

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

169294

**İZOBORNİLMETAKRİLAT ile ÜÇ KOLLU YILDIZ POLİMER
SENTEZİ**



Fatma Demet NİKSARLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2005

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

İZOBORNİLMETAKRİLAT ile ÜÇ KOLLU YILDIZ POLİMER SENTEZİ



Fatma Demet NİKSARLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (FÜBAP) tarafından desteklenmiştir (FÜBAP-Proje No :1063)

ELAZIĞ, 2005

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
YÖNETİM BİRİMİ (FÜBAP)
FÜBAP-Proje No :1063

Doç. Dr. Kadir DEMİRELLİ

Fatma Demet NİKSARLI

F.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (FÜBAP) tarafından desteklenmiştir (FÜBAP-Proje No 1063)

ELAZIĞ, 2005

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İZOBORNİLMETAKRİLAT ile ÜÇ KOLLU YILDIZ POLİMER SENTEZİ

FATMA DEMET NİKSARLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez, 3.1.2005 Tarihinde Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği /
Oyçokluğu ile Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Kadir DEMİRELLİ

Üye : Prof.Dr.Mehmet COŞKUN

Üye : Yard. Doç. Dr. Hilmi ERTEN

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12/10/2005 tarih
ve 2005/35-6 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İZOBORNİLMETAKRİLAT ile ÜÇ KOLLU YILDIZ POLİMER SENTEZİ

Fatma Demet NİKSARLI

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
2005, Sayfa: 67

İzobornilmetakrilat (IBMA) homopolimeri ve etilmetakrilat (EMA) ile bir seri üç kollu yıldız kopolimer sentezinde başlatıcı olarak 1,3,5-(2'-Bromo-2'-metelpropiyonato)benzen, katalizör sistem olarak Cu(I)Br/2,2'-bipiridin kullanarak 110 °C de Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) metodu kullanıldı. Ayrıca IBMA'nın serbest radikal polimerizasyonu 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN) başlatıcısı yanında 1,4-dioksan ortamında 60 °C'de gerçekleştirildi. Homo ve kopolimerler FT-IR, ¹H-NMR teknikleriyle karakterize edildi. Kopolimer bileşimleri ¹H-NMR spektrumlarından hesaplandı. Poli[(IBMA-co-EMA)-b-EMA]'ın diblok kopolimeri makrobaşlatıcı olarak poly(IBMA-co-EMA) kullanarak sentezlendi ve Cu(I)Br/bpy katalitik sistem düşük molekül ağırlıklı ve polidispersite yanısıra etilmetakrilat'ın polimerizasyonunda etkinlik gösterdi. Molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile elde edildi. Kopolimerizasyon sistemde Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross metodlarıyla monomer reaktivite oranları hesaplandı. Üç kollu poli(IBMA) ve EMA ile IBMA kopolimerlerin termal davranışı Differensiyel Scanning Kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analizle ölçüldü. 310 °C'ye kadar ısıtılan üç kollu poli(IBMA)'ın termal degradasyon ürünleri GC-MS ve FT-IR teknikleriyle karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: ATRP, üç kollu polimer, sentezi, monomer reaktivite oranı, termal degradasyon

ABSTRACT

Master Thesis

THREE ARMED STAR POLYMER SYNTHESIS OF ISOBORNYLMETHACRYLATE

Fatma Demet NIKSARLI

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences,

Department of Chemistry

2005, Page: 67

1,3,5-(2'-Bromo-2'-methylpropionato)benzene was used as a threefunctional initiator in the synthesis of three-armed star polymer of isobornylmethacrylate (IBMA) and their copolymers with ethylmethacrylate (EMA) via the atom transfer radical polymerization (ATRP) with a Cu(I)Br/2,2'-bipyridine catalytic system at 110 °C. Also, the free radical polymerization of IBMA was carried out in presence of 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) and 1,4-dioxane at 60 °C. The homo- and copolymers were characterized by FT-IR, ¹H-NMR techniques. The compositions of the copolymers were calculated from ¹H-NMR spectra. The diblock copolymer of poly[(IBMA-co-EMA)-b-EMA] was synthesized using poly(IBMA-co-EMA) macroinitiator and Cu(I)Br/bpy catalytic system showed an inefficient polymerization of ethylmethacrylate with low molecular weight and polydispersity. The molecular weight and molecular weight distribution were obtained by Gel Permeation Chromatography (GPC). For copolymerization system, their monomer reactivity ratios were obtained by using Kelen-Tüdös and Fineman-Ross methods. The thermal behavior of three armed poly(IBMA) and its copolymers were studied by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The thermal degradation products of three-armed poly(IBMA) heated to 310 °C was characterized by GC-MS and FT-IR.

Keywords: ATRP, three-armed polymer, synthesis, monomer reactivity ratio, thermal degradation

TEŞEKKÜR

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

Çalışmalarımda, FUBAP-1063 nolu proje kapsamında finansal destek sağlayan FUBAP'a, GC-MS analizler için F.Ü. Fen-Ed.Fak. Biyoloji Bölümünden Doç.Dr.Eyüp BAĞCI'ya, GPC ölçümler için Arş.Görv.M.Fatih COŞKUN'a ve yardımlarından dolayı Arş.Görv. Adnan KURT'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca sabır ve her türlü desteklerinden dolayı Annem Semayi Nıksarlı ve Babam Orhan Nıksarlı'ya sonsuz teşekkürler.

Fatma Demet NİKSARLI

İÇİNDEKİLER

Sayfa NO

1. GİRİŞ	1
1.1 ATRP'nin Temeli	2
1.1.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun Mekanik İncelenmesi	2
1.1.1.a. Monomerler	2
1.1.1.b. Başlatıcılar	3
1.1.1.c. Katalizörler	4
1.1.1.d. Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı	5
1.1.1.e. Molekül Ağırlık Dağılımı	5
1.2. Kopolimerlerde Reaktivite Oranlarının Bulunması	6
1.2.1. Kelen-Tüdös Yöntemi ile Reaktivite Oranlarının Bulunması	7
1.2.2. Finemann-Ross (F-R) Yöntemi	7
1.3. Gaz Kütle Birleşik Sistemi	7
1.3.1. Kütle Spektrometresi	8
1.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Gel Permeation Chromatography, GPC)	8
1.5. Polimer Blendleri	11
1.6. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	12
1.6.1. Isısal Geçişler	12
1.6.1.a. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	13
1.6.1.b. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	13
1.6.1.c. Termogravimetrik Metod (TG)	13
1.7. Polimerlerin Degradasyonu	14
2. MATERYAL VE METOT	15
2.1. Kullanılan Cihazlar	15
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	15
2.3. Üç Kollu Başlatıcının [1,3,5-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen] Sentezi	16
2.4. Monomerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu	16
2.5. İzobornilmetakrilat (IBMA)'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Metodu ile Kinetiğinin İncelenmesi	17

2.6. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Metoduyla Üç Kollu poli(izobornilmetakrilat)'ın hazırlanması	17
2.7. İzobornilmetakrilat (IBMA)'ın Sebest Radikalik Polimerizasyonu	18
2.8. IBMA ile EMA monomerlerinin ATRP ile Kopolimerizasyonu	18
2.9. EMA'ın Üç Kollu Yıldız Poli(EMA-ko-IBMA) Makrobaşılatıcısı ile Blok Kopolimerizasyonu	19
2.10 Blendlerin Hazırlanması	20
2.11 Polimerlerin Termal Degradasyonu	20

3.SONUÇLAR

3.1 Üç kollu başlatıcı [1,3,5-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen] (BMPB)'in Karakterizasyonu	21
3.2. IBMA'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Metodu ile Kinetiğinin İncelenmesi	22
3.3. Polimerlerin Karakterizasyonu	24
3.3.1.Poli(IBMA)'ın Karakterizasyonu	24
3.4.Üç Kollu Poli(EMA)'ın Karakterizasyonu	26
3.5.ATRP Yoluyla Hazırlan IBMA ile EMA Kopolimerlerinin Karakterizasyonu	27
3.5.1Poli (IBMA-ko-EMA)'ın FT-IR Spektrum Değerlendirmesi	27
3.5.2 Poli(IBMA-ko-EMA)'ın ¹ H NMR Spektrum Değerlendirmesi	28
3.5.3Poli (IBMA-ko-EMA)'ın GPC Değerlendirilmesi	30
3.6 IBMA ve EMA'ın Monomer Reaktivlik Oranlarının Hesaplanması	32
3.7 EMA'ın Üç Kollu Yıldız Poli(EMA-ko-IBMA) Makrobaşılatıcısı ile Blok Kopolimerizasyonu	35
3.8 Polimerlerin TGA Ölçümleri	36
3.9 Polimerlerin DSC Ölçümleri	41
3.10.Polimerlerin Termal Degradasyonu	46
3.10.1 Polimerlerin Degradasyonu Süresince FT-IR Spektrumlarındaki Değişiklikler	46
3.10.2 Polimerlerin Degradasyonu ile Ürün Belirleme Analizleri	48
3.10.2.1 Poli(IBMA)'ın GC-MS ile Ürün Analizi	48

4. TARTIŞMA	52
5. KAYNAKLAR	61
6. EK	64
7. ÖZGEÇMİŞ	67



ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa NO
Şekil 1.1. GPC Kromatografisinin sistematik gösterimi	9
Şekil 1.2. GPC Kromatogramı	10
Şekil 3.1 [1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen]'in FT-IR spektrumu	21
Şekil 3.2 [1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen]'in ¹ H- NMR Spektrumu	22
Şekil 3.3 IBMA'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu için zaman-% dönüşüm-ln[Mo/M] grafiği	23
Şekil 3.4 ATRP ve Serbest Radikalik Yolla hazırlanan PoliIBMA'ın FT-IR spektrumu	24
Şekil 3.5 Üç kollu Poli(IBMA)'ın GPC eğrisi (ATRP)	25
Şekil 3.6 Poli(IBMA)'ın GPC eğrisi (Serbest Radikalik Yolla)	25
Şekil 3.7 Üç kollu poli(EMA)'ın FT-IR spektrumu	26
Şekil 3.8 ATRP ile hazırlanan Poli (IBMA-ko-EMA)'ın FT-IR Spektrumları	27
Şekil 3.9 Poli (IBMA _{0,12} -ko-EMA)'ın ¹ H NMR spektrumu (ATRP)	28
Şekil 3.10 Poli (IBMA _{0,18} -ko-EMA)'ın ¹ H NMR spektrumu (ATRP)	28
Şekil 3.11 Poli (IBMA _{0,24} -ko-EMA)'ın ¹ H NMR spektrumu (ATRP yoluyla)	29
Şekil 3.12 Poli (IBMA _{0,54} -ko-EMA)'ın ¹ H NMR spektrumu (ATRP)	29
Şekil 3.13 Poli (IBMA _{0,67} -ko-EMA)'ın ¹ H NMR spektrumu (ATRP)	29
Şekil 3.14 Poli(IBMA%90-ko-EMA)'ın ¹ H NMR spektrumu (ATRP)	30
Şekil 3.15 Poli (IBMA _{0,54} -ko-EMA)'ın GPC Eğrisi	31
Şekil 3.16 Poli (IBMA _{0,90} -ko-EMA)'ın GPC Eğrisi	31
Şekil 3.17 Poli(IBMA-ko-EMA) için Kelen-Tüdös Grafiği	33
Şekil 3.18 Poli(IBMA-ko-EMA) için Finemann-Ross Grafiği	34
Şekil 3.19 Kopolimer sisteminde M ₁ 'in bir fonksiyonu olarak m ₁ değişimi	34
Şekil 3.20 Makrobaşlatıcı (Poli(IBMA-ko-EMA) için GPC eğrisi	35
Şekil 3.21 Poli[EMA-b-(IBMA-ko-EMA)] için GPC eğrisi	36
Şekil 3.22 Serbest Radikalik Polimerizasyonla elde edilen Poli(IBMA)'ın TGA eğrisi	37
Şekil 3.23 ATRP ile elde edilen Poli(IBMA)'ın TGA eğrisi	37
Şekil 3.24 Poli(IBMA _{0.12} -ko-EMA)'ın TGA eğrisi	38
Şekil 3.25 Poli(IBMA _{0.54} -ko-EMA)] 'ın TGA eğrisi	38
Şekil 3.26 Poli(IBMA _{0.90} -ko-EMA)] 'ın TGA eğrisi	39
Şekil 3.27 Poli (IBMA) _{0.12} - poli(EMA) blend	39
Şekil 3.28 Poli (IBMA) _{0.24} - Poli(EMA) blend	40
Şekil 3.29 Poli (IBMA) _{0.90} - Poli (EMA) blend	40

Şekil 3.30 Üç kollu Poli(EMA)'ın 20 °C/dk ısıtma hızı ile 200 °C/dk ısıtma hızı ile alınan DSC eğrisi	41
Şekil 3.31 Üç kollu Poli(IBMA)'ın 20 °C/dk ısıtma hızı ile ölçülen DSC eğrisi	42
Şekil 3.32 Serbest radikalik yolla hazırlanan Poli(IBMA)'ın 20 °C/dk ısıtma hızı ile ölçülen DSC eğrisi	42
Şekil 3.33 Poli(IBMA0.12-ko-EMA)'ın 20 °C/dk ısıtma hızı ile ölçülen DSC eğrisi	43
Şekil 3.34 Poli(IBMA0.18-ko-EMA)'ın 20 °C/dk ısıtma hızı ile ölçülen DSC eğrisi	43
Şekil 3.35 Poli(IBMA0.24-ko-EMA)'ın 20 °C/dk ısıtma hızı ile ölçülen DSC eğrisi	44
Şekil 3.36 Poli(IBMA0.67-ko-EMA)'ın 20 °C/dk ısıtma hızı ile ölçülen DSC eğrisi	44
Şekil 3.37 Poli(IBMA0.90-ko-EMA)'ın 20 °C/dk ısıtma hızı ile ölçülen DSC eğrisi	45
Şekil 3.38 Kopolimer sisteminde IBMA bileşiminin bir fonksiyonu olarak Tg değişimini gösteren grafik	46
Şekil 3.39 ATRP ile hazırlanan Poli(IBMA)'ın kısmi degradasyonu ile kaydedilen FT-IR spektrumları	47
Şekil 3.40 Kısmi degrade edilen ATRP ile hazırlanan Poli(IBMA-ko-EMA)'ın FT-IR spektrumları	48
Şekil 3.41 ATRP ile hazırlanan poli(IBMA)'ın 310 °C'ye kadar degradasyonu ile CRF'nin GC kromatogramı	49
Şekil 3.42 ATRP ile hazırlanan poli(IBMA)'ın 310 °C'ye kadar degradasyonu ile CRF'nin kütle spektrumu (MS)	49
Şekil 3.43. Üç kollu poli(IBMA)'ın 310 °C'ye kadar degradasyonu ile oluşan CRF'nin FT-IR spektrumu	50
Şekil 3.44. ATRP ile hazırlanan poli(IBMA-ko-EMA)[1:1]'in 310 °C'ye kadar degradasyonu ile CRF'nin GC – MS kromatogramı	50

TABLÖLAR LİSTESİ**Sayfa NO**

Tablo 1.1. Poliblend Türleri	12
Tablo 2.1. Poli(IBMA) ve poli(EMA) blendlerinin bileşenlerinin % mol fraksiyonları	20
Tablo 3.1 [1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen]'in FT-IR spektrum değerlendirmesi (en karakteristik olanları)	22
Tablo 3.2 [1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen]'in ¹ H- NMR spektrum değerlendirme	23
Tablo 3.3 IBMA'ın zamana bağlı 110°C'deki ATRP ile dönüşüm değerleri	24
Tablo 3.4 Poli(IBMA)'ın FT-IR spektrum değerlendirme (en karakteristik olanları)	24
Tablo 3.5 Poli(IBMA)'ın GPC değerlendirme	25
Tablo 3.6 Üç kollu poli(EMA)'ın FT-IR spektrum değerlendirme (en yaygın olanları) (ATRP)	26
Tablo 3.7 Kopolimerler'in FT-IR Spektrum Değerlendirme	27
Tablo 3.8 Poli(IBMA-ko-EMA)'ın ¹ H NMR spektrum değerlendirme	30
Tablo 3.9 Poli (IBMA-ko-EMA)'ın GPC Verileri	31
Tablo 3.10 IBMA ve EMA'ın Mol Fraksiyonları	32
Tablo 3.11 IBMA ve EMA'ın ATRP ile Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross Parametreleri	32
Tablo 3.12 Poli(EMA-ko-IBMA) için Monomer Reaktivite Oranları	34
Tablo 3.13 Makrobaşılatıcı ve EMA blok kopolimerinin GPC verileri	36
Tablo 3.14 IBMA ve EMA'ın homopolimer, kopolimer ve blendlerinin TGA verileri	41
Tablo 3.15 Poli(IBMA) ile Poli(EMA)'ın blendlerinin ve Poli(IBMA-ko-EMA)'ın T _g değerleri	45
Tablo 3.16 Poli(IBMA)'ın 310 °C'ye kadar degradasyonuyla oluşan halka fraksiyonun ürünleri	51
Tablo 4.1. IBMA'ın zamana bağlı 110°C'deki ATRP ile dönüşüm değerleri	53
Tablo 4.2. K-T ve F-R metodlarıyla hesaplanan monomer reaktivite oranları	56

ŞEMALAR LİSTESİ

	<u>Sayfa NO</u>
Şema 1.1 ATRP'nin reaksiyon mekanizması	2
Şema 2.1. [1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen]'in reaksiyon mekanizması	16
Şema 2.2. ATRP Metoduyla üç kollu yıldız poli(IBMA)'ın polimerizasyon mekanizması	17
Şema 2.3. Serbest Radikalik Yolla poli(IBMA)'ın polimerizasyon mekanizması	18
Şema 2.4. IBMA ile EMA monomerlerinin ATRP ile kopolimerizasyon mekanizması	19
Şema 2.5. EMA'nın üç kollu yıldız poli(EMA-ko-IBMA) makrobaşılatıcısı ile blok kopolimerizasyonu	20
Şema 4.1. [1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen]'in reaksiyon mekanizması	52
Şema 4.2. Üç Kollu PIBMA'nın oluşum mekanizması	52
Şema 4.3. Poli(IBMA-ko-EMA)'ın kopolimerizasyon mekanizması	54
Şema 4.4. Üç kollu P(IBMA)'ın HBr eliminasyonu	58
Şema 4.5. Anhidrit oluşum mekanizması	59
Şema 4.6. Monomer oluşum mekanizması	60

1.GİRİŞ

Kimya biliminin en önemli gelişmiş sahalarından biri yüksek birleşmeler (polimer) kimyasıdır. Polimer kimyası bir bilim dalı olarak 20. yüzyılın 30. yılından itibaren gelişmeye başlamıştır.

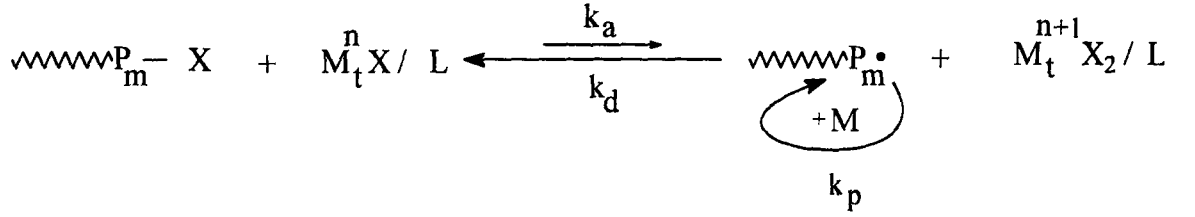
Polimer kimyasındaki ilk çalışmalar 19.yy.'ın ortalarına doğru rastlar. 1839 yılında Goodyear kauçuğu kükürtle vulkanize ederek eboniti elde etmiştir. 1846 yılında Schönbein nitroselülozu, 1862 yılında Cross rayonu, 1865 yılında Schutzenberger selüloz asetatı bulmuşlardır. 1907 yılında Bakeland fenol formaldehitten % 100 sentetik olan bakaliti elde etmiştir. 1926 yılında Alman kimyacı Stavdinger selüloz ve proteinlerin birer makromolekül olduğunu ileri sürmüştü ve 1929'da polistireni elde etmiştir [1].

Bileşimi, yapısı ve fonksiyonallitesi iyi tanımlanmış polimerlerin sentezi, polimer kimyasında oldukça ilgi görmüştür. Bunun için kontrollü - yaşayan radikal polimerizasyon (CRP) metodlarının gelişimi polimer kimyasında uzun zamanlardan beri amaç edinilmiştir. Kontrollü veya canlı radikal polimerizasyon teknikleri, zincir sonlanma ve zincir transfer reaksiyonları gibi yan reaksiyonların meydana gelmediği polimerizasyon proseslerinde kullanılmaktadır. Bunlar Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP)[2], Tersinir İlave Kırılma Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonu[3], Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu(SFRP), Nitroksit Ortamlı Polimerizasyonu[4] ve Dejeneratif Transfer (DT) Polimerizasyonu gibi polimerizasyon metodlarıdır.

Birkaç yıldan beri bazı araştırmacılar organometalik türevlerin varlığında kontrollü radikal polimerizasyonuna yönelik yeni gelişmeler sağladılar.Bunlar arasında Matyjaszewski ve arkadaşları tarafından RX/Cu/2,2'-bipiridin ve türevleri varlığında geçiş metal katalizli atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi (ATRP) geliştirildi.[5-7] Bu çalışmalarda önce CuCl/2,2'-bipiridin (Cu/2-bpy) kompleksiyle katalizli ve bir alkil klorür başlatıcısı yanında stiren'in kontrollü kütle poimerizasyonunu tanımladılar[7-9]

Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) 1995 de keşfinden beri hızlıca geliştirilmiş ve günümüzde süstitüe stirenler, metakrilatlar ve akrilonitril gibi geniş bir monomer türevlerinin polimerleştirilmesinde uygun bir yöntem olarak kullanılmaktadır[10]. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile kontrollü olarak lineer, çeşitli şekillerde dallanmış homo ve kopolimerler, aşırı kopolimerleri, diblok ve çok bloklu kopolimerler sentezlendiği gibi belli bir merkezden dışarıya doğru çok kollu büyümelerle yıldız polimerlerin sentezi de kolayca yapılabilmektedir[11].

1.1 ATRP'nin Temeli



Şema 1.1 ATRP'nin mekanizması

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

Homojen sistemlerde, ATRP'nin hızı monomer ve başlatıcı bağlamında birinci mertebede olduğu gösterilmiştir[12,13]. Polimerizasyon hızı, aktivatörün deaktivatöre oranıyla da(polimerizasyon sırasında değişebilmesine rağmen) etkilenir.

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak random[14], blok[15], graft[16], star[17] gibi çeşitli bileşenli ve topolojik yapıları kopolimerlerin hazırlanması ve belirlenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmış, monomerlerin uç fonksiyonallikleri çok iyi bir şekilde kontrol edilebilmiştir.

1.1.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun Mekanik İncelenmesi

1.1.1.a Monomerler

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak stiren, akrilat, metakrilat, akrilamit, metakrilamit ve akrilonitril gibi büyüyen radikalleri stabilize olabilen geniş bir monomer kitlesi ATRP ile polimerleştirilebilmektedir[18].

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

N-vinil prilidon gibi monomerler uygun bir ligand ile başarılı bir şekilde homopolimerize edildi. Bu monomerlerle iyi tayinli bir yapı oluşturmak için diğer yaklaşım suda yüksek şişme yeteneğiyle bir hidrojel graft kopolimer, Poli (N-vinil prilidon-g-stiren) sentezleyerek yapıldı[19].

Stiren ve metakrilatlarla polivinil klorürün graft kopolimerleri makrobaşılatıcı olarak polivinil klorür-co-vinil kloroasetat kullanılarak ATRP ile hazırlandı [20].

Birkaç AB monomeri : 2-[2-bromopropiyoniloksi etakrilat (metakrilat)], 2-[2-bromizobütiloksi) etil akrilat (metakrilat)], m(1-kloroetil) stiren, p-klorometil stiren ATRP ile hiperdallı polimerleri sentezlenmiştir[21]. Hiperdallı polimerler çok kollu star polimerlerin hazırlanması için de kullanılmıştır

1.1.1.b Başlatıcılar

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

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

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

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda X halojen grubunun brom veya klor olması halinde molekül ağırlık kontrolünün en iyi olduğu görülmüştür. İyod, bakır esaslı ATRP’de akrilatların polimerizasyonunda iyi görev yaparken, flor ise C-F bağının çok güçlü olması nedeniyle homolitik olarak koparılması çok güç olduğundan atom transfer radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmamaktadır[22]. Ayrıca spesifik olarak tiyosiyanatlar ve tiyokarbamatlar gibi bazı pösede halojenler, akrilat ve stirenlerin polimerizasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmıştır[23-25].

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

ATRP ile elde edilen polimerlerin zincir uçlarında aktif halojen atomları olduğundan bu tür polimerler birer makro başlatıcı olarak da kullanılabilirler. Böyle makro başlatıcılar yeni diblok , triblok ve graft kopolimerler oluşturmak için ATRP ile zincir uzatmada başarıyla kullanılabilirler [26].

1.1.1.c Katalizörler

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

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

Bakır esaslı ATRP’de ligand olarak genelde çift dişli bir ligand olan bipiridin (bpy) kullanılmaktadır. Hızlı deaktivasyonu sağlamak ve CuBr’ün bipiridin ile olan çözünürlüğünü artırmak için alkil dallanmış bipiridinler de kullanılabilir. Bu çok düşük heterojenlik

indisli polimerlerin oluşumunu sağlamaktadır ($M_w/M_n < 1.1$). Piridiniminler ve fenantrolinler gibi diğer çift dişli ligantlar ile pentametildietilentriamin (PMDETA) ve permetillenmiş tetraminler gibi çok dişli ligantlar da benzer olarak 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.

1.1.1.d Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı

Atom transfer radikal polimerizasyonunda sıcaklığın yükseltilmesiyle, radikal çoğalma hız sabiti ve atom transfer denge sabiti büyüyeceğinden polimerizasyon hızı artar. Polimerizasyon hızının artmasıyla diğer yan reaksiyonların oluşumunda da bir artış olur [27,28]. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda katalizörün çözünürlüğü artarken diğer bir yandan da katalizörün bozunması gibi bir durum ortaya çıkabilir[29]. Bu nedenle sıcaklık artışının avantaj ve dezavantajları göz önünde bulundurulduğunda, optimal sıcaklık çoğunlukla monomere , katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına bağlı olarak değişir.

1.1.1.e Molekül Ağırlık Dağılımı

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

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

$[RX]_0$ = Başlatıcının derişimi

$[D]$ = Deaktivatörün derişimi

k_p = Çoğalma hız sabiti

k_{deact} = Deaktivasyon hız sabiti

p = Monomer dönüşümünü göstermektedir.

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

olacağından, polimerizasyonlar daha iyi kontrol edilmiş olur. Poliakrilatlar, polimetakrilatlar ve polistirenler daha yüksek k_p değerlerine sahip olduklarından polidispersiteler yüksek çıkmaktadır. Alkil halojenürün başlangıçtaki konsantrasyonu yükseltildiğinde daha kısa zincirler oluşacağından polidispersite yükselir[30] Diğer yandan monomer dönüşümünün artmasıyla da polidispersitenin düşeceği anlaşılmaktadır.

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

1.2 Kopolimerlerde 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 değişimlerden pek fazla etkilenmediği için bu işlemle sağlıklı sonuçların elde edilmesi güçtür.
2. Bir başka yöntem;

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

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

1.2.1 Kelen-Tüdös Yöntemi ile 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 faydalanarak K-T parametreleri hesaplanır. Hesaplanan bu parametrelerden η ve ε değerleri ve $\varepsilon = 0$ için de η değeri bulunur. Bu değerler yukarıdaki formülde yerine konarak r_1 ve r_2 değerleri hesaplanır.

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

$$h = (r_1 + r_2/\alpha) \varepsilon - r_2 / \alpha$$

$$\varepsilon = H / (\alpha + H)$$

$$\eta = G / (\alpha + H)$$

$$G = F (f-1)/f$$

$$H = F^2 / f$$

1.2.2 Finemann-Ross (F-R) Yöntemi

Kelen-Tüdös yönteminde olduğu gibi, değişik monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlü kopolimerler hazırlanır. Yukarıda bahsedilen yöntemlerden biri veya 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 Gaz Kütle Birleşik Sistemi

Gaz kütle birleşik sisteminde birbirinden bağımsız olarak gaz kromatografisi ile organik bileşiklerin ayrılması; kütle spektrometresi ile nitel tayini yapılmaktadır. Bunların birleşmesi ile ortaya çıkan sistemde bir karışımın bileşenlerini kolayca bulma olanağını kazanmış oluruz. Bu iki yöntemin birleştirilmesi, iki aletinde kullanılmasına yeni boyutlar sağlamıştır. Kütle spektrometrisinde verilecek bileşiklerin gaz fazında olması gerekmektedir. Gaz kromatografisinde bileşikler kolonu taşıyıcı gazla birlikte gaz fazında terk eder. 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 esasolarak üç bölümden oluşmaktadır; gaz kromatografisi kısmı, kromatografiye spektrometreye bağlayan ara kısım ve kütle spektrometresi kısmı.

1.3.1 Kütle Spektrometresi

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

EI (Elektron Çarpması)

CI (Kimyasal İyonlaştırma)

FI (Alan İyonlaştırma)

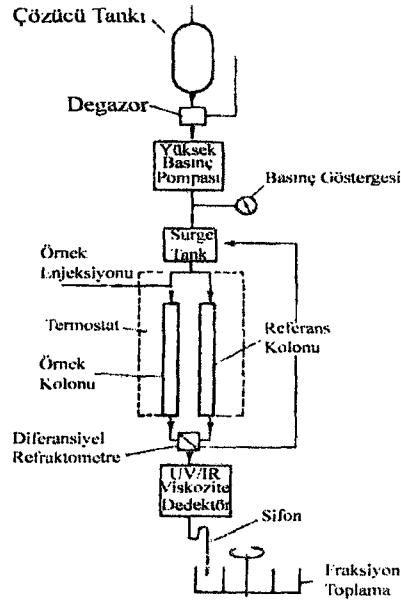
FD (Alan Deserpsiyonu)

FAD (Hızlı Atom Bombardmanı)

Kütle spektrometrisinde 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.

1.4 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Gel Permeation Chromatography, GPC)

GPC (Gel Permeation Chromatography) [31-32] daha çok yaygın olarak heterojenlik indisini tayin etmek için kullanılan bir yöntemdir. Bir kolon kromatografisi tekniği olan GPC dar molekül ağırlıklı fraksiyonları elde etmek için hazırlanarak kullanılabilir. Ayrıma yüksek gözenekli bir materyalle doldurulan bir kolon üzerinden yapılır. Polimer molekülleri büyüklüklerine göre ayrılır. Moleküler eleme olarak da söylenebilir. Ayırmada moleküllerin hidrodinamik hacimleri esas alınır[33]. Küçük moleküller kolonun gözenekleri içerisine difüzlenir ve kolonda daha yavaş yol alırlar. Yüksek molekül ağırlıklı fraksiyonlar böylece öncelikli olarak ayrılmış olur.



Şekil 1.1 GPC Kromatografisinin sistematik gösterimi

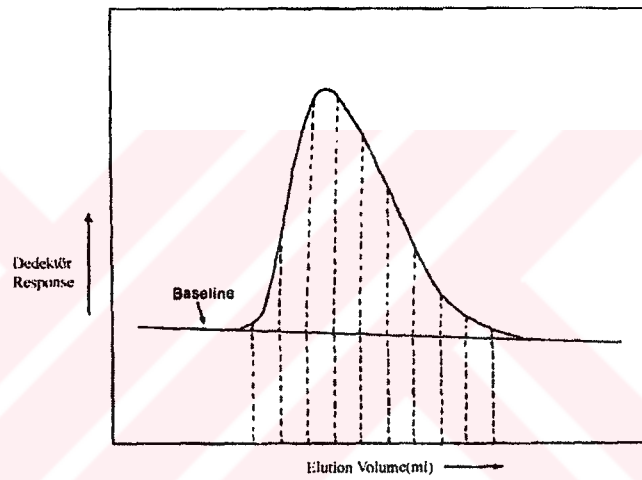
Kolon dolgu materyalleri çeşitli şekillerde oluşturulabilir. Fakat en iyi oluşum çözücü ile şişirilmiş ve divinilbenzenle krosslink ettirilmiş polistirenin kısmen katı tanecikleri veya cam, silika gibi değişik gözeneklere sahip katı taneciklerdir. Eluantdaki polimer fraksiyonların belirlenmesi refraktif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

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

Monodispers standart yöntemde, heterojenlik indeksi 1,1 ve daha küçük olan, değişik molekül ağırlıktaki standart polimerlerin çözeltileri kullanılır. Bu çözeltiler kromatografi kolonundan geçerek alıkonulma hacimleri ölçülür ve $V_r - \log M$ 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 polimer kullanılmaktadır.

Evrensel kalibrasyon yönteminde tüm polimerler için kullanılabilecek bir kalibrasyon eğrisi tanımlar. Bu yöntem, polimer moleküllerinin çözeltide basit yumaklar şeklinde bulunduğu, dolgu maddesiyle polimer arasında bir etkileşme olmadığı ve dolayısı ile ayırmanın yalnızca moleküllerin boyutlarına göre olduğu varsayımları üzerine kurulmuştur. Evrensel kalibrasyon yönteminde kalibrasyon eğrisi, V_r ye karşılık $\log[\eta]$. M grafiğe geçirilerek elde edilir. Herhangi standart polimer kullanılarak hazırlanabilecek bu grafik evrenseldir. Viskozite 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 polistiren-divinil benzen ve silika temelli benzeri dolgu maddeleriyle doldurulmuş kolonlar kullanılmaktadır.

1.5 Polimer Blendleri

Kovalent bağlarla bağlı olmayan iki yada daha fazla polimer veya kopolimerlerin fiziksel bir karışımı polimer blendi veya poliblendler olarak tanımlanırlar.[34-35]. 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 bileşiğin karakteristik T_g 'sini ayrı olarak gösterir.

Homojen polimer blendlerinde katkıları 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.

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

Q = Karışımdaki hacim fonksiyonu

I = Değeri sıfır, Pozitif ya da negatif olabilen terimdir. $I=0$ ise özellikler kuvvetli bir katkı sağlıyor demektir. I pozitif bir değer alıyorsa blend için sinerjik olduğu, negatif bir değer alıyorsa nonsinerjik olduğu söylenebilir.

Karışabilen blendlerin camsı geçiş sıcaklığını belirlemede kullanılabilen önemli ilişki aşağıdaki gibidir;

$$T_g = W_1 T_{g1} + W_2 T_{g2}$$

W = Ağırlıkça fraksiyon

T_g = Kelvin cinsinden sıcaklık

Morfoloji polimer blendlerin özelliklerinde önemli ölçüde bir etkiye sahip olabilir. Karışabilir poliblendlerin gelişimiyle önemli bir problem karışabilirliği önceden tahmin

etmektedir. 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 blendlere 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 birtakım yaklaşımlar benimsenmiştir. Bunlar Tablo 1.1’ de verilmiştir.

Tablo 1.1 Poliblend Türleri

Türler	Tanım
Mekanik Blendler	Amorf ve yarı kristal polimerler sırası ile T_g T_m üzerindeki sıcaklıklarda karşılaştırılır.
Mekanokimyasal Blendler	Polimer degradasyona neden olacak kadar yüksek parçalanma ile karıştırılır. Oluşan serbest radikaller blok ve graft bileşenleri içeren karışımları oluşturmak için birleşir.
Kimyasal Interpenetrating Polimer Network Blendler	Krosslink olan polimerler farklı monomerlerle şişirilir, sonra monomer polimerleştirilir ve krosslink edilir.
Latex Blendler	Polimerlerin sudaki dispersiyonları karıştırılır ve karıştırılan polimer jelleştirilir.
Yarı İnterpenetrating Polimer Networkler	Polifonksiyonel monomer termoplastik polimerlerle karıştırılır. Sonra polimer network polimere dönüşür.
Eş Zamanlı İnterpenetrating Polimer Networkler	Farklı monomerler karıştırılır sonra homopolimerleştirilir ve hemen bir mekanizma ile homopolimerizasyonla krosslink edilir.

1.6. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

1.6.1. Isısal Geçişler

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hem de T_m ’ in altında olmalıdır.

Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima T_g 'nin üzerinde T_m 'in altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı T_m 'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı T_g 'de ise katı halden elastik hale geçiş olur.

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

1.6.1.a Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

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

1.6.1.b Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu metotta, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. DTA ölçümlerinde katı ve sıvı örnekler kullanılabilir.

1.6.1.c Termogravimetrik Metod (TG)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne “termogravimetri” denir. Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir 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 METOT

2.1 Kullanılan Cihazlar

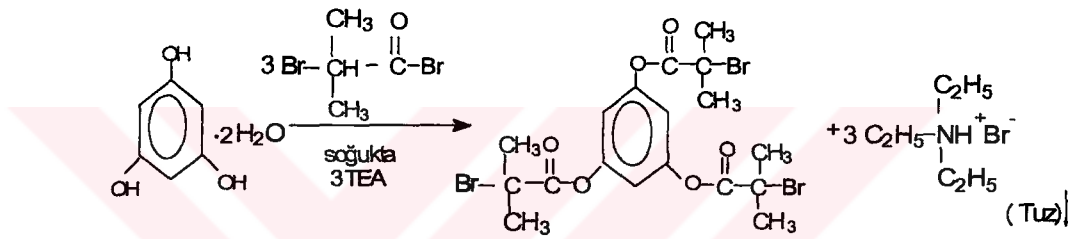
- Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L. 180 model
- ^1H -NMR spektrumlarının alınması için JEOL 90 MHz ^1H -NMR , BRUKER 300 MHz Ultrashield ^1H -NMR (İnönü Üniversitesi)spektroskopileri kullanıldı
- IR spektrumları için MATTSON 1000 FT-IR spektroskopisi
- Polimerlerin TGA, DTA eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50
- Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının tayini için Agilinet 1000 Pump cihazı
- Degradasyon ürünlerinin analizi için Hewlett Packard system: HP-Agilent 5973 N GC-MS cihazı
- GC-MS cihazı (Ünivesitemiz.Biyoloji Böl. Lab.)
- Kurutma işlemleri için Elektro-Mag M50 model etüv
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 marka magnetik karıştırıcı
- Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (motor yağı) ve termostat
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı,süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri.

2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

- **Kurutucular:** Magnezyum sülfat (MgSO_4), kalsiyum klorür (CaCl_2)
- **Durdurucu:** Hidrokinon
- **Başlatıcılar:** ATRP için laboratuvarımızda sentezlenen üç kollu başlatıcı, radikalik polimerizasyon için AIBN (kloroformda çözüp metil alkolde kristallendirildi).
- **Monomerler:** İzobornilmetakrilat, etilmetakrilat monomerleri ticari olarak satın alındı.
- **Çözücüler:** 1,4-dioksan, aseton, etil alkol, kloroform, diklorometan, dietileter ve NMR spektrumları için döterolanmış kloroform (d-kloroform)
- **Çöktürücüler:** Etilalkol, n- hekzan,
- **Katalist sistem:** CuBr ve 2,2'-bipiridin
- **İnert gaz:** Argon gazı

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

Üç ağızlı bir deney balonuna önce 1,3,5-tri-hidroksibenzen ve üç katı mol oranında trietilamin eklenerek karışım 0-5 °C 'ye kadar soğutuldu. Bir damlatma hunisi THF de seyreltilmiş 2-brom, 2-metil propiyonilbromür reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Yaklaşık 24 saat kadar reaksiyon devam etti. Organik faz süzüldü, su ile yıkandıktan sonra susuz MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Organik fazdaki çözücü evaporatör yardımı ile uzaklaştırıldı. Kalan kısım sıcak etilalkolde çözülüp soğukta kristallendirilmeye bırakıldı. Kristallenen maddede sarılık uzaklaşınca kadar kristallenme işlemi birkaç kez tekrarlandı. Sentezlenen başlatıcının yapısı FT-IR ve NMR ile karakterize edildi. 1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato) benzen'in oluşum reaksiyonu Şema 2.1 de verilmiştir.



Şema 2.1

Reaksiyon mekanizması Şema 2.1 ile gösterildi.

2.4 Monomerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

Bütün ATRP reaksiyonlarında aynı deneysel yöntem kullanıldı. Bu yöntemde; Önce polimerizasyon tüpü vakum edildi ve argon gazından geçirildi. Ardından tüpe gerekli miktarda CuBr, ligand (2,2'-bipiridin, bpy) ve üç kollu başlatıcı [1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen] ya da makrobaşlatıcı olarak sırasıyla 3:6:1 oranlarında alındı. Polimerizasyon tüpü tekrar argon gazından geçirildi. Ardından tüpe polimerleştirilecek monomer veya monomerler eklendi ve tüp argon gazından geçirildi. Tüpün ağzı plastik kapak ile sıkıca kapatıldı. Önceden reaksiyon ortamı için istenilen sıcaklığa ayarlanmış yağ banyosuna tüpler derhal bırakıldı. Yeterli süre sonunda tüp yağ banyosundan çıkarıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Soğuyan tüp içerisine bir miktar çözücü eklenerek polimer çözeltisi seyreltilti. Oluşan polimer çözeltisi süzüldü ve süzüntü çöktürüldü. Çözüp çöktürme işlemi 2-3 kez

tekrarlanarak reaksiyona katılmayan monomerlerin ve diğer safsızlıkların ortamdan uzaklaştırılması sağlandı. Elde edilen polimerlerin karakterizasyonunda FT-IR, ¹H-NMR, GPC, TGA, DSC teknikleri kullanıldı.

2.5 İzobornilmetakrilat (IBMA)'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Metodu ile Kinetiğinin İncelenmesi

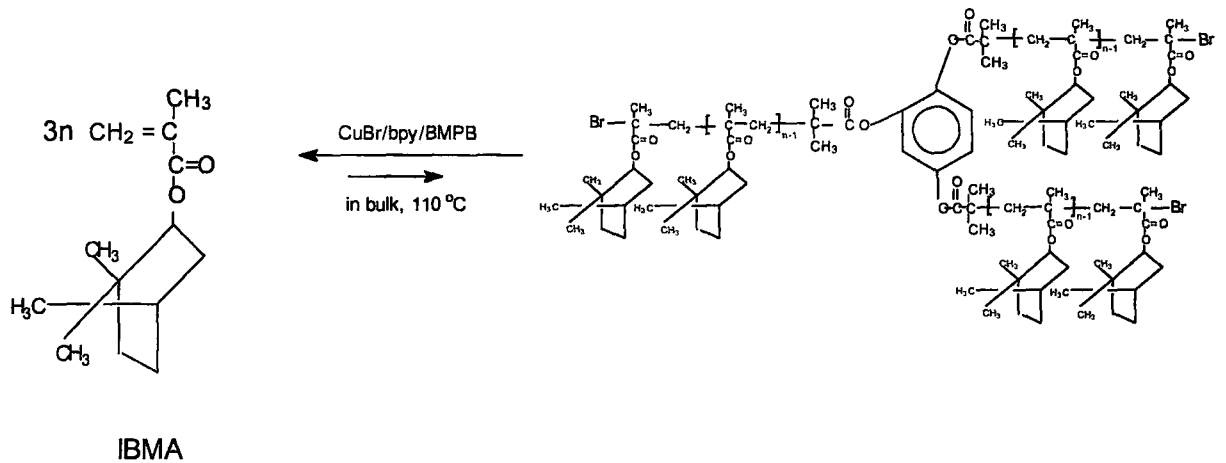
IBMA'nın polimerizasyonu bölüm 2.4 de bahsedilen prosedüre göre yapıldı. IBMA 1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen başlatıcısı ile CuBr/bpy katalizörlüğünde 110 °C'de zamana bağlı olarak bir seri polimerizasyonu gerçekleştirildi. Reaksiyon için kullanılan madde oranları; IBMA: CuBr: bpy: başlatıcı [1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen]= 300: 3: 6: 1 olarak alındı.

Dönüşüm %'leri ¹H-NMR tekniğiyle hesaplandı. Zamana bağlı olarak grafiği çizildi. Reaksiyon ortamından alınan çözeltinin ¹H-NMR spektrumları EK-1 de verilmiştir.

2.6 Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Metoduyla Üç Kollu poli(izobornilmetakrilat)'ın Hazırlanması

IBMA'nın polimerizasyonu bölüm 2.4 de bahsedilen prosedüre göre 110°C' de yapıldı. Reaksiyon için kullanılan madde oranları; IBMA: CuBr: bpy: başlatıcı [1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen]= 300: 3: 6: 1 olarak alındı. Polimerizasyon süresi 48 saat tutuldu.

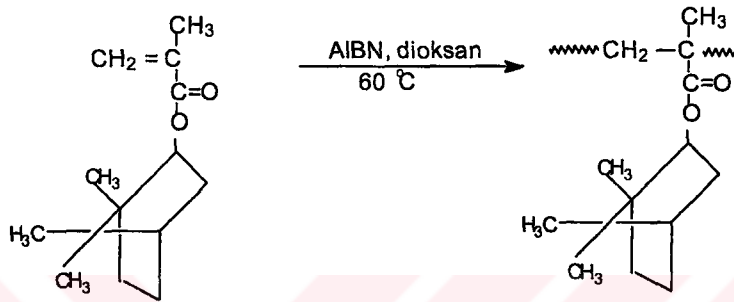
Poli(IBMA)'ın oluşum mekanizması Şema 2.2'de verilmiştir.



Şema 2.2

2.7 İzobornilmetakrilat (IBMA)'ın Sebest Radikalik Polimerizasyonu

IBMA monomeri yaklaşık 3 katı kadar 1-4-dioksan ve ağırlıkça % 0,2 kadar 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN) ortamında 60°C'de polimerleştirildi. Polimerizasyonun reaksiyon mekanizması Şema 2.3'de verildi. Polimerizasyon sırasında çözeltinin vizkozitesinde artış gözlemlendi. Yaklaşık 4 saat sonunda vizkozitede artış gözlenmesi üzerine reaksiyon durduruldu ve hemen soğutularak etilalkolde çöktürüldü. Çöktürme işlemi birkaç kez tekrarlandı. Bir süre oda sıcaklığında kurutulduktan sonra vakum altında 60 °C'de 24 saat kurutulmaya bırakıldı.

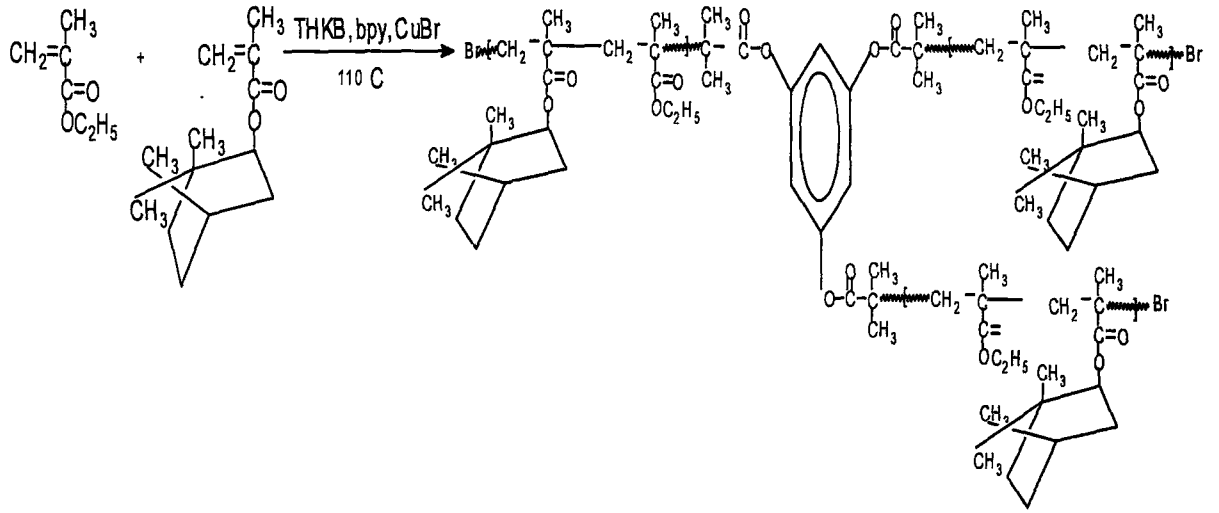


Şema 2.3

2.8 IBMA ile EMA'nın Atom Transfer Radikal Kopolimerizasyonu

IBMA ve EMA monomerlerinden toplam mol miktarları 0.01 mol olacak şekilde, farklı yüzde bileşimlerinde bir seri kopolimer hazırlandı. Kopolimerler Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) metodu ile sentezlendi. ATRP reaksiyonunda katalizör, ligand, başlatıcı, ve monomer oranları [CuBr]: [bpy]: [1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropionato)benzen]: [monomerler]= 3: 6: 1: 300 olarak alındı.

Kopolimerizasyon tüpleri önceden 110°C' ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırıldı. Gerekli süre sonunda tüpler yağ banyosundan çıkarıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Soğuyan tüplere bir miktar çözücü eklenerek polimer karışımı seyreltilti. Polimer çözeltisi süzülde ve süzöntü etilalkol yardımıyla çöktürüldü. Çözüp çöktürme işlemi 2-3 kez tekrarlanarak reaksiyona katılmayan monomerlerin ortamdaki uzaklaşması sağlandı. Elde edilen polimer oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 70°C 'ye ayarlanmış etüvde 24 saat kurutuldu. Elde edilen kopolimerlerin karakterize edilmesinde FT-IR, ¹H -NMR, GPC, TGA, DSC tekniklerinden yararlanıldı. Kopolimer oluşum reaksiyon mekanizması Şema 2.4'de gösterildi.



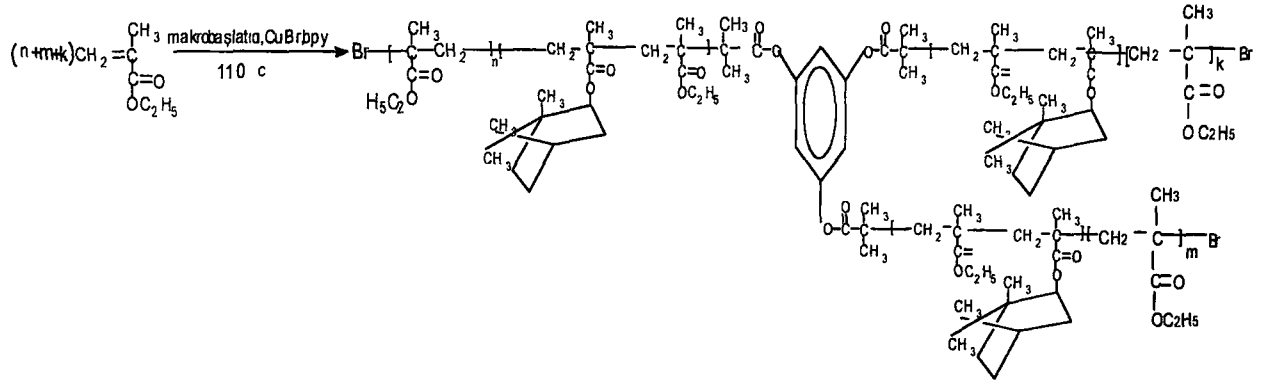
Şema 2.4

2.9 EMA'nın Üç Kollu Yıldız Poli(EMA-ko-IBMA) Makrobaşılatıcısı ile Blok Kopolimerizasyonu

Blok kopolimer iki adımda ATRP metodu ile elde edildi. İlk adımda ikinci adımda kullanacağımız makrobaşılatıcı ATRP ile şöyle sentezlendi;

Temizlenmiş polimerizasyon tüpü vakum edildi ve argon gazından geçirildi. Ardından tüpe gerekli miktarda CuBr, ligand (bipiridin) ve üç kollu başlatıcı [1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropionato)benzen] [3:6:1] oranlarında konuldu. Polimerizasyon tüpü tekrar argon gazından geçirildi. Son olarak tüpe polimerizasyona uğrayacak EMA ve IBMA monomerleri eklendi ve tüp argon gazından geçirildi. Tüpün ağzı plastik kapak ile kapatıldı. Tüp önceden reaksiyon için 110°C' ye ayarlanmış yağ banyosu içerisine bırakıldı. Yeterli süre sonunda tüp yağ banyosundan çıkarıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Soğuyan tüp içerisine bir miktar çözücü eklenerek polimer çözeltisi seyreltilti. Oluşan polimer çözeltisi süzüldü , kurutuldu. Elde edilen kopolimer EMA'nın blok kopolimerizasyonunda makrobaşılatıcı olarak kullanıldı.

İkinci adımda poli(IBMA-ko-EMA) makrobaşılatıcısı ve CuBr/bpy katalizör ligand kompleksi ile EMA'nın ATR kopolimerizasyonu gerçekleştirildi. Hazırlanan blok kopolimerin molekül ağırlığı GPC ile tayin edildi. Blok kopolimerin reaksiyon mekanizması Şema 2.5'da verildi.



Şema 2.5

2.10 Blendlerin Hazırlanması

Üç kollu poli(IBMA) ile poli(EMA)'ın belirli oranlardaki karışımları hazırlandı. Karışımlarda kullanılan oranlar Tablo 2.1'de verildi. Blendler diklorometanda çözüldü. Çözücü önce oda sıcaklığında sonra vakum altında 70 °C'de 24 saat kurutuldu. Blendler termal kararlılıkları TGA ile ölçüldü.

Tablo 2.1 Poli(IBMA) ve poli(EMA) blendlerinin bileşenlerinin % mol fraksiyonları

Örnek No	Poli(IBMA)'nın % mol fraksiyonu	Poli(EMA)'ın % mol fraksiyonu
1	12	88
2	18	82
3	24	76
4	54	46
5	67	33
6	90	10

2.11 Polimerlerin Termal Degradasyonu

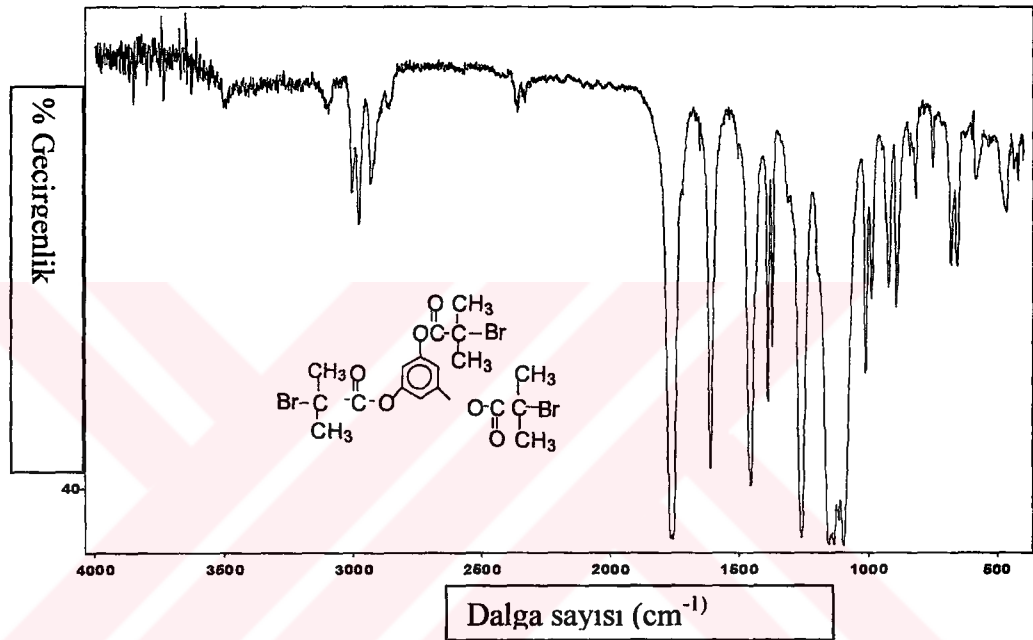
Polimerlerin termal degradasyonu için programlı bir fırın kullanıldı. Degradasyon düzeneği kuruldu. Polimerler istenilen sıcaklıklara kadar ısıtıldı. Isıtma sonrası polimerlerin parçalanması ile oluşan degradasyon ürünleri halka fraksiyonu halinde toplandı.

Bu çalışmada ATRP ile hazırlanan poli(IBMA) ile Poli(IBMA0.50-co-EMA) degrade edildi. Ürünler GC-MS, FT-IR, ^1H -NMR teknikleri ile karakterize edildi.

3. SONUÇLAR

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

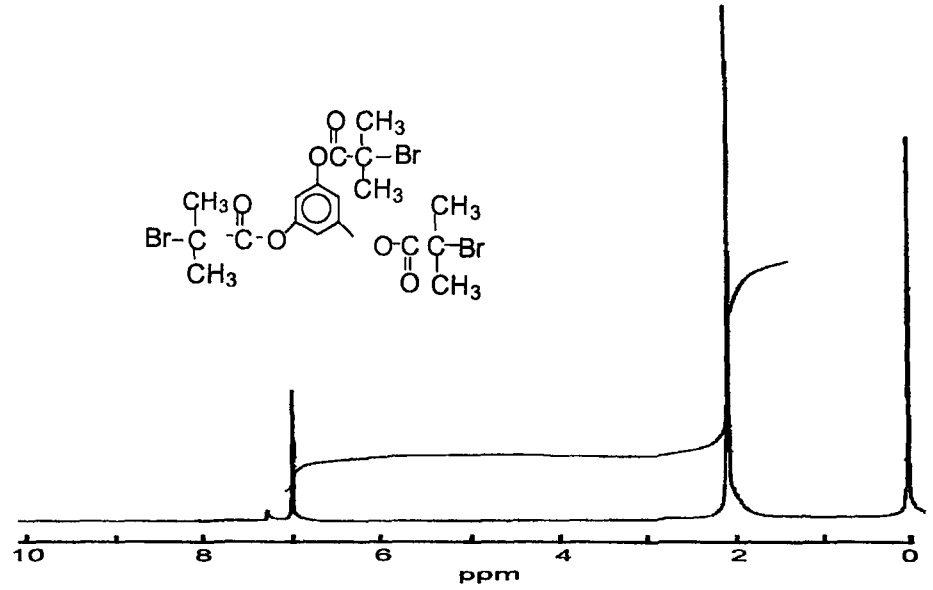
1,3,5-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen'in yapısı FT-IR (Şekil 3.1), H^1 -NMR (Şekil 3.2) ile karakterize edildi. Değerlendirmeleri sırası ile Tablo 3.1, Tablo 3.2'de verildi.



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

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

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



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

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

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
6,98	Aromatik halka protonları
2,04	C(CH ₃) ₂

3.2. IBMA'nın Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Metodu ile Kinetiğinin İncelenmesi

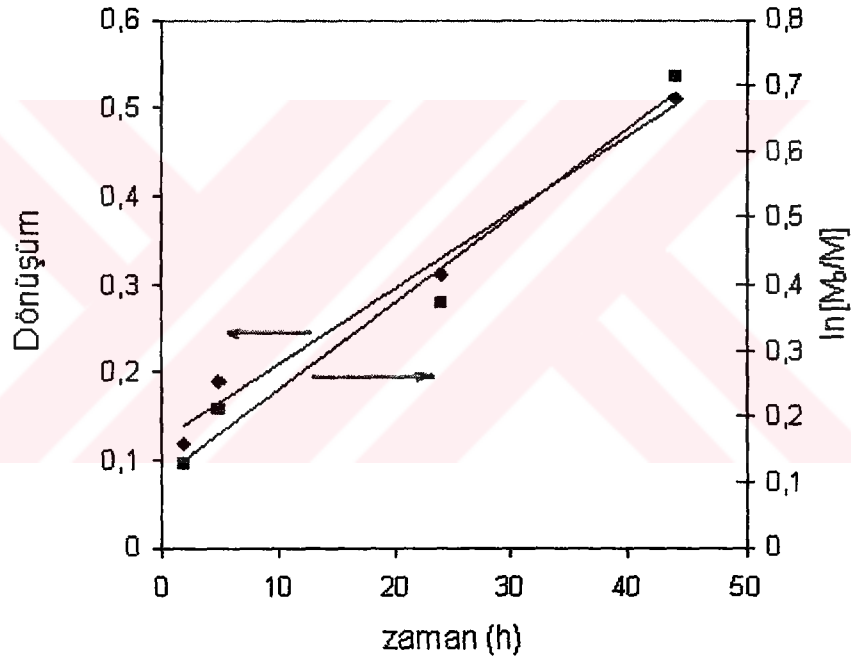
IBMA 1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen başlatıcısı ile CuBr/bpy katalizörlüğünde 110 °C'de zamana bağlı olarak bir seri polimerizasyonu gerçekleştirildi. Dönüşüm %'leri ¹H-NMR tekniğiyle hesaplandı. Bu amaçla, 5,6; 6,2; 4.7 ppm deki protonların integral yükseklikleri monomer ve polimer yapısındaki diğer alifatik protonların integral yüksekliklerine oranlanarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. Zamana bağlı olarak % dönüşüm değerleri Tablo 3.3'de, zaman-% dönüşüm grafiği Şekil 3.3'de ve ¹H-NMR spektrumları da EK-1 de verildi.

$[3m_1/19m_1+21m_2] = \text{CH}_2=$ ve OCH protonlarının integral yüksekliği
(monomerdeki)/diğer protonların integral yüksekliği

Burada m_1 monomeri gösterirken m_2 polimeri göstermektedir

Tablo 3.3 IBMA'nın zamana bağlı 110°C'deki ATRP ile dönüşüm değerleri

Zaman(saat)	% Dönüşüm	$\ln[M_0/M]$
2	12	0,127
5	19	0,210
24	31	0,371
44	51	0,713



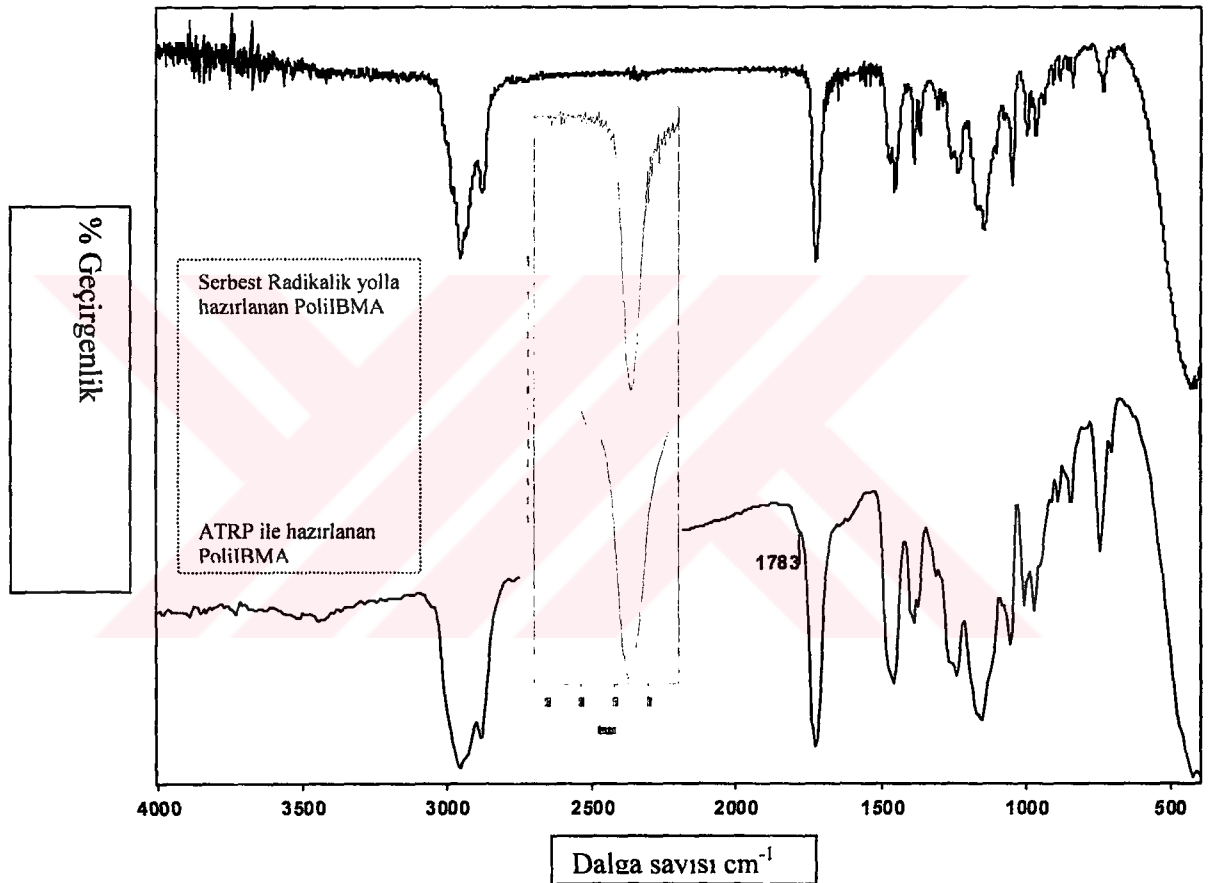
Şekil 3.3 IBMA'nın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu için

zaman-% dönüşüm- $\ln[M_0/M]$ grafiği [IBMA]:[CuBr]:[Başl.]:[bpy]= 300:3:1:6

3.3. Polimerlerin Karakterizasyonu

3.3.1.Poli(IBMA)'ın Karakterizasyonu

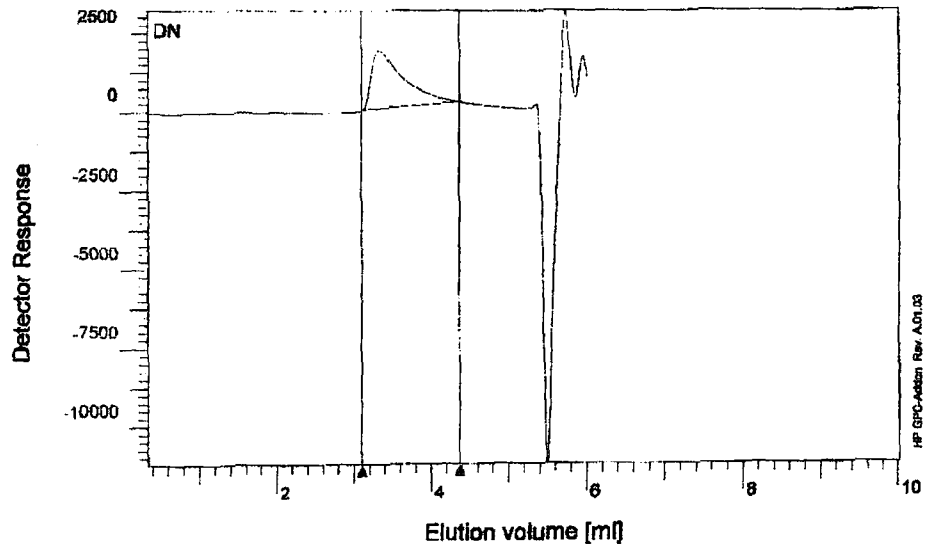
PoliIBMA ATRP ve Serbest Radikalik Yolla elde edildi. Her iki yolla da elde edilen Poli(IBMA)'ın FT-IR (Şekil 3.4) ve GPC kromatogramları (Şekil 3.5 ve 3.6) ile karakterize edildi. Değerlendirmeleri sırası ile Tablo 3.4, Tablo 3.5'de verildi.



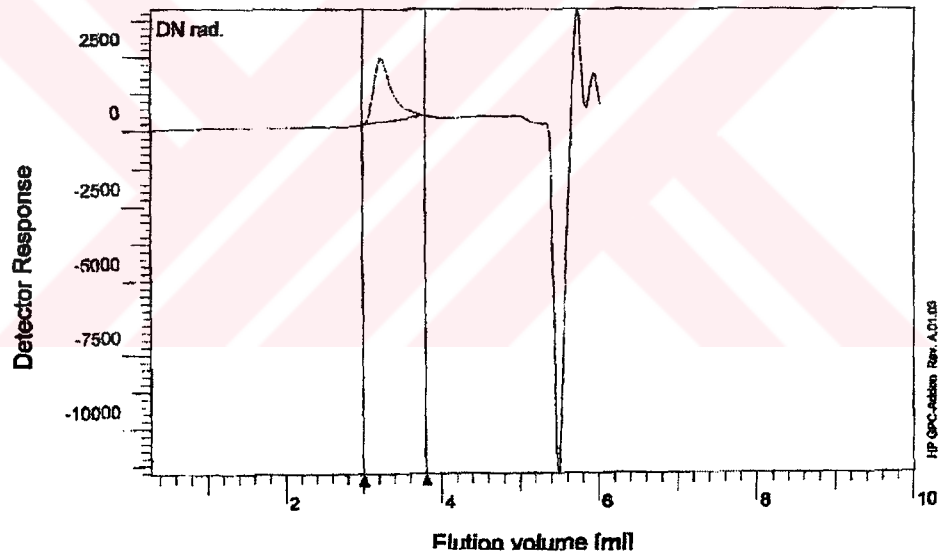
Şekil 3.4 ATRP ve Serbest Radikalik Yolla hazırlanan PoliIBMA'ın FT-IR spektrumu

Tablo 3.4 Poli(IBMA)'ın FT-IR spektrum değerlendirmesi (en karakteristik olanları)

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
1162	C-O gerilme titreşimi
1639	Aromatik halkadaki C=C gerilmesi
1749	Ester Karbonilindeki C=O gerilmesi



Şekil 3.5 ATRP metoduyla hazırlanan üç kollu Poli(IBMA)'ın GPC eğrisi



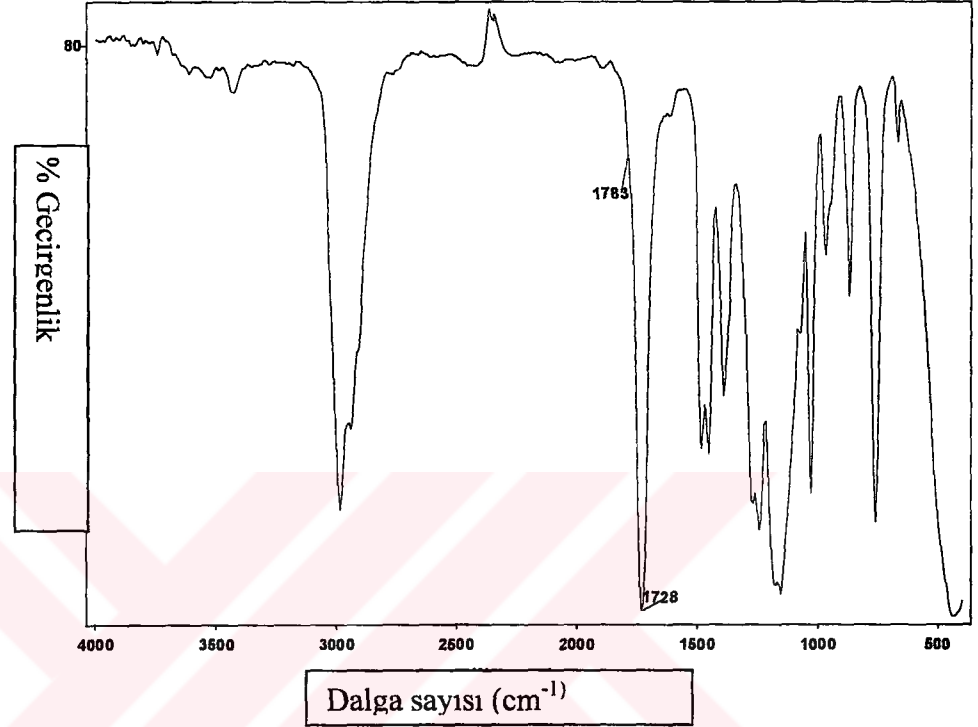
Şekil 3.6 Serbest Radikalik Yolla hazırlanan Poli(IBMA)'ın GPC eğrisi

Tablo 3.5 İki farklı metotla hazırlanan poli(IBMA)'ın GPC değerlendirmesi

	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_v (g/mol)	M_w/M_n
Poli(IBMA) ATRP ile	128600	182000	234000	182200	1,41
Poli(IBMA) Serbest Rad.ile	255000	303000	344000	303000	1,18

3.4. Üç Kollu Poli(EMA)'ın Karakterizasyonu

Üç kollu Poli(EMA) homopolimerinin IR spektrumu Şekil 3.7 , değerlendirmesi Tablo 3.6'de verildi.



Şekil 3.7 Üç kollu poli(EMA)'ın FT-IR spektrumu

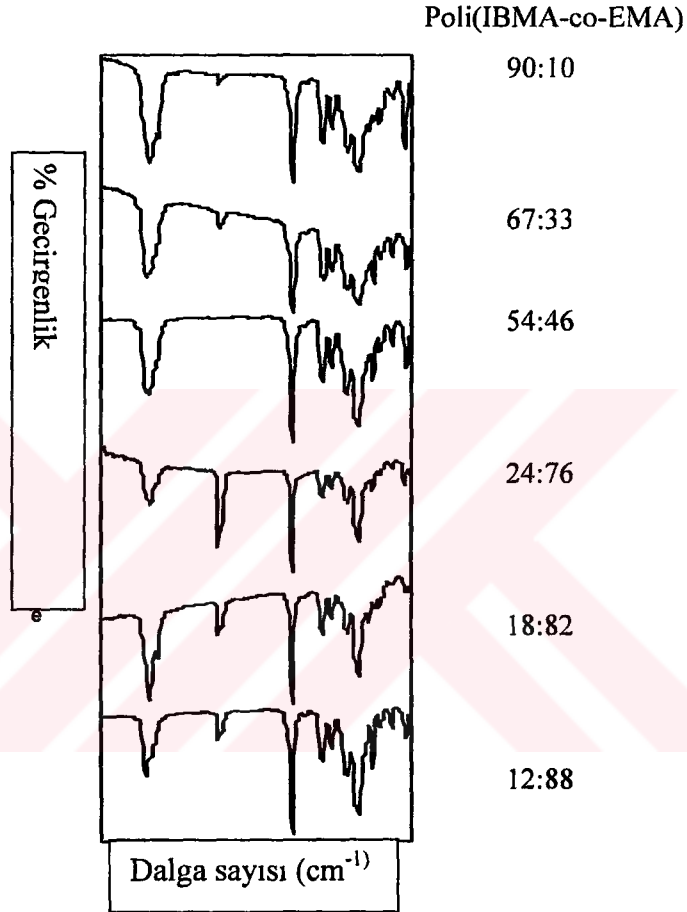
Tablo 3.6 Üç kollu poli(EMA)'ın FT-IR spektrum değerlendirmesi (en yaygın olanları)

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1728	C=O (tekrar eden birimlerdeki ester karbonili)
1783	Zincir sonundaki C=O gerilmesi
1450	Alifatik C-H eğilmesi

3.5 ATRP Yoluyla Hazırlan IBMA ile EMA Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

3.5.1 Poli (IBMA-ko-EMA)'ın FT-IR Spektrum Değerlendirmesi

EMA ve IBMA homopolimerleri kullanılarak elde edilen altı değişik kopolimer örneği CH_2Cl_2 'de çözüldü ve NaCl pencere üzerinde film yapıldı. Daha sonra bu filmlerin IR spektrumları alındı. Kopolimerlerin IR spektrumları Şekil 3.8'de topluca verilmiştir.



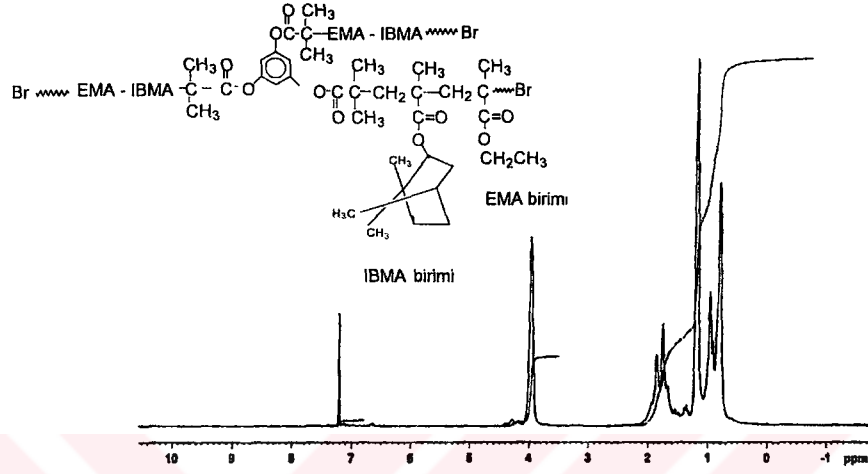
Şekil 3.8 ATRP ile hazırlanan Poli (IBMA-ko-EMA)'ın FT-IR Spektrumları

Tablo 3.7 Kopolimerler'in FT-IR Spektrum Değerlendirmesi

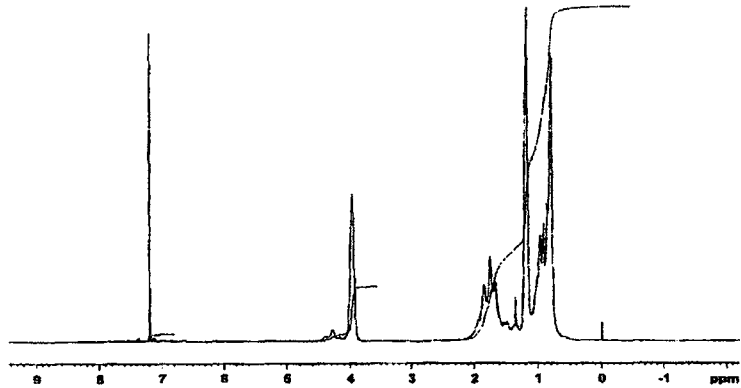
Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
2851-3000	Aromatik C-H gerilmesi
1730	C=O (IBMA ve EMA birimlerindeki ester karbonili) gerilme titreşimi
1453-1485	Alifatik C-H eğilmesi
1157	C-O asimetrik gerilme
1035	C-O simetrik eğilme

3.5.2 Poli(IBMA-ko-EMA)'ın ^1H NMR Spektrum Değerlendirmesi

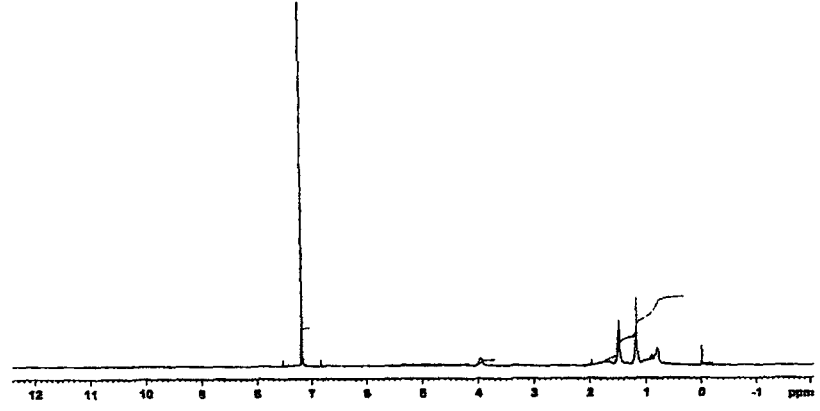
ATRP yolu ile hazırlanan Poli(IBMA-ko-EMA)'ın bir seri ^1H NMR spektrumları Şekil 3.9-3.14'de verildi.



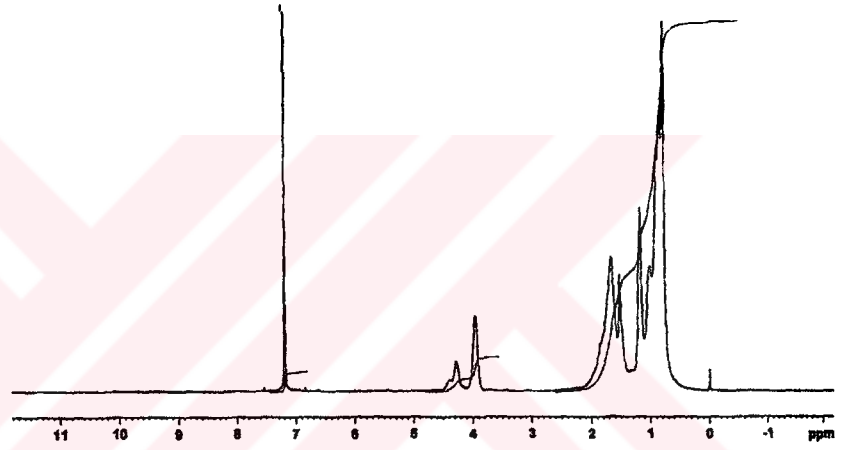
Şekil 3.9 Poli (IBMA_{0,12}-ko-EMA)'ın ^1H NMR spektrumu (ATRP)



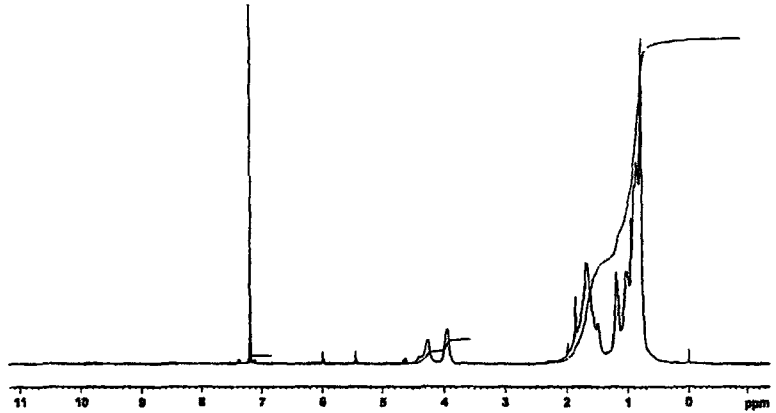
Şekil 3.10 Poli (IBMA_{0,18}-ko-EMA)'ın ^1H NMR spektrumu (ATRP)



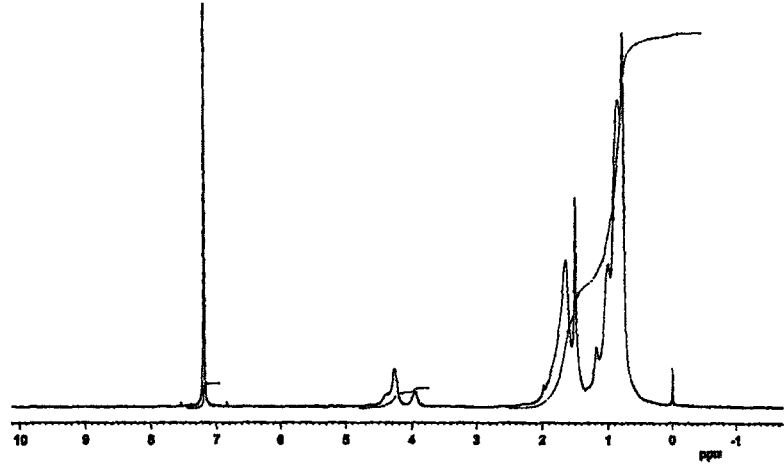
Şekil 3.11 Poli (IBMA_{0,24}-ko-EMA)'ın ¹H NMR spektrumu (ATRP yoluyla)



Şekil 3.12 Poli (IBMA_{0,54}-ko-EMA)'ın ¹H NMR spektrumu (ATRP)



Şekil 3.13 Poli (IBMA_{0,67}-ko-EMA)'ın ¹H NMR spektrumu (ATRP)



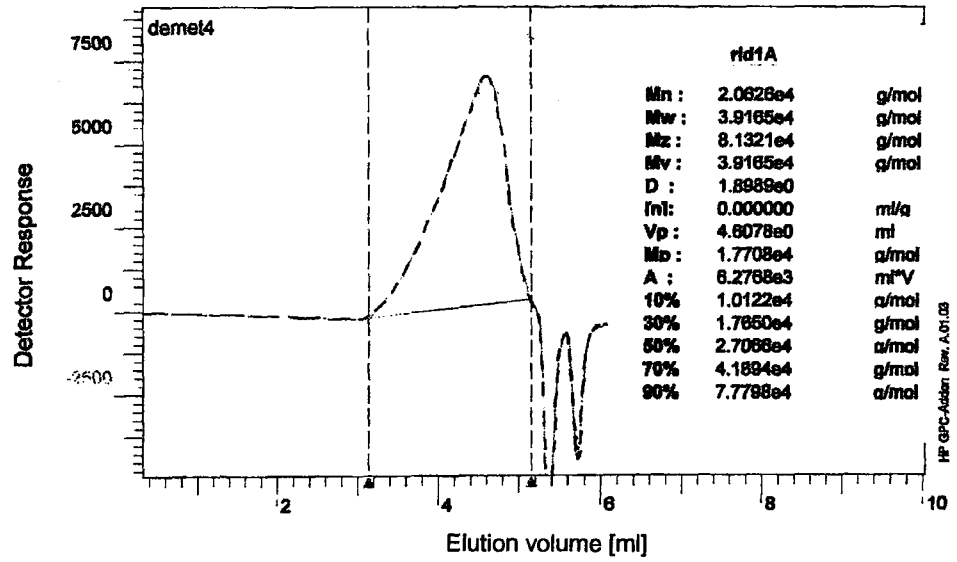
Şekil 3.14 Poli(IBMA%90-ko-EMA)'ın ^1H NMR spektrumu (ATRP)

Tablo 3.8 Poli(IBMA-ko-EMA)'ın ^1H NMR spektrum değerlendirilmesi

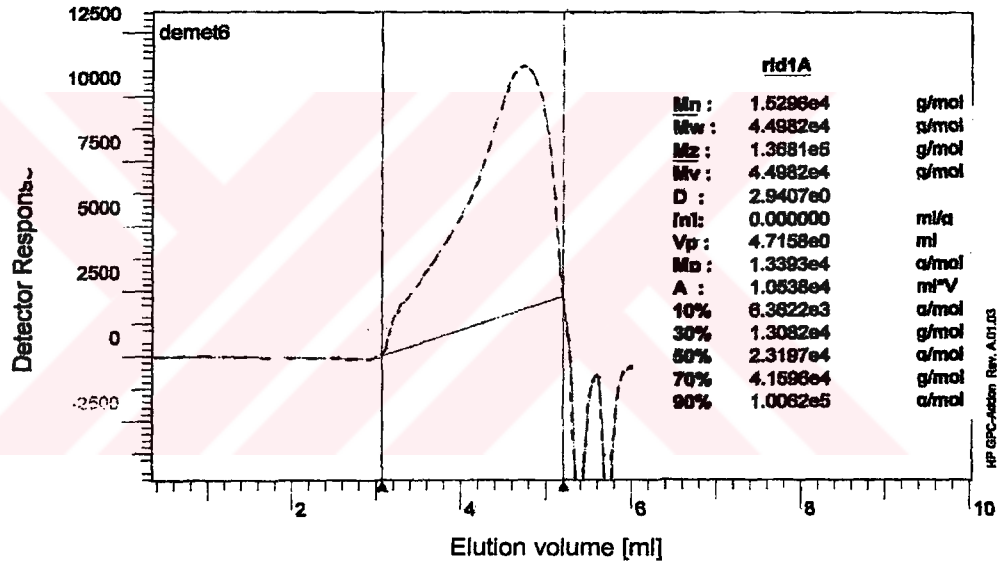
Kimyasal Kayma(ppm)	Proton Türü
0,8-2,1	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$ protonları
4,0	EMA birimindeki $-\text{OCH}_2-$ protonları
4,43	IBMA birimindeki $-\text{OCH}-$ protonları

3.5.3 Poli(IBMA-ko-EMA)'ın GPC Değerlendirilmesi

ATRP yolu ile hazırlanan Poli (IBMA-ko-EMA)'ın 2 farklı kopolimerinin GPC eğrileri Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da verildi.



Şekil 3.15 Poli (IBMA0,54-ko-EMA)'ın GPC Eğrisi



Şekil 3. 16 Poli (IBMA0,90-ko-EMA)'ın GPC Eğrisi

Tablo 3.9 Poli(IBMA-ko-EMA)'ın GPC Verileri

	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	M _z (g/mol)	M _v (g/mol)	M _w /M _n
Poli(IBMA0.54-ko-EMA)	20600	39100	81300	39200	1,89
Poli(IBMA0.90-ko-EMA)	15200	44900	13700	44900	2,94

3.6. IBMA ve EMA'nın Monomer Reaktivlik Oranlarının Hesaplanması

ATRP ile hazırlanan IBMA ile EMA kopolimer bileşimleri ^1H NMR spektrumlarında hesaplandı. Kopolimer bileşimler hesaplanırken EMA'ya ait oksijene bitişik $-\text{CH}_2-$ (4,01 ppm) protonları ve IBMA'ya ait oksijene bitişik $-\text{CH}-$ protonları (4,35 ppm) protonları esas alındı. Bu protonların integral yükseklikleri kullanılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla kopolimer bileşimi belirlendi. 0,8-1,9 ppm'deki sinyaller ise polimer anazincirinde bulunan $-\text{CH}_2-$ ve $-\text{CH}_3$ protonlarına aittir, bunlar hesaplama dışında tutuldu.

$$\frac{\text{EMA birimindeki } \text{OCH}_2 \text{ protonlarının integral yüksekliği}}{\text{IBMA birimindeki } \text{OCH} \text{ protonlarının integral yüksekliği}} = \frac{2 m_1}{m_2}$$

m_1 = EMA'nın mol fraksiyonu, m_2 = IBMA'nın mol fraksiyonu

Tablo 3.10 IBMA ve EMA'nın Mol Fraksiyonları

Kopolimer	M_1	M_2	m_1	m_2
1	0,90	0,10	0,88	0,12
2	0,80	0,20	0,82	0,18
3	0,70	0,30	0,76	0,24
4	0,50	0,50	0,46	0,54
5	0,30	0,70	0,33	0,67
6	0,10	0,90	0,10	0,90

Tablo 3.11 IBMA ve EMA'nın ATRP ile Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross Parametreleri

Polimer	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta=G/(\alpha+H)$	$\xi=H/(\alpha+H)$
1	9,00	7,33	7,77	11,05	0,64	0,91
2	4,00	4,05	3,12	3,50	0,68	0,76
3	2,33	3,17	1,59	1,71	0,56	0,61
4	1,00	0,85	-0,17	1,17	-0,07	0,51
5	0,43	0,49	-0,44	0,37	-0,30	0,25
6	0,11	0,11	-0,89	0,11	-0,73	0,09

M_1 = EMA'nın başlangıçta alınan mol fraksiyonu

M_2 = IBMA'nın başlangıçta alınan mol fraksiyonu

m_1 = EMA'nın kopolimerdeki mol fraksiyonu

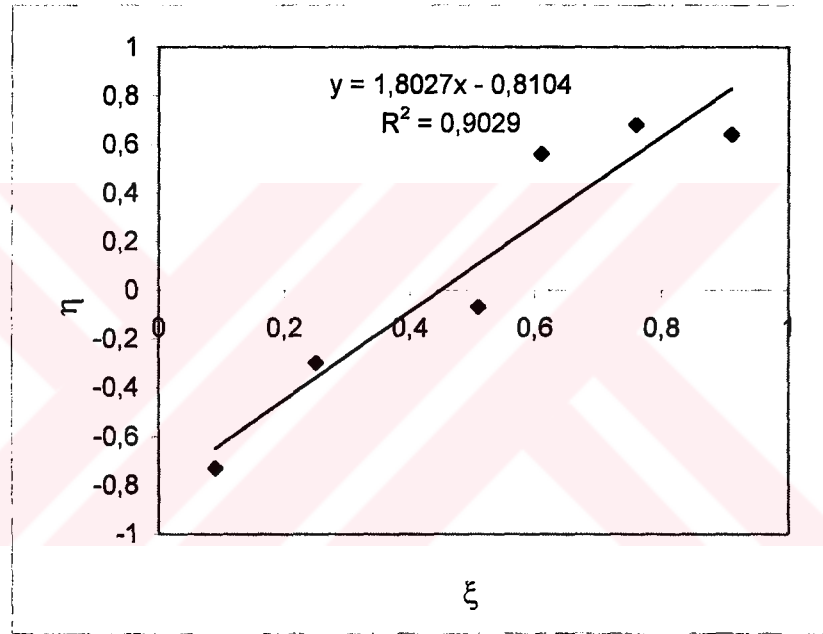
m_2 = IBMA'nın kopolimerdeki mol fraksiyonu

$\alpha = (H_{\max} \cdot H_{\min})^{1/2} = 1,10$

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

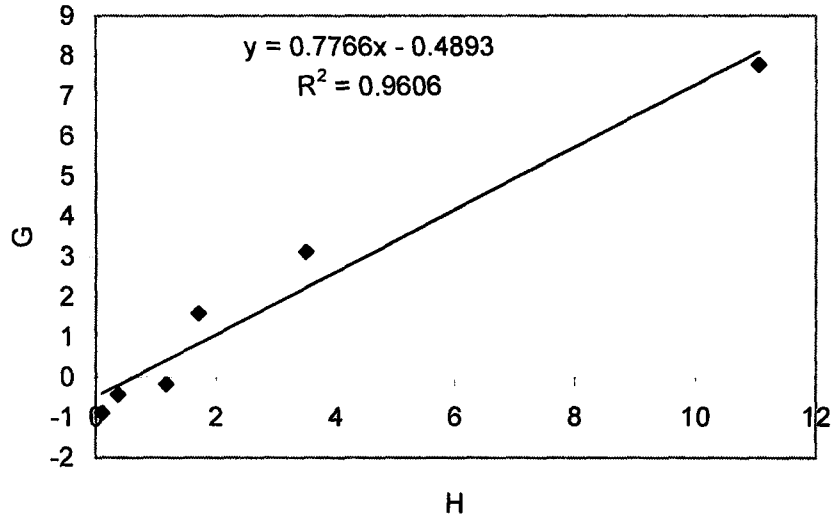
$$\eta = (r_1 + r_2/\alpha) \xi - r_2/\alpha$$

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



Şekil 3.17 Poli(IBMA-ko-EMA) için Kelen-Tüdös Grafiği

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

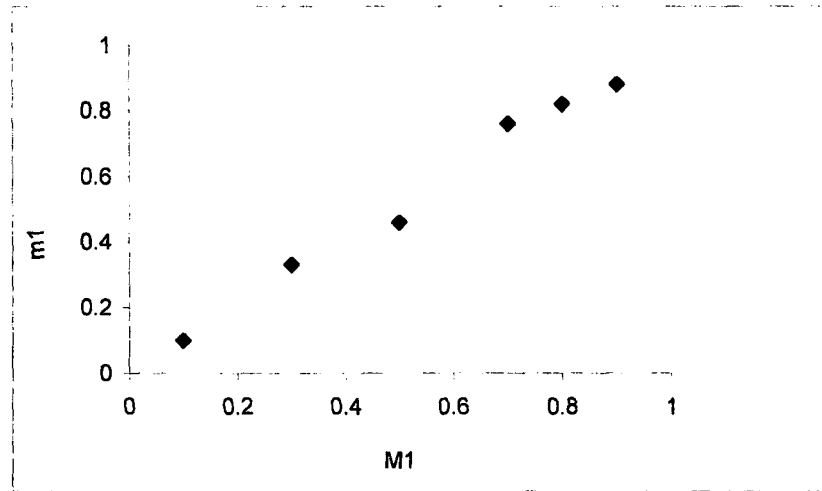


Şekil 3.18 Poli(IBMA-ko-EMA) için Finemann-Ross Grafiği

Tablo 3.12 Poli(EMA-ko-IBMA) için Monomer Reaktivlik Oranları

Sistem	Metod	r_1	r_2
ATRP	Kelen-Tüdös	0,99	0,89
	Finemann-Ross	0,78	0,49

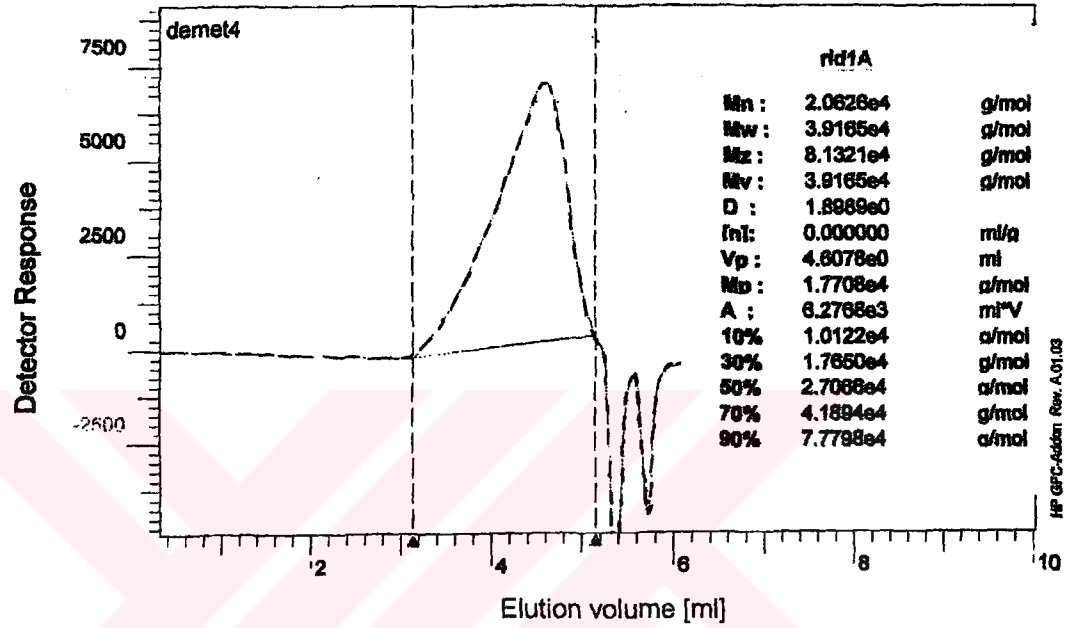
r_1 = EMA için reaktivite oranıdır, r_2 = IBMA için reaktivite oranıdır.



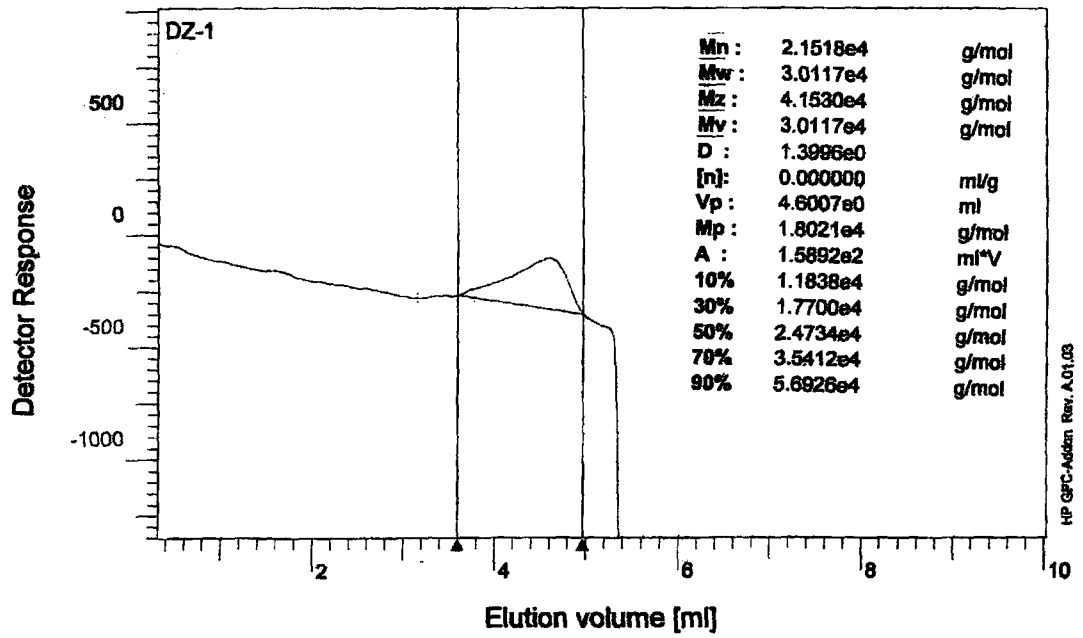
Şekil 3.19 Kopolimer sisteminde M_1 'in bir fonksiyonu olarak m_1 değişimi

3.7.EMA'nın Üç Kollu Yıldız Poli(EMA-ko-IBMA) Makrobaşılatıcısı ile Blok Kopolimerizasyonu

Makrobaşılatıcı ve EMA'nın blok kopolimerinin GPC eğrileri Şekil 3.20 ve Şekil 3.21'de GPC sonuçları da Tablo 3.13'de verildi.



Şekil 3.20 Makrobaşılatıcı (Poli(IBMA-ko-EMA) için GPC eğrisi



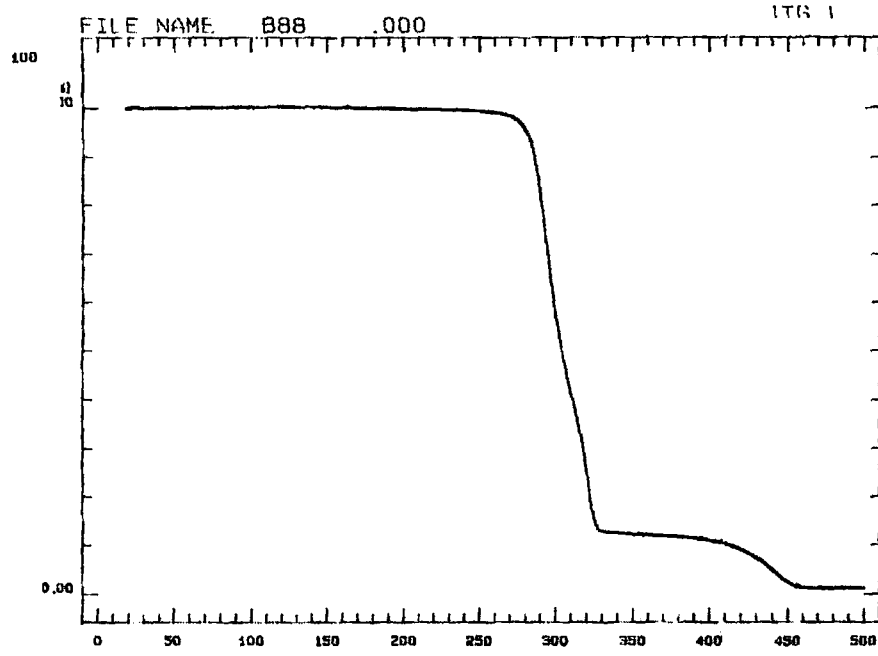
Şekil 3.21 Poli[EMA-b-(IBMA-ko-EMA)] için GPC eğrisi

Tablo 3.13 Makrobaşılatıcı ve EMA ile blok kopolimerinin GPC verileri

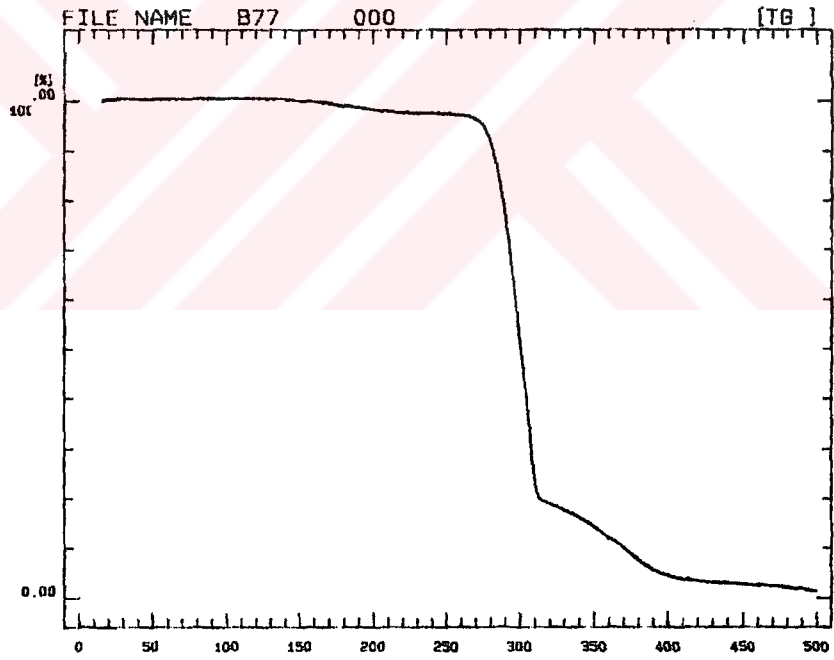
Polimer	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	M _z (g/mol)	M _v (g/mol)	HI
Makrobaşılatıcı	20600	39200	8100	39000	1,89
Poli[EMA-b-(IBMA-ko-EMA)] -]	21500	30100	41500	30100	1,39

3.8. Polimerlerin TGA Ölçümleri

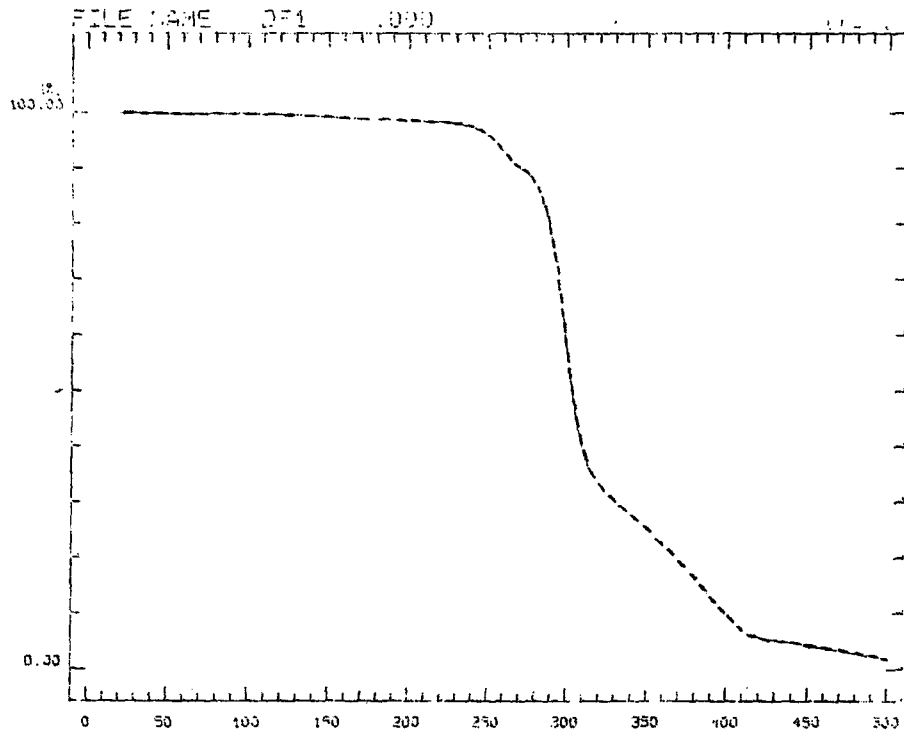
ATRP ya da Serbest Radikalik yolla oda sıcaklığından 500°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtılan homopolimer, kopolimer ve blend polimerlerin termogravimetrik eğrileri aşağıdaki şekillerde gösterildi.



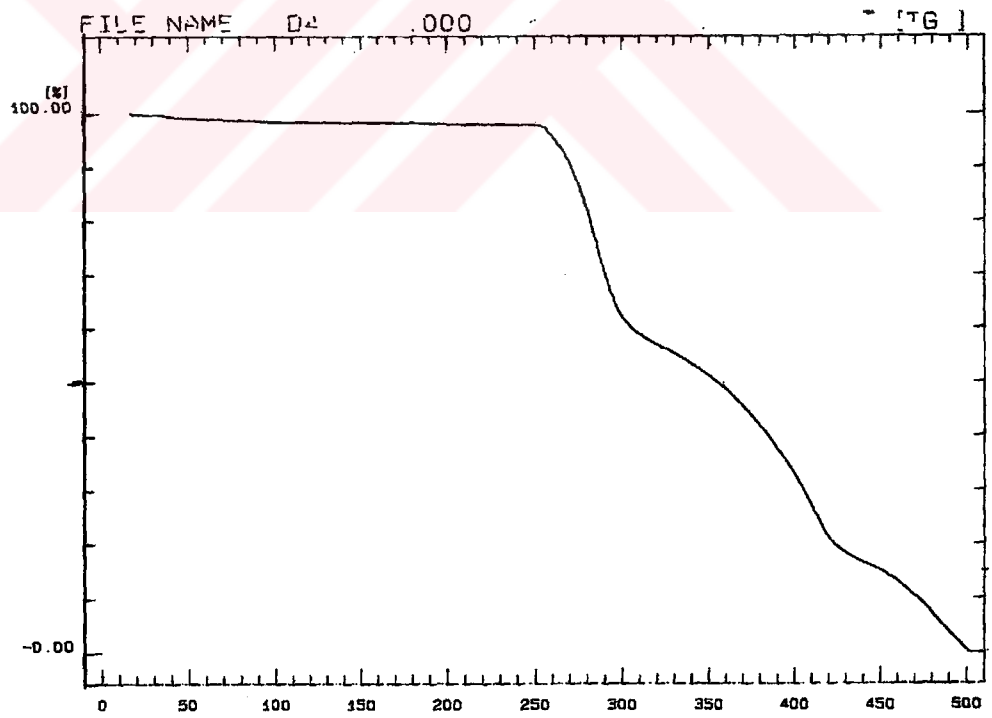
Şekil 3.22 Serbest Radikalik Polimerizasyonla elde edilen Poli(IBMA)'ın TGA eğrisi



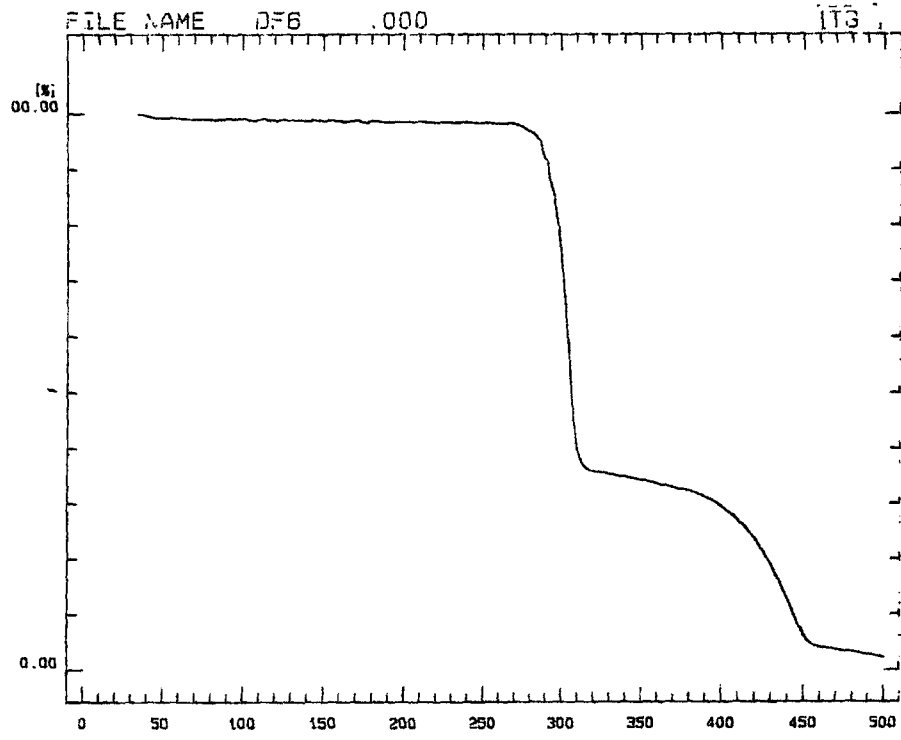
Şekil 3.23 ATRP ile elde edilen Poli(IBMA)'ın TGA eğrisi



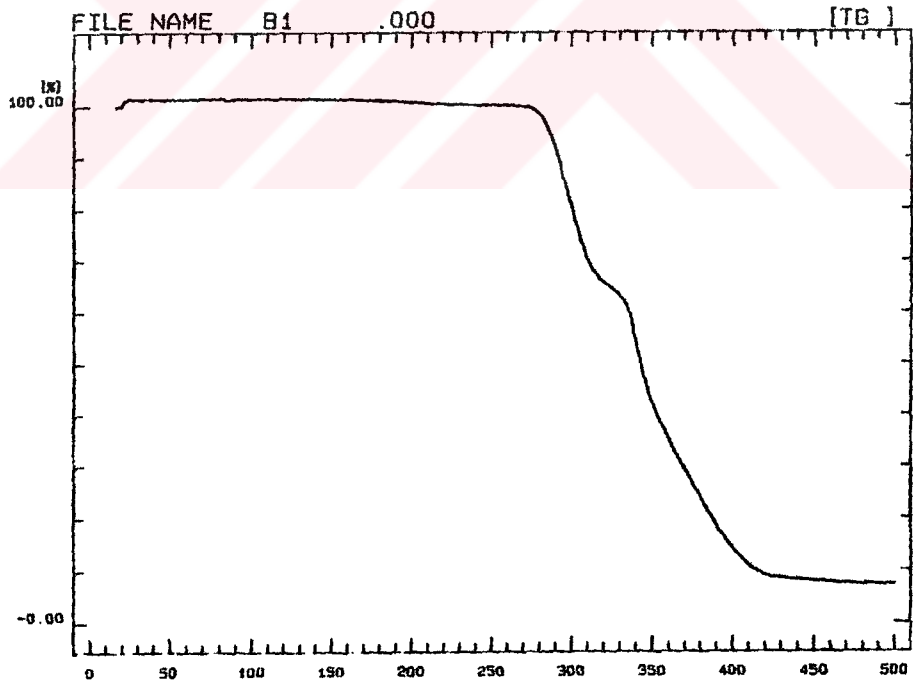
Şekil 3.24 Poli(IBMA0.12-ko-EMA)'ın TGA eğrisi



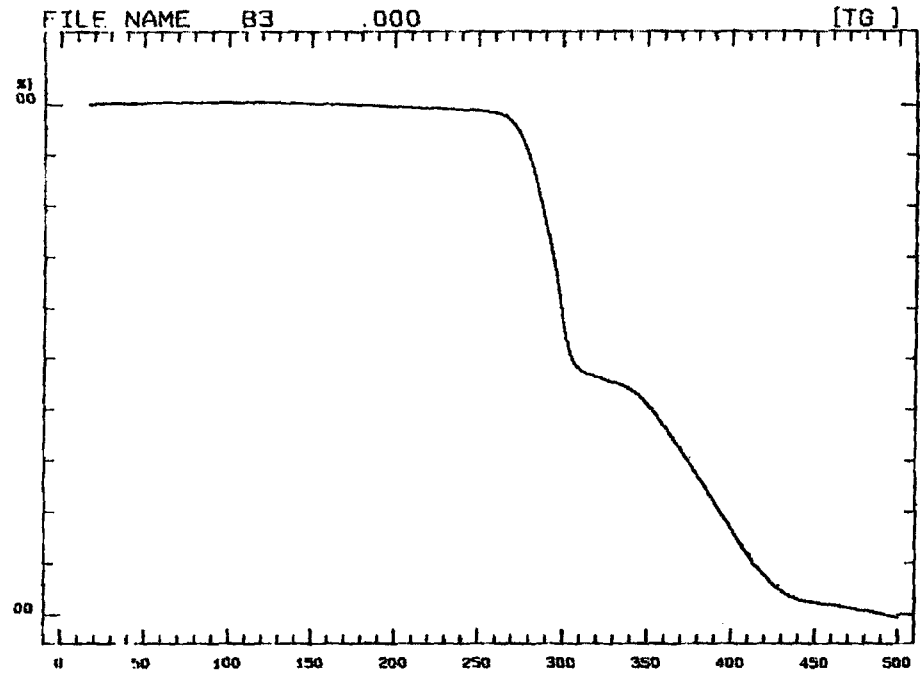
Şekil 3.25 Poli(IBMA0.54-ko-EMA)]'ın TGA eğrisi



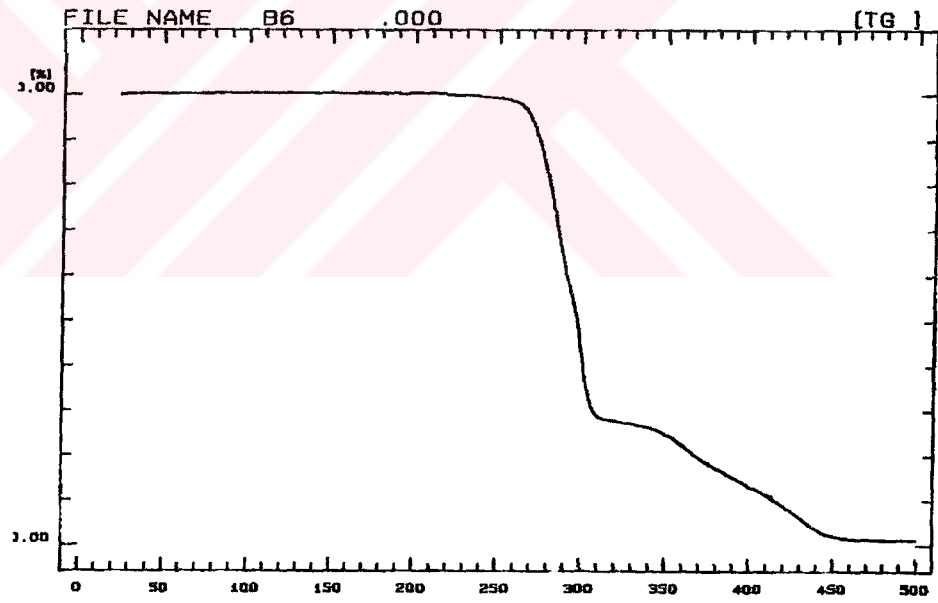
Şekil 3.26 Poly(IBMA0.90-ko-EMA) 'ın TGA eğrisi



Şekil 3.27 Poly (IBMA)0.12- poli(EMA) blend



Şekil 3.28 Poli (IBMA)0.24- Poli(EMA) blend



Şekil 3.29 Poli (IBMA)0.90- Poli (EMA) blend

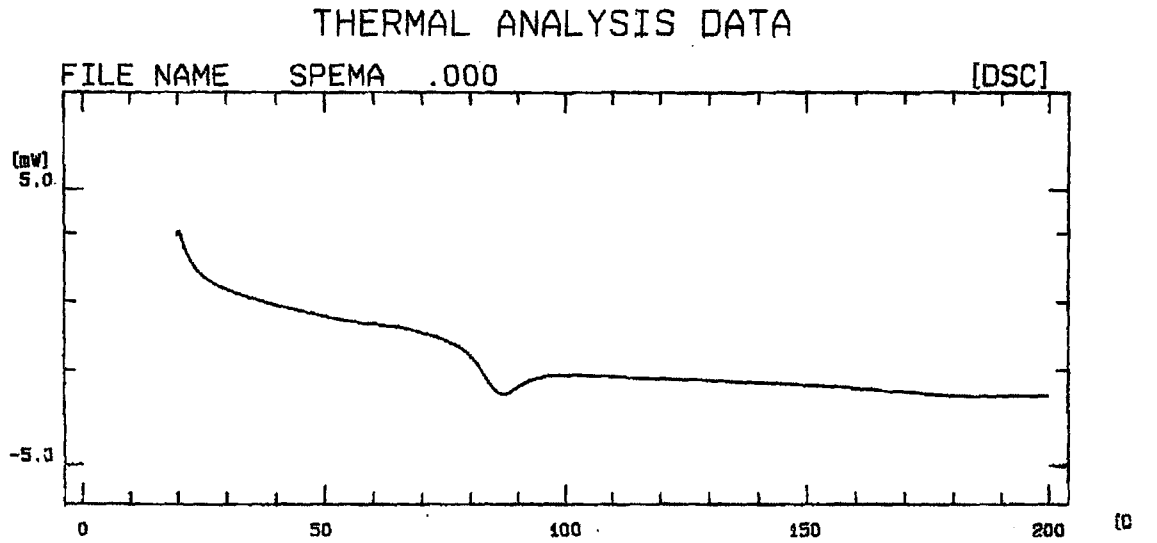
Tablo 3.14 IBMA ve EMA'nın homopolimer, kopolimer ve blendlerinin TGA verileri

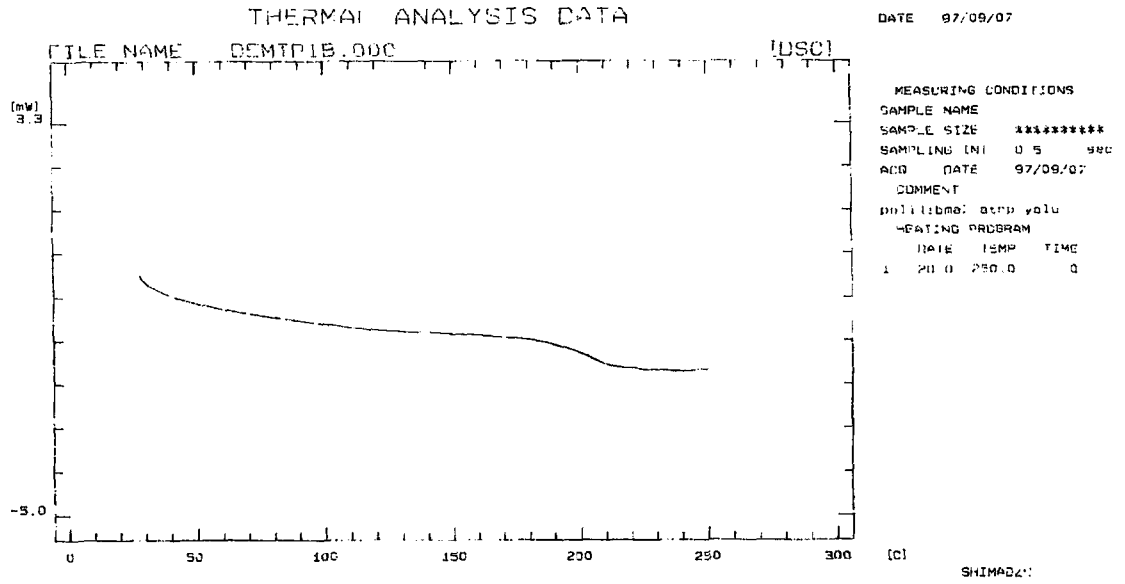
Polimerler	T _{ilk} °C	T _s °C	T _{%50} °C	300°C'de %Ağırlık Kaybı	350°C'de %Ağırlık Kaybı	400°C'de %Ağırlık Kaybı	450°C'de %Artık
Poli(IBMA)(üç kollu, ATRP metoduyla)	157	400	300	50	88	95	2
Poli(IBMA) (serbest rad.pol. ile)	280	455	304	42	87	90	3
Poli(EMA)(üç kollu, ATRP metoduyla)	283	380	330	4	78	98	1
Poli(IBMA0.12-ko-EMA)	220*	414	304	43	75	90	4
Poli(IBMA0.24-ko-EMA)	235*	423	340	25	55	82	6
Poli(IBMA0.54-ko-EMA)	255*	420	302	38	48	89	4
Poli(IBMA0.90-ko-EMA)	270*	450	305	25	65	71	6
Poli(IBMA)0.12 -Poli(EMA) blend	275*	424	345	20	58	84	7
Poli(IBMA)0.24 -Poli(EMA) blend	265*	500	305	40	59	83	2
Poli(IBMA)0.90 -Poli(EMA) blend	260*	450	298	55	75	87	2

*İkinci basamak için bozunma sıcaklığıdır.

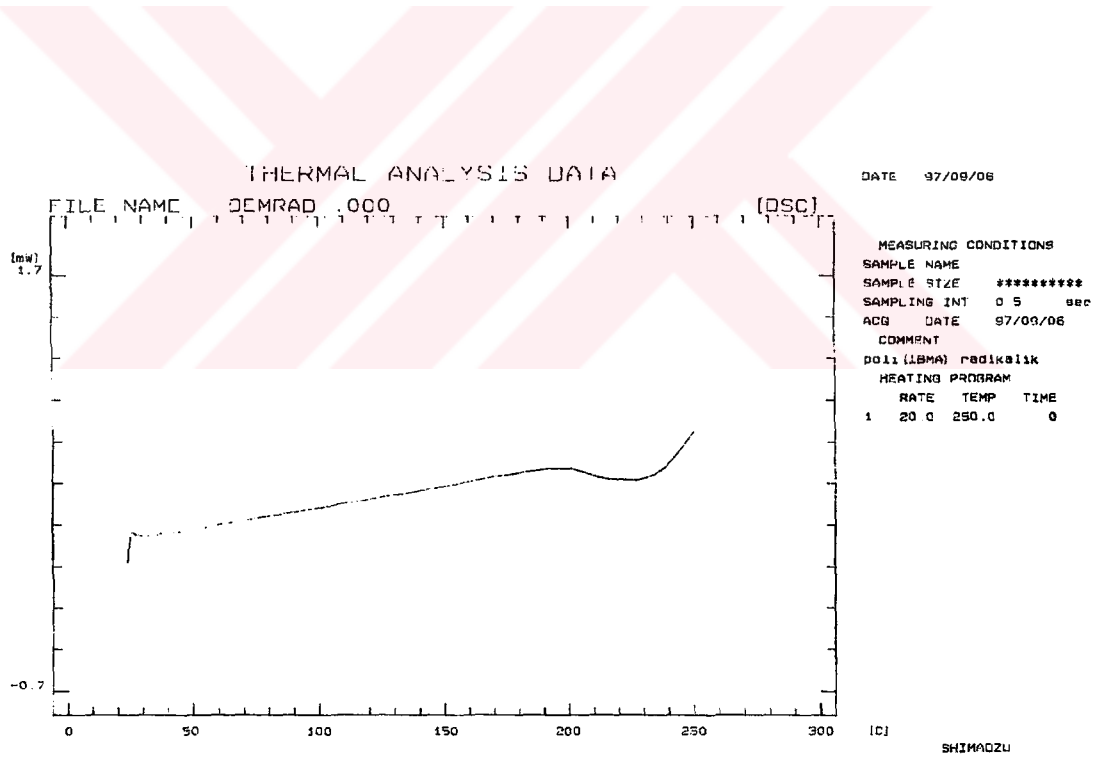
3.9.Polimerlerin DSC Ölçümleri

Homopolimer, kopolimer ve blendlerin camısı geçiş sıcaklıkları DSC eğrilerinden bulundu. Örnekler 20 °C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde 200 °C'ye kadar ısıtılarak eğriler kaydedildi.

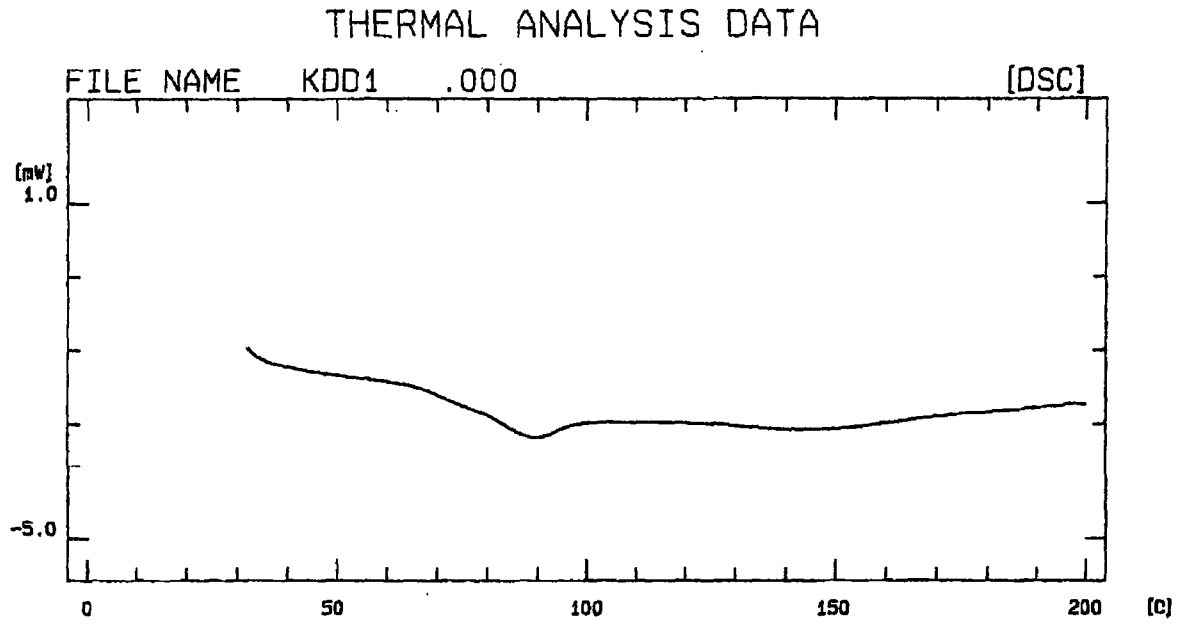
**Şekil 3.30 Üç kollu Poli(EMA)'ın 20 °C/dk ısıtma hızı ile 200 °C'ye kadar DSC eğrisi**



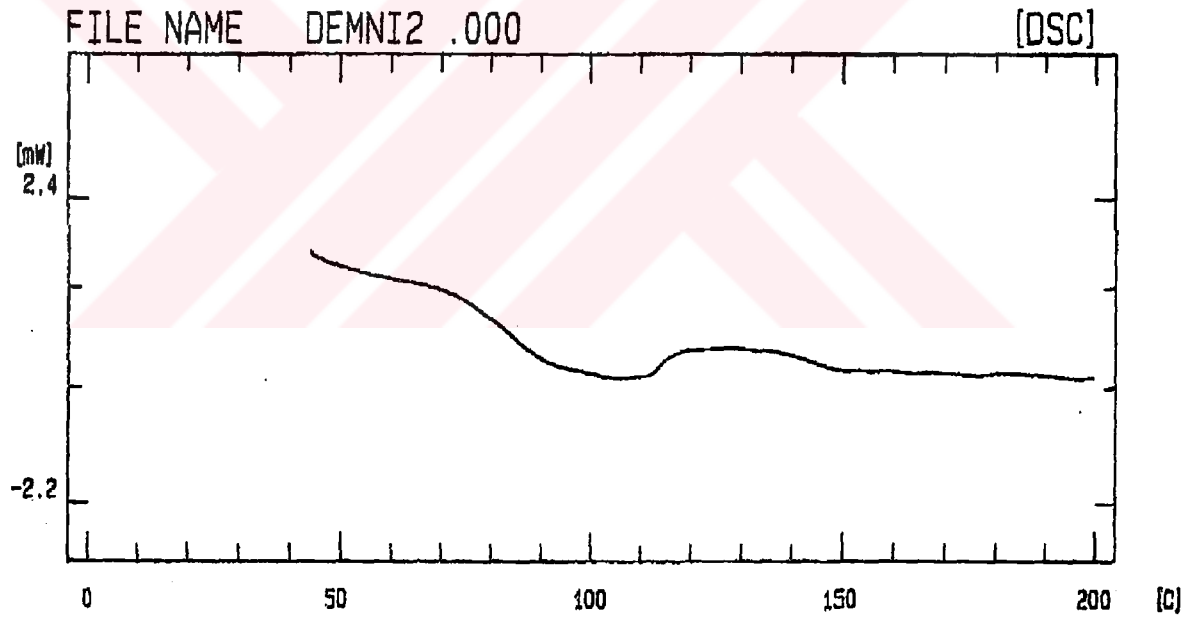
Şekil 3.31 Üç kollu Poli(IBMA)'ın 20 °C/dk ısıtma hızı ile alınan DSC eğrisi (ATRP)



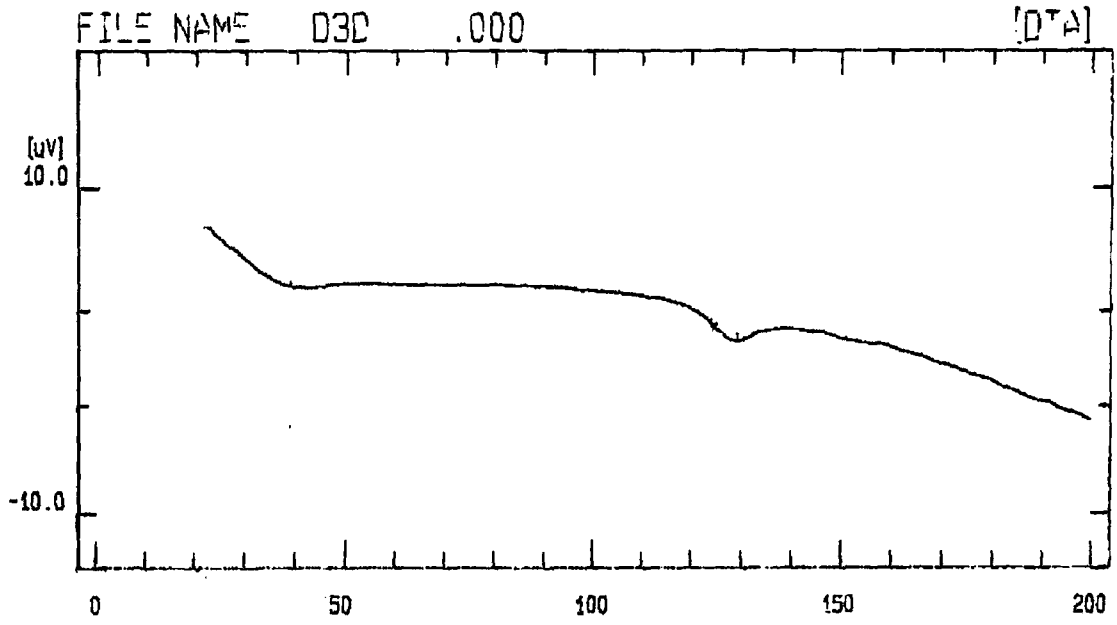
Şekil 3.32 Serbest radikalik yolla hazırlanan Poli(IBMA)'ın 20 °C/dk ısıtma hızı ile alınan DSC eğrisi



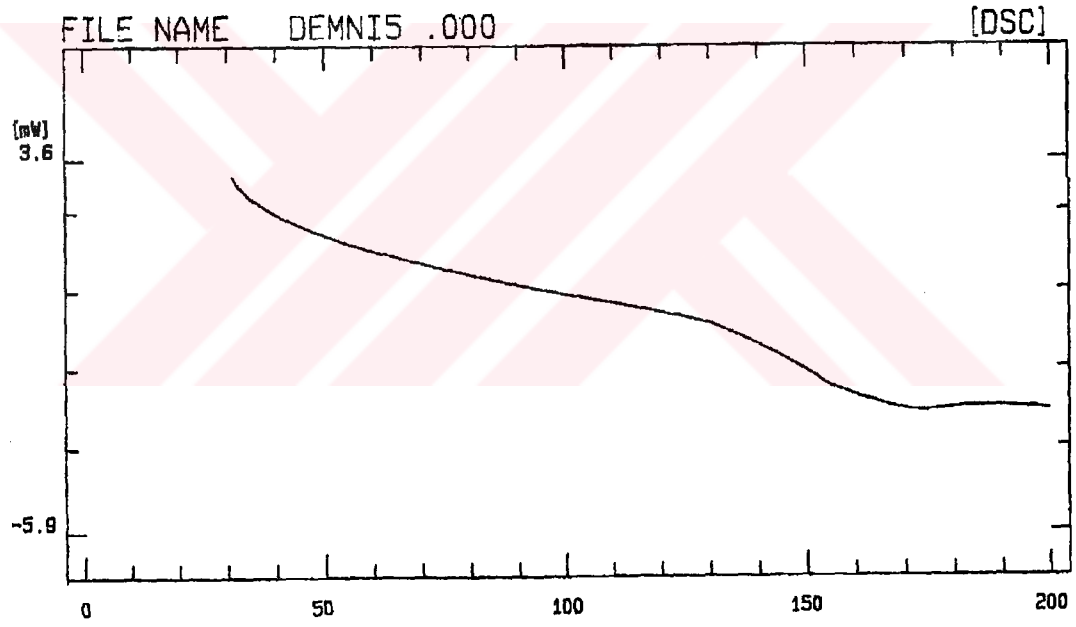
Şekil 3.33 Poli(IBMA0.12-ko-EMA)'ın 20 °C/dk ısıtma hızı ile 200 °C'ye kadar DSC eğrisi



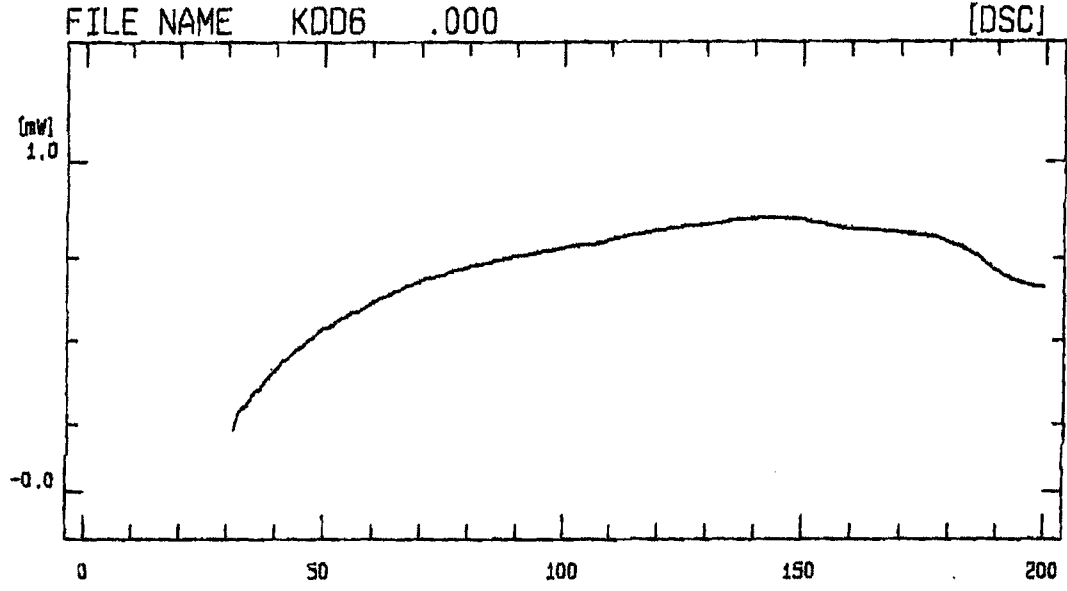
Şekil 3.34 Poli(IBMA0.18-ko-EMA)'ın 20 °C/dk ısıtma hızı ile ölçülen DSC eğrisi



Şekil 3.35 Poli(IBMA0.24-ko-EMA)'ın 20 °C/dk ısıtma hızı ile ölçülen DSC eğrisi



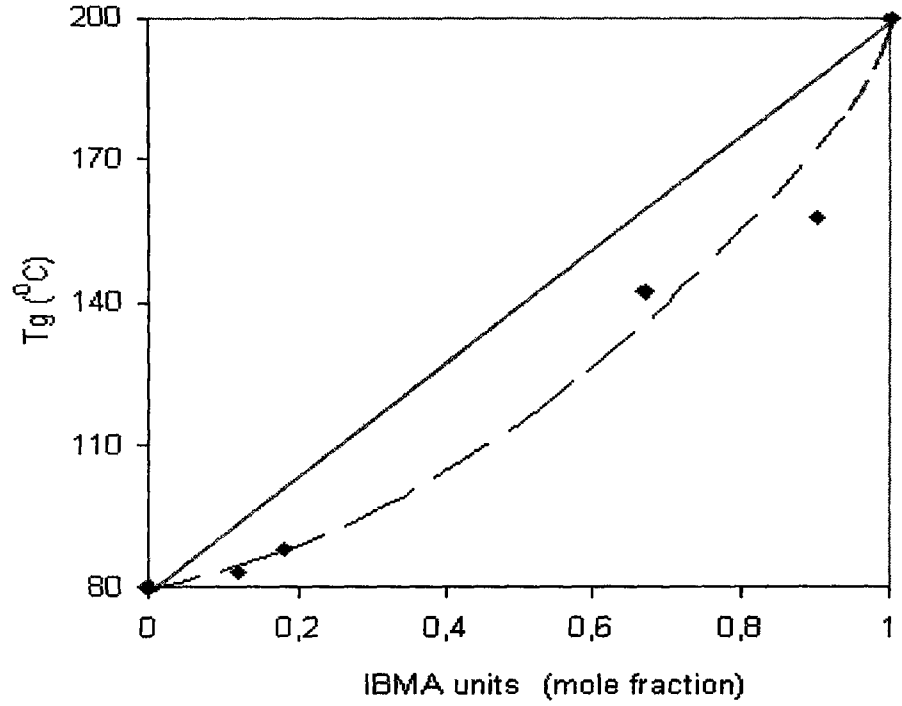
Şekil 3.36 Poli(IBMA0.67-ko-EMA)'ın 20 °C/dk ısıtma hızı ile ölçülen DSC eğrisi



Şekil 3.37 Poli(IBMA0.90-ko-EMA)'ın 20 °C/dk ısıtma hızı ile ölçülen DSC eğrisi

Tablo 3.15 Poli(IBMA) ile Poli(EMA)'ın blendlerinin ve Poli(IBMA-ko-EMA)'ın T_g değerleri

Polimerler	T_g (°C)
Üç kollu Poli(EMA)	80
Üç kollu Poli(IBMA0.12-ko-EMA)	86
Üç kollu Poli(IBMA0.18-ko-EMA)	92
Üç kollu Poli(IBMA0.24-ko-EMA)	120
Üç kollu Poli(IBMA0.54-ko-EMA)	-
Üç kollu Poli(IBMA0.67-ko-EMA)	150
Üç kollu Poli(IBMA0.90-ko-EMA)	158
Üç kollu Poli(IBMA)	200
Poli(IBMA) (serbest radikalik yolla hazırlanan)	205



Şekil 3.38 Kopolimer sisteminde IBMA bileşiminin bir fonksiyonu olarak T_g değişimini gösteren grafik

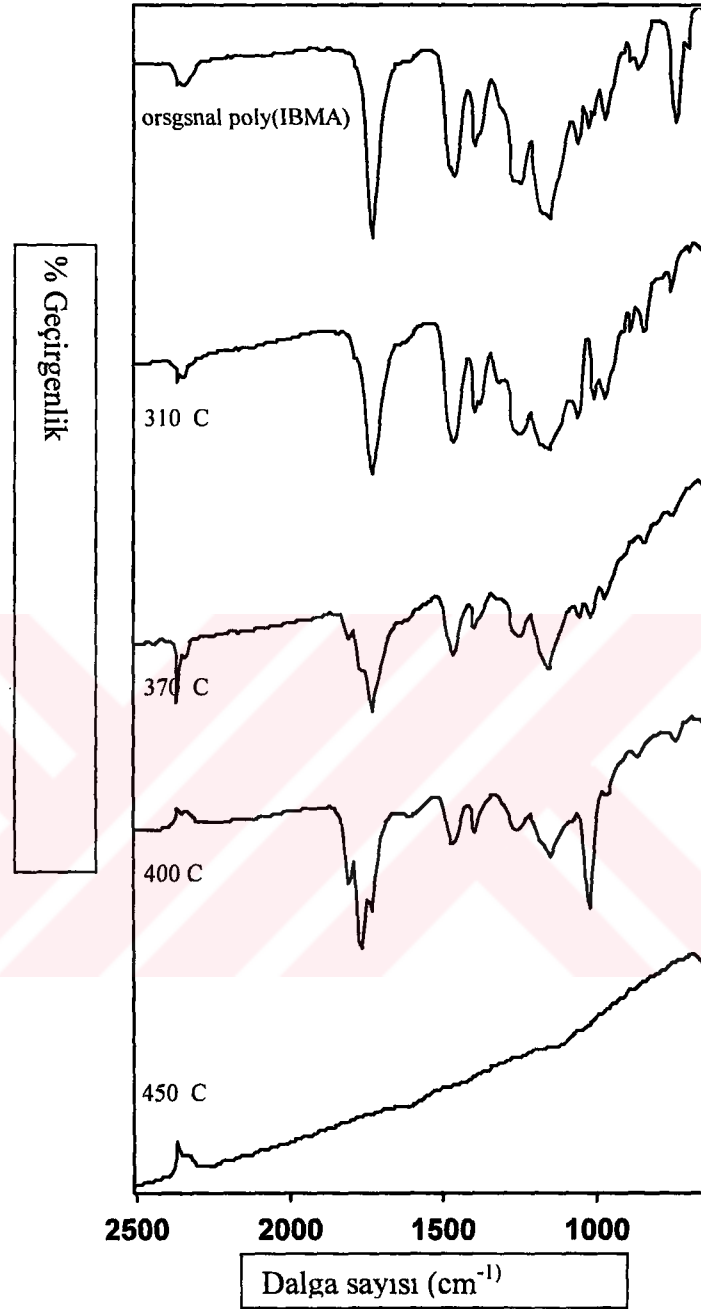
3.10. Polimerlerin Termal Degradasyonu

Poli(IBMA) ve Poli(IBMA-ko-EMA)'ın degradasyonu özel bir düzenek kullanılarak gerçekleştirildi. Bu düzende; istenilen sıcaklığa kadar ısıtılan polimerlerin parçalanmasıyla oluşan degradasyon ürünleri, halka fraksiyonunda (CRF, Cold Ring Fraction) toplandı. CRF terimi ilk olarak McNeill tarafından kullanıldı.

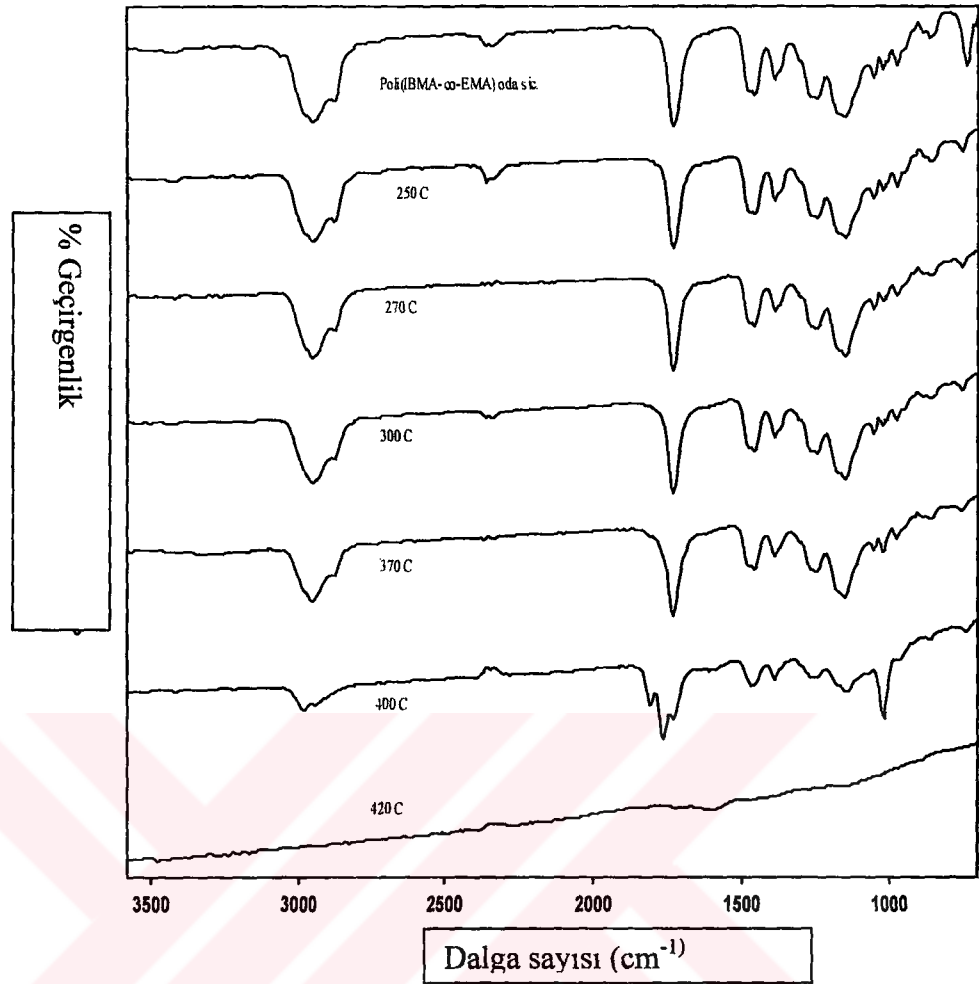
3.10.1 Polimerlerin Degradasyonu Süresince FT-IR Spektrumlarındaki Değişiklikler

Polimerlerin degradasyonu süresince FT-IR spektrumlarındaki değişiklikler gözlemlendi. Bu değişiklikleri gözlemek için bir miktar Poli(IBMA) ve Poli(IBMA-ko-EMA) alındı. Her iki polimer ayrı ayrı CH₂Cl'de çözüldü ve NaCl pencere üzerine film yapıldı. Hazırlanan her iki film de özel bir cam düzeneğe konarak argon gazı atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 450°C'ye kadar ısıtılarak kısmi degrade edildi. Her bir basamak için FT-IR

spektrum alınarak Şekil 3.39 de gösterilmiştir. Poli(IBMA-ko-EMA)'ın kısmi FT-IR spektrumları Şekil 3.40 da verilmiştir.



Şekil 3.39 ATRP metoduyla hazırlanan Poli(IBMA)'ın kısmi degradasyonu ile kaydedilen FT-IR spektrumları

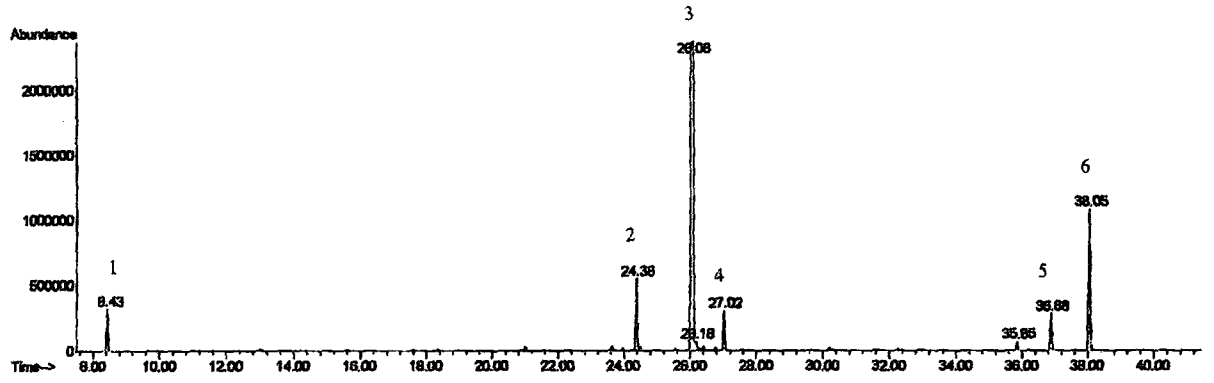


Şekil 3.40 Kısmi degrade edilen ATRP ile hazırlanan Poli(IBMA-ko-EMA)'ın FT-IR spektrumları

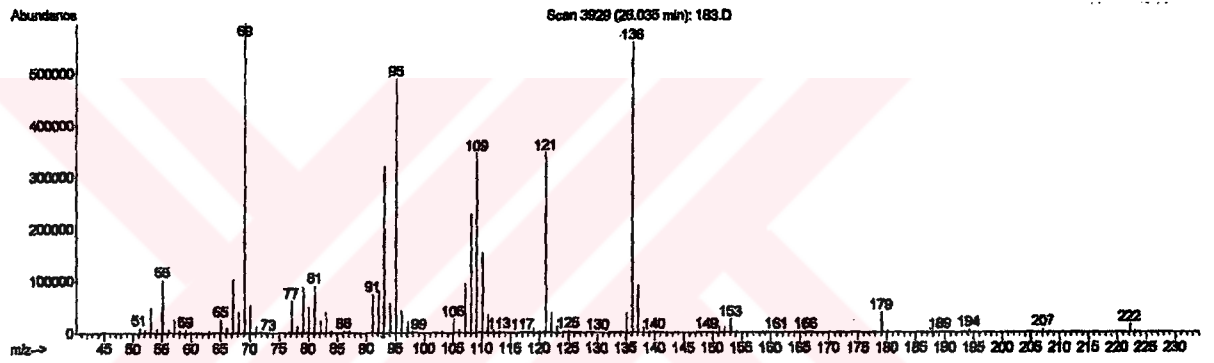
3.10.2 Polimerlerin Degradasyonu ile Ürün Belirleme Analizleri

3.10.2.1 Poli(IBMA)'ın GC-MS ile Ürün Analizi

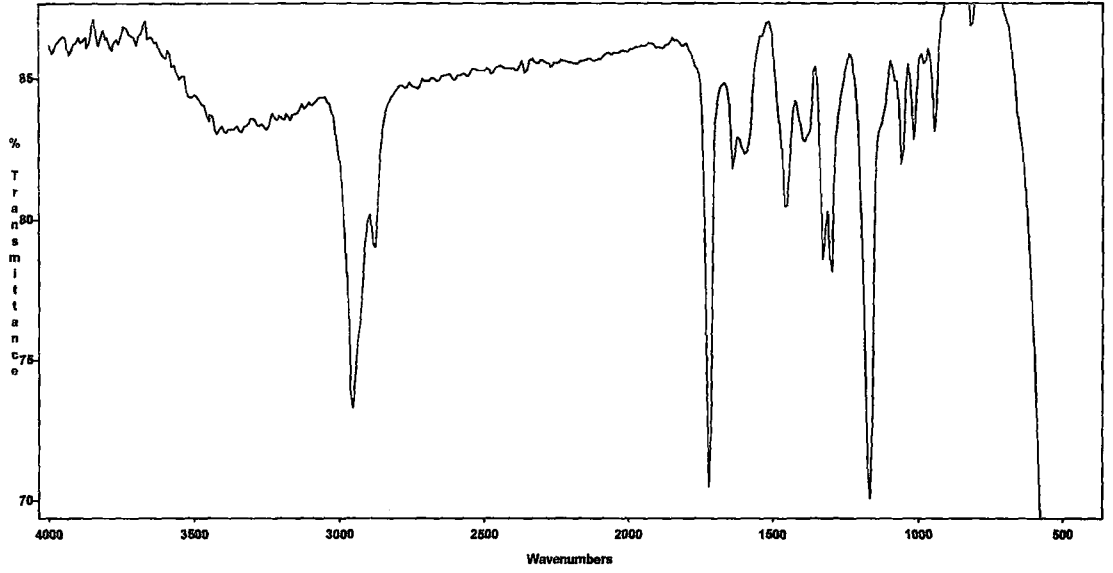
ATRP yolu ile hazırlanan PoliIBMA ve Poli(IBMA-ko-EMA)'ın oda sıcaklığından 500°C'ye kadar ısıtılarak elde edilen CRF'deki degradasyon ürünleri Tablo 3.16 da verildi. GC kromatogramı Şekil 3.41 ve GC deki 3 nolu ürünün MS spektrumu da Şekil 3.42'de verildi. CRF'nin FT-IR spektrumunu Şekil 3.43 de, Poli(IBMA-ko-EMA)'nın 310 °C'ye kadar degradasyonu ile oluşan CRF'nin GC-MS verileri Şekil 3.44 te gösterilmiştir.



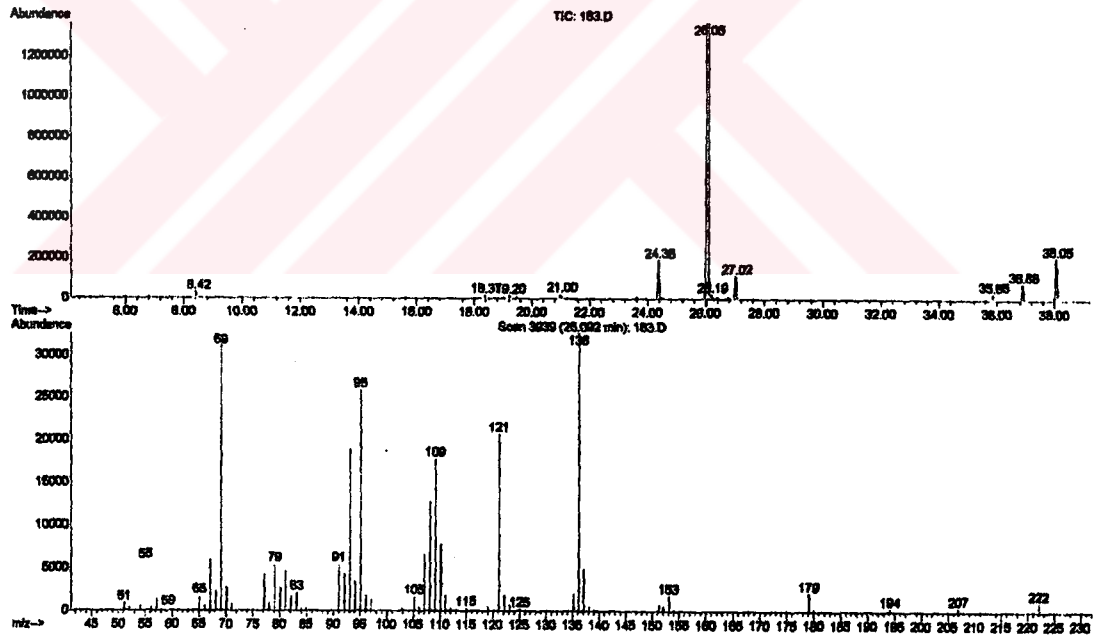
Şekil 3.41 ATRP ile hazırlanan poli(IBMA)'ın 310 °C'ye kadar degradasyonu ile CRF'nin GC kromatogramı



Şekil 3.42 ATRP ile hazırlanan poli(IBMA)'ın 310 °C'ye kadar degradasyonu ile CRF'nin kütle spektrumu (MS)

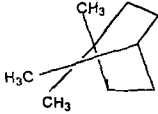
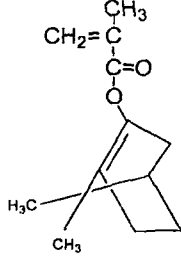
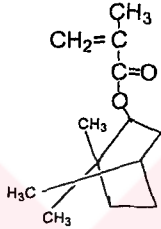


Şekil 3.43. Üç kollu poli(IBMA)'ın 310 °C'ye kadar degradasyonu ile oluşan CRF'nin FT-IR spektrumu



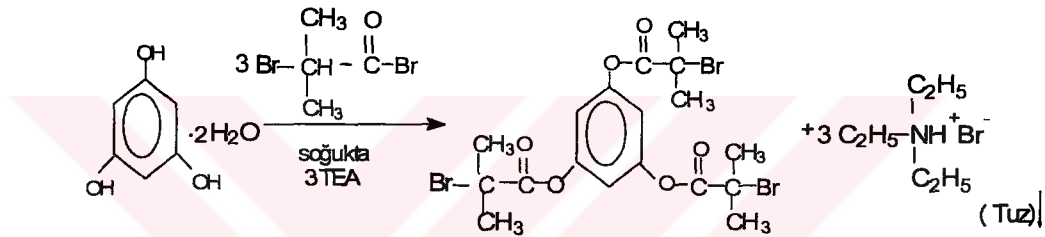
Şekil 3.44 ATRP ile hazırlanan poli(IBMA-ko-EMA)[1:1]'ın 310 °C'ye kadar degradasyonu ile CRF'nin GC – MS kromatogramı

Tablo 3.16 Poli(IBMA)'ın 310 °C'ye kadar degradasyonu ile oluşan halka fraksiyonun ürünleri

GC No	Assignments	m/e of major products
1		137 (M ⁺) , 121,107,93 (bp,)79,67,53
2		207(M ⁺) , 179, 166, 153, 136, 121, 109 bp ,) 93, 80,69,55
3		222(M ⁺) , 207,194,181,152,136,121,107,93,69 (bp)
4	isomer of IBMA	222(M ⁺) , 207,194,181,152,136,121,107,93,69 (bp)
5	Unknown	278 (M ⁺) ,249,223,205,160,149 (bp) ,104,76,65,50
6	Unknown	278 (M ⁺) , 249,223,205,160,149 (bp)104,76,65,50

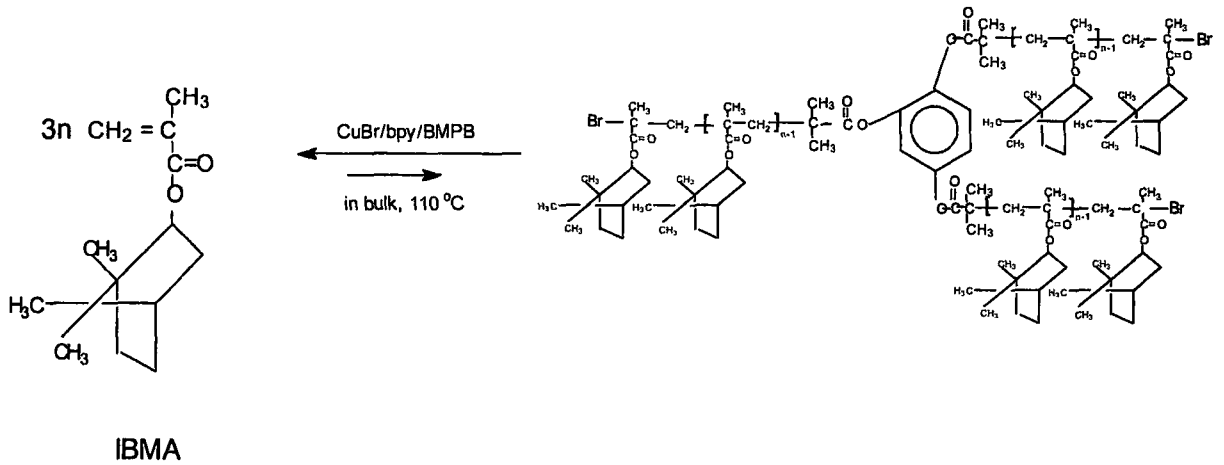
4. TARTIŞMA

Bu çalışmada, önce 1,3,5-tri-hidroksibenzen (THB) ve üç katı mol oranında trietilamin konularak karışım 0-5 °C 'ye kadar soğutuldu. THF de seyreltilmiş 2-brom, 2-metil propiyonilbromür (THB 'nin üç katı mol oranında) reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. FT-IR da fenolik OH gerilme titreşimi kayboluncaya kadar reaksiyon kontrol altında tutuldu. Reaksiyonun tamamlanmasıyla Şema 4.1. de verilen 1,3,5-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen bileşiği elde edildi[37] 1,3,5-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen'in yapısı FT-IR ile 1764 cm⁻¹ de ester C=O gerilme titreşiminin görülmesi, 1H-NMR ile de 6,98 ppm aromatik halka protonlarının ve 2,04 ppm de CH₃ sinyalleri yapıyı desteklemektedir.



Şema 4.1

İzobornilmetakrilat (IBMA) 1,3,5-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen başlatıcısı ile CuBr/bpy katalizörlüğünde 110 °C'de zamana bağlı olarak bir seri polimerizasyonu gerçekleştirildi. Polimerizasyon reaksiyonu Şema 4.2 de verilmiştir).



Şema 4.2

Dönüşüm %'leri $^1\text{H-NMR}$ tekniğiyle hesaplandı. Bu amaçla, 5,6; 6,2; 4.7 ppm deki protonların integral yükseklikleri monomer ve polimer yapısındaki diğer alifatik protonların integral yüksekliklerine oranlanarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. Zamana bağlı olarak % dönüşüm değerleri Tablo 4.1'de, zaman-% dönüşüm grafiği Şekil 3.3'de ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları da EK-1 de verildi.

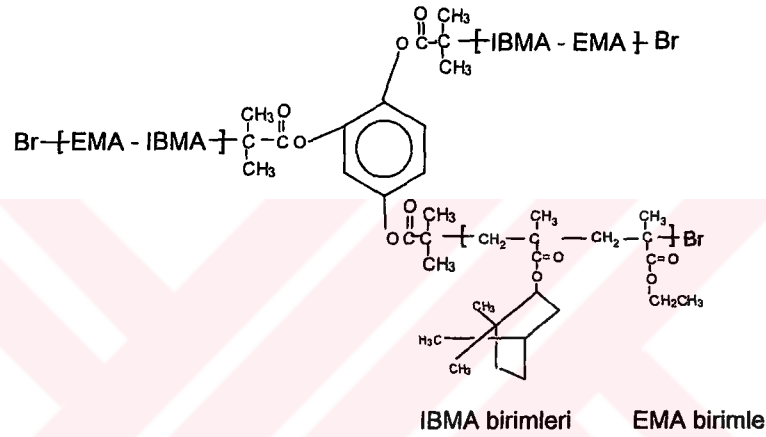
Tablo 4.1. IBMA'nın zamana bağlı 110°C 'deki ATRP ile dönüşüm değerleri

Zaman(saat)	% Dönüşüm	$\ln[M_0/M]$
2	12	0,127
5	19	0,210
24	31	0,371
44	51	0,713

Monomerlerin polimerleştirilmesinde ATRP ve serbest radikal polimerizasyon metotları kullanıldı. IBMA'nın ATRP metoduyla polimerleştirilmesinde 110°C 'de başlatıcı olarak, 1,3,5-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen, katalizör olarak CuBr/bpy kullanıldı. Serbest radikal polimerizasyonunda da başlatıcı olarak AIBN, çözücü olarak 1,4-dioksan kullanılarak 60°C de gerçekleştirildi. İki farklı yöntemle elde edilen poli(IBMA) ların FT-IR spektrumları Şekil 3.4 de verilmiştir. İki spektrum arasındaki en önemli fark karbonil bölgesidir. ATRP hazırlanankinde gözlenen 1783 cm^{-1} deki omuz band üç kollu poli(IBMA)'nın brom sonlu IBMA birimindeki C=O gerilme titreşimini karakterize ederken 1728 cm^{-1} deki band ise hem ATRP yöntemiyle hem de serbest radikalik yolla hazırlanan zincirdeki tekrar eden IBMA birimlerindeki C=O gerilme titreşimine aittir. IBMA'nın serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanan poli(IBMA), GPC (Şekil 3.6) ve TGA (Şekil 3.22) ile karakterize edildi. Poli(IBMA)'nın sayıca ortalama molekül ağırlığı $M_n=255000$ ve $PD=1.18$ dir.

1,3,5-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen başlatıcısı ve CuBr/bpy katalizör sistemiyle 110°C 'de başlatılan IBMA'nın polimerizasyon süresiyle % dönüşüm arasındaki ilişki Şekil 3.3' de gösterilmiştir. %51 dönüşüme 44 saatte ulaşılmaktadır. IBMA'nın atom transfer radikal polimerizasyonunda zamana karşı %dönüşüm grafiği polimerizasyon kinetiğinin birinci mertebe olduğunu gösteren bir lineerdir.

1,3,5-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen başlatıcısı kullanılarak IBMA ile EMA'nın atom transfer radikal kopolimerizasyonu (CuBr):(bpy):(BMPB)=[3:6:1] ortamında 110 °C de yapıldı.kopolimerin yapısı Şema 4.3 de verildi. Poli(IBMA-ko-EMA) FT-IR ve ¹H-NMR teknikleriyle karakterize edildi. FT-IR (Şekil 3.8) ile IBMA ve EMA birimleri için karakteristik olan C=O bantları 1730 cm⁻¹ de gözlemlendi. Diğer taraftan altı değişik orandaki kopolimerlerin ¹H-NMR spektrumları Şekil 3.9-3.14 de verilmiştir. Her bir kopolimerde 4,35 ppm'deki sinyal IBMA birimlerindeki oksijene bitişik CH protonunu, 4.0 ppm'deki sinyal de EMA birimindeki oksijene bitişik metilen protonlarını gösterdi. (Kopolimerin yapısı Şema 4.3 de verildi).



Şema 4.3

Kopolimer serisinde IBMA birimleri arttıkça 4.35 ppm deki CH protonlarının şiddetlerinde artış gözlenirken EMA birimlerini karakterize eden 4,01 ppm deki OCH₂ sinyallerinde de azalma gözlemlendi. Yukarıdaki eşitlikten kopolimer bileşimleri Tablo 3.12 de verildi. ATRP metoduyla IBMA'nın EMA ile hazırlanan bir seri üç kollu kopolimerinin FT-IR spektrumlarında uç grup karakterizasyonu 1784 cm⁻¹ de omuz halinde gözlenen küçük bir band Br uçlu IBMA birimindeki C=O gerilmesine aittir. Poli(IBMA-ko-EMA)'ın FT-IR spektrumları Şekil 3.8 topluca verilmiştir.

IBMA-EMA kopolimer sistemi için Mn ve Mw/Mn değerleri, monomer/başlangıç oranları, Tablo 3.9, Tablo 3.10'da sırası ile verilmiştir.

Kopolimerlerde PIMMA'nın artan molar fraksiyonuyla sayıca-ortalama molekül ağırlığının arttığı gözlemlendi. Poli(IBMA-ko-EMA) sisteminde EMA birimlerinin

artışıyla kopolimerde ortalama molekül ağırlığının artışıyla, polimerizasyonda EMA birimlerinin kontrollü polimerizasyonda önemli rol oynadığını gösteriyor. Sonlanan kopolimerler biraz geniş polidispersiteyi ($1,89 < M_w/M_n < 2,9$) gösterdi. Bir başka ifadeyle IBMA monomeri kopolimerizasyonda molekül ağırlığının yüksek oluşunu gösterirken, polidispersitenin yüksek olması polimerizasyonun biraz kontrolsüz yürüdüğü ve radikal-radikal birleşme sonucu yıldız-yıldız eşleşmesinden kaynaklanmaktadır[38,39]. Bu durum ATRP şartlarında elde edilen kopolimerizasyonun kontrollü yürüdüğü yanısıra ATRP sırasında sonlanma-transfer reaksiyonları ve zincir kırılması gibi yan reaksiyonların ihmal edildiğini de göstermektedir. Literatürde kopolimerizasyon sırasında sonlanma, zincir transfer ve zincir kırılması gibi yan reaksiyonların yüksek polimerizasyon dönüşümüne kadar ihmal edilebildiği Chen ve arkadaşları [40] tarafından da belirtilmiştir. İki farklı kopolimerlerin GPC eğrileri Şekil 3.15 ve Şekil 3.16 da verilmiştir.

Kopolimer bileşimleri $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarıyla belirlendi. ATRP yoluyla hazırlanan kopolimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 3.9-3.14’de gösterildi. 4,43 ppm ve 4,00 ppm deki sinyaller IBMA ve EMA birimlerindeki sırasıyla $-\text{OCH}-$ ve $-\text{OCH}_2$ protonlarına aittir. Bu sinyallerin integral yüksekliklerinden kopolimer bileşimleri hesaplandı.

$$\frac{\text{EMA birimindeki } \text{OCH}_2 \text{ protonlarının integral yüksekliği}}{\text{IBMA birimindeki } \text{OCH} \text{ protonlarının integral yüksekliği}} = \frac{2 m_1}{m_2}$$

m_1 = EMA’ın mol fraksiyonu, m_2 =IBMA’ın mol fraksiyonu

ATRP yoluyla IBMA ile EMA’ın monomer reaktivite oranlarını belirlemek amacıyla Kelen-Tüdös ve Fineman-Ross eşitlikleri kullanıldı. Kelen-Tüdös eşitliğinden, $[\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \xi - r_2 / \alpha]$, η karşı ξ grafiğe alındı (Şekil 3.17). Fineman-Ross yöntemiyle de $G=r_1.H-r_2$ eşitliğine göre F’in bir fonksiyonu olarak G grafiği çizildi(Şekil 3.18). Her iki yöntemde grafiklerin doğru denklemleri kullanılarak IBMA ve EMA’ın Tablo 3.12 deki gibi monomer reaktivite oranları hesaplandı.

Tablo 4.2 K-T ve F-R metodlarıyla hesaplanan monomer reaktivite oranları

Sistem	Metod	r_1^a	r_2
Atom transfer radikal kopolimerizasyonu	K-T	0,99	0.89
	F-R	0,78	0.49

^a r_1 : EMA'nın monomer reaktivite oranıdır.

Tablo 3.12'den görüldüğü gibi her K-T yöntemine göre EMA'nın monomer reaktivite oranı IBMA'ınkine göre biraz büyük olduğu görüldü. Monomer reaktivite oranları, PEMA uçlu büyüyen radikallerin IBMA monomerine katılma eğilimi gösterirken, IBMA uçlu radikallerin de EMA monomerini katmayı tercih ettiğini gösteriyor. Kopolimer zinciri boyunca merlerin dağılımı random olmakla beraber EMA birimlerince daha zengin olduğu anlaşılmaktadır. Monomer reaktivite oranları bir kopolimerizasyon sisteminde monomerlerin bağıl olarak reaktiflik mesajını vermektedir[41-43].

İzobornil metilmetakrilat ile etil metakrilat'ın blok kopolimeri iki basamakta ATRP metodu kullanılarak gerçekleştirildi. Önce makrobaşılatıcı olarak brom zincir uçlu İzobornil metakrilat ATRP şartlarında hazırlandı. GPC ile poli(PIBMA)'ın $M_n=20600$, $M_w/M_n=1.89$ olarak belirlendi. Hazırlanan bu polimer makrobaşılatıcı rolünde kullanılarak etil metakrilat ile blok kopolimeri 110 °C'de gerçekleştirildi. GPC ile blok kopolimerin $M_n=21500$ olduğu görüldü. Bu durum molekül ağırlığının kontrol edilebildiğini ve hemen hemen büyüyen Poli(PIBMA) zincirlerinin kopolimerizasyona teşebbüs ettiğini ve diblok kopolimer oluşumunda kullanıldığını gösteriyor. Bloklama polimerin çözünürlüğüyle de test edildi. Makrobaşılatıcı etil alkolde çökerken, polietilmetakrilat çözünüyor. Poli(PIBMA-ko-EMA)-b-EMA'ın etilalkolde çökmesi EMA birimlerinin kimyasal bir bağla bloklaşmada yer aldığının bir kanıtıdır.

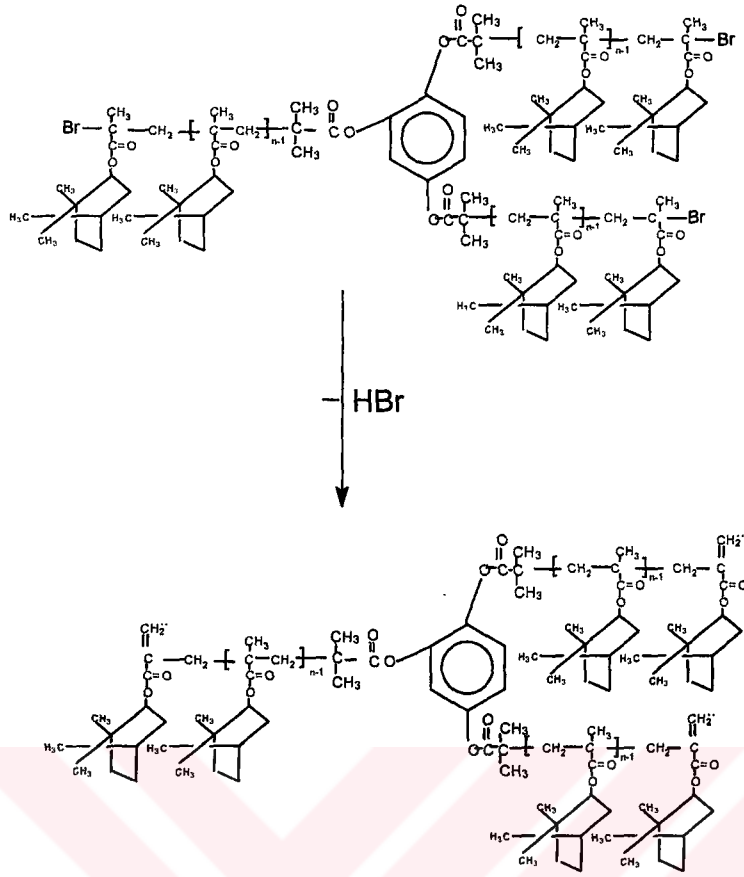
Homopolimer ve kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC eğrileriyle belirlendi. ATRP yoluyla hazırlanan, PIBMA-EMA kopolimerinin T_g 'leri 83-158 °C arasında ölçüldü. Aynı şartlarda hazırlanan IBMA ve EMA homopolimerlerinki de sırasıyla 80 °C ve 200 °C'dir. Serbest radikalik yolla hazırlanan poli(IBMA)'ın camsı geçiş sıcaklığını DSC 205 °C olarak gösterdi (Şekil 3.32). Aynı yöntemle hazırlanan poli(IBMA) için T_g 150 °C olarak kaydedilmiştir [44]. Halbuki bu sıcaklıkta toz halindeki polimerin rahatça hareket ettirilebildiği görüldü. Yani polimerde bir

büzülmenin olmadığı, toz halini koruduğu gözlemlenmiştir. Üç kollu poli(IBMA)'ın DSC eğrisi Şekil 3. 32 de verildi.

IBMA-EMA kopolimerler, poli(PIBMA) ve poli(EMA)'ın DSC eğrileri Şekil 3.30-3.37'de gösterildi. Kopolimerde IBMA'nın mol kesrinin bir fonksiyonu olarak Tg'lerine bağlı grafiği Şekil 3.38'de gösterildi. Kopolimerlerde gözlenen Tg değerleri lineerlikten negatif bir sapma göstermektedir. Bu da IBMA ve EMA karışımından biraz daha az serbest hacime sahip olmasıyla ilişkilidir. Poli(IBMA0.12-b-EMA) polimerinin Tg si 86°C olarak ölçüldü. Bu sıcaklık üç kollu poli(EMA) (Tg= 80 °C) ile poli(IBMA)(Tg=200 °C)'ınki arasında olduğu anlaşıldı.

Homopolimer ve kopolimerin termal bozunma davranışları TG eğrileri kullanılarak karşılaştırmalı olarak verildi. ATRP metoduyla ve serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle hazırlanan poli(IBMA), farklı oranlardaki kopolimerlerin TG eğrileri Şekil 3.22-3.26'da verilmiştir. Homo-, kopolimer ve blend polimerlerin TG verileri de Tablo 3.14'de özetlenmiştir.

Serbest radikalik polimerizasyonla hazırlanan poli(IBMA) iki basamaklı bozunma gösterirken, ATRP şartlarında hazırlanan poli(IBMA) ve EMA ile olan kopolimerlerinin TG eğrileri üç kademeli bozunma gösterdi. IBMA homopolimeri ve EMA ile olan kopolimerlerinde ilk kademe 160 – 210 °C aralığında %1 ile %2,5 aralığında ağırlık kaybı göstermektedir. Bu ağırlık kaybı muhtemelen zincir uçlarındaki hidrojenbromür eliminasyonundan kaynaklanmaktadır. Örneğin üç kollu poli(IBMA)'ın HBr eliminasyonunu gösteren mekanizma Şema 4.4 de önerilmiştir.



Şema 4.4. Üç kollu poli(IBMA)'den HBr eliminasyonu

Kopolimerlerde EMA birimleri artıkça termal kararlılık IBMA ile EMA homopolimerlerinki arasında olduğu gözlemlendi. Serbest radikalik yolla hazırlanan poli(IBMA) 280°C de başlangıç bozunma sıcaklığını gösterdi. Halbuki bu sıcaklık ATRP ile hazırlanankinde 270 °C yi gösteriyor.

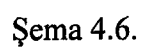
Üç kollu poli(IBMA)'ın termal degradasyonu 310 °C'ye kadar detaylıca incelendi. Bu amaçla önce ATRP ile hazırlanan poli(IBMA) sodyumklorür pencere üzerinde ince bir film haline getirilerek argon atmosferinde kademeli olarak 200 °C'den 450 °C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıklarda kaydedilen FT-IR spektrumlar Şekil 3.39 de verilmiştir. Spektrumlardan da görüldüğü gibi 310 °C'ye kadar görülen bandlar orjinal polimerinkine göre (Şekil 3.39) köklü bir değişikliğin olmadığını gösteriyor. Halbuki bu sıcaklığa kadar ısıtılan polimer yaklaşık %80 ağırlık kaybı gösteriyor. 270 °C den 310 °C'ye kadar poli(IBMA)'ın termal degradasyonu sırasında depolimerizasyon gerçekleştiği muhtemeldir. Üst sıcaklıklarda örneğin 370 °C de FT-IR spektrumunda

anhydrid yapı

m/e: 137

Şema 4.5

59



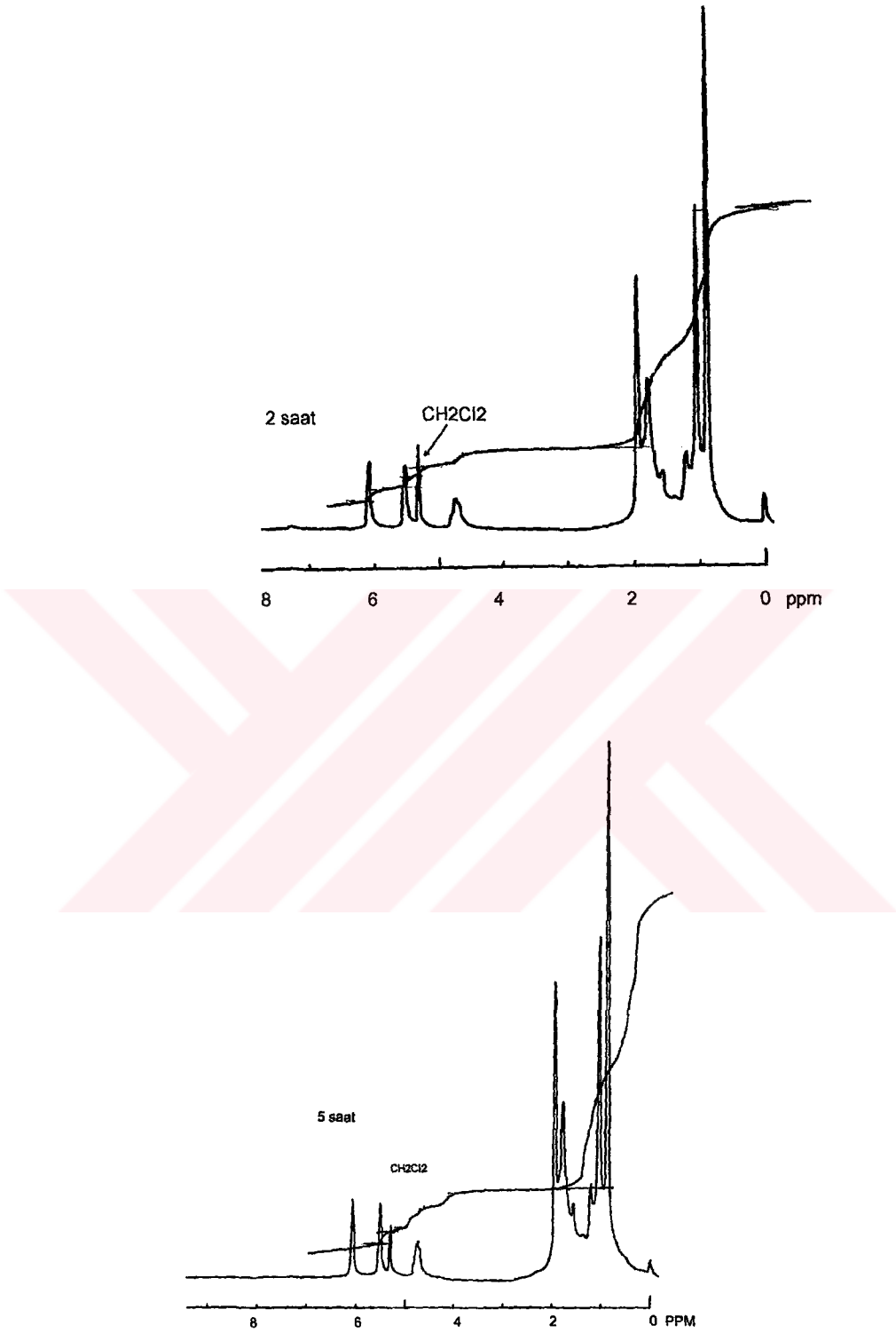
5. KAYNAKLAR

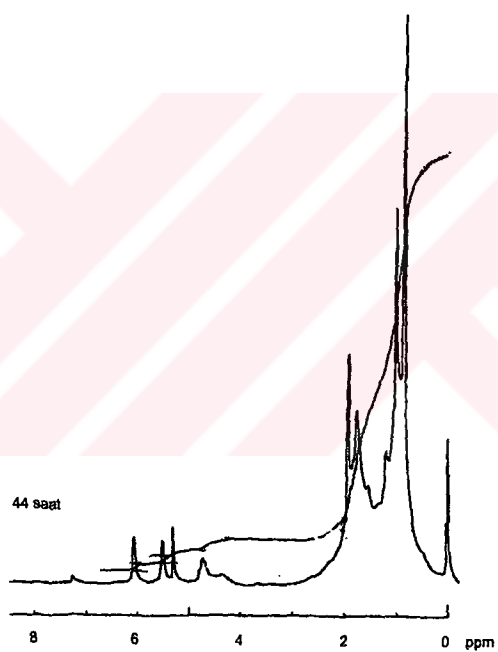
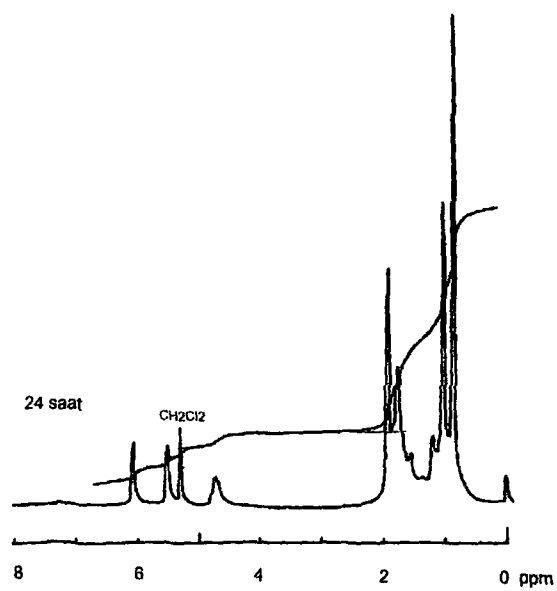
- [1] Kurbanova, R., 1996, Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya.
- [2] Percec, V., Asgarzadeh, F.J., 2001, Metal-Catalyzed Living Radical Graft Copolymerization of Olefins Initiated from The Structural Defects of Poly(vinylchloride), J. Polym. Sci. Pol. Chem., 39(7), 1120-1135.
- [3] Cheifari, J., Chong, Y.K., Ercole, F. et al., 1998, Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: the Graft Process, Macromolecules, 31 (16), 5559-5562.
- [4] Tsoukatos, T., Pispas, S., Hadjichristidis, N., 2001, star-Brached Polystyrenes by Nitroxide Living Free Radical polymerization, J. Polym. Sci. Pol. Chem. 39 (2), 320-325.
- [5] 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.
- [6] Mardare D., Matyjaszewski K., Jan 31 1994, Living Radical Polymerization Of Vinyl-Acetate, Macromolecules, 27(3): 645-649.
- [7] Matyjaszewski K., Gaynor S., Greszta D., et al., Apr. 1995, Living And Controlled Radical Polymerization, J. Phys. Org. Chem., 8(4):, 306-315.
- [8] Wang J.S., Matyjaszewski K., May 24 1995, Controlled Living Radical Polymerization - Atom-Transfer Radical Polymerization In The Presence Of Transition-Metal Complexes J. Am. Chem. Soc. 117 (20): 5614-5615.
- [9] Wang J.S., Matyjaszewski K., Nov 6 1995, Controlled Living Radical Polymerization - Halogen Atom-Transfer Radical Polymerization Promoted By A Cu(I)Cu(II) Redox Process, Macromolecules, 28 (23): 7901-7910.
- [10] Matyjaszewski K., Patent T.E., and Xia J., J. Am. Chem. Soc., (1997), 119, 674.
- [11] Matyjaszewski K., Controlled Radical Polymerization, ACS Symposium Series 685, American Chemical Society: Washington, DC 1998.
- [12] M. Kamigaito, T. Ando and M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, 101(2001)3689.
- [13] Matyjaszewski, K., Patent, T.E., Xia, J.H., Jan. 29 1997, Controlled "living" radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene, J. Am. Chem. Soc., 119 (4): 674-680.
- [14] Matyjaszewski, K., Wei, M.L., Xia, J.H., et al., 1998, Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Catalyzed by Copper Carboxylate Complexes. *Macromol. Chem. Phys.*, 199 (10), 2289-2292.

- [15] Kotani, Y., Kamigaito, M., Sawamoto, M., 1998, Living Random Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate with a Ru(II) Complex Synthesis of ABC_type''Block-Random'' Copolymers, *Macromolecules*, 31(17), 5582-5587.
- [16] Wang, X.S., Luo, N., Ying, S.K., 1999, Controlled-Living Polymerization of MMA Promoted by Heterogeneous Initiation System (EPN-X-CuX-bpy), *J. Polym. Sci. Pol.Chem.*, 37 (9), 1255-1263.
- [17] Wang, X.S., Luo, N., Ying, S.K., 1999 Controlled-Radical Polymerization of Methacrylates at Ambient Temperature and The Synthesis of Block Copolymers Containing Methacrylates, *Polymer*, 40(14), 4157-4161.
- [18] Angot, S., Murthy, K.S., Taton, D., et al., 1998, Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Using a Novel Octafunctional Initiator: Synthesis of Well-Defined polystyrene stars, *Macromolecules*, 31(21), 7218-7225.
- [19] Baysal, B., 1994, *Polimer Kimyası*, 2.Baskı, ODTÜ Yayınları, Ankara.
- [20] Matyjaszewski, K., Beers, K.L., Kern, A., et al. Apr. 15 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.
- [21] Paik, H.J., Gaynor, S.G., Matyjaszewski, K., Jan. 1998, Synthesis and characterization of Graft Copolymers of poly(vinyl chloride) with Styrene and (Meth)acrylates by Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromol. Rapid. Comm.*, 19 (1): 47-52.
- [22] Matyjaszewski, K., Gaynor, S.G., Kulfan, A., et al., Aug 25 1997, Preparation of Hyperbranched polyacrylates by Atom Transfer Radical Polymerization .1. Acrylic AB * Monomers in "Living " Radical Polymerizations, *Macromolecules*, 30 (17): 5192-5194.
- [23] Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J., et al., 1998, Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Catalyzed by Copper Carboxylate Complexes, *Macromol. Chem. Physic.*, 199(10) 2289-2292.
- [24] Davis, K., O'Malley, J., Paik, H.J., et al., 1997, Effect of the Counteranion in Atom Transfer Radical Polymerization using Alkyl (pseudo) Halide Initiators, *Abstr. Pap. Am. Chem. S.* 214: 75-Poly. Part. 2 Sep. 7.
- [25] Nishimura, M., Kamiagito, M., Sawamoto, M., 1999, Living Radical Polymerizations of Styrene with Transition-Metal Dithiocarbamate/AIBN Systems: Halogen-Free Living Process, *Abst. Rap. Am. Chem. S.* 218:521-Poly. Part. 2.
- [26] Singha, N.K., Klumperman, B., 2000, Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate (MMA) using CuSCN as the Catalyst, *Macromol. Rapid Comm.* 21 (16), 1116-1120.

- [27] Matyjaszewski, K., Coca, S., Gaynor, S.G., Nakagawa, Y., J.S.M. WO Pat. 9801480. U.S. Pat. 5,789,487.
- [28] 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.
- [29] Matyjaszewski, K., 1998, Transformation of "Living" Carbocationic and Other Polymerizations to Controlled "Living" Radical Polymerization, *Macromol. Symp.*, 132, 85-101.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] Altgelt, K.H., Segal, L.E., 1971, *Gel Permeation Chromatography*, Marcel Dekker, New York.
- [33] Tung, L.H., 1977, *Fractionation of Synthetic Polymers*, Marcel Dekker, New York.
- [34] Moore, J.C., 1981, In *Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials*, Part 3, Marcel Dekker, New York.
- [35] Manson, J.A., Sperling, L.H., 1976, *Polymer Blends and Composites*, Plenum Press, New York.
- [36] Paul, D.R., Newman, S., 1978, *Polymer Blends*, Vols. 1 and 2, Academic Press, New York.
- [37] Haddleton, D.M., Waterson C. (1999) Phenolic Ester-Based Initiators for Transition metal mediated living polymerization, *Macromolecules*, 32:8732-8739.
- [38] Martina SR., Thomas P.D., Chen V., Fane AG., 2001, Star-Polymer Synthesis via Radical Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization, 39:2777-2783.
- [39] Arehart, S.V.; Matyjaszewski K. (1999) Atom transfer radical copolymerization of styrene and n-butyl acrylate, *Macromolecules* 32(7), 2221-2231.
- [40] Yuan J-Y, Pan C-Y. (2002) Block copolymerization of 5,6-benzo-2-methylene-1,3-dioxepane with conventional vinyl monomers by ATRP method, *Eur Polym J*, 38, 1565
- [41] Percec, V., Barboiu, B., Kim H.J. (1998) Arenesulfonyl halides: A universal class of functional initiators for metal-catalyzed "living" radical polymerization of styrene(s), methacrylates, and acrylates, *J Am Chem Soc* 120:305.
- [42] Shinoda, H., Miller, P.J., Matyjaszewski, K. (2001) Improving the structural control of graft copolymers by combining ATRP with the macromonomer method, *Macromolecules*,

- [43]. Yee, L.H., Heuts, J.P.A. Davis, T.P. (2001) Copolymerization propagation kinetics of dimethyl itaconate and styrene: Strong entropic contributions to the penultimate unit effect, *Macromolecules*, 34:3581
- [44] Asha SK., Deepthimol V., Lekshmi M, (2004), Synthesis and Characterization of Novel Poly(cycloalkylmethacrylate) bearing fused-ring structure and its copolymers, *J Polymer Sci Part A:Chem*: 42;5617-5626.
- [45] Matsumoto, A.; Mizuta, K.; Otsu, T., 1993, Synthesis And Thermal-Properties Of Poly(Cycloalkyl Methacrylate)S Bearing Bridged-Ring And Fused-Ring Structures, *J Polym Sci Part A: Polym Chem* , 31, 2531
- [46]. Tsuda, T.; Mathias, L. J,1993, New Dicyano-Containing Cyclopolymers Having High Stereoregularity Derived From Dimethacrylmalononitrile, *Macromolecules*, 26, 4734.
- [47] Wang, J. S.; Greszta, D.; Matyjaszewski, K.1995, Atom-Transfer Radical Polymerization (Atrp)-A New Approach Towards Well-Defined (Co)Polymers, *Acs Pmse Preprints*, 73, 416.
- [48]. Demirelli K., Coşkun M.,1997, Thermal degradation of poly[2-(3-chloro-3-methylcyclobutyl)-2-hydroxyethyl methacrylate] *Polym Degrad Stab*;58
- [49] Zulfiqar S, Piracha A, Ara G.,1999, Effect of allyl chloride comonomer on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate-co-allyl chloride), *Polym Degrad Stab* 66(3): 359-36.





ÖZGEÇMİŞ

1979 Malatya doğumluyum . İlk ve orta öğrenimimi Malatya’da lise öğrenimimi Kahramanmaraş’ta tamamladım. 2002 yılında İnönü Üniversitesi Fen –Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldum. 2003 yılında İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesinde Tezsiz Yüksek Lisans öğrenimimi tamamladım. 2004 yılında Fırat Üniversitesi Fen –Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilimdalı Fizikokimya alanında yüksek lisans programına kayıt oldum.

