

T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONUyla YENİ BİR  
MAKROBAŞLATICININ ÇEŞİTLİ MONOMERLERLE  
GRAFTLAŞMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Adnan KURT

Tez Yöneticisi  
Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ

DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ–2009

T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONUyla YENİ BİR  
MAKROBAŞLATICININ ÇEŞİTLİ MONOMERLERLE  
GRAFTLAŞMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Adnan KURT

DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (FÜBAP) tarafından desteklenmiştir (FÜBAP-Proje No: 1197)

ELAZIĞ-2009

T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONUyla YENİ BİR  
MAKROBAŞLATICININ ÇEŞİTLİ MONOMERLERLE  
GRAFTLAŞMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Adnan KURT

DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez, 10.07.2009 Tarihinde Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Zülfiye İLTER

Üye : Yrd. Doç. Dr. Aslışah AÇIKSES

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hilmi ERTEN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Esin KAYA

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

## TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım Hocam Sayın Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ' ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Prof. Dr. Mehmet COŞKUN başta olmak üzere tüm Kimya Bölümü öğretim elemanlarına, Kimya Bölüm Şefi Mehmet ORHAN'a, GPC ölçümlerini alan Arş. Gör. Dr. M. Fatih COŞKUN' a ve Dr. Pınar SEVEN'e teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Ayrıca, benden hiçbir zaman destek ve ilgisini esirgemeyen anneme, babama ve eşime teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora çalışmalarına 1197 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne ayrıca teşekkür ederim.

Adnan KURT

## İÇİNDEKİLER

|                                                        | <b><u>Sayfa No</u></b> |
|--------------------------------------------------------|------------------------|
| İÇİNDEKİLER.....                                       | I                      |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....                                | IV                     |
| TABLoların LİSTESİ.....                                | VII                    |
| ÖZET.....                                              | VIII                   |
| ABSTRACT.....                                          | IX                     |
| 1. GİRİŞ.....                                          | 1                      |
| 1.1. ATRP'nin Bileşimi.....                            | 4                      |
| 1.1.1. Monomerler .....                                | 4                      |
| 1.1.2. Başlatıcılar.....                               | 5                      |
| 1.1.3. Katalizörler.....                               | 6                      |
| 1.1.4. Çözücüler.....                                  | 7                      |
| 1.1.5. Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı.....               | 7                      |
| 1.1.6. Katkı Maddeleri.....                            | 8                      |
| 1.2. ATRP'nin Doğası.....                              | 8                      |
| 1.2.1. Kinetik.....                                    | 8                      |
| 1.2.2. Molekül Ağırlığı.....                           | 10                     |
| 1.2.3. Moleküler Ağırlık Dağılımı.....                 | 11                     |
| 1.2.4. Normal ve Tersinir ATRP.....                    | 12                     |
| 1.2.5. Deneysel Bilgi.....                             | 13                     |
| 1.2.6. Katalizör Homojenliği.....                      | 13                     |
| 1.3. ATRP Monomerleri.....                             | 15                     |
| 1.3.1. Stirenler.....                                  | 15                     |
| 1.3.2. Akrilatlar.....                                 | 16                     |
| 1.3.3. Metakrilatlar.....                              | 17                     |
| 1.4. ATRP Başlatıcıları.....                           | 18                     |
| 1.4.1. Halojenli Alkanlar.....                         | 18                     |
| 1.4.2. Benzilik Halojenler.....                        | 19                     |
| 1.4.3. $\alpha$ -Haloesterler.....                     | 19                     |
| 1.4.4. Sülfonil Klorürler.....                         | 21                     |
| 1.4.5. ATRP'deki Başlatıcıların Temel Özellikleri..... | 21                     |
| 1.5. Geçiş Metal Kompleksleri.....                     | 23                     |
| 1.6. Blok Kopolimerler.....                            | 26                     |

|                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.7. Graft Kopolimerler.....                                                                                         | 26 |
| 1.8. Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi.....                                                                | 28 |
| 1.9. Polimerler ve Dielektrik Özellikler .....                                                                       | 30 |
| 1.10. Dielektrik Relaksasyon (Durulma) ve Dielektrik Kayıplar.....                                                   | 31 |
| 2. MATERYAL VE METOT.....                                                                                            | 35 |
| 2.1. Kullanılan Cihazlar.....                                                                                        | 35 |
| 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....                                                                               | 35 |
| 2.3. 3,5-di(kloro asetato) Fenol'ün Hazırlanması.....                                                                | 36 |
| 2.4. 3,5-di(kloro asetato) Fenil Metakrilat (DCPMA) Monomerinin Hazırlanması.....                                    | 36 |
| 2.5. 3,5-di(kloroasetato) Fenil Metakrilat (DCPMA) Monomeri ile Metil Metakrilatın Kopolimerizasyonu.....            | 37 |
| 2.6. ATRP Metoduyla İki Kollu Graft Kopolimerizasyon.....                                                            | 38 |
| 2.7. PIBMA ile İki Kollu Makrobaşılatıcının Blendlerinin Hazırlanması.....                                           | 39 |
| 2.8. n-Bütıl Metakrilatın İki Kollu Graftlaşma Kinetiğinin İncelenmesi.....                                          | 40 |
| 2.9. Etil Metakrilatın Stiren ile İki Kollu Graft-Blok Kopolimerizasyonu .....                                       | 40 |
| 3. SONUÇLAR.....                                                                                                     | 41 |
| 3.1. 3,5-di(kloro asetato) Fenol'ün Karakterizasyonu.....                                                            | 41 |
| 3.2. 3,5-di(kloro asetato) Fenil Metakrilat (DCPMA) Monomerinin Karakterizasyonu                                     | 43 |
| 3.3. İki Kollu Makrobaşılatıcının poli(DCPMA:0.01-co-MMA:0.99) Karakterizasyonu.....                                 | 46 |
| 3.4. İki Kollu Makrobaşılatıcı ile Hazırlanan EMA, MMA, n-BütMA ve IBMA Graft Kopolimerlerinin Karakterizasyonu..... | 47 |
| 3.5. n-Bütıl Metakrilatın İki Kollu Graftlaşma Kinetiği.....                                                         | 51 |
| 3.6. Etil Metakrilatın Stiren ile İki Kollu Graft-Blok Kopolimerizasyonu.....                                        | 54 |
| 3.7. Polimerlerin GPC Ölçümleri.....                                                                                 | 57 |
| 3.7.1. İki Kollu Makrobaşılatıcı ile Hazırlanan EMA, MMA, n-BütMA ve IBMA Graft Kopolimerlerinin GPC Ölçümleri.....  | 57 |
| 3.7.2. n-Bütıl Metakrilatın İki Kollu Graftlaşma Kinetiğinin GPC Ölçümleri.....                                      | 59 |
| 3.7.3. Etil Metakrilatın Stiren ile İki Kollu Graft-Blok Kopolimerinin GPC Ölçümleri.....                            | 61 |
| 3.8. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri.....                                                                       | 63 |
| 3.8.1. İki Kollu Makrobaşılatıcı ile Hazırlanan EMA, MMA, n-BütMA ve IBMA Graft Kopolimerlerinin DSC Ölçümleri.....  | 63 |
| 3.8.2. n-Bütıl Metakrilatın İki Kollu Graftlaşma Kinetiğinin DSC Ölçümleri.....                                      | 64 |
| 3.8.3. Etil Metakrilatın Stiren ile İki Kollu Graft-Blok Kopolimerinin DSC                                           |    |

|                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Ölçümleri.....                                                                                    | 64 |
| 3.8.4. İki Kollu Makrobaşlatıcının TGA Ölçümleri.....                                             | 65 |
| 3.8.5. PMMA-g-PnBütMA:0.04 Graft Kopolimerin Isıtma Hızına Bağlı TGA Ölçümleri.....               | 67 |
| 3.8.6. PMMA-g-PEMA:0.16 Graft Kopolimerin Isıtma Hızına Bağlı TGA Ölçümleri.....                  | 69 |
| 3.8.7. PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 Graft-Blok Kopolimerinin Isıtma Hızına Bağlı TGA Ölçümleri..... | 70 |
| 3.9. Makrobaşlatıcının Degradasyonu Süresince IR Spektrumlarındaki Değişiklikler..                | 72 |
| 3.10. Makrobaşlatıcının Termal Degradasyonu.....                                                  | 72 |
| 3.11. Makrobaşlatıcının Dielektrik Ölçümleri.....                                                 | 74 |
| 3.11.1. Empedansın Frekans İle Değişimi.....                                                      | 74 |
| 3.11.2. Kapasitansın Frekans İle Değişimi.....                                                    | 74 |
| 3.11.3. Admittansın Frekans İle Değişimi.....                                                     | 76 |
| 4. TARTIŞMA.....                                                                                  | 79 |
| KAYNAKLAR.....                                                                                    | 90 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                                                     | 96 |

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                                                                                    | <b><u>Sayfa No</u></b> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Şekil 1.1. CRP metotları için genel bir şema.....                                                                                  | 2                      |
| Şekil 1.2. Geçiş metal katalizli ATRP.....                                                                                         | 3                      |
| Şekil 1.3. ATRP'nin topolojik ve fonksiyonalite açıdan gösterimi.....                                                              | 4                      |
| Şekil 1.4. Molekül ağırlığı ve polidispersitenin dönüşümle değişimi.....                                                           | 5                      |
| Şekil 1.5. Zamana bağlı olarak dönüşümün değişimi.....                                                                             | 9                      |
| Şekil 1.6. AIBN'nin başlatıcı olarak kullanıldığı tersinir ATRP.....                                                               | 12                     |
| Şekil 1.7. ATRP ile polimerleşebilen değişik stirenler.....                                                                        | 15                     |
| Şekil 1.8. ATRP ile polimerleşebilen akrilat türevleri.....                                                                        | 16                     |
| Şekil 1.9. ATRP ile polimerleşebilen değişik metakrilatlar.....                                                                    | 17                     |
| Şekil 1.10. Başlatıcı olarak kullanılan halojenli alkanlar ve benzilik halojenler .....                                            | 19                     |
| Şekil 1.11. Değişik $\alpha$ -bromo esterler ve türevleri.....                                                                     | 20                     |
| Şekil 1.12. $\alpha$ -haloesterlerden türetilen fonksiyonel başlatıcılar.....                                                      | 20                     |
| Şekil 1.13. ATRP başlatıcıları olarak kullanılan bazı sülfonil klorürler.....                                                      | 21                     |
| Şekil 1.14. ATRP'de kullanılan bakır kompleksleri .....                                                                            | 24                     |
| Şekil 1.15. Birinci tip graftlaşma.....                                                                                            | 27                     |
| Şekil 1.16. İkinci tip graftlaşma.....                                                                                             | 28                     |
| Şekil 1.17. Elektrotlu test cihazı.....                                                                                            | 32                     |
| Şekil 2.1. 3,5-di(kloro asetato) fenol bileşiği.....                                                                               | 36                     |
| Şekil 2.2. 3,5-di(kloro asetato) fenil metakrilat (DCPMA) monomerinin sentezi.....                                                 | 37                     |
| Şekil 2.3. Kopolimerin (makrobaşlatıcı) oluşum mekanizması.....                                                                    | 38                     |
| Şekil 2.4. Graft kopolimerlerin oluşum mekanizması.....                                                                            | 39                     |
| Şekil 3.1. 3,5-di(kloro asetato) fenol'ün IR spektrumu.....                                                                        | 41                     |
| Şekil 3.2. 3,5-di(kloro asetato) fenol'ün $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....                                                         | 42                     |
| Şekil 3.3. 3,5-di(kloro asetato) fenol'ün MS spektrumu.....                                                                        | 43                     |
| Şekil 3.4. 3,5-di(kloro asetato) fenil metakrilat'ın (DCPMA) IR spektrumu .....                                                    | 44                     |
| Şekil 3.5. 3,5-di(kloro asetato) fenil metakrilat'ın (DCPMA) $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....                                      | 44                     |
| Şekil 3.6. 3,5-di(kloro asetato) fenil metakrilat'ın MS spektrumu.....                                                             | 45                     |
| Şekil 3.7. İki kollu makrobaşlatıcının IR spektrumu .....                                                                          | 46                     |
| Şekil 3.8. İki kollu makrobaşlatıcının $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....                                                            | 47                     |
| Şekil 3.9. İki kollu graft kopolimerlerin IR spektrumları.....                                                                     | 49                     |
| Şekil 3.10. a)İki kollu Makrobaşlatıcı (%3DCPMA) b) poli(MMA-g-EMA %63) graft kopolimerlerinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumları..... | 49                     |



|                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.11. PMMA-g-EMA:0.47 graft kopolimerinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.....                                       | 49 |
| Şekil 3.12. İki kollu graft kopolimerlerin $^1\text{H}$ -NMR spektrumları.....                                            | 51 |
| Şekil 3.13. n-Bütıl metakrilatın iki kollu graft kopolimer serisinin IR spektrumları.....                                 | 52 |
| Şekil 3.14. PMMA-g-n-BütMA:0.04 graft kopolimerinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu .....                                  | 52 |
| Şekil 3.15. n-BütMA'ın iki kollu graft kopolimer serisinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumları .....                           | 53 |
| Şekil 3.16. Etil metakrilatın Stiren ile iki kollu graft-blok kopolimerinin IR spektrumları..                             | 55 |
| Şekil 3.17. Etil metakrilatın stiren graft-blok kopolimerinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumları .....                        | 56 |
| Şekil 3.18. Graft kopolimerlerin GPC ölçümleri .....                                                                      | 58 |
| Şekil 3.19. MMA'ın iki kollu graftlaşması için zamana karşı $M_n$ ve $M_w/M_n$ değişimi.....                              | 59 |
| Şekil 3.20. n-BütMA graft kopolimerlerin GPC ölçümleri.....                                                               | 60 |
| Şekil 3.21. n-BütMA'ın iki kollu graftlaşması için $M_n$ ve $M_w/M_n$ 'nin değişimi.....                                  | 61 |
| Şekil 3.22. EMA'ın St ile graft-blok kopolimerinin GPC ölçümleri.....                                                     | 62 |
| Şekil 3.23. Graft kopolimerlerin DSC eğrileri.....                                                                        | 63 |
| Şekil 3.24. n-BütMA graft kopolimerlerin DSC ölçümleri.....                                                               | 64 |
| Şekil 3.25. EMA'ın St ile graft-blok kopolimerinin DSC ölçümleri.....                                                     | 65 |
| Şekil 3.26. Makrobaşlatıcının farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri .....                                               | 66 |
| Şekil 3.27. Makrobaşlatıcının %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri...                                     | 67 |
| Şekil 3.28. PMMA-g-PnBütMA:0.04'ın farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri.....                                           | 68 |
| Şekil 3.29. PMMA-g-PnBütMA:0.04 graft kopolimerinin %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri .....            | 68 |
| Şekil 3.30. PMMA-g-PEMA:0.16'ın ısıtma hızına bağlı bozunma eğrileri.....                                                 | 69 |
| Şekil 3.31. PMMA-g-PEMA:0.16 graft kopolimerinin %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri .....               | 70 |
| Şekil 3.32. PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 graft-blok kopolimerinin ısıtma hızına bağlı bozunma eğrileri .....                | 71 |
| Şekil 3.33. PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 graft-blok kopolimerinin %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri..... | 71 |
| Şekil 3.34. Isıtılan makrobaşlatıcının kısmi IR spektrumları.....                                                         | 72 |
| Şekil 3.35. Makrobaşlatıcının degradasyon ürünlerinin IR spektrumları.....                                                | 73 |
| Şekil 3.36. Makrobaşlatıcının degradasyon ürünlerinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....                                    | 73 |
| Şekil 3.37. Rezistans ve reaktansın frekans ile değişimi.....                                                             | 74 |
| Şekil 3.38. Kapasitansın frekans ile değişimi.....                                                                        | 75 |
| Şekil 3.39. Dielektrik kayıp faktörünün frekans ile değişimi.....                                                         | 75 |
| Şekil 3.40. Bağlı dielektrik sabitinin frekans ile değişimi.....                                                          | 76 |
| Şekil 3.41. Susseptans değerlerinin frekans ile değişimi.....                                                             | 77 |

|                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.42. AC iletkenlik değerlerinin frekans ile değişimi.....     | 77 |
| Şekil 3.43. $\log\sigma$ değerlerinin $\log\omega$ ile değişimi..... | 78 |

## TABLOLAR LİSTESİ

|                                                                                                                                                                | <b><u>Sayfa No</u></b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Tablo 2.1. İki kollu graft kopolimerizasyon için ATRP şartları.....                                                                                            | 39                     |
| Tablo 3.1. 3,5-di(kloro asetato) fenol'ün IR spektrum değerlendirmesi.....                                                                                     | 41                     |
| Tablo 3.2. 3,5-di(kloro asetato) fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR değerlendirmesi.....                                                                              | 42                     |
| Tablo3.3. 3,5-Di(kloro asetato) fenol'ün MS spektrumunun bazı iyon (+) parçacıkları.....                                                                       | 42                     |
| Tablo 3.4. 3,5-di(kloro asetato) fenil metakrilat'ın IR spektrum değerlendirmesi.....                                                                          | 43                     |
| Tablo 3.5. 3,5-di(kloro asetato) fenil metakrilat'ın <sup>1</sup> H-NMR değerlendirmesi.....                                                                   | 44                     |
| Tablo 3.6. 3,5-di(kloro asetato) fenil metakrilat'ın MS spektrumu değerlendirmesi.....                                                                         | 45                     |
| Tablo 3.7. İki kollu makrobaşlatıcının IR spektrum değerlendirmesi.....                                                                                        | 46                     |
| Tablo 3.8. İki kollu makrobaşlatıcının <sup>1</sup> H-NMR değerlendirmesi.....                                                                                 | 47                     |
| Tablo 3.9. İki kollu graft kopolimerlerin IR spektrumlarının değerlendirmeleri.....                                                                            | 48                     |
| Tablo 3.10. Graft kopolimerlerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumlarının değerlendirmeleri.....                                                                   | 50                     |
| Tablo 3.11. n-BütMA graft kopolimer serisinin IR spektrumları değerlendirilmesi.....                                                                           | 52                     |
| Tablo 3.12. n-BütMA graft kopolimer serisinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumları ve<br>PMMA-g-n-BütMA:0.04 polimerinin <sup>13</sup> C-NMR değerlendirilmesi..... | 54                     |
| Tablo 3.13. Etil metakrilatın stiren ile graft-blok kopolimerinin IR değerlendirilmesi.....                                                                    | 54                     |
| Tablo 3.14. EMA'nın St ile graft-blok kopolimerinin <sup>1</sup> H-NMR değerlendirmesi.....                                                                    | 55                     |
| Tablo 3.15. Graft kopolimerlerin GPC verileri.....                                                                                                             | 57                     |
| Tablo 3.16. n-BütMA graft kopolimerlerin GPC verileri.....                                                                                                     | 59                     |
| Tablo 3.17. EMA'nın St ile graft-blok kopolimerinin GPC verileri.....                                                                                          | 61                     |
| Tablo 3.18. Makrobaşlatıcının farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma verileri.....                                                                          | 66                     |
| Tablo3.19. PMMA-g-PnBütMA:0.04 in farklı ısıtma hızlarındaki TGA verileri.....                                                                                 | 67                     |
| Tablo 3.20. PMMA-g-PEMA:0.16'ın farklı ısıtma hızlarındaki TGA verileri.....                                                                                   | 69                     |
| Tablo 3.21. PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31'in farklı ısıtma hızlarındaki TGA verileri....                                                                          | 70                     |
| Tablo 4.1. Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanılarak elde edilen aktivasyon enerjileri.....                                                                         | 85                     |
| Tablo 4.2. Polimerlerin 50 Hz'de ölçülen dielektrik parametreleri.....                                                                                         | 88                     |

## ÖZET

Doktora Tezi

### ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONUyla YENİ BİR MAKROBAŞLATICININ ÇEŞİTLİ MONOMERLERLE GRAFTLAŞMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

**Adnan KURT**

Fırat Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
2009, Sayfa: 96

Bu çalışmada önce klorasetil klorür'ün 1,3,5-trihidroksi benzen ile 0-5°C aralığında bir hidroksil grubu serbest kalacak şekilde trietilamin ortamında esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilerek 3,5-di(kloro asetato) fenol bileşiği sentezlendi. Bu bileşiğin metakriloil klorür ile reaksiyonundan  $\alpha$ -halo karbonil yan grubu taşıyan iki kollu yeni metakrilat monomeri, 3,5-di(kloro asetato) fenil metakrilat (DCPMA), sentezlendi. Sentezlenen monomer <sup>1</sup>H-NMR, MS ve FTIR teknikleriyle karakterize edildikten sonra metil metakrilat ile serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak yan dallarında %1 oranında  $\alpha$ -halo karbonil grubu taşıyan PDCPMA:0.01-co-PMMA:0.99 kopolimeri hazırlandı. Bu kopolimer makrobaşılatıcı olarak kullanılarak CuCl/2,2'-bipiridin (Cu/bpy) kompleksiyle katalizlenen etil metakrilat (EMA), metil metakrilat (MMA), n-bütül metakrilat (n-BütMA) ve izo-bornil metakrilatın (IBMA) iki kollu graft kopolimerleri, atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi (ATRP) ile hazırlandı. Ayrıca, graft kopolimerizasyonda yan zincirlerin kontrollü büyümesini anlamak amacıyla etil metakrilat ve stiren ile AB tipi graft-blok kopolimerler de hazırlandı.

Graft kopolimerlerin karakterizasyonunda <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve FT-IR teknikleri kullanıldı. İki kollu graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları ve polidispersiteler GPC tekniği ile belirlendi. n-BütMA'nın iki kollu graftlaşma kinetiği detaylıca araştırıldı. Farklı sürelerde sonlandırılan n-BütMA kopolimer serisinin sayıca ortalama molekül ağırlıkları 55.700'den 99.500'e yükselirken polidispersitelerinde ise zamanla 1.85'den 1.39'a bir düşüş gerçekleşti. Bu sonuçlar n-BütMA'nın iki kollu graftlaşma kinetiğinin kontrollü bir polimerizasyon kinetiğine uyduğunu göstermektedir. Polimerlerin çözünürlük parametreleri literatüre uygun olarak hesaplandı. Hazırlanan graft kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC termogramlarından ölçüldü. IBMA'nın graft kopolimerinde 126 ve 205°C'de iki geçiş gözlenirken, PIBMA homopolimeri ile makrobaşılatıcının 1:1 oranında karıştırılmasıyla hazırlanan blend kopolimer de 132°C'de tek bir geçiş gözlemlendi. Kopolimerlerin termal bozunmaları TGA yöntemi ile araştırıldı. Makrobaşılatıcının termal degradasyonu ayrıca incelendi. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanılarak, Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre graft kopolimerin termal bozunma aktivasyon enerjileri tayin edildi. Makrobaşılatıcının katkısız ve farklı oranlarda CuBr katkılı örneklerinin dielektrik özelliklerinin frekans ile değişimi detaylıca araştırıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Atom transfer radikal polimerizasyon, iki-kollu graft kopolimer, alkil metakrilat, camsı geçiş sıcaklık, termogravimetrik analiz, dielektrik özellikler.

## ABSTRACT

PhD Thesis

### THE INVESTIGATION OF GRAFTING KINETICS OF A NEW MACROINITIATOR WITH VARIOUS MONOMERS BY ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION METHOD

Adnan KURT

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

2009, Page: 96

In this study, the 3,5-di(chloro asetato) phenol was synthesized by the esterification reaction of chloroacetyl chloride with 1,3,5-trihydroxy benzene (1:2 by mole) between 0-5°C and in presence of triethylamine. A two-armed new methacrylate monomer having  $\alpha$ -chlorine carbonyl group, 3,5-di(chloroasetato) phenyl methacrylate (DCPMA), was synthesized by reaction of 3,5-di(chloro asetato) phenol with methacryloyl chloride. After the synthesized monomer had been characterized by  $^1\text{H-NMR}$ , MS and FT-IR techniques, its a copolymer with methyl methacrylate, poly(DCPMA:0.01-co-MMA:0.99), containing amount of 1 mol-% having  $\alpha$ -halo. carbonyl group in the side groups was prepared by free radical polymerization method. The two-armed graft copolymers of ethyl methacrylate (EMA), methyl methacrylate (MMA), n-butyl methacrylate (n-ButMA) and isobornyl methacrylate (IBMA) were prepared via atom transfer radical polymerization method catalyzed by  $\text{CuCl}/2,2'$ -bipyridine ( $\text{Cu/bpy}$ ) catalyst system when this copolymer was used as a macroinitiator. The AB type block copolymers of ethyl methacrylate and styrene were also tested to understand of controlled growing up of side groups in the graft copolymerization.

The  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  and FT-IR techniques were used in the characterization of graft copolymers. The average molecular weights and polydispersities of two-armed graft copolymers were confirmed by GPC technique. Two-armed grafting kinetics of n-ButMA was investigated in detail. While the number-average molecular weights of a graft copolymer series of n-ButMA ended at different times were increasing from 55.700 to 99.500, the polydispersities decreased from 1.85 to 1.39 by depending on time. These results show that two armed grafting kinetics of n-ButMA adjust to controlled polymerization kinetics. The solubility parameters of polymers were calculated according to literature. The glass transition temperatures of prepared graft copolymers were measured from DSC curves. While the graft copolymer of IBMA showed two glass transition temperatures at 126 and 205°C, the blend copolymer prepared by PIBMA homopolymer and macroinitiator were mixed at the equal ratios, showed one transition at 132°C. The thermal decomposition temperatures of copolymers were investigated by TGA. The thermal degradation of macroinitiator was also investigated. The activation energies of thermal decomposition of graft copolymers were determined by Flynn-Wall-Ozawa method profit from decomposition curves at different heating rates. The change of dielectric behavior as function of frequency for macroinitiator samples at pure and CuBr dopant at different ratios were investigated in detail.

**Key words:** Atom transfer radical polymerization, two armed graft copolymer, alkyl methacrylate, glass transition temperature, thermo gravimetric analysis, dielectric properties.

## 1. GİRİŞ

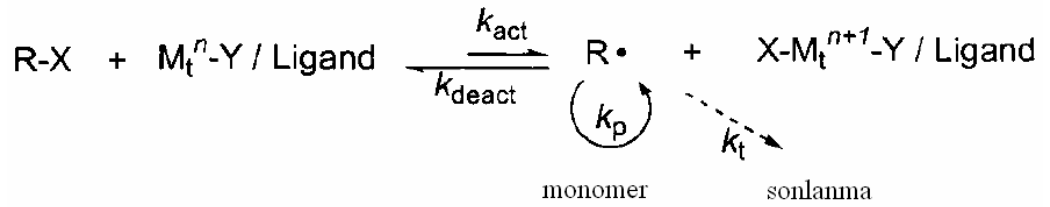
Bileşimleri, yapıları ve fonksiyonallikleri iyi tanımlanmış polimerlerin sentezi polimer kimyasında uzun zamandan beri amaç edinilmiştir. Tipik olarak zincir transferlerinin ve zincir sonlanma reaksiyonlarının yokluğunda ilerleyen polimerizasyonlarda yaşayan polimerizasyon teknikleri uygulanabilmektedir [1]. Yaşayan polimerizasyon üzerinde çok sayıdaki akademik ve endüstriyel araştırma anyonik, katyonik, koordinasyon ve halka açılması polimerizasyonu üzerinde yoğunlaşmıştır. Bir radikalik proses, fonksiyonel gruplar açısından ve de polimerlerin üretilmeleri açısından endüstriye çok daha elverişli bir teknik olmasından dolayı, kontrollü yaşayan polimerizasyon tekniklerinin gelişimi, polimer kimyası açısından uzun zamandan beri amaç edinilmiş bir konu olmuştur [2]. Büyük endüstriyel kullanımına rağmen, inceleme açısından, bimoleküler radikal eşleşmesi ve orantısız reaksiyonlar nedeniyle kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri(CRP) son zamanlara kadar yeterince iyi anlaşılamamıştır.

Son birkaç yılda yeni CRP metotlarının anlaşılmasında ve gelişiminde önemli ilerlemeler kat edilmiştir [3]. Bütün bu metotlar, az miktardaki büyüyen serbest radikaller ile çok miktardaki inaktif türler arasında hızlı bir dinamik dengenin kurulması temeline dayanmaktadır. Bu inaktif türler, atom transfer radikal polimerizasyonunda (ATRP) veya dejeneratif transferde (DT) alkil halojenürler, tersinir ilave kırılma zincir transfer prosesinde (RAFT) tiyoesterler, nitroksit ortamlı polimerizasyonda (NMP) veya kararlı serbest radikal polimerizasyonunda (SFRP) alkoksiaminler ve organometalik türler olmuştur. Serbest radikaller, termal prosesler sonucu (NMP, SFRP), katalizlenmiş bir reaksiyon (ATRP) ile veya inaktif türler ile dejeneratif değişim prosesi (DT, RAFT) yoluyla üretilmektedir. Şekil 1.1’de gösterildiği gibi, bütün CRP metotları bir aktivasyon ve deaktivasyon basamağını ( $k_{act}$  ve  $k_{deact}$ ) içermektedir. Ancak RAFT ve DT polimerizasyonlarında bir değişim söz konusu olduğundan açıklayıcı olması açısından  $k_{exch}$  olarak denge sabiti gösterilmiştir. Serbest radikal polimerizasyona uygun olması açısından çoğalma ve sonlanma denge sabitleri de  $k_p$  ve  $k_t$  olarak simgelenmiştir. Böylece, sonlanmaların meydana gelmesine rağmen uygun şartlar altında sonlanmanın katkısı çok düşük kalacaktır. Toplam zincir sayısının yüzde birkaçını geçemezler ve bu radikalik polimerizasyonlar, yaşayan veya kontrollü sistemlere benzer bir davranış sergilemektedir.

ATRP için genel bir mekanizma Şekil 1.2’de gösterilmiştir. Radikaller veya aktif türler, bir geçiş metal kompleksi ( $Mt^n-Y/Ligand$ ) tarafından katalizlenmiş bir tersinir redoks prosesi ile elde edilebilirler. Bu redoks sistem inaktif bir tür olan alkil halojenürdeki (R-X) pösedo halojen atomunun (X), homolitik olarak koparılması ve geçiş metalinin bir elektronluk oksidasyonu ile oluşmaktadır.



Atom transfer radikal polimerizasyon ismi (ATRP), polimerik zincirlerin başlıca büyümesinden sorumlu bulunan anahtar reaksiyon konumunda yer alan atom transfer basamağından gelmektedir. Tıpkı RAFT prosesindeki ilave-kırılma basamağı, anahtar basamak olduğu gibi. ATRP, aslında 1:1 oranında alkil halojenlerin ve akenlerin katılmış olduğu ve aynı zamanda geçiş metal kompleksleriyle katalizlenen atom transfer radikal ilavesine (ATRA) dayanmaktadır [5]. ATRA, ışık varlığında veya uygun radikal başlatıcılar tarafından gerçekleşen Kharasch reaksiyonun bir modifikasyon örneğidir. Aktivasyon ve deaktivasyon basamaklarındaki geçiş metallerin varlığından dolayı, ATRA'daki regio ve stereo seçiciler ve Kharasch ilavesi farklı olabilir. Örnek olarak, Kharasch şartlarında kloroform ve alkenli bir reaksiyonda H-CCl<sub>3</sub> bağı yer alacakken ATRA şartlarında Cl-CHCl<sub>2</sub> bağı yer alacaktır. Çünkü C-Cl bağı Fe(II) ve Cu(I) kompleksleri tarafından hızlıca aktive edilecektir [6].

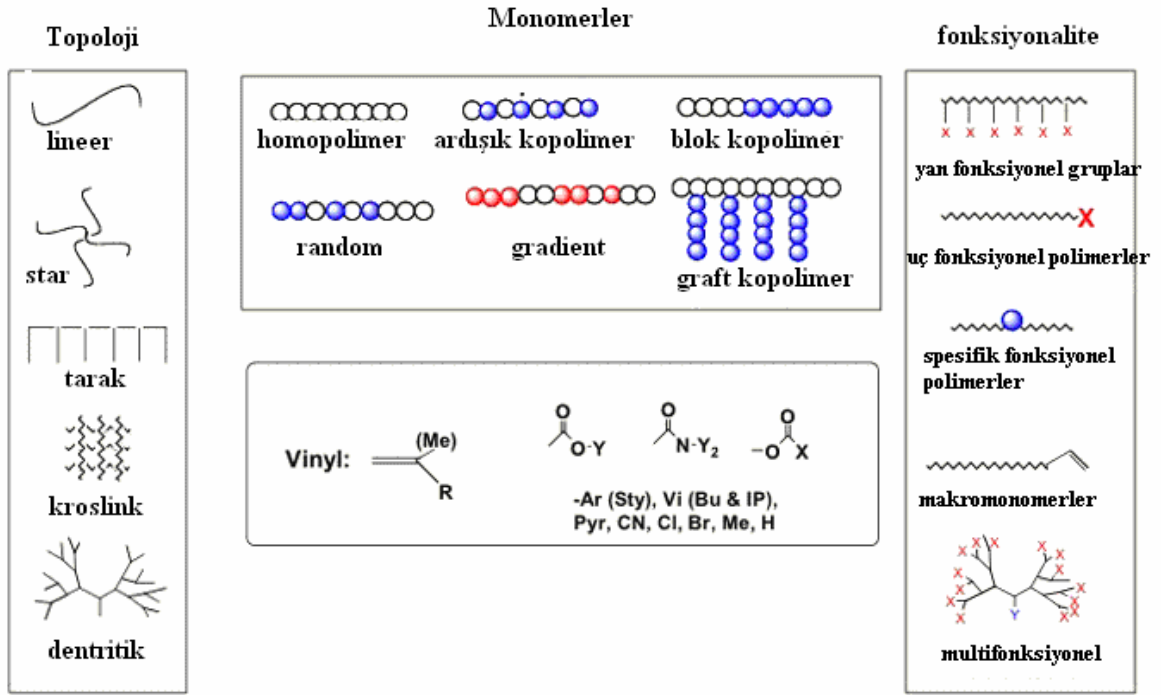


Şekil 1.2. Geçiş metal katalizli ATRP

ATRP'nin kökeni ayrıca geçiş metal katalizli tolemerizasyon reaksiyonlarına da dayanmaktadır [7]. Bu reaksiyonlar molekül ağırlıklarıyla polimerizasyon dönüşümleri ve yüksek polidispersiteler arasında bir nonlinear dengenin sonuçlandığı etkili bir değişimin söz konusu olmadığı reaksiyonlardır. ATRP, aynı zamanda geçiş metal bileşikleriyle sonlanmanın yanı sıra redoks proseslerle başlatılmış geçiş metallerini bir arada tutmaktadır [8]. Bu iki teknik etkili bir tersinirlik özellik olmaksızın aktivasyon ve deaktivasyon prosesine olanak verebilmektedir. Uygun bir katalist sistemin (geçiş metal bileşiği ve ligantlar) geliştirilmesi, uygun yapı bir başlatıcının kullanılması ve yaşayan bir polimerizasyon örneğinin teşkil edilmiş olduğu bir polimerizasyonun ilerlemesiyle, molekül ağırlığının ve polidispersitenin dönüşüm ile lineer olarak değişmiş olduğu ATRP keşfedilmiştir [9]. Bu sistem zincir topolojisi (star, dallanmış, tarak), bileşimi (blok, gradient, alternatif ve istatistiksel) ve uç grup fonksiyonallitesi açısından büyük bir monomer kitlesinin polimerizasyonunda (Şekil 1.3) önemli derecede kontrol sağlamaktadır [10]. Heterojen katalizli ve yetersiz başlatıcılar ile yapılan önceki denemelerden az oranda başarı sağlanmıştır [11].

ATRP üzerine yayınlanan yayınlar, her yıl katlanarak artmaktadır. Bu özelliğinden dolayı ATRP kimyada en çok gelişim kaydeden alanlarından biri olma özelliğine sahiptir.





Şekil 1.3. ATRP'nin topolojik ve fonksiyonallite açısından gösterimi

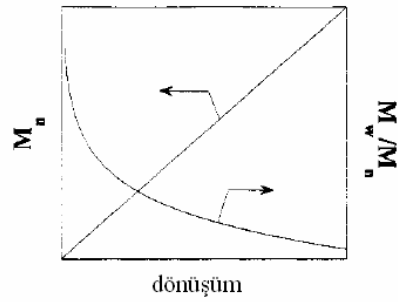
## 1.1. ATRP'nin Bileşimi

Bir multibileşimli sistem olarak ATRP, bir monomer, transfer edilebilir bir halojene (pösedo halojen) sahip bir alkil halojenürden oluşan bir başlatıcı ve bir geçiş metalinin uygun bir ligand ile oluşturmuş olduğu bir katalist sistemden oluşmaktadır. Bazı zamanlar kontrolün sağlanması açısından uygun ilave katkı maddeleri de ATRP bileşimine katılabilir. Başarılı bir ATRP ortamı için özellikle çözücü ve sıcaklık gibi diğer faktörler de göz önünde tutulmalıdır.

### 1.1.1. Monomerler

Çok geniş bir monomer kitlesi ATRP'de başarılı olarak polimerleştirilebilmektedir. Büyüyen radikalleri stabilize olabilen süstitüentleri içeren akrilonitril, stirenler, akrilatlar, metakrilatlar, akrilamitler, metakrilamitler gibi monomerler ve türevleri, ATRP'de kullanılan monomerlere örnek verilebilir [12,13]. Halka açılması polimerizasyonu da ATRP'de başarılı olarak kullanılmaktadır [14]. Aynı katalist sistemi kullanılarak aynı şartlarda dahi, her bir monomer aktif ve deaktif türler arasında, kendi atom transfer denge sabitine sahiptir. Birleşme ile veya orantısız radikal sonlanmalarının haricindeki herhangi bir yan reaksiyon veya reaksiyonlarının yokluğundaki denge sabiti, polimerizasyonun denge sabitini vermektedir

( $K_{\text{denge}} = k_{\text{act}}/k_{\text{deact}}$ ). Eğer denge sabiti çok küçük olursa, ATRP ya gerçekleşmez ya da gerçekleşse dahi çok yavaş gerçekleşmektedir. Aksine, eğer denge sabiti çok büyük olursa yüksek radikal konsantrasyonlarından dolayı sonlanmaların oranının artmasına neden olacaktır. Bu durum, geçiş metalinin oksidasyonunun artmasıyla, deaktivasyon özelliğinin de artmasıyla sonuçlanacaktır. Çünkü denge deaktif türlere doğru kayacaktır ve bu özelliğinden dolayı da daha yavaş gerçekleşen bir polimerizasyonla sonuçlanabilecektir [15]. Her bir monomer kendi spesifik radikal büyüme dengesine sahiptir. Böylece, her bir spesifik monomer için, büyüyen radikallerin konsantrasyonu ve radikal deaktivasyon dengesinin, polimerizasyonun kontrolü için, ayarlanması gereklidir. Buna rağmen, ATRP bir katalitik sistem olduğundan, dengeğin toplam pozisyonu, sadece monomer radikallerine ve aktif olmayan türlere bağlı kalmaz, aynı zamanda ilave edilen geçiş metal katalizörünün reaktivitesine ve miktarına da bağlı olacaktır.



**Şekil 1.4.** Yaşayan bir polimerizasyon sistemi için molekül ağırlığı ve polidispersitenin dönüşümle değişiminin gösterimi.

### 1.1.2. Başlatıcılar

Bir başlatıcının temel rolü büyüyen polimer zincirlerinin sayısını belirlemektir. Eğer başlama hızlı, transfer ve sonlanma da ihmal edilirse, büyüyen zincirlerin sayısı sabit kalır ve başlatıcının başlangıç konsantrasyonuna eşit olur. Teorik molekül ağırlığı veya polimerizasyon derecesi ( $D_p$ ), bir yaşayan polimerizasyonda başlatıcının başlangıç konsantrasyonuyla doğru orantılı olarak artar.

$$DP = [M]_0/[Başlatıcı]_0 \times \text{Dönüşüm} \quad (1)$$

Şekil 1.4, molekül ağırlığının dönüşümle lineer bir artış sergilediğini göstermektedir. Polidispersiteler ise ( $M_w/M_n$ ) deaktivasyon basamağına bağlı olarak dönüşümle çok az oranda düşüş sergiler. ATRP’de, alkil halojenürler ( $R-X$ ) başlatıcı olarak kullanılmaktadırlar ve polimerizasyon dengesi birinci dereceden  $RX$  konsantrasyonuna bağlı olmaktadır. Düşük

molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için X halojen grubu büyüyen polimer zinciri ve geçiş metal kompleksi arasında hızlı ve seçici olarak yer değiştirmelidir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda, şayet X halojen grubu brom ve klor olursa, molekül ağırlık kontrolü de en iyi olacaktır. Bakır esaslı ATRP’de iyot kullanılması halinde yapılan çalışmalarda, akrilatların polimerizasyonunda iyi sonuçlar alınırken [16], Rutenyum ve Renyum esaslı ATRP’de ise Stirenin polimerizasyonunda iyi sonuçlar elde edilmiştir [17]. Flor, ATRP’de kullanılmamaktadır. Çünkü C-F bağı çok güçlü olduğu için, bu bağı homolitik kopması zordur. Özellikle tiyosiyanatlar ve tiyokarbamatlar gibi bazı pösedo halojenler, akrilatların ve metakrilatların polimerizasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmışlardır [18].

Başlama, hızlı ve iyi bir başlatıcı ile sağlanmalıdır. Genel olarak,  $\alpha$ -karbonunda aril karbonil veya alkil grupları gibi aktif süstitüentleri içeren herhangi bir alkil halojenür, ATRP’de potansiyel bir başlatıcı olarak kullanılabilir.  $\text{CCl}_4$  ve  $\text{CHCl}_3$  gibi polihalojenli bileşikler ve N-X, S-X ve O-X gibi zayıf R-X bağı bileşikler de ATRP’de başlatıcı olarak kullanılabilirler. Şayet başlama makro moleküller tarafından sağlanıyorsa, bu makro moleküller tarafından yeni makro başlatıcılar oluşturulur ve böylece, yeni özellikteki blok ve graft kopolimerler sentezlenebilir [19]. Benzer olarak, blok-graft kopolimerizasyonun etkisi düşük olabilir. Bu durum, zincirlerin çapraz büyüme denge sabiti sonraki homopolimerizasyonun denge sabitinden daha küçük olması halinde ancak gözlenebilecektir.

Buna rağmen, R-X bağlarının sadece homolitik olarak değil aynı zamanda heterolitik olarak da kopabileceğini belirtmek gerekmektedir. Tabi bu özellik, başlatıcının yapısına ve geçiş metal katalizörüne bağlı olarak değişecektir. Örnek olarak, C-X bağının heterolitik kopmasına bağlı olarak p-metoksi Stirenin Cu esaslı ATRP’inde yan reaksiyonlar gözlenmiştir [20].

### 1.1.3. Katalizörler

Belki de ATRP’nin en önemli ögesi katalizörlerdir. Atom transfer dengesinin pozisyonunu ve deaktif türler ile aktif türler arasındaki dinamik dengenin yönünü belirlemesinden dolayı ATRP’nin kilit noktasıdır. Etkin bir geçiş metal katalizörü için birkaç gerekli özellik vardır. İlk olarak, metal merkez, bir elektron tarafından kolayca doldurulabilecek en az iki oksidasyon basamağına sahip olması gerekmektedir. İkinci olarak, metal merkezin bir halojene karşı makul derecede bir isteğinin olması gerekmektedir. Üçüncü olarak, metalin koordinasyon küresi bir pösedo halojeni seçici olarak yakalaması açısından gerekli bir oksidasyon basamağına sahip olması gerekmektedir. Dördüncü olarak ligand metal ile güçlü bir kompleks oluşturmak zorundadır. Sonuç olarak, ATRP dengesinin pozisyon ve dinamiği özel

bir sistem için uygun olmalıdır. Geçiş metal komplekslerinin büyük bir çoğunluğu, ATRP katalizörleri olarak kullanılmıştır.

#### **1.1.4. Çözücüler**

ATRP hiçbir katkı maddesi kullanılmadan sadece ATRP için gerekli olan maddeler kullanılarak gerçekleştirileceği gibi, çözücü ortamında veya herhangi bir heterojen sistemde de (emülsiyon, süspansiyon gibi) gerçekleştirilen bir polimerizasyon sistemidir. Benzen, toluen, anisol, difenil eter, etil asetat, aseton, dimetil formamit (DMF), etilen karbonat, alkol, su, karbon dioksit, vb. gibi çok sayıdaki değişik çözücüler, farklı monomerler için kullanılmaktadır. Polimerizasyon esnasında oluşan polimer, kendi monomerinde çözünmediği durumlarda bir çözücünün kullanılması bazen zorunlu olabilmektedir. Bazı faktörler çözücü seçimini etkileyebilir. Çözücüye zincir transferlerinin minimum seviyede olması gerekir. Ayrıca, çözücü ile katalitik sistem arasındaki zincir transferlerinin de göz önünde tutulması gerekir. Çözücü (bakır esaslı ATRP’de karboksilik asit ve fosfin) tarafından neden olunan katalizör bozunması ve polistiril halojenürlerden HX eliminasyonu gibi çözücü esaslı yan reaksiyonlar (çoğunlukla bir polar çözücüde daha çok gerçekleşir) minimize edilmelidir [21]. Katalizörün yapısının farklı çözücülerde değişim gösterme olasılığı ayrıca göz önünde tutulmalıdır. Örnek olarak, etilen karbonatta gerçekleşen ve katalist sistem olarak CuBr/bpy’nin kullanıldığı n-bütil akrilatın ATRP’si katkısız ortama (bulk) göre daha hızlı ilerlediği görülmüştür [22]. Katkısız ortamda yer alan bir dimerik halojen köprülü Cu(I) türlerinden etilen karbonatta yer alan bir monomerik Cu(I) türlerine yapısal değişim, denge farkını açıklamak için önerilmiştir. Polar ortamdaki benzer değişimler sonraki bir çok çalışmada da gözlemlenmiştir. Polar ortam katalizörün çözünmemesine neden olabilir. Örnek olarak, CuBr/bpy kullanılarak homojen ATRP, hacimce %10’luk DMF’nin kullanılmasıyla başarılmıştır [23].

#### **1.1.5. Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı**

Hem radikal çoğalma sabiti ve hem de atom transfer denge sabitinin artmasından dolayı, sıcaklığın yükselmesiyle ATRP’de polimerizasyon hızı artmaktadır. Radikal çoğalması için gerekli olan aktivasyon enerjisinin radikal sonlanması için gerekli olandan daha yüksek olması sonucundan dolayı, daha yüksek kp/kt oranları ve daha iyi bir kontrol (yaşayan özellik), daha yüksek sıcaklıklarda gözlenmiştir. Buna rağmen, zincir transferleri ve diğer yan reaksiyonlar, gerekli sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklara çıkılması halinde daha baskın karakterde olmaktadır. Genel olarak katalizörün çözünürlüğü yüksek sıcaklıklarda artmaktadır. Buna

rağmen, katalizörün bozunması da aynı zamanda artan sıcaklıklarla artış gösterebilmektedir [24]. Optimal sıcaklık, monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına bağlı olmaktadır. Yüksek monomer dönüşümlerinde, çoğalma (propagasyon) oranı önemli ölçüde düşüş sergiler. Buna rağmen, herhangi bir reaksiyonun oranı, monomer konsantrasyonundan bağımsız olduğundan önemli ölçüde değişmez. Monomer dönüşümleri tamamlanıncaya kadar, sonuç polimerin polidispersitesi artmaz, fakat uç gruplardan çok azı aktifliğini yitirebilir. Böylece, yüksek uç grup fonksiyonalliteli polimerler elde etmek veya blok kopolimerleri sentezlemek için dönüşüm %95'i geçmemelidir veya uç grup kayıplarından sakınılması gerekmektedir.

### 1.1.6. Katkı Maddeleri

Katkı maddeleri bazen başarılı bir ATRP için esas olmaktadır. Örnek olarak, alüminyum veya diğer metal alkoksitler gibi bir Lewis asidi,  $\text{RuCl}_2/\text{PPh}_3$  veya diğer sistemler tarafından katalizlenmiş MMA'nın polimerizasyonunda, kontrol için önemli ölçüde gereklidir[9]. Hiç gerçekleşmeyen ya da çok yavaş ilerleyen bir polimerizasyon, Lewis asit aktivatörünün yokluğunda gözlemlenmiştir. Alüminyum bileşiği yüksek oksidasyon basamaklarında, katalizörü aktive veya stabilize edebilir [25]. Su gibi çok polar çözücülerin varlığında bile polimerizasyonun ilerlediği bildirilmiştir [26]. Ayrıca, fosfinler gibi güçlü nükleofillerin varlığı bazı zamanlar prosesi durdurabilmektedir [27].

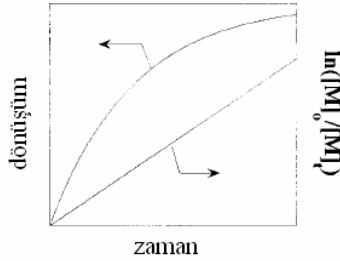
## 1.2. ATRP'nin Doğası

### 1.2.1. Kinetik

ATRP'nin kinetiği bir örnek teşkil etmesi açısından Cu esaslı ATRP kullanılarak tartışılmıştır. Diğer geçiş metal katalizli ATRP üzerine yapılan mekanistik incelemelerin de benzer sonuçlar vereceği tahmin edilmektedir. Şekil 1.2'ye göre sonlanmanın katkısı persistent radikal katkısından dolayı önemsiz olmaktadır [4]. PRE etkisi olarak kısaltılan ve özellikle zincir uzunluğuna bağlı olmasından ötürü önem kazanan bu olgu, hızlı bir dengenin kurulmasında zorunlu hale gelmektedir. ATRP için denge yasası aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$R_p = k_p[M][P^*] = k_p K_{eq}[M][I]_0 \times [\text{Cu}^{\text{I}}]/[\text{X} - \text{Cu}^{\text{II}}] \quad (2)$$

Şekil 1.5, zamana bağlı olarak dönüşümün ve logaritmasının değişimini göstermektedir. Böyle bir davranış polimerizasyon esnasında aktif türlerin sabit bir konsantrasyonda kaldığını ve I. dereceden bir kinetiğe uygun olduğunu göstermektedir.



**Şekil 1.5.** Zamana bağlı olarak dönüşümün ve logaritmanın değişimi

Buna rağmen, sonlanmalar sürekli meydana geldiğinden, Cu(II) türlerinin konsantrasyonlarında bir artış meydana gelmekte ve buna bağlı olarak lineerlikten sapma gözlenebilmektedir. Sonlanmadan bağımsız bir ideal zincir uzunluğu durumu için, PRE kinetiği, monomer dönüşümünün zamana karşı grafiğe geçirilmesi halinde lineerlik sağlanabilmektedir. Bu durum Cu(II) türlerinin başlangıçtaki durumuna, zincir uzunluğunun sonlanma oranının kat sayısına bağlılığına ve bakır türlerinin çözünürlüğünün sınırlı düzeyde olmasından dolayı reaksiyon ortamının heterojenliğine bağlı olmaktadır.

ATRP'nin stiren [21], metil akrilat [28] ve metil metakrilat [29] için homojen şartlarda yapılan kinetik çalışmalarından elde edilen sonuçlardan, polimerizasyon derecesi monomere, başlatıcıya ve Cu(I) kompleks konsantrasyonlarına bağlı olarak, birinci dereceden çıkmaktadır. Bu gözlemler, eşitlik 2'deki ifadelerden de açıkça görülmektedir. Hem stirenin hem de metil akrilatın polimerizasyonunda, kinetik açıdan bakıldığında, ligandın bakıra optimum oranı 2:1 olarak tespit edilmiştir. Bu oranın altına düşüldüğünde, polimerizasyon genellikle daha yavaş ilerlemekte ve şayet bu oranın üstüne çıkıldığında ise polimerizasyon hızı sabit kalmaktadır. Şunu da belirtmek gerekir ki, optimum kinetik oranı, monomere, liganda, sıcaklığa, konsantrasyona ve diğer birçok faktöre bağlı olarak değişim gösterebilir [24,29]. Deaktivatör için ( $X-Cu^{II}$ ) kesin bir kinetiksel yasa koymak, persistent radikal etkisinden (PRE) dolayı çok daha karmaşık hale gelmektedir [4,27]. Atom transfer basamağında, bir reaktif organik radikal, sabit Cu(II) türleri boyunca büyümektedir. Polimerizasyondaki deaktivatörün Cu(II) başlangıç konsantrasyonu, deaktivasyonun ( $k_{deact}[Cu(II)]$ ) hızlı basamağını sağlamayacak kadar yetersiz kalması durumunda, organik radikallerin çift eşleşmeleri (bir yerine birkaç radikalın bağlanması durumu), Cu(II) konsantrasyonundaki yükselmeye bağlı olarak meydana gelecektir. Bu proses, <sup>1</sup>H-NMR, UV-VIS, EPR ve GC-MS teknikleri ile deneysel olarak tespit edilmiştir [27,30]. Yeteri miktardaki deaktivatör Cu(II) oluştuğunda, radikal sonlanma meydana gelir ve radikal

konsantrasyonu az miktarda kalır. Böyle şartlar altında, radikal büyümesi esnasındaki hız basamağı ( $k_t[R']^2$ ), deaktivasyon prosesindeki radikallerin Cu(II) kompleksi ile olan hız basamağından ( $k_{deact}[R'][Cu(II)]$ ) daha küçük kalacaktır ve bir kontrollü/yaşayan polimerizasyon prosesi ilerlemeye devam edecektir. Büyüyen polimer zincir radikallerinin toplam konsantrasyonunun yaklaşık olarak %5'i gibi küçük bir oranı, polimerizasyonun erken safhalarında sonlanacaktır. Fakat, zincirlerin %90'ından daha fazlası gibi büyük bir oranı da başarılı olarak büyümeye devam edecektir. Şayet deaktivatörün %10 gibi çok az bir oranı, polimerizasyona ilave edilecek olursa, sonlanmış zincirlerin dağılımı oldukça önemli miktarda azalma sergileyecektir [30]. Polimerizasyonda Cu(II)'nin etkisi, onun zayıf çözünürlüğü, kendiliğinden polimerleşebilen stiren ve diğer monomerler gibi monomerlerle reaksiyonuyla yavaş indirgenme sağlaması gibi özellikler sayesinde oldukça karmaşık hale gelebilmektedir [31].

### 1.2.2. Molekül Ağırlığı

Tipik bir yaşayan polimerizasyona benzer olarak, iyi kontrollü bir ATRP tarafından elde edilmiş bir polimerin ortalama molekül ağırlığı, harcanan monomerin ve başlatıcının oranlanmasından teorik olarak önceden tahmin edilebilir.  $DP_n = \Delta[M]/[I]_0$ , burada DP, polimerizasyon derecesidir. Böyle bir sistemde molekül ağırlık dağılımı  $1,0 < M_w/M_n < 1,5$  aralığında bir dağılım göstermektedir. İlave olarak, başlatıcı ve aktif uç grupların yapısının ve kimyasının kesin kontrolü sayesinde, uç grup fonksiyonlu polimerlerin ve blok kopolimerlerin sentezi sağlanabilmektedir. Molekül ağırlığı 1000'den 150.000'e olan iyi tanımlı polimerler sentezlenmiştir. Buna rağmen, sonlanma ve diğer yan reaksiyonlar da ATRP'de aynı zamanda mevcuttur ve şayet, çok yüksek molekül ağırlıklı polimerler hedeflendiği takdirde, daha baskın rol oynayabilmektedir. Örnek olarak, stirenin bakır esaslı ATRP'sinde büyüyen radikal ile makro moleküler alkil halojenür ile Cu(II) türlerinin etkileşmesinden düşük oranda bazı sonlanmalar olabilir. Bu etki, PS'nin düşük molekül ağırlıklı durumu için söz konusudur fakat yüksek molekül ağırlıklarına çıkılması halinde bir sınırlama söz konusu olacaktır [32]. Akrilatlar için sonlanma denge sabitleri nispeten büyük olduğundan, başlangıçta, her bir aktivasyon basamağı esnasında birkaç monomer birimi katıldığından, polimerizasyonun ilk safhalarında daha yüksek polidispersiteler gözlenebilir. Buna rağmen, reaksiyonun ilerlemesiyle, sürekli değişen reaksiyonlar sayesinde, zincirler daha sabit olup tek tip bir dağılım sergilemektedirler. Eşitlik 3'te görüldüğü gibi dönüşüm arttıkça polidispersitelerde düşme meydana gelecektir. Şayet  $k_p$  ve başlatıcı ve deaktivatörün konsantrasyonları biliniyorsa, deaktivasyon denge sabiti, dönüşümle polidispersitelerin eşitliğinden kolayca hesaplanabilir.

$$M_w/M_n = 1 + \left( \frac{[RX]_0 k_p}{k_{deact} [D]} \right) \left( \frac{2}{p} - 1 \right) \quad (3)$$

### 1.2.3. Moleküler Ağırlık Dağılımı

Molekül ağırlık dağılımı veya polidispersite ( $M_w/M_n$ ), polimer zincir uzunluğunun dağılımını gösteren bir belirteçtir. İyi kontrollü bir polimerizasyonda,  $M_w/M_n$  1,10'dan daha küçüktür. Eşitlik 3, herhangi bir önemli derecedeki zincir sonlanmasının olmadığı ATRP'deki, polidispersite indeksini nasıl değiştiğini ifade etmektedir. Aynı zamanda, transfer, başlatıcı (RX) ve deaktivatörün (D) konsantrasyonu, propagasyon ( $k_p$ ) ve deaktivasyon ( $k_{deact}$ ) denge sabitleri ve monomer dönüşümleri ( $p$ ) ile de ilişkilidir [33]. Başlatıcı tamamen harcandığında ve polimerizasyon derecesi oldukça yüksek olduğunda, bu eşitlik oldukça yüksek kesinlikte iyi sonuçlar vermektedir. Aksi durumda düzeltme teriminin ( $1/Dp_n$ ) ilave edilmesi gerekmektedir.

Böylece aynı monomer için, büyüyen zincirlerin hızını deaktive eden bir katalist, daha düşük polidispersiteli polimerlerin elde edilmesini sağlayacaktır ( $k_p/k_{deact}$  daha küçük). İlave olarak, deaktivatörün konsantrasyonu arttıkça ve buna bağlı olarak polimerizasyon hızı yavaşladıkça, polidispersitelerin düşmesi gerekmektedir. Örnek olarak, bakır esaslı ATRP'de, çok az miktarda bakır(II) halojenürlerin ilavesi, polimerizasyon hızında düşme meydana getireceğinden daha iyi bir kontrollü polimerizasyon sağlayacaktır [28]. Buna rağmen, yukarıdaki etkiler içinde belki de en önemlisi propagasyon denge sabitidir denilebilir. Yüksek polidispersiteler, başlangıçtaki monomerler için daha yüksek  $k_p$  değerlerinden dolayı, poliakrilatlar için bulunan değerler, polistiren veya polimetakrilatlar için bulunan değerlerden daha yüksektir [34]. Eşitlik 3'ten çıkarılabilecek diğer sonuçlar da kısa zincirler (yüksek  $[RX_0]$ ) için polidispersite yüksek çıkacak ve monomer dönüşümünün artmasıyla polidispersitenin değişeceğidir. Eşitlik 3'ten beklenen bu teorik sonuçlar, deneysel olarak tespit edilen sonuçlar ile uyum içindedir. Polidispersiteler dönüşümden ziyade zamana karşı grafiğe geçirilmesi durumunda, aktivasyon denge sabitinin polidispersite ile olan ilişkisi de aynı zamanda belirlenebilir.

Deaktivasyon denge sabiti ( $k_{deact}$ ) geçiş metali, metalin değeri ve ligant gibi bir çok faktör tarafından etkilenir. Aynı katalist sistem için önemli bir faktör de deaktivatördeki X-Mt bağının sağlamlığıdır.  $CuBr_2(dNbpy)_2$ , ( $dNbpy=4,4'$ -di(5-noil)-2,2'-bipiridin),  $CuCl_2(dNbpy)_2$ 'den daha hızlı bir deaktivasyon ortamı sağlar. Benzer sonuçlar, değişik metal tuzlarının inhibe ettiği önceki çalışmalarda da elde edilmiştir [35].



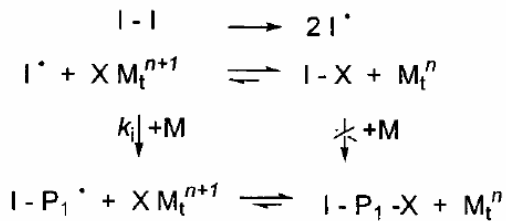
ATRP’de deaktivasyon konsantrasyonu, polimerizasyonun başlangıcında ani olarak artmaktadır ve daha sonra monomer dönüşümüyle gittikçe azalmakta ve bir süreklilik kazanmaktadır. Polimerizasyonun başlangıcında, çok az miktardaki Cu(II) halojenürün ilavesi, sonlanmış zincirlerin oranını azaltabilir ve atom transfer dengesinin kurulmasına yardımcı olur. Ters durumda, bakır esaslı ATRP’de, çok az miktardaki Cu(I) halojenürün ilavesi, daha hızlı bir polimerizasyon dengesinin kurulmasına neden olur [36].

Şunu da belirtmek gerekir ki, deaktivatörler, aynı zamanda yan reaksiyonlarda da yer alabilir. Örneğin, metal küredeki dış elektronun transferi sonucu büyüyen radikallerin oksidasyonuna benzer olarak, stirenin ATRP’si büyük miktarda bakır triflatın ilavesi ile başarıldığında, düşük molekül ağırlıklarında düşük sonlanmalar gözlemlenmiştir [37]. Benzer olarak, bakır triflat ve bromür de, akrilonitril ve metil akrilatın polimerizasyonunda büyüyen radikalleri bastırmıştır.

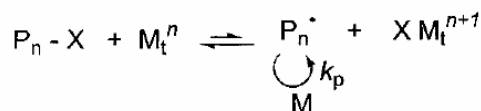
#### 1.2.4. Normal ve Tersinir ATRP

Normal bir ATRP’de, başlangıç radikalleri, bir geçiş metal ve onun düşük oksidasyon basamağında ( $\text{CuBr(dNbpy)}_2$  gibi), bir alkil halojenürden elde edilmektedir. Buna rağmen, geleneksel radikal başlatıcıları da aynı zamanda uygulanabilir. Örneğin, yüksek oksidasyon basamağındaki ( $\text{CuBr}_2(\text{dNbpy})_2$ ) geçiş metal bileşiği ile azobisisobütironitril (AIBN) kullanılarak ATRP başlatılabilir. Bu ikinci yaklaşım, tersinir ATRP olarak adlandırılmakta ve bakır esaslı heterojen [37] ve homojen [38] için, demir komplekslerinin [39] yanı sıra, çözelti ve emülsiyon ortamında başarılı olarak kullanılmıştır. Diğer alışılmış radikal başlatıcılar da tersinir ATRP için kullanılmaktadır. Örnek olarak, 1,1,2,2-tetra fenil-1,2-etandiol (TPED) [40] ve dietil 2,3-disiyano-2,3-difenil süksinat(DCPDS) [41],  $\text{FeCl}_3(\text{PPh}_3)_3$ ’ün varlığında, MMA ve St’nin tersinir ATRP’si için başarılı olarak uygulanmıştır.

##### Başlama:



##### Sonlanma:



Şekil 1.6. AIBN’nin başlatıcı olarak kullanıldığı tersinir ATRP

Peroksitler tarafından başlatılan tersinir ATRP’de, bazı zamanlar, azo bileşikleri ile başlatılanlardan oldukça farklılıklar gösterebilir. Örnek olarak, homojen BPO/ CuBr<sub>2</sub>(dNbpy)<sub>2</sub> sistemi için, polimerizasyonun kontrolünde hiçbir sonuç alınamamıştır (BPO=benzoil peroksit başlatıcısı). Aksine BPO/ CuBr(dNbpy)<sub>2</sub> ile beraber kullanıldığında, kontrollü/yaşayan bir polimerizasyon gözlemlenmiştir. BPO ve AIBN sistemleri arasındaki farklılıklar, bir elektron transferiyle ve bir bakır benzoat türünün oluşumuyla açıklanabilir. Heterojen bir sistemde, ligant olarak bipyridin kullanıldığında, hem CuBr ve hem de CuBr<sub>2</sub>, stirenin bir kontrollü polimerizasyonunda sonuç vermiştir [42].

### 1.2.5. Deneysel Bilgi

ATRP, hem çözücüsüz (bulk) ve hem de çözücülü ortamda uygulanabilir. Çözücüler, oluşan viskoz ortamı dağıttığından ve yüksek dönüşümlere çıkılmasına olanak tanıdığından dolayı, oldukça sık kullanılmıştır. Daha önceden de belirtildiği gibi, birçok çözücü ATRP’de kullanılabilir. Özellikle çevre ile uyumu açısından su ve karbondioksit gibi ortamlar kullanılmıştır. Başlangıç koşullarına bağlı olarak ATRP, çözelti, süspansiyon, emülsiyon, mini emülsiyon veya dispersiyon ortamında başarılı olarak gerçekleştirilmiştir [43].

Emülsiyon ortamındaki ATRP’nin kinetiği, geleneksel emülsiyon polimerizasyonundan oldukça farklıdır. Mw’nin yavaş büyümesinden dolayı, nükleasyon mekanizması tamamen değişim göstermektedir. Ayrıca, organik ve sulu fazlardaki, hem aktivatörün ve hem de deaktivatörün partikülleşme katsayıları oldukça önemlidir. Monomer birimleri ile büyüyen radikaller arasında transferin gerçekleşebilmesi için, katalitik sistemin organik fazda kısmen yer alması ve kısmen de suyun içinde çözünmesi gerekmektedir. Hem normal ve hem de tersinir ATRP’de, bu yöntem oldukça başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Emülsiyon polimerizasyonun temelini oluşturan yumaklaşma özelliği, yaşayan polimerizasyonla oldukça yakından ilişkilidir. Sonlanmış zincirlerin oranı, bulk ortamında, monomer dönüşümünün toplam oranından daha azdır. Şayet büyüyen partiküllerin boyutu 50 nm’den daha küçük olursa etki, oldukça önem kazanacaktır [44].

### 1.2.6. Katalizör Homojenliği

Hem heterojen ve hem de homojen katalitik sistemler ATRP’de kullanılmıştır. Geçiş metal komplekslerinin daha iyi bir çözünürlüğü, liganda uzun alkil süstituentlerinin bağlanmasıyla elde edilebilir. Homojen sistemler, polimerizasyonun detaylı kinetik ve mekanistik çalışmalarına olanak sağlar. İlave olarak, düşük polidispersiteli polimerler,

çözeltideki deaktivatörün yüksek konsantrasyonu nedeniyle, homojen katalizör sisteminde elde edilebilirler.

Denemeler, heterojen sistem oluşturan katalizör sistemler üzerinde de oldukça yoğunlaşmış durumdadır. Laboratuvar ortamında, reaksiyon ortamında yer alan bir katalizörün uzaklaştırılmasında takip edilen alışılmış yöntem, polimer çözeltisinin katalizörü adsorplama özelliğine sahip bir Alüminyum Oksit kolonundan filtre edilmesiyle ve bu çözeltinin çöktürülmesi şeklinde olmaktadır. Bir iyon değişim reçinesi kullanılarak da bakır esaslı katalizörün uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar da yapılmıştır [45]. Bu tekniklerin dezavantajları, maliyet, ayarlamalarından kaynaklanan problemler, polimer kayıpları, bakır kompleksleri ile olan çekim kuvvetlerinden dolayı fonksiyonel polimerlerden katalizörün uzaklaştırılması şeklindedir. Heterojen bir katalitik sistem ise daha kolay ayrılabilen bir yol ve tekrar kullanım gibi olanaklar sağlayabilmektedir. Böylece schiff bazlı ligantların yanı sıra, multidentat azot dönör'lü ligantlar, silikajele ve kroslink polistirene kovalent olarak bağlanmaktadır. Genel olarak, yüksek polidispersiteli polimerler ( $M_w/M_n > 1,5$ ) katı özellikli katalizörlerden elde edilebilmektedirler. Bu durum, metal merkeze doğru yavaş difüzyondan kaynaklanan büyüyen radikallerin, yavaş deaktivasyonu ile açıklanabilir. Katalizör, bir katı destek üzerinde fiziksel olarak absorplandığında, düşük polidispersiteler elde edilir. Ancak bu yöntemle şimdiye kadar metakrilatların polimerizasyonları açıklanamamıştır.

ATRP'nin kinetiği ve mekanizması ile ilgili olarak anlatılanlar, polimerizasyon dengelerine, molekül ağırlığı ve polidispersitelere polimerizasyonda yer alan maddelerin yapılarının ve konsantrasyonlarının etkilerini incelemektedir. ATRP, genellikle yapısında heterojen bir katalitik sistemden oluşan bir kompleks içerdiğinden, diğer CRP metotlarından daha karmaşık bir yapıya sahiptir. Çözünürlük, yapısal etki, çözelti konsantrasyonu ve iyon çiftlerinin etkisi vb. gibi faktörler, toplam katalist bileşimini ve hazırlama metodunu etkilemekle kalmaz aynı zamanda monomer, çözücü ve sıcaklık gibi her bir faktörü de değiştirebilir. Böylece, çözeltide yer alan deaktivatör ve aktivatörün yapıları hakkında daha detaylı bilgiye ihtiyaç duyulmaktadır. Ek karmaşık durumlar, hem homojen ve hem de heterojen sulu çözeltilerde görülmektedir. Sulu çözeltilerde halojenler geçiş metallerinden ayrılabilir (hidroliz) ve gerçek deaktivatörün ( $X-M^{n+1}$  türleri) konsantrasyonunu azaltabilir. Kompleksler, su tarafından oldukça güçlü derecede çözünebilirler ve aktivasyon ve deaktivasyon dengelerini azaltabilirler.

Heterojen sistemlerde, özellikle emülsiyon sisteminde, ATRP ve diğer CRP metotlarının davranışı, geleneksel radikalik polimerizasyondan oldukça farklıdır.  $M_w$ 'nin dönüşümle yavaş artmasından dolayı, nükleasyon mekanizması tamamen değişmektedir.

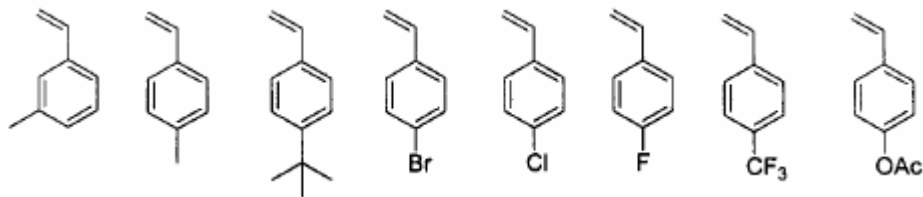
Ayrıca, organik ve sulu fazlardaki aktivatör ve deaktivatörün yumaklaşma katsayıları da oldukça önemli olmaktadır.

### 1.3. ATRP Monomerleri

Büyüyen radikalleri stabilize olabilen sübstituentleri içeren stirenler, akrilatlar, metakrilatlar, akrilamitler, metakrilamitler, dienler, akrilonitril ve diğer monomerler, ATRP metodu kullanılarak başarılı olarak polimerleştirilebilmektedirler. Halka açılması polimerizasyonu da aynı zamanda mümkündür. Buna rağmen, aynı şartlarda aynı katalist sistemi kullanılmasına rağmen, her bir monomer kendi aktif ve deaktif türleri için kendi atom transfer denge sabitine sahiptir.  $K_p$  ve denge sabiti ( $K_d = k_{act}/k_{deact}$ ) ilişkisi, polimerizasyon hızını belirleyen esas faktörlerdir. Şayet denge sabiti çok küçük olursa ATRP çok yavaş ilerleyecektir. Bu durum olefinler, halojenli alkanlar ve vinil asetat gibi daha az reaktif monomerlerin, neden şimdiye kadar polimerleştirilemediklerinin bir açıklaması niteliğindedir. Çünkü, kendi spesifik denge sabitine sahip her bir monomer, katalizörün tipini ve konsantrasyonunu içeren polimerizasyonun optimal şartları, sıcaklık, çözücü ve ilave diğer maddeler oldukça farklılık gösterebilir. Bunun için, monomerleri, kendi fonksiyonel gruplarına ve yapılarına bağlı olarak ayrı gruplar halinde sınıflandırmak gerekir.

#### 1.3.1. Stirenler

Stirenin ve türevlerinin ATRP'si, bakır [10], demir [46], rutenyum [47] ve renyum [17] katalitik sistemleri için araştırılmıştır. Şu ana kadar yapılan çalışmaların çoğunluğunu bakır esaslı ATRP sistemleri oluşturmuştur.



Şekil 1.7. ATRP ile polimerleşebilen değişik stirenler

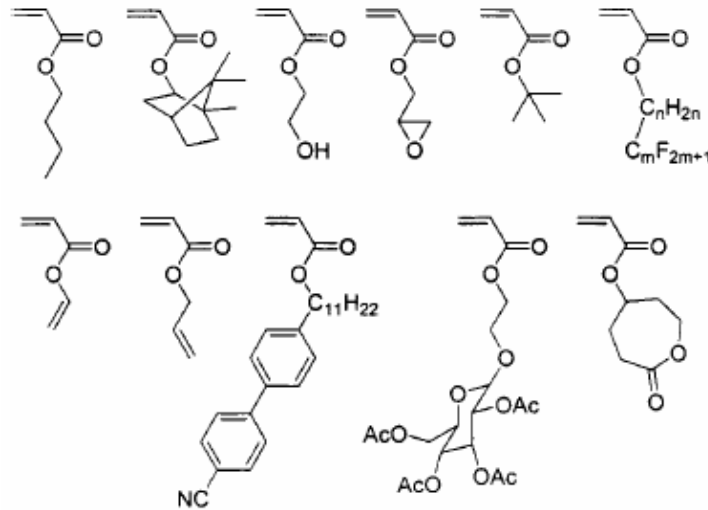
1-fenil etil halojenür ve benzilik halojenürler, alilik halojenürler ve fonksiyonel  $\alpha$ -haloesterler, polihalojenli alkanlar ve aren sülfonil klorürler gibi bir çok bileşik sınıfı, bakır esaslı stirenin ATRP'sinde başlatıcı olarak kullanılmışlardır [29]. En çok çalışılmış sistemlerden biri, başlatıcı olarak alkil bromürlerin ve katalist sistem olarak  $CuBr(dNbpy)_2$ 'nin kullanıldığı  $110^0C$ 'de

gerçekleştirilen stirenin polimerizasyonudur. Klor esaslı polimerizasyon için bir benzer sistem de, benzer polimerizasyon dengelerinin sağlanması amacıyla yapılan 130 °C'deki çalışmalardır [21].

Molekül ağırlığı 1.000 ile 100.000 arasında değişim gösteren düşük polidispersiteli polistirenler hazırlanmıştır. Daha iyi molekül ağırlığı kontrolü, termal olarak başlama dağılımının düşük olduğu düşük sıcaklıklarda elde edilmiştir. Ayrıca, aromatik halka üzerinde farklı süstitüentlere sahip çok geniş stiren türevleri de ATRP'de başarılı olarak polimerleştirilmiş ve iyi kontrollü polimerler elde edilmiştir. Şekil 1.7, ATRP ile polimerleşebilen bazı stiren türevlerini göstermektedir.

### 1.3.2. Akrilatlar

Akrilatların kontrollü ATRP'si, bakır, rutenyum, ve demir esaslı sistemler için rapor edilmiştir [48]. Nispeten daha kısa sürelerde, düşük polidispersiteli iyi tanımlanmış poliakrilatların elde edilmesinde bakır, diğer geçiş metalleri arasında en önde gelenidir. Bu durum bakır halojenürler tarafından büyüyen akrilik radikallerin daha hızlı deaktivasyonuna neden olmaktadır. Genelde polimerizasyonlar, alkil 2-bromopiyonat başlatıcısı gibi bir başlatıcıyla ve bulk ortamında yapılmaktadır. Mn değeri 100.000 ve Mw/Mn<1.1 olan iyi tanımlı poliakrilatlar hazırlanmıştır. Katalizöre bağlı olarak geniş bir polimerizasyon sıcaklığı aralığında istenilen sürede polimerler sentezlemek olanaklıdır.



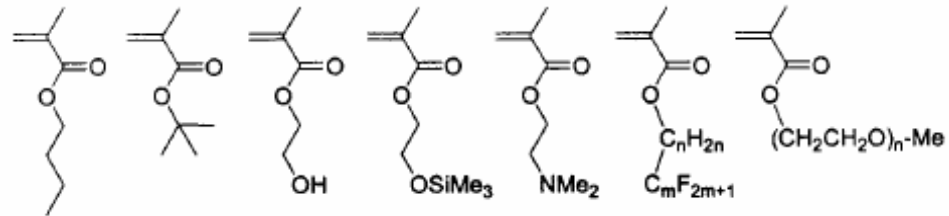
Şekil 1.8. ATRP ile polimerleşebilen akrilat türevleri

Yan gruplarında farklılık gösteren çok geniş akrilat türevleri ATRP’de başarıyla polimerleştirilebilmektedir. Ayrıca, iyi tanımlanmış uzun alkil zincirlerini floro karbonat gibi yan grupları kapsayan homo polimer ve blok kopolimerler başarıyla sentezlenmiştir.

### 1.3.3. Metakrilatlar

Metil metakrilatın ATRP’si, rutenyum [9], bakır [49], nikel [50], demir [46], paladyum [51] ve rodyum [52] katalitik sistemleri için rapor edilmiştir. MMA’nın polimerizasyonun kolaylığı ve ATRP reaksiyonları için kullanılabilecek katalist sistemlerinin nispeten geniş olması, deaktif türlerin aktivasyonun kolaylığı ve ATRP denge sabitlerinin yüksek değerlerde olmasından dolayıdır. Me<sub>6</sub>TREN ligantlarında olduğu gibi bazı sistemlerdeki denge sabitleri, kontrollü bir ATRP prosesini elde etmek için çok yüksek değerlerde olabilir [15]. MMA için biline çoğalma denge sabiti kullanılarak, MMA’nın kontrollü ATRP’si için bulk ve çözelti ortamındaki radikal konsantrasyon değerleri, 10<sup>-7</sup> ile 10<sup>-9</sup> M arasında olduğu tahmin edilmektedir.

MMA’nın çok sayıdaki polimerizasyonu, 70<sup>0</sup>C’den 90<sup>0</sup>C’ye değişen sıcaklık aralıklarında, çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çözücüler, oluşan PMMA polimerini çözebilmelidir. ATRP ile elde edilen PMMA’nın camsı geçiş sıcaklığı 100 <sup>0</sup>C’den büyüktür. Ayrıca, polimerizasyon çözeltisi, büyüyen radikallerin konsantrasyonlarının düşük tutulmasına yardımcı olur. Başlama basamağı, MMA’nın ATRP’sinde oldukça önemli bir rol oynamaktadır. En iyi başlatıcılar, sülfonil klorürleri ve 2-halopropiyonitril başlatıcılarıdır. Çünkü bu başlatıcılar, atom transfer denge sabitlerinin yüksek olmasından dolayı, yüksek bir başlama denge sabitine sahiptirler. İyi tanımlanan PMMA 1.000’den 180.000’e değişen bir molekül ağırlığı dağılımı aralığında hazırlanabilir. Klorometanlar, α-kloroesterler, α-kloroetonlar ve α-bromoesterler, MMA’nın geçiş metal katalizli ATRP’sinde kullanılan başlatıcılarıdır. Şekil 1.9, ATRP ile polimerleşebilen metakrilat örneklerini göstermektedir.



Şema 1.9. ATRP ile polimerleşebilen değişik metakrilatlar

ATRP, birçok stiren, akrilat ve metakrilatın kontrollü polimerizasyonunda ve akrilonitril, akrilamitler ve vinil piriden gibi diğer reaktif monomerlerin polimerizasyonunda oldukça başarılı bir yöntemdir. Buna rağmen, ATRP ile şu ana kadar tam olarak polimerleştirilemeyen iki ana sınıfta toplanan monomer türü vardır.

Asidik monomerler, ligantları protonlaştırabildiğinden ve çapraz bağlı karboksilat tuzları oluşturduğundan dolayı başarısız kalmaktadır. Sodyum tuzunun nötral haldeki formu olan metakrilik asit polimerleştirilebilmektedir. Benzer yaklaşımlar diğer asidik monomerler üzerinde de denenmiştir. Prensip, oksijen ve sülfür esaslı daha zayıf bazik karakterli ligantların kullanımı, ligant kayıplarını önleyebilir. Ayrıca, asitlerin kendileri de ligant olarak kullanılabilir. Demir süksinatlar ve halojenürler, ATRP katalizörleri olarak bildirilmiştir.

Halojenli alkenler, alkil sübstitüentli olefinler ve vinil esterler, ATRP ile polimerizasyona direnç göstermektedir. Radikal polimerizasyonda ve radikal ilavesi reaksiyonlarında, çok düşük reaktiviteye sahip monomerler sınıfında yer almakta ve çok düşük ATRP denge sabitine sahiptirler. Bu monomerleri polimerleştirmek için, oldukça reaktif katalizörlerin kullanılması gerekmektedir.

#### **1.4. ATRP Başlatıcıları**

Daha önce de belirtildiği gibi, ATRP’de kullanılan başlatıcının miktarı, monomerlerin tamamen polimerleştiği bir ortamda elde edilen polimerin son molekül ağırlığını belirlemektedir. Multi fonksiyonel başlatıcılar, birkaç yönden polimer zincirlerinin büyümesini sağlayabilirler. Hızlı bir başlama, düşük polidispersiteli iyi tanımlı polimerler elde etmek için önemlidir. Alkil halojenürler gibi bir seri başlatıcı ATRP’de başarıyla kullanılmıştır. Birçok farklı türdeki halojenli bileşikler birer potansiyel başlatıcıdır ve yapıları aşağıda belirtilmiştir.

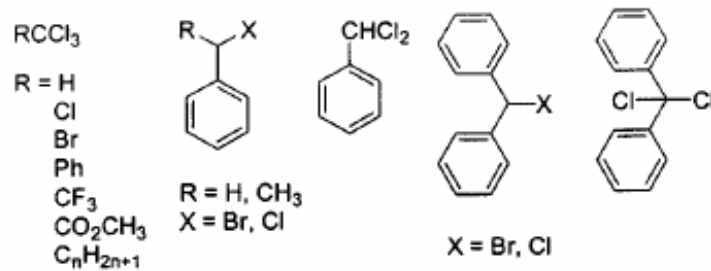
##### **1.4.1. Halojenli Alkanlar**

$\text{CHCl}_3$  veya  $\text{CCl}_4$  gibi halojenli alkanlar, atom transfer radikal ilavesinde kullanılmaktadırlar ve ATRP başlatıcıları olarak ilk kullanılan başlatıcılardır [9,48]. MMA’nın rutenyum katalizli ATRP’sinde, polimerin molekül ağırlıkları dönüşüm ile lineer olarak artmıştır. Fakat yine de, yüksek monomer dönüşümlerinde molekül ağırlıkları, teorik değerlerden sapma göstermiştir.  $\text{CCl}_4$  aynı zamanda, bakır esaslı ATRP gibi diğer katalitik sistemlerde de başlatıcı olarak kullanılmıştır [48].  $\text{CuCl}(\text{bpy})_3$  130 °C’de stirenin ATRP’si için katalitik sistem olarak kullanılması halinde, bi fonksiyonel bir başlatıcı olarak davrandığı görülmüştür ve molekül ağırlığı teorik olarak beklenen değerden sapma göstermiştir. Di veya

mono kloro metanlar kontrolsüz polimerizasyonlara neden olurken,  $\text{CuCl}(\text{bpy}_3)$  katalitik sistemi için  $\text{CHCl}_3$  kullanılması halinde, molekül ağırlığının kontrolü sağlanmıştır. Başlama sistemine katalistin yavaş ilavesi, başlama sisteminin etkinliğini belirgin derecede artırmaktadır.

#### 1.4.2. Benzilik Halojenler

Benzil süstitüentli halojenürler, stirenin veya stirenin türevlerinin polimerizasyonu için yapısal benzerlikten dolayı kullanılan başlatıcılardır. Buna rağmen, MMA gibi daha reaktif monomerlerin ATRP'sinde başarısız kalmaktadır. Örnek olarak,  $\text{CuCl}(\text{dNbpy})_2$  katalist sistemi varlığında etkili bir başlama, MMA'nın polimerizasyonu esnasında başlatıcı olarak 1-fenil etil klorür kullanılması halinde görülmüştür [53]. Teorik olarak beklenen değerlerden çok daha yüksek değerlerde molekül ağırlıkları ve polidispersiteler bulunmuştur ( $M_w/M_n=1.5-1.8$ ). Aksine, aynı şartlarda, başlatıcı olarak benzhidril klorür ( $\text{Ph}_2\text{CHCl}$ ) kullanıldığında, iyi kontrollü bir polimerizasyon sağlanmıştır. Gerçektende, çok az miktarda benzhidril klorür başlatıcısının polimerizasyonun ilk safhalarında ilave edilmesi, bir radikalik sonlanmayı önlediği için, radikal çoğalma oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Primer ve sekonder benzilik halojenler kullanılarak MMA'nın ATRP'si için etkili başlamanın sağlanması, halojen değişim durumunun uygulanmasıyla mümkün olabilmektedir [54]. Ayrıca, polihalojenli benzilik halojenlerde, MMA'nın ATRP'sinde başarıyla kullanılmışlardır. Şekil 1.10, ATRP'de başarıyla kullanılan halojenli alkanlardan ve benzilik halojenlerden bazı örnekleri göstermektedir.



Şekil 1.10. ATRP'de başlatıcı olarak kullanılan halojenli alkanlar ve benzilik halojenler

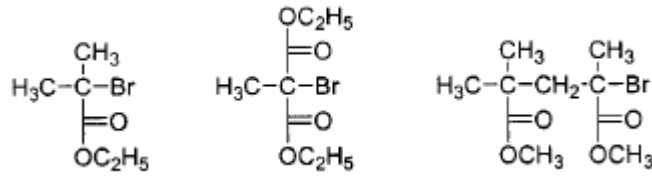
#### 1.4.3. $\alpha$ -Haloesterler

Değişik  $\alpha$ -haloesterler, iyi kontrollü bir ATRP'yi başlatmak için uygulanmaktadır. Genel olarak, halojen koparılma basamağından sonra oluşan radikallerin daha iyi stabilizasyonundan dolayı  $\alpha$ -haloizobütiratlar,  $\alpha$ -halopropiyanatlardan daha hızlı başlatıcı



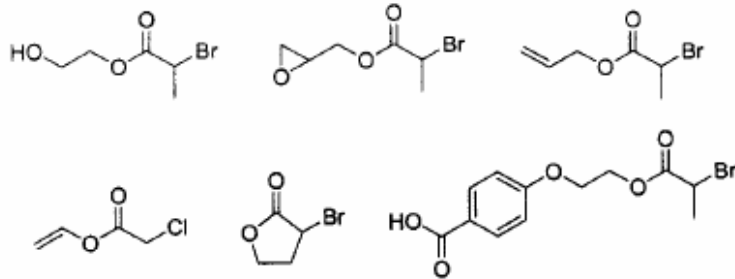
radikalleri oluştururlar. Böylece,  $\alpha$ -halopropiyanatlar, metakrilatların polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılırsa, yavaş bir başlama meydana gelecektir. Aksi durumda,  $\alpha$ -bromopropiyanatlar yapısal benzerlikten dolayı, akrilatların ATRP'sinde iyi başlatıcı konumunda yer almaktadırlar.

Rutenyum esaslı ATRP'de daha iyi başlatıcıların tespiti için yapılan çalışmada, Sawamoto ve arkadaşları  $\alpha$ -bromo esterler ve farklı türevlerini (Şekil 1.11) tespit etmişlerdir [55]. İki geminal ester gruplu malonat, 2-bromoizobütirattan daha hızlı radikal üretmekte ve daha düşük polidispersiteye neden olmaktadır. Malonat türevleri bakır esaslı ATRP'de daha az etkilidir. Monomerdeki başlatıcı çözeltisine katalistin yavaş ilavesi kontrolü oldukça arttırmaktadır.



**Şekil 1.11.** Değişik  $\alpha$ -bromo esterler ve türevleri

Değişik fonksiyonel grupların bağlı olduğu  $\alpha$ -haloesterler, uygun asit halojenürlerin esterleşme reaksiyonlarından kolayca sentezlenebilmektedir. ATRP, değişik fonksiyonel gruplar açısından uyumlu olduğundan, iyi tanımlı uç grup fonksiyonel polimerler, herhangi bir ilave koruma reaksiyonlarına gereksinim duymaksızın kolayca hazırlanabilirler. Hidroksi, epoksi, allyl, vinil,  $\gamma$ -lakton ve karboksilik asit gibi değişik fonksiyonel gruplar, fonksiyonel başlatıcılar kullanılarak polimerlerin  $\alpha$ -ucuna bağlanabilmektedir. Poli halojenli  $\alpha$ -halo esterler de MMA'nın ATRP'sinde başlatıcı olarak kullanılabilir. Rutenyum katalizli ATRP'de, multi fonksiyonel dikloroasetatlar kullanıldığında, PMMA'nın multi kollu star polimerleri sentezlenmiştir. Şekil 1.12,  $\alpha$ -haloesterlerden türetilen fonksiyonel başlatıcılardan bir kısmını göstermektedir.

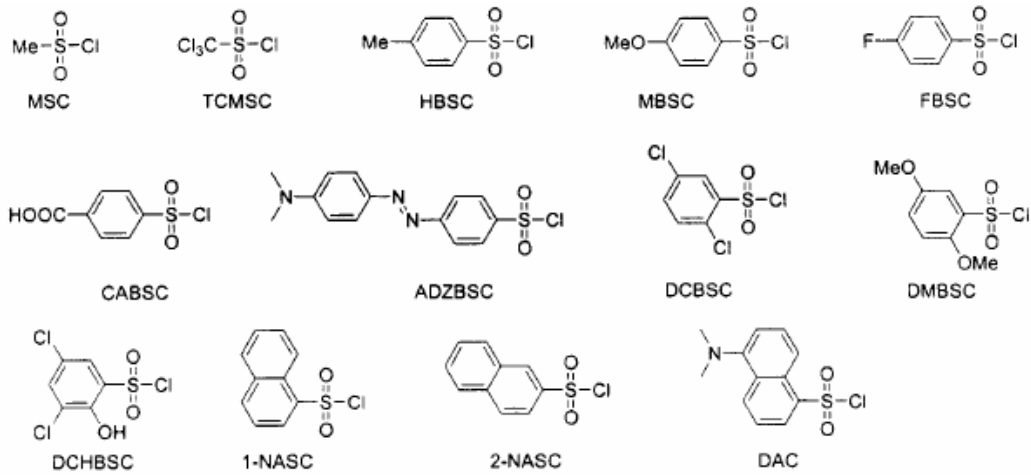


**Şekil 1.12.**  $\alpha$ -haloesterlerden türetilen fonksiyonel başlatıcılar

#### 1.4.4. Sülfonil Klorürler

ATRP başlatıcıları olarak sülfonil klorürler, başlamanın monomer çoğaltımından daha hızlı olmasını sağlamaktadır. Bilinen başlama denge sabitleri, çoğaltmanın denge sabitlerinden akrilatlar için, yaklaşık olarak üç kat, stiren ve metakrilatlar için yaklaşık dört kat daha etkilidir. Sonuç olarak bakır esaslı ATRP’de, çok sayıda monomerin iyi kontrollü polimerizasyonu sağlanmıştır. Fonksiyonel gruplar, aromatik halka üzerinde bağlı bulunan sülfonil klorürler kullanılarak uç fonksiyonel polimerler hazırlanmıştır [56]. Sülfonil radikali ile onun fenil grubunun konjügasyonu sağlanmadığından, fenil grubu sübstitüentli başlatıcılar, başlama denge sabiti üzerinde küçük bir etkiye sahiptir.

Başlatıcı olarak kullanılan sülfonil halojenürlerin başlıca özelliği, kolay sentezlenmelerine rağmen, kendilerinin disülfonlarını oluşturmak için yavaş dimerize olmaları ve orantısız sonlanmalarındır. Böylece, monomerlerle reaksiyon vermekte ve etkili bir başlama sağlanmaktadır. ATRP başlatıcıları olarak kullanılan bazı sülfonil klorürler Şekil 1.13’de verilmiştir.



Şekil 1.13. ATRP başlatıcıları olarak kullanılan bazı sülfonil klorürler

#### 1.4.5. ATRP’deki Başlatıcıların Temel Özellikleri

Başarılı bir ATRP başlatıcı sistemi için iki parametre oldukça önemlidir. Birincisi, başlama çoğaltmaya daha hızlı ve etkili olmalıdır. İkincisi, muhtemel oluşması beklenen yan reaksiyonların mümkün mertebe minimize edilmesi gerekmektedir. Yaşayan karbokatyonik sistemlerde, toplam denge sabitini belirleyen ana faktörler, ilave edilen maddelerin denge

sabitlerinden ziyade eşitliğin denge sabitidir. Başlatıcı seçimi için genel olarak birkaç faktör vardır.

- 1- Başlatıcıdaki stabilize edici gruplar  $CN > C(O)R > C(O)OR > Ph > Cl > Me$ . yönünde değişmektedir. Karbontetraklorür, benzhidril türevleri ve malon esterler gibi alkil halojenürlerin aktivitelerini, multifonksiyonel gruplar arttırmaktadır. Tersiyer alkil halojenürler, primer alkil halojenürlerden daha aktif olan sekonder alkil halojenürlerden de daha aktiftir. Sülfonil klorürler de radikalik çoğalmadan daha hızlı bir başlama özelliğine sahiptirler.
- 2- Alkil halojenürlerdeki bağ kuvvet derecesi  $R-Cl > R-Br > R-I$  yönündedir. Buna göre alkil klorürler, en az etkili başlatıcılar, alkil iyodürler ise en etkili başlatıcılardır. Buna rağmen, alkil iyodürlerin kullanılması bir takım özel önlemlerin alınmasını gerektirmektedir. Alkil iyodürler, ışık duyarlılığı yüksek ve termodinamik açıdan uygun olmayan ve izole edilmesi güç olan bir reaktiviteye sahip metal iyodür komplekslerinin oluşumuna neden olabilir. Şimdiye kadar brom ve klor, en sıkça kullanılan başlatıcılardır. Genel olarak aynı halojen, hem başlatıcıda ve hem de metal tuzunda yer alabilir(örneğin  $RBr/CuBr$  gibi). Buna rağmen, halojen değişimi, daha iyi bir polimerizasyon kontrolünü sağlamak için bazen kullanılabilir. Bir karışık halojen başlatıcı sisteminde,  $R-X/Mt-Y$  ( $X, Y=Br$  veya  $Cl$ ), çözücüsüz ortamda polimer zincirleri güçlü alkil klor bağından klor tarafından sonlanır. Böylece, başlama dengesi çoğalma dengesine göre daha etkili olmuş olur. Etil 2-bromo izobütirat/ $CuCl$ , MMA'nın kontrollü polimerizasyonunda, etil 2-bromo izobütirat/ $CuBr$  sistemine göre kontrolü daha iyi sağlar [54]. Benzer bir özellik rutenyum esaslı ATRP'de de gözlemlenmiştir. Halojen değişim metodu, yüksek denge sabitine sahip monomerlerin polimerizasyonunda daha düşük reaktiviteye sahip alkil halojenürlerin kullanımına olanak tanımakta ve böylece, özellikle de blok kopolimerlerin hazırlanmasında önem kazanmaktadır. Pösedo halojenler de ( $SCN$  gibi) ATRP'de kullanılmaktadırlar.
- 3- ATRP'de etkin bir başlama, katalizörün seçimine de oldukça bağlıdır. Örneğin, rutenyum veya nikel ile katalizlenmiş MMA'nın kontrollü polimerizasyonunu 2-bromo izobütirofenon başlatıcısı etkin bir şekilde başlatırken, bakır esaslı ATRP'de etkin değildir. Bu durum, bakır katalizörleri daha küçük indirgenme potansiyellerine sahip olduğundan, bakır(I) türleri tarafından elektrofilik radikalın redoksiyonuna bağlanabilir.
- 4- İlave edilen reaktif maddelerin sırası ve metodu da oldukça önemlidir. Örneğin, MMA'nın  $CuCl/(dNbpy)_2$  katalizli ATRP'sine benzhidril klorürün yavaş ilavesi, daha az konsantrasyondaki benzhidril radikallerini oluşturur ve böylece radikaller arasındaki sonlanma oranı azalır. Ayrıca çok reaktif alkil halojenürlerin kullanılması durumunda,

heterojen katalitik sistemler homojen katalitik sistemlere göre daha etkili bir başlama sağlayabilir. Bu durum büyük bir ihtimalle, katalizörün daha yavaş çözünmesi ve buna bağlı olarak da daha düşük konsantrasyonlarda yer almasındandır. Katalist çözeltisi, başlatıcı çözeltisine yavaş ilave edildiği takdirde, başlama etkisi daha da artacaktır.

### 1.5. Geçiş Metal Kompleksleri

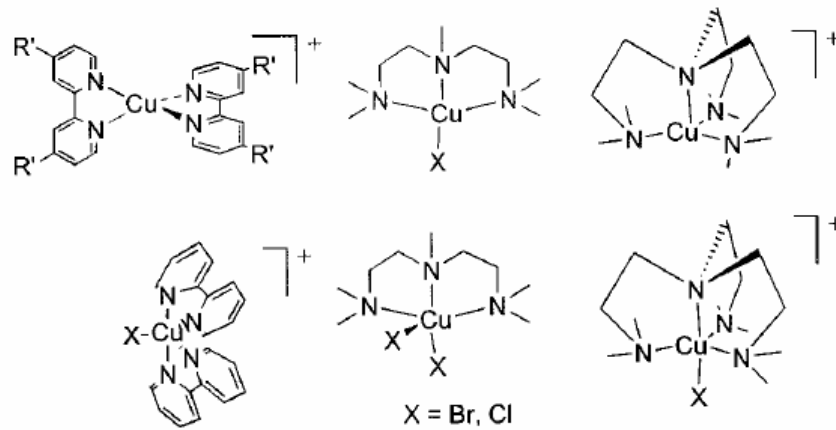
Çok sayıda geçiş metal kompleksi ATRP sistemine uygulanmıştır. Daha önce de bahsedildiği gibi, büyüyen radikalleri çoğaltmak için, metal merkez bir pösedo halojen yakalamasıyla bir elektron transfer reaksiyonu vermesi ve koordinasyon küresinin bir elektronluk genişlemesi gerekmektedir. İlave olarak, alışılmış redoks başlatıcılı polimerizasyondan ATRP'yi farklı kılmak için, yükseltgenen geçiş metali, aktif olmayan türleri oluşturmak için çoğalan polimer zincirlerini hızlıca deaktive etmelidir. Farklı geçiş metal kompleksleri ile yapılan çalışmalar, oldukça fazlalık göstermektedir. Bu geçiş metalleri içinde en yaygın olarak kullanılanı bakır esaslı katalist sistemleridir.

Bakır katalizörleri maliyet ve çok yönlü olarak kullanılması gibi avantajlarından dolayı, ATRP'de öncü katalist sistemidir. Stirenler, metakrilat ve akrilat esterleri ve bunların amitleri ile akrilonitril monomerleri bakır esaslı ATRP kullanılarak başarılı bir şekilde polimerleştirilmiştir [12,13]. İlk bakır esaslı ATRP sistemi, 1995'de araştırılmıştır [48]. İlk olarak, bakır halojenürün üç mol bipiridin ile kompleksleştirilmesi sonucu elde edilen katalist sistem kullanılmıştır. Molekül ağırlığının dönüşümle lineer artışının söz konusu olduğu kontrollü polimerizasyonlar, stiren, MA ve MMA için elde edilmiştir [37]. Polidispersitelerin oldukça düşük (1.2-1.5) ve molekül ağırlıklarının 100.000'e kadar olan kontrollü polimerler elde edilmiştir. İyi tanımlı poliakrilonitril de aynı zamanda hazırlanmıştır.

Polimerizasyonun, birçok deneysel veriye bağlı kalınarak elde edilen sonuçlara göre, bir radikal basamak üzerinden ilerlediği önerilmiştir. Böylece, radikal sonlandırıcılar (galvinoxil, TEMPO gibi) polimerizasyonu sonlandırmaktadır. Polimerizasyon -OH, -NH<sub>2</sub> gibi fonksiyonel gruplara karşı dayanıklıdır ve H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH ve CH<sub>3</sub>CN gibi katkı maddelerine karşı da duyarlıdır [21]. Bakır esaslı kompleksler ile katalizlenen ATRP'de, PMMA'nın taktisitesi serbest radikalik yolla hazırlanan polimer ile benzerlik sergilemektedir. İlave olarak, regio ve kemo seçicilik de serbest radikalik polimerizasyonla benzerdir. Bu durum, polimerlerin ve uç grupların mikro yapıları, reaktivite oranları ve transfer maddelerinin duyarlılığına bağlıdır. Son olarak, CuX<sub>2</sub>/L türleri ve AIBN kullanılarak tersinir ATRP gibi yan proseslerden de ATRP dengesi kurulabilmektedir [37].

Fenontrolin ve türevleri, 2,2':6',2'' süstitüye terpiridin ve piridiniminler gibi değişik polidentat (çok dişli) ligantlar, bakır esaslı ATRP'de kullanılmaktadır [57]. Hem lineer ve hem de dallanmış multidentat alifatik aminlerin ligant olarak kullanımı, katalizörün maliyetini oldukça düşürmekte ve aynı zamanda kontrolün sağlanmasını gerçekleştirirken, diğer yandan da polimerizasyon hızını arttırmaktadır. İlave olarak, kolayca hazırlanabilen ve değişik modifikasyonlara kolayca uğrayabilen multidentat pikolil aminler, stiren ve metakrilatların iyi kontrollü polimerizasyonlarında kullanılmaktadır. Me<sub>6</sub>TREN ve TPMA gibi kollu tetradentat ligantlar, ATRP katalizörlerinin en güçlü indirgeyicileridir. Bakır(I) tetradentat ligantlar ile veya iki adet bidentat ligant ile katyonik komplekslerde, kolayca elde edilebilen bir tetrahedral veya kare düzlem konfigürasyonunu tercih etmektedir. Tridentat ligantlar, tahminen nötral kompleksler oluşturmaktadır. Diğer yandan, bakır(II) tetradentat veya iki adet bidentat ligant ile katyonik üçgen bipramit yapılar oluştururken, tridentat ligantlar ise nötral karepramit yapıli kompleksler oluşturur.

Bakır halojenürdeki halojenürün yerine, diğer bazı gruplar bağlanarak da bazı çalışmalar yapılmıştır. Bakır asetat gibi bakır karboksilatlar ile yapılan çalışmalarda, polimerizasyon hızı önemli derecede artmıştır, fakat buna rağmen, hız artışı beraberinde kontrolün azalmasına ve polidispersitenin artmasına neden olmaktadır. Bakır asetat/dNbpy sisteminde deneysel bulgular teorik değerlerden daha yüksek çıkmıştır. Bu katalist sisteme çok az miktardaki Cu(II) veya Cu(I) halojenürün ilavesiyle stiren için, polimerizasyon hızında artış meydana gelirken polidispersitede azalma ve daha iyi bir kontrol sağlanmıştır. Benzer yaklaşımlar bakır triflat, tiyosiyanat, fosfor hekzaflorür katalist sistemi için de tespit edilmiştir [28]. Son zamanlarda ayrıca, CuY/bpy sistemleri(Y=O, S, Se, Te) alkil halojenürler ile birlikte MMA'nın ATRP'sinde başarıyla uygulanmıştır. Şema 1.12, ATRP'de katalizör olarak kullanılan bakır komplekslerini göstermektedir.



**Şekil 1.14.** ATRP'de kullanılan bakır kompleksleri

Önceki kesimlerde de belirtildiği gibi, geçiş metal kompleksleri belki de ATRP'nin en önemli bileşenleridir. Bazı araştırılmış katalitik sistemlerin, sadece serbest radikal prosesine uygulanmayacağını ve aynı zamanda, iyonik ya da koordinasyon polimerizasyonuna da uygulanabileceğini göstermiştir. Bazı iyot esaslı sistemler, polimerizasyonu redoks olarak başlatabilir ve iyodun dejeneratif prosesinden dolayı da kontrolü sağlayabilir. Açıkça görülebileceği gibi, son ya da orta geçiş metal kompleksleri, ATRP için en etkili katalistlerdir. Buna rağmen, katalitik aktivite ve seçicilik, ligant etkisine oldukça bağlıdır. Ligantların dikkatli olarak sentezlenmesiyle ve uygun ortamlarda kullanılmasıyla seçicilik ve aktivite artırılabilir. İlk geçiş metalleri yüksek oksofiliteri ve belki de daha zayıf heterojenitelerinden dolayı, akrilat ya da metakrilatlar tarafından deaktive olmaktadır. Böylelikle CRP, genelde polar özellikli monomerler için daha sıklıkta kullanılmaktadır. Aynı zamanda karbona direkt olarak bağlanabilir veya  $\beta$ -hidrojenlerini çekebilirler. Buna rağmen, bazı ligantlar halojen transferi için diğer proseslerden daha seçicilik sağlayabilir. Koordinasyon küresinin geniş çaplı olmasından ötürü, ligantların potansiyel birer katalist sistemi olarak kullanılması oldukça önem kazanabilir.

ATRP için ideal katalizörler, atom transferi için yüksek seçicilik özelliğine sahip olması ve diğer yan reaksiyonları vermemelidir. Difüzyon, kontrollü denge sabitleri ile son derece hızlı deaktive olması gerekir ve spesifik monomerler için kısmi gereksinimini karşılayacak aktivasyon denge sabitlerini kolayca karşılamalıdır. Stiren ve akrilatlar için denge sabitleri aktivitesi çok yüksek katalizörler ( $K > 10^{-8}$ ), metakrilatlar için uygun olmayabilir. Ayrıca, akrilamitlerin polimerizasyonu daha yüksek aktiviteler ( $K > 10^{-2}$ ) gerektirir.

Denge sabitiyle belirlenen toplam termodinamik aktivite, katalizörün kullanılabilirliğini tanımlamak için yeterli değildir ve değişim dinamiği oldukça önem arz etmektedir. Bu kolay bir tekrar düzenleme ve gelen halojeni barındırabilecek büyüklükte bir koordinasyon küresi ile gerçekleşebilir. ATRP denge sistemleri ve dış küre elektron transferi için elektrokimyasal indirgenme potansiyeli arasında bir karşılıklı ilişki vardır. Buna rağmen, denge sabiti aynı zamanda komplekslerin halojene olan ilgisine de bağlıdır. Böylelikle, son geçiş metal kompleksleri daha indirgeyici fakat halojenlere karşı daha az bir ilgiye sahiptir. Bu durum, büyüyen serbest radikallerin oksidasyonu veya redüksiyonuyla birlikte yan reaksiyonlardan kaçınmak amacıyla, farklı monomer grupları için uygun komplekslerin seçimini olanak kılmaktadır.

Birçok yeni geçiş metal komplekslerinin çok etkili ATRP katalizörleri olarak geliştirileceği ve kısmen de geliştirilmiş olduğu görülmektedir. Daha kullanışlı bu tip katalizörleri hazırlamak için, hem aktivatör ve hem de deaktivatörlerin yapılarını ve onların makro moleküler sistemlerdeki ATRP aktivasyonları ile olan ilişkilerini daha iyi anlamak gerekir. Bu tip araştırmalara oldukça fazla metot uygulanabilir. Buna rağmen, herhangi bir

polimerizasyonun gerçekleşmemesi gibi bazı negatif sonuçların, sadece seçilen katalizörün yeteri miktardaki aktifliğine sahip olmamasından kaynaklanmamakta aynı zamanda çok aktif ve polimerizasyonun erken safhalarda sonlanmasına neden olan birçok radikalın üretilmesinden de kaynaklandığı tespit edilmiştir. Böylece değişik monomer sistemleri ve katalitik sistemlerin veya başlatıcı sistemlerinin değiştirilmesi veya çok sayıdaki sistemli denemelerin yapılmasıyla, kontrollü ATRP için yeni katalist sistemleri belirlenebilir.

### **1.6. Blok Kopolimerler**

Blok kopolimerler, bir monomerin kontrollü polimerizasyonu sonucu elde edilen polimer zincirlerinin farklı bir monomer ile uzatılmasıyla hazırlanır. Multifonksiyonel başlatıcılar, AB ya da ABA tip blok kopolimerlerin veya star multi kollu blok kopolimerlerinin hazırlanmasında kullanılabilirler. Makro başlatıcılar, serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile ya da katyonik, anyonik, kondenzasyon polimerizasyonları sonucu elde edilen polimerlerin terminal ucu, ATRP’de makro başlatıcı olma özelliğine sahip olduğu sürece, bahsi geçen bu polimerizasyon teknikleri ile hazırlanabilirler. Bu makro başlatıcılar kullanılarak ATRP’ce uygun herhangi bir katalizör/başlatıcı sistemi uygulanabilir. Hedeflenen uygulamalar termoplastik elastomerlerden nano yapıli kompozitlere kadar geniş bir aralılda yer almaktadır. Hedeflenen termoplastik elastomer materyallerinin özellikleri kopolimerizasyonla oluşan ikinci blok tarafından oldukça değişim gösterir. Sürekli olarak ilerleyen bir ATRP sisteminde birinci komonomerin fraksiyonu ikinci blok ile karşılaştırıldığında elde edilen sonuç polimerin özellikleri faz farkından dolayı belirgin derecede değişim gösterebilmektedir.

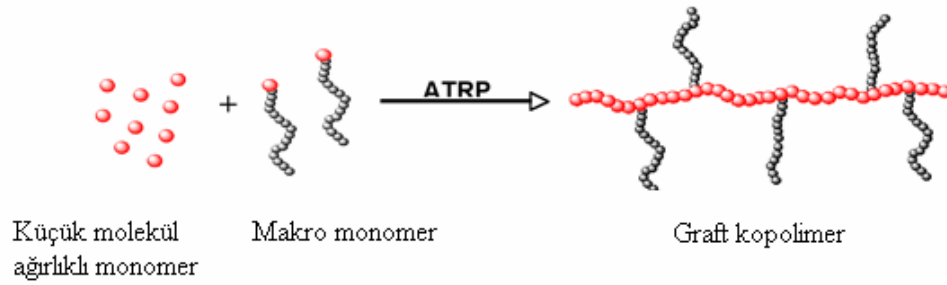
ATRP’nin bulunmasından kısa bir süre sonrasında uç grupların dönüşümüyle molekül ağırlıklarının ve polidispersitelerin kontrolü geniş bir monomer kitlesinin ATRP’de blok kopolimer vereceği tespit edilmiştir[10]. Öncülük teşkil etmesi amacıyla yapılan ilk deneme poli(MA-b-St) ve poli(St-b-MA) blok kopolimerlerin sentezi olmuştur. Yapılan ilk denemeden sonra çok sayıda farklı özelliklerdeki ve şartlardaki di ve tri-blok kopolimerlerinin sentezi gerçekleştirilmiş ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

### **1.7. Graft Kopolimerler**

Graft kopolimerler, segmentlenmiş kopolimerlerin önemli bir kısmını oluşturmakta ve resistant materyallerin, termoplastik elastomerlerin ve emülsiyon yapıcı materyallerin hazırlanmasında blendlerde veya alaşımlarda kullanılmaktadır. Fakat şimdilerde, CRP

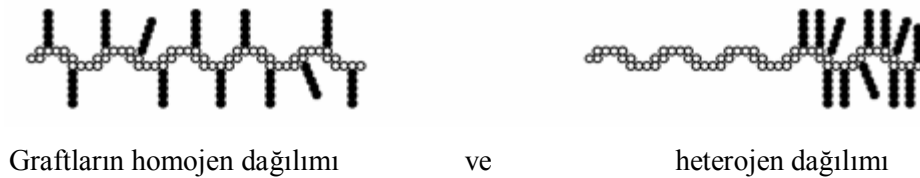
metotlarının gelişiminde ve anlaşılmasında önemli bir etkiye sahiptir. ATRP’de sentezlenen graft kopolimerler, genelde üç yöntem ile hazırlanmaktadır.

Birincisi, bir makro monomerin homo veya kopolimerizasyonu sonucu elde edilen graftlaşmadır. Tipik olarak düşük molekül ağırlıklı bir monomer, akrilat ya da metakrilat fonksiyonlu bir monomer ile radikalik olarak kopolimerleşebilir. Bu metot CRP metoduyla hazırlanan polimer zincir yapısına, diğer kontrollü polimerizasyon yöntemiyle hazırlanan makro monomerlerin yerleşimine olanak sağlar.



Şekil 1.15. Birinci tip graftlaşma

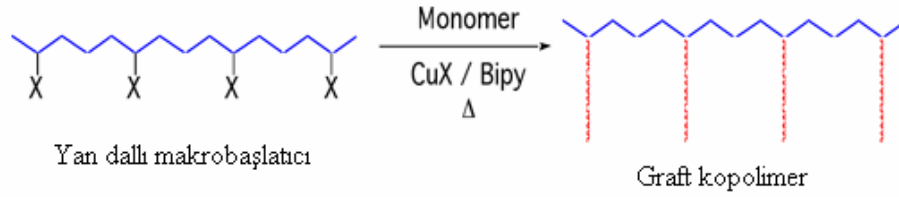
Polietilen, polietilenoksit, polilaktikasit ve polikaprolakton gibi diğer birçok makro monomer, bir polistiren veya bir polimetakrilat ana zincirine girebilir [58]. Ayrıca, kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri ile hazırlanan makro monomerlerin polimerizasyonu da kontrollü ve iyi tanımlı graft kopolimerlerin sentezi olanaklıdır[59]. Bu birleşme, polimerizasyon ortamındaki ve reaktivite oranlarına bağlı olarak gerekli mol oranlarının göz önünde tutulmasıyla polidispersitenin, fonksiyonalitenin, kopolimer bileşiminin, ana zincir uzunluğunun, yan dal uzunluğunun ve özelliğinin kontrolünün sağlanmasına olanak tanımaktadır. Dalların homojen ya da heterojen dağılımıyla elde edilen graft kopolimerlerin fiziksel özelliklerinde oldukça önemli değişimler söz konusu olur.



Özellikler henüz tam olarak açıklanamamışken, faz ayrımı polimer topolojisi ile modifiye edilebilmekte ve böylelikle, bileşimler sabit kalsa dahi materyallerin özellikleri değişim gösterecektir.



İkincisi, polimer ana zincirinin yan dallarında aktif uç bulunduran makrobaşılatıcıların monomer birimleri ile etkileşimi sonucunda gerçekleşen graft kopolimerizasyonudur. Bu tip graft kopolimerleri sentezlemek için yapılan ilk çalışma vinil klorür monomerinin polimerizasyonu sonucunda yan dallarında çok sayıda klor atomu bulunduran bir polivinil klorür polimer iskeletinin makro başlatıcı olarak kullanılmasıyla, MMA'nın ATRP'si sonucu elde edilen graft kopolimerdir [60].



**Şekil 1.16.** İkinci tip graftlaşma

Polimerin polidispersitesi, polimerizasyon ilerledikçe düşmesi gerekirken, tersi olarak davranmış ve polidispersitede artma tespit edilmiştir. Bunun nedeni, muhtemelen bir ana polimer zinciri üzerindeki yan grupların çoklu olması ve buna bağlı olarak da yan zincir sayısındaki artışlardan kaynaklanmış olabilir. Molekül ağırlığındaki büyük artış da yavaş bir ATRP başlama sisteminden kaynaklanmış olabilir. Graftlaşma sonrasında belki de en önemli etkilerden biri de camsı geçiş sıcaklığında belirgin düşmelerin meydana gelmesidir. Graft kopolimerlerin DSC analizinden bazen mikro faz ayrımları nedeniyle ikili geçişlerin gözlemlenmesidir. DSC analizi ile de graft kopolimerin monomer bileşimi tespit edilebilir.

Üçüncüsü, büyüyen zincirin bir polimer iskeletine bağlanmasıyla elde edilen graftlaşmadır. Bu polimerizasyon tekniği ile genelde halka açılması şeklindeki reaksiyonlarla ilerleyen ve iyi tanımlı star moleküllerin hazırlanması sağlanabilmektedir.

### 1.8. Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi

Termogravimetrik bulgulardan yola çıkarak aktivasyon enerjisi ve eksponansiyel faktör gibi önemli kabul edilebilecek bilgileri kabul etmek için pek çok analiz metodu önerilmiştir. Tüm kinetik bilgiler farklı metotlar kullanılarak deneylerden elde edilebilir. Tüm kinetik çalışmalar izotermal dönüşüm hızının,  $da/dt$ , sıcaklığa bağlı hız sabiti ( $k$ ) ve sıcaklıktan bağımsız olan dönüşüm fonksiyonuna( $\alpha$ ) doğrusal olarak bağlı olduğunu kabul eder. Yani

$d\alpha/dt = kf(\alpha)$  bağıntısı elde edilir. Bu ifade, dönüşüm hızının sabit sıcaklıkta reaktant konsantrasyondaki azalmanın ve hız sabitinin fonksiyonu olarak açıklar. Arrhenius eşitliğine göre

$$k = Ae^{(-E_a/RT)} \quad (4)$$

Burada, A sıcaklıktan bağımsız olduğu farz edilen eksponansiyel faktör,  $E_a$  aktivasyon enerjisi, T mutlak sıcaklık ve R gaz sabitidir. Yukarıdaki bağıntılar birleştirildiğinde

$$d\alpha/dt = Af(\alpha)e^{(-E_a/RT)} \quad (5)$$

bağıntısı bulunur. Polimerlerin ısı bozunumu esnasında, dönüşüm hızının reaksiyona giren maddenin konsantrasyonu ile orantılı olduğu farz edilir.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$$

$$d\alpha/dt = A(1 - \alpha)^n e^{(-E_a/RT)} \quad (6)$$

eğer örnek sıcaklığı kontrollü ve sabit ısıtma hızı ile,  $\beta = dT/dt$ , dönüşüm derecesindeki değişim sıcaklığın fonksiyonu olarak analiz edilebilir. Bu sıcaklık ısıtma süresine bağlıdır.

$$d\alpha/(1 - \alpha)^n = A e^{(-E_a/RT)} dT/\beta \quad (7)$$

bu ifade, TG verilerinden çıkılarak elde edilen kinetik parametrelerin hesaplanmasında kullanılan analitik metotların temel açıklamasıdır. Dönüşüm derecesi, ısıtma süresine bağımlı olan sıcaklığın, fonksiyonu olarak analiz edilebilir. Bu nedenle dönüşüm hızı aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$d\alpha/dt = d\alpha/dT \cdot dT/dt = \beta d\alpha/dT$$

$$d\alpha/dt = A/\beta e^{(-E_a/RT)} f(\alpha) \quad (8)$$

bu eşitliğin başlangıç sıcaklığından ( $T_0$ ) ve bozunmaya karşılık gelen sıcaklığa ( $T_p$ ) integrali alındığında ve eğer  $T_0$  düşük bir değere sahipse  $\alpha = 0$  olarak kabul edilir.

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_0} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_p} e^{(-E_a/RT)} dT \quad (9)$$

Burada  $g(\alpha)$  dönüşümün integral fonksiyonudur. Polimerlerin olması durumunda, bozunma prosesi ya bir sigmodial fonksiyon azalan fonksiyon olduğu anlaşılır. Bu fonksiyonlar dinamik Tg eğrilerinden reaksiyon mekanizmalarının tahmini için bilinen metotlarda uygun olarak kullanılır. Bu kinetik veriler temelinde polimerlerin aktivasyon enerjilerini belirlemek için Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa, Friedman, Coats-Redfern metotları gibi pek çok metot geliştirilmiştir. Yukarıdaki eşitlik integre edildiğinde ve logaritması alındıktan sonraki integral sonucu :

$$\log \beta = \log \frac{A E_a}{g(\alpha) R} - 2.315 - \frac{0.457 E_a}{RT} \quad (10)$$

Olarak elde edilir. İntegral metodu aktivasyon enerjisini belirlemek için yaygın olarak kullanılan metotlardan biridir. Bu metotta dönüşüm değerleri kullanılarak aktivasyon enerjisi belirlenir. Farklı dönüşüm değerleri için  $1/T$ 'e karşı  $\log \beta$ 'nin grafiğe geçirilmesi sonucu aktivasyon enerjisi hesaplanır [61, 62].

### 1.9. Polimerler ve Dielektrik Özellikler

Endüstride ve çağdaş insanın yaşamında önemli yer tutan polimerik maddeler çok değişik yapılar ve özellikler gösterirler. Bazı polimerlerin yararlılığı bu maddelerin *elektriksel* özelliklerine dayanır. Bu tür polimerler, elektriksel yalıtkan, dielektrik kapasitörü ya da mikrodalga aygıtlarının parçalarında kullanılırlar. Polimerik maddeler ısı yalıtkanı olarak da kullanılırlar. Bu durumda termal özellikler önem kazanır. Bazı polimerlerin üstün optik özellikleri vardır. Bu polimerlerden uçak camları, güvenlik camlarının iç katmanları yapılır. Polimerler ile ilgili dielektrik çalışmalar 1958 yılında başlamıştır. Polimerlerin elektrik endüstrisinde kullanımları, moleküler hareketlilik ve relaksasyon süreleri ile dielektrik özelliklerin incelenmesi üzerinde birçok çalışma yapılmıştır [63].

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

elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Bunun için kondansatör yapımında kullanılırlar. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir.

Mikrodalga bölgesinde kullanılan malzemelerin kalitesinin ve özelliklerinin bilinmesi oldukça önemlidir. Ortamları belirleyen özellikler manyetik geçirgenlik ( $\mu$ ), elektriksel geçirgenlik ( $\epsilon$ ) ve iletkenlik ( $\sigma$ ) şeklinde sıralanabilir. Yüksek frekanslarda malzemelerin magnetik özellikleri serbest uzaydan çok az farklılık gösterirler. Diğer yandan elektriksel özelliklerin, çalışılan frekans aralığına göre çok geniş bir değişim alanı vardır.

Polarizasyon, elektrik izolasyon malzemelerinin bir özelliğidir ve onların yapısından kaynaklanır. Bir elektrik alanının etkisinde bulunan her polimer, belirli derecede polarize olmaktadır. Bir malzemede, polarizasyon olayının derecesini,  $\epsilon$  (Dielektrik sabiti) göstermektedir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve dış elektrik alanının etkisi ile yönelen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır. Polimerlerin dielektrik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle, dielektrik sabitinin ve dielektrik kayıpların, frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir. Polimerlerin dielektrik sabiti genelde, 1.9-2.0'dan büyüktür ve frekanstan ve sıcaklıktan etkilenmektedir. Bu konuda yapılan araştırmalara göre dielektrik sabiti, frekans yükseldikçe azalmakta, yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır.

#### **1.10. Dielektrik Relaksasyon (Durulma) ve Dielektrik Kayıplar**

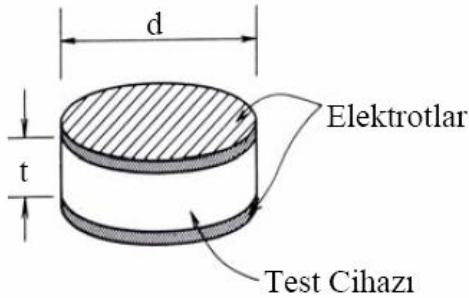
Her polarizasyon etkisi, rezonans frekansı veya relaksasyon frekansı karakteristiğine sahiptir. Rezonans etkisi, genelde elektronik veya atomik polarizasyonda görülmektedir. Dielektrik relaksasyon, moleküllerin içyapılarına ve dielektriğin moleküllerinin yapısına veya moleküler düzenine bağlı olarak yönelme polarizasyonu ile ilişkilidir. Relaksasyon zamanı, dielektrikte bulunan moleküllerin hareketinin ölçüsüdür. Relaksasyon zamanı, elektrik alanının bir periyot içinde değişim yapması sonucunda, o periyot içinde dipolün yönelme yapması için geçen süre olarak da tanımlanabilir. Relaksasyon frekansı, malzemenin rezonans frekansına karşılık gelir. Elektrik alanının frekansı, relaksasyon frekansından küçük olduğu zaman kutuplanma kolaylıkla oluşur ve elektrik alanı izler. Bu durumda dielektrik kayıplar, ihmal edilecek kadar azdır. Frekans artarak relaksasyon bölgesine ulaşıncaya, kutuplanma alana uymakta zorlanır ve faz farkı artar. Bu durumda kayıplarda maksimum olur. Frekans artmaya devam ederse, kutuplanma oluşmaz ve dielektrik sabiti hızla azalır. Kutuplanma oluşmadığı anda ise, dielektrik kayıp olmayacaktır [64].

Dielektrik sabiti, katı malzemelerin (Örneğin yalıtkanlar ve polimerler gibi) en önemli özelliklerinden biridir. Çünkü dielektrik sabiti ölçümleri, kimyasal analiz tekniklerinden daha kolaydır. Bir Impedance – Phase Analyzer cihazının kullanılması, katı malzemelerin dielektrik sabitlerinin ölçülmesi için uygun bir metottur. Bu metotta, katı malzemelerin dielektrik sabitlerinin ölçümü, C (kapasitans) ve D (kayıp faktörü) değerlerine dayanarak bulunmaktadır. Disk içine yerleştirilen katı malzemenin (Şekil 1.17) dielektrik sabiti, aşağıdaki denklemlerle hesaplanmıştır.

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r = (t/A) \cdot C \text{ [F/m]}$$

$$\epsilon_r = \frac{t \cdot C}{A \cdot \epsilon_0} = \frac{t \cdot C}{\pi \cdot (d/2)^2 \cdot \epsilon_0}$$

Burada  $\epsilon$  : Dielektrik sabiti,  $\epsilon_0$  : Boşluğun dielektrik sabiti ( $8.854 \times 10^{-12}$ ),  $\epsilon_r$  : Test cihazının bağlı dielektrik sabiti,  $t$  : Numunenin kalınlığı(m),  $A$  : Numunenin alanı(m<sup>2</sup>),  $C$  : Numunenin kapasitansı (F),  $d$  : Numunenin çapı (m).



**Şekil 1.17.** Elektrotlu test cihazı

Genellikle bağlı dielektrik sabiti  $\epsilon_r$ , ana parametredir ve “dielektrik sabiti” olarak bilinmektedir.

Elektrik alan şiddeti, katı materyal boyunca değiştiği zaman polarizasyon değişimi elektrik alan değişiminde daha yavaştır. Bu da etki sonrası dielektrik olarak bilinmektedir ve zamanın bir fonksiyonu olarak şu şekilde ifade edilmektedir

$$\phi(t) = (1/\tau) \cdot e^{t/\tau}$$

Burada  $\tau$  dielektrik relaksasyon zamanı,  $t$  ise zamandır. Bu durumda dielektrik sabiti kompleks formda yazılacak olursa,

$$\begin{aligned}\varepsilon^* &= \varepsilon' - j\varepsilon'' \\ \varepsilon' &= \varepsilon_r \cdot \cos \delta = \frac{t \cdot C}{A \cdot \varepsilon_0} \cdot \cos(\tan^{-1} D) \\ \varepsilon'' &= \varepsilon_r \cdot \sin \delta = \frac{t \cdot C}{A \cdot \varepsilon_0} \cdot \sin(\tan^{-1} D) \\ \tan \delta = D &= \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\end{aligned}$$

Burada  $\varepsilon^*$  : Kompleks dielektrik sabiti,  $\varepsilon'$  : Kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı,  $\varepsilon''$  : Kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmı,  $\tan \delta$  : Dağılım (Kayıp) faktörü, D: Test edilen numunenin dağılım faktörüdür.  $\tau$ 'yu kullanarak da  $\varepsilon'$  ve  $\varepsilon''$  hesaplanabilir.

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= \varepsilon_{r\infty} + (\varepsilon_{r0} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \varepsilon'' &= (\varepsilon_{r0} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}\end{aligned}$$

Burada  $\varepsilon_{r0}$  : Frekansın sıfır olduğu durumdaki dielektrik sabiti ve  $\varepsilon_{r\infty}$  : Frekansın sonsuz olduğu durumdaki dielektrik sabitini ifade etmektedir. Bu denklemler göstermektedir ki,  $\varepsilon'$  ve  $\varepsilon''$  frekansın bir fonksiyonudur. Frekansa bağlı bu etki “Dielektrik dağılımı” adını alır. Elektrik alan etkisi ile dipollerin sınırlı mesafede konum değiştirmesi ve yönlenmesine dielektrik polarizasyonu denilmektedir. Elektron ve atomik polarizasyonu hızlı bir polarizasyondur.  $10^{10}$  Hz’den düşük frekans bandında yapılan bütün ölçümlerde vardır. Elektron polarizasyonu yalıtkan malzemelerin tümünde görülmektedir ve oluşması için  $10^{-13}$  -  $10^{-15}$  sn yeterlidir. Dipol polarizasyonunun tamamen oluşması için dipol momentlerin büyüklüğüne göre  $10^{-4}$  -  $10^{-7}$  sn yeterlidir. İyonik polarizasyonunun tamamen oluşması için  $10^{-12}$  -  $10^{-14}$  sn yeterlidir.

Dielektrik kayıplar, polarizasyon türlerine bağlıdır. Yüzey yük polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar  $10^4$  Hz civarında, dipol polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar  $10^8$  Hz civarında, atomik polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar  $10^{12}$  Hz civarında ve elektronik polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar  $10^{16}$  Hz civarında meydana gelir. Dielektrik kayıplar, sıcaklık yükselmesi ile artar. Alternatif bir voltaj uygulandığında, önemli miktarda ısınma olur. Açığa çıkan ısı, frekans ile artar. Bunun nedeni, uygulanan elektrik alanının değişen yönüne göre yönelecek olan dipollerin ve moleküllerin

birbirine srtnmeleridir. Bu sürtünme nedeni ile ısı açığa çıkar. Komşu moleküllerde olan sürtünmeler nedeni ile molekülün, elektrik alanın değişimini izlemesi gecikmeli olur. Atomik ve elektronik grld malzemelerde sıcaklığın dielektrik sabitine etkisi, düşük sıcaklıklarda küçüktür. Yüksek sıcaklıklarda ise iyon hareketinin fazla olmasından dolayı yüksektir. Atomik kutuplanmanın grld malzemelerde sıcaklık ve frekansın etkisi çok önemlidir. Dielektrik sabiti, belli bir sıcaklıkta keskin olarak artar ve düşük frekanslarda artan sıcaklıkla daha hızlı artar. Böylelikle, Dielektrik kayıpların ( $\tan \delta$ ) piklerinin pozisyonu yüksek sıcaklıklara doğru kayacaktır ki, bu durumda dielektrik sabiti ( $\epsilon$ )’de artan frekansla azalacaktır [63].

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Kullanılan Cihazlar

- ❖ Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L. 180 model
- ❖  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarının alınması için JEOL 90 MHz  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrometresi
- ❖ IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresi
- ❖ Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50 termobalans
- ❖ Polimerlerin TGA eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50 termobalans
- ❖ Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının tayini için Agilent 1100 series, Gel Permeation Chromatography (GPC) cihazı
- ❖ Gaz kütle kromatografisi analizi için MD800 marka GC-MS cihazı
- ❖ Kurutma işlemleri için Elektro-Mag M50 model etüv
- ❖ Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 marka magnetik karıştırıcı
- ❖ Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (motor yağı) ve termostat
- ❖ Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri.

### 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

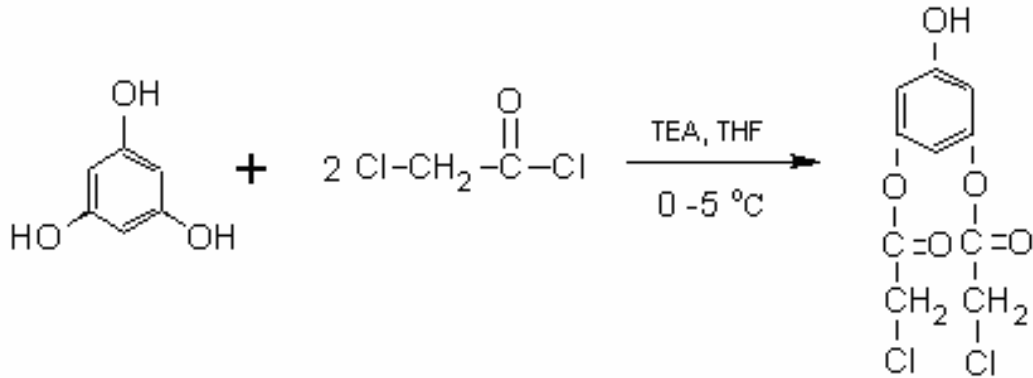
- ❖ **Kurutucular:** Magnezyum sülfat ( $\text{MgSO}_4$ ), kalsiyum klorür ( $\text{CaCl}_2$ )
- ❖ **Durdurucu:** Hidrokinon
- ❖ **Başlatıcı:** Radikalik polimerizasyon için AIBN (kloroformda çözülüp metil alkolde kristallendirildi)
- ❖ **Monomerler:** n-bütilmetakrilat, izo-bütilmetakrilat, etilmetakrilat, metilmetakrilat, izo-bornilmetakrilat ve stiren (bütün monomerler merc olup %5'lik NaOH çözeltisi ile yıkanıp vakum altında damıtılarak kullanıldı)
- ❖ **Çözücüler:** 1,4-dioksan, toluen, aseton, etil alkol, karbon sülfür, kloroform, diklorometan, dietileter, petrol eteri ve NMR spektrumları için döterolanmış kloroform (d-kloroform)
- ❖ **Çöktürücüler:** Etil alkol, metil alkol, n- hekzan, petrol eteri
- ❖ **Katalist sistem:** CuBr ve 2,2' - bipiridin
- ❖ **İnert gaz:** Argon gazı



### 2.3. 3,5-di(kloro asetato) Fenol'ün Hazırlanması

3,5-di(kloro asetato) fenol bileşiğini hazırlamak için trihidroksi benzendeki iki hidroksil grubu, iki mol klorasetil klorür bileşiği ile kontrollü esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, trihidroksibenzen (0.1 mol), trietilamin bazı (TEA) (0.21 mol) ve susuz tetrahidrofuran çözücüsü (THF) (100 mL), CaCl<sub>2</sub> tüpü bağlı üç ağızlı 250 ml'lik bir reaksiyon balonunun içine konulup bir buz banyosu içinde, 0-5 °C aralığında bir sıcaklık ortamı sağlanıncaya kadar, çözelti bir magnetik karıştırıcı ile sürekli olarak karıştırıldı. En son klorasetil klorür (0.2 mol), bir damlatma hunisi yardımıyla çözelti üzerine damlatılarak 6 saatlik bir süre içinde esterleşme reaksiyonu gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda oluşan tri etil amonyum klorür tuzu süzülerek ortamdaki ayrıldı ve THF çözücüsü vakum altında çözelti bileşiminden uzaklaştırıldı.

1,3,5-tris(kloroasetato)benzen, monokloroasetatodihidroksibenzen ve trihidroksibenzen gibi yan ürünler CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:CHCl<sub>3</sub> (1:4 oranında) çözücü karışımı varlığında kolon kromatografisi ile, 3,5-di(kloro asetato) fenol bileşiğinden izole edildi. Saf olarak elde edilen 3,5-di(kloro asetato) fenol bileşiğinin yapısı, <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR ve gaz-kütle kromatografisi (GC-MS) teknikleri ile karakterize edildi. Şekil 2.1, 3,5-di(kloro asetato) fenol bileşiğinin yapısını göstermektedir.

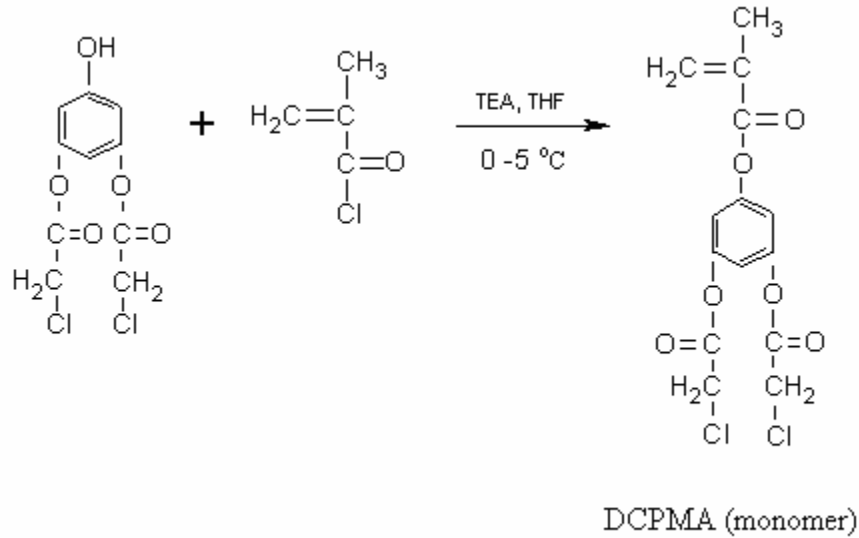


Şekil 2.1. 3,5-di(kloro asetato) fenol bileşiği

### 2.4. 3,5-di(kloro asetato) Fenil Metakrilat (DCPMA) Monomerinin Hazırlanması

3,5-di(kloro asetato) fenol bileşiğinin esterleşme reaksiyonuna benzer olarak, 3,5-di(kloro asetato) fenil metakrilat (DCPMA) monomerinin sentezi gerçekleştirildi. Bunun için, 3,5-di(kloro asetato) fenol (0.010 mol), trietilamin (0.011 mol) ve susuz tetrahidrofuran (200

ml),  $\text{CaCl}_2$  tüpü bağlı üç ağızlı 250 ml'lik bir reaksiyon balonunun içine konulup bir buz banyosu içinde,  $0-5^\circ\text{C}$  aralığında bir sıcaklık ortamı sağlanıncaya kadar, çözelti bir magnetik karıştırıcı ile sürekli olarak karıştırıldı. Bu sıcaklık ortamında, metakriloil klorür (0.010 mol), bir damlatma hunisi yardımıyla çözelti üzerine damlatılarak 2 saatlik bir süre içinde monomer sentezi gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda oluşan trietil amonyum klorür tuzu süzülerek ortamdan ayrıldı ve THF çözücüsü vakum altında çözelti ortamından uzaklaştırıldı. Son karışım diklorometan çözücüsüne alınarak seyreltik  $\text{NaHCO}_3$  çözeltisi ile dört kez ekstrakte edildi. Organik faz, kapalı bir kap içinde  $\text{MgSO}_4$  varlığında soğuk ortamda 24 saat bekletildi. Daha sonra süzülüp vakum ortamında diklorometan uzaklaştırıldı. 3,5-di(kloroasetato) fenil metakrilat (DCPMA) monomeri,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CHCl}_3$  (1:4 oranında) çözücü karışımı varlığında kolon kromatografisi ile diğer safsızlıklardan izole edildi. Saf olarak elde edilen DCPMA monomeri,  $^1\text{H-NMR}$  ve FT-IR teknikleri ile karakterize edildi. Şekil 2.2, 3,5-di(kloroasetato) fenil metakrilat (DCPMA) monomerinin yapısını ve sentez reaksiyonunu göstermektedir.

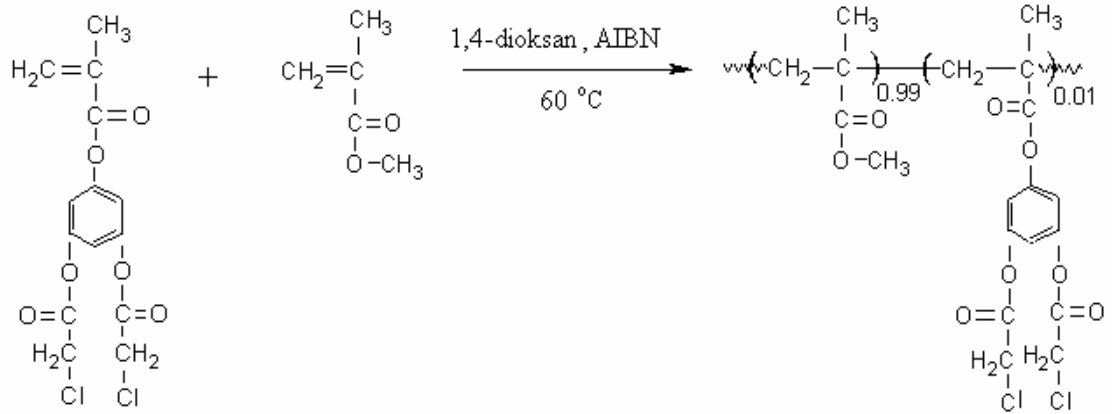


**Şekil 2.2.** 3,5-di(kloroasetato) fenil metakrilat (DCPMA) monomerinin sentezi

## 2.5. 3,5-di(kloroasetato) Fenil Metakrilat (DCPMA) Monomeri ile Metil Metakrilatın Kopolimerizasyonu

Bir reaksiyon balonunu içine 5.0 gr metil metakrilat, 0.20 gr 3,5-di(kloroasetato) fenil metakrilat (DCPMA) ve 0.039 gr 2,2'-azobis(izobütironitril) ilave edildi ve 20 ml 1,4-dioksan çözücüsünde çözüldü. Çözelti 15 dakika inert argon gazı ile etkileştirildikten sonra balonun ağzı

kapatıldı ve önceden 60°C'ye ayarlanmış bir yağ banyosuna daldırılarak monomerlerin serbest radikal kopolimerizasyonu başlatıldı. 24 saat süren kopolimerizasyon sonunda, polimer diklorometan çözücüsünde çözülerek etanol içinde damlatılarak çöktürüldü. Saflaştırma amacıyla, aynı çözücü ve çöktürücü sistemi kullanılarak iki kez tekrarlanan çöktürme işlemi sonunda elde edilen beyaz renkli kopolimer (makrobaşılatıcı; DCPMA/MMA=1/99), vakum altında 45°C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, DSC teknikleri kullanılarak polimerin yapısı karakterize edildi. Kopolimerin oluşum mekanizması Şekil 2.3'de gösterildi.



**Şekil 2.3.** Kopolimerin (makrobaşılatıcı) oluşum mekanizması

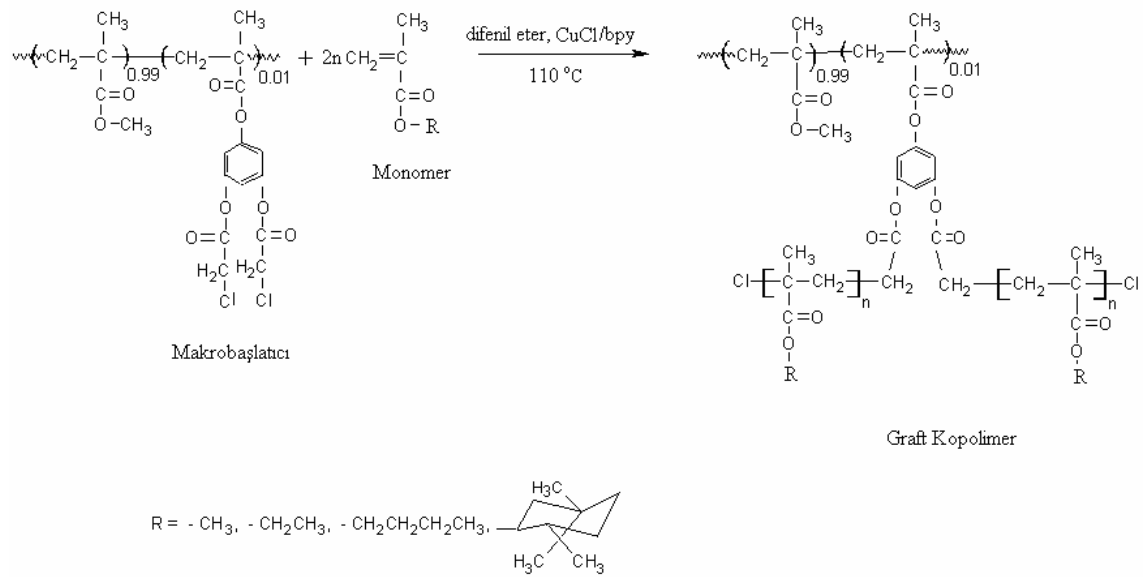
## 2.6. ATRP Metoduyla İki Kollu Graft Kopolimerizasyon

Bütün graft kopolimerizasyonlar aşağıdaki genel proses takip edilerek gerçekleştirildi. Kopolimerizasyonlarda makrobaşılatıcı (%1 DCPMA):CuCl:bipiridin:monomer oranları (molca) sırasıyla 1:2:4:200 olarak alındı. Bu amaçla ATRP için gerekli olan şartlar ve reaktifler Tablo 2.1'de özetlendi. İlk olarak, Argon gazından geçirilen bir polimerizasyon tüpüne iki kollu makrobaşılatıcı konulup yeteri miktardaki difenil eter içinde çözülerek argon gazından geçirildi. Üzerine katalist sistem olarak CuCl ve bipiridin (bpy) sırayla konulduktan sonra tekrar argon gazından geçirilip kompleks oluşturuldu. Oluşturulan kompleks üzerine gerekli miktardaki monomer ilave edilerek karışım argon gazıyla 10 dakika daha etkileştirildi. Tüpün ağzı kapatılıp önceden istenilen sıcaklığa ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak graft kopolimerizasyonlar başlatıldı. Kopolimerizasyon sonunda, graft kopolimerler diklorometan çözücüsünde çözülüp, 3-4 damla seyreltik HCl çözeltisi içeren çöktürücülerde damlatılarak çöktürüldü. Saflaştırma

amacıyla, aynı şekilde iki kez tekrarlanan çöktürme işlemiyle elde edilen graft kopolimerler, vakum altında 45 °C’de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Kopolimerlerin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, DSC teknikleriyle karakterize edildi. Kopolimerlerin oluşum mekanizması Şekil 2.4’de gösterildi.

**Tablo 2. 1.** İki kollu graft kopolimerizasyon için ATRP şartları

| Graft kopolimer | Makrobaşılatıcı(gr) (%1DCPMA)(1mol) | CuCl(gr) (2mol) | Bpy(gr) (4mol) | Monomer(gr) (200mol) | Tpol. (°C) | Süre | Çöktürücü |
|-----------------|-------------------------------------|-----------------|----------------|----------------------|------------|------|-----------|
| MMA             | 0.1                                 | 0.0019          | 0.0062         | 0.194                | 110        | 48   | etanol    |
| EMA             | 0.1                                 | 0.0019          | 0.0062         | 0.220                | 110        | 48   | n-hekzan  |
| n-BütMA         | 0.1                                 | 0.0019          | 0.0062         | 0.280                | 110        | 48   | metanol   |
| IBMA            | 0.1                                 | 0.0019          | 0.0062         | 0.431                | 110        | 24   | etanol    |



**Şekil 2.4.** Graft kopolimerlerin oluşum mekanizması

## 2.7. PIBMA ile İki Kollu Makrobaşılatıcının Blendlerinin Hazırlanması

Polimerlerin karışabilirliklerini incelemek için PIBMA ile iki kollu makrobaşılatıcının blendleri hazırlandı. Bu amaçla, 0.5 gr PIBMA ile 0.5 gr iki kollu makrobaşılatıcı bir beher içine alınarak diklorometan içinde çözüldü. Daha sonra bir magnetik karıştırıcı ile çözücü tamamen

uzaklaşınca kadar karıştırıldı. Geri kalan polimer kalıntısı 40<sup>0</sup>C’de vakum altında sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Karışabilirlik özelliği DSC tekniği ile karakterize edildi.

## **2.8. n-Bütil Metakrilatın İki Kollu Graftlaşma Kinetiğinin İncelenmesi**

n-Bütil metakrilatın iki kollu graftlaşma kinetiğinin incelenmesi amacıyla aynı oranda ATRP bileşimini içeren bir seri graft kopolimer örneği hazırlandı. Bu amaçla bütün örnekler için her bir polimer tüpüne iki kollu makrobaşılatıcı (0.2 gr), yeteri miktardaki difenil eter, CuBr (0.0059gr) ve bipiridin (0.0131gr) katalizörü ve n-ButMA (0.6gr) monomeri sırayla konulduktan sonra karışımlar argon gazıyla 10 dakika etkileştirildi. Tüplerin ağzı kapatılıp 110<sup>0</sup>C’ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak n-ButMA örneklerinin graftlaşmaları başlatıldı. Farklı sürelerde(ortalama 20 saat aralıklarda) kopolimer örnekleri yağ banyosundan çıkarılıp kopolimerizasyonlar sonlandırıldı. Kopolimerler diklorometan çözücüsünde çözülüp, 3-4 damla seyreltik HCl çözeltisi içeren n-hekzan içinde damlatılarak çöktürüldü. Bu işlemler ikişer kez tekrarlandı. Kopolimerler, vakum altında 45<sup>0</sup>C’de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Kopolimerlerin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve DSC teknikleri ile karakterize edildi.

## **2.9. Etil Metakrilatın Stiren ile İki Kollu Graft-Blok Kopolimerizasyonu**

Blok kopolimerin hazırlanması için ilk olarak iki kollu makrobaşılatıcıdan yan dallarında EMA gruplarını içeren ve EMA birimlerinin zincir uçlarında da aktif halojen bulunduran EMA’nın graft kopolimeri, yukarıda açıklandığı gibi ATRP metodu ile hazırlandı. Bu graft kopolimerin makrobaşılatıcı olarak kullanılarak bir miktar difenil eter içinde çözüldü ve üzerine katalist sistem olarak CuBr (0.0067gr) ve bipiridin (0.0148gr), graft komonomer olarak da stiren(0.486gr) sırayla ilave edildi. Karışım argon gazıyla 10 dakika etkileştirildi. Tüpün ağzı kapatılıp 130 <sup>0</sup>C’ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak EMA’nın St ile graft-blok kopolimerizasyonu başlatıldı. 120 saat süren kopolimerizasyon sonunda, blok kopolimer diklorometan çözücüsünde çözülüp, 3-4 damla seyreltik HCl çözeltisi içeren etanol içinde damlatılarak çöktürüldü. Bu işlemler ikişer kez tekrarlandı. Blok kopolimer, vakum altında 45<sup>0</sup>C’de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Kopolimerlerin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve DSC teknikleri ile karakterize edildi.

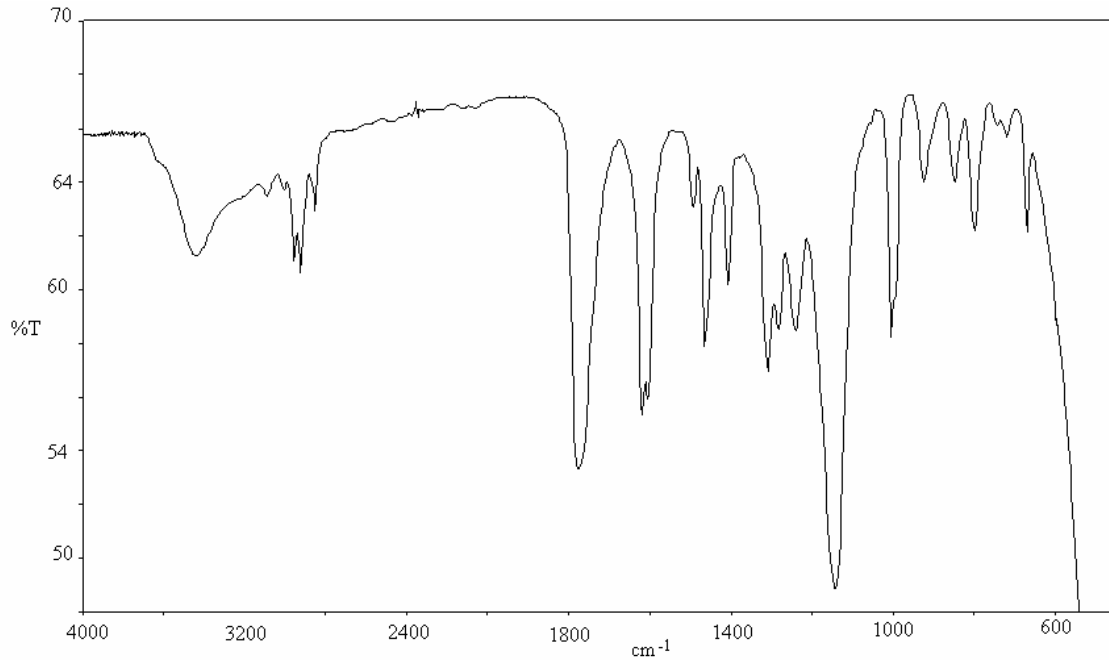
### 3. SONUÇLAR

#### 3.1. 3,5-di(kloro asetato) Fenol'ün Karakterizasyonu

3,5-Di(kloro asetato) fenol'ün IR spektrumu Şekil 3.1 ve değerlendirmesi Tablo 3.1'de;  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu Şekil 3.2 ve değerlendirmesi Tablo 3.2'de; MS spektrumu Şekil 3.3 ve değerlendirmesi Tablo 3.3'de verildi.

**Tablo 3.1.** 3,5-Di(kloro asetato) fenol'ün IR spektrum değerlendirmesi

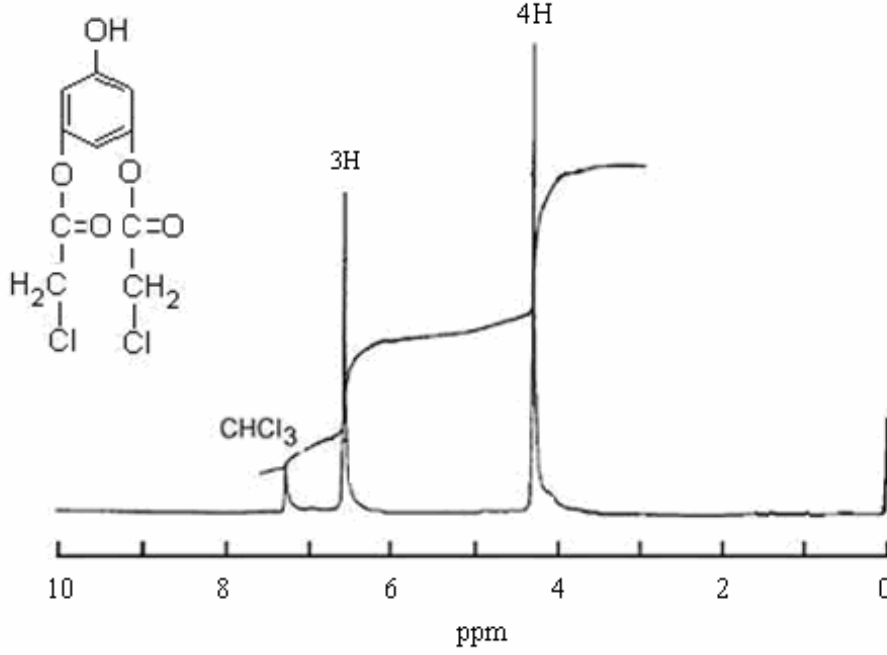
| Dalga Sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Titreşim Türü                                  |
|-----------------------------------|------------------------------------------------|
| 3438                              | fenolik -OH gerilmesi                          |
| 3087–3010 ve 2956–2851            | Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri |
| 1778                              | -OC=O (ester karbonili)                        |
| 1609                              | aromatik C=C çift bağ gerilmesi                |
| 1466-1370                         | alifatik C-H eğilmesi                          |
| 1114                              | C-O asimetrik gerilme                          |



**Şekil 3.1.** 3,5-Di(kloro asetato) fenol'ün IR spektrumu

**Tablo 3.2.** 3,5-Di(kloro asetato) fenol'ün  $^1\text{H}$ -NMR değeriendirmesi

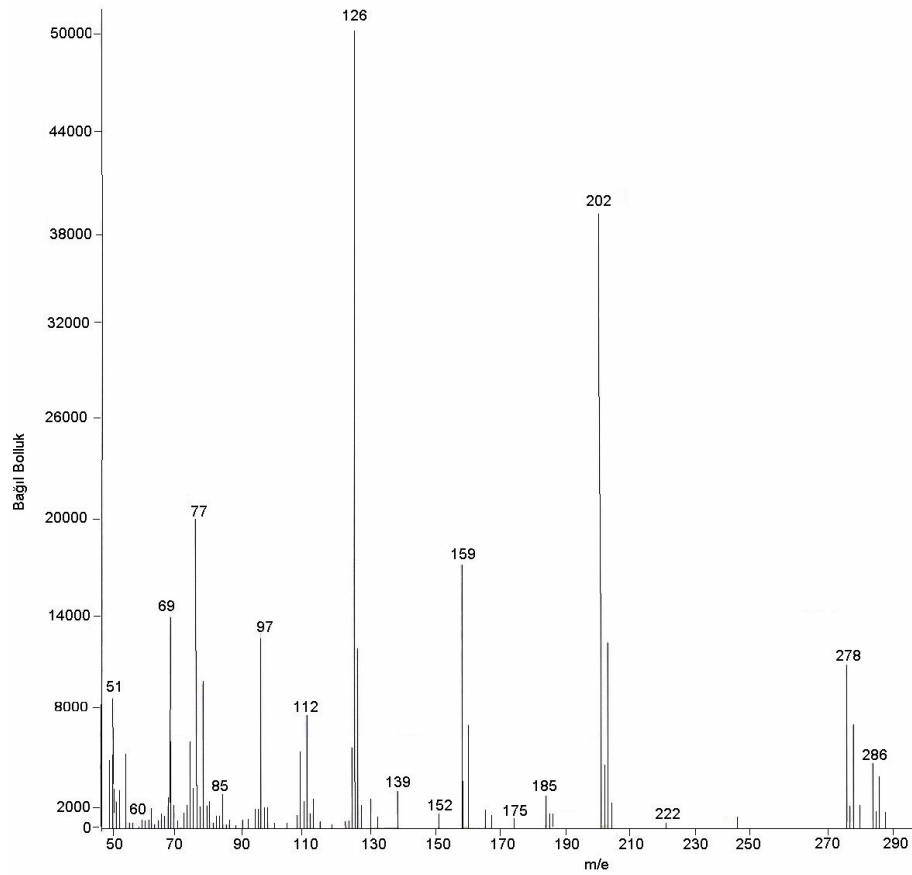
| Kimyasal kayma(ppm) | Proton Türü                          |
|---------------------|--------------------------------------|
| 6.70                | aromatik halka protonları (3H)       |
| 4.27                | -CH <sub>2</sub> -Cl protonları (4H) |



**Şekil 3.2.** 3,5-Di(kloro asetato) fenol'ün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

**Tablo 3.3.** 3,5-Di(kloro asetato) fenol'ün MS spektrumunun bazı iyon (+) parçacıkları

| MS'deki m/e sinyalleri | Önerilen yapı                                                               |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 51                     | $\text{C}_4\text{H}_3^+$                                                    |
| 77                     | $\text{C}_6\text{H}_5^+$                                                    |
| 126                    | Tri hidroksi benzen(+)[Temel pik]                                           |
| 202                    | 3,5-di(kloro asetato) fenol'den $\text{ClCH}_2\text{CO}$ 'nin ayrılmış hali |
| 278                    | $[\text{3,5-Di(kloro asetato) fenol}]^+$ (molekül iyon piki)                |



**Şekil 3.3.** 3,5-Di(kloro asetato) fenol'ün MS spektrumu

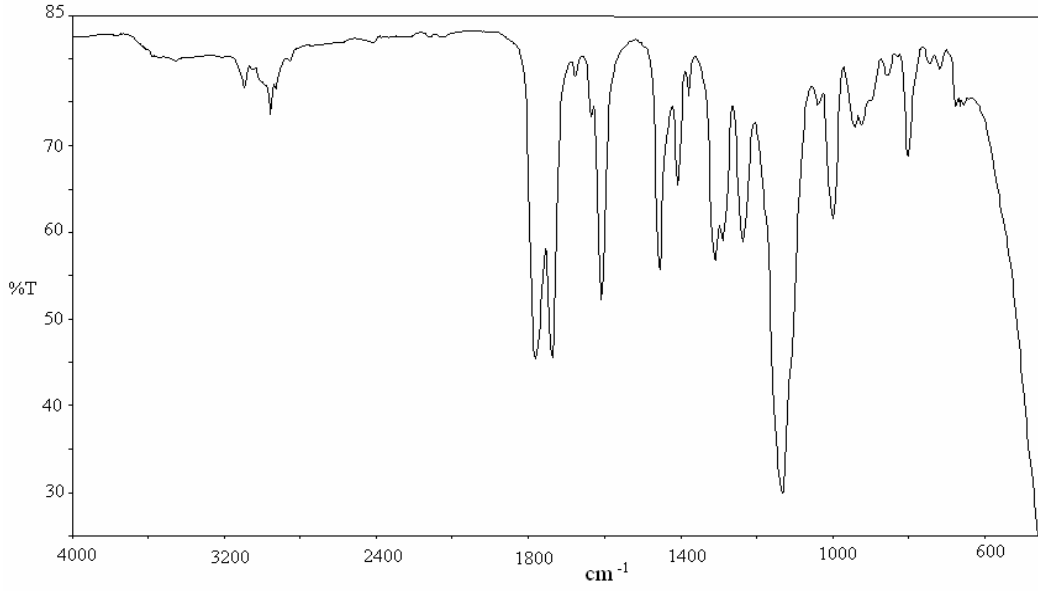
### 3.2. 3,5-Di(kloro asetato) fenil metakrilat (DCPMA) monomerinin karakterizasyonu

3,5-Di(kloro asetato) fenil metakrilat (DCPMA) monomerinin IR spektrumu Şekil 3.4 ve değerlendirmesi Tablo 3.4'de;  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 3.5 ve değerlendirmesi Tablo 3.5'de; MS spektrumu Şekil 3.6 ve değerlendirmesi Tablo 3.6'da verildi.

**Tablo 3.4.** 3,5-di(kloro asetato) fenil metakrilat'ın (DCPMA) IR spektrum değerlendirmesi

| Dalga Sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Titreşim Türü                                  |
|-----------------------------------|------------------------------------------------|
| 3093–3010 ve 2961–2857            | Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri |
| 1782                              | -OC=O (dikloro asetato ester karbonili)        |
| 1739                              | -OC=O (metakrilat ester karbonili)             |
| 1632                              | vinil grubundaki C=C çift bağ gerilmesi        |
| 1609                              | aromatik C=C çift bağ gerilmesi                |
| 1466-1371                         | alifatik C-H eğilmesi                          |
| 1133                              | C-O asimetrik gerilmesi                        |

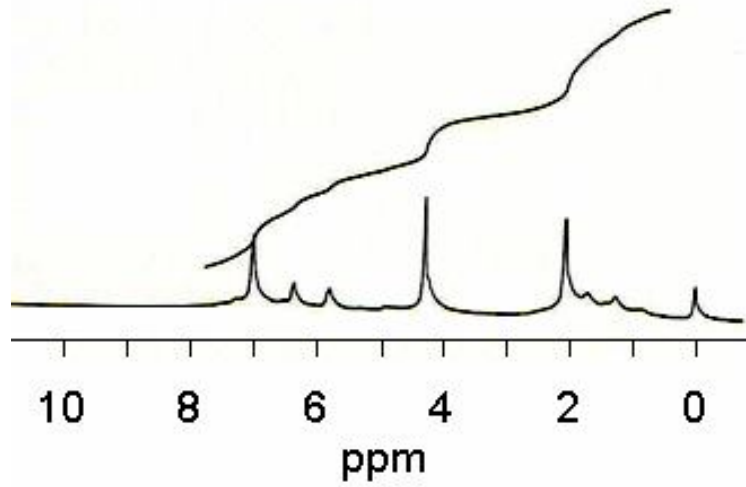




**Şekil 3.4.** 3,5-di(kloro asetato) fenil metakrilat'ın (DCPMA) IR spektrumu

**Tablo 3.5.** 3,5-di(kloro asetato) fenil metakrilat'ın (DCPMA) <sup>1</sup>H-NMR değerlendirmesi

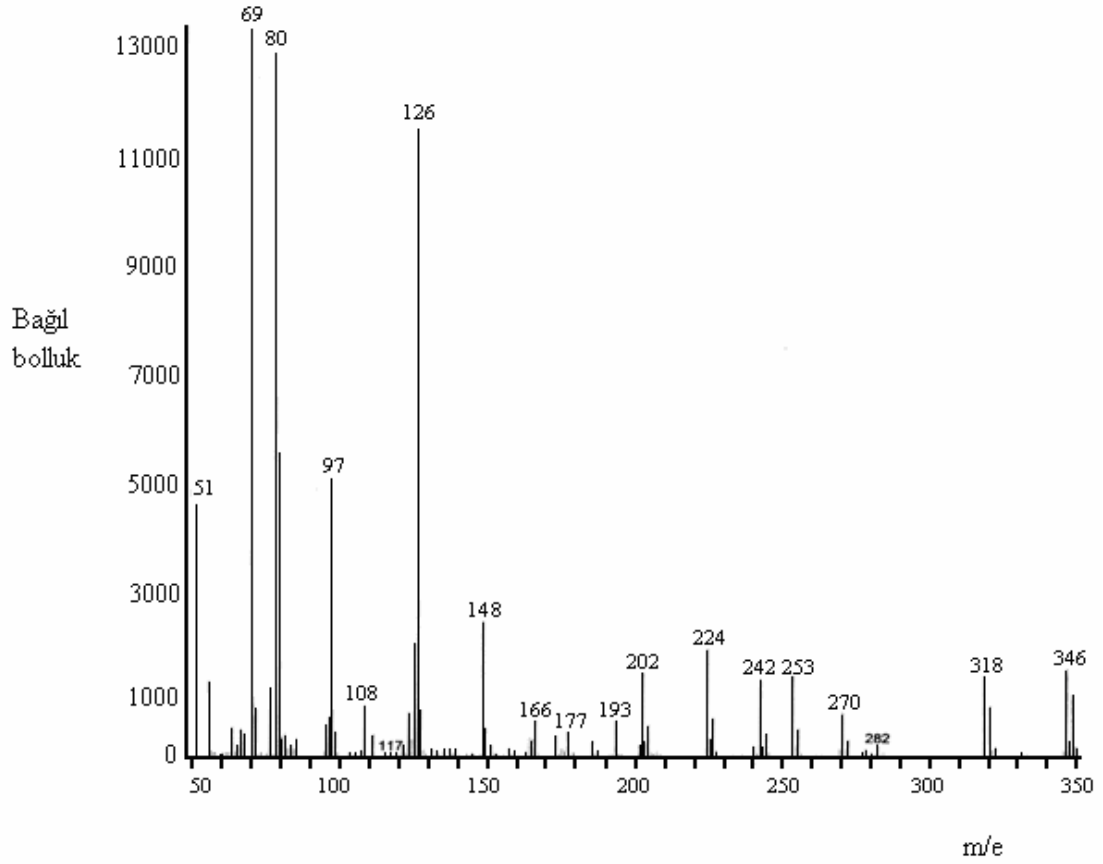
| Kimyasal Kayma(ppm) | Proton Türü                                                                           |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 6.97                | aromatik halka protonları                                                             |
| 5.80 – 6.35         | vinil protonları (6,35 ppm C=O'e göre cis protonu, 5,80 ppm C=O'e göre trans protonu) |
| 4.25                | klora komşu metilen (-CH <sub>2</sub> -Cl) protonları                                 |
| 1.97                | vinile komşu -CH <sub>3</sub> protonları                                              |



**Şekil 3.5.** 3,5-di(kloro asetato) fenil metakrilat'ın (DCPMA) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

**Tablo 3.6.** 3,5-di(kloro asetato) fenil metakrilat'ın (DCPMA) MS spektrumu değerlendirmesi

| MS'deki yüksek m/e değeri | Önerilen yapı                                                                              |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 69                        | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(+)$ (temel pik)                                |
| 77                        | $\text{C}_6\text{H}_5(+)$                                                                  |
| 80                        | $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$                                                        |
| 107                       | $(\text{M}-1)+, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ph}$                                           |
| 126                       | Tri hidroksi benzen(+)                                                                     |
| 146                       | $(\text{M}-2), \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCOCH}_2\text{Cl}$ |
| 193                       | DCPMA'dan $\text{ClCH}_2\text{CO}(+)$ grubunun ayrılmış hali                               |
| 270                       | DCPMA'dan 2 mol $\text{ClCH}_2\text{CO}(+)$ grubunun ayrılmış hali                         |
| 347                       | DCPMA monomeri (M-2) (moleküler pik)                                                       |



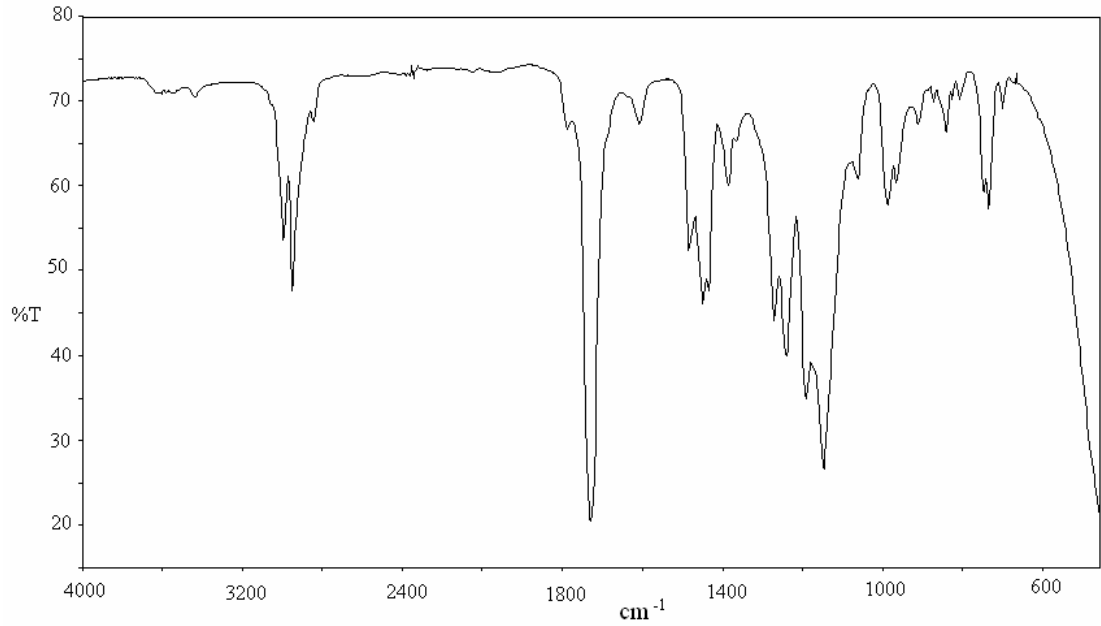
**Şekil 3.6.** 3,5-di(kloro asetato) fenil metakrilat'ın MS spektrumu

### 3.3. İki Kollu Makrobaşılatıcının (PDCPMA:0.01-co-PMMA:0.99) Karakterizasyonu

Graft kopolimerlerin sentezinde iki kollu makrobaşılatıcı olarak kullanılan PDCPMA:0.01-co-MMA:0.99 kopolimerinin IR spektrumu Şekil 3.7 ve değerlendirmesi Tablo 3.7’de; <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 3.8 ve değerlendirmesi Tablo 3.8’de verildi.

**Tablo 3.7.** İki kollu makrobaşılatıcının IR spektrum değerlendirmesi

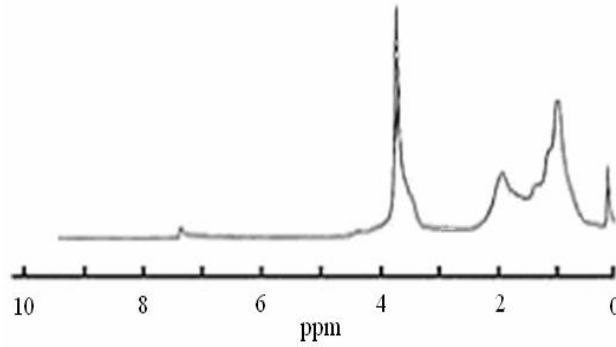
| Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> ) | Titreşim Türü                                       |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 2994–2846                        | alifatik C-H gerilmesi                              |
| 1786                             | DCPMA birimlerindeki -OC=O ester karbonili          |
| 1730                             | MMA birimlerindeki -OC=O metakrilat ester karbonili |
| 1610                             | aromatik C=C çift bağ gerilmesi                     |
| 1467–1373                        | alifatik C-H eğilmesi                               |
| 1149                             | C-O asimetrik gerilme                               |



**Şekil 3.7.** İki kollu makrobaşılatıcının IR spektrumu

**Tablo 3.8.** İki kollu makrobaşılatıcının  $^1\text{H}$ -NMR değerlendirmesi

| Kimyasal Kayma(ppm) | Proton Türü                                                |
|---------------------|------------------------------------------------------------|
| 4.27                | DCPMA birimlerindeki klora komşu metilen protonları        |
| 3.65                | MMA birimlerindeki $-\text{COOCH}_3$ protonları            |
| 1.1 – 1.93          | ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ protonları |



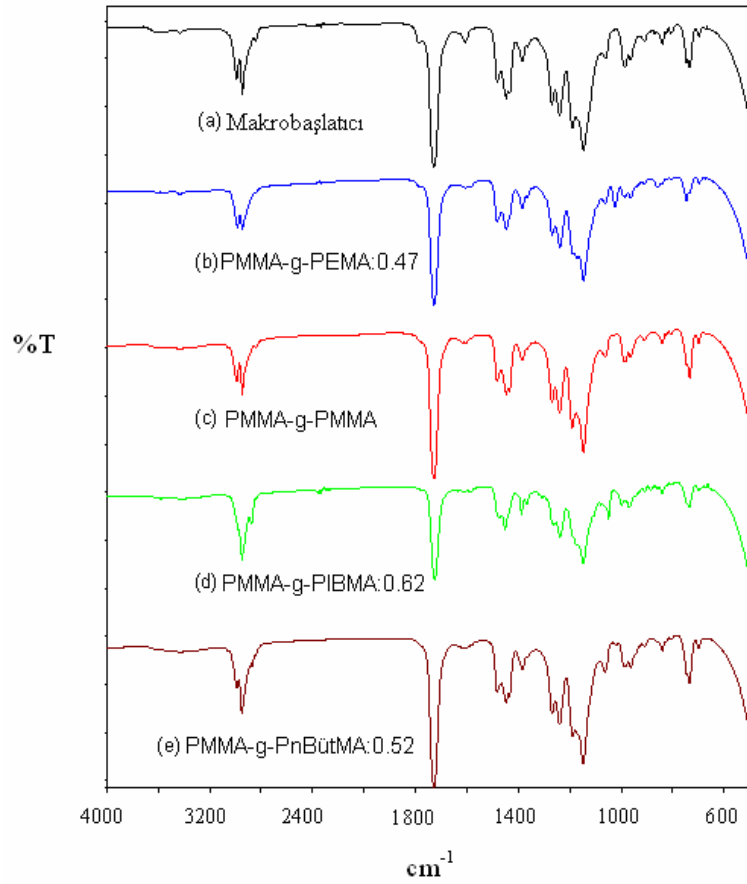
**Şekil 3.8.** İki kollu makrobaşılatıcının  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

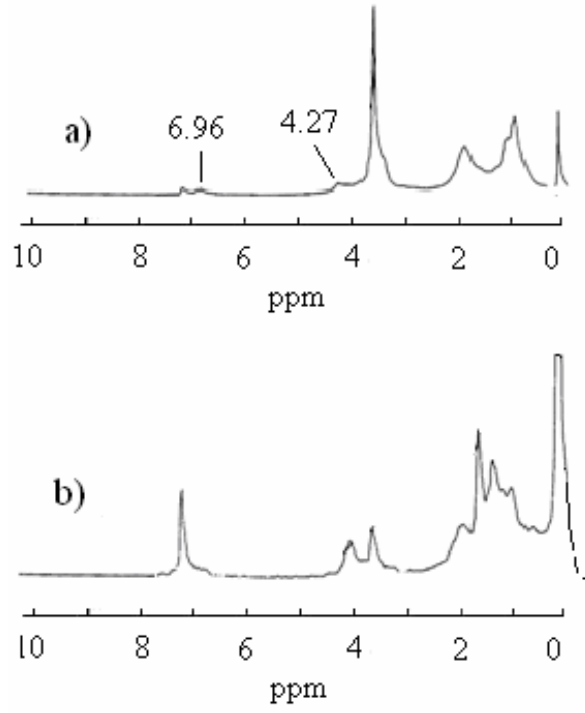
#### **3.4. İki Kollu Makrobaşılatıcı ile Hazırlanan EMA, MMA, n-ButMA ve IBMA Graft Kopolimerlerinin Karakterizasyonu**

PDCPMA:0.01-co-PMMA:0.99 kopolimerinin iki kollu makrobaşılatıcı olarak kullanılmasıyla hazırlanan etil metakrilat, metil metakrilat, n-bütül metakrilat ve izo-bornil metakrilatın iki kollu graft kopolimerlerinin IR spektrumları Şekil 3.9 ve değerlendirmeleri Tablo 3.9’da; %1 ve %3 oranında DCPMA birimlerini içeren makrobaşılatıcıların ve graft kopolimerlerinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.10 ve Şekil 3.12’de, değerlendirmeler Tablo 3.10’da verildi. Ayrıca, PMMA-g-PEMA:0.47 graft kopolimerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 3.11’de, değerlendirmesi Tablo 3.10’da verildi.

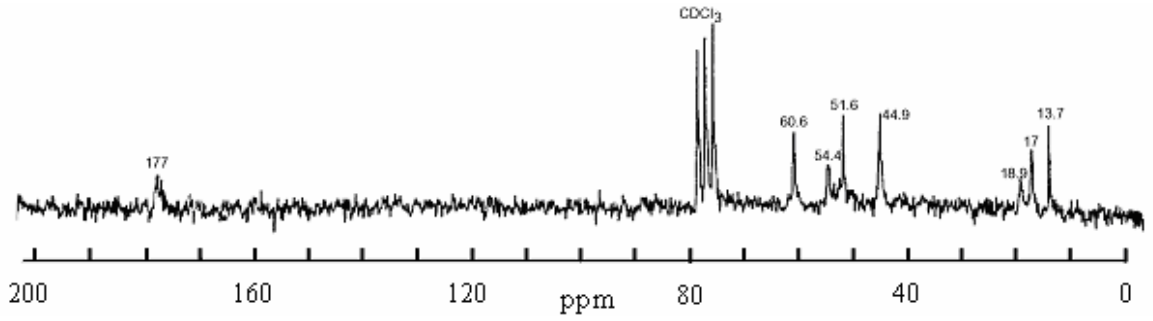
**Tablo 3.9.** İki kollu graft kopolimerlerin IR spektrumlarının değerdendirmeleri

| Polimer                  | Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> ) | Titreşim Türü                                       |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------|
| PDCPMA:0.01-co-PMMA:0.99 | 2994–2846                        | alifatik C-H gerilmesi                              |
|                          | 1786                             | DCPMA birimlerindeki -OC=O ester karbonili          |
|                          | 1728                             | MMA birimlerindeki -OC=O metakrilat ester karbonili |
|                          | 1609                             | aromatik C=C çift bağ gerilmesi                     |
| PMMA-g-PEMA:0.47         | 2950–2989                        | alifatik C-H gerilmesi                              |
|                          | 1729                             | EMA ve MMA birimlerindeki ester C=O gerilmesi       |
| PMMA-g-PnBütMA:0.52      | 2846–2994                        | alifatik C-H gerilmesi                              |
|                          | 1730                             | n-BütMA birimlerindeki metakrilat ester karbonili   |
|                          | 1149                             | C-O asimetrik gerilme                               |
| PMMA-g-PIBMA:0.62        | 2840–2983                        | alifatik C-H gerilmesi                              |
|                          | 1725                             | IBMA birimlerindeki metakrilat ester karbonili      |
|                          | 1151                             | C-O asimetrik gerilme                               |

**Şekil 3.9.** İki kollu graft kopolimerlerin IR spektrumları



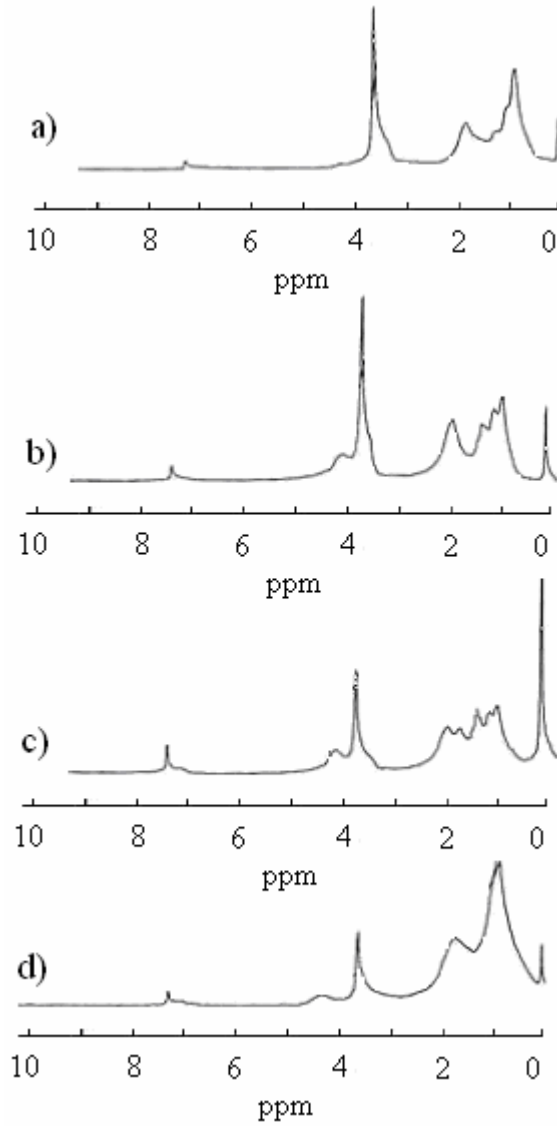
**Şekil 3.10.** a) İki kollu Makrobaşılatıcı (%3DCPMA) b) PMMA-g-PEMA:0.63 graft kopolimerlerinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları



**Şekil 3.11.** PMMA-g-PEMA:0.47 graft kopolimerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

**Tablo 3.10.** İki kollu makrobaşılatıcı ve graft kopolimerlerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarının değerlendirmeleri

| Polimer                                    | Kimyasal Kayma (ppm) | Sinyal Türü                                                               |
|--------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| PDCPMA:0.01-co-PMMA:0.99                   | 7.25                 | CHCl <sub>3</sub>                                                         |
|                                            | 4.27                 | DCPMA birimlerindeki klora komşu metilen protonları                       |
|                                            | 3.65                 | MMA birimlerindeki –COOCH <sub>3</sub> protonları                         |
|                                            | 1.1 – 1.93           | Ana zincirdeki –CH <sub>2</sub> ve –CH <sub>3</sub> protonları            |
| PDCPMA:0.03-co-PMMA:0.97                   | 7.25                 | CHCl <sub>3</sub>                                                         |
|                                            | 6.96                 | DCPMA birimlerindeki aromatik halka protonları                            |
|                                            | 4.27                 | DCPMA birimlerindeki klora komşu metilen protonları                       |
|                                            | 3.65                 | MMA birimlerindeki –COOCH <sub>3</sub> protonları                         |
|                                            | 1.1 – 1.93           | Ana zincirdeki –CH <sub>2</sub> ve –CH <sub>3</sub> protonları            |
| PMMA-g-PEMA:0.47                           | 7.25                 | CHCl <sub>3</sub>                                                         |
|                                            | 4.1                  | EMA birimlerindeki –COOCH <sub>2</sub> – protonları                       |
|                                            | 3.65                 | MMA birimlerindeki –COOCH <sub>3</sub> protonları                         |
|                                            | 1.0 – 1.99           | Ana zincir ve yan daldaki CH <sub>2</sub> ve –CH <sub>3</sub> protonları  |
| PMMA-g-PnBütMA:0.52                        | 7.2                  | CHCl <sub>3</sub>                                                         |
|                                            | 4.14                 | n-BütMA birimlerindeki –COOCH <sub>2</sub> – protonları                   |
|                                            | 3.65                 | MMA birimlerindeki –COOCH <sub>3</sub> protonları                         |
|                                            | 1.0 – 1.99           | Ana zincir ve yan daldaki –CH <sub>2</sub> ve –CH <sub>3</sub> protonları |
| PMMA-g-PIBMA:0.62                          | 7.2                  | CHCl <sub>3</sub>                                                         |
|                                            | 4.30                 | IBMA birimlerindeki –COOCH– protonları                                    |
|                                            | 3.65                 | MMA birimlerindeki –COOCH <sub>3</sub> protonları                         |
|                                            | 1.0 – 1.99           | Ana zincir ve yan daldaki CH <sub>2</sub> ve –CH <sub>3</sub> protonları  |
| PMMA-g-PEMA:0.47<br>( <sup>13</sup> C-NMR) | 177                  | EMA ve MMA birimlerindeki ester C=O karbonu                               |
|                                            | 77–79                | CDCl <sub>3</sub>                                                         |
|                                            | 51.6                 | EMA birimlerindeki –OOCH <sub>2</sub> - karbonu                           |
|                                            | 44.9                 | MMA birimlerindeki –OOCH <sub>3</sub> karbonu                             |
|                                            | 19 ve 13             | Ana zincir ve yan daldaki –CH <sub>3</sub> karbonları                     |



**Şekil 3.12.** İki kollu graft kopolimerlerin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları: a) Makrobaşlatıcı (%1DCPMA), b) PMMA-g-PEMA:0.47, c) PMMA-g-PnBütMA:0.52, d) PMMA-g-PIBMA:0.62.

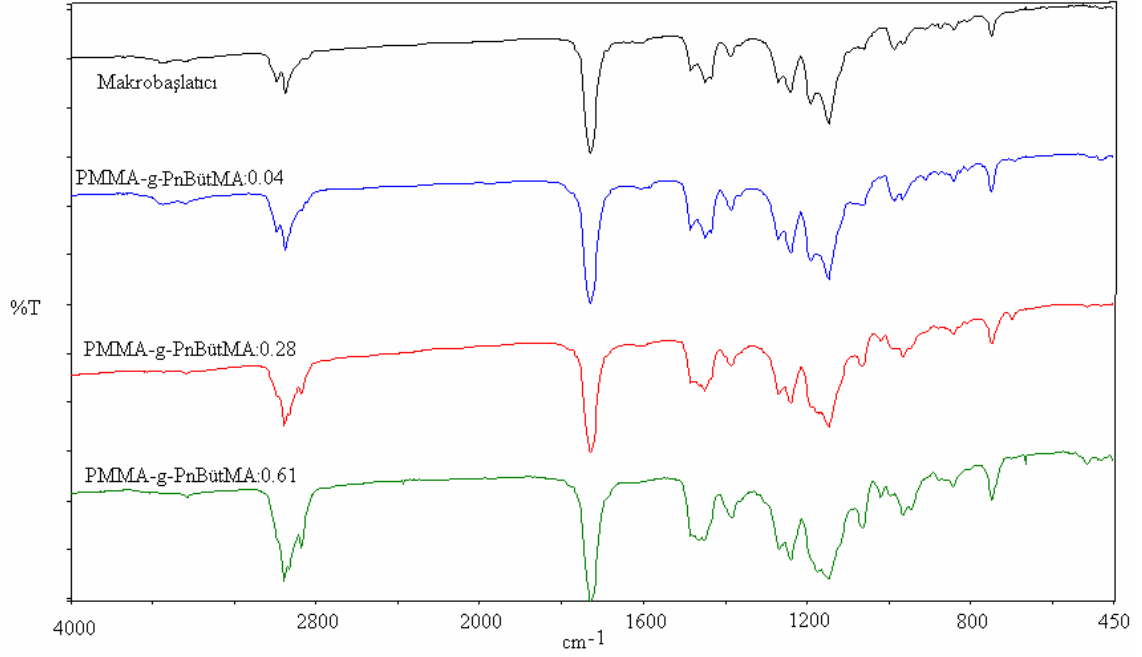
### 3.5. n-Bütıl Metakrilatın İki Kollu Graftlaşma Kinetiği

n-Bütıl metakrilat'ın iki kollu graftlaşma kinetiğinin incelenmesi amacıyla aynı oranda ATRP bileşimini içeren ve değişik sürelerde sonlandırılan nBütMA'nın bir seri graft kopolimeri hazırlandı. Bu graft kopolimer serisinin IR spektrumları Şekil 3.13 ve değerlendirmeleri Tablo 3.11'de;  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları Şekil 3.15 ve değerlendirmeleri Tablo 3.12'de verildi. Ayrıca, PMMA-g-PnBütMA:0.04 kopolimerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 3.14 değerlendirmesi Tablo 3.12'de verildi.

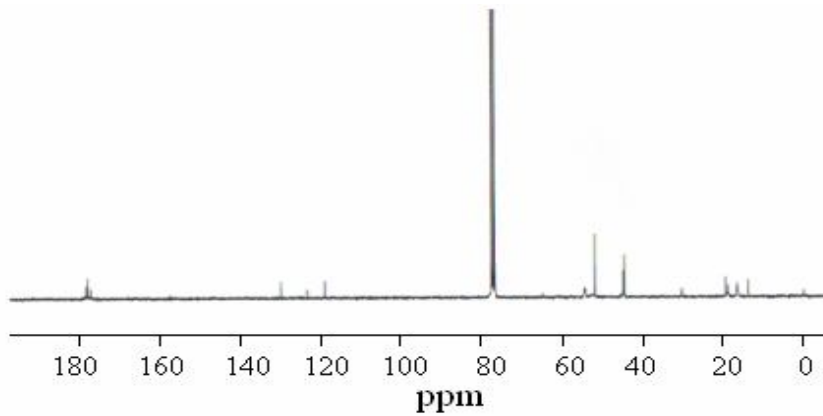


**Tablo 3.11.** n-BütMA'nın iki kollu graft kopolimer serisinin IR spektrumları değerlendirilmesi

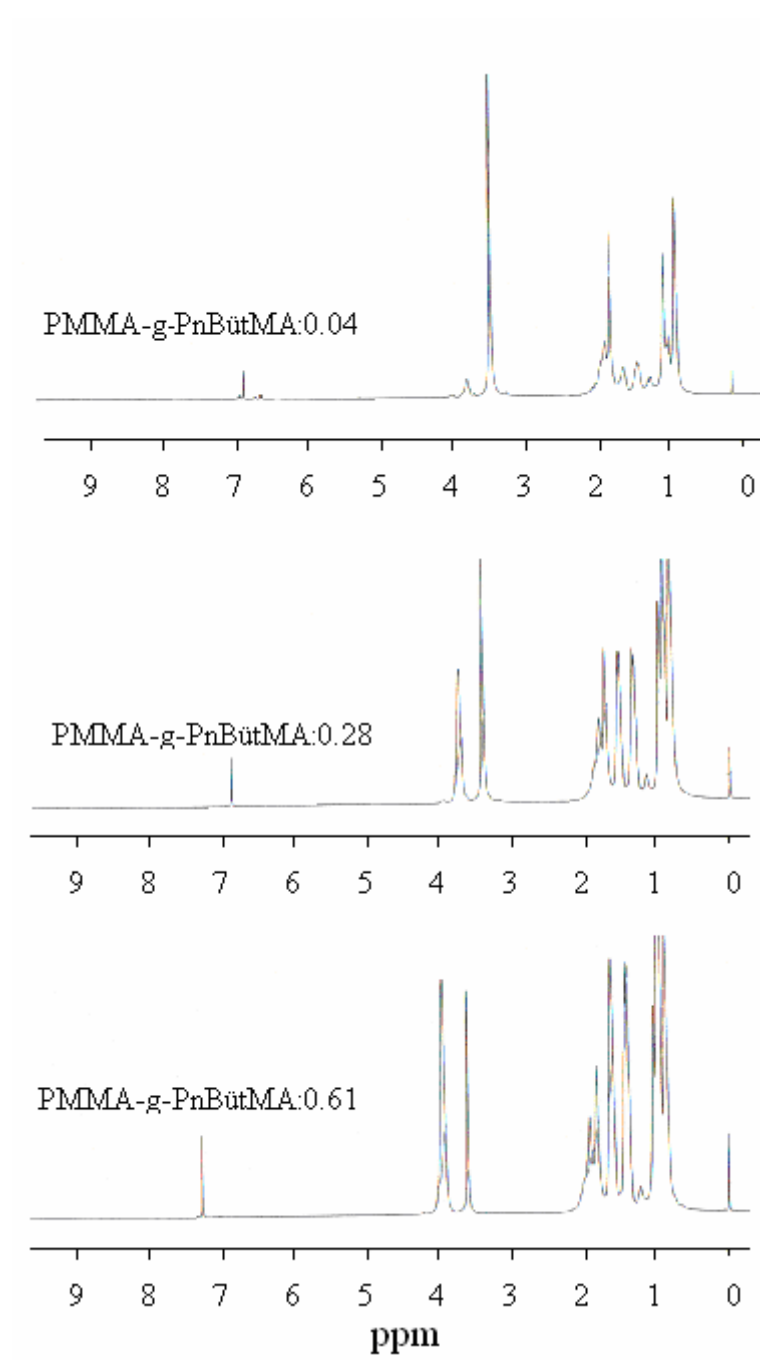
| Polimer        | Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> ) | Titreşim Türü                                 |
|----------------|----------------------------------|-----------------------------------------------|
| PMMA-g-PnBütMA | 2846–2994                        | alifatik C-H gerilmesi                        |
|                | 1728                             | n-BütMA birimlerindeki metakrilat ester C=O'ı |
|                | 1466–1372                        | alifatik C-H eğilmesi                         |
|                | 1149                             | C-O asimetrik gerilme                         |



**Şekil 3.13.** n-Bütıl metakrilatın iki kollu graft kopolimer serisinin IR spektrumları



**Şekil 3.14.** PMMA-g-PnBütMA:0.04 graft kopolimerinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



**Şekil 3.15.** n-BütMA'nın iki kollu graft kopolimer serisinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları

**Tablo 3.12.** n-BütMA'nın iki kollu graft kopolimer serisinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları ve PMMA-g-PnBütMA:0.04 polimerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR değerlendirilmesi

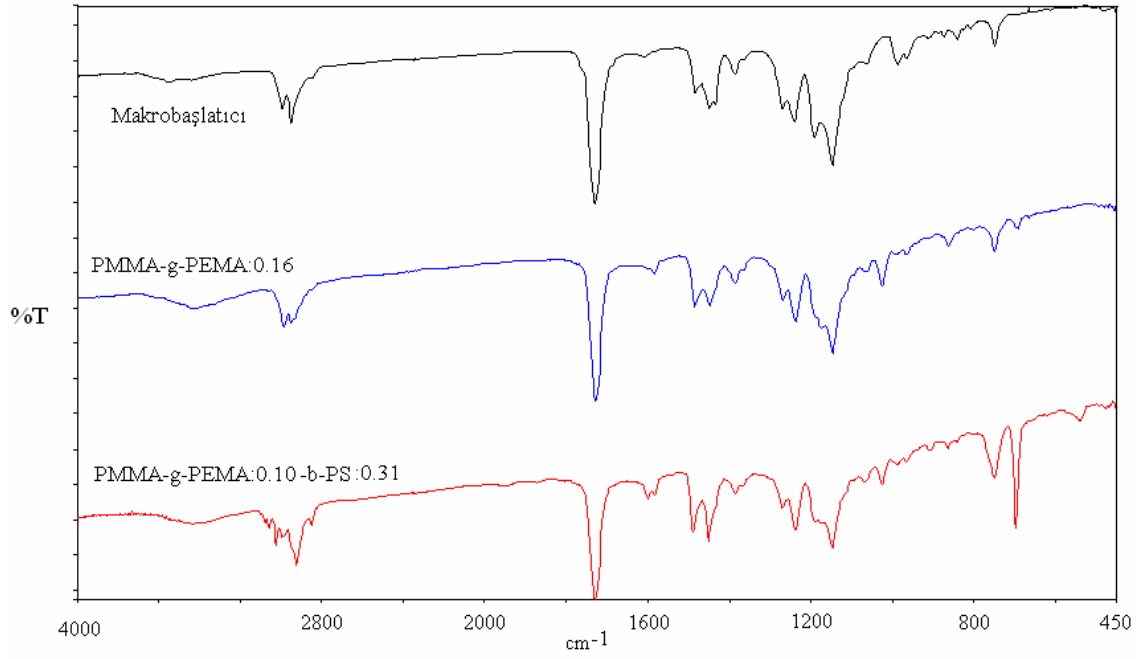
| Polimer                                              | Kimyasal Kayma (ppm) | Sinyal Türü                                                           |
|------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| PMMA-g-PnBütMA kopolimer serisi ( $^1\text{H}$ -NMR) | 7.23                 | $\text{CHCl}_3$                                                       |
|                                                      | 4.01                 | n-BütMA birimlerindeki $-\text{COOCH}_2-$ protonları                  |
|                                                      | 3.65                 | MMA birimlerindeki $-\text{COOCH}_3$ protonları                       |
|                                                      | 1.0 – 1.99           | Ana zincir ve yan daldaki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ protonları |
| PMMA-g-PnBütMA:0.04 ( $^{13}\text{C}$ -NMR)          | 178.5                | n-BütMA birimlerindeki $-\text{COO}-$ karbonu                         |
|                                                      | 177                  | MMA birimlerindeki $-\text{CO}$ karbonu                               |
|                                                      | 129–118              | Makrobaşılatıcıdaki aromatik halka karbonları                         |
|                                                      | 77                   | $\text{CDCl}_3$                                                       |
|                                                      | 54                   | n-BütMA birimlerindeki $-\text{OOCH}_2-$ karbonu                      |
|                                                      | 44                   | MMA birimlerindeki $-\text{OOCH}_3$ karbonu                           |
|                                                      | 19–13                | Ana zincir ve yan daldaki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ karbonları |

### 3.6. Etil Metakrilat'ın Stiren ile İki Kollu Graft-Blok Kopolimerizasyonu

Yan dallarında EMA gruplarını içeren PMMA-g-PEMA:0.16 graft kopolimeri ve St ile olan PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 graft-blok kopolimerinin IR spektrumları Şekil 3.16 ve değerlendirmeleri Tablo 3.13'de;  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları Şekil 3.7 ve değerlendirmeleri Tablo 3.14'de verildi.

**Tablo 3.13.** Etil metakrilatın stiren ile iki kollu graft-blok kopolimerinin IR spektrumları değerlendirilmesi

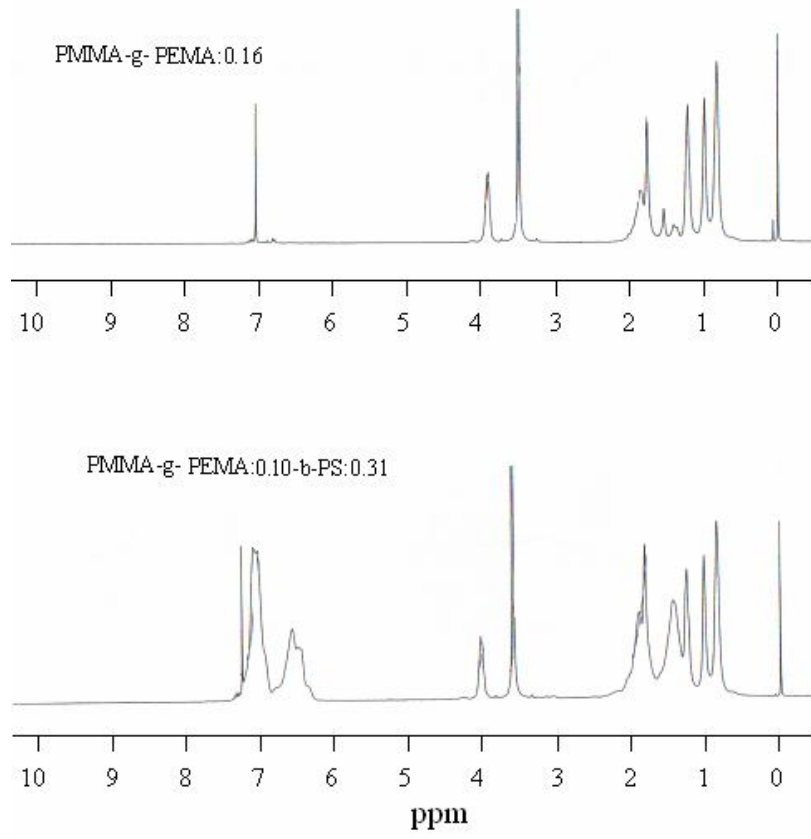
| Polimer                  | Dalga Sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Titreşim Türü                                   |
|--------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------|
| PMMA-g-PEMA:0.16         | 2847–2983                         | alifatik C-H gerilmesi                          |
|                          | 1728                              | EMA birimlerindeki metakrilat ester karbonili   |
|                          | 1448–1365                         | alifatik C-H eğilmesi                           |
|                          | 1148                              | C-O asimetrik gerilme                           |
| PMMA-g-PEMA:10-b-PS:0.31 | 3021–3085                         | aromatik C-H gerilmesi                          |
|                          | 2848–2984                         | alifatik C-H gerilmesi                          |
|                          | 1731                              | EMA birimlerindeki metakrilat ester karbonili   |
|                          | 1601                              | Aromatik $\text{C}=\text{C}$ çift bağ gerilmesi |
|                          | 1149                              | C-O asimetrik gerilme                           |



**Şekil 3.16.** Etil metakrilatın Stiren ile iki kollu graft-blok kopolimerinin IR spektrumları

**Tablo 3.14.** Etil metakrilatın stiren ile iki kollu graft-blok kopolimerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları değerlendirilmesi

| Polimer                  | Kimyasal Kayma (ppm) | Proton Türü                                                               |
|--------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| PMMA-g-PEMA:0.16         | 7.25                 | CHCl <sub>3</sub>                                                         |
|                          | 4.08                 | EMA birimlerindeki –COOCH <sub>2</sub> – protonları                       |
|                          | 3.58                 | MMA birimlerindeki –COOCH <sub>3</sub> protonları                         |
|                          | 0.89 – 1.87          | Ana zincir ve yan daldaki –CH <sub>2</sub> ve –CH <sub>3</sub> protonları |
| PMMA-g-PEMA:10-b-PS:0.31 | 7.24                 | CHCl <sub>3</sub>                                                         |
|                          | 6.45 – 7.08          | St birimlerindeki aromatik halka protonları                               |
|                          | 4.09                 | EMA birimlerindeki –COOCH <sub>2</sub> – protonları                       |
|                          | 3.59                 | MMA birimlerindeki –COOCH <sub>3</sub> protonları                         |
|                          | 0.89 – 1.87          | Ana zincir ve yan daldaki –CH <sub>2</sub> ve –CH <sub>3</sub> protonları |



**Şekil 3.17.** Etil metakrilat'ın stiren ile iki kollu graft-blok kopolimerinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları

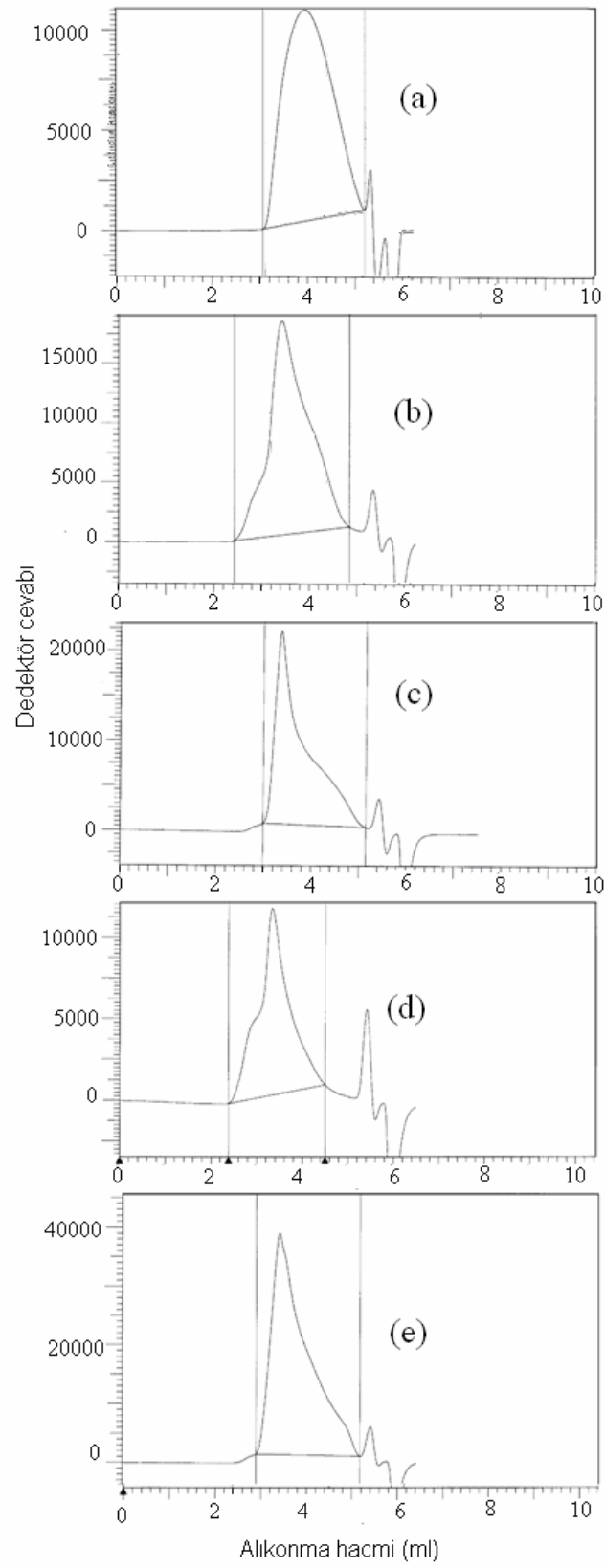
### 3.7. Polimerlerin GPC Ölçümleri

#### 3.7.1. İki Kollu Makrobaşılatıcı ile Hazırlanan EMA, MMA, n-BütMA ve IBMA Graft Kopolimerlerinin GPC Ölçümleri

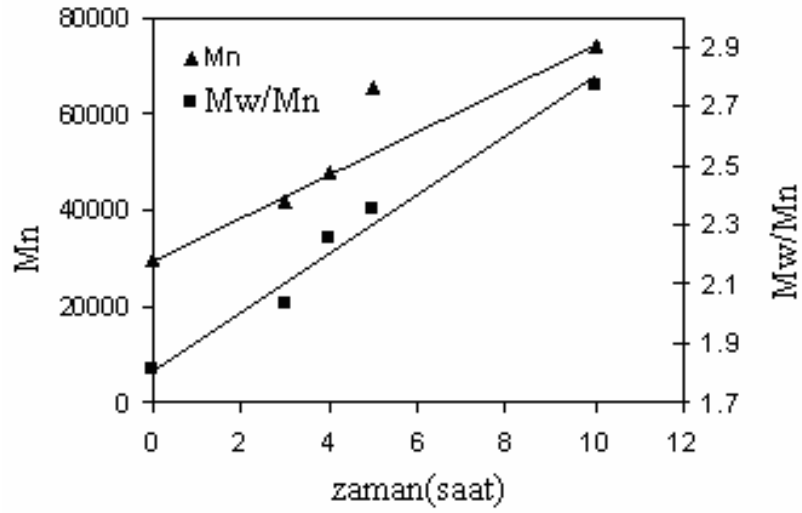
Polimerlerin ortalama moleköl ağırlıkları ile moleköl ağırlık dağılımlarının tayini jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı ile 25°C’de, refraktif-indeks (RI) dedektör kullanılarak, 1ml/dk. çözücü akış hızında ölçüldü. Standart madde olarak polistiren, çözücü olarak da THF kullanıldı. İki kollu makrobaşılatıcı ile hazırlanan EMA, MMA, n-BütMA ve IBMA graft kopolimerlerinin GPC ölçümleri Şekil 3.18’de, verileri ise Tablo 3.15’de verildi. Ayrıca, MMA’ın iki kollu graftlaşması için zamana karşı sayıca ortalama moleköl ağırlığının değişimi Şekil 3.19’da gösterildi.

**Tablo 3.15.** Graft kopolimerlerin GPC verileri

| Polimerler          | Mn (GPC) | Polidispersite (PD) |
|---------------------|----------|---------------------|
| Makrobaşılatıcı     | 30.000   | 2.17                |
| PMMA-g-PMMA         | 74.000   | 2.8                 |
| PMMA-g-PEMA:0.47    | 56.000   | 2.4                 |
| PMMA-g-PnBütMA:0.52 | 149.000  | 2.8                 |
| PMMA-g-PIBMA:0.62   | 50.000   | 2.6                 |



**Şekil 3.18.** Graft kopolimerlerin GPC ölçümleri a) Makrobaşılatıcı, b) PMMA-g-PMMA, c) PMMA-g-PEMA:0.47, d) PMMA-g-PnBütMA:0.52, e) PMMA-g-PIBMA:0.62.



Şekil 3.19. MMA'nın iki kollu graft kopolimerlerinin Mn ve Mw/Mn değerlerinin zamanla değişimi

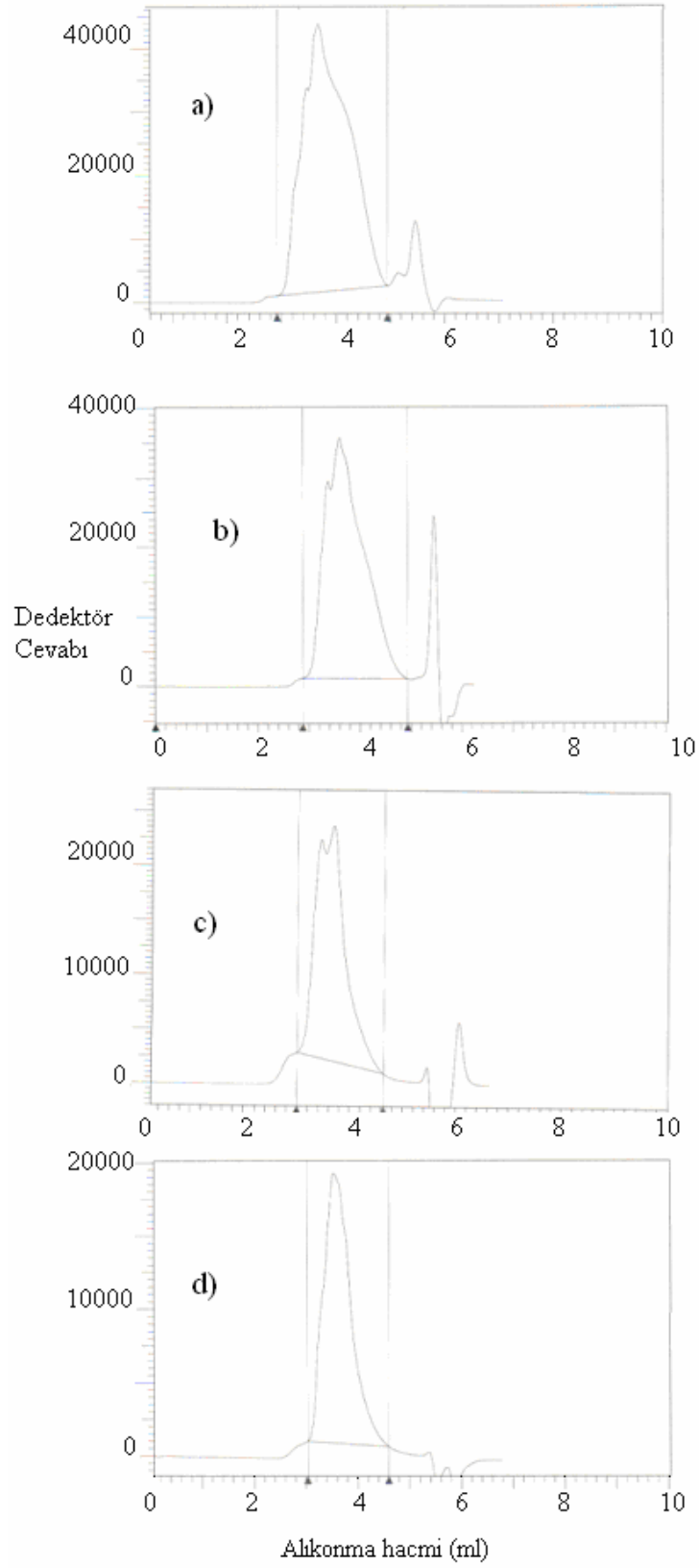
### 3.7.2. n-Bütıl Metakrilatın İki Kollu Graftlaşma Kinetiğinin GPC Ölçümleri

İki kollu makrobaşılatıcı ile değişik sürelerde hazırlanan n-BütMA'nın bir seri graft kopolimerinin GPC ölçümleri Şekil 3.20'de, verileri ise Tablo 3.16'da verildi. n-BütMA'nın iki kollu graftlaşması için sayıca ortalama molekül ağırlığı ve polidispersitelerin zamana karşı değişimi Şekil 3.21'de gösterildi.

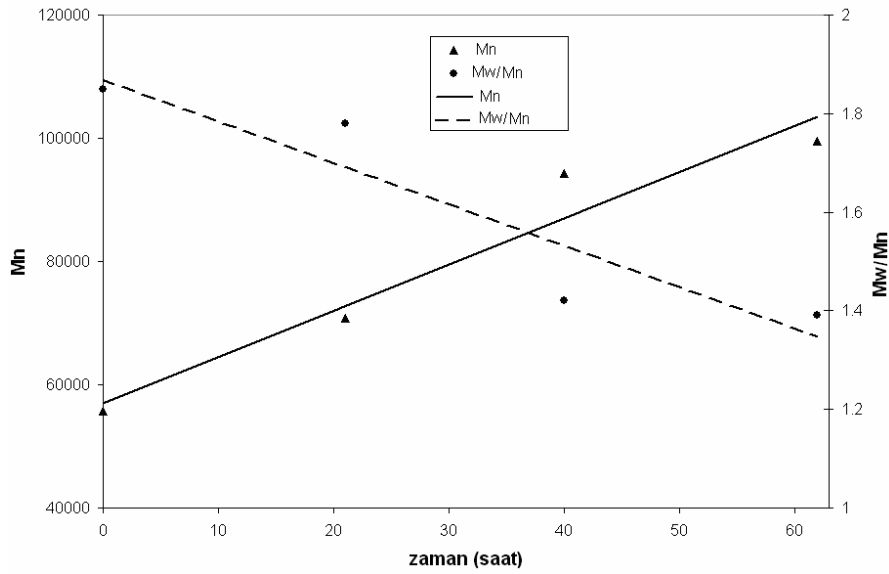
Tablo 3.16. n-BütMA graft kopolimerlerin GPC verileri

| Polimerler               | Mn    | Mw     | Mz     | Mv     | HI   |
|--------------------------|-------|--------|--------|--------|------|
| PDCPMA:0.01-co-PMMA:0.99 | 55700 | 103300 | 185800 | 103300 | 1.85 |
| PMMA-g-PnBütMA:0.04      | 70860 | 126060 | 212300 | 126060 | 1.78 |
| PMMA-g-PnBütMA:0.28      | 94300 | 134250 | 186800 | 134250 | 1.42 |
| PMMA-g-PnBütMA:0.61      | 99500 | 138600 | 191500 | 138600 | 1.39 |





**Şekil 3.20.** n-BütMA graft kopolimerlerin GPC ölçümleri: a) makrobaşlatıcı, b) PMMA-g-PnBütMA:0.04, c) PMMA-g-PnBütMA:0.28, d) PMMA-g-PnBütMA:0.61



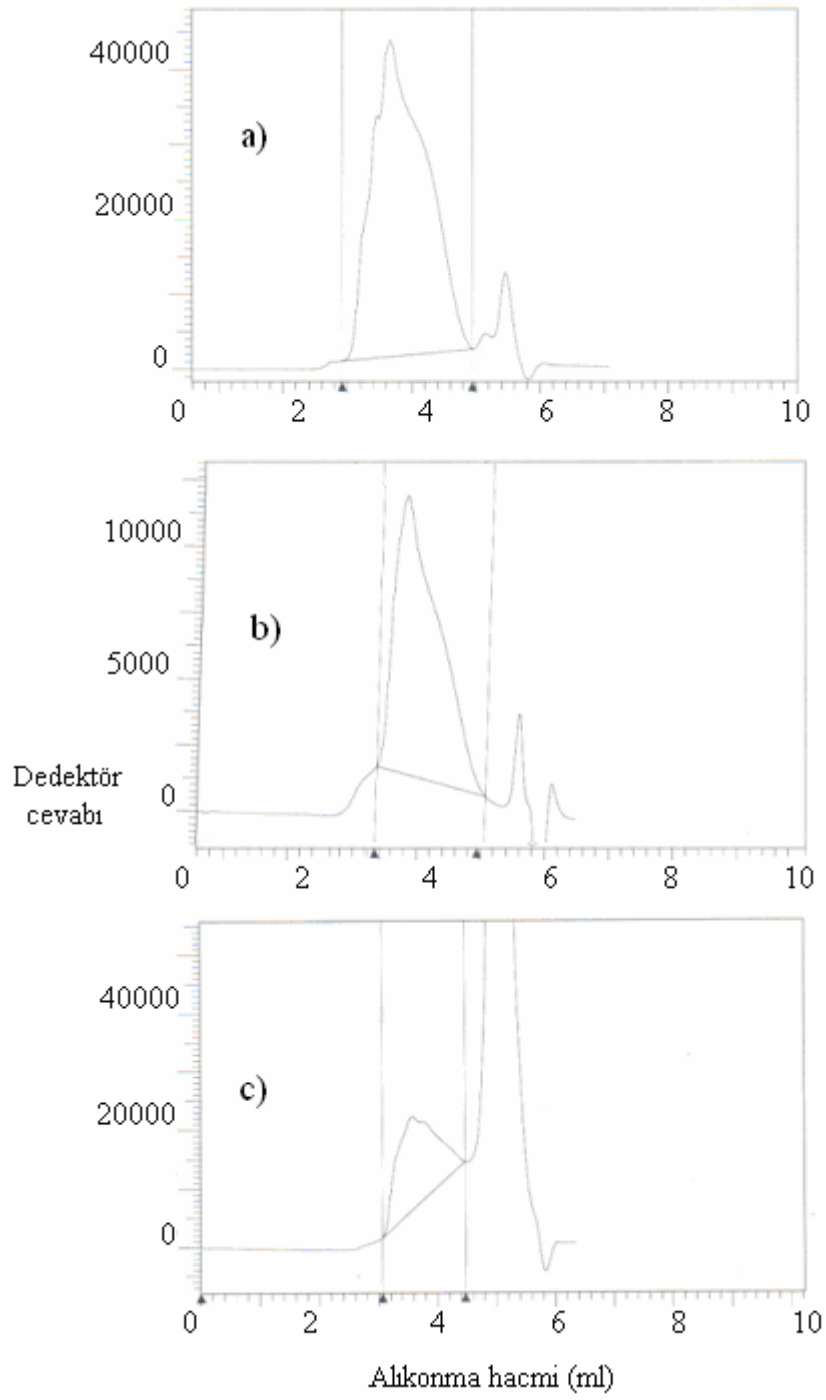
**Şekil 3.21.** n-BütMA'nın iki kollu graftlaşmasında Mn ve Mw/Mn'nin zamana karşı değişimi

### 3.7.3. Etil Metakrilat'ın Stiren ile İki Kollu Graft-Blok Kopolimerinin GPC Ölçümleri

Yan dallarında EMA gruplarını içeren PMMA-g-PEMA:0.16 graft kopolimeri ve St ile olan PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 graft-blok kopolimerinin GPC ölçümleri Şekil 3.22'de, GPC verileri Tablo 3.17'de verildi.

**Tablo 3.17.** EMA'nın St ile graft-blok kopolimerinin GPC verileri.

| Polimerler                 | Mn    | Mw     | Mz     | Mv     | HI   |
|----------------------------|-------|--------|--------|--------|------|
| PDCPMA:0.01-ko-PMMA:0.99   | 55700 | 103300 | 185800 | 103300 | 1.85 |
| PMMA-g-PEMA:0.16           | 69900 | 126850 | 201500 | 126850 | 1.81 |
| PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 | 89100 | 132800 | 193600 | 132800 | 1.49 |

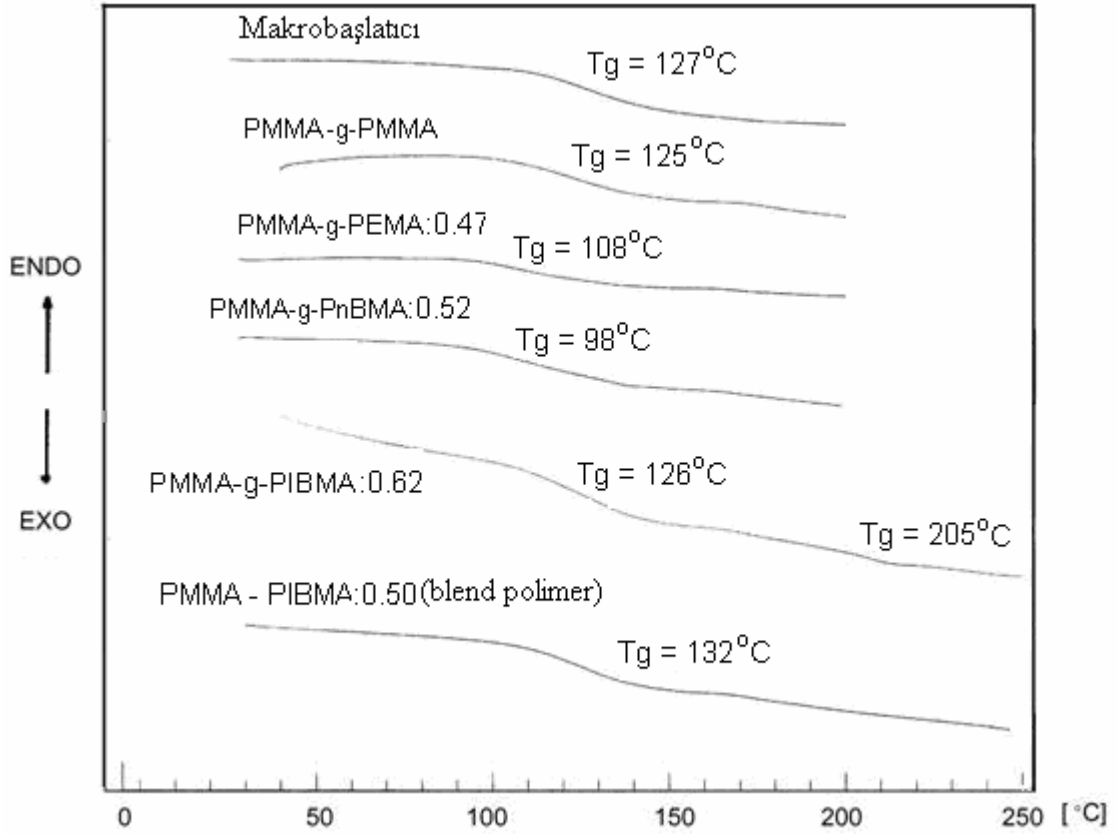


**Şekil 3.22.** EMA'nın St ile graft-blok kopolimerinin GPC ölçümleri. a) makrobaşılatıcı, b) PMMA-g-PEMA:0.16, c) PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31

### 3.8. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri

#### 3.8.1. İki Kollu Makrobaşılatıcı ile Hazırlanan EMA, MMA, n-BütMA ve IBMA Graft Kopolimerlerinin DSC Ölçümleri

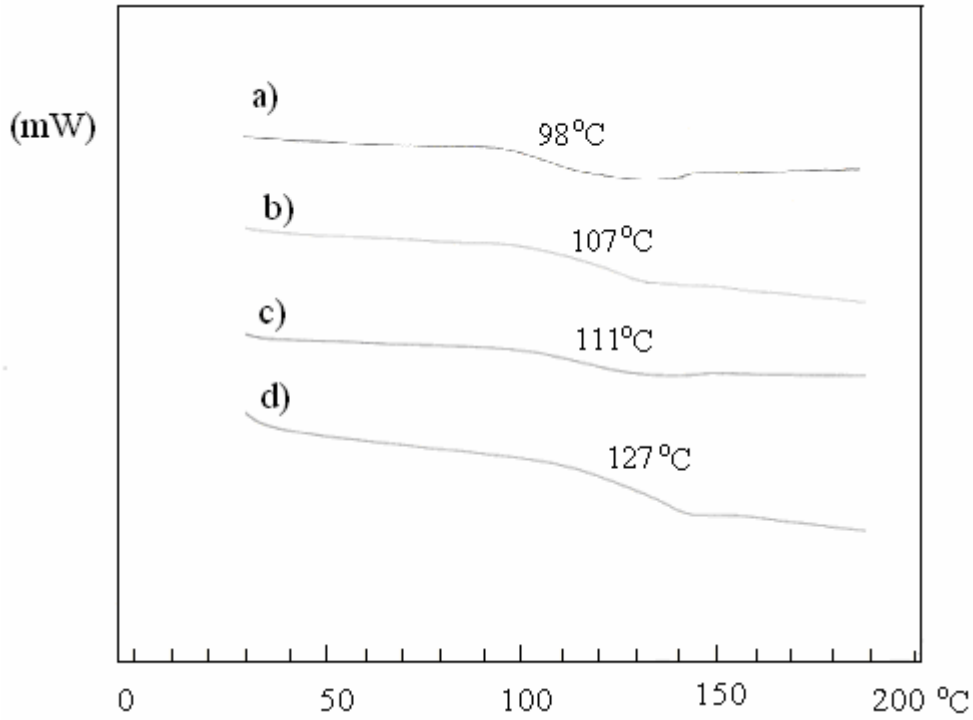
İki kollu makrobaşılatıcı kullanılarak hazırlanan graft kopolimerlerin camısı geçiş sıcaklıkları DSC termogramlarından belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot gazı atmosferinde 20<sup>0</sup>C/dk ısıtma hızıyla 250<sup>0</sup>C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrileri kaydedildi. İki kollu makrobaşılatıcı ile hazırlanan EMA, MMA, n-BütMA ve IBMA graft kopolimerleri ile IBMA'nın bir blend kopolimerinin DSC eğrileri Şekil 3.23'de gösterildi.



Şekil 3.23. Graft kopolimerlerin DSC eğrileri

### 3.8.2. n-Bütıl Metakrilatın İki Kollu Graftlaşmasından hazırlanan kopolimerlerin DSC Ölçümleri

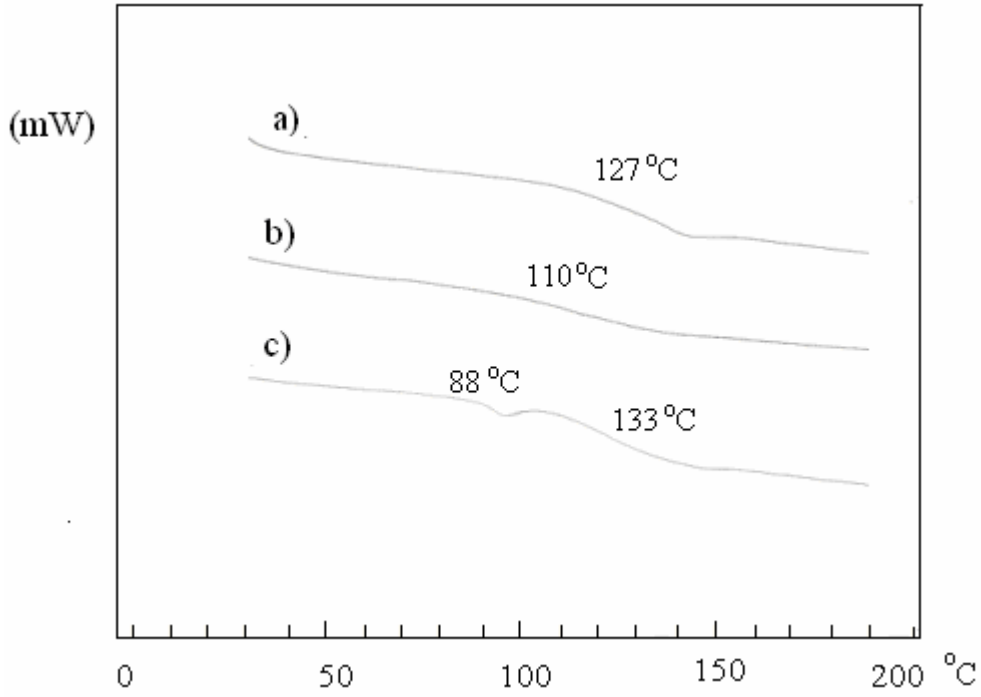
İki kollu makrobaşlatıcı ile farklı sürelerde hazırlanan n-BütMA'ın bir seri graft kopolimerinin DSC eğrileri, Şekil 3.24'de gösterildi.



Şekil 3.24. n-BütMA graft kopolimerlerin DSC ölçümleri: a) PMMA-g-PnBütMA:0.61, b) PMMA-g-PnBütMA:0.28, c) PMMA-g-PnBütMA:0.04, d) makrobaşlatıcı

### 3.8.3. Etil Metakrilatın Stiren ile İki Kollu Graft-Blok Kopolimerinin DSC Ölçümleri

Yan dallarında EMA gruplarını içeren PMMA-g-PEMA:0.16 graft kopolimeri ve St ile olan PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 graft-blok kopolimerinin DSC ölçümleri, Şekil 3.25'de gösterildi.



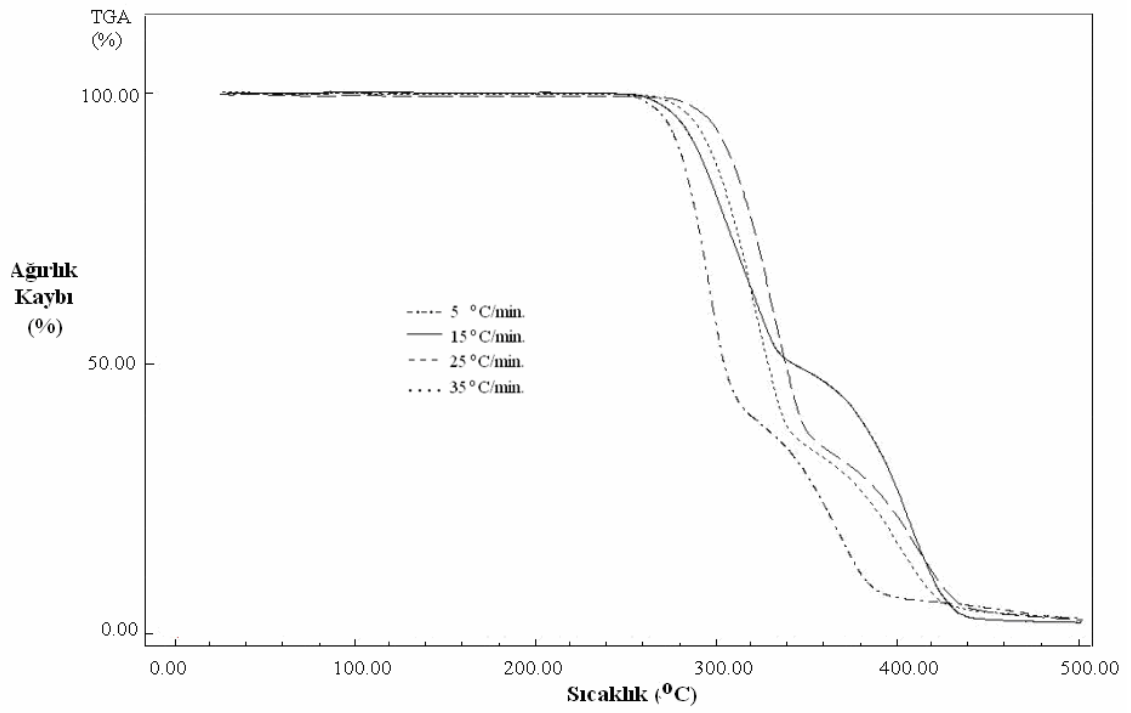
**Şekil 3.25.** EMA'nın St ile graft-blok kopolimerinin DSC ölçümleri. a) makrobaşlatıcı, b) PMMA-g-PEMA:0.16, c) PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31

### 3.8.4. İki Kollu Makrobaşlatıcının TGA Ölçümleri

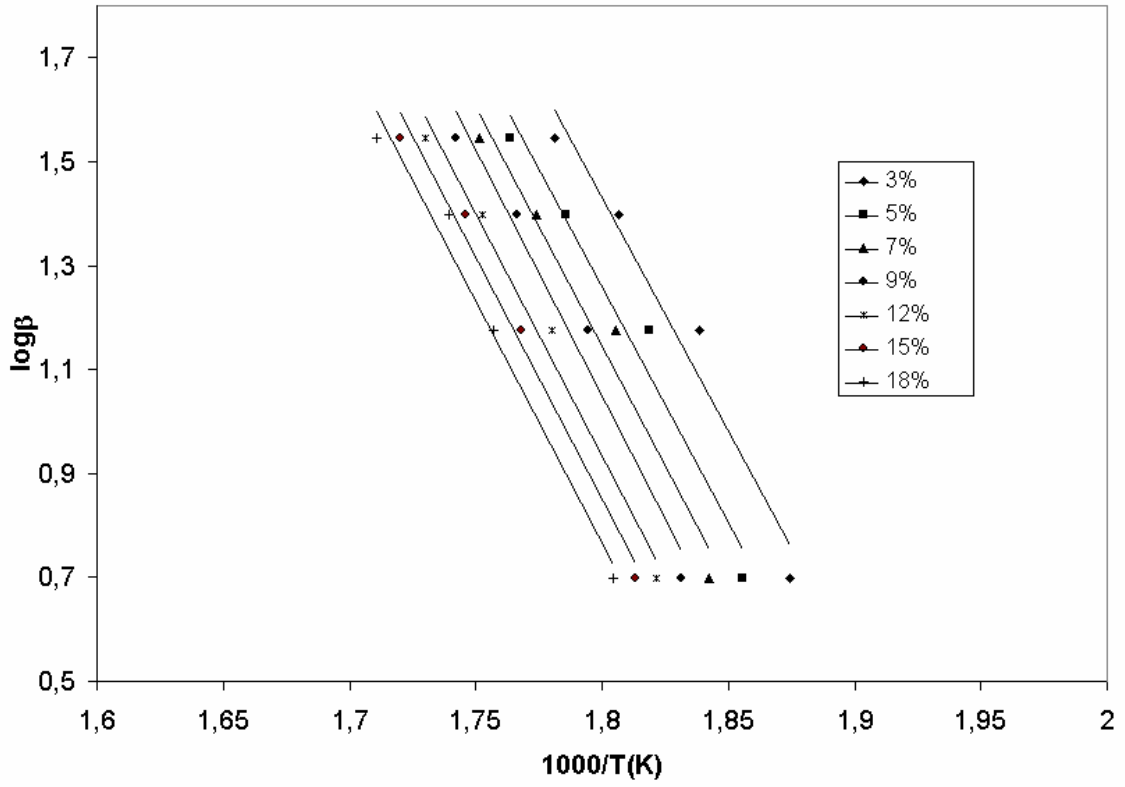
İki kollu makrobaşlatıcının termal bozunmasını incelemek amacıyla TGA-50 sistemi kullanıldı. Elde edilen TGA eğrilerinden, polimerin bozunma sıcaklıkları belirlendi. Bu amaçla belirli miktarlarda azot atmosferinde ısıtılan polimer örnekleri 5, 15, 25 ve 35°C/dk. ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500°C'ye kadar ölçüldü. Elde edilen termogramlar Şekil 3.26'da, deneysel veriler ise Tablo 3.18'de verildi. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanarak, Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre polimerin bozunmasına yönelik aktivasyon enerjileri belirlendi. Bu amaçla farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrilerinden  $1/T$  sıcaklık değerlerine karşı  $\log \beta$  değerleri grafiğe geçirildi. Flynn-Wall-Ozawa eğrileri olarak tanımlanan bu eğriler karşılaştırmalı olarak Şekil 3.27'de gösterildi.

**Tablo 3.18.** Makrobaşlatıcının farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma verileri

| Isıtma hızı<br>(°C/dak.) | T <sub>baş</sub><br>(°C) | T <sub>son</sub><br>(°C) | T%50<br>(°C) | 320 °C’de<br>%Ağırlık<br>kaybı | 350 °C’de<br>%Ağırlık<br>kaybı | 500 °C’deki<br>%Artık |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 5                        | 248.23                   | 397.06                   | 302.35       | 46.39                          | 72.30                          | 2.6                   |
| 15                       | 254.18                   | 435.88                   | 342.47       | 22.68                          | 52.67                          | 1.4                   |
| 25                       | 260.01                   | 429.25                   | 330.13       | 16.71                          | 67.18                          | 2.20                  |
| 35                       | 272.35                   | 439.57                   | 340.01       | 8.33                           | 64.13                          | 2.19                  |



**Şekil 3.26.** Makrobaşlatıcının farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri



Şekil 3.27. Makrobaşlatıcının %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri

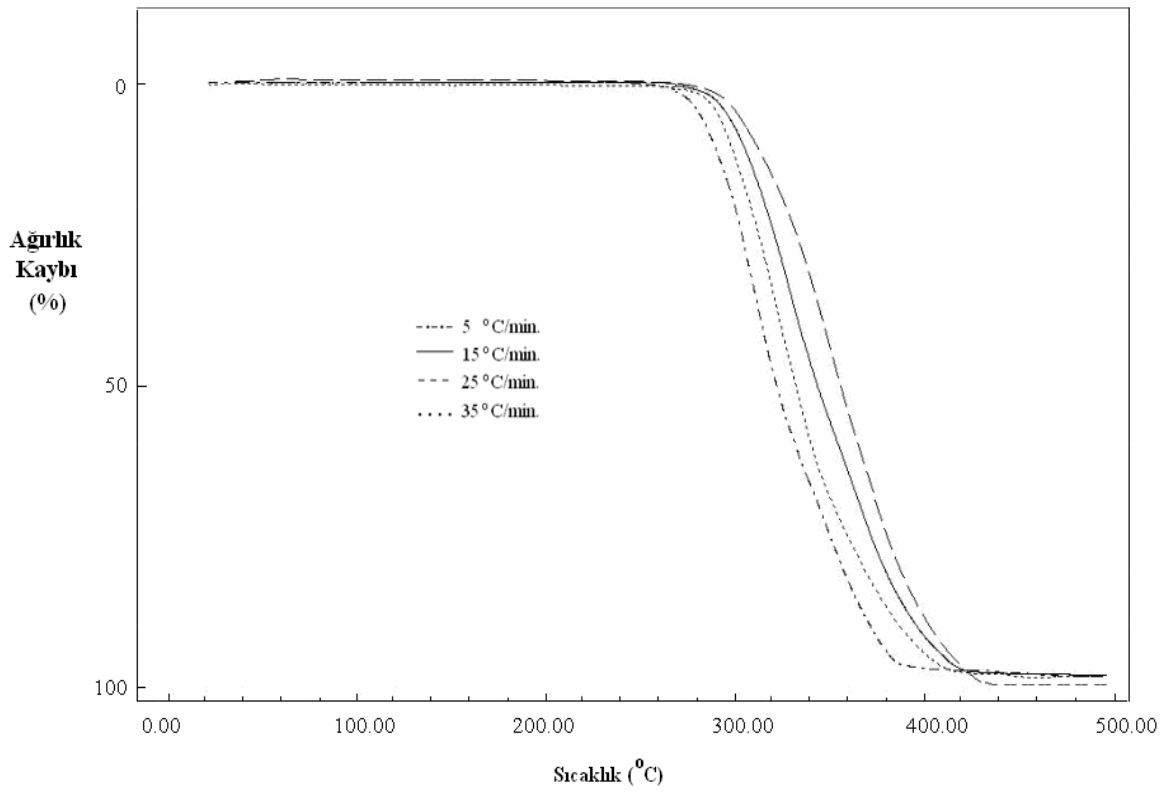
### 3.8.5. PMMA-g-PnBütMA:0.04 Graft Kopolimerinin TGA Ölçümleri

PMMA-g-PnBütMA:0.04 graft kopolimerinden alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot atmosferi altında 5, 15, 25 ve 35 °C/dak. ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtıldı. Elde edilen termogramlar Şekil 3.28'de, deneysel veriler ise Tablo 3.19'da verildi. Farklı dönüşümlerde belirlenen Flynn-Wall-Ozawa eğrileri Şekil 3.29'da gösterildi.

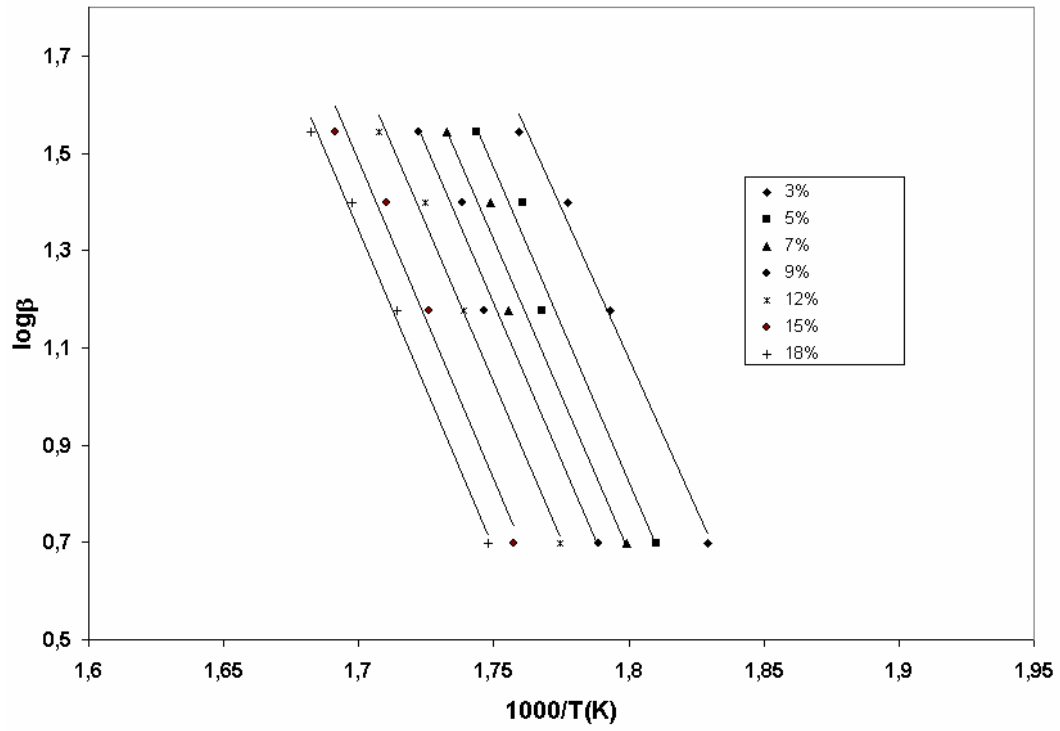
Tablo 3.19. PMMA-g-PnBütMA:0.04 graft kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA verileri

| Isıtma hızı<br>(°C/dak.) | T <sub>baş</sub><br>(°C) | T <sub>son</sub><br>(°C) | T <sub>%50</sub><br>(°C) | 320°C'de<br>%Ağırlık<br>kaybı | 350°C'de<br>%Ağırlık<br>kaybı | 500°C'deki<br>%Artık |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| 5                        | 265,88                   | 387,65                   | 322,35                   | 47,19                         | 74,69                         | 1,00                 |
| 15                       | 276,47                   | 417,05                   | 342,35                   | 24,47                         | 57,35                         | 1,39                 |
| 25                       | 270,31                   | 413,12                   | 336,37                   | 34,20                         | 68,34                         | 1,29                 |
| 35                       | 281,77                   | 435,88                   | 355,29                   | 15,71                         | 43,80                         | 0,75                 |





Şekil 3.28. PMMA-g-PnBütMA0.04 graft kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri



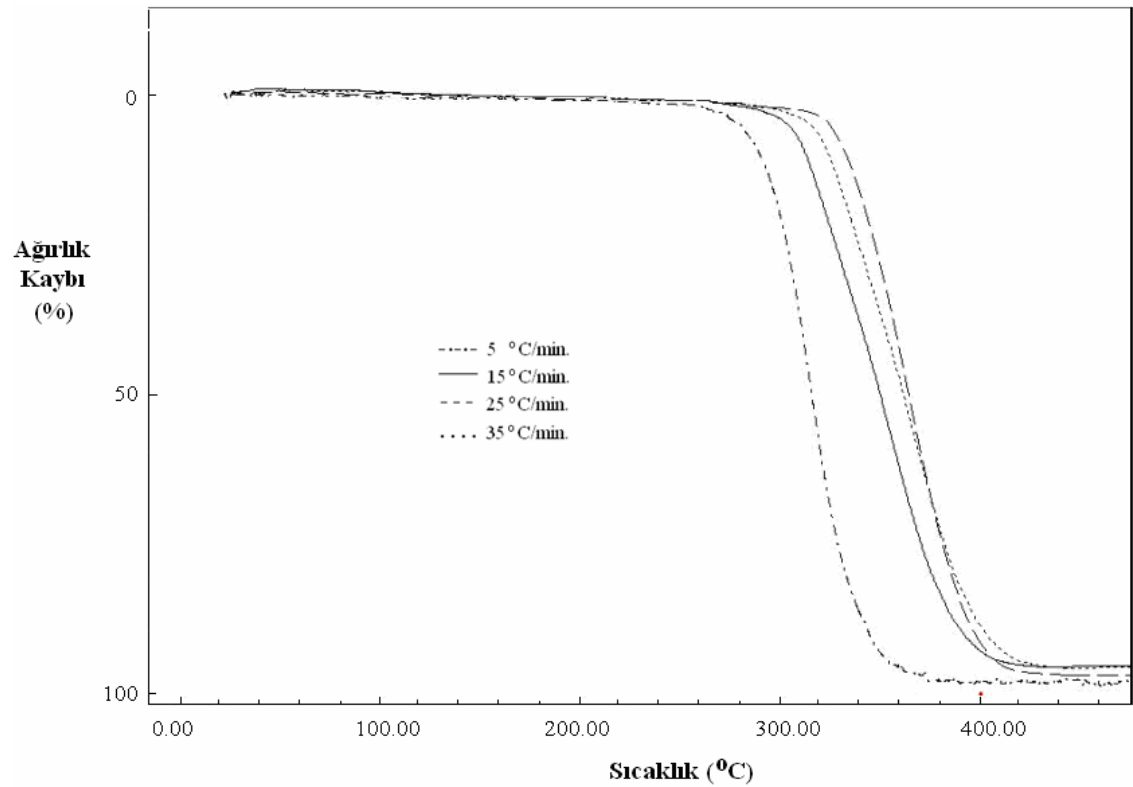
Şekil 3.29. PMMA-g-PnBütMA:0.04 graft kopolimerinin %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri

### 3.8.6. PMMA-g-PEMA:0.16 Graft Kopolimerinin TGA Ölçümleri

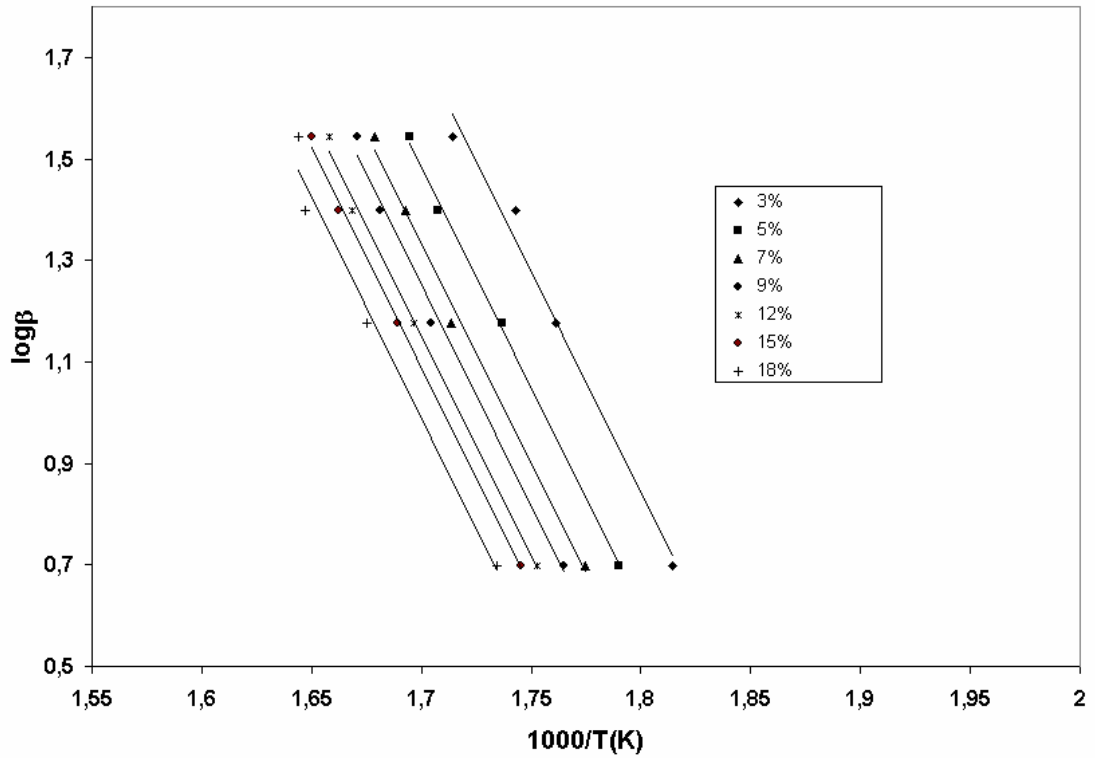
PMMA-g-PEMA:0.16 graft kopolimerinden alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot atmosferi altında 5, 15, 25 ve 35°C/dak. ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtıldı. Elde edilen termogramlar Şekil 3.30'da, deneysel veriler ise Tablo 3.20'de verildi. Farklı dönüşümlerde belirlenen Flynn-Wall-Ozawa eğrileri Şekil 3.31'de gösterildi.

**Tablo 3.20.** PMMA-g-PEMA:0.16 graft kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA verileri

| Isıtma hızı<br>(°C/dak.) | Tbaş<br>(°C) | Tson<br>(°C) | T%50<br>(°C) | 330°C'de<br>%Ağırlık<br>kaybı | 350°C'de<br>%Ağırlık<br>kaybı | 500°C'deki<br>%Artık |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| 5                        | 268,23       | 371,18       | 315,29       | 75,54                         | 94,02                         | 1,19                 |
| 15                       | 286,97       | 413,21       | 349,88       | 27,03                         | 51,05                         | 3,76                 |
| 25                       | 297,06       | 425,88       | 360,59       | 14,91                         | 36,63                         | 3,75                 |
| 35                       | 309,41       | 420,59       | 362,25       | 10,73                         | 34,64                         | 2,59                 |



**Şekil 3.30.** PMMA-g-PEMA:0.16 graft kopolimerinin ısıtma hızına bağlı bozunma eğrileri



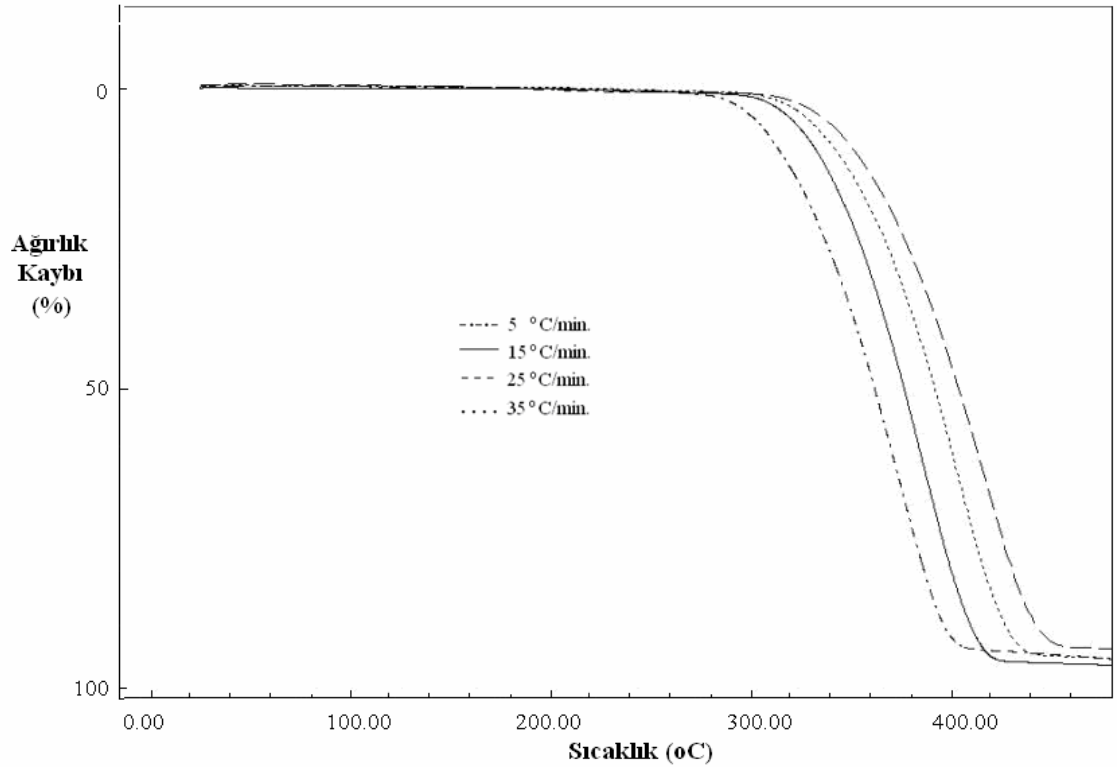
**Şekil 3.31.** PMMA-g-PEMA:0.16 graft kopolimerinin %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri

### 3.8.7. PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 Graft-Blok Kopolimerinin Isıtma Hızına Bağlı TGA Ölçümleri

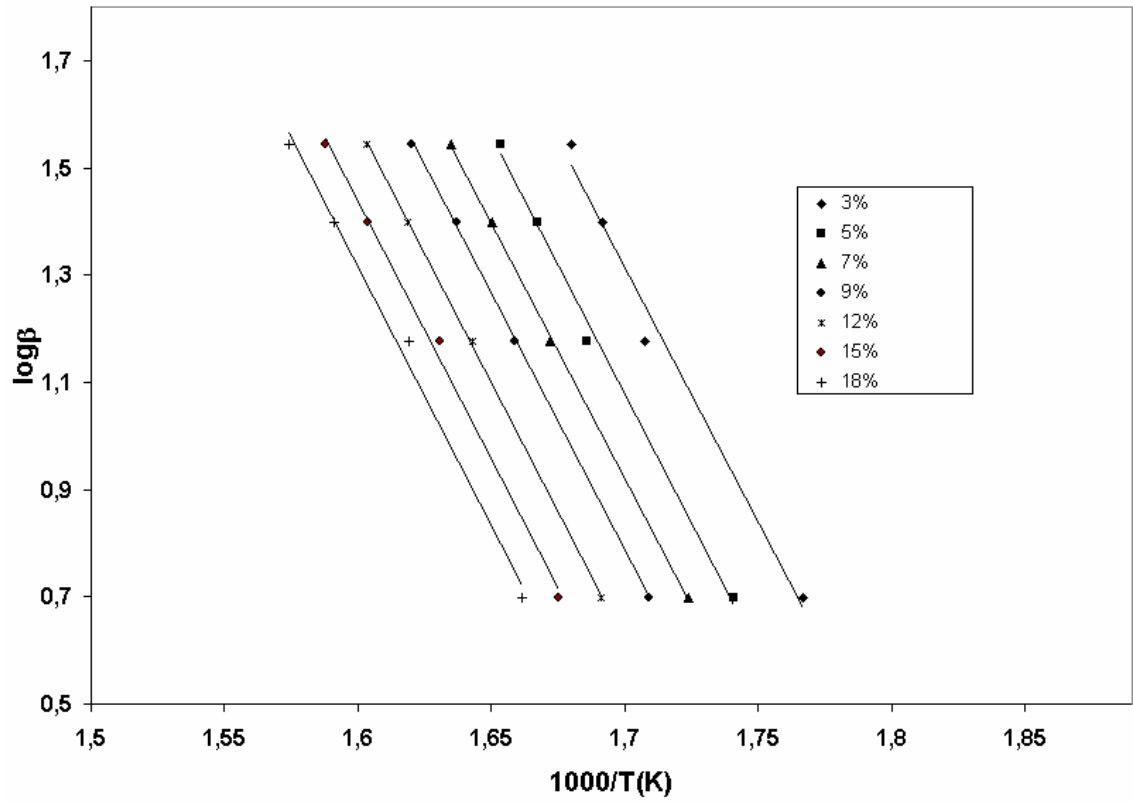
Yan dallarında EMA gruplarını içeren PMMA-g-PEMA:0.16 graft kopolimerinin St ile olan PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 graft-blok kopolimerinden alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot atmosferi altında 5, 15, 25 ve 35°C/dak. ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500°C'ye kadar ısıtıldı. Elde edilen termogramlar Şekil 3.32'de, deneysel veriler ise Tablo 3.21'de verildi. Farklı dönüşümlerde belirlenen Flynn-Wall-Ozawa eğrileri Şekil 3.33'de gösterildi.

**Tablo 3.21.** PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 graft-blok kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA verileri

| Isıtma hızı<br>(°C/dak.) | Tbaş<br>(°C) | Tson<br>(°C) | T%50<br>(°C) | 350°C'de<br>%Ağırlık<br>kaybı | 380°C'de<br>%Ağırlık<br>kaybı | 500°C'deki<br>%Artık |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| 5                        | 285,29       | 407,65       | 361,75       | 37,03                         | 73,00                         | 3,19                 |
| 15                       | 300,00       | 422,91       | 375,88       | 22,08                         | 56,36                         | 2,79                 |
| 25                       | 308,41       | 437,64       | 390,59       | 14,51                         | 38,62                         | 3,90                 |
| 35                       | 313,95       | 449,21       | 398,92       | 10,92                         | 31,27                         | 5,38                 |



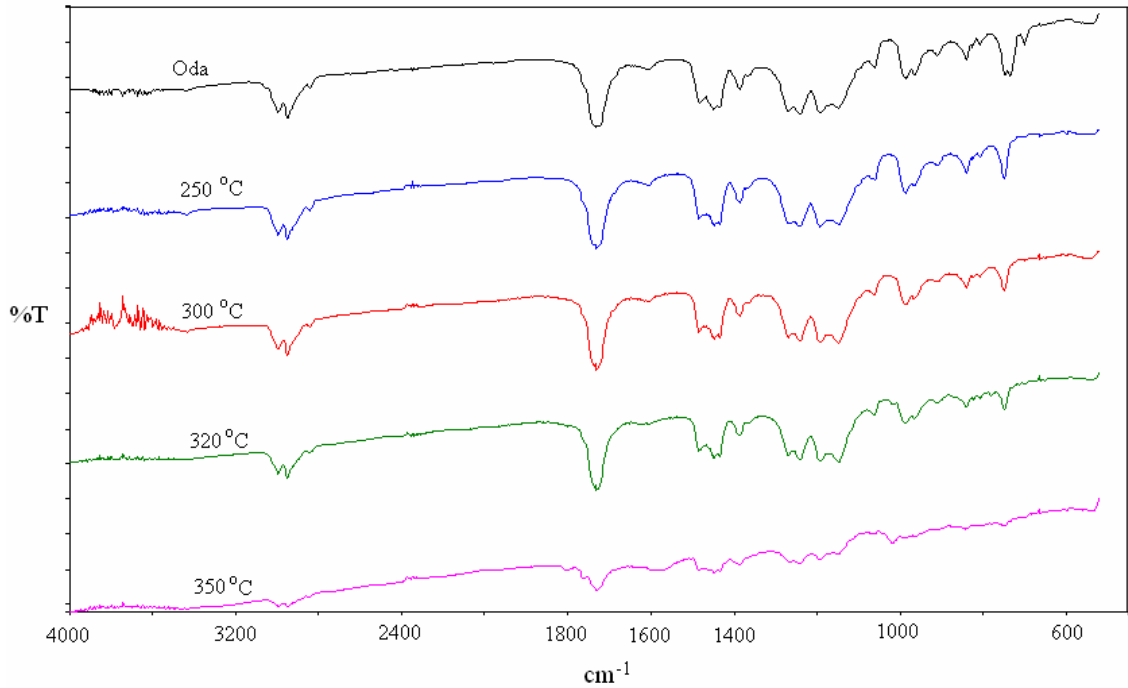
Şekil 3.32. PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 graft-blok kopolimerinin ısıtma hızına bağlı bozunma eğrileri



Şekil 3.33. PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 graft kopolimerinin %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri

### 3.9. Makrobaşlatıcının Degradasyonu Süresince IR Spektrumlarındaki Değişiklikler

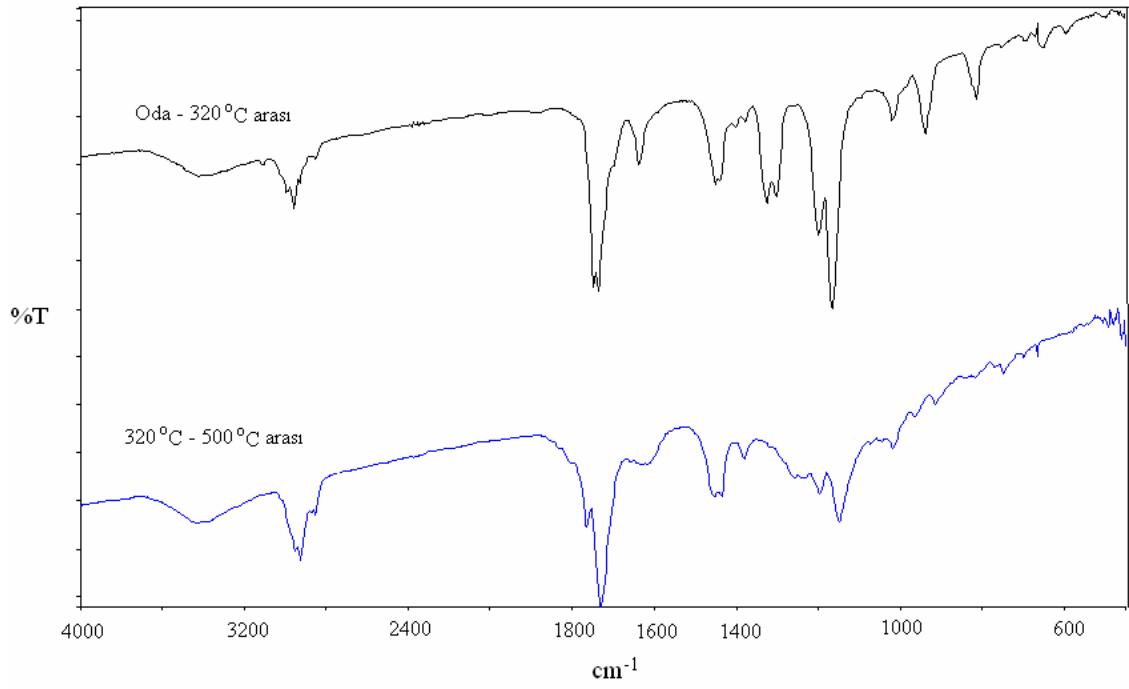
İki kollu makrobaşlatıcının degradasyonu süresince IR spektrumundaki değişiklikleri gözlemek amacıyla bir miktar polimer (film haline getirilecek kadar)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'de çözüldü ve NaCl pencere üzerinde film yapıldı. Hazırlanan film özel bir cam düzeneğe konularak argon gazı atmosferinde  $10^\circ\text{C}/\text{dak}$  ısıtma hızı ile oda sıcaklığından  $400^\circ\text{C}$ 'ye kadar kısmi olarak ısıtıldı ve her bir degradasyon basamağı için IR spektrumlar kaydedildi. Bu spektrumlar Şekil 3.34'de karşılaştırmalı olarak verildi.



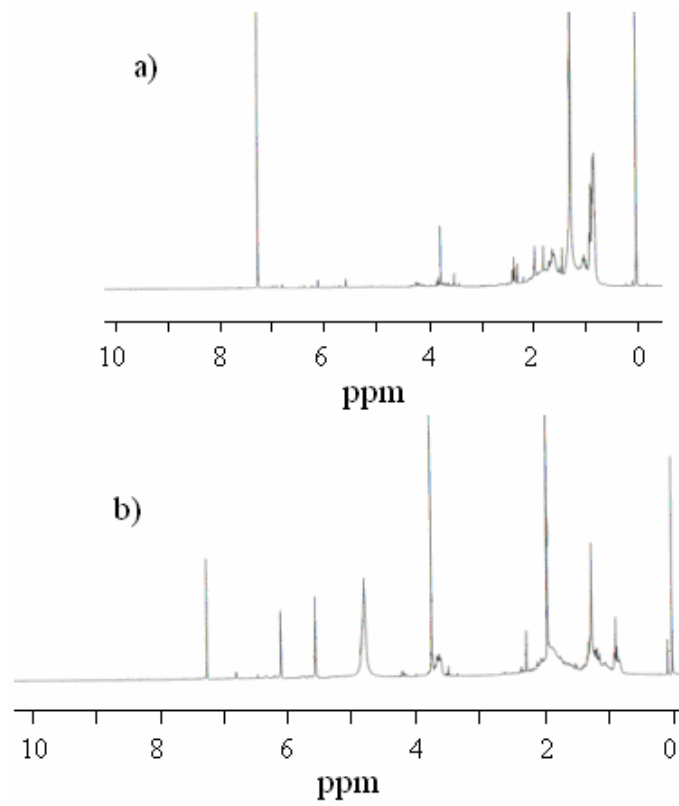
Şekil 3.34. Isıtılan makrobaşlatıcının kısmi IR spektrumları

### 3.10. Makrobaşlatıcının Termal Degradasyonu

Polimerin termal degradasyonu programlanabilir bir fırın, özel bir cam malzeme ve vakum pompasından oluşan bir düzenek yardımıyla yapıldı. Bu düzenekle oda sıcaklığından  $320^\circ\text{C}$ 'ye kadar ve  $320 - 500^\circ\text{C}$  arasında olmak üzere iki aşamalı olarak ısıtılan polimerin bozunmasıyla oluşan degradasyon ürünleri,  $-196^\circ\text{C}$ 'deki sıvı azot tuzağında tutuldu. Bu iki fraksiyonun IR spektrumu Şekil 3.35'de,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ise Şekil 3. 36'de gösterildi.



**Şekil 3.35.** Makrobaşlatıcının oda sıcaklığından 320°C'ye kadar ve 320-500°C arasında tutulan degradasyon ürünlerinin IR spektrumları.



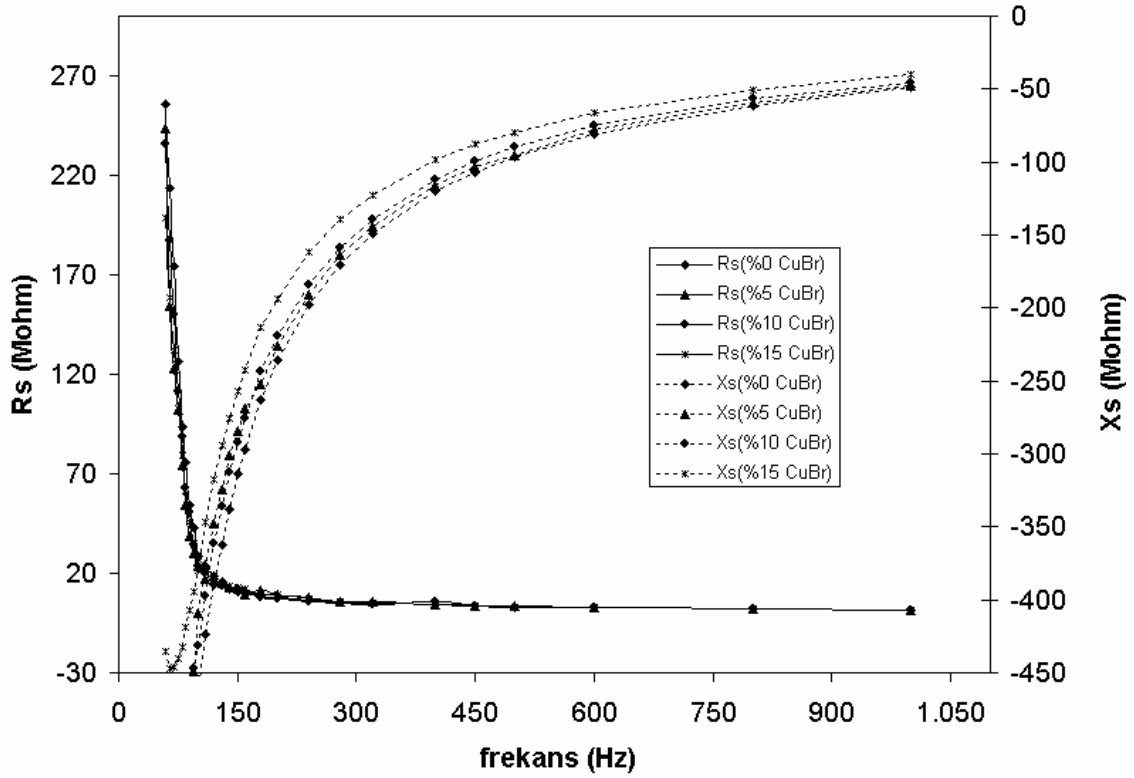
**Şekil 3.36.** Makrobaşlatıcının a) Oda sıcaklığından 320°C'ye kadar, b) 320-500°C arasında tutulan degradasyon ürünlerinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

### 3.11. Makrobaşılatıcının Dielektrik Ölçümleri

Makrobaşılatıcının katkısız ve farklı oranlarda CuBr katkılı örneklerinin, Impedans, kapasitans, admittans ve iletkenlik gibi bazı dielektrik özelliklerinin frekans ile değişimi incelendi.

#### 3.11.1. Empedansın Frekans İle Değişimi

Bir polimer için kompleks empedans,  $Z = R + iX$  olarak ifade edilmektedir. Burada R, rezistans ya da reel kısım olarak, X ise reaktans ya da sanal kısım olarak adlandırılmaktadır. Makrobaşılatıcının rezistans ve reaktans değerlerinin frekans ile değişimi Şekil 3. 37'de gösterildi.

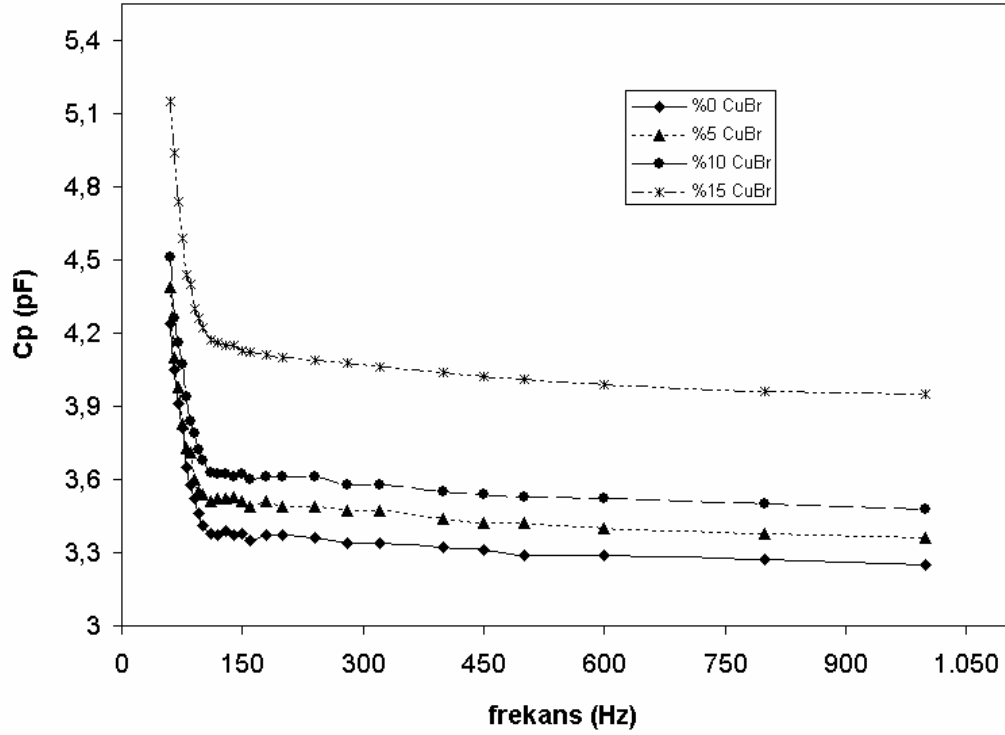


Şekil 3.37. Rezistans ve reaktansın frekans ile değişimi

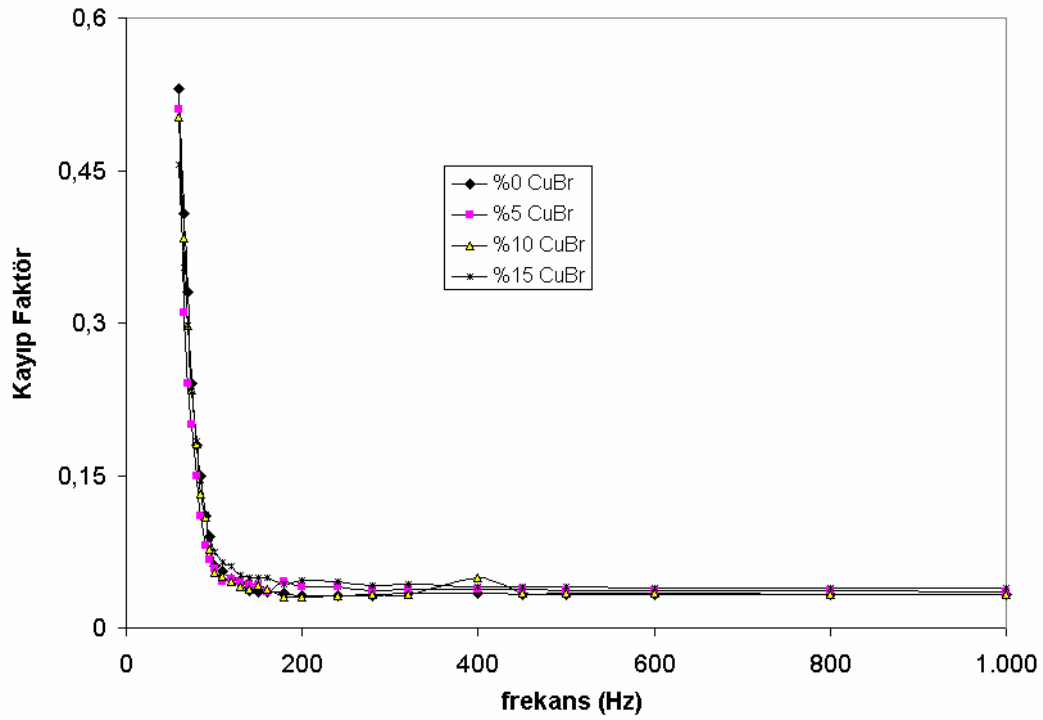
#### 3.11.2. Kapasitansın Frekans İle Değişimi

Kompleks kapasitans,  $C^* = C + iD$  şeklinde ifade edilmektedir. Bu eşitlikte C kapasitans olarak D ise dielektrik kayıp faktörü olarak adlandırılmaktadır. Makrobaşılatıcıya ait

kapasitans, dielektrik kayıp faktörü ve bağıl dielektrik sabiti değerlerinin frekans ile değişimi Şekil 3. 38, Şekil 3.39 ve Şekil 3.40’da gösterildi.

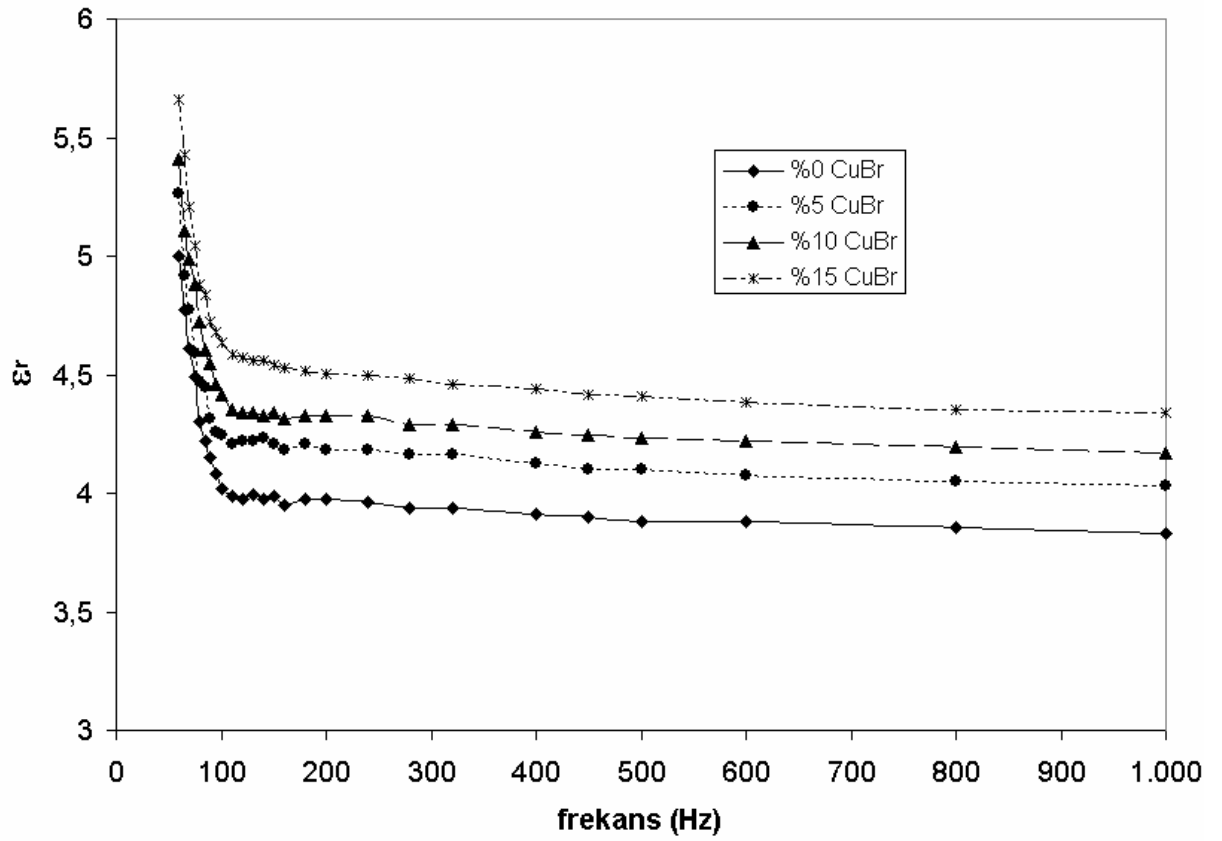


Şekil 3.38. Kapasitansın frekans ile değişimi



Şekil 3.39. Dielektrik kayıp faktörünün frekans ile değişimi

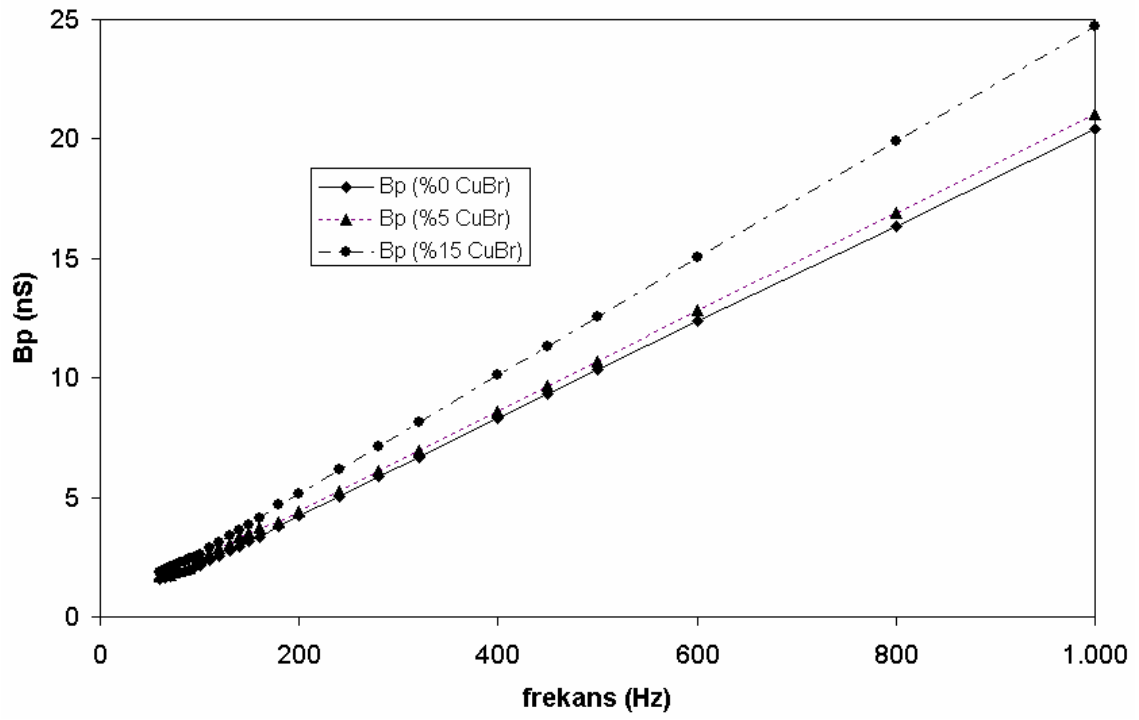




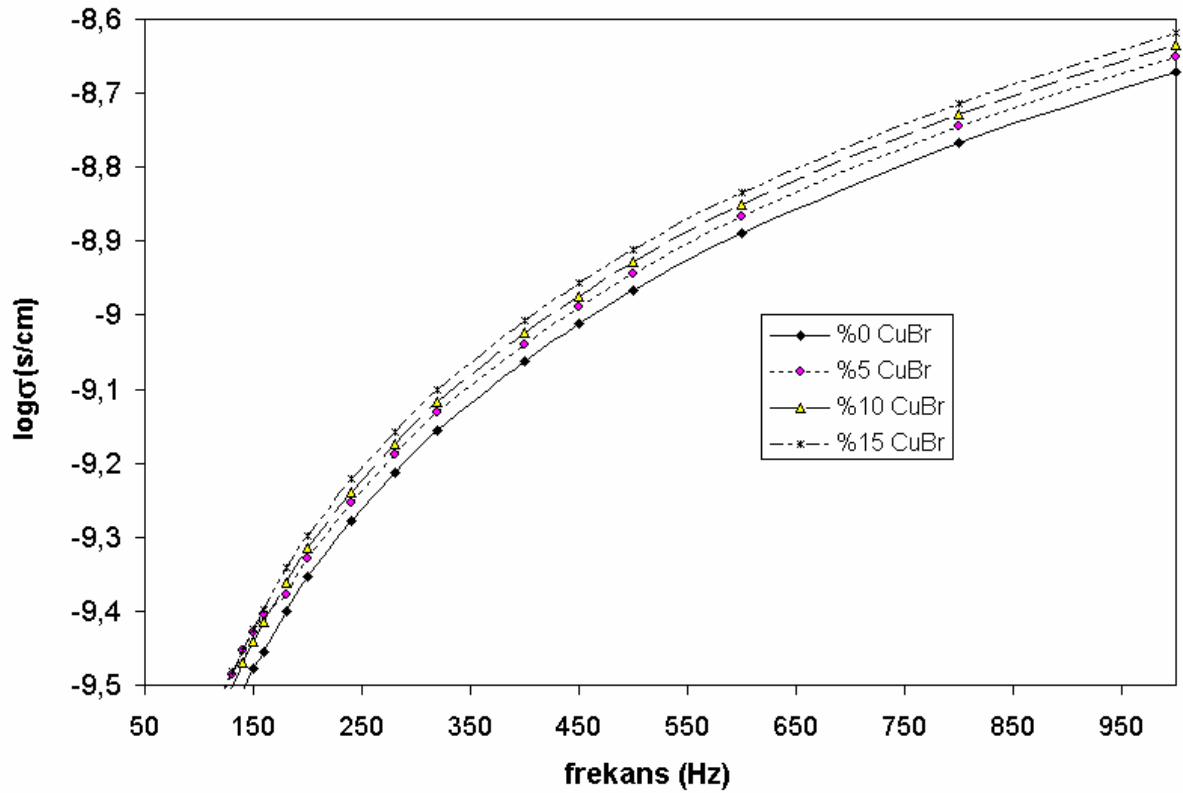
Şekil 3.40. Bağlı dielektrik sabitinin frekans ile değişimi

### 3.11.3. Admittansın Frekans İle Değişimi

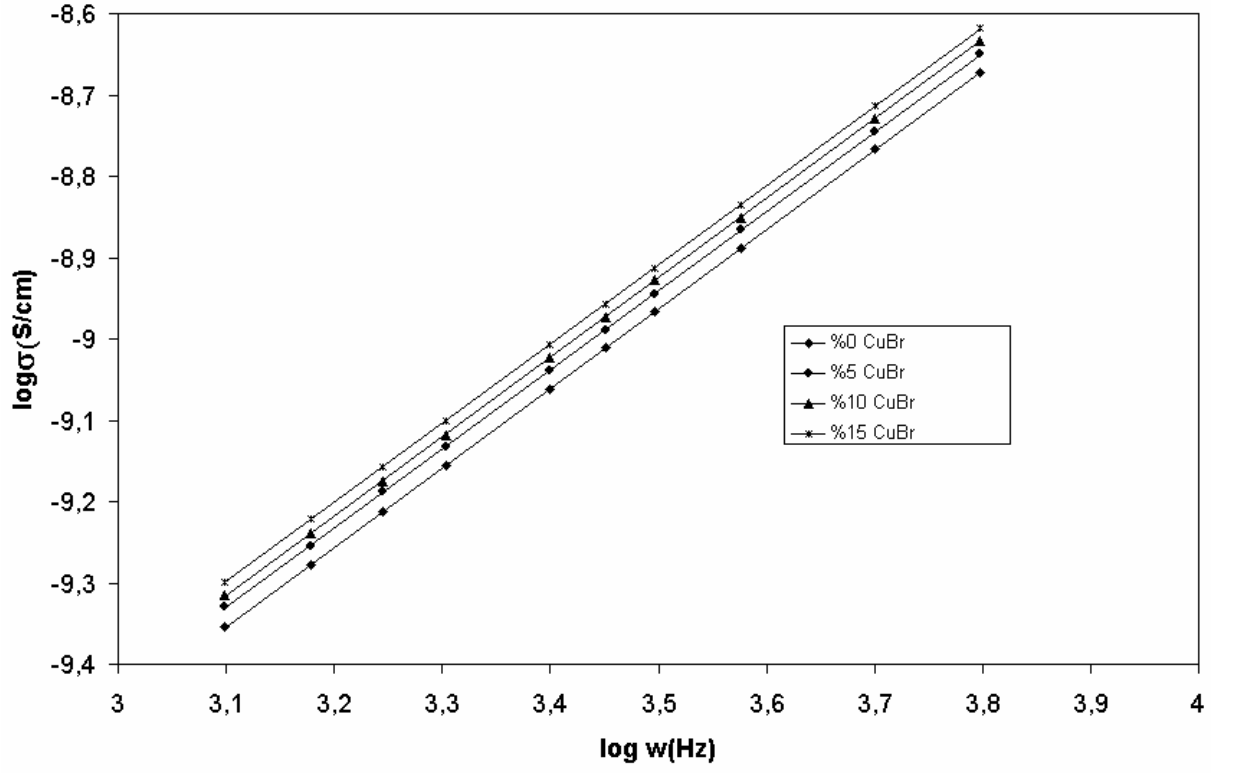
Bir polimer için admittans,  $Y = G + iB$  olarak ifade edilmektedir. Bu eşitlikte  $G$  kondüktans,  $B$  ise susseptans olarak adlandırılmaktadır. Makrobaşlatıcının susseptans ve AC iletkenlik değerlerinin frekans ile değişimi Şekil 3. 41 ve Şekil 3.42’de gösterildi. Ayrıca, frekans dağılımının AC iletkenlik ile değişimi,  $\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A\omega^n$  şeklinde ifade edilmektedir. Burada  $A$  genelde sıcaklığa bağlı olarak değişen bir sabit,  $\omega$  açısal frekans ( $\omega=2\pi f$ ),  $n$  parametresi ise  $\log\sigma$  değerlerinin  $\log\omega$  ‘ye karşı grafiğe geçirilmesi (Şekil 3.43) ile elde edilen eğrinin eğiminden hesaplanmaktadır.



Şekil 3.41. Susseptans değerlerinin frekans ile değişimi



Şekil 3.42. AC iletkenlik değerlerinin frekans ile değişimi



Şekil 3.43.  $\log \sigma$  değerlerinin  $\log \omega$  ile değişimi

#### 4. TARTIŞMA

Yaşayan karakterli anyonik ve katyonik polimerizasyon teknikleri keşfedildikten sonra, yaşayan radikal polimerizasyon, sentetik polimer kimyası için önemli bir hedef olmuştur. Son birkaç yıl içinde, özellikle atom transfer radikal polimerizasyon metodu iyi tanımlı lineer polimerlerin sentezinde başarıyla kullanılmıştır [3,13]. ATRP’de kullanılan başlatıcının yapısına bağlı olarak homopolimerler, blok kopolimerler ve graft kopolimerler de ayrıca sentezlenebilmektedir [21].

Graft kopolimerler farklı yapıları iki polimerin özelliğini bir arada bulundurmasından ve amfilik kopolimerler olarak kullanılmasından dolayı oldukça önem kazanmaktadır. Serbest radikal graftlaşma tekniği graft kopolimerlerin sentezinde kullanılmasına rağmen [65,66], mekaniksel özelliklerin değişimine yol açan zincir kırılması ve çapraz bağlanma gibi yan reaksiyonlar nedeniyle iyi tanımlı graft kopolimerlerin hazırlanmasında uygun değildir. Graft kopolimerlerin yapılarının kontrol edilmesi için, iyonik polimerizasyon teknikleri uygulanmıştır [67]. Fakat bu yöntemde, ortamda yer alabilecek eser miktardaki nemin veya asit kalıntılarının uzaklaştırılması gibi çok hassas şartların sağlanması gerekmektedir. Bu açıdan bakıldığında, anyonik polimerizasyon gibi çok hassas şartlar gerektirmeyen ve birçok monomere uygulanabilme özelliğine sahip, molekül ağırlıklarını ve polidispersiteleri kontrol edebilen kontrollü-yaşayan serbest radikal polimerizasyon teknikleri kullanılabilir [2].

Bu çalışmada ilk olarak iki kollu ATRP başlatıcısı olan 3,5-di(kloro asetato) fenol bileşiği sentezlendi (Şekil 2.1.). 3,5-di(kloro asetato) fenol bileşiğini sentezlemek için trihidroksi benzendeki iki hidroksil grubunun, iki mol klor asetilklorür bileşiği ile kontrollü esterleşme reaksiyonu gerçekleştirildi [68]. Reaksiyon sonucunda elde edilen 1,3,5-tris (kloroasetato) benzen, monokloroasetato dihidroksi benzen ve trihidroksibenzen gibi yan ürünler  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CHCl}_3$  (1:4 oranında) çözücü karışımı varlığında kolon kromatografisi ile 3,5-di(kloro asetato) fenol bileşiğinden izole edildi. Saf olarak elde edilen 3,5-di(kloro asetato) fenol bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 3.1),  $3438\text{ cm}^{-1}$  fenolik OH gerilmesi,  $3087\text{--}3010\text{ cm}^{-1}$  ve  $2956\text{--}2851\text{ cm}^{-1}$  sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi,  $1778\text{ cm}^{-1}$  -OC=O (ester karbonili),  $1609\text{ cm}^{-1}$  aromatik C=C çift bağ gerilmesi en karakteristik bandlardır.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.2), 6.70 ppm aromatik halka protonlarını (3H) karakterize ederken, 4.27 ppm sinyali ise -CH<sub>2</sub>-Cl protonlarını (4H) karakterize etmektedir. 3,5-di(kloro asetato) fenol’ün kütle spektrumunda (Şekil 3.3) gözlenen bazı önemli parçalanma ürünleri için m/e değerleri, 3,5-di(kloro asetato) fenol için 278 (molekül iyon piki), trihidroksi benzen ( $\text{M}^+$ ) için 126,  $\text{C}_6\text{H}_5(+)$  için 77 ve  $\text{C}_4\text{H}_3(+)$  için 51 olarak kaydedildi.

Yan dallarında transfer edilebilir iki aktif klorür atomu bulunduran 3,5-di(kloro asetato) fenil metakrilat (DCPMA) monomerinin sentezi, 3,5-di(kloro asetato) fenol bileşiğinin esterleşme reaksiyonuna benzer olarak, gerçekleştirildi. Şekil 2.2, 3,5-di(kloro asetato) fenil metakrilat (DCPMA) monomerinin yapısını ve sentez reaksiyonunu göstermektedir. DCPMA monomerinin IR spektrumunda (Şekil 3.4), 3093–3010  $\text{cm}^{-1}$  ve 2961–2857  $\text{cm}^{-1}$  aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1782  $\text{cm}^{-1}$  -OC=O (dikloro asetato ester karbonili), 1739  $\text{cm}^{-1}$  -OC=O (metakrilat ester karbonili), 1632  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C=C çift bağ gerilmesi, 1609  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C=C çift bağ gerilmesi için en karakteristik bandlardır. DCPMA'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.5), 6.97 ppm aromatik halka protonları, 5.80 – 6.35 ppm vinil protonları (6,35 ppm C=O'e göre cis protonu, 5,80 ppm C=O'e göre trans protonu), 4.25 ppm klora komşu metilen protonları (-CH<sub>2</sub>-Cl), 1.97 ppm vinile komşu -CH<sub>3</sub> protonları için gözlenen karakteristik sinyallerdir. DCPMA monomerinin kütle spektrumunda (Şekil 3.6) gözlenen bazı önemli parçalanma ürünleri için m/e değerleri, DCPMA monomeri için 347 (M-2) (moleküler pik), CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)C(O)OCOCH<sub>2</sub>Cl için 146 (M-2), trihidroksi benzen için 126 (M<sup>+</sup>), CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CO için 69 (M<sup>+</sup>, temel pik) olarak belirlendi.

DCPMA (molca %1) ve MMA (molca %99) monomerlerinin serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilmesi sonucunda, graft kopolimerlerin sentezinde iki kollu makrobaşılatıcı olarak kullanılan PDCPMA:0.01-co-PMMA:0.99 kopolimerinin IR spektrumu Şekil 3.7'de gösterildi. Bu şekilde gözlenen bandlar, 1786  $\text{cm}^{-1}$  DCPMA birimlerindeki -OC=O ester karbonili, 1730  $\text{cm}^{-1}$  MMA birimlerindeki -OC=O metakrilat ester karbonili, 1610  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C=C çift bağ gerilmesi için karakteristiktir. İki kollu makrobaşılatıcının, PDCPMA:0.01-co-PMMA:0.99,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.8) 4.27 ppm DCPMA birimlerindeki klora komşu metilen protonlarını, 3.65 ppm MMA birimlerindeki -COOCH<sub>3</sub> protonlarını, 1.1 – 1.93 ppm ana zincirdeki -CH<sub>2</sub> ve -CH<sub>3</sub> protonlarını karakterize etmektedir.

PDCPMA:0.01-co-PMMA:0.99 kopolimerinin iki kollu makrobaşılatıcı olarak kullanılmasıyla hazırlanan etil metakrilat, metil metakrilat, n-bütül metakrilat ve izo-bornil metakrilatın iki kollu graft kopolimerlerinin IR spektrumlarının değerlendirilmeleri Tablo 3.9'da verilmiştir. PMMA-g-n-BütMA:0.52 graft kopolimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.12) 4.14 ppm n-BütMA birimlerindeki -COOCH<sub>2</sub>- protonlarını, 3.65 ppm MMA birimlerindeki COOCH<sub>3</sub> protonlarını, PMMA-g-IBMA:0.62 kopolimeri için 4.30 ppm IBMA birimlerindeki COOCH- protonlarını, PMMA-g-EMA:0.47 için 4.1 ppm EMA birimlerindeki COOCH<sub>2</sub>- protonlarını karakterize eden en belirgin sinyallerdir. Bu kopolimerler için gözlenen diğer karakteristik sinyaller Tablo 3.10'da özetlenmiştir. PMMA-g-EMA:0.47 kopolimerinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.11) 177 ppm EMA ve MMA birimlerindeki ester C=O

karbonu, 51.6 ppm EMA birimlerindeki  $-\text{OOCH}_2$  karbonu, 44.9 ppm MMA birimlerindeki  $-\text{OOCH}_3$  karbonu, 19–13 ppm ana zincir ve yan daldaki  $-\text{CH}_2$  ve  $-\text{CH}_3$  karbonları için karakteristik sinyallerdir.

n-Bütıl metakrilatın iki kollu graftlaşma kinetiğinin incelenmesi amacıyla aynı oranda ATRP bileşimini içeren ve değişik sürelerde sonlandırılan n-BütMA'nın bir seri graft kopolimeri hazırlandı. Bu graft kopolimer serisinin IR spektrumlarında (Şekil 3.13)  $2846\text{--}2994\text{ cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilmesi,  $1728\text{ cm}^{-1}$  n-BütMA birimlerindeki metakrilat ester karbonili,  $1466\text{--}1372\text{ cm}^{-1}$  alifatik C-H eğilmesi,  $1149\text{ cm}^{-1}$  C-O asimetrik gerilme titreşimlerini göstermektedir. n-BütMA'nın iki kollu graft kopolimer serisinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında (Şekil 3.15) 4.01 ppm n-BütMA birimlerindeki  $-\text{COOCH}_2$  protonlarını, 3.65 ppm MMA birimlerindeki  $-\text{COOCH}_3$  protonlarını, 1.0 – 1.99 ppm ana zincir ve yan daldaki  $-\text{CH}_2$  ve  $-\text{CH}_3$  protonlarını karakterize etmektedir. PMMA-g-n-BütMA:0.04 graft kopolimerinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.14) 178.5 ppm n-BütMA birimlerindeki  $-\text{COO}-$  karbonu, 177 ppm MMA birimlerindeki  $-\text{COO}-$  karbonu, 129–118 ppm makrobaşılatıcıdaki aromatik halka karbonları, 54 ppm n-BütMA birimlerindeki  $-\text{OOCH}_2-$  karbonu, 44 ppm MMA birimlerindeki  $-\text{OOCH}_3$  karbonu, 19–13 ppm ana zincir ve yan daldaki  $-\text{CH}_2$  ve  $-\text{CH}_3$  karbonları için karakteristik sinyallerdir.

Blok kopolimerin hazırlanması için ilk olarak iki kollu makrobaşılatıcıdan yan dallarında EMA gruplarını içeren ve EMA birimlerinin zincir uçlarında aktif halojen bulunduran EMA'nın graft kopolimeri sentezlendi. PMMA-g-PEMA:0.16 graft kopolimerinin IR spektrumunda (Şekil 3.16) en karakteristik bandlar,  $2847\text{--}2983\text{ cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilmesi ve  $1728\text{ cm}^{-1}$  EMA birimlerindeki metakrilat ester karbonili için karakteristiktir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.17) 4.08 ppm'de gözlenen sinyal EMA birimlerindeki  $\text{COOCH}_2$  – protonlarını, 3.58 ppm sinyali MMA birimlerindeki  $-\text{COOCH}_3$  protonlarını, 0.89 – 1.87 ppm sinyalleri ana zincir ve yan daldaki  $-\text{CH}_2$  ve  $-\text{CH}_3$  protonlarını karakterize etmektedir. PMMA-g-PEMA:0.16 graft kopolimeri makrobaşılatıcı olarak kullanılarak St ile olan PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 graft-blok kopolimeri sentezlendi. Bu iki kollu graft-blok kopolimerinin IR spektrumunda (Şekil 3.16) gözlenen en karakteristik bandlar,  $3021\text{--}3085\text{ cm}^{-1}$  aromatik CH gerilmesi,  $2848\text{--}2984\text{ cm}^{-1}$  alifatik CH gerilmesi,  $1731\text{ cm}^{-1}$  EMA birimlerindeki metakrilat ester karbonili,  $1601\text{ cm}^{-1}$  aromatik C=C çift bağ gerilmesi içindir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.17) ise 6.45 – 7.08 ppm St birimlerindeki aromatik halka protonları, 4.09 ppm EMA birimlerindeki  $-\text{COOCH}_2-$  protonları, 3.59 ppm MMA birimlerindeki  $-\text{COOCH}_3$  protonları, 0.89 – 1.87 ppm ana zincir ve yan daldaki  $-\text{CH}_2$  ve  $-\text{CH}_3$  protonları için karakteristik sinyallerdir. Bu sonuçlara göre graft-blok kopolimerizasyonun gerçekleştiği görülmektedir.

İki kollu makrobaşılatıcı ile hazırlanan EMA, MMA, n-BütMA ve IBMA graft kopolimerlerinin ortalama molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımlarının tayini jel

geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile yapıldı. Şekil 3.18’de gösterilen GPC eğrilerinden, PDCPMA:0.01-co-PMMA:0.99 makrobaşılatıcısı için sayıca ortalama molekül ağırlığı 30.000 polidispersite ise 2.17 olarak ölçüldü. MMA, n-BütMA, EMA ve IBMA graft kopolimerlerinin sayıca ortalama molekül ağırlıkları sırasıyla 74.000, 149.000, 56.000 ve 50.000 olarak ölçülürken, heterojenlik indisleri ise 2.8, 2.8, 2.4 ve 2.6 olarak ölçülmüştür. Polimerlerin molekül ağırlıklarının makrobaşılatıcıya göre artması, makrobaşılatıcı birimlerindeki aktif halojenlerin polimerizasyon esnasında transfer edilerek aktivasyon ve deaktivasyon yönündeki reaksiyon basamakları arasında bir dinamik dengenin var olduğunu göstermektedir. Bu sonuca göre polimerizasyon serbest radikal polimerizasyon yerine yaşayan karakterli bir polimerizasyonu tercih etmektedir [9]. Graft kopolimerlerin heterojenlik indislerinde makrobaşılatıcıya göre nispeten bir artış görülmüştür. Bunun nedeni, kopolimerizasyon esnasında zincir kırılmaları ve zincir transfer reaksiyonları gibi yan reaksiyonların neden olduğu sonlanma reaksiyonlarının varlığından kaynaklanabilir. Yüksek dönüşümlerde bu durum daha belirgin düzeydedir [60, 69]. Zamanla molekül ağırlığındaki değişimi incelemek amacıyla MMA’nın farklı sürelerde sonlandırılan bir seri iki kollu graft kopolimerleri sentezlendi. Ölçülen sayıca molekül ağırlıkları ve heterojenlik indisleri zamana karşı grafiğe geçirildi. Şekil 3.19, MMA’nın iki kollu graft kopolimerlerinin  $M_n$  ve  $M_w/M_n$  değerlerinin zamanla değişimini göstermektedir. Buna göre graft kopolimerlerin zamanla molekül ağırlığında ve polidispersitelerinde bir artış görülmüştür.

n-BütMA’nın iki kollu graftlaşma kinetiğinin incelenmesi amacıyla aynı oranda ATRP bileşimini içeren bir seri graft kopolimer örneği hazırlandı. Ortalama 20 saatlik sürelerde sonlandırılan kopolimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları 55.700’den 99.500’e artmıştır (Şekil 3.20). Heterojenlik indislerinde ise zamanla 1.85’den 1.39’a bir düşüş gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar n-BütMA’nın iki kollu graftlaşma kinetiğinin kontrollü bir polimerizasyon kinetiğine uyduğunu göstermektedir [53]. Bu kopolimer serisine ait olan diğer GPC sonuçları Tablo 3.16’da verilmiştir. Yan dallarında EMA gruplarını içeren PMMA-g-PEMA:0.16 graft kopolimeri ve St ile olan PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 graft-blok kopolimerinin GPC ölçümlerinde (Şekil 3.22) blok kopolimerizasyonla molekül ağırlıklarında artış olmuştur. PMMA-g-PEMA:0.16 graft kopolimerinin ve PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 graft-blok kopolimerinin sayıca ortalama molekül ağırlıkları 69.900 ve 89100 olarak tespit edilirken, heterojenlik indisleri ise 1.81 ve 1.49 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlardan da polimerizasyonun kontrollü-yaşayan karakterli olduğu görülmektedir [53]. Tablo 3.17, EMA’nın St ile graft-blok kopolimerinin GPC verilerini göstermektedir.

Polimerlerin çözünürlük parametre değerleri literatürde belirtilen denklemler ve yöntemler kullanılarak hesaplandı [13]. Bu amaçla iki kollu polimer örnekleri diklorometan

çözücüsünde çözülüp, n-hekzan ve etil alkol içinde titrasyon yöntemine göre çöktürülerek polimerlerin çözünürlük parametrelerinin alt ve üst sınır değerleri belirlendi. Böylece iki kollu graft kopolimerlerin çözünürlük parametreleri makrobaşılatıcı için 10.42, PMMA-g-PnBütMA:0.04 kopolimeri için 10.41, PMMA-g-PnBütMA:0.28 kopolimeri için 10.33, PMMA-g-PnBütMA:0.61 kopolimeri için 10.36, PMMA-g-PEMA:0.16 kopolimeri için 10.84 ve PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 graft-blok kopolimeri için 11.39  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  olarak hesaplandı. Polimerlerin çözünürlük parametre değerleri 10.33-11.39  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  aralığında bir değişim göstermiştir. Bu sonuçlara göre, çözünürlük parametre değerleri bu aralığa yakın kloroform  $(9.2 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2})$ , benzen  $(9.2 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2})$  ve dioksan  $(10,0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2})$  gibi çözücülerde, iki kollu graft kopolimerlerin çözünmesi muhtemeldir [64].

İki kollu makrobaşılatıcı kullanılarak hazırlanan graft kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) DSC termogramlarından ölçüldü. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot gazı atmosferinde  $20^\circ\text{C}/\text{dak}$  ısıtma hızıyla  $250^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılarak DSC eğrileri kaydedildi. Şekil 3.23 gösterilen DSC eğrilerinden, makrobaşılatıcı ve PMMA homopolimerinin  $T_g$  değerleri  $127$  ve  $125^\circ\text{C}$  olarak ölçülürken, PMMA-g-PnBütMA:0.52 ve PMMA-g-PEMA:0.47 graft kopolimerinin  $T_g$  değerleri ise  $98$  ve  $108^\circ\text{C}$  olarak ölçüldü. Bu sonuçlara göre yan dallarda bulunan n-BütMA veya EMA birimleri graft kopolimerin zincir hareketliliğini ve serbest hacmini arttırmıştır. Bu durum polimerde  $T_g$  değerlerini düşürücü bir etkiye neden olmuştur.  $T_g$  değerlerinin bu iki kopolimer için tek bir değerde görülmesi, yan dallarda bulunan n-BütMA ve EMA birimleri ile ana zincirdeki MMA birimleri arasında bir faz farkının olmadığını göstermektedir. PMMA-g-PIBMA:0.62 graft kopolimeri için  $T_g$  değeri  $126$  ve  $205^\circ\text{C}$  olmak üzere iki geçiş sergilemiştir. Bu yan dallardaki IBMA birimleri ile ana zincirdeki MMA birimlerinin homojen olmadığını ve dolayısıyla bir faz farkının oluştuğunu göstermektedir [70]. Yüksek  $T_g$  değeri PIBMA homopolimerine benzer bir davranış gösterirken, düşük  $T_g$  değeri ise ana zincirdeki PMMA homopolimerine yakın bir davranış sergilemiştir. Ancak PIBMA homopolimeri ile makrobaşılatıcının birebir oranlarında karıştırılmasıyla hazırlanan blend kopolimerde (Şekil 3.23),  $132^\circ\text{C}$ 'de tek bir geçiş gözlemlenmiştir. Bu sonuca göre blendleşme ile bu iki homopolimer, homojen bir dağılım sergilemektedir. Blend kopolimerin  $T_g$  değerinin makrobaşılatıcının  $T_g$  değerine daha yakın bir değerde olması, kopolimer bileşiminde makrobaşılatıcı birimlerinin daha yüksek oranda olduğunu göstermektedir.

İki kollu makrobaşılatıcı ile farklı sürelerde hazırlanan n-BütMA'nın bir seri graft kopolimerinin DSC eğrilerinden (Şekil 3.24) elde edilen sonuçlara göre,  $T_g$  değerleri, PMMA-g-PnBütMA:0.04 kopolimeri için  $111^\circ\text{C}$ , PMMA-g-PnBütMA:0.28 kopolimeri için  $107^\circ\text{C}$ , PMMA-g-PnBütMA:0.61 kopolimeri için  $98^\circ\text{C}$  olarak ölçüldü. Graft kopolimer bileşiminde n-



BütMA birimleri arttıkça, polimer zincirlerinde bir hareketlenme meydana geldiğinden, camı geçiş sıcaklığında bir azalma söz konusu olmuştur [19,70].

Şekil 3.25, PMMA-g-PEMA:0.16 ve PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 graft-blok kopolimerlerinin DSC termogramlarını göstermektedir. Yan dallarında EMA gruplarını içeren PMMA-g-PEMA:0.16 graft kopolimerinin Tg değeri 110°C olarak ölçüldü. Tek bir geçişin olması graft kopolimerde homojen bir dağılımının olduğunu göstermektedir. Ancak, bu kopolimerin St ile olan PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 graft-blok kopolimerinin Tg değerinde ise 88 ve 133°C olmak üzere iki geçiş görülmüştür. Bu geçişlerden ilki EMA birimlerine ikincisi ise St birimlerine atfedilmektedir. Faz farkı görülen graft kopolimerlerde, ana zincir veya yan dallar kendi homopolimerlerine göre daha yüksek Tg değerleri göstermektedirler [70].

İki kollu makrobaşılatıcının termal bozunmasını incelemek amacıyla bir TGA-50 analizör kullanıldı. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot atmosferi varlığında 5, 15, 25 ve 35°C/dak. ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500°C'ye kadar ısıtıldı. TGA ölçümleri esnasında, başlangıç bozunma sıcaklıklarının üst üste çakışmalarının önlenmesi için, ısıtma hızları arasında 10°C/dak farklar uygulandı [71]. Elde edilen TGA eğrilerinden (Şekil 3.26) polimerin farklı ısıtma hızlarındaki başlangıç bozunma sıcaklıkları, bitiş bozunma sıcaklıkları, %50 bozunmanın olduğu sıcaklık, 300 ve 350°C'deki bozunma yüzdeleri belirlendi. Makrobaşılatıcının farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma verileri Tablo 3.18'de verildi. 5, 15, 25 ve 35°C/dak. ısıtma hızlarında makrobaşılatıcının başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 248.23°C, 254.18°C, 260.01°C ve 272.35°C olarak ölçüldü. Polimerin aktivasyon enerjisini hesaplamak için Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanıldı [62]. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanılarak, Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre polimerin bozunma aktivasyon enerjileri tayin edildi. Bu metoda göre aktivasyon enerjisinin tayininde ancak %3 ile %20 arası dönüşümlerde iyi sonuç alınabildiğinden, bu çalışmada %3, 5, 7, 9, 12, 15 ve %18 dönüşüm değerlerinde ölçümler alındı [71]. Eşitlik 10'a göre, farklı dönüşümlerde tespit edilen 1/T sıcaklık değerlerine karşı logβ değerleri grafiğe geçirildi. Elde edilen doğruların eğiminden (Şekil 3.27) her bir dönüşümdeki Ea aktivasyon enerji değeri hesaplandı ve Tablo 4.1'de özetlendi. Bu değerler arasında makrobaşılatıcı için ortalama aktivasyon enerji değeri 167.72 kJ/mol olarak bulundu. %7 dönüşüme karşılık gelen aktivasyon enerji değeri (167.28 kJ/mol), ortalama aktivasyon enerji değeri ile yakın ilişkilidir.

PMMA-g-PnBütMA:0.04 graft kopolimerinden alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot atmosferi altında 5, 15, 25 ve 35°C/dak. ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500°C'ye kadar ısıtıldı (Şekil 3. 28). PMMA-g-PnBütMA:0.04 graft kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA verileri Tablo 3.19'da verildi. 5, 15, 25 ve 35°C/dak. ısıtma hızlarında PMMA-g-PnBütMA:0.04 graft kopolimerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla

265,88°C, 276,47°C, 270,31°C ve 281,77°C olarak ölçüldü. PMMA-g-PnBütMA:0.04 graft kopolimerinin bozunma aktivasyon enerjisi Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre belirlendi. %3-18 dönüşüm aralığında tespit edilen 1/T sıcaklık değerlerine karşı logβ değerleri grafiğe geçirildi. Doğruların eğiminden (Şekil 3. 29) her bir dönüşümdeki Ea aktivasyon enerji değeri hesaplandı ve Tablo 4.1’de özetlendi. Bu değerler arasında PMMA-g-PnBütMA:0.04 graft kopolimeri için ortalama aktivasyon enerji değeri 233.40 kJ/mol olarak bulundu. %5 dönüşüme karşılık gelen aktivasyon enerji değeri (233.52 kJ/mol), ortalama aktivasyon enerji değerine daha yakındır.

PMMA-g-PEMA:0.16 graft kopolimer örneklerinin TGA analizleri 5, 15, 25 ve 35°C/dak. ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500°C’ye kadar azot atmosferi altında gerçekleştirildi (Şekil 3.30). PMMA-g-PEMA:0.16 graft kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA verileri Tablo 3.20’de verildi. 5, 15, 25 ve 35°C/dak. ısıtma hızlarında kopolimerin başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 268.23°C, 286.97°C, 297.06°C ve 309.41°C olarak ölçüldü. PMMA-g-PEMA:0.16 graft kopolimerinin bozunma aktivasyon enerjisi Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre belirlendi ve Tablo 4.1’de özetlendi. Ortalama aktivasyon enerji değeri 158.37 kJ/mol olarak hesaplandı. Bu değere en yakın aktivasyon enerji değeri, %9 dönüşüm için görüldü.

**Tablo 4.1.** Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanılarak elde edilen aktivasyon enerjileri.

| $\alpha$ (%) | Makrobaşılatıcı |        | PMMA-g-PnBütMA:0.04 |        | PMMA-g-PEMA:0.16 |        | -g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 |        |
|--------------|-----------------|--------|---------------------|--------|------------------|--------|------------------------|--------|
|              | Ea(kJ/mol)      | R      | Ea(kJ/mol)          | R      | Ea(kJ/mol)       | R      | Ea(kJ/mol)             | R      |
| 3            | 163.06          | 0.9607 | 225.21              | 0.9910 | 158.08           | 0.9851 | 173.11                 | 0.9852 |
| 5            | 164.70          | 0.9690 | 233.52              | 0.9791 | 157.69           | 0.9972 | 174.50                 | 0.9947 |
| 7            | 167.28          | 0.9691 | 233.97              | 0.9755 | 158.23           | 0.9934 | 172.82                 | 0.9994 |
| 9            | 172.57          | 0.9695 | 234.28              | 0.9836 | 158.36           | 0.9920 | 174.89                 | 0.9996 |
| 12           | 169.04          | 0.9840 | 234.77              | 0.9928 | 158.49           | 0.9957 | 175.18                 | 0.9996 |
| 15           | 169.19          | 0.9848 | 236.47              | 0.9817 | 158.81           | 0.9978 | 175.35                 | 0.9966 |
| 18           | 169.61          | 0.9808 | 235.59              | 0.9935 | 158.96           | 0.9803 | 175.56                 | 0.9926 |
| ORT.         | 167.92          |        | 233.40              |        | 158.37           |        | 174.49                 |        |

PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 graft-blok kopolimerinin 5, 15, 25 ve 35°C/dak. ısıtma hızlarındaki termal bozunma davranışları incelendi. Bu amaçla kopolimer örnekleri oda sıcaklığından 500°C’ye kadar azot atmosferi altında ısıtıldı (Şekil 3. 32). PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 graft-blok kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA verileri Tablo 3.21’de verildi. Bu sonuçlardan 5, 15, 25 ve 35°C/dak. ısıtma hızlarında graft-blok kopolimer için

başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 285,29°C, 300,00°C, 308,41°C ve 313,95°C olarak ölçüldü. PMMA-g-PEMA:0.10-b-PS:0.31 graft-blok kopolimerinin bozunma aktivasyon enerjisi Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre belirlendi. %3-18 dönüşüm aralığında tespit edilen aktivasyon enerji değerleri Tablo 4.1’de verildi. Bu tablodan ortalama aktivasyon enerji değeri 174.49 kJ/mol olarak hesaplandı. Ortalama aktivasyon enerji değerine en yakın sonuç % 9 için bulunan 174.89 kJ/mol değeridir.

İki kollu makrobaşlatıcının degradasyonu süresince IR spektrumundaki değişiklikleri gözlemek amacıyla bir miktar polimer (film haline getirilecek kadar)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ’de çözüldü ve NaCl pencere üzerinde film yapıldı. Hazırlanan film özel bir cam düzeneğe konularak argon gazı atmosferinde 10°C/dak ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 400°C’ye kadar kısmi olarak ısıtıldı ve her bir degradasyon basamağı için IR spektrumlar kaydedildi. Şekil 3.34, ısıtılan makrobaşlatıcının kısmi IR spektrumlarını göstermektedir. Bu şekilden özellikle 320°C’den sonra 1730  $\text{cm}^{-1}$ ’de metakrilat ester karbonili için karakteristik olan bandın şiddetinde bir azalma meydana geldiği buna paralel olarak da 1780  $\text{cm}^{-1}$  anhidrit ester karbonil bölgesinde yeni bir bandın oluştuğu görülmektedir.

Makrobaşlatıcının termal degradasyonunu detaylıca incelemek amacıyla, programlanabilir bir fırın, özel bir cam malzeme ve vakum pompasından oluşan bir düzenek yardımıyla yapıldı. Bu düzenekle oda sıcaklığından 320°C’ye kadar ve 320 – 500°C arasında olmak üzere iki aşamalı olarak ısıtılan polimerin bozunmasıyla oluşan degradasyon ürünleri, -196°C’deki sıvı azot tuzağında tutuldu. Bu iki fraksiyonun IR spektrumu Şekil 3.35’de gösterildi. Bu fraksiyonların 320°C’ye kadar olan IR spektrumlarında, makrobaşlatıcının fonksiyonel gruplarında ayırt edici bir değişim görülmemektedir. Ancak 320°C’den sonra özellikle 1780  $\text{cm}^{-1}$  frekans bölgesinde omuz halinde yeni bir band oluşmaktadır. Şekil 3.36, makrobaşlatıcının oda sıcaklığından 320°C’ye kadar ve 320°C’den de 500°C’ye kadar olan degradasyon ürünlerinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunu göstermektedir. Özellikle 320°C’den sonra 5.3-6 ppm arasında vinilik çift bağlar için karakteristik olan sinyaller, degradasyonda depolimerizasyon eğiliminin var olduğunu göstermektedir.

Makrobaşlatıcının katkısız ve farklı oranlarda CuBr katkılı örneklerinin, empedans, kapasitans, admittans ve iletkenlik gibi bazı dielektrik özelliklerinin frekans ile değişimi incelendi. Bu amaçla, 1.12 mm kalınlığında 6 mm çapında ve 5 ton/ $\text{cm}^2$  basınç altında sıkıştırılarak pelletler halinde hazırlanan polimer örnekleri kullanıldı. Polimerlerin dielektrik parametreleri 50 Hz -1 kHz frekans aralığında bir Quadtech 7600 LCR meter ile test edildi. Bütün ölçümler oda sıcaklığında alındı.

Bir polimer için kompleks empedans,  $Z = R + iX$  olarak ifade edilmektedir [72]. Şekil 3.37, makrobaşlatıcının saf ve CuBr katkılı örneklerinin rezistans ( $R_s$ ) ve reaktans ( $X_s$ ) üzerine

frekansın etkisini göstermektedir. Rezistans değerleri artan frekans ile bir düşüş sergilemekte, ancak reaktans değerlerinde ise artan frekans ile bir artış görülmektedir. Özellikle düşük frekans değerlerinde (50–200 Hz) rezistans değerlerindeki bu düşüş oldukça belirgin düzeydedir. 200 Hz değerinden daha yüksek frekans değerlerine yaklaştıkça bu her iki parametrenin frekans ile değişim oranı oldukça azalmakta ve sabit bir değere yaklaşmaktadır [73]. Polimer örnekleri için 50 Hz frekans değerinde ölçülen rezistans ve reaktans değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

Kompleks kapasitans,  $C^* = C + iD$  şeklinde ifade edilmektedir [72]. Bu eşitlikte  $C$  kapasitans olarak  $D$  ise dielektrik kayıp faktörü olarak adlandırılmaktadır. Makrobaşılatıcı saf CuBr katkılı örneklerinin kapasitans ( $C_p$ ) değerlerinin frekans ile değişimi Şekil 3.38’de gösterilmiştir. Artan frekans değeri ile kapasitans değerlerinde bir düşüş görülmüştür. Düşük frekans bölgesinde kapasitans değerlerindeki bu düşme oranı daha yüksektir. 50–200 Hz frekans bölgesinde kapasitans değerlerinde gözlenen düşüş oranı %20, 200–1000 Hz frekans aralığında ise %4 dolaylarındadır. Ayrıca, makrobaşılatıcı yapısında CuBr oranı arttıkça kapasitans değerinde bir artış görülmektedir. Bu artış, polimerdeki yük merkezleri tarafından neden olunmuş olabilir [73]. Bu merkezler uygulanan voltaj altında bir akım iletimine neden olur. Oluşan serbest elektronlar akım iletimine yol açar. Saf ve katkılı halde ölçülen her bir örnek için  $C_p$  değerleri, Tablo 4.2’de verilmiştir. Şekil 3.39, dielektrik kayıp faktörünün frekans ile değişimini göstermektedir. Uygulanan frekans bölgesinde dielektrik kayıp faktörünün artan frekans ile azaldığı ve belirli bir frekans değerinden sonra sabit bir değere ulaştığı görülmektedir. 50 Hz frekans değerinde makrobaşılatıcı yapısında CuBr oranı %0’dan %15 arttıkça, dielektrik kayıp faktörü değerlerinde de 0.53’den 0.46’ya bir azalma meydana gelmiştir. Farklı yüzdeliklerdeki polimer örneklerinin artan frekans ile dielektrik kayıp faktörlerindeki değişim oranı, bütün örnekler için birbirine oldukça yakın değerdedir.

Bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi Şekil 3.40’da gösterilmiştir. Dielektrik sabiti değerleri artan frekans ile bir düşüş sergilemektedir. Özellikle 50–100 Hz arası gibi düşük bir frekans aralığında, bağıl dielektrik sabitindeki bu düşüş oldukça belirgin düzeydedir. Yüksek frekans değerlerine yaklaştıkça dielektrik sabitindeki düşme eğilimi azalmakta ancak düşüş halen devam etmektedir. Düşük frekans bölgesindeki ani azalmalar, muhtemelen bu frekans bölgesinde uygulanan elektriksel alan yönünde, makro moleküllerde yer alan yüklü dipollerin kendi eksenleri etrafında ve alan yönünde hareket etme eğilimlerinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır [63]. %0, 5, 10 ve %15 CuBr katkılı makrobaşılatıcı örneklerinin 50 Hz’de ölçülen dielektrik sabiti değerleri sırasıyla 4.99, 5.26, 5.41 ve 5.66 olarak bulunurken, 1 kHz’de ise 3.83, 4.03, 4.17 ve 4.34 olarak ölçülmüştür. 50–100 Hz aralığında ortalama olarak dielektrik sabitindeki düşüş oranı %20 dolaylarında, 100–1000 Hz frekans aralığında ise %4 dolaylarında bulunmuştur. Bu düşme oranı literatüre uygun bir değer teşkil etmektedir [74]. Ayrıca, artan

CuBr derişimi ile bağıl dielektrik sabitinde de paralel bir artış görölmüştür. Düşük frekanslardaki yüksek dielektrik sabiti değerleri sadece tek bir faktöre bağlı kalmamaktadır. Hem elektriksel ve hem de yüzeysel polarizasyon mevcut olabilir. Elektrik alanın uygulanmasıyla polimer yüzeyinde hareket eden yüklerin oluşumu söz konusu olacaktır. Bunlar yüzey yükleridir. Yüzey yükleri elektrik alan uygulandığında, dielektrik yüzeyinde birikirler ve yüzeysel polarizasyona neden olurlar. Frekans arttıkça dipollerin de etkisi artacağından polarizasyon meydana gelmiş ve dielektrik sabitinde düşme görölmüştür. Dielektrik sabitindeki bu düşüş, o noktada bir yüzeysel polarizasyonun da var olduğunu göstermektedir [75].

**Tablo 4.2.** Polimerlerin 50 Hz’de ölçölen dielektrik parametreleri

| % CuBr | Rs (Mohm) | $\epsilon_r$ | D    | Cp (pF) | n     |
|--------|-----------|--------------|------|---------|-------|
| 0      | 255.99    | 4.99         | 0.53 | 4.24    | 0.977 |
| 5      | 243.36    | 5.26         | 0.51 | 4.39    | 0.976 |
| 10     | 235.69    | 5.41         | 0.50 | 4.51    | 0.973 |
| 15     | 198.55    | 5.66         | 0.46 | 5.15    | 0.972 |

Makro başlatıcının AC iletkenliği, artan frekans ile bir artış göstermektedir. şekil 3.42’den, düşük frekans bölgesinde gözlenen hızlı artış yüksek frekans bölgesinde sabit bir değere yaklaşmaktadır. Saf ve CuBr katkılı makrobaşlatıcı örneklerinin, uygulanan frekans aralığında, polimer yapısında CuBr oranı arttıkça iletkenlik değerinde de kısmi bir artış gözlemlenmiştir. Ancak bu artış bütün örnekler için birbirine yakın değerler göstermiştir. 50–1000 Hz frekans aralığında iletkenlikte gözlenen artış miktarı yaklaşık olarak %11 kadar ve ölçölen iletkenlik  $\mu S$  düzeyindedir. Elde edilen sonuçlardan, bu polimerlerin uygulanan elektriksel alandan etkilendiği söylenebilir. Elektronlar ve atomlar uygulanan frekans bölgesinde elektriksel alanın etkisinde yöneldiğinden elektriksel yük merkezleri hareket etmekte ve elektriksel polarizasyon oluşmaktadır. Böylece oluşan elektriksel dipoller, polimer yüzeyinde bir elektriksel yük birikimine neden olurlar [73]. Ayrıca, frekans dağılımının AC iletkenlik ile değişimi,  $\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A\omega^n$  şeklinde ifade edilmektedir. Burada A genelde sıcaklığa bağlı olarak değişen bir sabit,  $\omega$  açısal frekans ( $\omega=2\pi f$ ), n parametresi ise  $\log \sigma$  değerlerinin  $\log \omega$  ‘ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmaktadır. şekil 3.43, n parametrelerinin hesaplanabilmesi için,  $\log \sigma$  değerlerinin  $\log \omega$  ile değişimini göstermektedir. Doğruların eğiminden hesaplanan n parametre değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir. Bu değerler literatürde 0.5 ile 1.0 aralığında değişmektedir [76]. Polarizasyon esnasında, bütün yüklü türler arasında var olan çekim, n parametrelerinin büyüklüğü ile karakterize edilir. Daha düşük n değerleri, örnek içindeki kusurlardan ve safsızlıklardan ötürü kaynaklanan yük taşıyıcılarının

oranının artmasından elde edilir [76]. Polimer örnekleri içindeki CuBr oranı arttıkça yük taşıyıcılarının da oranı artmaktadır. Bu etki,  $n$  değerlerinin düşmesine neden olmuştur.

## KAYNAKLAR

1. Szwarc, M., 1956, Living polymers, *Nature*, 178, 1168-1169.
2. Matyjaszewski, K., Gaynor, S. G., Craver, C. D., Carraher, C. E., 2000, Atom Transfer Radical Polymerization, In *Applied Polymer Science*, Jr., Eds.; Pergamon Press: Oxford, UK,; p 929.
3. Matyjaszewski, K., 1998, Controlled Radical Polymerization, Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, Vol. 685.
4. Fischer, H., 1999, The persistent radical effect in controlled radical polymerizations, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 37, 1885.
5. Curran, D. P., 1995, Controlled "Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 5614-5615.
6. Minisci, F., 1975, Free-Radical Additions to Olefins in the Presence of Redox Systems *Acc. Chem. Res.*, 8, 165.
7. Boutevin, B., 2000, Controlled/living radical polymerization *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 38, 3235.
8. Bamford, C.H., In *Comprehensive Polymer Science*; Allen, G., Aggarwal, S. L., Russo, S., Eds.; Pergamon: Oxford, Vol. 3, p 123.
9. Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., Higashimura, T., 1995, "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and CuVbpyLCl, *Macromolecules*, 28, 1721.
10. Demirelli, K., Kurt, A., Coşkun, M.F., Coşkun, M., 2006, Characterization and Synthesis of Three-Armed Copolymers of Phenoxycarbonylmethyl Methacrylate and Ethyl Methacrylate via Atom Transfer Radical Polymerization, *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 43, 573-587.
11. Otsu, T., Tazaki, T., et al. 1990,  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{triazol-5-ylidene})$ : an active catalyst for controlled radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of primary or secondary amines *M. Chem. Express*, 5, 801.
12. Patten, T. E., Matyjaszewski, K., 1998, Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials *Adv. Mater.*, 10, 901.
13. Demirelli K, Kurt A, Coskun M, 2004, Atom Transfer Radical Polymerization of 1-Phenoxycarbonyl Ethyl Methacrylate Monomer, *European Polymer Journal*, 40 (3): 451-457.

14. Pan, C.Y., Lou, X.D., 2000, Living free radical ring-opening polymerization of 2-methylene-4-phenyl-1,3-dioxolane by atom transfer radical polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 1115.
15. Queffelec, J., Gaynor, S. G., Matyjaszewski, K., 2000, Optimization of atom transfer radical polymerization using Cu(I)/tris(2-(dimethylamino)ethyl)amine as a catalyst *Macromolecules*, 33, 8629.
16. Davis, K., O'Malley, J., Paik, H.j., Matyjaszewski, K., 1997, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 38, 687.
17. Kotani, Y., Kamigaito, M., Sawamoto, M., 1999, Re(V)-Mediated Living Radical Polymerization of Styrene:<sup>1</sup> ReO<sub>2</sub>I(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/R-I Initiating Systems, *Macromolecules*, 32, 2420.
18. Nishimura, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., 1999, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 40, 2, 470.
19. Demirelli, K., Kurt, A., Coskun, M., 2004, Thermal Degradation and Synthesis of Block Copolymers of Styrene and n-Butyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization, *Polymer-Plastics Technology And Engineering*, 43, 4, 1245-1263.
20. Qiu, J., Matyjaszewski, K., 1997, Polymerization of substituted styrenes by atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, 30, 19, 5643-5648.
21. Matyjaszewski, K., Patten, T.E., Xia, J., 1997, Controlled/"living" radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 674.
22. Matyjaszewski, K., Nakagawa, K., Jasieczek, C.G., 1998, Fundamentals of Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, 31, 1535.
23. Pascual, S., Coutin, B., Tardi, M., Polton, A., Vairon, J. P., 1999, Homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene initiated by 1-chloro-1-phenylethane copper(I) chloride bipyridine in the presence of dimethylformamide, *Macromolecules*, 32, 1432.
24. Percec, V., Barboiu, B., Neumann, A., 1996, Metal-catalyzed "living" radical polymerization of styrene initiated with arenesulfonyl chlorides. From heterogeneous to homogeneous catalysis, *Macromolecules*, 29, 3665.
25. Ando, T., Kamigaito, M., Sawamoto, M., 2000, Metal alkoxides as additives for ruthenium(II)-catalyzed living radical polymerization, *Macromolecules*, 33, 6732.
26. Wang, X.S., Armes, S.P., 2000, Facile atom transfer radical polymerization of methoxy-capped oligo(ethylene glycol) methacrylate in aqueous media at ambient temperature, *Macromolecules*, 33, 6640.



27. Matyjaszewski, K., Patten, T.E., Xia, J., 1997, Controlled/"living" radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 674.
28. Davis, K., Paik, H.j., Matyjaszewski, K., 1999, Kinetic investigation of the atom transfer radical polymerization of methyl acrylate, *Macromolecules*, 32, 1767.
29. Wang, J.L., Grimaud, T., Matyjaszewski, K., 1997, Kinetic study of the homogeneous atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate, *Macromolecules*, 30, 6507.
30. Kajiwara, A., Matyjaszewski, K., Kamachi, M., 1998, Simultaneous EPR and kinetic study of styrene atom transfer radical polymerization (ATRP), *Macromolecules*, 31, 5695.
31. Matyjaszewski, K., 1998, *ACS Symp. Ser.*, 685, 258.
32. Matyjaszewski, K., Davis, K., Patten, T., Wei, M., 1997, Observation and analysis of a slow termination process in the atom transfer radical polymerization of styrene, *Tetrahedron*, 53, 15321.
33. Matyjaszewski, K., 1996, *Macromol. Symp.*, 111, 47.
34. Fukuda, T., Goto, A., 1997, Gel permeation chromatographic determination of activation rate constants in nitroxide-controlled free radical polymerization .2. Analysis of evolution of polydispersities, *Macromol. Rapid Commun.*, 18, 683.
35. Bengough, W. I., Fairservice, W. H., 1971, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 414.
36. Matyjaszewski, K., Coca, S., Gaynor, S.G., Wei, M., Woodworth, B.E., 1997, Zerovalent metals in controlled "living" radical polymerization, *Macromolecules*, 30, 7348.
37. Wang, J.S.; Matyjaszewski, K., 1995, Controlled living radical polymerization - halogen atom-transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)Cu(II) redox process, *Macromolecules*, 28, 7572.
38. Xia, J., Matyjaszewski, K., 1997, Controlled/"living" radical polymerization. Homogeneous reverse atom transfer radical polymerization using AIBN as the initiator, *Macromolecules*, 30, 7692
39. Moineau, G., Dubois, P., Je'ro^me, R., Senninger, T., Teyssie', P., 1998, Dual living free radical and ring opening polymerizations from a double-headed initiator, *Macromolecules*, 31, 545.
40. Chen, X.P., Qiu, K.Y., 1999, Synthesis of well-defined poly(methyl methacrylate) by radical polymerization with a new initiation system TPED/FeCl<sub>3</sub>/PPh<sub>3</sub>, *Macromolecules*, 32, 8711.

41. Qin, S.H., Qiu, K.Y., Swift, G., Westmoreland, D.G., Wu, S., 1999, Living" radical polymerization of methyl methacrylate with diethyl 2,3-dicyano-2,3-diphenylsuccinate as a thermal iniferter, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 37, 4610.
42. Wang, W., Yan, D., 2000, *ACS Symp. Ser.*, 768, 263.
43. Gaynor, S.G., Qiu, J., Matyjaszewski, K., 1998, Controlled/"living" radical polymerization applied to water-borne systems, *Macromolecules*, 31, 5951.
44. Charleux, B., 2000, Theoretical aspects of controlled radical polymerization in a dispersed medium, *Macromolecules*, 33, 5358.
45. Matyjaszewski, K., Pintauer, T., Gaynor, S.G., 2000, Removal of copper-based catalyst in atom transfer radical polymerization using ion exchange resins, *Macromolecules*, 33, 1476.
46. Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J., McDermott, N. E., 1997, Controlled/"living" radical polymerization of styrene and methyl methacrylate catalyzed by iron complexes, *Macromolecules*, 30, 8161.
47. Kotani, Y., Kamigaito, M., Sawamoto, M., 2000, Living radical polymerization of para-substituted styrenes and synthesis of styrene-based copolymers with rhenium and iron complex catalysts, *Macromolecules*, 33, 6746.
48. Wang, J. S., Matyjaszewski, K., 1995, Controlled living radical polymerization - atom-transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 5614.
49. Grimaud, T., Matyjaszewski, K., 1997, Controlled/"living" radical polymerization of methyl methacrylate by atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, 30, 2216.
50. Granel, C., Dubois, P., Je'ro'me, R., Teyssie', P., 1996, Controlled radical polymerization of methacrylic monomers in the presence of a bis(ortho-chelated) arylnickel(II) complex and different activated alkyl halides, *Macromolecules*, 29, 8576.
51. Lecomte, P., Drapier, I., Dubois, P., Teyssie', P., Je'ro'me, R., 1997, Controlled radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of palladium acetate, triphenylphosphine, and carbon tetrachloride, *Macromolecules*, 30, 7631.
52. Moineau, G., Granel, C., Dubois, P., Je'ro'me, R., Teyssie', P., 1998, Controlled radical polymerization of methyl methacrylate initiated by an alkyl halide in the presence of the Wilkinson catalyst, *Macromolecules*, 31, 542.
53. Matyjaszewski, K., Wang, J.L., Grimaud, T., Shipp, D. A., 1998, Controlled/"living" atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate using various initiation systems, *Macromolecules*, 31, 1527.

54. Matyjaszewski, K., Shipp, D.A., Wang, J.L., Grimaud, T., Patten, T. E., 1998, Utilizing halide exchange to improve control of atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, 31, 6836.
55. Ando, T., Kamigaito, M., Sawamoto, M., 1997, Design of initiators for living radical polymerization of methyl methacrylate mediated by ruthenium(II) complex, *Tetrahedron*, 53,15445.
56. Percec, V., Kim, H.J., Barboiu, B., 1997, Scope and limitations of functional sulfonyl chlorides as initiators for metal-catalyzed "living" radical polymerization of styrene and methacrylates, *Macromolecules*, 30, 8526.
57. Wang, G. L., Hu, C.P., Ying, S.K., 1999, *Polymer*, 40, 2167.
58. Hong, S.C., Jia, S., Teodorescu, M., Kowalewski, T., Matyjaszewski, K., Gottfried, A.C., Brookhart, M., 2002, Polyolefin Graft Copolymers via Living Polymerization Techniques: Preparation of Poly(n-butyl acrylate)-graft-polyethylene through the Combination of Pd-Mediated Living Olefin Polymerization and ATRP, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 40, 2736-2749.
59. Beers, K.L., Kern, A., Gaynor, S.G., Matyjaszewski, K., et. al., 1998, Hydrogels by atom transfer radical polymerization. I. poly(N-vinylpyrrolidinone-g-styrene) via the macromonomer method, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 36, 823-830.
60. Paik, H.j., Gaynor, S. G., Matyjaszewski, K., 1998, Synthesis and characterization of graft copolymers of poly(vinyl chloride) with styrene and (meth)acrylates by atom transfer radical polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, 19, 47-52.
61. Delibaş, A., 2008, (Aril)Oksikarbonil ve (Aril)Amit yan dallı metakrilat polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 32s.
62. Flynn J.H., Wall L.A., 1966, A quick direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, *Polymer Letter*, 4, 323-328s.
63. İyibakanlar G., Oktay, A., 2007, Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi, *Havacılık ve uzay teknolojileri dergisi*, 3, 1, 11-19.
64. İzci, E., 2001, Gördes Yöresi Doğalklinoptilolit Doğal ve İyon Değiştirmiş Formlarının Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
65. Navarre, S., Saule, M., Maillard, B. 2003, Chemical modification of molten polyethylene by thermal decomposition of peroxyesters, *J Appl Polym Sci*, 87, 699-707.
66. Saule, M, Moine, L, et al. 2004, Induced decomposition of an acrylic peroxide for chemical modification of polypropylene, *Polymer*, 45, 5749-5754.

67. Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., Higashimura, T., 1995, Polymerization of methyl-methacrylate with the carbon-tetrachloride dichlorotris (triphenylphosphine) Ruthenium(II) methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system - possibility of living radical polymerization, *Macromolecules*, 28, 1721-1723.
68. Haddleton, D.M., Waterson, C., 1999, Phenolic ester-based initiators for transition metal mediated living polymerization, *Macromolecules*, 32, 8732-8739.
69. Bibiao, J., et al., 2006, Modification of the halogen end groups of polystyrene prepared by ATRP, *European Polymer Journal*, 42, 179-187.
70. Coşkun, M., Temuz, M.M., 2003, Grafting of poly (styrene-co-p-chloromethyl styrene) with ethyl methacrylate via atom transfer radical polymerization catalyzed by CuCl/1,2-dipiperidinoethane, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 41, 668-673.
71. Ma, S., Hill, J.O., Heng, S., 1991, A kinetic-analysis of the pyrolysis of some Australian coals by nonisothermal thermogravimetry, *J Therm Anal.*, 37, 1161-1177.
72. Fröhlich, H, 1958, *Theory of Dielectrics*, 2<sup>nd</sup> Edition, p. 12-68, Clarendon Press, Oxford.
73. Yakuphanoglu, F., Okutan, M., Zhuang, Q., Han, Z., 2005, The dielectric spectroscopy and surface morphology studies in a new conjugated polymer poly(benzobisoxazole-2,6-diylvinylene), *Physica B*, 365, 13–19.
74. Rao, V., Ashokan, P.V., Shridhar, M.H., 2000, Studies of dielectric relaxation and AC conductivity in cellulose acetate hydrogen phthalate-poly(methyl methacrylate) blends, *Mater Sci Eng*, 281, 213-220.
75. Belakere, N.N., Misra, S.C.K., Ram, M.K., Rout, D.K., Gupta, R., Malhotra, B.D., Chandra, S., 1992, Interfacial polarization in semiconducting polypyrrole thin-films, *J. Phys.: Condens. Matter*, 4, 5747-5756.
76. Fahmy, T., 2007, Dielectric relaxation spectroscopy of poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate-co-2-hydroxypropyl acrylate)/poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) polymer blend, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46, 7–18.

## ÖZGEÇMİŞ

11.04.1980 tarihinde Elazığ'ın Baskil ilçesinde doğdum. İlköğrenimi 1990 yılında Gemici İlköğretim Okulu'nda (Baskil – Elazığ), ortaöğrenimi 1993 yılında Atatürk İlköğretim Okulu'nda (Elbistan – K.Maraş), lise öğrenimi 1996 Erdemli Lisesi'nde (Erdemli – Mersin) tamamladım. 1997 yılında İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimine başladım. 2001 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl içinde Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisans eğitimine başladım. 2003 yılında aynı enstitüde doktora programına kaydoldum. 2004 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak atandım ve halen görevime kimya bölümünde devam etmekteyim. Evli ve bir çocuk sahibiyim.