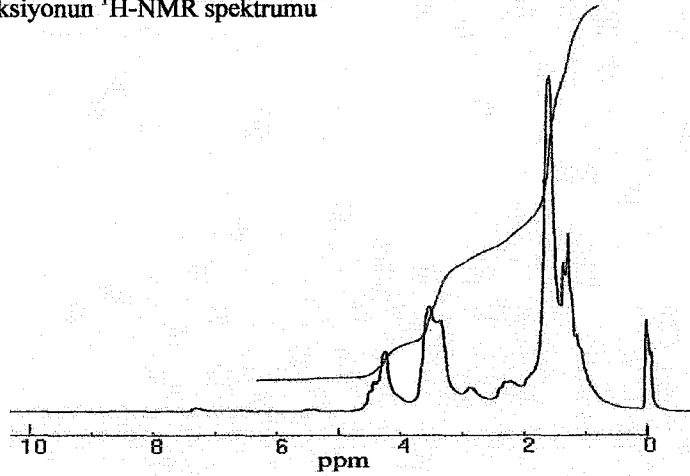
Şekil 3.100 ATRP yoluyla hazırlanan PolipMA'nın degradasyonu ile 330 °C' den 500 °C'ye kadar tutulan CRF'nin ^1H -NMR spektrumu



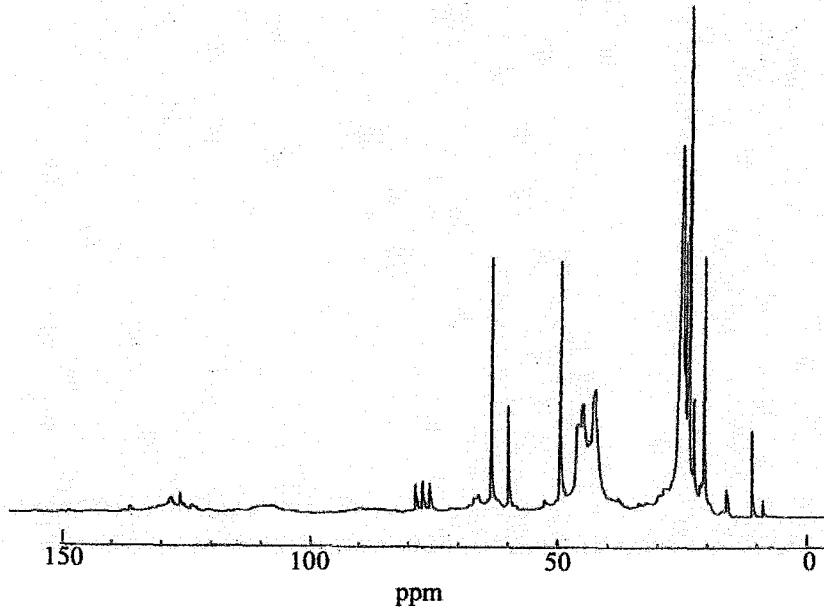
Şekil 3.101 ATRP yoluyla hazırlanan PolipMA'nın degradasyonu ile 330⁰ C' den 500⁰ C'ye kadar tutulan CRF'nin FT-IR spektrumu



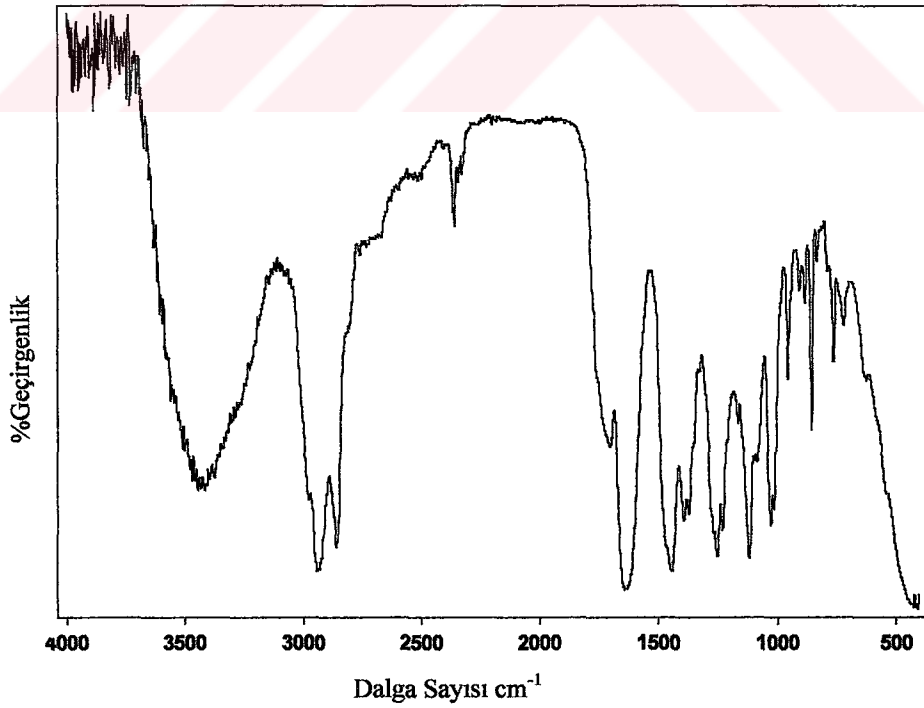
Şekil 3.102 ATRP yoluyla hazırlanan PolipMA'nın degradasyonu ile -196⁰ C'de tutulan sıvı azot fraksiyonunun ¹H-NMR spektrumu



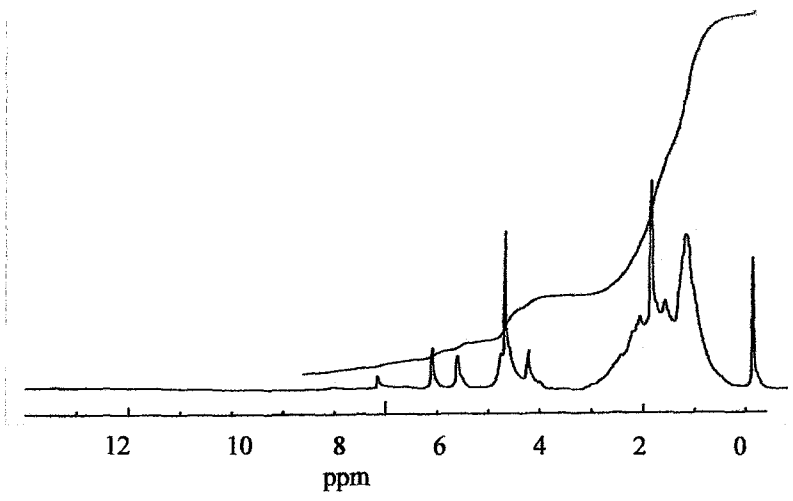
Şekil 3.103 PolipKEMA'nın degradasyonu ile oda sıcaklığından 500⁰ C' ye kadar tutulan CRF'nin ¹H-NMR spektrumu



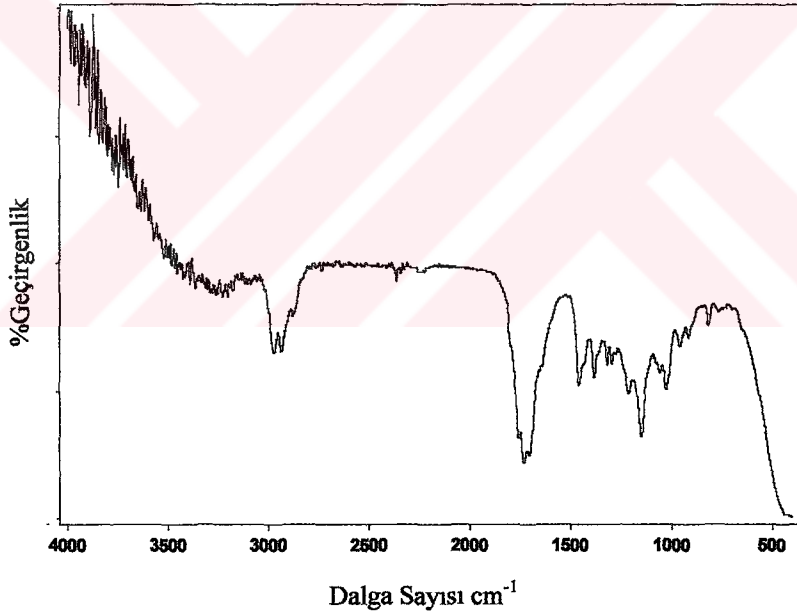
Şekil 3.104 PolipKEMA'nın degradasyonu ile oda sıcaklığından 500°C 'ye kadar tutulan CRF'nin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 3.105 PolipKEMA'nın degradasyonu ile oda sıcaklığından 500°C 'ye kadar tutulan CRF'nin IR spektrumu



Şekil 3.106 PoliSMMA'nın degradasyonu ile oda sıcaklığından 500⁰ C' ye kadar -196⁰ C' de tutulan sıvı azot fraksiyonunun ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.107 PoliSMMA'nın degradasyonu ile oda sıcaklığından 500⁰ C' ye kadar -196⁰ C' de tutulan sıvı azot fraksiyonunun ¹H-NMR spektrumu

4. TARTIŞMA

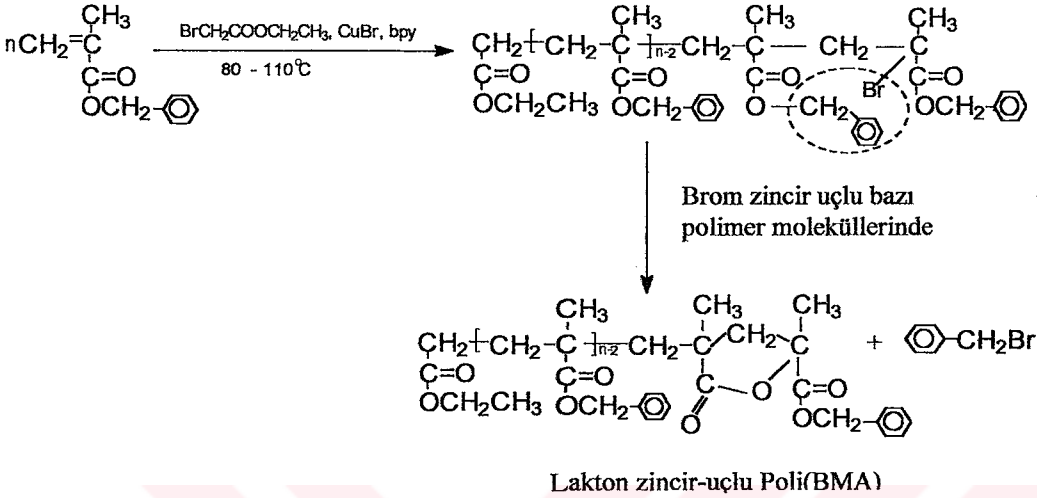
Son birkaç yılda, kontrollü ya da yaşayan polimerizasyon yöntemi araştırmalarda yeni gelişmelere neden olmuştur [32, 36, 64]. Düşük heterojen indisli ve tahmin edilebilir molekül ağırlıklı polimerlerin hazırlanmasında kontrollü polimerizasyon en iyi metot olarak düşünülmektedir [65]. Bu prosesle, tahmin edilebilir molekül ağırlıklı polimerler, bloklaşma etkinliği yüksek blok kopolimerler hazırlamak mümkündür [66]. Kontrollü radikal polimerizasyon metotlarından biri olan Atom transfer radikal polimerizasyonu dormant türler ile büyüyen serbest radikal arasında hızlı bir dinamik denge kurma esasına dayanır. Hem başlama hem de deaktivasyon basamağı hızlı olduğundan düşük aktif tür konsantrasyonu korunurken, bütün polimer zincirleri hemen hemen aynı anda büyümeye devam eder ve böylece molekül ağırlığı kontrol edilir [67].

ATRP metodu, uygun bir ligandla birleşebilen bir geçiş metal kullanılarak optimum şartları gerektiren bir radikal procestir [68,69]. Kataliz kompleks dormant türlerle büyüyen radikaller arasında tersinir bir denge kurar [33]. ATRP daha kesin bir şekilde kontrollü polimerlerin hazırlanmasını sağlar. Radikal polimerizasyonda kontrolün esası iki temele dayanır [34-36]. Önce, büyüyen sabit polimer zincir konsantrasyonu sağlanarak başlama hızlı olmalıdır. İkincisi bu büyüyen polimer zincirlerin çoğunluğu kararlı radikal etkisinden dolayı dormant türler büyüme sırasında varlığını korurlar [37,38].

Bu çalışmada, önce benzil metakrilat (BMA), fenil metakrilat (PMA), naftil metakrilat (NMA), siyanometil metakrilat (SMMA), 1-piperidino karbonil etil metakrilat (PKEMA) ve p-tolil, 2-hidroksi propil metakrilat (THPMA) monomerleri sentezlendi. Monomerlerin karakterizasyonunda FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ teknikleri kullanıldı. FT-IR ile C=O gerilmesi, $^1\text{H-NMR}$ ile de $\text{CH}_2=\text{C}$ proton sinyallerinin gözlenmesi monomerleri karakterize eden en önemli kanıtlardır. Monomerlerin polimerleştirilmesinde ATRP ve serbest radikal polimerizasyon metotları kullanıldı.

ATRP ve serbest radikalik polimerizasyonla hazırlanan poliBMA'nın FT-IR spektrumları Şekil 3.22'de gösterilmiştir. 1727 cm^{-1} 'deki kuvvetli bantlar esterdeki C=O grubu için, 1162 cm^{-1} ve 1253 cm^{-1} deki bantlar her iki polimer sistemi için simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleridir. Bantların dublet olarak görülmesi muhtemelen sindiyotaktik yapının heliks konformasyonundan kaynaklanmaktadır [70]. Şekil 3.22'de gözlenen 1775 cm^{-1} deki omuz halindeki band beş üyeli bir lakton halkasındaki karbonil grubu için karakteristiktir. ATRP şartları 80°C 'den 110°C 'ye değiştirildiğinde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak 1775 cm^{-1} deki band şiddeti artmaktadır. Şema 4.1'de gösterildiği gibi polimer zincir uçlarında benzil bromürün ayrılmasıyla lakton halkasının oluştuğu öneriliyor. Serbest radikal polimerizasyon şartlarında hazırlanan poliBMA'nın IR

spektrumunda (Şekil 3.22) bu band gözlenmedi. ATRP metoduyla polimerizasyonun tamamlanmasından sonra polimerizasyon tüpü açılır açılmaz keskin kokulu benzil bromürün varlığı hissedildi. Klorlu bir başlatıcı kullanılarak metilmetakrilat'ın ATRP'da MALTI-TOF analiziyle lakton uç gruplu polimer moleküllerinin oluştuğu literatürde belirtilmiştir [71].



Şema 4.1

BMA ile EMA'nın atom transfer radikal kopolimerizasyonu (CuBr):(bpy):(EBA) = [1:2:1] ortamında çalışıldı. ATRP metoduyla BMA'nın EMA ile hazırlanan bir seri kopolimerin FT-IR spektrumlarında da (Şekil 3.48) 1775 cm⁻¹'de lakton halkasına ait karbonil bandı gözlemlendi. Kopolimerde BMA birimleri arttıkça bu bandın şiddeti artmaktadır. Poli(BMA%22-ko-EMA)'nın ¹³C-NMR spektrumu (Şekil 3.50) 176 ppm (BMA birimlerindeki C=O), 67 ppm (BMA birimlerindeki -OCH₂), 62 ppm (EMA'daki -OCH₂) en karakteristik sinyalleri gösterirken, ¹H-NMR spektrumu (Şekil 3.49) 7,0-7,5 ppm'deki sinyaller aril protonlarını, 4,92 ppm'deki sinyal BMA'daki metilen protonlarını, 4,02 ppm'deki sinyal EMA birimlerindeki -OCH₂- protonlarını gösterdi. Kopolimer serisinde BMA birimleri arttıkça aril protonlarının şiddeti %14'ten %91'a kadar artmaktadır.

2-Etil, bromo asetat (2-EBA)/CuBr/bpy katalizör sistemiyle 90°C'de başlatılan BMA'nın polimerizasyon süresiyle molar dönüşüm arasındaki ilişki Şekil 3.20'de gösterilmiştir. %58 dönüşüme 118 saatte ulaşılmaktadır. Siyanometil metakrilat (SMMA)'ın aynı katalizör sistemle 100°C'de başlatılan polimerizasyonunda, zamanın bir fonksiyonu olarak molar dönüşüm arasındaki ilişki Şekil 3.37'de gösterilmiştir. SMMA'nın polimerizasyonunda %82 dönüşüme 96 saatte ulaşılmaktadır. Her iki polimerizasyonda zamana karşı ln[Mo]/[M] grafiği polimerizasyon kinetiğinin birinci mertebe olduğunu gösteren bir lineerdir. Çalışmada BMA'nın polimerizasyonu üzerine sıcaklığın etkisi de araştırıldı. Sıcaklık 80°C'den 110°C'ye yükseltildiğinde artan sıcaklıkla polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının azaldığı görüldü. Bu durum, yüksek

sıcaklığın lakton uçlu polimer zincir oluşumunu hızlandırdığı ve dönüşümün azalmasına neden olan aktif brom zincir uçlu moleküllerin azalmasından kaynaklandığı sanılmaktadır.

Tablo 4.1 Değişik monomer oranlarında bir seri BMA ile EMA'nın kopolimerizasyonu, kopolimer bileşimi ve GPC verileri

Örnek ^a	BMA birimlerindeki		EMA birimlerindeki		Mn (Mw/Mn) (GPC)
No	M ₁ ^b	-OCH ₂ - protonların integral yük.	-OCH ₂ - protonların integral yük.	m ₁ ^c	
1	0,10	5	32	0,14	23900 (1,45)
2	0,20	6	22	0,22	12160 (1,63)
3	0,40	8	12	0,40	6350 (1,39)
4	0,60	12	15	0,57	4770 (1,13)
5	0,75	15	4	0,80	
6	0,87	20	2	0,91	

a: Kopolimerizasyon şartları; [BMA]:[EMA]:[CuBr]:[bpy]=10:90:1:1:2, 90°C'de

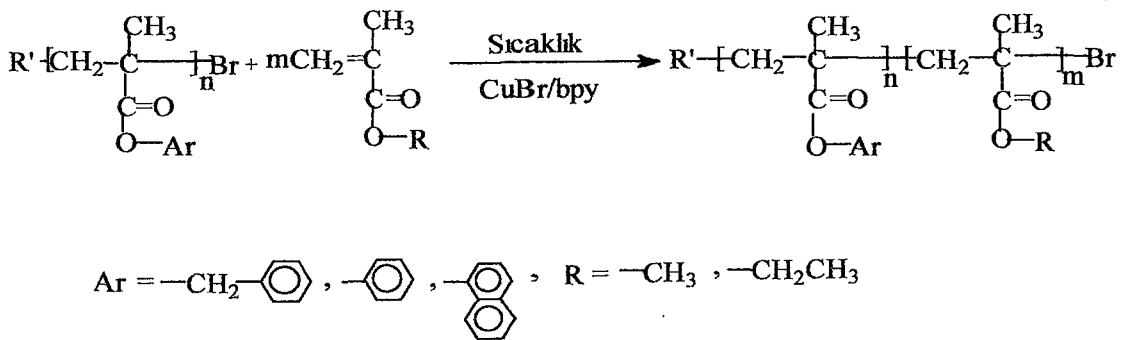
b: Başlangıçtaki BMA'nın mol fraksiyonu, c: Kopolimerdeki BMA'nın mol fraksiyonu

BMA-EMA kopolimer sistemi için başlangıçta alınan monomer fraksiyonları, Mn ve Mw/Mn değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Kopolimerlerde BMA'nın artan molar fraksiyonuyla sayıca-ortalama molekül ağırlığının azalışı muhtemelen lakton halka oluşumunun artışıdır. Lakton oluşumunun radikal ya da iyonik mekanizmayla mı oluştuğu bilinmemesine rağmen ortamda benzil radikali veya karbo katyonun kararlılığı önemlidir. Hem benzil radikali hem de benzil karbokatyonu, etil radikali ile etil karbo katyonunkinden daha kararlı olmasından dolayı poli(BMA-ko-EMA)'da BMA birimlerinin artışıyla beş üyeli bir lakton oluşumunun arttığı önerilebilir. Bu nedenle kopolimerde ortalama molekül ağırlığının azalması polimerizasyonda EMA birimlerinin kontrollü polimerizasyon dönüşümünde önemli rol oynadığını gösterir. Sonlanan kopolimerler bağlı olarak dar polidispersite ($1,13 < Mw/Mn < 1,63$) gösterdi. Bazı kopolimerlerin GPC eğrileri Şekil 3.51'de gösterilmiştir.

Kopolimer bileşimleri ¹H-NMR spektrumlarıyla belirlendi. ATRP yoluyla hazırlanan kopolimerlerin ¹H-NMR spektrumları Şekil 3.49'da gösterildi. 4,92 ppm ve 4,02 ppm deki sinyaller sırasıyla BMA ve EMA birimlerindeki -OCH₂- protonlarına aittir. Bu sinyallerin integral yüksekliklerinden kopolimer bileşimleri hesaplandı. ATRP yoluyla BMA ile EMA'nın monomer reaktivite oranlarını belirlemek amacıyla Kelen-Tüdös eşitliği ($[\eta] = (r_1 + r_2 / \alpha) \xi - r_2 / \alpha$) kullanıldı. η karşı ξ grafiğe alındı (Şekil 3.52). Grafiğin doğru denklemi kullanılarak BMA ve EMA'nın sırasıyla $r_1 = 0,182$ ve $r_2 = 1,162$ olarak belirlendi. EMA'nın monomer reaktivite oranı BMA'inkinden daha yüksektir. Bir başka çalışmada BMA'nın bir homologu olan 4-bromo benzil

metakrilat ile EMA'nın serbest radikal polimerizasyon metoduyla $r_1=0,44$ ve $r_2=0,63$ (Kelen-Tüdös metoduna göre) olarak belirlenmiştir [72]. Monomer reaktivite oranları, BMA uçlu büyüyen radikallerin BMA monomerine katılma eğilimi gösterirken, EMA uçlu radikallerin de EMA monomerini katmayı tercih ettiğini gösteriyor. Kopolimer zincirlerinde merlerin dağılımı random olmakla beraber EMA birimlerinde daha zengin olduğu anlaşılmaktadır.

Fenil metakrilat ile etil metakrilat'ın blok kopolimeri iki basamakta ATRP metodu kullanılarak gerçekleştirildi. Önce makrobaşılatıcı olarak brom zincir uçlu polifenilmetakrilat ATRP şartlarında hazırlandı. GPC ile poli(PMA)'ın $M_n=10570$, $M_w/M_n=1,68$ olarak belirlendi. Hazırlanan bu polimer makrobaşılatıcı olarak kullanılarak etil metakrilat ile blok kopolimeri 90°C 'de gerçekleştirildi. GPC ile blok kopolimerin $M_n=13560$ olduğu anlaşıldı. Bu durum molekül ağırlığının kontrol edilebildiğini ve hemen hemen büyüyen PoliPMA zincirlerinin diblok kopolimer oluşumunda kullanıldığını gösterir. Blok kopolimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.57'de verildi. 4,03 ppm'deki sinyal EMA birimlerindeki oksijene bitişik metilen protonlarını karakterize ederken, 7,28 ppm'deki sinyal de PMA birimlerindeki fenil protonlarını gösterdi. Poli(PMA-b-EMA)'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu kopolimerdeki EMA ve PMA birimlerinin sırasıyla %29 ve %71 olduğunu gösterdi. Diğer taraftan, GPC verilerine göre blok kopolimerde EMA birimlerinin %27 olduğu hesaplandı. Bu sonucun $^1\text{H-NMR}$ verileriyle uyum içinde olduğu anlaşılmaktadır. Bloklaşma polimer çözünürlüğüyle de test edildi. Makrobaşılatıcı etil alkolde çökerken, polietilmetakrilat çözünüyor. Poli(PMA-b-EMA)'ın etilalkolde çökmesi EMA birimlerinin bloklaşmada kullanıldığının bir kanıtıdır. Poli(BMA-b-MMA)'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Şekil 3.60) kopolimerdeki BMA ve MMA birimlerinin sırasıyla %40 ve %60 olduğu hesaplandı. GPC verilerine göre blok kopolimerde MMA birimlerinin %59 olduğu hesaplandı. Poli(NMA-b-MMA)'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Şekil 3.63) kopolimerdeki NMA ve MMA birimlerinin sırasıyla %32 ve %68 olduğunu gösterdi. Diğer taraftan, GPC verilerine göre blok kopolimerde EMA birimleri %67'dir. Blok kopolimerlerde kopolimer bileşimleriyle GPC sonuçlarının birbirleriyle uyumlu olduğu anlaşıyor. Blok kopolimerlerin reaksiyon mekanizmaları Şema 4.2'de gösterildi.



Şema 4.2

Başlatıcı olarak difenil brom metan, katalizör olarak CuBr/bpy kullanarak 100°C’de EMA’nın 24 saat aralıklarla beş değişik homopolimeri sentezlendi. Hazırlanan poliEMA’nın GPC eğrileri iki farklı alan gösterdi (Şekil 3.39). Bunlardan ilki artan zamanla önemli değişiklikler göstermedi, sayıca-ortalama molekül ağırlıkları 6100-8500, polidispersite 1,9 ile 3,43 arasında değişirken, ikinci alanın sayıca-ortalama molekül ağırlığı 12600 ile 23000 ve polidispersite 1,25 ile 1,55 aralığında değişti. İlk durum oluşan fenil radikali ile başlatılan kontrolsüz polimerizasyonun yürüdüğünü gösterirken, ikinci durum molekülden bromun ayrılmasıyla transfer olayı gerçekleşerek polimerizasyonun kontrollü bir şekilde ilerlediğini göstermektedir.

Tablo 4.2 ATRP yoluyla hazırlanan poliPMA ve bazı kopolimer sentez şartlarını ve karakterizasyonunu özetlemektedir. Aynı reaksiyon sıcaklığında yüksek monomer/başlatıcı oranında $M_n=10570$ olarak gözlenirken, düşük monomer/başlatıcı oranında $M_n=7400$ olarak belirlendi. ATRP sırasında bromun ayrılma etkisini doğrulamak amacıyla yüksek molekül ağırlıklı poli(PMA)($M_n=10570, M_w/M_n=1,68$) makro başlatıcı olarak kullanıldı. M_n artmasına rağmen polidispersite 1,68 den 1,57’e azaldı. ATRP metoduyla hazırlanan %48PMA birimli (molce) kopolimerin sayıca-ortalama molekül ağırlığı 8650 ve polidispersite 1,43 tür. Öte yandan geleneksel-radikal polimerizasyonla hazırlanan %42PMA birimli kopolimerinki sırasıyla 26600 ve 2,4 tür. 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 polimerizasyon sırasında sonlanma, zincir transfer ve zincir kırılması gibi yan reaksiyonların yüksek polimerizasyon dönüşümüne kadar ihmal edilebildiği Chen ve arkadaşları [73] tarafından da belirtilmiştir.

Tablo 4.2 PMA, EMA ve MMA’nın CuBr/bpy katalizi ve etil 2-bromo asetat ya da PPMA makrobaşlatıcısıyla Atom transfer radikal polimerizasyonu

Polimer	[Monomer]/[Başlatıcı]	Zaman (saat)	Sıcaklık (°C)	M_n (GPC)	M_w/M_n
1 Poly(PMA)	25:1	19	110	7400	1,66
2 Poly(PMA)	100:1	19	110	10570	1,68
3 Poly(PMA-b-EMA)	100:1	19	90	13560	1,57
4 Poly(48%PMA-ko-MMA) (ATRP yoluyla)	100:1	24	110	8650	1,43
5 Poly(42%PMA-ko-MMA)] (serbest radikal pol. ile)		24	60	26600	2,40

Fenil metakrilat ile metil metakrilat (MMA)'ın kopolimerizasyonu hem ATRP hem de geleneksel radikal kopolimerizasyonla çalışıldı. Yaşayan radikal polimerizasyonla hazırlanan kopolimerlerin ^1H -NMR spektrumları Şekil 3.42'de gösterilmiştir. 6,98-7,3 ppm deki pikler fenil halkası protonları, 3,63 ppm deki sinyal de MMA birimlerindeki oksijene bitişik metil protonları kopolimer bileşimini karakterize eden en önemli sinyallerdir. Kopolimerde PMA birimleri arttıkça halka protonlarının integral yükseklikleri %19' dan %92'ye kadar artıyor. Kopolimerlerden %48 PMA birimli kopolimerin ^{13}C -NMR spektrumu PMA birimleri için 177 ppm (C=O) 150 ppm (mono sübstitüe fenil halkasının ipso karbonu); MMA birimleri için de 176 ppm (C=O) ve 51,6 ppm ($-\text{OCH}_3$) sinyallerini gösterdi. PMA ile MMA'nın serbest radikal kopolimerizasyonla hazırlanan kopolimerlerin FT-IR spektrumları Şekil 3.41'de gösterildi. 1592 cm^{-1} de gözlenen band aromatik C=C gerilmesine aittir. Bu bandın şiddeti kopolimerde PMA birimleri arttıkça kademeli olarak yükseldiği gözlemlendi.

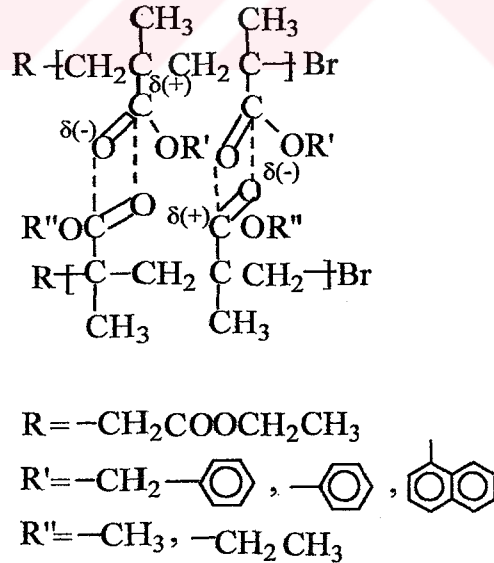
PMA ile MMA'nın monomer reaktivite oranlarını belirlemek amacıyla hem ATRP hem de geleneksel serbest radikal polimerizasyon metotları kullanıldı. Her iki yöntemle göre hazırlanan kopolimer bileşimleri ^1H -NMR spektrumlarıyla belirlendi. Şekil 3.42 ATRP yoluyla hazırlanan poli(PMA-ko-MMA)'ın ^1H -NMR spektrumlarını gösteriyor. 6,6-7,1 ppm'deki sinyaller kopolimerdeki PMA birimlerine ait aromatik protonları gösterirken, 3,8 ppm'deki sinyal MMA birimlerindeki oksijene bitişik metilen protonlarını, 1-2,2 ppm'deki diğer sinyaller de kopolimer ana zincirindeki metil ve metilen protonlarına aittir. Kopolimerdeki PMA ve MMA bileşimleri belirlenirken aromatik protonlar ile alifatik protonların integral yüksekliklerinden yararlanıldı. Tablo 3.39 başlangıç ve kopolimerdeki komonomer bileşimlerini gösteriyor. Bu veriler kullanılarak PMA ile MMA'nın hem ATRP hem de geleneksel radikal kopolimerizasyonu için K-T ve F-R parametreleri hesaplandı. Sonuçlar sırasıyla Tablo 3.40 ve Tablo 3.41'de verildi. Her iki sistem için ξ 'ya karşı η , H'ye karşı G grafikleri çizilerek r_1 ve r_2 belirlendi. Sonuçlar Tablo 3.42'de görüldüğü gibi her iki sistemde, PMA uçlu büyüyen radikaller PMA'a katılmayı tercih ederken, MMA uçlu büyüyen radikaller de PMA'a katılma eğilimi göstermektedir. Kopolimer zincirleri boyunca monomerik birimlerin dağılımı random olmakla beraber PMA birimlerince daha zengin olduğu anlaşılmaktadır.

THPMA-BMA kopolimerlerinde monomer reaktivite oranları yine Kelen-Tüdös ve Finemann Ross yöntemleriyle hesaplanmış olup bulunan değerlerin ortalaması $r_1=0,39$, $r_2=0,27$; $r_1=0,36$, $r_2=0,38$ dir. Her iki kopolimer sisteminde de $r_1.r_2=0$ 'a yakın olması seçenekli davranış gösteriyor.

ATRP yoluyla hazırlanan poliPMA ve poliNMA ışınlar tabi tutuldu. Öncelikle poli(PMA)'nın aynı incelikteki üç polimeri hazırlandı. Bu filmlerin ilki β ve γ ışınlarına yaklaşık 3456 saat, ikincisi γ ve n ışınlarına 3456 saat ve üçüncüsü β , γ ve n ışınlarına 4775 saat tabi

tutuldu. Aynı şekilde hazırlanan poliNMA'nın üç filmi de γ ve n ışınlarına 2763 saat tabi tutuldu. Ancak her iki polimerin yapısında da değişiklik gözlenmedi. Bu da polimerlerin FT-IR spektrumlarından anlaşılmaktadır.

Homopolimer, kopolimer ve blend polimerlerin camısı geçiş sıcaklıkları DSC eğrileriyle belirlendi. ATRP yoluyla hazırlanan BMA-EMA kopolimerlerin T_g 'leri 56-84 °C arasında ölçülürken, poliBMA-poliEMA blendlerinin T_g 'leri de 55-78 °C aralığında ölçüldü. DSC eğrileri Şekil 3.79'da gösterildi. Aynı şartlarda hazırlanan BMA ve EMA homopolimerlerinki de sırasıyla 54 °C ve 86 °C'dir. BMA-EMA kopolimerinin T_g eğrileri Şekil 3.80'de gösterildi. Kopolimerlerin gözlenen T_g değerleri lineerlikten biraz pozitif sapma göstermektedir. Bu da BMA ve EMA karışımından biraz daha fazla serbest hacime sahip olmasıyla ilişkilidir. Homojen bir karışım göstermeyen blend polimerler her bir polimerin camısı geçiş sıcaklığını gösterir. Ancak karışabilen blend polimerler tek geçiş gösterir. Bu çalışmada hazırlanan poliBMA ve poliEMA blend polimerlerin birbirleriyle uyumlu olduğu tek camısı geçiş sıcaklığı göstermesinden anlaşılmaktadır. PoliBMA : PoliEMA değişik oranlarda karıştırılarak tek camısı geçiş sıcaklığındaki kayma her iki polimerin uyumlu olduğunu gösterir. Bu uyumluluk her iki polimerin polar (ester) ve a polar (alkil) gruplar içermesiyle güçlü fiziksel etkileşim göstermesi (Şema 4.3) ve ortalama molekül ağırlıklarının düşük olmasına bağlanabilir. Bu tip özelliklere sahip polimerlerin çoğunun genellikle uyumlu olduğu da bilinmektedir [74]. PoliBMA: poliEMA blendleri lineerlikten negatif sapma gösterdiği Şekil 3.81'den açıkça görülmektedir .



Şema 4.3

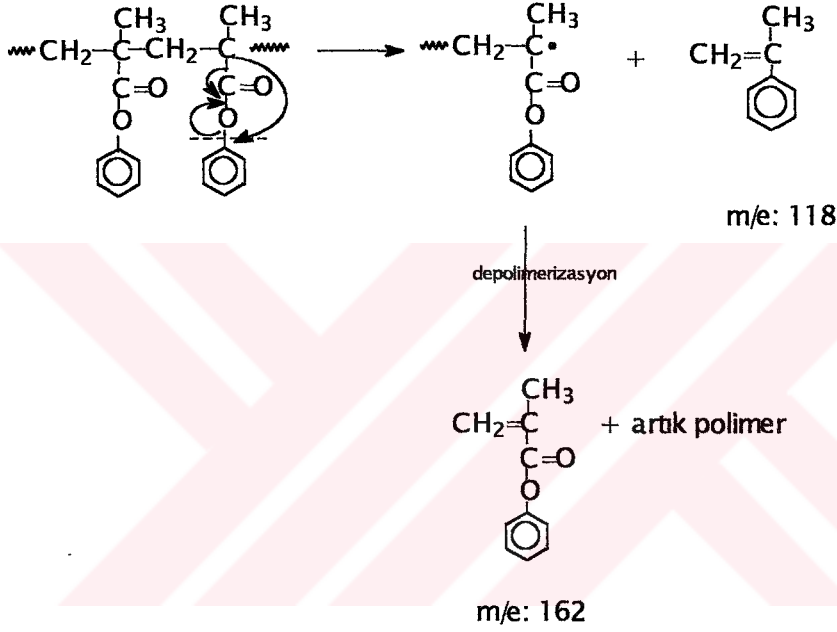
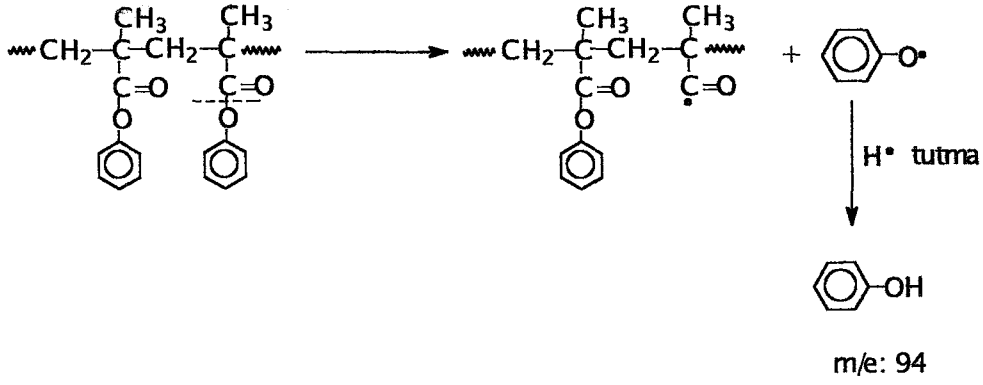
ATRP şartlarında hazırlanan Poli(PMA) ve Poli(MMA)'ın camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 123 ve 98 °C olarak ölçüldü. Poli(PMA)'ın Poli(MMA) ile blendlerinin Tg'leri 108 °C ile 121 °C arasında değişti. Blend polimerlerde Poli(PMA) yüzdesi arttıkça Tg yükselmektedir. PoliPMA:PoliMMA blendlerinin Tg değerleri lineerlikten pozitif sapma gösterdi. Poli(PMA92%-ko-MMA)'ın camsı geçiş sıcaklığı da 115°C olarak gözlemlendi ve bu değer homopolimerlerinki arasındadır. Homopolimer birimlerindeki sindiyotaktik dağılım baskın olduğundan blenddeki homopolimer zincirleri boyunca zincirler arası etkileşimler sterik engelden dolayı düşüktür. Bu da serbest hacmin artışıyla Tg'nin düşüşüne neden olur. Sterik etkilerin monomer yapılarına önemli ölçüde bağlı olduğu bilinmektedir [75]. Bu yüzden sterik etkinin artışı benzil ya da fenil grubu gibi büyük yan gruplu metakrilatlar için sindiyotaktik yapının etkili olduğu düşünülmektedir.

Homopolimer, kopolimer ve blendlerin termal bozunma davranışları TG eğrileri kullanılarak karşılaştırmalı olarak verildi. ATRP metoduyla hazırlanan poliBMA, poliEMA, bir kopolimer ve iki farklı blend polimerin TG eğrileri Şekil 3.68'de verilmiştir. Diğer taraftan değişik oranlardaki kopolimer ve blendlerin TG verileri de Tablo 3.64'de özetlenmiştir. Çalışmada kullanılan poliBMA, poliEMA, poli(BMA-ko-EMA) ve poliBMA-poliEMA blendlerin termal bozunması iki ayrı basamakta olduğu görüldü. Birinci basamakta poliBMA ve poliEMA'nın başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 150°C ve 170°C'dir. BMA birimlerince zengin blendlerinki 150°C'ye yakın olduğu gözlenirken, EMA birimlerince zengin blendlerinki de 155-160°C arasında görüldü. İkinci basamak daha hızlı ağırlık kaybı göstermektedir. PoliBMA 250°C'de, poliEMA 280°C'de bozunurken blend polimer ve kopolimerlerde bileşime bağlı olarak 250- 280°C arasında bozunmaktadır. Birinci basamakta poliBMA ve poliEMA sırasıyla %9 ve %2 ağırlık kaybı oluşturuyor. Birinci basamakla ilgili %1-2 ağırlık kaybı HBr eliminasyonuna bağlanırken poliBMA ağırlıklı blendler ya da BMA birimlerince zengin kopolimerlerde gözlenen yüksek ağırlık kaybı polimer zincir uçlarında benzil bromür eliminasyonu ile lakton oluşumundan kaynaklandığı önerilebilir. PoliBMA 200°C'den 240°C'ye kadar ısıtıldığında (Şekil 3.86) artık polimerdeki 1775 cm⁻¹'deki lakton karbonil bandının absorptans oranı 1729 cm⁻¹'deki ester karboniline göre 0,13'den 0,24'e değişti. Diğer taraftan 1214 cm⁻¹ ve 1081 cm⁻¹'deki bandlar beş üyeli lakton halkasına ait asimetric ve simetric gerilme titreşimleridir. İkinci basamak bozunması poliBMA ve BMA birimlerince zengin polimerler için daha düşük sıcaklıkta başlıyor. Benzer eğilim %50 ağırlık kaybındaki sıcaklıklarda da gözleniyor. Örneğin poliBMA için 338°C, poli(BMA%91- poliEMA) blendi için 340°C'dir. Bütün bu sonuçlar, polimerlerin termal stabilitesinin zincir uçlarında lakton oluşumunun artışıyla azaldığını gösterdi. BMA'nın THPMA ile kopolimerlerinin TG eğrilerinden (Şekil 3.69) PoliTHPMA 170°C'de bozunmaya başlarken, kopolimerde BMA birimleri arttıkça kopolimerlerin termal kararlılığın yükseldiği görüldü.

ATRP ve serbest radikal polimerizasyonla hazırlanan poliPMA, kopolimer ve farklı blend polimerin TG eğrileri sırasıyla Şekil 3.66a, Şekil 3.66b ve Şekil 3.67’de verilmiştir. Diğer taraftan değişik oranlardaki kopolimer ve blendlerin TG verileri de Tablo 3.63 ’de özetlenmiştir. Her iki sistemle hazırlanan PoliPMA’ın bozunma sıcaklığı iki kademedede oluşuyor. Bunlardan ATRP ile hazırlananki 220 °C ve 330 °C’de görülürken serbest radikalik yolla hazırlananki de 264 °C ve 330°C’de oluşuyor. PMA:MMA kopolimer sisteminde ise PMA yüzdesi artıkça termal kararlılığın azaldığı gözlemlendi.

Hem ATRP hem de serbest radikal yolla hazırlanan PoliSMMA(Şekil 71)’ın TG eğrileri birbirlerine çok benzerlik gösteriyor. Ancak ATRP ile hazırlanan poliSMMA 248°C’de bozunmaya başlarken diğeri 180°C’de bozunuyor. Serbest radikal yolla hazırlanan polimer ATRP ile hazırlanankinden daha az karardır. Bunun nedeni uç gruplardan kaynaklandığı önerilebilir. Brom zincir uçlu polimerlerde yaklaşık 150°C’den sonra HBr eliminasyonu ile zincir uçlarında doymamış gruplar oluşmaktadır. Literatürde doymamış uç gruplu polimerlerin doymuş polimerlerinkinden daha kararlı olduğu belirtilmiştir. Vinil-uç gruplu poli(metil metakrilat)(PMMA-CH=CH₂) (230-300°C), doymuş PMMA (PMMA-H) (300-400°C)’inkinden daha düşük sıcaklıklarda bozunduğu [76,77], -COOH, OH, -AIBN gibi değişik uç gruplar taşıyan poliMMA (PMMA-COOH, PMMA-OH, PMMA-AIBN)’ın termal bozunma sıcaklıklarının farklı olduğu da belirtilmiştir [78].

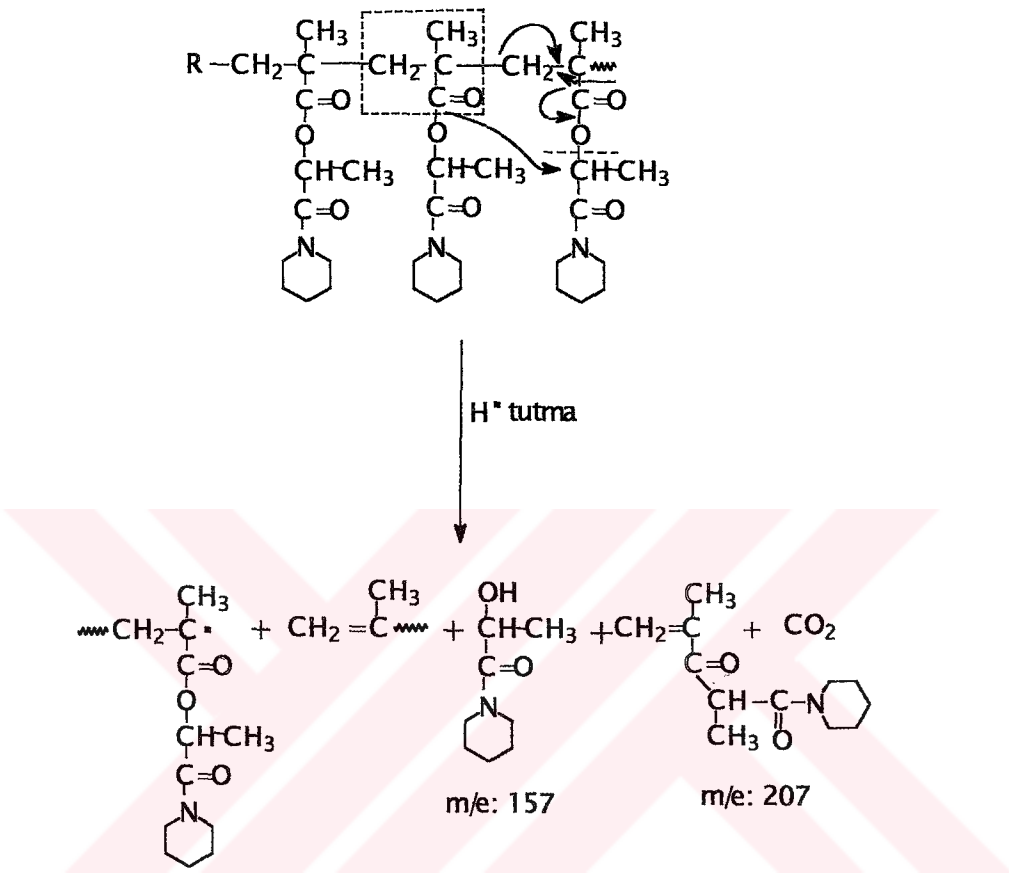
PoliPMA, PoliPKEMA ve PoliSMA’ın degradasyonu da çalışıldı. Önce azot atmosferinde homopolimerlerin degradasyonu süresince IR spektrumlarındaki değişiklikler gözlemlendi. Bu amaçla NaCl pencere üzerinde hazırlanan filmler 10°C/dk ısıtma hızıyla argon akışı altında 500°C’ye kadar kısmi olarak ısıtıldı ve her bir basamak için IR spektrum alındı. ATRP yoluyla hazırlanan poliPMA’ın IR spektrumu değişik sıcaklıklarda alınanları ile tamamen aynıdır. Diğer taraftan poliPMA’ın oda sıcaklığından 330°C’ye, ardından 500°C’ye kadar degradasyonu ile halkada toplanan fraksiyonun (CRF) ¹H-NMR spektrumu (Şekil 3.98 ve Şekil 3.100) PMA (monomer) inkine benzer olduğunu gösterdi. GC-MS sonuçlarından da CRF’de yaklaşık %99 PMA’ın belirlenmesi poliPMA’ın termal degradasyonunun depolimerizasyon eğilimli olduğunu gösteriyor. Degradasyon mekanizması Şema 4.4’de özetlenmiştir.

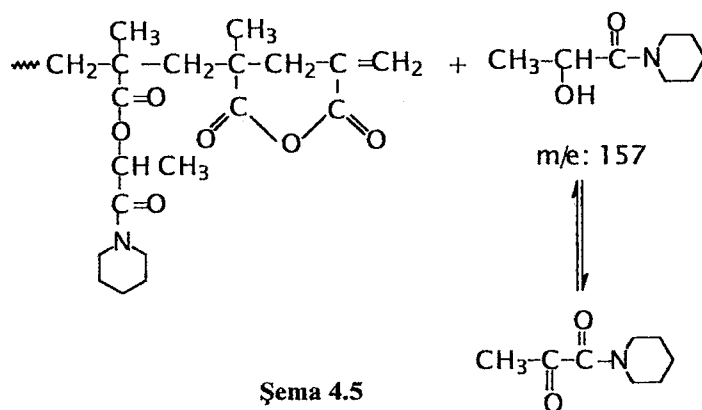
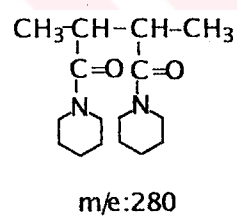
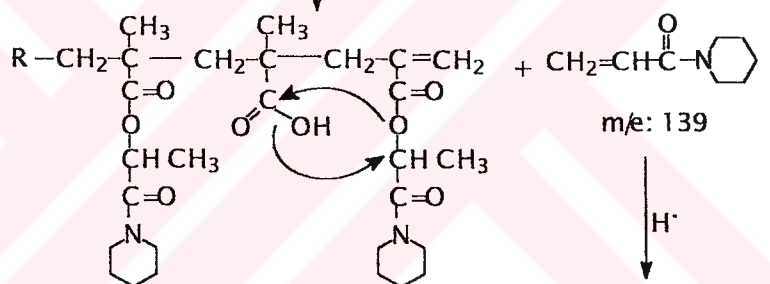
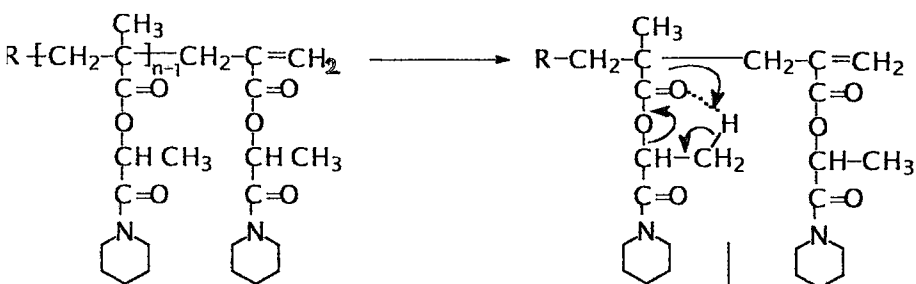
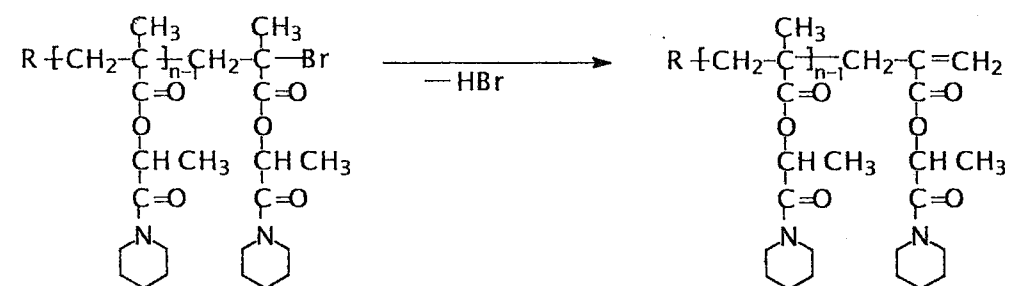


Şema 4.4

PoliPKEMA'nın 200 °C, 250 °C, 300 °C, 320 °C, 340°C, 360 °C ve 400 °C'de kaydedilen kısmi ısıtmalarında da FT-IR spektrumu (Şekil 3.88) 250 °C'den sonra 1020, 1762, ve 1804 cm⁻¹'de yeni pikleri gösterdi. Benzer durum PoliSMMA'nın kısmi ön ısıtmalarında da 220 °C den 460 °C'ye kadar alınan FT-IR spektrumları (Şekil 3.89) ısıtılmamış polimerinkine göre C=O bölgesinde önemli değişiklikleri 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 [79-83]. Literatürde polimetakrilik esterler ısıtıldıklarında anhidrit yapılar oluşurken yan zincirlerin kimyasal yapılarına bağlı olarak bazı doymamış bileşiklerin oluştuğu kaydedilmiştir [79]. Poli(PKEMA)'ın yapısındaki 1650 cm⁻¹

de karakteristik olan anhidrit C=O gerilmesi 400 °C'ye kadar gözlemlendi. Poli(PKEMA)'da molekül içi halkalaşma ve altı üyeli halkaya geçiş hali siklik anhidrit tipi yapıların oluşumuna benzerlik göstermektedir. Poli(PKEMA)'ın degradasyonu ile ayrılan grupların varlığı (CRF ürünleri) ve anhidrit halka oluşumu Şema 4.5'de özetlenmiştir.





Şema 4.5

5 KAYNAKLAR

1. Moad, G., Solomon, D.H., 1995, The chemistry of free radical polymerization, Oxford: Pergamon
2. Matyjaszewski, K., Ed. Cationic polymerizations : mechanisms synthesis and application , New York:Marcel Dekker.
3. Szwarc, M.,1968, Carbanions , living polymer and electron transfer processes, New York :Interscience.
4. Hisieh, H.L., Quirk, R.P., Anionic polymerization : principles and practical applications, New York:Marcel Dekker.
5. Matyjaszewski, K., 1998 , Ed. Controlled radical polymerization, Washington , DC : American Chemical Society.
6. Matyjaszewski, K., 1999, Transition metal catalysis in controlled radical polymerization : Atom transfer radical polymerization, Chem-eur. J., 5 (11): 3095-3102.
7. Patent, T.E., Matyjaszewski, K.,1999, Copper(I)-catalyzed atom transfer radical polymerization accounts chem. Res., 32 (10): 895-903
8. Matyjaszewski, K.,2000,Ed. Controlled/living radical polymerization, Washington,DC:American Chemical Society.
9. Otsu, T., Yoshida, M., 1982, Role of initiator - transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations-polymer design by organic disulfides as iniferters, makromol chem-rapid 3 (2): 127-132 .
10. Nair, C.P.R., Clouet, G., 1991, Thermal iniferters - their concept and application in free-radical polymerization, j macromol sci. Rev Macromol. Chem. Phys. C31 (2-3): 311- 340 .
11. Hawker, C.J.,30 Nov.1994, Molecular-weight control by a living free-radical polymerization process, J Am. Chem. Soc. 116 (24): 11185-11186.
12. Greszta, D., Matyjaszewski,K., Jul 15 1997, Tempo-mediated polymerization of styrene : Rate enhancement with dicumyl peroxide, J. Polym. Sci. Pol. Chem., 35 (9): 1857-1861.
13. Puts, R.D., Sogah, D.Y., 1996 , Control of living free-radical polymerization by a new chiral nitroxide and implications for the polymerization mechanism,Macromolecules 29(9):3323-3325
14. Goto, A., Fukuda, T., 1999, Kinetic study on nitroxide-mediated free radical polymerization of tert-butyl acrylate, Macromolecules, 32 (3): 618-623.
15. Farcet, C., Lansalot, M., Charleux, B., et al., 2000 , Mechanistic aspects of nitroxide-mediated controlled radical polymerization of styrene in miniemulsion, using a water- soluble radical initiator, Macromolecules, 33 (23): 8559-8570.
16. Burguiere, C., Dourges, M.A., Charleux,B.,et al.,1999, Synthesis and characterization of omega – unsaturated poly(styrene-b-n-butyl methacrylate) block copolymers using tempo-mediated

- controlled radical polymerization, *Macromolecules*, 32 (12): 3883-3890 .
17. Benoit, D., Chaplinski, V., Braslau, R., et al, 1999, Development of a universal alkoxyamine for "living" free radical polymerizations, *J Am. Chem. Soc.*, 121 (16): 3904-3920.
 18. Benoit, D., Grimaldi, S., Robin, S., et al., 2000, Kinetics and mechanism of controlled free radical polymerization of styrene and n-butyl acrylate in the presence of an acyclic beta-phosphonylated nitroxide , *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (25): 5929-5939
 19. Wayland , B.B., Poszmik, G., Mukerjee, S.L., et al. , 1994, Living Radical Polymerization of acrylates by Organocobalt Porphyrin Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (17): 7943-7944
 20. Gaynor, S.G., Wang, J.S., Matyjaszewski, K., 1995 , Controlled Radical Polymerization by Degenerative Transfer-Effect of The Structure of The Transfer agent, *Macromolecules*, 28(24): 8051-8056 .
 21. Matyjaszewski, K., Gaynor , S.G., Wang , J.S., 1995, Controlled Radical Polymerizations - The Use of Alkyl Iodides in Degenerative Transfer, *Macromolecules*, 28(6): 2093-2095 .
 22. Goto, A., Ohno, K., Fukuda, T., 1998, Mechanism and kinetics of iodide-mediated polymerization of styrene, *Macromolecules* , 31 (9): 2809-2814.
 23. Lansalot, M., Farcet, C. , Charleux, B. , et al. , 1999 , Controlled free - radical miniemulsion polymerization of styrene using degenerative transfer, *Macromolecules* , 32 (22): 7354-7360.
 24. 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.
 25. 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.
 26. Wang, J.S., Matyjaszewski, K., 1995, Controlled Living Radical Polymerization-Atom-Transfer Transfer Radical Polymerization in The Presence of Transition-Metal Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* , 117 (20): 5614-5615.
 27. 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.
 28. 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.
 29. Qiu, J., Matyjaszewski, K., 1997 , Polymerization of substituted styrenes by atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, 30 (19): 5643-5648.
 30. Davis, K.A., Paik, H.J., Matyjaszewski, K., 1999 , Kinetic investigation of the atom transfer

- radical polymerization of methyl acrylate, *Macromolecules*, 32 (6): 1767-1776 .
31. Wang, J.L., Grimaud, T., Matyjaszewski, K., 1997, Kinetic study of the homogeneous atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate, *Macromolecules*, 30(21):6507-6512.
 32. Haddleton, D.M., Jasieczki, C.B., Hannon, M.J., et al., Apr. 7 1997 , Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate initiated by alkyl bromide and 2-pyridinecarbaldehyde imine copper(I) complexes, *Macromolecules*, 30 (7): 2190-2193.
 33. Patten, T.E., Matyjaszewski, K., 1998 , Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials, *Adv Mater*, 10 (12): 901-15.
 34. Greszta, D., Mardare, D., Matyjaszewski, K., Jan. 31 1994 , Living Radical Polymerization.1. Possibilities and Limitations, *Macromolecules*, 27 (3): 638-644.
 35. Matyjaszewski, K., 1995, Introduction to Living Polymerization , Living and / or Controlled Polymerization, *J. Phys. Org. Chem.*, 8 (4): 197-207 .
 36. Wang, J.S., Matyjaszewski, K., 1995, Controlled Living Radical Polymerization -Halogen Atom -Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I), Cu(II) Redox Process, *Macromolecules*, 28 (23): 7901-7910.
 37. Fischer, H ., Sep. 22 1997 , The persistent radical effect in " living " radical polymerization *Macromolecules*. 30 (19): 5666-5672 .
 38. Fischer, H ., Jul. 1 1999, The persistent radical effect in controlled radical polymerizations., *J Polym. Sci. Pol. Chem.* 37 (13): 1885-1901 .
 39. Xia, J.H., Gaynor, S.G., Matyjaszewski, K., 1998, Controlled / "living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization of acrylates at ambient temperature. *Macromolecules*, 31 (17): 5958-5959
 40. Xia, J.H., Matyjaszewski, K., 1999, Controlled/ "living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization catalyzed by copper(I) and picolylamine complexes, *Macromolecules*, 32 (8): 2434-2437.
 41. Matyjaszewski, K., 1998, Radical nature of Cu-catalyzed controlled radical polymerizations (atom transfer radical polymerization), *Macromolecules*, 31 (15): 4710-4717
 42. Shipp, D.A., Matyjaszewski, K., Mar. 7 2000, Kinetic analysis of controlled/ "living " radical polymerizations by simulations. 2 Apparent external orders of reactants in atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, 33 (5): 1553-1559.
 43. Matyjaszewski, K., Wei, M.L., Xia, J.H., et al., 1998 , Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Catalyzed by Copper Carboxylate Complexes, *Macromol. Chem. Physic.*, 199 (10), 2289-2292.

44. 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. Sci. Pol. Chem.*, 36 (5): 823-830.
45. Paik, H.J., Gaynor, S.G., Matyjaszewski, K., 1998, Synthesis and characterization of graft copolymers of poly(vinyl chloride) with styrene and (meth)acrylates by atom transfer radical polymerization, *Macromol. Rapid. Comm.*, 19 (1): 47-52.
46. Matyjaszewski, K., Gaynor, S.G., Kulfan, A., et al., 1997, Preparation of hyperbranched polyacrylates by atom transfer radical polymerization. I. Acrylic AB* monomers in "living" radical polymerizations, *Macromolecules*, 30 (17): 5192-5194.
47. Coca, S., Matyjaszewski, K., May, 5 1997, Block copolymers by transformation of "living" carbocationic into "living" radical polymerization, *Macromolecules*, 30 (9): 2808-2810.
48. Nakagawa, Y., Miller, P.J., Matyjaszewski, K., 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.
49. Matyjaszewski, K., Miller, P.J., Fossum, E., et al., Oct-Nov 1998, Synthesis of block, graft and star polymers from inorganic macroinitiators, *Appl. Organomet. Chem.*, 12 (10-11): 667-673.
50. 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.
51. Matyjaszewski, K., 1998, Transformation of "Living" Carbocationic and Other Polymerizations to Controlled "Living" Radical Polymerization, *Macromol. Symp.*, 132, 85-101.
52. Percec, V., Barboiu, B., Neumann, A., et al., 1996, Metal Catalyzed Living Radical Polymerization of Styrene Initiated with Arenesulfonyl Chlorides. From Heterogeneous to Homogeneous Catalysis, *Macromolecules*, 29(10), 3665-3668.
53. 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.
54. Altgelt, K.H., Segal, L.E., 1971, *Gel Permeation Chromatography*, Marcel Dekker, New York.
55. Tung, L.H., 1977, *Fractionation of Synthetic Polymers*, Marcel Dekker, New York.
56. Moore, J.C., 1981, In *Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials*, Part 3, Marcel Dekker, New York.
57. Manson, J.A., Sperling, L.H., 1976, *Polymer Blends and Composites*, Plenum Press, New York.
58. Paul, D.R., Newman, S., 1978, *Polymer Blends*, Vols. 1 and 2, Academic Press, New York.
59. Furukawa, O.J., 1956, *Ind. Chem. Soc. Japan*, Ind. Chem. Soc. 58(4), 267.

60. Sadykhza, S.I., Kurbanov, S.B., Mustafae, R.I., 1970, Toluene Alkylation by Epichlorohydrin with Aluminum Chloride present, *Zh. Org. Khim*, 6 (5): 989-&
61. Ahmedov, R.R., Kyazimov, K., Viladimirova, I.I., Kasimova, O.G., *Azer. Khim. Zh.*, 1980, 6, 85.
62. Madec, P.J., Marechal, E., 1983, Study of Step-Growth Polymerizations Using Epoxy-Carboxy Reaction .1. Study of The Epoxy-Carboxy Reaction on Models in Solvents of Low or Medium Dielectric-Constants, *Makromol. Chem.*, 184 (2): 323-334.
63. Boutevin, B., Pietrasanta, Y., Parisi, J.P., 1987, Synthesis of Photocrosslinkable Compounds .8. Reaction of Telomers of 2,3 – Epoxypropyl Methacrylate with Acrylic and Cinnamic acid, *Makromol. Chem.*, 188 (7): 1621-1629
64. Fukuda, T., Goto, A., Ohno, K., Feb 24 2000, Mechanisms and kinetics of living radical polymerizations, *Macromol. Rapid Comm.*, 21 (4): 151-165
65. Bailey, W.J., Ni, Z., Wu, S.R., 1982, Free - Radical Ring - Opening Polymerization of 4,7-Dimethyl – 2 – Methylene- 1,3 - Dioxepane and 5,6-Benzo - 2 - methylene -1,3- Dioxepane, *Macromolecules*, 15 (3): 711-714
66. Davis, K., A., Matyjaszewski, K., May. 30 2000, Atom transfer radical polymerization of tert-butyl acrylate and preparation of block copolymers, *Macromolecules*, 33 (11): 4039-4047
67. Davis, K., Matyjaszewski, K., 1995, *J. Am. Chem. Soc.*, 117:5614.
68. Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., Et Al, Feb. 27 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
69. Coessens, V., Pintauer, T., Matyjaszewski, K., Apr 2001, Functional polymers by atom transfer radical polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 26 (3): 337-377
70. *Polymer Spectroscopy* Ed. by Dieter O. Hummel, verlag Chemie, Weinheim, Bergst, 1974, p.116.
71. Singha, N.K., Rimmer, S., and Klumperman, B., 2004, Mass spectrometry of poly(methyl methacrylate) (PMMA) prepared by atom transfer radical polymerization (ATRP), *Eur. Poly. J.*, 40 (1), 159-163
72. Coşkun, M.F., Erol İ., Demirelli K., and Coşkun M., 2002, A study of copolymerization with 4-bromobenzyl methacrylate and ethyl methacrylate, *Journal of Macromolecular Science Part A- Pure and Applied Chemistry*, A39:9: 889-900.
73. Chen, Gq., Wu, Zq., Wu, Jr., Et Al., 2000, Synthesis of Alternating Copolymers of N Substituted Maleimides With Styrene Via Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, 33 (2): 232-234

74. Nolley, E., Barlow, J.W., and Paul, D.T., 1980, Mechanical-Properties of Polypropylene - Low Density Polyethylene Blends, *Polym Eng. Sci.* , 20,364.
75. Liu, W., Tang, K., Guo, Y., Koike, Y., Okamoyo, Y., 2003, Tacticity Control in The Radical Polymerization of Fluoroalcohol, *Journal of Fluorine Chemistry*, 123; 147-151.
76. Giannetti, E., Mazzocchi, R., Fiore, L., et al.,1986, High Conversion Free-Radical Suspension Polymerization-End Groups in Poly(Methyl Methacrylate) and Their Influence on Influence on The Thermal-Stability, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 24 (10): 2517-2551.
77. Manring, L.E., 1991, Thermal-Degradation of Poly(Methyl Methacrylate) 4. Random Side-Group Scission , *Macromolecules*, 24 (11): 3304-3309.
78. Hu, Yu-Hsiang, Chen, Chuh-yung, 2003, The effect of end group the thermal degradation of poly(methyl methacrylate), *polym.Degrad and Stab.*, 82 , 81-88.
79. 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
80. Ho, Bc., Lee, Yd., Chin, Wk., 1992 , Thermal-Degradation of Polymethacrylic Acid, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 30 (11): 2389-2397
81. McNeill, Ic., Sadeghi, Smt. , 1990 , Thermal - Stability And Degradation Mechanisms of Poly(Acrylic Acid) And Its Salts .1. Poly(Acrylic Acid), *Polym. Degrad. Stabil.* 29 (2): 233-246
82. Diab, Ma.,Elsonbati,Az., Eldissouky, A.,1989, Thermal-Degradation of Poly(AcryloylChloride) And Copolymers Of Acryloyl Chloride With Methyl-Methacrylate, *Eur. Polym. J.*, 25 (5): 431-434
83. Crawley, S., McNeill, I.C., 1978 , Preparation and Degradation of Head-To-Head Pvc, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 16 (10): 2593-2606

ÖZGEÇMİŞ

1973 Elazığ doğumluyum. İlk,orta ve lise tahsilimi Elazığ'da tamamladım. 1996 yılı Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden mezun olduktan sonra aynı yıl öğretmen olarak göreve başladım.2000 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Organik Kimya alanında yüksek lisans çalışmamı bitirdikten sonra aynı üniversitede Fiziko Kimya alanında doktora programına kayıt oldum. Halen Fen Bilgisi öğretmeni olarak görev yapmaktayım.

