

149559

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YENİ BİR BAŞLATICI SİSTEMİ İLE METİL METAKRİLATIN ATOM  
TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU

Temel ÖZTÜRK

149559

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"Doktor"  
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06.03.2006  
Tezin Savunma Tarihi : 07.04.2006

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Rıza ABBASOĞLU  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Temel SAVAŞKAN  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Baki HAZER

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT

Trabzon 2006

## ÖNSÖZ

“Yeni Bir Başlatıcı Sistemi ile Metil Metakrilatın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu” adlı doktora tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Programında yapılmıştır. Deneysel çalışmaların büyük bir kısmı K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Çekme deneyleri K.T.Ü. Tıp Fakültesi Ortopedi Anabilim Dalında yapılmıştır. GPC analizleri Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde alınmıştır. Bu çalışmada mono ve di-bromometil benzoil peroksitler ve CuX/bpy (X: Br, Cl) başlatıcı sistemleri kullanılarak metil metakrilatın ATRP reaksiyonlarıyla bazı yeni makroperoksi başlatıcılar sentezlenmiş, çeşitli yöntemlerle karakterizasyonları yapılmış, kuantum kimyasal özellikleri araştırılmıştır. Makroperoksi başlatıcılar kullanılarak blok kopolimerler, multikomponentler, graft kopolimerler sentezlenmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır. Sentezlenen polimerlerin çekme deneyleri gerçekleştirilerek mekanik dayanımları incelenmiştir.

ATRP konusunda çalışmamı sağlayan, engin bilgilerinden yararlandığım, desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen başta tez danışmanım Sayın Hocam Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ olmak üzere, GPC ölçümlerinin alınmasında yardımcı olan, her konuda eşsiz bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Baki HAZER’e, moleküler hesaplamaların yapılmasındaki teşvik edici ve yol göstericiliğiyle her zaman yanımda olan Sayın Prof. Dr. Rıza ABBASOĞLU’na, mekanik deneylerde elde edilen verilerin yorumlanmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Temel SAVAŞKAN’a, çekme deneylerinin alınmasında yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Ahmet Uğur TURHAN’a ve çoğu zaman çok geç saatlere kadar süren çalışmalar boyunca bana göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı sevgili eşim Özgün ÖZTÜRK’e teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca, tezimin çalışmalarında bana madde ve malzeme desteği sağlayarak NMR ve FT-IR cihazlarını kullanmama izin veren Kimya Bölüm Başkanlığına ve K.T.Ü. Araştırma Fonuna teşekkür ederim.

Temel ÖZTÜRK

Trabzon 2006

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XVII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIX
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	3
1.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler.....	3
1.2.2. Bileşiklerin Kaynağına Göre Polimerler.....	4
1.2.3. Polimer Zincirinin Şekline Göre Polimerler.....	4
1.2.4. Isısal Davranışlarına Göre Polimer.....	6
1.2.5. Teknolojik Kullanımlarına Göre Polimerler.....	6
1.2.6. Polimer Zincirinin Düzenlenişine Göre Polimerler.....	6
1.2.7. Tekrarlayan Birimin Bileşimine Göre Polimerler.....	7
1.2.8. Polimerizasyon Yöntemlerine Göre Polimerler.....	7
1.2.9. Mekanik Özelliklerine Göre Polimerler.....	7
1.2.10. Monomer Çeşitlerine Göre Polimerler.....	8
1.3. Polimerlerde Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı.....	9
1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması ( $M_n$ ).....	10
1.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması ( $M_w$ ).....	10
1.3.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması ( $M_v$ ).....	11
1.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	11
1.5. Polimerlerin Termal Davranışları.....	14
1.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	15
1.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	18
1.8. Polimerleşme Yöntemleri.....	19
1.8.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	19

1.8.2.	Katılma Polimerizasyonu.....	20
1.8.2.1.	Serbest Radikalik Polimerizasyonu.....	21
1.8.2.1.1.	Başlama Basamağı.....	23
1.8.2.1.2.	Çoğalma Basamağı.....	24
1.8.2.1.3.	Sonlama Basamağı.....	24
1.8.2.1.4.	Zincir Transferi.....	25
1.8.2.2.	Koordinasyon Polimerizasyonu.....	26
1.8.2.3.	İyonik Polimerizasyon.....	27
1.8.2.3.1.	Anyonik Polimerizasyon.....	27
1.8.2.3.2.	Kasyonik Polimerizasyon.....	30
1.8.2.3.2.1.	Başlama Adımı.....	31
1.8.2.3.2.2.	Çoğalma Adımı.....	32
1.8.2.3.2.3.	Zincir Transferi .....	33
1.8.2.3.2.4.	Sonlanma Adımı.....	33
1.8.2.4.	Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Reaksiyonları (ATRP).....	34
1.8.2.4.1.	ATRP Mekanizması.....	39
1.8.2.4.2.	ATRP’de Kullanılan Monomerler.....	42
1.8.2.4.3.	ATRP’de Kullanılan Başlatıcılar.....	43
1.8.2.4.4.	ATRP’de Kullanılan Katalizörler.....	45
1.8.2.4.5.	ATRP’de Kullanılan Ligantlar.....	47
1.8.2.4.6.	ATRP’de Kullanılan Çözücüler.....	49
1.8.2.4.7.	ATRP’de Halojen Değişimi.....	50
1.8.2.4.8.	ATRP’de Kullanılan Safılaştırma Yöntemleri.....	51
1.8.2.4.8.1.	Kolon Kromatografisi Yöntemi.....	51
1.8.2.4.8.2.	Çöktürme Yöntemi.....	51
1.9.	Blok Kopolimerler.....	51
1.10.	Graft Kopolimerler.....	55
1.11.	Fraksiyonlu Çöktürme Yöntemi ile Blok Kopolimer Karakterizasyonu.....	58
1.12.	Çapraz Bağlı Polimerler.....	58
1.13.	Polimerlerin Mekanik Özellikleri.....	59
1.13.1.	Polimerlerin Mekanik Dayanımı.....	60
1.13.2.	Polimerlerin Gerilme – Birim Şekil Değişirme Eğrileri.....	61
1.13.3.	Polimerlerin Yapısal Özelliklerin Mekanik Özellikler Üzerindeki Etkileri.....	65

2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	67
2.1.	Kullanılan Maddeler.....	69
2.2.	Kullanılan Aletler.....	69
2.2.1.	Rotary Evaporatör.....	69
2.2.2.	Isıticılı Magnetik Karıştırıcı.....	69
2.2.3.	Vakumlu Etüv.....	69
2.2.4.	Yağ Banyosu.....	69
2.2.5.	FT-IR Spektrofotometre.....	70
2.2.6.	NMR Spektrofotometre.....	70
2.2.7.	Jel Geçirgenlik Kromatografisi.....	70
2.2.8.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri.....	70
2.2.9.	Kriyostat.....	71
2.2.10.	Çekme Testi Cihazı.....	71
2.2.11.	Taramalı Elektron Mikroskobu.....	71
2.3.	Deneylerin Yapılışı.....	71
2.3.1.	4-Bromometil Benzoil Klorür Sentezi.....	71
2.3.2.	Mono-Bromometil Benzoil Peroksit (Bromometil Benzoil t-Butil Peroksi Ester), t-BuBP Sentezi.....	72
2.3.3.	Di-Bromometil Benzoil Peroksit [Bis (4-bromometil benzoil) Peroksit], BBP Sentezi.....	73
2.3.4.	MMA'ın, BBP / CuCl / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak ATRP ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi.....	73
2.3.5.	MMA'ın, BBP / CuCl / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak Farklı Reaksiyon Şartlarındaki ATRP Reaksiyonu ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi.....	75
2.3.6.	MMA'ın, BBP / CuBr / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak ATRP ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi.....	75
2.3.7.	MMA'ın, BBP / CuBr / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak Farklı Reaksiyon Şartlarındaki ATRP ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi...	77
2.3.8.	MMA, t-BuBP / CuCl / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak ATRP ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi.....	77
2.3.9.	MMA, t-BuBP / CuCl / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak Farklı Reaksiyon Şartlarındaki ATRP ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi...	79
2.3.10.	MMA, t-BuBP / CuBr / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak ATRP ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi.....	79
2.3.11.	MMA, t-BuBP / CuBr / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak Farklı Reaksiyon Şartlarındaki ATRP ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi...	81

2.3.12.	Çöktürme Yöntemi ile PMMA-Peroksitin Saflaştırılması.....	81
2.3.13.	BBP'den CuCl / bpy Katalizörü ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Stiren (S) Kopolimerizasyonu .....	82
2.3.14.	BBP'den CuBr / bpy Katalizörü ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Stiren Kopolimerizasyonu .....	83
2.3.15.	t-BuBP'den CuCl / bpy Katalizörü ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Stiren Kopolimerizasyonu .....	84
2.3.16.	t-BuBP'den CuBr / bpy Katalizörü ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Stiren Kopolimerizasyonu .....	85
2.3.17.	BBP'den CuBr / bpy Katalizörü ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Akrilik Asit (AA) Kopolimerizasyonu.....	86
2.3.18.	BBP'den CuCl / bpy Katalizörü ile Elde Edilen PMMA Başlatıcılı Poli (MMA-b-S) ile Akrilik Asidin Polimerizasyonuyla Multikomponent Sentezi.....	87
2.3.19.	BBP'den CuBr / bpy Katalizörü ile Elde Edilen PMMA Başlatıcılı Poli (MMA-b-S) ile Akrilik Asidin Polimerizasyonuyla Multikomponent Sentezi.....	88
2.3.20.	BBP'den CuBr / bpy Katalizör Sistemi ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Polibutadienin (PBd) Graft Kopolimerizasyonu.....	88
2.3.21.	BBP'den CuCl / bpy Katalizör Sistemi ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Polibutadienin Graft Kopolimerizasyonu.....	89
2.3.22.	BBP'den CuBr / bpy Katalizör Sistemi ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Doğal Kauçuğun (RSS-3) Graft Kopolimerizasyonu.....	89
2.3.23.	BBP'den CuCl / bpy Katalizör Sistemi ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Doğal Kauçuğun Graft Kopolimerizasyonu.....	90
2.3.24.	t-BuBP'den CuBr / bpy Katalizör Sistemi ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Polibutadienin Graft Kopolimerizasyonu.....	90
2.3.25.	t-BuBP'den CuCl / bpy Katalizör Sistemi ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Polibutadienin Graft Kopolimerizasyonu.....	91
2.3.26.	t-BuBP'den CuBr / bpy Katalizör Sistemi ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Doğal Kauçuğun Graft Kopolimerizasyonu.....	91
2.3.27.	t-BuBP'den CuCl / bpy Katalizör Sistemi ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Doğal Kauçuğun Graft Kopolimerizasyonu.....	91
2.3.28.	Makroperoksi Başlatıcıların, Multikomponentlerin, Blok ve Graft Kopolimerlerin Spektroskopik, DSC, GPC ve SEM ile Karakterizasyonu.....	91
2.3.29.	Blok Kopolimerlerin ve Multikomponentlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri ile Karakterizasyonu.....	92
2.3.30.	Peroksijen Miktarı Tayini.....	92
2.3.31.	Çapraz Bağlı Polimerlerin Şişme Oranlarının ( $q_v$ ) Hesaplanması.....	92

2.3.32.	Makroperoksi Başlatıcıların ve Blok Kopolimerlerin Çekme Deneyleri...	93
2.3.33.	Graft Kopolimerlerin Çekme Deneyleri .....	94
2.3.34.	Çeşitli Oranlardaki PMMA Makroperoksi Başlatıcı - Odun Unu Karışımlarının Çekme Deneyleri.....	95
2.4.	Başlatıcı Sistemleri için Hesaplama Yöntemi.....	96
3.	BULGULAR.....	97
3.1.	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Reaksiyonları ile PMMA Makroperoksi Başlatıcıların Sentezi.....	97
3.1.1.	BBP Kullanılarak Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Reaksiyonları ile PMMA Makroperoksi Başlatıcıların Sentezi.....	98
3.1.2.	t-BuBP Kullanılarak Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Reaksiyonları ile PMMA Makroperoksi Başlatıcıların Sentezi.....	101
3.2.	PMMA Makroperoksi Başlatıcılarda Bulunan Safsızlıkların Giderilmesi	103
3.3.	t-BuBP ve BBP'nin Peroksijen Miktarı Tayini.....	104
3.4.	Makroperoksi Başlatıcıların Stiren Monomeri ile Blok Kopolimerizasyon.	104
3.4.1.	İki Ucu Bromlu-PMMA-Peroksit ile Stirenin Isıl Polimerizasyonu.....	106
3.4.2.	Brom Uçlu-PMMA-Peroksit ile Stirenin Isıl Polimerizasyonu.....	108
3.5.	Makroperoksi Başlatıcıların Akrilik Asit Monomeri ile Blok Kopolimerizasyonu.....	108
3.6.	Blok Kopolimerlerin AA Polimerizasyonu ile Multikomponentlerin Sentezi.....	110
3.7.	Graft Kopolimerlerin Sentezi.....	112
3.7.1.	PMMA Başlatıcılar ile Polibutadienin Graft Kopolimerleri.....	113
3.7.2.	PMMA Başlatıcılar ile Doğal Kauçuğun Graft Kopolimerleri.....	114
3.8.	Çekme Deneyleri.....	116
3.9.	2,2'-Bipridin-CuBr ve 2,2'-Bipridin-CuCl Başlatıcı Sistemleri için Hesaplamalar.....	117
4.	TARTIŞMA.....	118
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	125
6.	KAYNAKLAR.....	127
7.	EKLER.....	137
	ÖZGEÇMİŞ.....	211

## ÖZET

Mono/di-bromometil benzoil peroksitler (t-BuBP, BBP) ve CuX/2,2'-bipridin (X: Br ve Cl) başlatıcı sistemleri kullanılarak MMA'nın (metil metakrilat) ATRP (atom transfer radikal polimerizasyon) reaksiyonları ile makromonomerik peroksi başlatıcılar, PMMA (polimetil metakrilat) sentezlendi. Elde edilen başlatıcılar, NMR, FT-IR, GPC, SEM ve DSC teknikleriyle karakterize edildi. 80°C sıcaklıkta farklı zamanlarda makromonomerik PMMA başlatıcıların S (stiren) ve AA (akrilik asit) ile blok kopolimerizasyonu sonucu çözünebilir poli (MMA-b-S) ve poli (MMA-b-AA) blok kopolimerler elde edildi. Blok kopolimerler, NMR, FT-IR, GPC, SEM, DSC ve fraksiyonlu çöktürme teknikleriyle karakterize edildi. Peroksijen grubu içeren poli (MMA-b-S) blok kopolimerleri, AA ile 90°C sıcaklıkta farklı zamanlarda polimerleştirildi. Elde edilen poli (MMA-b-S-b-AA) multikomponentler NMR, FT-IR, GPC, SEM, DSC ve fraksiyonlu çöktürme teknikleriyle karakterize edildi. Peroksijen grubuna sahip makromonomerik PMMA başlatıcılar kullanılarak PBd (polibütadien) ve doğal kauçuk ile 90°C sıcaklıkta farklı zamanlarda graft kopolimerler elde edildi. Çözünen ve çözünmeyen kısımlar birbirinden ayrıldı. Çapraz bağlı graft kopolimerlerin CHCl<sub>3</sub>'deki şişme oranları incelendi. Sentezlenen graft kopolimerlerin karakterizasyonu FT-IR, SEM ve DSC teknikleri kullanılarak yapıldı. Temel parametrelerin (sıcaklık, zaman) sentez üzerine etkileri incelendi. Sentezlenen PMMA başlatıcılar, blok ve graft kopolimerlerden alınan örnekler çekme deneylerine tabi tutularak bulunan mukavemet ve süneklik gibi bazı mekanik özellikleri belirlendi. 2,2'-bipridin/CuBr ve 2,2'-bipiridin/CuCl başlatıcı sistemlerinin geometrik özelliklerinin hesaplanması ve molekül modellerinin gösterimi MM2 metodu yardımı ile gerçekleştirildi. Moleküler sistemlerinin tam geometrik optimizasyonu Polak-Ribiere (conjugate-gradient) algoritması kullanılarak yapıldı ve RMS gradienti 0.0001 kcal (Å mol)<sup>-1</sup>'dir. Bütün hesaplamalarda HyperChem 7.5 programı kullanıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu, Makromonomerik Peroksi Başlatıcı, Multikomponent, Blok ve Graft Kopolimer, Şişme Oranı, Mekanik Özellikler, MM2 Moleküler Mekanik Hesaplamalar.



## SUMMARY

### Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using A New Initiating System

Macromonomeric peroxy initiators, PMMA (polymethyl methacrylate) were synthesized via ATRP (atom transfer radical polymerization) of MMA (methyl methacrylate) by using the mono/di-bromomethyl benzoyl peroxides and CuX/2,2'-bipyridine (X: Br and Cl) initiating systems. The initiators were characterized by NMR, FT-IR, GPC, SEM, and DSC techniques. Soluble poly (MMA-b-S) and poly (MMA-b-AA) block copolymers were obtained as a result of the block copolymerization with styrene (S) and AA (acrylic acid) of macromonomeric PMMA initiators at different times at 80°C. The block copolymers were characterized by NMR, FT-IR, GPC, SEM, DSC, and fractional precipitation techniques. Poly (MMA-b-S) block copolymers having peroxygen groups were polymerized with AA for different times at 90°C. Poly (MMA-b-S-b-AA) multicomponents obtained were characterized by NMR, FT-IR, GPC, SEM, DSC and fractional precipitation techniques. Graft copolymers were obtained by using macromonomeric PMMA initiators having peroxygen group with PBd (polybutadiene) and natural rubber for different times at 90°C. The soluble and insoluble parts were separated. The swelling ratios of crosslinked graft copolymers were investigated in CHCl<sub>3</sub>. Graft copolymers synthesized were characterized by FT-IR, SEM, DSC, and fractional precipitation techniques. The principal parameters (temperature and time) affecting the synthesis were examined. Tensile tests were carried out on the sample prepared from the initiators, block and graft copolymers synthesized. It is a result of these tests some mechanical properties including tensile strengths and percentage elongations of the samples were determined. The molecular model analyses for the initiator systems were achieved using MM2 method. Full geometry optimization was carried out employing the Polak-Ribiere (conjugate-gradient) method until an RMS gradient was reached to 0.0001 kcal (Å mol)<sup>-1</sup>. HyperChem 7.5 program was performed for all of the calculations.

**Key Words:** Atom Transfer Radical Polymerization, Macromonomeric Peroxy Initiator, Multicomponent, Block and Graft Copolymer, Swelling Ratio, Mechanical Properties, MM2 Molecular Mechanic Calculations.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1.	Polidimetilsiloksan (silikon).....	3
Şekil 2.	Polietilen.....	4
Şekil 3.	Doğal kauçuk.....	4
Şekil 4.	Polivinil klorür zinciri.....	5
Şekil 5.	Dallanmış bir polimerin şematik gösterimi.....	5
Şekil 6.	Kısmen vulkanize edilmiş kauçuk.....	5
Şekil 7.	Yarı kristalin bir polimerde kristalin ve amorf bölgelerin şematik gösterimi.....	7
Şekil 8.	Bir GPC kromatogram örneği.....	13
Şekil 9.	GPC cihazının şematik gösterimi.....	14
Şekil 10.	DSC cihazının şematik gösterimi.....	16
Şekil 11.	DSC ile gözlenebilecek üç olaya ait eğriler.....	17
Şekil 12.	Polimerik maddeler için karşılaşılan diferansiyel termogram.....	18
Şekil 13.	Hekzametilendiamin ile adipikasidin kondenzasyon polimerizasyonu.....	19
Şekil 14.	Trifenilmetil radikalının oluşumu.....	21
Şekil 15.	Bazı serbest radikalik polimerizasyon başlatıcıları.....	22
Şekil 16.	Serbest radikal polimerizasyonda başlama basamağı.....	23
Şekil 17.	Serbest radikal polimerizasyonda çoğalma basamağı.....	24
Şekil 18.	Serbest radikal polimerizasyonda birleşerek sonlanma.....	25
Şekil 19.	Serbest radikal polimerizasyonda orantsız sonlanma.....	25
Şekil 20.	Zincir transfer tepkimesinin genel gösterimi.....	26
Şekil 21.	Anyonik polimerizasyonla polimerleştirilen monomerler.....	28
Şekil 22.	Stirenin potasyum amitle anyonik polimerizasyonu.....	29
Şekil 23.	Kasyonik polimerizasyon monomerleri.....	30

Şekil 24.	Kuvvetli protonik asitlerin iyonlarına ayrışması.....	31
Şekil 25.	HA kuvvetli asidinin monomere proton aktarımıyla katyonik aktif merkez oluşumu.....	31
Şekil 26.	Bazı Lewis asitlerinin iyonlarına ayrışma denklemleri.....	32
Şekil 27.	$H^+(BF_3OH)^-$ kompleksinin başlama tepkimesi.....	32
Şekil 28.	$BF_3$ ve $H_2O$ 'nun verdiği katalizör/kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle verdiği büyüme tepkimesi.....	33
Şekil 29.	Katyonik polimerizasyonda bir zincir transfer adımı.....	33
Şekil 30.	Sonlanma adımında katalizörün ayrılması.....	34
Şekil 31.	Aktif merkezlerin bir XA asidiyle etkileşerek sonlanması.....	34
Şekil 32.	ATRP reaksiyonu ile polistiren ve poli (S-b-MMA) sentezi.....	38
Şekil 33.	ATRP reaksiyonu ile EVA-PMMA graft kopolimer sentezi.....	39
Şekil 34.	Atom transfer radikal polimerizasyon reaksiyonlarının genel mekanizması	40
Şekil 35.	$Cu^I X / 2, 2'$ -bipridin (X: Br ya da Cl) ile katalizlenen ATRP için önerilen mekanizma.....	40
Şekil 36.	ATRP'deki temel reaksiyonlar.....	41
Şekil 37.	ATRP'de kullanılan bazı monomerler.....	43
Şekil 38.	ATRP'de kullanılan bazı başlatıcılar.....	44
Şekil 39.	$[Cu^I(bpy)X_2]$ (X: Br, Cl v.b.) dimer yapısı.....	46
Şekil 40.	ATRP'de kullanılan bazı ligantlar.....	48
Şekil 41.	PS'nin $CuBr / 2,2'$ -bipridin katalizörlüğünde ATRP ile sentezi.....	49
Şekil 42.	ATRP'de halojen değişimi.....	50
Şekil 43.	Blok kopolimer.....	52
Şekil 44.	Mekaniksel öğütme ile blok kopolimer oluşumu.....	53
Şekil 45.	Polistirenin fotopolimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi.....	54
Şekil 46.	Poli (etilen oksit-b-propilen oksit) blok kopolimeri.....	54
Şekil 47.	Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi.....	55
Şekil 48.	Poli (bütadien-g-stiren) graft kopolimer sentezi.....	56
Şekil 49.	Poli (etilen-g-stiren) graft kopolimerinin sentezi.....	57

Şekil 50.	Poli (vinil klorür-g-stiren) graft kopolimerinin sentezi.....	57
Şekil 51.	Yarı-kristalin polimerlerde örnek gerilme – birim uzama eğrisi.....	63
Şekil 52.	Polimer numunesinin çekme deney gösterimi.....	65
Şekil 53.	4- Bromometil benzoil klorürün sentez reaksiyonu.....	72
Şekil 54.	t-BuBP'nin sentez reaksiyonu.....	72
Şekil 55.	BBP'in sentez reaksiyonu.....	73
Şekil 56.	Makroperoksi PMMA başlatıcının BBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemi ile oluşum reaksiyonu.....	75
Şekil 57.	Makroperoksi PMMA başlatıcının BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile oluşum reaksiyonu.....	77
Şekil 58.	Makroperoksi PMMA başlatıcının t-BuBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemi ile oluşum reaksiyonu.....	79
Şekil 59.	Makroperoksi PMMA başlatıcının t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile oluşum reaksiyonu.....	81
Şekil 60.	BBP'li başlatıcı kullanılarak sentezlenen klor son uçlu poli (MMA-b-S) blok kopolimeri.....	83
Şekil 61.	BBP'li başlatıcı kullanılarak sentezlenen brom son uçlu P(MMA-b-S) blok kopolimeri.....	84
Şekil 62.	t-BuBP'li başlatıcı kullanılarak sentezlenen klor son uçlu P(MMA-b-S) blok kopolimeri.....	85
Şekil 63.	t-BuBP'li başlatıcı kullanılarak sentezlenen brom son uçlu P(MMA-b-S) blok kopolimeri.....	86
Şekil 64.	BBP'li başlatıcı kullanılarak sentezlenen brom son uçlu poli (MMA-b-AA) blok kopolimeri.....	87
Şekil 65.	PMMA makroperoksi başlatıcı ile PBd'nin graft kopolimeri.....	89
Şekil 66.	PMMA makroperoksi başlatıcı ile doğal kauçuğun graft kopolimeri.....	90
Şekil 67.	Çekme deneylerinde polimer numunesinin almış olduğu durumlar.....	94
Şekil 68.	Makroperoksi PMMA başlatıcının Cu-bpy Br / BBP başlatıcı sistemi ile reaksiyon oluşum mekanizması.....	99
Şekil 69.	BBP kullanılarak ATRP ile sentezlenen PMMA makrobaşlatıcının SEM mikrofilmleri.....	101
Şekil 70.	t-BuBP kullanılarak ATRP ile sentezlenen PMMA makrobaşlatıcıların SEM mikrofilmleri.....	103

Şekil 71.	Poli (MMA-b-S) blok kopolimerinin SEM mikrofilmleri.....	105
Şekil 72.	Makroperoksi PMMA başlatıcı ile stirenin serbest radikal polimerizasyon reaksiyon mekanizması.....	107
Şekil 73.	Poli (MMA-b-S-b-AA) multiblok kopolimerlerinin SEM mikrofilmleri.....	111
Şekil 74.	Poli (MMA-g-PBd) graft kopolimerinin SEM mikrofilmleri.....	113
Şekil 75.	Poli (MMA-g-doğal kauçuk) graft kopolimerinin SEM mikrofilmleri.....	115
Şekil 76.	2,2'-bipridin-CuBr ve 2,2'-bipiridin-CuCl kompleksleri.....	117
Ek Şekil 1.	BBP kullanılarak ATRP ile sentezlenen PMMA başlatıcının NMR spektrumu.....	154
Ek Şekil 2.	BBP kullanılarak ATRP ile sentezlenen PMMA başlatıcının FT-IR spektrumu.....	155
Ek Şekil 3.	BBP içeren PMMA makroperoksi başlatıcın DSC spektrumu.....	156
Ek Şekil 4.	40 <sup>0</sup> C'de MMA'ın BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu dönüşümü.....	157
Ek Şekil 5.	MMA'ın BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu dönüşümü.....	158
Ek Şekil 6.	MMA'ın BBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu.....	159
Ek Şekil 7.	MMA'ın BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile elde edilen makro başlatıcıların elastik modulüs-polimerleşme sıcaklığı grafiği.....	160
Ek Şekil 8.	40 <sup>0</sup> C'de MMA'ın BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile elde edilen makro başlatıcıların elastik modulüs-polimerleşme süresi grafiği.....	161
Ek Şekil 9.	MMA'ın BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile elde edilen makro başlatıcıların çekme dayanımı-polimerleşme sıcaklığı grafiği.....	162
Ek Şekil10.	40 <sup>0</sup> C'de MMA'ın BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile elde edilen makro başlatıcıların çekme dayanımı-polimerleşme süresi grafiği.....	163
Ek Şekil 11.	t-BuBP kullanılarak ATRP ile sentezlenen PMMA başlatıcının NMR spektrumu.....	164
Ek Şekil 12.	t-BuBP kullanılarak ATRP ile sentezlenen PMMA başlatıcının FT-IR spektrumu.....	165
Ek Şekil 13.	t-BuBP içeren PMMA makroperoksi başlatıcın DSC spektrumu.....	166
Ek Şekil 14.	MMA'ın t-BuBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu.....	167
Ek Şekil 16.	MMA'ın t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile elde edilen makro başlatıcıların elastik modulüs-polimerleşme sıcaklığı grafiği.....	169

Ek Şekil 17.	MMA'ın t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile elde edilen makro başlatıcıların çekme dayanımı-polimerleşme sıcaklığı grafiği.....	170
Ek Şekil 18.	Poli (MMA-b-S) blok kopolimerinin NMR spektrumu.....	171
Ek Şekil 19.	Poli (MMA-b-S) blok kopolimerin FT-IR spektrumu.....	172
Ek Şekil 20.	BBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile 80°C'de sentezlenen poli (MMA-b-S) blok kopolimer dönüşümü.....	173
Ek Şekil 21.	BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile 80°C'de sentezlenen poli (MMA-b-S) blok kopolimer dönüşümü.....	174
Ek Şekil 22.	BBP içeren PMMA başlatıcının stiren ile sentezlenen poli (MMA-b-S) blok kopolimerinin DSC eğrisi.....	175
Ek Şekil 23.	t-BuBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile stirenin 80°C'deki poli (MMA-b-S) blok kopolimer dönüşümü.....	176
Ek Şekil 24.	t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile 80°C'deki poli (MMA-b-S) blok kopolimer dönüşümü.....	177
Ek Şekil25a	t-BuBP içeren PMMA başlatıcının stiren ile sentezlenen poli (MMA-b-S) blok kopolimerinin DSC eğrisi.....	178
Ek Şekil25b	t-BuBP içeren PMMA başlatıcının stiren ile sentezlenen poli (MMA-b-S) blok kopolimerinin DSC eğrisi.....	179
Ek Şekil 26.	BBP / CuCl / bpy katalizörü ile elde edilen PMMA başlatıcılı poli (MMA-b-S) ile 90°C'de akrilik asit polimerizasyonu ile sentezlenen multikomponent dönüşümü.....	180
Ek Şekil 27.	BBP / CuBr / bpy katalizörü ile elde edilen PMMA başlatıcılı poli (MMA-b-S) ile 90°C'de akrilik asit polimerizasyonu ile sentezlenen multikomponent dönüşümü.....	181
Ek Şekil 28.	Poli (MMA-b-S-b-AA) multikomponent kopolimerinin NMR spektrumu...	182
Ek Şekil 29.	Poli (MMA-b-S-b-AA) multikomponent kopolimerinin FT-IR spektrumu..	183
Ek Şekil 30.	Poli(MMA-b-S) blok kopolimerin akrilik asit ile polimerizasyonu ile sentezlenen multikomponentlerin DSC spektrumu.....	184
Ek Şekil 31.	BBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile polibutadienin 90°C'deki graft kopolimer dönüşümü.....	185
Ek Şekil 32.	BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile polibutadienin 90°C'deki graft kopolimer dönüşümü.....	186

Ek Şekil 33.	t-BuBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile doğal kauçuğun 90°C'deki graft kopolimer dönüşümü.....	187
Ek Şekil 34.	t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile polibutadienin 90°C'deki graft kopolimer dönüşümü.....	188
Ek Şekil 35.	PMMA içeren başlatıcının PBd ile graft kopolimerinin DSC spektrumu....	189
Ek Şekil 36.	PMMA içeren makroperoksi başlatıcı ile PBd'nin graft kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	190
Ek Şekil 37.	BBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile doğal kauçuğun 90°C'deki graft kopolimer dönüşümü.....	191
Ek Şekil 38.	BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile doğal kauçuğun 90°C'deki graft kopolimer dönüşümü.....	192
Ek Şekil 39.	t-BuBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile polibutadienin 90°C'deki graft kopolimer dönüşümü.....	193
Ek Şekil 40.	t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile doğal kauçuğun 90°C'deki graft kopolimer dönüşümü.....	194
Ek Şekil 41.	PMMA içeren başlatıcının doğal kauçuk ile graft kopolimerinin DSC spektrumu.....	195
Ek Şekil 42.	PMMA içeren makroperoksi başlatıcı ile doğal kauçuğun graft kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	196
Ek Şekil 43.	Makroperoksi başlatıcılar ile polibutadienden sentezlenen graft kopolimerlerindeki polimerizasyon zamanına karşı qv oranı ilişkisi.....	197
Ek Şekil 44.	Makroperoksi başlatıcılar ile doğal kauçuktan sentezlenen graft kopolimerlerindeki polimerizasyon zamanına karşı qv oranı ilişkisi.....	198
Ek Şekil 45.	MMA'nın BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile elde edilen makro başlatıcıların elastiklik modülü-M <sub>w</sub> grafiği.....	199
Ek Şekil 46.	MMA'nın t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile elde edilen makro başlatıcıların elastiklik modülü-M <sub>w</sub> grafiği.....	200
Ek Şekil 47.	MMA'nın BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile elde edilen makro başlatıcıların çekme dayanımı-M <sub>w</sub> grafiği.....	201
Ek Şekil 48.	MMA'nın t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile elde edilen makro başlatıcıların çekme dayanımı-M <sub>w</sub> grafiği.....	202
Ek Şekil49a.	Makroperoksi PMMA başlatıcının akrilik asit ile sentezlenen poli (MMA-b-AA) blok kopolimerinin DSC eğrisi.....	203
Ek Şekil49b.	Makroperoksi PMMA başlatıcının akrilik asit ile sentezlenen poli (MMA-b-AA) blok kopolimerinin DSC eğrisi.....	204
Ek Şekil 50.	BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile 80°C'de sentezlenen poli (MMA-b-AA) blok kopolimer dönüşümü.....	205

Ek Şekil 51. Poli (MMA-b-AA) blok kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	206
Ek Şekil 52. Poli (MMA-b-AA) blok kopolimerinin NMR spektrumu.....	207
Ek Şekil 53. PMMA makroperoksi başlatıcı-odun unu karışımlarının elastiklik modülü- polimer oranı.....	208
Ek Şekil 54. PMMA makroperoksi başlatıcı-odun unu karışımlarının çekme dayanımı- polimer oranı.....	209
Ek Şekil 55. Kullanılan bazı cihaz resimleri.....	210





## TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Ek Tablo 1. MMA'ın BBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu.....	138
Ek Tablo 2. MMA'ın BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu.....	138
Ek Tablo 3. MMA'ın t-BuBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu.....	139
Ek Tablo 4. MMA'ın t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu.....	139
Ek Tablo 5. BBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile stirenin 80°C'deki poli ( MMA-b-S ) blok kopolimer sentezi.....	140
Ek Tablo 6. BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile stirenin 80°C'deki poli ( MMA-b-S ) blok kopolimer sentezi.....	141
Ek Tablo 7. t-BuBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile stirenin 80°C'deki poli (MMA-b-S) blok kopolimer sentezi .....	142
Ek Tablo 8. t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile stirenin 80°C'deki poli ( MMA-b-S ) blok kopolimer sentezi.....	143
Ek Tablo 9. BBP / CuCl / bpy katalizörü ile elde edilen PMMA başlatıcılı poli (MMA-b-S) ile Akrilik Asidin 90°C'deki polimerizasyonu ile çok bloklu kopolimer sentezi.....	144
Ek Tablo 10. BBP / CuBr / bpy katalizörü ile elde edilen PMMA başlatıcılı poli (MMA-b-S) ile Akrilik Asidin 90°C'deki polimerizasyonu ile çok bloklu kopolimer sentezi.....	145
Ek Tablo 11. BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile polibutadienin 90°C'deki graft kopolimer sentezi.....	146
Ek Tablo 12. BBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile polibutadienin 90°C'deki graft kopolimer sentezi.....	146
Ek Tablo 13. BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile doğal kauçuğun 90°C'deki graft kopolimer sentezi.....	147
Ek Tablo 14. BBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile doğal kauçuğun 90°C'deki graft kopolimer sentezi.....	147
Ek Tablo 15. t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile polibutadienin 90°C'deki graft kopolimer sentezi.....	148
Ek Tablo 16. t-BuBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile polibutadienin 90°C'deki graft kopolimer sentezi.....	148

Ek Tablo 17.	t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile doğal kauçuğun 90°C'deki graft kopolimer sentezi.....	149
Ek Tablo 18.	t-BuBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile doğal kauçuğun 90°C'deki graft kopolimer sentezi.....	149
Ek Tablo 19.	MMA'nın BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu ile elde edilen makro başlatıcıların çekme deneyleri.....	150
Ek Tablo 20.	MMA'nın t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu ile elde edilen makro başlatıcıların çekme deneyleri.....	150
Ek Tablo 21.	BBP / CuBr / bpy ve t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile stirenden sentezlenen poli (MMA-b-S) blok kopolimerlerin çekme deneyleri.....	151
Ek Tablo 22.	BBP / CuBr / bpy sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile PBd ve doğal kauçuktan sentezlenen graft kopolimerlerin çekme deneyleri....	152
Ek Tablo 23.	BBP / CuBr / bpy sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile odunu karışımlarının çekme deneyleri.....	152
Ek Tablo 24.	BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile akrilik asidin 80°C'deki poli (MMA-b-AA) blok kopolimer sentezi.....	153

## SEMBOLLER DİZİNİ

AA	: Akrilik asit
AIBN	: 2,2'-azobisisobutironitril
b	: Blok
BBP	: Bis-(4-bromometil benzoil) peroksit
bpy	: 2,2'-bipridin
CaCl	: Kalsiyum klorür
CaH <sub>2</sub>	: Kalsiyum hidrür
CCl <sub>4</sub>	: Karbon tetra klorür
CHCl <sub>3</sub>	: Kloroform
CuBr	: Bakır-I-bromür
CuCl	: Bakır-I-klorür
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
E	: Elastiklik modülü
FT-IR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
g	: Graft
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
HCl	: Hidroklorik asit
H.I.	: Heterojenlik indisi
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
I	: Başlatıcı
KI	: Potasyum iyodür
KOH	: Potasyum hidroksit
KU	: Kopma uzaması
M	: Monomer
Me	: Metil
MMA	: Metil metakrilat
$\bar{M}_n$	: Molekül ağırlığı sayı ortalaması
$\bar{M}_v$	: Molekül ağırlığı viskozite ortalaması
$\bar{M}_w$	: Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması

N	: Normalite
NaOH	: Sodyum hidroksit
NBS	: N-bromo süksinimid
NH <sub>3</sub>	: Amonyak
P	: Polimer
PBd	: Polibutadien
PE	: Polietilen
PMMA	: Polimetil metakrilat
PS	: Polistiren
PVC	: Polivinil klorür
q <sub>v</sub>	: Şişme oranı
R	: Alkil grupları
R.	: Serbest radikal
RSS-3	: Doğal kauçuk
S	: Stiren
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
t-BuBP	: Bromometil benzoil t-bütil peroksi ester
THF	: Tetrahidrofuran
T <sub>g</sub>	: Camsı geçiş sıcaklığı
T <sub>k</sub>	: Kristallenme sıcaklığı
T <sub>m</sub>	: Erime sıcaklığı
ΔH	: Entalpi değişimi
ΔT	: Sıcaklık farkı
γ	: Çöktürücü hacmi / çözücü hacmi
σ <sub>ç</sub>	: Çekme dayanımı

# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Giriş

Günlük hayatımızda çok çeşitli kullanım alanlarına sahip polimerler artık yaşantımızın vazgeçilmez parçası oldu. Poliüretan yataktan polivinilklorür (PVC) pencere çerçevelerine ve polistiren diş fırçalarına, akrilik ya da polietilen tereftalat (poliester) gömleklerden Kevlar ve Nomex karışımından kurşun geçirmez yeleklere kadar çeşitli örnekler verilebilmekte ve bu örneklerin sayısı gün geçtikçe artmaktadır.

Yunanca'da çok anlamına gelen 'poly' sözcüğü ile parça anlamına gelen 'meros' sözcüğünü birleştiren İsveçli kimyacı Baron Jons Jacob Berzelius çok parçalı anlamına gelen 'polimer' sözcüğünü 1830 yılında ortaya koydu. Polimerler, çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak meydana getirdikleri 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 polimerler meydana gelir. Polimerler 'monomer' denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşur. Monomer kelimesi, birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılır. Bir monomerin polimer zinciri içindeki tekrarlanan parçasına 'mer', polimer zincirindeki tekrarlanan kimyasal birim sayısına da 'polimerizasyon derecesi' denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerin eldesine yol açan reaksiyonlara polimerleşme (polimerizasyon) reaksiyonları denilir.

Canlılar için büyük öneme sahip olan nişasta ve selüloz gibi polisakkaritler, enzim gibi polipeptitler ve deoksiribonükleik asit (DNA) yanında pamuk, yün, doğal kauçuk ve benzeri biyolojik kökenli maddeler doğal makromoleküllerdir. Bunun yanında naylon, polietilen, polistiren, yapay kauçuk ve benzeri adlarla kullanılan polimerler yapay makromoleküllerdir. Polimerlerin endüstriyel uygulamasında ilk olarak doğal kauçuk, selüloz, nişasta gibi doğal polimerik maddelerin kullanımı oldu. Güney ve Orta Amerika yerlilerinin, çok eski tarihlerde, bazı ağaçlardan elde ettikleri lateksi koagüle ederek doğal kauçuğu kullandıkları bilinmektedir. 1770 yılında Priestly'in kağıt üzerindeki işaretleri sildiği için silgi (rubber) dediği doğal kauçuk, ancak 1939 yılında İngiltere'de Macintosh,

Amerika'da Goodyear firmaları tarafından kükürt ile vulkanize edilerek kullanışlı hale getirilebildi. Böylece su geçirmez botlar, yağmurluklar, dayanıklı taşıma aracı lastikleri v.b. üretimi başladı. Polimerlerin büyük bir grubu olan plastiklerin ilk ürünü 1868 yılında Amerika'da John Wesley Hyatt tarafından üretilen selüloiddir. Yeryüzünde önemli bir rezerve sahip olan selülozun bu yeni şekli ilk yıllarda bilardo topu, fotoğraf filmi v.b. yapımında kullanıldı. Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Buekeland, 1907'de, tamamen sentetik ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinelerinin üretimini başardı. Bakalit adıyla anılan bu polimer ilk yıllarda telefon ahizeleri gibi birçok ürünün üretiminde değerlendirildi. Hermann Staudinger'in 1924 yılında Makromolekül Hipotezi'ni ileri sürmesiyle, polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazandı. 1927 yılında selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928 yılında polimetil metakrilat, 1929 yılında polistiren ilk defa üretildi. Bu yapay polimerler ve sonraki yıllarda, özellikle II. Dünya Savaşında önem kazanan SBR sentetik kauçuğu (stiren-butadien kopolimeri) polimer teknolojisinde önemli ürünler oldular. 1931 yılında yine bir sentetik kauçuk olan Neopren (Dupren) üretimi başladı.

Fiber teknolojisinde kullanılan ilk sentetik fiber Naylon'dur. Wallace Carothers 1935 yılında Naylon 6,6'yı sentezledi. Aynı yıllarda, Almanya'da P. Schlack kaprolaktamdan halka açılmasıyla Naylon 6'yı sentez etti, bu da 1939'da I. G. Farben tarafından Perlon ticari adıyla üretilmeye başlandı. II. Dünya Savaşı öncesi birçok önemli polimerler sentezlendi. 1936 yılında poliakrilonitril, stiren-akrilonitril kopolimeri ve polivinilasetat, 1937 yılında R. J. Plunkett tarafından poliüretan, 1938 yılında Teflon ticari adıyla politetrafloroetilen, 1939 yılında melamin-formaldehit (formika) reçineleri, 1940 yılında G. E. Rochow tarafından silikonların hammaddesi olan silanlar, aynı yılda Amerika'da bütil kauçuğu, 1941 yılında İngiltere'de polietilen, aynı yılda J. R. Whinfiel ve J. T. Dickinson tarafından polietilen tereftalat, 1942'de doymamış poliesterler ve Orlon ticari adıyla poliakrilonitril fiber üretimleri gerçekleştirildi.

II. Dünya Savaşı, polimer teknolojisinde çok hızlı gelişmeye sebep oldu. 1941-1946 yılları arasında stiren-butadien kauçuğu üretimi 0'dan 700000 ton üzerine çıktı. Savaş sonrası yeni polimerlerin sentezi hızlandı. 1947'de epoksi reçineleri, 1948'de ABS (akrilonitril-butadien-stiren) kopolimeri sentezlendi. Son yıllarda, özellikle yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahip, poliimid, poliariilsülfonlar, poliariamidler, polifenilsülfid, polibütiltereftalat v.b. önemli plastikler geliştirildi. Tarihsel gelişimi içerisinde polimerler metalik malzemelere rakip olarak düşünülmekte, polimer malzemelerin üretim ve kullanımları devamlı olarak artmaktadır. 1979'da ABD'de yıllık plastik üretim miktarı 19

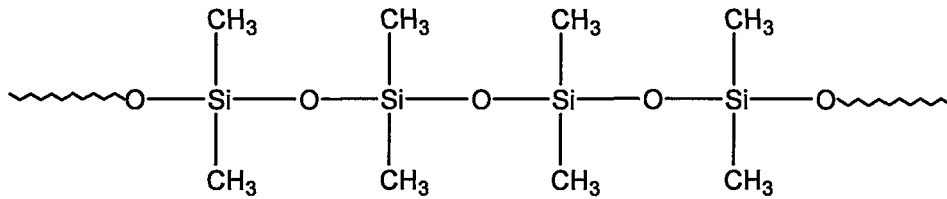
milyon ton değerini aşmış, çelik üretim miktarını geçti. 1980 yılında ise hacimce toplam polimer malzeme üretim miktarı dünya metalik malzeme üretim miktarını aştı. Bu olay, plastik çağının başlangıcı olarak kabul edildi ve bu yıla da dünya plastik yılı denildi. Günümüzde, geliştirilen polimer malzemeler pek çok metal malzeme yerine tercihen kullanılır hale geldi ve geleceğe ilişkin tahminler, bu 'yerine kullanılabilirliğin' daha da büyük bir hızla devam edeceğini göstermektedir (Savaşkan, 1994; Baysal, 1994; URL-1, 2005; Young ve Lovell, 1997; Carraher, 1996).

## 1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler; özellikleri bakımından kimyasal yapılarına, bileşiklerin kaynağına, polimer zincirinin şekline, ısıl davranışlarına, teknolojik kullanımlarına, polimer zincirinin düzenlenilişine, tekrarlayan birimin bileşimine, polimerleşme yöntemlerine, mekanik özelliklere ve monomer çeşitlerine göre sınıflandırılabilirler (Savaşkan, 1994; Hazer, 1993; Baysal, 1994; Young ve Lovell, 1997; Öztürk, 2002; Carraher, 1996).

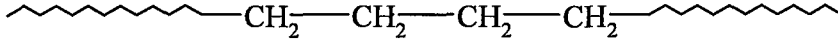
### 1.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler

Polimerler kökenlerine dayanılarak 'organik ve inorganik polimerler' olarak iki gruba ayrılmaktadırlar. Bu grupları kendi içlerinde organik-yapay ve organik-doğal, inorganik-yapay ve inorganik-doğal şeklinde bölümlere ayırmak da mümkündür. Genel anlamda inorganik polimerler esas zincirde karbon içermeyen ve karbona dayalı olmayan polimerlerdir. Ayrıca organik polimerlere göre nispeten daha yüksek ısı ve mekanik dayanımlara sahiptirler. İnorganik polimerlere borofan, silazan, polidimetilsiloksan (silikon) ve polidiklorofosfonitril örnek olarak verilebilir.



Şekil 1. Polidimetilsiloksan (silikon)

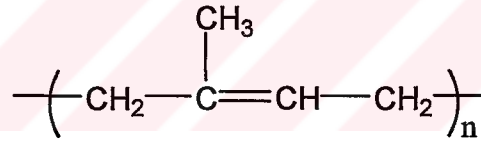
Organik polimerler ise, organik moleküllerden oluşmuş polimerlerdir. Polietilen, poliesterler, polipropilen, poliamidler, protein ve selüloz bunlar içinde çok bilinenleridir.



Şekil 2. Polietilen

### 1.2.2. Bileşiklerin Kaynağına Göre Polimerler

Polimerleri en genel biçimde ‘doğal’ ve ‘yapay’ olarak iki kısma ayırmak mümkündür. Doğal polimerlerin bazıları farklı yapıda değişik birimlerin bir araya gelmesiyle oluşur. Biyopolimerler olarak adlandırılan ve yaşamla ilgili birçok önemli faaliyetin yürütülmesinde rol alan proteinler, nükleik asitler (DNA, RNA) ve enzimler bunlara örnektir. Bunlar daha çok makromoleküller olarak adlandırılırlar. Selüloz, nişasta, doğal kauçuk v.b. doğal polimerlerin bazıları, sentetik polimerlerde olduğu gibi, basit tekrarlanan birimlerden oluşur.



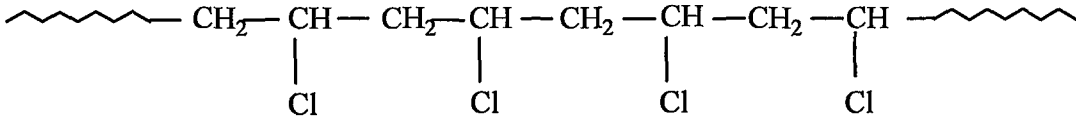
Şekil 3. Doğal kauçuk

Polietilen (PE), polivinil klorür (PVC), polimetil metakrilat (PMMA) gibi yaygın olarak kullanılan polimerler, monomerlerinden başlanarak laboratuvar şartlarında sentez edilmektedirler.

### 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 bağlanmasıyla oluşan uzun ve düz bir zincire sahiptirler. Polivinil klorür (Şekil 4), polietilen ve polimetil metakrilat örnek olarak verilebilir.





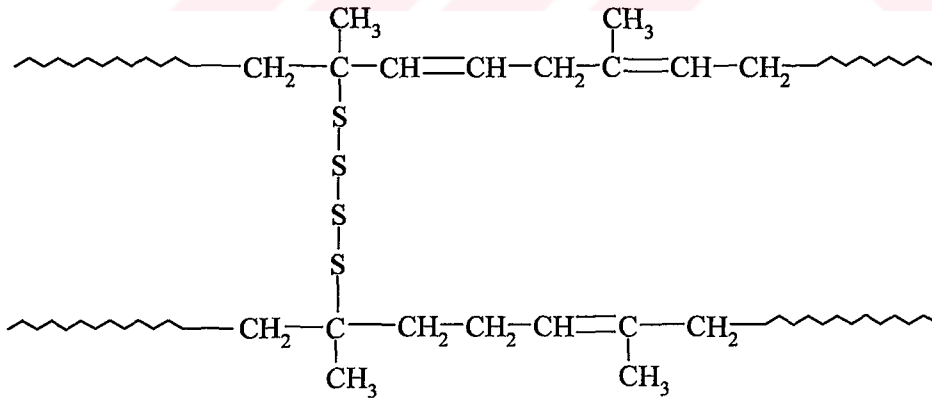
Şekil 4. Polivinil klorür zinciri

Dallanmış polimerlerde ana zincir boyunca dallanmalar mevcuttur. Dallanmış bir polimerin şematik gösterimi Şekil 5'te verildi.



Şekil 5. Dallanmış bir polimerin şematik gösterimi

Ana zincirler birbirleriyle bağlı olduğunda ağ yapıda özellik, çapraz bağlı polimerleri ifade eder. 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

Polimerler, ısısal davranışlarına göre termoplastikler ve termosetler olarak ikiye ayrılırlar.

Termoplastikler, ısı ve basınç altında yumuşar, akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillenebilen doğrusal yapı gösterirler. Tekrar tekrar eritilip şekillendirilebilirler. Ayrıca uygun çözücülerde çözülebilir ve böylece 'çözücü-döküm' gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler.

Termosetler ise çapraz bağlı, dolayısıyla çözünmez polimerlerdir. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar çözmek veya ısı ile eritmekle şekillendirilemezler.

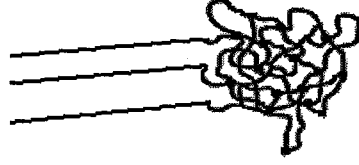
#### 1.2.5. Teknolojik Kullanımlarına Göre Polimerler

Polimerler, kullanılış yerlerine göre, plastikler, kauçuklar, fiberler, kaplamalar, yapıştırıcılar olarak beşe ayrılırlar.

Fiberler, yüksek kristalin polimer lifleridir. Katkı maddeli polimer karışımına 'reçine' ve reçinenin şekil verilmiş haline de 'plastik' adı verilir.

#### 1.2.6. Polimer Zincirinin Düzenlenişine Göre Polimerler

'Amorf,' 'kristalin', 'yarı kristalin' polimerler olarak üçe ayrılırlar. Amorf polimerlerde polimer zincirleri gelişigüzel şekilde birbirinin içine girmiş yün yumakları şeklindedir. Kristalin polimerik yapılarda polimer zincirlerinin tamamı belli bir düzene girmiş veya kristallenmiştir. Yarı kristalin polimerlerde ise polimerik yapının bazı bölümleri kristalin diğer bölümleri amorf yapıdadır (Şekil 7). Bir çok polimer genellikle bu tür yapı gösterir. Amorf yapı, polimerlere 'yumuşaklık' sağlarken, kristal yapı ise yapıya 'sertlik' kazandır. Bir polimer % 100 amorf yapıda ise  $T_g$  (camsı geçiş sıcaklığı), % 100 kristal yapıda ise  $T_m$  (kristal erime sıcaklığı), kısmi kristal yapı da ise hem  $T_g$  hem de  $T_m$ 'ye sahiptir.



kristalin bölge      amorf bölge

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

### 1.2.7. Tekrarlayan Birimin Bileşimine Göre Polimerler

Polioleninler, poliesterler, poliamidler, poliüretanlar ve poliakrilatlar şeklinde sınıflandırılabilirler.

Polioleninler, 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 poliepsilonekaprolaktam (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 sınıflandırılabilir.

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 polimerdirler.

### 1.2.10. Monomer Çeşitlerine Göre Polimerler

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

**A. Homopolimerler:** Tek bir monomerin polimerleşmesinden elde edilen ve tek tür tekrarlanan birim içeren polimerlere homopolimer adı verilir.

-AAAAAAAAAAAAAAAAAAAA-

**B. Kopolimerler:** Polimer molekülü zincirinde birden fazla değişik tekrarlayan birim içeren polimerlere kopolimer denilir. Bunlar zincir düzenleme şekline göre gelişigüzel, ardarda, graft ve blok kopolimer olmak üzere dört kısma ayrılırlar.

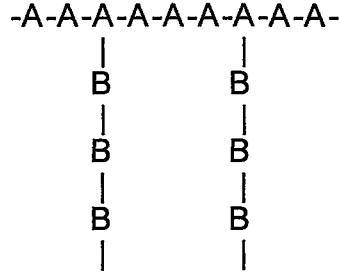
**i. Gelişigüzel kopolimer:** A ve B iki ayrı monomeri göstermek üzere polimer molekülü içinde rasgele dağılmışlardır:

-ABAABBBABAAABABBBAA-

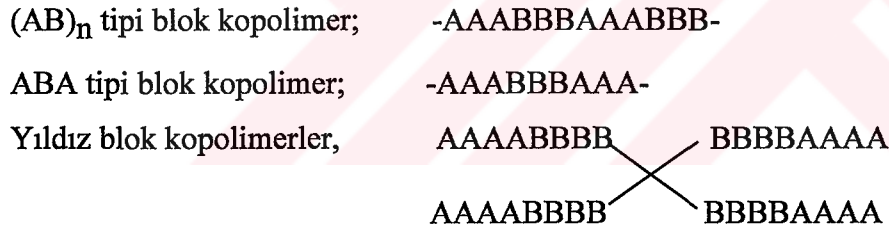
**ii. Ardarda kopolimer:** Bu tür kopolimerlerde iki ayrı cins monomer eşdeğer miktarda ardışık olarak dizilmişlerdir:

-ABABABABABABABABABABA-

**iii. Graft kopolimer:** Bu tür kopolimerler aynı tür monomer içeren polimer zincirinin bir veya daha fazla yerinden dallanma yaparak polimerleşmesi ile oluşan kopolimerlerdir.



**iv. Blok kopolimerler:** Bu tür kopolimerler herhangi bir A monomerinden oluşan polimer bloklarının herhangi bir B monomerinden oluşan polimer bloklarına kimyasal olarak bağlanması ile elde edilen polimerlerdir. Blokların birbirine bağlanma şekline göre bu tür kopolimerler  $(AB)_n$ , ABA, BAB, ABC, ABCBA şeklinde farklı tiplere ayrılmaktadır.



### 1.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Polimerlerin fiziksel özellikleri molekül ağırlığı ile ilişkilidir. Bu nedenle polimerlerden beklenen fiziksel özellikleri gösterebilmeleri için belirli bir molekül ağırlığına sahip olmaları gerekir.

Polimerlerin molekül ağırlığı, polimerlerin özelliklerini etkileyen ve doğrudan kullanım yerlerini belirleyen önemli bir kıstastır. Genelde mol kütleleri 5000-10000 sınırını geçmeyen polimerler şekillendirilmiş sert malzemelerin yapımında kullanılamaz. Bu nedenle, bir polimerin karakterizasyonu yapılırken bulunması gereken ilk özelliklerden birisi mol kütlelerinin sayısal değeri olmalıdır. Polimerler uçucu olmadıkları, her zaman iyi

çözünmedikleri ve büyük moleküllü oldukları için basit bir işlemle molekül ağırlıkları bulunamaz. Ayrıca, hangi mol kütlesi belirleme yöntemi seçilirse seçilsin yapılacak işlemlerde polimer çözeltileri kullanılır.

Genellikle molekül ağırlığının artması ile yapıda moleküller arası çekim artmakta ve bu da polimerin mekanik ve ısı özelliklerini etkilemektedir. Polimerlerin molekül ağırlıkları, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), viskozimetrik ölçüm, ozmotik basınç, son grup analizi, ultrasantrifüz ve ışık saçılması gibi yöntemlerle belirlenebilir.

Polimerler farklı uzunluktaki zincirlerden oluşmuşlardır. Bu yüzden polimerlerin ölçülen molekül ağırlıkları ortalama bir değerdir. Çoğunlukla dört çeşit ortalama molekül ağırlığı tanımlanır. Bunlar sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_w$ ), viskozite ölçülerek bulunan ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_v$ ) ve z-ortalama molekül ağırlığıdır ( $\bar{M}_z$ ) (Baysal, 1994; Billmeyer, 1984; Allcock ve Lampe, 1981; Carraher, 1996).

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

Çözeltilerde gözlenen buhar basıncı alçalması, kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), donma noktası alçalması (kriyoskopi) ve osmotik basınç gibi kolligatif özellikler yalnızca çözeltide çözünen maddenin molekül sayılarından etkilenir. Bu özelliklerin ölçümüyle belirlenen molekül ağırlığı değeri sayıca ortalama molekül ağırlığını verir. Bir polimer örneğinde bulunan bütün moleküllerin toplam W ağırlığını, bütün moleküllerin toplam  $N_x$  sayısına bölmekle bulunur.

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

Burada  $N_x$ , ağırlığı  $M_x$  olan moleküllerin sayısıdır.

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

Işık saçılması, ultrasantrifüz ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir.

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

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 Viskozite Ortalaması ( $\bar{M}_v$ )

Viskozite ölçümlerinden elde edilir.

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

3 nolu denklemde  $\alpha$  bir sabittir.  $\alpha = 1$  için molekül ağırlığı ağırlık ortalaması ile viskozite ortalaması birbirine eşittir. Genellikle,  $\alpha = 0.5 - 0.9$  arasında değerler aldığından,  $\bar{M}_v < \bar{M}_w$  olur.

Heterojen (polidispers) bir polimer için,

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

şeklinde dir.

Molekül ağırlığı dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, heterojenlik indisi (HI),  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  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)

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), polimer moleküllerinin gözenekli bir jelin gözeneklerine girebilme yeteneklerinden yararlanarak, molekülleri büyüklüklerine göre

ayırır bir kromatografik tekniktir. GPC polimerlerin mol kütlelerini saptamada kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir.

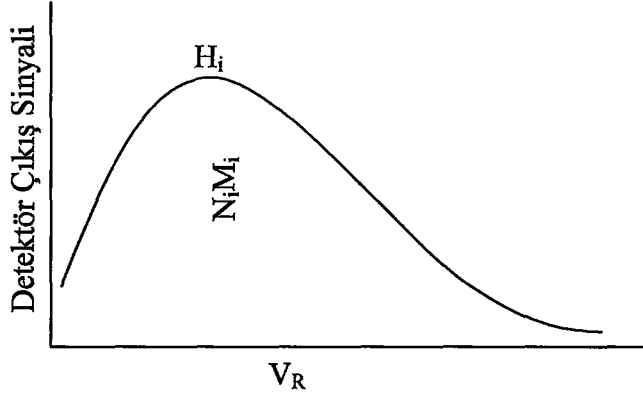
GPC'nin polimer moleküllerini ayırma mekanizması basit olarak polimerlerin büyüklüklerine uygun jel gözeneklerine girmesi ve orada alıkonma sürelerinin değişmesi ilkelerine dayanır. Bu nedenle bir GPC cihazı esas itibarıyla pompalar, kolonlar ve detektörlerden meydana gelir. Pompalar taşıyıcı çözücünün 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 polimerde bulunan belli bir spektrofotometrik özelliğe veya kırılma indisine dayanarak çözeltideki polimer miktarı ile orantılı bir sinyal oluşturan sistemlerdir.

GPC ile bir polimerin mol kütlelerini belirlemek için, önce istenen sıcaklık ve sirkülasyon hızında kolon içerisinden belli bir süre çözücü geçirilir. Değişik büyüklükte gözeneklere sahip olan kolon dolgu maddesi çözücü ile şişerek belli bir dengeye gelir. Sonra, derişimleri % 0.1-1 arasında hazırlanan seyreltik polimer çözeltileri GPC'deki örnek kolonunun içinden belli bir basınç altında belli bir hızla akan çözücü içine enjekte edilir. Kolon çeşitli büyüklükte gözenekler içeren jel ile doludur. Jel olarak en çok kullanılan maddeler arasında çapraz bağlı polistiren ve gözenekli cam ilk sırayı alır. Burada amaç, polimer moleküllerinin, kolondan aşağı akarken jeldeki mikro gözenekler tarafından tutulmasıdır. Büyük polimer molekülleri bu jelin gözeneklerine giremezler ve bu yüzden fazla zaman kaybetmeden çözücünün akış hızına yakın bir hızla jeller arasından geçerek kolondan çıkarlar. Bu nedenle büyük moleküllerin kolonda alıkonma süreleri kısadır. Küçük polimer molekülleri ise jel gözeneklerine girebildiklerinden gözenekler tarafından tutulurlar ve kolonda alıkonma süreleri daha uzundur (Carraher, 1996). Kısaca polimer moleküllerinin kolonda alıkonma süreleri ile molekül büyüklüğü ters orantılıdır. Bu nedenle bir GPC kolonunda polimerlerin molekül ağırlığına göre bir ayrılma olur.

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 kromotogramı, 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. Kromotogramları kaydederken her defasında eşit miktarda örneğin enjeksiyonu



mümkün olmadığı için GPC kromatogramlarında kullanılmadan önce mutlaka bir normalleştirme yapılmalı sonra standart kromatogram ile karşılaştırılmalıdır.

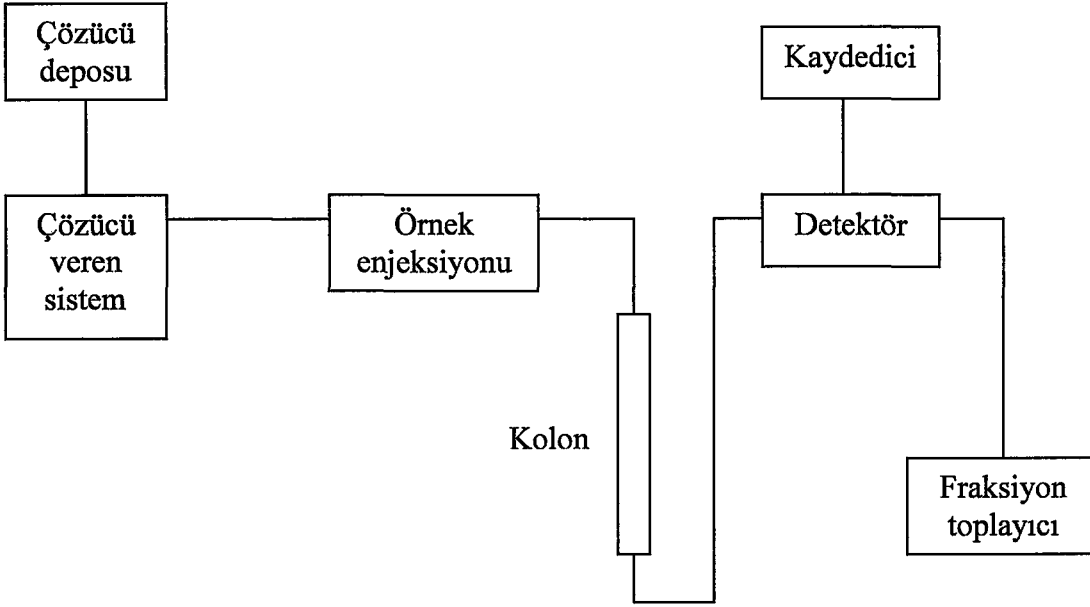


Şekil 8. Bir GPC kromatogram örneği

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 polimer, polistirendir. Molekül ağırlığı  $500-15 \times 10^6$  arasında olan ve  $\bar{M}_w / \bar{M}_n \approx 1.05$  olan polimer örneği bu iş için oldukça uygundur. Kalibrasyon için kullanılan diğer polimer standartları arasında, polimetil metakrilat, poli ( $\alpha$ -metil stiren), cis-poliizopren, polietilen oksit, polietilen glikol ve polietilen sayılabilir.

GPC cihazının genel şeması Şekil 9'da gösterildi.



Şekil 9. GPC cihazının şematik gösterimi

### 1.5. Polimerlerin Termal Davranışları

Yeterince yüksek sıcaklıklarda doğrusal bir polimer amorf, kauçuksu bir eriyik halindeyken düşük sıcaklıklarda sert bir katıdır. Amorf halde, zincirler birbirine içine dolaşan yumak görünümünde olup, bir konformasyondan diğerine rasgele dönme ve bükülme hareketleri yaparlar. Bir polimer soğutulduğunda ise kristallenme ya da camsılaşma olarak iki şekilde katılaşabilir. Böylelikle bir polimerin hangi davranışı göstereceğini  $T_m$  ve  $T_g$  belirler.

Erimiş haldeki sıcak bir polimer soğutulduğunda,  $T_m$  sıcaklığının altında kristallenir ve bir kısım amorf madde içeren polikristalin bir kütle elde edilir. Bazı organik polimerler soğutulduğunda ise,  $T_m$  sıcaklığının altında bile kristallenmezler ve aşırı soğumuş amorf bir madde elde edilir. Moleküllerin bükülme hareketleri sürdüğü için polimer sert değildir. Sıcaklık daha da düşürülürse, moleküllerin hareketleri giderek yavaşlar ve  $T_g$ 'nin altında durur. Böylece polimer, sert, kırılğan ve camsı bir katı halini alır.

Tamamıyla amorf olan polimerler sadece  $T_g$ , tamamıyla kristal olan polimerler ise sadece  $T_m$  geçişi gösterirler. Kısmen amorf ve kristalin bölgeler içeren polimerler ise, hem  $T_m$  hem de  $T_g$  geçişleri gösterirler.

$T_g$  tanımı olarak polimerlerde segmentel hareketlerin başladığı sıcaklıktır. Başka bir tanım; bir polimerde zincirlerin serbest olarak hareket edebileceği hacmin toplam hacme

oranının 1 / 40 olduğu sıcaklıktır. Bu faz geçişi değildir. Sadece polimer zincirlerinin verilen ısıyı absorplayarak hareketlerini artırmaya başladıkları bir geçiştir. Bu geçiş polibutadien, poliisopren, polisiloksan gibi esnek zincirli amorf polimerlerde oda sıcaklığının epey altında gözlenir. Polistiren, polimetil metakrilat gibi polimerlerde ise oda sıcaklığının oldukça üzerinde gözlenir.  $T_g$ , amorf yapıya ait olan bir özelliktir ve polimerik maddenin moleküler yapısına ve polimer moleküllerinin birbirleri ile olan ilişkisine bağlıdır. Polimerlerin özelliklerini belirleyen önemli faktörlerden biridir ve polimerlere ait karakteristik bir özelliktir.  $T_g$ 'si düşük olan polimerlerin esneme ve uzamaları kolaydır. Polimerler,  $T_g$  altındaki sıcaklıklarda cam gibi sert ve kırılındırlar.  $T_g$  üzerinde ise esnek, bükülebilir ve zor kırılır bir yapıya geçerler.  $T_g$ 'yi yükselten faktörler, zincirler arasındaki çapraz bağlanma, zincir polarlığı, molekül ağırlığı, kristallik ve yan grupların büyüklüğüdür.  $T_g$ 'yi düşüren faktörler ise zincir simetrisi, dallanma ve plastikleştiricilerdir.

Herhangi bir polimer molekülünde sık istiflenmenin gözleendiği sıcaklığa kristallenme sıcaklığı ( $T_k$ ) denir. Kristal yapı amorf yapıya göre daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Küçük moleküller için  $T_k$ ,  $T_m$  ile aynıdır ve sabit sıcaklıkta görülür. Polimerlerde ise bir sıcaklık aralığında gözlenir ve  $T_m$  ile  $T_g$  arasındadır.

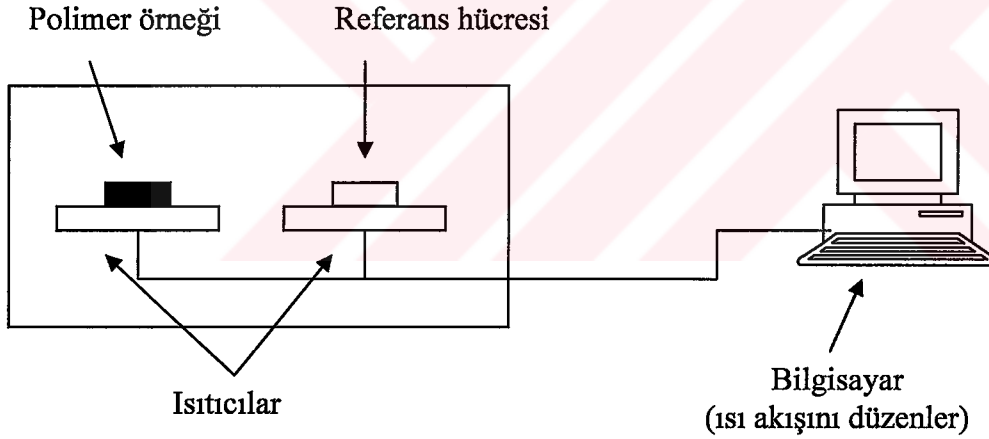
$T_m$ , kristalin bir yapıya ait endotermik bir faz geçişi ile ilgilidir. Isı absorplaması ile moleküller arasındaki kuvvetler etkisini yitirir ve moleküller birbirinin üzerinden kaymaya başlar. Bu olay küçük moleküllü bileşiklerde sabit sıcaklıklarda gözlenirken polimerlerde bir sıcaklık aralığında gözlenir. Bunun nedeni zincirler arasındaki etkileşimler, dolanmalar ve zincirlerin farklı uzunlukta olmasıdır. Bir polimerin zincir yapısına bakarak onun  $T_m$ 'si hakkında yaklaşık bir fikir edinmek mümkündür.  $T_m$ , esas olarak moleküllerin enerji yoğunluğu ve bu grupların potansiyel dönme enerji bariyeri ile ilgilidir.

Polimerlerde sıcaklık artışı ile termal bozunmalar baş gösterir. Artan sıcaklıkla birlikte polimer zincirleri üzerinde önce en kararsız gruplardan başlamak üzere kopmalar meydana gelir. Kopan grupların oluşma entalpisine bağlı olarak bozunma ekzotermik ya da endotermik olur (Hatakeyama ve Quinn, 2000; Fried, 1995).

## 1.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Genel olarak küçük ya da büyük molekül ağırlıklı bütün moleküllerde ısı alış verişi ile bazı fiziksel ve kimyasal değişimler olur. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile termal karakterizasyon, absorplanan ya da açığa çıkan ısının sıcaklığın fonksiyonu olarak

ölçülerek tanımlanması temeline dayanır. DSC, bir polimer numunesi ısıtıldığı zaman meydana gelebilecek değişiklikleri ölçmek için kullanılan bir cihazdır. Bu termal değişiklikler erime entalpisi, kristallenme ve camsı geçiş sıcaklığıdır (Painter ve Coleman, 1997; Fried, 1995). Şekil 10'da DSC cihazının şematik gösterimi görülmektedir. Cihaz içerisinde iki adet numune bölümü vardır. Polimer numunesi örnek bölümü kısmına yerleştirilir. Diğer bölüm ise boş bırakılır ve bu referans bölümü olarak adlandırılır. Her bölüm bir ısıtıcının üzerine oturtulmuştur. Cihaza bağlı bilgisayar yardımıyla ısıtıcılar açılır ve dakikada yaklaşık  $10^0\text{C}$ 'lik spesifik bir hızda iki bölüm ısıtılır. Isıtıcılarıyla birlikte iki ayrı bölüm aynı hızda ısınır ve işlem boyunca tam olarak aynı sıcaklıkta kalır. Polimer örneği ve kontrol numunesi ayrı ayrı kaplarda ısıtılarak bir alıcı ile her kabın sıcaklığı kontrol edilir. Eğer örnek aniden ısı absorplarsa, bu değişim alıcı tarafından algılanır ve bu esnada ısıtıcıda büyük bir akım meydana gelir. Böylece örneğin ısı absorplaması daha çok akım geçişine neden olur. Elektrik akımındaki değişim, faz geçişlerini gösterir. Enerji alışverişleri ekzotermik ve endotermik olarak gözlenir.

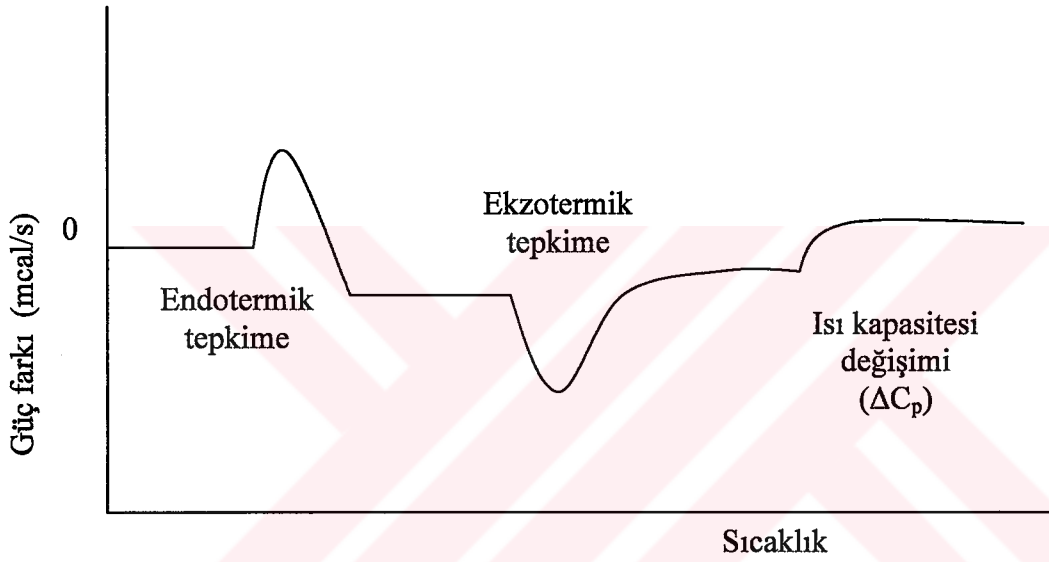


Şekil 10. DSC cihazının şematik gösterimi

Diferansiyel ısı analiz (DTA) yönteminde örnek ve referans madde arasında sıcaklık farkı izlenirken, DSC yönteminde örnek ve referansın sıcaklıklarının eşit olması sağlanır ve bu sırada örneğe verilen ısı bilgisayar yardımıyla izlenir. Erime gibi bir ısı geçiş noktasına gelindiğinde polimer örneği ısı absorplamaya başlar ve örneğin tamamı eriyinceye kadar da ısı absorpsiyonu sürer. Bu sırada örnek polimerin sıcaklığı sabit kalır, referansın sıcaklığı ise yükselmeye devam eder. Örnek ve referans madde arasında ortaya çıkan bu sıcaklık farkı, polimerin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla elektrik akımı

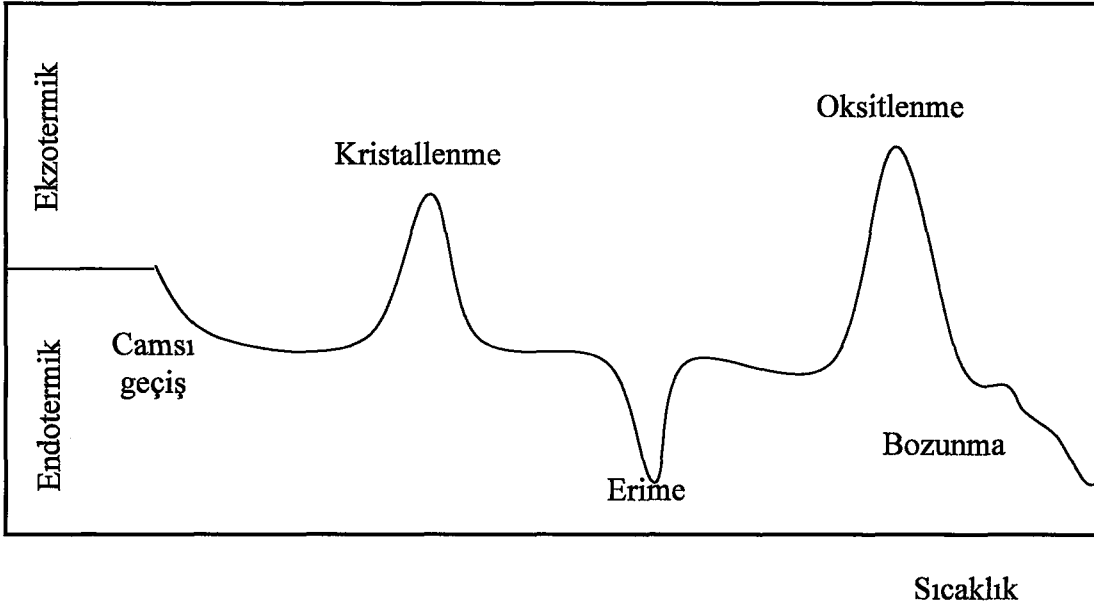
(ısı) uygulanarak giderilir. Bu yöntemde elektrik akımı gibi hassas ölçülebilecek bir nicelik izlendiğinden daha güvenilir geçiş sıcaklıkları elde edilir.

DSC eğrileri, eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilmesi ile elde edilen grafiklerdir (Şekil 11). Pikin altında kalan alan, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısı ile, pik yükseklikleri ise tepkime hızı ile doğru orantılıdır.  $\Delta H$  pozitif ise, örnek ısıtıcısına ısı eklenir ve pozitif bir sinyal elde edilir.  $\Delta H$  negatif ise, karşılaştırma maddesi ısıtıcısının sıcaklığı artırılır ve negatif bir sinyal elde edilir. Bu piklerin integrali örnek maddesinin aldığı veya verdiği ısı miktarına eşittir.



Şekil 11. DSC ile gözlenebilecek üç olaya ait eğriler

Genel olarak termal yöntemlerin uygulanma amaçlarından birisi polimerlerin yapılarının belirlenmesidir. Polimerin ısıtılması sırasında karşılaşılabilecek çeşitli faz geçişleri gösterilir. Sıcaklık farkındaki ( $\Delta T$ ) ilk değişim, polimerin camsı geçiş sıcaklığına karşılık gelir. Şekil 12’de polimerik maddeler için karşılaşılabilecek bir diferansiyel termogram örneği görülmektedir:



Şekil 12. Polimerik maddeler için karşılaşılan diferansiyel termogram

Bu geçiş sırasında ısı alışverişi olmaz ( $\Delta T = 0$ ). Fakat camsı yapı ile lastiğe benzer yapının ısı kapasiteleri birbirinden farklı olduğundan  $\Delta T$ 'de bir azalma gözlenir. Şekil 12'deki birinci pik ekzotermik kristallenme olayına, ikinci pik ise endotermik erime geçişine aittir. Isıtma işleminin hava veya oksijen içeren bir ortamda yapılması durumunda, polimerin oksitlenmesine ait bir ekzotermik pik de gözlenir.  $\Delta T$ 'deki son azalma ise, polimerin endotermik olarak bozunarak çeşitli ürünler oluşturmasının sonucudur (Hatakeyama ve Quinn, 2000).

### 1.7. 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 mercekle 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.

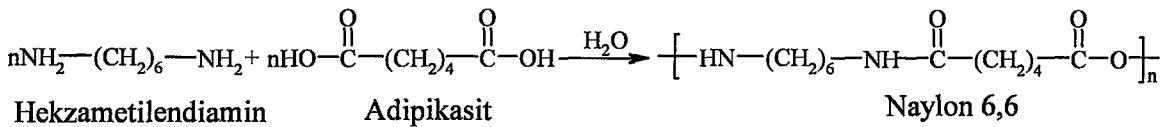
Taramalı elektron mikroskopunda incelenecek numunelerin vakum altında bozulmayan, katı halde ve iletken yüzeyli olması gerekmektedir. Yüzeyi iletken olmayan örnekler, mikroskoba yerleştirilmeden önce görüntüyü engellemeyen çok ince iletken bir tabaka ile kaplanarak incelenir. Bir elektron demeti örneğin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

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

## 1.8. Polimerizasyon Yöntemleri

### 1.8.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

İki ya da daha fazla fonksiyonel grup içeren moleküllerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak basit moleküllerin ayrılması sonucunda gerçekleşen polimerleşmeye kondenzasyon polimerizasyonu adı verilir. -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gözlenir. Kondenzasyon tepkimeleri ile polimer elde edebilmek için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek monomerler gereklidir. Kondenzasyon tepkimelerinin bu noktalarda ardarda ilerlemesiyle (polikondenzasyon) polimer zincirleri oluşur. Şekil 13'teki reaksiyon, kondenzasyon reaksiyonlarına örnek olarak verilebilir. Kondenzasyon polimerizasyonu sonucunda genellikle H<sub>2</sub>O başta olmak üzere HCl, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, CO<sub>2</sub>, NaBr gibi küçük moleküller açığa çıkar.



Şekil 13. Hekzametilendiamin ile adipikasidin kondenzasyon polimerizasyonu

Kondensasyon polimerleşmesinde monomer olarak glikoller, çok fonksiyonlu asitler, dikarboksilli asitler, asit anhidritleri ve laktonlar kullanılır (Öztürk, 2002). Polifonksiyonlu monomerler bir molekülde ikiden fazla fonksiyonlu grup içerirler ve dallanmış ya da çapraz bağlı (üç boyutlu) polimerler oluştururlar. İki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer, diğer bir monomerle birleşerek trimere ya da kendisi gibi bir dimerle birleşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincirler büyümeye devam eder. Böylece polimerizasyon basamaklı bir yolla adım adım ilerlerken polimerin molekül ağırlığı da sürekli artar (Allcock ve Lampe, 1981). Reaksiyon reaktanlardan biri tükeninceye kadar devam eder. Monomerin derişimi daha tepkimenin başında dimer, trimer, tetramer v.b. oluşumu ile hızla azalır.

İyi bir kondenzasyon polimerizasyonu için, monomerler saf, eşit konsantrasyonda olmalı ve oluşan kondenzasyon ürünleri ortamdan 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.

### 1.8.2. Katılma Polimerizasyonu

1920'li yıllarda Staudinger, katılma polimerizasyonuna yönelik ilk bilgileri verirken, monomerlerin polimere çevrilme işleminin hızla büyüyen radikallerin katıldığı, yaşama sürelerinin az olduğu, durağan olmadıkları ve durağan bir formda ayrılmalarının da mümkün olmadığı düşüncesini ortaya attı (Tsuruta, 2001).

Bu polimerizasyon türünde kullanılan başlıca monomerler vinil ve dien monomerleridir. Çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluşturur. Bu polimerizasyonda aktif merkez oluşturmak amacı ile bir başlatıcı katalizör kullanılır. Isı ve ışık yardımıyla homolitik olarak ayrılan başlatıcı katalizör tarafından oluşturulan aktif merkez ile polimerleşme başlar.



Burada, I başlatıcıyı, R. aktif merkezi göstermektedir. Aktif merkezin özelliğine göre katılma polimerleşmesini, serbest radikalik, koordinasyon, katyonik ve anyonik polimerleşme olarak dört kısma ayırmak mümkündür (Billmeyer, 1984).



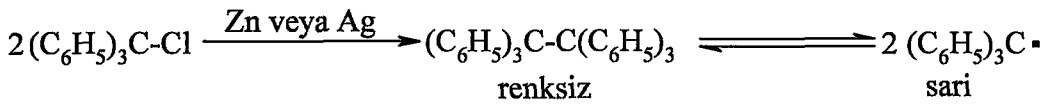
Uygun başlatıcıların dissosiyasyon enerjileri genellikle 25-40 kcal/mol değerleri arasındadır. Bu aralığın üstünde ya da altında dissosiyasyon enerjisine sahip başlatıcılar ya çok ağır ya da çok hızlı ayrışır. O-O, S-S, N-O, N-N bağı içeren bileşikler bu aralığa düşen dissosiyasyon enerjilerine sahiptirler. Katılma polimerizasyonunda radikal kaynağı olarak çoğunlukla peroksitler kullanılırlar.

Katılma polimerizasyonunda, monomer birimleri büyüme basamağında tek tek zincire katılırlar ve yüksek molekül ağırlıklı makromolekülleri oluştururlar. Polimerleşme zamanının uzun tutulması ile polimer verimi artar. Polimerizasyon süresi zarfında monomer konsantrasyonu giderek azalır ve monomer-polimer dönüşümü artar (Misra ve Bajpai, 1982; Hazer, 1978).

### 1.8.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal oluşumu ile başlayan ve zincir tepkimesi niteliği taşıyan katılma polimerizasyonu için zincir polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonu adları da kullanılmaktadır. Bu polimerizasyonda monomer katan aktif merkezler, serbest radikal karakterindedir. Serbest radikaller, kimyasal maddeler veya fiziksel etkenler kullanılarak üretilebilir.

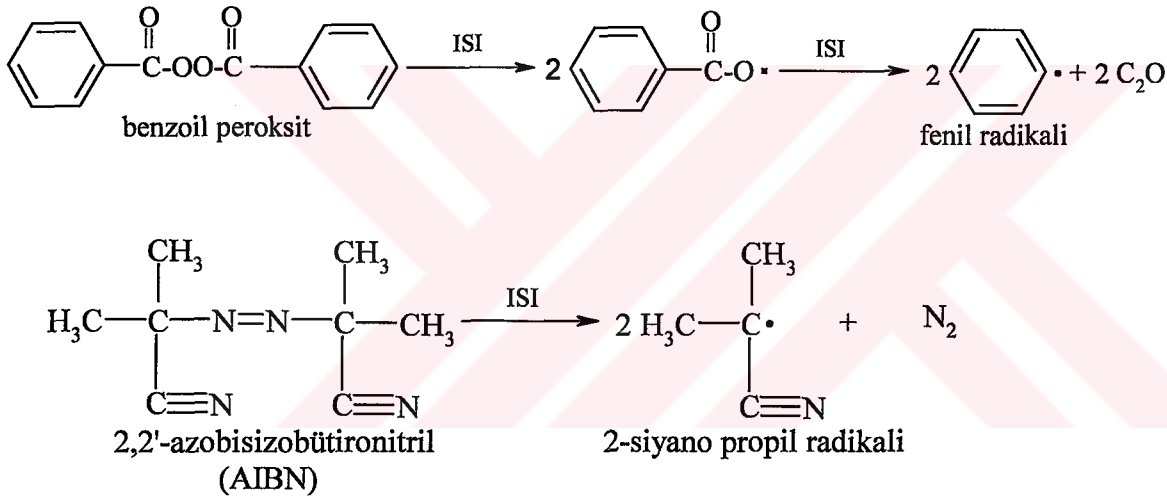
1890 yılında M. Gomberg, hekzafeniletanın benzendeki çözeltisinin ısıtıldığında sarı renge dönüştüğünü ve yüksek bir reaksiyona girme yeteneği kazandığını keşfetti. Bu reaksiyonda hekzafeniletan, trifenilmetil radikalleri oluşturarak parçalanır. Bu reaksiyon normal atmosfer şartlarında gerçekleştirildiğinde trifenilmetil radikalleri havanın oksijeni ile birleşerek peroksit oluşturur. Trifenilmetil radikali gibi uzun yaşama süreli radikallere ender rastlanır, genellikle kimyasal reaksiyonlarda kısa yaşama süreli radikaller oluşur (Tsuruta, 2001).



Şekil 14. Trifenilmetil radikalının oluşumu

Bu şekilde çiftleşmemiş elektron içeren bileşenler olan serbest radikaller, aktif merkezlerdir. Aktif bir zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift bağındaki  $\pi$  elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar ve  $\pi$  elektronu zincir ucuna aktarılır. Polimerleşmenin radikal karakteri, polimerleşme tepkimesinin kolayca serbest radikal oluşturan maddelerin katılımı ile hızlanması ve bu radikalleri söndüren radikal tutucuların (akseptörlerin) katılımı ile yavaşlamasıyla kanıtlanır.

Bu polimerizasyon türünde başlatıcılardan ısıtma, ışınlandırma ve redoks reaksiyonu sonucu elde edilen serbest radikaller kullanılır. Organik peroksit ya da hidroperoksitler, azo bileşikleri, redoks başlatıcıları ve organometalik bileşikler normal şartlarda, kendiliğinden, ısı ve ışık etkisiyle parçalanarak radikaller oluşturabilirler. Bu başlatıcıların en önemlileri dibenzoilperoksit ve 2,2'-azobisisobütironitrildir (Şekil 15).



Şekil 15. Bazı serbest radikalik polimerizasyon başlatıcıları

Isı etkisiyle parçalanarak serbest radikal verebilecek bileşiklerin, başlatıcı olarak kullanılmaları için, tepkimenin yürütülebildiği sıcaklık aralığında yeterli sayıda radikal üretmeleri gerekir. Bu nedenle, bir başlatıcının uygun kullanım sıcaklık aralığı bilinmelidir. Başlatıcının bozunma hızının sıcaklığa bağlılığı, sıcaklık aralığını belirler. Sıcaklığın yükseltilmesi de başlatıcının bozunma hızını artırarak polimerizasyonu hızlandırır. Ancak, sıcaklık ve başlatıcı derişimi artışı polimerizasyonu hızlandırırken elde edilecek polimerin mol kütlelerini düşürür.

UV (ultraviyole),  $\gamma$  (gama) ışınları gibi yüksek enerjili ışınlar kullanılarak serbest radikal oluşturmak mümkündür. UV ile ışınlandırmada dalga boyunu seçmek için önce

maddenin UV spektrumu alınır. Madde hangi dalga boyunda maksimum absorpsiyon yapıyorsa ışınlandırma o dalga boyunda yapılır.

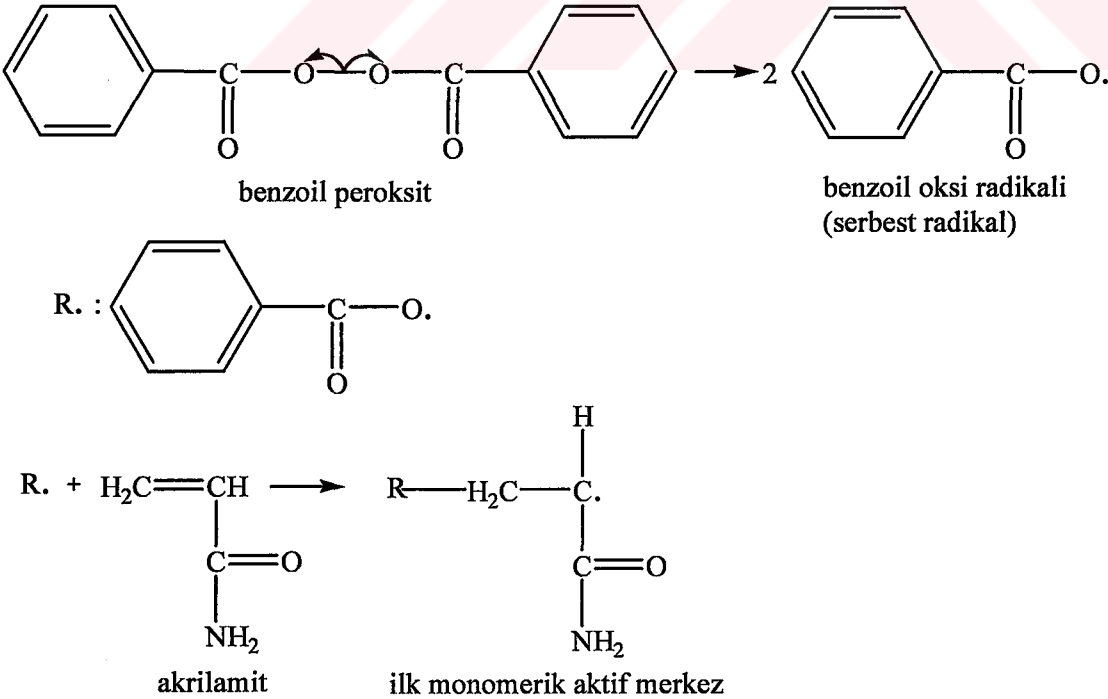
Serbest radikaller bir redoks reaksiyonu sonucu elde edilebilmektedir. Bu amaçla bir yükseltgen ve bir indirgen kullanılır (Misra ve Bajpai, 1982). Redoks başlatıcılarının en önemli özelliği oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklarda radikal oluşturabilmeleridir.

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

Başlama, çoğalma, sonlanma ve transfer reaksiyonları adımları serbest radikal polimerizasyonunu oluşturur (Mishra ve Yagci, 1998; Carraher, 1996).

#### 1.8.2.1.1. Başlama Basamağı

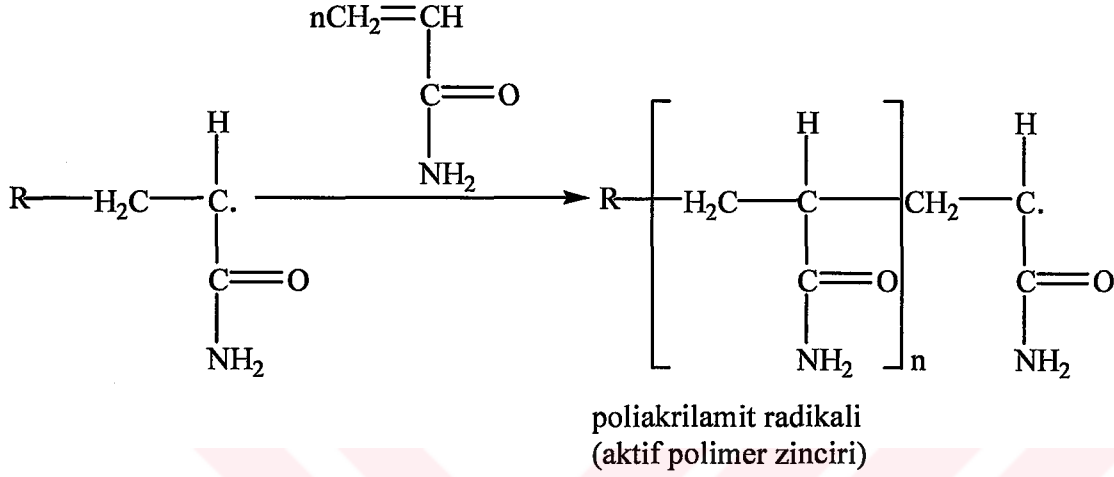
Başlatıcı bozunma tepkimesi ve aktif monomerik merkezlerin oluştuğu adımdır (Şekil 16).



Şekil 16. Serbest radikal polimerizasyonda başlama basamağı

### 1.8.2.1.2. Çoğalma Basamağı

Aktif radikalik merkezlerin hızla monomer moleküllerini katarak zinciri büyüttükleri adımdır (Şekil 17).

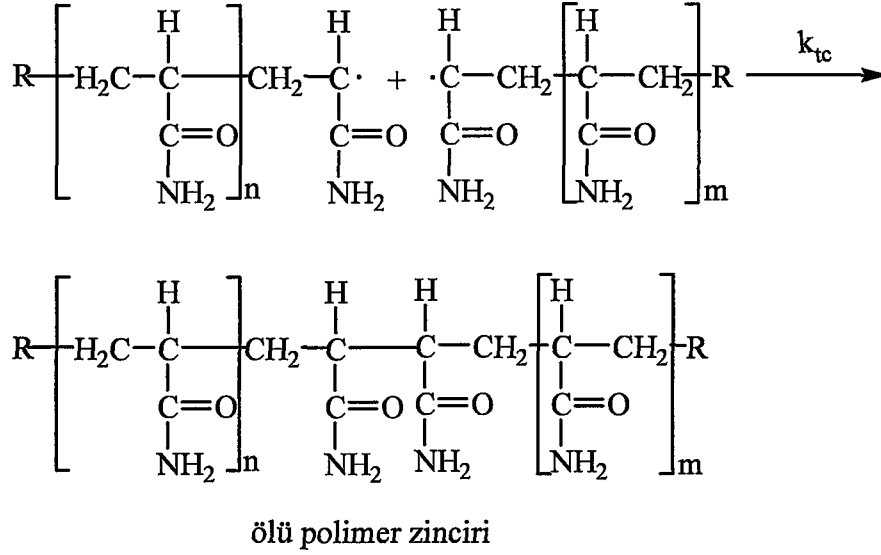


Şekil 17. Serbest radikal polimerizasyonda çoğalma basamağı

### 1.8.2.1.3. Sonlanma Basamağı

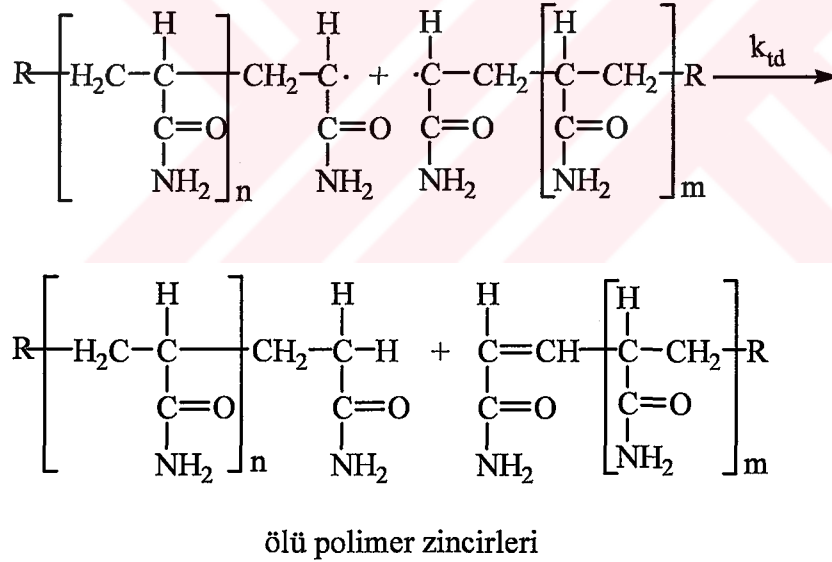
Aktif polimer zincirinin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirdikleri ve ölü polimer zincirlerine dönüştükleri adımdır. Birleşerek (Şekil 18) ve orantısız sonlanma (Şekil 19) olarak ikiye ayrılır.

**i. Birleşerek Sonlanma:** Birleşerek sonlanmada farklı büyümüş polimer zincirleri ölü polimer zinciri meydana getirir.



Şekil 18. Serbest radikal polimerizasyonda birleşerek sonlanma

**ii. Orantısız Sonlanma:** Hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir.



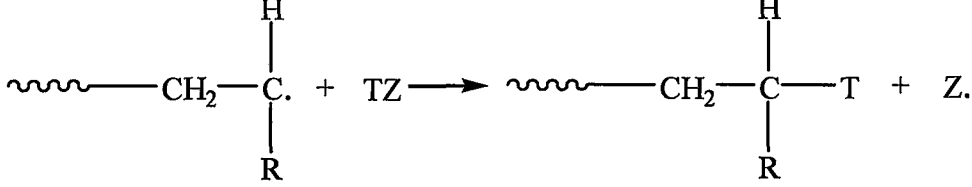
Şekil 19. Serbest radikal polimerizasyonda orantısız sonlanma

#### 1.8.2.1.4. Zincir Transferi

Polimerizasyon ortamındaki aktif polimer zincirleri büyüme ya da sonlanma tepkimeleri dışında bazı yan tepkimelerle karşılaşılır.

Flory, 1933'de aktif bir polimer zincirinin aktifliğini polimerizasyon ortamında bulunan başka bir moleküle aktarılabilirliğini (zincir transfer tepkimesini) öne sürdü.

Aktif bir polimer zinciri ve polimerizasyon ortamındaki TZ ile gösterilen bir molekül arasında gerçekleşen zincir transfer tepkimesi genel olarak Şekil 20'de verildi.



Şekil 20. Zincir transfer tepkimesinin genel gösterimi

TZ molekülü polimerizasyon ortamında bulunan monomer, başlatıcı, çözücü, polimer ya da dışarıdan sisteme katılmış herhangi bir maddenin molekülü olabilir. Zincir transfer tepkimesi sonucu oluşan Z. türü radikaller çoğu kez monomerle etkileşerek yeni bir zinciri başlatma yeteneğine sahiptir (Mishra ve Yagci, 1998). Bu nedenle, zincir transfer tepkimeleri polimerizasyon hızını değiştirmez. Z. radikallerin monomer katma istekleri aktif polimer zincirinden düşük ise, başka moleküllerle tepkimeye girerek polimerizasyon hızını azaltırlar (Saçak, 2000).

### 1.8.2.2. Koordinasyon Polimerizasyonu

Koordinasyon polimerizasyonu, Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  gibi geçiş metali klorürlerinin ve  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{H}_9$ ,  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  gibi I-III. grup metal kompleksleri ile propilen, 1-büten gibi  $\alpha$ -olefinlerin polimerizasyonudur.

Polimer zincirindeki 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.

### 1.8.2.3. İyonik Polimerizasyon

Bu polimerizasyon tipinde aktif merkezler birer iyonudur. Bir monomer molekülünde bulunan  $\pi$  bağının heterolitik olarak kırılması ile bir iyon meydana gelir. Bağın bu şekilde kırılarak bir iyon vermesi için tepkime ortamında elektron alıcı ya da verici bir maddenin bulunması gerekir. Bu tür maddelere iyonik polimerizasyon katalizörleri denir.

İyonik polimerizasyonda anyon ya da katyon üretici katalizörler kullanılır. Bu katalizörlerin etkisi serbest radikal polimerizasyonundan farklı olarak sadece monomer moleküllerinin aktifleşmesi ile sınırlı kalmaz, diğer basit tepkimelerin gidişini de etkilerler. Tepkime ortamında heterojen inorganik katalizörlerin ve diğer safsızlıkların bulunması, çok hızlı ilerleyen iyonik polimerizasyonun ilerleme koşullarını zorlaştırır. Oluşan aktif merkez yükünün pozitif veya negatif olmasına bağlı olarak iki tür iyonik polimerizasyon türü vardır. Bunlardan biri, pozitif aktif merkez yani bir katyon tarafından yürütülen katyonik, diğeri ise negatif aktif merkez yani bir anyon tarafından yürütülen anyonik polimerizasyondur. Serbest radikal polimerizasyon monomer türü açısından fazla seçici olmamasına rağmen iyonik polimerizasyon seçicidir. Alkoksi, alkil, alkenil, 1,1-dialkil ve fenil türü elektron verici gruplar katyonik polimerizasyon, siyano ve karbonil (ester, keton, asit ya da aldehit) gibi elektron çekici gruplar ise anyonik polimerizasyon vermeye yatkındır.

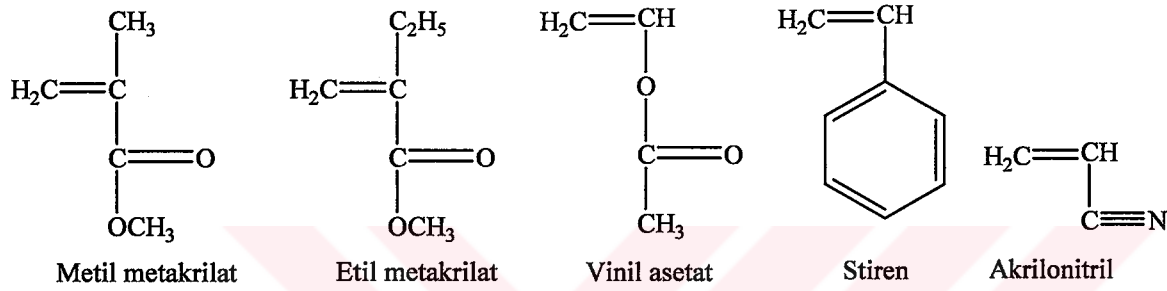
İyonik polimerizasyon, pentan, nitrobenzen gibi polarlığı düşük çözücülerde yapılır. Bu tür çözücülerde iyonlar birbirine kuvvetle bağlı iyon çiftleri oluşturur ve polimerizasyon bu iyon çiftleri üzerinden ilerler. Sonlanma genelde büyüyen zincirin ya monomere ya da çözücüye transferi ile gerçekleşir (Billmeyer, 1984; Kumar ve Gupta, 1998; Allcock ve Lampe, 1981).

#### 1.8.2.3.1. Anyonik Polimerizasyon

Anyonik polimerizasyon, polimerleşme tepkimesini yürüten aktif merkezleri anyon olan polimerizasyona verilen addır. Tepkimeyi başlatmak için aktif merkezler olarak ilk önce negatif yüklü karbanyon iyonları meydana gelir. Bu tür aktif merkezlerin oluşması için polimerleşme sırasında monomere bir elektron geçişinin olması gerekir. Böyle bir elektron geçişi, anyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak, diğer bir deyişle katalizör olarak, elektron verici alkali metal amidlerin, bazların, organometalik bileşiklerin,

aminlerin, alkoksitlerin, alkilerin, arillerin ve siyanürlerin kullanılması halinde mümkün olabilir (Ođian, 1974). Amin ve amid gibi gruplarda bulunan azot atomunda elektron yoğunluğu fazla yani monomere verilecek elektron fazlalığı olduğu için, monomerlere kolayca elektron verilerek anyonik polimerizasyon başlatılabilir.

Akrilamit, metakrilamit, stiren, akrilonitril, metil metakrilat, etil akrilat, viniliden klorür, vinilasetat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşirler. Şekil 21'de bazı anyonik polimerizasyona uğrayan monomerler verilmektedir.



Şekil 21. Anyonik polimerizasyonla polimerleştirilen monomerler

Diğer zincir tepkimelerine benzer şekilde anyonik polimerizasyon 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.

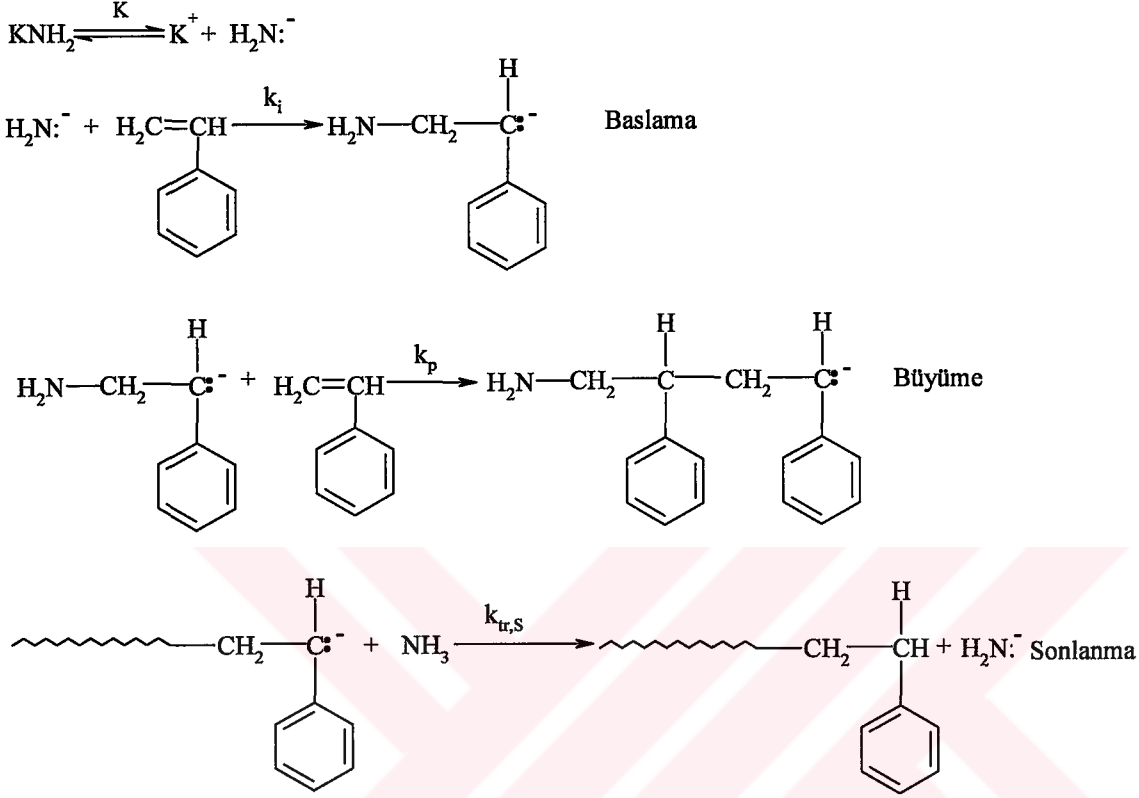
Anyonik polimerizasyonda etkin bir sonlanma bulunmadığından, bazı koşullarda elde edilen polimer moleküllerinin büyüklükleri birbirine yakındır (monodispers,  $\bar{M}_n = \bar{M}_w$ ). Çünkü başlama reaksiyonu yeterince hızlı ise, bütün aktif merkezler aynı anda çoğalmaya başlayacaklardır.

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

Aslında bir zincir tepkimesi olması nedeniyle, anyonik polimerizasyonda da başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamak vardır.



Anyonik polimerizasyona örnek olarak, stirenin potasyumamit ile polimerizasyonu Şekil 22'de verildi.

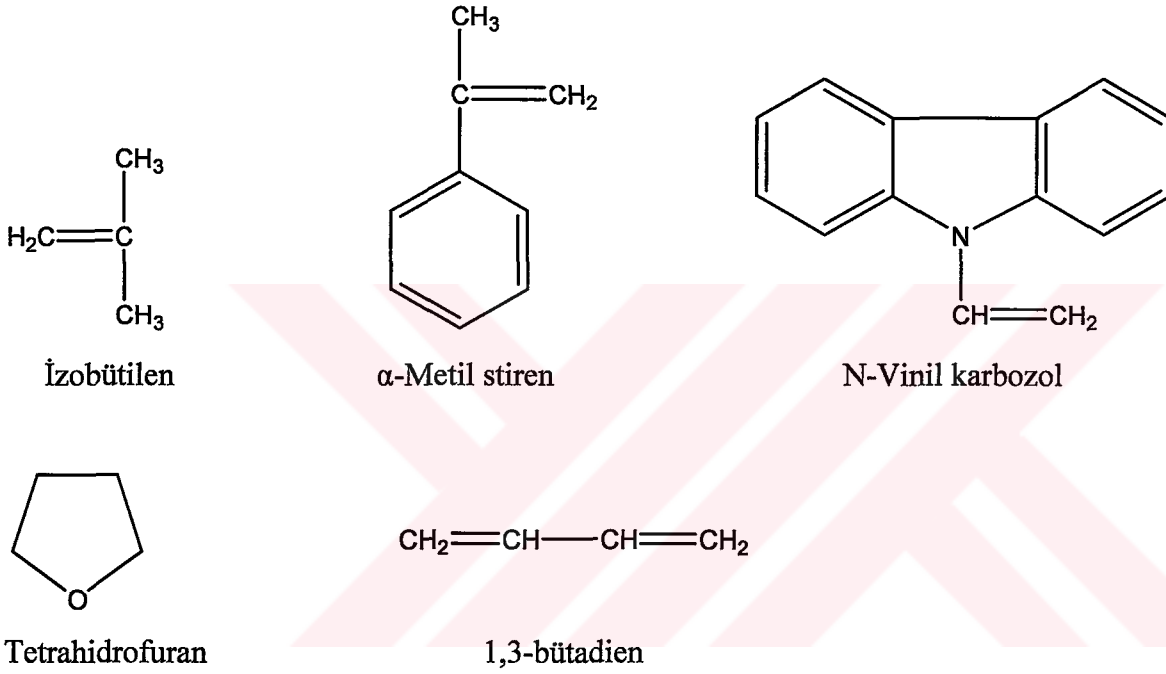


Şekil 22. Stirenin potasyum amitle anyonik polimerizasyonu

Anyonik polimerleşme oldukça düşük sıcaklıklarda ilerleyebilir ve bu tür polimerleşmede zincir transferi göstermeyen bir çözücü kullanıldığı takdirde sonlanmasız (yaşayan) polimerler (living polymers) elde edilebilir ki bu polimerler ikinci bir monomerin polimerleşmesini başlatarak blok kopolimer sentezine yol açar. Anyonik polimerleşmede monomerin tamamı harcanabildiğinden oluşacak polimerin molekül ağırlığını önceden hesaplamak mümkündür. Radikalik polimerizasyonda gözlenen başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri anyonik polimerizasyonda da görülür.

### 1.8.2.3.2. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon, artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyondur. Katyonik başlatıcılar kullanılarak başlatılır ve stiren, N-vinil karbazol,  $\alpha$ -metil stiren, bütadien, izobütilen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler bu yöntemle polimerleşirler. Şekil 23'te katyonik polimerizasyona uğrayan bazı monomerler görülmektedir.



Şekil 23. Katyonik polimerizasyon monomerleri

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

1. Kuvvetli (protonik) asitler: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, Cl<sub>3</sub>CCOOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> v.b.
2. Lewis asitleri: BF<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> v.b.
3. Diğer katalizör: HI / I<sub>2</sub> çifti, trifenil metil halojenürleri, iyonlaştırıcı ışınlar v.b.

Lewis asitleri katalizör olarak kullanıldığında bunlarla birlikte 'kokatalizör' denilen ve katalizörün etkinliğini artıran su, alkol gibi maddeler kullanılır. Kokatalizörlerin aşırısından sistemin katalitik özelliklerini yok edeceğinden kaçınılır (Kumar ve Gupta, 1998).

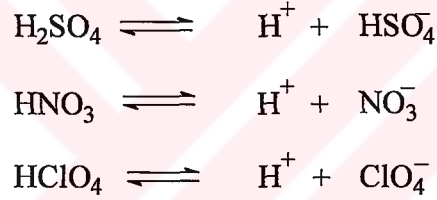
Radikalik ve anyonik katılma polimerizasyonu gibi katyonik polimerizasyon da bir zincir tepkimesidir. Radikalik ve anyonik polimerizasyonda gözlenen başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri katyonik polimerizasyon için de geçerlidir (Saçak, 2000; Carraher, 1996; Allcock ve Lampe, 1981).

#### 1.8.2.3.2.1. Başlama Adımı

Katyonik polimerizasyon, kuvvetli protonik asitler ve Lewis asitleriyle başlatılabilir.

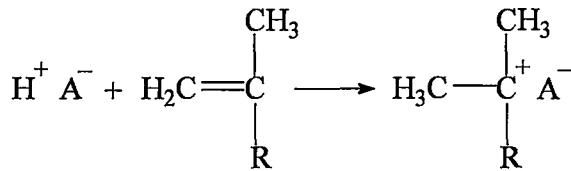
##### i) Kuvvetli Protonik Asitler

Kuvvetli protonik asitler, Şekil 24'de gösterilen örnek tepkimelere uygun olarak iyonlaşıp kolayca proton verirler.



Şekil 24. Kuvvetli protonik asitlerin iyonlarına ayrışması

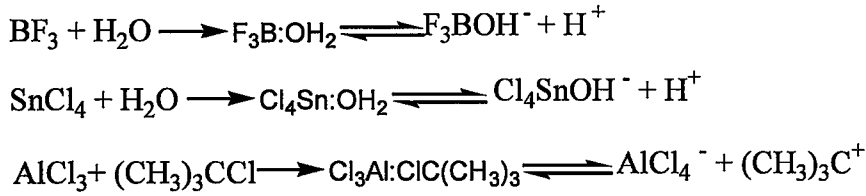
Ortamda bir olefin monomeri bulunduğunda, HA şeklinde gösterilen kuvvetli protonik asit, Şekil 25'teki gibi katılmayla monomere bir proton aktarır ve ilk katyonik aktif merkezi oluşturur.



Şekil 25. HA kuvvetli asidinin monomere proton aktarımıyla katyonik aktif merkez oluşumu

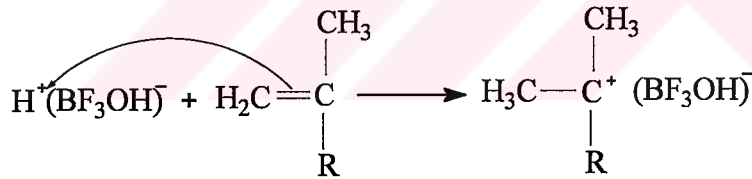
## ii) Lewis asitleri

Lewis asitleri, katyonik polimerizasyonu başlatmada genelde tek başlarına yetersizdirler ancak proton verme özelliğine sahip kokatalizör denilen bileşikler yanında etkindirler. Su, metanol gibi bileşikler Lewis asitleri yanında kokatalizör görevi yaparlar ve Lewis asitleri ile Şekil 26'da gösterildiği gibi tepkimelere girerler. Polimerizasyon hızı kokatalizör derişimiyle önce artar, daha sonra bir maksimuma ulaşarak azalır.



Şekil 26. Bazı Lewis asitlerinin iyonlarına ayrışma denklemleri

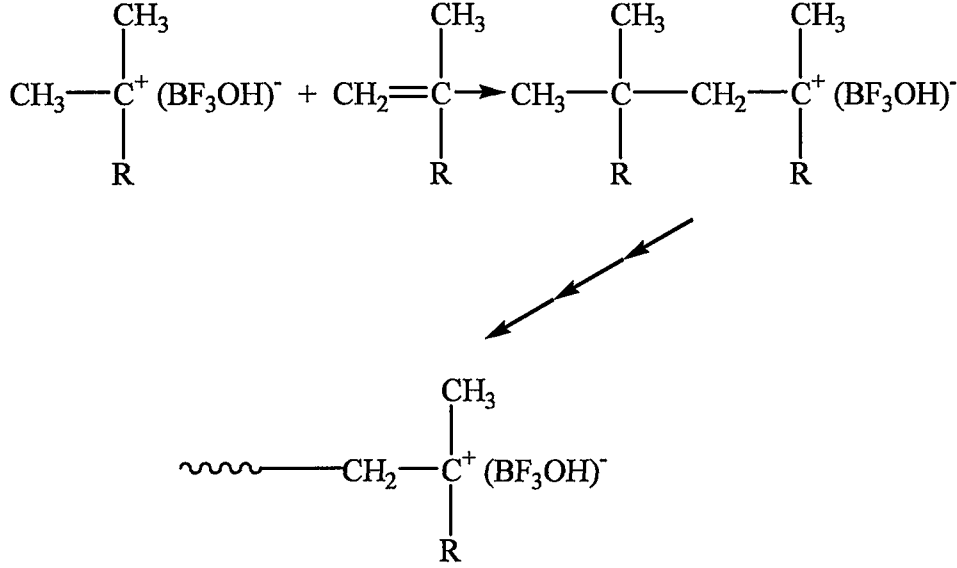
$\text{BF}_3$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'nun verdiği katalizör / kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle vereceği başlama tepkimesi Şekil 27'de verildi.



Şekil 27.  $\text{H}^+(\text{BF}_3\text{OH}^-)$  kompleksinin başlama tepkimesi

### 1.8.2.3.2.2. Çoğalma Adımı

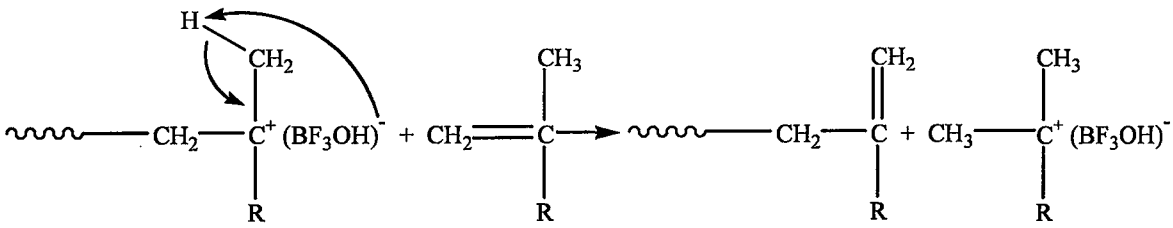
Monomer moleküllerinin ardarda katyon-anyon bağı arasına yerleştiği adımdır. Başlatıcı olarak  $\text{BF}_3 / \text{H}_2\text{O}$  (katalizör / kokatalizör) kompleksinin kullanıldığı bir vinil monomeri için büyüme adımı Şekil 28'deki gibi ilerler.



Şekil 28.  $\text{BF}_3$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'nun verdiği katalizör / kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle büyüme tepkimesi

#### 1.8.2.3.2.3. Zincir Transferi

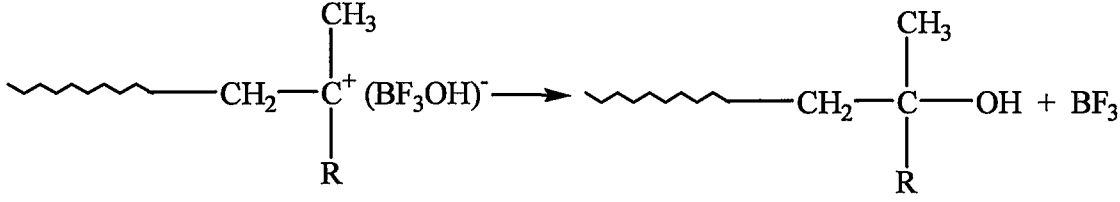
Katyonik polimerizasyonda gözlenen en önemli zincir transfer tepkimesi monomere transferdir. Şekil 29'da görüldüğü gibi katyonik aktif merkez ucundaki katalizör / kokatalizör kompleksi monomere aktarılır. Sonlanan zincirin ucunda çift bağ bulunur ve monomerden oluşan yeni karbonyum iyonu polimerizasyonu sürdürebilir.



Şekil 29. Katyonik polimerizasyonda bir zincir transfer adımı

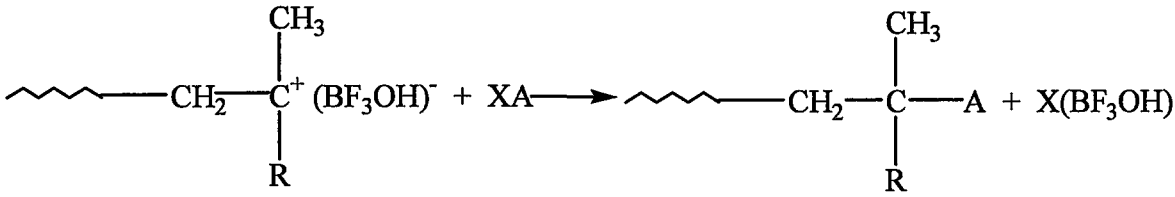
#### 1.8.2.3.2.4. Sonlanma Adımı

Polimerizasyon hızını etkileyen sonlanmalardan birisi, yeterince nükleofilik olan bir karşı iyonun katyonik aktif merkezle birleşmesi Şekil 30'da verildi.



Şekil 30. Sonlanma adımında katalizörün ayrılması

Aktif merkezler ortamda bulunabilecek eser miktarda su, alkol, asit gibi maddelerle (XA) etkileşerek de sonlanabilirler (Şekil 31).



Şekil 31. Aktif merkezlerin bir XA asidiyle etkileşerek sonlanması

#### 1.8.2.4. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Reaksiyonları (ATRP)

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). Aynı mekanik yaklaşımın polimer kimyasına uygulanması, düşük molekül ağırlığı dağılımında, molekül ağırlığı kontrol edilebilen farklı moleküler mimariye sahip polimerlerin, kontrollü serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmesine olanak sağlamaktadır. Kontrollü mimari denilince, molekül ağırlığı kontrolü, blok kopolimer oluşturabilme ve yaşayan (living) polimer düşünülmektedir. Son zamanlarda iyi tanımlanmış, düşük polidispersiteye sahip polimerlerin sentezinde kontrollü / yaşayan polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle serbest radikal polimerizasyon, kontrollü / yaşayan sisteme çevrilerek yeni polimerik materyallerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Yaşayan polimerizasyonlar zincir büyüme polimerizasyonlarıdır, tersinir olmayan zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarının yokluğunda gerçekleşirler. Başlangıç monomer / başlatıcı oranı değiştirilerek sentezlenen

polimerin ortalama molekül ağırlığı ayarlanabilir ve dar bir molekül ağırlığına sahip olması sağlanabilir. Yaşayan polimerizasyon tekniklerinden biri olan atom transfer radikal polimerizasyonun (ATRP) başlangıcı, organik reaksiyonlarda başarılı bir şekilde kullanılmış olan atom transfer radikal ilavesine dayanmaktadır. Son yıllarda birbiri ardına geliştirilen kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri içerisinde en büyük ilgiyi ATRP almış olup birçok araştırmaya konu olmaktadır (Nakagawa vd., 1998; Jousset vd., 2001; Hong vd., 2001; Tang vd., 2003; Tsarevsky vd., 2002; Ramakrishnan ve Dhamodharan, 2003). Wang ve Matyjaszewski (1995a), Kato ve çalışma arkadaşları (1995), Percec ve Barboi (1995) ATRP yaklaşımını 1995 yılında önerdiler. Bu tarihten sonra düşük polidispersiteye sahip metil metakrilat, stiren, akrilonitril ve diğer bazı monomerleri içeren polimerlerin sentezi başarılı (Davis vd., 1999; Matyjaszewski vd., 1998a; Wang vd., 1997; Matyjaszewski ve Xia, 2001; Matyjaszewski vd., 1997; Ando vd., 1997; Granel vd., 1996; Xu vd., 2003).

Bu yöntemlerle, serbest radikal polimerizasyon kontrollü / yaşayan sisteme çevrilerek yeni polimerik materyallerin geliştirilmesine olanak sağlandı. ATRP, yaşayan radikal polimerizasyonu ile karşılaştırıldığında birçok avantajı ve geniş endüstriyel yaklaşımlarda kullanımının yaygınlığı nedeniyle çok büyük öneme sahiptir. ATRP'nin son yıllardaki inceleme alanları katalizör sistemlerinin reaktivitesini değiştirmek ve kontrollü / yaşayan polimerizasyonun temeli olan polimerizasyon sıcaklığını düşürmektir. ATRP'de yüksek reaktiviteli yeni bir katalizör sistemi geliştirmek ve bazı ilave ölçümlerle ATRP'nin mevcut katalizör sisteminin reaktivitesini değiştirmek gerçekleştirilmesi gereken iki temel konu olabilir.

Atom transfer radikal katılması organik sentezlerdeki karbon-karbon bağının oluşumu için etkin bir yöntemdir ve bu yöntemin birçok yönleri yeni yeni tanımlanabilmektedir (Wang ve Matyjaszewski, 1995a; Curron vd., 1991; Matyjaszewski vd., 2001; Tang vd., 2003). Bu reaksiyonların bazısında geçiş metali katalizörleri tersinir bir redoks işlemiinde halojen atomu taşıyıcısı olarak davranır. Başlangıç olarak,  $M_t^n$  geçiş metali türleri organik halojenürler ile  $M_t^{n+1}X$  oksitlemiş türlerine dönüşür ve karbon merkezli R. radikali, Y alkenine molekül içi veya moleküller arası radikal katılmasında yer alır.  $M_t^{n+1}X$  ve RY arasındaki reaksiyon RYX ürününü verir ve indirgenmiş geçiş metali türleri oluşur. Bu başlatıcı sistemli ATRP ile ticari serbest radikal polimerizasyonla elde edilen polimerlerden daha dar molekül ağırlığı dağılımında ve istenen molekül ağırlığında polimer eldesi gerçekleştirilir. Polimerleşme derecesinin yüksek oranda olması dar

polidispersiteli polimerlerin oluşmasını sağlar. ATRP için reaksiyon sıcaklığı oldukça geniş bir aralıkta seçilebilir.

ATRP reaksiyonları ile yapısı önceden tahmin edilebilen, heterojenlik indisi düşük, yüksek molekül ağırlıklı ve yüksek işlevselli polimerler sentez edilebilmektedir. ATRP diğer yaşayan radikal sistemleri ile karşılaştırıldığında daha basit, daha ucuz ve kontrollü radikal polimerizasyonları için daha güzel bir yöntemdir (Nakagawa vd., 1998).

ATRP, alkil halojenürlerin metal / amin kompleksi katalizörleri ile olefinlere katılma reaksiyonu (atom radikal addition, Kharasch reaksiyonu) üzerine temellendirilir (Otsu vd., 1982). Serbest radikal polimerizasyonda kontrol edilebilir bir yöntem olarak son yıllarda geliştirildi. Düşük oksidasyon basamağındaki Cu (I), Fe (II), Ni (II) ya da Ru (II) gibi geçiş metalleri ile 2,2'-dipridil gibi bazı amin ligantların oluşturduğu kompleksler katalizörlüğünde aktif halojen bileşikleriyle başlatılan bir redoks tepkimesi ile yürüten polimerizasyon tekniğidir. Fakat Fe (III) gibi yüksek oksidasyon basamağındaki metallerin alkil halojenürler varlığında ATRP için başlatıcı etkinliği göstermediği görülür.

Metal katkılı kontrollü radikal polimerizasyon detayları birbirinden bağımsız gruplar tarafından meydana çıkarıldı (Noshag ve McGrath, 1997; Goodman, 1982; Schue vd., 1989, Louis vd., 1991). Başlatıcı olarak uygun alkil halojenürler, katalizör olarak metal halojenürler ve eş-katalizör olarak da amin içeren ligantlar kullanılmaktadır. Kontrollü bir biçimde düşük molekül ağırlığı dağılımlarında ve istenen molekül ağırlığına sahip moleküllerin eldesine olanak vermekte başka bir deyişle lineer, dallı, çok dallı, fırça gibi çeşitli şekillerde, homo, ko, yıldız, düzenli ağ, jel gibi çeşitli yapılarda polimerizasyona imkan tanımakta ve de çok sayıda monomerlere uygulanmaktadır (Suzuki vd., 1982). Böylece ATRP ile çok sayıda yeni materyallerin sentezi başarıldı (Patten ve Matyjaszewski, 1998).

ATRP reaksiyonlarında oksijen, difüzyon kontrollü radikal oksijen reaksiyonlarına ek olarak katalizör olarak kullanılan Cu (I)'i Cu (II)'ye tersinmez olarak dönüştürmesiyle (redoks birleşmesiyle oluşan katalizör kompleksini yükseltgeyerek) katalitik aktivitenin kaybolması sonucu polimerizasyonun durmasına neden olmaktadır (Fischer, 1999). Bu yüzden reaksiyonlar inert (azot, argon atmosferleri gibi) ortamlar altında gerçekleştirilerek sistemdeki oksijen miktarı azaltılır.

ATRP ile makrobaşlatıcıların sentezini yapmak mümkündür. Literatürde poli (oksietilen) sentezi yapılmış ve blok kopolimerlere dönüştürülmüştür (Wang ve Matyjaszewski, 1995b). PEG (polietilen glikol) gibi yaygın kullanılan hidrofilik polimerler

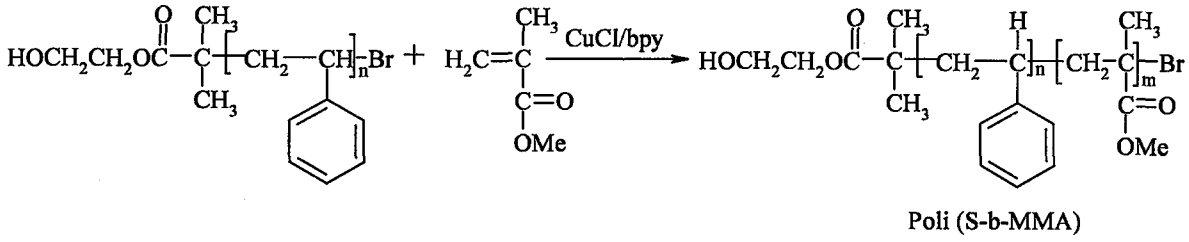
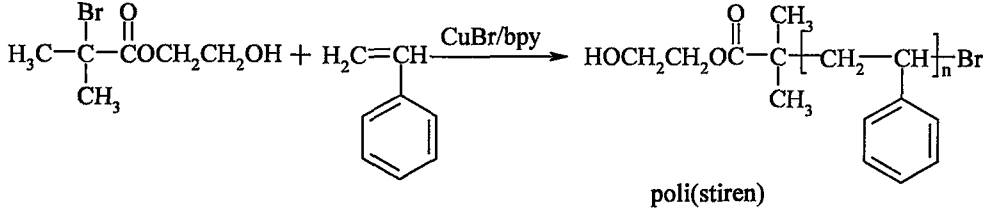
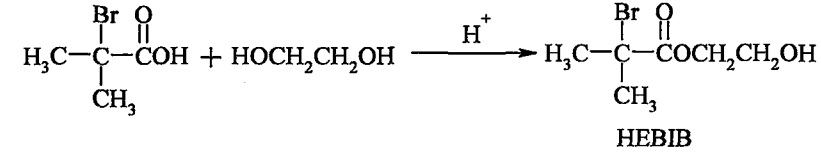


değişik alanlardaki potansiyel uygulamalarda örneğin biyolojik, biyomedikal, yüzey kimyası (dispersiyon stabilizörleri, surfaktanlar v.b.), elektrokimya, çözünürlük, esneklik gibi uygulamalarda kullanılmaktadırlar (Louis vd., 1991; Suzuki vd., 1982; Kim vd., 1994).

ATRP, kontrollü ortamda çok çeşitli monomerlerden polimerlerin sentezlenebildiği başarılı polimerleşme metotlarından biridir (Coessens vd., 2001). ATRP çoğunlukla bulk (kütle) ya da susuz ortamlarda uygulanmaktadır. Fonksiyonel gruplara ve pek çok safsızlığa karşı oldukça toleranslı olması ATRP'nin önemli avantajlarından. Geleneksel serbest radikal polimerizasyonların, fonksiyonel monomere, safsızlıklara karşı duyarlı olmaları ve sonlanma reaksiyonlarında problem oluşturmaları nedeniyle polimerizasyon kontrolünün bir geçiş metal kompleksinin kullanımıyla gerçekleştiği ve geniş bir yelpazedeki monomerlerin polimerleşmesine olanak sağlayan ATRP tekniği bunların yerine tercih edilmektedir. ATRP'de polimerizasyon hızının, başlatıcının yapısına ve aktivitesine, katalizörün aktivitesine, çözücü polaritesine, monomerlerin fonksiyonel gruplarına ve sıcaklığa bağlı olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyon hızı, çoğalma basamağı hız sabiti ve denge sabitindeki artış sebebiyle artmaktadır. ATRP'de ligantların aktivite artışı genel olarak, alkilamin  $\cong$  piridin  $>$  alkilimin  $>>$  arilimin  $>$  arilamin sırasını takip etmektedir (Matyjaszewski vd., 2001).

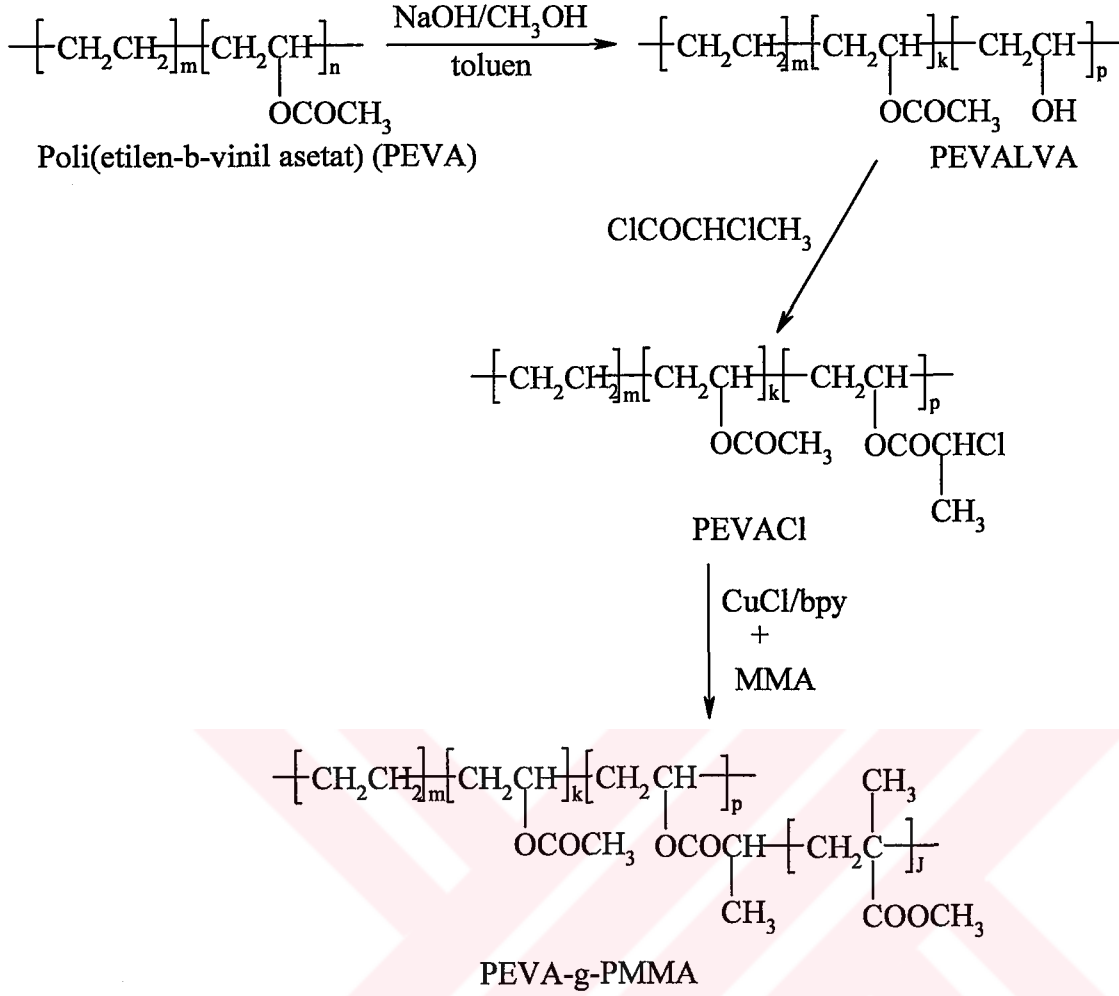
Kontröllü / yaşayan radikal polimerizasyonlar için ATRP etkili bir yoldur. ATRP özellikle yan ve zincir sonu gruplara sahip polimerlerin hazırlanması için uygundur (Nakagawa vd., 1998). Böylece ardarda ek monomerler arasındaki zincir uzatma reaksiyonlarının yüksek verimi sağlanarak ve hibrit katalitik sistem kullanılarak, zincirin son gruplarında halojen atomu ihtiva eden polimerler elde edilmektedir (Neugebauer ve Matyjaszewski, 2003). ATRP'de amido, azido, ester, epoksi, siyano, etoksi gruplar içeren pek çok monomerler, halojenlenmiş başlatıcılar ve makrobaşlatıcılar kullanılarak polimerleştirilirler. Zincir sonlarındaki halojen gruplar azido ve amido gibi diğer fonksiyonel gruplara dönüştürülebilir (Nakagawa vd., 1998).

Tao ve çalışma arkadaşları (2003), Şekil 32'de görüldüğü gibi  $\beta$ -hidroksietil  $\alpha$ -bromoizobütirat (HEBIB) başlatıcısını sentezleyerek ATRP reaksiyonu ile S ve MMA'nın blok kopolimerizasyonunda kullandılar.



Şekil 32. ATRP reaksiyonu ile polistiren ve poli (S-b-MMA) sentezi

Garcia ve çalışma arkadaşları (2002), Şekil 33'te görüldüğü gibi ATRP ile poli (etilen-b-vinil asetat) (PEVA) blok kopolimerinden başlayarak graft kopolimerler sentezlediler.

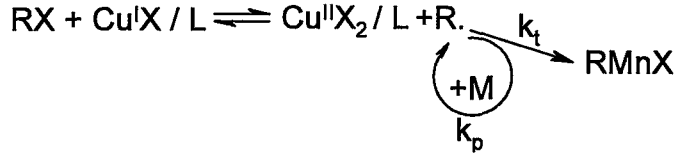


Şekil 33. ATRP reaksiyonu ile PEVA-PMMA graft kopolimer sentezi

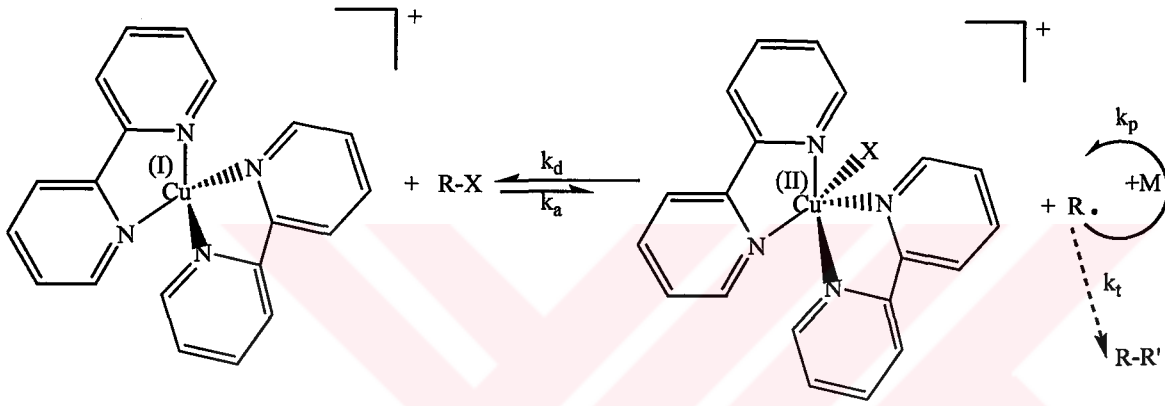
#### 1.8.2.4.1. ATRP Mekanizması

ATRP'de polimerizasyon kontrolü bir geçiş metal kompleksinin kullanımıyla sağlanır. ATRP geniş bir alandaki monomerlerin polimerleşmesine olanak verir. Bakır (I), bir kompleks üzerinden elektron vererek yükseltgenirken başlatıcıdan halojeni alır ve bu sırada aktif bir radikal oluşur. Bir alkil halojenürün, klasik serbest radikal polimerizasyon şemasına ek olarak bir geçiş metal kompleksi tarafından halojen soyutlanma yoluyla tersine çevrilebilir aktivasyonuna dayanır. Şekil 34 ve Şekil 35'te ATRP için önerilen mekanizmalar görülmektedir. Tersine çevrilebilir ve tekrarlanabilir bu reaksiyon yoluyla, dönüşümlü ve düşük polidispersiteli ilerleyerek artan moleküler ağırlıklara sahip polimerler oluşur. Pek çok farklı alkil halojenür başlatıcılarının kullanımı ile ve CuX / 2,2'-

bipridin (bpy) gibi azot içeren ligant-metal kompleksinin katalizörlüğünde, metakrilatların (MA) ATRP'leri kontrollü bir 'yaşayan' durum gösterir (Bütün, 1999).



Şekil 34. Atom transfer radikal polimerizasyon reaksiyonlarının genel mekanizması

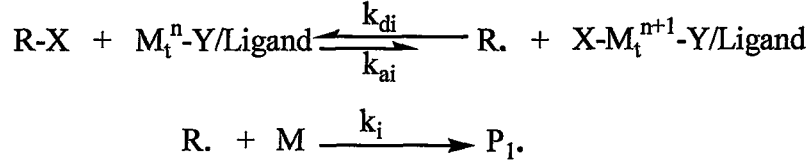


Şekil 35.  $Cu^I X / 2,2'$ -bipridin (X: Br ya da Cl) ile katalizlenen ATRP için önerilen mekanizma

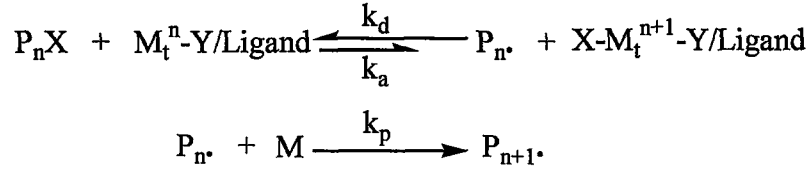
ATRP'nin reaksiyon mekanizmasında,  $Cu-I / bpy$  kompleksi, başlatıcıdan bir halojeni radikalik olarak koparır ve halojen radikaline elektron vererek bağlandığı için kompleksteki metal yükseltgenerek  $[X-Cu-II/L]^+ X^-$  kompleksini oluşturur (Şekil 35). Halojenini kaybeden alkil halojenür bileşiğinin bir alkil radikali oluşturduğu bu basamağa aktivasyon basamağı denilir. Bu alkil radikali ortamda bulunan monomere katılarak polimerizasyonu başlatır. Bu monomerik radikalin, bir kaç monomer kattıktan sonra,  $[X-Cu-II/L]^+ X^-$  kompleksinden tekrar halojeni kopararak aktifliğini kaybettiği bu basamağa da deaktifleşme basamağı denilir. Halojenini radikalik olarak kaybeden kompleksteki metal, önceki elektronunu geri aldığı için tekrar indirgenerek  $[Cu-I/L]^+ X^-$  kompleksine dönüşür.  $[Cu-I/L]^+ X^-$  kompleksinin polimerden tekrar halojeni önceki gibi kopararak yapının monomerik ucunu aktifleştirmesiyle polimer tekrar monomer katmaya devam eder. Reaksiyon, aktifleşme, deaktifleşme ve monomer katma basamakları üzerinden monomer

bitinceye kadar sürer. ATRP'nin bu mekanizması sayesinde daha fazla kontrollü polimerlerin sentezi yapılabilir. (Coessens vd., 2001).

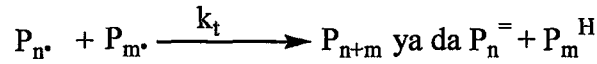
Başlama



Çoğalma



Sonlanma



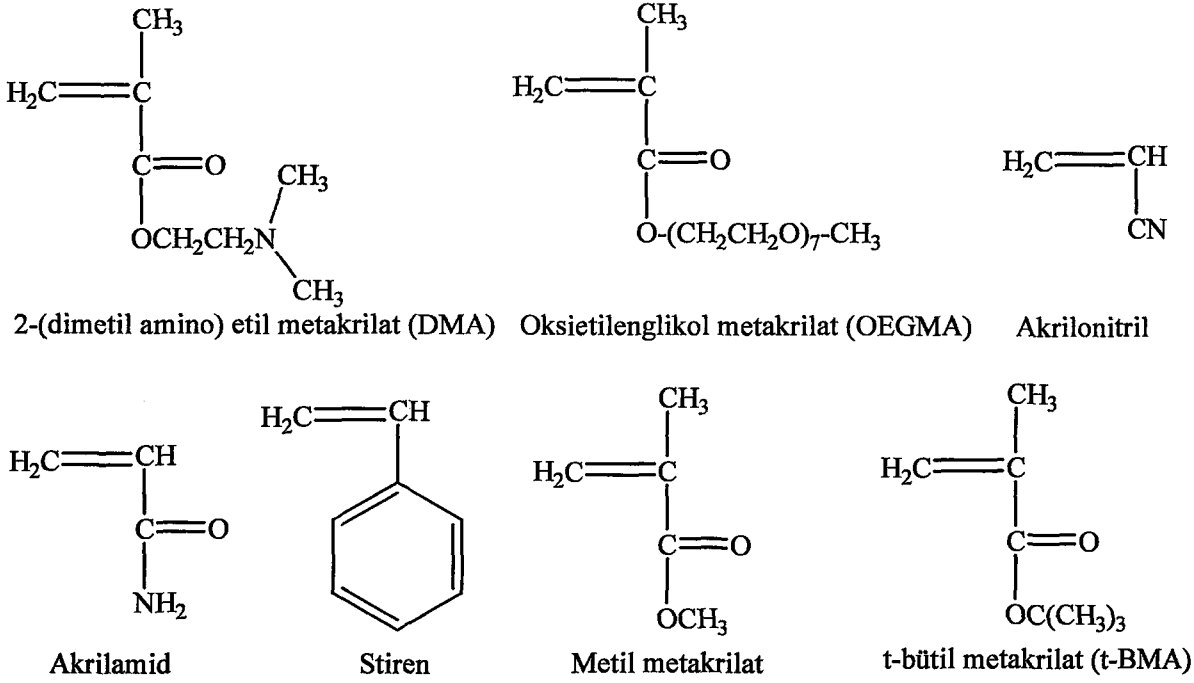
Şekil 36. ATRP'deki temel reaksiyonlar

Şekil 36'daki aktivasyon sürecinde, düşük aktivasyon seviyesindeki bir geçiş metal kompleksi tarafından katalizlenen bir alkil halojenür bağın ( $\text{P}_n\text{-X}$ ) homolitik kırılmasıyla,  $k_a$  oran sabitli bir alkil radikal ( $\text{P}_n\cdot$ ) oluşur. Aynı zamanda alkil radikal deaktivite olmadan önce  $k_p$  oran sabitiyle monomere eklenir.

Fenolik polimerizasyon durdurucuların ATRP koşullarını etkilemediği hatta bazı durumlarda polimerizasyon hızını arttırdığının bulunması mekanizmanın radikal olup olmadığı tartışmalarını başlattı. Ancak kararlı radikal tutucular varlığında polimerizasyonun gerçekleşmemesi ve bu yöntem ile elde edilen polimetil metakrilat örneklerinin klasik radikal polimerizasyon ile elde edilen örneklerle aynı taktisite özelliklerine sahip olması radikal mekanizmanın delili olarak kabul edilmesine rağmen fenollerin etkisi açıklanamadı. Bunun yanında Matyjaszewski tarafından ATRP'nin az miktarda oksijen varlığında, fenolik inhibitör içeren saf olmayan monomerler kullanılarak gerçekleştirilebileceği bulundu. ATRP'nin, serbest radikalik mekanizmayı izlediğine yönelik bazı deneysel göstergeler vardır. Bunlar arasında radikalik polimerizasyonu durduran önleyicilerin (inhibitör) ATRP'yi de durdurması ve radikal derişiminin yüksek alınması halinde jellenme gözlenmesi sayılabilir.

#### 1.8.2.4.2. ATRP'de Kullanılan Monomerler

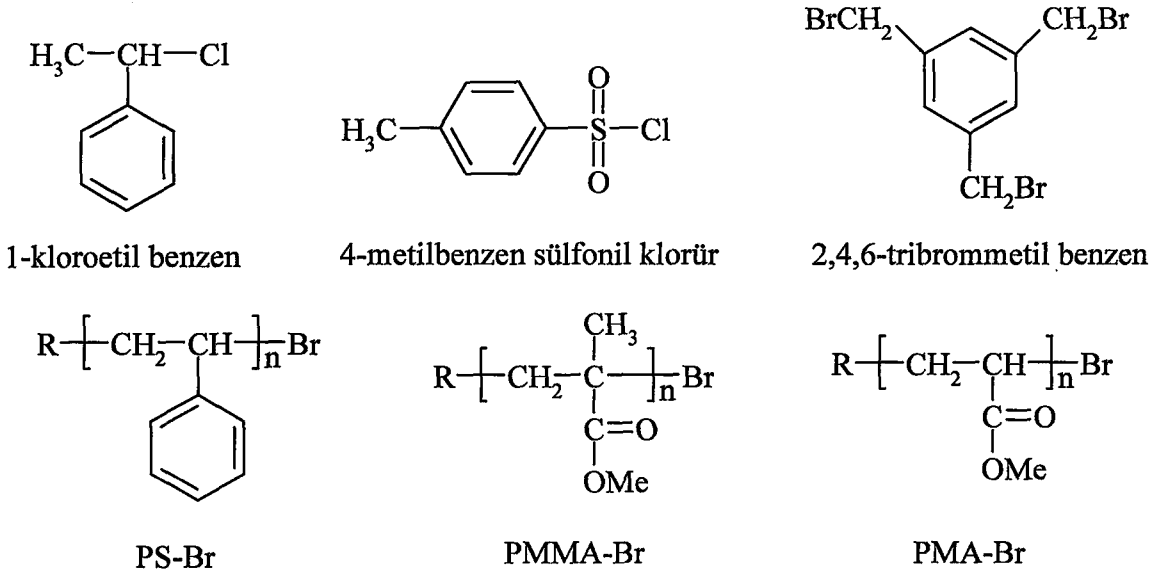
Çok çeşitli monomerler ATRP'de kullanılmaktadır. Bunlar arasında stiren (Percec ve Barboiu, 1995), akrilatlar (Xia ve Matyjaszewski, 1997), metil metakrilat (Grimaud ve Matyjaszewski, 1997; Robinson vd., 2001), vinil pridin (Xia vd., 1999), akrilamid (Teodorescu ve Matyjaszewski, 1999) ve akrilonitril (Matyjaszewski vd., 1997) örnek olarak verilebilir. Şekil 37'de ATRP'de kullanılan bazı monomerler gösterildi. Aynı katalizör kullanımında ve aynı koşullar altında bile her monomer, farklı atom transfer denge sabitine sahiptir. ATRP, denge sabiti çok küçükse çok yavaş ilerler ya da meydana gelmez. Çok büyük denge sabiti ise, çok miktarda radikal oluşumu nedeniyle fazla miktarda sonlanmaya sebep olur ve reaksiyonu engelleyen aşırı miktarda yüksek oksitasyon basamaklı metal komplekslerinin oluşumunu sağlar. Böylece polimerizasyon yavaşlar. Ayrıca her monomer, kendi intrinsik radikal çoğalma katsayısına sahiptir. Spesifik bir monomer için, çoğalan radikallerin konsantrasyonu ve radikal deaktivasyon hızı, polimerizasyon kontrolünü sürdürmek için ayarlanmış olması gerekir. Bir çok monomer yan reaksiyonlar verebilir fakat uygun şartlarda ATRP'de kullanılabilirler. Herhangi spesifik bir monomer kullanımında uygun bir radikal konsantrasyonu için reaksiyon şartlarını ayarlamak şarttır. ATRP'ye uğrayan bir monomerin yeterli büyüklükteki atom transfer denge sabiti için karbon radikallere komşu fenil ve karbonil gibi gruplara sahip olması önemlidir.



Şekil 37. ATRP’de kullanılan bazı monomerler

#### 1.8.2.4.3. ATRP’de Kullanılan Başlatıcılar

Etkili bir başlatıcı ATRP’nin başarılı bir şekilde gerçekleşmesi için 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 kullanılanı 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 alfa konumunda allil,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  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). Makromoleküllerin kullanılması durumunda blok (halojen grupları zincir sonlarında) ve graft (halojen grupları zincir üzerinde) kopolimerler sentzlenebilir. Şekil 38’de ATRP’de kullanılan bazı başlatıcı türleri görülmektedir.



Şekil 38. ATRP'de kullanılan bazı başlatıcılar

Başlatıcıların ana rolü büyüyen polimer zincirinin sayısını belirlemektir. Bir yaşayan polimerizasyonda, molekül ağırlığı ya da polimerizasyon derecesi (PD) başlatıcının başlangıç konsantrasyonu ile artar. Üstelik reaksiyonda kullanılan başlatıcı sentezlenen polimerin son gruplarını belirler (Coessens vd., 2001).

Düşük heterojenlik indisine sahip polimer 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 tiyosiyanatlar, stiren ve akrilatların polimerizasyonunda kullanıldı (Davis vd., 1997). R-X bağı, çoğunlukla başlatıcının yapısı ve geçiş metal katalizörünün seçimine bağlı olarak hem homolitik hem de heterolitik olarak bölünebilir (Xia, 1999).

Başarılı bir ATRP başlatıcı sistemi için iki önemli parametre vardır. Bunlardan birincisi başlama, çoğalma ile karşılaştırıldığında hızlı olmalıdır. İkincisi ise, yan reaksiyonlar en aza indirilmelidir.

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

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



başlatıcılardır. Ayrıca sulfonil klorürlerde başlama reaksiyonunun hızı genelde çoğalma reaksiyonunkinden 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 başlatıcılardır. Bununla birlikte alkil iyodürlerin kullanımı, ışığa karşı hassasiyetleri, bazı metal iyodür komplekslerinin düşük aktivitesi, R-I bağının heterolitik yarıma ihtimali gibi sebeplerden dolayı özel şartlar gerektirmektedir. Klor ve brom atomları en fazla kullanılan halojenlerdir. Genellikle başlatıcıda ve metal tuzlarında aynı halojen atomu kullanılır (RBr / CuBr ya da RCl / CuCl gibi). Ancak halojen değişimi bazen daha iyi polimerizasyon kontrolünü sağlamak için kullanılabilir. Karışık halojen-başlatıcı sisteminin kullanımında,  $R-X / M-Y$  (X: Br, Y: Cl), polimer zincirinin sonu daha güçlü alkil klorür bağı nedeniyle klor atomu tarafından sonlandırılır. Böylece çoğalmaya göre başlama hızı artar. Buna göre etil 2-bromizobutirat / CuCl sistemi etil 2-bromizobutirat / CuBr sistemine göre MMA'nın daha iyi kontrollü polimerizasyonuna yol açtığı görüldü (Matyjaszewski vd., 1998b).

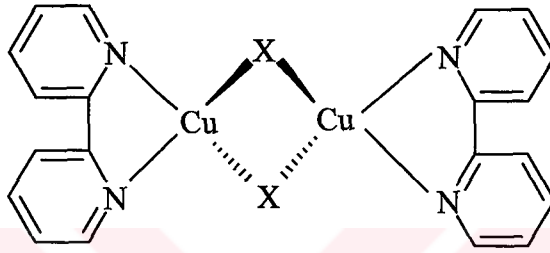
3. Bazen ATRP'de başarılı başlama reaksiyonunu büyük oranda katalizör seçimine bağlıdır. Örneğin, 2-bromoizobütirofenon başlatıcıları, nikel ya da rutenyum kompleksleri tarafından katalizlenen MMA'nın kontrollü polimerizasyonunu meydana getirdiler. Fakat bu, bakır merkezli ATRP'de başarıyla kullanılamadı.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

4. Metot ve ayıraç eklenme sırası önem arz eder. Örneğin, CuCl / bpy ile katalizlenen MMA'nın ATRP'sine benzhidriklorür başlatıcısının eklenmesi düşük konsantrasyonlu benzhidril radikallerini meydana getirir ve bu radikal sonlanma hızını azaltır. 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 sağlar.

#### 1.8.2.4.4 ATRP'de Kullanılan Katalizörler

ATRP, bir geçiş metal kompleksi ile bir polimer zincir sonu arasındaki halojen atomunun transferini içeren kontrollü radikal polimerleşmesine yeni bir yaklaşımdır.

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 erişilebilir iki yükseltgenme basamağına, bir halojene karşı ilgiye, halojeni kabul etmek için genişleyebilir bir koordinasyon küresine ve bir ligant için güçlü kompleksleme özelliğine sahip olmalıdır.



Şekil 39.  $[Cu^1(bpy)X]$  (X: Br, Cl v.b.) dimer yapısı

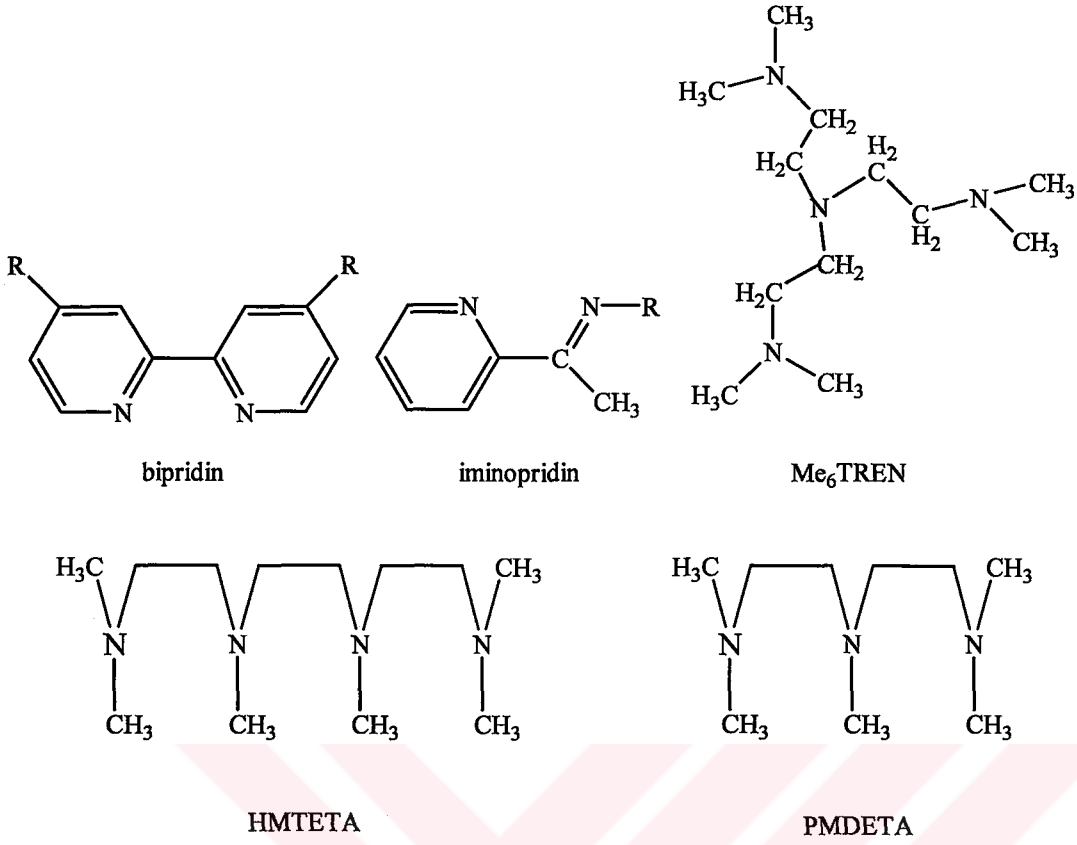
Bu amaçla kullanılan metaller Cu (Wang ve Matyjaszewski, 1995a; Wang ve Matyjaszewski, 1995b; Haddleton vd., 1997), Fe (Gobelt ve Matyjaszewski, 2000), Ru (Kato vd., 1995; Johnson vd., 2000; Fuji vd., 2002), Ni (Moineau vd., 1999), Re (Chan vd., 2003), Pd (Lecomte vd., 1997) ve Rh (Moineau vd., 1998)’dir. Cu ve Fe ucuz olmalarından dolayı yaygın olarak kullanılırlar. Özellikle Fe gibi biyouygun metallere dayanan sistemler olmak üzere, uygun yeni katalizörler geliştirmede kayda değer çalışmalar mevcuttur. Cu, ATRP’de en fazla kullanılan katalizördür. Stiren, metil metakrilat ve akrilonitril monomerleri Cu katalizörlü ATRP’de başarıyla kullanıldı (Öztürk vd., 2004; Öztürk vd., 2005; Patten ve Matyjaszewski, 1998). Cu kullanılarak gerçekleştirilen ATRP ilk kez 1995 yılında gerçekleştirildi (Wang ve Matyjaszewski, 1995a; Wang ve Matyjaszewski, 1995b). Genelde 2 mol bpy ile komplekslendirilmiş bakır halojenürler kullanıldı (Şekil 39). 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.

#### 1.8.2.4.5. ATRP'de Kullanılan Ligantlar

Ligantların ATRP'deki rolü, organik ortamda katalizörün yani geçiş metal tuzunun çözünmesini ve uygun bir reaktivite için metal merkezinin ayarını sağlamaktır. Çoğunlukla azot atomu içeren ligantlar (2,2'-bipridin türevleri gibi) bakır katalizörlü ATRP'de yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Aksine kükürt, oksijen ya da fosfor ligantları uygun olmayan elektronik etkilerden dolayı ATRP'de daha az etkilidir. En önemli bipridin türevi, 4,4'-di (5-nonil)-2,2'-bipridindir. Bipridin türevlerinin sentezi daha zahmetli olduğu için en fazla kullanılan azot içeren ligand 2,2'-bipridindir. Bununla birlikte bu ligantlar demir katalizörleri ile birlikte de kullanılabilirler. Fosfor ligantları ise rutenyum katalizörleri ile birlikte kullanılabilirler (Kato vd., 1995).

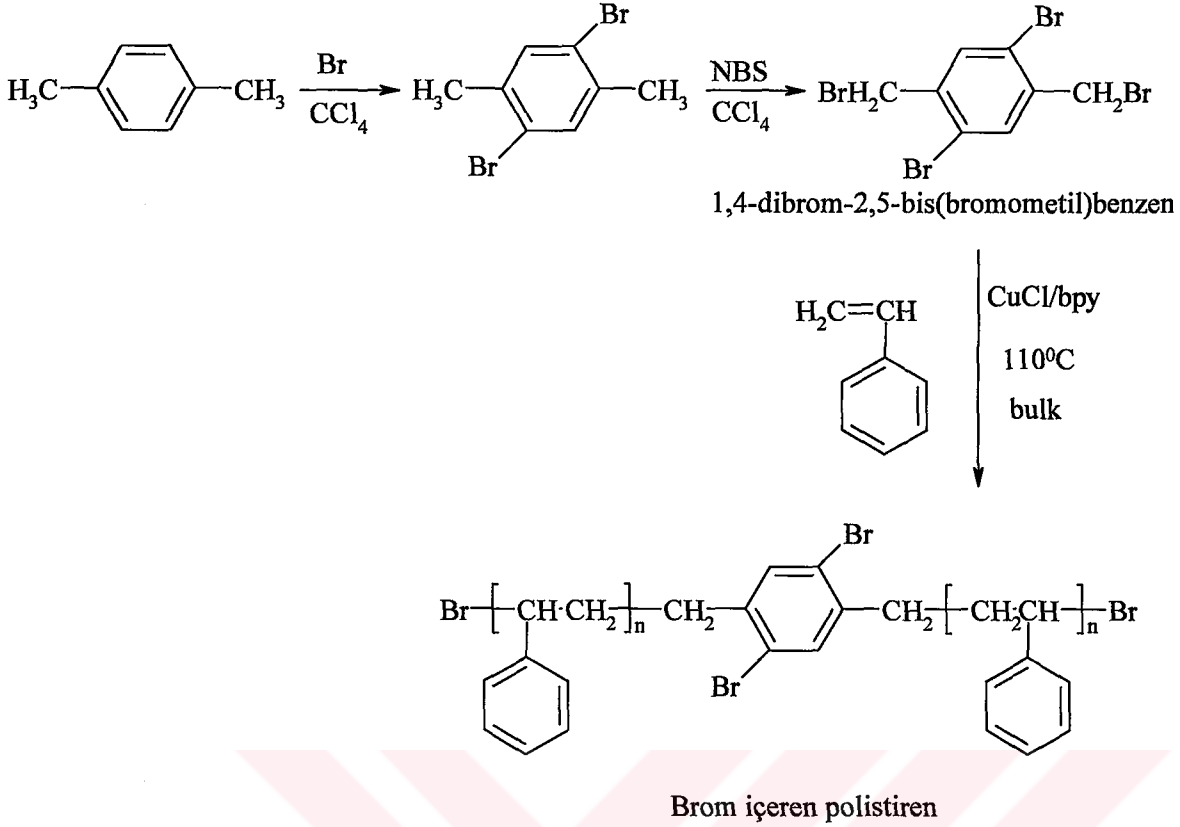
Matyjaszewski ve çalışma arkadaşları, N,N,N',N',N''-pentametildietilentriamin (PMDETA) ve 1,1,4,7,10,10-hegzametiltrietilentetraamin (HMTETA) bileşiklerinin kullanımının polimerizasyon hızını arttırdığını keşfettiler (Xia ve Matyjaszewski, 1997). Özellikle üç dişli bir ligant olan PMDETA daha az renkli oluşu, daha az polar ortam sağlaması, yüksek aktifliği ve düşük maliyetinden dolayı pek çok monomerin kontrollü polimerizasyonu için kullanılmaktadır. Hatta tri[2-(dimetilamino)etil]amin (Me<sub>6</sub>TREN) bileşiği daha güçlü koordinasyon amini olarak bildirildi (Haddleton vd., 1999). Şekil 40'da ATRP'de kullanılan bazı ligantlar gösterildi.

ATRP'de ligandın elektronik ve sterik etkileri kendi davranışını etkiler. Azot içeren ligantlarının çeşitli tipleri için aktivitenin azaltılmasına sebep olan sıra R<sub>2</sub>N- > pridinler >R-N= > Ph-N= > Ph-NR- şeklindedir (Honigfordt, 2002).



Şekil 40. ATRP’de kullanılan bazı ligantlar

Cianga ve Yağcı (2002), Şekil 41’de görüldüğü gibi 1,4-dibromo-2,5-bis (bromometil) benzen molekülünü sentezleyerek CuBr / 2,2'-bipridin katalizörlüğünde etkili bir ATRP başlatıcısı olarak kullandılar.



Şekil 41. PS'nin CuBr / 2,2'-bipridin katalizörlüğünde ATRP ile sentezi

#### 1.8.2.4.6. ATRP'de Kullanılan Çözücüler

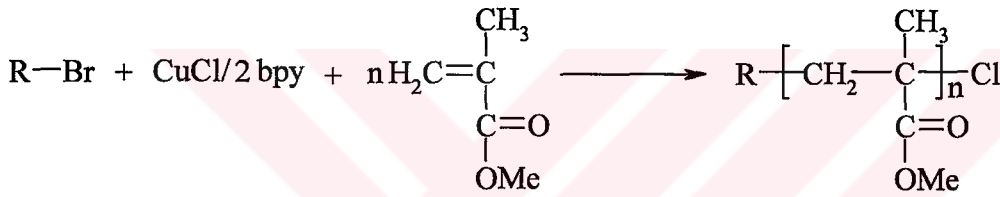
ATRP reaksiyonları bulk (kütle), çözelti ve heterojen sistemlerde (emulsiyon, süspansiyon) gerçekleştirilebilmektedir. Fakat genellikle bulk olarak yapılmaktadır. Çözücü ilave etmek polimerizasyon oranını azaltmak ve düşük polidispersiteye sahip polimerler meydana getirmek için gerek duyulmaktadır. Farklı monomerler için benzen, toluen, tetrahidrofur (THF), difenileter, etilasetat, aseton, dimetilformamid (DMF), etilen karbonat, su ve çeşitli alkoller gibi çözücüler kullanılmaktadır. Fakat polimerleşme nispeten benzen, toluen ve difenileter gibi apolar çözücülerde yapılmaktadır. Çünkü kullanılan çözücünün polaritesi reaksiyon hızını büyük ölçüde etkilemektedir. Polar ortam katalizörün çözülerek bozulmasına yardım etmektedir.

Polimerleşme R-X başlatıcısı ve Cu / bpy katalizörü ile 1. dereceden bir kinetik üzerinden yürüdüğünden çözeltiyi %50 oranında seyreltme, bulk polimerizasyonuna göre 4 kat daha yavaş polimerleşme hızına yol açmaktadır. Çeşitli parametreler çözücü seçiminde kullanılmaktadır. ATRP için iyi bir çözücü, çözücüye zincir transferine en az izin vermeli

ve yan reaksiyonlar oluşturmamalıdır. Farklı çözücülerde, çözücü ve katalitik sistem arasındaki etkileşimler meydana gelebilmekte ve bu da katalizörün yapısını değiştirmektedir. Çözücü seçimi, istenen molekül ağırlığını belirleyen faktör olan olası zincir transferi için belirlenmelidir (Xia ve Matyjaszewski, 1997; Honigfordt, 2002).

#### 1.8.2.4.7. ATRP'de Halojen Değişimi

Halojen değişimi, akrilat gibi daha düşük aktivitede makrobaşlatıcı ve bir metakrilat gibi daha aktif monomer ile blok kopolimer sentezinde tavsiye edilmektedir (Shipp vd., 1998; Matyjaszewski vd., 2000a; Hong vd., 2001; Jousset vd., 2001; Tsarevsky vd., 2002; Tang vd., 2003; Ramakrishnan ve Dhamodharan, 2003).



Şekil 42. ATRP'de halojen değişimi

Şekil 42'deki R-Br bağı, CuCl katalizörünün kullanılmasıyla yanılır. Böylece reaksiyonun başlama basamağı hızlı olur. Bununla birlikte, C-Cl bağı C-Br bağından daha güçlü olduğu için, başlama basamağından sonra çoğu zincirlerin uçları klor atomlarına sahiptir. Zincirlerdeki C-Cl bağı daha yavaş aktive olur ve böylece çoğalma basamağı hızı, başlama basamağınıninkine göre azalır. Artırılmış başlama basamağı etkinliğine ve dar polidispersiyeye sahip ikinci bir blok kopolimerin oluşumu sağlanır. Bu olay, halojen değişimli ve halojen değişimsiz hazırlanan blok kopolimerler arasındaki gradient elution kromatografi (GPEC) ve iki boyutlu kromatografi kullanılarak belirlenen moleküler heterojenliğin karşılaştırılması ile açıkça görülür.

#### **1.8.2.4.8. ATRP'de Kullanılan Saflaştırma Yöntemleri**

ATRP'nin en büyük dezavantajları kullanılan katalizörün yeniden kazanımı ya da uzaklaştırılmasındaki güçlüklerdir (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.

##### **1.8.2.4.8.1. 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).

##### **1.8.2.4.8.2. 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.

## **1.9. Blok Kopolimerler**

Blok kopolimer, iki veya daha fazla polimer zincirlerinin uçucu kimyasal olarak bağlanmış şeklidir (Hazer, 1978). Bu zincir parçaları ana zincir boyunca birbirini izlerler

(Şekil 43). Oysa graft kopolimerlerde bir monomerden oluşan zincir ikinci monomerden oluşan ana zincir üzerine aşılır.



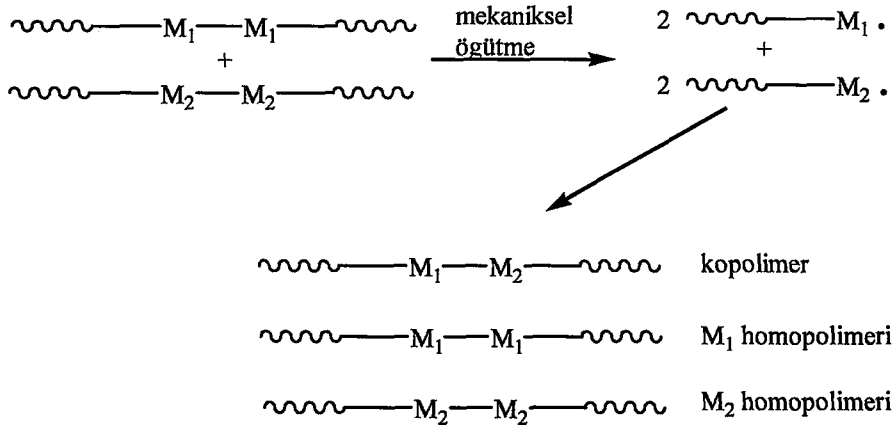
Şekil 43. Blok kopolimer

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

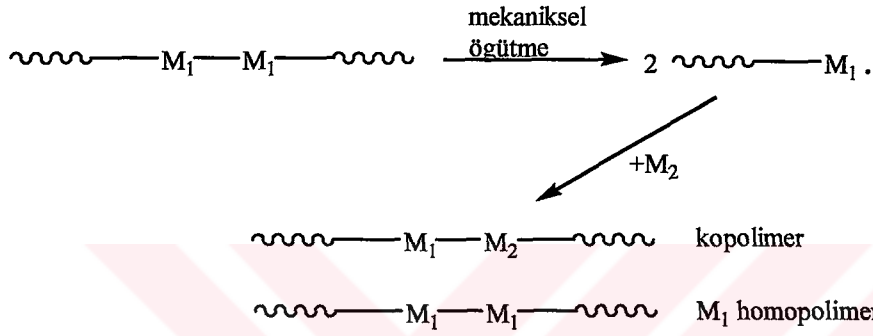
Yapılan çalışmalar sonucunda çok sayıda blok kopolimer sentez yöntemleri geliştirilmiştir (Hazer,1989; Saçak, 2000; Allport ve Janes, 1973; Jerome vd., 1984):

İki farklı homopolimerin birlikte öğütülmesi sırasında zincir kırılması sonucu oluşan iki farklı aktif polimer zinciri yeniden birleşerek blok kopolimer verebilir. Bir polimerin farklı bir monomer yanında mekaniksel kuvvet etkisinde bırakılması da blok kopolimer sentezine yol açar.





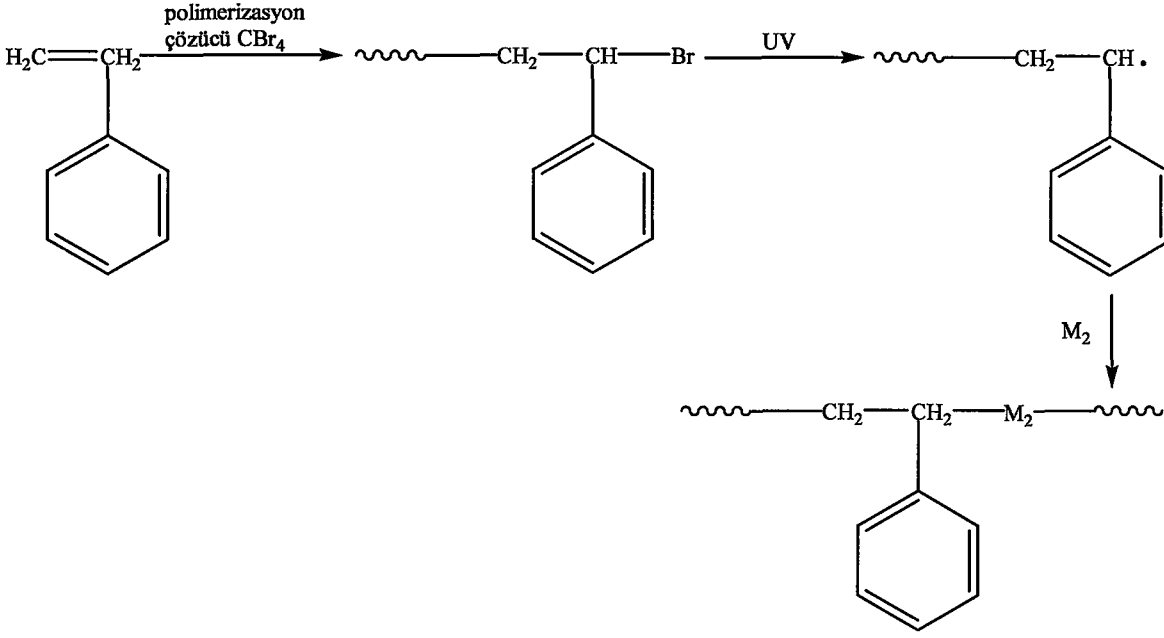
ve



Şekil 44. Mekaniksel öğütme ile blok kopolimer oluşumu

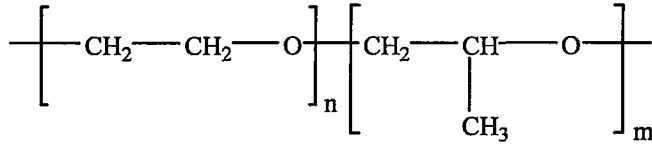
Kimyasal yapıları farklı iki homopolimerin iyonlaştırıcı ışınlar ya da UV ışınları ile etkileştirilmesiyle de blok kopolimerler sentezlenebilir.

Zincir uçlarında kolay kırılabilen kimyasal bağların bulunduğu polimerlerden yararlanılarak blok kopolimerler hazırlanabilir. Şekil 45'teki fotopolimerizasyon yöntemi ile polimerleşme bu gruba örnek verilebilir.



Şekil 45. Polistirenin fotopolimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi

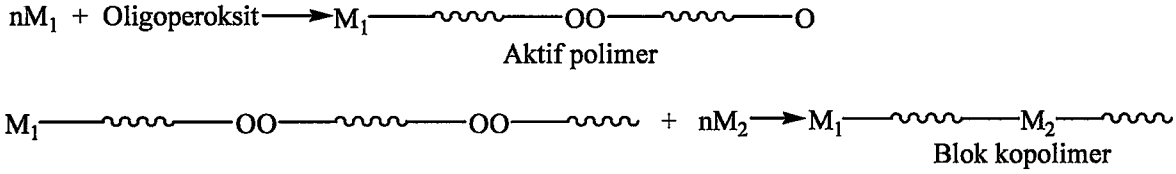
Sonlanmamış makro-radikallerin bulunduğu 'yaşayan' polimerlere anyonik polimerizasyonla yeni bir polimer zinciri ilave edilmesiyle de blok kopolimerler elde edilebilir. Hala aktif olan polimere ikinci bir monomerin eklenmesi homopolimer ile kirlenmemiş, uzunluğu doğru olarak bilinen ve kontrol edilen bir kopolimer bloğuna yol açar. Birçok ticari polimer bu yolla elde edilir. Şekil 46'da gösterilen ilk ticari blok kopolimer olan propilen oksit - etilen oksit kopolimerleri (Pluronic) etilen oksit polikarbonyonların bulunduğu anyonik polimerizasyon ortamına propilen oksit katılarak sentezlendi.



Şekil 46. Poli (etilen oksit-b-propilen oksit) blok kopolimeri

Oligoperoksitler ile blok kopolimer sentezi yapmak mümkündür. Birden fazla peroksijen grubu içeren bileşiklerle iki adımda blok kopolimer elde edilebilir. Birinci adımda, vinil monomerleri ile oligoperoksit polimerleştirilir ve ayrılmamış peroksijen

grubuna sahip aktif polimerler elde edilir. İkinci adımda ise, başka bir monomer bu aktif polimer ile polimerleştirilip Şekil 47'deki gibi blok kopolimer elde edilir (Volga vd., 1997).



Şekil 47. Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi

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

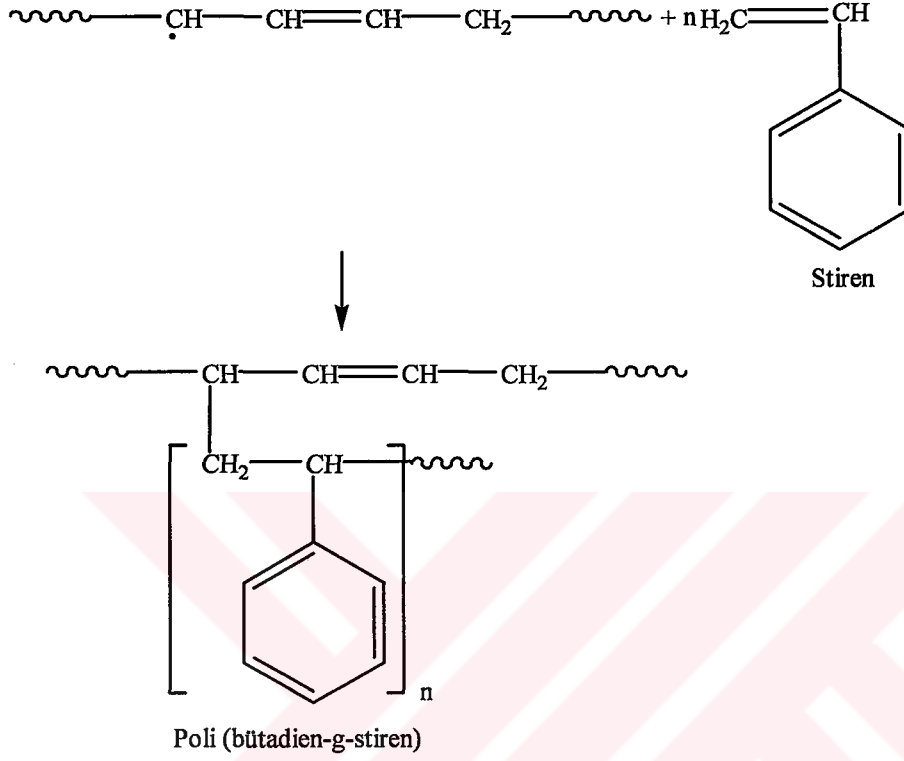
Örneğin diizosiyanat sonlu polietilen glikol ile t-bütil hidroperoksitin reaksiyonu ile bir makroperoksi başlatıcı sentezlenebilir. Makroazo başlatıcılar, azobissiyanopentanol ve izosiyanat uçlu polietilen glikolün reaksiyonu ile elde edilebilirler. Her iki başlatıcı çeşidi de bir vinil polimerizasyonunu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

### 1.10. Graft Kopolimerler

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. Graft kopolimerler, bir polimer yanında farklı bir monomerin polimerizasyonu ile elde edilebilir. Bu koşullarda polimerizasyon sonunda ortamda aşılınmamış polimer, graft kopolimer ve aşılınan monomerin homopolimerinin bulunduğu bir karışım oluşacaktır. Graft kopolimerlerin sentezinde çok değişik yöntemler vardır (Saçak, 2000; Basan, 2001; Yagci ve Schnabel, 1990; Allport ve Janes, 1973):

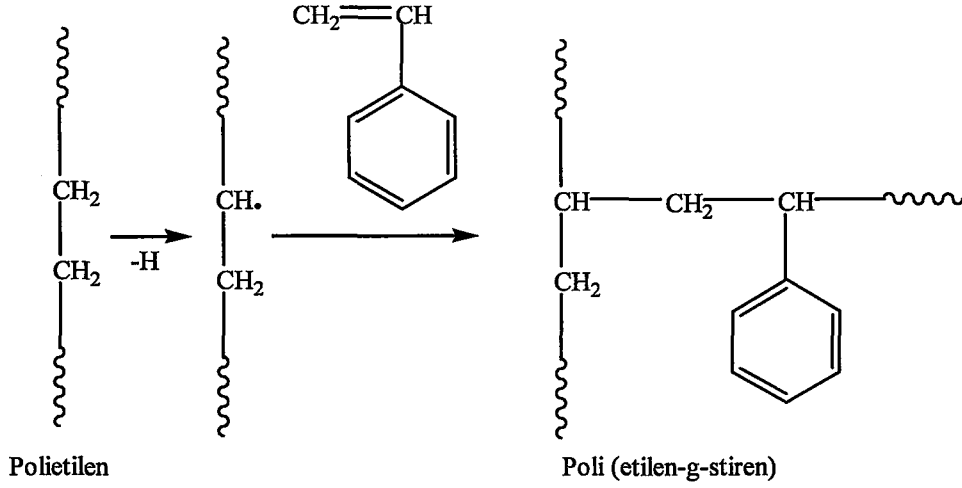
Bir monomerin radikalik katılma polimerizasyonu başka tür bir polimer varlığında yapılırsa, polimere zincir transferi sonucu diğer polimer zincirleri üzerinde aktif merkezler

oluşabilir. Şekil 48’de görüldüğü gibi polibütadien yanında stiren polimerleştirilirken, aktif polistiren zincirleri polibütadien zincirlerinden hidrojen kopararak aşılama için uygun merkezler oluştururlar.



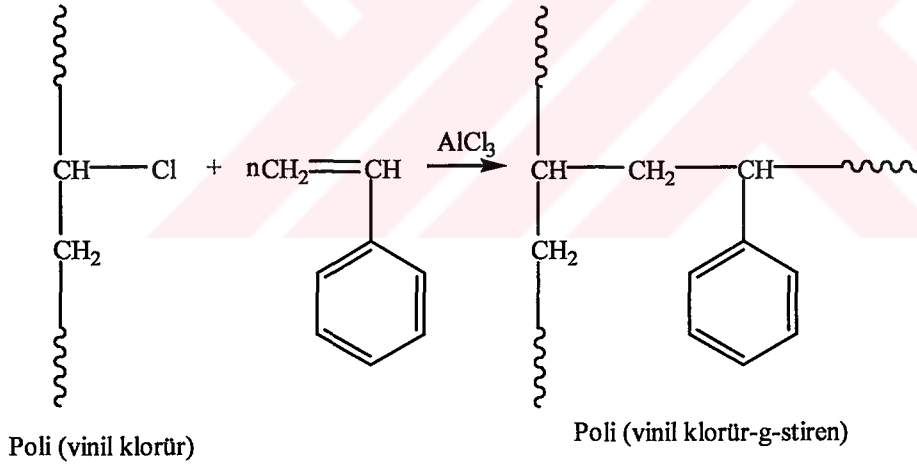
Şekil 48. Poli (bütadien-g-stiren) graft kopolimer sentezi

Çapraz bağ vermeye yatkın polimerlerin bir monomer yanında iyonlaştırıcı ışınlarla etkileşmesi ile graft kopolimerler sentezlenebilir. Şekil 49’daki poli (etilen-g-stiren) kopolimerinin sentezi bu yöntemle bir örnektir. Polietilen zincirlerinden hidrojenler ışın etkisiyle homolitik olarak kopar ve ortamda bulunan stiren molekülleri polietilen zincirleri üzerinde kalan radikallere yan dal halinde ardarda katılır.



Şekil 49. Poli (etilen-g-stiren) graft kopolimerinin sentezi

Stiren,  $\text{AlCl}_3$  katalizörlüğünde poli (vinil klorür) üzerine katyonik mekanizma ile aşılanır (Şekil 50).



Şekil 50. Poli (vinil klorür-g-stiren) graft kopolimerinin sentezi

Ek olarak nişasta, selüloz, jelatin ve pamuk gibi doğal polimerler üzerine de graft çalışmaları yapıldı. Araştırma sonuçları selüloz üzerindeki aşılama merkezlerinin zincir transferi ile değil, daha çok başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin doğrudan selülozdan hidrojen koparmasıyla oluştuğunu gösterdi.

### 1.11. Fraksiyonlu Çöktürme Yöntemi ile Blok Kopolimer Karakterizasyonu

Blok kopolimer sentezinde oluşabilen homopolimerleri uzaklaştırmak için uygulanan yöntemlerden biri fraksiyonlu çöktürme işlemidir. Bu amaçla önce homopolimer kopolimer karışımı için uygun bir çözücü seçilir. Sonra da uygun bir çöktürücü ile çöktürülür ve her seferinde çöken polimer alınarak vakumda kurutulur. Ayrılan polimer miktarı başlangıçtaki miktara oranlanarak % çökmüş polimer miktarı bulunur. İlave edilen çöktürücü hacmi ve çözücü hacmi oranından da  $\gamma$  değeri bulunur. Aynı işlemler blok kopolimerlerin homopolimerlerinin eşit oranlardaki karışımları için tekrarlanır.  $\gamma$  değerleri ile % çökmüş polimer değerleri grafiğe geçirilir. Blok kopolimere ait olan eğrinin homopolimere ait olan eğrinin arasında olduğu görülür. Yani blok kopolimerlerin  $\gamma$  değerleri ilgili homopolimerlerinin  $\gamma$  değerleri arasındadır (Hazer ve Baysal, 1986).

Hazer (1978), poli (stiren-b-metil metakrilat) blok kopolimerleri için  $\gamma$  değerlerini 1.0-2.0, poli (metil metakrilat) için 0.50-0.55 ve poli (stiren) için 2.5-3.5 olarak buldu. Blok kopolimerlerin  $\gamma$  değerlerinin ilgili homopolimerlerinki arasında olması blok kopolimer oluşumunun bir göstergesidir (Cakmak ve Ozturk, 2005).

### 1.12. Çapraz Bağlı Polimerler

Çapraz bağlı polimerler, her biri bağımsız birer birim olan polimer zincirlerinin birbirlerine kovalent bağlarla bağlandığı polimerlerdir. Çözücü içerisine bırakılan çapraz bağlı polimerler çözünmezler, çözücüye yapılarına alarak şişerler. Eğer çözücü içerisinde bir çözünme görülüyorsa polimer çapraz bağlanma yapmamıştır. Çapraz bağlı polimerlerin şişme dereceleri, polimerlerin molekül ağırlıklarına 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 ve geri şişmeden kaynaklanan çözücü kaybından meydana gelebilen hataları bertaraf etmek için çözücüden çıkartılan polimer çok kısa bir sürede tartılmalıdır (Collins, 1973). Çapraz bağlı polimerlerin şişme oranları ( $\phi$ ) eşitliğiyle hesaplanmaktadır (Savaşkan vd., 1998).

$$q_v = \frac{V_{\text{şişmiş polimer}}}{V_{\text{kuru polimer}}} = \frac{V_{\text{kuru polimer}} + V_{\text{çözücü}}}{V_{\text{kuru polimer}}} \quad (6)$$

$V_{\text{kuru polimer}}$ : 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 olarak 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 ısıtılmaya devam edildiklerinde ise yanarlar. Bu nedenle çapraz bağlı polimere ‘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.

### 1.13. Polimerlerin Mekanik Özellikleri

Polimer malzemeler özellikle düşük yoğunlukları, korozyona karşı dirençleri, çeşitli imalat yöntemleri kullanılarak kolayca şekil verilebilmeleri, düşük ısı geçirgenliği gibi özelliklerinden dolayı imalat sektöründe pek çok metal malzeme yerine kullanım alanı bulmakta ve gelecekte daha fazla tercih edileceği görülmektedir. Son yıllarda polimerler üzerine yapılan çalışmalar genelde mevcut polimerlerin fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak mekanik özelliklerinde yapılacak iyileştirmeler, üretim maliyetlerinin düşürülmesi ve işleme tekniklerinin geliştirilmesi yönünde yoğunluk kazanmaktadır.

Polimerlerin mekanik davranışları, öncelikle kullanım alanlarını belirlemek ve işleme sırasında ortaya çıkabilecek zorlukların üstesinden gelebilmek için önem arz etmektedir. Amaç, elde edilen polimer malzemenin en iyi şekilde ve kendi özelliklerine göre en üst düzeyde iş görebilmesi olmalıdır. Polimerik bir malzemenin beklenenlerin başında, kullanılacağı yere göre belli sertlik ve sağlamlıkta olması ve mekanik özelliklerini istenilen süre koruyabilmesi gelmektedir. Polimerlerin zincir halindeki molekül yapısı ve

bu yapıdan kaynaklanan bazı özellikleri ile mekanik özellikleri arasında bir ilişki vardır. Burada ana zincirdeki kimyasal bağlardan çok moleküller arası etkileşmelerin rolü görülür. Farklı polimerlerin mekanik davranışlarının farklı olması yanında aynı polimerin değişik zincir uzunluğuna sahip örneklerinin mekanik özellikleri zincir boyuna bağlı olarak farklılık göstermektedir (Allcock ve Lampe, 1981).

Genel olarak polimerik malzemenin mekanik özellikleri deyince, dış kuvvetlerin etkisi ile ortaya çıkan uzama, akma, kopma gibi deformasyonlar akla gelmektedir.

### 1.13.1. Polimerlerin Mekanik Dayanımı

Bir polimerik malzemenin herhangi bir dış kuvvet yüklemesine karşı şeklini değiştirmemek için gösterdiği dirence mekanik dayanım denilmektedir. Mukavemeti düşük olan malzemeler küçük bir kuvvet uygulaması ile kolayca şekil değiştirebilirler. Mekanik dayanımı yüksek olan malzemelerin şeklini değiştirmek için büyük kuvvetlerin uygulanması gerekmektedir. Mekanik dayanım, yük miktarına, yapısal homojenliğe, zincir boyuna ya da mol kütesine ve mol kütesi dağılımına bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca yönlendirilme, yönlendirilme derecesi, moleküler yapının şekli ve büyüklüğü, dolgu maddelerinin içeriği ve cinsi ile ağ yapının çapraz bağ yoğunluğuna da bağlıdır.

Dayanım, kısaca bir maddenin kırılmadan bir yüke dayanma yeteneğidir ve genellikle şekil bozunmasına neden olan bir kuvvet ile karakterize edilmektedir. Bu kuvvete kırılma kuvveti, kopma kuvveti, ya da gerilim kuvveti denilmektedir. Bu adlandırmada malzemedeki şekil değişimine neden olan kuvvet normal kuvvet ise kopma, kesme kuvveti ise kırılma terimi kullanılmaktadır. Bir malzemenin mukavemeti, onun kuvvet - uzama eğrilerinden belirlenmektedir ve kırıldığı ya da koptuğu son gerilme değeridir.

Malzeme ömrü, malzeme üzerine kuvvet uygulandığı an ile malzemenin koptuğu an arasındaki zamandır ve tüm malzemelerin dayanım özelliklerinin temel bir karakteristiğidir. Polimerik malzemeleri de kapsayan malzemelerin ömrü hakkında elde edilen bilgiler, yapı ve parçaların dayanımı ile ilgili mühendislik hesaplamaları yapmak için gereklidir.

Polimerik malzemeye uygulanan kuvvet artırılırsa malzemedeki şekil değişimi devam eder ve belli bir noktaya gelince malzeme kopar. Kopma noktasından sonra şekil değişimi



son bulur. Kopma noktasında uygulanan kuvvet miktarı malzemenin mekanik dayanımı ile yakından ilgilidir.

Bir zincir iki ucundan çekildiği zaman, o zincir en zayıf halkası kopuncaya kadar yük altında kopmadan dayanır. Yani bir zincirin mekanik dayanımı en zayıf halkanın dayanımı kadardır. Polimerlerden elde edilen malzemeler için de bu kural geçerlidir. Bu nedenle, bir polimerik malzemenin mekanik dayanımının yüksek olması için içerisinde safsızlık, çatlaklık gibi yapısal heterojenliklerin olmaması gerekmektedir.

Aynı miktar iki örnekte, mol kütlesi az olandan daha çok sayıda molekül alınmış olacaktır. Uzun zincir halinde bulunan polimer moleküllerinin en oynak kısımları zincir uçlarıdır. Bu nedenle fazla sayıda zincir, fazla oynak zincir ucu demektir. Buna göre zincir ucu sayısı, mol kütlesi ile ters orantılıdır. Oynak zincir uçlarının sayısı arttıkça dış yüklemelere karşı polimerin direnci azalacağı için mekanik dayanım olumsuz yönde etkilenecektir. Mol kütlesi dağılımının geniş olması zincir ucu sayısının beklenenden fazla olması anlamına geleceğinden mekanik özellikleri olumsuz yönde etkileyecek ve polimerin mekanik dayanımı azalacaktır.

Polimerik maddelerin dayanımı onların moleküler yapılarının şekli ve büyüklüğü tarafından oldukça etkilenmektedir.

Mekanik dayanımı artıran dolgulara aktif dolgular denilmektedir. İnce dağılım gösteren bir katı dolgu maddesi, yüzeyinde polimer moleküllerini tutan bir yüzey tutucu rolü oynar. Bu, polimerik malzemenin artan mekanik dağılımını geliştiren oldukça yönlendirilmiş adsorpsiyon tabakaları meydana getirmektedir (Basan, 2001).

### 1.13.2. Polimerlerin Gerilme – Birim Şekil Değiştirme Eğrileri

Bir malzemenin geometrik durumundaki değişme ‘birim şekil değiştirme’, malzeme içinde, dış kuvvetleri dengelemek için oluşan tepki de ‘gerilme’ olarak adlandırılmaktadır. Uygulanan kuvvetin türüne göre üç değişik birim şekil değiştirme’ oluşabilmektedir (Ferry, 1980):

- i. Basit Çekme,
- ii. Basit Kayma,
- iii. Eşdeğer Sıkıştırma.

Basit çekmede, malzeme tek yönde çekilince boyu uzar. Çekme deneyi malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi ve mekanik davranışlarına göre

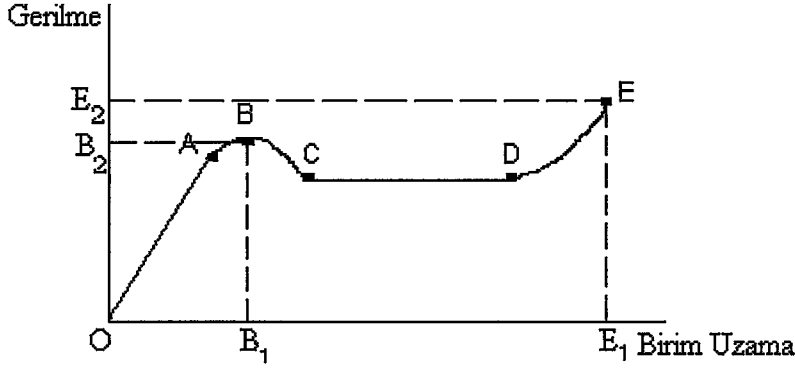
sınıflandırılması amacıyla yapılır. Malzemenin elastiklik modülünün, mukavemetinin, maksimum kuvvetteki genişmesinin ve kopma noktasındaki uzamasının bulunmasına imkan verir. Uygulanan gerilme ile elde edilen elastik uzama arasında Hooke kanunu ile ifade edilen (7)'deki gibi bir ilişki vardır. Hooke kanunu ile belirlenen doğrunun eğimi malzemenin elastiklik modülünü verir. Elastiklik modülü deformasyona karşı gösterilen dirençtir.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (7)$$

Burada,  $\sigma$ , uygulanan gerilme;  $\varepsilon$  tersinir uzama ve E, elastiklik modülü ya da Young modülüdür.

Polimerik malzemelerde çekme ile malzemenin boyu uzarken eni daralmaktadır. Daralmanın uzamaya oranı 'poisson oranı' olarak bilinmektedir ve değeri bir çok polimer için 0.5 civarındadır (Pişkin, 1987).

Polimerlerin statik mekanik özelliklerini saptamada kullanılan deney yöntemlerinden biri standartlanmış çekme testleridir. Bu testlerden elde edilen gerilme – birim şekil değiştirme (stres - strain) eğrileri polimerik malzemenin mekanik özellikleri hakkında bir çok bilgi vermektedir (Allcock ve Lampe, 1981). Çekme deneyi sonucunda kuvvet (F) – uzama ( $\Delta l$ ) eğrisi elde edilir. Ancak, bu eğri ile birlikte kullanılan örneğin boyutlarını da vermek gerekir. Bu nedenle, bu eğri yerine daha evrensel olan gerilme – birim uzama eğrisi kullanılır. Bu eğriye çekme diyagramı denilir. Esasında gerilme – birim uzama eğrisi, çekme makinesinden elde edilen çekme – uzama eğrisine benzer şekle sahiptir (Savaşkan, 1999). Şekil 51'de yarı-kristalin polimerlerde örnek bir gerilme – birim uzama eğrisi verilmektedir. Çekme testlerinin en önemli dezavantajı farklı çekme hızı ve koşullarda (sıcaklık ve nem gibi) çok değişik sonuçlar elde edilmesidir.



Şekil 51. Yarı-kristalin polimerlerde örnek gerilme – birim uzama eğrisi

Eğrinin O-A bölümü, gerilme birim uzama eğrisidir ve doğrusaldır. Bu davranış elastik deformasyonu teşkil etmektedir. Doğrunun eğimi polimerik malzemenin elastik dayanımını gösteren Young modülünü, altında kalan alan da polimerik malzemenin kalıcı deformasyona uğramadan (boyut değiştirmeden) absorplayacağı enerji miktarını vermektedir.

Eğrinin A-B bölgesinde, viskoelastik deformasyon görülür. Malzemede az da olsa kalıcı deformasyon (sürünme) olur. B noktası polimerin akma verimidir.  $B_2$  noktasında okunan değer polimerik malzemenin önemli bir kalıcı deformasyon olmadan taşıyacağı yük miktarını gösterir.  $B_1$  noktasından bulunan değer de, polimerik malzemede önemli bir kalıcı deformasyon olmadan uzayabileceği miktarı verir.

Eğrinin B-C bölgesi, polimerde boyun oluşmasının olduğu bölgedir. Plastik deformasyon ve akma, boyun üzerinden çekme sürdürükçe devam eder. Boyun oluşmasının tamamlanması C noktasında son bulur.

Eğrinin C-D bölgesinde, gerilme hemen hemen sabittir. Uygulanan gerilme değişmeden malzeme önemli oranda uzamaktadır. Zincirler akma gösterir. Uzama devam ettiği sürece zincirler çekilme doğrultusunda yönlendirilir. Bu tür işleme soğuk çekme ya da soğuk akma denir. Eğri D noktasında daha düzenli bir hal alır.

Eğrinin D-E bölgesi, soğuk çekmenin veya plastik akmanın bittiği ve deformasyon sertleşmesi sonucu polimerde gerilmenin hızla arttığı bölgedir. E noktasında kopma meydana gelmektedir.  $E_1$  noktasında okunan değer 'kopma uzaması' olarak adlandırılmaktadır ve bu değer ne kadar büyükse malzeme o kadar dayanıklıdır.  $E_2$  noktasında bulunan gerilme değeri, polimerik malzemenin kopmadan taşıyabileceği yükü göstermektedir ve 'kopma mukavemeti' olarak adlandırılmaktadır. OABCDE eğrisinin

altında kalan alan malzemenin sağlamlığının (kırılmazlığının) bir ölçüsüdür. Bu değer ne kadar küçükse malzeme o kadar kırılgandır (Allcock ve Lampe, 1981; URL-2, 2005).

Çekme deneylerinde kullanılan polimer malzemenin uygun ve standart boyutta olması gerekir. Bu şekilde hazırlanan polimerik malzeme bir taraftan tutulmakta, diğer taraftan sabit bir hızla çekilmektedir. Polimerin türüne bağlı kullanım alanına göre deneyler geniş bir sıcaklık ve çekme aralığında yapılır. Her polimer için en uygun çekme hızı ve çekme sıcaklığı olmalıdır. Burada polimerlerin sabit hızla çekilmesi sonucu gerilme ve birim uzama ölçülür. Polimer kalıpları, polimerin türüne ve deney şekline göre değişme gösterir. Çekme hızı polimerin türüne ve kalıbına göre değişir. Şekil 52’de görüldüğü gibi metalden yapılmış iki çene arasında sıkıştırılan polimer örneği bir tarafa doğru çekilir. Polimer kalıbı bir yönde kuvvet uygulanarak çekildiği zaman, harcanan enerji polimer zincirleri tarafından kullanılır, zincirler birbirinden farklı şekiller alır ve kalıp uzar. Çekme deneyleri sırasında elde edilen gerilme ve uzama değerleri (8)’deki bağıntılar yardımı ile bulunur (Savaşkan, 1999).

$$\sigma = \frac{F}{A}, \quad \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l_k - l_0}{l_0}, \quad \% \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100 \quad (8)$$

- $\sigma$  : Çekme gerilmesi,  
 $F$  : Örneğe uygulanan kuvvet,  
 $A$  : Örneğin ilk kesit alanı,  
 $\varepsilon$  : Birim uzama,  
 $\Delta l$  : Örneğin uzama miktarı,  
 $l_k$  : Örneğin kırılma anındaki boy uzunluğu,  
 $l_0$  : Örneğin ilk ölçü uzunluğu,  
 $\% \varepsilon$  : Yüzde uzama.

Bir malzemenin kopmadan ya da kırılmadan dayanabileceği en yüksek çekme gerilmesine çekme dayanımı ( $\sigma_c$ ) denir. Bu gerilme, çekme diyagramındaki en yüksek gerilme değeri olup,  $\sigma_c = \frac{F_{maks}}{A_0}$  formülü ile hesaplanır. Burada;  $F_{maks}$  malzemeye uygulanan en yüksek kuvveti,  $A_0$  ise malzemenin ilk kesit alanını gösterir. Bu gerilmeye ulaşmaya kadar deney parçasının kesiti her tarafta aynı oranda azaldığı halde, bu

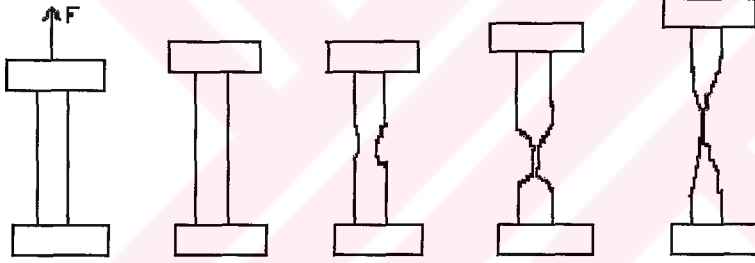
gerilmeye karşı gelen noktadan sonra deney parçası bir bölgede yerel olarak büzülmeye başlar ve daha küçük gerilmeye kopar.

Çekme örneğinin boyunda meydana gelen en yüksek yüzde plastik uzama miktarı kopma uzaması olarak tanımlanır. Çekme deneyine tabi tutulan örneğin kopan kısımlarının bir araya getirilmesi ile son boy uzunluğu ölçülür ve boyda meydana gelen uzama  $\Delta l = l_k - l_0$  bağıntısı ile bulunur. Kopma uzaması ise;

$$K.U. = \% \frac{\Delta l}{l_0} \times 100 \quad (9)$$

K.U. : Örneğin yüzde kopma uzaması.

bağıntısı yardımıyla belirlenir. Bu değer, malzemenin sünekliğini gösterir. Bir malzemede akma ve çekme dayanımlarını yükselten etkenler çoğunlukla sünekliği azaltır (Carragher, 1996; Savaşkan, 1999).



Şekil 52. Polimer numunesinin çekme deney gösterimi

### 1.13.3. Polimerlerin Yapısal Özelliklerin Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkileri

Molekül ağırlığının artması ile moleküler arası çekim kuvvetleri artacağından elastiklik modülü artmakta, malzeme sertleşmektedir. Fakat belli bir molekül ağırlığının üzerinde çekme modülü fazla artmamaktadır. Molekül ağırlığının artması ile kopma gerilmesi ve kopma uzaması da, aynı şekilde önce artmakta daha sonra fazla değişmemektedir. Sonuç olarak, molekül ağırlığının artması ile malzeme daha sert ve dayanıklı olmakta, ancak belli bir değerin üzerinde mekanik özelliklerinde önemli bir değişme gözlenmemektedir.

Moleküler esnekliği azaltan tüm etkiler, malzemenin sertleşmesine yol açmaktadır.

Polarite ve diğer moleküller arası çekim kuvvetlerinin artması moleküller hareketliliği düşürmektedir. Malzeme daha sağlam ve sert olmakta, kopmada uzama azalmaktadır.

Kristallik oranının artması ile moleküller hareketlilik azalmakta, malzeme sert ve dayanıklı olmakta ancak kopma uzaması da azalmaktadır.

Yapıdaki yönelme mekanik özellikleri etkilemektedir. Yönelme yönünde elastiklik modülü, sertlik ve dayanıklılık artmaktadır. Yönelmeye dik yönde ise malzeme mekanik olarak zayıflamaktadır. Yönelme çok fazla değilse kopma uzaması da aynı şekilde değişmektedir. Fakat fazla yönelmede kopma uzaması azalmaktadır.

Polimerik malzemelerde kullanılan katkı maddelerin mekanik özellikler üzerine etkileri çok farklıdır. Örneğin PVC gibi polimerlerin  $T_g$  değerlerinin düşürülmesi için kullanılan plastikleştiriciler, sıcaklığın etkisinde olduğu gibi, elastiklik modülünü düşürür yapıyı yumuşatırlar. Kopma gerilmesi düşer, buna karşılık kopma uzaması önemli oranda artar. Stabilizörler, boyalar gibi diğer katkı maddeleri ise malzemeyi sertleştirmektedirler. Polimerlere üstün mekanik özellikler kazandırmak için özel katkı maddeleri kullanılmaktadır. Destekleme işlemi olarak bilinen bu yaklaşımda cam, fiberler, mika parçacıkları, silika partikülleri kullanılarak polimer malzemelerinin sertlik ve mukavemeti önemli ölçüde artmaktadır.

Polimer kompozitler son yıllarda büyük ilgi odağı olmuş ve uzay, otomotiv, biyotıp ve spor malzeme endüstrisinde ciddi alternatifler yaratmaktadır. Polimer kompozitler yüksek mukavemet, boyut ve termal kararlılık, sertlik, aşınmaya direnci, hafif ağırlık gibi özellikleriyle pek çok avantajlar sunmakta ve dolayısıyla bu özellikler polimer kompozitin toplam maliyetini düşürülmesine etki etmektedirler.

Yapılan değerlendirmeler sonucunda, polimer üretiminde kullanılan geleneksel yöntemlerle istenilen polimerizasyon verimin elde edilemediği ve dolayısıyla bu yöntemlerin ekonomik olmadıkları anlaşılmıştır. Bu nedenle bu çalışmada, yüksek verimlilikte, yüksek molekül ağırlıklarında, düşük sıcaklıklarda, düşük polidispersiyeye sahip PMMA makroperoksi başlatıcıların, polibutadien ve doğal kauçuk ile yüksek kopma uzama değerlerine sahip çapraz bağlı graft kopolimerin sentezlenmesi, sentezlenen polimerlerin dolgu maddeleri kullanarak daha iyi mekanik özelliklere sahip olmasının sağlanması ve ATRP ile yüksek verimlilikte başlatıcı sentezi için çeşitli katalizör sistemlerini hem deneysel hem de moleküller mekanik metodu ile teorik olarak karşılaştırılarak en uygun katalizör sisteminin bulunması amaçlanmıştır.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Maddeler

1. Metil metakrilat (MMA), Merck ürünü olup inhibitöründen temizlemek için % 10'luk NaOH çözeltisi ve saf su ile yıkandıktan sonra CaCl<sub>2</sub> üzerinde bir gece bekletilerek kurutuldu, CaH<sub>2</sub> üzerinden vakumda destillendi.
2. Petrol eteri, Carlo Erba A.G. ürünü olup, CaCl<sub>2</sub> ile destillenerek kullanıldı.
3. Dietil eter, Carlo Erba A.G. ürünü olup, CaCl<sub>2</sub> ile destillenerek kullanıldı.
4. Karbontetraklorür, Merck A.G. ürünü olup, CaCl<sub>2</sub> ile destillenerek kullanıldı.
5. Kloroform, Birpa Ltd. Şti. ürünü olup, CaH<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> ile destillenerek kullanıldı.
9. 4-metil benzoil klorür, Merck A.G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
10. 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN), Merck A.G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
11. Sodyum hidroksit, Merck A.G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.

12. t-bütül 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 A.G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
15. Polibutadien, Aldrich A.G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
16. N-bromo süksinimid, Fluka A.G. ürünü olup, saflaştırılma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
17. Bakır-I-klorür, Aldrich A.G. ürünüydü. Glasiyel asetik asit içerisinde oda sıcaklığında bir gün süreyle karıştırıldıktan sonra süzerek ayrıldı. Önce etanol sonra dietil eter ile yıkandı ve bir gün süreyle 70<sup>0</sup>C sıcaklıkta vakumda kurutuldu. İçerisinden azot gazı geçirilerek saklandı.
18. Bakır-I-bromür, Aldrich A.G. ürünü olup oda sıcaklığında glasiyel asetik asit içerisinde bir gün süreyle karıştırıldıktan sonra süzerek ayrıldı. Önce etanol sonra dietil eter ile yıkandı ve bir gün süreyle 70<sup>0</sup>C sıcaklıkta vakumda kurutuldu. İçerisinden azot gazı geçirilerek saklandı.
19. 2,2'-bipridin (bpy), Merck A.G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
20. Magnezyum Sülfat, Merck A.G. ürünü olup kullanılmadan önce 120<sup>0</sup>C sıcaklıktaki etüvde bir gün süre ile kurutulduktan sonra şilifli cam kapta muhafaza edildi.



21. Tetrahidrofuran, Carlo Erba A.G. ürünü olup, kullanılmadan önce mor renk elde edilene kadar sodyum metali ve benzofenon ile reflaks edilip destillendi.
22. Etanol, Birpa ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
23. Polibutadien, DuPont firmasından alındığı gibi kullanıldı.

## **2.2. Kullanılan Aletler**

### **2.2.1. Rotary Evaporator**

Buchi marka R-110 model olup, çözücüü 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 uygundu. Elde edilen başlatıcıları ve polimerleri kurutmak için kullanıldı. Etüvün basıncını 1 mm Hg'ye düşürmek için S&C ürünü BS-5000-11 model bir vakum pompası kullanıldı.

### **2.2.4. Yağ Banyosu**

Polimer sentez reaksiyonlarında kullanıldı. Üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve sıcaklığın homojen dağılımını sağlayan mekanik karıştırıcı sistemi vardı.

### 2.2.5. FT-IR Spektrofotometre

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

### 2.2.6. NMR Spektrofotometre

Varian AC 200 R-200 MHz model olup, sentezlenen başlatıcıların, multikomponentlerin ve blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

### 2.2.7. Jel Geçirgenlik Kromatografisi

WellChrom Interface kutuya, RI Detector K-2301 dedektöre, WellChrom HPLC K-501 pompasına sahip Knauer marka idi. Bu cihaz ChromGate yazılım programını kullanmaktaydı. Sentezlenen başlatıcıların, multikomponentlerin ve blok kopolimerlerin molekül ağırlıkları tayininde kullanıldı. Cihazda mobil faz olarak kloroform ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) kullanıldı. Kloroformun akış hızı 1 ml / dakika olup, Polyscience'den alınıp standart olarak kullanılan polistiren örneklerinin molekül ağırlıkları; 2 500, 2 950, 5 050, 20 000, 52 000 ve 96 400 g / mol idi.

### 2.2.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

Sentezlenen başlatıcı, blok, multikomponent ve graft kopolimerlerin termal analizleri bir Setaram DSC 141 marka diferansiyel taramalı kalorimetri kullanılarak yapıldı. Polimer örnekleri azot atmosferinde  $10^\circ\text{C}$  / dakika hız ile  $-50^\circ\text{C}$  sıcaklıktan  $400^\circ\text{C}$  sıcaklığa ısıtılıp hızlıca soğutuldu. Böylece polimerlerin camı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ), kristallenme sıcaklıkları ( $T_k$ ) ve erime sıcaklıkları ( $T_m$ ) tayin edildi.

### 2.2.9. Kriyostat

Düşük sıcaklıklarda başlatıcı sentezleri için kullanıldı. Soğutma amacıyla teknik alkol kullanıldı. Sistemde varolan tasfiye motoru, kriyostat hücrelerinden devamlı olarak soğutulmuş alkolün dolaşımını sağlamaktaydı. Sabit sıcaklık sistemi de mevcuttu.

### 2.2.10. Çekme Testi Cihazı

Sentezlenen polimerlerin çekme deneyleri Zwick Z020 marka cihaz kullanılarak yapıldı. Cihaza bağlı bir bilgisayar yardımıyla polimerlerin çekme dayanımları ve elastiklik modülleri kaydedildi.

### 2.2.11. Taramalı Elektron Mikroskobu

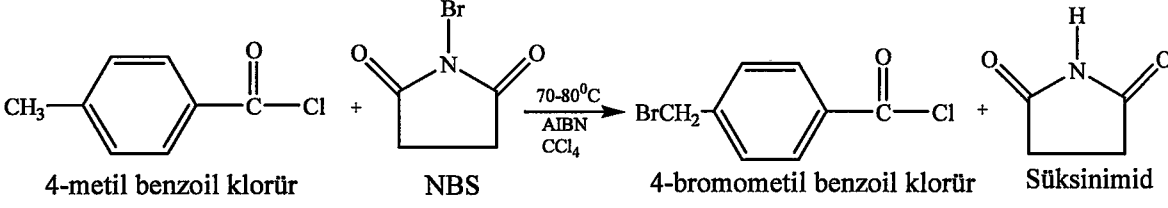
Kullanılan elektron mikroskobu Joel marka JSM-6400 model olup sentezlenen blok kopolimerlerin, multikomponentlerin ve graft kopolimerlerin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla kullanıldı. Numuneler, sıvı azot altında dondurulduktan sonra bir Polaron SC 502 Sputter Coater kaplayıcı ile 18 mA'da 145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

## 2.3. Deneylerin Yapılışı

### 2.3.1. 4-Bromometil Benzoil Klorür Sentezi

300 ml'lik bir balon içerisine 1:1.1 mol oranında olmak üzere 15.45 g 4-metil benzoil klorür ve 19.89 g N-bromo süksinimid (NBS), 50 ml kuru karbontetraklorür ve 30 mg 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN) koyuldu. Sistem, geri soğutucu altında su banyosunda 70-80°C sıcaklıkta renk turuncudan beyaza dönene kadar reflaks edildi. N-bromo süksinimidin tamamen reaksiyona girdiği renk dönüşümü ile anlaşıldı ve oluşan beyaz renkli süksinimid çözeltide birikti. Çözelti kısmı, içinde süksinimid olmadığına kanaat getirinceye kadar tekrar tekrar süzülerek alındı ve süzüntü petrol eteri ile çöktürüldü. Elde edilen

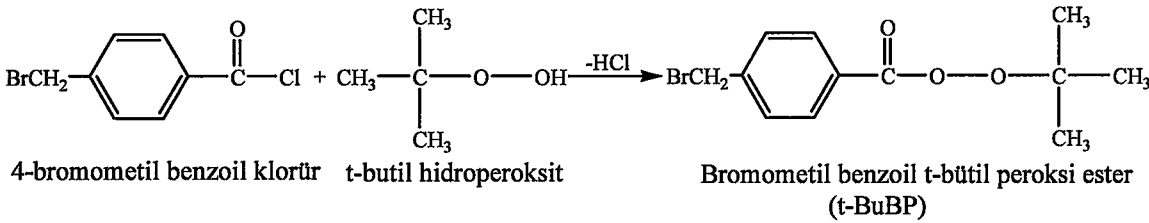
4-bromometil benzoil klorür süzülerek alındı ve vakumlu etüvde kurutuldu (Hazer vd., 1999; Macit ve Hazer, 2004). Şekil 53'te reaksiyon basamağı görülmektedir.



Şekil 53. 4- Bromometil benzoil klorürün sentez reaksiyonu

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

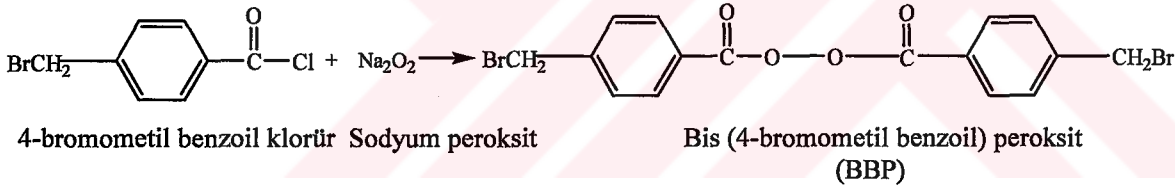
4.67 g (20 mmol) 4-bromometil benzoil klorür 30 ml benzende çözülerek ayırma hunisine alındı. Üç boyunlu 250 ml'lik balon içerisine 5 ml %10'luk NaOH çözeltisi konuldu. Balon içerisine bir pipet yardımıyla 2 ml 20 mmol t-butil hidroperoksit damla damla ilave edildi. Balon buz banyosuna yerleştirildi. Balon üzerine, içerisinde 4-bromometil benzoil klorür çözeltisi bulunan ayırma hunisi yerleştirildi. Çözelti içerisinden azot gazı geçirilmeye başlandı. Ayırma hunisindeki çözelti, yaklaşık 1 saatte damla damla balondaki çözeltiliye 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, süzüldü ve peroksit yapısının bozunmaması için düşük sıcaklıkta (<math>30^\circ\text{C}</math>) rotary evaporatör kullanılarak çözücü fazlası uçuruldu. Petrol eterinden çöktürüldü. 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). Şekil 54'de reaksiyon basamağı görülmektedir.



Şekil 54. 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, saf sudan elde edilmiş 5 g buz ve 5.6 g (72 mmol)  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (sodyum peroksit) koyuldu. Balon içerisine, azot atmosferi altında, 30 ml dietil eterde çözülmüş olarak bulunan 8.4 g (36 mmol) 4-bromometil benzoil klorür ayırma hunisi yardımıyla yaklaşık 1 saat içerisinde damlatıldı. Bu işlemin ardından balon içeriği oda sıcaklığında 2 saat daha karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra balon muhteviyatı mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzüldü. Çözelti ayırma hunisine alındı ve oluşan tuzu ( $\text{NaCl}$ ) 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu ve evaporatörde peroksit yapısının bozunmaması için düşük sıcaklıkta ( $<30^\circ\text{C}$ ) çözücü fazlası uçuruldu. Petrol eterinden çöktürüldü. Elde edilen BBP, vakum altında kurutularak % peroksijen miktarına bakıldı (Hazer, 1990; Kul vd., 2002). Şekil 55'te reaksiyon basamağı görülmektedir.



Şekil 55. BBP'in sentez reaksiyonu

### 2.3.4. MMA'ın, BBP / CuCl / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak ATRP ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi

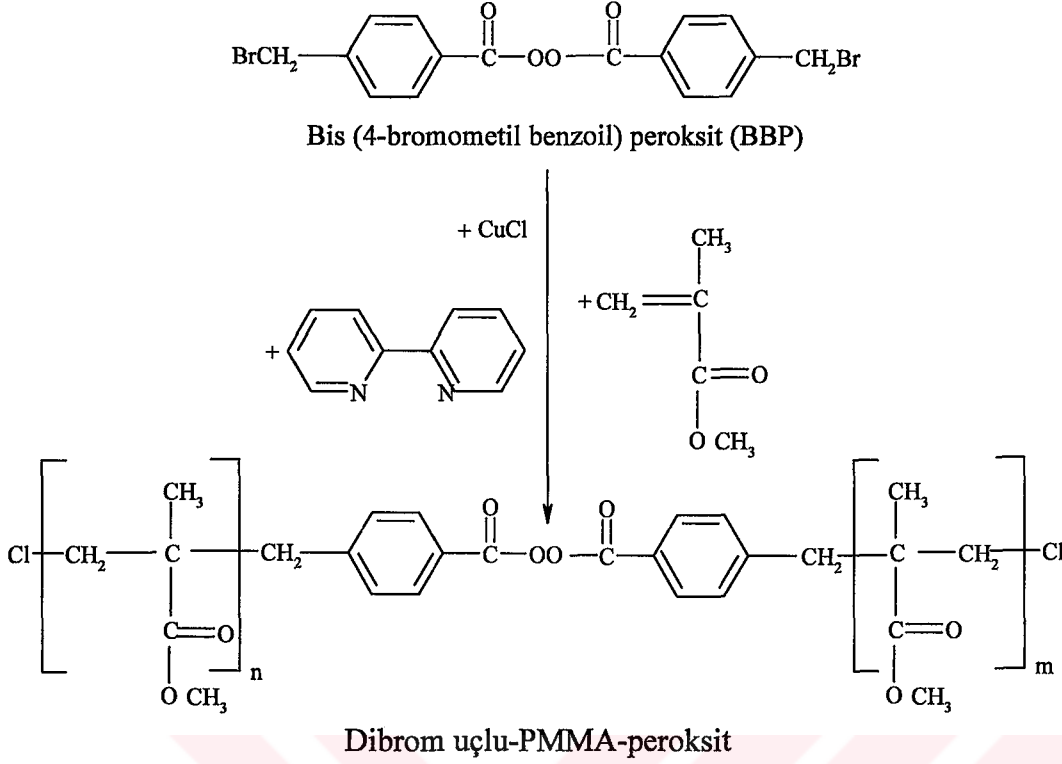
100 ml'lik iki boyunlu bir balona 23.4 gram (25 ml) taze destillenmiş MMA (metil metakrilat), 3.281 gram (21.0 mmol) 2,2'-bipridin (bpy) ve 1.5 gram (3.5 mmol) BBP (di-bromometil benzoil peroksit) koyuldu. Balon, yağ banyolu ısıtıcılı magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Balon üzerine geri soğutucu takıldı. Sistemin, degaz işleminden sonra 45 dakika azot atmosferi altında karışımı sağlandı. Böylelikle başlatıcının monomer içinde tamamen çözünmesi gerçekleştirildi. Bu süre sonunda sisteme 0.694 gram (7.0 mmol)  $\text{CuCl}$  (bakır-I-klorür) 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 geçi sürdürüldü. Böylece azot atmosferi altında, zincir uçlarında klor atomu bulunan PMMA (polimetil metakrilat) 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, MMA monomeri ile etkileşerek yeni radikallerin oluşmasını ve bu radikallerin de ortamdaki diğer MMA radikalleri ile etkileşip sürekli olarak yeni radikallerin ve aynı zamanda birbirine bağlı monomer zincirlerinin oluşmasını sağladı.

Reaksiyon süresinin sonunda balon muhteviyatı, petrol eteri / dietil eter (1:1) karışımından çöktürüldü. Böylece reaksiyon tamamen sonlandırıldı. Sentezlenen PMMA makroperoksi başlatıcı çöktü. Petrol eteri / dietil eter karışımı dekante edildi. Elde edilen PMMA makroperoksi başlatıcıyı içeren çökelek kloroformda çözüldü. Safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla muhteviyat süzgeç kağıdından süzildikten sonra dietileterde çöktürüldü. Bu işlem birkaç kez tekrar edilerek makrobaşlatıcının saflaştırılması sağlandı. Başlangıçta mavi renge sahip olan klor son uçlu PMMA 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 56'da gösterildi.



Şekil 56. Makroperoksi PMMA başlatıcının BBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemi ile oluşum reaksiyonu

### 2.3.5. MMA'nın, BBP / CuCl / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak Farklı Reaksiyon Şartlarındaki ATRP ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi

MMA'nın BBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu 0, 20, 30, 40<sup>0</sup>C sıcaklığı ve 4.5, 5, 12, 96 saat polimerizasyon süresi parametrelerinin değişik kombinasyonlarıyla bölüm 2.3.4'de belirtildiği gibi gerçekleştirildi.

0<sup>0</sup>C sıcaklıktaki polimerizasyon işlemleri için kriyostat ve 100 ml'lik kriyostat hücresi kullanıldı.

### 2.3.6. MMA'nın, BBP / CuBr / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak ATRP ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi

100 ml'lik iki boyunlu bir balona sırasıyla 1.5 gram (3.5 mmol) BBP, 3.281 gram (21.0 mmol) 2,2'-bipridin ve 23.4 gram (25 ml) taze destillenmiş MMA koyuldu. Balon, yağ banyolu ısıtıcılı magnetik karıştırıcıya yerleştirilerek üzerine geri soğutucu yerleştirildi. Sistemin, degaz işleminden sonra 45 dakika azot atmosferi altında karışımı

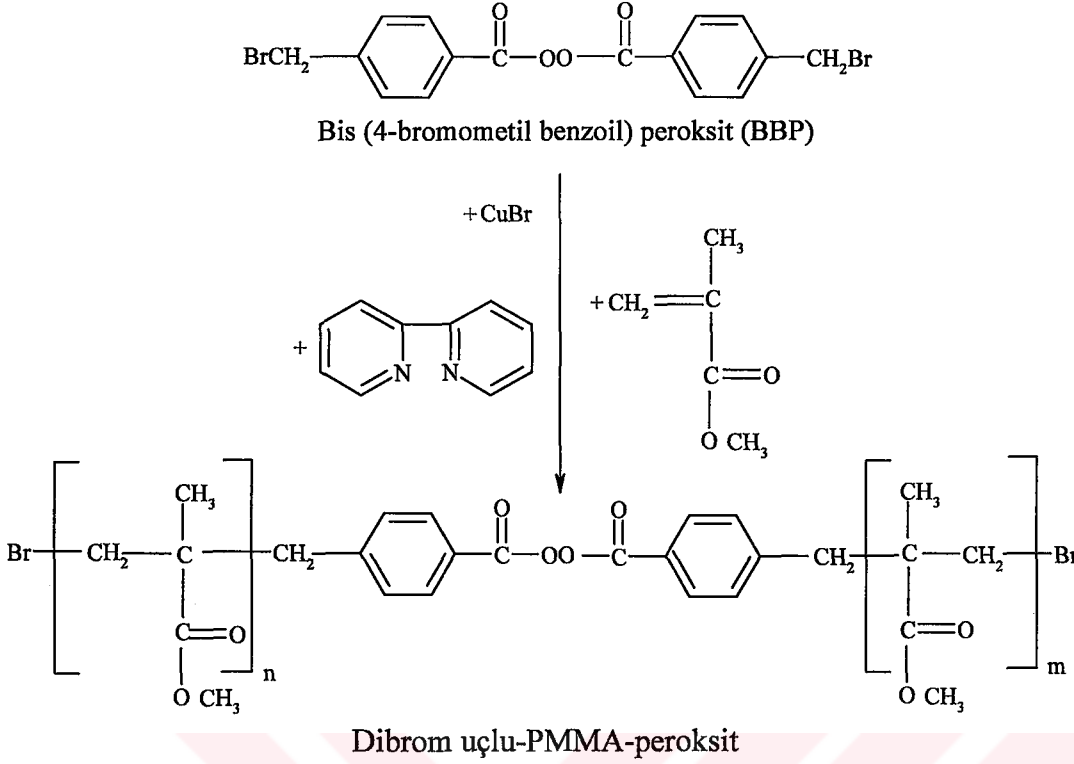
sağlandı. Böylece başlatıcı ve ligandın monomer içinde tamamen çözünmesi gerçekleşti. Bu süre sonunda sisteme 1.004 gram (7.0 mmol) CuBr (bakır-I-bromür) katalizörü ilave edildi. Böylelikle sırasıyla 1:2:6 mol oranında başlatıcı, katalizör ve ligant miktarlarıyla işlem yapıldı.

Oksijenin bakır atomunu yükseltgeyerek reaksiyonun durmasını engellemek için balon içeriği birkaç kez vakum edilip azot gazı ile doldurularak azot atmosferi altında yapıldı. Reaksiyon sonunda ATRP yoluyla zincir uçlarında brom atomu bulunan PMMA-peroksit başlatıcılar sentezlendi. Reaksiyon süresi arttıkça balon içeriği renginin kahverengiden maviye dönmesi ve viskozite artışı reaksiyonun gerçekleştiğinin başka bir kanıtıdır. Burada, katalizörün başlatıcı maddeyi aktifleştirmesiyle oluşan serbest radikaller, MMA monomeri ile etkileşerek yeni radikallerin oluşmasını ve bu radikallerin de ortamdaki diğer MMA radikalleri ile etkileşip sürekli olarak yeni radikallerin ve aynı zamanda birbirine bağlı monomer zincirlerinin oluşmasını sağlamaktadır.

Reaksiyon süresinin sonunda balon muhteviyatı, petrol eteri / dietil eter karışımından (1:1) çöktürüldü. Böylece reaksiyon tamamen sonlandırılmış oldu. PMMA makroperoksi başlatıcı çöktü. Petrol eteri / dietil eter karışımı dekante edildi. Elde edilen PMMA makroperoksi başlatıcıyı içeren çökelek kloroformda çözüldü. Safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla muhteviyat süzgeç kağıdından süzildükten sonra dietileterde çöktürüldü. Bu işlem birkaç kez tekrar edilerek makrobaşlatıcının saflaştırılması sağlandı. Bu işlemler sonunda brom son uçlu PMMA makroperoksi başlatıcı mavi rengini kaybetti. 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 57’de gösterildi.





Şekil 57. Makroperoksi PMMA başlatıcının BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile oluşum reaksiyonu

### 2.3.7. MMA'm, BBP / CuBr / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak Farklı Reaksiyon Şartlarındaki ATRP ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi

MMA'nın BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu 0, 20, 30, 40°C sıcaklığı ve 3, 4.5, 12, 24, 72 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. MMA, t-BuBP / CuCl / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak ATRP ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi

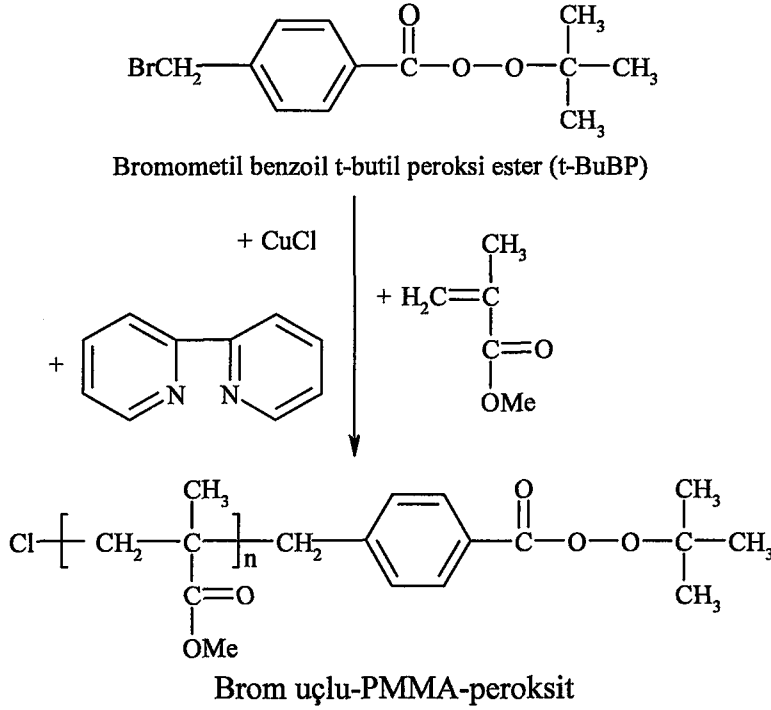
100 ml'lik iki boyunlu bir balona 0.980 gram (3.5 mmol) t-BuBP (mono bromometil benzoil peroksit), 1.640 gram (10.5 mmol) 2,2'-bipridin ve 23.4 gram (25 ml) taze destillenmiş MMA koyuldu. Balon, yağ banyolu ısıtıcılı magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Balon üzerine geri soğutucu takıldı. Sistem degaz edildikten sonra sistemin 45

dakika azot atmosferi altında karışması sağlandı. Bu süre sonunda çözeltiliye 0.338 gram (3.5 mmol) CuCl katalizörü ilave edildi.

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

Reaksiyon süresinin sonunda balon muhteviyatı, petrol eteri / dietil eter (1:1) karışımı içerisine dökülerek reaksiyon sonlandırıldı. PMMA makroperoksi başlatıcı çöktü. Petrol eteri / dietil eter karışımı dekante edildi. Elde edilen PMMA makroperoksi başlatıcıyı içeren çökelek kloroformda çözüldü. Safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla muhteviyat süzgeç kağıdından süzildükten sonra dietileterde çöktürüldü. Bu işlem birkaç kez tekrar edilerek makroperoksi başlatıcının saflaştırılması sağlandı. Bu işlemler sonunda klor son uçlu PMMA makroperoksi başlatıcının rengini kaybettiği görüldü. Başlatıcı vakum etüvünde 1 mm Hg basınç altında oda sıcaklığında üç gün boyunca kurumaya bırakıldı. Sabit tartıma getirilen başlatıcı vakum etüvünden çıkartılarak tartıldı.

Polimerizasyon reaksiyonunun reaksiyon denklemi Şekil 58'de gösterildi.



Şekil 58. Makroperoksi PMMA başlatıcının t-BuBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemi ile oluşum reaksiyonu

### 2.3.9. MMA, t-BuBP / CuCl / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak Farklı Reaksiyon Şartlarındaki ATRP ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi

MMA'nın t-BuBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu 0, 20, 30 ve 40°C sıcaklıkları ve 24, 96 saat polimerizasyon süresi parametrelerinin değişik kombinasyonlarıyla bölüm 2.3.8'de belirtildiği gibi gerçekleştirildi.

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

### 2.3.10. MMA, t-BuBP / CuBr / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak ATRP ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi

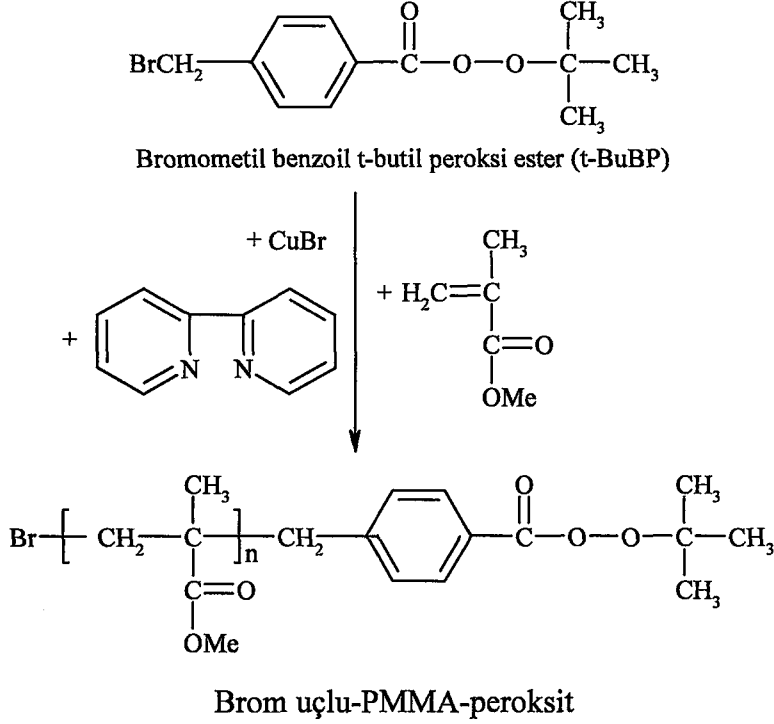
100 ml'lik iki boyunlu bir balona sırasıyla 0.980 gram (3.5 mmol) t-BuBP, 1.640 gram (10.5 mmol) 2,2'-bipridin ve 23.4 gram (25 ml) taze destillenmiş MMA monomeri koyuldu. Balon yağ banyolu ısıtıcılı magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Balon, üzerine geri soğutucu takıldı. Sistem birkaç kere degaz edildi. Sistemin 45 dakika azot atmosferi altında karışması sağlandı. Böylece başlatıcı ve ligandın monomer içinde

tamamen çözünmesi gerçekleşti. 1:1:3 mol oranındaki sırasıyla başlatıcı, katalizör ve ligant miktarlarıyla işlem yapılabilmesi için, bu süre sonunda sisteme 0.490 gram (3.5 mmol) CuBr katalizörü ilave edildi.

Oksijenini reaksiyon ortamından uzaklaştırmak için balon içeriği birkaç kez degaz edildi. Polimerizasyon azot atmosferi altında gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda zincir uçlarında brom atomu bulunan PMMA makroperoksi başlatıcıların ATRP reaksiyonu ile sentezlenmesi sağlandı. Reaksiyon süresi artıkça, balon içeriği renginin kahverengiden maviye dönmesi ve viskozitenin artışı gözlemlendi. Burada, katalizörün başlatıcı maddeyi aktifleştirmesiyle oluşan serbest radikaller, MMA monomeri ile etkileşerek yeni radikallerin oluşmasını ve bu radikallerin de ortamdaki diğer MMA radikalleri ile etkileşip sürekli olarak yeni radikallerin ve aynı zamanda birbirine bağlı monomer zincirlerinin oluşmasını gerçekleştirdi.

Reaksiyon süresinin sonunda balon muhteviyatı, petrol eteri / dietil eter (1:1) karışımından çöktürüldü. Böylece reaksiyon tamamen sonlandırılmış oldu. PMMA makroperoksi başlatıcı çöktü. Petrol eteri / dietil eter karışımı dekante edildi. Elde edilen PMMA makroperoksi başlatıcıyı içeren çökelek kloroformda çözüldü. Safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla muhteviyat süzgeç kağıdından süzildükten sonra dietileterde çöktürüldü. Bu işlem birkaç kez tekrar edilerek makrobaşlatıcının saflaştırılması sağlandı. Bu işlemler sonunda brom son uçlu PMMA makroperoksi başlatıcı renksiz bir hal aldı. 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 59'da gösterildi.



Şekil 59. Makroperoksi PMMA başlatıcının t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile oluşum reaksiyonu

### 2.3.11. MMA, t-BuBP / CuBr / bpy Başlatıcı Sistemini Kullanarak Farklı Reaksiyon Şartlarındaki ATRP ile Yeni Makroperoksi Başlatıcı Sentezi

MMA'nın t-BuBP / CuBr / bpy (1:1:3) başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu 0, 20, 30 ve 40°C sıcaklıkları ve 24, 72 saat polimerizasyon süresi parametrelerinin değişik kombinasyonlarıyla bölüm 2.3.10'da belirtildiği gibi gerçekleştirildi.

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

### 2.3.12. Çöktürme Yöntemi ile PMMA-Peroksitin Saflaştırılması

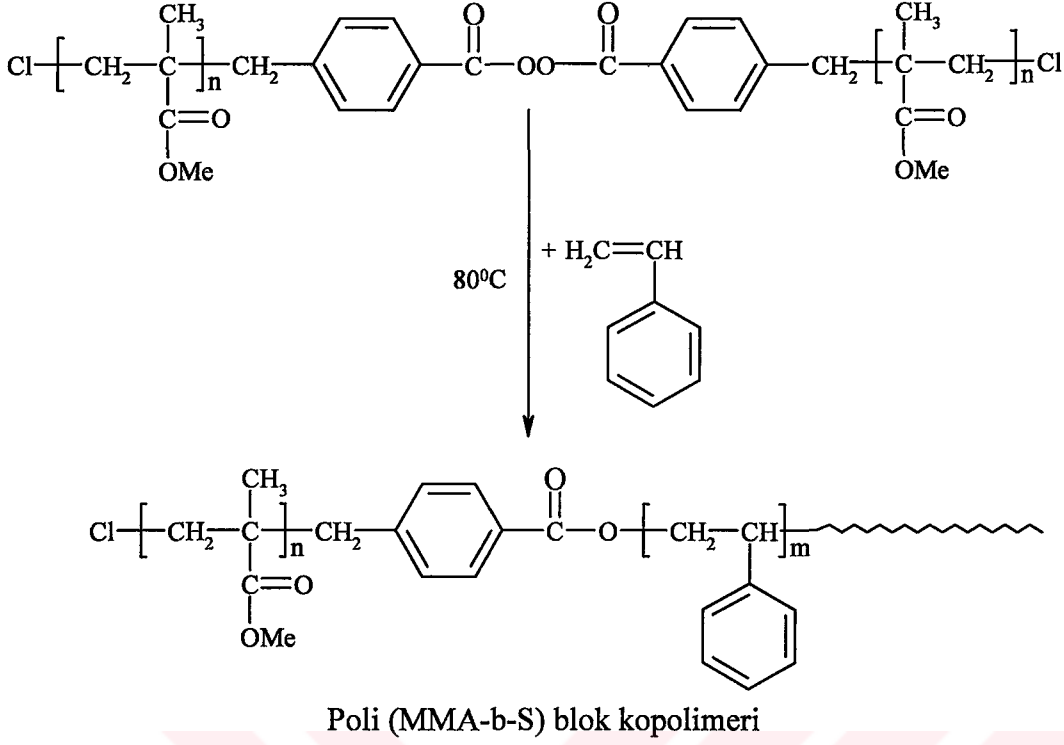
Çöktürme işlemi ile PMMA makroperoksi başlatıcılardaki safsızlıkların giderilmesi sağlandı. Bunun için çözücü fazlası uçurulan madde karışımı dietiler içerisine döküldü. Dietilerde başlatıcı madde çökmekte ve beyaz bir çökelek oluşmaktadır. Safsızlığı oluşturan maddeler (BBP, t-BuBP gibi reaksiyona girmemiş maddeler) ise dietilerde 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.

### **2.3.13. BBP'den CuCl / bpy Katalizörü ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Stiren (S) Kopolimerizasyonu**

BBP'nin CuCl / bpy katalizörü kullanılarak ATRP reaksiyonu ile elde edilen polimetil metakrilat başlatıcıdan yaklaşık olarak 0.3'er gram ve monomer olarak kullanılan stirenden (S) yaklaşık 0.9'ar gram alınarak deney tüplerine konuldu. Başlatıcıların monomerde çözünmesi sağlandı. Tüplerdeki çözeltiler içerisinden azot gazı geçirildi ve böylece çözeltilerdeki çözünmüş oksijen uzaklaştırıldı. Tüplerin ağzı lastik mantar ile sıkıca kapatıldı. 80<sup>0</sup>C sıcaklıktaki yağ banyosunda 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10 ve 12 saat termal serbest radikal polimerizasyona uğratıldı. Bu süre sonunda tüp içeriği, içeriğinin on katı kadar metanole dökülerek blok kopolimerler çöktürüldü. Elde edilen poli (MMA-b-S) blok kopolimerler kloroformda çözülerek metanolde çöktürüldü. Metanolün fazlası dekante edildi. Sentezlenen poli (MMA-b-S) blok kopolimerler vakum etüvde 1 mm Hg basınçta ve oda sıcaklığında kurutulup tartıldı. Daha sonra, blok kopolimerlerden alınan yaklaşık 0.1 gramlık bir tartımın 24 saat kloroformda bekletilmesi suretiyle çözünme denemesi yapıldı. Çözünen blok kopolimer tekrar metanol ile çöktürülüp vakum altında kurutuldu.

Reaksiyon basamakları Şekil 60'ta verildi.

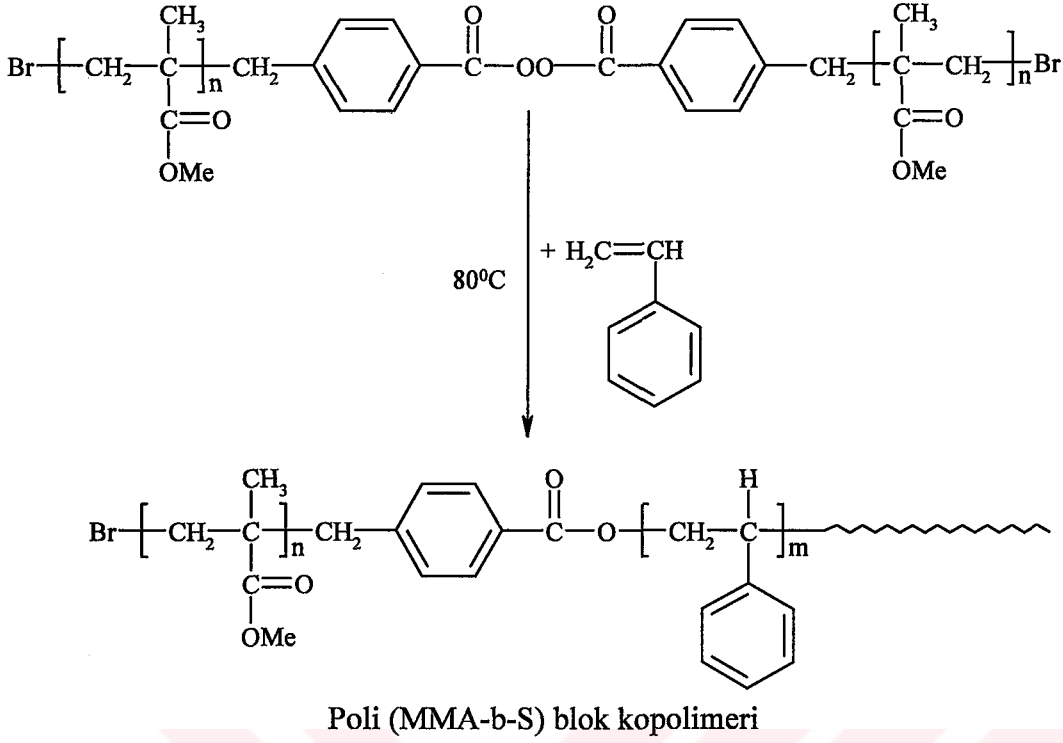


Şekil 60. BBP'li başlatıcı kullanılarak sentezlenen klor son uçlu poli (MMA-b-S) blok kopolimeri

#### 2.3.14. BBP'den CuBr / bpy Katalizörü ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Stiren Kopolimerizasyonu

BBP'nin CuBr / bpy başlatıcı sistemini kullanılarak ATRP reaksiyonu ile elde edilen polimetil metakrilat başlatıcıdan yaklaşık olarak 0.3'er gram ve monomer olarak kullanılan stirenden yaklaşık 0.9'ar gram alınarak bölüm 2.3.13'te yapılanlar farklı polimerizasyon sürelerinde aynen uygulandı.

Reaksiyon basamakları Şekil 61'de gösterildi.



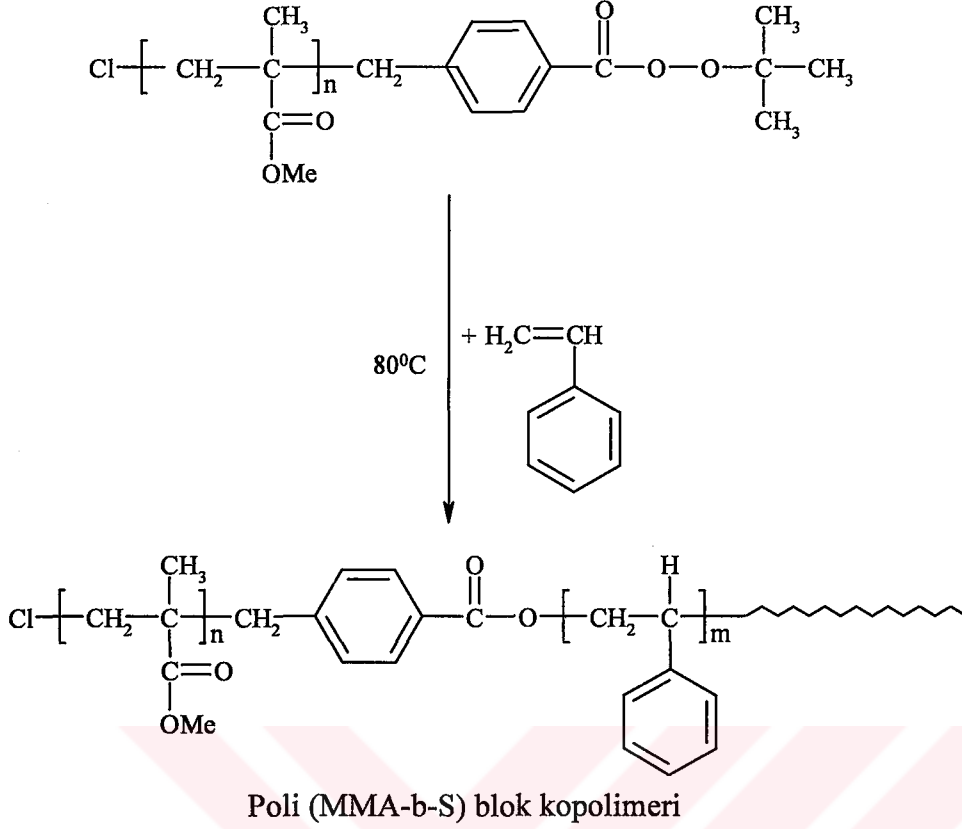
Şekil 61. BBP'li başlatıcı kullanılarak sentezlenen brom son uçlu poli (MMA-b-S) blok kopolimeri

### 2.3.15. t-BuBP'den CuCl / bpy Katalizörü ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Stiren Kopolimerizasyonu

t-BuBP'nin CuCl / bpy kullanılarak ATRP ile elde edilen polimetil metakrilat başlatıcıdan yaklaşık olarak 0.3'er gram ve monomer olarak kullanılan stirenden yaklaşık 0.9'ar gram alınarak bölüm 2.3.13'te yapılanlar farklı sürelerde aynen uygulandı.

Reaksiyon basamakları Şekil 62'de gösterildi.



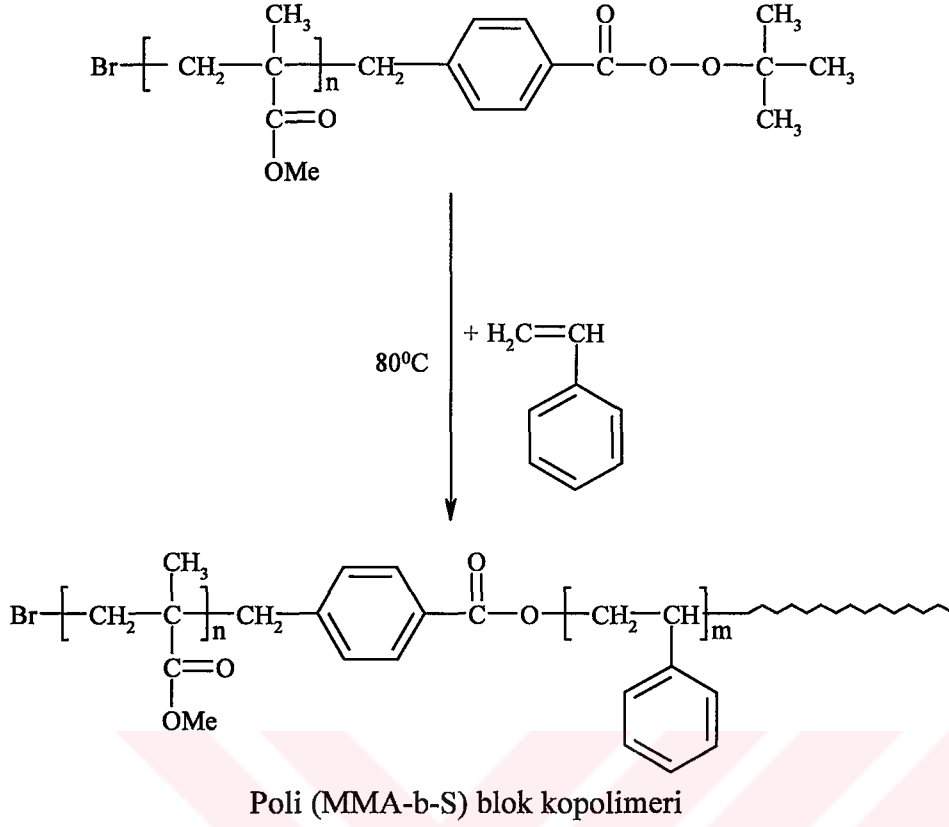


Şekil 62. t-BuBP'li başlatıcı kullanılarak sentezlenen klor son uçlu P(MMA-b-S) blok kopolimeri

### 2.3.16. t-BuBP'den CuBr / bpy Katalizörü ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Stiren Kopolimerizasyonu

t-BuBP'nin CuBr / bpy başlatıcı sistemini kullanılarak ATRP ile elde edilen polimetil metakrilat başlatıcıdan yaklaşık 0.3'er gram ve monomer olarak kullanılan stirenden yaklaşık 0.9'ar gram alınarak bölüm 2.3.13'te yapılanlar farklı sürelerde aynen uygulandı.

Reaksiyon basamakları Şekil 63'te verildi.

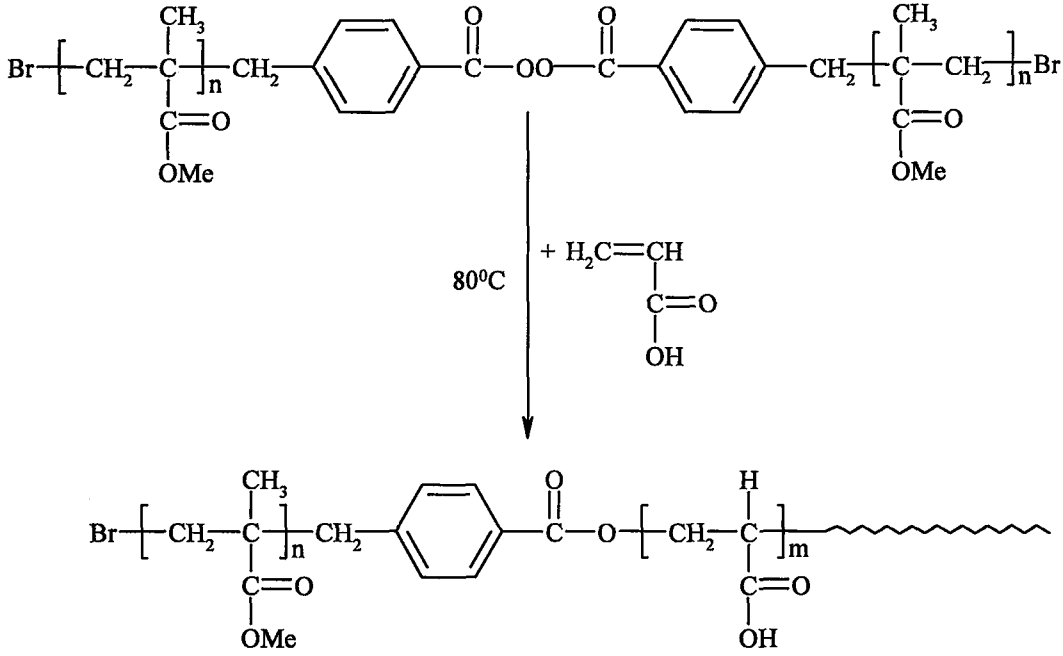


Şekil 63. t-BuBP'li başlatıcı kullanılarak sentezlenen brom son uçlu poli (MMA-b-S) blok kopolimeri

### 2.3.17. BBP'den CuBr / bpy Katalizörü ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Akrilik Asit (AA) Kopolimerizasyonu

BBP'nin CuBr / bpy başlatıcı sistemini kullanılarak ATRP reaksiyonu ile elde edilen polimetil metakrilat başlatıcıdan yaklaşık olarak 0.3'er gram ve monomer olarak kullanılan akrilik asitten yaklaşık 0.9'ar gram alınarak bölüm 2.3.13'te yapılanlar farklı polimerizasyon sürelerinde aynen uygulandı.

Reaksiyon basamakları Şekil 64'de gösterildi.



Poli (MMA-b-AA) blok kopolimeri

Şekil 64. BBP'li başlatıcı kullanılarak sentezlenen brom son uçlu poli (MMA-b-AA) blok kopolimeri

### 2.3.18. BBP'den CuCl / bpy Katalizörü ile Elde Edilen PMMA Başlatıcılı Poli (MMA-b-S) ile Akrilik Asidin Polimerizasyonu ile Multikomponent Sentezi

BBP'den CuCl / bpy katalizörü ile elde edilen PMMA başlatıcının stiren ile kopolimerizasyonundan sentezlenen poli (MMA-b-S) blok kopolimerinden yaklaşık 0.1'er gram ve akrilik asitten yaklaşık 0.9'ar gram tartılarak deney tüplerine koyuldu. Tüplerdeki çözeltilerden azot gazı geçirilerek ağızları sıkıca kapatıldı. 90°C sıcaklığındaki yağ banyosunda 4, 6, 8, 10 ve 12'şer saatlerde polimerizasyon gerçekleştirildi. Bu süreler sonunda tüp içerikleri aşırı metanol içerisine dökülerek polimerizasyon sonlandırıldı. Sentezlenen poli (MMA-b-S-b-AA) multikomponent kopolimerler kloroformda çözülerek tekrar metanolde çöktürüldü. Böylece elde edilen saf çok bloklu kopolimerler vakumda 50°C sıcaklıkta iki hafta kurutuldu (Hazer vd., 1995).

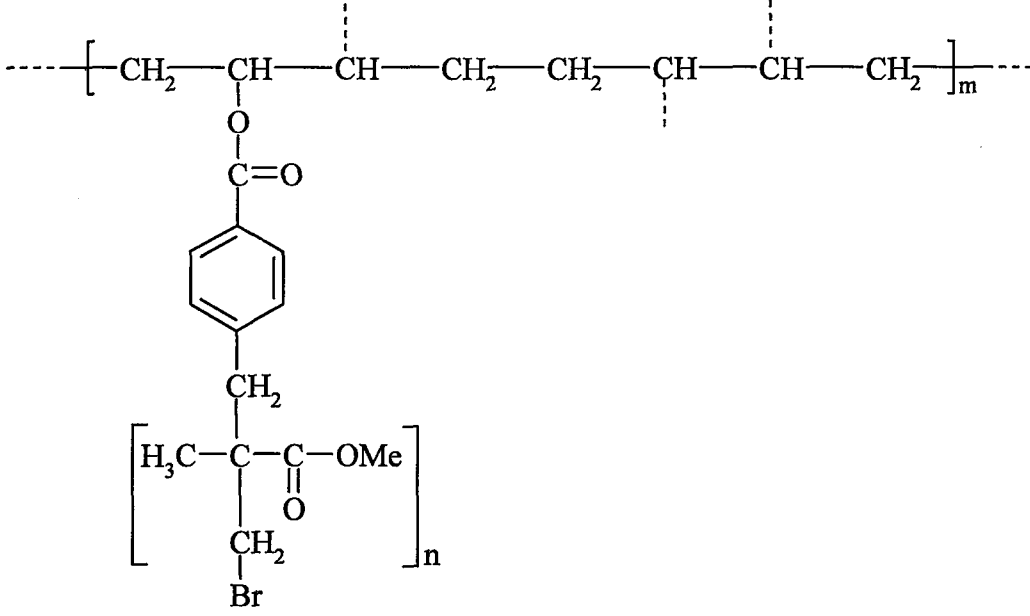
### **2.3.19. BBP'den CuBr / bpy Katalizörü ile Elde Edilen PMMA Başlatıcılı Poli (MMA-b-S) ile Akrilik Asidin Polimerizasyonu ile Multikomponent Sentezi**

BBP'den CuBr / bpy katalizör sistemi ile elde edilen PMMA başlatıcının stiren ile kopolimerizasyonundan sentezlenen poli (MMA-b-S) blok kopolimerinden yaklaşık 0.1'er gram ve akrilik asitten yaklaşık 0.9'ar gram alınarak bölüm 2.3.19'da yapılanlar farklı sürelerde aynen uygulandı.

### **2.3.20. BBP'den CuBr / bpy Katalizör Sistemi ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Polibutadienin (PBd) Graft Kopolimerizasyonu**

BBP'den CuBr / bpy katalizör sistemi ile elde edilen PMMA başlatıcıdan yaklaşık 0.1 gram ve polibutadienden (PBd) de yaklaşık 0.1 gram alınıp, çözücü olarak kullanılan 30 ml kloroform içerisine koyuldu, 24 saat 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 4, 6, 8, 10 ve 12 saatlerde polimerizasyon gerçekleştirildi. Oluşan graft kopolimer karışımı 24 saat kloroform içerisinde bekletildi. Jel kısım alınıp, kalan süzüntü kısım metanolla çöktürüldü. Çözünen ve çözünmeyen kısımlar bu şekilde ayrıldı. Poli (MMA-g-PBd) graft kopolimeri iki hafta 50°C sıcaklıkta vakum altında kurutuldu ve tartıldı (Hazer, 1995). Şişme oranları ( $q_v$ ) hesaplandı (Hazer ve Baysal, 1986).

PBd içeren graft kopolimer Şekil 65'te verildi.



Şekil 65. PMMA makroperoksi başlatıcı ile PBd'nin graft kopolimeri

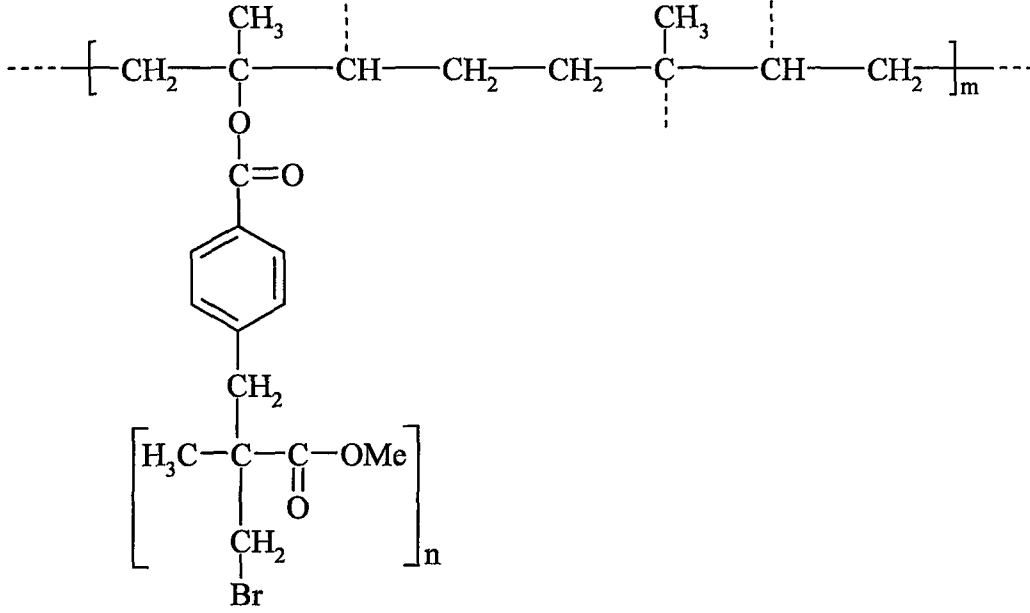
### 2.3.21. BBP'den CuCl / bpy Katalizör Sistemi ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Polibutadienin Graft Kopolimerizasyonu

BBP'den CuCl / bpy katalizör sistemi ile elde edilen PMMA başlatıcıdan yaklaşık 0.1 gram ve polibutadienden de yaklaşık 0.1 gram alınıp bölüm 2.3.21'de yapılanlar aynen uygulandı. Çözünen ve çözünmeyen kısımlar ayrılıp şişme oranları ( $q_v$ ) hesaplandı.

### 2.3.22. BBP'den CuBr / bpy Katalizör Sistemi ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Doğal Kauçuğun (RSS-3) Graft Kopolimerizasyonu

BBP'den CuBr / bpy katalizör sistemi ile elde edilen PMMA başlatıcıdan yaklaşık 0.1 gram ve doğal kauçuktan (RSS-3) da yaklaşık 0.1 gram alınıp bölüm 2.3.21'de yapılanlar aynen uygulandı. Çözünen ve çözünmeyen kısımlar ayrılıp şişme oranları ( $q_v$ ) hesaplandı.

Doğal kauçuk içeren graft kopolimer Şekil 66'da gösterildi.



Şekil 66. PMMA makroperoksi başlatıcı ile doğal kauçuğun graft kopolimeri

### 2.3.23. BBP'den CuCl / bpy Katalizör Sistemi ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Doğal Kauçuğun Graft Kopolimerizasyonu

BBP'den CuCl / bpy katalizör sistemi ile elde edilen PMMA başlatıcıdan yaklaşık 0.1 gram ve doğal kauçuktan da yaklaşık 0.1 gram alınıp bölüm 2.3.21'de yapılanlar aynen uygulandı. Çözünen ve çözünmeyen kısımlar ayrılıp şişme oranları ( $q_v$ ) hesaplandı.

### 2.3.24. t-BuBP'den CuBr / bpy Katalizör Sistemi ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Polibutadienin Graft Kopolimerizasyonu

t-BuBP'den CuBr / bpy katalizör sistemi ile elde edilen PMMA başlatıcıdan yaklaşık 0.1 gram ve polibutadienden de yaklaşık 0.1 gram alınıp bölüm 2.3.21'de yapılanlar aynen uygulandı. Çözünen ve çözünmeyen kısım ayrılıp şişme oranları ( $q_v$ ) hesaplandı.

### **2.3.25. t-BuBP'den CuCl / bpy Katalizör Sistemi ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Polibutadienin Graft Kopolimerizasyonu**

t-BuBP'den CuCl / bpy katalizör sistemi ile elde edilen PMMA başlatıcıdan yaklaşık 0.1 gram ve polibutadienden de yaklaşık 0.1 gram alınıp bölüm 2.3.21'de yapılanlar aynen uygulandı. Çözünen ve çözünmeyen kısımlar ayrılıp şişme oranları ( $q_v$ ) hesaplandı.

### **2.3.26. t-BuBP'den CuBr / bpy Katalizör Sistemi ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Doğal Kauçuğun Graft Kopolimerizasyonu**

t-BuBP'den CuBr / bpy katalizör sistemi ile elde edilen PMMA başlatıcıdan yaklaşık 0.1 gram ve doğal kauçuktan da yaklaşık 0.1 gram alınıp bölüm 2.3.21'de yapılanlar aynen uygulandı. Çözünen ve çözünmeyen kısımlar ayrılıp şişme oranları ( $q_v$ ) hesaplandı.

### **2.3.27. t-BuBP'den CuCl / bpy Katalizör Sistemi ile Elde Edilen PMMA Başlatıcı ile Doğal Kauçuğun Graft Kopolimerizasyonu**

t-BuBP'den CuCl / bpy katalizör sistemi ile elde edilen PMMA başlatıcıdan yaklaşık 0.1 gram ve doğal kauçuktan da yaklaşık 0.1 gram alınıp bölüm 2.3.21'de yapılanlar aynen uygulandı. Çözünen ve çözünmeyen kısımlar ayrılıp şişme oranları ( $q_v$ ) hesaplandı.

### **2.3.28. Makroperoksi Başlatıcıların, Multikomponentlerin, Blok ve Graft Kopolimerlerin Spektroskopik, DSC, GPC ve SEM ile Karakterizasyonu**

PMMA makrobaşlatıcılar, blok kopolimerler ve multikomponentler FT-IR (infrared spektrofotometresi), NMR (nükleer magnetik spektrofotometre), DSC (diferansiyel taramalı kalorimetri) ve GPC (jel geçirgenlik kromatografisi), graft kopolimerler ise FT-IR ve DSC yöntemleriyle karakterize edildi. Ayrıca sentezlenen polimerlerin SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile yüzey morfolojileri incelendi.

### 2.3.29. Blok Kopolimerlerin ve Multikomponentlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri ile Karakterizasyonu

Elde edilen çok bloklü kopolimerler fraksiyonlu çöktürme yöntemiyle de karakterize edildi. Fraksiyonlu çöktürme deneylerinde THF (tetrahidrofuran) çözücü ve petrol eteri çöktürücü olarak kullanıldı (Hazer ve Baysal, 1986). Belirli miktarda (yaklaşık 0,1 g) polimer örneği 10 ml THF içerisinde çözüldü. Bu çözeltinin 5 ml'si üzerine bir büretten damla damla petrol eteri dökülerek çökmenin tamamlandığı hacim kaydedildi. Çözücü (THF) ml / çöktürücü (petrol eteri) ml hacim oranından  $\gamma$  değerleri bulundu.  $\gamma$  ile gösterilen bu değer her bir polimer için karakteristiktir. Ayrıca fraksiyonlu çöktürme yöntemi ile blok kopolimerlerin reaksiyona girmemiş homopolimerlerinden ayrılması sağlandı.

### 2.3.30. Peroksijen Miktarı Tayini

t-BuBP ve BBP için % 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 doymuş KI eklenip geri soğutucu altında 7-8 dakika kaynatıldı. Daha sonra çözelti bir erlene alındı ve erlenin ağzı peroksijenin uçmaması için kapatılarak soğutuldu. Soğuk çözelti 0.1 M ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edildi. (10) denkleminde veriler yerine konularak % peroksijen miktarı tayin edildi.

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

- S : Sarfedilen 0.1 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  hacmi (ml),  
 N :  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 'in normalitesi,  
 E : Peroksijen grubunun eşdeğer gramı ( $32/2=16$ ),  
 T : Tartılmış polimer miktarı ( $\cong 0.1$  g).

### 2.3.31. 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  $25^\circ\text{C}$  sıcaklığında 24 saat bekletildi. Örnek bu süre



sonunda çıkartıldı ve zaman geçirilmeden tekrar tartıldı. Şişme oranları (11) denklemine göre hesaplandı (Collins vd., 1973).

$$q_v = \frac{V_{\text{kuru polimer}} + V_{\text{çözücü}}}{V_{\text{kuru polimer}}} = \frac{V_{\text{şişmiş polimer}}}{V_{\text{kuru polimer}}} \quad (11)$$

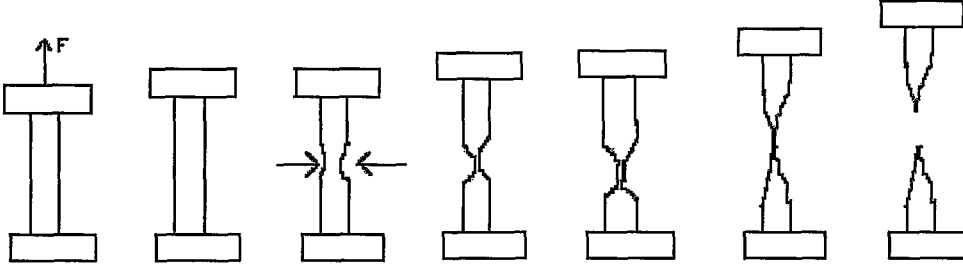
$V_{\text{kuru polimer}}$  : Kuru polimerin hacmi,

$V_{\text{çözücü}}$  : Çözücünün hacmi.

### 2.3.32. Makroperoksi Başlatıcıların ve Blok Kopolimerlerin Çekme Deneyleri

Sentezlenen başlatıcılar ve blok kopolimerler kloroformda çözülmeye bırakıldı. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonra polimer çözeltileri açık havada bırakılarak çözücü fazlasının uçurulması sağlandı. Meydana gelen viskoz çözeltiler metanolde çöktürüldü. Elde edilen 'sakız' kıvamındaki polimerler 8 mm çapındaki cam boru kalıplarına koyularak sıkıştırıldı. Kalıplardaki polimerler açık havada 1 hafta kuruldu. Daha sonra 5 gün süreyle vakum etüvünde, 1 mm Hg basınç altında oda sıcaklığında kurutulmak için bekletildi. Bu süre sonunda cam kalıplar kırılarak numuneler çıkartıldı. 2 gün daha vakum etüvünde 1 mm Hg basınç altında oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 8 mm çapındaki polimer numunelerin boyları 35 mm olacak şekilde kesildi.

Elde edilen polimer numuneleri, 25<sup>0</sup>C sıcaklıkta, çekme cihazının metalden yapılmış iki çenesi arasına sıkıştırıldı. Bilgisayar kontrollü cihazın metal çenelerindeki polimer örneği tek ekseninde ve sabit bir hızla (10 mm / dakika) koparılıncaya kadar çekildi. Şekil değiştiren polimer örneği uzamaya başladı. Boyu uzayıp incelen numune koptu. Bir başka deyişle deney sırasında, çekme numunesine çekme kuvveti uygulanarak numunenin kırılması sağlandı. Şekil 67'de yapılan çekme deneylerinde polimer numunelerinin almış oldukları durumlar gösterildi.



Şekil 67. Çekme deneylerinde polimer numunesinin almış olduğu durumlar

Çekme deneyleri, malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi ve mekanik davranışlarına göre sınıflandırılması amacıyla yapıldı. Bu deneyler sayesinde polimerlerin elastiklik modülü (E), çekme dayanımı ( $\sigma_c$ ) ve kopma uzaması (K.U.) değerleri bulundu. Numunelerin kesit alanı (12) denkleminde göre hesaplandı.

$$A_0 = \Pi \frac{d^2}{4} \quad (12)$$

$A_0$  : Numunenin kesit alanı,

$d$  : Numune çapı,

$\Pi$  : Pi sayısı ( $\frac{22}{7}$ ).

Numunelerin çekmeye maruz bırakıldıktan sonraki uzunluklarından, ilk uzunlukları çıkartılarak elde edilen sonucun 100 ile çarpılmasıyla, % kopma uzaması değerleri (13) denkleminde göre hesaplandı.

$$KU = \frac{L_{son\ uzunluk} - L_{ilk\ uzunluk}}{L_{ilk\ uzunluk}} \times 100 \quad (13)$$

KU : % kopma uzama,

$L_{son\ uzunluk}$  : Polimerin kopan parçalarının birleştirilmesiyle elde edilen uzunluk,

$L_{ilk\ uzunluk}$  : Polimerin kopmaya uğratılmadan önceki uzunluğu.

### 2.3.33. Graft Kopolimerlerin Çekme Deneyleri

Sentezlenen polibütadien ve doğal kauçuk içerikli graft kopolimerler kloroform içerisinde bekletildi. Oluşan jel kısım alınıp metanolde çöktürüldü. Elde edilen 'sakız'

kıvamındaki polimerler 8 mm çapındaki cam boru kalıplarına koyuldu. Kalıplardaki polimerler açık havada 1 hafta kuruldu. Daha sonra 6 gün süreyle vakum etüvünde, 1 mm Hg basınç altında oda sıcaklığında kurutulmak için bekletildi. Bu süre sonunda cam kalıplar kırılarak numuneler çıkartıldı. 3 gün daha vakum etüvünde 1 mm Hg basınç altında oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 8 mm çapındaki polimer numunelerin boyları 35 mm olacak şekilde kesildi. Sentezlenen graft kopolimer numunelerinin çekme deneyleri 25<sup>0</sup>C sıcaklıkta gerçekleştirildi.

### **2.3.34. Çeşitli Oranlardaki PMMA Makroperoksi Başlatıcı - Odun Unu Karışımlarının Çekme Deneyleri**

Ladin odunlar, 50 cm boyunda 5-6 cm kalınlığında kesildi. Elde edilen odunlar silindirik kaba yongalama makinesinde liflere dik yönde kaba olarak yongalandı ve bıçak halkalı çekiçli değirmenlerde inceltildi. Yongalar laboratuvar içerisine serilerek hava kurusu hale getirildikten sonra üç boyutlu hareket yapan elekte elendiler. Üretimde 0,5 mm elek altına geçen kısım odun unu olarak alındı. 100<sup>0</sup>C sıcaklığında 20 dakika süre ile etüvde kurutuldu. Böylece odun unundaki nem oranının % 2'nin altında olması sağlandı.

Ağırlıkça çeşitli oranlardaki (% 75 polimer - % 25 odun unu, % 70 polimer - % 30 odun unu, % 60 polimer - % 40 odun unu, % 50 polimer - % 50 odun unu, % 40 polimer - % 60 odun unu) başlatıcı - odun unu karışımları 100 ml kloroform içerisine döküldü. Karışım açık havada bırakılarak çözücü fazlasının uçurulması sağlandı. Meydana gelen polimer - odun unu karışımı çözeltiler metanolde çöktürüldü. Elde edilen 'sakız' kıvamındaki örnekler 8 mm çapındaki cam boru kalıplarına koyularak sıkıştırıldı. Kalıplardaki polimerler açık havada 3 gün kuruldu. Daha sonra 2 gün süreyle vakum etüvünde, 1 mm Hg basınç altında oda sıcaklığında kurutulmak için bekletildi. Bu süre sonunda cam kalıplar kırılarak numuneler çıkartıldı. 1 gün daha vakum etüvünde 1 mm Hg basınç altında oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 8 mm çapındaki polimer numunelerin boyları 50 mm olacak şekilde kesildi. Elde edilen başlatıcı - odun unu karışımı numunelerinin çekme deneyleri 25<sup>0</sup>C sıcaklıkta yapıldı.

#### 2.4. Başlatıcı Sistemleri için Hesaplama Yöntemi

2,2'-bipridin / CuBr ve 2,2'-bipridin / CuCl başlatıcı sistemlerinin geometrik özellikleri MM2 moleküler mekanik metodu ile hesaplandı (Allinger, 1977). Moleküler sistemlerin tam geometrik optimasyonu Polak-Ribiere (conjugate-gradient) algoritması ile gerçekleştirildi. RMS gradienti  $0.0001 \text{ kcal } (\text{Å mol})^{-1}$ 'dir. Bütün hesaplamalar ve reaksiyon mekanizmaları HyperChem 7.5 programı ve IBM PC-Pentium IV bilgisayar kullanılarak yapıldı (Allinger vd., 2000).



### 3. BULGULAR

#### 3.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Reaksiyonları ile PMMA Makroperoksi Başlatıcıların Sentezi

PMMA makroperoksi başlatıcılar, bölüm 2.3.4, bölüm 2.3.5, bölüm 2.3.6, bölüm 2.3.7, bölüm 2.3.8, bölüm 2.3.9, bölüm 2.3.10 ve bölüm 2.3.11'de anlatıldığı gibi, t-BuBP ve BBP kullanılarak farklı zamanlar ve farklı sıcaklıklar için atom transfer radikal polimerizasyonu ile sentezlendi. Elde edilen PMMA makroperoksi başlatıcıların yüzde dönüşümleri (14) bağıntısından hesaplandı (Hazer, 1978; Savaşkan, 1994).

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{\text{Elde Edilen Başlatıcının Ağırlığı (g)}}{\text{Monomerin Ağırlığı (g)}} \times 100 \quad (14)$$

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

Makrobaşlatıcılar, FT-IR (infrared spektroskopisi), NMR (nükleer magnetik rezonans spektroskopisi), GPC (jel geçirgenlik kromatografisi), DSC (diferansiyel taramalı kalorimetri) ve SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile karakterize edildi.

PMMA makroperoksi başlatıcıların karakterizasyonunda Perkin Elmer Spektrum One model FT-IR ve Varian / Mercury 200 MHz model NMR spektrofotometreleri ile Knauer marka GPC cihazı kullanıldı. GPC cihazının kalibrasyonu için 2 500, 2 950, 5 050, 20 000, 52 000 ve 96 400 g / mol molekül ağırlıklarına sahip polistiren standartlar kullanıldı. FT-IR ve NMR spektrumlarında PMMA makroperoksi başlatıcıların karakteristik pikleri görüldü. GPC ölçümlerinde her bir makroperoksi başlatıcının kolondan akış süresi okunarak ağırlıkça ve sayıca ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi tespit edildi.

Makroperoksi PMMA başlatıcılar Setaram DSC 141 model DSC cihazı kullanılarak da karakterize edildi. Isıtma hızı 10<sup>0</sup>C / dakika idi. Elde edilen spektrumlardan T<sub>g</sub>, T<sub>k</sub> ve T<sub>m</sub> değerleri tayin edildi.

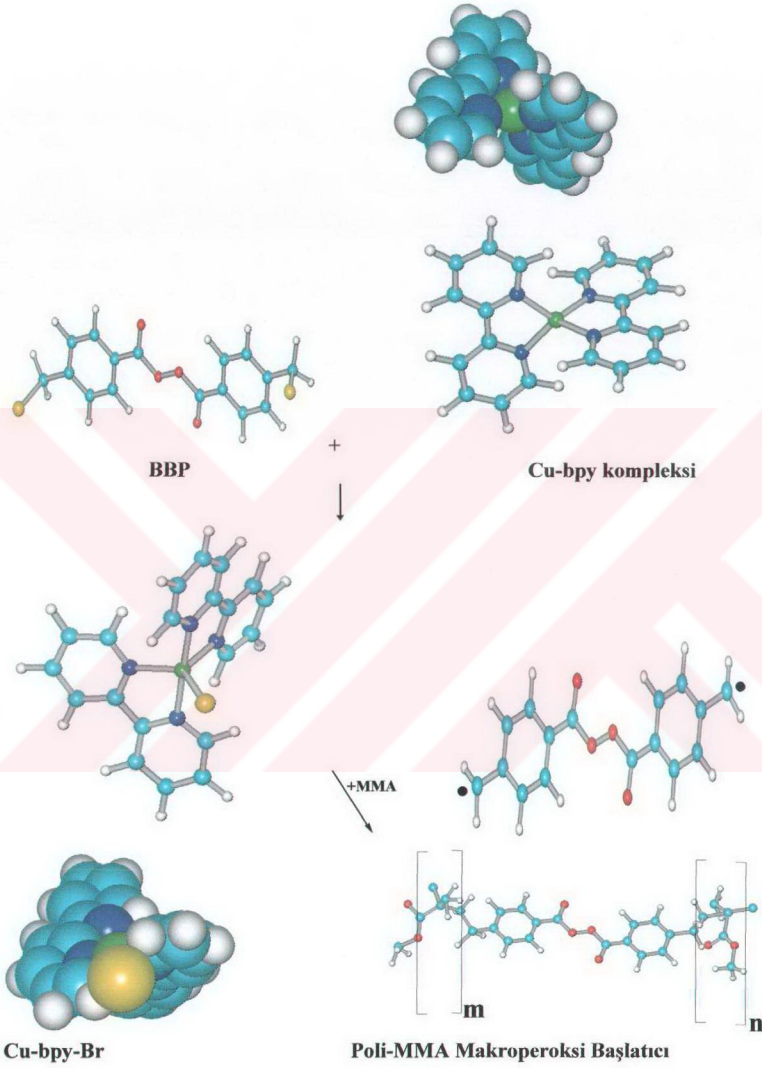
PMMA makroperoksi başlatıcıların çekme deneylerinden elde edilen sonuçlara göre; PMMA makroperoksi başlatıcıların molekül ağırlıkları artıkça elastiklik modülleri ve

çekme dayanımları arttı. Fakat molekül ağırlığındaki artış devam ettikçe elastiklik modülü ve çekme dayanımı çok fazla artış göstermedi. Polimerizasyon sıcaklığı ve polimerizasyon süresi artıkça, aynı şekilde elastiklik modülü ve çekme dayanımının da arttığı görüldü. Sıcaklıktaki artış belli bir değerin üzerine çıktığında elastiklik modülü ve çekme dayanımındaki artış, bu artış oranının aşağısında oldu.

### **3.1.1. BBP Kullanılarak Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Reaksiyonları ile PMMA Makroperoksi Başlatıcıların Sentezi**

MMA'ın BBP / CuCl / bpy ve BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemini kullanarak atom transfer radikal polimerizasyonu ile sentezlenen PMMA makroperoksi başlatıcıların polimerizasyon şartları ve sonuçları sırasıyla Ek Tablo 1 ve Ek Tablo 2'de, <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Ek Şekil 1'de, FT-IR spektrumları Ek Şekil 2'de, DSC eğrileri ise Ek Şekil 3'te verildi. BBP'nin her bir başlatıcı sistemiyle sentezlenen peroksi grubu içeren PMMA makrobaşlatıcı dönüşümlerinin polimerizasyon zamanına karşı değişimleri Ek Şekil 4, Ek Şekil 5, Ek Şekil 6'da gösterildi.

Makroperoksi PMMA başlatıcının Cu-bpy-Br / BBP başlatıcı sistemi ile reaksiyon oluşum mekanizması Şekil 68'de verildi. Molekül modellerinin gösterimi için Hyperchem 7.5 programının (Allinger vd., 2000) MM2 metodu (Allinger, 1977) kullanıldı.



Şekil 68. Makroperoksi PMMA başlatıcının Cu-bpy-Br / BBP başlatıcı sistemi ile reaksiyon oluşum mekanizması

BBP içeren makroperoksi PMMA başlatıcıların  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarına göre;

$\delta$ : 1.0 ppm	: metil metakrilata ait $-\text{CH}_3$ protonlarının,
$\delta$ : 1.8 ppm	: fenil grubuna bağlı $-\text{CH}_2$ protonlarının,
$\delta$ : 3.0 ppm	: metil metakrilat grubunun $-\text{OCH}_3$ protonlarının,
$\delta$ : 3.6 ppm	: metil metakrilata ait $-\text{CH}_2$ protonlarının,
$\delta$ : 6.6 ve 7.0 ppm	:benzoil grubunun aromatik halka protonlarının

piklerini göstermektedir.

BBP içeren makroperoksi PMMA başlatıcıların FT-IR spektrumlarına göre;

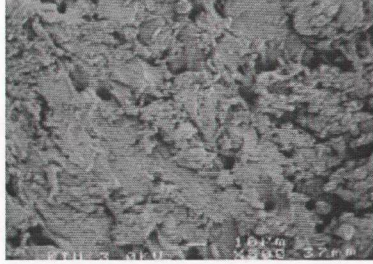
$704\text{ cm}^{-1}$	: metil metakrilatın $-\text{CH}_2$ grubuna bağlı Br piki,
$766\text{ cm}^{-1}$	: benzoil peroksit grubunun 1,4 di-substitusyon piki,
$1289$ ve $1314\text{ cm}^{-1}$	: metil metakrilat ve benzoil peroksit gruplarının
$-\text{C-O}$ grupları pikleri,	
$1681\text{ cm}^{-1}$	: metil metakrilat ve benzoil peroksit gruplarının
$-\text{C=O}$ grupları piki,	
$2858$ ve $2927\text{ cm}^{-1}$	: metil metakrilat ve benzoil peroksit gruplarının
alifatik $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ grupları pikleri,	
$3066\text{ cm}^{-1}$	: benzoil peroksit grubunun aromatik $-\text{CH}$ grupları

piklerini göstermektedir.

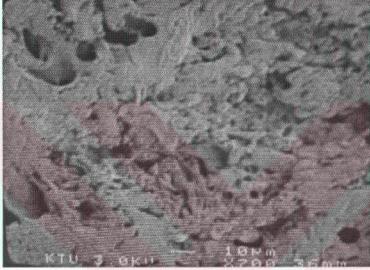
BBP içeren makroperoksi PMMA başlatıcıların DSC spektrumunda  $76.41^{\circ}\text{C}$  sıcaklığında  $T_g$  değeri görüldü (Ek Şekil 3).

BBP içeren makroperoksi başlatıcıların çekme deneylerinde bulunan sonuçlar Ek Tablo 19'da, çeşitli deney şartlarında çizilen elastiklik modülü - polimerleşme sıcaklığı, elastiklik modülü - polimerleşme süresi, çekme dayanımı - polimerleşme sıcaklığı ve çekme dayanımı - polimerleşme süresi grafikleri de sırasıyla Ek Şekil 7, Ek Şekil 8, Ek Şekil 9 ve Ek Şekil 10'da verildi. Elastiklik modülü -  $\overline{M}_w$  ve çekme dayanımı -  $\overline{M}_w$  grafikleri ise sırasıyla Ek Şekil 45 ve Ek Şekil 46'da gösterildi. Yüzey yapıları Joel marka JSM-6400 model taramalı elektron mikroskobu cihazı ile belirlendi. Cihaz yardımıyla alınan SEM mikrofilmleri Şekil 69'da verildi.

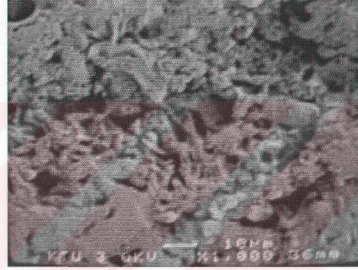




a



b



c

- a) Adım no: 9 Ek Tablo 2 (x500)  
 b) Adım no: 9 Ek Tablo 2 (x700)  
 c) Adım no: 9 Ek Tablo 2 (x1000)

Şekil 69. BBP kullanılarak ATRP ile sentezlenen PMMA makrobaşlatıcının SEM mikrofilmleri

### 3.1.2. t-BuBP Kullanılarak Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Reaksiyonları ile PMMA Makroperoksi Başlatıcıların Sentezi

MMA'nın t-BuBP / CuCl / bpy ve BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemini kullanarak atom transfer radikal polimerizasyonu ile PMMA makroperoksi başlatıcıların polimerizasyon şartları ve sonuçları Ek Tablo 3 ve Ek Tablo 4'te, <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Ek Şekil 11'de, FT-IR spektrumları Ek Şekil 12'de, DSC termogramları Ek Şekil 13'te verildi. t-BuBP'nin her bir başlatıcı sistemiyle peroksi grubu içeren PMMA makrobaşlatıcı dönüşümlerinin polimerizasyon zamanına karşı değişimleri Ek Şekil 14 ve Ek Şekil 15'te gösterildi.

t-BuBP içeren makroperoksi PMMA başlatıcıların  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarına göre;

$\delta$ : 0.8 ppm	: t- butil grubuna ait $-\text{CH}_3$ protonlarının,
$\delta$ : 1.0 ppm	: metil metakrilata ait $-\text{CH}_3$ protonlarının,
$\delta$ : 1.8 ppm	: fenil grubuna bağlı $-\text{CH}_2$ protonlarının,
$\delta$ : 3.5 ppm	: metil metakrilat grubunun $-\text{OCH}_3$ protonlarının,
$\delta$ : 3.6 ppm	: metil metakrilata ait $-\text{CH}_2$ protonlarının,
$\delta$ : 7.4 ve 7.8 ppm	: benzoil grubunun aromatik halka protonlarının

piklerini göstermektedir.

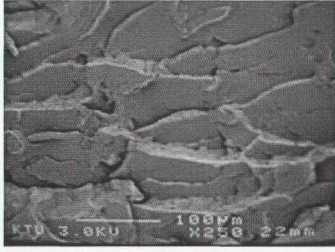
t-BuBP içeren makroperoksi PMMA başlatıcıların FT-IR spektrumlarına göre;

$668\text{ cm}^{-1}$	: metil metakrilatın $-\text{CH}_2$ grubuna bağlı Br piki,
$751\text{ cm}^{-1}$	: benzoil peroksit grubunun 1,4 di-substitusyon piki,
$1148$ ve $1194\text{ cm}^{-1}$	: metil metakrilat ve benzoil peroksit gruplarının
$-\text{C=O}$ grupları pikleri,	
$1732\text{ cm}^{-1}$	: metil metakrilat ve benzoil peroksit gruplarının
$-\text{C=O}$ grupları piki,	
$2835, 2952$ ve $2998\text{ cm}^{-1}$	: metil metakrilat ve benzoil peroksit gruplarının

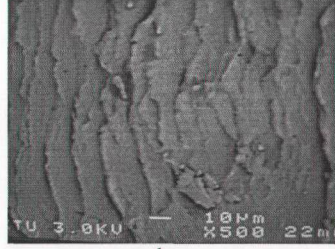
alifatik  $-\text{CH}_3$  ve  $-\text{CH}_2$  grupları piklerini göstermektedir.

t-BuBP içeren makroperoksi PMMA başlatıcıların DSC termogramlarına göre;  $78.96^\circ\text{C}$  sıcaklığında  $T_g$  değeri görüldü (Ek Şekil 13).

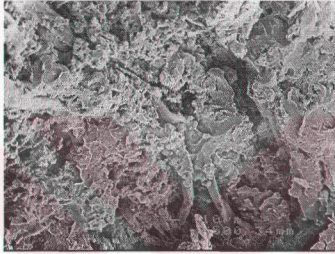
t-BuBP içeren makroperoksi başlatıcıların çekme deneylerinde bulunan sonuçlar Ek Tablo 20'de belirtildi. Elastiklik modülü - polimerleşme sıcaklığı ve çekme dayanımı - polimerleşme sıcaklığı grafikleri de sırasıyla Ek Şekil 16 ve Ek Şekil 17'de verildi. Elastiklik modülü -  $M_w$  ve çekme dayanımı -  $M_w$  grafikleri ise sırasıyla Ek Şekil 47 ve Ek Şekil 48'de gösterildi. Yüzey morfolojilerini gösteren SEM mikrofilmleri ise Şekil 70'te verildi.



a



b



c



d

- a) Adım no: 20 Ek Tablo 4 (x250)  
 b) Adım no: 20 Ek Tablo 4 (x500)  
 c) Adım no: 19 Ek Tablo 4 (x750)

Şekil 70. t-BuBP kullanılarak ATRP ile sentezlenen PMMA makrobaşlatıcıların SEM mikrofilmleri

### 3.2. PMMA Makroperoksi Başlatıcılarda Bulunan Safsızlıkların Giderilmesi

Çöktürme işlemi ile PMMA makroperoksi başlatıcılardaki safsızlıkların giderilmesi gerçekleştirildi. Diyetilerde çöktürme işlemi yapıldığında reaksiyonda oluşabilecek yan ürünlerin (Cl, 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 2.3.29 bölümünde anlatıldığı gibi yapıldı. Gerekli işlemlerin yapılmasından sonra % peroksijen miktarı tayini (15) denklemiyle hesaplandı:

$$\% \text{ Peroksijen} = \frac{S \times N \times E}{1000 \times T} \times 100 \quad (15)$$

Buna göre, t-BuBP ve BBP'nin % peroksijen miktarları sırasıyla, % 10.7 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). Bulunan % peroksijen miktar sonuçları teorik sonuçlarla uygunluk göstermektedir.

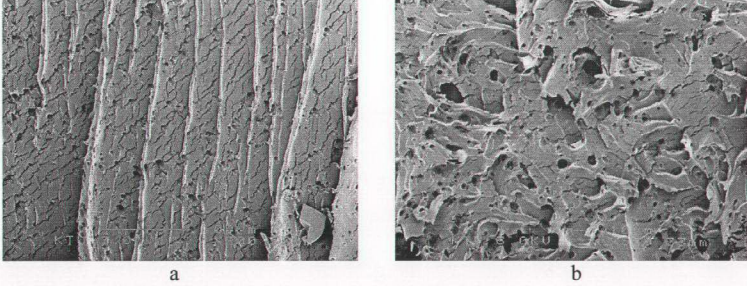
### 3.4. Makroperoksi Başlatıcıların Stiren Monomeri ile Blok Kopolimerizasyonu

PMMA makroperoksi başlatıcılar ile stirenin farklı zamanlardaki polimerizasyonu ile elde edilen poli (MMA-b-S) blok kopolimerlerinin sentezi bölüm 2.3.13, bölüm 2.3.14, bölüm 2.3.15 ve bölüm 2.3.16'da açıklandı. Poli (MMA-b-S) blok kopolimerleri serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle sentezlendi.

Blok kopolimerler, NMR, FT-IR, GPC, DSC ve fraksiyonlu çöktürme ( $\gamma$  değerleri) yöntemleri ile karakterize edildi.

Poli (MMA-b-S) blok kopolimerlerin karakterizasyonunda Perkin Elmer Spektrum One model FT-IR ve Varian / Mercury 200 MHz model NMR spektrofotometreleri, Knauer marka GPC ve Setaram DSC 141 model DSC cihazı kullanıldı. GPC cihazının kalibrasyonu için 2 500, 2 950, 5 050, 20 000, 52 000 ve 96 400 g/mol molekül ağırlıklarına sahip polistiren standartlar kullanıldı. GPC ölçümlerinde her bir makroperoksi başlatıcının kolondan akış süresi okunarak molekül ağırlıkları ve heterojenlik indisleri tespit edildi. Elde edilen DSC eğrilerinden  $T_g$ ,  $T_k$  ve  $T_m$  değerleri tayin edildi.

Blok kopolimerlerin  $^1\text{H-NMR}$  ve FT-IR spektrumları sırasıyla Ek Şekil 18 ve Ek Şekil 19'da verildi. FT-IR ve  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında blok kopolimerlerin karakteristik pikleri görüldü. Yüzey morfolojilerini gösteren SEM mikrofilmleri ise Şekil 71'de verildi.



a) Deney no: 39 Ek Tablo 6 (x300)  
b) Deney no: 39 Ek Tablo 6 (x500)

### Şekil 71. Poli (MMA-b-S) blok kopolimerinin SEM mikrofilmleri

Poli (MMA-b-S) blok kopolimerlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarına göre;

$\delta$ : 1.3 ppm	: metil metakrilata ait $-\text{CH}_3$ protonlarının,
$\delta$ : 2.1 ppm	: fenil grubuna bağlı $-\text{CH}_2$ protonlarının,
$\delta$ : 3.5 ppm	: metil metakrilat grubunun $-\text{OCH}_3$ protonlarının,
$\delta$ : 3.7 ppm	: metil metakrilata ait $-\text{CH}_2$ protonlarının,
$\delta$ : 4.2 ppm	: stiren grubunun $-\text{CH}_2$ protonlarının,
$\delta$ : 4.4 ppm	: stiren grubunun $-\text{CH}$ protonlarının,
$\delta$ : 7.4 ve 8.0 ppm	: stiren ve başlatıcı grubunun aromatik halka

protonlarının piklerini göstermektedir.

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

668 ve 698 $\text{cm}^{-1}$	: stiren grubunun mono-substitusyon piki,
754 $\text{cm}^{-1}$	: benzoil peroksit grubunun 1,4 di-substitusyon piki,
1150 ve 1193 $\text{cm}^{-1}$	: metil metakrilat ve benzoil peroksit gruplarının
$-\text{C-O}$ grupları pikleri,	
1732 $\text{cm}^{-1}$	: metil metakrilat ve benzoil peroksit gruplarının
$-\text{C=O}$ grupları pikleri,	
2850, 2922 ve 2951 $\text{cm}^{-1}$	: metil metakrilat, benzoil peroksit ve stiren
gruplarının alifatik $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ grupları pikleri,	

$3026 \text{ cm}^{-1}$  : benzoil peroksit ve stiren grubunun aromatik -CH grupları piklerini göstermektedir.

Blok kopolimerler, çözücü (THF) / çöktürücü (petrol eteri) oranından  $\gamma$  değerleri bulunarak karakterize edildi.

Poli (MMA-b-S) blok kopolimerler için çekme deneyleri yapıldı. Bu denemelerde metalden yapılmış iki çene arasında sıkıştırılan polimer örneği tek ekseninde bir tarafa doğru çekildi. Cihazın bir çenesi seçilen sabit bir hızla uzaklaştırılırken örnek bu belirli hızla gerdirildi. Gerdirme hızı 10 mm / dakika olarak seçildi. Ortam sıcaklığı  $25^{\circ}\text{C}$  idi. Cihaza bağlı bilgisayar programı sayesinde deney esnasında elastiklik modülü, çekme dayanımı değerleri bulundu. Kopma uzaması değeri, numunelerin kopan parçaları birleştirilerek ölçülen uzunluğun, çekmeye maruz bırakılmadan önceki uzunluktan çıkartılmasıyla hesaplandı. Blok kopolimerlerin elastiklik modülleri değerlerinin ilgili başlatıcılarınkinden daha büyük olduğu görüldü.

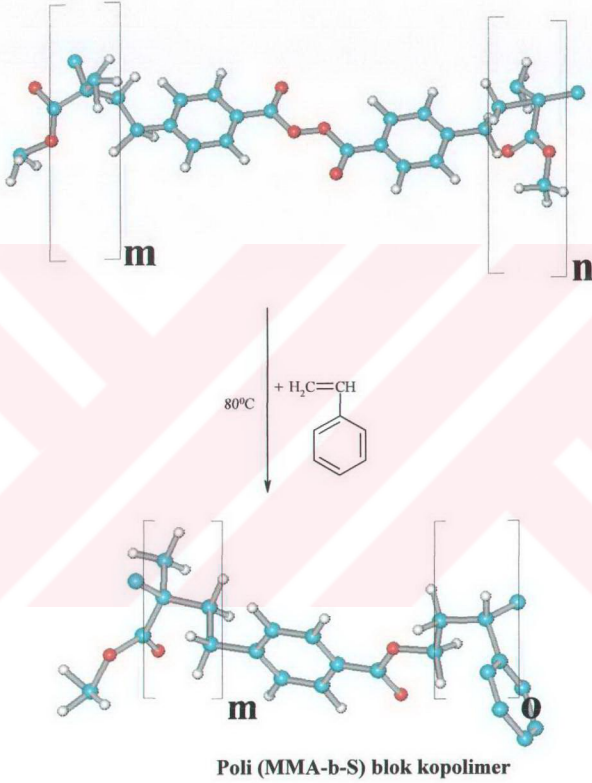
#### 3.4.1. İki Ucu Bromlu-PMMA-Peroksit ile Stirenin Isıl Polimerizasyonu

Stirenin, BBP / CuCl / bpy ve BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemleri ile sentezlenen makroperoksi PMMA başlatıcılarla blok kopolimerizasyonu bölüm 2.3.13 ve 2.3.14'te anlatıldı. Sentezlenen blok kopolimerlerin polimerizasyon şartları ve sonuçları Ek Tablo 5 ve Ek Tablo 6'da verildi. Poli (MMA-b-S) blok kopolimer dönüşümlerinin polimerizasyon zamanına karşı değişim grafikleri ise Ek Şekil 20 ve Ek Şekil 21'de gösterildi.

BBP içeren makroperoksi PMMA başlatıcıların S ile kopolimerizasyonundan sentezlenen blok kopolimerlerin DSC eğrileri Ek Şekil 22'de verildi. Sentezlenen blok kopolimerlerin DSC spektrumlarında  $50.51^{\circ}\text{C}$  sıcaklığında  $T_g$  değeri görüldü.

BBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemi ile sentezlenen makroperoksi PMMA başlatıcılar kullanılarak stirenin blok kopolimerizasyonu ile elde edilen blok kopolimerlerin  $\gamma$  değerleri 1.42, 1.66, 1.47, 1.56, 1.52, 1.60, 1.68, 1.42, 1.66 ve 1.72 (Ek Tablo 5), BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile sentezlenenlerde ise 1.38, 1.40, 1.32, 1.68, 1.48, 1.50, 1.54, 1.50, 1.40 ve 1.64 (Ek Tablo 6) olarak bulundu. Bu değerler ilgili homopolimerlerin  $\gamma$  değerlerinden farklılık göstermektedirler.

Makroperoksi PMMA başlatıcı ile stirenin serbest radikal polimerizasyon reaksiyon mekanizması Şekil 72’de verildi. Molekül modellerinin gösterimi için Hyperchem 7.5 programının (Allinger vd., 2000) MM2 metodu (Allinger, 1977) kullanıldı.



Şekil 72. Makroperoksi PMMA başlatıcı ile stirenin serbest radikal polimerizasyon reaksiyon mekanizması

BBP içeren makroperoksi PMMA başlatıcıların S ile kopolimerizasyonundan sentezlenen blok kopolimerlerin çekme deneylerinde bulunan sonuçlar Ek Tablo 21’de verildi.

### 3.4.2. Brom Uçlu-PMMA-Peroksit ile Stirenin Isıl Polimerizasyonu

Stirenin, t-BuBP / CuCl / bpy ve BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemleri ile sentezlenen makroperoksi PMMA başlatıcılarla blok kopolimerizasyonu 2.3.15 ve 2.3.16 bölümlerinde anlatıldı. Sentezlenen blok kopolimerlerin polimerizasyon şartları ve sonuçları Ek Tablo 7 ve Ek Tablo 8'de verildi. Her iki başlatıcı sistemi ile sentezlenen makroperoksi başlatıcılardan elde edilen poli (MMA-b-S) blok kopolimer dönüşümlerinin polimerizasyon zamanına karşı değişim grafikleri ise Ek Şekil 23 ve Ek Şekil 24'te gösterildi.

t-BuBP içeren makroperoksi PMMA başlatıcıların S ile kopolimerizasyonundan sentezlenen blok kopolimerlerin DSC eğrileri Ek Şekil 25a ve Ek Şekil 25b'de verildi. Sentezlenen blok kopolimerlerin DSC termogramlarına göre; 50.53<sup>0</sup>C sıcaklıkta T<sub>g</sub> (Ek Şekil 25a), 104.24<sup>0</sup>C sıcaklıkta T<sub>k</sub> ve 126.46<sup>0</sup>C sıcaklıkta ise T<sub>m</sub> değerleri görüldü (Ek Şekil 25b).

t-BuBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemi ile sentezlenen makroperoksi PMMA başlatıcılar kullanılarak stirenin blok kopolimerizasyonu ile elde edilen blokların  $\gamma$  değerleri 1.58, 1.44, 1.38, 1.64, 1.68, 1.55, 1.76, 1.58, 1.44 ve 1.64 (Ek Tablo 7), t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile sentezlenenlerde ise 1.66, 1.52, 1.88, 1.72, 1.80, 1.66, 1.80, 1.86, 1.74 ve 1.52 (Ek Tablo 8) olarak bulundu. Bu değerler ilgili homopolimerlerinin  $\gamma$  değerlerinden farklılık göstermektedirler.

t-BuBP içeren makroperoksi PMMA başlatıcıların S ile kopolimerizasyonundan sentezlenen blok kopolimerlerin çekme deneylerinde bulunan sonuçlar Ek Tablo 21'de verildi.

### 3.5. Makroperoksi Başlatıcıların Akrilik Asit Monomeri ile Blok Kopolimerizasyonu

PMMA makroperoksi başlatıcılar ile akrilik asidin farklı zamanlardaki polimerizasyonu ile elde edilen poli (MMA-b-AA) blok kopolimerlerinin sentezi bölüm 2.3.18'de açıklandı. Poli (MMA-b-AA) blok kopolimerleri serbest radikal polimerizasyonu yöntemiyle sentezlendi. Sentezlenen blok kopolimerlerin polimerizasyon şartları ve sonuçları Ek Tablo 24'te verildi. Poli (MMA-b-AA) blok kopolimer dönüşümlerinin polimerizasyon zamanına karşı değişim grafikleri ise Ek Şekil 50'de gösterildi.



Makroperoksi PMMA başlatıcıların AA ile kopolimerizasyonundan sentezlenen blok kopolimerlerin DSC eğrileri Ek Şekil 49a ve Ek Şekil 49b'de verildi. Sentezlenen blok kopolimerlerin DSC termogramlarına göre; 74.67°C sıcaklıkta  $T_g$ , 125.28°C sıcaklıkta ise  $T_k$  değerleri görüldü.

Blok kopolimerler, NMR, FT-IR, GPC, DSC ve fraksiyonlu çöktürme ( $\gamma$  değerleri) yöntemleri ile karakterize edildi. Blok kopolimerlerin  $^1\text{H-NMR}$  ve FT-IR spektrumları sırasıyla Ek Şekil 51 ve Ek Şekil 52'de verildi. FT-IR ve  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında blok kopolimerlerin karakteristik pikleri görüldü.

Blok kopolimerler, çözücü (THF) / çöktürücü (petrol eteri) oranından  $\gamma$  değerleri bulunarak karakterize edildi. Blok kopolimerlerin  $\gamma$  değerleri 1.35, 1.25, 1.30, 1.14 ve 1.25 (Ek Tablo 24) olarak bulundu.

Poli (MMA-b-AA) blok kopolimerlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarına göre;

$\delta$ : 1.0 ppm	: metil metakrilata ait $-\text{CH}_3$ protonlarının,
$\delta$ : 2.0 ppm	: fenil grubuna bağlı $-\text{CH}_2$ protonlarının,
$\delta$ : 2.9 ppm	: metil metakrilata ait $-\text{CH}_2$ protonlarının,
$\delta$ : 3.6 ppm	: metil metakrilat grubunun $-\text{OCH}_3$ protonlarının,
$\delta$ : 4.5 ppm	: akrilik asit grubunun $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ protonlarının,
$\delta$ : 6.0-6.6 ppm	: başlatıcı grubunun aromatik halka protonlarının,
$\delta$ : 8.0 ppm	: akrilik aside ait $-\text{OH}$ protonlarının piklerini

göstermektedir.

Poli (MMA-b-AA) blok kopolimerlerin FT-IR spektrumlarına göre;

746 $\text{cm}^{-1}$	: benzoil peroksit grubunun 1,4 di-substitusyon piki,
1187 ve 1275 $\text{cm}^{-1}$	: metil metakrilat ve benzoil peroksit gruplarının $-\text{C}-\text{O}$ grupları pikleri,
1727 $\text{cm}^{-1}$	: metil metakrilat, akrilik asit ve benzoil peroksit gruplarının $-\text{C}=\text{O}$ grupları pikleri,
2966 ve 3000 $\text{cm}^{-1}$	: metil metakrilat, benzoil peroksit ve akrilik asit gruplarının alifatik $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ grupları pikleri,
3030 $\text{cm}^{-1}$	: benzoil peroksit grubunun aromatik $-\text{CH}$ grupları piklerini,
3227 $\text{cm}^{-1}$	: akrilik asit grubunun $-\text{OH}$ piklerini göstermektedir.

### 3.6. Blok Kopolimerlerin AA Polimerizasyonu ile Multikomponentlerin Sentezi

Poli (MMA-b-S) blok kopolimerlerle akrilik asidin farklı zamanlardaki polimerizasyonu ile elde edilen multikomponentlerin sentezi 2.3.18 ve 2.3.19 bölümlerinde açıklandı. Reaksiyon şartları ve sonuçları Ek Tablo 9 ve Ek Tablo 10'da gösterildi. Poli (MMA-b-S-b-AA) multikomponent dönüşümlerinin polimerizasyon zamanına karşı değişim grafikleri ise Ek Şekil 26 ve Ek Şekil 27'de gösterildi. Poli (MMA-b-S-b-AA) multikomponentleri serbest radikalik polimerizasyonu yöntemiyle sentezlendi.

Multikomponentlerin karakterizasyonu bir Varian / Mercury 200 MHz model NMR, bir Perkin Elmer Spektrom One model FT-IR spektrofotometresi, bir Knauer marka GPC cihazı kullanılarak yapıldı. <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Ek Şekil 28'de ve FT-IR spektrumları Ek Şekil 29'da gösterildi. <sup>1</sup>H-NMR ve FT-IR spektrumlarında multikomponentlerin karakteristik pikleri görüldü. SEM mikrofilmleri ise Şekil 73'te verildi.

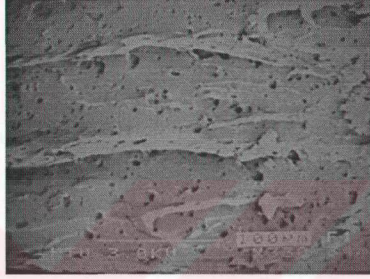
Multikomponentlerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarına göre;

δ: 1.1 ppm	: metil metakrilata ait -CH <sub>3</sub> protonlarının,
δ: 1.9 ppm	: akrilik aside ait -CH <sub>2</sub> protonlarının,
δ: 2.8 ppm	: fenil grubuna bağlı -CH <sub>2</sub> protonlarının,
δ: 3.6 ppm	: metil metakrilat grubunun -OCH <sub>3</sub> ve -CH <sub>2</sub> , stiren ve akrilik asidin -CH protonlarının,
δ: 4.5 ppm	: stirene ait -CH <sub>2</sub> protonlarının,
δ: 5.4, 6.2 ve 6.5 ppm	: stiren ve başlatıcıdan gelen aromatik halka protonlarının,
δ: 7.1 ppm	: akrilik aside ait -OH protonlarının piklerini göstermektedir.

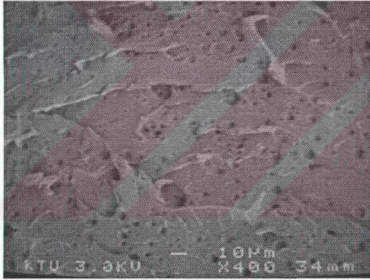
Multikomponentlerin FT-IR spektrumlarına göre;

667 ve 699 cm <sup>-1</sup>	: stiren grubunun mono-substitusyon piki,
755 cm <sup>-1</sup>	: benzoil peroksit grubunun 1,4 di-substitusyon piki,
1150 ve 1193 cm <sup>-1</sup>	: metil metakrilat ve benzoil peroksit gruplarının -C-O grupları pikleri,
1732 cm <sup>-1</sup>	: metil metakrilat ve benzoil peroksit gruplarının -C=O grupları pikleri,

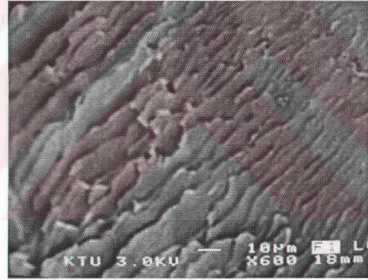
- 2852, 2926 ve 2950  $\text{cm}^{-1}$  : metil metakrilat, benzoil peroksit, stiren ve akrilik asit gruplarının alifatik  $-\text{CH}_3$  ve  $-\text{CH}_2$  grupları pikleri,  
 3025  $\text{cm}^{-1}$  : benzoil peroksit ve stiren grubunun aromatik  $-\text{CH}$  grupları piki,  
 3443  $\text{cm}^{-1}$  : akrilik asit grubunun  $-\text{OH}$  piklerini göstermektedir.



a



b



c

- a) Deney no: 77 Ek Tablo 10 (x330)  
 b) Deney no: 77 Ek Tablo 10 (x400)  
 c) Deney no: 78 Ek Tablo 10 (x600)

Şekil 73. Poli (MMA-b-S-b-AA) multiblok kopolimerlerinin SEM mikrofilmleri

Poli (MMA-b-S-b-AA) multikomponent kopolimerinin karakterizasyonu Setaram DSC 141 model diferansiyel taramalı kalorimetri ile yapılarak camsı geçiş sıcaklığı değerleri tayin edildi. Sentezlenen multikomponentlerin DSC eğrileri ise Ek Şekil 30'da

verildi. Multikomponentlerin DSC termogramlarında  $65.52^{\circ}\text{C}$  sıcaklığında  $T_g$  değeri görüldü.

Multikomponentler, çözücü (THF) / çöktürücü (petrol eteri) oranından  $\gamma$  değerleri bulunarak karakterize edildi. BBP'den CuCl / bpy katalizörü ile elde edilen PMMA başlatıcılı poli (MMA-b-S) blok kopolimerin AA polimerizasyonu ile sentezlenen multikomponentlerinin  $\gamma$  değerleri 1.25, 1.32, 1.32, 1.30, 1.28, 1.30, 1.26, 1.40 ve 1.34 (Ek Tablo 9) olarak bulundu. BBP / CuBr / bpy katalizörü ile elde edilen PMMA başlatıcılı poli (MMA-b-S) blok kopolimerin AA polimerizasyonu ile sentezlenen multikomponentlerinin  $\gamma$  değerleri ise 1.28, 1.32, 1.30, 1.26, 1.23, 1.30, 1.34, 1.30 ve 1.28 (Ek Tablo 10) olarak bulundu. Bu değerler ilgili homopolimerlerinin  $\gamma$  değerlerinden farklılık göstermektedirler.

### 3.7. Graft Kopolimerlerin Sentezi

PMMA makroperoksi başlatıcılar ile PBd (polibutadien) ve RSS-3'ün (doğal kauçuk) farklı zamanlardaki polimerizasyonu ile elde edilen çapraz bağlı graft kopolimerlerinin sentezi bölüm 2.3.20, 2.3.21, 2.3.22, 2.3.23, 2.3.24, 2.3.25, 2.3.26 ve 2.3.27'de açıklandı. Polimerizasyon şartları ve sonuçları Ek Tablo 11, Ek Tablo 12, Ek Tablo 13, Ek Tablo 14, Ek Tablo 15, Ek Tablo 16, Ek Tablo 17 ve Ek Tablo 18'de verildi.

Graft kopolimerlerin karakterizasyonu Perkin Elmer Spektrum One model FT-IR spektrofotometre ve Setaram DSC 141 model DSC cihazı kullanılarak yapıldı. Graft kopolimerlerin DSC eğrilerinden  $T_g$ ,  $T_k$  ve  $T_m$  değerleri tayin edildi. Graft kopolimerlerin FT-IR spektrumlarında karakteristik pikler görüldü.

Çapraz bağlı graft kopolimerlerin  $\text{CHCl}_3$ 'deki  $q_v$  (şişme oranları) değerleri bulundu. Çapraz bağlanmadaki artma ile şişme oranındaki azalma kapasite özelliği ile karşılaştırıldığında, ters orantılı olduğu görüldü.

BBP / CuBr / bpy sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile PBd ve doğal kauçuktan sentezlenen graft kopolimerlerin çekme deneylerinde bulunan sonuçlar Ek Tablo 22'de verildi.

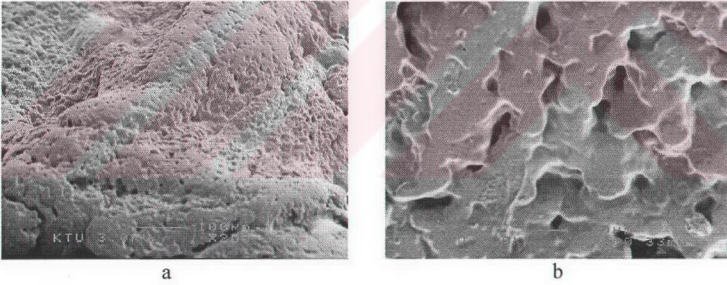
### 3.7.1. PMMA Başlatıcılar ile Polibutadienin Graft Kopolimerleri

Farklı başlatıcı sistemleri kullanarak sentezlenen BBP ve t-BuBP içeren makroperoksi başlatıcılar ile PBd'nin graft kopolimerizasyonu yapıldı. Polimerizasyon şartları ve sonuçları Ek Tablo 11, Ek Tablo 12, Ek Tablo 15 ve Ek Tablo 16'da verildi. BBP ve t-BuBP kullanılarak sentezlenen PMMA makroperoksi başlatıcıların PBd ile elde edilen graft kopolimerler dönüşümlerinin polimerizasyon zamanına karşı değişim grafikleri Ek Şekil 31, Ek Şekil 32, Ek Şekil 33 ve Ek Şekil 34'te gösterildi.

PMMA makroperoksi başlatıcılar ile polibutadienden elde edilen graft kopolimerlerin  $q_v$  değerlerinin polimerleşme zamanına göre çizilen grafikleri Ek Şekil 43'te gösterildi. Polimerizasyon süresi arttıkça graft kopolimerlerin  $q_v$  değerlerinin azaldığı görüldü.

PMMA içeren başlatıcılar ile PBd'nin graft kopolimerinin DSC eğrileri Ek Şekil 35'te gösterildi. DSC termogramlarında  $43.14^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta  $T_g$  değeri görüldü.

PMMA içeren başlatıcılar ile PBd'nin graft kopolimerinin FT-IR spektrumları Ek Şekil 36'da, SEM mikrofilmleri Şekil 74'te verildi.



- a) Deneş no: 82 Ek Tablo 11 (x200)  
b) Deneş no: 82 Ek Tablo 11 (x1000)

Şekil 74. Poli (MMA-g-PBd) graft kopolimerinin SEM mikrofilmleri

PBd içerikli graft kopolimerlerin FT-IR spektrumlarına göre;

- $750\text{ cm}^{-1}$  : benzoil peroksit grubunun 1,4 di-substitusyon piki,  
 $1149\text{ ve }1192\text{ cm}^{-1}$  : metil metakrilat ve benzoil peroksit gruplarının -C-

O grupları pikleri,

1732 cm <sup>-1</sup>	: metil metakrilat ve benzoil peroksit gruplarının –
C=O grupları pikleri,	
2851 ve 2949 cm <sup>-1</sup>	: metil metakrilat, benzoil peroksit ve polibutadien
gruplarının alifatik –CH <sub>2</sub> ve –CH grupları pikleri,	
3025 cm <sup>-1</sup>	: benzoil peroksit grubunun aromatik –CH grupları
piklerini göstermektedir.	

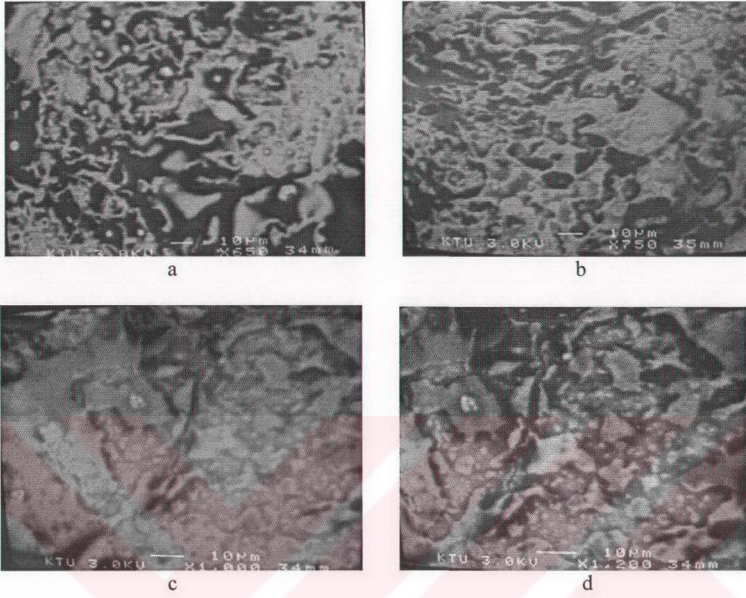
### 3.7.2. PMMA Başlatıcılar ile Doğal Kauçuğun Graft Kopolimerleri

Farklı başlatıcı sistemleri kullanarak sentezlenen BBP ve t-BuBP içeren başlatıcılar ile doğal kauçuğun graft kopolimerizasyonu yapıldı. Polimerizasyon şartları ve sonuçları Ek Tablo 13, Ek Tablo 14, Ek Tablo 17 ve Ek Tablo 18’de verildi. PMMA makroperoksi başlatıcıların doğal kauçuk ile elde edilen graft kopolimer dönüşümlerinin polimerizasyon zamanına karşı değişim grafikleri Ek Şekil 37, Ek Şekil 38, Ek Şekil 39 ve Ek Şekil 40’da gösterildi.

PMMA makroperoksi başlatıcılar ile doğal kauçuktan elde edilen graft kopolimerlerin  $q_v$  değerlerinin polimerleşme zamanına göre çizilen grafikleri Ek Şekil 44’te gösterildi. Polimerizasyon süresi arttıkça graft kopolimerlerin  $q_v$  değerlerinin azaldığı görüldü.

PMMA içeren başlatıcılar ile doğal kauçuğun graft kopolimerinin DSC eğrileri Ek Şekil 41’de gösterildi. PMMA içeren başlatıcılar ile doğal kauçuğun graft kopolimerlerin DSC termogramlarında, 55.06<sup>0</sup>C sıcaklıkta camsı geçiş sıcaklığı, 104.82<sup>0</sup>C sıcaklıkta kristallenme sıcaklığı ve 182.57<sup>0</sup>C sıcaklıkta ise kristal erime sıcaklığı görüldü.

PMMA içeren başlatıcılar ile doğal kauçuğun graft kopolimerinin FT-IR spektrumları Ek Şekil 42’de, SEM mikrofilmleri Şekil 75’te verildi.



- a) Deneý no: 92 Ek Tablo 13 (x650)  
 b) Deneý no: 92 Ek Tablo 13 (x750)  
 c) Deneý no: 92 Ek Tablo 13 (x1000)  
 d) Deneý no: 92 Ek Tablo 13 (x1200)

Şekil 75. Poli (MMA-g-doğal kauçuk) graft kopolimerinin SEM mikrofilmleri

Doğal kauçuk içerikli graft kopolimerlerin FT-IR spektrumlarına göre;

- 749  $\text{cm}^{-1}$  : benzoil peroksit grubunun 1,4 di-substitusyon piki,  
 1148 ve 1193  $\text{cm}^{-1}$  : metil metakrilat ve benzoil peroksit gruplarının  
 -C-O grupları pikleri,  
 1733  $\text{cm}^{-1}$  : metil metakrilat ve benzoil peroksit gruplarının  
 -C=O grupları pikleri,  
 2855, 2950 ve 2959  $\text{cm}^{-1}$  : metil metakrilat, benzoil peroksit ve doğal kauçuk  
 gruplarının alifatik -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub> ve -CH grupları pikleri,  
 3000  $\text{cm}^{-1}$  : benzoil peroksit grubunun aromatik -CH grupları  
 piklerini göstermektedir.

### 3.8. Çekme Deneyleri

Makroperoksi başlatıcıların çekme deneylerinde elde edilen sonuçlar Ek Tablo 19, 20'de, blok kopolimerlerden elde edilenler Ek Tablo 21, graft kopolimerlerden elde edilenler Ek Tablo 22 ve çeşitli oranlardaki makroperoksi başlatıcı-odun unu karışımlarından elde edilenler ise Ek Tablo 23'te gösterildi. Numunelerin çekme dayanımları (16) denklemine uygun olarak hesaplandı.

$$\sigma_{\varphi} = \frac{F_{\text{maks}}}{A_0} = \frac{F_{\text{maks}}}{\pi \frac{d^2}{4}} \quad (16)$$

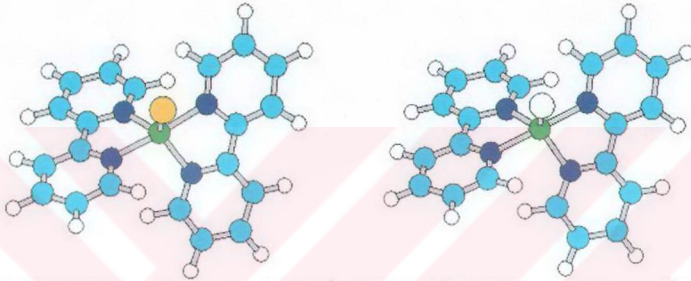
Makrobaşlatıcıların elastiklik modülleri 2245.4 ile 3391.0 MPa, çekme dayanımları 19.5 ile 79.0 MPa, kopma uzamaları ise % 2.0 ile % 7.0 arasında değişim gösterdi. Blok kopolimerlerin elastiklik modülleri 2785.4 ile 3562.4 MPa, çekme dayanımları 25.0 ile 30.0 MPa, kopma uzamaları ise % 3.0 ile % 8.0 arasında değişti. PBd içerikli graft kopolimerlerin elastiklik modülleri 48.8 ve 245.2 MPa, çekme dayanımları 9.8 ve 35.7 MPa, kopma uzamaları ise % 50 ve 35 olarak bulundu. Doğal kauçuk içerikli graft kopolimerlerin elastiklik modülü 262.6 MPa, çekme dayanımı 30.0 MPa, kopma uzaması ise % 45 olarak görüldü. Polimerlerin elastiklik modüllerinin ve çekme dayanımlarının, molekül ağırlığı, polimerizasyon sıcaklığı ve zamanı ile doğru orantılı olduğu belirlendi.

Ağırlıkça % 75 polimer ihtiva eden makroperoksi başlatıcı-odun unu karışımının elastiklik modülü 4308.6 MPa, çekme dayanımı 62.2 MPa, kopma uzaması ise % 3.0, % 70 polimer ihtiva edeninkinin elastiklik modülü 3052.9 MPa, çekme dayanımı 45.1 MPa, kopma uzaması ise % 2.0, % 60 polimer ihtiva edeninkinin elastiklik modülü 2852.8 MPa, çekme dayanımı 66.8 MPa, kopma uzaması ise %2.0, % 50 polimer ihtiva edeninkinin elastiklik modülü 1518.0 MPa, çekme dayanımı 27.5 MPa, kopma uzaması ise % 2.0, % 40 polimer ihtiva edeninkinin elastiklik modülü 864.2 MPa, çekme dayanımı 24.2 MPa, kopma uzaması ise % 2.0 olarak bulundu. Ek Şekil 53 ve Ek Şekil 54'te sırasıyla PMMA makroperoksi başlatıcı-odun unu karışımlarının elastiklik modülü-polimer oranı ve çekme dayanımı-polimer oranı grafikleri gösterildi.



### 3.9. 2,2'-Bipiridin-CuBr ve 2,2'-Bipiridin-CuCl Başlatıcı Sistemleri için Hesaplamalar

2,2'-bipiridin-CuBr ve 2,2'-bipiridin-CuCl başlatıcı sistemleri moleküler mekanik yöntemi (MM2) kullanılarak incelendi. Şekil 76'da görüldüğü gibi 2,2'-bipiridin-CuBr kompleksindeki Cu-Br mesafesi,  $r_{\text{Cu-Br}}$ , 2.3299 Å olarak hesaplandı. 2,2'-bipiridin-CuCl kompleksindeki Cu-Cl mesafesi,  $r_{\text{Cu-Cl}}$ , ise 2.1829 Å olarak bulundu.



2,2'-bipiridin-CuBr kompleksi  $r_{\text{Cu-Br}} = 2.3299 \text{ \AA}$  2,2'-bipiridin-CuCl kompleksi  $r_{\text{Cu-Cl}} = 2.1829 \text{ \AA}$

Şekil 76. 2,2'-bipiridin-CuBr ve 2,2'-bipiridin-CuCl kompleksleri

#### 4. TARTIŞMA

Bu çalışmada, mono- ve di-bromometil benzoil peroksit grupları içeren PMMA başlatıcıları, bromometil benzoil t-butil peroksi ester (t-BuBP) ve bis (4-bromometil benzoil) peroksit (BBP), CuCl / bpy 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 miktarına ait sonuçlar bu maddelerin teorik değerlerine çok yakın çıktığından, t-BuBP ve BBP'ye yeterince peroksijen bağlandığı görüldü.

Sentezlenen 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 CuCl, CuBr ve bpy eşdeğer miktarlarda reaksiyona sokuldu. Yapılan çalışmalarda sıcaklığın ve polimerleşme süresinin polimerizasyona etkisi incelendi. 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. PMMA başlatıcılarla MMA monomeri arasındaki %95'e ulaşan yüksek dönüşümler bromometil başlatıcıların atom transfer radikal polimerizasyonda 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<sup>0</sup>C üzerine çıkılmadı. Böylece peroksi gruplarının bozulmaması sağlanarak blok, multikomponent ve graft kopolimerlerin sentezine imkan verildi.

PMMA makroperoksi başlatıcıların Ek Tablo 1, Ek Tablo 2, Ek Tablo 3, Ek Tablo 4' te verilen  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_n$  ve heterojenlik indisi ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) değerleri GPC sonuçlarından elde edildi. Heterojenlik indisi değerlerinin 1.2 ile 1.6 arasında değiştiği gözlemlendi. Heterojenlik indislerinin nispeten düşük oluşu, yapılan makroperoksi başlatıcı sentezi için, ATRP

reaksiyonlarının kontrollü reaksiyonlar olduğunun bir göstergesidir. BBP / CuBr / bpy katalizörleri kullanılarak sentezlenen PMMA makroperoksi başlatıcıların ağırlıkça yüzde dönüşümleri BBP / CuCl / bpy katalizörü kullanılarak sentezlenenlerinkinden daha büyük fakat molekül ağırlıklarının daha düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca BBP / CuBr / bpy katalizörleri kullanılarak sentezlenen PMMA makroperoksi başlatıcıların heterojenlik indisleri BBP / CuCl / bpy katalizörü kullanılarak sentezlenenlerinkinden daha küçüktür. Benzer şekilde, t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen polimetil metakrilat başlatıcıların molekül ağırlıklarının ve heterojenlik indislerinin, t-BuBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemi ile elde edilenlerinkinden daha küçük, ağırlıkça yüzde dönüşümlerinin ise daha büyük olduğu görüldü. PMMA makroperoksi başlatıcıların sentezinde CuBr katalizörünün CuCl katalizörüne göre, heterojenlik indisi daha düşük polimerlerin sentezine yol açması, CuBr katalizörünün daha kontrollü bir reaksiyon sağladığını gösterir.

BBP kullanılarak sentezlenen PMMA makroperoksi başlatıcıların molekül ağırlıklarının t-BuBP kullanılarak sentezlenen PMMA makroperoksi başlatıcılarınkinden 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 PMMA başlatıcıların stiren ve akrilik asit polimerizasyonu ile poli (MMA-b-S) ve poli (MMA-b-AA) 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 polimetil metakrilat başlatıcıları, stiren ve akrilik asit monomeriyle kopolimerizasyonunda karakteristik makrobaşlatıcı davranışı gösterdi (Hazer vd., 1994; Hazer, 1992). Polimetil metakrilat 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, fraksiyonlu çöktürme, diferansiyel taramalı kalorimetri, jel geçirgenlik kromatografisi ve taramalı elektron mikroskopu teknikleri kullanıldı.

t-BuBP / CuCl / bpy, t-BuBP / CuBr / bpy, BBP / CuCl / bpy ve BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemleri ile MMA'nın atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi

kullanılarak elde edilen makroperoksi başlatıcılar, S'nin 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10 ve 12 saatlik blok kopolimerizasyonu ile poli (MMA-b-S) blok kopolimerlerine dönüştürüldü. Blok kopolimerlerin sentezine ilişkin sonuçlar Ek Tablo 5, Ek Tablo 6, Ek Tablo 7, Ek Tablo 8 ve Ek Tablo 24'te görülmektedir. Blok kopolimerlerin ilgili makroperoksi başlatıcılarına göre molekül ağırlıklarının artışı blok kopolimer zincirinin uzadığını dolayısıyla blok kopolimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. BBP ile sentezlenen polimetil metakrilat başlatıcıların stiren ile kopolimerizasyon veriminin, t-BuBP ile sentezlenen polimetil metakrilat başlatıcıların stiren ile kopolimerizasyon veriminden daha yüksek olduğu görüldü.

Sentezlenen blok kopolimer grupları içerisinde molekül ağırlıkları en büyük olan grup, BBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcılar ile sentezlenen blok kopolimerlerin oluşturduğu gruptur. Genel itibariyle CuCl / bpy katalizörü kullanılan başlatıcılar ile sentezlenen blok kopolimerlerin molekül ağırlıkları, CuBr / bpy katalizörü kullanılan başlatıcılar ile sentezlenenlerinkinden daha büyüktür. Fakat sentezlenen blok kopolimerlerin heterojenlik indislerinde bu durumun tersi görüldü. Yani CuBr / bpy katalizörü kullanılan başlatıcıların S ile elde edilen blok kopolimerlerin heterojenlik indeksleri CuCl / bpy katalizörü kullanılan başlatıcılar ile sentezlenen blok kopolimerlerinkine göre daha küçüktür. Heterojenlik indislerinin düşük olması amaçlandığında CuBr / bpy katalizörü kullanılarak sentezlenen PMMA başlatıcıların S ile blok kopolimer sentezinde daha etkin olduğu söylenebilmektedir.

Blok kopolimerler fraksiyonlu çöktürme yöntemiyle de karakterize edildi. Fraksiyonlu çöktürme deneylerinde bulunan blok kopolimerlerin  $\gamma$  değerleri ilgili homopolimerlerinki arasında bir değere sahip olmaları blok kopolimer oluşumunun ayrı bir kanıtıdır.  $\gamma$  değerleri PS için 3.0-3.5 ve PMMA için 0.50-0.55'dir ve kopolimerizasyon sırasında oluşan homopolimerlerin miktarı ihmal edilebilmektedir (Hazer, 1978).

Poli (MMA-b-S) blok kopolimerinin akrilik asit polimerizasyonu ile poli (MMA-b-S-b-AA) multikomponentler sentezlendi ve karakterizasyonları için spektroskopik metotlar, fraksiyonlu çöktürme, diferansiyel taramalı kalorimetri, jel geçirgenlik kromatografisi ve taramalı elektron mikroskopu teknikleri kullanıldı. Makroperoksi başlatıcılardan elde edilen 'aktif' blok kopolimerler, multikomponent kopolimerlerini elde etmek için termal olarak bir polimerizasyonu başlatabilmektedirler. Böylece zincirde hala bozunmamış peroksijen grupları ihtiva eden blok kopolimerler poli (MMA-b-S-b-AA) multikomponentlerini vermek için AA'in polimerizasyonunda kullanıldı. Bu durum blok

kopolimerlerde peroksijen gruplarının bulunduğunu ve multikomponent eldesinde rol aldığını doğruladı (Hazer ve Savaşkan, 1998).

Sentezlenen multikomponentlerin molekül ağırlıkları blok kopolimerlerinkinden daha büyüktür. Bu, zincir uzamasının gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. Ayrıca multikomponentlerin çöktürücü / çözücü oranlarının ilgili homopolimerlerinkinden farklı olması multikomponent yapısını doğrulamaktadır.

Makromonomerik PMMA başlatıcı ile polibutadienin ve doğal kauçuğun polimerizasyonundan graft kopolimerler elde edildi. Makroperoksi PMMA başlatıcıların sahip olduğu aktif peroksijen grupları, polibutadien ve doğal kauçuk ile çapraz bağlı kopolimerler oluşturdu (Hazer ve Savaşkan, 1998). Çapraz bağlı graft kopolimerlerin genel organik çözücülerde çözünmeyişi çapraz bağlı yapının gerçekleştiğini göstermektedir. Reaksiyon şartları ve sonuçları Ek Tablo 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 ve 18'de verildi. Graft kopolimerlerin FT-IR spektrumları Ek Şekil 36 ve Ek Şekil 42'de görülmektedir.

Graft kopolimerlerdeki şişme deneyleri ağırlık esasına göre yüzde şişme olarak hesaplandı. 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, multikomponentlerin ve çapraz bağlı graft kopolimerlerin termal analizleri DSC cihazı ile elde edildi. DSC analizlerine göre polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları, kristallenme sıcaklıkları ve kristal erime sıcaklıkları değerleri tayin edildi. Farklı başlatıcı sistemleri kullanılarak sentezlenen PMMA başlatıcılar 75-80<sup>0</sup>C aralığında camsı geçiş sıcaklığı gösterdiler. Bu başlatıcılardan serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenen poli (MMA-b-S) blok kopolimerler 50<sup>0</sup>C civarında camsı geçiş sıcaklığı, 104<sup>0</sup>C civarında kristallenme sıcaklığı ve 126<sup>0</sup>C civarında kristal erime sıcaklığı gösterdiler. Poli (MMA-b-AA) blok kopolimerleri için 75<sup>0</sup>C civarında camsı geçiş sıcaklığı, 125<sup>0</sup>C civarında kristal erime sıcaklığı görüldü. Poli (MMA-b-S-b-AA) multikomponentler 66<sup>0</sup>C civarında camsı geçiş sıcaklığı gösterdiler. PBd içerikli graft kopolimerler 43<sup>0</sup>C, doğal kauçuk içerikli graft kopolimerler ise 55<sup>0</sup>C civarında camsı geçiş sıcaklığı, 105<sup>0</sup>C civarında kristallenme sıcaklığı ve 183<sup>0</sup>C civarında

kristal erime sıcaklığı gösterdiler. Blok kopolimerler için  $T_g$  değeri yanında  $T_m$  değerinin de olması yapılarında kristalin ve amorf bölgelerin bulunduğunu göstermektedir.  $T_g$  değerleri, homo PMMA için  $105^{\circ}\text{C}$ , homo PS için  $100^{\circ}\text{C}$ , homo PAA için  $106^{\circ}\text{C}$ , PBd (cis) için  $-102^{\circ}\text{C}$ , doğal kauçuk için  $-73^{\circ}\text{C}$  olarak verilmiştir (Brandrup ve Immergut, 1975). PMMA başlatıcıların  $T_g$  değerlerinin homopolimerlerinkine göre azaldığı görüldü. Blok kopolimer durumunda, yapıya S monomeri girdiği için blok kopolimerin  $T_g$  değeri başlatıcıya göre nispeten düşmüştür. Poli (MMA-b-AA) blok kopolimerinin  $T_g$  değeri Poli (MMA-b-S) blok kopolimerinin  $T_g$  değerinden büyük olması yapıdaki daha büyük  $T_g$ 'ye sahip AA birimlerinden dolayıdır. Multikomponent durumunda yapıya AA monomeri girişi  $T_g$  değerini blok kopolimere göre artırmaktadır. PBd ve doğal kauçuk içerikli graft kopolimerlerin  $T_g$  değerleri ise yapılarındaki PBd ve doğal kauçuktan dolayı başlatıcılarınkinden daha küçüktür.

BBP kullanılarak sentezlenen polimerlerin elastiklik modülleri 2380, 2857, 3212, 3391, 2550, 2245 MPa, çekme dayanımları 29.5, 40.0, 57.5, 79.0, 34.0, 19.5 MPa, % kopma uzamaları 5.0, 4.0, 6.0, 7.0, 3.0, 2.0 olarak bulundu. t-BuBP kullanılarak sentezlenen polimerlerin elastiklik modülleri 2306, 2611, 2785, 3176 MPa, çekme dayanımları 34.5, 37.0, 46.5, 45.5 MPa, % kopma uzamaları ise 3.0, 4.0, 6.0, 5.0 olarak bulundu. Askeland'e göre (1988), homo PMMA için elastiklik modülü 2400-3100 MPa, çekme dayanımı 41-83 MPa ve Fried'e göre (1995), kopma uzaması % 2-10'dur. Sentezlenen polimerler, verilen bu değerlere uyum göstermektedirler. Polimerizasyon sıcaklığı ve zamanı arttıkça polimerlerin elastiklik modülü ve çekme dayanımının da arttığı görüldü. Sıcaklık ve zaman artışı ile daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edildi. Molekül ağırlığındaki artış, lineer yapıdaki polimerlerde zincir boyunun uzamasıyla gerçekleşmektedir. Numune boyunca sıralanan uzun zincirler, numunenin kopmasını zorlaştırmakta ve böylece çekme dayanımını ve elastiklik modülü artmaktadır.

BBP'li başlatıcılar kullanılarak sentezlenen poli (MMA-b-S) blok kopolimerlerin, elastiklik modülleri 3004, 3275, 3562 MPa, çekme dayanımları 25.0, 26.0, 27.5 MPa, % kopma uzamaları ise 8.0, 3.0, 7.5 olarak bulundu. t-BuBP'li başlatıcılar kullanılarak sentezlenen poli (MMA-b-S) blok kopolimerlerin ise, elastiklik modülleri 2785, 3146, 3355 MPa, çekme dayanımları 28.5, 29.0, 30.0 MPa, % kopma uzamaları ise 4.0, 3.0, 6.5 olarak bulundu. Fried'e göre (1995), homo PS için elastiklik modülü 2800-3500 MPa, Uyanık'a göre (1990), çekme dayanımı 25-50 MPa ve kopma uzaması ise % 2'dir. Bu verilere göre homo PS'in elastiklik modülü, homo PMMA'ninkinden daha büyük iken

çekme dayanımı daha küçüktür. Bundan dolayı, blok kopolimerlerdeki polistiren bloğu, elastiklik modülünü ilgili başlatıcıya göre artırırken, çekme dayanımını ise azaltmaktadır. Blok kopolimerin elastiklik modülleri ve çekme dayanımları ilgili homo polimerlerinkiler arasındadır. Bu sonuç kopolimer oluşumunun diğer bir kanıtıdır.

PBd içerikli graft kopolimerlerin elastiklik modülleri 48.8 ve 245.2 MPa, çekme dayanımları 9.8 ve 35.7 MPa, kopma uzamaları ise % 50 ve 35, doğal kauçuk içerikli graft kopolimerlerin elastiklik modülü 262.6 MPa, çekme dayanımı 30.0 MPa, kopma uzaması ise % 45'tir. PBd'nin çekme dayanımı 24 MPa, doğal kauçuğun çekme dayanımı 17.2-24.4 MPa, elastiklik modülü 17 MPa, kopma uzaması ise % 450-510 olarak verilmektedir (Askeland, 1988; Smith, 1996). Graft kopolimer durumunda yapıya PMMA birimleri girdiğinden elastiklik modülü, çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri azalma görülmektedir. En büyük kopma uzaması değerleri sentezlenen graft kopolimerlerde görülmektedir. Sentezlenen graft kopolimerlerin kopma uzaması değerlerinin PMMA makroperoksi başlatıcılara göre büyük oluşu daha elastik bir yapıya sahip olmalarının sonucudur. PMMA makroperoksi başlatıcıların kırılabilirliği, PBd ve doğal kauçuk birimlerinin yapıya girmesiyle azalma göstermiş ve yapı daha elastik bir hal almıştır.

Makroperoksi başlatıcı-odun unu karışımlarının elastiklik modülleri, çekme dayanımları ve kopma uzamaları ağırlıkça yüzde polimer miktarı oranı arttıkça artış göstermektedirler. Odun unu polimer örneğini daha sert ve dayanıklı bir hale getirmektedir. Bu karışımlara tekrar şekil verilebilmekte ve böylece malzeme tekrar kalıplanıp yeniden kullanabilmektedir.

Sentezlenen makroperoksi başlatıcıların, blok kopolimerlerin, multikomponentlerin 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. PMMA makroperoksi başlatıcıların SEM mikrofilmlerinde genelde kırık yüzey yapısı görüldü. Blok ve multikomponent kopolimerlerin SEM mikrofilmlerinde homojenlik iyiydi (Ek Şekil 51, 52). Graft kopolimerlerin SEM mikrofilmleri gözenekli yüzeyler gösterdi (Ek Şekil 53, 54). Graft kopolimerlerin mikrofilmlerde polibutadien ve doğal kauçuk birimleri PMMA matriksi içinde gözlemlendi. Polibutadien ve doğal kauçuk gruplarının makroperoksi başlatıcıların lineer yapısında çapraz bağlar oluşturduğu görüldü. Gözenekli yapı çapraz bağlanmayı göstermektedir. Polibutadien ve doğal kauçuktaki vinil gruplarının bolluğu nedeniyle fazla miktarda PMMA birimleri yüzeyde gözlemlendi.

2,2'-bipridin-CuBr ve 2,2'-bipiridin-CuCl başlatıcı sistemleri için moleküler mekanik yöntemi ile hesaplanan  $r_{\text{Cu-Br}}$  ve  $r_{\text{Cu-Cl}}$  değerleri sırasıyla 2.3299Å, 2.1829Å'dır. 2,2'-bipridin-CuBr başlatıcısındaki Cu-Br bağı, 2,2'-bipiridin-CuCl başlatıcısındaki Cu-Cl bağından daha kararsız ve daha zayıftır. 2,2'-bipridin-CuBr başlatıcı sistemindeki  $r_{\text{Cu-Br}}$  mesafesi 2,2'-bipiridin-CuCl başlatıcısındaki  $r_{\text{Cu-Cl}}$  mesafesinden daha büyük olduğu için kırılması daha kolaydır. Bu nedenle 2,2'-bipridin-CuBr başlatıcı sistemi ile daha yüksek dönüşümler elde edilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar incelendiğinde, 2,2'-bipridin-CuBr başlatıcı sistemi, 2,2'-bipiridin-CuCl başlatıcı sisteminden daha etkin olarak MMA monomerinin atom transfer radikal polimerizasyonunu başlatmıştır.





## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada farklı polimerizasyon metotlarıyla elde edilen makrobaşlatıcılar, blok kopolimerler, multikomponentler, graft kopolimerler kimyasal ve fiziksel metotlarla karakterize edildi. Karakterizasyon için en çok spektroskopik metotlar tercih edildi. Blok kopolimer oluşumunu doğrulamak için ek olarak çok güvenilir ve pratik bir metot olan fraksiyonlu çöktürme işlemi uygulandı. Bu yöntemle elde edilen sonuçlar blok kopolimer yapısını doğrulamaktadır.

t-BuBP ve BBP'nin MMA 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 verimi ve molekül ağırlığını etkileyen parametreler ayrı ayrı incelendi ve bölüm 4'deki Tartışma kısmında verildi. Bu kısımdan da görülebileceği gibi, reaksiyon süresinin ve sıcaklığının artışı, ATRP teorisine uygun olarak oluşan ürünün verimini ve molekül ağırlığını artırmaktadır. 40<sup>0</sup>C sıcaklıkta 72 saat süreyle yapılan ATRP reaksiyonunda ağırlıkça verimin % 95'in üzerinde oluşu MMA monomerinin ATRP reaksiyonlarında uygun bir monomer olduğunu ve -CH<sub>2</sub>Br gruplarının da uygun bir başlatıcı grup olduğunu kanıtladı. Halojen değişimi ile gerçekleştirilen başlatıcı sentezlerindeki verim nispeten daha düşüktü. Bu yüzden, yapılan başlatıcı sentezlerinde, halojen değişiminin daha iyi polimerizasyon kontrolü sağlamadığı sonucu çıkarılabilmektedir.

Elde edilen blok kopolimerler aktif peroksi grupları taşıdıklarından dolayı akrilik asidin serbest radikal polimerizasyonunda kullanılarak multikomponent kopolimerler sentezlendi. Blok kopolimerlerdeki polimer bloğuna akrilik asidin bağlanması, blok kopolimerlerde peroksijen gruplarının bulunduğunu ve multikomponent eldesinde makromonomerik başlatıcı gibi davrandığını doğruladı. Multikomponentler, spektroskopik ve fraksiyonlu çöktürme metotları kullanılarak karakterize edildi. Bu yöntemler multikomponent oluşumunu doğrulamaktadır. Multikomponent sentezinde yapıya farklı monomerlerin sokulması, istenen özellikte polimerlerin sentez edebileceğini ve zincir uzunluğunun değişebileceğini göstermektedir.

Makroperoksi PMMA başlatıcılar, polimerik zincirde ayrışmamış peroksijen grupları içerdiği için PMMA zincirine polibutadienin ve doğal kauçuğun graft

kopolimerizasyonu başarıyla gerçekleştirildi. Çapraz bağ oranı polimerizasyon süresi ile ilişkilidir. Polimerizasyon süresi artıkça çapraz bağ oranı artmakta ve bu da gözeneklerin küçülmesine neden olmaktadır. Aynı zamanda, şişme oranı ( $q_v$ ) değerlerinin azalması da bu sonucu doğrulamaktadır.

Sentezlenen blok kopolimerlerin çekme deneylerinde elde edilen nispeten yüksek sayılabilecek elastiklik modülü ve çekme dayanımı verileri, polimerlerin malzeme olarak kullanılabilceğini gösterebilmektedir.

Mekanik testler makroperoksi başaltıcı-odun unu karışımlarının ahşap malzemelere göre daha üstün özelliklere sahip olduklarını gösterdi. Ahşap malzeme-polimer karışımları ahşap malzemelerin dezavantajları olan böceklere, korozyona, hava ve nem etkisiyle çürümeye karşı daha dayanıklıdır.

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 ortamdan uzaklaştıracak ya da geri dönüşümünü yapabilecek yöntemler için çalışılmalıdır.

## 6. KAYNAKLAR

- Adachi, K., Nakamoto, T. ve Kotaka, T., 1999. Swelling Equilibrium of Solution Cross-Linked Polybutadiene Networks in Polyisoprene Solutions, Macromolecules, 22, 3106-3111.
- Allcock, H. R. ve Lampe, F. W., 1981. Contemporary Polymer Chemistry, Prentice-Hall Inc., New Jersey.
- Allinger, N. L. 1977. Conformational-Analysis.130. MM2 - Hydrocarbon Force-Field Utilizing V1 and V2 Torsional Terms, J Am Chem Soc., 99, 8227-8234.
- Allinger, N. L., Kollman, P., Jorgensen, W., Karplus, M., Poljack, J. R., Huber, R., Sieker, L. C., Blundell, T. L., Kim, S. H. ve Teeter, M. M. 2000. Hyperchem Version 7.5, Hypercube, USA.
- Allport, D. C. ve Janes, W. H., 1973. Block Copolymers, Applied Science Publishers Ltd., London.
- Ando, T., Kamigaito, M. ve Sawamoto, M., 1997. Iron (II) Chloride Complex for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, Macromolecules, 30, 4507-4510.
- Askeland, D., R., 1988. The Science and Engineering Materials, S.I. Edition, Van Nostrand Reinhold, California 745s.
- Basalga, J., Hernandez-Fuentes, I., Masegosa, R. M. ve Liorente, M. A., 1989. Effect of Crosslinker on Swelling and Thermodynamic Properties of Polyacrylamide Gels, Polymer Journal, 21, 467-474.
- Basan, S., 2001. Polimer Kimyası., Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları No:88, Sivas.
- 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.
- Brandrup, J. ve Immergut, E. H., 1975. Polymer Handbook, Second Edition, John Wiley & Sons, New York.
- Bütün, V., 1999. Synthesis, Characterisation and Evaluation of Novel Methacrylate Based Water Soluble Block Copolymers, Doktora Tezi, Sussex Üniversitesi, İngiltere.
- Cai, G. ve Yan, D., 1985. Reactions of Cationic Polymerization with di-, tri-, and tetrabromometil Benzene, Macromol. Chem., 187, 553-559.

- Cakmak, I. ve Ozturk, T., 2005. Synthesis of Triblock Copolymers via Photopolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Using Macrophotoinitiators Possessing Poly (ethylene glycol) Units, Journal of Polymer Research, 12, 121–126.
- Campbell, 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.
- Chan, S. H., Lam, L. S. M., Tse, C. W., Man, K. Y. K., Wong, W. T., Djuricic, A. B., ve Chan, W. K., 2003. Photosensitivity of functional polystyrene and poly (methyl methacrylate) synthesized by controlled radical polymerization, Macromolecules, 36, 5482-5490.
- Cianga, I. ve Yagci, Y., 2002. Synthesis and Characterization of Comb-Like Polyphenylenes via Suzuki Coupling of Polystyrene Macromonomers Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization, European Polymer Journal, 38, 695–703.
- Coessens, V., Tomislav, P. ve Matyjaszewski K., 2001. Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization, Progress in Polymer Science, 26, 337–377.
- Collins, E. A., Bares, J. ve Billmeyer, F. W. Jr., 1973. Experiments in Polymer Science, John Wiley, New York.
- Curron, D. P., Trast, B. M. ve Fleming, I., 1991. In Comprehensive Organic Synthesis, Eds: Pergamon: Oxford, Vol. 4, 715 s.
- 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.
- Erman, B. ve Baysal, B. M., 1985. Temperature Dependence of Swelling of Polystyrene Networks, Macromolecules, 18, 1696-1700.
- Errede, L. A., 1986. Reexamination of Reported Polymer Swelling Studies for Conformance to Equations that Relate Swellability to Cross-link Density, Macromolecules, 19, 654-658.

- Ferry, J., 1980. *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley, New York.
- Fischer, H., 1999. The Persistent Radical Effect in Controlled Radical Polymerizations, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 37, 1885-1901.
- Fried, J. R., 1995. *Polymer Science and Technology*, Prentice-Hall Inc, New Jersey.
- Fuji, Y., Watanabe, K., Baek, K. Y., Ando, T., Kamigaito, M. ve Sawamoto, M., 2002. Controlled Radical Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate with A Hydrophilic Ruthenium Complex and The Synthesis of Amphiphilic Random and Block Copolymers with Methyl Methacrylate, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 40, 2055-2065.
- Garcia, F. G, Pinto, M. R. ve Soares, B. G., 2002. Grafting of Polymethyl Methacrylate from Poly (ethylene-co-vinylacetate) Copolymer Using Atom Transfer Radical Polymerization, *European Polymer Journal*, 38, 759-769.
- Giancoli, D. C., 1985. *Physics Principles with Applications*, Second Edition, Prentice-Hall Inc., London.
- Gobelt, B. ve Matyjaszewski, K., 2000. Diimino- and Diaminopyridine Complexes of CuBr and FeBr<sub>2</sub> as Catalysts in Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201, 1619-1624.
- Goodman I., 1982. *Developments in Block Copolymers*, London: Applied Science.
- Grael, C., Dubois, P., Jerome, R. ve Teyssie, P., 1996. Controlled Radical Polymerization of Methacrylic Monomers in the Presence of a Bis (ortho-chelated) Arylnickel (II) Complex and Different Activated Alkyl Halides, *Macromolecules*, 29, 8576-8582.
- 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., Crossman, M. C., Dana, B. H., Duncalf, D. J., Heming, A. M., Kukulji, D. ve Shooter, A. J., 1999. Atom Transfer Polymerization of Methyl Methacrylate Mediated by Alkylpyridylmethanimine Type Ligands, Copper (I) Bromide, and Alkyl Halides in Hydrocarbon Solution, *Macromolecules*, 32, 2110-2119.
- 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. ve Baysal, B.M., 1986. Preparation of Block Copolymers Using a New Polymeric Peroxycarbamate, Polymer, 27, 961-968.
- Hazer, B., 1978. Yeni Bir Yöntemle Blok Kopolimer Sentezi, Doktora Tezi, KTÜ Tabii Bilimler Fakültesi, Trabzon.
- Hazer, B., 1989, Synthesis and Characterization of Block Copolymers, Handbook of Polymer Science and Technology, (Ed. Cheremissinof, N.P.), Marcel-Dekker, New York.
- 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<sup>a</sup> 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.

- Hong, S. C., Pakula, T., ve Matyjaszewski, K., 2001. Preparation of Polyisobutene-Graft-Poly (Methyl Methacrylate) and Polyisobutene-Graft-Polystyrene with Different Compositions and Side Chain Architectures Through Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), Macromolecular Chemistry and Physics, 202, 3392-3402.
- Honigfort, M. E., 2002. Copper Removal in Atom Transfer Radical Polimerization, 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.
- Jerome, R., Tayt, T. ve Quhadi, T., 1984. Developments in Block Copolymerization, Prog. Polym. Sci., 10, 87-170.
- Johnson, R. M., Corbin, P. S., Ng, C. ve Fraser, C. L., 2000. Poly (methyl methacrylates) with Ruthenium tris (bipyridine) Cores via  $\text{NiBr}_2(\text{PR}_3)_2$ -Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), Macromolecules, 33, 7404-7412.
- Jousset, S., Qiu, J., Matyjaszewski, K. ve Granel, C., 2001. Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Water-Borne System, Macromolecules, 34, 6641-6648.
- Kang, J. W. ve Han, Y. K., 1997. Polymerization of Tetrahydrofuran with New Transition Metal Catalyst and Its Mechanism: (p-Methylbenzyl)-o-cyanopyridinium Hexafluoroantimonate, Bull. Korean Chem. Soc., 18, 433-438.
- 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.
- Kim, Y. J., Nagasaki, Y., Kataoka, K., Kato, M., Yokoyama M., Okano T. ve Sakurai Y. 1994. Heterobifunctional Poly (Ethylene Oxide)-One-Pot Synthesis of Poly (Ethylene Oxide) with A Primary Amino Group at One End and A Hydroxyl Group At The Other End, Polymer Bulletin, 33, 1-6.
- 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., Yilmaz, S. S., Öztürk, T., Usta, A. ve Mısır, M. 2005. 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 (baskıda).
- Kumar, A. ve Gupta, R. K., 1998. Fundamentals of Polymers, The McGraw-Hill Companies Inc., New York.
- Lecomte, P., Drapier, I., Dubois, P., Teyssie, P. ve Jerome, R., 1997. Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Palladium Acetate, Triphenylphosphine, and Carbon Tetrachloride, Macromolecules, 30, 7631-7633.
- Louis, P. E. J., Gilbert, R. G., Napper, D. H., Teyssie, P. ve Fayt, R., 1991. Examination of the Preparation Of A Block Copolymer from Macroradicals Produced in Viscous Media, Macromolecules, 24, 5746-5751.
- 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.
- Macit, H. ve Hazer, B., 2004. Synthesis of PMMA-PTHF-PMMA and PMMA-PTHF-PST Linear and Star Block Copolymers, J. Appl. Polym. Sci., 93, 219-226.
- Matyjaszewski, K. ve Xia, J. H., 2001. Atom Transfer Radical Polymerization, Chemical Reviews, 101, 2921-2990.
- 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., 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., McMurtry, 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., Shipp, D. A., Wang J-L., Grimaud, T. ve Patent T. E., 1998b. Utilizing Halide Exchange to Improve Control of Atom Transfer Radical Polymerization Macromolecules, 31, 6836-6840.
- Mishra, M. K. ve Yagci, Y., 1998. Handbook of Radical Vinyl Polymerization, Marcel Dekker Inc., New York.
- Misra, G.S. ve Bajpai, U.D.N., 1982. Redox Polymerization, Prog. Polym. Sci., 8, 61-131.
- Moineau, C., Minet, M., Teyssie, P. ve Jerome, R., 1999. Synthesis and characterization of poly (methyl methacrylate)-block-poly (n-butyl acrylate)-block-poly (methyl methacrylate) copolymers by two-step controlled radical polymerization (ATRP) catalyzed by  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ , Macromolecules, 32, 8277-8282.
- Moineau, G., Granel, C., Dubois, P., Jerome, R., ve Teyssie, P., 1998 Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by An Alkyl Halide in the Presence of the Wilkinson Catalyst, Macromolecules, 31, 542-544.
- Naggash, H. J., Okay, O. ve Yıldırım, H., 1995. Gel Formation in Free Radical Crosslinking Copolymerization, J. Appl. Polym. Sci., 56, 477-483.
- 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.
- Neugebauer, D. ve Matyjaszewski, K., 2003. Copolymerization of N,N-Dimethylacrylamide with n-Butyl Acrylate via Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 36, 2598-2603.
- 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.
- Noshag, A. ve McGrath, J. E., 1997. Block Copolymers In: Overview and Critical Survey, New York: Academic Pres.
- Odian, G., 1974. Principles of Polymerization, Mc. Graw-Hill Book Co., New York.
- Otsu, T., Yoshida, M. ve Tazaki, T., 1982. A Model for Living Radical Polymerization, Die Makromolekulare Chemie, 3, 133-140.
- Ozturk, T., Yılmaz, S. S. ve Hazer, B., 2005. 6<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey, Program Booklet, 113.

- 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 Kopolimerlerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, K.A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.
- Öztürk, T., Mısır M., Volga, C., Kul, D., Yılmaz, S. S. ve Hazer, B., 2004. Metil Metakrilatın BBP / CuCl Başlatıcı Sistemi ile Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), XIII. Ulusal Kimya Kongresi, Kafkas Üniversitesi, Kars, Türkiye, Bildiriler Kitabı, 1176.
- Painter, P. C. ve Coleman M. M., 1997. Fundamentals of Polymer Science, 2<sup>nd</sup> ed., Technomic, Pennsylvania.
- Patten, T. E., ve Matyjaszewski, K., 1998. Atom Transfer Radical Polymerization and The Synthesis of Polymeric Materials, Advanced Materials, 10, 901-915.
- Percec, V. ve Barboiu, B., 1995. "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and CuI(bpy)<sub>n</sub>Cl, Macromolecules, 28, 7970-7972.
- 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.
- Pişkin, E., 1987. Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitapevi, İstanbul.
- Ramakrishnan, A., ve Dhamodharan, R., 2003. Facile Synthesis of ABC and CBABC Multiblock Copolymers of Styrene, tert-Butyl Acrylate, and Methyl Methacrylate via Room Temperature ATRP of MMA, Macromolecules, 36, 1039-1046.
- 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.
- Sandler, S. R., Karo, W. ve Pearce, E. M. 1988. Polymer Synthesis and Characterization, Academic Press Harcourt Brace & Company, New York.
- 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, T., 1999. Malzeme Bilgisi ve Muayenesi, Derya Kitapevi, Trabzon.
- 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. ve Hazer, B., 1998. Synthesis of Polytetrahydrofuran Macromonomeric Peroxy Initiators via Cationic Polymerization, Designed Monomers and Polymers, 1, 110-119.
- Schue, F., Allen, G. ve Bevington, J. C., 1989. Comprehensive Polymer Science, Oxford: Pergaman; (Chapter 10).
- Shipp, D. A., Wang, J. L. ve Matyjaszewski, K., 1998. Synthesis of Acrylate and Methacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 31, 8005-8008.
- Smith, W. F., 1996. Principles of Materials Science and Engineering, McGraw-Hill Inc, International Edition, New York.
- Suzuki, T., Yamada, O., Murakami, Y., Takegami, Y. ve Watanabe, Y., 1982. Syntheses of ABA Triblock Copolymers Initiated with Polymeric Metalloesteri Macromolecules, 15, 223-227.
- Tang, C., Kowalewski, T., ve Matyjaszewski, K., 2003. Preparation of Polyacrylonitrile-block-poly (n-butyl acrylate) Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization and Nitroxide Mediated Polymerization Processes, Macromolecules, 36, 1465-1473.
- Tao, L., Luan, B., Pan, C., 2003. Block and Star Block Copolymers by Mechanism Transformation. VIII Synthesis and Characterization of Triblock Poly (LLA-b-St-b-MMA) by Combination of ATRP and ROP, Polymer, 44, 1013-1020.
- Teodorescu, M. ve Matyjaszewski, K., 1999. Atom Transfer Radical Polymerization of (Meth) acrylamides, Macromolecules, 32, 4826-4831.
- Tsarevsky, N. V., Sarbu, T., Goebelt, B. ve Matyjaszewski, K., 2002. Synthesis of Styrene-Acrylonitrile Copolymers and Related Block Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 35, 6142-6148.
- Tsuruta, T., 2001. Polimer Kimyası, Seç Yayın Dağıtım, İstanbul.
- URL-1, <http://www.kimyanet.org/polimer> Tarihsel Gelişim. 06 Nisan 2005.
- URL-2, <http://www.kimyaevi.com/polimer.asp> Polimerlerin Mekanik Özellikleri. 06 Nisan 2005.
- Uyanık, N. ve Baysal B. M., 1990. Preparation of Polystyrene-Block-(Ethylene Oxide)s and Characterization of The Products, Journal Applied Polymer Science, 41, 1981-1993.
- Xia, J. ve Matyjaszewski, K., 1997. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Using Multidentate Amine Ligands, Macromolecules, 30, 7697-7700.

- Xia, J., 1999. Development and Applications of New Catalysts in Atom Transfer Radical Polymerization, Doktora Tezi, Carnegie Mellon University, Akron, USA.
- Xia, J., Zhang, X. ve Matyjaszewski, K. 1999. Atom Transfer Radical Polymerization of 4-Vinylpyridine, Macromolecules, 32, 3531–3533.
- Xu, W., Zhu, X., Cheng, Z., Chen, G. ve Lu, J., 2003. Atom Transfer Radical Polymerization of *n*-octyl Acrylate Under Microwave Irradiation, European Polymer Journal, 39, 1349–1953.
- Volga, C., Hazer, B. ve Torul, O., 1997. Kinetic of Vinyl Polymerization with a New Oligo Azo Peroxidic Initiators, J. Eur. Polym., A28, 907-912.
- Wang, J. L., Grimaud, T. ve Matyjaszewski, K., 1997. Kinetic Study of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, Macromolecules, 30, 6507-6512.
- Wang, J. S. ve Matyjaszewski, K., 1995a. Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes, J. Am. Chem. Soc., 117, 5614-5615.
- Wang, J. S. ve Matyjaszewski, K., 1995b. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by A Cu (I) / Cu (II) Redox Process, Macromolecules, 28, 7901–7910.
- Wang, J. S. ve Matyjaszewski, K., 1995c. "Living"/Controlled Radical Polymerization. Transition-Metal-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator, Macromolecules, 28, 7572-7573.
- Yagci, Y. ve Schnabel, W., 1990. Light-Induced Synthesis of Block and Graft Copolymers, Progress Polymer Science, 15, 551-601.
- Young, R. J. ve Lovell, P. A., 1997. Introduction to Polymers, Second Edition, Chapman & Hall Inc., London.

## 7. EKLER



Ek Tablo 1. MMA'ın BBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu

Adım No	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	CuCl (mol/l)	CuCl (g)	BBP (mol/l)	BBP (g)	bpy (g)	MMA (g)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
1	0	5	$2.8 \times 10^{-1}$	0.694	$1.4 \times 10^{-1}$	1.500	3.281	23.4	4.283	18.30	11 921	10 330	1.154
2	20	96	$2.8 \times 10^{-1}$	0.694	$1.4 \times 10^{-1}$	1.500	3.281	23.4	5.824	24.89	115 612	158 619	1.372
3	30	96	$2.8 \times 10^{-1}$	0.694	$1.4 \times 10^{-1}$	1.500	3.281	23.4	7.817	33.41	332 817	231 718	1.436
4	40	96	$2.8 \times 10^{-1}$	0.694	$1.4 \times 10^{-1}$	1.500	3.281	23.4	8.044	34.38	469 338	354 408	1.324
5	40	4.5	$2.8 \times 10^{-1}$	0.694	$1.4 \times 10^{-1}$	1.500	3.281	23.4	22.006	94.04	230 664	203 145	1.579
6	40	12	$2.8 \times 10^{-1}$	0.694	$1.4 \times 10^{-1}$	1.500	3.281	23.4	5.195	22.20	30 422	20 542	1.481

Ek Tablo 2. MMA'ın 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)	bpy (g)	MMA (ml)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
7	0	24	$2.8 \times 10^{-1}$	1.004	$1.4 \times 10^{-1}$	1.500	3.281	25	15.870	67.87	59 410	42 240	1.407
8	20	72	$2.8 \times 10^{-1}$	1.004	$1.4 \times 10^{-1}$	1.500	3.281	25	17.004	72.67	88 301	74 893	1.179
9	30	72	$2.8 \times 10^{-1}$	1.004	$1.4 \times 10^{-1}$	1.500	3.281	25	20.516	87.66	93 466	73 537	1.271
10	40	72	$2.8 \times 10^{-1}$	1.004	$1.4 \times 10^{-1}$	1.500	3.281	25	22.304	95.32	109 496	67 968	1.611
11	40	3	$2.8 \times 10^{-1}$	1.004	$1.4 \times 10^{-1}$	1.500	3.281	25	4.412	18.86	27 479	21 184	1.297
12	40	4.5	$2.8 \times 10^{-1}$	1.004	$1.4 \times 10^{-1}$	1.500	3.281	25	4.465	19.89	33 489	21 760	1.539
13	40	12	$2.8 \times 10^{-1}$	1.004	$1.4 \times 10^{-1}$	1.500	3.281	25	17.629	75.34	36 086	24 935	1.447

Ek Tablo 3. MMA'ın t-BuBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu

Adım No	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	CuCl (mol/l)	CuCl (g)	t-BuBP (mol/l)	t-BuBP (g)	bpy (g)	MMA (g)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
14	0	24	$1.4 \times 10^{-1}$	0.338	$1.4 \times 10^{-1}$	0.980	1.640	23.4	3.735	15.96	9 694	7 338	1.321
15	20	96	$1.4 \times 10^{-1}$	0.338	$1.4 \times 10^{-1}$	0.980	1.640	23.4	6.453	27.57	17 311	13 450	1.287
16	30	96	$1.4 \times 10^{-1}$	0.338	$1.4 \times 10^{-1}$	0.980	1.640	23.4	8.827	37.72	35 251	28 088	1.255
17	40	96	$1.4 \times 10^{-1}$	0.338	$1.4 \times 10^{-1}$	0.980	1.640	23.4	10.326	44.13	62 956	38 963	1.616

Ek Tablo 4. MMA'ın 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)	MMA (ml)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
18	0	24	$1.4 \times 10^{-1}$	0.490	$1.4 \times 10^{-1}$	0.980	1.640	25	7.242	30.95	5 948	3860	1.541
19	20	72	$1.4 \times 10^{-1}$	0.490	$1.4 \times 10^{-1}$	0.980	1.640	25	13.506	57.72	10 797	8 190	1.318
20	30	72	$1.4 \times 10^{-1}$	0.490	$1.4 \times 10^{-1}$	0.980	1.640	25	19.834	84.76	17 150	11 612	1.477
21	40	72	$1.4 \times 10^{-1}$	0.490	$1.4 \times 10^{-1}$	0.980	1.640	25	22.376	95.62	19 451	13 165	1.478

Ek Tablo 5. BBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile stirenin 80°C'deki poli (MMA-b-S) blok kopolimer sentezi

Adım No	Deneş No	PMMA-Peroksit (g)	S (g)	Süre (saat)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm	$\gamma$ (ml/ml)	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
5	22	0.302	0.901	1	0.202	16.79	1.42	387 427	272 680	1.421
	23	0.301	0.901	2	0.244	20.30	1.66	422 112	284 215	1.485
	24	0.302	0.900	3	0.266	22.13	1.47	385 563	264 961	1.451
	25	0.300	0.902	4	0.306	25.29	1.56	437 684	289 928	1.513
	26	0.301	0.903	5	0.451	37.27	1.52	417 039	291 758	1.429
	27	0.302	0.902	6	0.478	39.44	1.60	377 326	261 669	1.442
	28	0.304	0.906	7	0.503	41.84	1.68	449 872	324 349	1.387
	29	0.307	0.905	8	0.604	50.17	1.42	414 241	292 750	1.415
	30	0.301	0.901	10	0.623	51.83	1.66	461 200	327 431	1.409
	31	0.303	0.903	12	0.603	52.24	1.72	425 413	274 815	1.548



Ek Tablo 6. BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile stirenin 80°C'deki poli (MMA-b-S) blok kopolimer sentezi

Adım No	Deneç No	PMMA-Peroksit (g)	S (g)	Süre (saat)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm	$\gamma$ (ml/ml)	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
13	32	0.300	0.908	1	0.239	19.78	1.38	17 128	12 300	1.393
	33	0.301	0.905	2	0.268	22.22	1.40	27 501	19 504	1.410
	34	0.300	0.907	3	0.300	24.86	1.32	31 897	25 661	1.243
	35	0.302	0.907	4	0.324	26.79	1.68	30 452	22 163	1.374
	36	0.301	0.904	5	0.358	29.71	1.48	52 375	37 998	1.381
	37	0.303	0.902	6	0.401	33.28	1.50	50 783	35 114	1.446
	38	0.300	0.902	7	0.483	40.18	1.54	58 452	37 796	1.546
	39	0.302	0.909	8	0.516	42.61	1.50	55 390	36 370	1.520
	40	0.300	0.904	10	0.575	47.76	1.40	53 959	34 220	1.577
	41	0.300	0.905	12	0.585	48.55	1.64	61 941	42 587	1.455

Ek Tablo 7. t-BuBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile stirenin 80°C'deki poli (MMA-b-S) blok kopolimer sentezi

Adım No	Deney No	PMMA-Peroksit (g)	S (g)	Süre (saat)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm	$\gamma$ (ml/ml)	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
15	42	0.300	0.901	1	0.211	17.56	1.58	46 759	22 888	2.043
	43	0.302	0.904	2	0.222	18.41	1.44	48 412	22 276	2.173
	44	0.303	0.907	3	0.246	20.33	1.38	45 694	23 621	1.934
	45	0.302	0.902	4	0.270	22.43	1.64	47 683	24 023	1.985
	46	0.300	0.902	5	0.300	24.96	1.68	42 693	21 748	1.963
	47	0.300	0.904	6	0.339	28.16	1.55	47 755	23 736	2.012
	48	0.300	0.901	7	0.355	29.56	1.76	44 422	19 128	2.322
	49	0.300	0.903	8	0.393	32.67	1.58	48 642	22 939	2.121
	50	0.301	0.904	10	0.402	33.36	1.44	50 155	22 646	2.215
	51	0.301	0.905	12	0.411	34.08	1.64	47 902	23 619	2.028

Ek Tablo 8. t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile stirenin 80°C'deki poli (MMA-b-S) blok kopolimer sentezi

Adım No	Deney No	PMMA-Peroksit (g)	S (g)	Süre (saat)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm	$\gamma$ (ml/ml)	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
19	52	0.302	0.907	1	0.168	13.73	1.66	14 479	10 322	1.403
	53	0.302	0.904	2	0.191	15.84	1.52	15 444	10 747	1.437
	54	0.300	0.904	3	0.203	16.86	1.88	14 806	10 649	1.390
	55	0.302	0.900	4	0.237	19.72	1.72	17 191	12 333	1.394
	56	0.302	0.903	5	0.264	21.91	1.80	13 352	10 394	1.285
	57	0.301	0.907	6	0.301	24.92	1.66	18 812	13 709	1.372
	58	0.301	0.902	7	0.367	30.51	1.80	17 170	11 985	1.433
	59	0.301	0.900	8	0.385	31.98	1.86	16 836	12 054	1.397
	60	0.302	0.902	10	0.412	34.22	1.74	19 394	14 185	1.367
	61	0.301	0.905	12	0.424	35.16	1.52	18 688	13 505	1.384

Ek Tablo 9. BBP / CuCl / bpy katalizörü ile elde edilen PMMA başlatıcılı poli (MMA-b-S) ile akrilik asidin 90°C'deki polimerizasyonuyla çok bloklü kopolimer sentezi

Deneysel No	Poli(MMA-b-S) Miktarı (g)	AA (g)	Süre (saat)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm	$\gamma$ (ml/ml)	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
62	0.100	0.903	4	0.102	11.30	1.25	443 414	359 381	1.234
63	0.103	0.913	6	0.137	15.01	1.32	408 357	246 147	1.659
64	0.100	0.917	6	0.139	15.16	1.32	-	-	-
65	0.099	0.909	6	0.142	15.62	1.30	-	-	-
66	0.101	0.910	6	0.140	15.38	1.28	-	-	-
67	0.102	0.906	6	0.138	15.23	1.30	-	-	-
68	0.101	0.905	8	0.159	17.57	1.26	581 251	394 438	1.474
69	0.101	0.903	10	0.165	18.27	1.40	569 440	324 652	1.754
70	0.104	0.901	12	0.177	19.64	1.34	542 671	410 115	1.323

Ek Tablo 10. BBP / CuBr / bpy katalizörü ile elde edilen PMMA başlatıcılı poli (MMA-b-S) ile akrilik asidin 90°C'deki polimerizasyonuyla çok bloklü kopolimer sentezi

Deneş No	poli(MMA-b-S) Miktarı (g)	AA (g)	Süre (saat)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm	$\gamma$ (ml/ml)	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
71	0.100	0.903	4	0.098	9.77	1.28	33 084	24 409	1.355
72	0.099	0.904	6	0.143	14.23	1.32	53 186	36 463	1.459
73	0.101	0.901	6	0.146	14.56	1.30	-	-	-
74	0.100	0.901	6	0.150	14.97	1.26	-	-	-
75	0.101	0.900	6	0.147	14.69	1.23	-	-	-
76	0.102	0.906	6	0.140	13.99	1.30	-	-	-
77	0.101	0.905	8	0.160	15.90	1.34	52 183	34 786	1.500
78	0.100	0.902	10	0.174	17.37	1.30	51 517	38 864	1.326
79	0.101	0.902	12	0.182	18.15	1.28	58 438	42 791	1.366

Ek Tablo 11. BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile polibutadienin 90°C'deki graft kopolimer sentezi

Adım No	Deney No	PMMA-Peroksit (g)	PBd (g)	Süre (saat)	Toplam Polimer Miktarı (g)	Çapraz Bağlı Polimer Miktarı g % Dön.	q <sub>v</sub> (CH <sub>3</sub> Cl)
13	80	0.101	0.104	4	0.154	0.110 53.66	6.30
	81	0.102	0.102	6	0.161	0.122 59.80	4.37
	82	0.101	0.103	8	0.170	0.140 68.63	3.19
	83	0.101	0.103	10	0.176	0.138 67.65	2.98
	84	0.101	0.101	12	0.171	0.145 71.78	2.61

Ek Tablo 12. BBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile polibutadienin 90°C'deki graft kopolimer sentezi

Adım No	Deney No	PMMA-Peroksit (g)	PBd (g)	Süre (saat)	Toplam Polimer Miktarı (g)	Çapraz Bağlı Polimer Miktarı g % Dön.	q <sub>v</sub> (CH <sub>3</sub> Cl)
5	85	0.106	0.101	4	0.141	0.101 48.79	6.47
	86	0.104	0.100	6	0.152	0.115 56.10	4.78
	87	0.100	0.101	8	0.159	0.117 58.21	5.21
	88	0.101	0.101	10	0.169	0.123 60.89	4.01
	89	0.105	0.102	12	0.171	0.124 59.90	3.03

Ek Tablo 13. BBP / bpy başlatıcı sistemiyile elde edilen PMMA başlatıcı ile doğal kauçuğun 90°C'deki graft kopolimer sentezi

Adım No	Deneç No	PMMA-Peroksit (g)	RSS-3 (g)	Süre (saat)	Toplam Polimer Miktarı (g)	Çapraz Bağlı Polimer Miktarı g	% Dön.	q <sub>v</sub> (CH <sub>3</sub> Cl)
13	90	0.105	0.102	4	0.140	0.104	50.24	6.72
	91	0.103	0.101	6	0.156	0.111	54.41	5.97
	92	0.105	0.101	8	0.163	0.120	58.25	4.68
	93	0.103	0.100	10	0.179	0.140	68.97	2.39
	94	0.102	0.101	12	0.180	0.149	73.40	1.91

Ek Tablo 14. BBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyile elde edilen PMMA başlatıcı ile doğal kauçuğun 90°C'deki graft kopolimer sentezi

Adım No	Deneç No	PMMA-Peroksit (g)	RSS-3 (g)	Süre (saat)	Toplam Polimer Miktarı (g)	Çapraz Bağlı Polimer Miktarı g	% Dön.	q <sub>v</sub> (CH <sub>3</sub> Cl)
5	85	0.101	0.101	4	0.147	0.104	51.49	7.21
	96	0.101	0.101	6	0.144	0.105	51.98	5.95
	97	0.101	0.101	8	0.151	0.110	54.46	3.09
	99	0.100	0.101	10	0.155	0.118	58.71	2.76
	100	0.101	0.101	12	0.173	0.129	63.86	2.22

Ek Tablo 15. t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile polibütadienin 90°C'deki graft kopolimer sentezi

Adım No	Deney No	PMMA-Peroksit (g)	PBd (g)	Süre (saat)	Toplam Polimer Miktarı (g)	Çapraz Bağlı Polimer Miktarı g	% Dön.	q <sub>v</sub> (CH <sub>3</sub> Cl)
15	101	0.101	0.102	4	0.169	0.142	69.95	8.64
	102	0.102	0.101	6	0.176	0.149	73.40	6.42
	103	0.103	0.102	8	0.193	0.159	77.56	4.79
	104	0.102	0.102	10	0.198	0.168	82.35	3.56
	105	0.102	0.102	12	0.194	0.166	81.37	3.16

Ek Tablo 16. t-BuBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile polibütadienin 90°C'deki graft kopolimer sentezi

Adım No	Deney No	PMMA-Peroksit (g)	PBd (g)	Süre (saat)	Toplam Polimer Miktarı (g)	Çapraz Bağlı Polimer Miktarı g	% Dön.	q <sub>v</sub> (CH <sub>3</sub> Cl)
19	106	0.101	0.101	4	0.145	0.102	50.50	9.05
	107	0.101	0.101	6	0.153	0.113	55.94	7.24
	108	0.101	0.101	8	0.169	0.126	62.38	4.65
	109	0.101	0.101	10	0.164	0.120	59.41	5.13
	110	0.101	0.101	12	0.180	0.131	64.85	3.64



Ek Tablo 17. t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile doğal kauçukun 90°C'deki graft kopolimer sentezi

Adım No	Deneç No	PMMA-Peroksit (g)	RSS-3 (g)	Süre (saat)	Toplam Polimer Miktarı (g)	Çapraz Bağlı Polimer Miktarı g % Dön.	q <sub>v</sub> (CH <sub>3</sub> Cl)
15	111	0.101	0.100	4	0.152	0.117 58.21	9.90
	112	0.101	0.102	6	0.165	0.120 59.11	8.41
	113	0.101	0.101	8	0.184	0.131 64.85	6.78
	114	0.101	0.101	10	0.182	0.128 63.37	4.32
	115	0.101	0.100	12	0.193	0.135 67.16	3.50

Ek Tablo 18. t-BuBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile doğal kauçukun 90°C'deki graft kopolimer sentezi

Adım No	Deneç No	PMMA-Peroksit (g)	RSS-3 (g)	Süre (saat)	Toplam Polimer Miktarı (g)	Çapraz Bağlı Polimer Miktarı g % Dön.	q <sub>v</sub> (CH <sub>3</sub> Cl)
19	116	0.101	0.101	4	0.148	0.098 48.51	11.12
	117	0.101	0.101	6	0.141	0.094 46.53	8.33
	118	0.101	0.100	8	0.158	0.109 54.23	5.19
	119	0.101	0.100	10	0.165	0.118 58.71	4.14
	120	0.101	0.101	12	0.173	0.127 62.87	4.55

Ek Tablo 19. MMA'ın BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu ile elde edilen makrobaşlatıcıların çekme deneyleri

Adım No	Deney No	Elastiklik Modülü (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)
7	121	2379.9	29.5	5.0
8	122	2856.5	40.0	4.0
9	123	3212.4	57.5	6.0
10	124	3391.0	79.0	7.0
13	125	2549.8	34.0	3.0
11	126	2245.4	19.5	2.0

Ek Tablo 20. MMA'ın t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu ile elde edilen makrobaşlatıcıların çekme deneyleri

Adım No	Deney No	Elastiklik Modülü (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)
18	127	2305.6	34.5	3.0
19	128	2611.4	37.0	4.0
20	129	2784.8	46.5	6.0
21	130	3176.4	45.5	5.0

Ek Tablo 21. BBP / CuBr / bpy ve t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile stirenden sentezlenen poli (MMA-  
b-S) blok kopolimerlerin çekme deneyleri

Adım No	Deney No	Poli ( MMA-b-S ) Blok Kopolimer	Polymerizasyon Süresi (saat)	Elastiklik Modülü (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)
Ek Tablo 19'da 8	131	BBP başlatıcılı	4	3003.6	25.0	8.0
Ek Tablo 19'da 8	132	BBP başlatıcılı	6	3275.0	26.0	3.0
Ek Tablo 19'da 8	133	BBP başlatıcılı	10	3562.4	27.5	7.5
Ek Tablo 20'de 19	134	t-BuBP başlatıcılı	4	2785.4	28.5	4.0
Ek Tablo 20'de 19	135	t-BuBP başlatıcılı	6	3146.4	29.0	3.0
Ek Tablo 20'de 19	136	t-BuBP başlatıcılı	10	3354.9	30.0	6.5

Ek Tablo 22. BBP / CuBr / bpy sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile PBd ve doğal kauçuktan sentezlenen graft kopolimerlerin çekme deneyleri

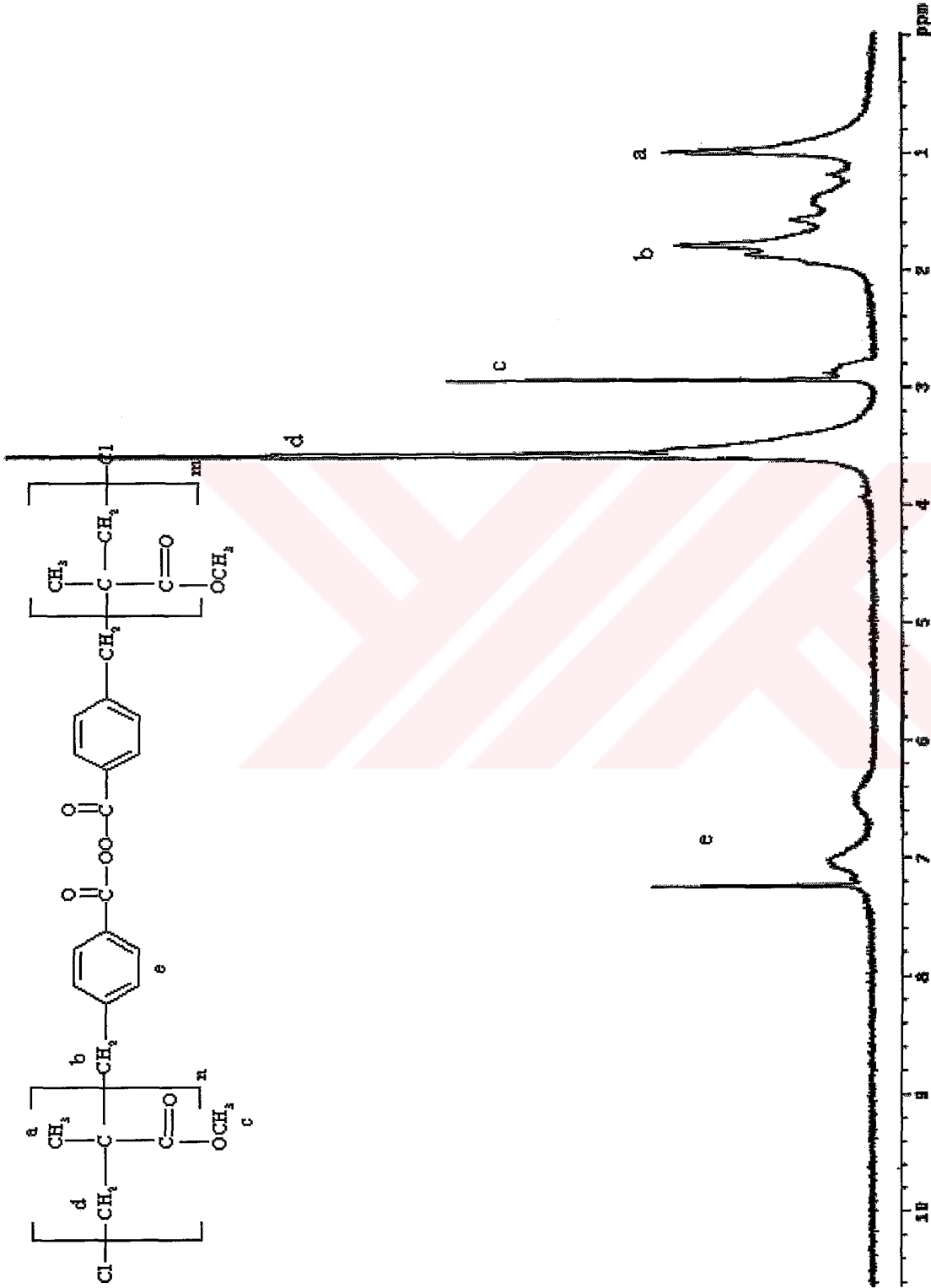
Deneý No	Graft Kopolimer	Polimerizasyon Süresi (saat)	Elastiklik Modülü (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)
137	PBd içerikli	4	48.8	9.8	50
138	PBd içerikli	10	245.2	35.7	35
139	RSS-3 içerikli	10	262.6	30.0	45

Ek Tablo 23. BBP / CuBr / bpy sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile odun unu karışımlarının çekme deneyleri

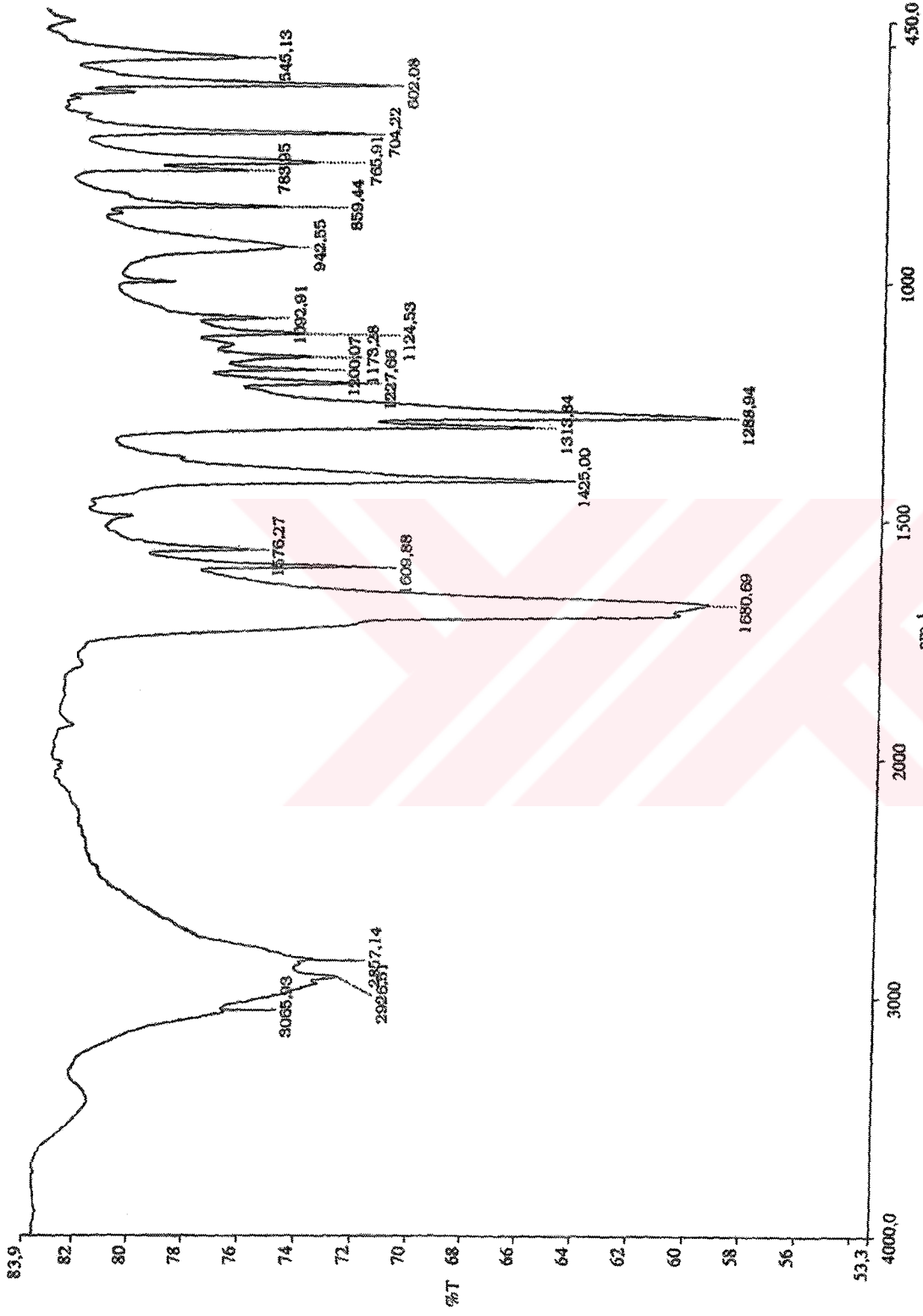
Deneý No	Polimer Miktarı (w%)	Odun Unu Miktarı (w%)	Elastiklik Modülü (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)
140	75	25	4308.6	62.2	3.0
141	70	30	3052.9	45.1	2.0
142	60	40	2852.8	66.8	2.0
143	50	50	1518.0	27.5	3.0
144	40	60	864.2	24.2	2.0

Ek Tablo 24. BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile akrilik asidin 80°C'deki poli (MMA-b-AA) blok kopolimer sentezi

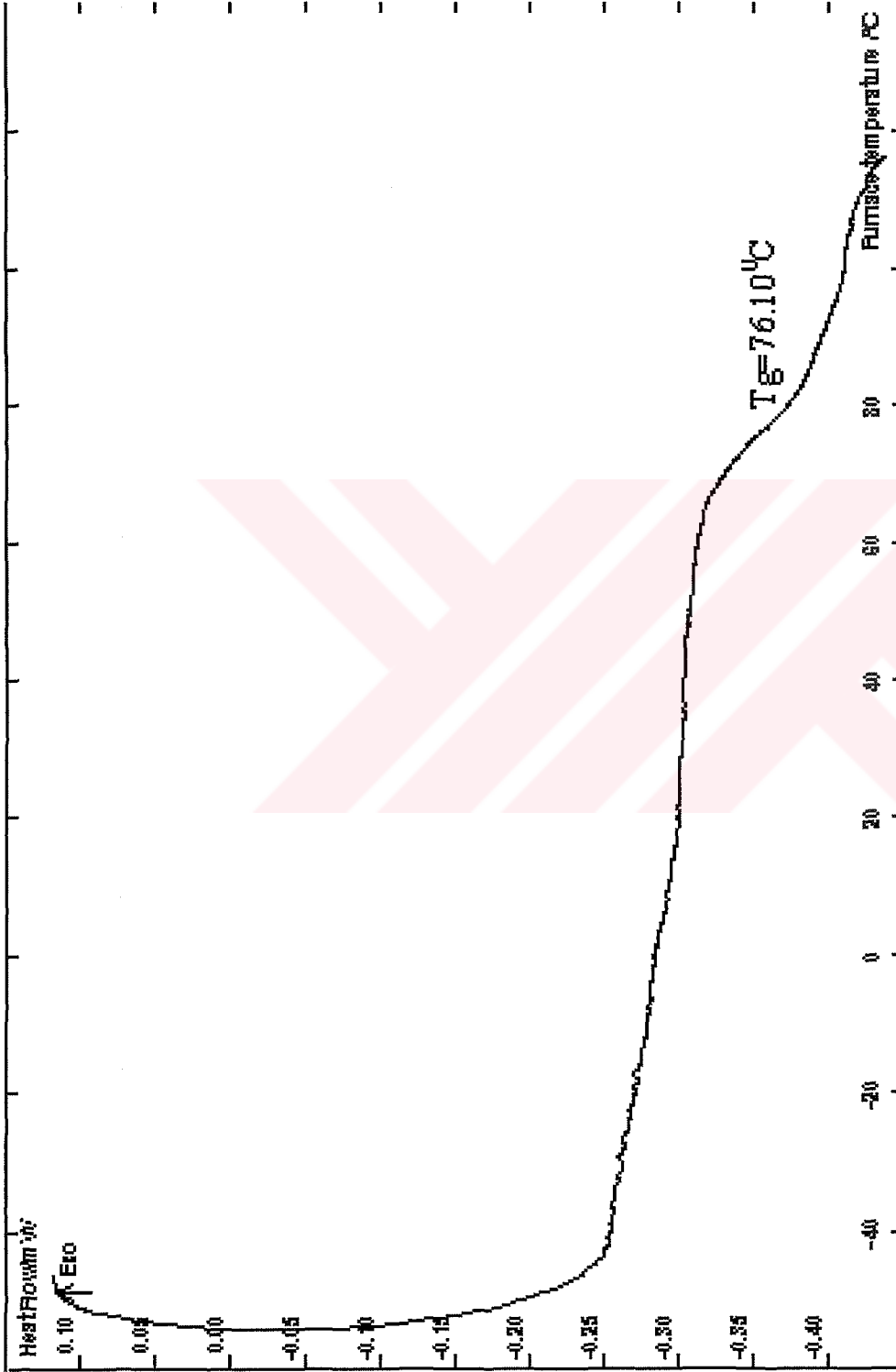
Adım No	Deneş No	PMMA-Peroksit (g)	AA (g)	Süre (saat)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm	$\gamma$ (ml/ml)	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
13	145	0.300	0.901	4	0.344	28.64	1.35	68 041	37 697	1.805
	146	0.302	0.901	6	0.503	41.81	1.25	82 389	42 425	1.942
	147	0.303	0.900	8	0.487	40.48	1.30	57 975	38 314	1.513
	148	0.301	0.904	10	0.541	44.89	1.14	95 640	42 988	2.225
	149	0.302	0.902	12	0.552	46.67	1.25	73 960	41 259	1.793



Ek Şekil 1. BBP kullanılarak ATRP ile sentezlenen PMMA başlatıcının NMR spektrumu

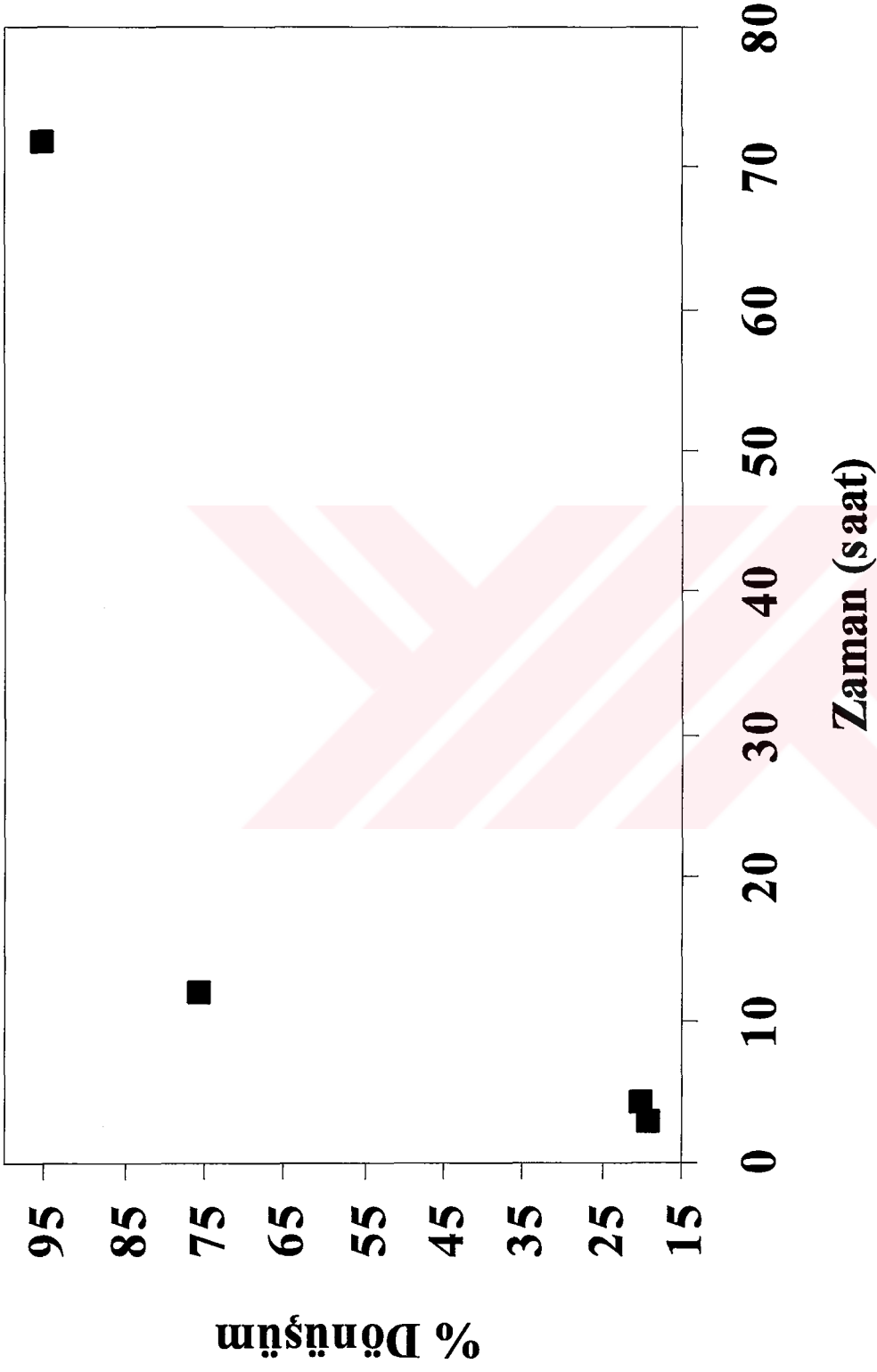


Ek Şekil 2. BBP kullanılarak ATRP ile sentezlenen PMMA başlatıcının FT-IR spektrumu

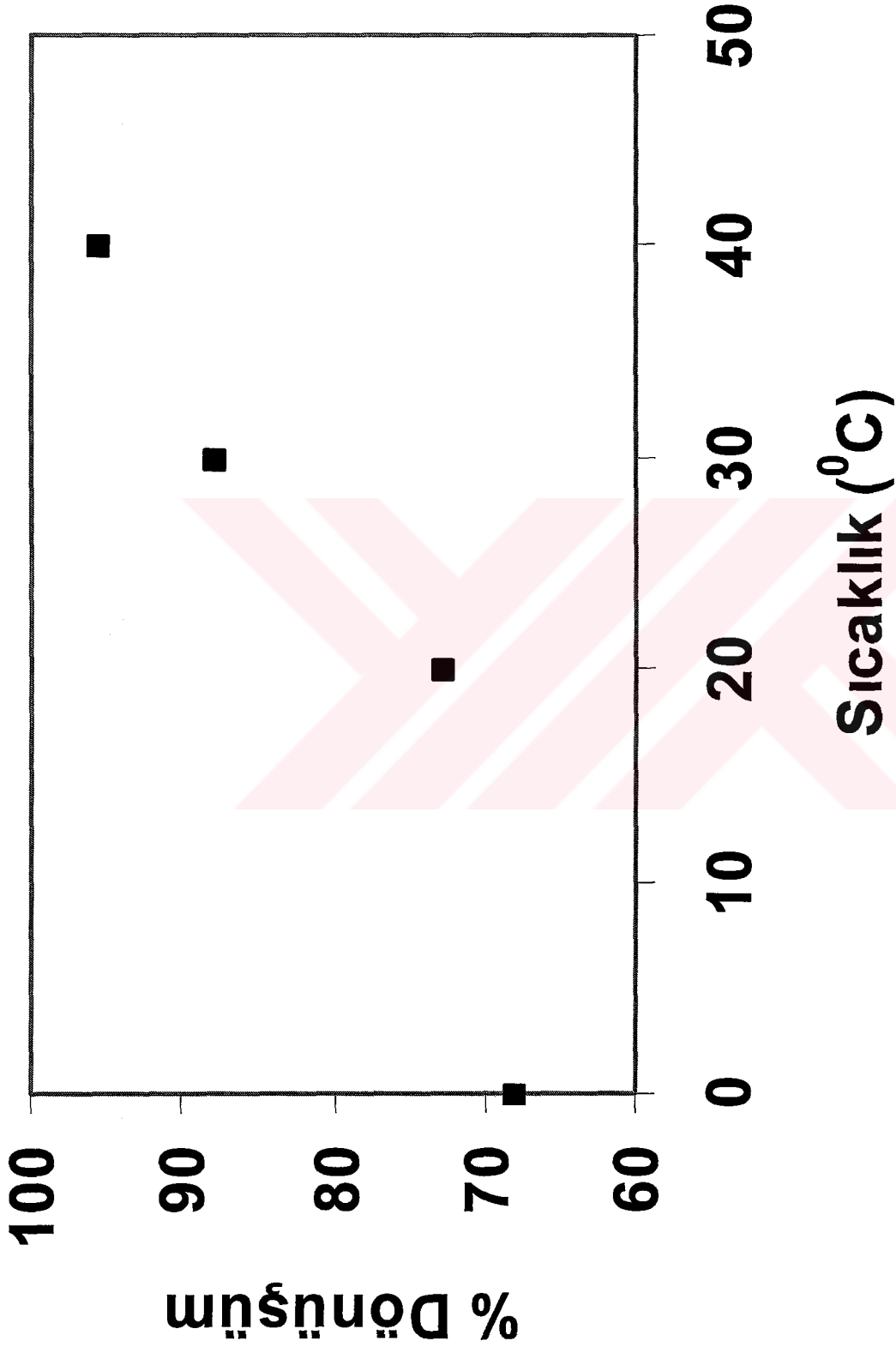


Ek Şekil 3. BBP ieren PMMA makroperoksi başlatıcının DSC spektrumu

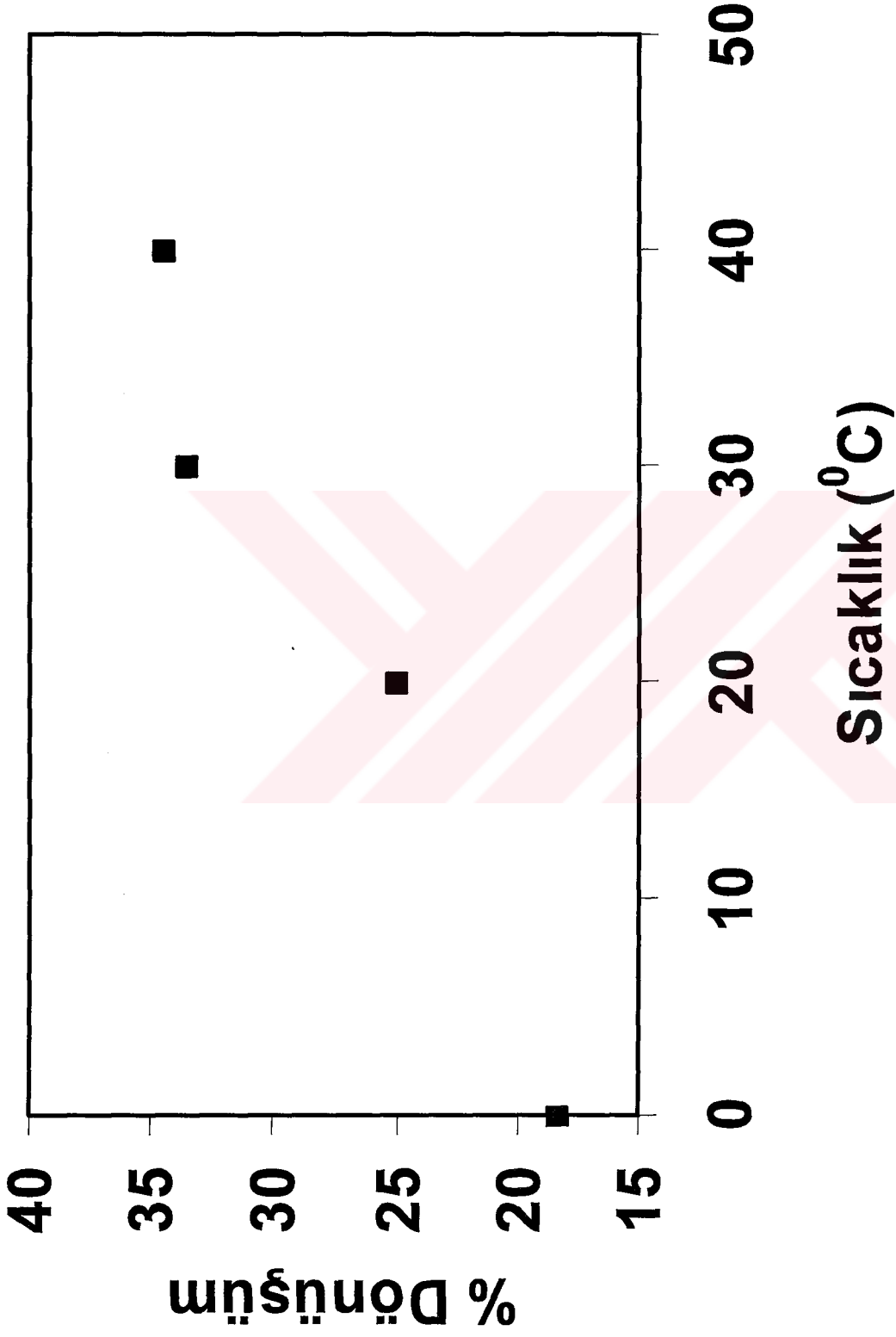




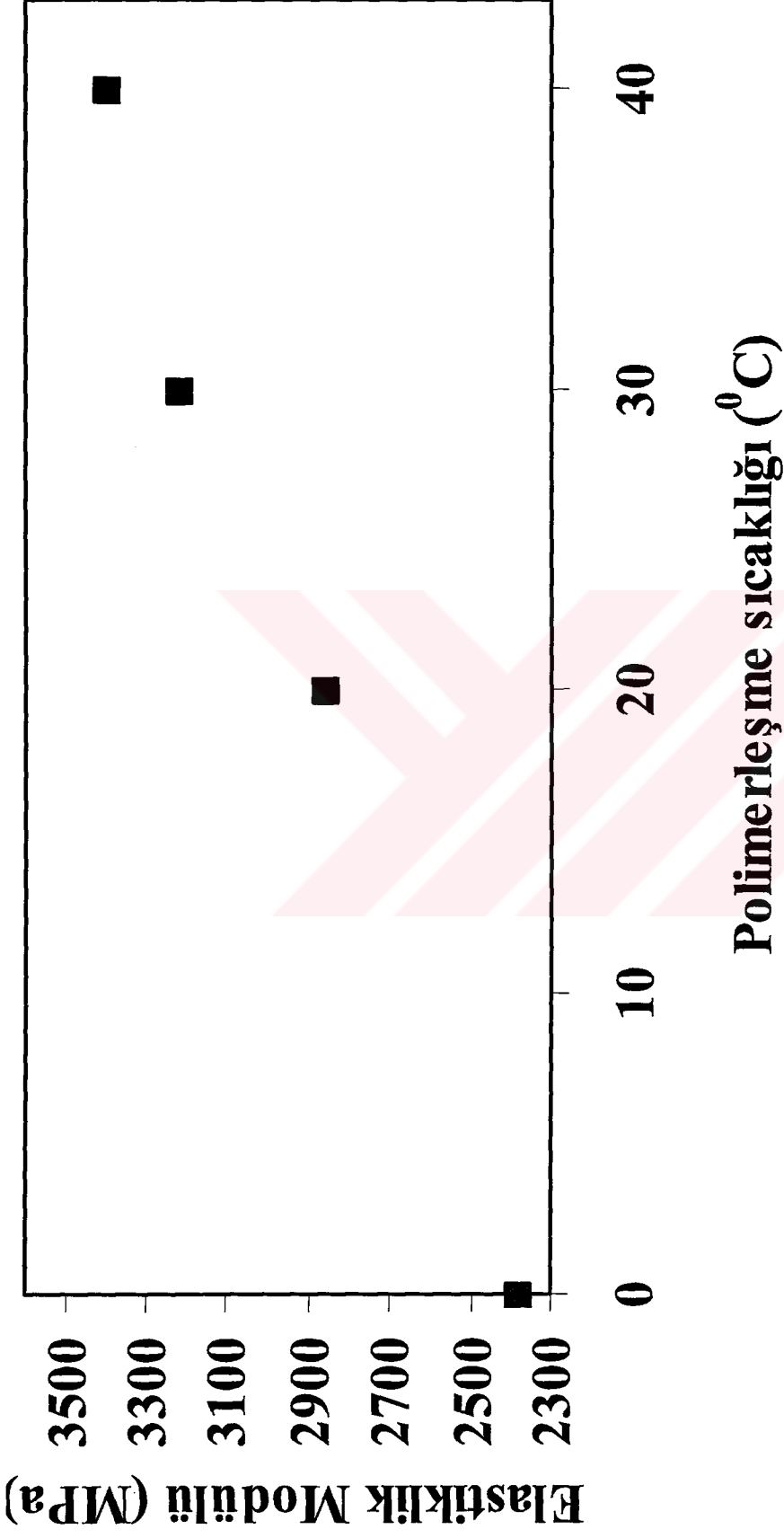
Ek Şekil 4. 40°C'de MMA'nın BBP / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu dönüşümü



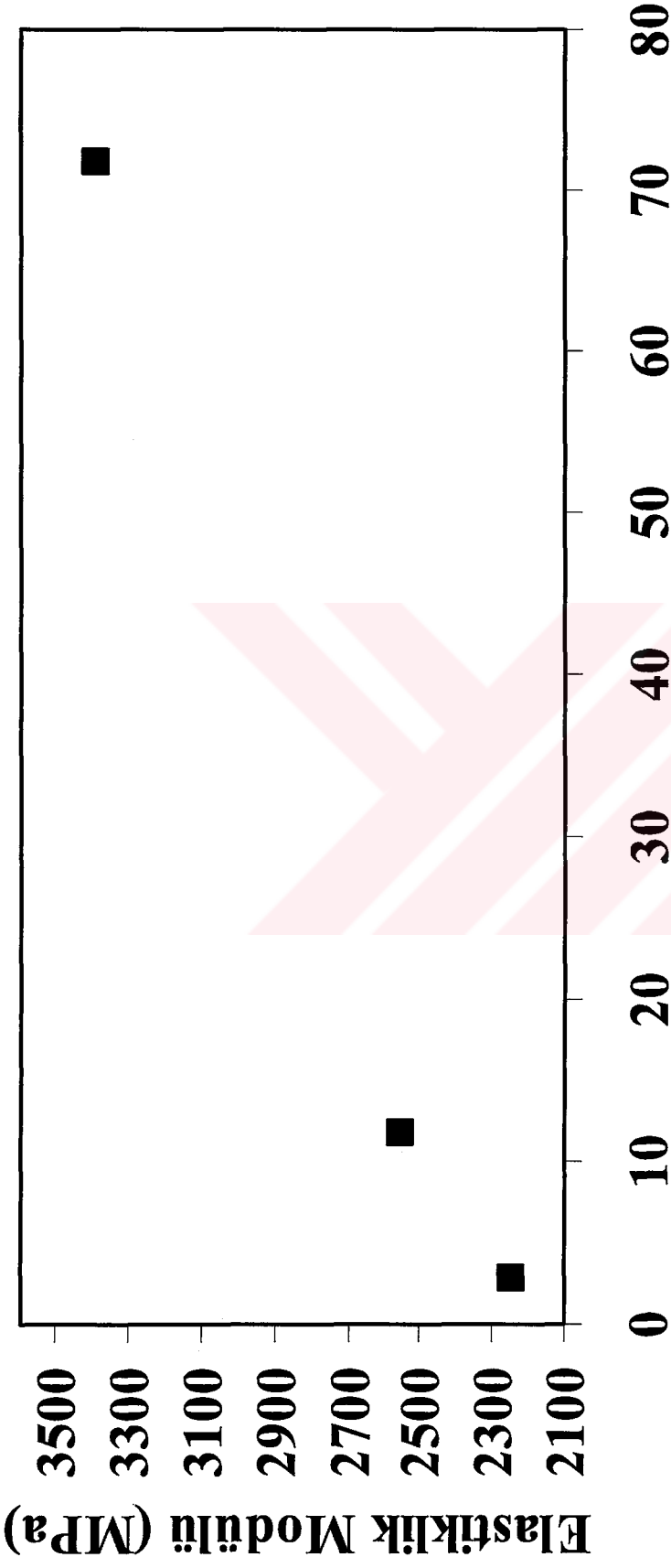
Ek Şekil 5. MMA'nın BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu dönüşümü



Ek Şekil 6. MMA'nın BBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu

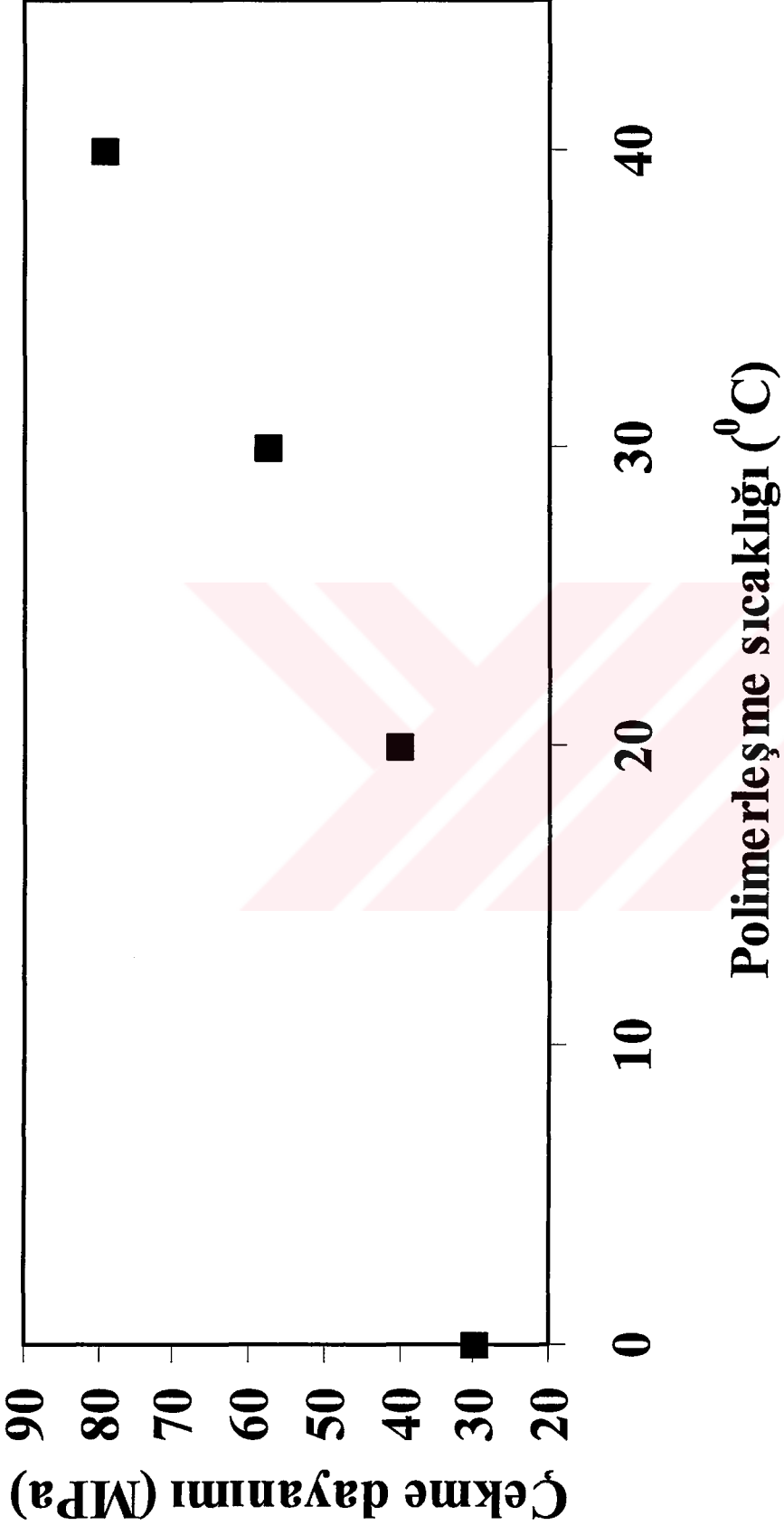


Ek Şekil 7. MMA'ın BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile elde edilen makrobaşlatıcıların elastiklik modülü-polimerleşme sıcaklığı grafiği

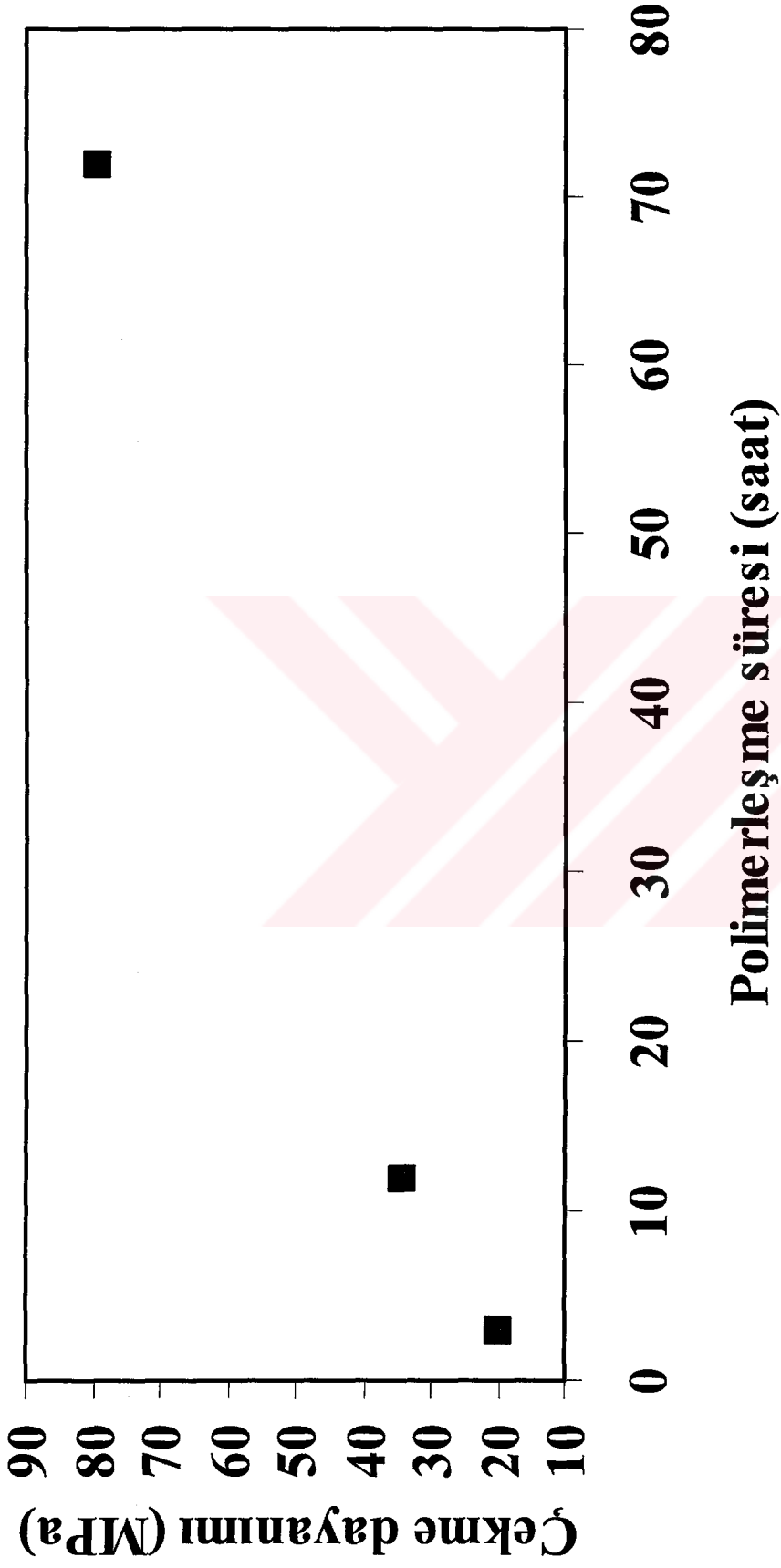


**Polimerleşme süresi (saat)**

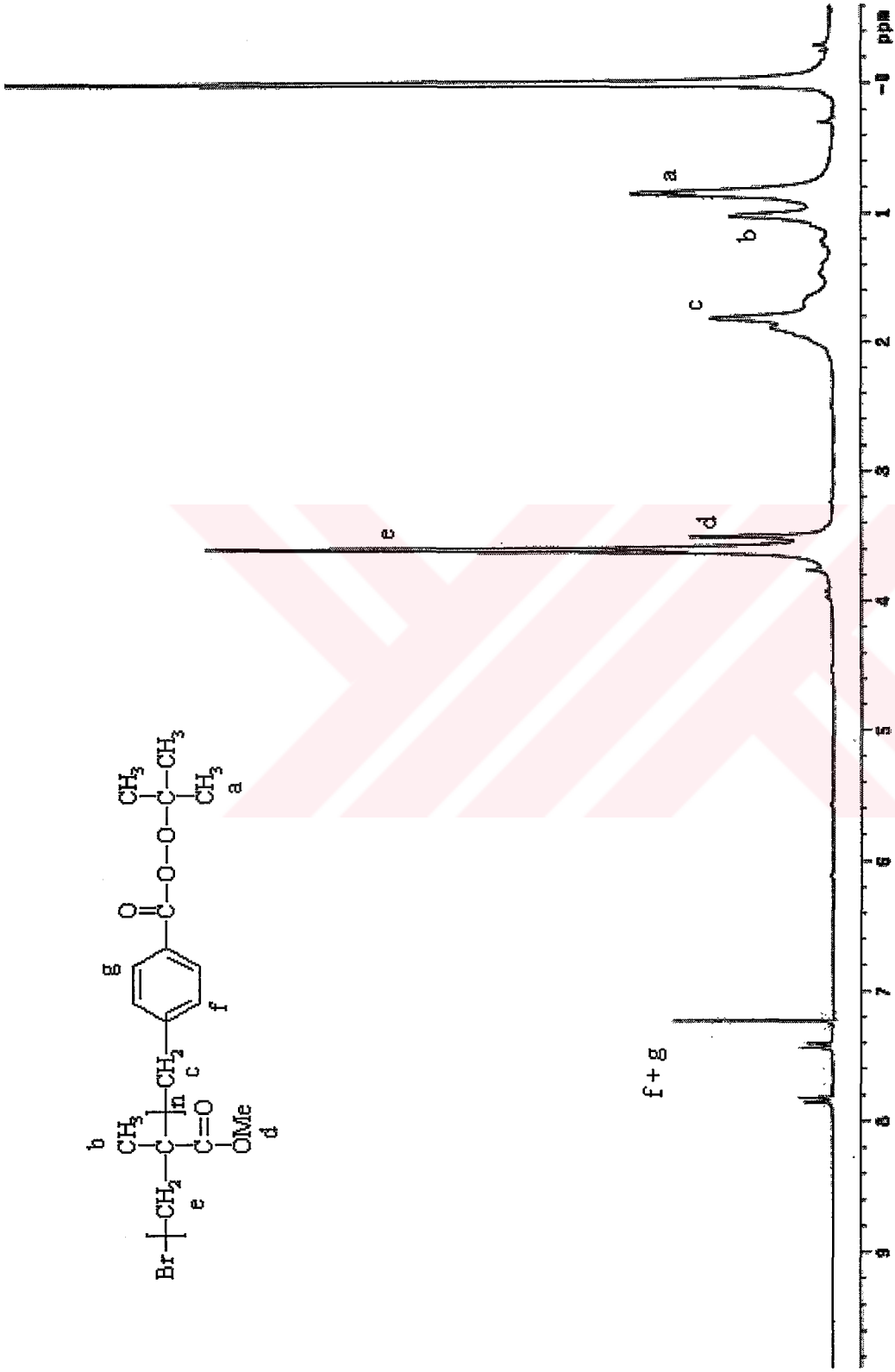
Ek Şekil 8. 40°C'de MMA'nın BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile elde edilen makrobaşlatıcıların elastiklik modülü-polimerleşme süresi grafiği



Ek Şekil 9. MMA'ın BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile elde edilen makrobaşlatıcıların çekme dayanımı-polimerleşme sıcaklığı grafiği

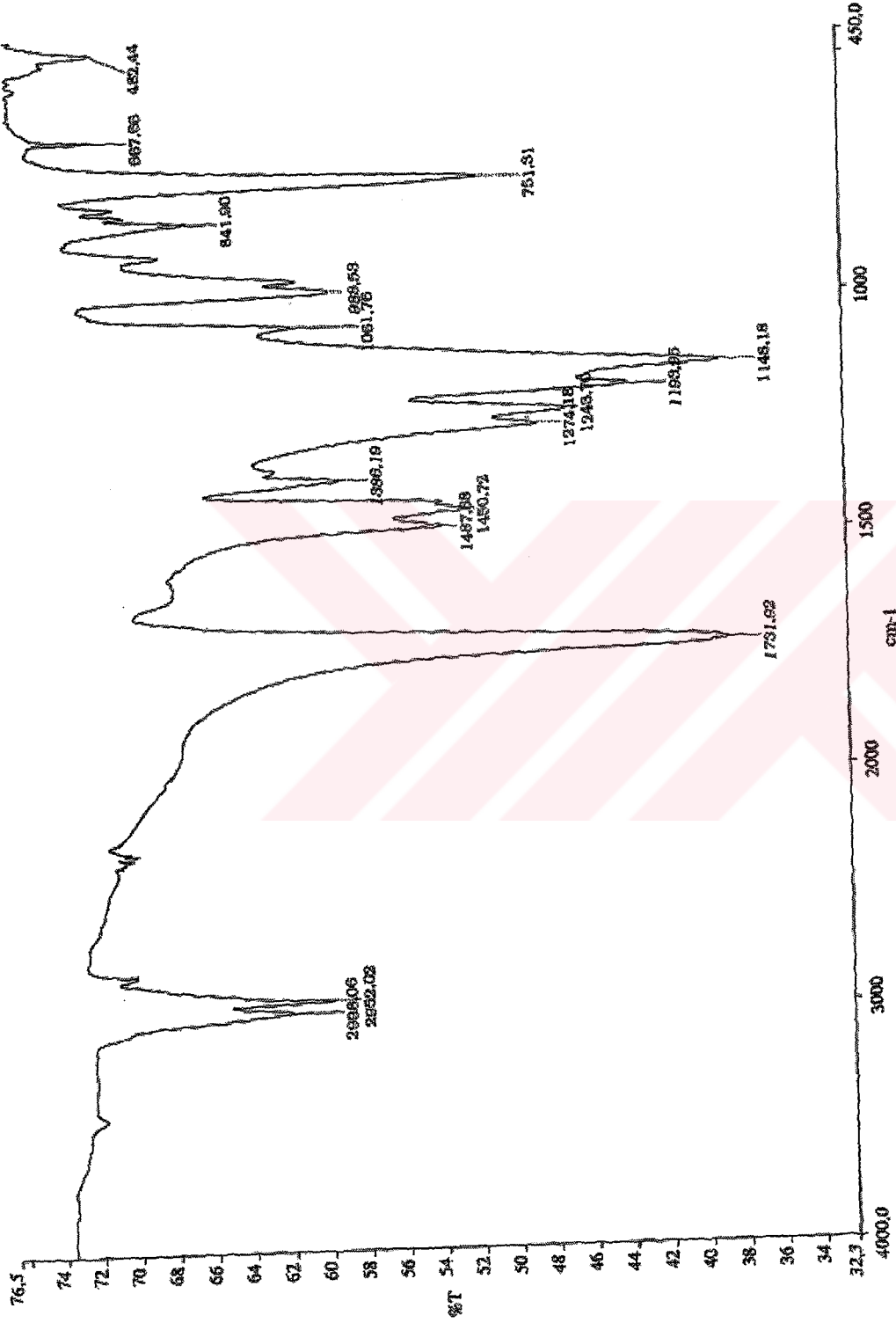


Ek Şekil 10. 40°C'de MMA'ın BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile elde edilen makrobaşlatıcıların çekme dayanımı-polimerleşme süresi grafiği

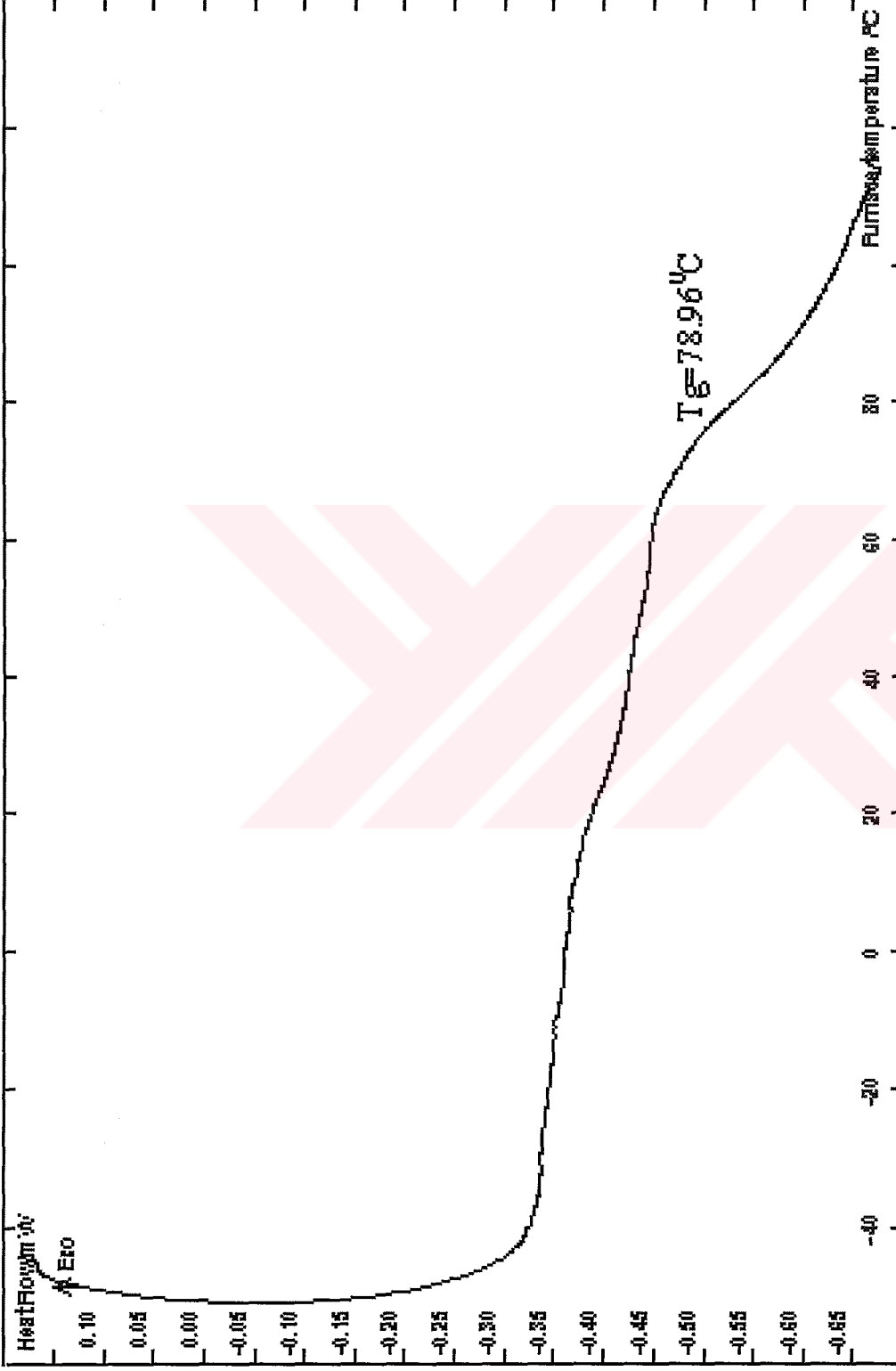


Ek Şekil 11. t-BuBP kullanılarak ATRP ile sentezlenen PMMA başlatıcının NMR spektrumu

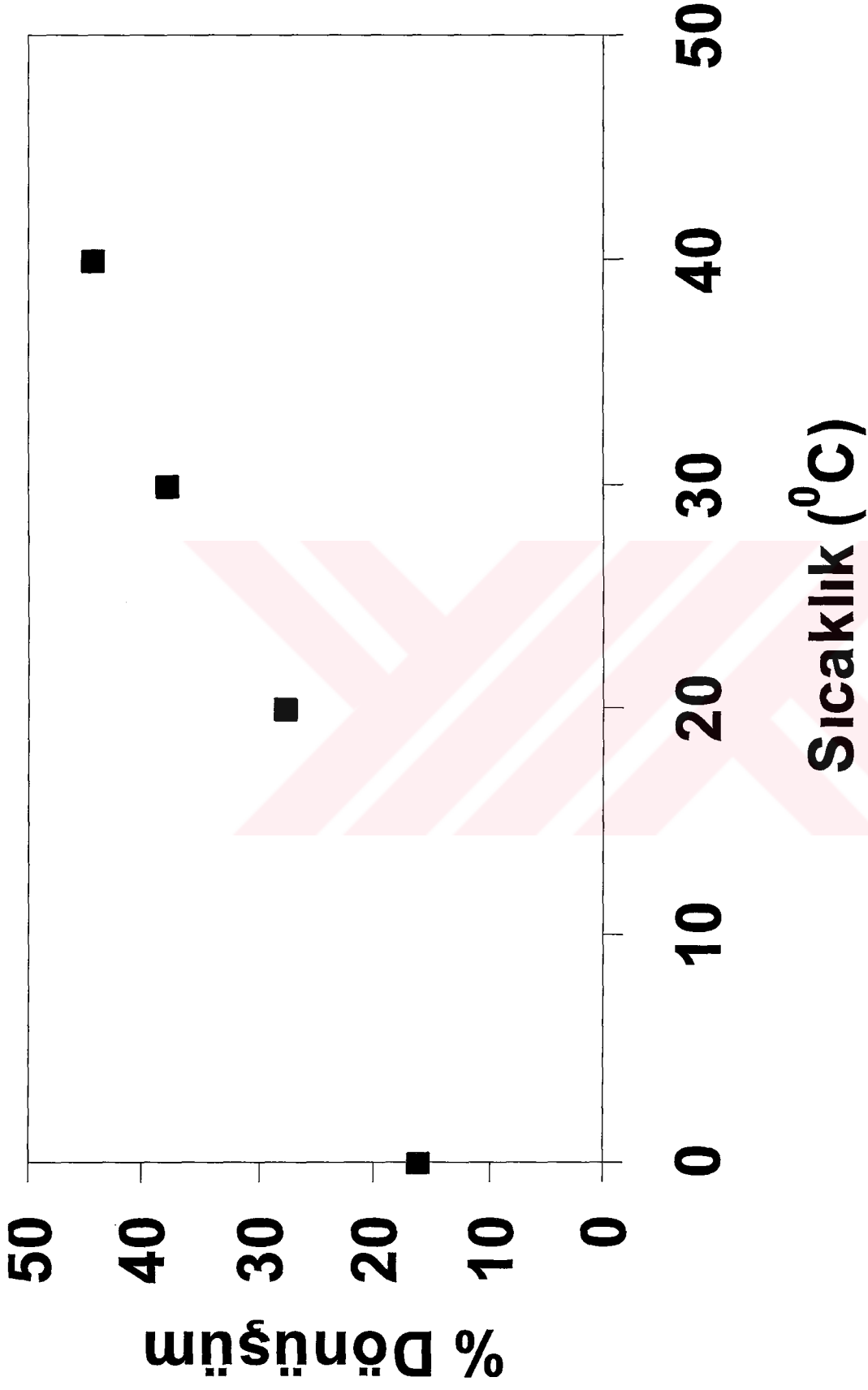




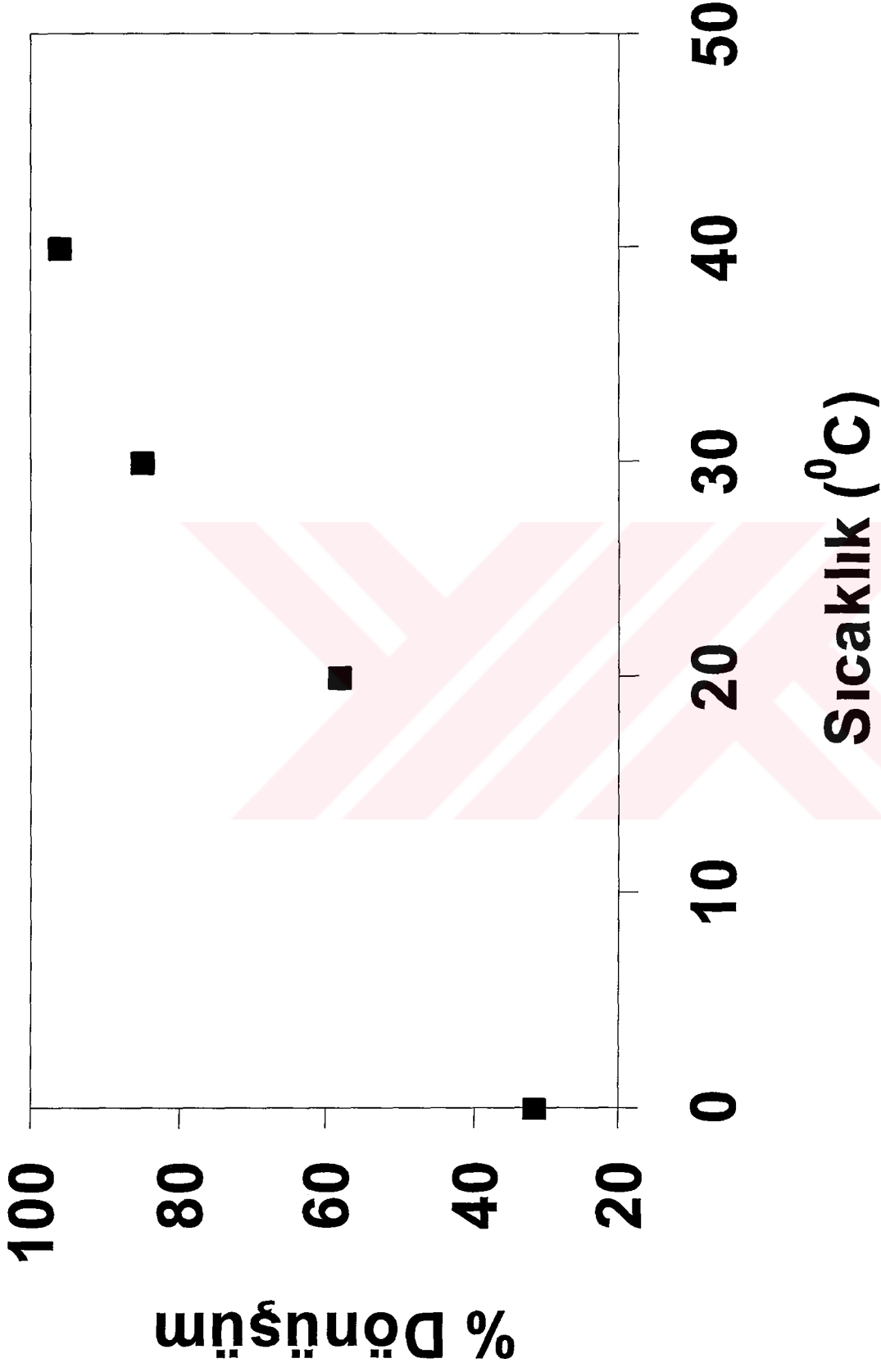
Ek Şekil 12. t-BuBP kullanılarak ATRP ile sentezlenen PMMA başlatıcının FT-IR spektrumu



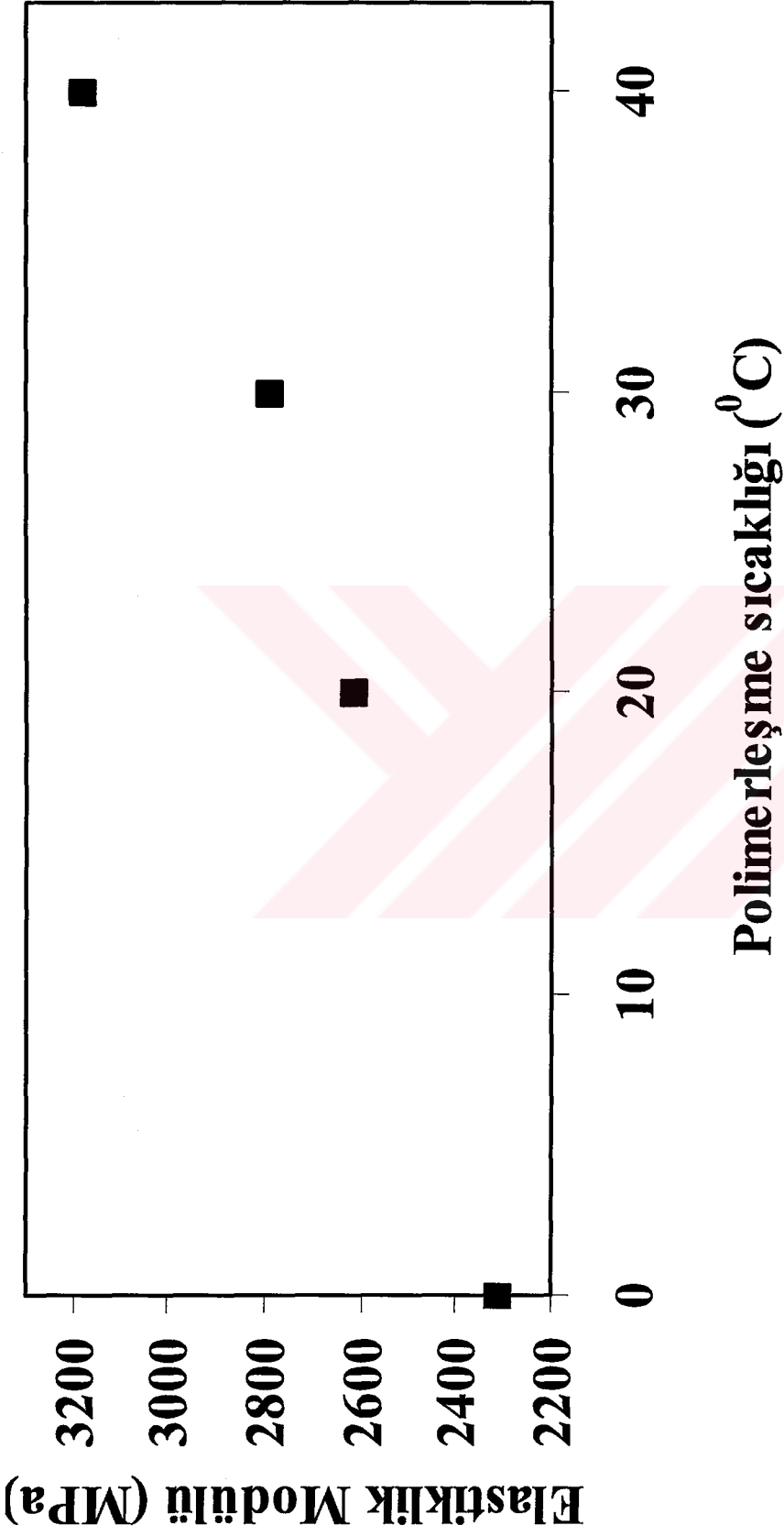
Ek Şekil 13. t-BuBP içeren PMMA makroperoksi başlatıcının DSC spektrumu



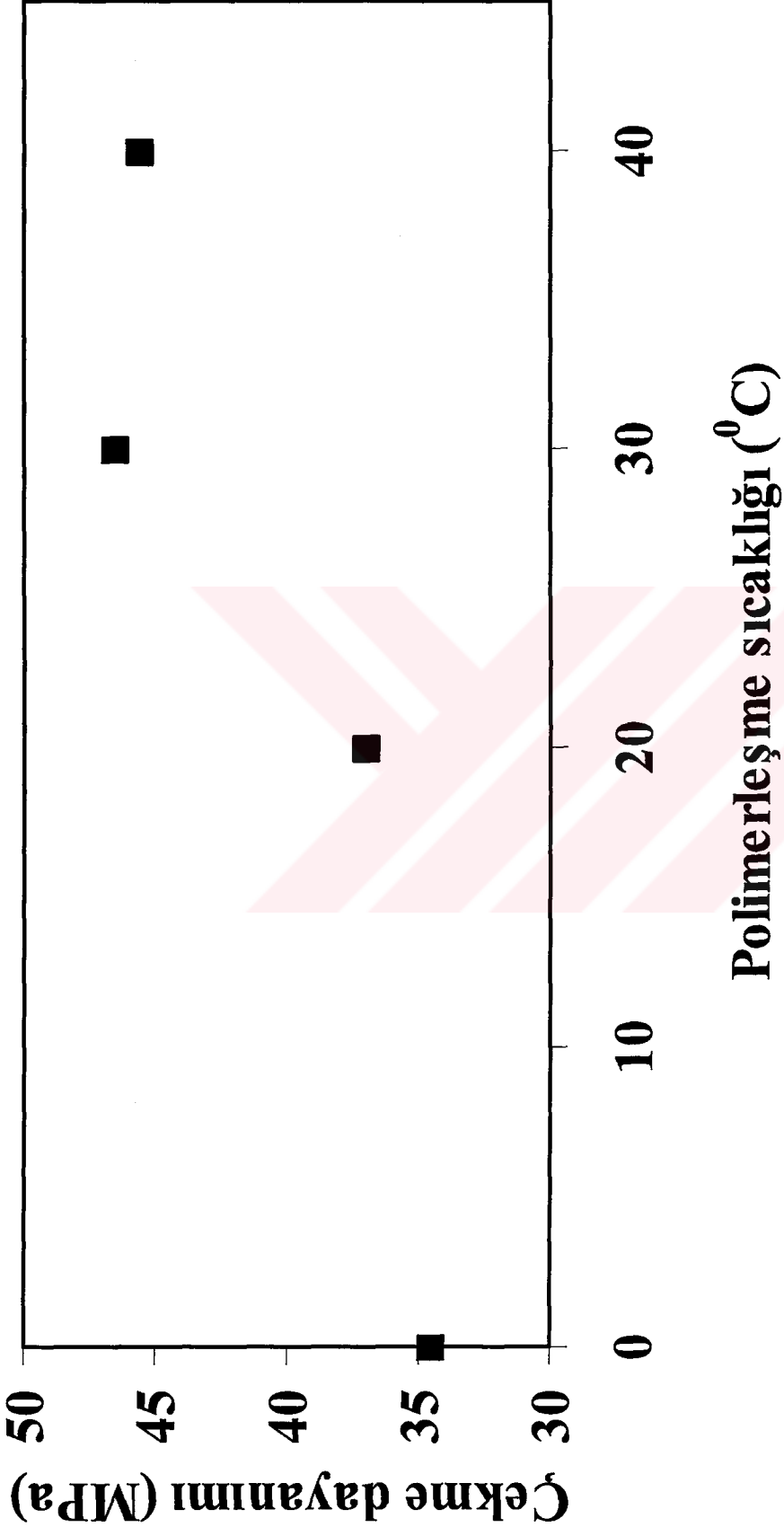
Ek Şekil 14. MMA'nın t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu



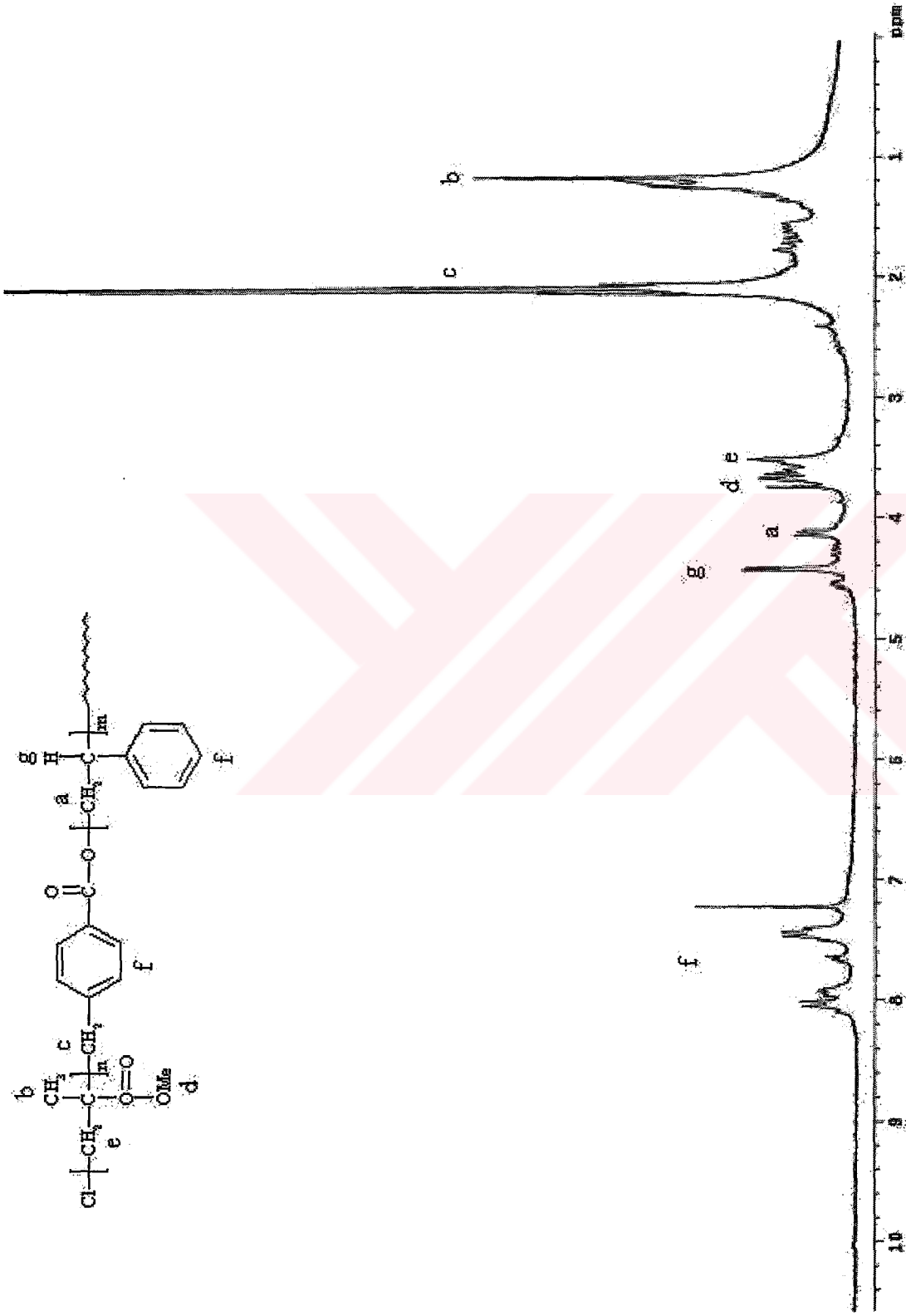
Ek Şekil 15. MMA'ın t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile atom transfer radikal polimerizasyonu



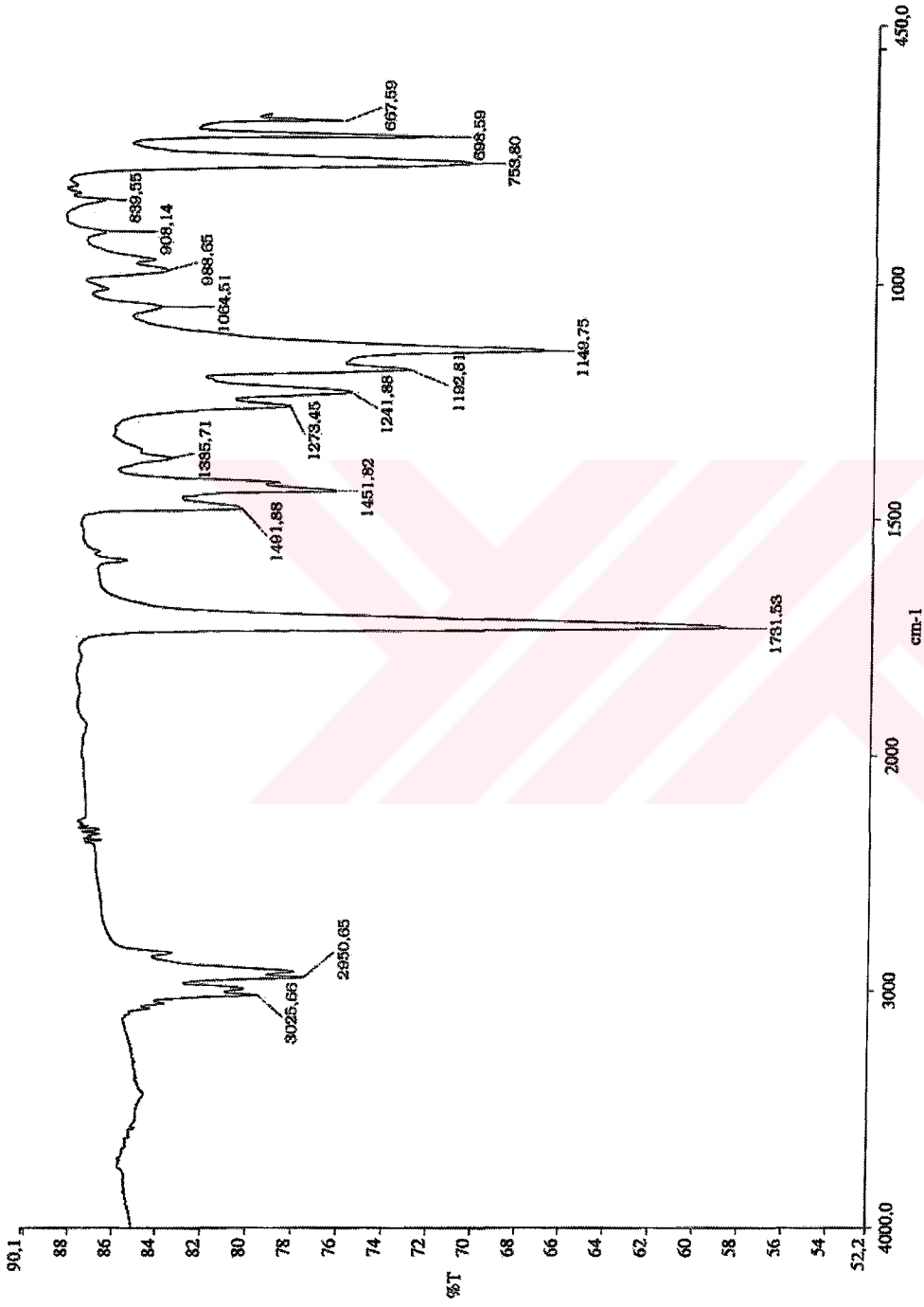
Ek Şekil 16. MMA'nın t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile elde edilen makrobaşlatıcıların elastiklik modülü-polimerleşme sıcaklığı grafiği



Ek Şekil 17. MMA'ın t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile elde edilen makrobaşlatıcıların çekme dayanımı-polimerleşme sıcaklığı grafiği

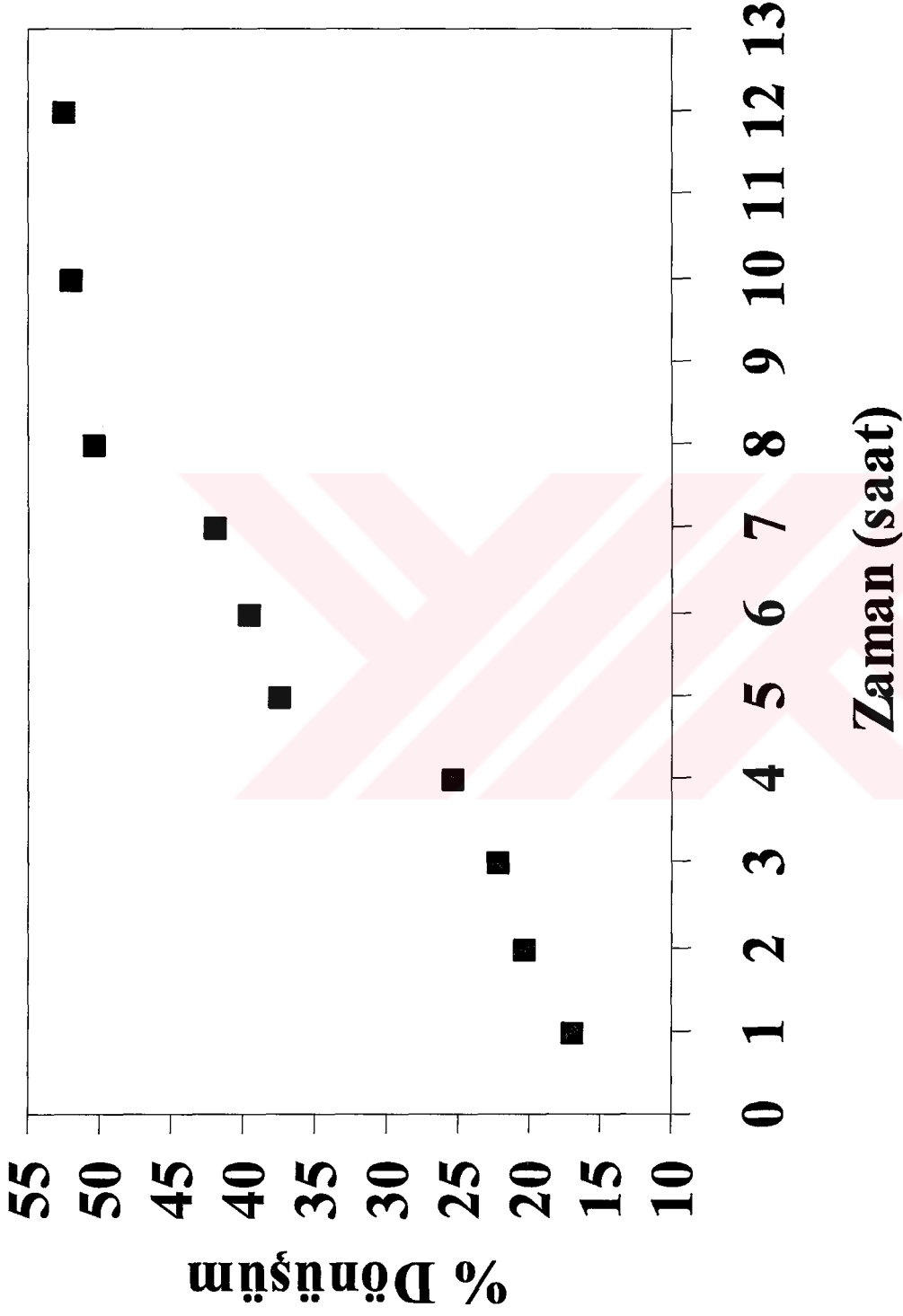


Ek Şekil 18. Poli (MMA-b-S) blok kopolimerin NMR spektrumu



Ek Şekil 19. Poli (MMA-b-S) blok kopolimerin FT-IR spektrumu



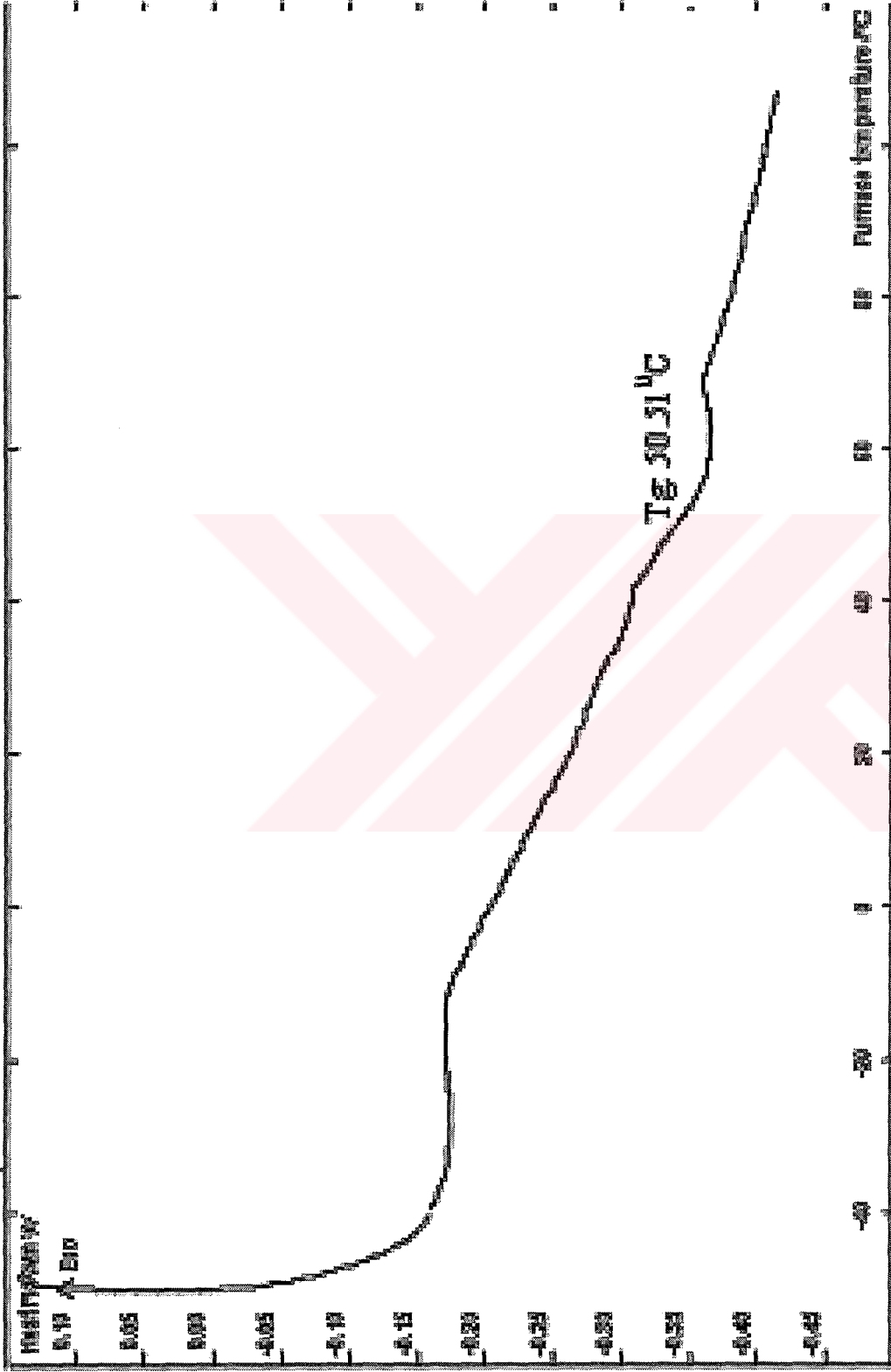


Ek Şekil 20. BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile 80°C'de sentezlenen poli (MMA-b-S) blok kopolimer dönüşümü

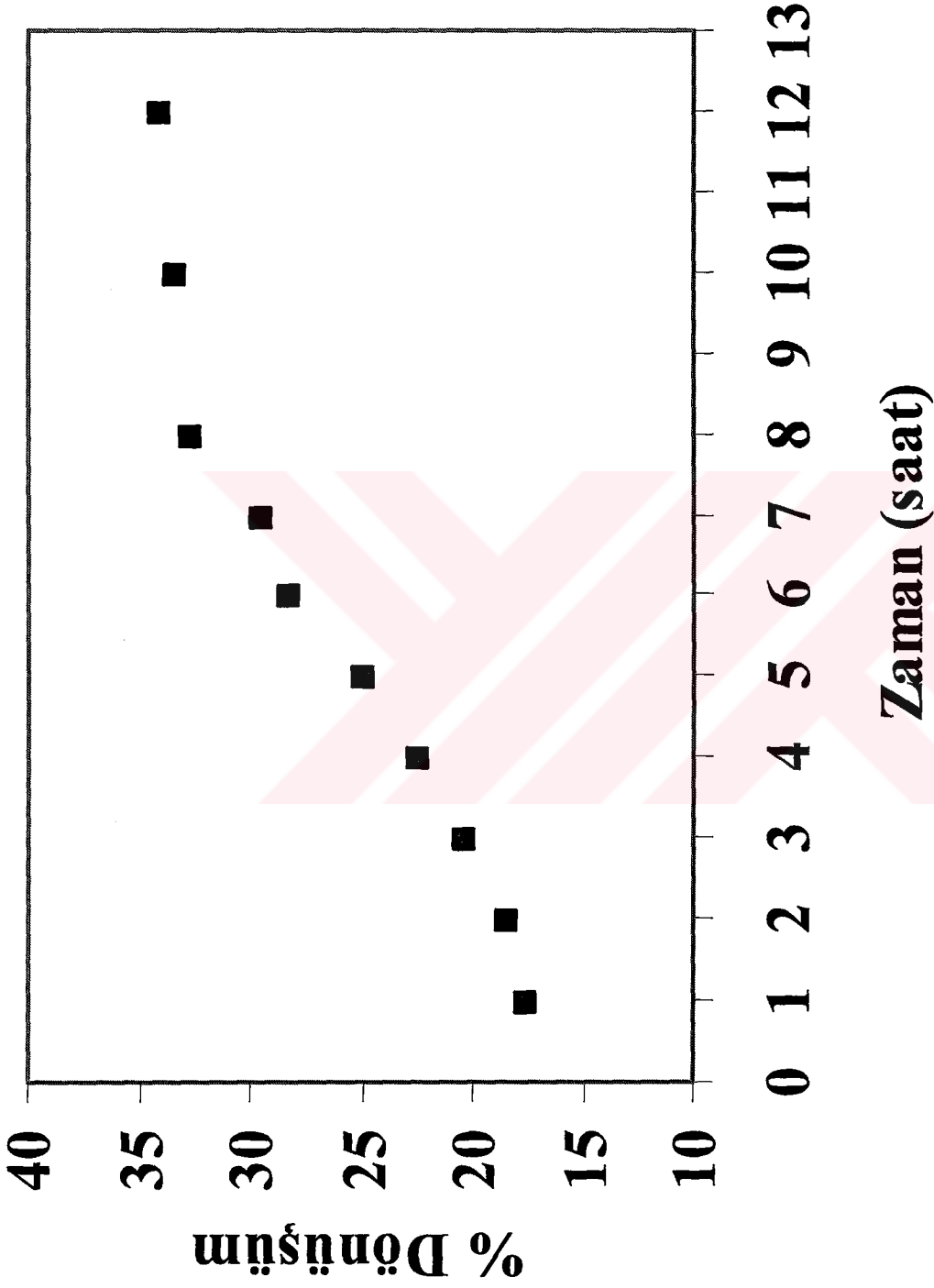


### Polimerleşme Zamanı (saat)

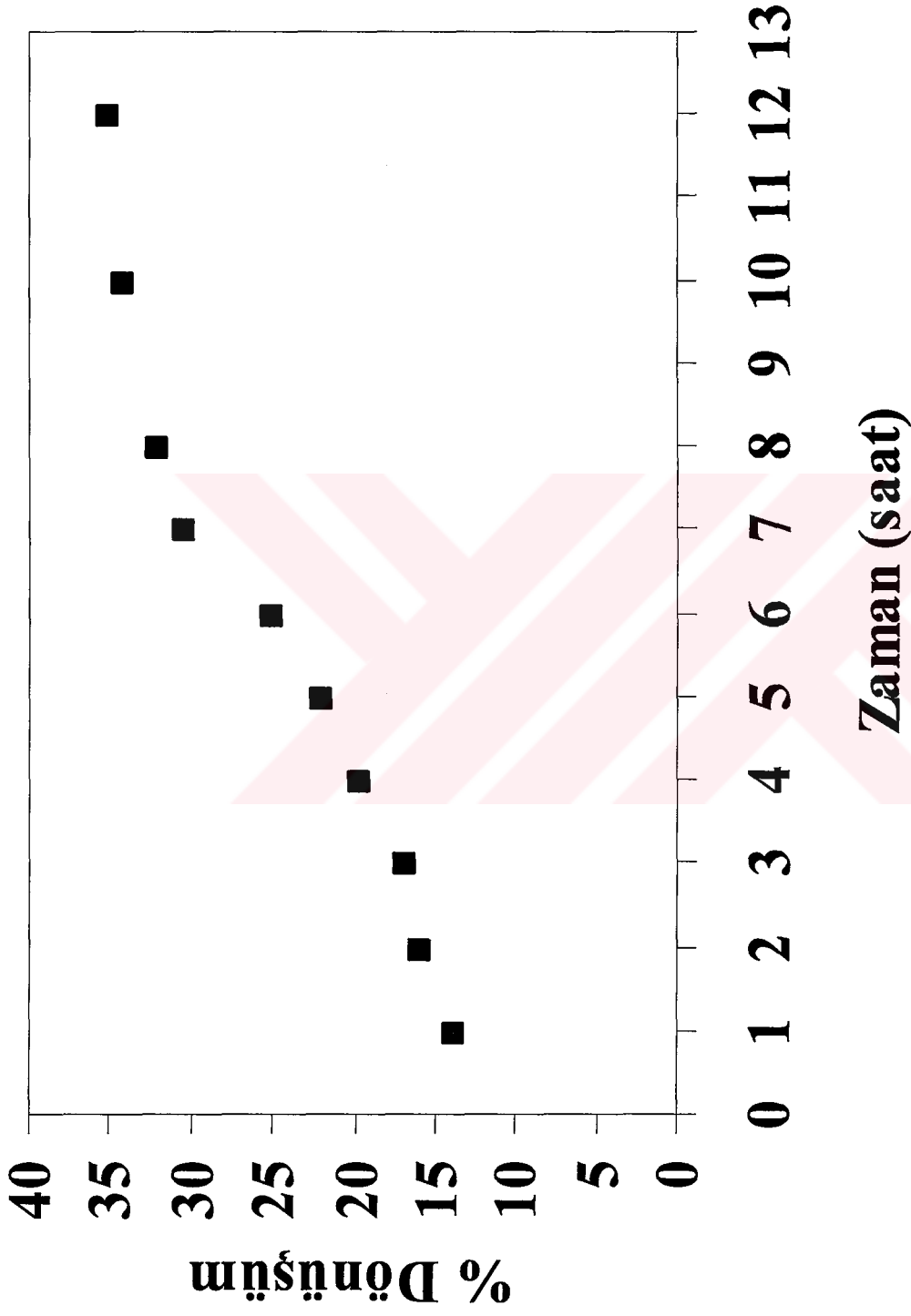
Ek Şekil 21. BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile 80°C'de sentezlenen poli (MMA-b-S) blok kopolimer dönüşümü



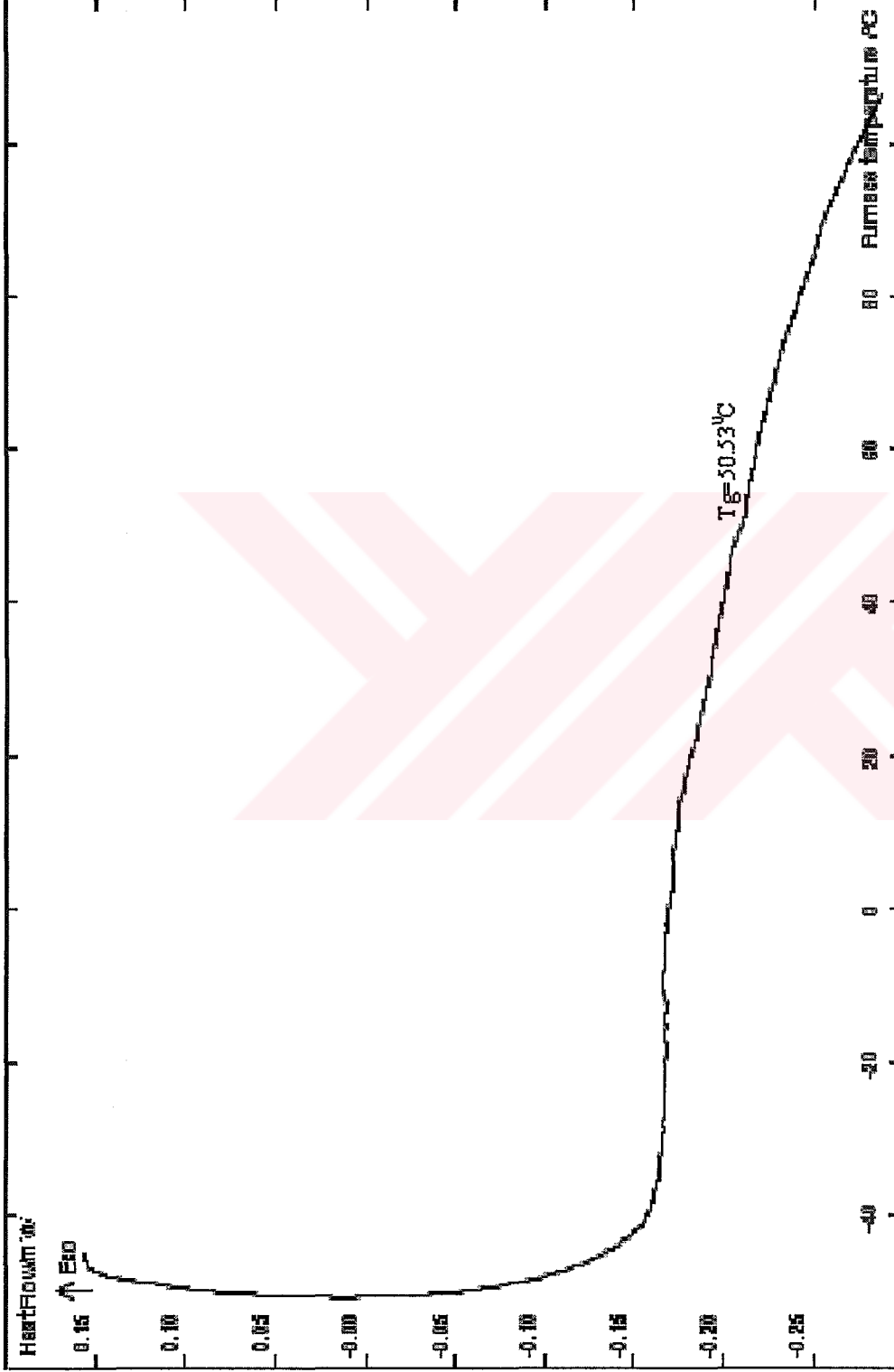
Ek Şekil 22. BBP içeren PMMA başlatıcının stiren ile sentezlenen poli (MMA-b-S) blok kopolimerinin DSC eğrisi



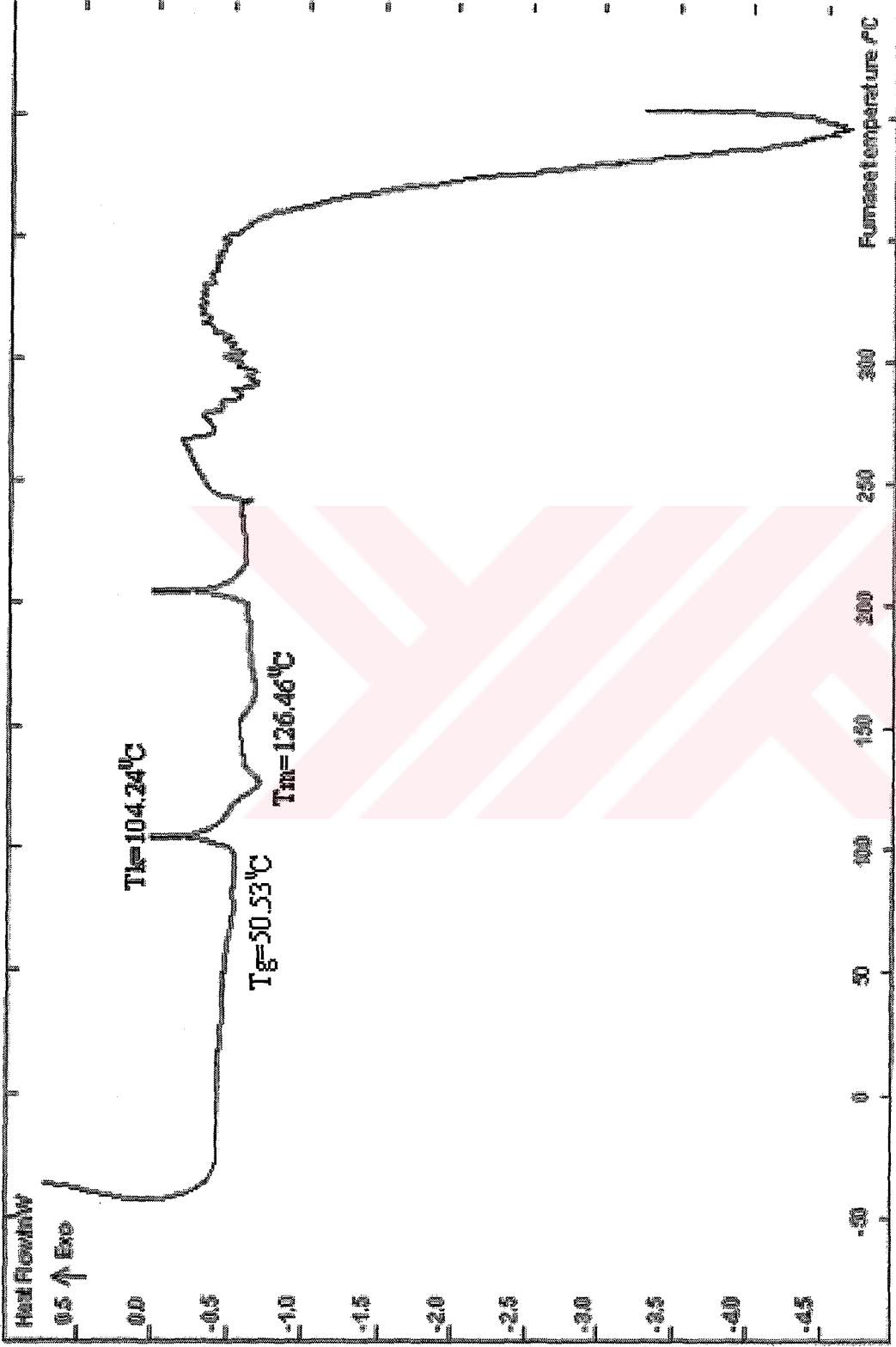
Ek Şekil 23. t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile stirenin 80°C'deki poli (MMA-b-S) blok kopolimer dönüşümü



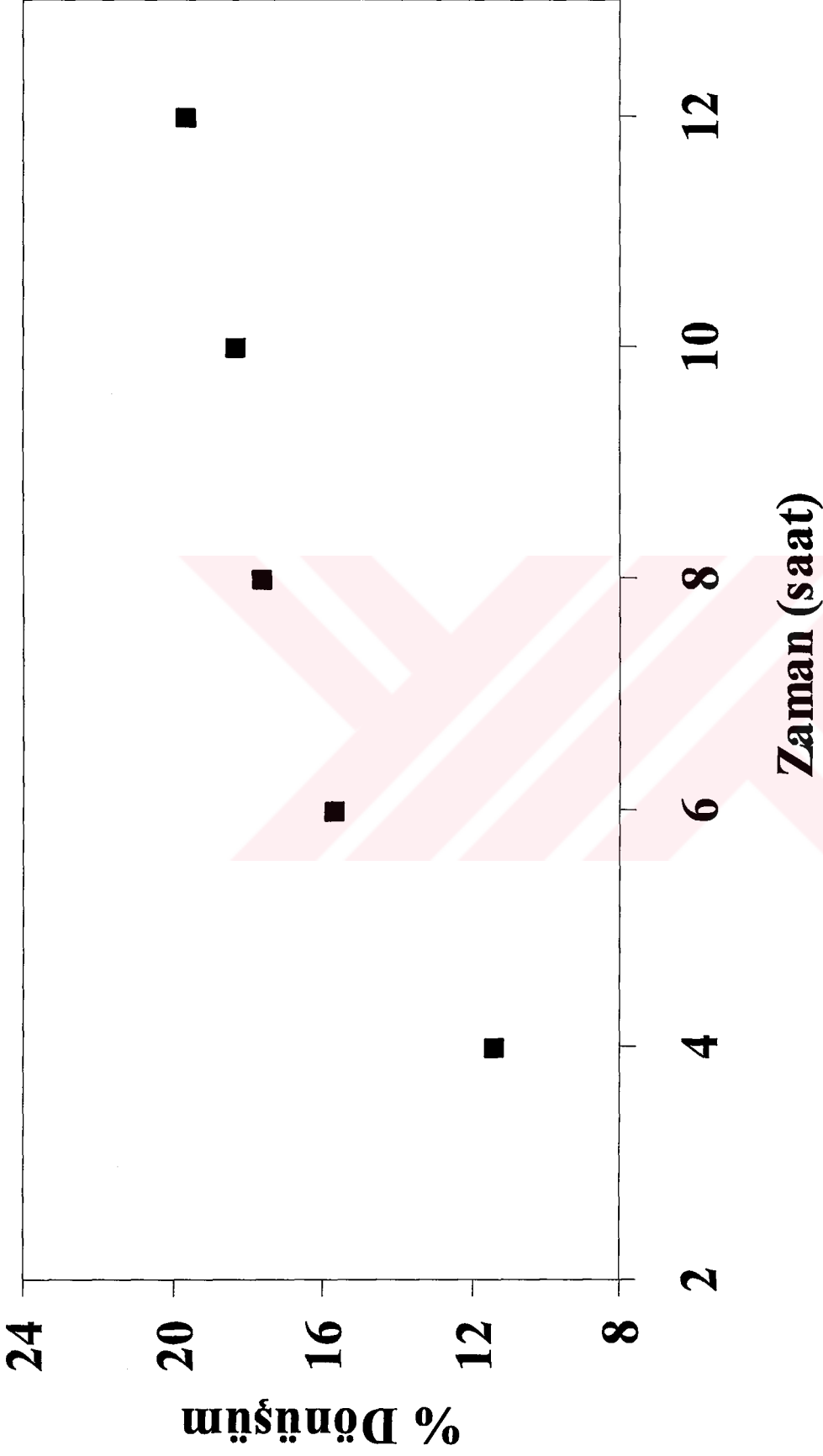
Ek Şekil 24. t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile 80°C'deki poli (MMA-b-S) blok kopolimer dönüşümü



Ek Şekil 25a. t-BuBP içeren PMMA başlatıcının stiren ile sentezlenen poli (MMA-b-S) blok kopolimerinin DSC eğrisi

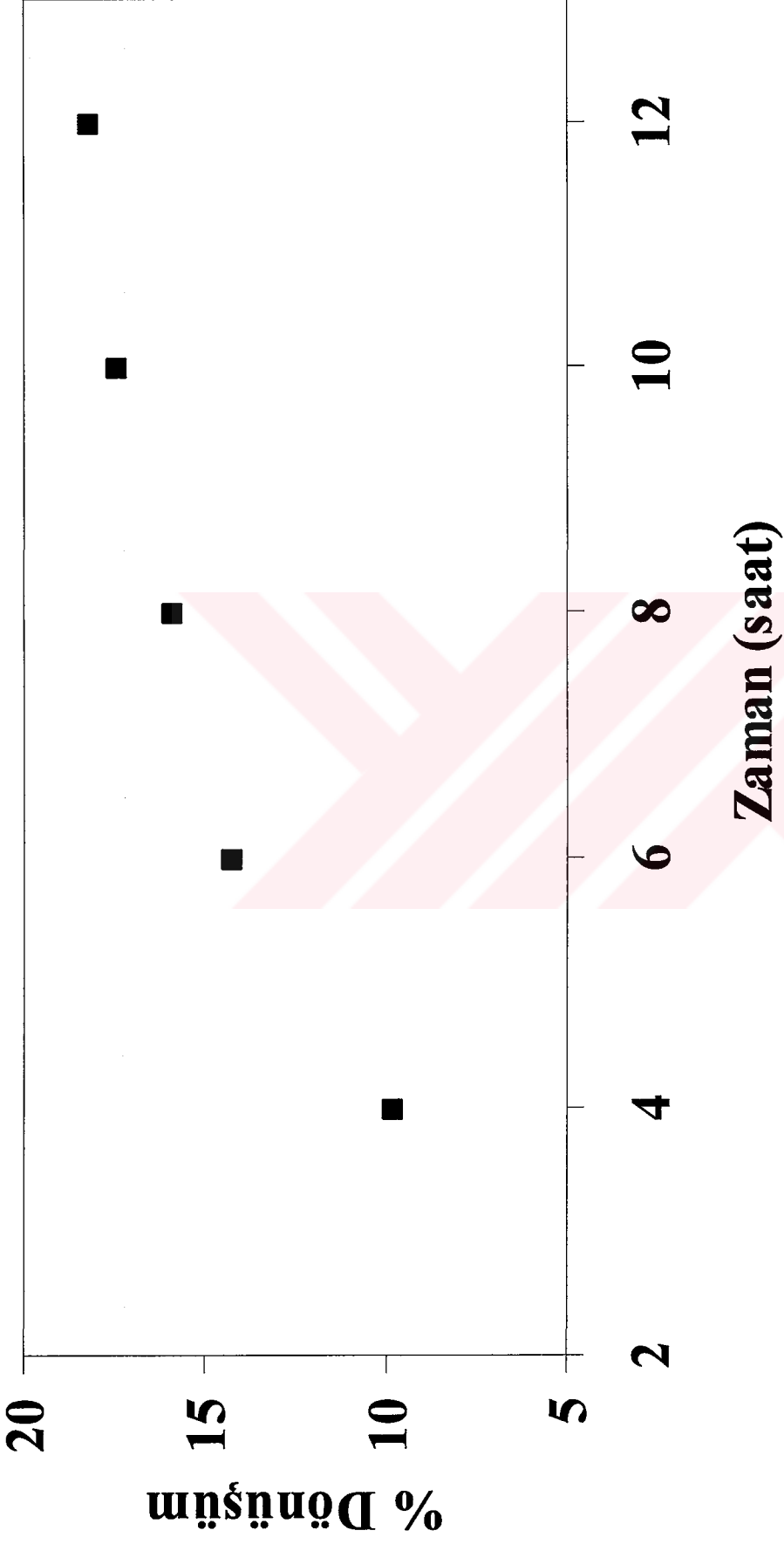


Ek Şekil 25b. t-BuBP içeren PMMA başlatıcının stiren ile sentezlenen poli (MMA-b-S) blok kopolimerinin DSC eğrisi

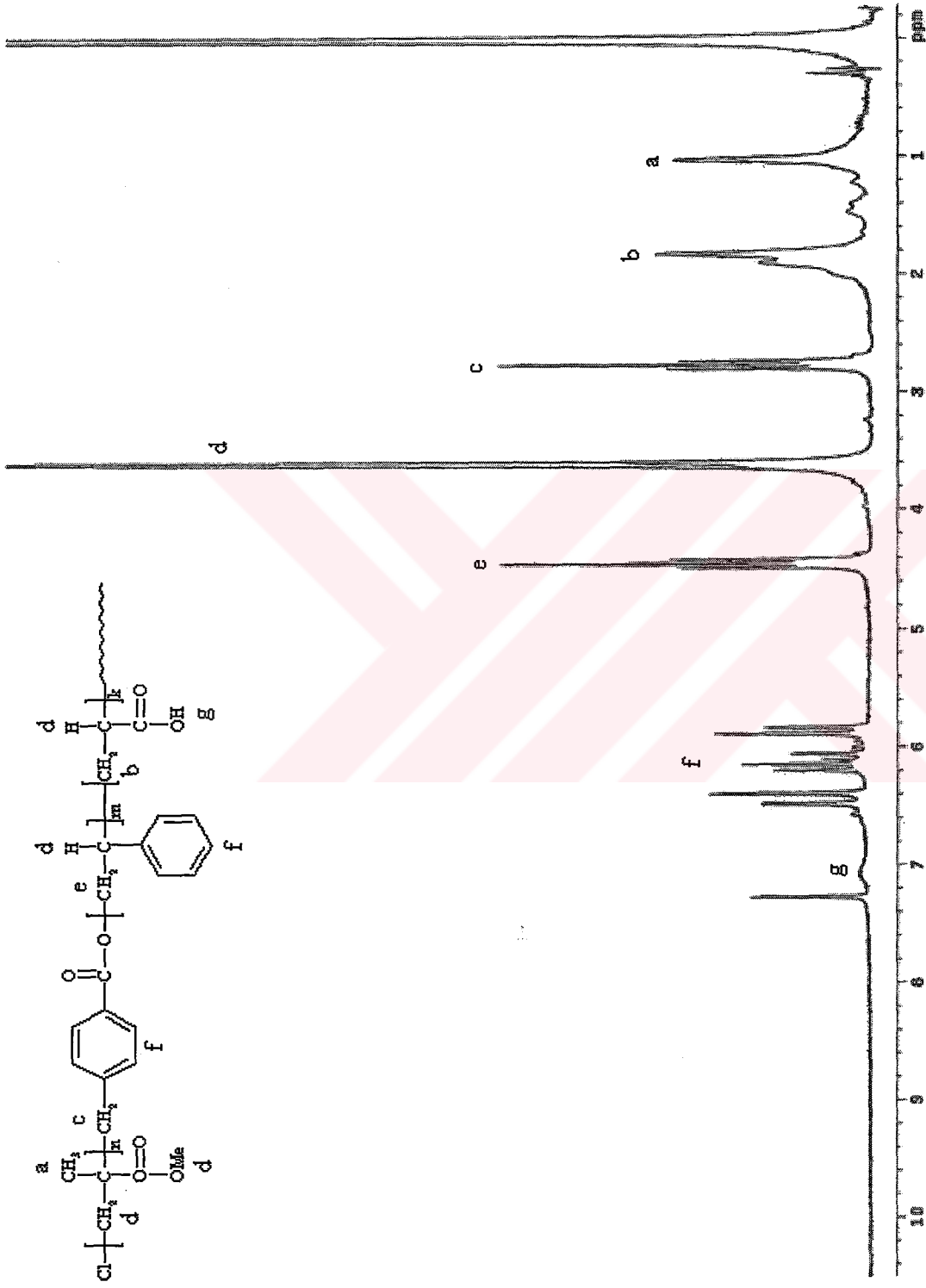


Ek Şekil 26. BBP / CuCl / bpy katalizörü ile elde edilen PMMA başlatıcılı poli (MMA-b-S) ile 90°C'de akrilik asit polimerizasyonu ile sentezlenen multikomponent dönüşümü

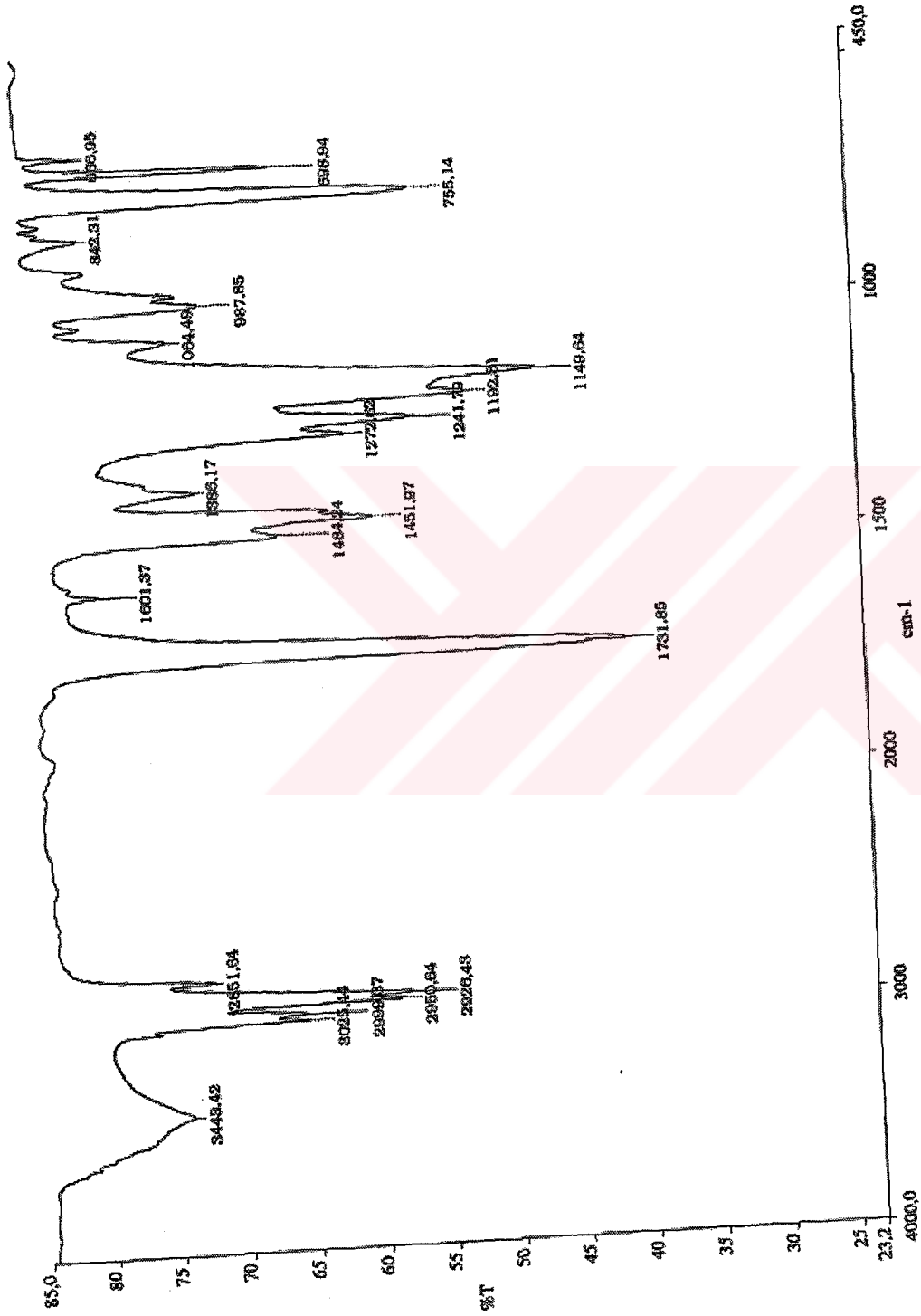




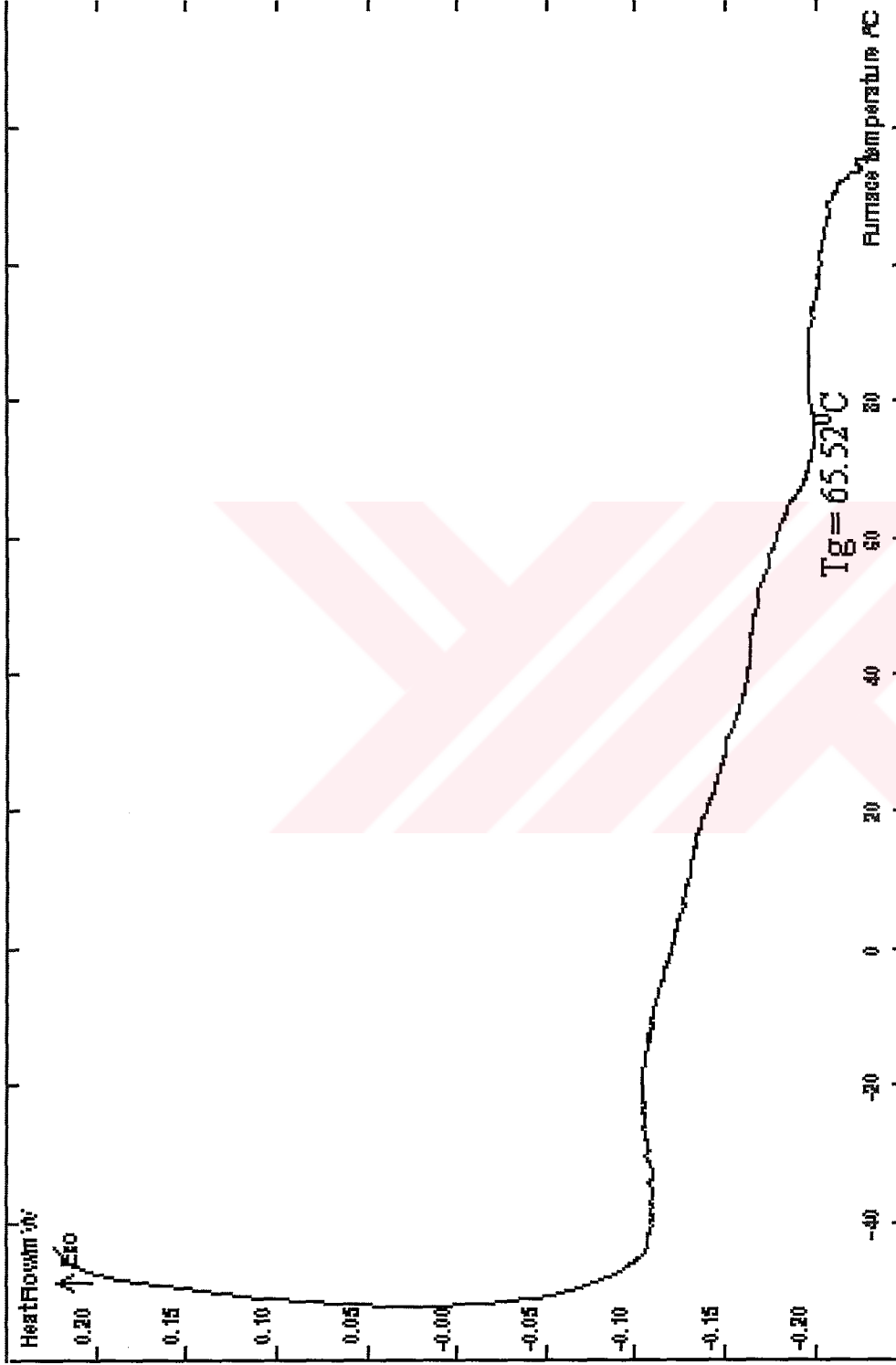
Ek Şekil 27. BBP / CuBr / bpy katalizörü ile elde edilen PMMA başlatıcılı poli (MMA-b-S) ile 90°C'de akrilik asit polimerizasyonu ile sentezlenen multikomponent dönüşümü



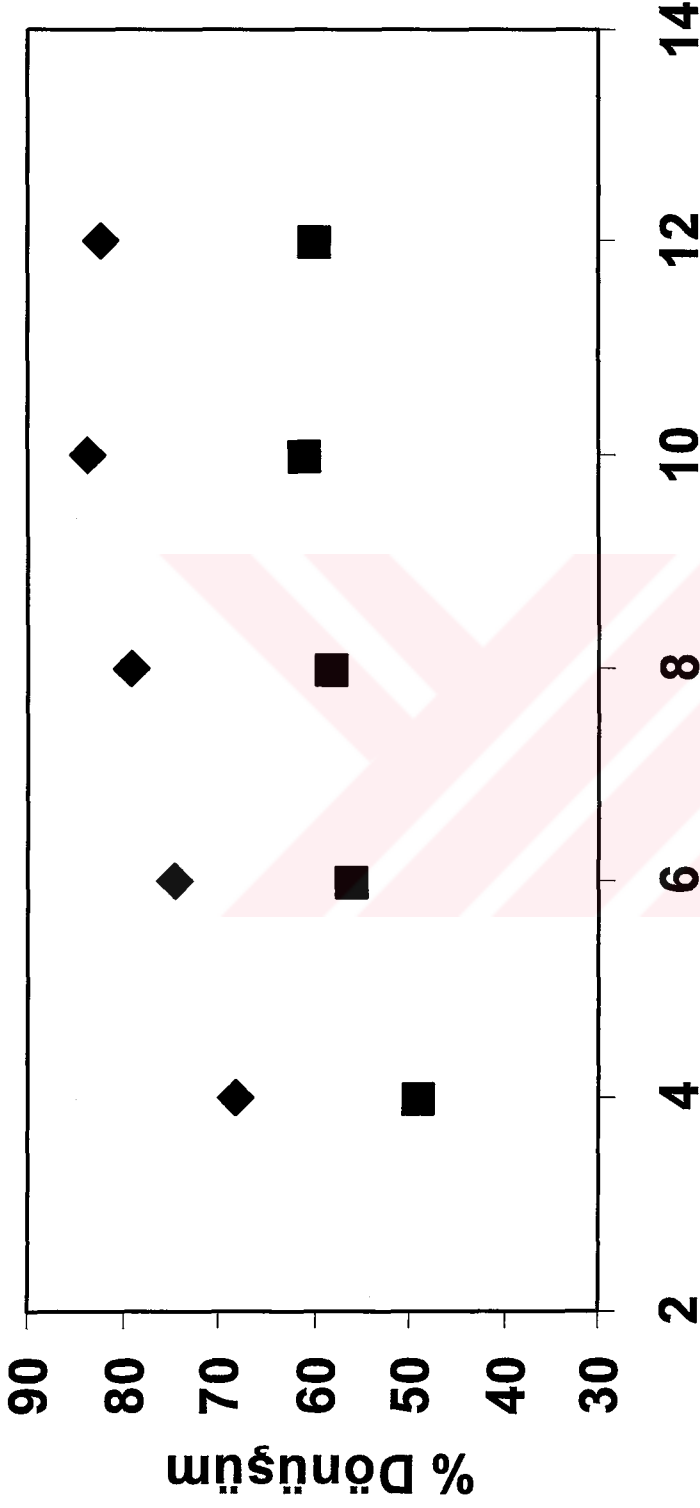
Ek Şekil 28. Poli (MMA-b-S-b-AA) multikomponent kopolimerinin NMR spektrumu



Ek Şekil 29. Poli (MMA-b-S-b-AA) multikomponent kopolimerinin FT-IR spektrumu



Ek Şekil 30. Poli (MMA-b-S) blok kopolimerin akrilik asit ile polimerizasyonu ile sentezlenen multikomponentlerin DSC spektrumu

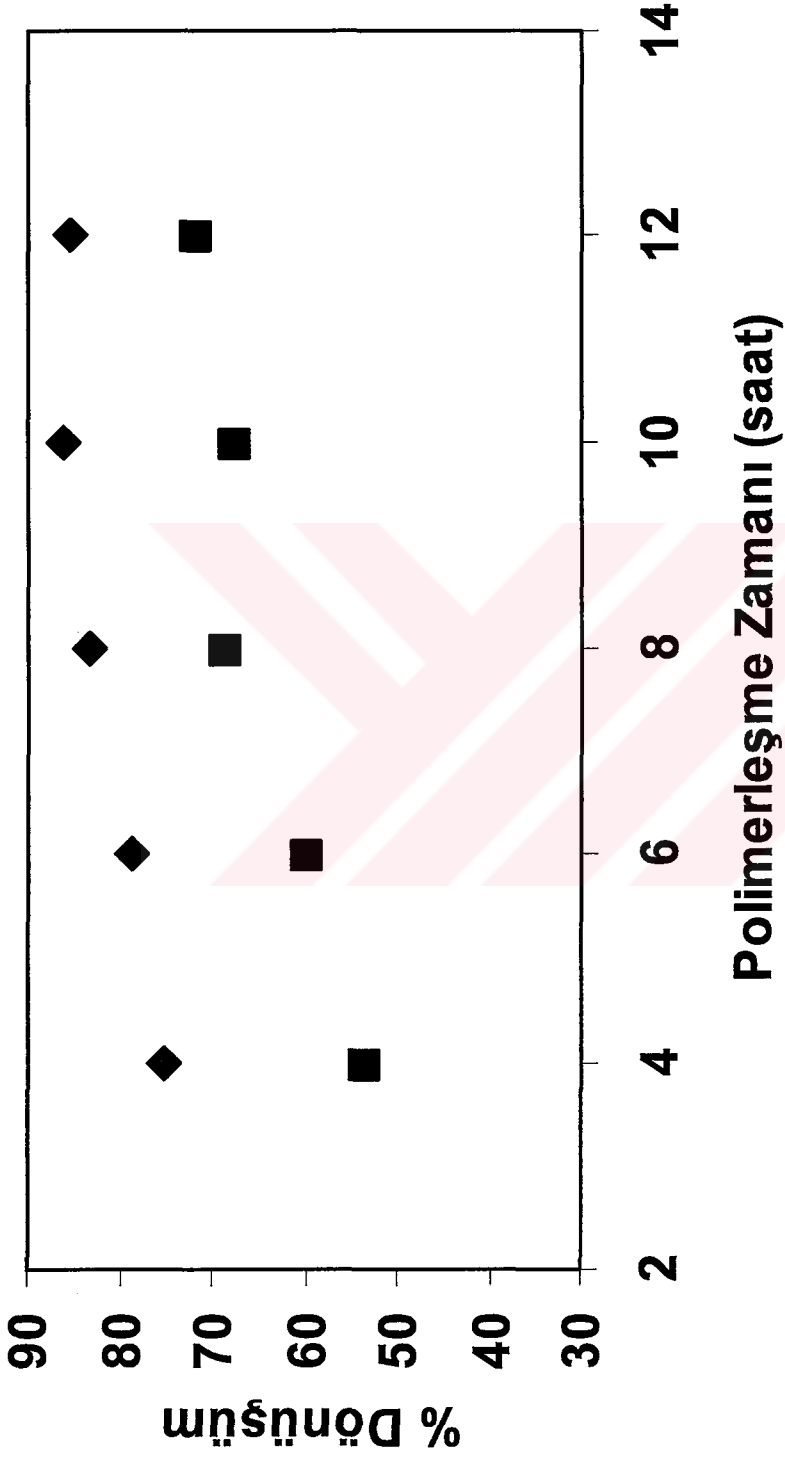


### Polimerleşme Zamanı (saat)

Ek Şekil 31. BBP / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile polibutadienin 90°C'deki graft kopolimer dönüşümü

◆ :Toplam graft polimer

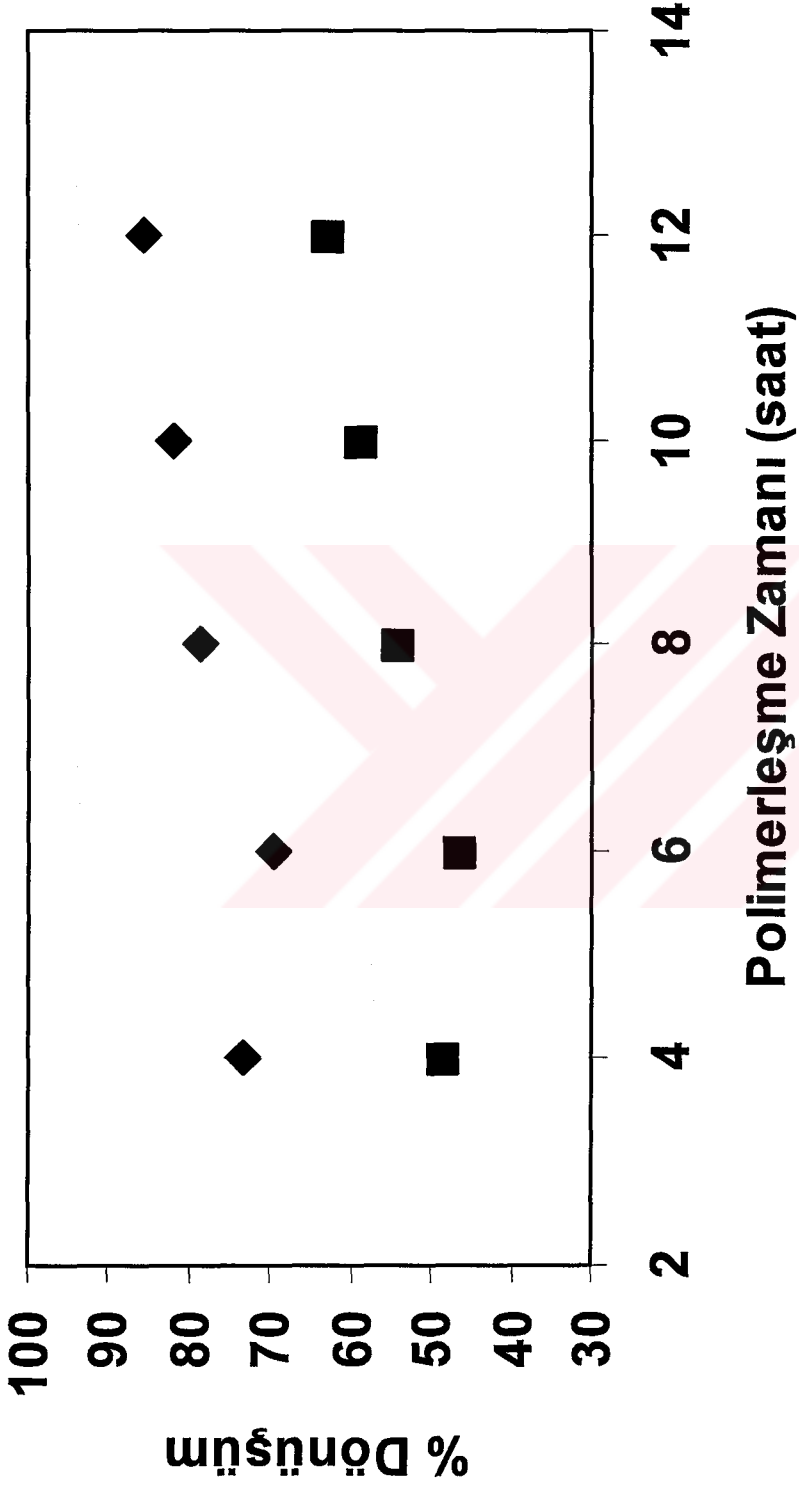
■ :Çapraz bağlı graft polimer



Ek Şekil 32. BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile polibütadienin 90°C'deki graft kopolimer dönüştürümü

◆ :Toplam graft polimer

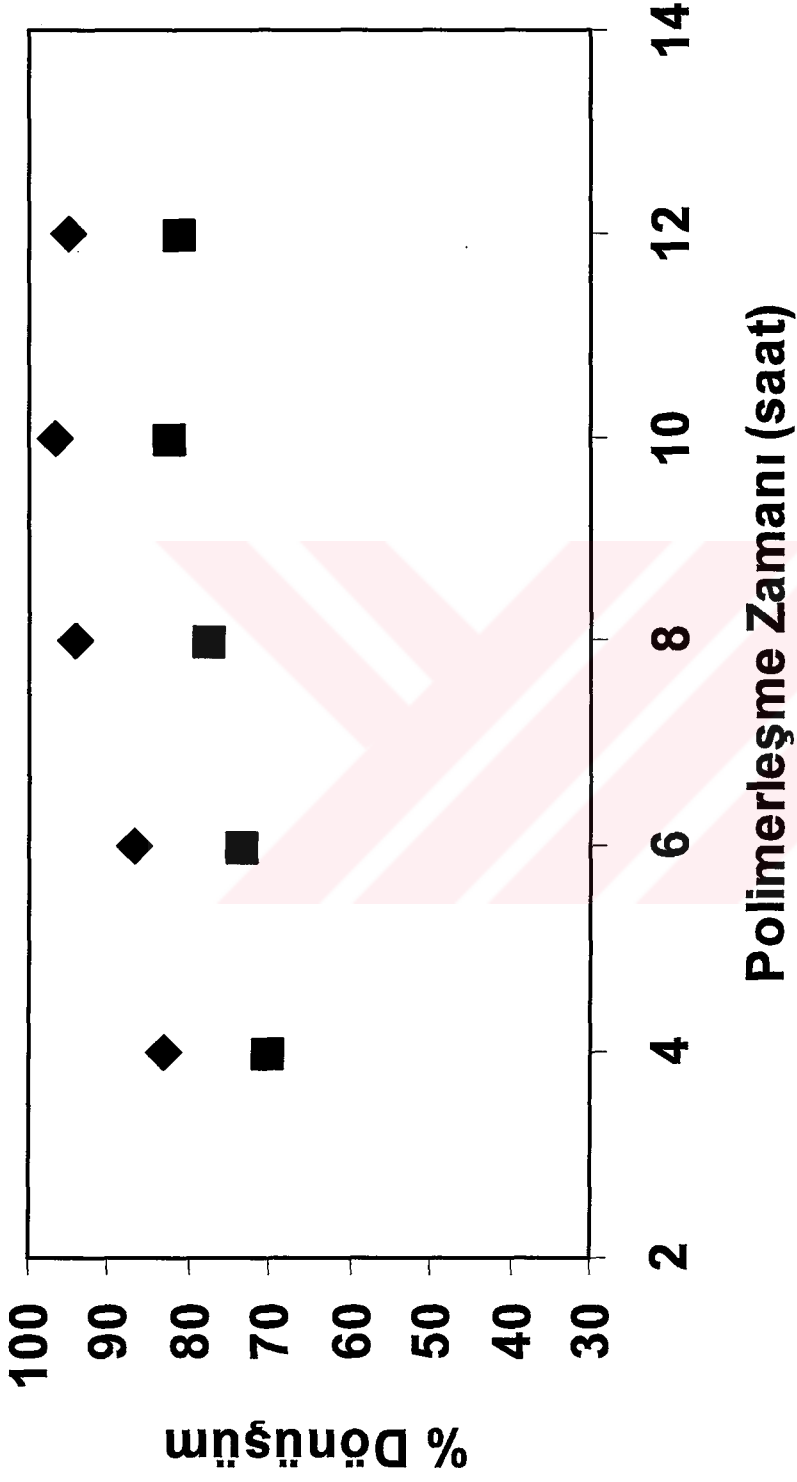
■ :Çapraz bağlı graft polimer



Ek Şekil 33. t-BuBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile doğal kauçukun 90°C'deki graft kopolimer dönüştürümü

◆ :Toplam graft polimer

■ :Çapraz bağlı graft polimer

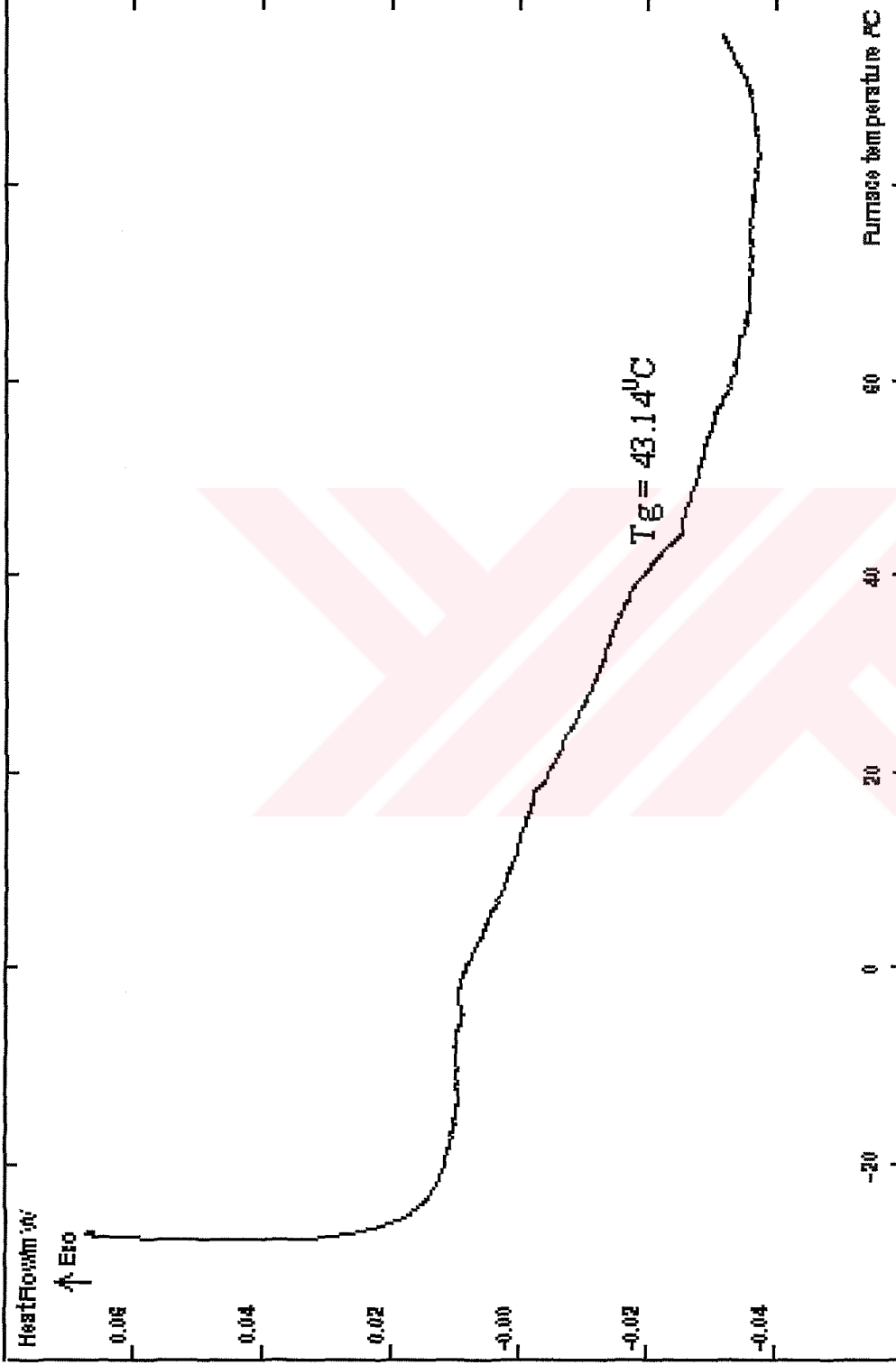


Ek Şekil 34. t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile polibütadienin 90°C'deki graft kopolimer dönüşümü

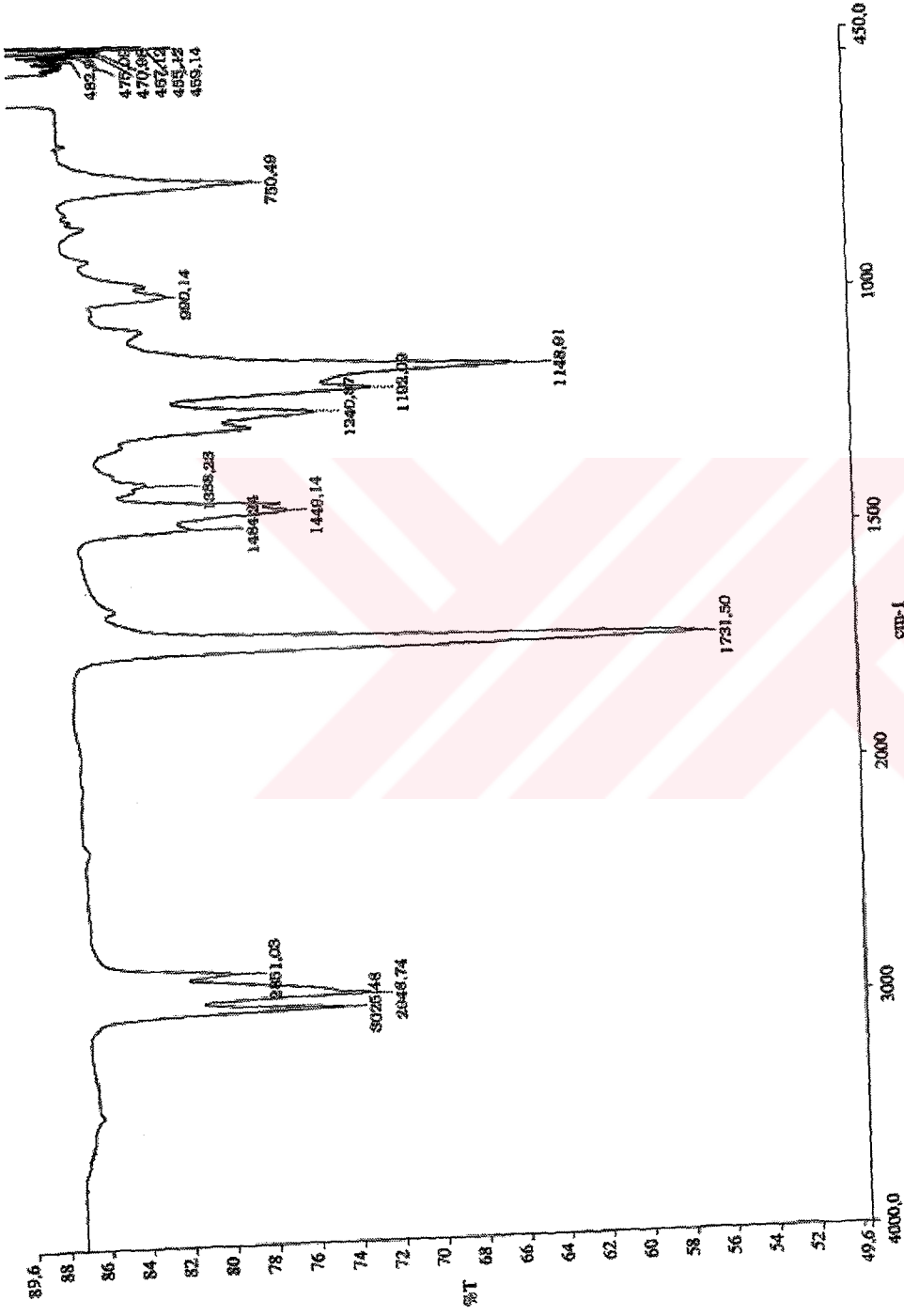
◆ :Toplam graft polimer

■ :Çapraz bağlı graft polimer

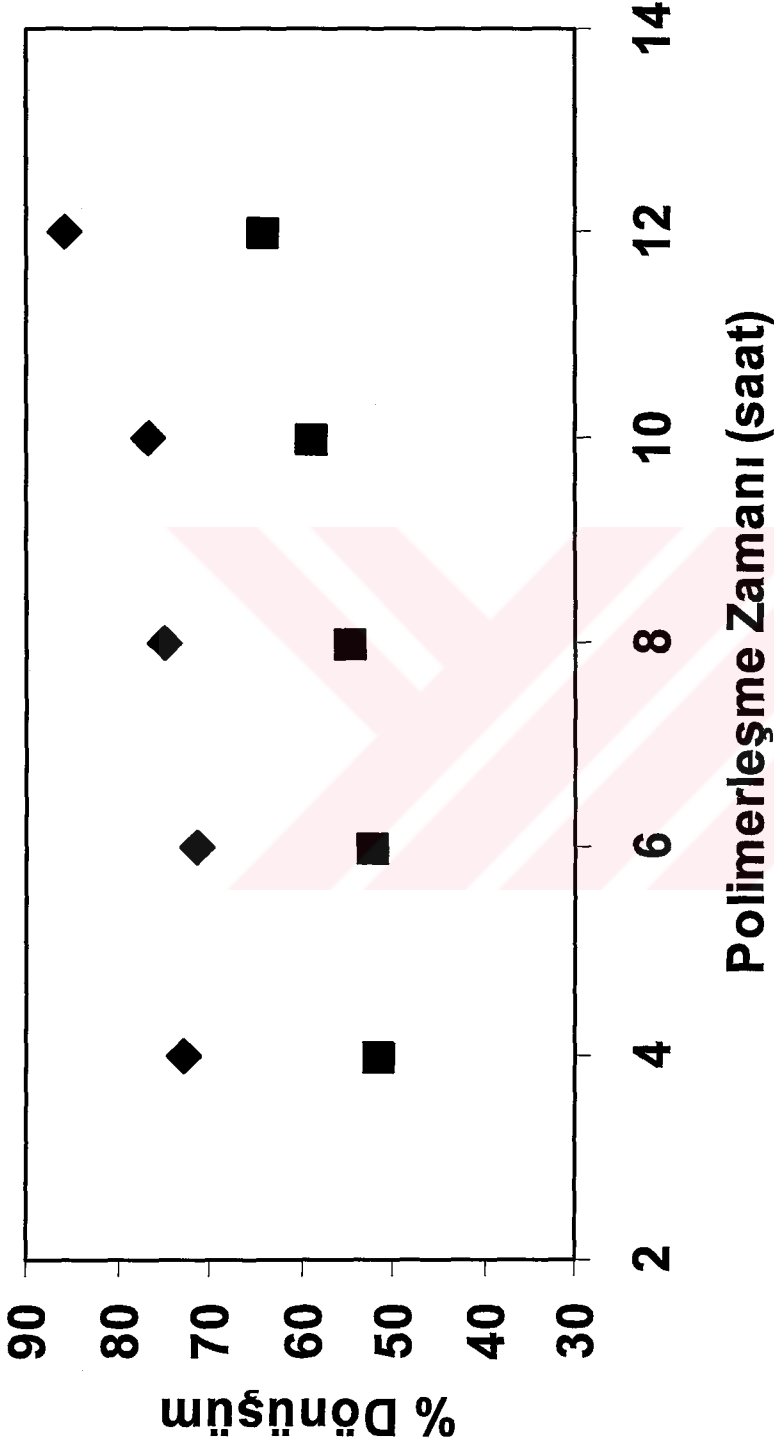




Ek Şekil 35. PMMA içeren başlatıcının PBd ile graft kopolimerinin DSC spektrumu



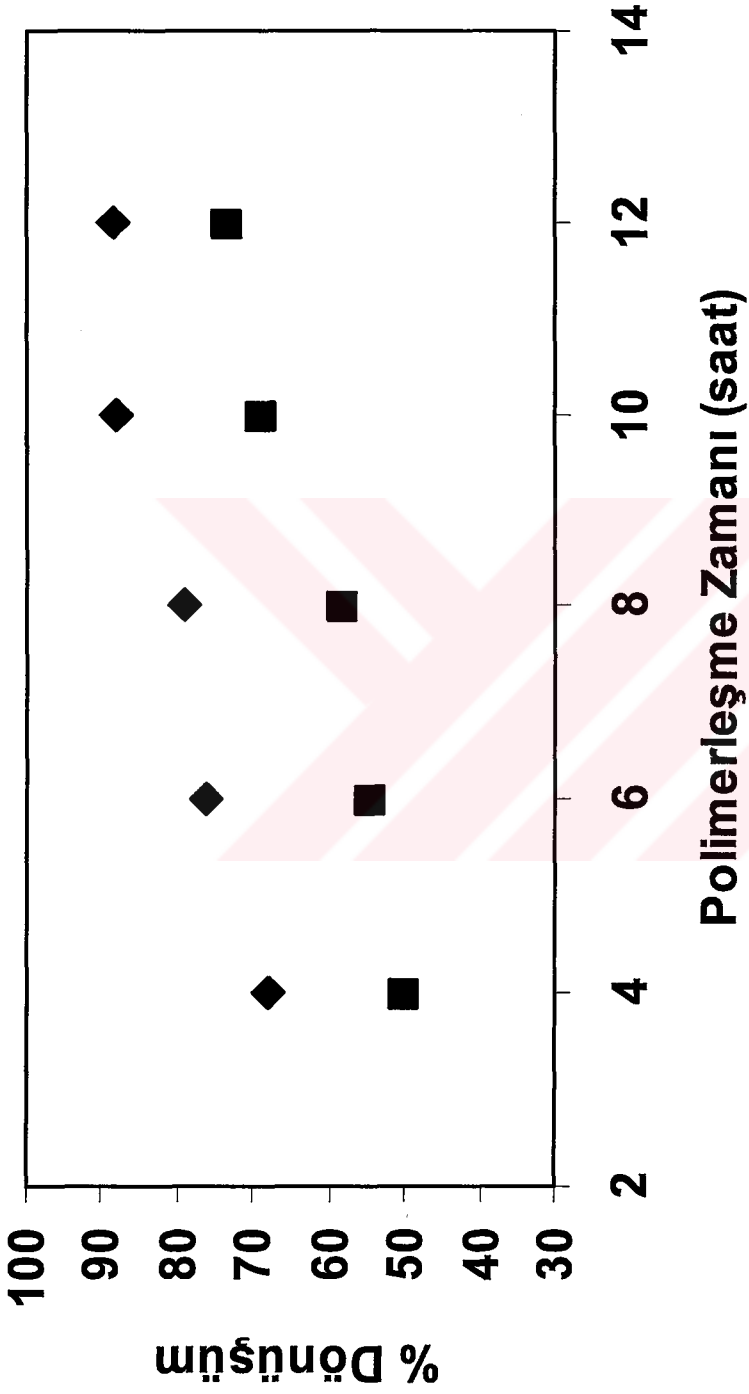
Ek Şekil 36. PMMA içeren makroperoksi başlatıcı ile PBd'nin grafit kopolimerinin FT-IR spektrumu



Ek Şekil 37. BBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile doğal kauçuğun 90°C'deki graft kopolimer dönüşümü

◆ :Toplam graft polimer

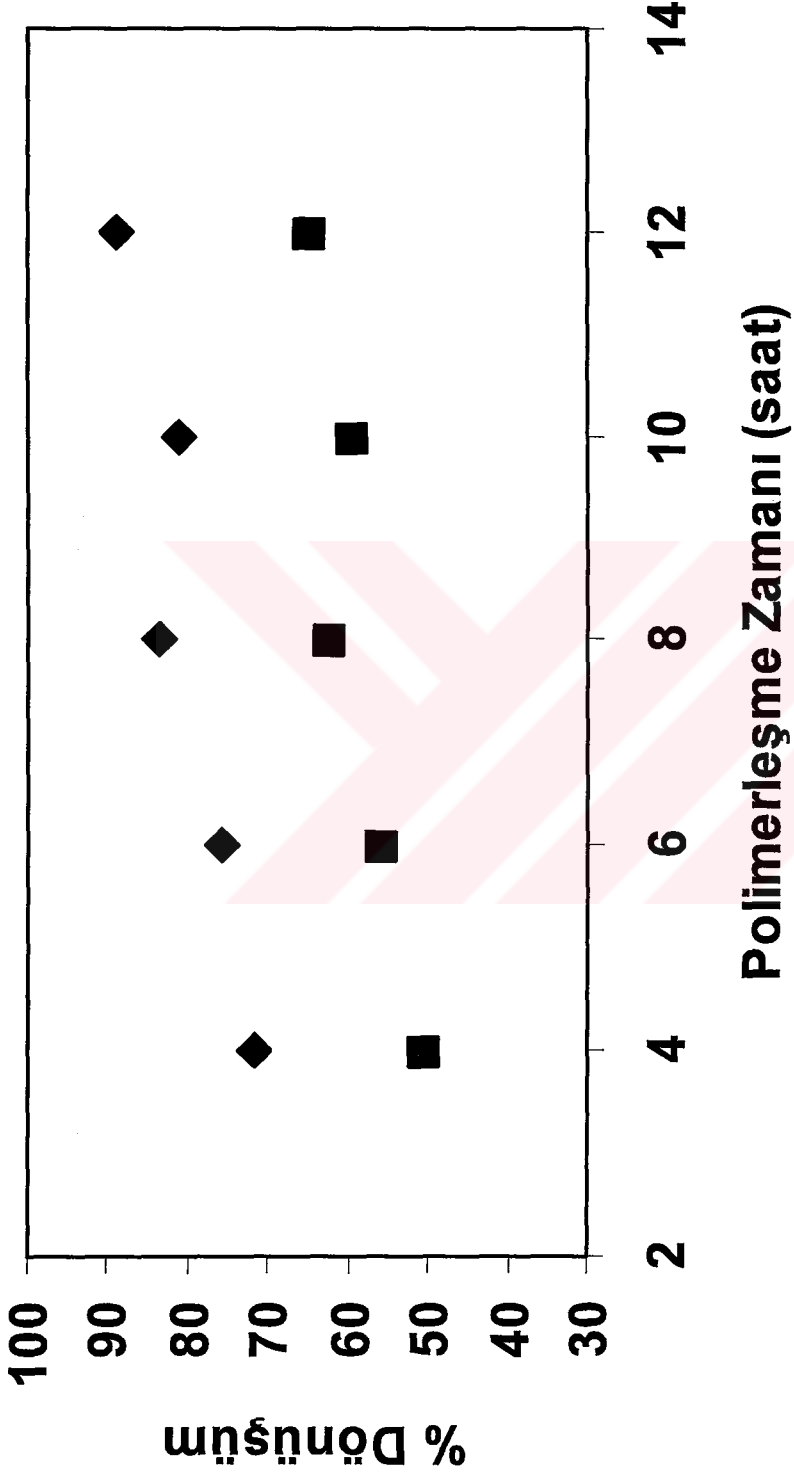
■ :Çapraz bağlı graft polimer



Ek Şekil 38. BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile doğal kauçuğun 90°C'deki graft kopolimer dönüşümü

◆ :Toplam graft polimer

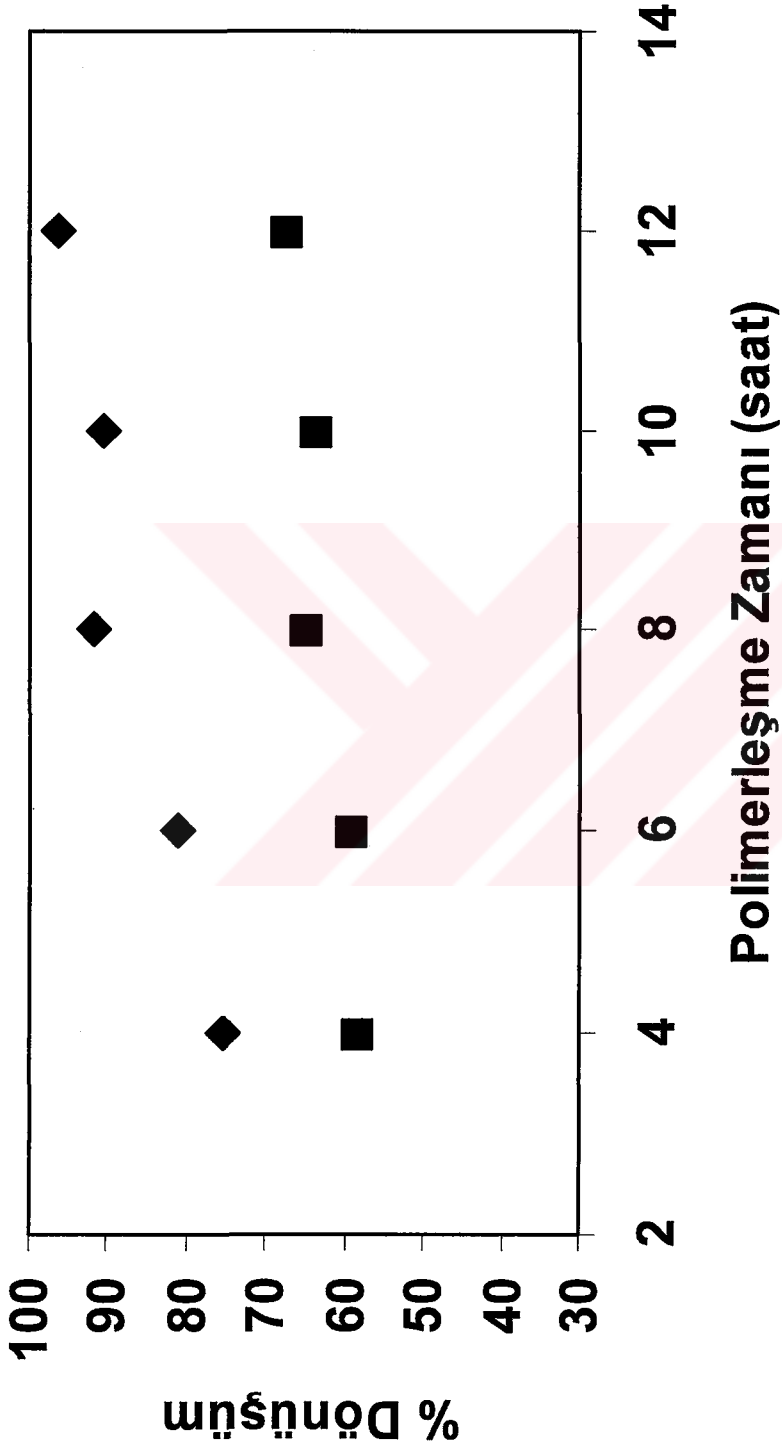
■ :Çapraz bağlı graft polimer



Ek Şekil 39. t-BuBP / CuCl / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile polibutadienin 90°C'deki graft kopolimer dönüşümü

◆ :Toplam graft polimer

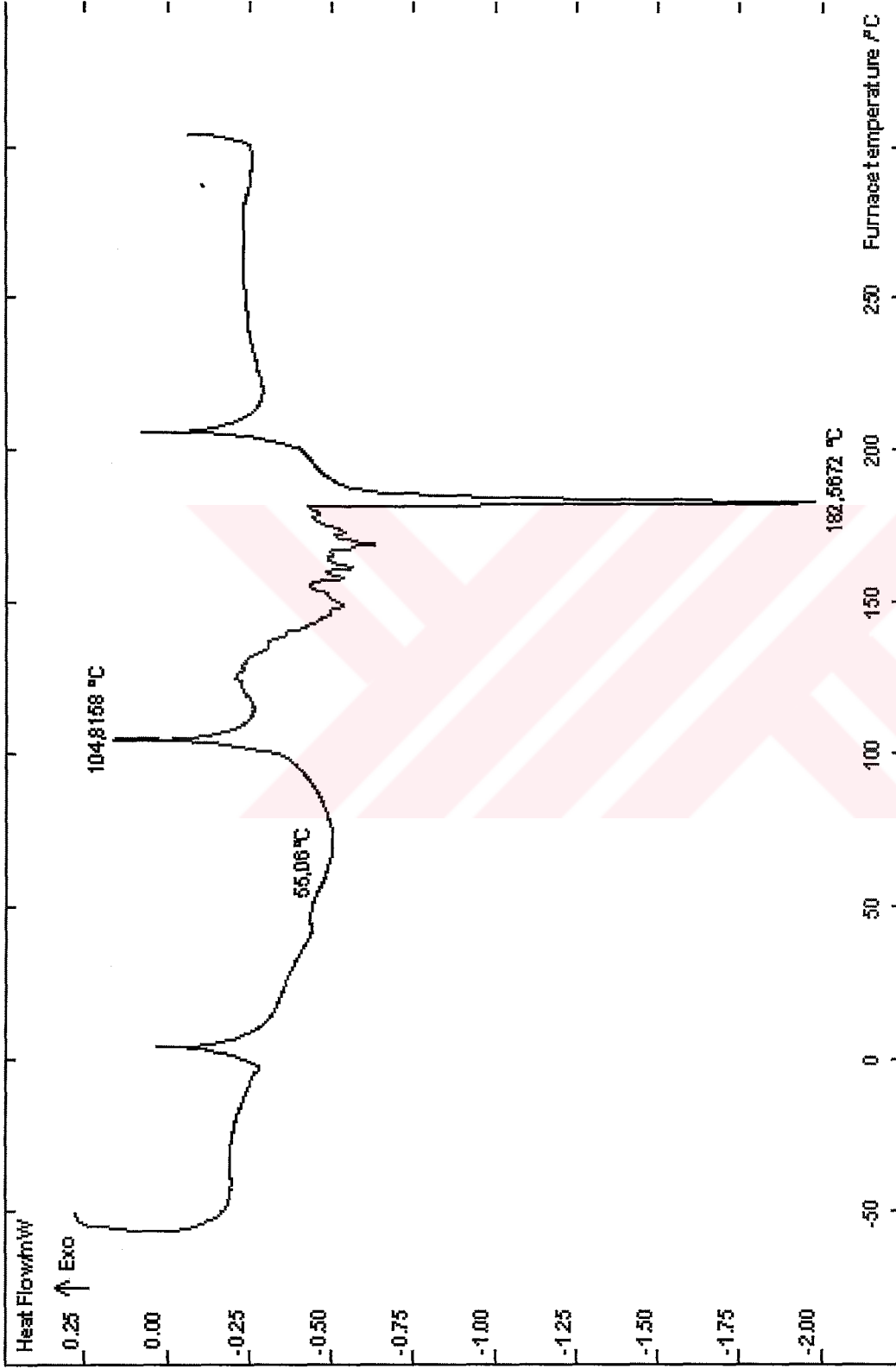
■ :Çapraz bağlı graft polimer



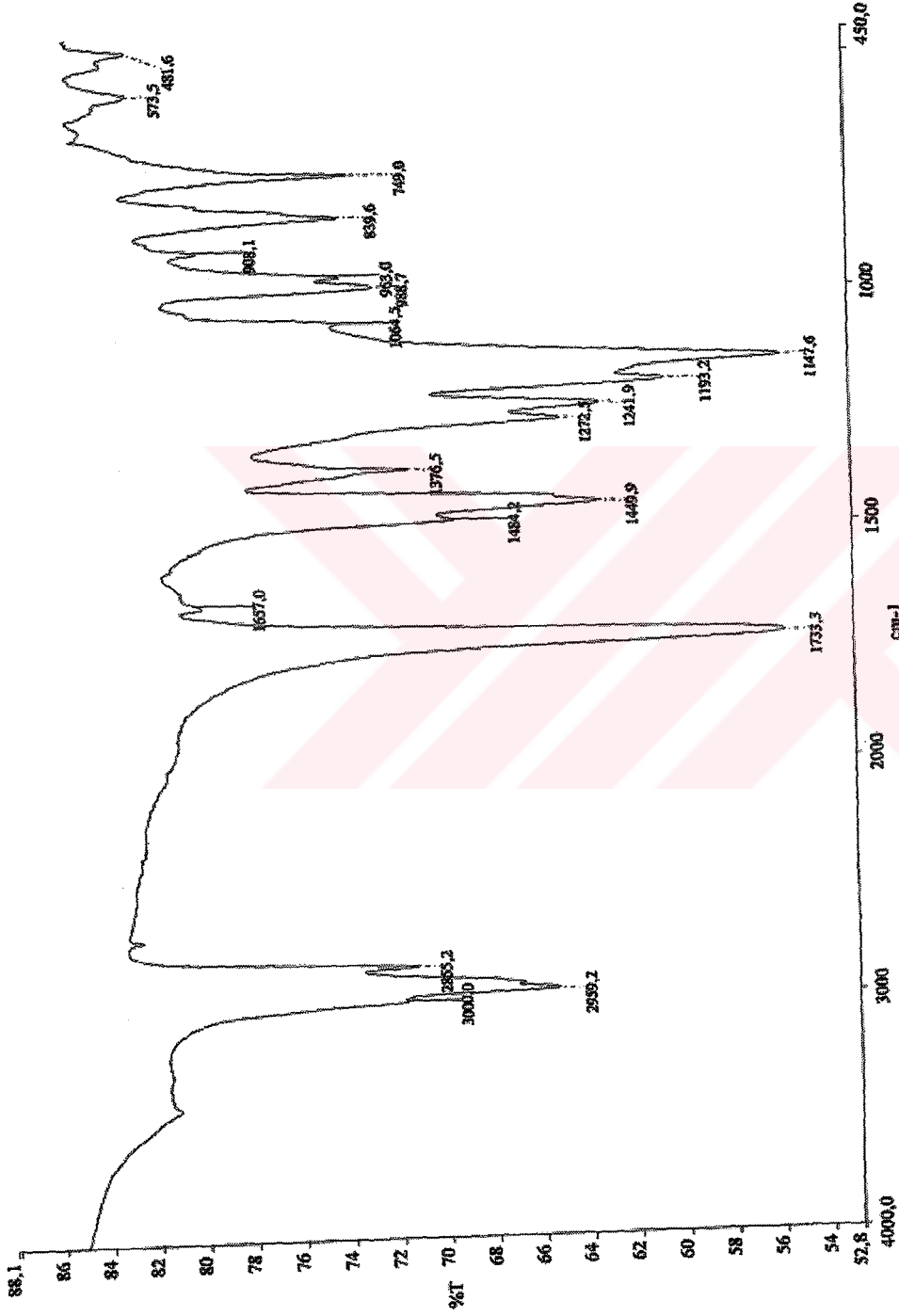
Ek Şekil 40. t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile doğal kauçuğun 90°C'deki graft kopolimer dönüşümü

◆ :Toplam graft polimer

■ :Çapraz bağlı graft polimer

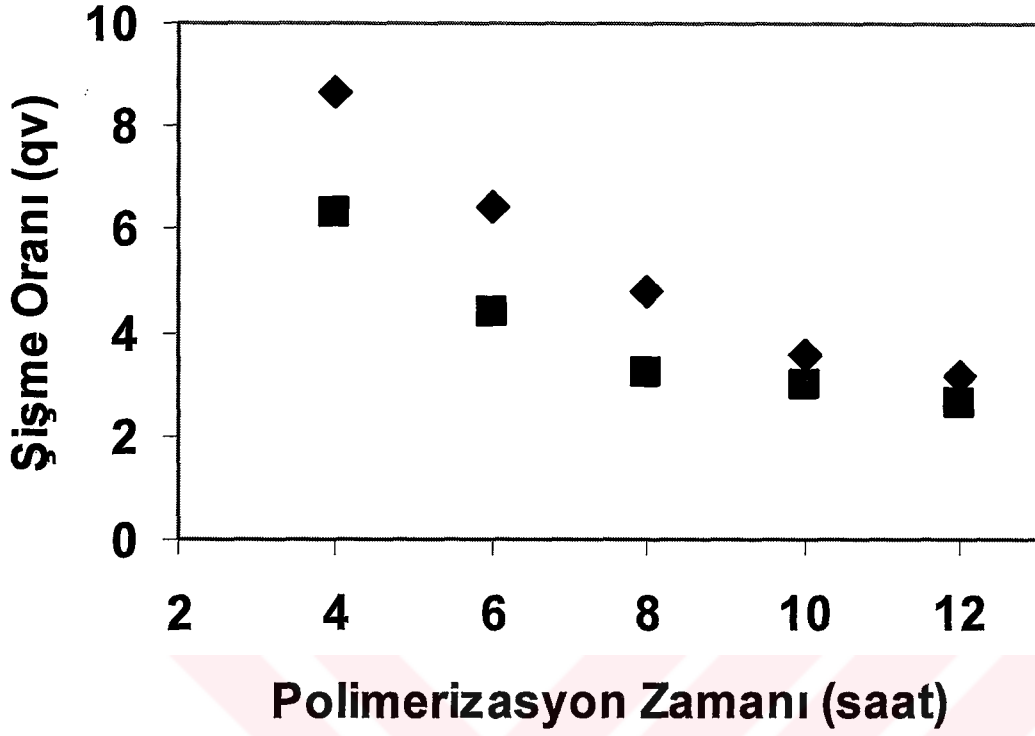


Ek Şekil 41. PMMA içeren başlatıcının doğal kauçuk ile graft kopolimerinin DSC spektrumu



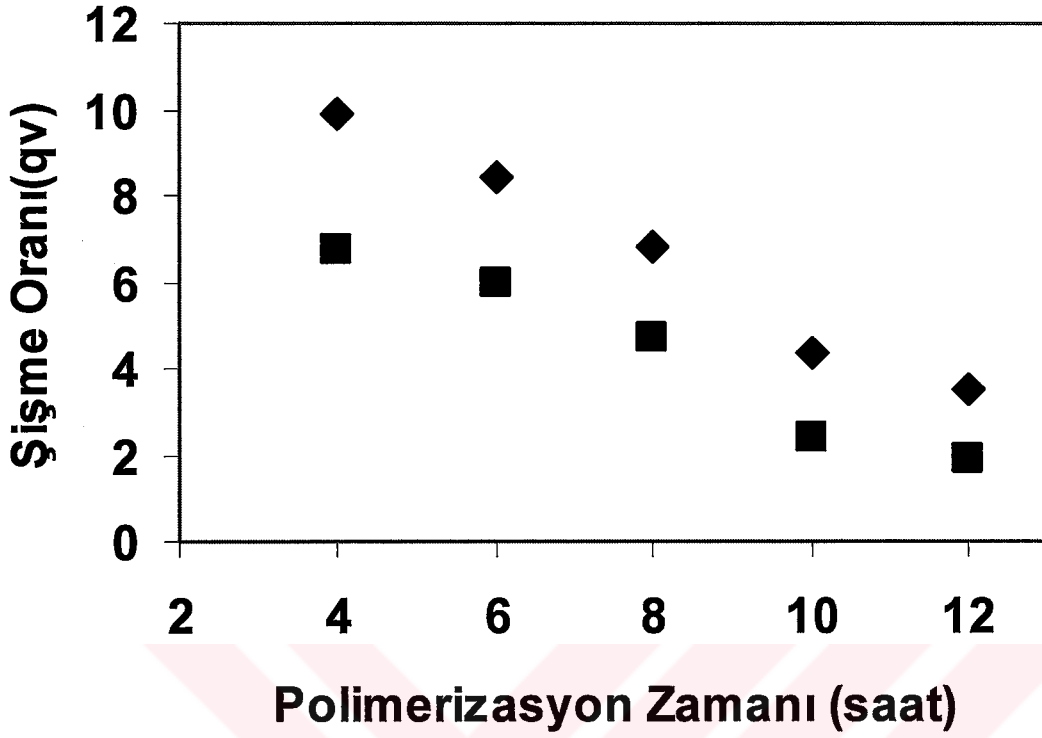
Ek Şekil 42. PMMA içeren makroperoksi başlatıcı ile doğal kauçuğun graft kopolimerinin FT-IR spektrumu





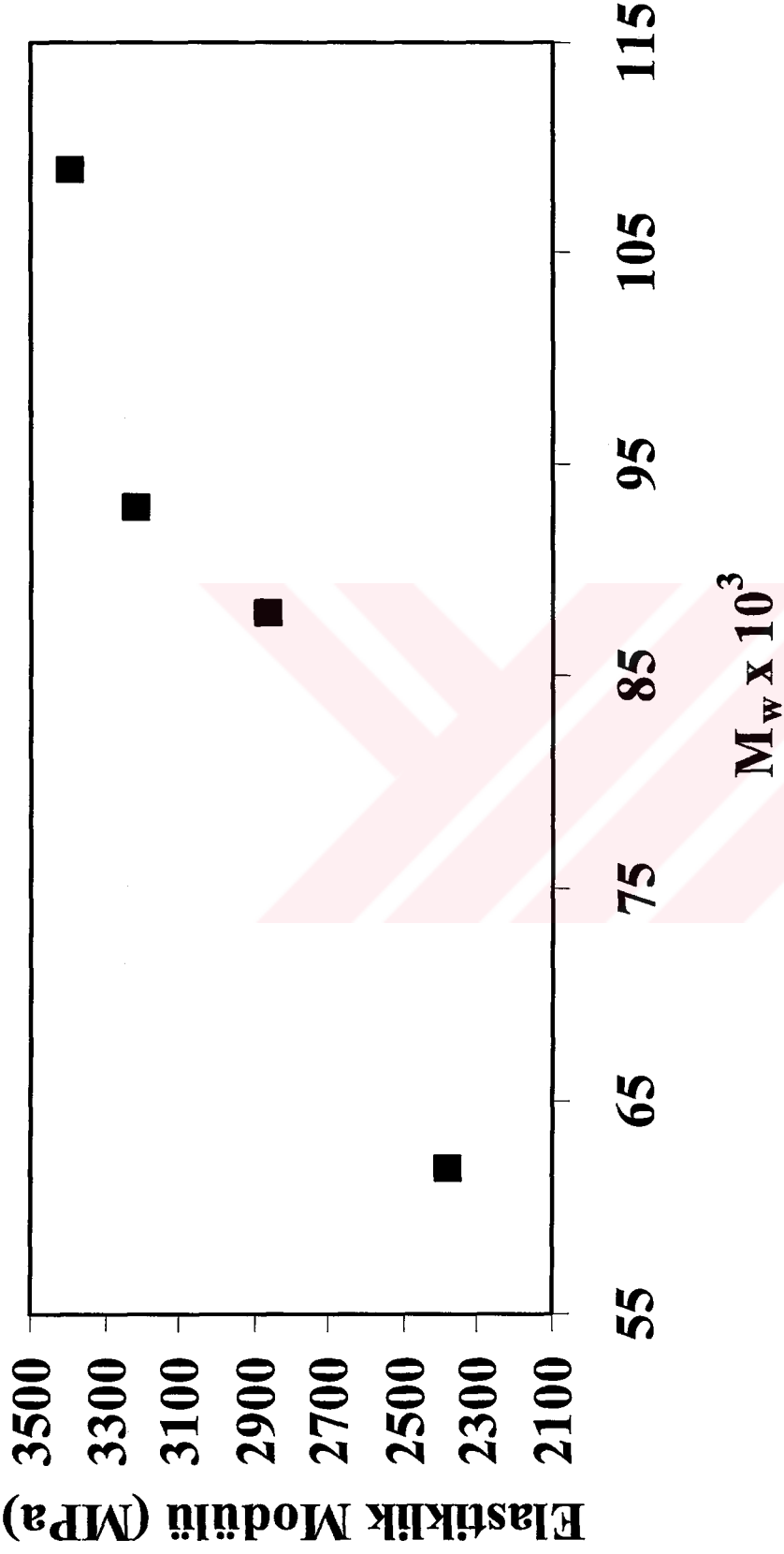
Ek Şekil 43. Makroperoksi başlatıcılar ile polibutadienden sentezlenen graft kopolimerlerindeki polimerizasyon zamanına karşı  $q_v$  oranı ilişkisi

- BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile polibutadienin graft kopolimerleri
- ◆ t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile polibutadienin graft kopolimerleri

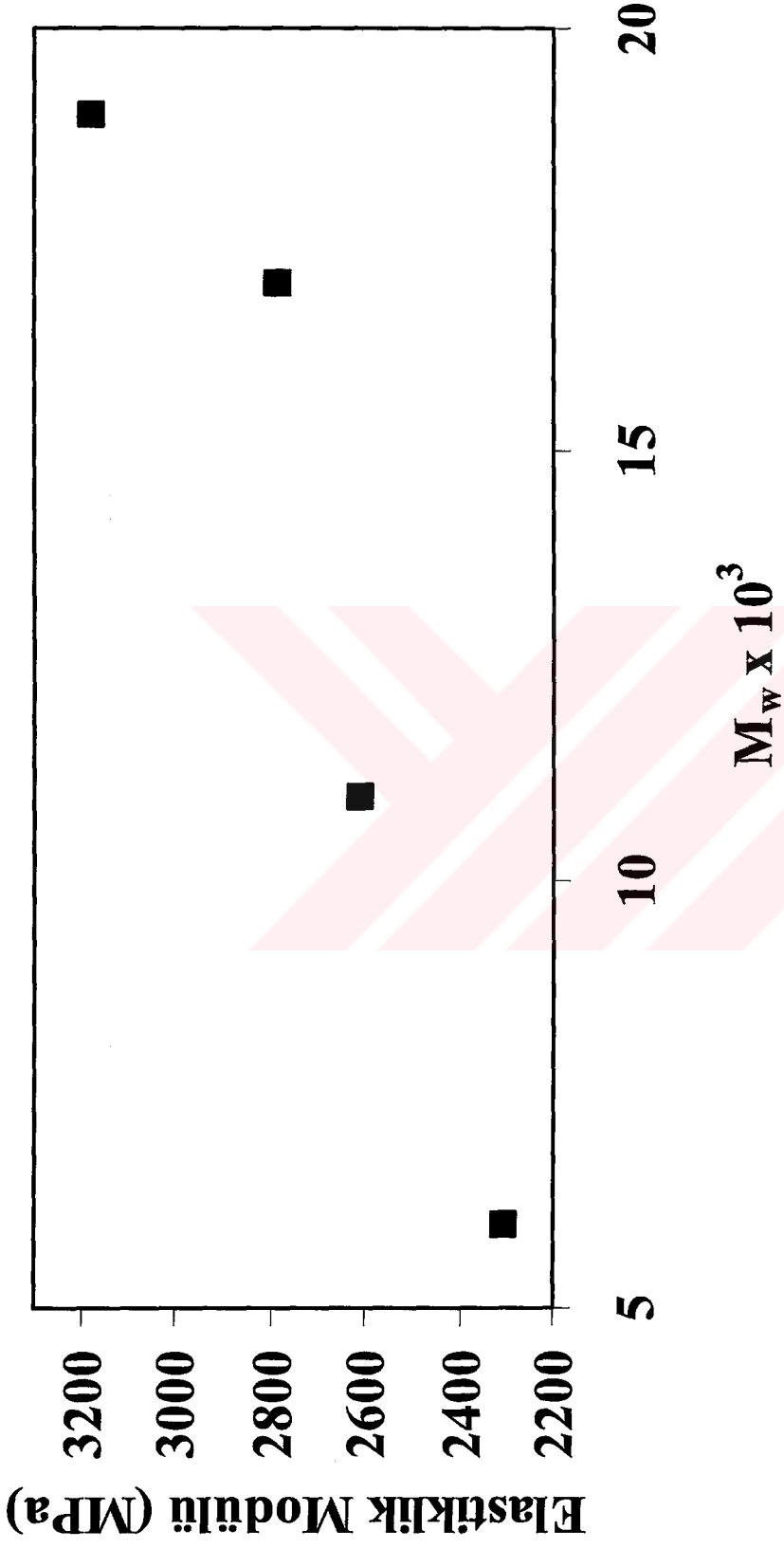


Ek Şekil 44. Makroperoksi başlatıcılar ile doğal kauçuktan sentezlenen graft kopolimerlerindeki polimerizasyon zamanına karşı  $q_v$  oranı ilişkisi

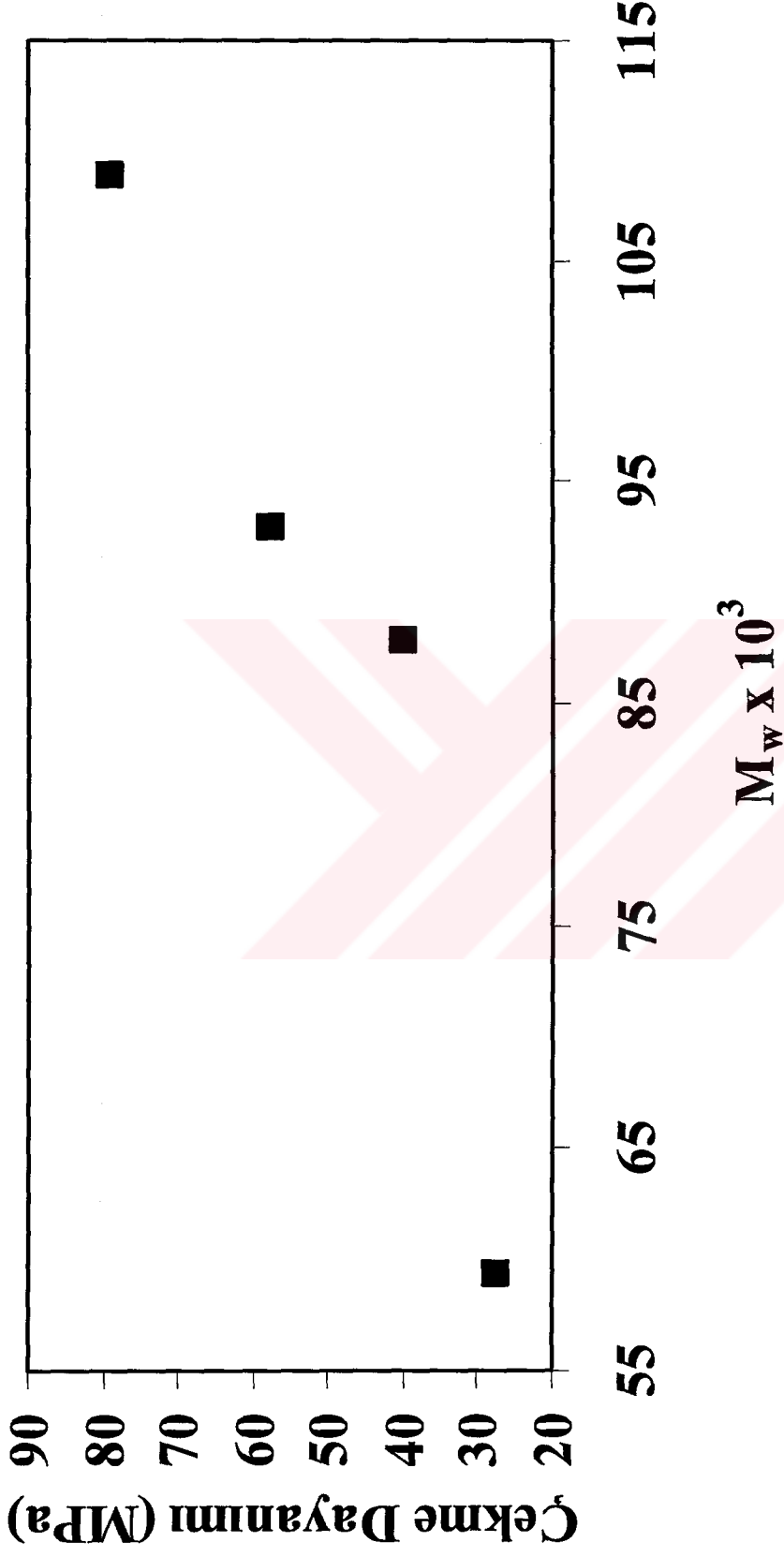
- BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile doğal kauçuğun graft kopolimerleri
- ◆ t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile doğal kauçuğun graft kopolimerleri



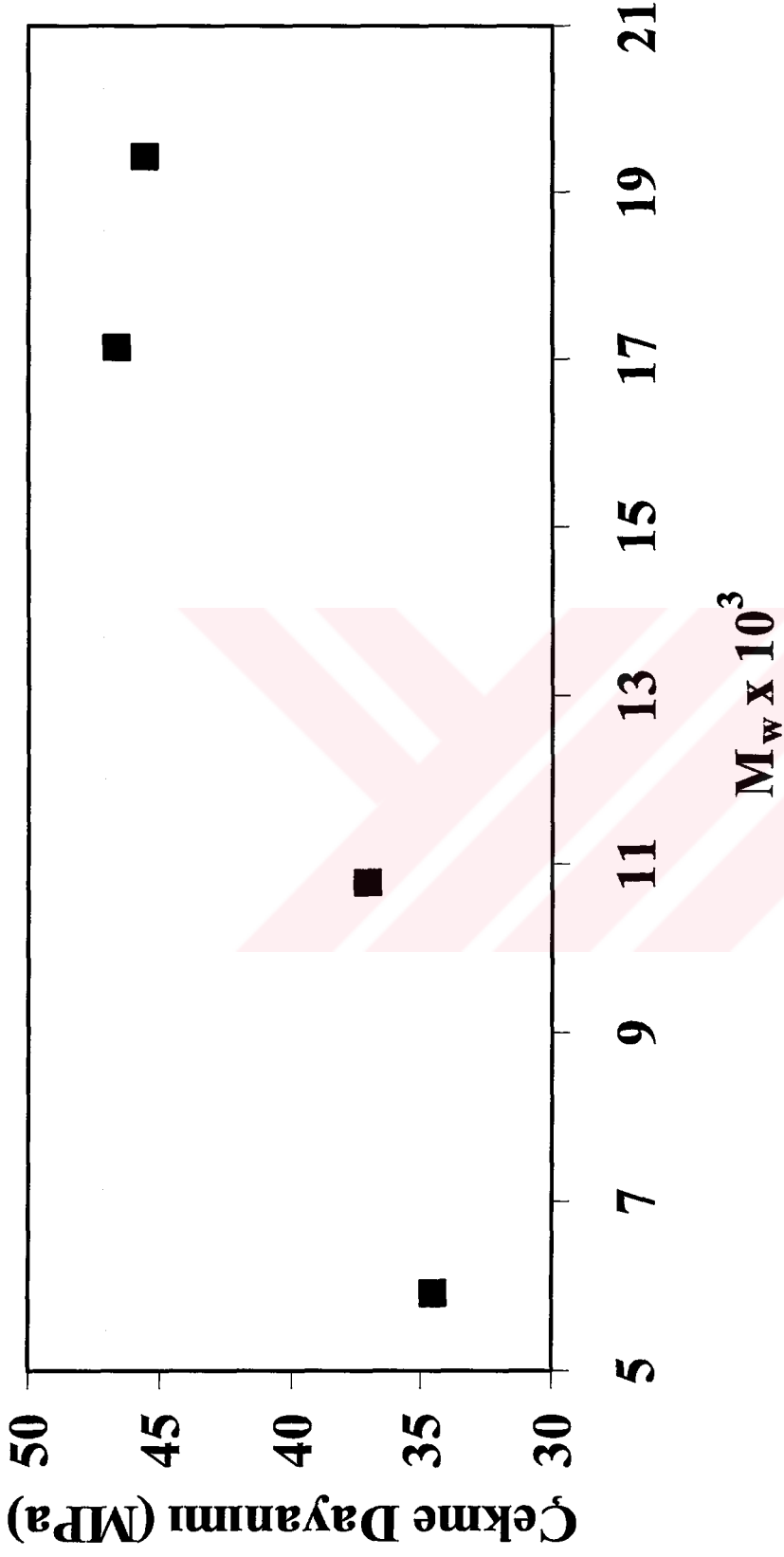
Ek Şekil 45. MMA'ın BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile elde edilen makrobaşlatıcıların elastiklik modülü- $M_w$  grafiği



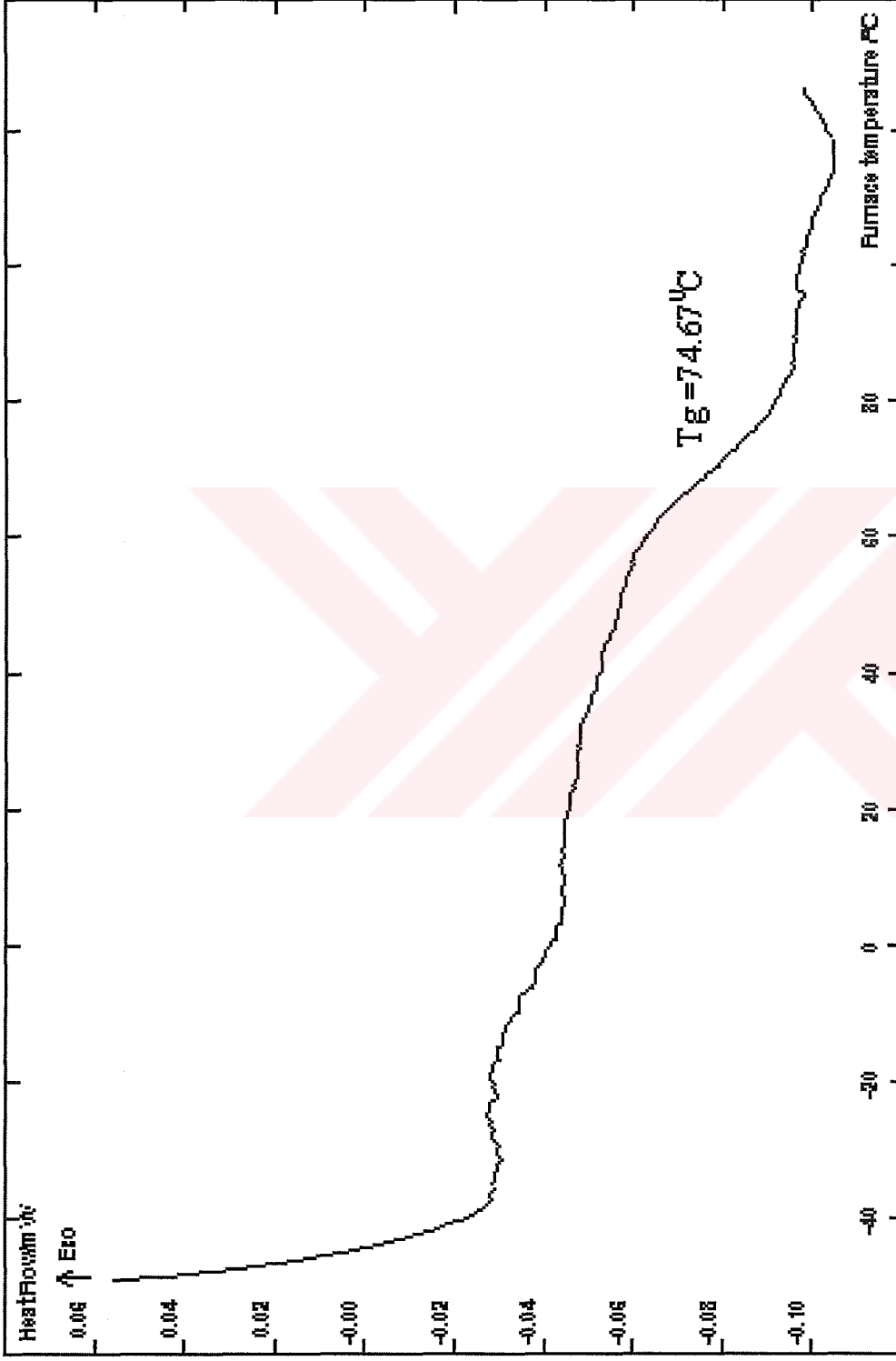
Ek Şekil 46. MMA'nın t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile elde edilen makrobaşlatıcıların elastiklik modülü- $M_w$  grafiği



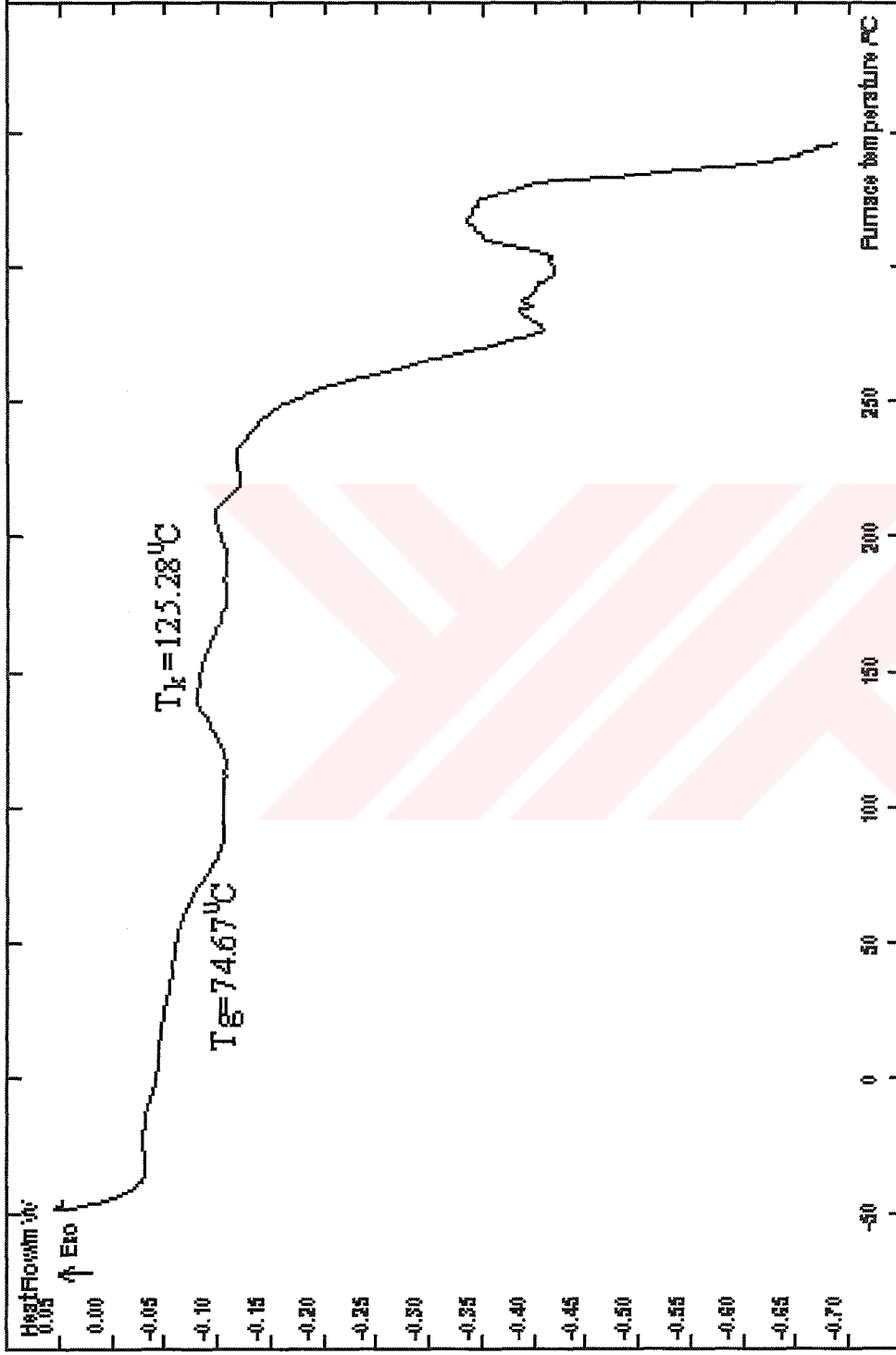
Ek Şekil 47. MMA'ın BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile elde edilen makrobaşlatıcıların çekme dayanımı- $M_w$  grafiği



Ek Şekil 48. MMA'ın t-BuBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemi ile elde edilen makrobaşlatıcıların çekme dayanımı- $M_w$  grafiği

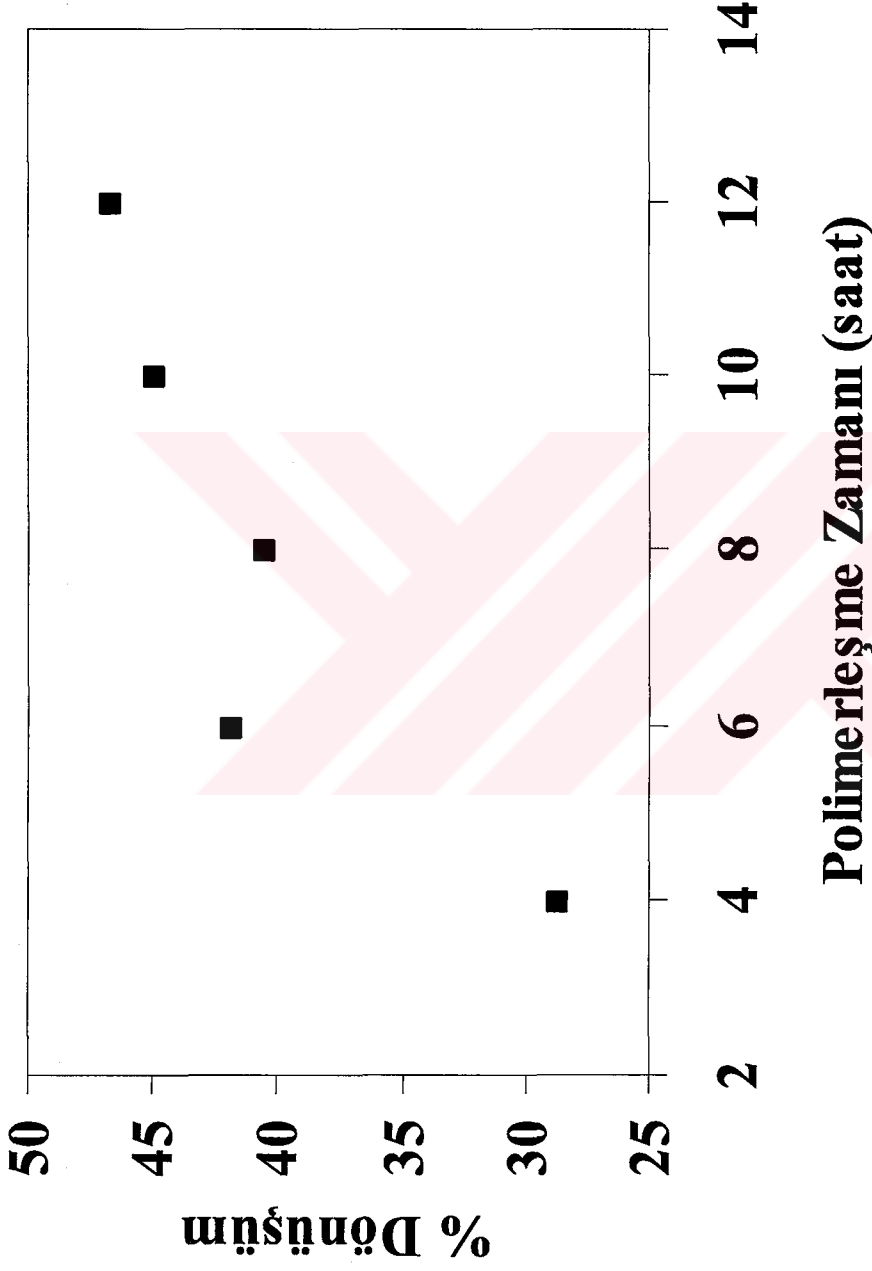


Ek Şekil 49a. Makroperoksi PMMA başlatıcının akrilik asit ile sentezlenen poli (MMA-b-AA) blok kopolimerinin DSC eğrisi

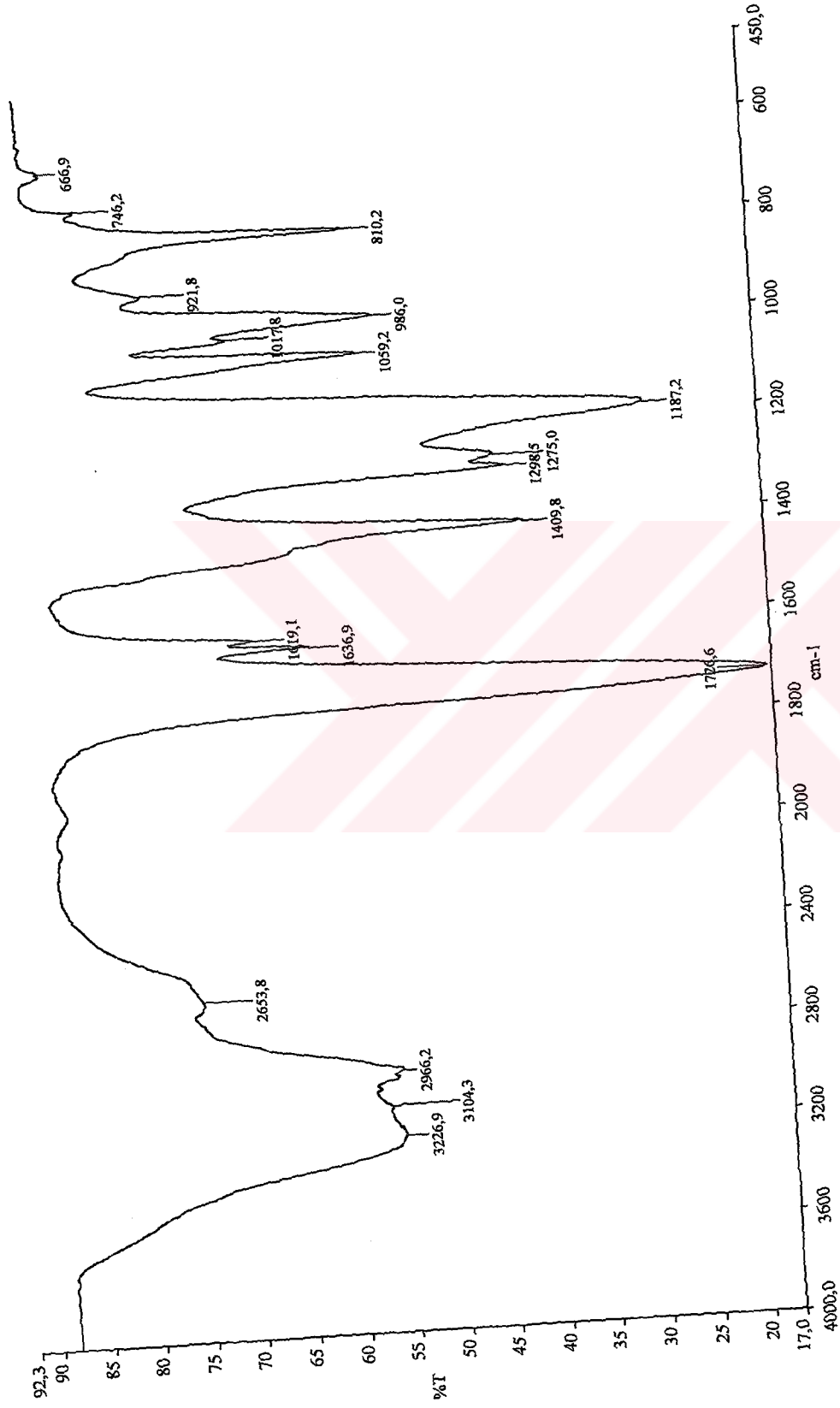


Ek Şekil 49b. Makroperoksi PMMA başlatıcının akrilik asit ile sentezlenen poli (MMA-b-AA) blok kopolimerinin DSC eğrisi

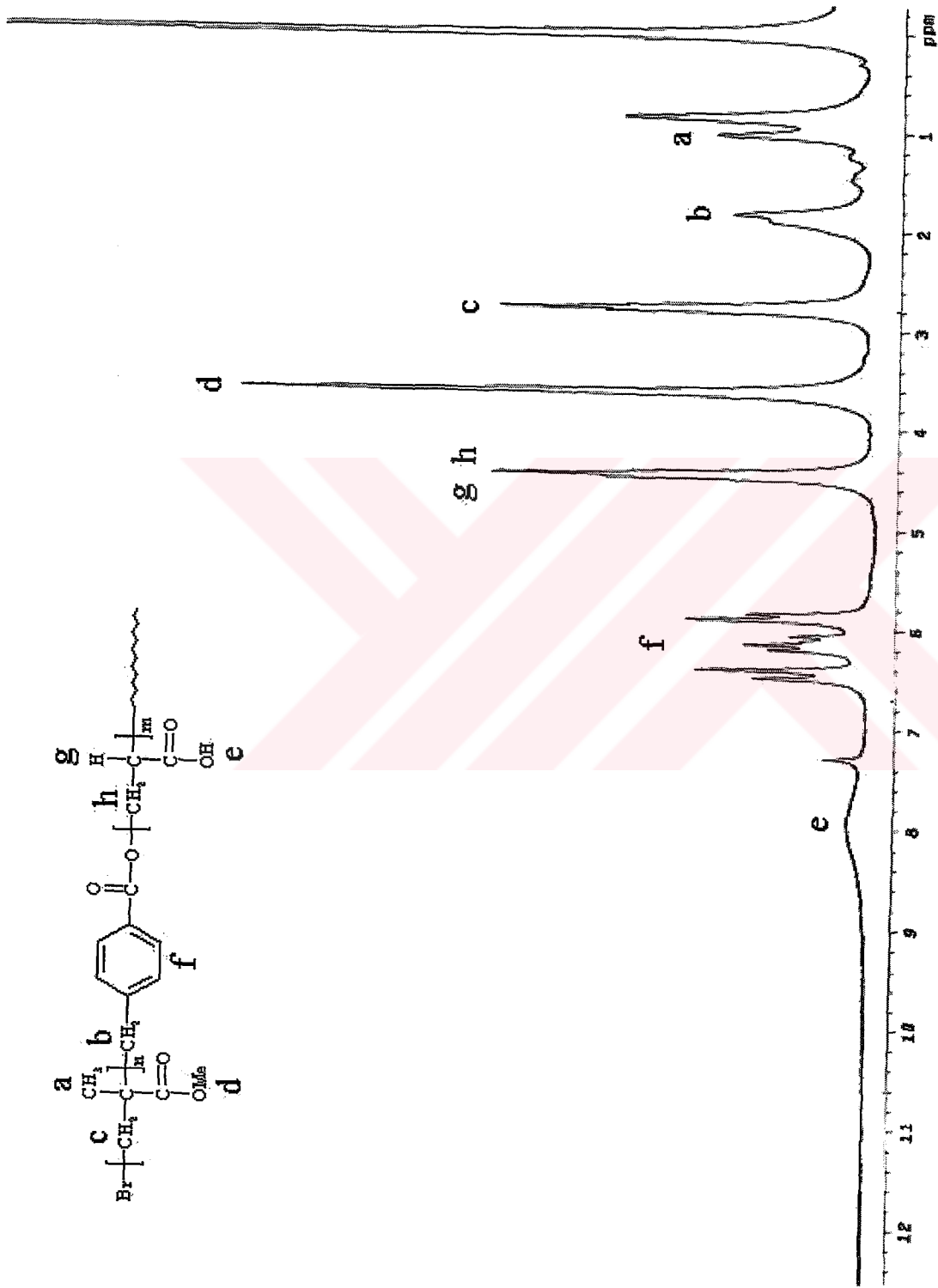




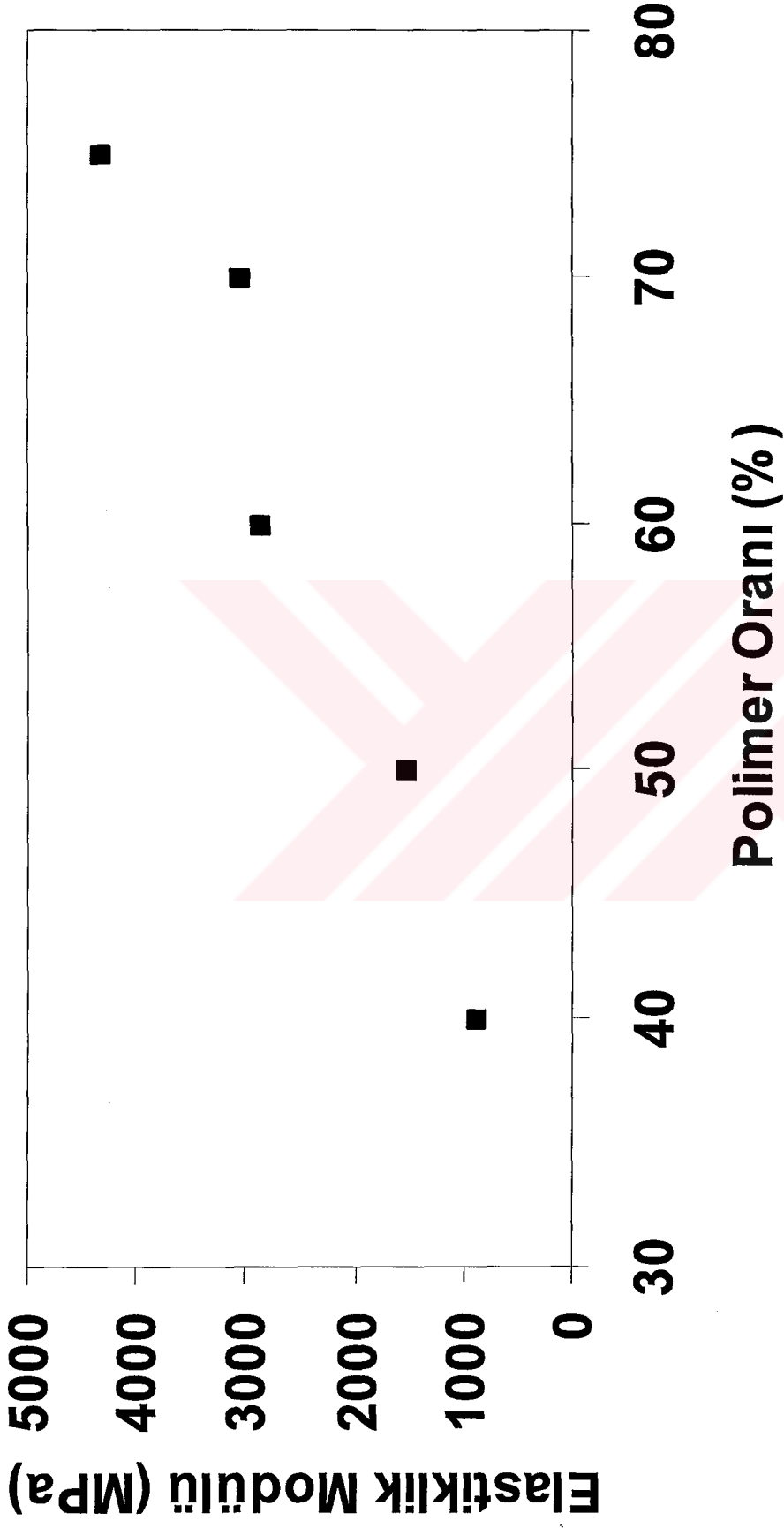
Ek Şekil 50. BBP / CuBr / bpy başlatıcı sistemiyle elde edilen PMMA başlatıcı ile 80°C’de sentezlenen poli (MMA-b-AA) blok kopolimer dönüşümü



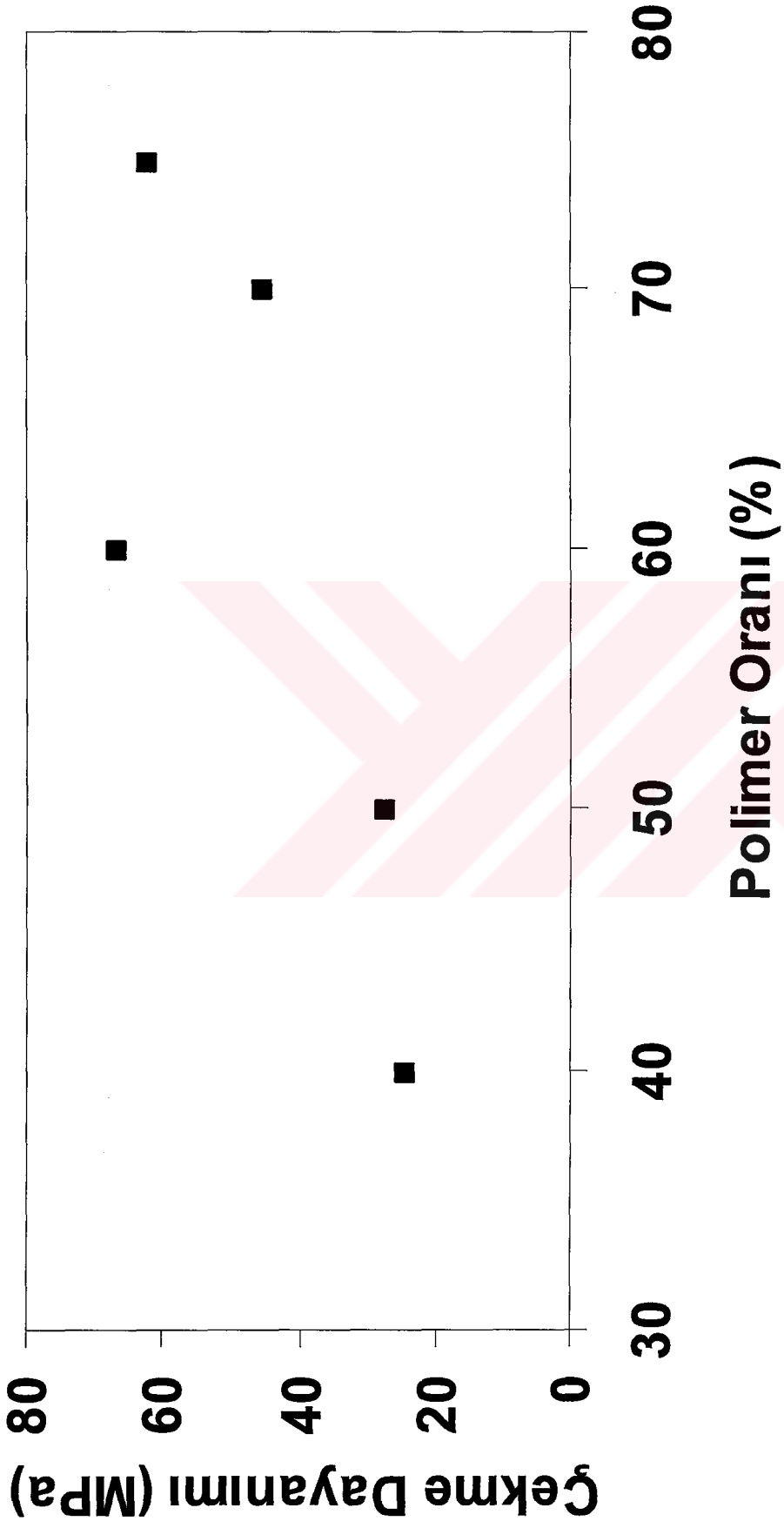
Ek Şekil 51. Poli (MMA-b-AA) blok kopolimerinin FT-IR spektrumu



Ek Şekil 52. Poli (MMA-b-AA) blok kopolimerinin NMR spektrumu



Ek Şekil 53. PMMA makroperoksi başlatıcı-odun unu karışımlarının elastiklik modülü-polimer oranı



Ek Şekil 54. PMMA makroperoksi başlatıcı-odun unu karışımlarının çekme dayanımı-polimer oranı



(a)



(b)



(c)



(d)

Ek Şekil 55. Kullanılan bazı cihaz resimleri (a) DSC, (b) SEM, (c) Çekme Cihazı, (d) NMR

## ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Trabzon’ da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Trabzon’ da tamamladı. 1991 yılında girdiği Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi’nden 1995 yılında kendi isteği ile öğrenimini sona erdirdi. Aynı yıl girdiği Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü Kimya Öğretmenliği Anabilim Dalı’ndan 1999 yılında ‘Kimya Öğretmeni’ unvanı ile mezun oldu. 2000 yılında Trabzon-Sürmene Kahraman İlköğretim Okulu’nda ‘Sınıf Öğretmeni’ olarak göreve başladı. Aynı yıl Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. 2001 yılında aynı üniversitenin Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalında ‘Araştırma Görevlisi’ olarak görevlendirildi. 2002 yılında ‘Bilim Uzmanı’ unvanı ile mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’ne doktora yapmak amacıyla ‘Araştırma Görevlisi’ olarak atandı. Halen aynı üniversitede görevini sürdürmekte olan Temel Öztürk evli ve bir çocuk babası olup İngilizce bilmektedir.