

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU İLE STİREN ESASLI YENİ
MAKROPEROKSİ BAŞLATICI SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU; BU
BAŞLATICI İLE BLOK VE GRAFT KOPOLİMERLERİN ELDELERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aygül AKÇAY

TEMMUZ 2008

TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK NİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU ile STİREN ESASLI YENİ
MAKROPEROKSİ BAŞLATICI SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU; BU
BAŞLATICI ile BLOK ve GRAFT KOPOLİMERLERİN ELDELERİ**

Aygül AKÇAY

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Kimya)”
Unvanı Verilmesi için Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 05.06.2008
Tezin Savunma Tarihi : 03.07.2008**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Sevil Savaşkan YILMAZ
Jüri Üyesi : Prof.Dr. Kamil KAYGUSUZ
Jüri Üyesi : Prof.Dr. Hülya KALAYCIOĞLU**

Enstitü Müdürü V. : Doç. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2008

ÖNSÖZ

‘Atom transfer radikal polimerizasyonu ile stiren esaslı yeni makroperoksi başlatıcı sentezi, karakterizasyonu; bu başlatıcı ile blok ve graft kopolimerlerin eldeleri ’ adlı bu yüksek lisans tezin deneysel çalışmalarının büyük bir kısmı K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Yüksek Lisans Laboratuvarı’nda gerçekleştirilmiştir. GPC analizleri Kars Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde; SEM analizleri Erzurum Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği’nde alınmıştır.

Bu çalışmada mono ve di-bromometil benzoil peroksitler ve CuX/bpy (X: Br) başlatıcı sistemleri kullanılarak S’in ATRP reaksiyonlarıyla bazı yeni makroperoksi başlatıcılar sentezlenmiş, çeşitli yöntemlerle karakterizasyonları yapılmış, kuantum kimyasal olarak mekanizmaları verilmiştir. Makroperoksi başlatıcılar kullanılarak blok kopolimerler, graft kopolimerler sentezlenmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır.

ATRP konusunda çalışmamı sağlayan, desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen başta tez danışmanım Sayın Hocam Prof. Dr. Sevil YILMAZ’a, yaptığım çalışmalarda bana yardımcı olan ve tecrübelerinden yararlandığım Yrd. Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK’e, Yrd. Doç. Dr. Dilek KUL’a, Araş. Gör. Murat MISIR’a, bazı deneylerin yapılmasında laboratuvar imkanlarından faydalanmama izin veren Prof. Dr. Halit KANTEKİN’e, Doç. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU’na ayrıca Araş. Gör. Zekeriya BIYIKLIOĞLU’na, Araş. Gör. Ahmet YAŞAR’a, Doktora Öğrencisi Elif ÇELENK’e ve Asiye BAKARAY’a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarında bana madde ve malzeme desteği sağlayarak NMR, FT-IR ve TG / DTG cihazlarını kullanmama izin veren Kimya Bölüm Başkanlığı’na ve çalışmamı destekleyen K.T.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı’na teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Aygül AKÇAY
Trabzon 2008

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VII
SUMMARY.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	2
1.2.1. Kimyasal yapılarına göre polimerler.....	3
1.2.2. Bileşiklerin Kaynağına Göre Polimerler.....	3
1.2.3. Polimer Zincirinin Şekline Göre Polimerler.....	4
1.2.4. Isısal Davranışlarına Göre Polimerler.....	5
1.2.5. Teknolojik Kullanımlarına Göre Polimerler.....	5
1.2.6. Polimer Zincirinin Düzenlenişine Göre Polimerler.....	6
1.2.7. Tekrarlayan Birimin Bileşimine Göre Polimerler.....	6
1.2.8. Polimerizasyon Yöntemlerine Göre Polimerler.....	7
1.2.9. Mekanik Özelliklerine Göre Polimerler.....	7
1.2.10. Monomer Çeşitlerine Göre Polimerler.....	7
1.3. Polimerlerde Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı.....	9
1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması (\bar{M}_n).....	10
1.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması (\bar{M}_w).....	10
1.3.3. Molekül Ağırlığı Vizkozite Ortalaması (\bar{M}_v).....	10
1.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	11
1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	13
1.6. Termogravimetri (TG / DTG).....	14
1.7. Polimerizasyon Yöntemleri.....	15
1.7.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	15

1.7.2.	Katılma Polimerizasyonu	16
1.7.2.1.	Serbest Radikalik Polimerizasyonu	17
1.7.2.2.	Koordinasyon Polimerizasyonu	18
1.7.2.3.	İyonik Polimerizasyon	19
1.7.2.3.1.	Anyonik Polimerizasyonu	19
1.7.2.3.2.	Katyonik Polimerizasyonu	21
1.7.2.4.	Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Reaksiyonları (ATRP)	23
1.7.2.4.1.	ATRP Mekanizması	26
1.7.2.4.2.	ATRP’de Kullanılan Monomerler	28
1.7.2.4.3.	ATRP’de Kullanılan Başlatıcılar	29
1.7.2.4.4.	ATRP’de Kullanılan Katalizörler	31
1.7.2.4.5.	ATRP’de Kullanılan Ligandlar	33
1.7.2.4.6.	ATRP’de Kullanılan Çözücüler	34
1.7.2.4.7.	Reaksiyon Süresi ve Sıcaklığın ATRP’ye Etkisi	34
1.7.2.4.8.	ATRP’de Kullanılan Saflaştırma Yöntemleri	35
1.7.2.4.8.1.	Kolon Kromatografisi Yöntemi	35
1.7.2.4.8.2.	Çöktürme Yöntemi	35
1.8.	Blok ve Graft Kopolimerler	36
1.9.	Çapraz Bağlı Polimerler	38
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	40
2.1.	Kullanılan Maddeler	40
2.2.	Kullanılan Aletler	41
2.2.1.	Rotary Evaporator	41
2.2.2.	Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı	41
2.2.3.	Vakumlu Etüv	41
2.2.4.	Yağ Banyosu	42
2.2.5.	FT-IR Spektrofotometre	42
2.2.6.	NMR Spektrofotometre	42
2.2.7.	Jel Geçirgenlik Kromatografisi	42
2.2.8.	Termogravimetri	42
2.2.9.	Kriyostat	43
2.2.10.	Taramalı Elektron Mikroskobu	43
2.3.	Deneylerin Yapılışı	43

2.3.1.	4-Bromometil Benzoil Klorür Sentezi	43
2.3.2.	Mono-Bromometil Benzoil Peroksit (Bromometil Benzoil t-Bütil Peroksi Ester), t-BuBP Sentezi.....	44
2.3.3.	Di-Bromometil Benzoil Peroksit [Bis (4-Bromometil Benzoil) Peroksit], BBP Sentezi.....	45
2.3.4.	Stiren'in, BBP / CuBr / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak ATRP ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi.....	45
2.3.5.	Stiren'in, BBP / CuBr / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak Farklı Reaksiyon Şartlarındaki ATRP Reaksiyonu ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi	47
2.3.6.	Stiren'in, t-BuBP / CuBr / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak ATRP ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi	47
2.3.7.	Stiren'in, t-BuBP / CuBr / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak Farklı Reaksiyon Şartlarındaki ATRP Reaksiyonu ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi	49
2.3.8.	Çöktürme Yöntemi ile PS Makroperoksi Başlatıcılarda Bulunan Safsızlıkların Giderilmesi	50
2.3.9.	BBP'den CuBr / bpy Katalizörü ile Elde Edilen PS Makroperoksi Başlatıcı ve Metil Metakrilatın (MMA) Kopolimerizasyonu ile Blok Kopolimer Sentezi	50
2.3.10.	t-BuBP'den CuBr / bpy Katalizörü ile Elde Edilen PS Makroperoksi Başlatıcı ve Metil Metakrilatın (MMA) Kopolimerizasyonu ile Blok Kopolimer Sentezi	51
2.3.11.	BBP'den Elde Edilen PS Makroperoksi Başlatıcı ile Polibütadien'in Graft Kopolimerizasyonu	52
2.3.12.	t-BuBP'den Elde Edilen PS Makroperoksi Başlatıcı ile Polibütadien'in Graft Kopolimerizasyonu	53
2.3.13.	Makroperoksi Başlatıcıların, Blok ve Graft Kopolimerlerin Spektroskopik, TG / DTG, GPC ve SEM ile Karakterizasyonu	53
2.3.14.	Peroksijen Miktarı Tayini	54
2.3.15.	Çapraz Bağlı Polimerlerin Şişme Oranlarının (q_v) Hesaplanması	54
3.	BULGULAR	55
3.1.	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Reaksiyonları ile PS Makroperoksi Başlatıcıların Sentezi	55
3.1.1.	BBP Kullanılarak Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Reaksiyonları ile PS Makroperoksi Başlatıcıların Sentezi	56
3.1.2.	t-BuBP Kullanılarak Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Reaksiyonları ile PS Makroperoksi Başlatıcıların Sentezi.....	58
3.2.	PS Makroperoksi Başlatıcılarda Bulunan Safsızlıkların Giderilmesi	59

3.3.	Sentezlenen t-BuBP ve BBP'nin Peroksijen Miktarı Tayini	59
3.4.	PS Makroperoksi Başlatıcıların Metil Metakrilat ile Blok Kopolimerizasyonu	60
3.4.1.	BBP İçeren PS Makroperoksi Başlatıcıların Metil Metakrilat Monomeri ile Blok Kopolimerizasyonu	61
3.4.2.	t-BuBP İçeren PS Makroperoksi Başlatıcıların Metil Metakrilat Monomeri ile Blok Kopolimerizasyonu	62
3.5.	Graft Kopolimerlerin Sentezi	63
3.5.1.	PS Makroperoksi Başlatıcılar ile Polibütadien'in Graft Kopolimerleri	63
4.	TARTIŞMA	65
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	68
6.	KAYNAKLAR	69
7.	EKLER	74
	ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Mono/di-bromometil benzoil peroksitler (t-BuBP, BBP) ve CuX/2,2'-bipridin (X: Br) başlatıcı sistemleri kullanılarak S'in (stirenin) ATRP (atom transfer radikal polimerizasyon) reaksiyonları ile makromonomerik peroksit başlatıcılar, PS (polistiren) sentezlendi. Elde edilen başlatıcılar, NMR, FT-IR, GPC, TG / DTG ve SEM teknikleriyle karakterize edildi. 80°C sıcaklıkta farklı zamanlarda makromonomerik PS başlatıcıların MMA (metil metakrilat) ile blok kopolimerizasyonu sonucu çözülebilen P(S-b-MMA) blok kopolimerler elde edildi. Blok kopolimerler, NMR, FT-IR, GPC, TG / DTG ve SEM teknikleriyle karakterize edildi. Peroksijen grubuna sahip makromonomerik PS başlatıcılar kullanılarak PBd (polibütadien) ile 90°C sıcaklıkta farklı zamanlarda graft kopolimerler elde edildi. Çözünen ve çözünmeyen kısımlar birbirinden ayrıldı. Çapraz bağlı graft kopolimerlerin CHCl₃'deki şişme oranları incelendi. Sentezlenen graft kopolimerlerin karakterizasyonu FT-IR, TG / DTG ve SEM teknikleri kullanılarak yapıldı. Temel parametrelerin (sıcaklık, zaman) sentez üzerine etkileri incelendi. Molekül modellerinin gösterimi için HYPERCHEM 7.5 parametresinin MM2 seti dikkate alınarak yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu, Makromonomerik Peroksi Başlatıcı, Blok ve Graft Kopolimer, Şişme Oranı.

SUMMARY

Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene with A New Initiating System and Its Characterizations; To Get Block and Graft Copolymers with this Initiating System

Macromonomeric peroxy initiators, PS (polystyrene) were synthesized via ATRP (atom transfer radical polymerization) of S (styrene) by using the mono/di-bromomethyl benzoyl peroxides and CuX/2,2'-bipyridine (X: Br) initiating systems. The initiators were characterized by NMR, FT-IR, GPC, TG / DTG and SEM techniques. Soluble P(S-b-MMA) block copolymers were obtained as a result of the block copolymerization with methyl metacrylate (MMA) of macromonomeric PS initiators at different times at 80°C. The block copolymers were characterized by NMR, FT-IR, GPC, TG / DTG and SEM techniques. Graft copolymers were obtained by using macromonomeric PS initiators having peroxygen group with PBd (polybutadiene) for different times at 90°C. The soluble and insoluble parts were separated. The swelling ratios of crosslinked graft copolymers were investigated in CHCl₃. Graft copolymers synthesized were characterized by FT-IR, TG / DTG and SEM techniques. The principal parameters (temperature, time) affecting the synthesis were examined. The molecular model analyses were performed using the HYPERCHEM 7.5 parameters for S

Key Words: Atom Transfer Radical Polymerization, Macromonomeric Peroxy Initiator, Block and Graft Copolymer, Swelling Ratio.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Polietilen	3
Şekil 2. Polidimetilsiloksan (Silikon)	3
Şekil 3. Doğal kauçuk	4
Şekil 4. Polivinil klorür zinciri	4
Şekil 5. Dallanmış bir polimerin şematik gösterimi	4
Şekil 6. Kısmen vulkanize edilmiş kauçuk	5
Şekil 7. Yarı kristalin bir polimerde kristalin ve amorf bölgelerin şematik gösterimi	6
Şekil 8. Bir GPC kromatogram örneği	12
Şekil 9. GPC cihazının şematik gösterimi	13
Şekil 10. Etilen glikol ile tereftalik asidin kondenzasyon polimerizasyon reaksiyonu	16
Şekil 11. Bazı serbest radikal polimerizasyon başlatıcıları	18
Şekil 12. Anyonik polimerizasyonla polimerleştirilen monomerler	20
Şekil 13. Stirenin anyonik polimerizasyonu	21
Şekil 14. Katyonik polimerizasyon monomerleri	22
Şekil 15. ATRP genel reaksiyon mekanizması	24
Şekil 16. ATRP'deki redoks reaksiyonu, alkil halojenürün homolitik ayrışması ve $M_t^{n+1} - X$ bağının heterolitik bölünmesi	25
Şekil 17. ATRP reaksiyon mekanizması	27
Şekil 18. ATRP'de kullanılan monomerler	29
Şekil 19. ATRP'de kullanılan bazı başlatıcı türleri	30
Şekil 20. A) Cu/ bpy katalizör sistemli ATRP reaksiyonunun genel mekanizması B) Cu/ bpy sistemi için iki farklı yapının gösterimi	32
Şekil 21. ATRP'de kullanılan bazı ligandlar	33
Şekil 22. Farklı fonksiyonel gruplara sahip polimerlerden blok kopolimer eldesi	36
Şekil 23. Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi	37
Şekil 24. 4-Bromometil benzoil klorürün sentez reaksiyonu	44
Şekil 25. t-BuBP'nin sentez reaksiyonu	44
Şekil 26. BBP'nin sentez reaksiyonu	45
Şekil 27. PS Makroperoksi başlatıcının BBP/CuBr/bpy başlatıcı sistemi ile oluşum reaksiyonu	47

Şekil 28. PS Makroperoksi başlatıcının t-BuBP/CuBr/bpy başlatıcı sistemi ile oluşum reaksiyonu	49
Şekil 29. BBP'li başlatıcı kullanılarak sentezlenen P(S- b- MMA) blok kopolimeri	51
Şekil 30. t-BuBP'li başlatıcı kullanılarak sentezlenen P(S- b- MMA) blok kopolimeri	52
Şekil 31. PS makroperoksi başlatıcı ile PBd'in graft kopolimeri	53
Şekil 32. PS Makroperoksi başlatıcının Cu-bpy-Br / BBP başlatıcı sistemi ile reaksiyon oluşum mekanizması	57
Şekil 33. PS Makroperoksi başlatıcı ile metil metakrilatın serbest radikal polimerizasyon reaksiyon mekanizması	62
Şekil 34. PS Makroperoksi başlatıcı ile PBd'in reaksiyon oluşum mekanizması.....	64

SEMBOLLER DİZİNİ

AIBN	: 2,2'-azobisisobutironitril
b	: Blok
bpy	: 2,2'-bipridin
BBP	: Bis-(4-bromometil benzoil) peroksit
CaCl	: Kalsiyum klorür
CaH ₂	: Kalsiyum hidrür
CCl ₄	: Karbon tetra klorür
CHCl ₃	: Kloroform
CuBr	: Bakır-I-bromür
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
ΔE	: Potansiyel farkı
FT-IR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
g	: Graft
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
HCl	: Hidroklorik asit
H.I.	: Heterojenlik indisi
¹ H-NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
I	: Başlatıcı
KI	: Potasyum iyodür
KOH	: Potasyum hidroksit
M	: Monomer
Me	: Metil
MMA	: Metil metakrilat
\overline{M}_n	: Molekül ağırlığı sayı ortalaması
\overline{M}_w	: Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
\overline{M}_v	: Molekül ağırlığı viskozite ortalaması
N	: Normalite
NaOH	: Sodyum hidroksit

NBS	: N-bromo süksinimid
NH ₃	: Amonyak
P	: Polimer
PBd	: Polibütadien
PE	: Polietilen
PS	: Polistiren
PVC	: Polivinil klorür
q _v	: Şişme oranı
R	: Alkil grupları
R.	: Serbest radikal
S	: Stiren
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
ΔT	: Sıcaklık farkı
t-BuBP	: Bromometil benzoil t-bütül peroksi ester
T _g	: Camı geçiş sıcaklığı
THF	: Tetrahidrofur
T _k	: Kristallenme sıcaklığı
T _m	: Erime sıcaklığı
TG	: Termogravimetri

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Çok çeşitli kullanım alanlarına sahip olan polimerler, günlük yaşantımızın önemli bir parçası olmuştur. Naylon, plastik, poliester gibi isimlerle kullanılan polimerler, son yarım yüzyıldan beri günlük yaşantımızda önemli bir yer tutmuştur. Yaşantımızda sıkça karşılaştığımız pencere, diş fırçası, yatak süngeri, teflon tencere, gömlek ve plastik torba gibi örneklerini çoğaltabileceğimiz bu sentetik polimerler; ülke ekonomisinde büyük değer kazanmıştır. Sentetik polimerlerden başka tabiatta oluşturulmakta olan doğal polimerler de mevcuttur. Selüloz, nişasta, protein, nükleik asitler, doğal kauçuk gibi doğal polimerler insanların giyim, barınma ve yiyecek gibi ihtiyaçlarını çok eskiden beri karşılamışlardır.

İsveçli kimyacı Baron Jons Jacob Berzelius çok parçalı anlamına gelen 'polimer' sözcüğünü 1830 yılında ortaya koymuştur. Polimerler (makromoleküller), küçük ve basit tekrarlayan birimlerden oluşmuş büyük bir moleküldür. Polimerler çok sayıda molekülün kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerik maddeler; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olarak sınıflandırılırlar. Makromolekül içerisinde tekrarlayan küçük birimler bir doğru boyunca bağlanmışsa doğrusal polimerler, ana zincir üzerinde dallanma olmuşsa dallanmış polimer meydana gelir. Polimer molekülü içerisinde tekrarlayan basit kimyasal birime 'tekrarlayan birim', polimeri elde etmek için başlangıçta kullanılan küçük moleküllü organik maddelere de 'monomer' adı verilir. Monomer sayısının çok küçük olması halindeki polimere 'oligomer' adı verilir. Monomer sayısının çok büyük olması halindeki polimer sistemine 'makromolekül' denir. Aynı monomerden oluşan oligomerler ve makromoleküllerin fiziksel özellikleri farklılıklar gösterebilmektedir ve monomer sayısı büyük önem taşımaktadır. Monomerlerin kimyasal olarak bağlanarak polimer moleküllerini oluşturdukları reaksiyonlara 'polimerizasyon reaksiyonları' adı verilir. Polimer içinde tekrarlayan birim sayısına 'polimerizasyon derecesi (P_n)' denir ve tekrarlayan her birim polimeri oluşturan monomere eşit ya da yaklaşık olarak eşittir. Polimerler bir tek cins ya da birden fazla çeşit monomerlerden meydana gelebilir. Bir tek cins monomerden oluşan polimerlere homopolimer, birden fazla çeşit monomerden meydana gelen polimerlere ise kopolimer adı verilir. Polimerlerin molekül ağırlıkları, tekrarlayan birimin molekül

ağırlıkları ile polimerizasyon derecesinin çarpımıyla bulunabilir. Fakat polimerler çok uzun ve farklı molekül ağırlığındaki zincirlerden oluştukları için kesin molekül ağırlıklarından bahsedilirken ortalama molekül ağırlığı terimi kullanılır.

Yüksek molekül ağırlığına sahip oluşlarından ileri gelen yüksek vizkozite, elastik (sünebilme) ve plastik (şekil verilebilme, kalıplanabilme) gibi özelliklerinin yanı sıra elektriksel, optik, termal ve biyokimyasal özellikleri, polimerlerin aynı zamanda malzeme olarak kullanılabilmelerine de imkan sağlar. Burada çok sayıda molekülün, kovalent bağlarla birbirine bağlanması polimer maddenin malzeme olarak kullanılmasının ilk sebebidir. Yüksek vizkozite, elastik ve plastik özellikler moleküllerin birbirine kovalent bağlarla bağlanmasının bir sonucu olarak ortaya çıkar.

Polimerlerin kullanım özelliğini belirleyen en önemli özellik camsı geçiş sıcaklığı (T_g)'dır. Polimerlerin molekül ağırlıkları büyük olduğundan ve farklı molekül ağırlığına sahip zincirlerden oluşturduklarından dolayı genellikle kesin bir erime noktasından bahsedilemez. Bu nedenle camsı geçiş sıcaklığı sayesinde polimerlerin kullanım özellikleri hakkında önemli ölçüde bilgi sahibi olunmaktadır. Polimerler camsı geçiş sıcaklığının altında sert ve kırılğan, üstünde ise kauçuksu ve yumuşak bir haldedirler.

1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler özellikleri bakımından;

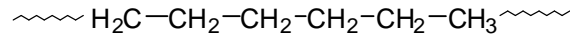
- a) Kimyasal yapılarına göre,
- b) Bileşiklerin kaynağına göre,
- c) Polimer zincirinin şekline göre,
- d) Isısal davranışlarına göre,
- e) Teknolojik kullanımlarına göre,
- f) Polimer zincirinin düzenlenişine göre,
- g) Tekrarlayan birimin bileşimine göre,
- h) Polimerleşme yöntemlerine göre,
- i) Mekanik özelliklerine göre,
- j) Monomer çeşitlerine göre

sınıflandırılırlar.

1.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler

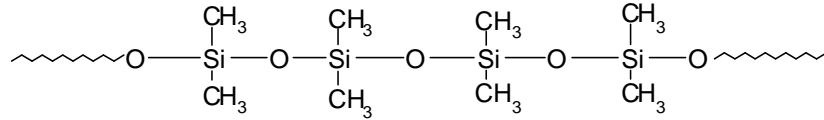
Polimerler, kimyasal yapılarına göre 'organik ve inorganik polimerler' olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Bu gruplar kendi içlerinde organik-yapay ve organik-doğal, inorganik-yapay ve inorganik-doğal gibi bölümlere ayrılabilirler.

Organik polimerler, organik moleküllerden oluşmuş polimerlerdir. Organik polimerlere örnek olarak; polietilen, poliesterler, poliamidler, polipropilen, doğal kauçuk, proteinler ve selüloz verilebilir.



Şekil 1. Polietilen

İnorganik polimerler esas zincirlerinde karbon içermeyen ve karbona dayalı olmayan polimerlerdir. Organik polimerlere göre nispeten daha yüksek ısı ve mekanik dayanımlara sahiptirler. İnorganik polimerlere elmas, grafit, borofan, silazan, polidiklorofosfonitril ve polidimetilsiloksan(silikon) verilebilir.

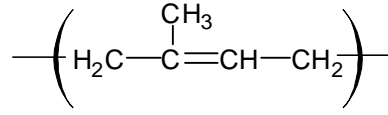


Şekil 2. Polidimetilsiloksan(Silikon)

1.2.2. Bileşiklerin Kaynağına Göre Polimerler

Polimerler; 'doğal' ve yapay (sentetik) olmak üzere iki kısma ayrılır. Doğal polimerler; farklı yapıda değişik birimlerin bir araya gelmesiyle oluşur. Tabiattaki canlı varlıkların bünyelerinde oluşturulmuş ürünlerdir. Proteinler, nükleik asitler (DNA, RNA), selüloz, nişasta, doğal kauçuk v.b. birer doğal polimerdir.

Yapay polimerler; monomerlerinden başlanarak, laboratuvar şartlarında sentezlenen organik polimerlerdir. Polietilen (PE), polivinil klorür (PVC), polimetil metakrilat (PMMA) yapay polimerlere örnek olarak verilebilir.

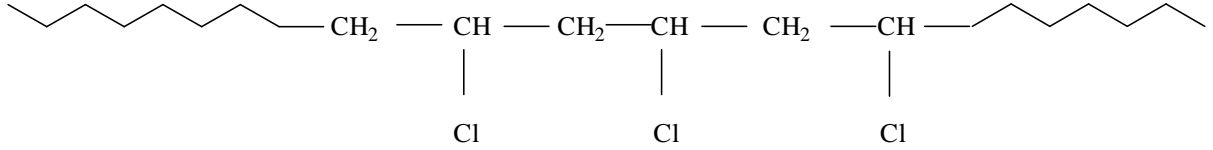


Şekil 3. Doğal kauçuk

1.2.3. Polimer Zincirinin Şekline Göre Polimerler

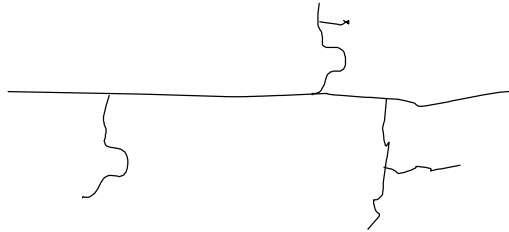
Polimerler, zincir şekillerine göre düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlı olabilirler.

Düz zincirli polimerler, ana zincir üzerinde karbon atomlarının birbirine kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşan uzun ve düz bir zincire sahiptir. Bu polimerler genellikle bazı çözücülerde çözünürler ve normal sıcaklıklarda ve katı halde elastomer, esnek materyaller veya camsı termoplastikler halinde bulunabilirler. Polivinil klorür (PVC), polietilen (PE), poliakrilonitril (PAN) gibi polimerler bu tip polimerlere örnektir.



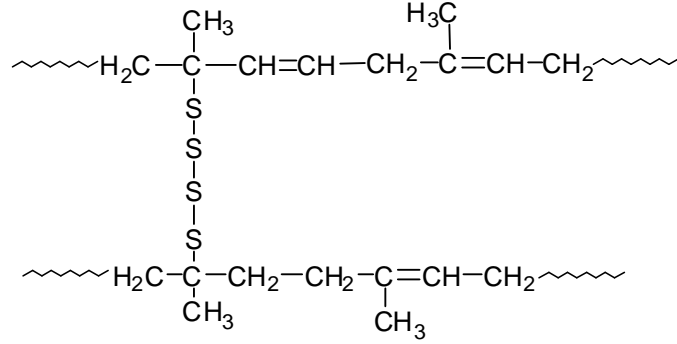
Şekil 4. Polivinil klorür zinciri

Dallanmış polimerlerde ana zincir üzerinde basit kimyasal yapılar bulunmaktadır. Gerçekte dallanmış polimerler birçok özellikleri bakımından düz zincirli polimerlerle benzerlik gösterirler. Buna rağmen, kristallanme oranlarının düşüklüğü, farklı çözelti viskoziteleri veya farklı ışık saçılması gibi özelliklerinden dolayı düz zincirli polimerlerden ayrılırlar. Dallanmış bir polimerin şematik gösterimi Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Dallanmış bir polimerin şematik gösterimi

Çapraz bağlı polimerlerde ise polimer zinciri üzerindeki dallar birden fazla zincire bağlanırlar. Böylece ağ yapıda bir özellik kazanır. Çapraz bağlı polimerler çözücüler içerisinde çözünmezler, sadece çözücüyü yapısına alarak şişerler. Çapraz bağlanma oranı arttıkça şişme oranı azalmaktadır. Kısmen vulkanize edilmiş kauçuk çapraz bağlı polimerler için örnek olarak verilebilir (Şekil 6).



Şekil 6. Kısmen vulkanize edilmiş kauçuk

1.2.4. Isısal Davranışlarına Göre Polimerler

Isısal davranışlarına göre polimerler; termoplastikler ve termosetler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Termoplastikler, düz zincirli polimerlerdir. Isı ve basınç altında yumuşarlar, akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillenebilirler. Tekrar tekrar eritilip kalıplanabilirler. Ayrıca uygun çözücülerde çözülebilir ve böylece 'çözücü-döküm' gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler.

Termosetler ise çapraz bağlı polimerlerdir. Isıtılmayla şekil değiştirmezler, yumuşamazlar ve dolayısıyla kalıplanamazlar. Fenol-formaldehit reçinesi tipik termoset bir polimerdir.

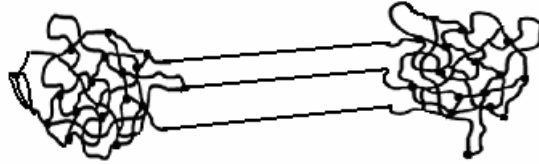
1.2.5. Teknolojik Kullanımlarına Göre Polimerler

Polimerler, teknolojik kullanımlarına göre; plastikler, kauçuklar, fiberler, kaplamalar, yapıştırıcılar olarak beşe ayrılırlar.

Fiberler, yüksek kristalin polimer lifleridir. Şiddetli çapraz bağlı polimerlere de 'duromer' denir. Katkı maddeli polimer karışımına 'reçine' ve reçinenin şekil verilmiş haline de 'plastik' adı verilir.

1.2.6. Polimer Zincirinin Düzenlenişine Göre Polimerler

Polimer zincirinin düzenlenişine göre polimerler, amorf, kristalin, yarı kristalin olmak üzere üçe ayrılırlar. Amorf polimerlerde polimer zincirleri gelişigüzel şekilde birbirinin içine girmiş yün yumakları şeklindedir. Polimer zincirleri birbirlerine paralel şekilde istiflenmiş yani polimer zincirlerinin tamamı belli bir düzene girmiş veya kristallenmiş ise kristalin olarak adlandırılırlar. Yarı kristalin polimerlerde ise polimerik yapının bazı bölümleri kristalin diğer bölümleri amorf yapıdadır (Şekil 7). Birçok polimer genellikle bu tür yapı gösterir. Amorf yapı, polimerlere 'yumuşaklık' sağlarken, kristal yapı ise yapıya 'sertlik' kazandırır. Bir polimer %100 amorf yapıda ise T_g (camsı geçiş sıcaklığı), %100 kristal yapıda ise T_m (kristal erime sıcaklığı), kısmi kristal yapıda ise hem T_g hem de T_m 'ye sahiptir.



Şekil 7. Yarı kristalin bir polimerde kristalin ve amorf bölgelerin şematik gösterimi

1.2.7. Tekrarlayan Birimin Bileşimine Göre Polimerler

Polimerler tekrarlayan birimin bileşimine göre poliolefinler, poliesterler, poliamidler, poliüretanlar ve poliakrilatlar şeklinde sınıflandırılabilirler.

Poliolefinler, çift bağlı monomerlerden oluşan polimerlerdir. Bu sınıfa polistiren ve polietilen örnek olarak verilebilir.

Poliesterler, alkollerle karboksilli asitlerin esterleşmesi ile elde edilen polimerlerdir. Polietilen adipat ve polietilen tereftalat bu gruptandır.

Poliamidler, aminlerle karboksilli asitlerin amidleşmesiyle elde edilen polimerlerdir. Polihekzametilen adipamid (Naylon 6,6) ve poliepsilonkaprolaktam (Naylon 6) örnek olarak verilebilirler.

Poliüretanlar, izosiyanatlarla alkollerin üretan oluşumu üzerinden oluşturduğu polimerlerdir.

Poliakrilatlar, akrilik asit ve türevlerinden elde edilen polimerlerdir. Polimetil metakrilat ve poliakrilik asit bu türden polimerlerdir.

1.2.8. Polimerizasyon Yöntemlerine Göre Polimerler

Polimerler, polimerleşme yöntemlerine göre kondenzasyon (basamaklı) ve katılma (zincir) polimerleri olarak iki bölümde incelenebilir.

1.2.9. Mekanik Özelliklerine Göre Polimerler

Polimerler, mekanik özelliklerine göre akışkan, kauçuksu (yüksek elastik) ve katı polimerler olarak sınıflandırılabilirler.

Akışkan polimerler, çok küçük mekanik kuvvetlerle tersinmez olarak şekil değiştiren amorf polimerlerdir. Poliizobütülen örnek olarak verilebilir.

Kauçuksu (yüksek elastik) polimerler, akışkan polimerlerin aksine, tersinir olarak şekil değiştirirler ve amorfurlar. Polistiren ve polivinil alkol ısıtıldıklarında yüksek elastiklik gösterirler.

Katı polimerler, çok küçük şekil değişikliği için yüksek kuvvet gerektirirler. Polistiren ve poliakrilonitril oda sıcaklığında katı polimerlerdir.

1.2.10. Monomer Çeşitlerine Göre Polimerler

Monomer çeşitlerine göre polimerler, homopolimer ve kopolimer olmak üzere ikiye ayrılırlar.

- A. Homopolimerler: Bir tek cins monomerin polimerleşmesinden elde edilen ve tek tür tekrarlayan birim içeren polimerlere homopolimer adı verilir.

-AAAAAAAAAAAAAAAAAAAA-

- B. Kopolimerler: Polimer molekülü zincirinde birden fazla değişik tekrarlayan birim içeren polimerlere kopolimer denir. Kopolimerler, monomerlerinin diziliş sıralanna göre gelişigüzel, ardarda, graft ve blok kopolimer olmak üzere dört kısma ayrılırlar:

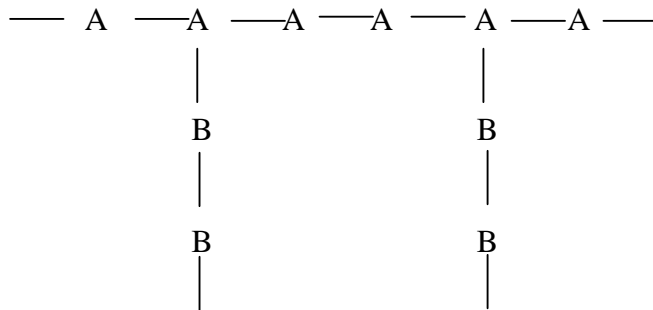
i. Gelişigüzel kopolimer: İki ayrı cins monomerin polimer zinciri boyunca düzensiz bir şekilde (rastgele) sıralandığı polimerlerdir.

-ABBBAABABBAABBA-

ii. Ardarda kopolimer: İki ayrı cins monomerin zincir boyunca birbirini ardına eşit oranda dizildiği polimerlerdir.

-ABABABABABABABABA-

iii. Graft kopolimer: Ana zincirden farklı monomerler içeren zincirlerin, ana zincire bir veya birkaç yerinden dallanmalar göstererek bağlanması ile oluşmuş kopolimerlerdir.



iv. Blok kopolimer: İki ayrı cins monomer bloklarının değişik şekillerde düzenlendiği polimerlerdir. Monomer bloklarının dizilişlerine göre blok kopolimerler üç grupta incelenebilirler:

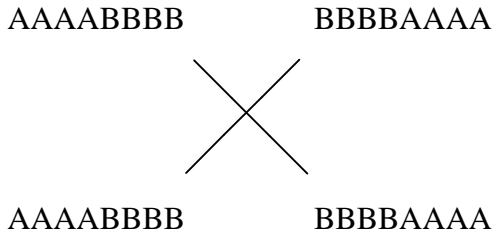
(AB)_n tipi blok (diblok) kopolimerler: İki çeşit monomerin bloklar oluşturmasıyla elde edilen kopolimerlerdir.

-AABBAABB-

ABA tipi blok (triblok) kopolimerler: Üç monomer bloğundan oluşan blok kopolimerlerdir.

-AAABBBAAA-

Yıldız blok kopolimerler:



1.3. Polimerlerde Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Polimerlerin fiziksel özellikleri molekül ağırlığı ile ilişkilidir. Polimerik maddelerin ilginç ve yararlı mekanik özellikleri, bu tür maddelerin yüksek molekül ağırlıklı olmalarına dayanır. Molekül ağırlığı yaklaşık 10000'in üstünde polimerin mekanik dayanıklılığı, molekül ağırlığı ile hızla artar. Polimerin kullanım amacına uygun, optimum bir molekül ağırlığı bölgesi oluşturulabilir.

Polimerler farklı uzunluktaki zincirlerden oluşmuşlardır. Bu yüzden polimerlerin ölçülen molekül ağırlıklı ortalama bir değerdir. Çoğunlukla üç çeşit ortalama molekül ağırlığı tanımlanır. Bunlar sayıca ortalama molekül ağırlığı (\bar{M}_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (\bar{M}_w), vizkozite ölçülerek bulunan ortalama molekül ağırlığı (\bar{M}_v)'dir. (Baysal, 1994; Billmeyer, 1984; Allcock ve Lampe, 1981; Carraher, 1996).

1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması (\bar{M}_n)

Kaynama noktası yükselmesi (ebülliyoskopi), donma noktası alçalması (kriyoskopi), buhar basıncı azalması ve osmotik basınç gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. Bir polimer örneğinde bulunan bütün moleküllerin toplam W ağırlığının polimerdeki toplam molekül sayısına oranıyla bulunur. N_x , molekül ağırlığı M_x olan dağılımdaki polimer türlerinin toplam sayısı olmak üzere;

$$\bar{M}_n = \frac{W}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad (1)$$

1.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması (\bar{M}_w)

Işık saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımında büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir. Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması

$$\bar{M}_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \sum W_x M_x \quad (2)$$

bağıntısı ile verilir. Burada C_x , ağırlığı M_x olan moleküllerin ağırlık konsantrasyonu, W_x ise ağırlığı M_x olan moleküllerin ağırlık kesridir.

1.3.3. Molekül Ağırlığı Vizkozite Ortalaması (\bar{M}_v)

Vizkozite ölçümlerinden elde edilir ve aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır:

$$\bar{M}_v = \left[\sum W_x M_x^\alpha \right]^{\frac{1}{\alpha}} = \left[\frac{\sum N_x M_x^{\alpha+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (3)$$

bu denklemdaki α bir sabittir. $\alpha = 1$ için molekül ağırlığı ağırlık ortalaması ile vizkozite ortalaması eşittir. Genellikle, $\alpha = 0,5 - 0,9$ arasında değer aldığından $\overline{M}_v < \overline{M}_w$ olur.

Heterojen (polidispers) bir polimer için,

$$\overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n \quad (4)$$

şeklindedir.

Molekül ağırlığı dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, heterojenlik indisi (HI), $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ oranı olarak tanımlanır. Monodispers bir polimer için bu oran 1 dir. Bu değer in büyük olması, polimer zincirlerinin molekül ağırlıklarının birbirinden farklı olduğunu gösterir.

1.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

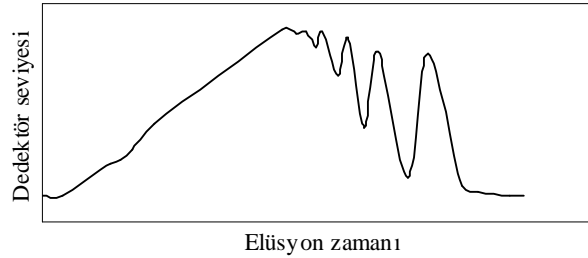
GPC, 1960'ların ortalarında geliştirilmiştir ve bir polimerin molar kütle sinin tam anlamıyla belirlenmesinde oldukça kuvvetli bir metottur. Bu teknikte çok az miktarda polimer örneğine ihtiyaç olması da en büyük avantajlarındandır.

GPC'nin polimer moleküllerini ayırma mekanizması basit olarak polimerlerin büyüklüklerine uygun jel gözeneklerine girmesi ve orada alıkonma sürelerinin değişmesi ilkelerine dayanır. Bu nedenle bir GPC cihazı esas itibarı ile pompalar, kolonlar ve detektörlerden meydana gelir. Pompalar taşıyıcı çözücünün çözücü deposu, kolon ve detektör içinden belli bir basınç altında belli bir hızla sirkülasyonunu sağlarlar. Kolonlar katı halde değişik büyüklükte gözeneklere sahip olan, çözücü ile temas edince şişen kolon dolgu maddeleri ile doludur. Biri örnek diğeri kıyas kolonu olmak üzere iki kolon vardır. Detektörler ise polimerlerde bulunan belli bir spektrofotometrik özelliğe veya kırılma indisine dayanarak çözeltideki polimer miktarı ile orantılı bir sinyal oluşturan sistemlerdir.

GPC, moleküllerin büyüklüklerine göre ayrıldığı sıvı bir kromatografinin bir şeklidir. Bu yöntemde, polidispers bir polimerin seyreltik çözeltisi, mikro gözenekli jel taneciklerinin bulunduğu bir kolondan akmaya bırakılır. Jel olarak, genellikle polistiren ve gözenekli cam kullanılır. GPC'de gerçekleşen temel olay, polimer moleküllerinin kolondan

geçerken jeldeki mikro gözenekler tarafından tutulmasıdır. Jelin gözenek büyüklüğü kritik bir öneme sahiptir ve tipik olarak $50-10^6$ Å aralığındadır. Küçük moleküller, büyük moleküllere oranla jeldeki gözeneklere daha kolay girerler ve bu şekilde daha uzun akış yoluna sahip olurlar. Böylece kolondan daha uzun sürede akarlar. Büyük moleküller ise büyük gözeneklerin dışında gözeneklere giremezler. Bu nedenle akış yolları ve dolayısıyla akış süreleri daha kısadır (Carragher, 1996). Kolondan, çözelti akışının devam etmesiyle, önce büyük moleküller ve daha sonra küçük moleküller gelerek birbirinden ayrılırlar. GPC' de akış zamanı molekül büyüklüğü ile ters orantılıdır.

Kolondan çıkan çözelti aynı hızla detektör hücresi içinden geçer. Bu sırada detektörde şiddeti, içinde bulunan polimer miktarı ile orantılı bir sinyal meydana gelir. Şekil 8'de şematik olarak gösterilen bir GPC kromatogramı, detektör çıkış sinyalinin alıkonma hacmine (V_R) karşı kaydedilmesi ile elde edilir (Campell ve White, 1989). Uygulamada genelde detektör çıkış sinyali yerine temel çizginin üzerindeki H_i yüksekliği kullanılır. Kromatogramları kaydederken her defasında eşit miktarda örneğin enjeksiyonu mümkün olmadığı için GPC kromatogramlarında kullanılmadan önce mutlaka bir normalleştirme yapılmalı sonra standart kromatogram ile karşılaştırılmalıdır.



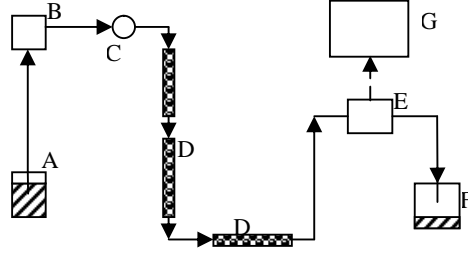
Şekil 8. Bir GPC kromatogram örneği

Bu metot, kullanılan jelin tipine göre birçok değişik çözücü ve polimerlere uygulanabilir (Sandler vd.,1988). Polistiren jel için, tetrahidrofur, toluen veya yüksek sıcaklıklarda o-diklorobenzen gibi çözücülerde apolar polimerler çözülebilir. Gözenekli cam jeli için, sulu çözücüler içeren daha polar sistemler kullanılabilir.

GPC, molekülleri büyüklüklerine göre ayırıp, sonuçları bir büyüklük dağılım eğrisiyle verse de, bu teknik kesin bir molekül ağırlığı değeri veremez. Molekül ağırlığı kesin olarak bilinen bir polimer standardı ile kalibrasyon yapmak gerekir. Bunun için kullanılan çeşitli polimerler vardır. En çok kullanılan standart polistirendir. Molekül

ağırlığı $500-15 \times 10^6$ arasında olan ve $M_w / M_n \approx 1.05$ olan polimer örneği bu iş için oldukça uygundur. Kalibrasyon için kullanılan diğer polimer standartları arasında polimetil metakrilat, poli (α -metil stiren), cis-poliizopren, polietilen oksit, polietilen glikol ve polietilen sayılabilir.

GPC cihazının genel şeması Şekil 9’da gösterilmiştir.



Şekil 9. GPC cihazının şematik gösterimi

1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektronların dalga özelliğine dayanır. Bir ışın mikroskobundan daha büyük ve üç boyutlu görüntüler verebilir. Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği, gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir. Bu özelliğiyle taramalı elektron mikroskobu, günümüzde ışın mikroskobundan daha üstün bir yöntem olarak kabul edilir.

Bu yöntemde mercek ve mikroskop lensleri, elektronları bir noktaya odaklamak için bir magnetik alan içinde bulunurlar. Magnetik alan, akım taşıyıcı bir bobin tel tarafından üretilir. 10^5 voltluk voltaj ile hızlandırılmış elektronlar 5 ile 10 nm arasında dalga boyuna sahiptirler ve bu şekilde elde edilen görüntülerde maksimum çözümleme sağlanabilmektedir.

Taramalı elektron mikroskobunda incelenecek numunelerin vakum altında bozulmayan, katı halde ve iletken yüzeyli olması gerekmektedir. Yüzeyi iletken olmayan örnekler, mikroskoba yerleştirilmeden önce görüntüyü engellemeyen çok ince iletken bir tabaka ile kaplanarak incelenir. Bir elektron demeti örneğin karşısına gelir ve örneğe çarpar. Daha sonra çarpan elektronlar bir mercek yardımıyla toplanır ve resim elde edebilmek için CRT içine gönderilir (Giancoli, 1985). Taramalı elektron mikroskobunda bulunan fotoğraf ünitesi ile ekranda incelenen görüntünün fotoğrafı alınabilmektedir.

Bu yöntemle büyük molekül ağırlıklı polimerik maddelerin yüzey morfolojilerini incelemek mümkündür.

1.6. Termogravimetri (TG)

Termogravimetri (TG); bu yöntemde programlı olarak artırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlede meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenecektir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır.

Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmuştur.

Kullanılan numune miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir. Örneğin koyuluğu özel örnek kabı ortamda oluşacak gazları adsorplamamalıdır ve hiç bir şekilde kataliz etkisi taşımamalıdır. Bu örnek kabı terazinin içerisine yerleştirilir. Terazinin örnek koyulan kısmının dışındaki diğer bütün kısımları fırından izole edilmiştir. Terazi kolları elektromıknatısın kolları arasına yerleştirilmiş bir kola tutturulur. Elektromıknatıstan geçen akım elektrik sinyali olarak kaydedilir.

Sistemdeki fırın 25-1600 °C arasında, sıcaklığın istenilen sürelerde istenildiği kadar artırılabilir şekilde programlanabilir. Örneğin oksijenle teması sonucunda oluşacak olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilmelidir. Ayrıca fırın içerisinde oluşan parçalanma ürünlerinin fırın içerisinde kalması, parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olur. Bu nedenle de sistemden sürekli inert geçirilerek fırının içi temizlenmelidir. Böylece parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter.

Uygulamaları; bu yöntemin kullanım alanı diğer yöntemlere göre daha sınırlıdır. Sıcaklık artışı ile kütle kaybı tespit edilebilir. Bu nedenle sadece oksitlenme, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi reaksiyonları inceleyebilir. Polimer maddeler için uygun bir yöntemdir. Polimerin parçalanma mekanizması hakkında bilgi verebilir.

Diferansiyel Termal Analiz (DTA); bu yöntemde numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde artırılır. TG'deki gibi sadece kütle kaybına bağlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır. Isının absorblandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. Fiziksel olarak absorpsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir.

Fırında numune ve referans koymak için birbirinden izole edilmiş iki kap bulunur. Kapların çok yakın bir yerine iki adet termal çift yerleştirilir. Numunenin termal çiftinin çıkışı mikrobilgisayara bağlanır. Bilgisayar numune sıcaklığını arttırırken diğer taraftan fırına giren akım şiddetini kontrol eder. Numune ve referans termal çiftleri arasında meydana gelen ΔE potansiyel farkı yükselttilerek ΔT sıcaklık farkına dönüştürülür. Ve böylelikle termogram elde edilir.

Uygulamaları; diferansiyel termal analiz yöntemi inorganik maddelerin silikatların, killerin, oksitlerin, seramiklerin incelenmesinde; organik maddelerin erime, kaynama ve parçalanma sıcaklıklarının bulunması amacıyla ve polimerlerde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişikliklerin incelenmesi amacı ile kullanılmaktadır.

1.7. Polimerizasyon Yöntemleri

1.7.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

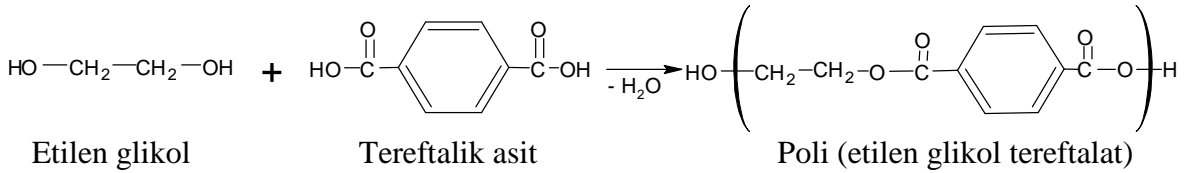
İki veya daha fazla fonksiyonel grup içeren moleküllerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak basit moleküllerin ayrılması sonucunda gerçekleşen polimerleşmeye kondenzasyon polimerizasyonu adı verilir. Bu fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$ türleri gözlenir. Kondenzasyon tepkimeleri ile polimer elde edebilmek için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek monomerler gereklidir. Kondenzasyon polimerizasyonu sonucunda genellikle H_2O başta olmak üzere HCl , NH_3 , CH_3COOH , CO_2 , $NaBr$ gibi küçük moleküller açığa çıkar. Kondenzasyon polimerleşmesinde monomer olarak glikoller, çok fonksiyonlu asitler, dikarboksilli asitler, asit anhidritleri ve laktonlar kullanılır (Öztürk, 2002).

Bir monomerdeki iki fonksiyonel grup aynı ise, bu monomer ancak bir başka iki fonksiyonel gruplu monomerle kondenzasyon polimeri oluşturabilir. Eğer monomerin fonksiyonel grupları birbirinden farklı ise, monomer kendi kendine de polimerleşebilir.

Üç ya da dört fonksiyonel gruplu monomerler kullanıldığında, çapraz bağlı polimerler veya ağlar (Networks) meydana gelir. Kondenzasyon polimerizasyonunda çapraz bağlanmaya 'jellenme' ve jellenmenin başladığı ana da 'jellenme noktası' denir. Bu anda çapraz bağlanma başlar.

Kondenzasyon polimerizasyonunda, monomerler reaksiyonun ilk başlarında dimerler ve trimerler oluştururlar. Zamanla bu dimerler ve trimerler birleşerek daha uzun zincirler oluştururlar ve dolayısıyla zamanın uzun tutulmasıyla oluşan polimerin molekül ağırlığı artar (Allcock ve Lampe, 1981). Reaksiyon sonucunda ortamda monomer bulunmaz.

İyi bir kondenzasyon polimerizasyonu için, monomerler saf, eşit konsantrasyonda olmalı ve oluşan kondenzasyon ürünleri ortamdaki iyice uzaklaştırılmalıdır (Baysal, 1994). Reaksiyonda bulunabilecek az miktardaki safsızlık, fonksiyonel grupların stokiyometrisini bozarak zincir sonlarının fazla olan fonksiyonel gruplar ile kapanmasına yol açar ve zincir büyümesini engeller.

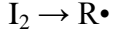


Şekil 10. Etilen glikol ile tereftalik asidin kondenzasyon polimerizasyon reaksiyonu

1.7.2. Katılma Polimerizasyonu

Zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri ile katılma polimerleri oluşurlar. Bu polimerizasyon türünde kullanılan başlıca monomerler vinil ve dien monomerleridir. Çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekül oluştururlar.

Bu polimerizasyonda, çifte bağın açılabilmesi için bir başlatıcı katalizör kullanılmalıdır. Polimerizasyon, genellikle bu başlatıcı katalizörün oluşturduğu bir aktif merkezle başlar.



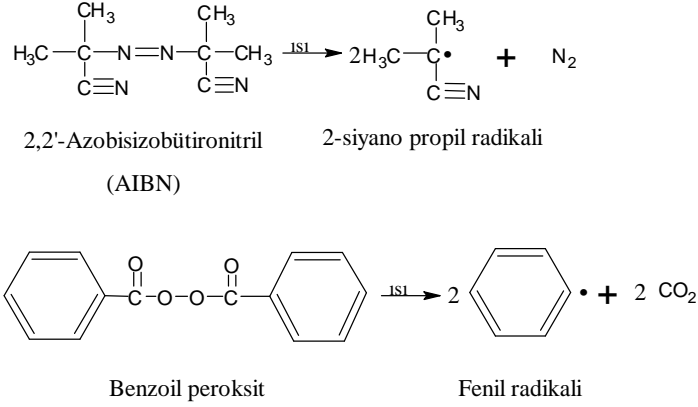
Burada I_2 başlatıcıyı, $R\bullet$ aktif merkezi göstermektedir. Kullanılan başlatıcıların dissosyasyon enerjileri genellikle 25- 40 kcal/mol değerleri arasındadır. Bu aralığın altında veya üstünde dissosyasyon enerjisine sahip başlatıcılar ya çok hızlı ya da çok yavaş ayrışırlar. Bu aralıkta dissosyasyon enerjisine sahip başlatıcılar O-O, S-S, N-O, N-N bağı içeren bileşiklerdir. Bu polimerizasyonda radikal kaynağı olarak çoğunlukla peroksitler kullanılır.

Katılma polimerizasyonunda, monomer birimleri büyüme basamağında tek tek zincire katılırlar ve yüksek molekül ağırlıklı makromolekülleri oluştururlar. Polimerleşme zamanının uzun tutulması ile oluşan polimer sayısı artar ancak polimerlerin büyüklüğü pek değişmez. Bu şekilde polimer miktarının artmasına 'polimer verimi' denir. Bu polimerizasyon süresi zarfında monomer konsantrasyonu giderek azalır ve monomer-polimer dönüşümü artar (Misra ve Bajpai, 1982; Hazer, 1978).

Aktif merkezin özelliğine göre katılma polimerleşmesini, serbest radikalik, koordinasyon, katyonik ve anyonik polimerleşme olarak dört kısma ayırmak mümkündür (Billmeyer, 1984).

1.7.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Bağımsız olarak bulunan çiftleşmemiş elektronlara serbest radikaller denir. Serbest radikal polimerizasyon, ısı veya ışık yardımıyla parçalanarak radikal üreten başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilir. Bu yolla genellikle doymamış monomerler polimerleştirilir. Serbest radikal polimerizasyonları, bir serbest radikali bulunan aktif merkez uca monomerin eklenmesiyle büyür. Her yeni monomerin polimer molekülüne ilavesiyle aktif merkez yeni oluşan zincir ucuna transfer olur. Bu başlatıcıların en önemlileri;



Şekil 11. Bazı serbest radikal polimerizasyon başlatıcıları

Başlatıcıların kullanılmasındaki amaç; reaksiyonları kontrol altında tutmak içindir. Böylece hem istenen polimer oluşumu hem de polimerizasyon süresinin denetlenmesi sağlanır.

Başlama, çoğalma, sonlanma ve transfer reaksiyonları serbest radikal polimerizasyonda gerçekleşen adımlardır. Başlama adımında, başlatıcı ısı veya ışık etkisiyle radikal oluşturur. Çoğalma adımında; monomer, moleküller radikale katılır. Bir monomer radikale katıldığında monomerin ucunda radikal oluşur ve bu da bir başka monomeri kendisine katar. Zincir reaksiyonları böyle devam eder. Sonlanma adımında, polimer radikalinin uçtaki tek elektronunu vermesi nedeniyle bu sonlanma reaksiyonlarına 'transfer reaksiyonları' da denir. Zincir transferleri monomere, başlatıcıya çözücüye veya polimere olabilir.

Bazı monomerler (stiren ve metil metakrilat gibi) depolanmaları sırasında ısı ya da ışık etkisiyle polimerleşirler. Bu sıvı monomerlerin içlerine polimerizasyonu engellemek için önleyici (inhibitör) adı verilen maddeler katılır. Önleyici moleküller, monomerlerin depolanmaları sırasında oluşabilecek radikalik türleri yok ederler. Hidrokinon, benzokinon gibi maddeler önleyicilere örnek verilebilir.

1.7.2.2. Koordinasyon Polimerizasyonu

Koordinasyon polimerizasyonu, Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen TiCl_4 , VCl_4 , VCl_3 , MnCl_2 , CrCl_3 , CuCl_2 gibi geçiş metali klorürleri ve $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, LiC_4H_9 ,

$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gibi I-III. grup metal kompleksleri ile propilen, I-büten gibi α -olefinlerin polimerizasyonudur.

Bu teknikte elde edilen polimer molekülleri 'stereospesifik' bir düzen içerdiği için, bu polimerizasyon yöntemine 'stereospesifik polimerizasyon' da denir.

Polimer zincirinde yer alan yan grupların, zincir üzerindeki diziliş biçimine bağlı olarak; sindiyotaktik, izotaktik ve ataktik polimerler oluşur. Polimer, ataktik olduğunda; yan grup polimer zinciri boyunca altta ve üstte gelişigüzel düzenlenmiştir. İzotaktik durumunda; yan grup hep aynı tarafta, altta ya da üstte dizilidir. Sindiyotaktik polimerlerde ise yan grup sırayla bir altta bir üstte dizilidir. Bu düzenlemeler taktisite olarak bilinir ve koordinasyon polimerizasyonu yöntemiyle taktisitesi belli polimerler (taktik polimerler) sentezlenebilir.

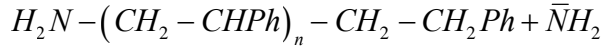
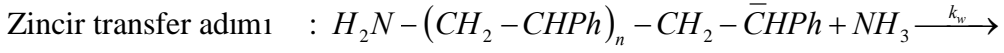
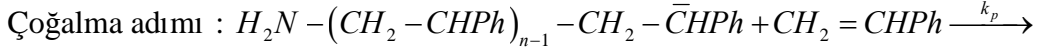
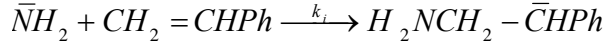
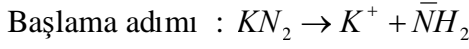
1.7.2.3. İyonik Polimerizasyon

Doymamış monomerlerin zincir polimerizasyonları, bir iyonik yük içeren aktif merkezler tarafından gerçekleştirilir. Aktif merkezler iyonik bir yüke sahip olduklarından, böyle polimerizasyonlar monomer-özellikli polimerizasyonlardır ve bu monomerler aktif merkezi kararlı kılan, yer değiştirebilen gruplara sahiptirler.

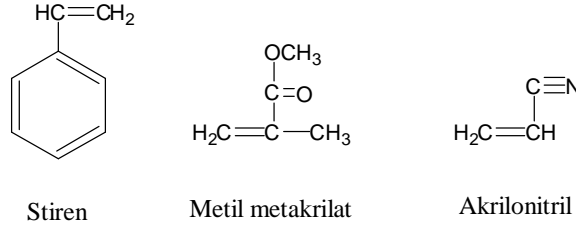
İki çeşit iyonik polimerizasyon vardır; bunlardan birincisi negatif yüklü merkezlere sahip olan anyonik polimerizasyon, diğeri ise pozitif yüklü merkeze sahip olan katyonik polimerizasyondur.

1.7.2.3.1. Anyonik Polimerizasyon

Polimerleşme tepkimesini yürüten aktif merkezleri anyon olan polimerizasyona anyonik polimerizasyon adı verilir. Anyonik polimerizasyon, karbanyon oluşturan başlatıcı veya katalizör kullanılarak gerçekleşir. Bu amaçla; metalik sodyum, metal amidler, metal alkoller, grignard reaktifleri ve alüminyum alkoller kullanılırlar. Monomeri stiren olan anyonik polimerizasyonun adımları şu şekilde verilebilir:



Yan gruplar sayesinde monomerlerin hangi iyonik mekanizma ile polimerleşeceklerini sahip oldukları yan gruplar belirler. Monomer nitril, karboksil, aldehit veya halojenler gibi yan gruplar içeriyorsa anyonik mekanizma ile polimerleşir. Akrilamid, metakrilamid, stiren, akrilonitril, metil metakrilat, etil akrilat, viniliden klorür, vinilasetat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşirler. Şekil 12’de bazı anyonik polimerizasyona uğrayan monomerler verilmektedir.



Şekil 12. Anyonik polimerizasyona polimerleştirilen monomerler

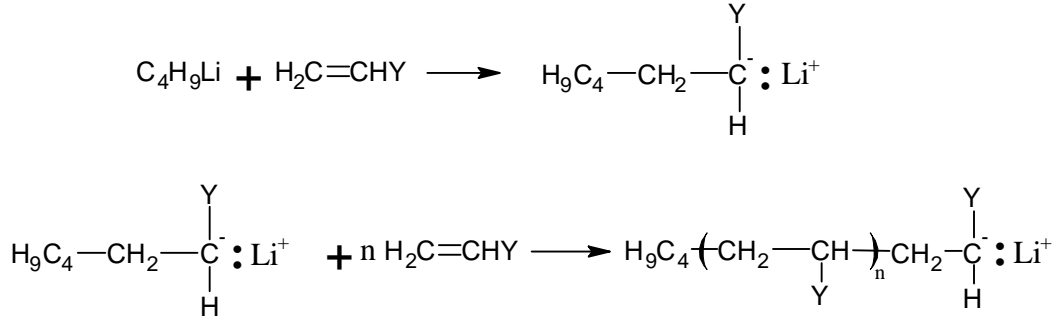
Anyonik polimerizasyon diğer zincir tepkimelerine benzer şekilde başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma adımları üzerinden ilerler. Ancak, safsızlıklardan arındırılmış anyonik polimerizasyon sistemlerinde sonlanma tepkimeleri önemsizdir ve bu tepkimelerin olmadığı varsayılır. Ayrıca, anyonik polimerizasyon genelde düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için, dallanma ve zincir transfer tepkimelerinin de anlamı yoktur.

Anyonik polimerizasyon, polarlığı düşük olan metil klorür, etilendiklorür, pentan, nitrobenzen gibi çözücülerde çok düşük sıcaklıklarda yapılır (Kumar ve Gupta, 1998; Allcock ve Lampe, 1981).

Anyonik polimerizasyonda etkin bir sonlanma bulunmadığından, bazı koşullarda elde edilen polimer moleküllerinin büyüklükleri birbirine yakındır (monodispers, $M_n=M_w$). Çünkü başlama reaksiyonu yeterince hızlı ise, bütün aktif merkezler aynı anda çoğalmaya başlayacaklardır.

Polimerizasyon işlemi tetrahidrofuran, dioksan gibi zincir transferi göstermeyen çözücüler içinde yapılırsa ‘yaşayan polimerler’ elde edilir. Yaşayan polimerler, ikinci bir monomeri polimerleştirebileceği için blok kopolimer sentezinde rol oynarlar.

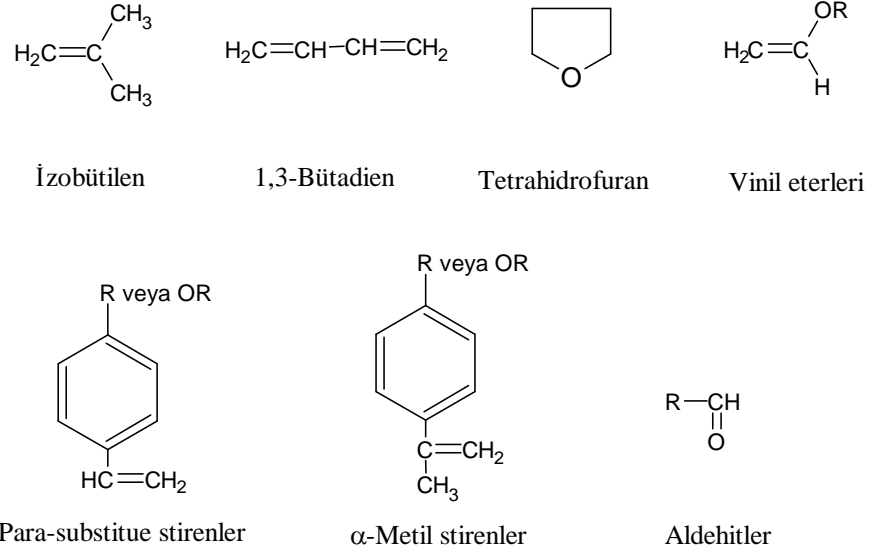
Anyonik polimerizasyona örnek olarak, stirenin t-bütilliyum katalizörü ile polimerizasyonu Şekil 13’te verilmiştir.



Şekil 13. Stirenin anyonik polimerizasyonu

1.7.2.3.2. Katyonik Polimerizasyon

Artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyon katyonik polimerizasyondur. Katyonik başlatıcılar kullanılarak başlatılır ve stiren, N-vinil karbazol, α -metil stiren, bütadien, izobütillen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler bu yöntemler polimerleşirler. Şekil 14’te katyonik polimerizasyona uğrayan bazı monomerler görülmektedir.



Şekil 14. Katyonik polimerizasyon monomerleri

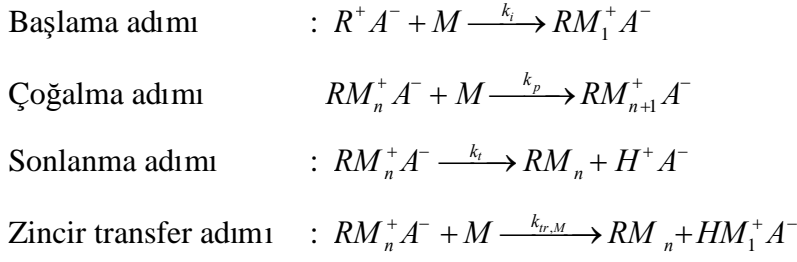
Katyonik polimerizasyonu başlatmak için kullanılan üç çeşit katalizör sistemi vardır (Baysal, 1994):

1. Kuvvetli (protonik) asitler : H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 , Cl_3CCOOH v.b.
2. Lewis asitleri : BF_3 , TiCl_4 , AlCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 v.b.
3. Diğer katalizörler : HI / I_2 çifti, trifenil metil halojenürleri, iyonlaştırıcı ışınlar v.b.

Lewis asitleri en önemli katalizörlerdir fakat bu katalizörlerin aktif hale gelebilmeleri için kokatalizörlerle beraber kullanılmaları gerekir. Kokatalizör olarak çoğu zaman su, alkol veya organik halojenür (metil klorür) gibi maddeler de kokatalizör olarak kullanılabilir. Kokatalizörlerin aşırısından sistemin katalitik özelliklerini yok edeceğinden kaçınılır (Kumar ve Gupta, 1998).

Radikalik ve anyonik katılma polimerizasyonu gibi katyonik polimerizasyon da bir zincir tepkimesidir. Radikalik ve anyonik polimerizasyonda gözlenen başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri katyonik polimerizasyon için de geçerlidir (Saçak, 2000; Carraher, 1996; Allcock ve Lampe, 1981).

Çoğalma adımı, başlatıcı olarak kullanılan katalizör-kokatalizör kompleksine monomerin baş- kuyruk şeklinde ilavesiyle ilerler. Sonlanma adımı ise, polimer moleküllerinin kendi başlarına iyon çifti oluşturmasıyla veya zincir transfer reaksiyonları yoluyla olur. Kısaca katyonik polimerizasyonun adımları şu şekilde verilebilir;



Katyonik polimerizasyonun mekanizması başlatıcının tipine, monomerin yapısına ve çözücünün özelliğine bağlıdır. Reaksiyon genellikle heterojendir. Çünkü başlatıcı reaksiyon ortamında kısmen çözünebilmektedir. Bu nedenle katyonik polimerizasyonun genel kinetik şemasını kesin olarak vermek zordur.

1.7.2.4. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Reaksiyonları (ATRP)

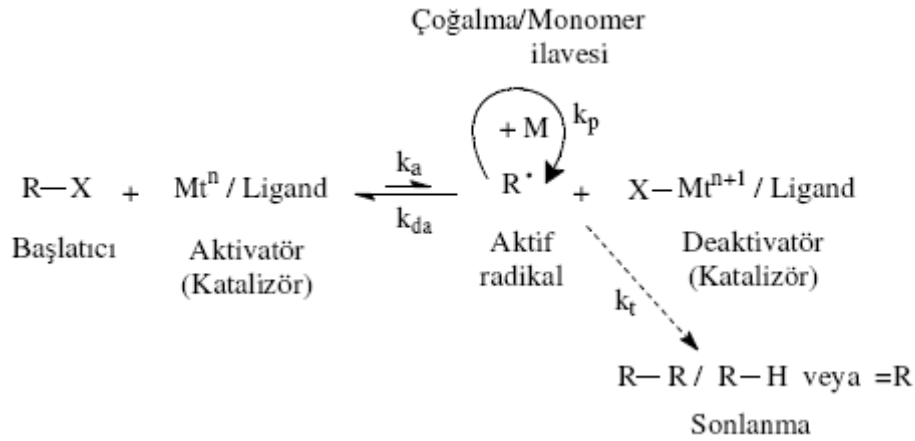
Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) iyi tanımlanmış bir yapıya sahip makromoleküllerin sentezinin gerçekleşebilmesi açısından çok önemli ve güçlü bir teknik halini almıştır (Matyjaszewski, K. ve Davis, 2002; Matyjaszewski, K. ve Xia, 2001).

Organik kimya literatüründe, halojen içeren organik bileşiklerden metal katalizör yardımıyla oluşturulan radikallerin olefinlere katılma (atom transfer radikal addition – ATRA) reaksiyonları 1950’li yıllardan bu yana birçok araştırmaya konu olmaktadır (Kharasch ve Zavist, 1951).

Geçiş metal merkezli ATRP’nin katalitik çevrimi bir geçiş metal kompleksinin iki oksidasyon hali arasındaki tersinir geçişini içerir (Wang, J.S. ve Matyjaszewski, K., 1995; Patent, T.E., Xia, 1996). Oksidasyon hali daha düşük olan geçiş metal kompleksi, alkil halojenür (R-X) bağının homolitik olarak ayrışmasıyla daha yüksek oksidasyon haline sahip bir geçiş metal kompleksine dönüşür. Aynı zamanda bu reaksiyon sonucunda bir de alkil radikali oluşur (Şekil 15).

Bu şekilde reaksiyondaki denge pasif tür denilen bileşiğin bulunduğu tarafa doğru kayar. Oluşan radikaller bir vinil monomerinin çifte bağına ilave olarak polimerizasyonu başlatır. Daha fazla monomer ilavesiyle çoğalma gerçekleşir. Radikallerin birbiriyle birleşmesiyle ya da daha yüksek oksidasyon halindeki geçiş metal kompleksi tarafından tersinir olarak deaktive edilmeleriyle polimerizasyon sonlanır. Atom transfer adımlarının kinetiği incelenerek son ürünün yapısı, yani molekül ağırlığı, heterojenliği ve uç grup fonksiyonelliği kontrol edilebilir (Coessens, V., Pintauer, T. ve Matyjaszewski, K., 2001).

Koordinasyon bileşiği denge sabitlerini etkiler ve bu nedenle reaksiyonun kontrolü katalitik aktif türleri oluşturan metal ve ligandlara fazlaca bağlıdır. ATRP reaksiyonlarında kullanılan başlıca metaller; Cu, Ru, Fe, Ni, Pd ve Rh 'dur. Bu metaller değişik ligandlarla birleşerek ATRP reaksiyonlarının katalizörlerini oluştururlar. Diğerlerine göre daha ucuz olmasından ve ATRP'de etkin olmasından dolayı en sık kullanılan metal ise Cu'dur. ATRP için kullanılacak metalin sahip olması gereken bazı özellikler vardır. Kolaylıkla erişilebilen bir-elektron redoks çiftine sahip olmalı, bir halojene karşı orta derecede bir ilgisi olmalı ve oksidasyona uğrayarak yeni bir ligand ile seçici olarak ortaklık kurabilmelidir. Ayrıca metalin hidrojen atomları ve alkil radikalleri gibi diğer atomlara olan ilgisi düşük olmalıdır (Matyjaszewski, K., Wang, J., -L., Grimaud, T. Ve Shipp, D. A., 1998). Bununla beraber, katalizörün polimerizasyon için uygun bir katalizör olup olmadığı metal ve ligand arasındaki doğru kombinasyona bağlıdır.



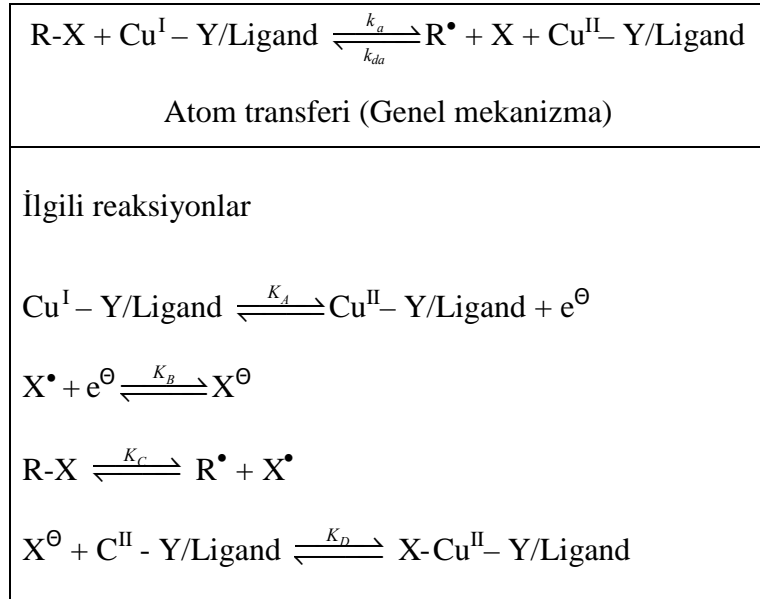
Şekil 15. ATRP genel reaksiyon mekanizması

Şekil 15'te gösterilen ATRP mekanizmasına göre, reaksiyon k_a aktivasyon hız sabiti ve k_{da} deaktivasyon hız sabiti ile meydana gelir. Polimer zincirleri serbest radikallerin normal bir radikal polimerizasyonuna benzer bir şekilde, k_p çoğalma hız sabiti ile monomerlere ilavesiyle büyür. Sonlanma reaksiyonları (k_t) ATRP'de de meydana gelir. Genellikle bu sonlanma, radikallerin birleşmesi ve orantılı ayrışma reaksiyonlarıdır.

Böylece, aynı monomer için büyüyen zincirleri daha hızlı deaktive eden bir katalizör ile daha düşük heterojenliğe sahip (daha küçük k_p/k_{da}) polimerler elde edilebilecektir. Aynı zamanda deaktivatör derişiminin artmasıyla da heterojenlik azalacaktır. Örneğin, küçük bir miktar Cu^{II} halojenin bakır-merkezli ATRP reaksiyonuna ilave edilmesi, polimerizasyon

hızının azalmasına, böylece de daha iyi kontrollü polimerizasyona neden olur (Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J ve Gaynor, 1998).

ATRP'deki aktif geçiş metal komplekslerinin yapısal karakterizasyonu katalitik yöntemler üzerinde önemli rol oynar. Katalizör, kompleks oluşturabilen bir ligand ve metal merkezle kovalent ya da iyonik bir bağ yapabilen bir karşı iyonun eşlik ettiği bir geçiş metal merkezden ibarettir. Etkili bir katalizör, alkil halojenürden veya pasif polimer zincirlerinden halojen uzaklaşırken oksidasyon sayısını arttırabilmelidir. Ayrıca katalizör, azaltacak ya da ATRP'deki radikallik ortamı değiştirecek hiçbir yan reaksiyona girmemelidir. Bir R-X halojenür için, ATRP'deki katalizörün aktivitesi sadece redoks reaksiyonuna değil, aynı zamanda geçiş metal kompleksinin sahip olduğu halojene de bağlıdır. Bu iki faktör geçiş metalinin ve ligandın yapısına yani bağ kuvveti, baziklik, tekrar bağ yapabilme kabiliyeti ve sterik etki gibi özelliklerine bağlıdır. Şekil 16'da ATRP'deki redoks reaksiyonu ayrıntılı bir şekilde verilmektedir (Matyjaszewski, K., 1998).



Şekil 16. ATRP'deki redoks reaksiyonu, alkil halojenürün homolitik ayrışması ve $\text{M}_t^{n+1}\text{-X}$ bağının heterolitik bölünmesi.

ATRP reaksiyonlarını etkileyen en önemli faktörler, katalizörün çözelti içindeki yapısı, çözücünün özelliği, reaksiyon sıcaklığı, ligandın kompleks oluşturabilme özelliği,

katalizörün atom transferi yoluyla gerçekleştirdiği diğer yan reaksiyonlar ve diğer aktif yan ürünlerin (radikallerin) yapısıdır (Matyjaszewski, K. ve Xia, 2001).

1.7.2.4.1. ATRP Mekanizması

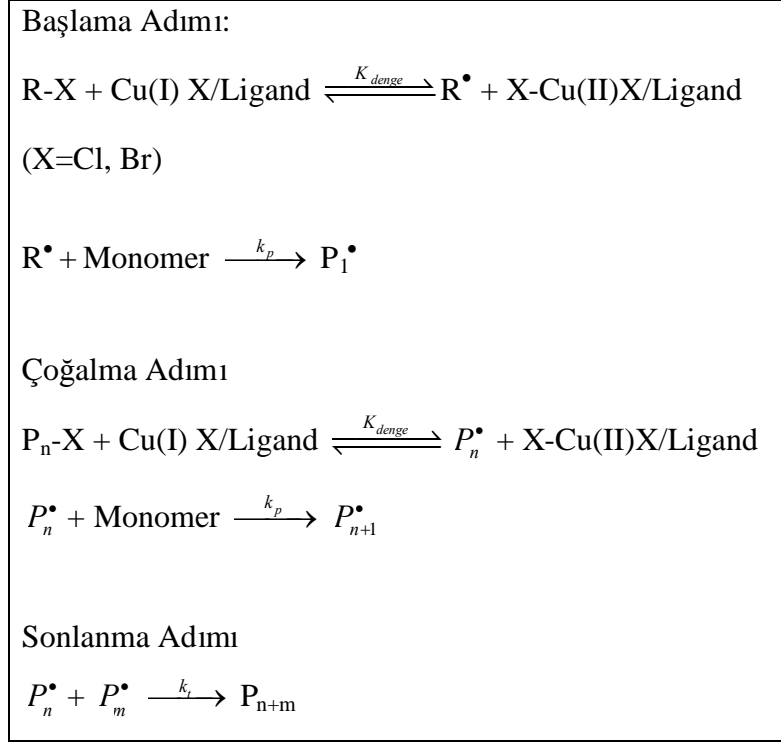
ATRP genel olarak iki adımdan meydana gelir. Şekil 17’de katalizör olarak bakır ile yürüyen ATRP mekanizması görülmektedir. Aynı zamanda sonlanma adımı da gerçekleşir, fakat ATRP’de büyüyen zincirlerin sadece çok az bir miktarı sonlanma adımına uğrar. Bu nedenle sonlanma adımı ATRP için yazılan kinetik denklemlerinde hesaba katılmayacak kadar önemsizdir. Başlama adımı ise hızlıdır ve çoğalan radikallerin derişimi reaksiyon süresince değişmez.

Şekil 17’deki reaksiyon denklemlerine göre Matyjaszewski aşağıdaki ATRP kinetik denklemlerini tanımlamıştır (Matyjaszewski, K., Patten, T.E. ve Xia, J., 1997).

$$K_{denge} = \frac{k_{akt}}{k_{deak}} = \frac{[P \bullet][Cu(II)X_2]}{[Cu(I)X][PX]} \quad (5)$$

$$R_p = k_p [P \bullet][M] = k_p K_{denge} [RX] \frac{[Cu(I)X]}{[Cu(II)X_2]} [M] \quad (6)$$

Burada, [M] monomer derişimi, [RX] başlatıcı derişimi, [Cu(II)X₂] deaktivatör derişimidir. İkinci eşitlikte, sonlanma adımı ihmal edilerek yazılmıştır ve çoğalma hız sabitinin (k_p) reaksiyon boyunca sabit kaldığı düşünülmüştür. Çoğalma hızı (R_p) birinci dereceden denkleme göre yazılmaktadır.



Şekil 17. ATRP reaksiyon mekanizması

Bazı ATRP reaksiyonlarında monomerin dönüşüm hızı oldukça yüksektir. Bu durumda, hedeflenen molekül ağırlığı yakalanamamakta ve son ürünün heterojenliği yüksek olmaktadır. Bu amaçla bakırın her bir aktivasyon-deaktivasyon çevrimi ile ortaklık eden monomer sayısını azaltmak için iki yaklaşım uygulanabilir; birincisi, Cu(II) miktarının artırılması, diğeri de monomer derişiminin azaltılmasıdır.

Cu(II) miktarının artırılması polimerizasyon hızının azaltılması için kullanılabilir en uygun yöntemdir. Eşitlik (14)'e bakıldığında, hızlı deaktivasyon için Cu(II) miktarı artırıldığında polimerizasyon hızının sabit tutulması için Cu(I) miktarının da aynı şekilde artırılması gereklidir. Bu durumda [Cu(I)]:[Cu(II)] oranı sabit kalacaktır, fakat çoğalma adımına ulaşma zamanı azalacaktır ve ilk anda başlatılan zincirler deaktivasyondan önce daha kısa zincir uzunluğuna sahip olacaktır. Kısaca, Cu(II) (deaktivatör) miktarının artırılması başlatıcının etkisini önemli oranda değiştirerek sadece çoğalma adımına ulaşma zamanını artırır. Bu da özellikle polimerizasyonun ilk anlarında daha kontrollü bir reaksiyon elde edilmesine neden olur. Bu amaçla, ATRP reaksiyonlarında genellikle Cu(I) miktarının ağırlıkça % 5-10' u kadar Cu(II) polimerizasyon ortamına ilave edilir. Bunun dışında, oksitlenen CuBr'den dolayı aslında ortamda tahmin edilenden daha fazla Cu(II) vardır. Daha fazla miktarda Cu(II) ilavesi ise polimerizasyonun çoğalma adımına

ulaşmasını daha fazla geciktiremez, çünkü Cu(II)'nin reaksiyon ortamlarındaki çözünürlüğü fazla değildir.

Her bir aktivasyon-deaktivasyon çevrimine karşılık gelen çoğalma sayısını azaltmak için genellikle tercih edilen bir diğer yöntem de, çözücü ilave edilerek monomer ve başlatıcı derişiminin yarıya düşürülmesidir. Azalan başlatıcı derişimi reaksiyon hız sabitini değiştirecektir, fakat başlatıcının etkinliği yüksek olarak kalacaktır(Sumerlin, B. S., Neugebaur, D. ve Matyjaszewski, K., 2005).

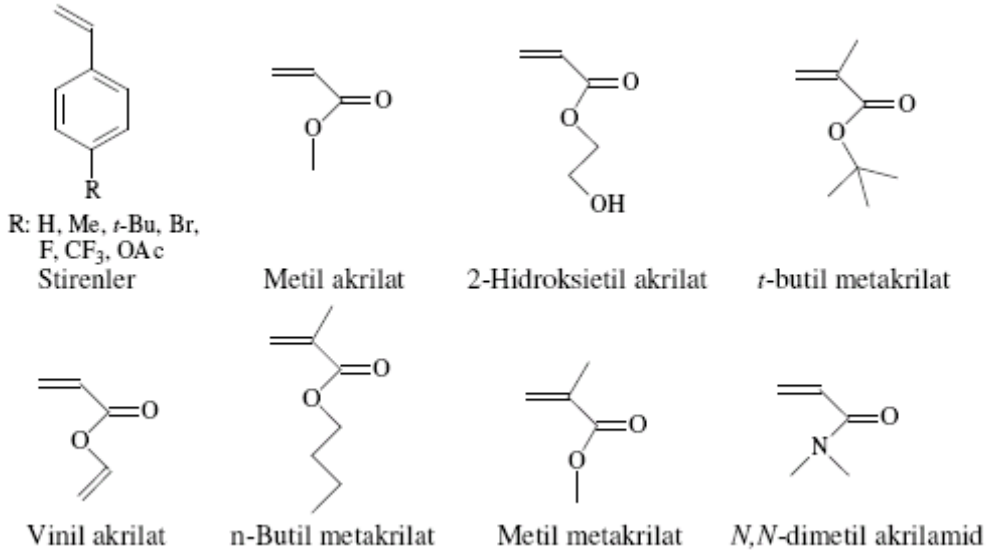
Aşağıdaki eşitliği, zincir sonlanması ve transfer reaksiyonlarının varlığında ATRP reaksiyonunun heterojenlik indisini vermektedir(Matyjaszewski, K. ve Xia, J., 2001).

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1 + \left[\frac{([RX]_0 - [RX]_t)k_p}{k_{da}[D]} \right] \left[\frac{2}{p} - 1 \right] \quad (7)$$

Burada, $[RX]_0$ başlatıcının başlangıç derişimi, $[RX]_t$ başlatıcının t anındaki derişimi, $[D]$ deaktivatör derişimi, k_p çoğalma hız sabiti, k_{da} deaktivasyon hız sabiti ve p monomer dönüşümüdür.

1.7.2.4.2. ATRP' de Kullanılan Monomerler

ATRP'de çok çeşitli monomerler kullanılmaktadır. Bunlar arasında en çok çalışılan monomerler stiren (Percec ve Barboiu, 1995), akrilatlar (Xia ve Matyjaszewski, 1997), metil metakrilat (Grimaud ve Matyjaszewski, 1997 ; Robinson vd., 2001), vinil pridin (Xia vd., 1999), akrilamid (Teodorescu ve Matyjaszewski, 1999) ve akrilonitril (Matyjaszewski vd., 1997) gibi monomerlerdir. Bu monomerler her bir monomer için spesifik olan farklı polimerizasyon şartları altında ATRP ile polimerleştirilir. Ayrıca bu monomerlerin dışındaki başka monomerlerin de polimerizasyonu başarılı bir şekilde yapılabilmektedir. Şekil 18'de ATRP' de kullanılan bazı monomerler gösterilmiştir.



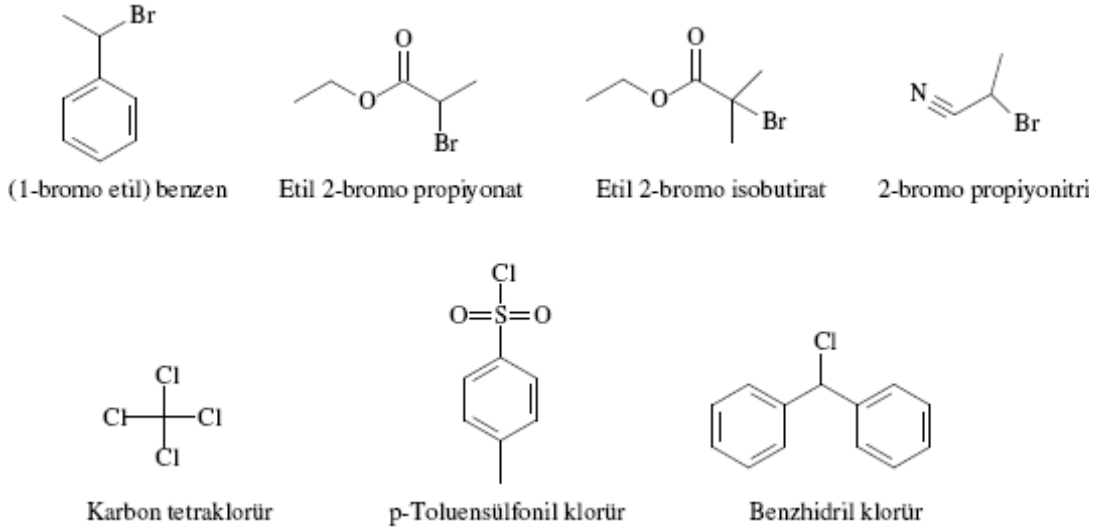
Şekil 18. ATRP’de kullanılan monomerler

1.7.2.4.3. ATRP’ de Kullanılan Başlatıcılar

ATRP’nin başarılı bir şekilde gerçekleşmesi için etkili bir başlatıcı oldukça önemlidir. Uygun bir başlatıcı için başlama hız sabiti çoğalma hız sabitine eşit ya da büyük olmalı ve yan reaksiyonlar vermemelidir.

ATRP’de birçok türde başlatıcılar kullanılır. Polistirenler için, fonksiyonel grup içeren başlatıcılardan en yaygın olarak kullanımı 1-feniletihalojenürlerdir. Bunun yanında S ve MMA’nın ATRP’lerinde asit içeren başlatıcı kullanımı başarılı bir şekilde gerçekleştirildi (Bütün, 1999).

ATRP’de alkil halojenürler (RX) karakteristik başlatıcı olarak kullanılırlar (Nishikawa vd., 1999; Wang ve Matyjaszewski, 1995a; Kato vd., 1995; Granel vd., 1996). Ayrıca α konumunda allil, CCl₄, CHCl₃ gibi birden fazla halojen atomu taşıyan bileşikler, zayıf hidrojen bağlı N-X, S-X ve O-X türü bileşikler başlatıcı olarak kullanılabilirler (Davis vd., 1999; Grimaud ve Matyjaszewski, 1997; Percec vd., 1998).



Şekil 19. ATRP’de kullanılan bazı başlatıcı türleri

Başlatıcı büyüyen polimer zincirlerini oluşturur, yani başlatıcı derişimi sonuçta sentezlenen polimerin molekül ağırlığını belirler. Polimerizasyon derecesi teorik olarak;

$PD = [M]_0 / [I]_0$ eşitliğindeki gibi hesaplanabilir (Matyjaszewski, K. ve Xia, 2001). Burada PD polimerizasyon derecesi, $[M]_0$ monomerin başlangıç derişimi ve $[I]_0$ başlatıcının başlangıç derişimidir.

Düşük heterojenlik indisine sahip polimerler elde etmek için halojen atomu, X, hızlı ve seçici olarak, büyüyen zincir ve geçiş metal kompleksinin arasına yerleşmelidir. Halojen atomu olarak klor ya da brom en iyi molekül ağırlığı kontrolü sağlar. İyi bir başlatıcı için başlama reaksiyonu hızlı olmalıdır. Hızlı başlama reaksiyonu, düşük heterojenlik indisine sahip polimer sentezi için önemlidir. Bazı yalancı halojenler özellikle tiyosyanatlar, stiren ve akrilatların polimerizasyonunda kullanıldı (Davis vd., 1997). R-X bağı, çoğunlukla başlatıcının yapısı ve geçiş metal katalizörün seçimine bağı olarak hem homolitik hem de heterolitik olarak bölünebilir (Xia, 1999).

Başarılı bir ATRP başlatıcı sistemi için iki önemli parametre vardır. Bunlardan birincisi başlama adımının hızı çoğalma adımının hızından fazla olmalıdır. İkinci önemli faktör ise başlatıcının az oranda ya da hiç yan reaksiyon vermemesidir.

Başlatıcı seçimi için birkaç genel nokta vardır (Xia, 1999):

1. Başlatıcıda istikrar sağlayan grup sırası $CN > C(O)R > C(O)OR > Ph > Cl > Me$ ’dir. Karbon tetraklorür gibi çok fonksiyonlu gruplar alkil halojenürün aktivitesini artırırlar. Tersiyer alkil halojenürler sekonderlerden, sekonderler de primerlerden daha iyi

başlatıcılarıdır. Ayrıca sulfonil klorürlerde başlama reaksiyonunun hızı genelde çoğalma reaksiyonunun hızından daha fazladır.

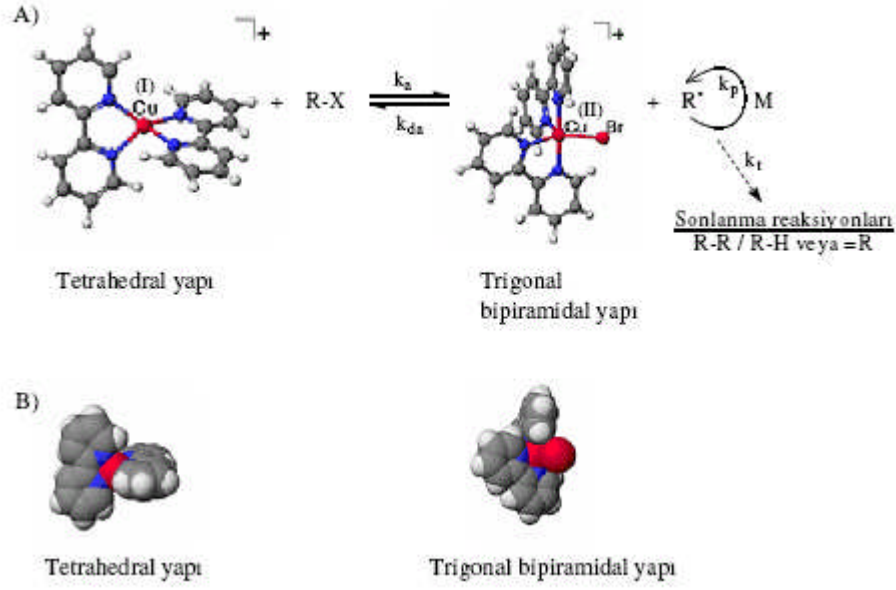
2. Alkil halojenürlerdeki başlatıcı kuvvetinin sırası genelde $R-Cl > R-Br > R-I$ şeklindedir. Böylece aynı başlatıcı yapı için alkil klorürler en az ve alkil iyodürler de en fazla etkili başlatıcılarıdır. Klor ve brom atomları en fazla kullanılan halojenlerdir. Ayrıca iyotlu başlatıcılarla akrilatlar ve stirenin ATRP'si de rapor edilmiştir. Flor ise H-F bağı çok kuvvetli olduğu ve böylece homolitik ayrışmaya uğramayacağı için ATRP'de kullanılmaz.

3. Bazen ATRP'de başarılı başlama reaksiyonu büyük oranda katalizör seçimine bağlıdır. Örneğin 2-bromoizobütirofenon başlatıcıları, nikel ya da rutenyum kompleksleri tarafından katalizlenen MMA'nın kontrollü polimerizasyonunu meydana getirdiler. Fakat bu, bakır merkezli ATRP'de başarıyla kullanılamadı. Bakır katalizörleri daha düşük redoks potansiyellerine sahip olduklarından elektrofilik radikalın indirgenmesi bakır (I) türleri tarafından gerçekleştirilir.

4. Metot ve ayıraç eklenme sırası önemlidir. Örneğin dietil 2-bromomalonat / CuBr sistemi stirenin ATRP'sini başlatır ve katalizör, başlatıcı çözeltisine yavaşça eklendiğinde iyi bir polimerizasyon kontrolü sağlanır. Çok reaktif alkil halojenürler ile heterojen katalitik sistemler, homojen olanlardan daha etkili başlama sağlarlar.

1.7.2.4.4. ATRP'de Kullanılan Katalizörler

ATRP'de kullanılan katalizörler, iki yükseltgenme basamağı arasındaki geçişlerin radikallerle olabildiği metallerin bazı ligantlarla verdiği komplekslerdir. Katalizörler ATRP için anahtar rolündedirler ve belki de sistemin en önemli parçalarıdır. Etkili bir katalizör, aktivitesini düşürecek ya da ATRP işleminin radikal doğasını değiştirecek herhangi bir yan reaksiyona girmemelidir. ATRP'de etkili bir katalizör için, metal atomu bir elektronun ayrılmasıyla en azından erişebilir iki yükseltgenme basamağına, bir halojene karşı ilgiye, halojeni kabul etmek için genişleyebilir bir koordinasyon küresine ve bir ligand için güçlü kompleksleştirme özelliğine sahip olmalıdır.

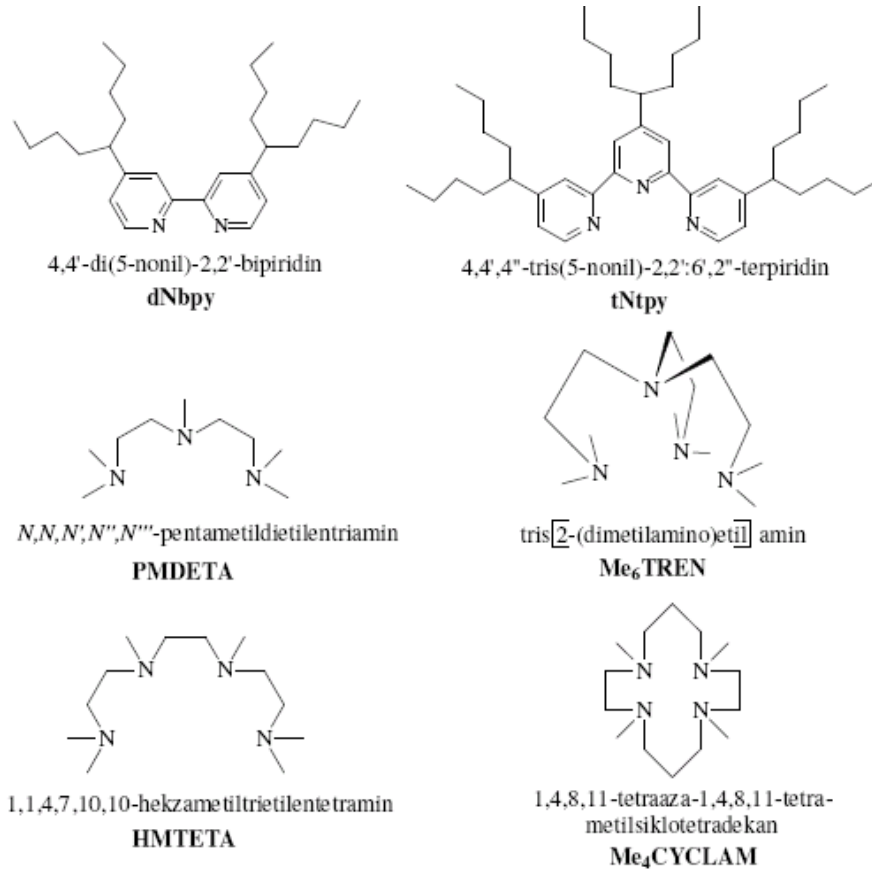


Şekil 20. A) Cu/bpy katalizör sistemli ATRP reaksiyonunun genel mekanizması
B) Cu/bpy sistemi için iki farklı yapının gösterimi

Bu amaçla kullanılan metaller Cu (Wang ve Matyjaszewski, 1995a; Wang ve Matyjaszewski, 1995b; Haddleton vd., 1997), Fe (Gobelt ve Matyjaszewski, 2000), Ru (Kato vd., 1995; Johnson vd., 2000; Fuji vd., 2002), Ni (Moineau vd., 1999), Re (Chan vd., 2003), Pd (Lecomte vd., 1997) ve Rh (Moineau vd., 1998)'dir. Cu ve Fe ucuz olmalarından dolayı yaygın olarak kullanılırlar. Özellikle Fe gibi biyouygun metallere dayanan sistemler olmak üzere, uygun yeni katalizörler geliştirmede iyi çalışmalar mevcuttur. Cu, ATRP'de en fazla kullanılan katalizördür. Stiren, metil metakrilat ve akrilonitril monomerleri Cu katalizörlü ATRP'de başarıyla kullanılmıştır (Öztürk vd., 2004; Öztürk vd., 2005; Patten ve Matyjaszewski, 1998). Cu kullanılarak yapılan ATRP ilk kez 1995 yılında gerçekleştirilmiştir (Wang ve Matyjaszewski, 1995a; Wang ve Matyjaszewski, 1995b). genelde 2 mol bpy ile komplekslendirilmiş bakır halojenürler kullanıldı (Şekil 23). Dönüşüm ile molekül ağırlığının düzgün bir şekilde arttığının görüldüğü kontrollü polimerizasyon S, MMA ve MA için gerçekleştirildi (Wang ve Matyjaszewski, 1995c). Heterojenlik indisi nispeten düşüktü ($HI=1.2-1.5$) ve polimerlerin molekül ağırlıkları 100000'in üzerindedir. Fakat çevresel problemlere yol açan ve belli bir maliyete sahip olan geçiş metali katalizörlerinin kullanımı sakınca doğurabilmektedir.

1.7.2.4.5. ATRP’de Kullanılan Ligandlar

Ligandların kullanımı ATRP için önemlidir. Bunun üç sebebi vardır: Birincisi; organik reaksiyon ortamındaki ligand, kullanılan metalin çözünmesini sağlar. İkincisi sterik ve elektronik etki ile oluşan seçiciliği kontrol eder. Sonuncusu ise, elektronik etkisi ile oluşan son metal kompleksinin redoks kimyasını etkiler. ATRP reaksiyonlarında en sık kullanılan bakır genellikle azot içeren ligandlarla beraber kullanılır. Azot içeren ligandlar iki, üç veya dört azotlu olabilirler (Şekil 24). İki azot içeren bipyridin türevi ligandlar iki adet molekülleri ile kompleks yaparken, diğer ligandlar tek molekülleri ile kompleks oluştururlar. Sıklıkla kullanılan en önemli Cu merkezli metal-ligand kompleksleri ise Cu/bipyridin (bpy) ve Cu/PMDETA kompleks sistemleridir. Özellikle üç dişli bir ligand olan PMTEDA daha az renkli oluşu, daha az polar ortam sağlaması, yüksek aktifliği ve düşük maliyetinden dolayı pek çok monomerin kontrollü polimerizasyonu için kullanılmaktadır (Matyjaszewski, K. ve Xia J., 2001). Şekil 21’de ATRP’de kullanılan bazı ligandlar gösterilmiştir.



Şekil 21. ATRP’de kullanılan bazı ligandlar

1.7.2.4.6. ATRP’de Kullanılan Çözücüler

ATRP reaksiyonları bulk (kütle), çözelti ve heterojen sistemlerde (emülsiyon, süspansiyon) gerçekleştirilebilir. Fakat genellikle bulk olarak yapılmaktadır. Meydana gelen polimer, monomerinde çözünmediği zaman çözücü gerekli olmaktadır. Farklı monomerler için benzen, toluen, tetrahidrofuran (THF), difenileter, etilasetat, aseton, dimetilformamid (DMF), etilen karbonat, su çeşitli alkoller gibi çözücüler kullanılmaktadır. Fakat polimerleşme daha çok benzen, toluen ve difenileter gibi apolar çözücülerde yapılmaktadır. Çünkü kullanılan çözücünün polaritesi reaksiyon hızını büyük ölçüde etkilemektedir. Çözücü ilave etmek polimerizasyon oranını azaltmak ve düşük polidispersiteye sahip polimerler meydana getirmek için gerek duyulmaktadır.

ATRP’de polar ortamda polimerleşme hızı artışı gözlemlendi ve bu bakır komplekslerindeki bir yapı değişikliğine yorumlandı (Matyjaszewski vd., 1998a). Polar ortam ayrıca katalizörün çözülerek bozulmasına yardım etmektedir.

ATRP için çözücü seçiminde birçok faktör vardır. Çözücüye transfer sabitinin minimum olması çözücü seçimindeki en basit kuraldır. Ayrıca, çözücü ile katalizör ve ATRP’deki diğer bileşenler arasındaki etkileşim de dikkate alınmalıdır. Çözücü tarafından katalizörün zehirlenmesi (örneğin, bakır içeren ATRP’de karboksilli asitler veya fosfinlerin çözücü olması durumu) ve çözücünün neden olduğu yan reaksiyonlar minimuma indirilmelidir. İstenmeyen bu durumlar polar çözücülerde daha fazla görülmektedir (Matyjaszewski, K. ve Xia, J., 2001).

1.7.2.4.7. Reaksiyon Süresi ve Sıcaklığın ATRP’ye Etkisi

Genel olarak reaksiyon ortamının sıcaklığını artırmak, reaksiyonun radikalik çoğalma hız sabitini ve atom transfer denge sabitini artırdığı için ATRP hızlanır. Ayrıca, katalizörün çözünürlüğü yüksek sıcaklıklarda artacaktır. Buna karşılık, yüksek sıcaklıklarda katalizörün bozunması gibi yan reaksiyonlar ve zincir transferi daha fazla olacaktır (Percec vd., 1996). Böylece, belli bir ATRP sistemi için monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına göre optimum reaksiyon sıcaklığı önceden belirlenmelidir. Kullanılan en uygun sıcaklık aralığı 20°C ile 150°C arasındadır.

Yüksek monomer dönüşümlerinde çoğalma hızı önemli oranda düşer. Buna karşılık, yan reaksiyonların hızı değişmez, çünkü yan reaksiyonların birçoğu monomer derişimine

bağlı değildir. Daha yüksek monomer dönüşümü ile sonuçlanan reaksiyon süresinin uzatılması son ürünün heterojenliğini arttırmayabilir, fakat sonraki aşamalarda blok kopolimerlerin sentezi için önemli olan uç grupların kaybına neden olur (Matyjaszewski, K., 2000). Uç grupların kaybına engel olmak için genellikle dönüşümün % 95'den fazla olmaması önerilmektedir (Matyjaszewski, K. ve Xia, J., 2001).

1.7.2.4.8. ATRP'de Kullanılan Saflaştırma Yöntemleri

ATRP'nin en büyük dezavantajları; kullanılan katalizörün yeniden kazanımı ya da uzaklaştırılmasındaki zorluklardır (Matyjaszewski ve Xia, 2001; Haddleton vd., 1997). Polimerlerdeki büyük orandaki katalizör kalıntıları polimerin endüstriyel kullanımını engelleyebilmektedirler. ATRP'de çoğunlukla kolon kromatografisi ve çöktürme yöntemleri kullanılarak saflaştırma işlemleri yapılır. Bu yöntemlere ek olarak polimerin iyon değiştirici reçineler ile muamele edilmesi (Matyjaszewski vd., 2000b) ve iyonik çözeltilerin kullanımı ile katalizörün uzaklaştırılma yöntemleri de geliştirildi (Sarbu ve Matyjaszewski, 2001; Carmichael vd., 2000). Bu tip saflaştırma yöntemleri, yüksek maliyete sahip olmaları, uzun zaman almaları, fazla miktarda polimer kaybına sebep olmaları ve katalizörü ayırmada karşılaşılabilen zorluklar gibi bir çok dezavantajlara sahiptir.

1.7.2.4.8.1. Kolon Kromatografisi Yöntemi

Bu yöntemde, polimerizasyon sonunda meydana gelen artık katalizörleri uzaklaştırmak için polimer önce THF'de çözülür ve daha sonra alümine bir kolondan geçirilir (Lutz ve Matyjaszewski, 2002).

1.7.2.4.8.2. Çöktürme Yöntemi

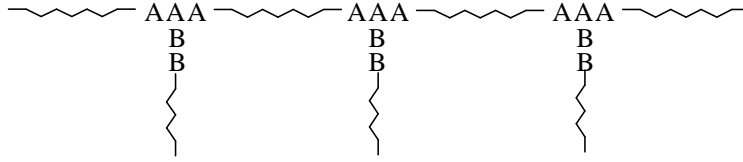
Polimerlerden safsızlıkların uzaklaştırılması için kullanılan bir diğer yöntem de çöktürme yöntemidir. Bu yöntem çözelti içerisinde polimerin çöktürülmesine dayanır (Honigfort vd., 2002). Bazı polimerler için kolon kromatografisinden daha uygundur ve daha verimli sonuçlar verir.

1.8. Blok ve Graft Kopolimerler

En az iki monomerin oluşturduğu kopolimer moleküllerinde, her iki monomerin uzun zincir parçalarını içeren polimerlere blok kopolimerler denir.



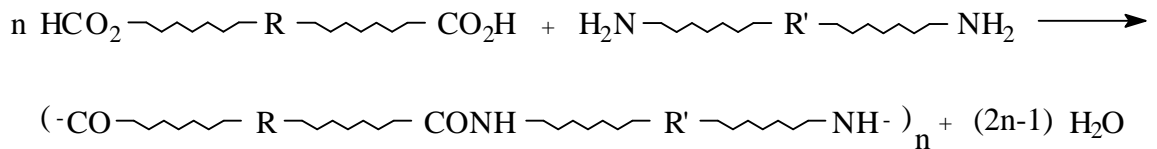
ya da graft kopolimerler,



düzeninde sıralanırlar.

Blok ve graft kopolimerlerin teknolojik bakımdan özellikleri, her iki homopolimerin veya rastgele kopolimerlerin özelliklerinden oldukça farklı olabileceğinden, bu tür polimerlerin hazırlanma yöntemleri ilgi çekicidir. Bu nedenle, yapılan kopolimerlerde homopolimer veya başka maddelerin bulunmaması istenir.

Blok kopolimer sentezinde en sık kullanılan yöntem, çeşitli son grupları bulunan polimerlerin değişik şartlarda reaksiyona girmelerini sağlamaktır. Örneğin; iki ucunda da amin grubu olan bir polimer ile, iki ucunda korboksil grupları olan bir polimeri karıştırıp daha ileri bir polimerizasyona uğratıldığında Şekil 22'deki gibi bir blok kopolimer elde edilir.



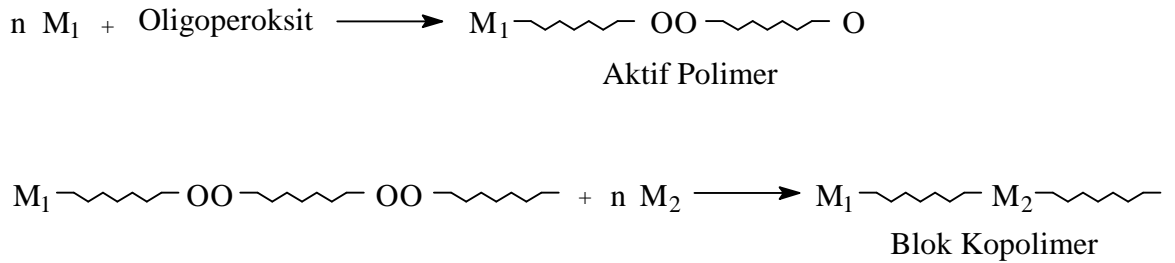
Şekil 22. Farklı fonksiyonel gruplara sahip polimerlerden blok kopolimer eldesi

Serbest radikal polimerizasyon tekniği ile blok kopolimer sentezi yapılabilir. Polimer zincirindeki kararsız son gruplar termal veya mor-ötesi ışınlar yardımıyla radikal oluşumu ile aktiflendirilebilir.

Sonlanmamış makro-radikallerin bulunduğu 'yaşayan' polimerlere anyonik polimerizasyonla yeni bir polimer zinciri ilave edilmesiyle de blok kopolimerler elde edilebilir.

Son yıllarda blok kopolimer eldesi için bulunan yeni bir yöntem Tobolsky tarafından önerilmiştir. Bu yöntem, yumuşak kauçuksu özellikler gösteren polimerik parçaların, camsı özellikleri bulunan plastik molekülleri ile kimyasal olarak bağlanmalarına dayanır. Bu yolla elde edilen blok kopolimerler, her iki bileşenin karakteristik özelliklerini taşır.

Oligoperoksitler ile blok kopolimer sentezi yapmak da mümkündür. Birden fazla peroksijen grubu içeren bileşiklerle iki adımda blok kopolimer elde edilebilir. Birinci adımda, vinil monomerleri ile oligoperoksit polimerleştirilir ve ayrışmamış peroksijen grubuna sahip aktif polimerler elde edilir. İkinci adımda ise, başka bir monomer bu aktif polimer ile polimerleştirilip şekildeki blok kopolimer elde edilir (Volga, C., Hazer, B., Torul, O., 1997).



Şekil 23. Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi

Oligoperoksitler, serbest radikal mekanizma ile blok kopolimer oluşturabilir. Örneğin, Na_2O_2 ve alifatik diasit klorürlerin reaksiyonuyla hazırlanan bazı oligoperoksitler vinil monomerlerinde çözünebilmektedir.

Oligoperoksitlerdeki peroksit gruplarının sayısı arttıkça blok kopolimerdeki aktif kopolimer miktarı da artar. Ayrıca peroksit gruplarının arasındaki metilen gruplarının uzaması oligomerik zincirin sağlamlığını azaltır.

Dallanmış blok kopolimerlerin eldesi için makromonomerler ve makrobaşlatıcıların kullanılması uygundur(Hazer, B., 1991). Makrobaşlatıcılar serbest radikal gruplarına göre makroazo başlatıcılar ve makroperoksi başlatıcılar olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Örneğin, diizosiyanat sonlu polietilen glikol ile t-bütil hidroperoksitin reaksiyonu ile bir makroperoksi başlatıcı sentezlenebilir. Makroazo başlatıcılar, azobissiyanoentanol ile izosiyanat uçlu polietilen glikolün reaksiyonu ile elde edilebilirler. Her iki başlatıcı çeşidi de bir vinil polimerizasyonunu başlatabilir ve bir basamakta blok kopolimer oluşumunu sağlayabilirler.

Makrobaşlatıcılar, diğer adıyla makroinimerler de, makroazoinimerler ve makroperoksiinimerler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Makroazoinimerler, vinil ve azo gruplarının; makroperoksiinimerler ise vinil ve peroksi gruplarının her ikisinin birden polietilen bloklarına katılımıyla oluşurlar. Makroazoinimerler tek başlarına homopolimerleşebilir veya bir vinil monomeri ile kopolimerleşebilirler. Her iki durumda da çapraz bağlı ya da dallanmış kopolimerler oluşur. Makrobaşlatıcılar kullanıldığında ise, sadece lineer blok kopolimerler oluşur. Makroazoinimerlerin başlangıç konsantrasyonu, molekül ağırlığı ve polimerizasyon süresi çapraz bağlanmayı etkiler.

Graft kopolimerlerde, polimer molekülünün sonunda değil de molekül boyunca herhangi bir yerde aktif nokta elde edilerek ikinci bir monomer bu aktif noktaya katılır. Bu tür kopolimerler genellikle radikal polimerizasyonu ile oluşturulur. En önemli aktifleşme reaksiyonu polimere zincir transferidir. Polimerden genellikle bir hidrojen atomu koparılır. Graft kopolimerlerin hazırlanmasında mor-ötesi ve iyonlaştırıcı ışınlar polimer radikallerinin üretiminde sıklıkla kullanılır (Baysal B., 1994).

1.9. Çapraz Bağlı Polimerler

Çapraz bağlı polimerler her iki bağımsız birer birim olan polimer zincirlerinin birbirlerine kovalent bağlarla bağlandığı polimerlerdir. Çözücü içerisinde bırakılan çapraz bağlı polimerler çözünmezler, çözücüyü yapılarına alarak şişerler. Çapraz bağlı polimerlerin şişme dereceleri; polimerlerin molekül ağırlığına ve polimer-çözücü etkileşimlerine bağlıdır. Çapraz bağlanma arttıkça, çapraz bağlı kısımların içine alacağı çözücü miktarı azalacağından şişme oranı da azalacaktır. Çapraz bağlı bir polimerin şişme derecesini bulmak için yapılan denemelerde buharlaşma ile geri şişmeden kaynaklanan hataları bertaraf etmek için çözücünden çıkartılan polimer çok kısa bir sürede

tartılmalıdır(Collins, 1973). Şişme oranları aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmaktadır(Savaşkan vd., 1998).

$$q_v = \frac{V_{\text{şişmiş polimer}}}{V_{\text{kuru polimer}}} = \frac{V_{\text{kuru polimer}} + V_{\text{çözücü}}}{V_{\text{kuru polimer}}} \quad (8)$$

$V_{\text{kuru polimer}}$: Kuru polimerin hacmi,

$V_{\text{çözücü}}$: Çözücünün hacmi.

Çapraz bağlanma jellenme demektir. Jellenmenin başladığı noktaya jellenme noktası denir. Jel, içinde çapraz bağlı sonsuz bir ağ şebekesi bulunan polimerdir ve gerçekte bir molekül gibi düşünülebilir.

Çapraz bağlı polimerler, fiziksel etkilere, değişken sıcaklık şartlarına karşın üstün mukavemetleri gibi özelliklerinden dolayı mühendislikte malzeme açısından oldukça sık kullanırlar.

Çapraz bağlı polimerler, ısıtıldıklarında yumuşamazlar ve ısıtmaya devam edildiklerin de ise yanarlar. Bu nedenle çapraz bağlı polimerlere ‘termoset polimerler’ ya da ‘termosetler’ denir. Isıtıldıklarında yumuşayan polimerlere ise ‘termoplastikler’ denilir.

Çapraz bağlanma, kopolimerizasyon, radikal birleşme ve fonksiyonlu gruplar ile çapraz bağlanma yollarıyla gerçekleştirilebilir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Maddeler

1. Stiren (S), Merck ürünü olup inhibitöründen temizlemek için %10'luk NaOH çözeltisi ve saf su ile yıkandıktan sonra CaCl_2 üzerinde bir gece bekletilerek kurutuldu, CaH_2 üzerinden vakumda destillendi.
2. Petrol eteri, Carlo Erba A.G. ürünü olup, CaCl_2 ile destillenerek kullanıldı.
3. Dietil eter, Carlo Erba A.G. ürünü olup, CaCl_2 ile destillenerek kullanıldı.
4. Karbontetraklorür, Merck A.G. ürünü olup, CaCl_2 ile destillenerek kullanıldı.
5. Kloroform, Birpa Ltd. Şti. ürünü olup, CaH_2 ile destillenerek kullanıldı.
6. Azot gazı, Habaş A.Ş. ürünü olup, Erkuloğlu A.Ş.'den alındı.
7. Metanol, Birpa A.G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
8. Benzen, Delta Kimya Sanayi ürünü olup, CaCl_2 ile destillenerek kullanıldı.
9. 4-metil benzoil klorür, Merck A.G. ürünü olup saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
10. 2,2'-azobisizobutironitril (AIBN), Merck A.G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
11. Sodyum hidroksit, Merck A.G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
12. t-bütil hidroperoksit, Merck A.G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
13. Sodyum peroksit, Merck A.G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
14. Sodyum tiyosülfat, Merck ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
15. N-bromo süksinimid, Fluka A.G. ürünü olup, saflaştırma işlemi geçirilmeden kullanıldı.
16. Bakır-I-bromür, Aldrich A.G. ürünü olup %98 saflıkta idi. Oda sıcaklığında asetik asit içerisinde bir gün süreyle karıştırıldı. Önce etanol sonra dietil eter ile süzütünün rengi mavi olmayıncaya kadar yıkandı. 70°C 'de vakum altında bir gün kurutuldu. İçerisinden azot gazı geçirilerek saklandı.

17. 2.2'-bipridin (bpy), Merck A.G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
18. Tetrahidrofuran (THF), Carlo Erba A.G. ürünü olup, kullanılmadan önce mor renk elde edilene kadar sodyum metali ve benzofenon ile reflaks edilip destillendi.
19. Metil metakrilat (MMA), Merck ürünü olup inhibitöründen temizlemek için % 10'luk NaOH çözeltisi ve saf su ile yıkandıktan sonra CaCl₂ üzerinde bir gece bekletilerek kurutuldu, CaH₂ üzerinden vakumda destillendi.
20. Etanol, Birpa ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
21. Aseton, Akçay Kimya Sanayi Medikal Laboratuvar Tic. Ltd. Şti ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
22. Polibutadien, Aldrich A.G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
23. n-hegzan Carlo Erba A.G. ürünü olup, CaCl₂ ile destillenerek kullanıldı.

2.2. Kullanılan Aletler

2.2.1. Rotary Evaporatör

Buchi marka R-110 model olup, çözücüyu çözeltilerden buharlaştırmak için kullanıldı.

2.2.2. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı

Junke & Kunkel IKA- MAG model ısıtıcıli magnetik karıştırıcılar sentez reaksiyonlarında karıştırmayı ve istenilen sıcaklığı sağlamak amacıyla kullanıldı.

2.2.3. Vakumlu Etüv

Nüve marka EV 018 model olup, etüvdeki sabit sıcaklık ayar sistemi ve manometre istenilen şartları sağlamak için uygundur. Elde edilen başlatıcıları ve polimerleri kurutmak

için kullanıldı. Etüvün basıncını 1 mm Hg' ya düşürmek için S&C ürünü BS-5000-11 model bir vakum pompası kullanıldı.

2.2.4. Yağ Banyosu

IKA (ETS-D4 fuzzy) marka model olup polimer sentez reaksiyonlarında kullanıldı. Sabit sıcaklık ayar sistemi ve sıcaklığın homojen dağılımını sağlayan mekanik karıştırıcı sistemine sahiptir.

2.2.5. FT-IR Spektrofotometre

Perkin- Elmer Spektrum One model olup sentezlenen başlatıcıların, blok kopolimerlerin, multikomponentlerin ve graft kopolimerlerin karakterizasyonlarında kullanıldı.

2.2.6. NMR Spektrofotometre

Varian AC 200 R- 200 MHz model ^1H - NMR spektrofotometre sentezlenen başlatıcıların ve blokların karakterizasyonunda kullanıldı.

2.2.7. Jel Geçirgenlik Kromatografisi

Kullanılan cihaz RI Detector 410 detektöre sahip Waters marka idi. Bu cihaz Breeze yazılım programını kullanmaktadır. Sentezlenen başlatıcıların ve blok kopolimerlerin molekül ağırlıkları tayininde kullanıldı. Cihazda mobil faz olarak tetra hidro furan (THF) kullanıldı. THF'in akış hızı 1 mL / dakika idi.

2.2.8. Termogravimetri

Sentezlenen başlatıcı, blok ve graft kopolimerlerin termal analizleri Seiko marka, TG / DTG model cihaz kullanılarak yapıldı. Polimer örnekleri azot atmosferinde 10°C / dakika

hız ile 30°C sıcaklıktan 600°C sıcaklığa ısıtılıp hızlıca soğutuldu. Böylece polimerlerin termal bozunma eğrilerinden sıcaklık artışı ile ne kadar % kütle kaybı olduğu gözlemlendi.

2.2.9. Kriyostat

Düşük sıcaklıklarda, başlatıcı sentezleri için kullanıldı. Soğutma amacıyla teknik etil alkol kullanıldı. Sistem üzerindeki taşıma motoru, kriyostat hücrelerinden, sürekli olarak soğutulmuş alkolün dolaşımını sağlamaktadır. Sabit sıcaklık sistemi mevcuttur.

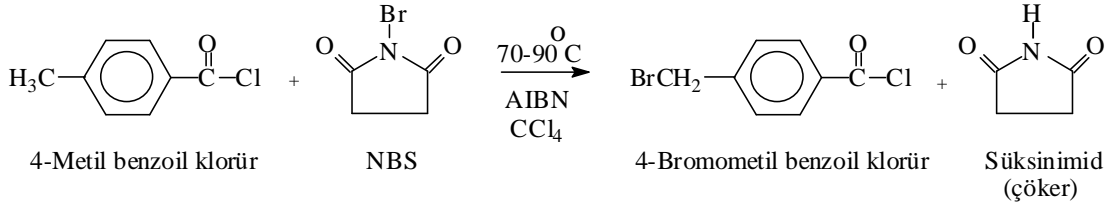
2.2.10. Taramalı Elektron Mikroskobu

Kullanılan elektron mikroskobu Jeol marka JSM-6400 model olup sentezlenen blok kopolimerlerin ve graft kopolimerlerin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla kullanıldı. Numuneler, bir Polaron SC 502 Sputter Coater kaplayıcı ile 18 mA' da 145 °A kalınlığında altın ile kaplandı. Elektron görüntüleri katot ışın tüpünden fotoğraf filmlerine aktarıldı.

2.3. Deneylerin Yapılışı

2.3.1. 4-Bromometil Benzoil Klorür Sentezi

(1:1.1) oranında 4-metil benzoil klorür ve N-bromo süksinimid (NBS), 50 mL kuru karbon tetra klorür ve 30 mg azobisisobütironitril (AIBN) 300 mL'lik bir balon içerisine koyuldu. Sistem geri soğutucu altında su banyosunda 70-80 °C sıcaklıkta renk turuncudan beyaza dönene kadar reflaks edildi. Bu renk dönüşümü N-bromo süksinimidin tamamen reaksiyona girdiğini gösterdi ve oluşan beyaz renkli süksinimid yoğunluğundan dolayı dibe çöktü. Çözelti kısmı süzülerek alındı ve petrol eteri ile çöktürüldü. Elde edilen 4-bromometil benzoil klorür süzülerek alındı ve vakumlu etüvde kurutuldu (Hazer vd., 1999; Macit ve Hazer, 2004). Reaksiyon basamağı Şekil 24'te gösterilmiştir.

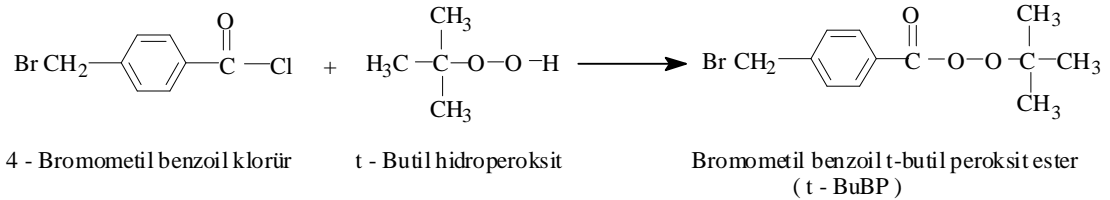


Şekil 24. 4-bromometil benzoil klorürün sentez reaksiyonu

2.3.2. Mono-Bromometil Benzoil Peroksit (Bromometil Benzoil t-Bütil Peroksi Ester), t-BuBP Sentezi

0.02 mmol 4- bromometil benzoil klorür 30 mL benzende çözüldü ve ayırma hunisine alındı. Üç boyunlu 250 mL'lik balon içerisine 5 mL %10'luk NaOH çözeltisi konuldu ve buna bir pipet yardımıyla 2 mL 20 mmol t-bütil hidroperoksit damla damla ilave edildi.

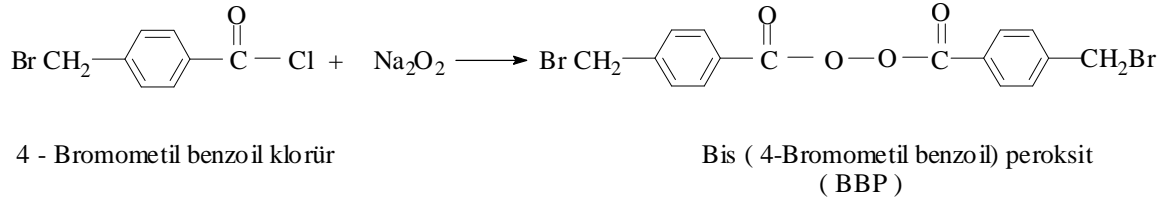
Balon buz banyosuna yerleştirildi. Balon üzerine, içerisinde 4-bromometil benzoil klorür çözeltisi bulunan ayırma hunisi yerleştirildi ve çözeltinin içerisinde azot gazı yerleştirildi. Ayırma hunisindeki çözelti, yaklaşık 1 saatte damla damla balondaki çözeltiye ilave edildi. Çözelti ilavesi bittikten sonra balon içeriği oda sıcaklığında 2 saat daha karıştırıldı. Bu karışım bir gece buzdolabında bekletildikten sonra yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve petrol eterinden çöktürüldü. Süzülüp kurutuldu. Çökelek, kloroformda çözülüp petrol eterinden tekrar çöktürüldü. Elde edilen t-BuBP vakum altında kurutulup % peroksijen miktarına bakıldı (Savaşkan vd., 1998; Hazer vd., 1999; Kul vd., 2005). Reaksiyon basamağı Şekil 25'te görülmektedir.



Şekil 25. t-BuBP'nin sentez reaksiyonu

2.3.3. Di-Bromometil Benzoil Peroksit [Bis (4-Bromometil Benzoil) Peroksit], BBP Sentezi

Bir tuz-buz banyosundaki 200 mL'lik iki boyunlu balona 5 g kadar buz ve 72 mmol (5.6 g) Na_2H_2 (sodyum peroksit) koyuldu. Balon içerisine, azot atmosferi altında, 30 mL dietil eterde çözülmüş olarak bulunan 36 mmol (8.4 g) 4-bromometil benzoil klorür ayırma hunisi yardımıyla yaklaşık 1 saat içerisinde damlatıldı. Sonra balon tuz-buz banyosundan alınarak oda sıcaklığında 2 saat daha karıştırıldı. Balon içeriği daha sonra mavi süzgeç kağıdı kullanılarak süzüldü. Çözelti ayırma hunisine alındı ve oluşan tuzu (NaCl) uzaklaştırmak için saf suyla yıkandı. Ayırma hunisinin alt kısmındaki faz uzaklaştırıldı ve üst kısmındaki organik faz alındı. Böylece ayırma hunisi yardımıyla dietil eter – su fazı birbirinden ayrılmış oldu. Dietil eter fazı Na_2SO_4 ile kurutuldu ve evaporatörde peroksit yapısının bozunmaması için düşük sıcaklıkta ($<30\text{ }^\circ\text{C}$) çözücü fazlası uçuruldu. Petrol eterinden çöktürüldü. Elde edilen BBP, vakum altında kurutularak % peroksijen miktarına bakıldı (Hazer, 1990; Kul vd., 2002). Şekil 26'da reaksiyon basamağı görülmektedir.



Şekil 26. BBP'nin sentez reaksiyonu

2.3.4. Stiren'in, BBP / CuBr / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak ATRP ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi

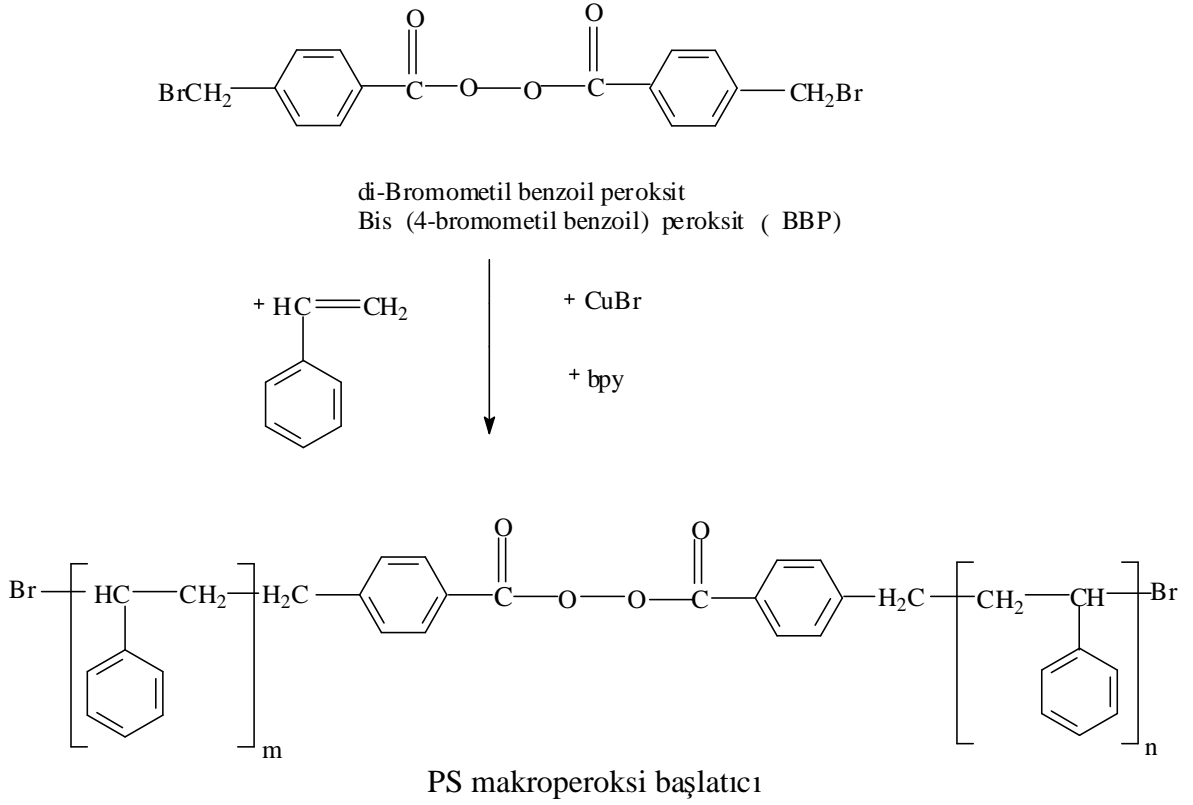
50 mL'lik iki boyunlu bir balona 25 mL taze destillenmiş stiren, 0.07 gram ($4,7.10^{-1}$ mmol) 2,2'-bipridin (bpy) ve 0.2 gram ($4,7.10^{-1}$ mmol) BBP (di-bromometil benzoil peroksit) koyuldu. Balon yağ banyolu ısıtıcılı magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Balon üzerine geri soğutucu takıldı. Balonun diğer kısmı kauçuk septumla kapatıldı. Sistemin degaz işleminden sonra 45 dakika azot atmosferi altında karışımı sağlandı. Böylelikle başlatıcının monomer içinde tamamen çözünmesi gerçekleştirildi. Bu süre sonunda sisteme 0,067 gram ($4,7.10^{-1}$ mmol) CuBr (bakır-I-bromür) katalizörü ilave edildi.

Reaksiyon ortamının oksijensiz olması gerekmektedir. Çünkü oksijen bakırı yükseltgeyerek reaksiyonun durmasına yol açmaktadır. Bu yüzden balon içeriği birkaç kere daha degaz edildi ve reaksiyon boyunca inert bir gaz olan azot gazının geçişi sürdürüldü. Böylece azot atmosferi altında, zincir uçlarında brom atomu bulunan stiren makroperoksi başlatıcıların ATRP (atom transfer radikal polimerizasyonu) reaksiyonu ile sentezlenmesi sağlandı.

Reaksiyon karışımının ilk 5-10 dakika içinde koyu kahverengi olduğu gözlemlendi. Reaksiyon süresi arttıkça çözeltinin rengi maviye doğru değişim gösterdi ve çözelti viskoz bir hal almaya başladı. Koyu kahverengi renkten mavi renge değişim Cu (I)'in Cu(II)'ye oksidasyonu ile gerçekleşti. Burada, katalizörün başlatıcı maddeyi aktifleştirmesiyle oluşan serbest radikaller, stiren monomeri ile etkileşerek yeni radikallerin oluşmasını ve bu radikallerin de ortamdaki diğer stiren radikalleri ile etkileşip sürekli olarak yeni radikallerin ve aynı zamanda birbirine bağlı monomer zincirlerinin oluşmasını sağladı.

Reaksiyon süresinin sonunda balon içeriği THF (tetra hidro furan) ile çöktürüldü. Böylece reaksiyon tamamen sonlandırıldı. Sentezlenen stiren makroperoksi başlatıcı çöktü. Çözücü dekante edildi. Elde edilen stiren makroperoksi başlatıcıyı içeren çökelek metanolde çözüldü. Safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla içerik süzgeç kağıdından süzildükten sonra dieterlerde çöktürüldü. Bu işlem birkaç kez tekrar edilerek makrobaşlatıcının saflaştırılması sağlandı. Başlangıçta mavi renge sahip olan brom son uçlu stiren makroperoksi başlatıcı rengini kaybetti. Sentezlenen makroperoksi başlatıcı vakum etüvünde 1 mm Hg basınç altında oda sıcaklığında üç gün boyunca kurumaya bırakıldı. Bu süre sonunda vakum etüvünden çıkartılarak tartıldı.

Polimerizasyon reaksiyonunun reaksiyon denklemi Şekil 27'de gösterilmiştir.



Şekil 27. PS Makroperoksi başlatıcının BBP/ CuBr/ bpy başlatıcı sistemi ile oluşum reaksiyonu

2.3.5. Stiren'in, BBP / CuBr/ bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak Farklı Reaksiyon Şartlarındaki ATRP ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi

Stiren'in BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu 0, 20, 30, 40 °C sıcaklığı ve 6, 12, 24 saat polimerizasyon süresi parametrelerinin değişik kombinasyonlarıyla Bölüm 2.3.4'de belirtildiği gibi gerçekleştirildi.

0°C sıcaklıktaki polimerizasyon işlemleri için kriyostat ve 100 mL'lik kriyostat hücresi kullanıldı.

2.3.6. Stiren'in, t-BuBP / CuBr / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak ATRP ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi

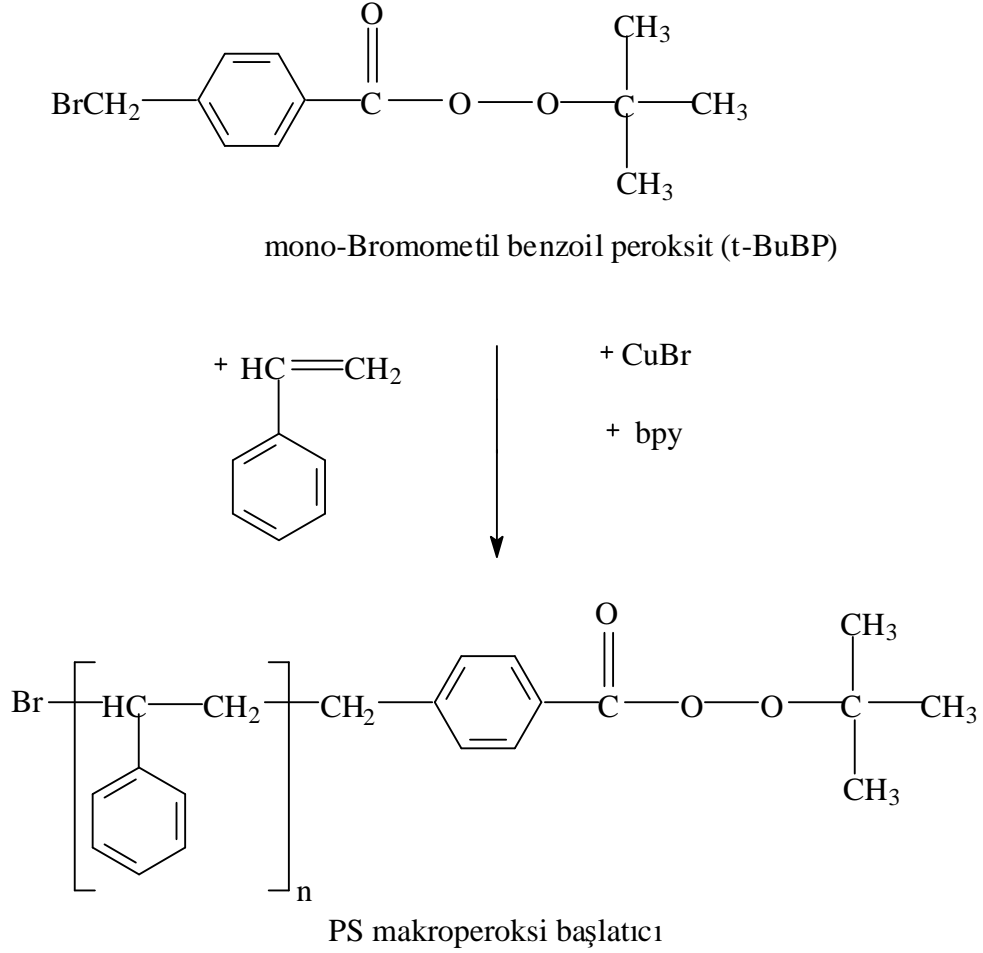
50 mL'lik iki boyunlu bir balona 0.1 gram ($3,48 \cdot 10^{-1}$ mmol) t-BuBP (mono bromometil benzoil peroksit), 0,054 gram bpy ve 25 mL taze destillenmiş stiren koyuldu. Balon yağ banyolu ısıtıcılı magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Balon üzerine geri

soğutucu takıldı. Sistem degaz edildikten sonra sistemin 45 dakika azot atmosferi altında karışması sağlandı. Bu süre sonunda çözeltiliye 0,05 gram CuBr katalizörü ilave edildi.

Sistem birkaç kere daha degaz edilerek balon içerisindeki oksijen içeren hava uzaklaştırıldı. Reaksiyon boyunca sistemden azot geçişi sağlandı. Böylece azot atmosferi altında, brom atomu son uçlu PS makroperoksi başlatıcıların ATRP reaksiyonu ile sentezlenmesi gerçekleştirildi. Reaksiyon süresi arttıkça çözeltinin rengi kahverengiden mavi renge doğru değişim gösterdi ve çözelti viskoz bir hal almaya başladı. Koyu kahverengiden mavi renk değişimi Cu(I)'in Cu(II)' ye oksidasyonu ile gerçekleşti. Burada, katalizörün başlatıcı maddeyi aktifleştirmesiyle oluşan serbest radikaller, stiren monomeri ile etkileşerek yeni radikallerin oluşmasını ve bu radikallerin de ortamdaki diğer stiren radikalleri ile etkileşip sürekli olarak yeni radikallerin ve aynı zamanda birbirine bağlı monomer zincirlerinin oluşmasını sağladı.

Reaksiyon süresinin sonunda balon içeriğine THF dökülerek reaksiyon sonlandırıldı. PS makroperoksi başlatıcı çöktü. THF dekante edildi. Elde edilen PS makroperoksi başlatıcıyı içeren çökelek metanolde çözüldü. Safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla içerik süzgeç kağıdından süzildükten sonra dietileterde çöktürüldü. Bu işlem birkaç kez tekrar edilerek makroperoksi başlatıcının saflaştırılması sağlandı. Bu işlemler sonunda brom uçlu PS makroperoksi başlatıcının rengini kaybettiği görüldü. Başlatıcı vakum etüvünde 1 mm Hg basınç altında oda sıcaklığında üç gün boyunca kurumaya bırakıldı. Bu süre sonunda vakum etüvünden çıkartılarak tartıldı.

Polimerizasyon reaksiyonunun reaksiyon denklemi Şekil 28'de gösterildi.



Şekil 28. PS Makroperoksi başlatıcının t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile oluşum reaksiyonu

2.3.7. Stiren'in, t-BuBP / CuBr / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak Farklı Reaksiyon Şartlarındaki ATRP Reaksiyonu ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi

Stiren'in t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu 0, 20, 30 ve 40°C sıcaklıkları ve 6, 12, 24 saat polimerizasyon süresi parametrelerinin değişik kombinasyonlarıyla Bölüm 2.3.6'da belirtildiği gibi gerçekleştirildi.

0 °C sıcaklıktaki polimerizasyon işlemleri için kriyostat ve 100 mL'lik kriyostat hücresi kullanıldı.

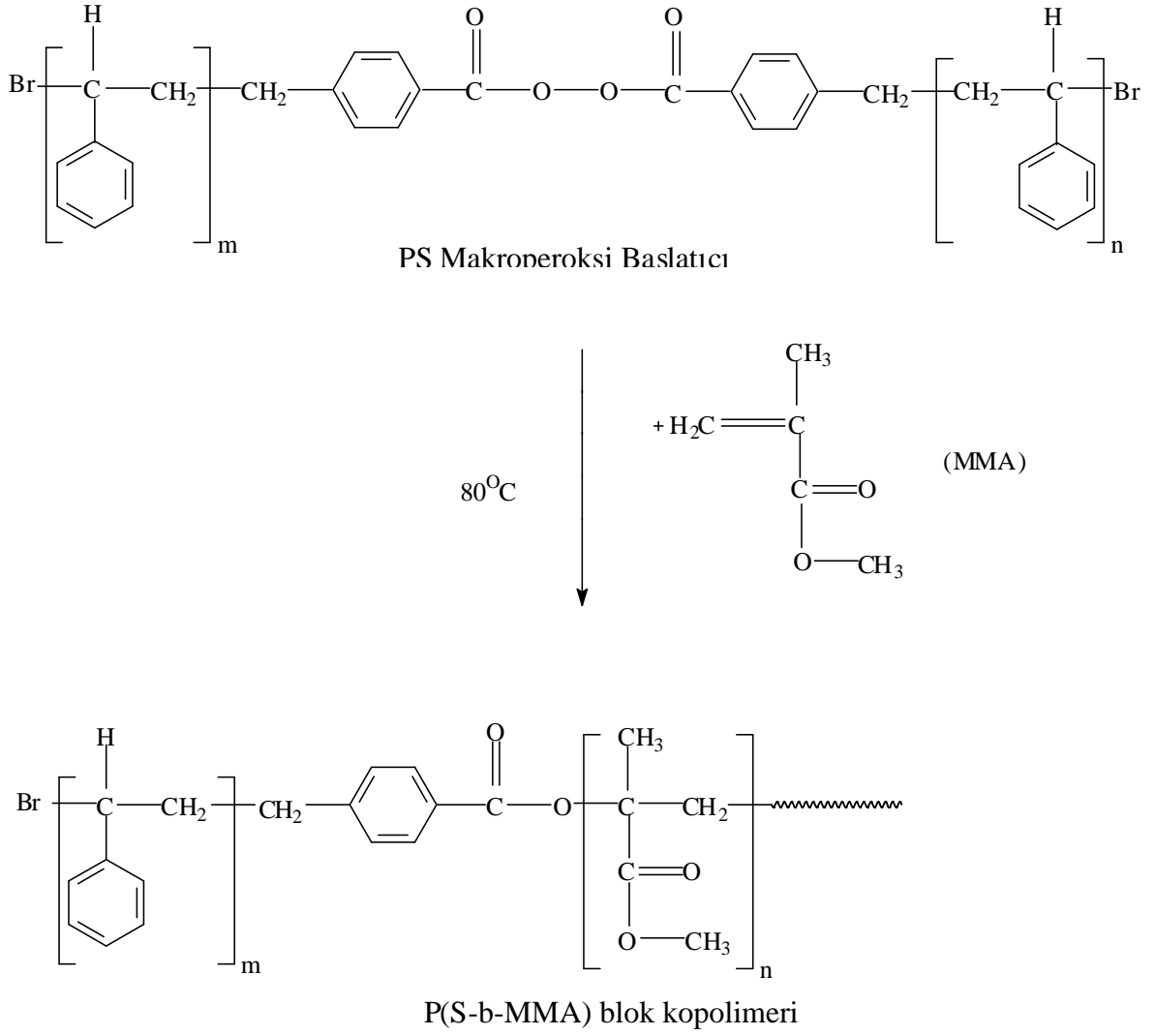
2.3.8. Çöktürme Yöntemi ile PS Makroperoksi Başlatıcılarla Bulunan Safsızlıklarının Giderilmesi

Çöktürme işlemi ile PS makroperoksi başlatıcılardaki safsızlıkların giderilmesi sağlandı. Bunun için çözücü fazlası uçurulan madde karışımı dietileter içerisine döküldü. Dietileterde başlatıcı madde çökmekte ve beyaz bir çökelek oluşmaktadır. Safsızlığı oluşturan maddeler (BBP, t-BuBP gibi reaksiyona girmemiş maddeler) ise dietileterde çözünmektedir. Bunların dışında, eğer reaksiyon nem kapmışsa bromür ya da klorür iyonları ile oluşabilecek asitler de safsızlığa neden olmaktadır. Dietileterde çöktürme işlemi yapıldığı zaman bu yan ürünlerin hiçbiri çökmediğinden, reaksiyon karışımından başlatıcı madde kolaylıkla ayrılabilir. Çökme işlemini hızlandırmak için numune buzdolabında bekletildikten sonra dietileter dekante edildi. Elde edilen çökelek vakum etüvünde oda sıcaklığında ve 1 mm Hg basınçta kurutuldu.

2.3.9. BBP'den CuBr / bpy Katalizörü ile Elde Edilen PS Makroperoksi Başlatıcı ve Metil Metakrilatın (MMA) Kopolimerizasyonu ile Blok Kopolimer Sentezi

BBP'nin CuBr / bpy katalizörü kullanılarak ATRP reaksiyonu ile elde edilen PS makroperoksi başlatıcıdan yaklaşık 0,1'er gram ve monomer olarak kullanılan metil metakrilattan (MMA) yaklaşık 0,3'er gram alınarak deney tüplerine konuldu. Başlatıcıların monomerde çözünmesi sağlandı. Tüplerdeki çözeltiler içerisinden azot gazı geçirildi ve böylece çözeltideki çözünmüş oksijen uzaklaştırıldı. Tüplerin ağzı lastik mantar ile sıkıca kapatıldı. 80°C sıcaklıktaki yağ banyosunda 2, 4 ve 6 saat serbest radikal polimerizasyona uğrattıldı. Bu süre sonunda tüp içeriği, içeriğinin on katı kadar metanole dökülerek blok kopolimerler çöktürüldü. Elde edilen P(S-b-MMA) blok kopolimerler kloroformda çözülerek metanolde çöktürüldü. Metanolün fazlası dekante edildi. Sentezlenen P(S-b-MMA) blok kopolimerler vakum etüvde 1 mm Hg basınçta ve oda sıcaklığında kurutulup tartıldı. Daha sonra, blok kopolimerlerden alınan yaklaşık 0,05 gramlık bir tartımın 24 saat kloroformda bekletilmesi suretiyle çözünme denemesi yapıldı. Çözünen blok kopolimer tekrar metanol ile çöktürülüp vakum altında kurutuldu.

Reaksiyon basamakları Şekil 29'da gösterildi

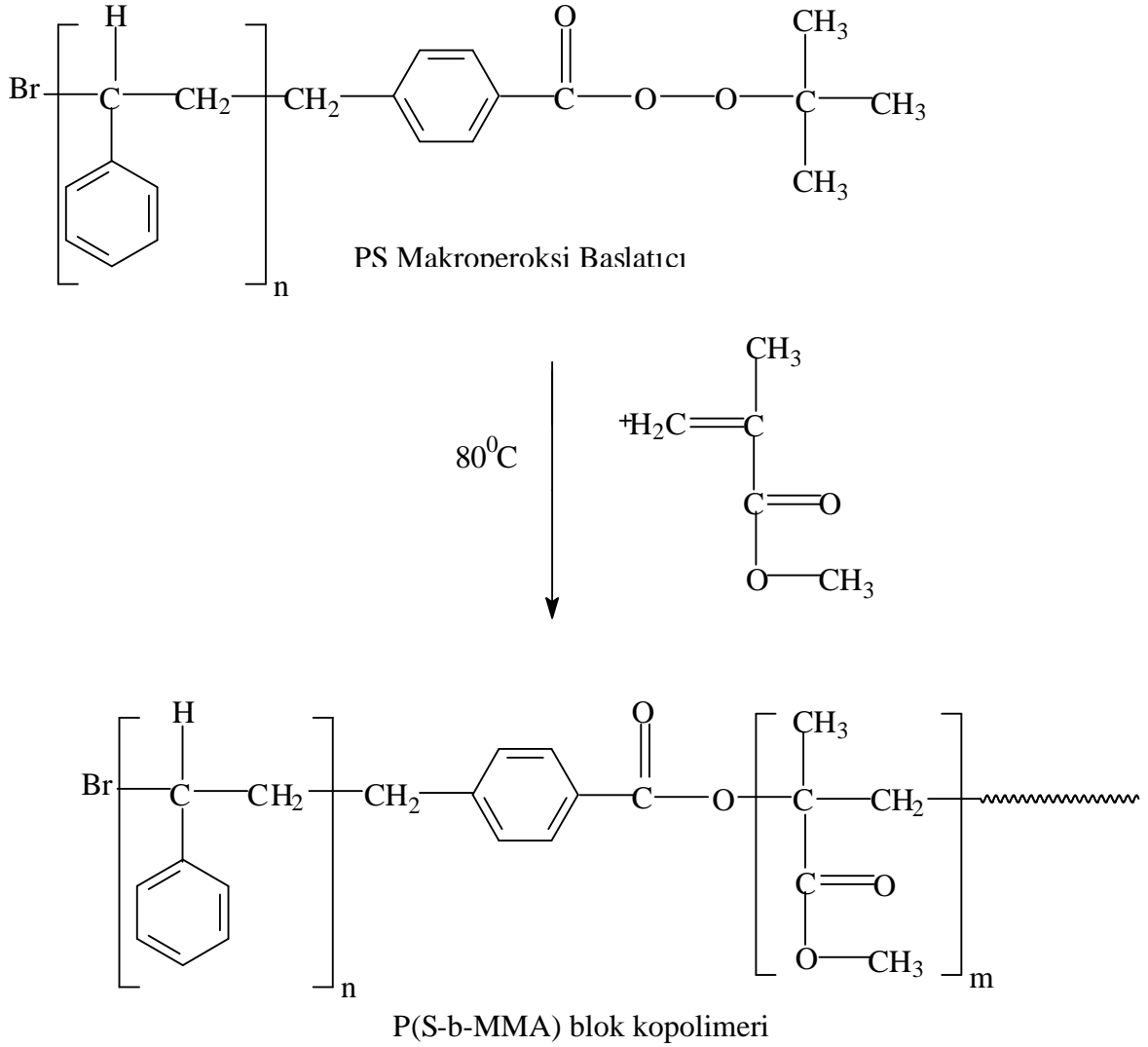


Şekil 29. BBP'li başlatıcı kullanılarak sentezlenen P(S-b-MMA) blok kopolimeri

2.3.10. t-BuBP'den CuBr / bpy Katalizörü ile Elde Edilen PS Makroperoksi Başlatıcı ve Metil Metakrilatın (MMA) Kopolimerizasyonu ile Blok Kopolimer Sentezi

t-BuBP'nin CuBr / bpy katalizörü kullanılarak ATRP reaksiyonu ile elde edilen PS makroperoksi başlatıcıdan yaklaşık 0,1'er gram ve monomer olarak kullanılan metil metakrilattan (MMA) yaklaşık 0,3'er gram alınarak Bölüm 2.3.9'da yapılan işlemler aynen uygulandı.

Reaksiyon basamakları Şekil 30'da gösterildi.



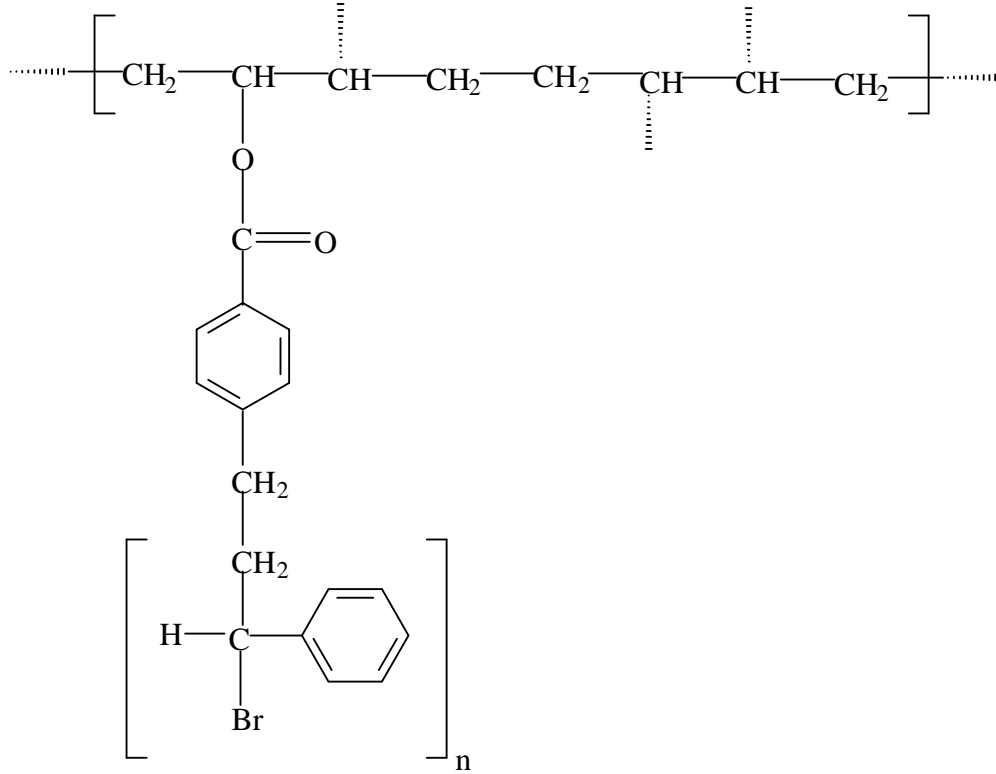
Şekil 30. t-BuBP'li başlatıcı kullanılarak sentezlenen P(S-b-MMA) blok kopolimeri

2.3.11. BBP'den Elde Edilen PS Makroperoksi Başlatıcı ile Polibütadien'in Graft Kopolimerizasyonu

BBP'den elde edilen PS makroperoksi başlatıcıdan yaklaşık 0,1 gram ve polibütadien'den (Pbd) de yaklaşık 0,1 gram alınıp, çözücü olarak kullanılan 30 mL kloroform içerisine konuldu, çözünme sağlanana kadar karıştırıldı. Bu sürenin sonunda karışım, polimer film elde etmek amacıyla bir saat camı üzerine döküldü ve havada kurutuldu. Oluşan tabaka kazınıp bir cam tüp içine koyuldu. Tüpten azot gazı geçirilerek ağzı sıkıca kapatıldı ve 90°C sıcaklığındaki yağ banyosunda 12 saat polimerizasyon gerçekleştirildi. Oluşan graft kopolimer karışımı 24 saat kloroform içerisinde bekletildi. Jel kısım alınıp, kalan süzöntü kısım metanolla çöktürüldü. Çözünen ve çözünmeyen kısımlar

bu şekilde ayrıldı. P(S-g-PBd) graft kopolimeri iki hafta 50°C sıcaklıkta vakum altında kurutuldu ve tartıldı (Hazer, 1995; Öztürk, T., Savaşkan S. ve Hazer B., Journal of Macromolecular Science, Vol. 48. basımda). Şişme oranları (q_v) hesaplandı (Hazer ve Baysal, 1986).

PBd içeren graft kopolimer Şekil 31’de verildi.



Şekil 31. PS makroperoksi başlatıcı ile PBd’in graft kopolimeri

2.3.12. t-BuBP’den Elde Edilen PS Makroperoksi Başlatıcı ile Polibütadien’in Graft Kopolimerizasyonu

t-BuBP’den elde edilen PS makroperoksi başlatıcıdan yaklaşık 0,1 gram ve polibütadien’den (PBd) de yaklaşık 0,1 gram alınıp Bölüm 2.3.11’de yapılan işlemler aynen uygulandı. Çözünen ve çözünmeyen kısımlar ayrılıp, şişme oranları (q_v) hesaplandı.

2.3.13. Makroperoksi Başlatıcıların, Blok ve Graft Kopolimerlerin Spektroskopik, TG / DTG, GPC ve SEM ile Karakterizasyonu

PS makrobaşlatıcılar, blok kopolimerler FT-IR (infrared spektrofotometresi), NMR (nükleer magnetik spektrofotometre), TG / DTG (termal gravimetri), GPC (jel geçirgenlik kromatografisi) ve SEM (taramalı elektromisroskopu), graft kopolimerler ise FT-IR, TG / DTG ve SEM yöntemleriyle karakterize edildi.

2.3.14. Peroksijen Miktarı Tayini

t-BuBP ve BBP'nin % peroksijen miktarı tayin edildi. Bunun için 0,1 gram polimer tartılıp bir balona konuldu. Üzerine 50 mL izopropil alkol, 10 mL buzlu asetik asit ve 1 mL doygun KI çözeltisi eklenip geri soğutucu altında 7-8 dakika kaynatıldı. Sonra çözelti bir erlene alındı ve erlenin ağzı peroksijenin uçmaması için kapatılarak soğutuldu. Soğuk çözelti 0,1 N ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edildi. (10) denkleminde veriler yerine konularak % peroksijen miktarı tayin edildi.

$$\% \text{ Peroksijen} = \frac{S \times E \times \frac{N}{T.D.}}{1000 \times T} \times 100 \quad (10)$$

S : Sarf edilen 0,1 N Na₂S₂O₃ hacmi (mL),

N : Na₂S₂O₃'ün normalitesi,

E : Peroksijen grubunun eşdeğer gramı (32 / 2 = 16),

T : Tartılmış polimer miktarı (~ 0,1 gram),

T.D. : Tesir değeri.

2.3.15. Çapraz Bağlı Polimerlerin Şişme Oranlarının (q_v) Hesaplanması

Çapraz bağlı polimerlerin şişme oranları için, belli bir miktar kuru polimer örneği tartıldı ve 30 mL kloroform içinde 25°C sıcaklığında 24 saat bekletildi. Örnek, bu süre sonunda çıkartıldı ve zaman geçirilmeden tekrar tartıldı. Şişme oranları hesaplandı.

3. BULGULAR

3.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Reaksiyonları ile PS Makroperoksi Başlatıcıların Sentezi

PS makroperoksi başlatıcılar, Bölüm 2.3.4, Bölüm 2.3.5, Bölüm 2.3.6, Bölüm 2.3.7’de anlatıldığı gibi, t-BuBP ve BBP kullanılarak farklı zamanlar ve farklı sıcaklıklar için atom transfer radikal polimerizasyonu ile sentezlendi. Elde edilen PS makroperoksi başlatıcıların yüzde dönüşümleri (11) bağıntısından hesaplandı (Hazer, 1978; Savaşkan, 1994).

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{\text{Elde Edilen Başlatıcının Ağırlığı (g)}}{\text{Monomerin Ağırlığı (g)}} \times 100 \quad (11)$$

ATRP reaksiyonlarındaki halojen prensibine göre, PS makroperoksi başlatıcılardaki zincir sonu atomu, kullanılan katalizördeki halojen atomunu taşımaktadır. Bu prensibe uygun olarak bakır-I-bromür katalizörü kullanıldığında brom son uçlu polimer zinciri elde edildi.

Makrobaşlatıcılar, FT-IR (infrared spektroskopisi), NMR (nükleer magnetik rezonans spektroskopisi), GPC (jel geçirgenlik kromatografisi), TG / DTG (termal gravimetri) ve SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile karakterize edildi.

PS makroperoksi başlatıcıların karakterizasyonunda Perkin Elmer Spektrum One model FT-IR ve Varian / Mercury 200 MHz model NMR spektrofotometreleri ile Waters marka GPC cihazı kullanıldı. FT-IR ve NMR spektrumlarında PS makroperoksi başlatıcıların karakteristik pikleri görüldü. GPC ölçümlerinde her bir makroperoksi başlatıcının ağırlıkça ve sayıca ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi tespit edildi.

Makroperoksi PS başlatıcılar Seiko marka TG / DTG cihazı kullanılarak da karakterize edildi. Isınma hızı 10°C / dakika idi.

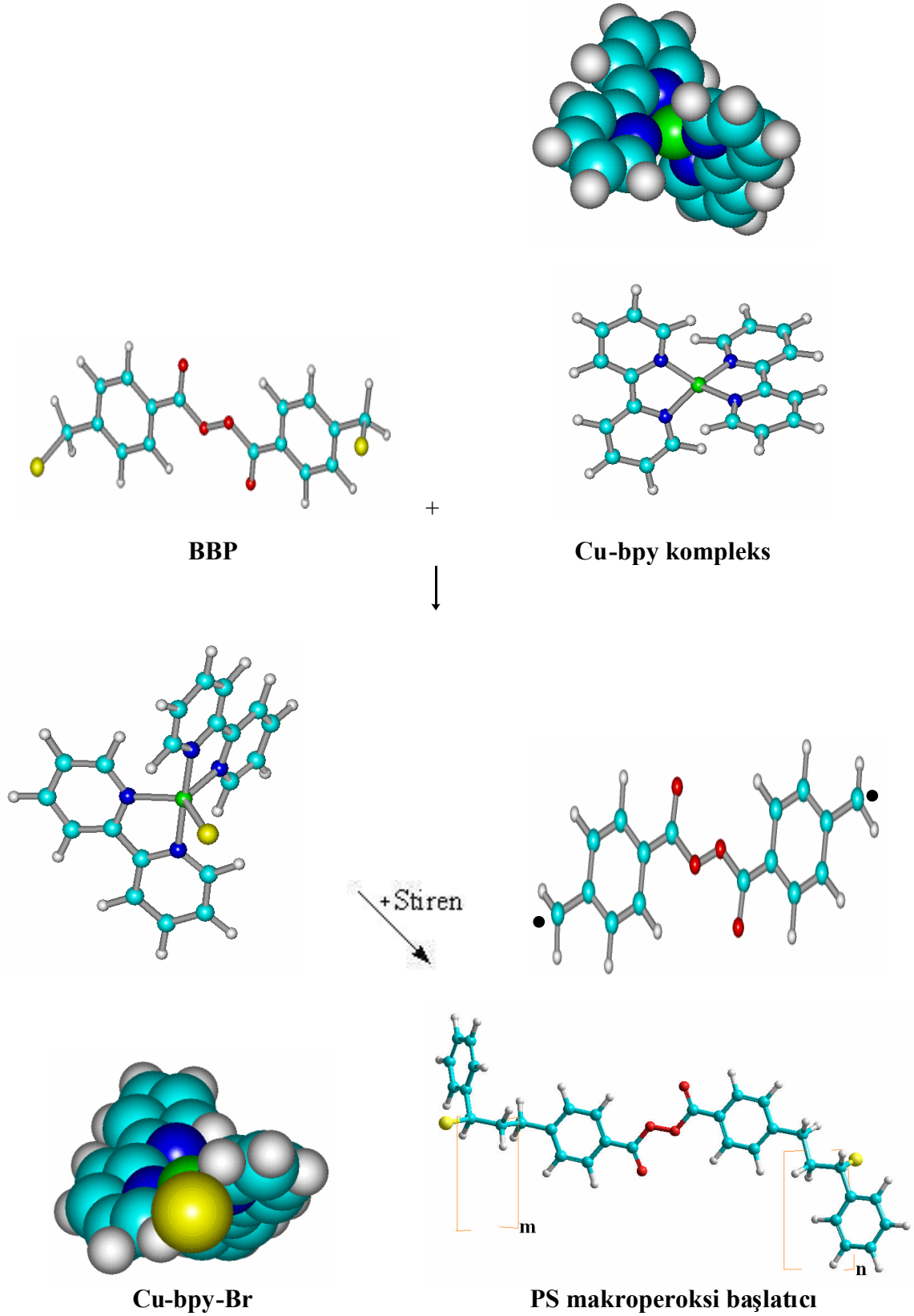
Stiren ile BBP / CuBr / bpy ve t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemlerinin ATRP’larını incelemek için kinetik çalışmalar yapıldı. $\ln ([M_0] / [M_t])$ ’nin zamana karşı grafikleri (Ek Şekil 24 a ve 25 a) lineer değildir. Bununla birlikte kinetik çizimin kesim noktasının 0 olmaması Gnanou ve arkadaşlarının bahsettiği gibi monomer

polimerizasyonunun çok hızlı olduğunun bir göstergesidir (Schierholz, K.; Givehchi M.; Fabre P.; Nallet, F.; Papon F.; Guerrret, O.; Gnanou, Y.; *Macromolecules*, 2003, 36, 2235). Bu lineerlik zaman ile monomer konsantrasyonunun logaritmik değişiminin grafiklerinde gözlemlendi (Ek Şekil 24 a ve 25 a). Bu monomer bakımından başlangıç reaksiyonunun çok hızlı olması nedeniyle 1. mertebeden saptığı aynı zamanda dönüşümün M_w 'nin lineer bağlılığı ile onaylanan büyümüş radikal derişiminin zamanla sabit olmaması nedeniyledir. M_w / M_n ve M_w 'ye karşı çizilen grafikler, BBP / CuBr / bpy ve t-BuBP / CuBr / bpy başlangıç sistemlerinin zamanın bir fonksiyonu olarak moleküler ağırlığın kontrolünün iyi bir göstergesidir (Ek Şekil 24 b ve 25 b).

3.1.1. BBP Kullanılarak Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Reaksiyonları ile PS Makroperoksi Başlatıcıların Sentezi

S'in BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemini kullanarak atom transfer radikal polimerizasyonu ile sentezlenen PS makroperoksi başlatıcıların polimerizasyon şartları ve sonuçları Ek Tablo 1'de, TG / DTG eğrileri ise Ek Şekil 3'te verildi. BBP'nin her bir başlatıcı sistemiyle sentezlenen peroksi grubu içeren PS makrobaşlatıcı dönüşümlerinin polimerizasyon zamanına karşı değişimleri Ek Şekil 4 ve Ek Şekil 5'te gösterildi.

Makroperoksi PS başlatıcının Cu-bpy-Br / BBP başlatıcı sistemi ile reaksiyon oluşum mekanizması Şekil 32'de verildi. Molekül modellerinin gösterimi için Hyperchem 7.5 programının (Allinger vd., 2000) MM2 metodu (Allinger, 1997) kullanıldı.



Şekil 32. PS Makroperoksi başlatıcının Cu-bpy-Br / BBP başlatıcı sistemi ile reaksiyon oluşum mekanizması

BBP içeren PS makroperoksi başlatıcıların bir diğer karakterizasyonu TG / DTG model termal gravimetri ile yapıldı. Elde edilen termal bozunma eğrilerden, sıcaklık artışı sonucunda başlatıcılarda meydana gelen kütle kaybı tespit edildi. BBP içeren makroperoksi başlatıcıların TG / DTG spektrumunda termal bozunma eğrisinden 437.8°C bozunma sıcaklığında % 98.7 kütle kaybı olduğu görüldü (Ek Şekil 3). Cihaz yardımıyla alınan SEM mikrofilmleri Ek Şekil 20’de verildi.

3.1.2. t-BuBP Kullanılarak Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Reaksiyonları ile PS Makroperoksi Başlatıcıların Sentezi

S’in t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemini kullanarak atom transfer radikal polimerizasyonu ile PS makroperoksi başlatıcıların polimerizasyon şartları ve sonuçları Ek Tablo 2’de, ¹H-NMR spektrumları Ek Şekil 1’de, FT-IR spektrumları Ek Şekil 2’de, TG / DTG termogramları Ek Şekil 6’da verildi. t-BuBP’nin her bir başlatıcı sistemiyle peroksi grubu içeren PS makrobaşlatıcı dönüşümlerinin polimerizasyon zamanına karşı değişimleri Ek Şekil 7 ve Ek Şekil 8’de gösterildi.

PS makroperoksi başlatıcıların ¹H-NMR spektrumlarına göre;

- δ : 1.4 ppm : benzoil grubuna bağlı –CH₂ protonlarının,
- δ : 1.9 ppm : polistiren grubunun –CH protonlarının,
- δ : 2.1 ppm : t-bütil grubuna ait –CH₃ protonlarının,
- δ : 7.2 ppm : polistiren grubunun aromatik halka protonlarının,
- δ : 7.8 ve 8 ppm : benzoil grubunun aromatik halka protonlarının

piklerini göstermektedir.

PS makroperoksi başlatıcıların FT-IR spektrumlarına göre;

- 666-700 cm⁻¹ : polistiren grubunun mono substitusyon pikini,
- 758 cm⁻¹ : benzoil peroksit grubunun 1,4 di- substitusyon pikini,
- 1180 cm⁻¹ : benzoil peroksit grubunun C-O gruplarının piklerini,
- 1450-1600 cm⁻¹ : aromatik halkaların C=C gruplarının piklerini,
- 1757 cm⁻¹ : benzoil peroksit grubunun C=O gruplarının piklerini,
- 2853-2923 cm⁻¹ : polistiren grubunun –CH-CH₂ ve benzoil peroksit grubuna bağlı –CH₂ grupları piklerini,
- 3000 ve üzeri : benzoil peroksit grubunun aromatik -CH gruplarının piklerini

göstermektedir.

t-BuBP içeren PS makroperoksi başlatıcıların bir diğer karakterizasyonu Seiko marka TG / DTG cihazı ile termal gravimetri yapıldı. Elde edilen termal bozunma eğrilerinden başlatıcılarda meydana gelen madde kayıpları tayin edildi. BBP içeren makroperoksi başlatıcıların TG / DTG spektrumunda 434.4°C bozunma sıcaklığında % 49.1 madde kaybı olduğu gözlemlendi (Ek Şekil 6). Yüzey morfolojilerini gösteren SEM mikrofilmleri ise Ek Şekil 21’de verildi.

3.2. PS Makroperoksi Başlatıcılarda Bulunan Safsızlıkların Giderilmesi

Çöktürme işlemi ile PS makroperoksi başlatıcılardaki safsızlıkların giderilmesi gerçekleştirildi. Dietileterde çöktürme işlemi yapıldığında reaksiyonda oluşabilecek yan ürünlerin (Br bileşikleri, reaksiyona girmeyen başlangıç maddeleri gibi) hiçbiri çökmediğinden, reaksiyon karışımından başlatıcı madde kolaylıkla ayrılabilir. Başlangıçta mavi renge sahip olan polimer, çöktürme işleminden sonra bu rengini kaybettiği görüldü.

3.3. Sentezlenen t-BuBP ve BBP’nin Peroksijen Miktarı Tayini

t-BuBP ve BBP’nin peroksijen miktarı tayini 2.3.14. bölümünde anlatıldığı gibi yapıldı. Gerekli işlemlerin yapılmasından sonra % peroksijen miktarı tayini denklemlerle hesaplandı.

$$\% \text{ Peroksijen} = \frac{S \times E \times \frac{N}{T.D.}}{1000 \times T} \times 100$$

Buna göre, t-BuBP ve BBP’nin % peroksijen miktarları sırasıyla, % 11.0 ve % 7.39 olarak bulundu. Teorik olarak polimer örneğinde bulunması gereken % peroksijen miktarı ise, t-BuBP için % 11.2 ve BBP için % 7.54’tür (Savaşkan vd., 1998; Kul D., Yılmaz SS., Öztürk T., Usta A. ve Mısıır M, 2006). Bulunan sonuçların teorik değerlere çok yakın çıkması, t-BuBP ve BBP’ye yeterince peroksijen bağlandığını göstermektedir.

3.4. PS Makroperoksi Başlatıcıların Metil Metakrilat ile Blok Kopolimerizasyonu

PS makroperoksi başlatıcılar ile metil metakrilatın farklı zamanlardaki polimerizasyonu ile elde edilen P(S-b-MMA) blok kopolimerlerinin sentezi Bölüm 2.3.9 ve Bölüm 2.3.10'da açıklandı. P(S-b-MMA) blok kopolimerleri serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle sentezlendi.

P(S-b-MMA) blok kopolimerlerin karakterizasyonunda Perkin Elmer Spektrum One model FT-IR ve Varian / Mercury 200 MHz model NMR spektrofotometreleri, Waters marka GPC ve Seiko marka TG / DTG cihazı kullanıldı. GPC ölçümlerinde her bir makroperoksi başlatıcının kolondan akış süresi okunarak molekül ağırlıkları ve heterojenlik indisleri tespit edildi. Elde edilen TG / DTG termal bozunma eğrilerinden bozunma sıcaklığına karşılık gelen % kütle kayıpları belirlendi.

Blok kopolimerlerin ¹H-NMR ve FT-IR spektrumlarından sırasıyla Ek Şekil 9 ve Ek Şekil 10'da verildi. ¹H-NMR ve FT-IR spektrumlarında blok kopolimerlerin karakteristik pikleri görüldü. Yüzey morfolojilerini gösteren SEM mikrofilmleri ise Ek Şekil 22'de verildi.

Poli (S-b-MMA) blok kopolimerlerin ¹H-NMR spektrumlarına göre;

δ : 1 ppm	: metil metakrilata ait –CH ₃ protonlarının,
δ : 1.1 ppm	: metil metakrilata ait –CH ₂ protonlarının,
δ : 1.8 ppm	: stiren grubuna ait –CH ₂ protonlarının,
δ : 1.9 ppm	: stiren grubunun –CH protonlarının,
δ : 2.2 ppm	: benzoil grubuna bağlı –CH ₂ protonlarının,
δ : 3.6 ppm	: metil metakrilat grubundaki –OCH ₃ protonlarının,
δ : 7.1 ppm	: stiren grubunun aromatik halka protonlarının,
δ : 7.2 ve 8.2 ppm	: benzoil grubunun aromatik halka protonlarının

piklerini göstermektedir.

P(S-b-MMA) blok kopolimerlerin FT-IR spektrumlarına göre;

668-699 cm ⁻¹	: polistiren grubunun mono substitusyon pikini,
755 cm ⁻¹	: benzoil peroksit grubunun 1,4 di- substitusyon pikini,
1150 ve 1193 cm ⁻¹	: metil metakrilat ve benzoil peroksit gruplarının -C-O grupları piklerini,
1732 cm ⁻¹	: metil metakrilat ve benzoil peroksit gruplarının -C=O grupları piklerini,

2847, 2928 ve 2950 cm^{-1} : metil metakrilat, benzoil peroksit ve stiren gruplarının alifatik $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ grupları piklerini,
 3026 cm^{-1} : benzoil peroksit ve stiren grubunun aromatik $-\text{CH}$ gruplarının piklerini

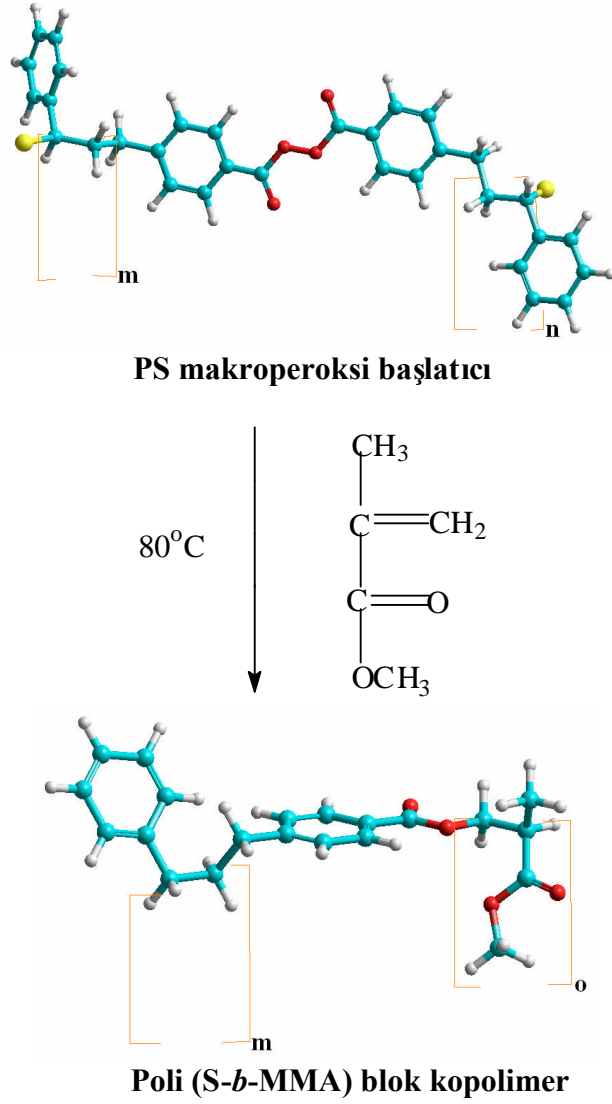
göstermektedir.

3.4.1. BBP İçeren PS Makroperoksi Başlatıcıların Metil Metakrilat Monomeri ile Blok Kopolimerizasyonu

Metil metakrilatın, BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemleri ile sentezlenen PS makroperoksi başlatıcılarla blok kopolimerizasyonu Bölüm 2.3.9'da anlatıldı. Sentezlenen blok kopolimerlerin polimerizasyon şartları ve sonuçları Ek Tablo 3'te verildi. P(S-b-MMA) blok kopolimer dönüşümlerinin polimerizasyon zamanına karşı değişim grafikleri ise Ek Şekil 11'de gösterildi.

BBP içeren makroperoksi PS başlatıcıların Metil metakrilat ile kopolimerizasyonundan sentezlenen blok kopolimerlerin TG / DTG termal eğrileri Ek Şekil 12'de verildi. Sentezlenen blok kopolimerlerin termogramlarında 404.1°C bozunma sıcaklığında % 96.4 oranında madde kaybı olduğu görüldü.

PS makroperoksi başlatıcı ile metil metakrilatın serbest radikal polimerizasyon reaksiyon mekanizması Şekil 33'de verildi. Molekül modellerinin gösterimi için Hyperchem 7.5 programının (Allinger vd., 2000) MM2 metodu (Allinger, 1997) kullanıldı.



Şekil 33. PS Makroperoksi başlatıcı ile metil metakrilatın serbest radikal polimerizasyon reaksiyon mekanizması

3.4.2. t-BuBP İçeren PS Makroperoksi Başlatıcıların Metil Metakrilat Monomeri ile Blok Kopolimerizasyonu

Metil metakrilatın, BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemleri ile sentezlenen PS makroperoksi başlatıcılarla blok kopolimerizasyonu Bölüm 2.3.10'da anlatıldı. Sentezlenen blok kopolimerlerin polimerizasyon şartları ve sonuçları Ek Tablo 4'te verildi. P(S-b-MMA) blok kopolimer dönüşümlerinin polimerizasyon zamanına karşı değişim grafiği ise Ek Şekil 13'te gösterildi.

t-BuBP içeren makroperoksi PS başlatıcıların metil metakrilat ile kopolimerizasyonundan sentezlenen blok kopolimerlerin TG / DTG eğrileri Ek Şekil 14'te

verildi. Sentezlenen blok kopolimerlerin termogramlarında 396.0°C bozunma sıcaklığında % 93.3 oranında madde kaybı olduğu gözlemlendi.

3.5. Graft Kopolimerlerin Sentezi

PS makroperoksi başlatıcılar ile PBd'in (polibütadien) farklı zamanlardaki polimerizasyonu ile elde edilen çapraz bağlı graft kopolimerlerinin sentezi Bölüm 2.3.11 ve Bölüm 2.3.12'de açıklandı. Polimerizasyon şartları ve sonuçları Ek Tablo 5 ve Ek Tablo 6'da verildi.

Graft kopolimerlerin karakterizasyonu Perkin Elmer Spektrum One model FT-IR spektrofotometre ve TG / DTG cihazı kullanılarak yapıldı. Graft kopolimerlerin termal bozunma eğrilerinden sıcaklık artışı sonucunda maddede meydana gelen azalma miktarı belirlendi. Graft kopolimerlerin FT-IR spektrumlarında karakteristik pikler görüldü.

Çapraz bağlı graft kopolimerlerin CHCl_3 'deki q_v (şişme oranları) değerleri bulundu. Çapraz bağlanmadaki artma ile şişme oranındaki azalma kapasite özelliği ile karşılaştırıldığında, ters orantılı olduğu görüldü.

3.5.1. PS Makroperoksi Başlatıcılar ile Polibütadienin Graft Kopolimerleri

Farklı başlatıcı sistemleri kullanarak sentezlenen BBP ve t-BuBP içeren makroperoksi başlatıcılar ile PBd'in graft kopolimerizasyonu yapıldı. Polimerizasyon şartları ve sonuçları Ek Tablo 5 ve Ek Tablo 6'da verildi. BBP ve t-BuBP kullanılarak sentezlenen PS makroperoksi başlatıcıların PBd ile elde edilen graft kopolimerler dönüşümlerinin polimerizasyon zamanına karşı değişim grafikleri Ek Şekil 15 ve Ek Şekil 16'da gösterildi.

PS makroperoksi başlatıcılar ile polibütadienden elde edilen graft kopolimerlerin q_v değerlerinin polimerleşme zamanına göre çizilen grafikleri Ek Şekil 19'da gösterildi. Polimerizasyon süresi arttıkça graft kopolimerlerin q_v değerlerinin azaldığı görüldü.

PS makroperoksi içeren başlatıcılar ile PBd'in graft kopolimerlerinin termal eğrileri Ek Şekil 18'de gösterildi. TG / DTG termogramlarında 479.3°C bozunma sıcaklığında % 85.9 oranında kütle kaybı görüldü.

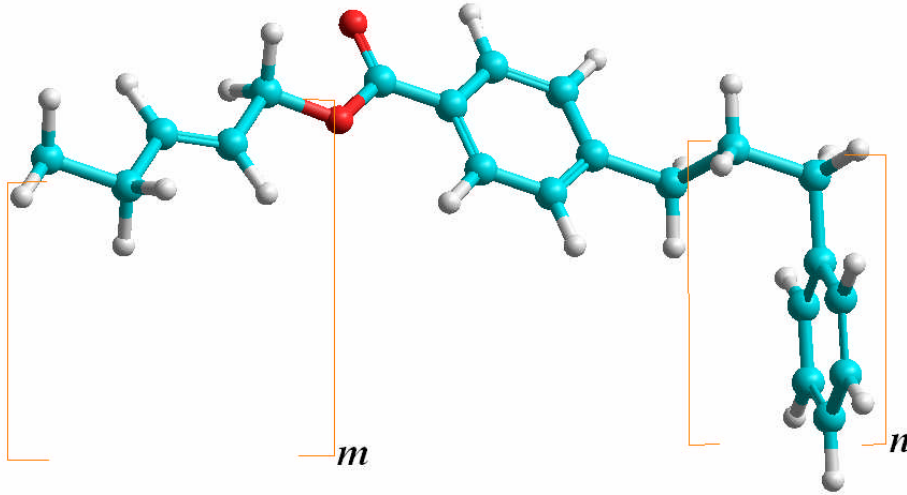
PS makroperoksi içeren başlatıcılar ile PBd'in graft kopolimerlerinin FT-IR spektumları Ek Şekil 17'de, SEM mikrofilmleri Ek Şekil 23'te verildi.

PBd içerikli graft kopolimerlerin FT-IR spektrumlarına göre;

- 700 cm^{-1} : polistiren grubunun mono substitusyon pikini,
 755 cm^{-1} : benzoil peroksit grubunun 1,4 di- substitusyon pikini,
 1273 cm^{-1} : benzoil peroksit grubunun C-O gruplarının piklerini,
 1600 cm^{-1} : polibütadien grubunun C=C gruplarının piklerini,
 1732 cm^{-1} : benzoil peroksit grubunun C=O gruplarının piklerini,
 2852-3000 cm^{-1} : polistiren grubunun $-\text{CH}-\text{CH}_2$, benzoil peroksit grubuna bağlı $-\text{CH}_2$ grupları piklerini, polibütadien grubunun $-\text{CH}_2-\text{CH}$ grupları piklerini
 3000 ve üzeri : aromatik halkalar ve polibütadien grubunun $=\text{CH}_2$ grupları piklerini

göstermektedir.

PS makroperoksi başlatıcı ile PBd'in reaksiyon mekanizması Şekil 34'te verildi. Molekül modellerinin gösterimi için Hyperchem 7.5 programının (Allinger vd., 2000) MM2 metodu (Allinger, 1997) kullanıldı.



PS-g-PB graft kopolimeri

Şekil 34. PS Makroperoksi başlatıcı ile PBd'nin reaksiyon mekanizması

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada, mono- ve di-bromometil benzoil peroksit grupları içeren PS başlatıcıları, bromometil benzoil t-butil peroksi ester (t-BuBP) ve bis (4-bromometil benzoil) peroksit (BPP) ve CuBr / bpy katalizörleri ile değişik reaksiyon şartlarında atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) yöntemi kullanılarak sentez edildi.

Sentezlenen t-BuBP ve BBP maddeleri için bulunan % peroksijen miktarı sonuçları bu maddelerin teorik değerlerine çok yakın çıktığından, t-BuBP ve BBP'ye yeterince peroksijen bağlandığı görüldü. Bu makrobaşlatıcılar şimdiye kadar sentezlenmiş birkaç makrobaşlatıcıya (Kang ve Han, 1997; Hazer, 1985; Hazer, 1991b; Savaşkan ve Hazer, 1996; Hazer vd., 1994) yeni bir örnektir. Peroksijen grubu taşıdıklarından dolayı makrobaşlatıcı grubu içerisinde makroperoksi başlatıcı sınıfına girmektedir.

Başlatıcı sentezlerinde bromometil fonksiyonlu grupları ile CuBr ve bpy eşdeğer miktarlarda reaksiyona sokuldu. Farklı süre ve sıcaklıklarda polimerizasyonlar gerçekleştirildi. Yapılan çalışmalarda sıcaklığın ve polimerleşme süresinin polimerizasyona etkisi incelendi. S'in her bir başlatıcı sistemiyle peroksi grubu içeren PS makroperoksi başlatıcılara dönüşümlerinin polimerizasyon zamanına ve polimerizasyon sıcaklığına karşı değişim grafikleri sırasıyla Ek Şekil 4, Ek Şekil 5, Ek Şekil 7 ve Ek Şekil 8'de gösterildi. Polimerizasyon işlemlerinde ağırlıkça yüzde dönüşümlerin sıcaklığın ve reaksiyon sürelerinin artışıyla arttığı gözlemlendi. Bu ATRP reaksiyonlarının tipik özelliğini göstermektedir. Genel olarak görülmüştür ki; ATRP ile sentezlenen başlatıcıların verimleri oldukça yüksektir. PS başlatıcılarla S monomeri arasındaki % 82'ye ulaşan yüksek dönüşümler bromometil başlatıcıların atom transfer radikal polimerizasyonunda uygun başlatıcılar olduğunu gösterdi. Aynı zamanda çözelti viskozitesinin polimerizasyon zamanı ile doğru orantılı olarak artışı reaksiyon veriminin yüksek olmasına sebep oldu.

Peroksi gruplarının yüksek sıcaklığa karşı hassasiyetleri bilindiğinden makroperoksi başlatıcıların sentezinde 40°C üzerine çıkılmadı. Böylece peroksi gruplarının bozulmaması sağlanarak blok ve grafit kopolimerlerin sentezine imkan verildi.

PS makroperoksi başlatıcıların Ek Tablo 1, Ek Tablo 2, Ek Tablo 3, Ek Tablo 4'te verilen \bar{M}_w , \bar{M}_n , heterojenlik indisi (\bar{M}_w / \bar{M}_n) değerleri GPC sonuçlarından elde edildi. Heterojenlik indisi değerlerinin 1.176 ile 1.272 arasında değiştiği gözlemlendi. Heterojenlik

indislerinin nispeten düşük oluşu, yapılan makroperoksi başlatıcı sentezi için, ATRP reaksiyonlarının kontrollü reaksiyonlar olduğunun bir göstergesidir.

BBP kullanılarak sentezlenen PS makroperoksi başlatıcıların molekül ağırlıklarının t-BuBP kullanılarak sentezlenen PS makroperoksi başlatıcılarından daha büyük olduğu görüldü. BBP kullanılarak elde edilen makroperoksi başlatıcılarda iki fonksiyonlu grup varken t-BuBP kullanılarak elde edilenlerde tek fonksiyonlu grup vardır. Fonksiyonlu grup sayısının artması ile molekül ağırlığının artması Cai ve Yan sonuçları ile uyum göstermiştir (Cai ve Yan, 1985).

Sentezlenen PS başlatıcıların metil metakrilat polimerizasyonu ile poli (S-b-MMA) blok kopolimerleri sentezlendi. Genel organik çözücülerinde yapılan çözünme deneyleri blok kopolimerlerin çapraz bağlı kısımlar içermediğini teyit etti. Peroksijen gruplarına sahip mono- ve di- fonksiyonlu makroperoksi polistiren başlatıcıları, metil metakrilat monomeriyle kopolimerizasyonunda karakteristik makrobaşlatıcı davranışı gösterdi (Hazer vd., 1994; Hazer, 1992; Hazer, B. ve Savaşkan, S., 1998). Stiren başlatıcıda bozunmamış peroksijen gruplarının olması kopolimerizasyon oluşumuna neden olmaktadır.

Yapılan çalışmalarda başlatıcı cinsinin ve polimerizasyon süresinin polimerleşmeye etkisi incelendi. Blok kopolimerlerin karakterizasyonu için spektroskopik metotlar, diferansiyel taramalı kalorimetri, jel geçirgenlik kromatografisi ve taramalı elektron mikroskopu teknikleri kullanıldı.

t-BuBP/CuBr/bpy ve BBP/CuBr/bpy başlatıcı sistemleri ile S'in atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak elde edilen makroperoksi başlatıcılar S'in 2, 4, 6, 8, 10 ve 12 saatlik blok kopolimerizasyonu ile P(S-b-MMA) blok kopolimerlerine dönüştürüldü. Blok kopolimerlerin sentezine ilişkin sonuçlar Ek Tablo 3 ve Ek Tablo 4'te görülmektedir. Blok kopolimerlerin ilgili makroperoksi başlatıcılarına göre molekül ağırlıklarının artışı blok kopolimer zincirinin uzadığını dolayısıyla blok kopolimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. BBP ile sentezlenen polistiren başlatıcıların metil metakrilat ile kopolimerizasyon veriminin, t-BuBP ile sentezlenen polistiren başlatıcıların metil metakrilat ile kopolimerizasyon veriminden daha yüksek olduğu görüldü.

Makromonomerik PS başlatıcı ile polibütadienin polimerizasyonundan graft kopolimerler elde edildi. Makroperoksi PS başlatıcıların sahip olduğu aktif peroksijen grupları, polibütadien ile çapraz bağlı kopolimerler oluşturdu (Hazer ve Savaşkan, 1998). Çapraz bağlı graft kopolimerlerin genel organik çözücülerde çözünmeyiş çapraz bağlı

yapının gerçekleştiğini göstermektedir. Reaksiyon şartları ve sonuçları Ek Tablo 5 ve Ek Tablo 6'da verildi. Graft kopolimerlerin FT-IR spektrumları Ek Şekil 17'de görülmektedir.

Polibütadien ile makroperoksi başlatıcıların graft kopolimerizasyonu sonucu oluşan polimerlerin şişme deneyleri Bölüm 2.3.14'de belirtildiği gibi yapıldı ve kloroformdaki şişme oranları (q_v) incelendi. Graft kopolimerlerdeki şişme deneyleri ağırlık esasına göre yüzde şişme olarak hesaplandı. Ek Şekil 19'da polibütadien ile BBP ve t-BuBP'li başlatıcılar kullanılarak sentezlenen graft kopolimerlerin şişme oranı-polimerizasyon zamanı grafikleri görülmektedir. Yapılan deneyler, polimerizasyon süresinin artışı ile şişme oranlarının düştüğünü, böylece çapraz bağlanmanın arttığını göstermektedir. Graft kopolimerlerde çapraz bağlanma derecesinin artmasıyla polimerin çözücü tutma ve şişme oranı azalmaktadır (Naggash vd., 1995; adachi vd., 1989; Baselga vd., 1989; Erman ve Baysal, 1985; Errede, 1986). Polimerizasyon ilerledikçe peroksi grupları yeni radikaller vermek üzere yarılmaktadırlar. Böylece ağ yapının yoğunluğu artmakta ve gözenekler küçülmektedir (Savaşkan vd., 1998).

Sentezlenen makroperoksi başlatıcıların, blok kopolimerlerin ve çapraz bağlı graft kopolimerlerin termal analizleri TG / DTG cihazı ile elde edildi. Diferansiyel termal analizlerine göre polimerlerin bozunma sıcaklıkları ve bunlara karşılık gelen madde kayıpları % olarak belirlendi. Farklı başlatıcı sistemleri kullanılarak sentezlenen PS başlatıcılar 434-437 °C aralığında bozunma sıcaklığı gösterdiler. Bu başlatıcılardan serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenen P(S-b-MMA) blok kopolimerler 400 °C civarında bozunma sıcaklığı gösterdiler. PBd içerikli graft kopolimerler 480 °C civarında bozunma sıcaklığı gösterdiler.

Sentezlenen makroperoksi başlatıcıların, blok kopolimerlerin ve graft kopolimerlerin yüzey morfolojileri SEM cihazı kullanılarak incelendi. Polimer örneklerinin yüzeyleri elektrik iletkenliğini sağlamak için ince bir altın tabakası ile kaplandı. Mikrofilmler farklı görüntülerden fotoğraflandı. PS makroperoksi başlatıcıların SEM mikrofilmlerinde genelde kırık yüzey yapısı görüldü. Blok kopolimerlerin SEM mikrofilmlerinde homojenlik iyiydi (Ek Şekil 22). Graft kopolimerlerin SEM mikrofilmleri gözenekli yüzeyler gösterdi (Ek Şekil 23). Graft kopolimerlerin mikrofilmlerde polibütadien birimleri PS matriksi içinde gözlemlendi. Polibütadien gruplarının makroperoksi başlatıcıların lineer yapısında çapraz bağlar oluşturduğu görüldü. Gözenekli yapı çapraz bağlanmayı göstermektedir. Polibütadien'deki vinil gruplarının bolluğu nedeniyle fazla miktarda PS birimleri yüzeyde gözlemlendi.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada farklı polimerizasyon metotlarıyla elde edilen makrobaşlatıcılar, blok kopolimerler, graft polimerler kimyasal ve fiziksel metotlarla karakterize edildi. Karakterizasyon için en çok spektroskopik metotlar tercih edildi.

t-BuBP ve BBP'nin S ile atom transfer radikal polimerizasyonu gerçekleştirildi. Makroperoksi başlatıcıların ATRP için çok iyi birer başlatıcı özelliği gösterdikleri görüldü. Nispeten düşük heterojenlik indisine sahip polimerik başlatıcıların sentezi ATRP reaksiyonlarının kontrollü reaksiyonlar olduğunu gösterdi. Başlatıcı sentezinde verim ve molekül ağırlığını etkileyen parametreler ayrı ayrı incelendi ve Bölüm 4'teki Tartışma kısmında verildi. Bu kısımdan da görüleceği gibi, reaksiyon süresinin ve sıcaklığının artışı, ATRP teorisine uygun olarak oluşan ürünün verimini ve molekül ağırlığını artırmaktadır. 40°C sıcaklıkta 24 saat süreyle yapılan ATRP reaksiyonunda ağırlıkça verimin % 81'in üzerinde oluşu S monomerinin ATRP reaksiyonlarında uygun bir monomer olduğunu ve –CH₂Br gruplarının da uygun bir başlatıcı grup olduğunu kanıtladı.

Makroperoksi PS başlatıcılar, polimerik zincirde ayrışmamış peroksijen grupları içerdiği için PS zincirine polibütadienin graft polimerizasyonu başarıyla gerçekleştirildi. Çapraz bağ oranı polimerizasyon süresi ile ilişkilidir. Polimerizasyon süresi arttıkça çapraz bağ oranı artmakta ve bu da gözeneklerin küçülmesine neden olmaktadır. Aynı zamanda şişme oranı (q_v) değerlerinin azalması da bu sonucu doğrulamaktadır.

ATRP reaksiyonlarıyla başlatıcı sentezi ve bunların polimer sentezinde kullanımı oldukça yenidir. Günümüzde, çevresel problemlere yol açan ve belli bir maliyete sahip olan geçiş metali katalizörlerinin kullanımı düşündürücü bir hal almaktadır. Bunun için sistemde kullanılan geçiş metalinin miktarını azaltacak ve polimerleşme tamamlandıktan sonra metal kompleksini ortamdaki uzaklaştıracak ya da geri dönüşümünü yapabilecek yöntemler için çalışılmalıdır.

5. KAYNAKLAR

- Allcock, H. R. ve Lampe, F. W., 1981. Contemporary Polymer Chemistry, Prentice-Hall Inc., New Jersey.
- Baysal, B., 1994. Polimer Kimyası, İkinci Baskı, O.D.T.Ü. Basımevi, Ankara.
- Billmeyer, F. W., 1984. Textbook of Polymer Science, 3. Ed., John Wiley & Sons. Inc., New York.
- Bütün, V., 1999. Synthesis, Characterisation and Evolution of Novel Methacrylate Based Water Soluble Block Copolymers, Doktora Tezi, Sussex Üniversitesi, İngiltere.
- Campell, D. ve White, J. R., 1989. Polymer Characterization, Chapman and Hall Ltd., London.
- Carmichael, A.J., Haddleton, D. M., Bon, S. A. F. ve Seddon, K. R., 2000. Copper(I) Mediated Living Radical Polymerization in An Ionic Liquid, Chemical Communications, 14, 1237-1238.
- Carraher, C. E., 1996. Polymer Chemistry 1, Marcel Dekker, Inc., New York. 327s.
- Coessens, V., Tomislav, P. ve Matyjaszewski K., 2001. Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization, Progress in Polymer Science, 26,337-377.
- Davis, K. A., Paik, H. J. ve Matyjaszewski, K., 1999. Kinetic Investigation of the Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate, Macromolecules, 32, 1767-1776.
- Davis, K., O'Malley, J., Paik, H. J. ve Matyjaszewski, K., 1997. Effect of the Counteranion in Atom Transfer Radical Polymerization Using Alkyl (pseudo) Halide Initiators, Polym. Prepr. (Am.Chem. Soc., Div. Polym. Chem), 38(I), 687-690.
- Fried, J. R., 1995. Polymer Science and Technology, Prentice-Hall Inc, New Jersey.
- Giancoli, D.C., 1985. Physics Principles with Applications, Second Edition, Prentice-Hall Inc., London.
- Granel, C., Dubois, P., Jerome, R. ve Teyssie, P., 1996. Controlled Radical Polymerization of Methacrylic Monomers in the Presence of a Bis(ortho-chelated) Arylnichel(II) Complex and Different Activated Alkyl Halides, Macromolecules, 29, 8576-8582.
- Grimaud, T. ve Matyjaszewski, K., 1997. Controlled/ 'Living' Radical Polymerization of Methyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 30, 2216-2218.

- Haddleton, D. M., Jasieczek, C.B., Hannon, M. J. ve Shooter, A. J., 1997. Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Alkyl Bromide and 2-Pyridinecarbaldehyde Imine Copper(I) Complexes. Macromolecules, 30, 2190-2193.
- Hatakeyama, T. ve Quinn, F. X., 2000. Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science, Second Edition, John Wiley & Sons, England.
- Hazer, B., 1985. Multiblock Copolymers by Polymeric Initiators via Free Radical Mechanism, Angew. Macromol. Chem., 129, 31-41.
- Hazer, B., ve Savaşkan, S., 1998. Cross-Linked Multicomponent Copolymers with Macromonomer Peroxyinitiators (MMPI), Eur. Polym. J., 34, 863-870.
- Hazer, B., 1990. Cationic Polymerization of Tetrahydrofuran Initiated by Difunctional Initiator. Synthesis of Block Copolymers, Eur. Polym. J., 26, 1167-1170.
- Hazer, B., 1991a. Synthesis of PS-PEG and PMMA-PEG Branched Block Copolymers by Macroinimers, Macromol. Reports, A28, 47-51.
- Hazer, B., 1991b. Synthesis of Styrene-Tetrahydrofuran Branched Block Copolymers, Eur. Polym. J., 27, 9, 975-978.
- Hazer, B., 1992, New Macromonomeric Initiators (Macroinimers) 2^a Gelation in Bulk Polymerization of Styrene with Macroinimers, Macromol. Chem., 193,1081-1086.
- Hazer, B., 1993. Polimer Teknolojisi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon.
- Hazer, B., 1995. Grafting of Polybutadiene with Macro or Macromonomer Initiators Containing Poly(Ethylene Glycol) Units, Macromol. Chem. Phys., 196, 1945-1952.
- Hazer, B., Beşirli, N., Baysal, B.M., 1995. Preparation of Multiblock Copolymers by Use of Polyazoperoxyesters, Macromol. Chem. Phys., 196, 1987-1996.
- Hazer, B., Erdem, B. ve Lenz, R. W., 1994. Styrene Polymerization with Some New Macro or Macromonomeric Azoinitiators Having PEG Units, J. Polym. Sci., A:Polym. Chem., 32, 1739-1746.
- Hazer, B., Hirao, A. ve Volga, C., 1999. Reactions of Anionic Living Polymers with Bromomethyl-Funtionalized Benzoyl Peroxides, Macromol.Chem.Phys., 200, 71-76.
- Honigfort, M.E., 2002. Copper Removal in Atom Transfer Radical Polymerization, Doktora Tezi, The Graduate Faculty of The University of Akron.
- Honigfort, M. E., Brittain, W. J., Bosanac, T. ve Wilcox, C. S., 2002. Use of Precipitons for Copper Removal in Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 35, 4849-4851.

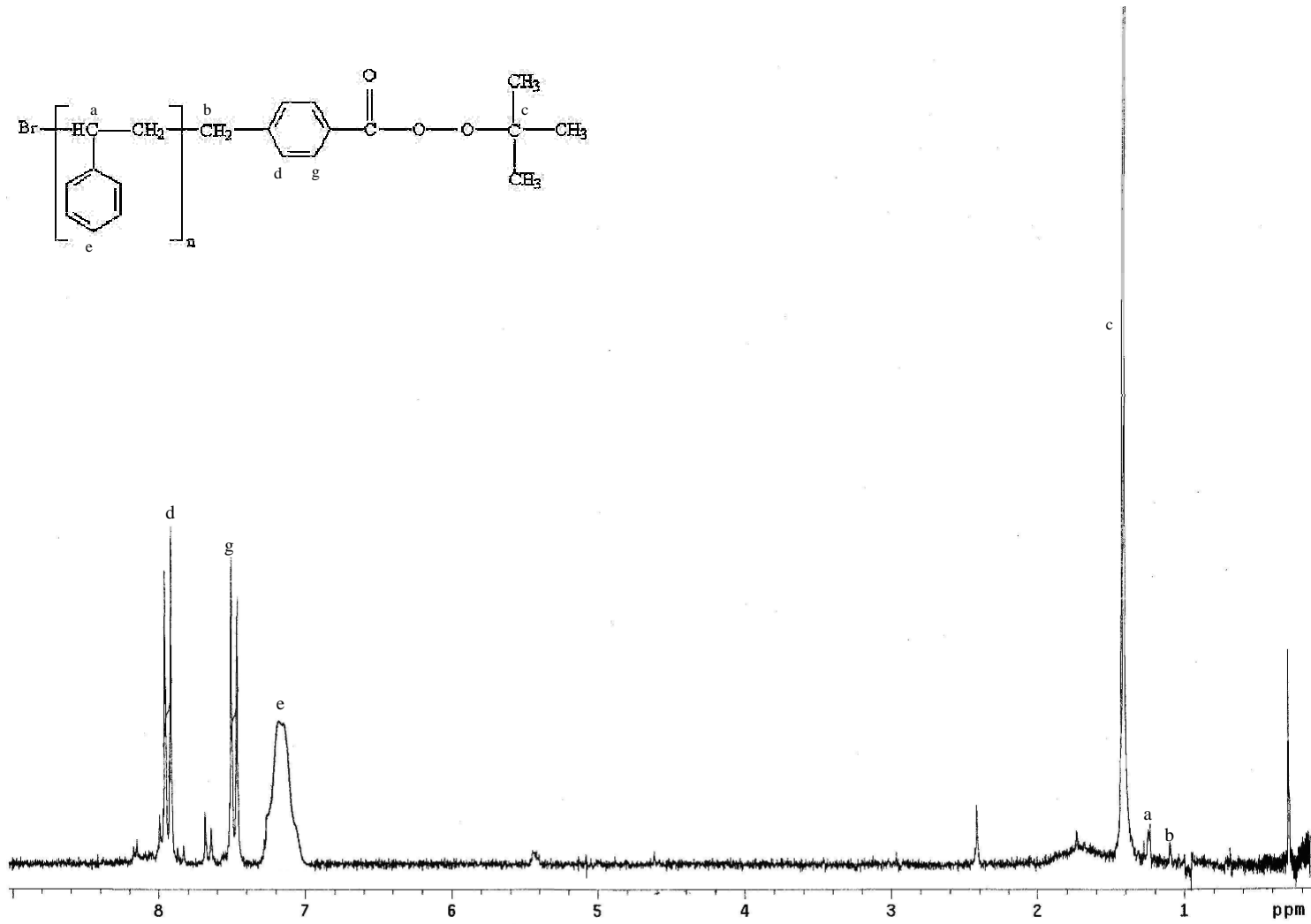
- Jousset, S., Qiu, J., Matyjaszewski, K. ve Granel, C., 2001. Atom Transfer Radikal Polymerization of Methyl Methacrylate in Water-Borne System, Macromolecules, 34, 6641-6648.
- Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., ve Higashimura, T., 1995. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride / Dichlorotris – (triphenylphosphine) ruthenium (II) / Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization, Macromolecules, 28, 1721-1723.
- Kharasch, M. S. ve Zavist, A. F., 1951. Reactions of Atoms and Free Radicals in Solution. XXIII. The Peroxide-Induced Addition of Sulfuryl Chloride to 1-Alkenes, J. Am. Chem. Soc., 73, 964-967.
- Kul, D., Volga, C., Savaşkan, S. ve Hazer, B., 2002. Initiation System Effects in the Cationic Copolymerization of Tetrahydrofuran (THF), Polymer Bulletin, 49, 25-32.
- Kul D., Yılmaz SS., Öztürk T., Usta A. ve Mısır M, 2006. Synthesis of novel macromonomeric peroxy initiators of styrene with the cationic copolymerization and the quantum chemically investigation of the initiation system effects, Journal of Applied Polymer Science, 102, 348-357.
- Kumar, A. ve Gupta, R. K., 1998. Fundamentals of Polymers, The McGraw-Hill Companies Inc., New York.
- Lutz, J. –F. ve Matyjaszewski, K., 2002. Kinetic Modeling of the Chain-End Functionality in Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecular Chemistry Physics, 203, 1385-1395.
- Matyjaszewski, K., Jos, M., Paik, H. ve Gaynor, S. B., 1997. Synthesis of Well-Defined Polyacrylonitrile by Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 30, 6398-6400.
- Matyjaszewski, K., Nakagawa, Y. ve Jasieczek, C. B., 1998a. Polymerization of n-Butyl Acrylate by Atom Transfer Radical Polymerization. Remarkable Effect of Ethylene Carbonate and Other Solvents, Macromolecules, 31, 1535-1541.
- Matyjaszewski, K., Shipp, D. A., Wang J-L., Grimuaud, T. ve Patent T. E., 1998b. Utilizing Halide Exchange to Improve Control of Atom Transfer Radical Polymerization Macromolecules, 31, 6836-6840.
- Matyjaszewski, K., Controlled/Living Radical Polymerization (ACS Symposium Series), Vol. 768, American Chemical Society, Washington D.C., 2000.
- Matyjaszewski, K., Shipp, D. A., McMurty, G. P., Gaynor, S. G. ve Pakula, T., 2000. Simple and Effective One-pot Synthesis of (Meth)acrylic Block Copolymers Through Atom Transfer Radical Polymerization, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 38, 2023-2031.

- Matyjaszewski, K., Pintauer, T. ve Gaynor, S., 2000b. Removal of Copper-based Catalyst in Atom Transfer Radical Polymerization Using Ion Exchange Resins, Macromolecules, 33, 1476-1478.
- Matyjaszewski, K., Gobelt, B., Paik, H. ve Horwitz, C.P., 2001. Tridentate Nitrogen-Based Ligands in Cu-Based ATRP: A Structure-Activity Study, Macromolecules, 34, 430-440.
- Matyjaszewski, K. ve Xia, J. H., 2001. Atom Transfer Radical Polymerization, Chemical Reviews, 101, 2921-2990.
- Mishra, M. K. ve Yagci, Y., 1998. Handbook of Radical Vinyl Polymerization, Marcel Dekker Inc., New York.
- Mishra, G.S. ve Bajpai, U.D.N., 1982. Redoks Polymerization, Prog. Polym. Sci., 8, 61-131.
- Nakagawa, Y., Miller, P. J. ve Matyjaszewski, K., 1998. Development of Novel Attachable Initiators for Atom Transfer Radical Polymerization. Synthesis of Block and Graft Copolymers from Poly (Dimethylsiloxane) Macroinitiators, Polymer, 39, 5163-5170.
- Nishikawa, T., Kamigaito, M., ve Sawamoto, M., 1999. Living Radical Polymerization in Water and Alcohols: Suspension Polymerization of Methyl Methacrylate with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ Complex, Macromolecules, 32, 2204-2209.
- Odian, G., 1974. Principles of Polymerization, Mc. Graw-Hill Book Co., New York.
- Öztürk, T., 2002., Polietilen Glikol İhtiva Eden Makrofotobaşlatıcılar ile Poli (Stiren-Blok-Etilen Glikol-Blok-Stiren) ve Poli (Metil Metakrilat-Blok-Etilen Glikol-Blok-Metil Metakrilat) Triblok Kopolimerlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, K.A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.
- Painter, P. C. ve Coleman M.M., 1997. Fundamentals of Polymer Science, 2nd ed., Technomic, Pennsylvania.
- Percec, V. ve Barboiu, B., 1995. 'Living' Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and $\text{CuI}(\text{bpy})_n\text{Cl}$, Macromolecules, 28, 7970-7972.
- Percec, V., Barboiu, B., Neumann, A., Ronda, J. C. ve Zhao, M., Metal-Catalyzed 'Living' Radical Polymerization of Styrene Initiated with Arenesulfonyl Chlorides. From Heterogeneous to Homogeneous Catalysis, Macromolecules, 29 (1996) 3665-3668.
- Percec, V., Barboiu, B. ve Kim, H.-j., 1998. Arenesulfonyl Halides: A Universal Class of Functional Initiators for Metal-catalyzed 'Living' Radical Polymerization of Styrene(s), Methacrylates, and Acrylates, J. Am. Chem. Soc. 120, 305-316.

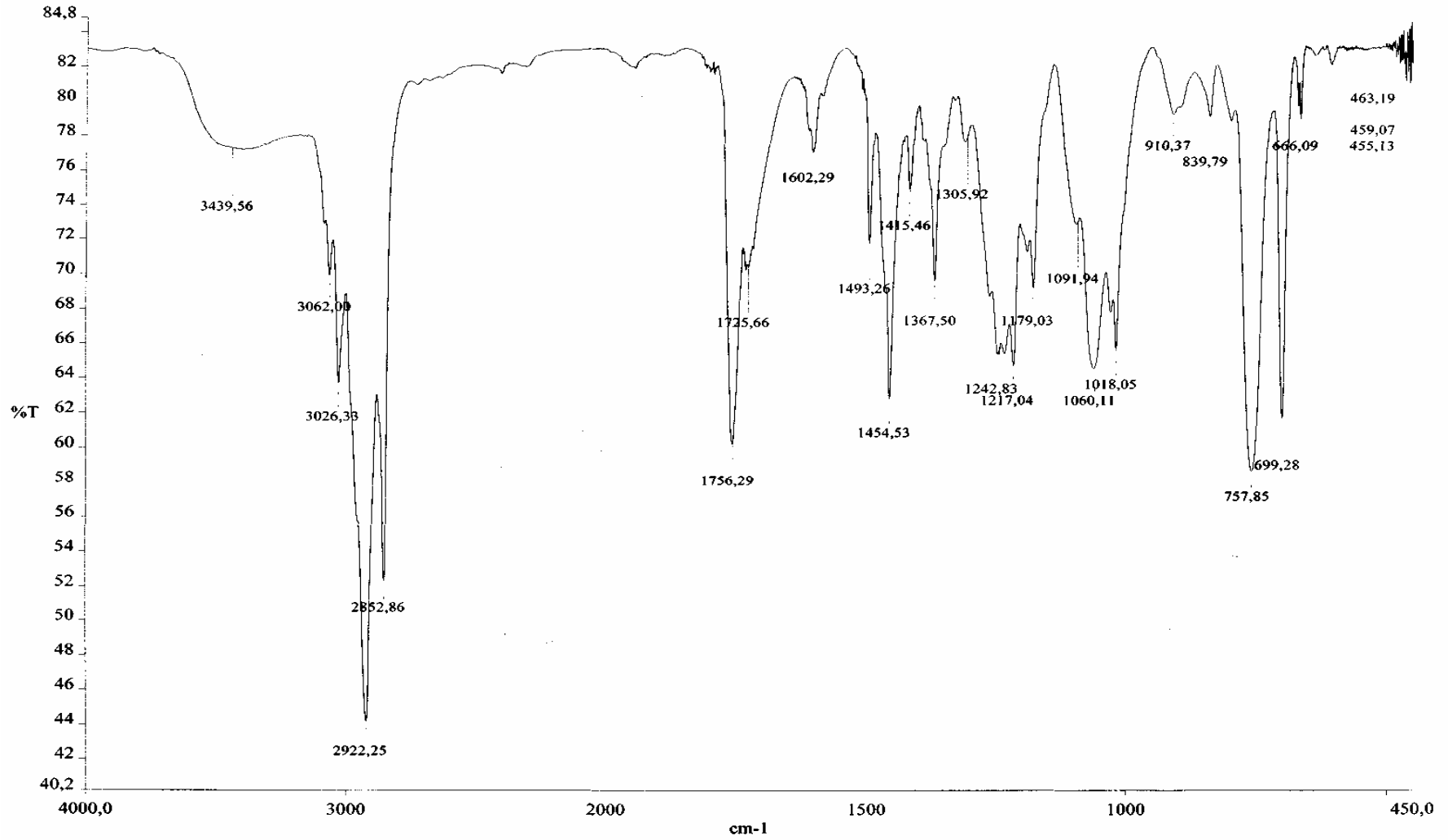
- Robinson., K. L., Khan, M. A., De Paz Banez, M. V., Wang, X.S. ve Armes, S. P., 2001. Controlled Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate by ATRP at Ambient Temperature, Macromolecules, 34, 3155-3158.
- Saçak, M., 2000. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Sarbu T. ve Matyjaszewski, K., 2001. ATRP of Methyl Methacrylate in the Presence of Ionic Liquids with Ferrous and Cuprous Anions, Macromolecular Chemistry and Physics, 202, 3379-3391.
- Savaşkan, S. ve Hazer, B., 1996. Synthesis of a New Macromonomeric Peroxyinitiator Having Poly (Tetrahydrofuran) Units, Angew. Macromol. Chem., 239, 13-26.
- Savaşkan, S., 1994. Yeni İyon Değiştiricilerin Sentezi ve İyon Değişim Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Savaşkan, S., Volga, C., Hazer, B., Synthesis of Polytetrahydrofuran Macromonomeric Peroxy Initiators via Cationic Polymerization, Designed Monomers and Polymers, 1 (1998) 110-119.
- Schierholz, K.; Givehchi M.; Fabre P.; Nallet, F.; Papon F.; Guerrret, O.; Gnanou, Y.; Macromolecules, 2003, 36, 2235.
- Sumerlin, B. S., Neugebauer, D. ve Matyjaszewski, K., Initiation Efficiency in the Synthesis of Molecular Brushes by Grafting from via Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 38(2005) 702-708.
- Teodorescu, M. ve Matyjaszewski. K., 1989. Atom Transfer Radical Polymerization of (Meth) acrylamides, Macromolecules, 32, 4826-4831.
- Tsuruto, T., 2001. Polimer Kimyası, Seç Yayın Dağıtım, İstanbul.
- URL-1, <http://www.kimyanet.org/polimer>. Tarihsel Gelişim. 06 Nisan 2005.
- Xia, J. ve Matyjaszewski, K., 1987. Controlled/ 'Living' Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Using Multidentate Amine Ligands, Macromolecules, 30, 7697-7700.
- Xia, J., Zhang, X. ve Matyjaszewski., K. 1999. Atom Transfer Radical Polymerization of 4-vinylpyridine, Macromolecules, 32, 3531-3533.
- Xu, W., Zhu, Xia., Chang, Z., Chen, G. ve Lu, J., 2003. Atom Transfer Radical Polymerization of n-octyl Acrylate Under Microwave Irradition, European Polymer Journal, 39, 1949-1953.
- Volga C., Hazer, B., Torul, O., Kinetic Study of Vinyl Polymerization with a New Oligo Azo Peroxidic Initiators, Eur. Polym. J., 33 (1997) 907-912.

Wang J.S. ve Matyjaszewski, K., 1995a. Controlled/ 'Living' Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the presence of transition-metal complexes. *Am. Chem. Soc.*, 117, 5614-5615.

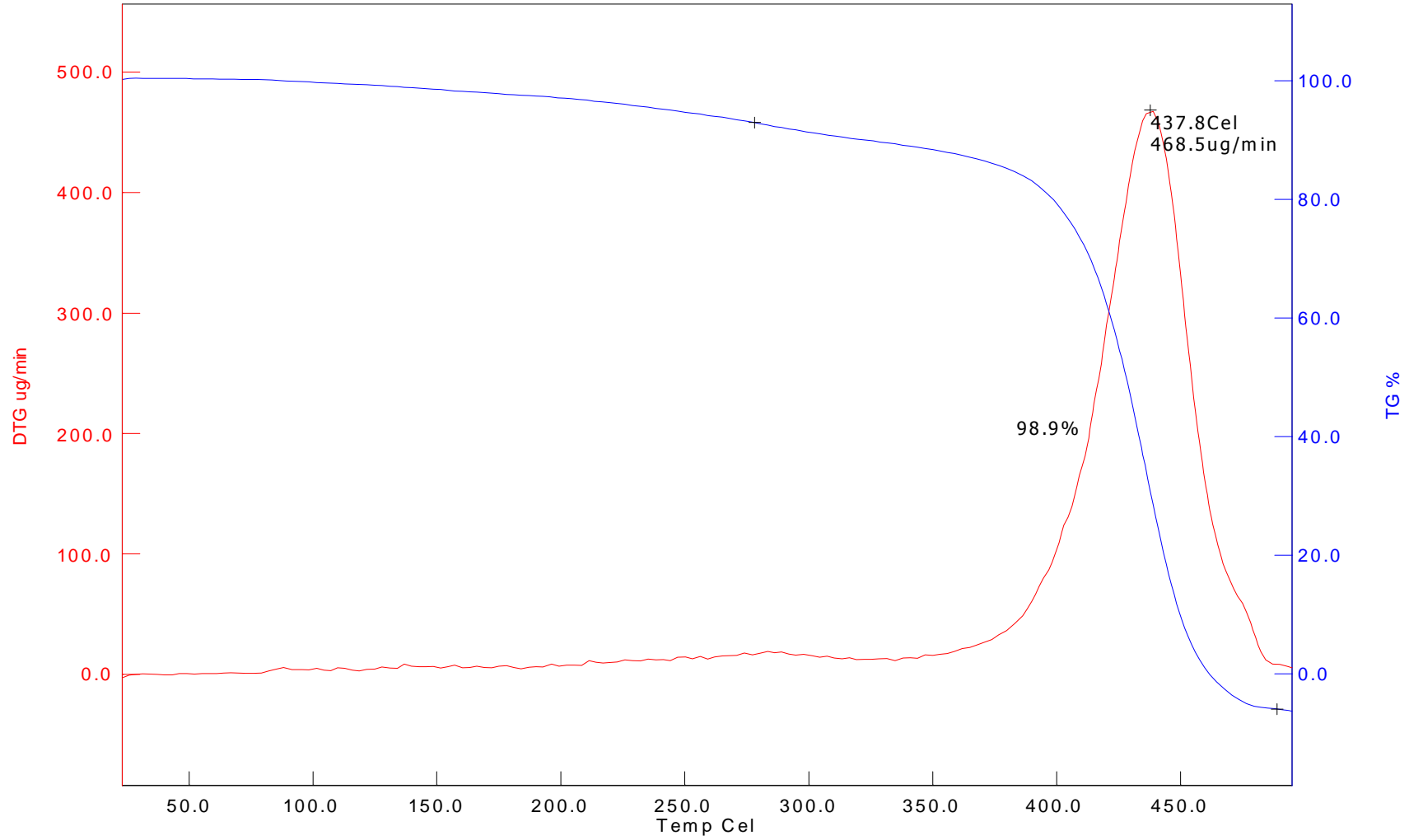
Young, R. J., Lovell, P. A., *Introduction to Polymers*, Second Edition, Chapman & Hall Inc., London, 1997.



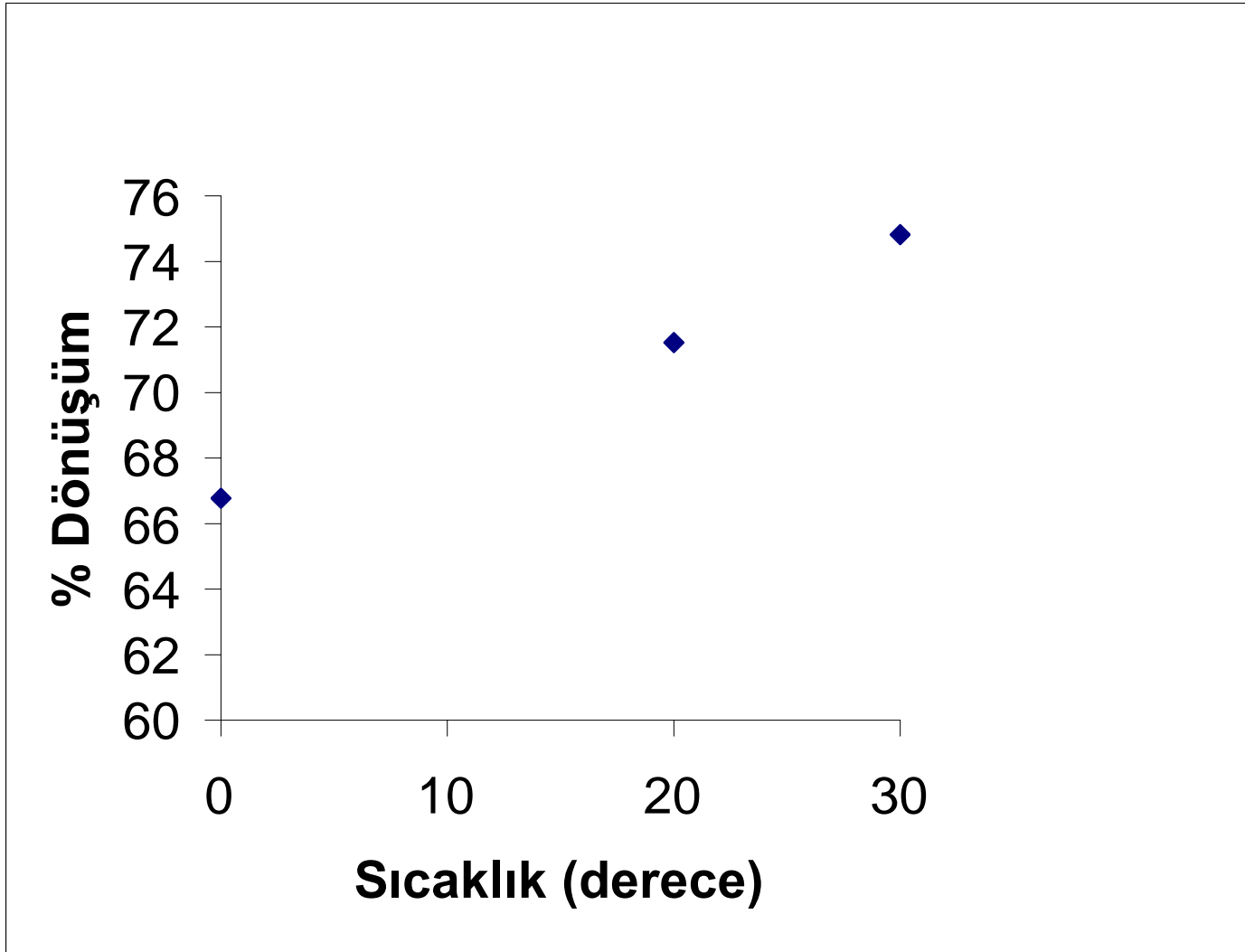
Ek Şekil 1. PS makroperoksi başlatıcının NMR spektrumu



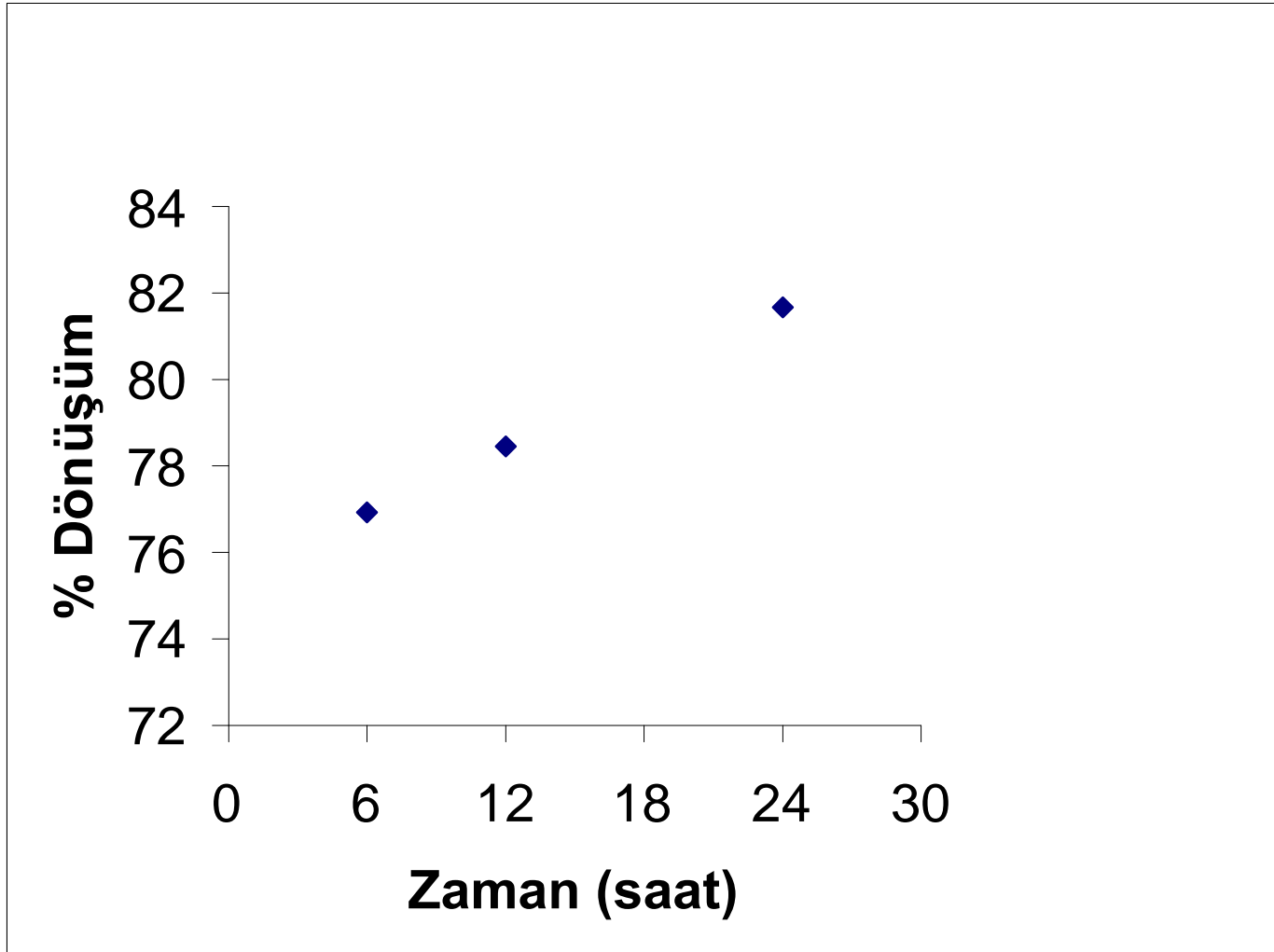
Ek Şekil 2. PS makroperoksi başlatıcının FT-IR spektrumu



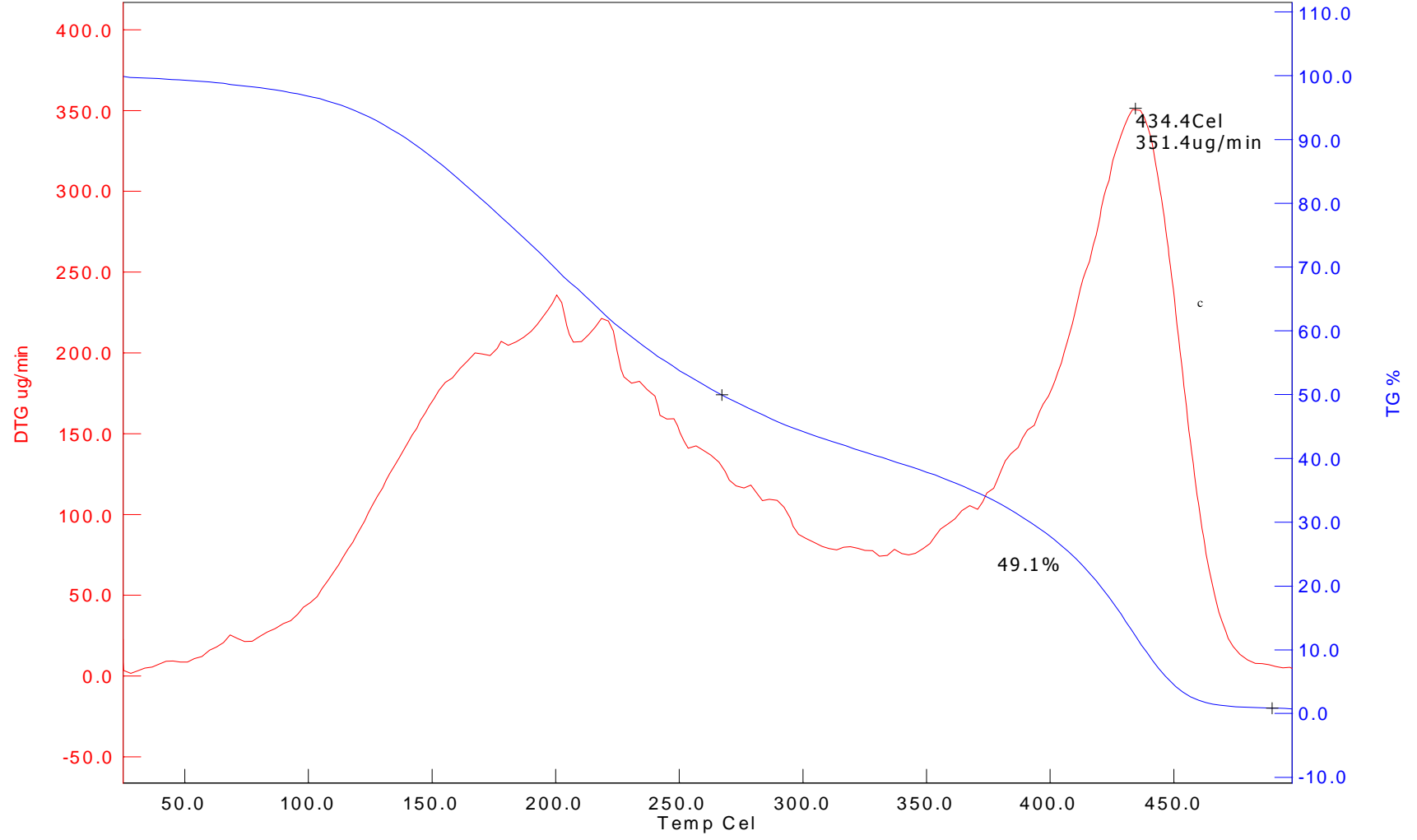
Ek Şekil 3. BBP içeren PS makroperoksi başlatıcının TG / DTG spektrumu



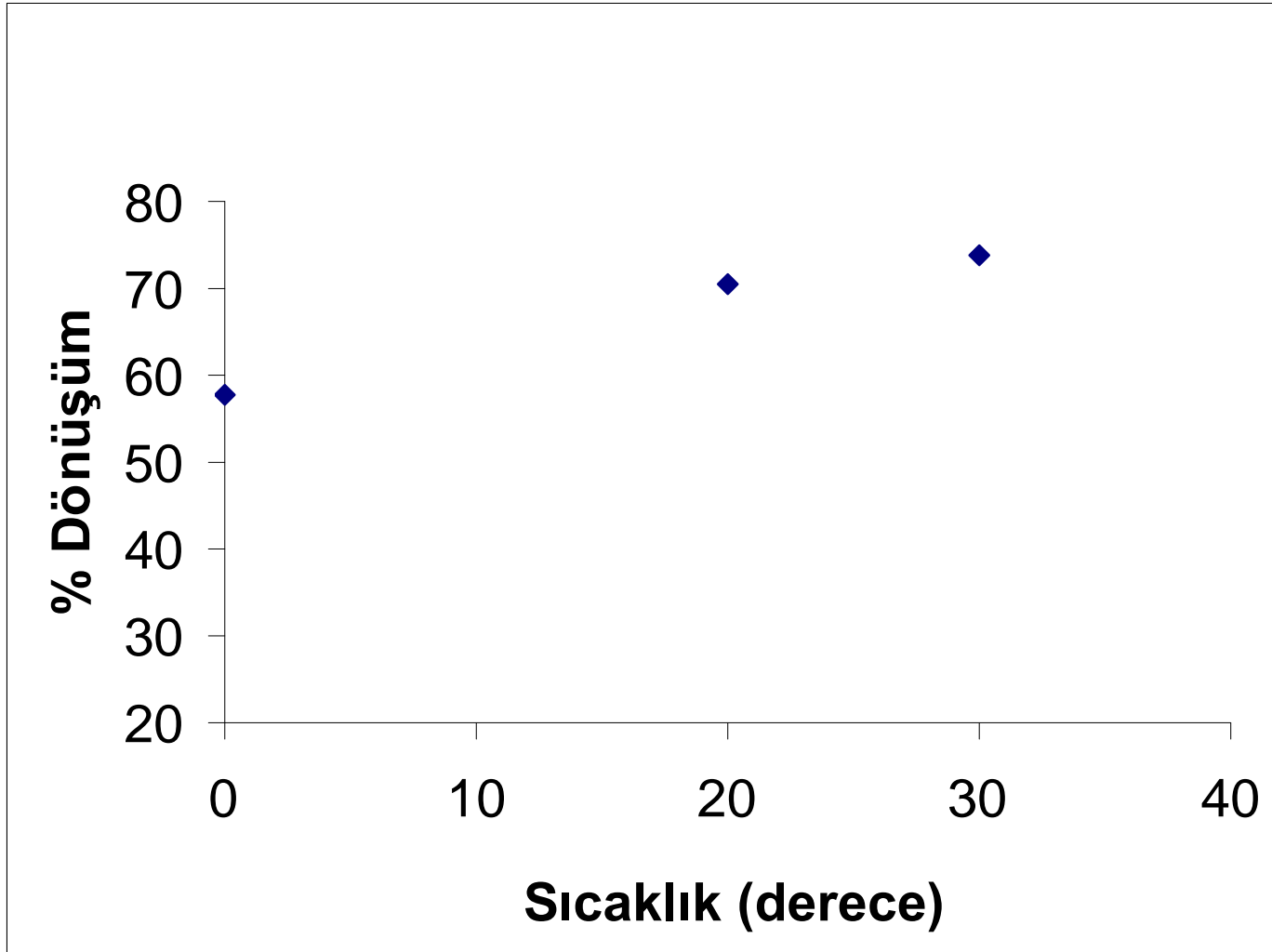
Ek Şekil 4. S'in BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile ATRP dönüşümü



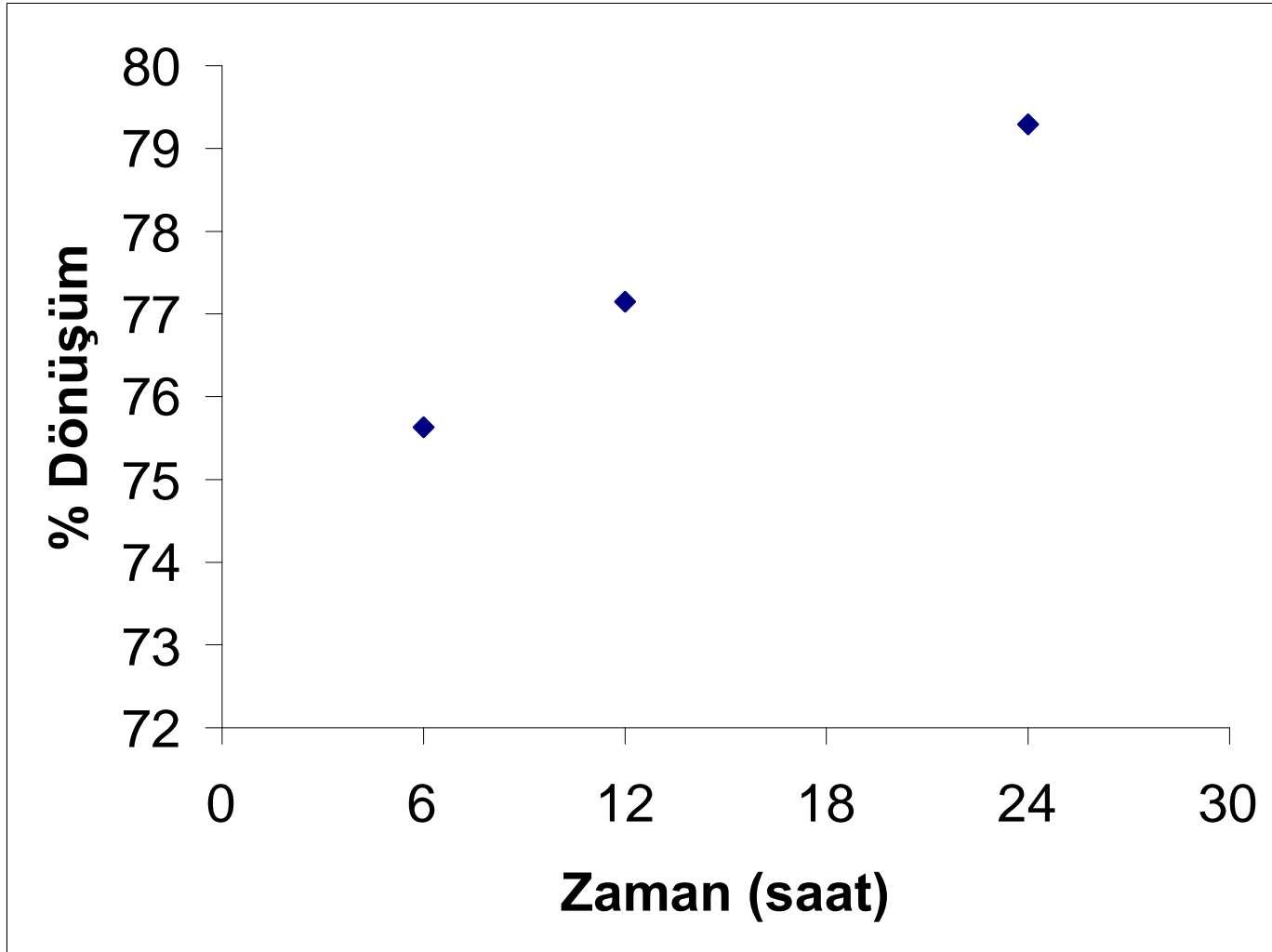
Ek Şekil 5. 40°C'de S'in BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile ATRP dönüşümü



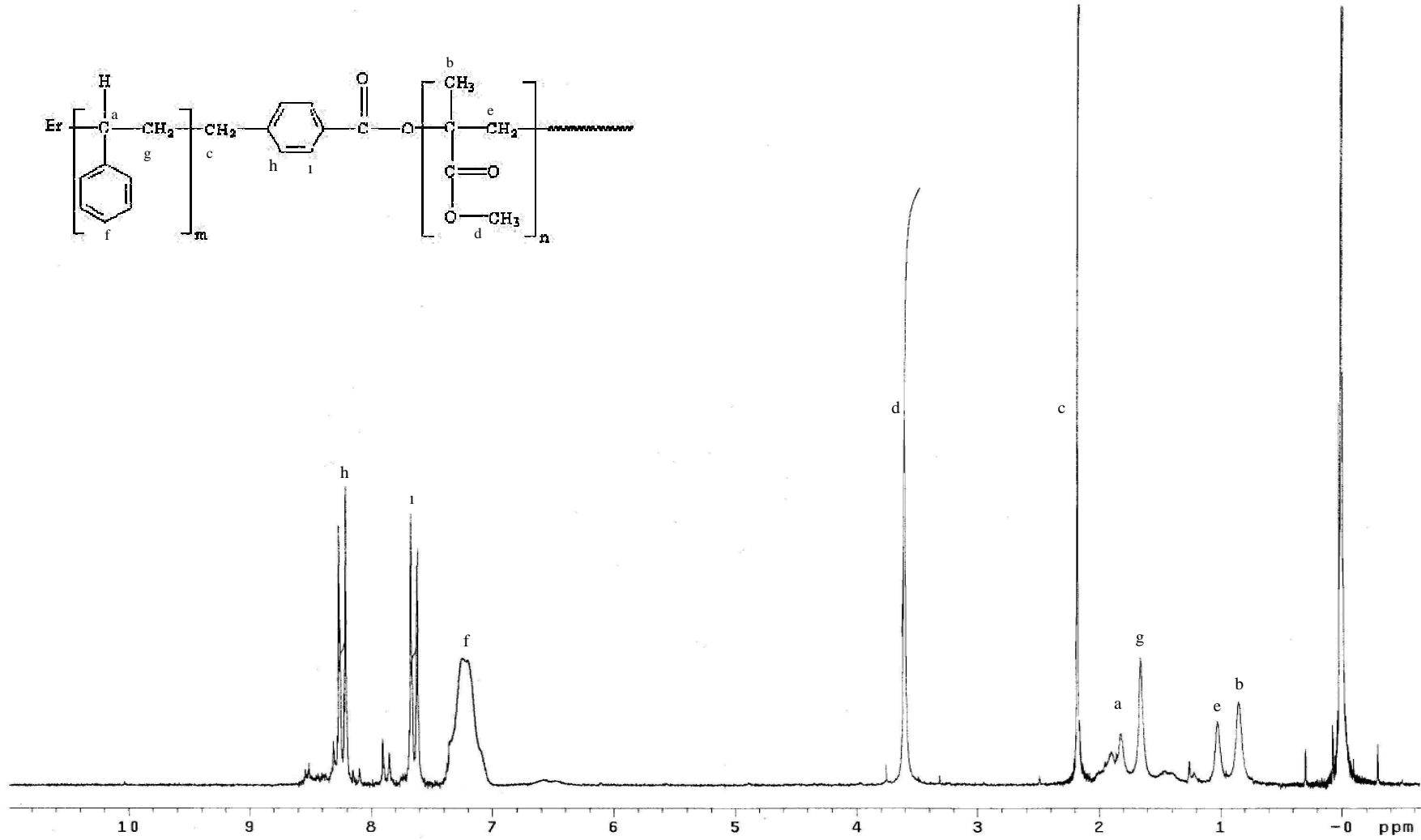
Ek Şekil 6. t-BuBP içeren PS makroperoksi başlatıcının TG / DTG spektrumu



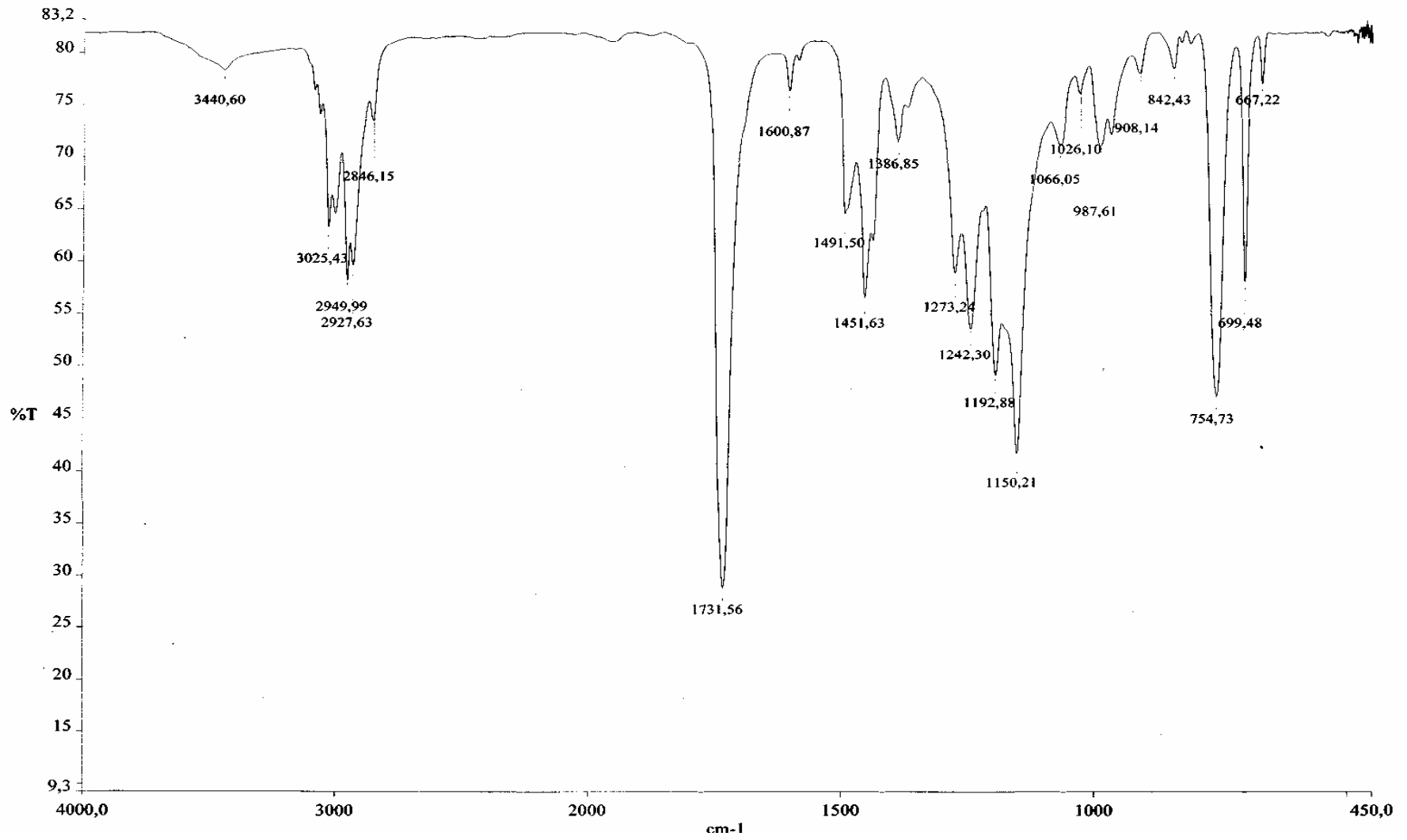
Ek Şekil 7. S'in t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu



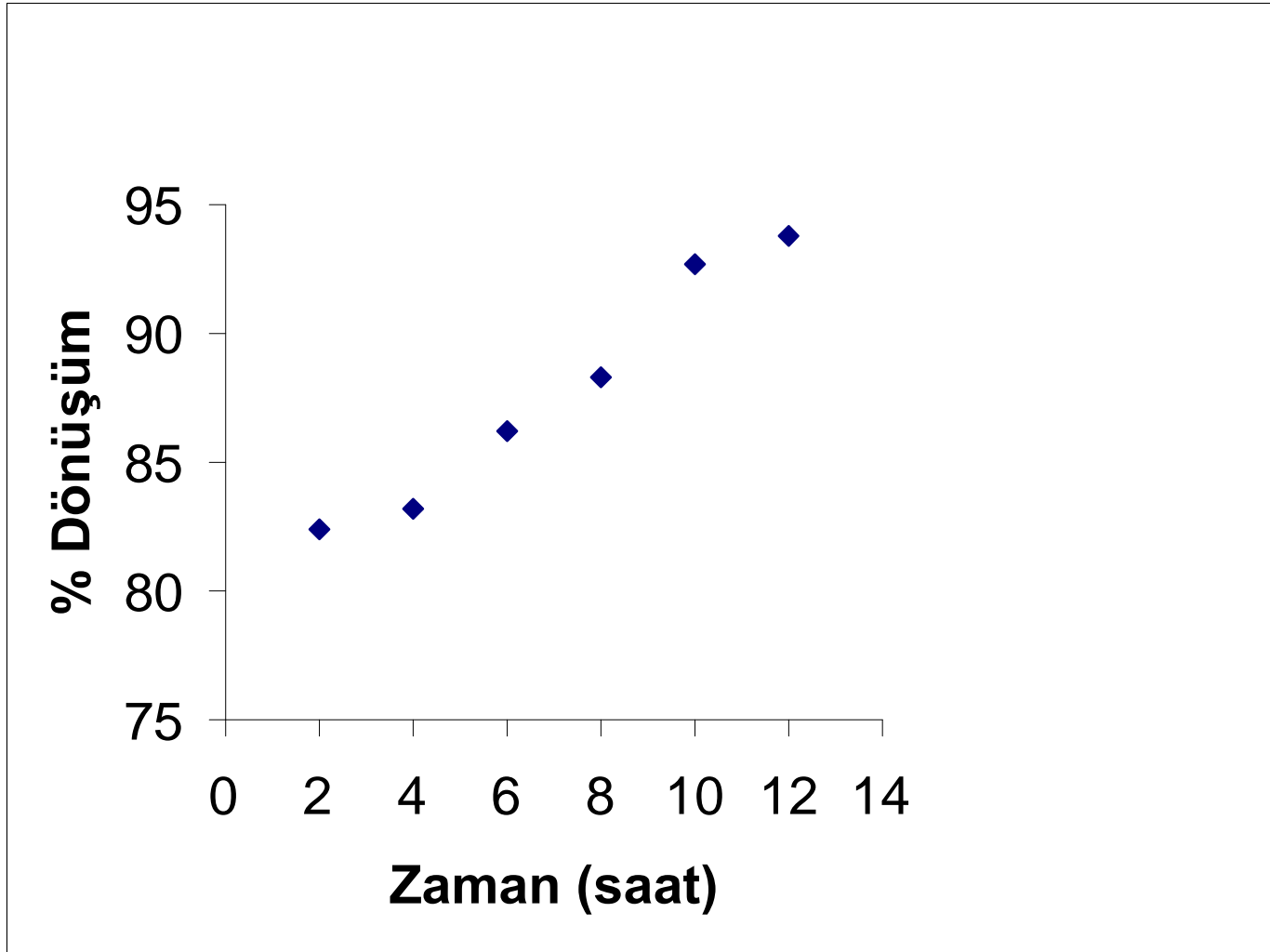
Ek Şekil 8. 40°C'de S'in t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile ATRP dönüşümü



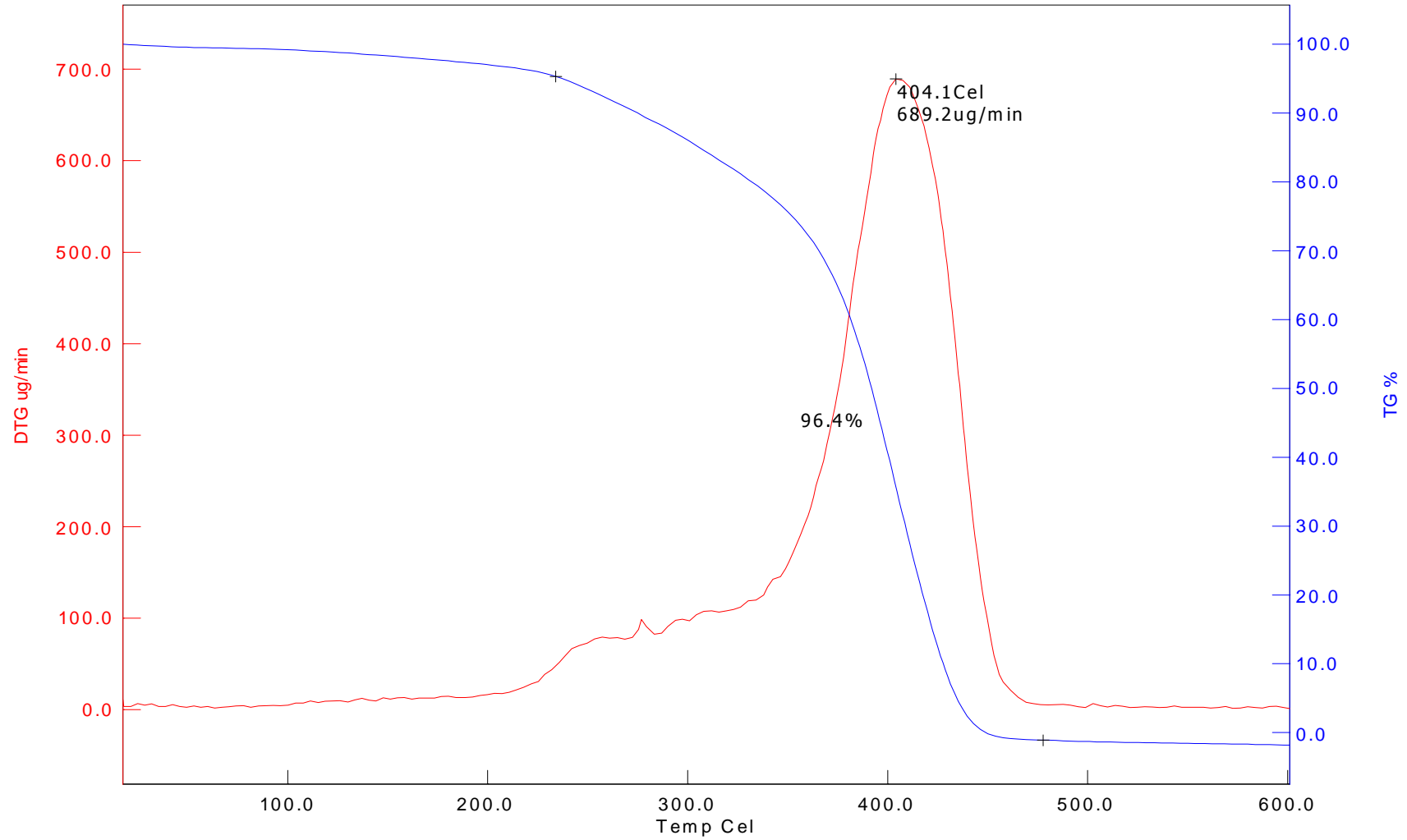
Ek Şekil 9. Poli (S-b-MMA) blok kopolimerinin NMR spektrumu



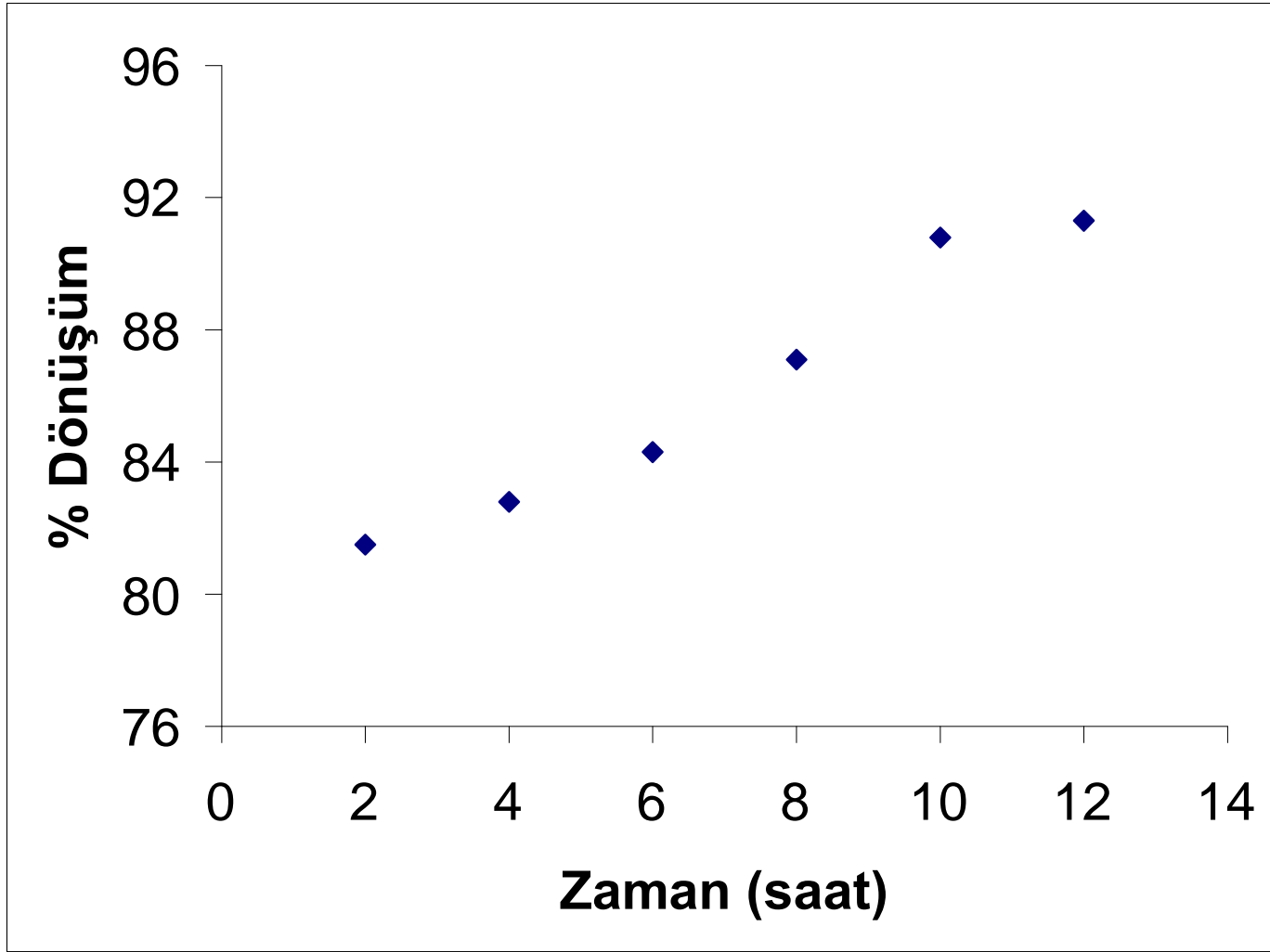
Ek Şekil 10. Poli (S-b-MMA) blok kopolimerinin FT-IR spektrumu



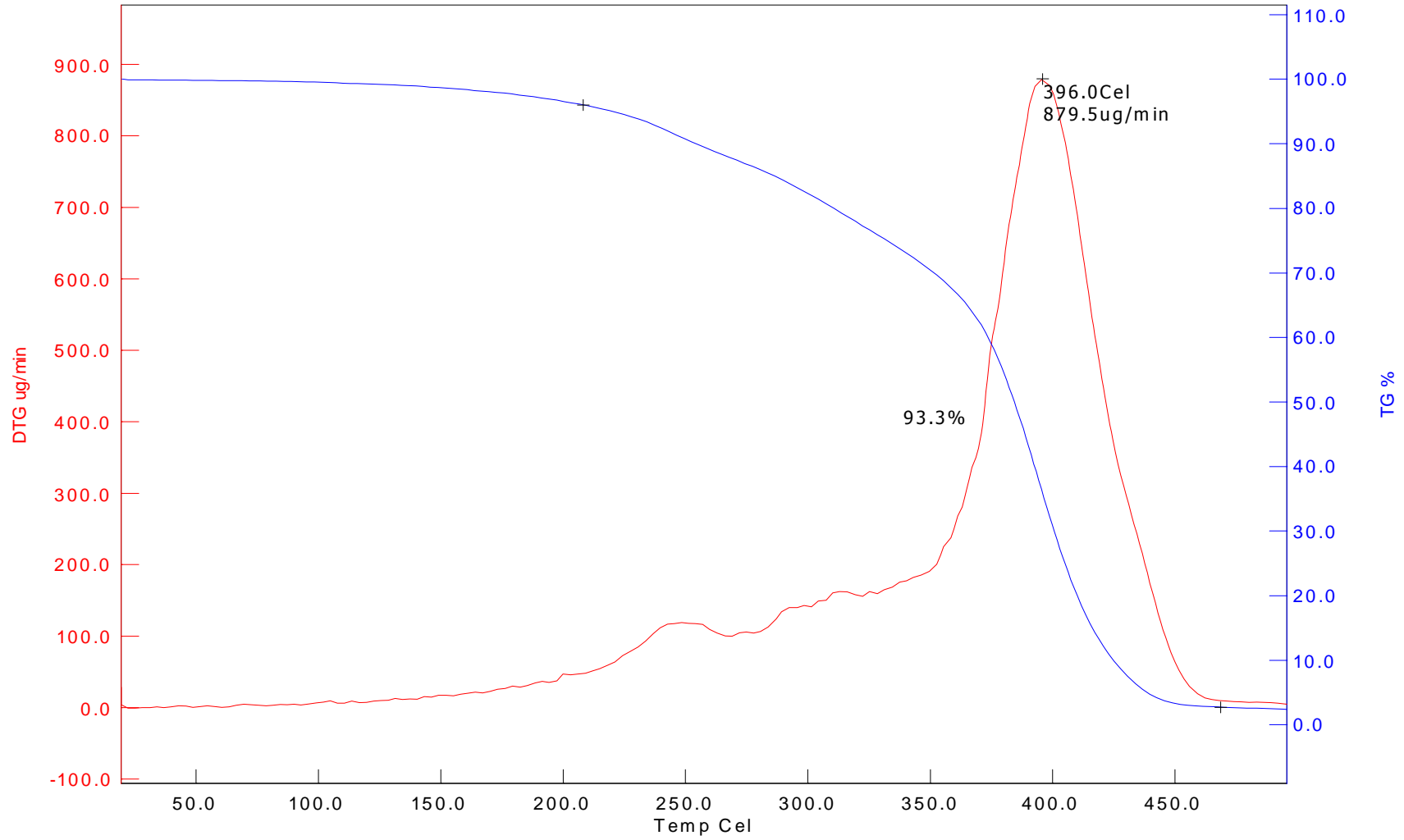
Ek Şekil 11. BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PS başlatıcı ile 80°C’de sentezlenen poli (S-b-MMA) blok kopolimer dönüşümü



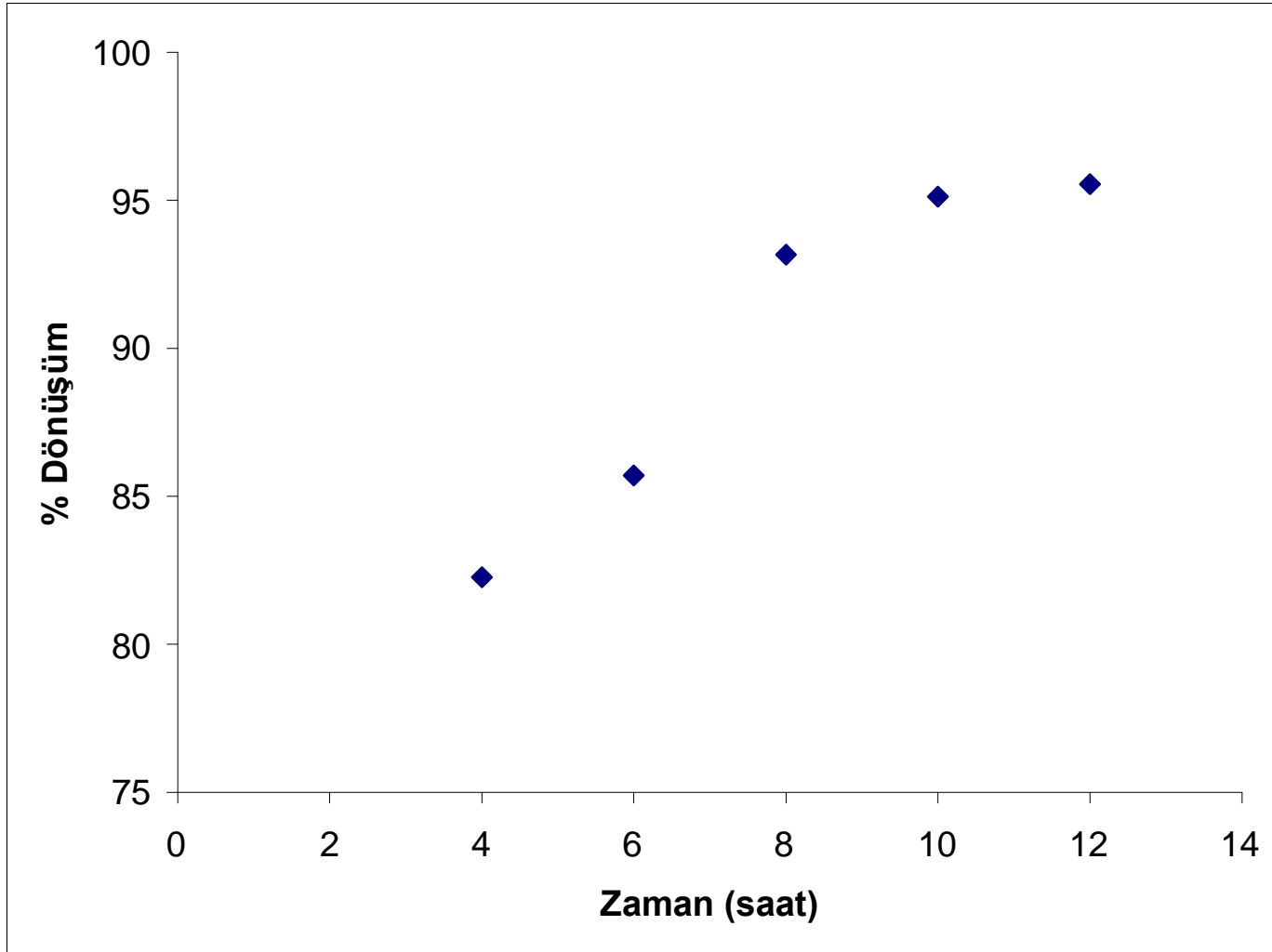
Ek Şekil 12. BBP içeren PS başlatıcının stiren ile sentezlenen poli (S-b-MMA) blok kopolimerlerinin TG / DTG spekturumu



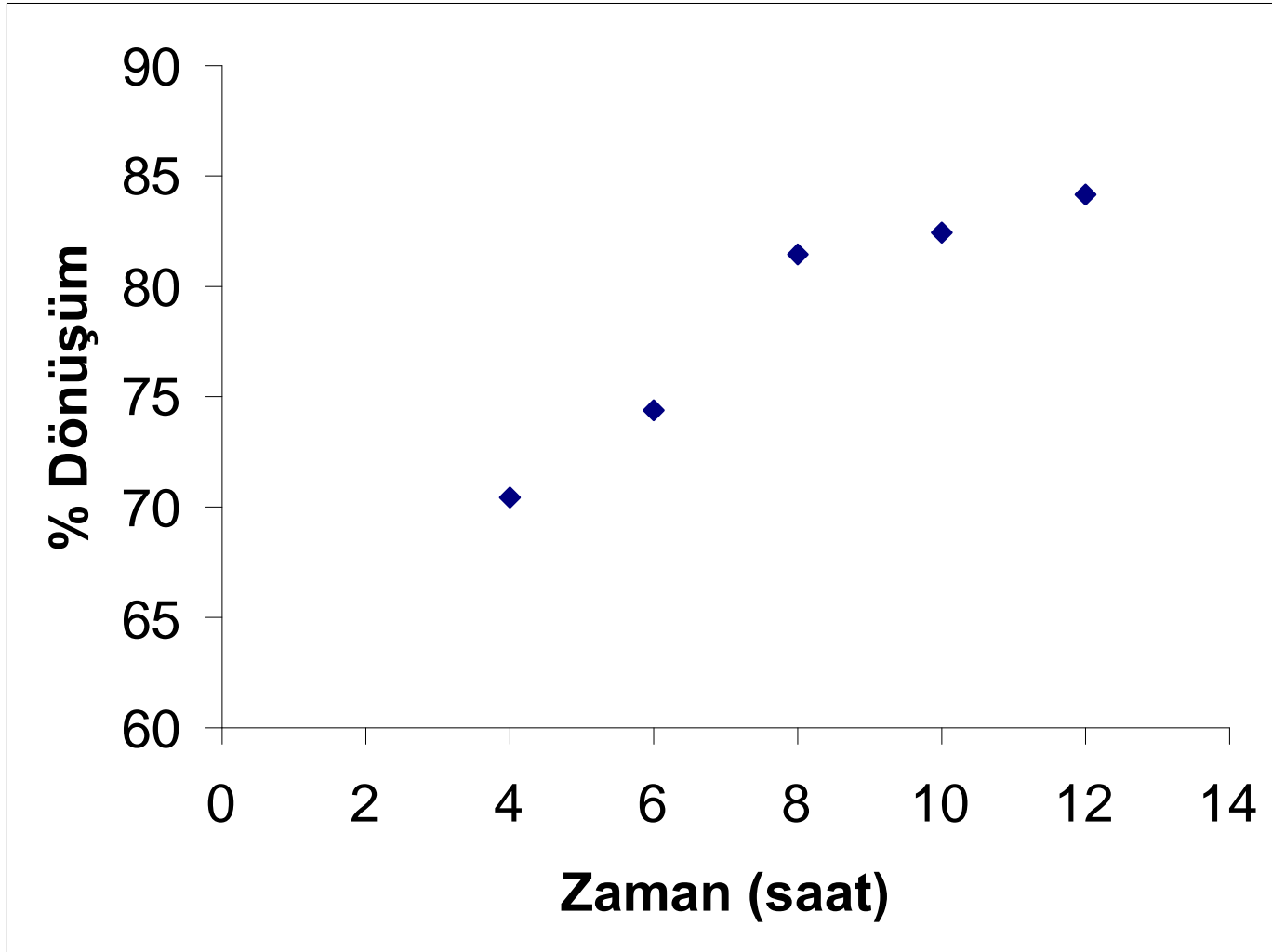
Ek Şekil 13. t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PS başlatıcı ile 80°C’de sentezlenen poli (S-b-MMA) blok kopolimer dönüşümü



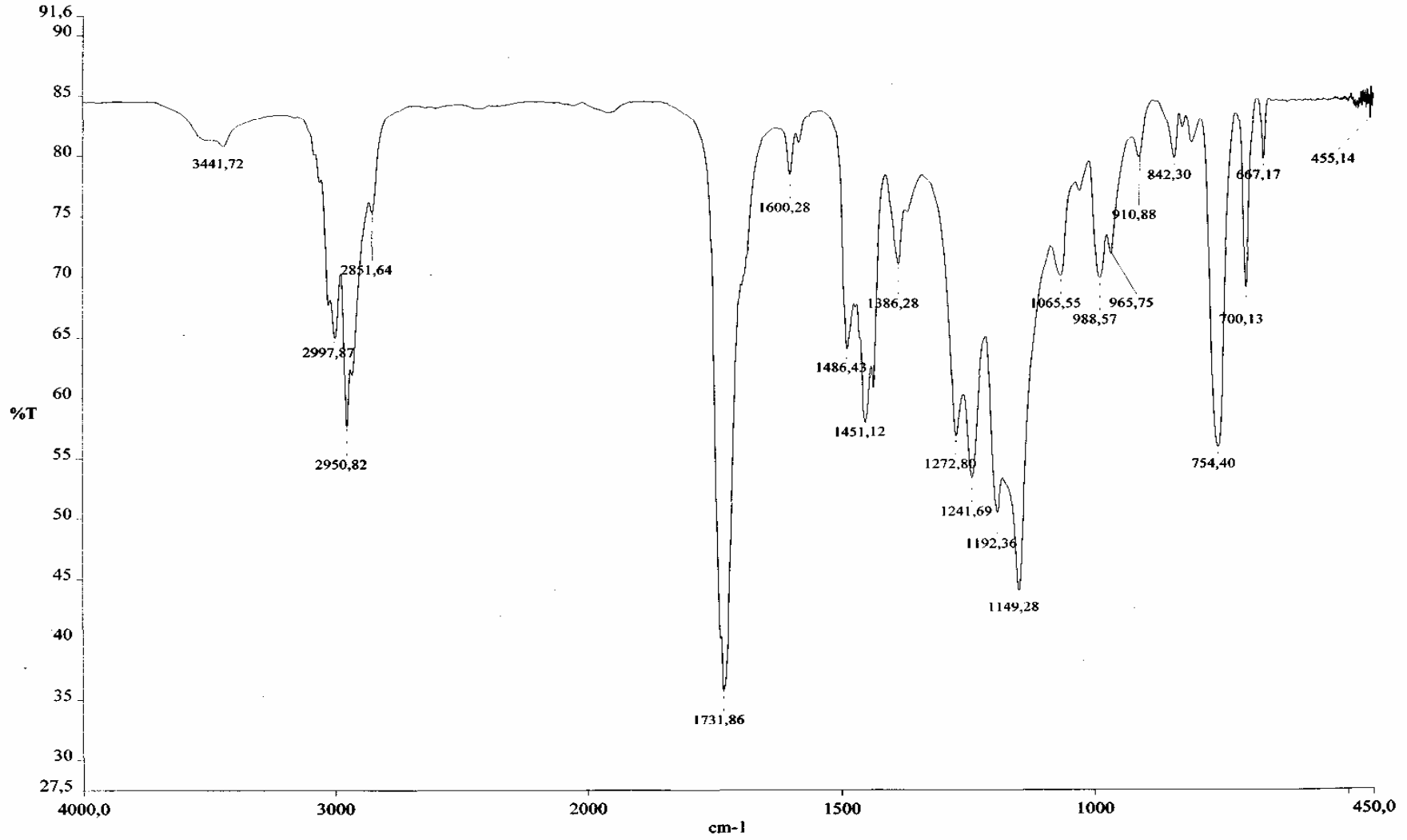
Ek Şekil 14. t-BuBP içeren PS başlatıcının stiren ile sentezlenen poli (S-b-MMA) blok kopolimerlerinin TG / DTG eğrisi



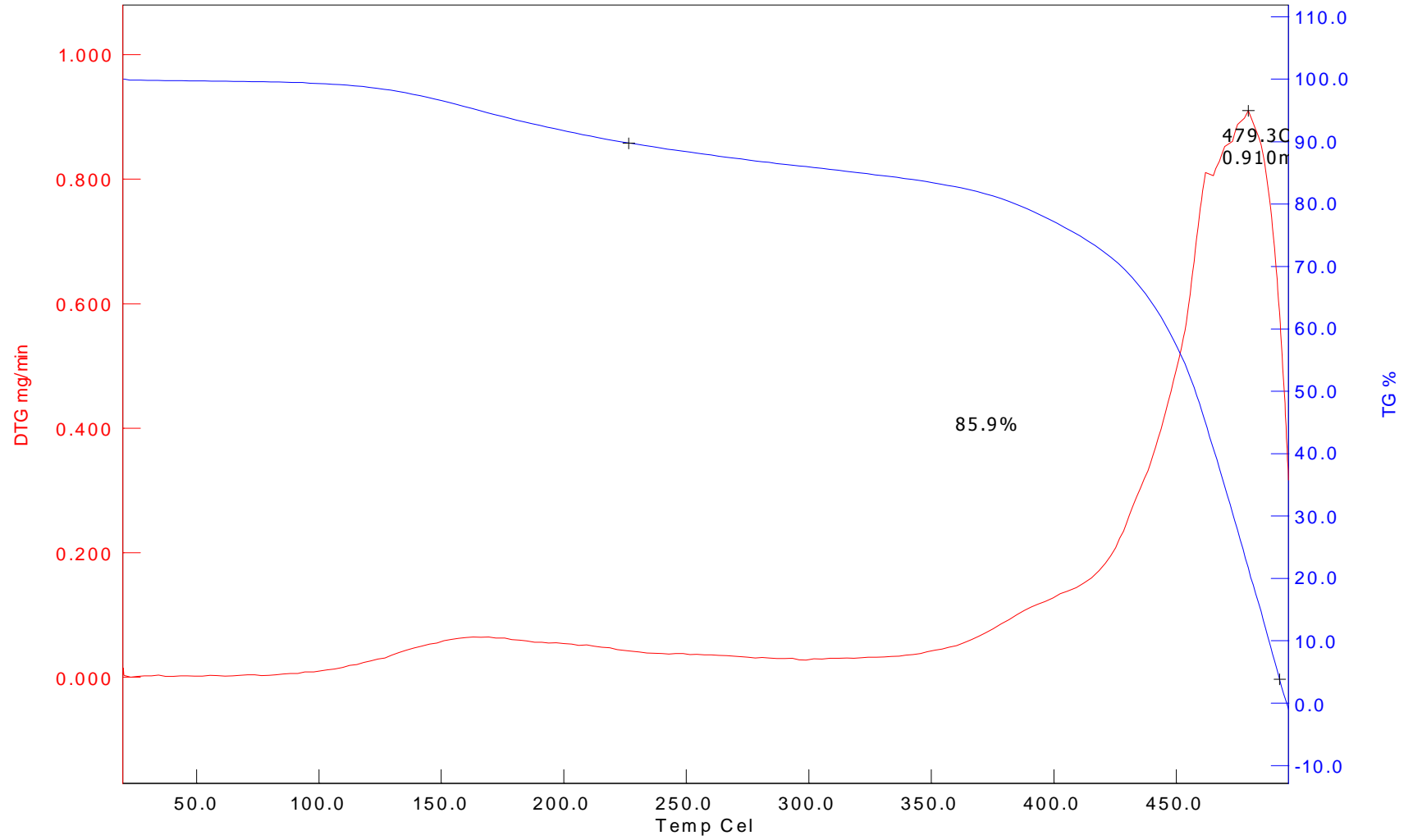
Ek Şekil 15. BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PS başlatıcı ile polibütadienin 90°C'deki graft kopolimer dönüşümü



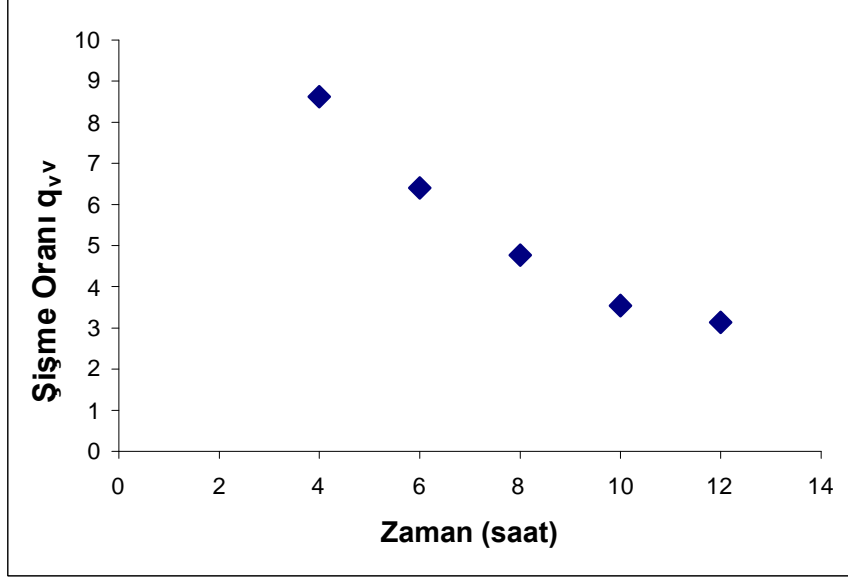
Ek Şekil 16. t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PS başlatıcı ile polibütadienin 90°C'deki graft kopolimer dönüşümü



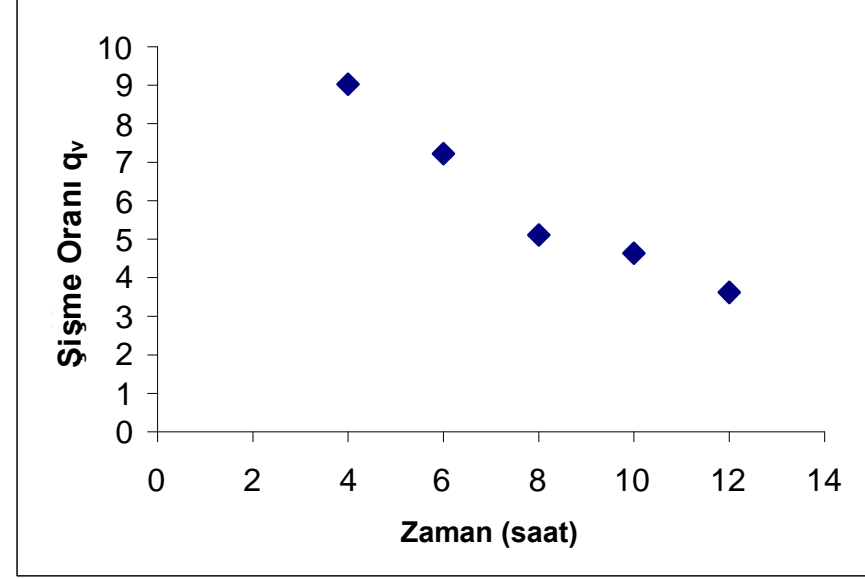
Ek Şekil 17. PS içeren makroperoksi başlatıcı ile PBd'nin graft kopolimerinin FT-IR spektrumu



Ek Şekil 18. PS içeren başlatıcının PBd ile graft kopolimerin TG / DTG spektrumu

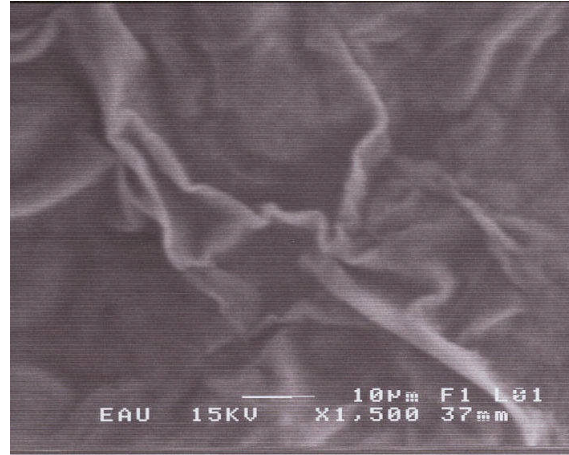
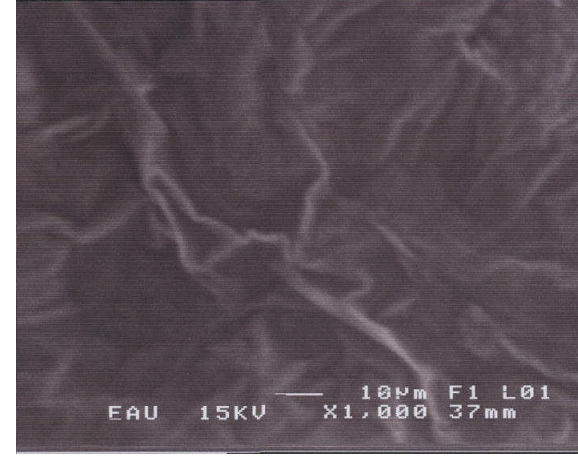
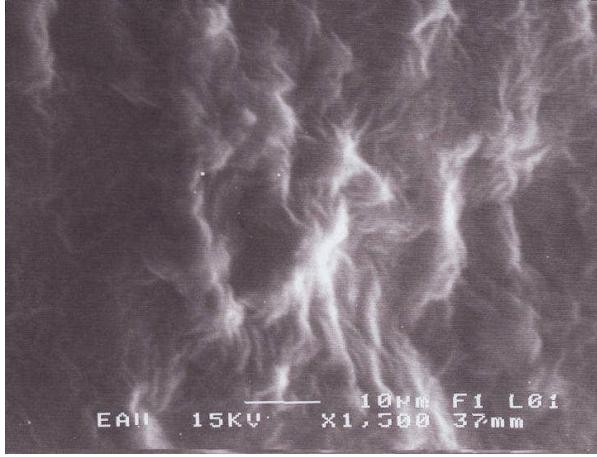


a

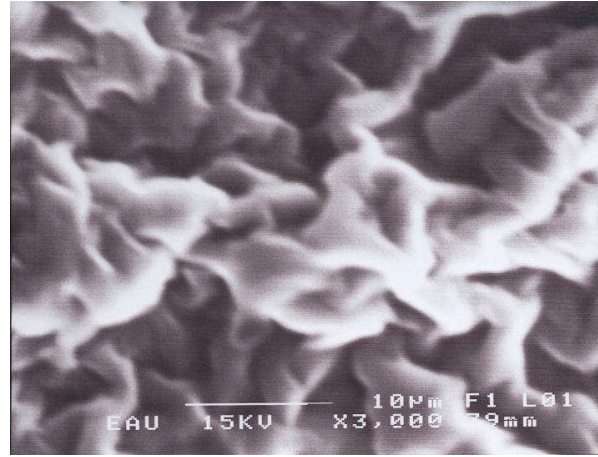
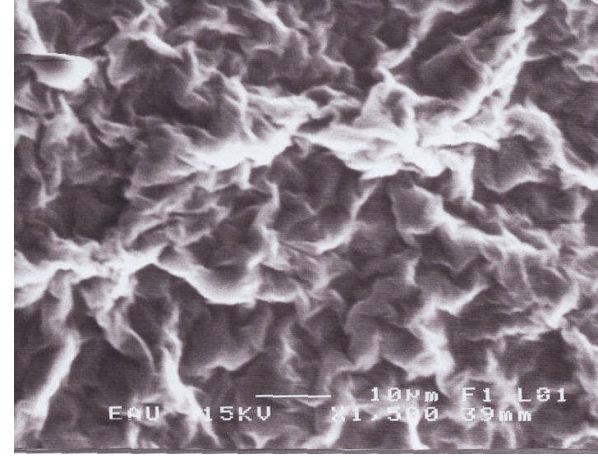
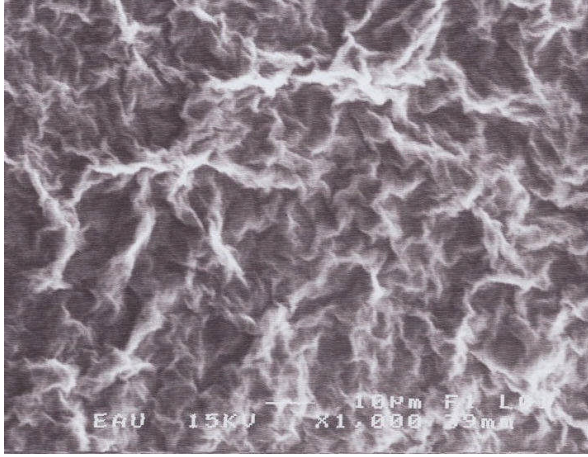


b

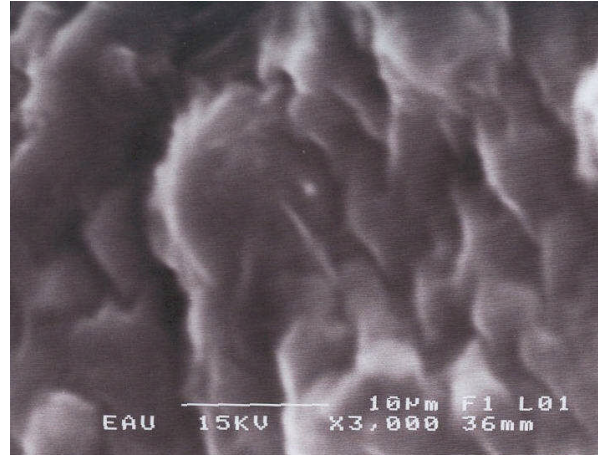
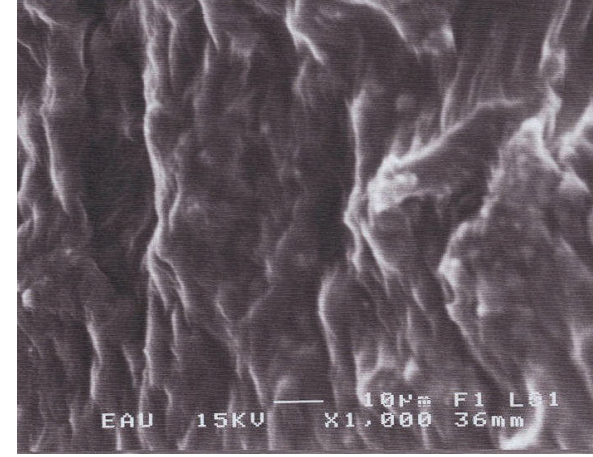
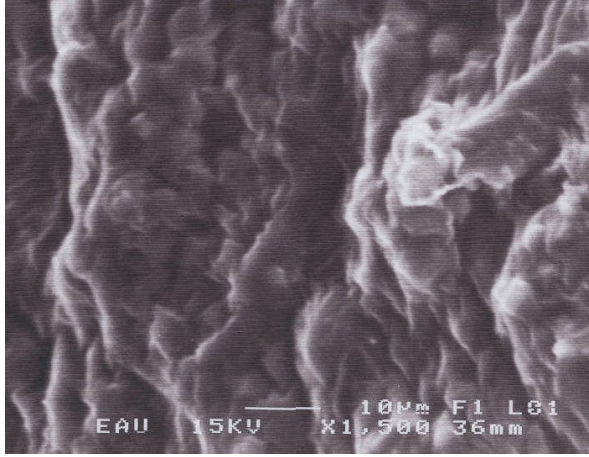
Ek Şekil 19. Makroperoksi başlatıcılar ile PBD'den sentezlenen graft kopolimerlerdeki polimerizasyonun zamana karşı q_v ilişkisi
a) BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PS başlatıcı ile polibütadienin 90°C'deki graft kopolimeri
b) t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PS başlatıcı ile polibütadienin 90°C'deki graft kopolimeri



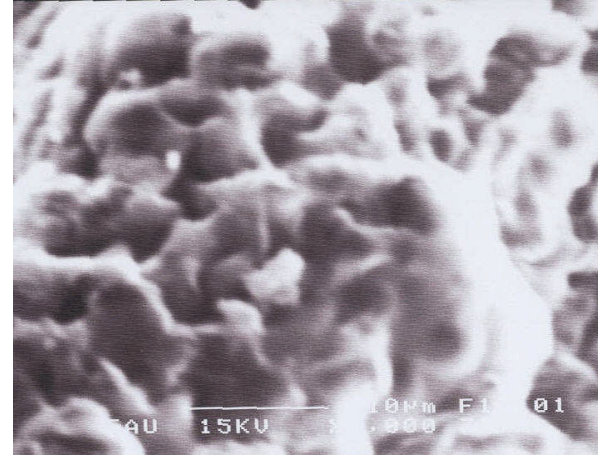
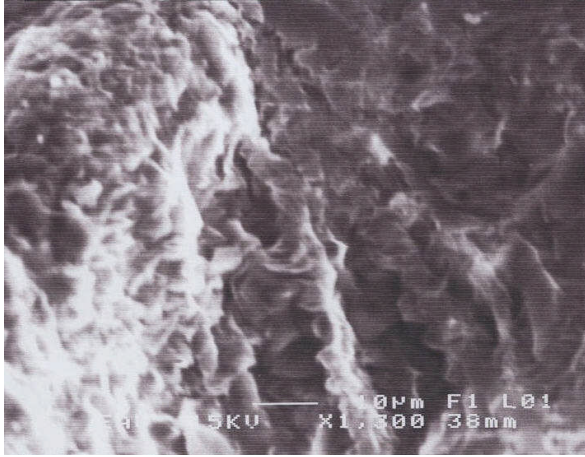
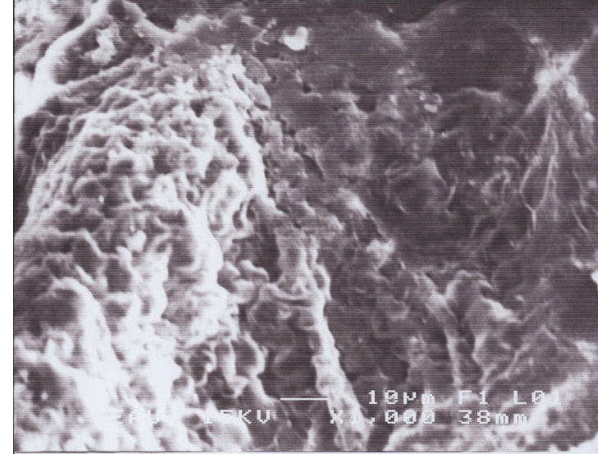
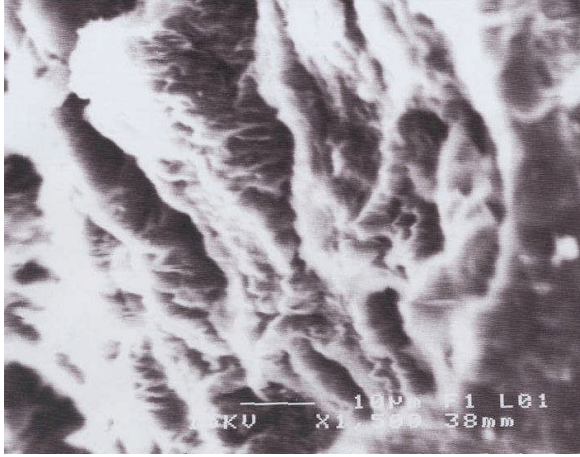
Ek Şekil 20. BBP kullanılarak ATRP ile sentezlenen PS makrobaşlatıcıların SEM mikrofilmleri



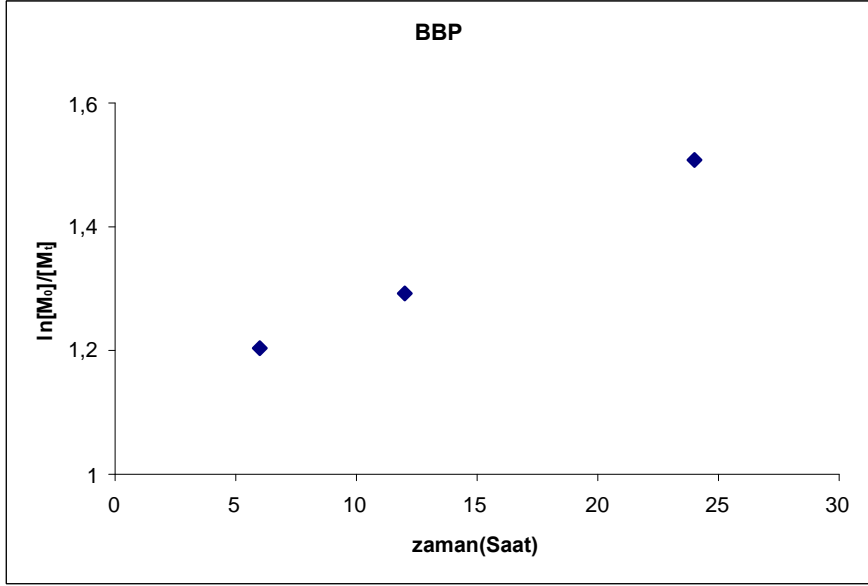
Ek Şekil 21. t-BuBP kullanılarak ATRP ile sentezlenen PS makrobaşlatıcıların SEM mikrofilmleri



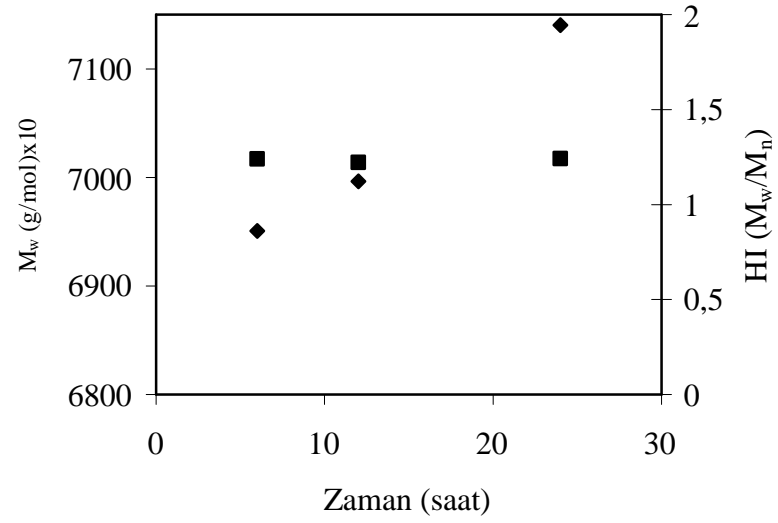
Ek Şekil 22. Poli (S-b-MMA) blok kopolimerlerin SEM mikrofilmleri



Ek Şekil 23. Poli (S-g-PBd) graft kopolimerlerinin SEM mikrofilmleri

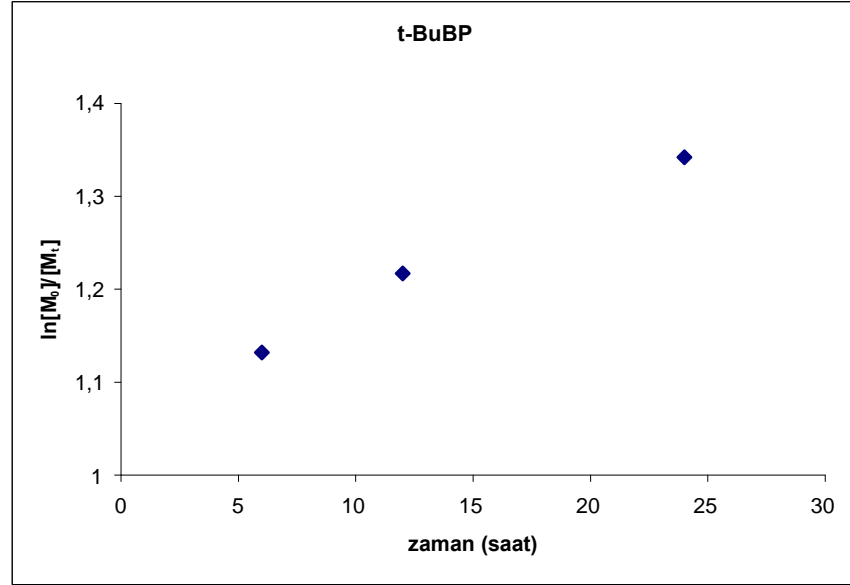


a) $\ln ([M]_0 / [M]_t)$ 'in zamana karşı grafiği

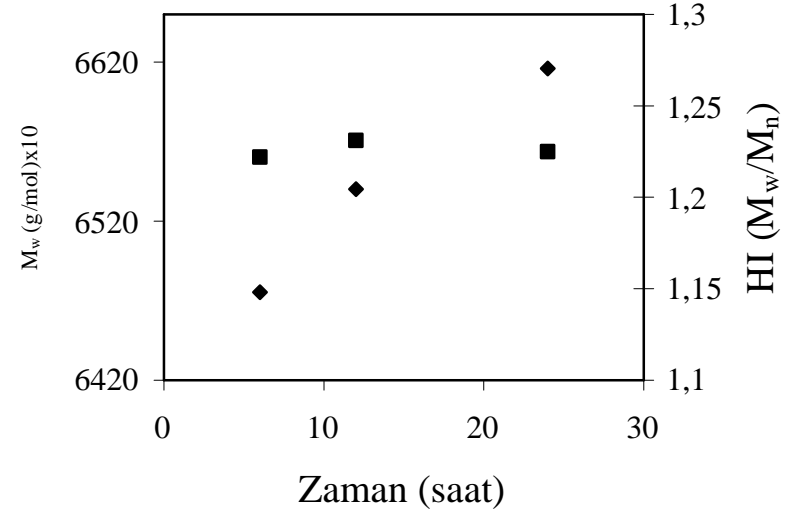


b) M_w / M_n ve M_w 'nin zamana karşı grafiği
 ◆ M_w 'nin zamana karşı grafiği
 ■ HI (M_w/M_n)'nin zamana karşı grafiği

Ek Şekil 24. BBP'den elde edilen PS'nin ATRP kinetik grafikleri



a) $\ln([M_0]/[M_t])$ 'in zamana karşı grafiği



b) M_w / M_n ve M_w 'nin zamana karşı grafiği
 ♦ M_w 'nin zamana karşı grafiği
 ■ HI (M_w/M_n)'nin zamana karşı grafiği

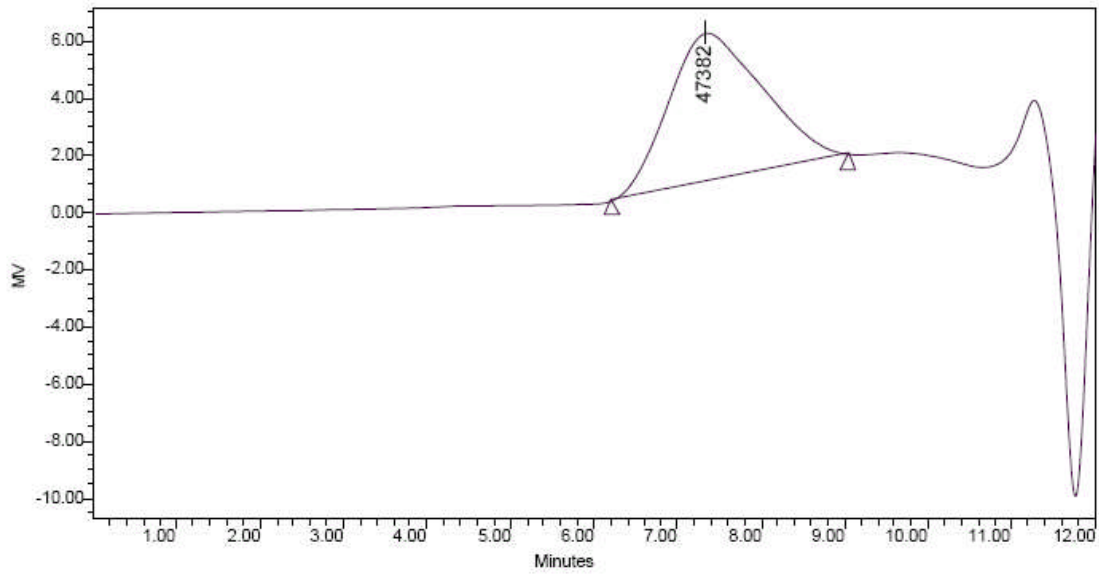
Ek Şekil 25. t-BuBP'den elde edilen PS'nin ATRP kinetik grafikleri

KAFKAS

Project Name: kalibrasyon2
 Reported by User: System


SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	1	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	5/13/2008 8:08:36 PM
Vial:	51	Acq. Method:	icakmak
Injection #:	1	Date Processed:	5/13/2008 8:59:43 PM
Injection Volume:	50.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	12.00 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	

Broad Unknown Relative Chromatogram**Broad Unknown Relative Peak Table**

Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	53954	66035	47382	81877	98878	1.223918	1.239898	1.497359

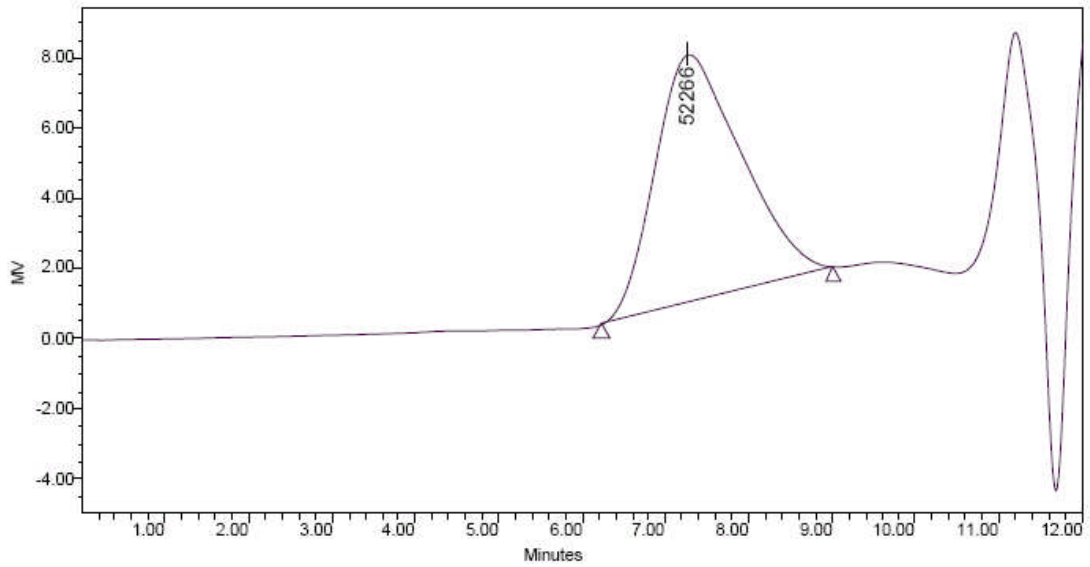
Ek Şekil 26. GPC sonuçları

KAFKAS

Project Name: kalibrasyon2
 Reported by User: System

**SAMPLE INFORMATION**

Sample Name:	2	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	5/13/2008 8:46:55 PM
Vial:	51	Acq. Method:	icakmak
Injection #:	1	Date Processed:	5/13/2008 8:59:30 PM
Injection Volume:	50.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	12.00 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	

Broad Unknown Relative Chromatogram**Broad Unknown Relative Peak Table**

Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	54509	66055	52266	80824	96663	1.211823	1.223589	1.463371

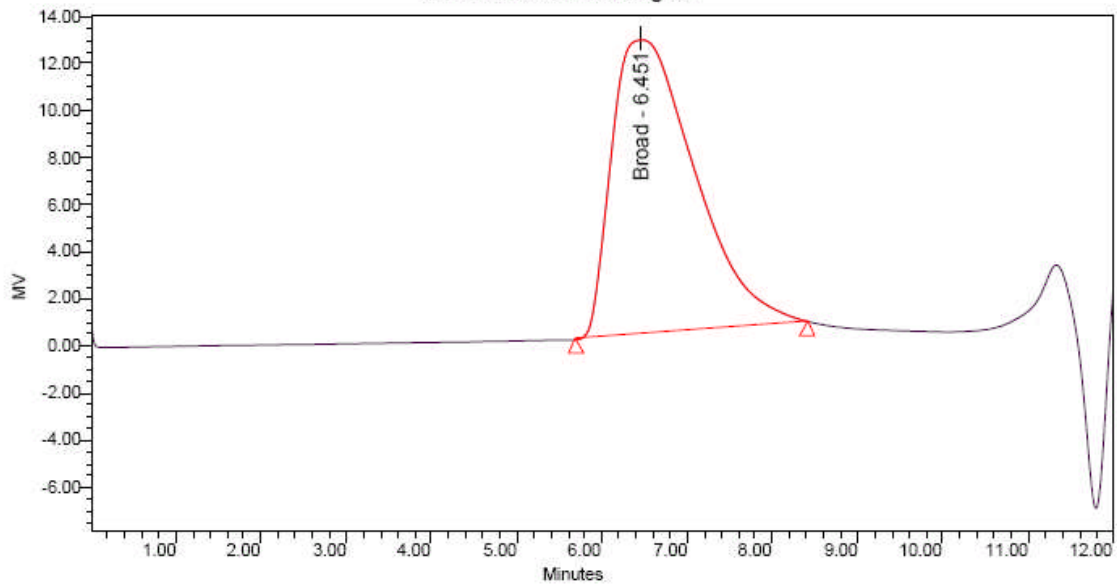
Ek Şekil 26'nın devamı

KAFKAS

Project Name: kalibrasyon2
Reported by User: System


SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	5	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	5/13/2008 9:37:15 PM
Vial:	51	Acq. Method:	icakmak
Injection #:	4	Date Processed:	5/15/2008 9:55:58 AM
Injection Volume:	50.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	12.00 Minutes	Sample Set Name:	

Autoscaled Chromatogram**GPC Results**

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	6.451	6.451	6.451	81073	100420		117118	129486	1.166276

GPC Results

Mz+1/Mw	Area (V*sec)	% Area	Height (V)	% Height	Integration Type	Peak Codes	Points Across Peak	Start Time (min)
1.289438	851215	100.00	12527	100.00	BB	G11	325	5.692

GPC Results

End Time (min)	Baseline Start (min)	Baseline End (min)	Slope (V/sec)	Offset (V)
1 8.408	5.692	8.408	2.825741e-001	-1.280658e+000

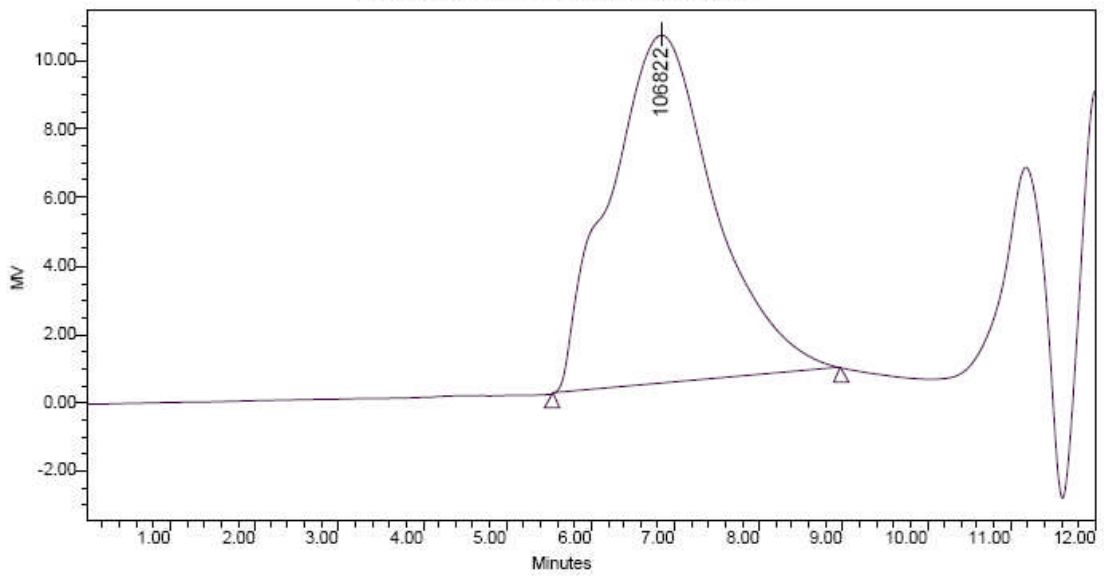
Ek Şekil 26'nın devamı

KAFKAS

Project Name: kalibrasyon2
 Reported by User: System

**SAMPLE INFORMATION**

Sample Name:	6	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	5/13/2008 10:03:13 PM
Vial:	51	Acq. Method:	icakmak
Injection #:	5	Date Processed:	5/13/2008 10:16:43 PM
Injection Volume:	50.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	12.00 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	

Broad Unknown Relative Chromatogram**Broad Unknown Relative Peak Table**

	Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1		70990	89269	106822	107233	121772	1.257482	1.201242	1.364104

Ek Şekil 26'nın devamı

KAFKAS

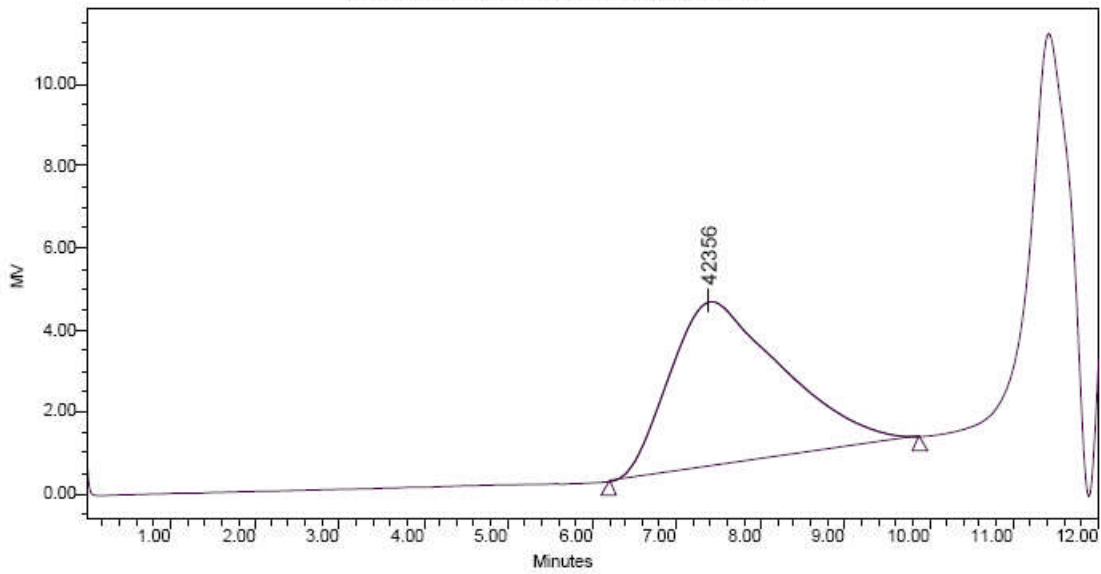
Project Name: kalibrasyon2
 Reported by User: System



SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	7	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	5/13/2008 10:21:47 PM
Vial:	51	Acq. Method:	icakmak
Injection #:	6	Date Processed:	5/13/2008 10:34:15 PM
Injection Volume:	50.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	12.00 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	

Broad Unknown Relative Chromatogram



Broad Unknown Relative Peak Table

Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	52996	64754	42356	80352	97263	1.221867	1.240876	1.502035

Ek Şekil 26'nın devamı

KAFKAS

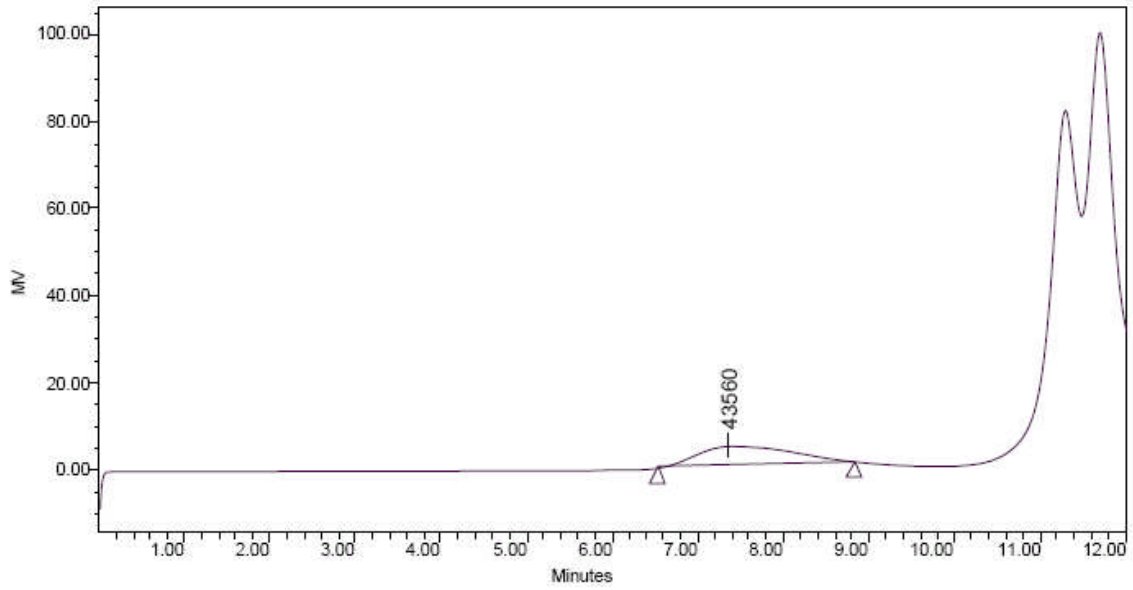
Project Name: kalibrasyon2
 Reported by User: System



SAMPLE INFORMATION

Sample Name: 9	Acquired By: System
Sample Type: Broad Unknown	Date Acquired: 5/14/2008 10:21:00 AM
Vial: 51	Acq. Method: icakmak
Injection #: 1	Date Processed: 5/14/2008 10:34:06 AM
Injection Volume: 50.00 ul	Channel Name: 410
Run Time: 12.00 Minutes	Channel Desc.: RI Detector
Column Type:	Sample Set Name:

Broad Unknown Relative Chromatogram



Broad Unknown Relative Peak Table

Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	50553	59453	43560	70971	83910	1.176042	1.193744	1.411379

Ek Şekil 26'nın devamı

KAFKAS

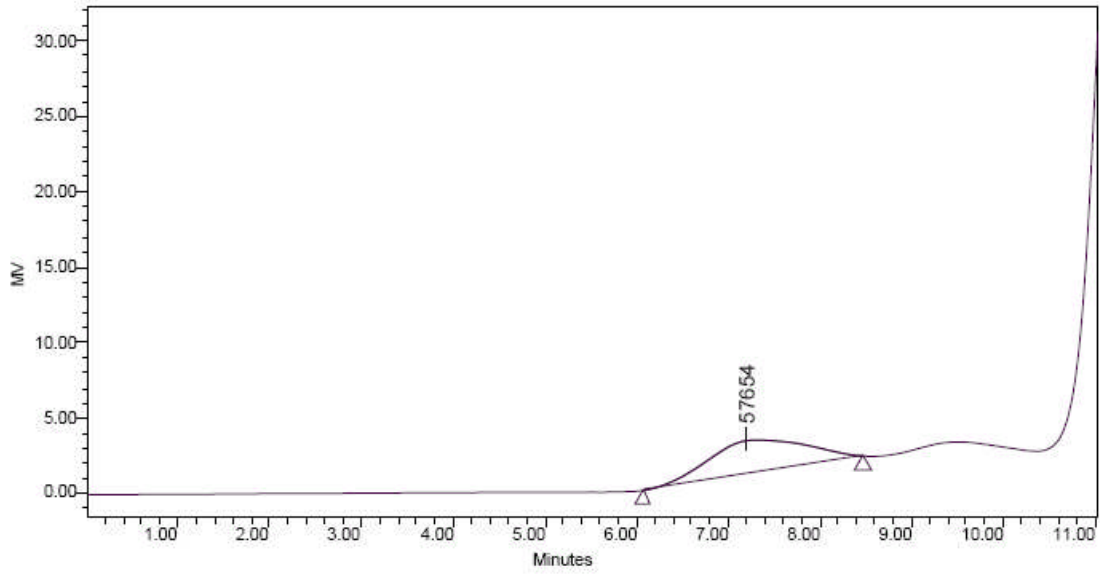
Project Name: kalibrasyon2
 Reported by User: System



SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	10	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	5/14/2008 10:38:47 AM
Vial:	51	Acq. Method:	icakmak
Injection #:	2	Date Processed:	5/14/2008 10:50:23 AM
Injection Volume:	50.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	12.00 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	

Broad Unknown Relative Chromatogram



Broad Unknown Relative Peak Table

Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	57552	71402	57654	88338	105134	1.240656	1.237194	1.472428

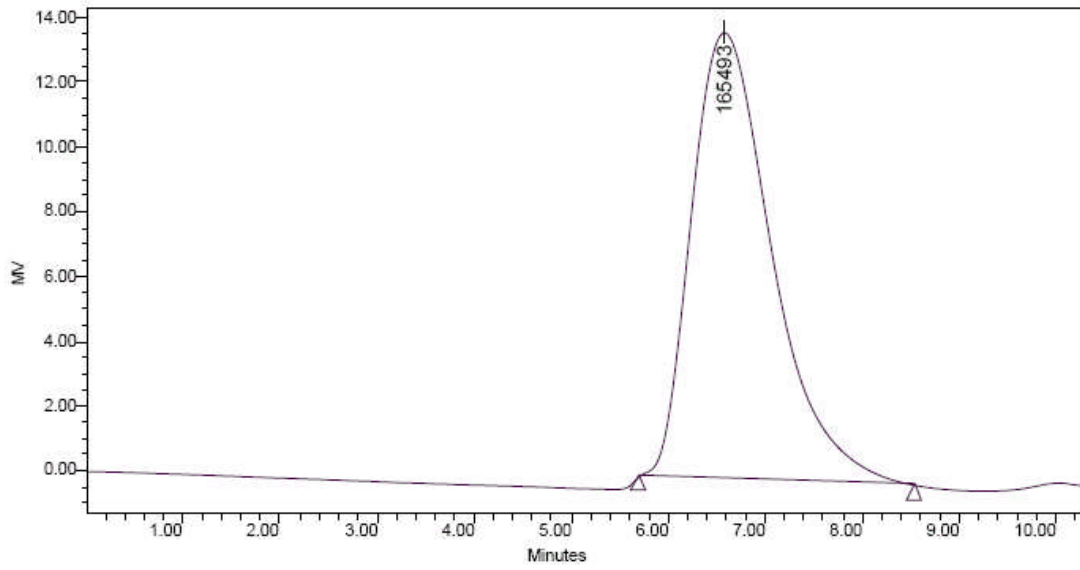
Ek Şekil 26'nın devamı

KAFKAS

Project Name: kalibrasyon2
 Reported by User: System

**SAMPLE INFORMATION**

Sample Name:	11	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	5/14/2008 5:03:30 PM
Vial:	51	Acq. Method:	icakmak
Injection #:	1	Date Processed:	5/14/2008 5:14:39 PM
Injection Volume:	50.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	10.30 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	

Broad Unknown Relative Chromatogram**Broad Unknown Relative Peak Table**

Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	86062	104452	165493	119581	130708	1.213682	1.144833	1.251369

Ek Şekil 26'nın devamı

KAFKAS

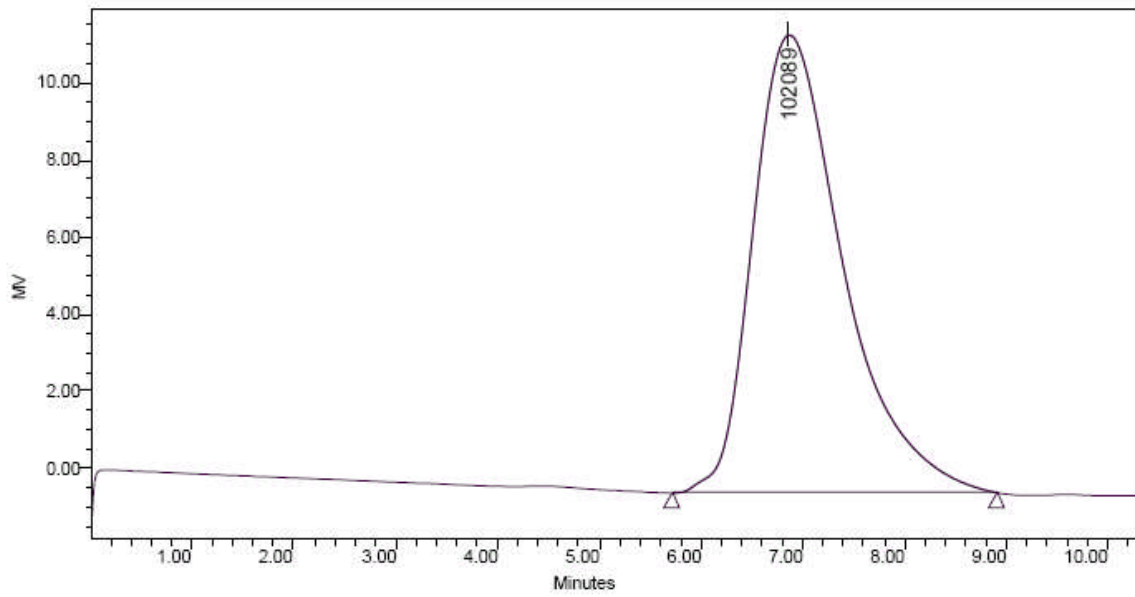
Project Name: kalibrasyon2
 Reported by User: System



SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	12	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	5/14/2008 5:19:06 PM
Vial:	51	Acq. Method:	icakmak
Injection #:	2	Date Processed:	5/14/2008 5:30:20 PM
Injection Volume:	50.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	10.30 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	

Broad Unknown Relative Chromatogram



Broad Unknown Relative Peak Table

	Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1		72291	89408	102089	106068	119805	1.236793	1.186335	1.339969

Ek Şekil 26'nın devamı

KAFKAS

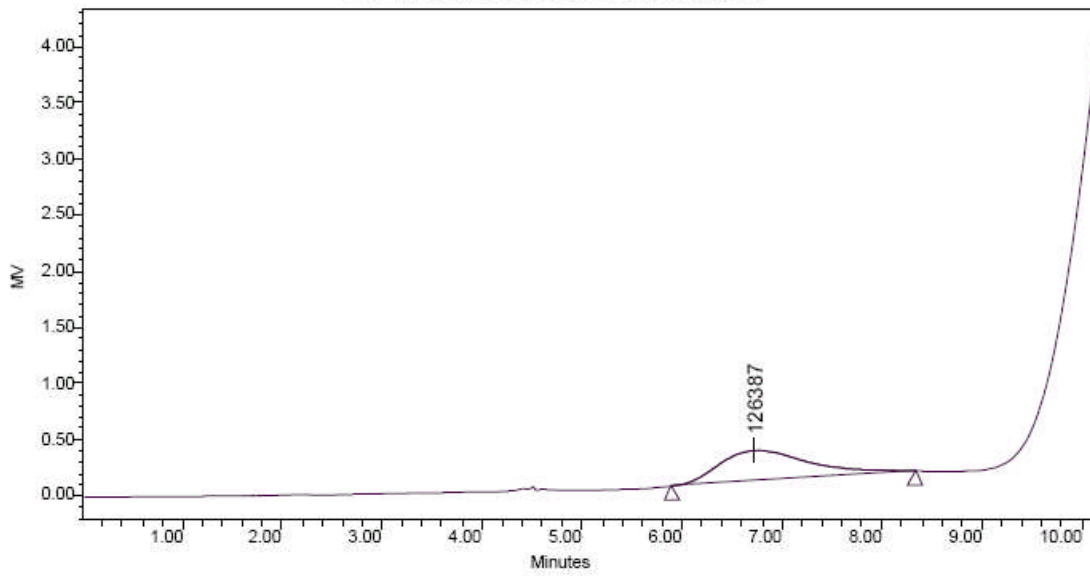
Project Name: kalibrasyon2
 Reported by User: System



SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	13	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	5/14/2008 5:34:32 PM
Vial:	51	Acq. Method:	icakmak
Injection #:	3	Date Processed:	5/14/2008 5:45:06 PM
Injection Volume:	50.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	10.30 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	

Broad Unknown Relative Chromatogram



Broad Unknown Relative Peak Table

Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	77171	95725	126387	112501	125459	1.240429	1.175260	1.310620

Ek Şekil 26'nın devamı

KAFKAS

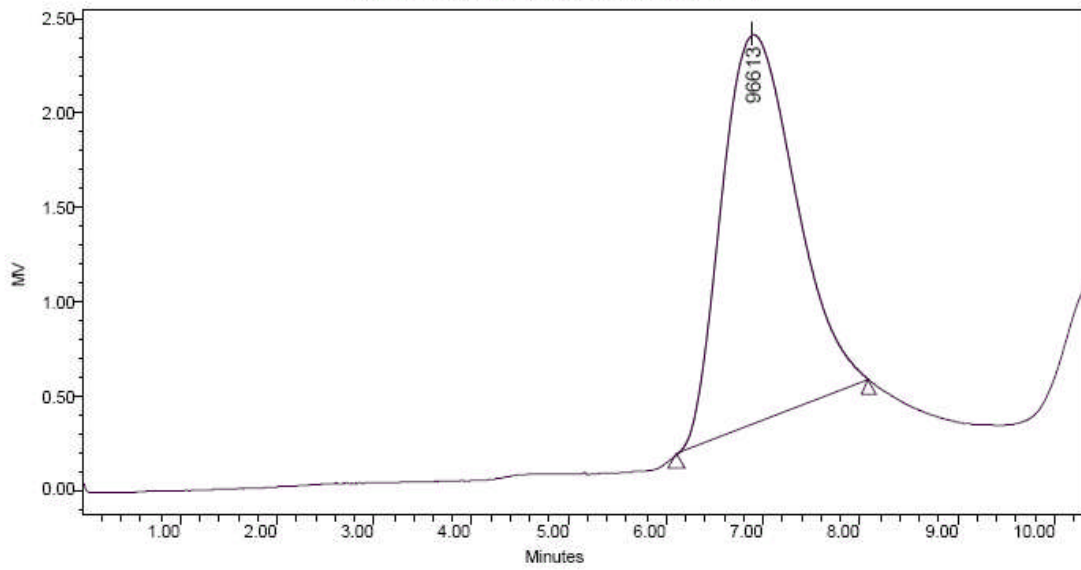
Project Name: kalibrasyon2
 Reported by User: System



SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	14	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	5/14/2008 6:04:46 PM
Vial:	51	Acq. Method:	icakmak
Injection #:	5	Date Processed:	5/14/2008 6:22:29 PM
Injection Volume:	50.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	10.30 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	

Broad Unknown Relative Chromatogram



Broad Unknown Relative Peak Table

Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	72980	89259	96613	105151	118488	1.223071	1.178038	1.327453

Ek Şekil 26'nın devamı

KAFKAS

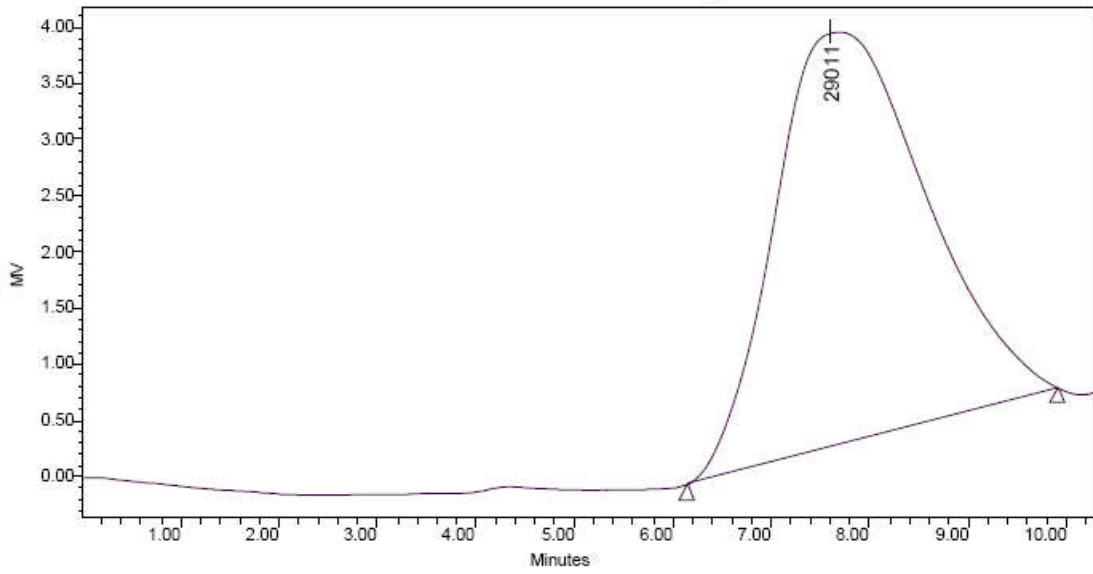
Project Name: kalibrasyon2
 Reported by User: System



SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	15	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	5/14/2008 5:49:27 PM
Vial:	51	Acq. Method:	icakmak
Injection #:	4	Date Processed:	5/14/2008 6:01:11 PM
Injection Volume:	50.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	10.30 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	

Broad Unknown Relative Chromatogram



Broad Unknown Relative Peak Table

Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	50591	61563	29011	77111	95064	1.216878	1.252557	1.544179

Ek Şekil 26'nın devamı

KAFKAS

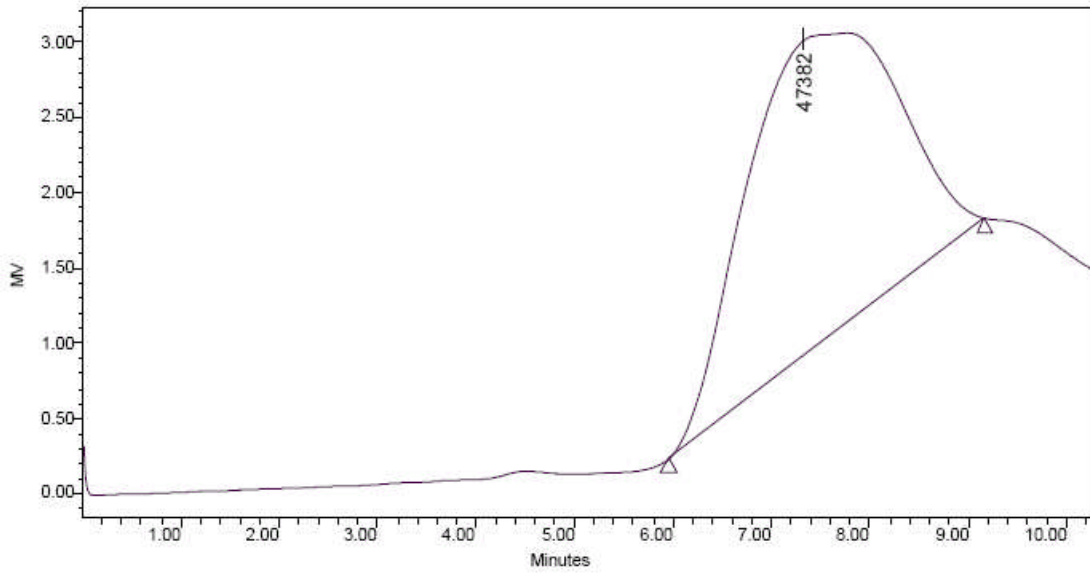
Project Name: kalibrasyon2
 Reported by User: System



SAMPLE INFORMATION

Sample Name: 16	Acquired By: System
Sample Type: Broad Unknown	Date Acquired: 5/14/2008 6:23:00 PM
Vial: 51	Acq. Method: icakmak
Injection #: 6	Date Processed: 5/14/2008 6:34:01 PM
Injection Volume: 50.00 ul	Channel Name: 410
Run Time: 10.30 Minutes	Channel Desc.: RI Detector
Column Type:	Sample Set Name:

Broad Unknown Relative Chromatogram



Broad Unknown Relative Peak Table

	Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1		58029	73666	47382	92626	110478	1.269467	1.257383	1.499730

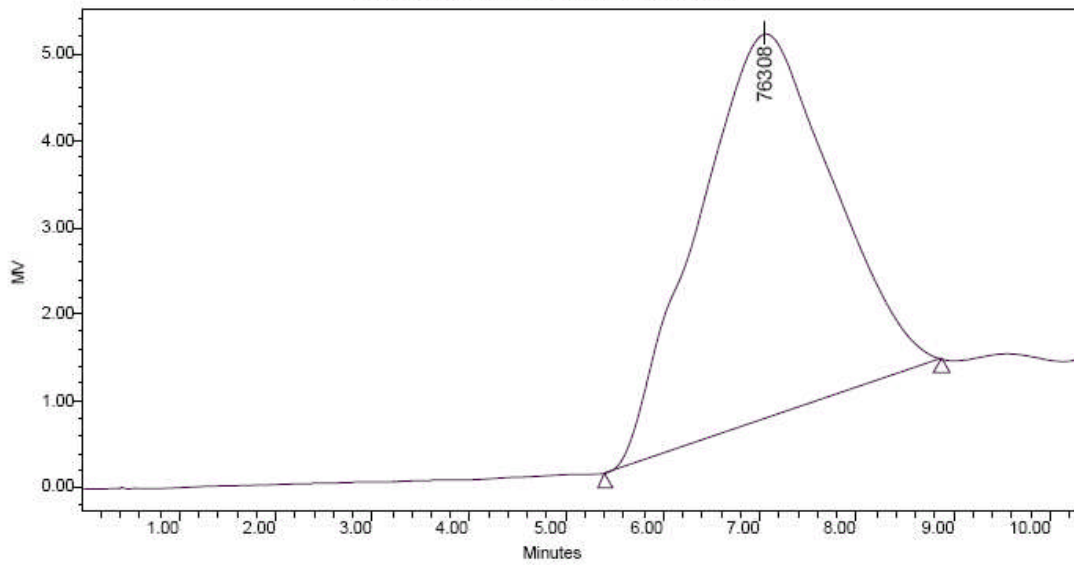
Ek Şekil 26'nın devamı

KAFKAS

Project Name: kalibrasyon2
 Reported by User: System

**SAMPLE INFORMATION**

Sample Name:	17	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	5/14/2008 6:39:06 PM
Vial:	51	Acq. Method:	icakmak
Injection #:	7	Date Processed:	5/14/2008 6:50:59 PM
Injection Volume:	50.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	10.30 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	

Broad Unknown Relative Chromatogram**Broad Unknown Relative Peak Table**

Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	64220	81648	76308	100649	117074	1.271374	1.232724	1.433887

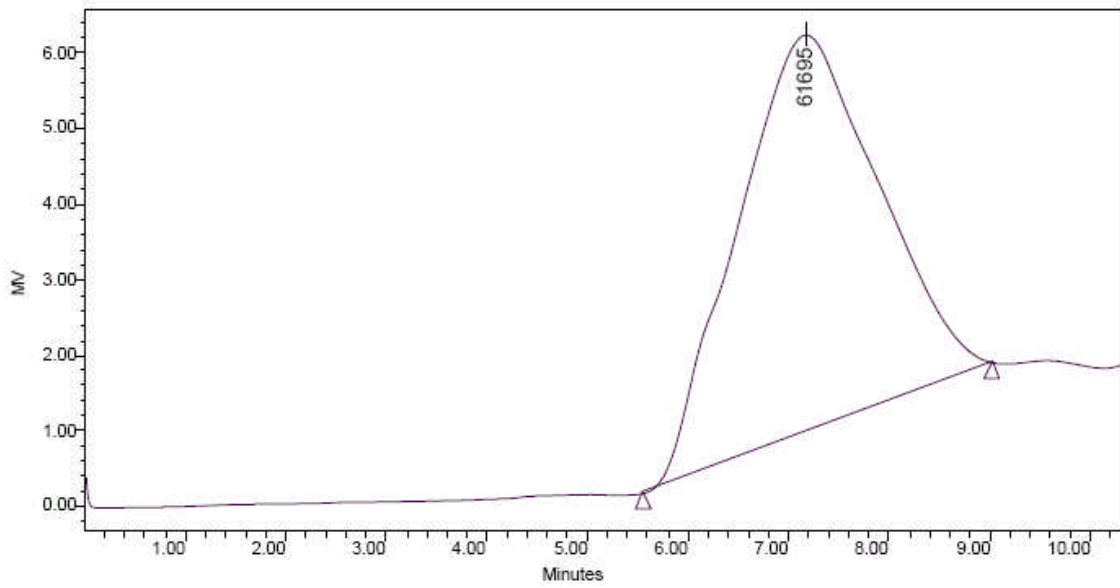
Ek Şekil 26'nın devamı

KAFKAS

Project Name: kalibrasyon2
 Reported by User: System

**SAMPLE INFORMATION**

Sample Name:	18	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	5/14/2008 7:02:09 PM
Vial:	51	Acq. Method:	icakmak
Injection #:	8	Date Processed:	5/14/2008 7:13:04 PM
Injection Volume:	50.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	10.30 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	

Broad Unknown Relative Chromatogram**Broad Unknown Relative Peak Table**

Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	61782	78524	61695	97632	114751	1.270997	1.243334	1.461339

Ek Şekil 26'nın devamı

Ek Tablo 1. S'in BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu

Adım No	Sıcaklık °C	Süre (saat)	CuBr (mol/L)	CuBr (g)	BBP (mol/L)	BBP (g)	Bby (g)	Stiren (g)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
1	0	6	$1,87 \times 10^{-2}$	0,067	$1,87 \times 10^{-2}$	0,2	0,073	14,68	9.8018	66,77	63745	52194	1,202
2	20	12	$1,87 \times 10^{-2}$	0,067	$1,87 \times 10^{-2}$	0,2	0,073	14,68	10,5064	71,57	66055	54509	1,212
3	30	24	$1,87 \times 10^{-2}$	0,067	$1,87 \times 10^{-2}$	0,2	0,073	14,68	10,9835	74,82	68964	55058	1,252
4	40	6	$1,87 \times 10^{-2}$	0,067	$1,87 \times 10^{-2}$	0,2	0,073	14,68	11,2933	76,93	69508	56058	1,240
5	40	12	$1,87 \times 10^{-2}$	0,067	$1,87 \times 10^{-2}$	0,2	0,073	14,68	11,5164	78,45	69964	57240	1,222
6	40	24	$1,87 \times 10^{-2}$	0,067	$1,87 \times 10^{-2}$	0,2	0,073	14,68	11,9891	81,87	71402	57552	1,241

Ek Tablo 2. S'in t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu

Adım No	Sıcaklık °C	Süre (saat)	CuBr (mol/L)	CuBr (g)	t-BuBP (mol/L)	t-BuBP (g)	bpy (g)	Stiren (g)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
7	0	6	$1,43 \times 10^{-2}$	0,05	$1,43 \times 10^{-2}$	0,1	0,054	10,87	6,2741	57,72	59453	50553	1,176
8	20	12	$1,43 \times 10^{-2}$	0,05	$1,43 \times 10^{-2}$	0,1	0,054	10,87	7,6622	70,49	61563	52996	1,217
9	30	24	$1,43 \times 10^{-2}$	0,05	$1,43 \times 10^{-2}$	0,1	0,054	10,87	8,0264	73,84	63754	53116	1,226
10	40	6	$1,43 \times 10^{-2}$	0,05	$1,43 \times 10^{-2}$	0,1	0,054	10,87	8,2209	75,63	64754	57240	1,222
11	40	12	$1,43 \times 10^{-2}$	0,05	$1,43 \times 10^{-2}$	0,1	0,054	10,87	8,3862	77,15	65402	60072	1,231
12	40	24	$1,43 \times 10^{-2}$	0,05	$1,43 \times 10^{-2}$	0,1	0,054	10,87	8,6188	79,29	66160	62118	1,225

Ek Tablo 3. BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen makroperoksi PS başlatıcı sistemi ile MMA'nın 80°C'deki Poli (S-b-MMA) blok kopolimer sentezi

Adım No	Polistiren başlatıcı Miktarı (g)	Monomer MMA (g)	Süre (saat)	Polimer miktarı (g)	% Dönüşüm	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
13	0,0938	0,2814	2	0,2326	82,4	73296	60072	1,220
14	0,0962	0,2886	4	0,2431	83,2	76581	62118	1,233
15	0,0970	0,2910	6	0,2407	86,2	88469	72008	1,229
16	0,0992	0,2976	8	0,2548	88,3	100459	81122	1,238
17	0,0921	0,2763	10	0,2736	92,7	104452	86062	1,214
18	0,0994	0,2982	12	0,2752	93,8	111055	91100	1,219

Ek Tablo4. t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen makroperoksi PS başlatıcı sistemi ile MMA'nın 80°C'deki Poli (S-b-MMA) blok kopolimer sentezi

Adım No	Polistiren başlatıcı Miktarı (g)	Monomer MMA (g)	Süre (saat)	Polimer miktarı (g)	% Dönüşüm	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
19	0,0941	0,2823	2	0,2293	81,5	73666	58029	1,269
20	0,0974	0,2922	4	0,2389	82,8	78524	61782	1,271
21	0,0931	0,2793	6	0,2453	84,3	81648	64220	1,272
22	0,0962	0,2886	8	0,2592	87,1	89269	70990	1,257
23	0,0921	0,2763	10	0,2508	90,8	89408	72291	1,237
24	0,0994	0,2982	12	0,2722	91,3	95725	77171	1,240

Ek Tablo 5. BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PS ile PBd'nin 90°C'deki graft kopolimer sentezi

Adım No	Polistiren başlatıcı Miktarı (g)	PBd (g)	Süre (saat)	Polimer miktarı (g)	% Dönüşüm	Çapraz Bağlı Polimer miktarı		q_v ($CHCl_3$)
						g	% Dön	
25	0,102	0,101	2	0,167	82,27	0,140	68,96	8,62
26	0,101	0,102	4	0,174	85,71	0,147	72,41	6,40
27	0,102	0,103	6	0,191	93,17	0,157	76,58	4,77
28	0,103	0,102	8	0,195	95,12	0,166	80,98	3,54
29	0,101	0,101	10	0,193	95,54	0,167	82,67	3,14

Ek Tablo 6. t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PS ile PBd'nin 90°C'deki graft kopolimer sentezi

Adım No	Polistiren başlatıcı Miktarı (g)	PBd (g)	Süre (saat)	Polimer miktarı (g)	% Dönüşüm	Çapraz Bağlı Polimer miktarı		q_v ($CHCl_3$)
						g	% Dön	
30	0,101	0,102	2	0,143	70,44	0,101	49,75	9,03
31	0,102	0,101	4	0,151	74,38	0,112	55,17	7,22
32	0,103	0,102	6	0,167	81,46	0,120	58,54	4,63
33	0,102	0,103	8	0,168	82,44	0,124	60,49	5,11
34	0,101	0,101	10	0,170	84,16	0,130	64,36	3,62

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Trabzon'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Trabzon'da tamamladıktan sonra 1999 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 1 yıl İngilizce hazırlık olmak üzere toplam 5 yıl öğrenim gördü. 18 / 06 / 2004 yılında buradan mezun oldu ve Ekim 2004'te Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Kimya Öğretmenliği Bölümü'nde tezsiz yüksek lisans yaptı. 3 dönem öğrenim gördükten sonra buradan mezun oldu. 2005 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı'nda tezli yüksek lisansa başladı. Yabancı dili İngilizcedir.