

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYON
METODUYLA AMFİFİLİK KARAKTERDE POLİMER
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

M. Fatih COŞKUN

Tez Yöneticisi
Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2007

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
YÖNETİM BİRİMİ (FÜBAP)
FÜBAP-Proje No : 1095

**ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYON
METODUYLA AMFİFİLİK KARAKTERDE POLİMER
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ
M.Fatih COŞKUN

F.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

SON RAPOR

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (FÜBAP) tarafından desteklenmiştir (FÜBAP-Proje No : 1095)

ELAZIĞ, 2007

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYON
METODUYLA AMFİFİLİK KARAKTERDE POLİMER
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

M. Fatih COŞKUN

Doktora Tezi
Kimya Anabilim Dalı

Bu tez, 20.07.2007 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği /oyçokluğu ile başarılı /başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman:	Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ (Danışman)	
Üye:	Doç. Dr. Cengiz SOYKAN	
Üye:	Doç. Dr. B. Filiz ŞENKAL	
Üye:	Yrd. Doç. Dr. Aslışah AÇIKSES	
Üye:	Yrd. Doç. Dr. Hilmi ERTEN	

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

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım Hocam Sayın Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocalarım Prof.Dr. Mehmet COŞKUN'a, Prof.Dr. Misir AHMEDZADE'ye, aynı laboratuarda çalıştığım değerli arkadaşım Adnan KURT'a ve Kimya Bölümündeki hocalarım ve tüm arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan, beni büyük fedakarlıklarla büyütüp bugünlere getiren, evlatları olmaktan gurur duyduğum anne ve babama, ayrıca benden destek ve ilgilerini esirgemeyen hayat arkadaşım Demet'e ve abim Gökhan'a, bana karşı bir gülümsemesinin yettiği biricik kızım Zeynep'e ne kadar teşekkür etsem azdır.

Doktora çalışmalarına 1095 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi'ne (FÜBAB-1095) ayrıca teşekkür ederim.

M.Fatih COŞKUN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
TEŞEKKÜR.....	IV
İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	V
ŞEMALARIN LİSTESİ.....	X
ABSTRACT.....	XII
GİRİŞ	1
1.1. Kontrollü Radikal Polimerizasyon.....	1
1.1.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu	1
1.1.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun Prosesi	2
1.1.2.1. Bileşimler	2
1.1.2.2. Monomerler.....	2
1.1.2.3. Başlatıcılar	3
1.1.2.4. Katalizörler.....	5
1.1.2.5. Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı	5
1.1.2.6. Çözücü	6
1.1.2.7. Molekül Ağırlığı Dağılımı	6
1.1.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi	7
1.2. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	7
1.2.1. Isısal Geçişler	7
1.2.1.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	8
1.2.1.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	8
1.2.1.3. Termogravimetrik Metod (TG).....	8
1.3. Kopolimerlerde Reaktivite oranlarının Bulunması	9
1.3.1. Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi ile reaktivite oranlarının bulunması	9
1.3.2. Fineman ve Ross yöntemi ile reaktivite oranının bulunması	10
1.4. Polimerlerin Degradasyonu	10
1.4.1. Termal Degradasyon	10
1.5. Polimer-Polimer Karışımları (Blendler)	11
1.6. Polimerlerin dielektrik özellikleri	11
1.7. Amfifilik karakterli poli(met)akrilat Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar	13
2. MATERYAL VE METOD	16

2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	16
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	16
2.3. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonun genel yapılışı	17
2.4. 2-(Dietilaminoetil metakrilat (DEAEMA))'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Metodu ile Kinetiğinin İncelenmesi.....	17
2.5. 2-Dietilaminoetilmetakrilat (DEAEMA)'ın kütle ortamında Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu	17
2.6 DEAEMA ile İzobornilmetakrilat (IBMA)'ın Atom Transfer Radikal Kopolimerizasyonu.....	19
2.7. DEAEMA ile Stiren (St)'ın Atom Transfer Radikal Kopolimerizasyonu.....	19
2.8. 1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen'in (BMPB) sentezi	20
2.9. ATRP metoduyla üç kollu poli(St)'nin hazırlanması	20
2.10. Üç kollu poli(DEAEMA)'nin sentezi	21
2.11. Üç kollu poli(DEAEMA-b-St)'in hazırlanması.....	21
2.12-DEAEMA ile stiren'in Kopolimerizasyonu	22
2.13. Dietilamino etilmetakrilat ile İzobornil Metakrilatın Kopolimerizasyonu	22
2.14. Poli(2-dietilamino etilmetakrilat) ile poli(izobornil metakrilat) blendlerinin hazırlanması.....	23
2.15. Fenasil metakrilat Monomerinin Hazırlanması	23
2.16. Fenasil metakrilat ın Serbest Radikalik Homopolimerizasyonu.....	24
2.17. Fenasil metakrilat ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu.....	24
2.18. Fenasil metakrilat ile metil metakrilatın kopolimerizasyonu.....	24
2.19. Fenasil metakrilat ile t-bütül metakrilatın kopolimerizasyonu	25
2.20. Poli(DEAEMA)'ın Termal Degradasyonu	25
2.21. Dielektrik özelliklerin ölçülmesi	25
3. SONUÇLAR	26
3.1. Poli(DEAEMA)'ın karakterizasyonu	26
3.2. DEAEMA'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Kinetiği.....	29
3.3. ATRP yoluyla hazırlan DEAEMA ile IBMA kopolimerlerinin Karakterizasyonu	30
3.3.1.Poli(DEAEMA-ko-IBMA)'ın FT-IR Spektrum Değerlendirmesi	30
3.3.2 Poli(DEAEMA-ko-IBMA)'ın ¹ H ve ¹³ C- NMR Spektrum Değerlendirmesi	32
3.4. ATRP yoluyla hazırlan DEAEMA ile St kopolimerlerinin karakterizasyonu.....	34
3.4.1. Poli(DEAEMA-ko-St)'ın FT-IR Spektrum Değerlendirmesi	34

3. 5. ATRP metoduyla Üç kollu DEAEMA homopolimeri ve Stiren ile kopolimerinin.....	37
3. 5.1 Üç kollu başlatıcı [1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-etilpropiyonato)benzen](BMPB)'in Karakterizasyonu	37
3.5.2. Üç kollu polistiren'in karakterizasyonu	38
3.5.3. Stiren'in üç kollu Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Kinetiği	38
3.6. Üç kollu poli(DEAEMA) makrobaşlatıcısıyla stiren'in Atom Transfer Radikal.....	40
3.7. Dielektrik Özelliklerin Ölçümü	41
3.7.1 Çözeltide dielektrik ölçümler	41
3.7.2 Polimerlerin dielektrik özelliklerinin ölçümü	45
3.8 Atom transfer radikal polimerizasyon metoduyla hazırlanan Fenasilmetakrilat (PAMA)'ın karakterizasyonu	49
3.9. Atom transfer Radikal polimerizasyon metoduyla hazırlanan Fenasil metakrilat ile metilmetakrilat kopolimerinin karakterizasyonu	51
3.9.1. PAMA ile MMA kopolimer sisteminin GPC ölçümleri	53
3.10. Poli(PAMA) makrobaşlatıcısıyla MMA ve t-BMA'nın Atom Transfer Radikal Blok kopolimerizasyonu.....	54
3.11. Termal Analiz ölçümleri.....	55
3.11.1 DSC veya DTA Ölçümleri	55
3.11.2. Poli(DEAEMA-ko-IBMA)'ın DSC Ölçümleri	55
3.12. Poli(PAMA-ko-MMA)'ın DTA Ölçümleri	58
3.13. Kopolimer sistemleri için Monomer Reaktivite Oranlarının belirlenmesi	59
3.13.1. DEAEMA ile Metilmetakrilat kopolimerinin Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi	59
3.13.2. DEAEMA ile stiren kopolimerinin Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi	61
3.13.3. PAMA ile MMA kopolimerinin Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi	62
3.14 Termogravimetrik Ölçümler	64
3.14.1 DEAEMA içerikli polimerlerin TGA ölçümleri	64
3.14.2 PAMA içerikli homopolimer ve kopolimerlerin TGA ölçümleri	66
3.14.3.Poli(DEAEMA)'nın MHRK (Multiple Heating Rate Kinetic) metoduyla termal bozunmaya yönelik aktivasyon enerjisinin hesaplanması	66

3.14.4 Poli(DEAEMA)'ın Degradasyonu Süresince FT-IR Spektrumlarındaki	69	Değişiklikler	69
3.15 Poli(DEAEMA)'ın Degradasyonu ile Ürün Belirleme Analizleri	70		
3.15.1 Poli(DEAEMA)'ın Degradasyonunda GC-MS ile Ürün Analizi	70		
4. TARTIŞMA	74		
5. KAYNAKLAR	88		

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1 Poli(DEAEMA)'nın FT-IR Spektrumu	26
Şekil 3.2. Poli(DEAEMA)'nın ¹ H-NMR Spektrumu.....	27
Şekil 3.3 Poli(DEAEMA)'nın ¹³ C-NMR Spektrumu.....	28
Şekil 3.4 DEAEMA'ın iki farklı zaman için kaydedilen GPC kromatogramları.....	29
Şekil 3.5 DEAEMA'ın zamana karşı Mn ve heterojenlik indisi değişim grafiği [DEAEMA: CuBr: bpy: başlatıcı (etil 2-bromoasetat)= 100: 1: 2: 1]	29
Şekil 3.6 ATRP ile hazırlanan Poli(DEAEMA-ko-IBMA)'ın FT-IR Spektrumları	31
Şekil 3.7 Poli(DEAEMA) ile DEAEMA- IBMA kopolimer sisteminin ¹ H NMR spektrumları (Çözücü:CDCl ₃)	32
Şekil 3.8 Poli(DEAEMA0.52-ko-IBMA)'ın ¹³ C-NMR spektrumu	33
Şekil 3. 9 DEAEMA ile St kopolimer sisteminin FT-IR spektrumları	35
Şekil 3.10 DEAEMA ile St kopolimer sisteminin ¹ H-NMR spektrumları.....	36
Şekil 3.11 1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen'in FT-IR spektrumu (KBr ile disk yapıldı)	37
Şekil 3.12 Üç kollu PS'nin FT-IR spektrumu	38
Şekil 3.13 Stiren'in zamana karşı Mn ve heterojenlik indisi değişim grafiği [St: CuBr: bpy:39Başlatıcı =1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen = 300: 3: 6: 1, sıcaklık 110 °C].	39
Şekil 3.14 Üç kollu PS'nin GPC kromatogramları [St: CuBr: bpy: başlatıcı [1,3,5-tri- (2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen = 300: 3: 6: 1].	39
Şekil 3.15 Poli(DEAEMA-b-St)'in ¹³ C-NMR spektrumu	40
Şekil 3.16 Üç kollu poli(DEAEMA)(=makrobaşlatıcı) ile poli(DEAEMA-b-St)'nin FT- IR_spektrumları	40
Şekil 3.17 Üç kollu makrobaşlatıcı [poli(DEAEMA)] (a) ile poli(DEAEMA-b-St)'in (b) GPC_kromatogramları	41
Şekil 3.18 DEAEMA'ın dielektrik ölçümleri [Frekansa karşı a)Paralel kapasitans, b) Seri kapasitans, c) İletkenliği]	42
Şekil 3.19 Poli(DEAEMA'ın impedans ölçümleri [Frekansa karşı a)Paralel kapasitans, b) Seri_kapasitans, c) İletkenliği]	43
Şekil 3.20 Poli(DEAEMA'ın HCI(aq) çözeltisindeki impedans ölçümleri [Frekansa karşı a)Paralel_kapasitans, b) Seri kapasitans, c) İletkenliği]	44

Şekil 3.21 Poli(DEAEMA0.20-ko-IBMA)'ın impedans ölçümleri [Frekansa karşı a)Paralel kapasitans, b)Dielektrik sabiti, c)Dağıtma faktörü, d) İletkenliği].....	46
Şekil 3.22 Poli(DEAEMA0.80-ko-IBMA)'ın impedans ölçümleri [Frekansa karşı a)Paralel kapasitans, b)Dielektrik sabiti, c)Dağıtma faktörü, d) İletkenliği].....	47
Şekil 3.23 Poli(DEAEMA0.20-ko-St)'ın impedans ölçümleri [Frekansa karşı a)Paralel kapasitans, b) Dielektrik sabiti, c) Dağıtma faktörü, d) İletkenliği].....	48
Şekil 3.24 ATRP (değişik sıcaklıklarda) ve geleneksel radikal polimerizasyon metodlarıyla hazırlanan poli(PAMA)'ın FT-IR spektrumları	50
Şekil 3.25 ATRP metoduyla hazırlanan poli(PAMA)'ın ¹³ C-NMR spektrumu.....	51
Şekil 3.26 ATRP metoduyla hazırlanan PAMA ile MMA kopolimer sisteminin FT-IR spektrumları.....	52
Şekil 3.27 ATRP metoduyla hazırlanan poli(PAMA-ko-MMA)'ın ¹ H-NMR spektrumu	53
Şekil 3.28 Poli(PAMA-ko- MMA)'ın farklı bileşimlerdeki kopolimerlerin GPC eğrileri	54
Şekil 3.29 Poli(PAMA) makrobaşlatıcısı kullanılarak t-BMA ile blok kopolimerinin GPC eğrileri.....	55
Şekil 3.30 Poli(DEAEMA) ve değişik bileşimlerdeki poli(DEAEMA-ko-IBMA)'ın DSC eğrileri.....	56
Şekil 3.31 Poli(DEAEMA 0.69-ko-St)'ın DSC eğrisi	57
Şekil 3.32 Üç kollu PS nin DSC eğrisi	57
Şekil 3.33 a) Poly(PAMA), b)Poly(PAMA78%-co-MMA), c) Poly(PAMA33%-co- MMA), d) Poly(PAMA29%-co-MMA), e) Poly(PAMA12%-co-MMA), f) Poly(MMA)' ın DTA eğrileri.....	58
Şekil 3.34 Blend ve kopolimerlerdeki PAMA'nın ağırlık kesrine karşı Tg grafiği	59
Şekil 3.35 Poli(DEAEMA-ko-IBMA) için Kelen-Tüdös Grafiği	61
Şekil 3.36 DEAEMA-St kopolimerizasyonunun K-T grafiği.....	62
Şekil 3.37 Tidwell-Yöntemiyle r ₁ (PAMA) ve r ₂ (MMA)'ın belirlenmesi	63
Şekil 3.38 DEAEMA ile IBMA homo ve kopolimerlerin TGA eğrileri; a) poli(IBMA), b) poli(DEAEMA0.84-co-IBMA), c) poli(DEAEMA0.52-co-IBMA), d) poli(DEAEMA0.33-co-IBMA), e) poli(DEAEMA)	64
Şekil 3.39 Poli(DEAEMA0.69-ko-St)in TGA eğrisi	65
Şekil 3.40. Üç kollu PS nin TGA Eğrisi	65
Şekil 3.41 PAMA ile MMA homo- ve kopolimerlerin TGA eğrileri	66
Şekil 3.42 Poli(DEAEMA)'nın farklı ısıtma hızlarında elde edilen TGA eğrileri	67
Şekil 3.43 Poli(DEAEMA)' değişik ağırlık kayıplarındaki 1/T-log(ısıtma hızı) eğrileri a) Birinci basamakla ilgili, b) İkinci basamakla ilgili.....	68

Şekil 3.44 ATRP metoduyla hazırlanan poli(DEAEMA)'ın kısmi degradasyonu ile kaydedilen FT-IR spektrumları	69
Şekil 3.45 ATRP ile hazırlanan poli(DEAEMA)'ın 350 °C'ye kadar degradasyonu ile CRF'nin Gaz kromatogramı	70
Şekil 3.46 ATRP ile hazırlanan poli(IBMA)'ın 350 °C'ye kadar degradasyonu ile -196 °C de tutulan fraksiyonun 3 nolu bileşenin (Şekil 3.45) kütle spektrumu	71
Şekil 3.47 Poli(DEAEMA)'ın 350 °C'ye kadar degradasyonu ile oluşan CRF (soğuk halka fraksiyonu)'nin FT-IR spektrumu	71
Şekil 3.48 Poli(DEAEMA)'ın 350 °C'ye kadar degradasyonu ile oluşan -196 °C de toplanan fraksiyonun FT-IR spektrumu	72
Şekil 3.49 Poli(DEAEMA)'ın 350 °C'ye kadar degradasyonu ile oluşan -196 °C de tutulan fraksiyonun ¹³ C-NMR spektrumu	72
Şekil 3.50 Poli(DEAEMA)'ın 350 °C'ye kadar degradasyonu ile oluşan -196 °C de tutulan fraksiyonun ¹ H-NMR spektrumu	73
Şekil 4.1 a) Poli(DEAEMA) ve b) poli(DEAEMA0.15-ko-IBMA)'ın zaman karşı su tutma kapasitesi	76
Şekil 4.2 DEAEMA-IBMA sisteminde DEAEMA bileşimine karşı Tg grafiği	84
Şekil 4.3. Blend ve kopolimerlerdeki PAMA'nın ağırlık kesrine karşı Tg grafiği	85

TABLULARIN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1 Poli(DEAEMA)'ın FT-IR spektrum değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)	27
Tablo 3.2. Poli(DEAEMA)'nın ¹ H-NMR Değerlendirilmesi	28
Tablo 3.3. Poli(DEAEMA)'nın ¹³ C-NMR Değerlendirilmesi (En Karakteristik Olanları).....	28
Tablo 3.4 DEAEMA-IBMA kopolimerlerin FT-IR spektrum değerlendirilmesi	31
Tablo 3.5 Poli(IBMA-ko-DEAEMA)'ın ¹ H-NMR spektrum değerlendirilmesi (en karakteristik bandlar).....	33
Tablo 3.6 Poli(DEAEMA0.52-ko-DEAEMA)'ın ¹³ C-NMR spektrum değerlendirilmesi (en karakteristik bandlar).....	33
Tablo 3.7 DEAEMA-St kopolimerlerin FT-IR spektrum değerlendirilmesi	35
Tablo 3.8 Poli(DEAEMA-ko-St)'ın ¹ H-NMR spektrum değerlendirilmesi (en karakteristik bandlar).....	36
Tablo 3. 9 1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen'in FT-IR spektrum değerlendirmesi (en karakteristik olanları).....	37
Tablo 3.10 ATRP metoduyla hazırlanan poli(PAMA)'ın FT-IR spektrum değerlendirilmesi (En karakteristik olanları)	50
Tablo 3.11 ATRP metoduyla hazırlanan poli(PAMA)'ın ¹³ C-NMR spektrum değerlendirilmesi	51
Tablo 3.12 ATRP metoduyla hazırlanan poli(PAMA-ko-MMA)'ın FT-IR spektrum değerlendirilmesi (En karakteristik olanları).....	52
Tablo 3.13 ATRP metoduyla hazırlanan poli(PAMA-ko-MMA)'ın ¹ H-NMR spektrum değerlendirilmesi	53
Tablo 3.14. DEAEMA ve IBMA'ın çeşitli monomer bileşimlerindeki başlangıç ^a ve deneysel bileşimleri	60
Tablo 3.15 DEAEMA ve IBMA'ın ATRP ile Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross Parametreleri.....	60
Tablo 3.16 DEAEMA ve St'ın çeşitli monomer bileşimlerindeki başlangıç ^a ve deneysel bileşimleri	61
Table 3.17 DEAEMA ve St'nin kopolimerizasyonda Kelen-Tüdös parametreleri	62
Tablo 3.18 PAMA ve MMA'ın çeşitli monomer bileşimlerindeki başlangıç ^a ve deneysel bileşimleri	63

Tablo 3.19 ATRP yöntemiyle hazırlanan poli(DEAEMA)'ın değişik ağırlık kayıplarındaki aktivasyon enerjileri	68
Table 4.1 120 saat için çeşitli sıcaklıklarda PAMA'nın atom transfer radikal polimerizasyonu	79
Table 4.2 PAMA t-BMA monomerlerinin homo- ve kopolimerizasyonu ve GPC verileri (90 °C).....	80
Tablo 4.3 DEAEMA ve IBMA'nın kopolimerizasyonunda başlangıç komonomer bileşimleri ve kopolimer bileşimleri ^a	82
Tablo 4.4. Üç farklı metotla monomer reaktivite oranlarının karşılaştırılması	83
Tablo 4.5 DEAEMA ve IBMA homo ve kopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları	83
Table 4.6. ATRP metoduyla hazırlanan DEAEMA, IBMA homo- ve kopolimerinin TGA sonuçları	85
Table 4.7 ATRP metoduyla hazırlanan PAMA, MMA homo- ve kopolimerinin TGA sonuçları	86

ŞEMALARIN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şema 1.1 ATRP'nin mekanizması	2
Şema 1.2 CuX/PMDETA katalizörüyle çeşitli başlatıcılar için ATRP aktivasyon hız sabitleri	4
Şema 1.3 En yaygın kullanılan bazı başlatıcıların aktivasyon hız sabitleri	4
Şema 2.1 ATRP'nin genel mekanizması	18
Şema 2.2 ATRP metoduyla poli(DEAEMA)'in sentezi	18
Şema 2.3 DEAEMA-IBMA kopolimer sisteminin ATRP reaksiyonu.....	19
Şema 2.4 DEAEMA-St kopolimer sisteminin ATR kopolimerizasyonu ve kopolimerin yapısı	20
Şema 2.5 ATRP metoduyla üç kollu poli(St)'in sentezi ve yapısı.....	20
Şema 2.6 ATRP metoduyla üç kollu poli(DEAEMA)'in sentezi ve yapısı	21
Şema 2.7 ATRP metoduyla üç kollu poli(DEAEMA-b-St)'in sentezi ve yapısı	22
Şema 2.8 ATRP metoduyla hazırlanan poli(DEAEMA-ko-St)'in yapısı	22
Şema 2.9 ATRP metoduyla hazırlanan Poli(DEAEMA-ko-IBMA)'in yapısı	23
Şema 2.10 Fenasilmetakrilat'ın Atom transfer radikal polimerizasyonu ve oluşan polimerin yapısı	24
Şema 3.1 ATRP metoduyla hazırlanan poli(DEAEMA)'in yapısı	26
Şema 3.2 Poli(DEAEMA-ko-IBMA) 'ın yapısı.....	30
Şema 3.3 Poli(DEAEMA-ko-St)'in yapısı.....	34
Şema 3.4 Üç kollu PS'nin yapısı.....	38
Şema 3.5 PAMA'ın atom transfer radikal polimerizasyonu ve oluşan polimerlerin yapısı	49
Şema 4.1. Poli(DEAEMA-ko-IBMA)'ın yapısı.....	74
Şema 4.2. Poli(DEAEMA-ko-St)'nin yapısı.....	75
Şema 4.3 Üç kollu poli(DEAEMA)'ın yapısı	75
Şema 4.4 Üç kollu Poli(DEAEMA-b-St)'in yapısı.....	76
Şema 4.5. Poli(DEAEMA)-H ₂ O ilişkisi.....	76
Şema 4.6 Zincir ucunda lakton halkasının oluşumuyla birlikte fenasilbromür'ün ayrılması	78
Şema 4.7. PAMA'nın atom transfer radikal polimerizasyonu ile oluşan poli(PAMA)'ın yapıları.....	80

ÖZET

Doktora Tezi

ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYON METODUYLA AMFİFİLİK KARAKTERDE POLİMER SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

M.Fatih COŞKUN
Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
2007, Sayfa: 92

2-Dietilaminoetil metakrilat (DEAEMA), izobornil metakrilat (IBMA) ve stiren'in (St) Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) etil 2-bromoasetat varlığında 110 °C'de yapıldı. DEAEMA ve St in üç kollu ATRP'u [1,3,5-tri-(2'-brom-2'-metilpropionat)benzen](BMPB) başlatıcısı ile bakır(I)bromür (CuBr) kullanılarak 110 °C'de yapıldı. ATRP yoluyla fenasil metakrilat (PAMA), t-bütilmetakrilat (t-BMA) ve metil metakrilatın (MMA) homo- ve kopolimerleri etil 2-bromoasetat ve CuBr kullanılarak 90 °C'de hazırlandı. Ayrıca PAMA'nın polimerizasyonu 70, 80 ve 100°C'de de çalışıldı. Sentezlenen polimerlerin yapıları IR, ¹H-¹³C-NMR teknikleri ile karakterize edildi. Poli(DEAEMA), poli(DEAEMA-ko-IBMA) ve poli(DEAEMA-ko-St)'nin dielektrik özellikleri oda sıcaklığında ölçüldü. Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile belirlendi. Poli(PAMA) makrobaşlatıcısına [Mn=2800, Mw/Mn=1,16] metilmetakrilatın bağlanmasıyla AB-tipi [Mn=13600, Mw/Mn=1,46] blok kopolimer sentezlendi. Kopolimerizasyon sistemlerinde DEAEMA-IBMA ve DEAEMA-St kopolimerleri için monomer reaktivite oranları Kelen-Tüdös metodu kullanılarak, PAMA-MMA kopolimeri için Kelen-Tüdös, Fineman-Ross ve Tidwell-Mortimer metotları kullanılarak hesaplandı. ATRP metodu ile hazırlanan polimerlerin termal analizleri DTA-50, DSC-50 ve TGA-50 ile yapıldı. Poli(DEAEMA-ko-IBMA)'da IBMA birimleri arttıkça başlangıç bozunma sıcaklıklarının arttığı görüldü. Poli(DEAEMA)'nın birinci ve ikinci bozunma basamakları için ortalama aktivasyon enerjileri Çoklu Isıtma Hızları Kinetiği (MHRK) metodu ile 43,4 ve 94,8 kJ/mol olarak hesaplandı. Poli(2-dietilaminoetil metakrilat)'ın termal degradasyonu, vakum altında oda sıcaklığından 350°C'ye kadar programlı ısıtılarak yapıldı. Degradasyon sıcaklığında uçucu oda sıcaklığında uçucu olmayan ürünler GC-MS ve FT-IR ile belirlendi. Soğuk halka fraksiyonunun (CRF) nin önemli ürünleri; trietilamin [m/e:99(M⁺), 86(b.p)], dietil 2-hidroksietilamin [m/e:17(M⁺), 86(b.p)], monomer [m/e:185(M⁺), 113, 99, 86(bp), 69, 58] dir.

Anahtar Kelimeler: ATRP, 2-(dietilaminoetil)metakrilat, izobornil metakrilat, stiren, metilmetakrilat, fenasil metakrilat, monomer reaktivite oranı, dielektrik özellikler, DSC, DTA, TGA, , GPC ve termal degradasyon.

ABSTRACT

PhD Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYMER WITH AMPHIPHILIC CHARACTER BY ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION METHOD

M. Fatih COŞKUN

Firat University

Graduate School of Naturel and Applied Sciences

Department of Chemistry, 2007, Page: 92

The atom transfer radical polymerization (ATRP) of 2-(diethylamino)ethyl methacrylate (DEAEMA) with isobornylmethacrylate (IBMA) and styrene (St) were performed in bulk at 110 °C in bulk in the presence of ethyl 2-bromoacetate. The three-armed atom transfer radical polymerization of DEAEMA and St by using [1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-methylpropionate)benzen](BMPB) as initiator in the presence of cuprous(I)bromide (CuBr) at 110 °C. The homo- and copolymers via ATRP of phenacyl methacrylate (PAMA) with methyl methacrylate (MMA) and t-butyl methacrylate (t-BMA) in the presence of cuprous(I)bromide (CuBr), and ethyl 2-bromoacetate was performed in bulk at 90°C in the presence of ethyl 2-bromoacetate. Also, the polymerization of PAMA was carried out at 70, 80, and 100°C. In this work, the structure of homo- and copolymers synthesized was characterized by IR, ¹H and ¹³C-NMR techniques. The dielectric properties of poly(DEAEMA) and poly(DEAEMA-co-IBMA and St) were measured at room temperature. The average-molecular weights of polymers were determined by Gel Permeation Chromatography. The *in situ* addition of methylmethacrylate to a macroinitiator of poly(phenacyl methacrylate) [Mn=2800, Mw/Mn=1.16] afforded an AB-type block copolymer [Mn=13600, Mw/Mn=1.46]. For copolymerization systems, their monomer reactivity ratios were obtained by using Kelen-Tüdös method for DEAEMA-IBMA and DEAEMA-St systems, Kelen-Tüdös, Fineman-Ross and Tidwell-Mortimer methods for PAMA-MMA system. Thermal analysis measurements of homo- and copolymers prepared by ATRP method were measured by TGA-50, DSC-50 and DTA-50. The initial decomposition temperatures of the obtained copolymers increased with increasing mole fraction of IBMA moiety for poly(DEAEMA-co-IBMA). The average activation energies calculated for the first and the second decomposition stages of poly(DEAEMA) by MHRK method were 43.45 and 94.82 kJ/mole, respectively. Thermal degradation of poly[2-(diethylamino)ethyl methacrylate] was investigated by programmed heating from ambient temperature to 350 °C under vacuum followed by the product collection, and using FT-IR spectra of partially degraded polymer. The cold ring fraction (CRF) of products volatile at degradation temperature but not at ambient temperature was identified by GS-MS, FT-IR. Based on degradation, the major products of CRF are triethylamine, [m/e:99(M⁺), 86(base peak)], diethyl 2-hydroxyethylamine [m/e:17(M⁺), 86(b.p)], 2-(diethylaminoethyl) methacrylate (monomer) [m/e:185(M⁺,very small), 113, 99, 86(b.p), 69, 58].

KEY WORDS: ATRP, 2-(diethylaminoethyl) methacrylate, isobornylmethacrylate, St, MMA, PAMA, monomer reactivity ratio, dielectric properties, DSC, DTA, TGA, GPC, thermal degradation.

GİRİŞ

Kimya biliminin en önemli sahalarından biri polimer kimyasıdır. Bugün organik kimya ve fizikokimya anabilim dallarında çalışan bilim adamlarının birçoğu polimer kimyası ile uğraşmaktadır. İnsanoğlu çok eskilerden beri polimer kimyası ile uğraşmaktadır. Öyle ki ağacın temelini teşkil eden selüloz, buğday ve patatesin temelini teşkil eden nişasta doğal polimer maddelerdir [1].

Amfifilik kopolimerler, son zamanlarda büyük bir ilgi çekmektedir. Çünkü, amfifilik kopolimerlerin kararlılıkları, seyrelticileri ve ilaç dağıtım araçları yüzünden büyük bir öneme sahiptir [2-8]. Amfifilik karakterli monomerlerin polimerleştirilmesinde Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) metodu kullanılabilir. ATRP; akrilonitril, (met)akrilik ester ve sübstitüe stiren gibi iyi tanımlanabilen polimerlerin hazırlanması için yaygın kullanılan bir yöntemdir[9-10]. Son zamanlarda ilgi, 2-(diethylamino)etilmetakrilat (DEAEMA) ve 2-(dimethylamino)etilmetakrilat (DMAEMA) gibi tersiyer amin monomerlerinin kontrollü yaşayan polimerizasyonu üzerine odaklanmıştır. Çünkü, DEAEMA ve DMAEMA, pH duyarlıdır ve onların kopolimerleri ilgi çekici özellikler göstermektedir[11-20]. Son zamanlarda dönüştürülebilir misel oluşturma özelliği gösteren yeni bir pH a karşı duyarlı diblok kopolimer (poli(metakrilik asit-b-DEAEMA)) çalışılmıştır[21]. Poli(metakrilik asit-b-DEAEMA), negatif yüklü DNA'yı etkin olarak bağlar ve bu nedenle gen taşıma sistemlerinin düzenlenmesinde istenilen bileşenlerden biridir [22].

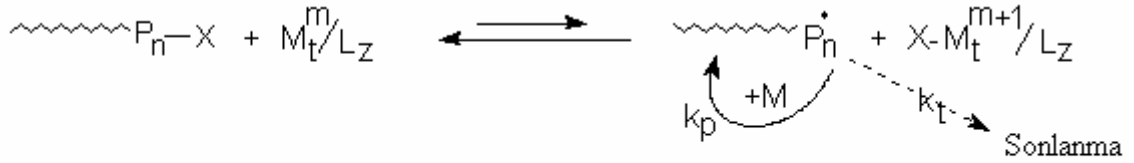
1.1. Kontrollü Radikal Polimerizasyon

Bileşimi, yapısı ve fonksiyonelliği iyi tanımlanmış polimerlerin sentezi polimer kimyasında oldukça ilgi görmüştür. Son yıllarda radikal polimerizasyonun kontrollü-yaşayan tekniklerinin (CRP) gelişmesi iyi kontrol edilen işlemlerle dar molekül ağırlığı dağılımlı polimerlerin sentezine imkan sağlamış bulunuyor. Kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri, zincir sonlanma ve zincir transfer reaksiyonları gibi yan reaksiyonların meydana gelmediği polimerizasyon proseslerinde kullanılmaktadır. Bu polimerizasyon metotları, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)[23], tersinir ilave fragment zincir transfer polimerizasyonudur (RAFT) [24].

1.1.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

Bu teknik, bir ölü başlatıcı veya polimerden bir geçiş metal kompleksine bir atom (genellikle bir halojen) transferi temeline dayanır. Halojen atomu transfer olduğu zaman geçiş

metali yükseltgenir ve bir serbest radikal açığa çıkar. Şema 1.1 de bir ölü türden PX (Başlatıcı veya polimer zinciri) geçiş metal kompleksi A'ya X atomunun tersinir transferi görülür. Böyle açığa çıkan serbest radikallere monomer moleküllerinin katılmasıyla polimerizasyon ilerler.



Burada; M=monomer, M_t = geçiş metali, m=metalin yükü, L= ligand, z = Ligandın sayısı

Şema 1.1 ATRP'nin mekanizması

Büyüyen polimerik zincir, halojen (X)'in transferiyle ölü bir türe dönüşürken kompleksteki yükseltgenmiş metalin indirgenmesiyle katalizör açığa çıkar[25]. Atom transfer radikal polimerizasyon metodu kullanılarak random [26], blok [27], graft [28] ve star [29] gibi çeşitli bileşen ve yapıli kopolimerlerin hazırlanması ve monomerlerin uç fonksiyonellerini çok iyi bir şekilde kontrol edilmesi mümkündür.

1.1.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun Prosesi

1.1.2.1. Bileşimler

ATRP'de bir monomer, transfer edilebilir bir halojen bulunduran başlatıcı ve geçiş metal ile uygun bir ligand içeren katalizör kullanılmaktadır. Bunun yanında bazen çözücü de kullanılmaktadır.

1.1.2.2. Monomerler

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak stiren, akrilat, metakrilat, akrilamit, metakrilamit ve akrilonitril gibi büyüyen radikalleri stabilize olabilen geniş bir monomer kitlesi ATRP ile polimerleştirilebilmektedir [30-32].

Aynı şartlar altında her bir monomerin aktif ve ölü türler arasında kendine has bir atom transfer denge sabiti vardır. Birleşmeyle veya orantısız sonlanmayla meydana gelen yan zincir reaksiyonlarının olmadığı bir polimerizasyonda, atom transfer denge sabitinin büyüklüğü ($k_{eq} = k_{act}/k_{deact}$) polimerizasyon hızını belirtir. Denge sabitinin çok küçük olması halinde ATRP ya meydana gelmez ya da çok yavaş ilerler. Bunun tersi bir durumda atom transfer denge sabitinin

(k_{eq}) çok büyük olması, yüksek radikal konsantrasyonundan dolayı zincir transfer veya zincir sonlanma reaksiyonlarına neden olacaktır. Bu durum metal kompleksin daha yüksek oksidasyon halinin deaktive edilmesi ile başarılmış olabilir. Böylece, spesifik bir monomer için büyüyen radikallerin konsantrasyonu ve radikallerin deaktivasyon hızı, polimerizasyon hızını ayarlamaya yaramaktadır. Bununla birlikte ATRP bir katalizör sistem esasına dayalı olduğundan dengenin toplam pozisyonu sadece radikal (monomer) ve ölü türlere bağlı kalmaz. Aynı zamanda ilave edilen geçiş metal kompleksinin reaktivitesi ve miktarına da bağlı olacaktır.

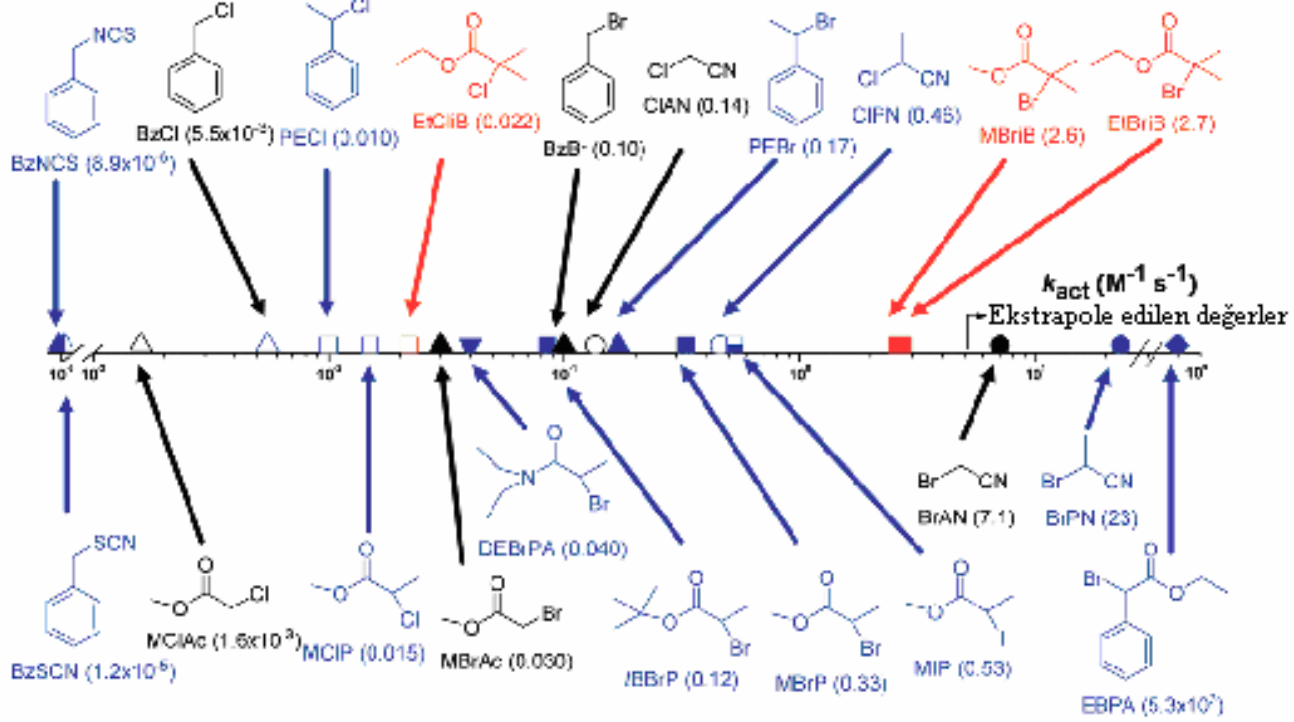
1.1.2.3. Başlatıcılar

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

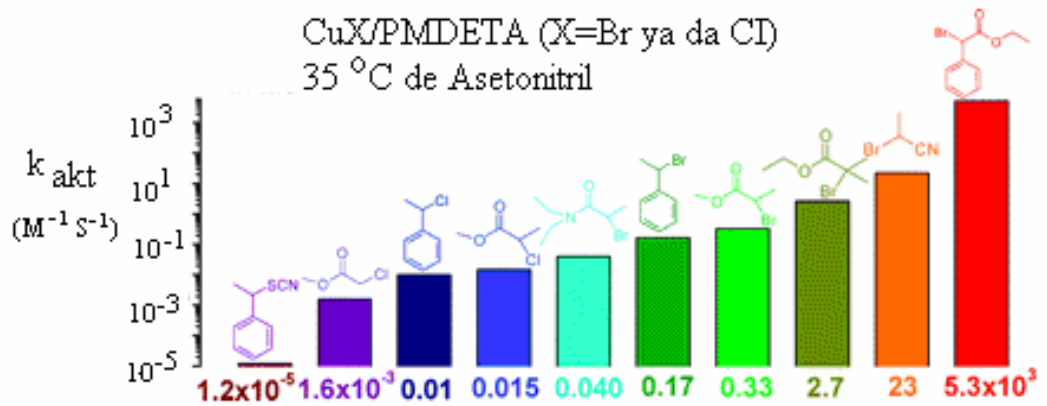
ATRP'de alkil halojenürler (RX) tipik olarak kullanılan başlatıcılardır. Polimerizasyon hızı başlatıcının konsantrasyonuna bağlı olarak 1. dereceden çıkar. İyi tanımlanmış molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için X halojen atomunun büyüyen zincir radikalleri ile geçiş metal kompleksi arasındaki transferi hızlı ve seçici olmalıdır. Başlama basamağı iyi bir başlatıcı ile kantitatif ve hızlı olmalıdır. Genel olarak α - karbonunda aril karbonil veya allil grupları gibi aktif süstitüentleri içeren herhangi bir alkil halojenür, atom transfer radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılabilir. Ayrıca, pek çok ATRP sistemleri için sadece alkil halojenürler değil sülfonil halojenürler de başlatıcı olarak kullanılabilir. Ayrıca karboksil ve tiyokarbamatlar gibi halojenler, akrilat ve stirenlerin polimerizasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmıştır [33,34]. ATRP ile elde edilen polimerlerin zincir uçlarında aktif halojen atomları olduğundan bu tür polimerler birer makro başlatıcı olarak da kullanılabilirler. Böyle makro başlatıcılar yeni diblok, triblok ve graft kopolimerler oluşturmak için ATRP ile zincir uzatmada başarıyla kullanılabilirler [35].

Aktivasyon hız sabitleri üzerine farklı yapısal parametreler vardır. Şema 1.2 ve Şema 1.3 de görüldüğü gibi çalışılan alkil halojenürler için aktivasyon hız sabitleri oranı 1 milyon kezi aşıyor. Tablo 1.2 ve 1.3 deki değerler 35 °C de asetonitril $Cu^I Br/PMDTA$ kullanılarak ölçülmüştür. Aktivasyon hız sabiti başlatıcı süstitüsüyonu ile değişir. Şöyleki; primer < sekonder < tersiyer; kararlı olan radikal gruplu, $--C(O)NEt_2 < -Ph < -C(O)OR < -CN$ ve hem $-Ph$ hem de $-C(O)OEt$ gruplar en aktif başlatıcılardır. Ayrılan atomun durumuna bağlı olarak örneğin metil 2-halopropiyonat için ; klor, brom, iyod için reaktivlik yaklaşık 1:20:35

oranlarındadır. Benzilbromür ise izotiyosiyanat/tiyosiyanata göre 10000 kez daha reaktiftir [36]. Primer, sekonder ve tersiyer alkil halojenürlerde aktivasyon hız sabiti $1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$ sırasını takip eder. Örneğin, sekonder 2-bromopropiyonitril (BrPN) primer bromoasetonitrilden (BrAN) 3 kez daha aktiftir.



Şema 1.2 CuX/PMDETA katalizörüyle çeşitli başlatıcılar için ATRP aktivasyon hız sabitleri



Şema 1.3 En yaygın kullanılan bazı başlatıcıların aktivasyon hız sabitleri

Alkil (psodö) (= -SCN, -NCS gibi gruplar)) halojenürlerdeki ayrılan grup ya da atom aktivasyon basamağında Cu kompleksine tersinir olarak transfer edilir. Transfer edilen grup/atom halojen (Cl, Br, I) ya da psodö-halojenden (-SCN, -NCS gibi) ibarettir. C-Br bağı C-Cl bağından daha zayıf olduğundan ATRP başlatıcıları olarak alkil bromürler alkil klorürlerden genellikle daha aktiftirler. Örneğin etil bromo izobutirat (EtBrIB), etil kloro izobutirat dan 100 kez daha aktiftir. Başlatıcılar için transfer grubun genel aktivitesi $-I \geq -Br > -Cl \gg -SCN \approx -NCS$ sırasında azalır.

1.1.2.4. Katalizörler

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

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

Bakır esaslı ATRP’de ligand olarak genelde çift dişli bir ligand olan bipiridin (bpy) kullanılmaktadır. Hızlı deaktivasyonu sağlamak ve CuBr’ün bipiridin ile olan çözünürlüğünü artırmak için alkil dallanmış bipiridinler de kullanılabilir. Bu çok düşük heterojenlik indisli polimerlerin oluşumunu sağlamaktadır ($M_w/M_n < 1.1$). Piridiniminler ve fenantrolinler gibi diğer çift dişli ligantlar ile pentametildietilentriamin (PMDETA) ve permetillenmiş tetraminler gibi çok dişli ligantlar da benzer olarak kullanılabilir.

Günümüzde bakır esaslı ATRP halen en önemli katalist sistem olarak görülmesine rağmen Ru, Fe, Ni, Pd ve Pt gibi diğer geçiş metalleri de başarıyla kullanılmaktadır [37].

1.1.2.5. Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı

Atom transfer radikal polimerizasyonunda sıcaklığın yükseltilmesiyle, radikal çoğalma hız sabiti ve atom transfer denge sabiti büyüyeceğinden polimerizasyon hızı artar. Polimerizasyon hızının artmasıyla diğer yan reaksiyonların oluşumunda da bir artış olur. Ayrıca

yüksek sıcaklıklarda katalizörün çözünürlüğü artarken diğer bir yandan da katalizörün bozunması gibi bir durum ortaya çıkabilir [38]. Bu nedenle sıcaklık artışının avantaj ve dezavantajları göz önünde bulundurulduğunda, optimal sıcaklık çoğunlukla monomere , katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına bağlı olarak değişir.

1.1.2.6. Çözücü

Radikal polimerizasyon çözücü etkilerine iyonik reaksiyonlardan daha az duyarlıdır. Bununla beraber, katalizörün yapısı ve reaktivitesi çözücü tarafından kuvvetle etkilenir. Örneğin, etilen karbonat gibi polar katıların önemli etkisinin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca dimetil formamit CuBr / bpy sistemlerini homojenleştirir. Bazı katıların katalizörün tabiatı ve reaktivitesini, özel çözme mekanizmasıyla, kuvvetle etkileyebilmesi beklenir.

Su hem homojen hem de heterojen şartlar altında kullanılabilir. Her iki halde de uygun katalizör sistemi kullanılmalıdır. Aktive edici ve deaktive edici monomerin çokca bulunduğu ve polimerizasyonun da olduğu uygun derişimlerde olmalıdır.

1.1.2.7. Molekül Ağırlığı Dağılımı

Molekül ağırlığı dağılımı veya polidispersite (M_w/M_n), polimer zincir uzunluğu dağılımı ile endeksli. İyi kontrollü bir polimerizasyonda M_w/M_n değeri genellikle 1.0'e oldukça yakındır. ATRP'de heterojenlik indisi aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır.

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

$[RX]_0$ = Başlatıcının derişimi, $[D]$ = Deaktivatörün derişimi, k_p = Çoğalma hız sabiti

k_{deact} = Deaktivasyon hız sabiti, p = Monomer dönüşümünü göstermektedir.

Aynı monomer için büyüyen zinciri daha hızlı deaktive eden bir katalizörün kullanılması halinde, düşük polidispersiteli polimerler elde edilebilir(k_p / k_{deact} küçük olduğu için). Buna alternatif olarak, daha yavaş polimerizasyon hızlarında deaktivatörün konsantrasyonun yükselmesiyle de polidispersite düşmektedir. Örnek olarak Cu esaslı ATRP'de az miktarda Cu(II) halojenürün ilavesiyle polimerizasyon hızlarında düşme olacağından, polimerizasyonlar daha iyi kontrol edilmiş olur. Poliakrilatlar, polimetakrilatlar ve polistirenler daha yüksek k_p değerlerine sahip olduklarından polidispersiteler yüksek çıkmaktadır. Alkil halojenürün başlangıçtaki konsantrasyonu yükseltildiğinde daha kısa zincirler oluşacağından polidispersite yükselir [39]. Diğer yandan monomer dönüşümünün artmasıyla da polidispersitenin düşeceği anlaşılmaktadır.

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

1.1.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi

Bu yöntem hem polimerin molekül ağırlığı dağılımını verir hem de molekül ağırlıklarını (M_n , M_w vs) verir. Bu yöntemde polimer çözeltisi oldukça gözenekli büyüklükleri çok farklı iyonik olmayan bir reçine veya dolgu maddesi içinden geçirilir. Çoğu zaman bu dolgu maddesi yüksek çapraz bağlı stiren-divinil benzen kopolimeri veya silika türü bir maddedir. Kolon, önce çözücü ile doldurulur. Böyle bir kolona polidispers bir polimerin çözeltisi gönderilince büyük moleküller küçük gözeneklere giremeyeceği için kolonu daha çabuk terk ederken küçük moleküller daha çok gözeneklere girip çıkabileceği için kolon içinde daha çok kalırlar. Böylece polimer molekülleri, kolonda kalma sürelerine yani diğer bir deyişle büyüklüklerine göre ayrılırlar. Kolonu en son terk eden moleküller en küçük moleküller olur. Kolon çıkışındaki bir kırılma indisi, UV, RI dedektörü kolondan çıkan fraksiyonların derişimini belirler. Derişimle orantılı olan dedektör verisi alıkonma hacmine karşı grafiğe geçirilerek molekül ağırlığı dağılımı bulunur.

1.2. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

1.2.1. Isısal Geçişler

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hem de T_m ’ in altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima T_g ’nin üzerinde T_m ’in altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı T_m ’de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı T_g ’de ise katı halden elastik hale geçiş olur.

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

Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

1.2.1.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

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

1.2.1.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

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

1.2.1.3. Termogravimetrik Metod (TG)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne “termogravimetri” denir. Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna “dinamik termogravimetri” ; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna “izotermal termogravimetri” denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

1.3. Kopolimerlerde Reaktiflik oranlarının Bulunması

İki monomerin cinsine ve polimerdeki dağılımına bağlı olarak, çok değişik özelliklerde kopolimer hazırlanabilir. Bunun nedeni kullanılan monomerlerin aktif oluşlarına bağlıdır. Monomerlerin aktifliklerinin birbirine kıyasla az veya çok oluşu, yapısında bulunan (R) grubunun rezonans, polar ve sterik etkisinden ileri gelir. Genel olarak, iyi kopolimerleşme olması için monomerlerin aktiflikleri birbirine yakın olmalıdır [40].

Değişik monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlü (% 5'den az) kopolimerler hazırlanarak reaktiflik oranları tayin edilir. Eğer M₁ monomeri daha aktif ise, kopolimere daha fazla eklenecek dolayısıyla çözelti M₁ bakımından fakirleşecektir. M₁ ve M₂ değerine bağlı olarak ,düşük dönüşümlerde oluşan kopolimer bileşimi incelenerek r₁ ve r₂ değerleri deneysel olarak bulunur. r₁ ve r₂ reaktivite oranlarını tayin etmek için çeşitli yöntemler kullanılır. Bunlar arasında,

- 1) Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi,
- 2) Fineman-Ross (F-R) yöntemi
- 3) Tidwell-Mortimer (T-M) yöntemi
- 4) Mayo-Lewis (M-L) yöntemi,
- 5) Fineman-Ross(F-R) yöntemi ve
- 6) Spektroskopik (¹H-NMR) yöntemi

1.3.1. Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi ile reaktivite oranlarının bulunması

Farklı monomer bileşimlerinde, düşük verimde (% 5'den az) polimerler hazırlanır. Kopolimerlerin element analizi, ¹H-NMR spektrumu ile yapılabilir ve bu şekilde kopolimerin bileşiminde ki monomer oranları belirlenir. Başlangıç monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanan K-T parametreleri hesaplanır. Hesaplanan bu parametrelerden η ve ε grafiğe geçirilir. Grafikten η = 0 için ε değeri ve ε = 0 için de η değeri bulunur. Bu değerler;

$$G = \frac{F(f-1)}{f}, \quad H = \frac{F^2}{f}, \quad \varepsilon = \frac{H}{(\alpha + H)}$$
$$h = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha}, \quad \eta = \frac{G}{(\alpha + H)}, \quad \alpha = \sqrt{H_{\max} \cdot H_{\min}}$$

formülünde yerine konularak reaktiflik oranları r₁ ve r₂ hesaplanır [41].

1.3.2. Fineman ve Ross yöntemi ile reaktivite oranının bulunması

K-T parametreleri için de hesaplanmış G ve H değerleri grafiğe alınır. Grafik bir doğru denklemi verir.

$$G = r_1 H - r_2$$

F - R formülünde r_1 doğrunun eğimine, r_2 ise kaymasına eşit olur.

1.4. Polimerlerin Degradasyonu

Temel olarak C, H, O ve N gibi elementlerden oluşan küçük molekül ağırlıklı organik moleküller ve polimerler belli sıcaklığa kadar yapı ve özelliğini korurlar. Polimerlerin pek çoğunun güvenilir kullanılabilirliği 100-200°C' ye kadardır. Sıcaklık çok daha fazla arttırılırsa yapılar bozulur ve nisbeten küçük molekül ağırlıklı parçalara bölünür. Polimerlerin çeşitli etkilerle daha küçük moleküllere parçalanmasına ve bozunmasına “Degradasyon” denir. Laboratuvar, araştırma enstitüleri ve üniversitelerde polimer degradasyonu üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır ve hala yapılmaktadır. Degradasyon çeşitleri;

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

1.4.1. Termal Degradasyon

Termal bozunma reaksiyonları esnasında polimer ana zincirinin gelişigüzel koptuğu ve yan dalların kesilmelere uğradığı bozunmuş polimerin molekül ağırlığındaki azalmadan ve küçük molekül ağırlıklı gaz ürünlerinin çıkışından anlaşılır. Molekül içi tepkimelere örnek olarak halkalaşma ve küçük molekül ağırlıklı madde çıkışı sayılabilir. Bazı doğrusal zincir yapısına sahip polimerler ise zincirler arası bağlanmaları sonucu giderek daha büyük molekül ağırlığına sahip bir yapıya dönüşürler. Bazı polimerler ise termal bozunmaları sırasında büyük oranda monomerlerine dönüşürler. Oldukça yüksek sıcaklıklarda meydana gelen bu reaksiyona depolimerizasyon reaksiyonu denir.

1.5. Polimer-Polimer Karışımları (Blendler)

Polimerler, önemli mekanik özelliklerinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda dikkatler farklı sınıftaki polimerlerin karışımları üzerine odaklanmıştır [42-48]. Polimer karışımları iki değişik polimerin doğrudan bir vücut içinde karıştırılmasıyla oluşur [49]. Böyle karışımların oluşturulması her bir polimerin özelliklerinin geliştirilmesine imkan sağlar. Farklı istenilen özellikte ve kimyasal yapıya sahip polimerler elde etmek için genellikle polimerler birbirleriyle karıştırılır. Karışımında iki polimerin homojen veya heterojen fazda oluşturulmasına bağlı olarak iki tip karışım vardır. Elde edilen heterojen karışımların mekanik özellikleri her bir polimerinkinden daha kötüdür. Polimerlerde ‘uyumsuzluk’ terimi böyle durumların açıklanmasında kullanılır. Tersine ‘uyumluluk’ terimi polimerlerden iyi bir çözelti oluşumu ve bileşenlerin ortak çözünürlüğe sahip bir polimer-plastikleştirici sistem için de kullanılır.

İki yada daha fazla polimer, mekanik olarak birbiriyle karıştırıldığı zaman oluşan ürün polimer blendi olarak tanımlanır. Polimer blendlerinin çoğu blendi oluşturan polimerlerinkinden farklı özellik gösterirler. Blendler genel olarak iki şekilde hazırlanır:

1. Blendleri oluşturan polimerlerin çözünürlüğe bağlı olarak her bir polimer uygun çözücüde ve istenen oranda çözülür. Elde edilen çözeltiler bir petri kabına aktararak karıştırılır. Daha sonra çözücüler uzaklaştırılır veya çöktürülür.
2. Blendi oluşturacak polimerlerin her biri istenilen oranda, belli sıcaklıkta, belli bir süre karıştırılır. Karıştırma sonucunda elde edilen blend desikatörde iyice kurutulur.

Blendler üç durumda bulunabilirler:

1. Karışabilir Blendler: Bu tür blendler termodinamik olarak kararlıdır. Örnek olarak, poli(1,6-dimetil-1,4-fenilen oksit) ile polistiren karıştırılırsa karışım tek fazlı oluşur.
2. Karışmaz Blendler: Bu tür blendlere örnek olarak polistiren ile polimetilmetakrilatı verebiliriz.
3. Kısmen Karışan Blendler: Bu tür blendlere örnek olarak polistiren ile polivinilmetileter karışımını verebiliriz.

1.6. Polimerlerin dielektrik özellikleri

Polar gruplar içeren polimerler dielektrik özelliği gösterirler. Bir polimerin dielektrik özellikleri $\epsilon = 4\pi lC / A$ (birimsiz) ile tanımlanan dielektrik sabiti ile karakterize edilir. Burada, l polimer örneğinin kalınlığı (cm), A örneğin alanı (cm²) ve C kondenserin kapasitansı olup $C = q / V$ (cm) dir. Burada q kondenser levhaları üzerindeki yük ve V kondenser levhaları arasındaki potansiyeldir. Vakumun 20 °C’ deki dielektrik sabiti $\epsilon = 1.0000$ ve havanınki 1.0005 dir.

Dielektrik sabiti daha çok polimer varlığında kondenserin kapasitansının vakundaki kapasitansına oranı olarak ifade edilir.

$$\epsilon = C_{\text{Polimer}} / C_{\text{Vakum}}$$

Polimerler için dielektrik davranışı tahmin eden uygun bir teori yoktur. Deneylerden bulunan bütün veriler fiziksel, mekanik ve moleküler özelliklerle deneysel ortalamalar yardımıyla ilişkilendirilir.

Dielektrik deneylerinde, bir alternatif yüksek frekans elektrik alanı polar katılar halinde bir alternatif elektrik polarizasyonu oluşturur. Bu durumda kompleks dielektrik sabiti iki bileşenden ibarettir:

- i) ϵ' , örneğin gerçek dielektrik sabiti
- ii) ϵ'' , dielektrik kayıp faktörü

Bu iki bileşenin oranı, $\tan\delta = \epsilon'' / \epsilon'$, kayıp tanjantı veya dağılma faktörü olarak adlandırılır.

ϵ'' ve ϵ' faktörleri aşağıdaki eşitliklerle dielektrik relaksasyon olaylarını tanımlarlar.

$$\epsilon' = \epsilon_0 + (\epsilon_0 \cdot \epsilon_\infty) / (1 + \omega^2 \tau^2)$$

$$\epsilon'' = \omega \tau + (\epsilon_0 \cdot \epsilon_\infty) / (1 + \omega^2 \tau^2)$$

Burada, ϵ_0 ; makromolekülün gerçek dipol momentine bağlanan statik dielektrik sabiti, ϵ_∞ ; yüksek frekanslarda ölçülen dielektrik sabiti, ω ; açısal frekans ($\omega=2\pi f$, f:lineer frekans) ve τ ; dielektrik relaksasyon zamanı (sn), yani uygulanan elektrik alanında sürekli dipollerin yönelmesi için gerekli zamandır.

Bir relaksasyon bölgesinde, ϵ' , ϵ_0 in bir değerinden ϵ_∞ a frekansla düşer. Bu düşüş dielektrik dağılımı ($\Delta\epsilon$) olarak adlandırılır ve polimerlerde bu bazı relaksasyon olaylarına karşı gelir. Polimerlerdeki relaksasyon olayları, polimer moleküllerinin moleküler segmentlerinin hareketleri olarak düşünülebilir. Amorf haldeki polimerler için T_g nin her iki tarafındaki sıcaklık bölgesinde, genellikle üç iyi tanımlanmış moleküler relaksasyon olayı gözlenir:

- i) α -Relaksasyon : T_g nin üzerindeki bir olaydır. Birincil olay olarak düşünülür ve cam-elastik dönüşüm olayına işaret eder. Bu olay, ana zincir bağları etrafında engellenmiş dönmenin etkisi altında olan polimer ana zincir iskeletinin konformasyonel olarak yeniden düzenlenmesiyle sonuçlanır.
- ii) β -Relaksasyon : T_g nin altındaki bir olaydır. İkincil olay olarak düşünülür ve camsı geçiş olayına işaret eder. Bu relaksasyon olayı, polimer zincir iskeletinden bağımsız yan grupların engellenen dönmeleriyle sonuçlanır.
- iii) γ -Relaksasyon : T_g nin altında polimerin düzensiz bölgeleriyle birlikte olan bir olaydır.

Dielektrik dispersiyonu, ϵ'' -1/T grafiğinin altındaki alandan aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir.

$$\Delta\epsilon = 2E/\pi R \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon'' d(1/T)$$

Burada, E aktivasyon enerjisi, R evrensel gaz sabitidir.

$(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ farkı relaksasyon büyüklüğü olarak bilinir ve yönelme polarizasyonunun bir ölçüsüdür. Relaksasyon bölgesinde ϵ'' , bir ω_r frekansında maksimumdan geçer.

Alternatif akımla değişik frekanslarda çalışan bir sistemle dielektrik sabiti (ϵ) ve loss faktörleri (ϵ'') ölçümü yapılabilir. Kapasitans (Cx) ölçümü dielektrik sabitini (ϵ) ve resistans ölçümü (Rx) loss tanjantı ($\tan\delta$) verir. Numune ince bir disk şekline getirilir ve kondenserin iki elektrodu arasına yerleştirilir. Bu elektrotlar örnek yüzeyine tam teması sağlamalıdır ve bunun için;

- i) Alüminyum folyodan yararlanılabilir
- ii) Koloidal gümüş veya grafit kullanılabilir
- iii) Koloidal gümüş veya grafit vakumda film yüzeyine biriktirilir.

Örnek, 0.5 mm civarında kalınlık ve birkaç cm çapında olabilir. Disk şeklindeki polimerik örnekler, çözücünün uçurulması veya eriterek presleme ile hazırlanabilir. Schering köprüsü yardımıyla yapılan ölçümlerden kapasitans ve resistans değerleri elde edilir. Bu değerler, örnek kalınlığı, hücre alanı ve uygulanan frekans verilerinden seri ve paralel kapasitans, gerçek dağılma faktörü değerleri hesaplanır. Buradan dielektrik sabiti ve loss faktöre geçilir. Dielektrik ölçümlerinden polimerlerle ilgili değerli bilgiler elde edilebilir.[50] Bunlar;

- i) Polimerlerde dipol momentler
- ii) Polimerlerde α -, β -, γ -relaksasyon olayları
- iii) Camsı halde polimerlerin konformasyonları
- iv) Polimerlerin stereodüzenliliği
- v) Camsı geçiş sıcaklığının (T_g) tayini

1.7. Amfifilik karakterli poli(met)akrilat Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar

Themistou E. ve arkadaşları [51], hidrofilik 2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMAEMA) ve hidrofobik metil metakrilat (MMA) yıldız kopolimerlerini, farklı bileşimlerde Grup Transfer Polimerizasyonu (GTP) sentezlemişlerdir. Sentezlenen tüm homopolimer ve yıldız kopolimerlerin ortalama molekül ağırlıklarını Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile karakterizasyonlarını ise $^1\text{H-NMR}$ ile belirlemişlerdir.

Amin A.[52], 2-(dimetilamino)etil metakrilat monomerinin üç kollu yıldız homopolimerlerini, 90-100 C° de N,N,N',N'-tetrametiletildiamin/CuBr katalist sistemini kullanarak Atom Transfer Radikal Polimerizasyon yoluyla sentezlemiştir. 2-(Dimetilamino)etil metakrilatın di- ve tri- blok kopolimerleri, stiren, metil metakrilat, metil akrilat ve vinil asetat monomerleri kullanılarak aynı şartlarda hazırlanmıştır. Bakıroksit'in kullanılmasıyla polimerlerdeki brom uç grubu hidroksite dönüştürülmüştür. Polimerlerin termal özellikleri incelenmiştir. Molekül ağırlıkları Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile karakterizasyonları ise ¹H-NMR ve FT-IR ile belirlenmiştir.

Hu D. ve arkadaşları [53], iyi tanımlanmış fırça tipi amfifilik polistiren-g-poli(2-(dimetilamino)etilmetakrilat) (PS-g-PDMAEMA) kopolimerlerinin bir serisini başlatıcı olarak klor klormetilstiren kullanarak Atom Transfer Radikal Polimerizasyon yoluyla sentezlemişlerdir. Fırça tipli kopolimerlerin self-assembly davranışını, deiyonize su ve deiyonize su/aseton karışımında (2/3) HPSS ile incelemişlerdir. PS-g-PDMAEMA'dan elde edilen misellerin yapıları TEM ve SEM kullanılarak belirlenmiştir.

Gan H.L. ve arkadaşları [54], 2-(dietilamino)etil metakrilat'ın değişik şartlarda Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunu incelemişler ve başlatıcı ile çözücülerin etkisini araştırmışlardır. Ligand olarak 1,1,4,7,10,10-hekzametil trietilen tetramin, katalizör olarak CuBr, başlatıcı olarak p-toluen sülfonil klorür ve çözücü olarak metanolü kullanmışlardır. Yaptıkları kinetik çalışmaların sonucunda polimerizasyonun çok iyi bir şekilde kontrol edildiğini ve yaşanan proses olduğunu göstermiştir. 2-(dietilamino)etil metakrilat'ın t-bütül metakrilat ile blok kopolimerleri hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Klor uçlu başlatıcılardan iyi sonuçlar elde edilmiş fakat brom uçlu başlatıcılardan iyi sonuç elde edilememiştir.

Carrot G. ve arkadaşları [55], makromonomer metodunu kullanarak çeşitli graft polimerler sentezlemiştir. Makromonomerler, Stirenin anyonik polimerizasyonu ve bunu takiben polistiril lityumun vinil benzil klorürün fazlasıyla reaksiyonundan elde edilmiştir. Uç fonksiyonel grupların kontrolü, radikal kopolimerizasyonda makromonomerlerin reaktivitelerini sağlamada önemlidir. Fonksiyonelliğin derecesi NMR ve UV ile belirlenmiştir. Graft kopolimerler, vinilbenzil polistiren makromonomerinin 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) veya akrilik asit ile kopolimerizasyonundan sentezlenmiştir. Kopolimerlerin misele dönüşmesi, ¹H-NMR ile incelenmiştir.

Triftaridou, I.A. ve arkadaşları [56], metil metakrilat, 2-(dimetilamino)etil metakrilat ve hekzaetilenglikol metakrilat kısımlarını içeren üç izomerik, doğrusal ve eş molar amfifilik ABC tri-blok kopolimerleri, Grup Transfer Polimerizasyonu (GTP) sentezlemişlerdir. ABC, BAC, ACB ve rastgele ter polimer hazırlamışlardır. Bu kopolimerlerin molekül ağırlıkları ve

bileşimleri, Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ve $^1\text{H-NMR}$ ile belirlenmiştir. Sulu çözeltideki kopolimerlerin bulanma noktaları ve hidrodinamik çaplarının ölçümleri yapılmıştır.

Even, M. ve arkadaşları [57], makrobaşılatıcı olarak poli(etilen glikol), poli(tetrahidrofuran) ve poli(etilen bütilen) lerin kullanılması ile bakır ortamlı yaşayan polimerizasyon ile 2-(dimetilamino)etil metakrilat ve 2-(dietilamino)etil metakrilat ın blok kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Difonksiyonlu makrobaşılatıcıların kullanılması dar polidispersitede ve kontrol edilebilir molekül ağırlığında ABA tipi blok kopolimerleri vermiştir. Bu kopolimerlerin kinetiklerini çalışmışlar ve polimerizasyonları $^1\text{H-NMR}$ ile takip etmişlerdir.

Mespouille, L. ve arkadaşları [58], 2-(dimetilamino)etil metakrilat ve ϵ -caprolakton un amfifilik graft kopolimerlerini değişik bileşim ve molekül ağırlıklarında kontrollü olarak üç aşamada sentezlemişlerdir. İlk olarak, poli(ϵ -caprolakton) makromonomerleri, ϵ -caprolakton un halka açılma polimerizasyonu ile aliminyumtriizopropoksit başlatıcısı yanında sentezlenmiştir. İkinci basamakta, poli(ϵ -caprolakton) un hidroksi uç gruplarının metakrilik asit türevleri ile esterleştirilmesi yapılmıştır.

Son olarakta esterleştirilen poli(ϵ -caprolakton) ve 2-(dimetilamino)etil metakrilat, 60°C de $\text{CuBr}\backslash 1,1,4,7,10,10\text{-hekzametiltetritentetramin}\backslash 2\text{-bromizobütirat}$ kullanılarak THF de polimerleştirildi. Ayrıca sudaki çözünürlüğü arttırmak için PDMAEMA-g-PCL graft kopolimerleri, metil iyodür ile reaksiyona sokularak aminler, kuvaterner amonyum iyodatlara çevrildi. Bu kopolimerlerin yüzey gerilimleri ölçülmüştür.

Strandman, S. ve arkadaşları [59], poli(metilmetakrilat) ile poli(akrilik asit) in dört kollu amfifilik yıldız blok kopolimerlerinin sulu ortamdaki self-assembly özelliklerini incelemişlerdir.

Zhou, J. ve arkadaşları [60], maleik anhidrit-stiril metakrilat (MA-SMA) rasgele kopolimerlerini, serbest radikalik kopolimerizasyon ile sentezlemişlerdir. Bunların amidi, maleik anhidrid kısmının morfolin ile reaksiyonundan hazırlanmıştır. Elde edilen polimerler, GPC ve $^1\text{H-NMR}$ ile karakterize edilmiştir. Elde edilen kopolimerlerin kümeleşme davranışları incelenmiştir. Bu tür maddeler, ilaç dağıtım sistemlerinde, mikrokapsüllerde ve benzeri alanlarda kullanılabilen yeni türlerdendir.

Ishuzi, K. ve arkadaşları [61], AB tipi fırça-b-fırça tipi amfifilik kopolimerlerin sentezi için atom transfer radikal polimerizasyon metodunu kullanmışlardır. Sentezlenen bu tip kopolimerlerin, sulu çözelti özellikleri, statik ve dinamik ışık taramaları ile incelenmiştir. Sonuç olarak, bu kopolimerlerin, çözelti içerisinde elipsoidal yapı gösterdiği bulunmuştur.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları için 300 MHz (Bruker, İnönü Üniv.) ve JEOL FX 90Q 90MHz ^1H ve ^{13}C -NMR spektrofotometreleri kullanıldı.
- IR spektrumları için MATTSON 1000 ve Perkin Elmer Spektrum one FT-IR Spektrofotometreleri
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50 cihazı.
- Polimerlerin TGA eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50 cihazı
- Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının tayini için Agilent 1100 marka GPC cihazı
- Dielektrik özelliklerin ölçümü için QuadTech marka İmpedans Analizör
- Degradasyon ürünlerinin analizi için MD 800 marka GC-MS cihazı.
- Kurutma işlemi için vakumlu etüv.
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 marka magnetik karıştırıcı.
- Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (motor yağı) ve termostat.
- Polimerizasyon reaksiyonları için plastik kapaklı deney tüpleri
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri.

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kurutucular : Magnezyum Sülfat (MgSO_4), Kalsiyum Klorür (CaCl_2).

Durdurucu : Hidrokinon.

Başlatıcılar : ATRP için etil 2-bromoasetat (Merck), radikal polimerizasyon için AIBN (kloroformda çözülüp etil alkolde kristallendirildi), 3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropionato) benzen](BMPB)(literatüre uygun şekilde laboratuvarında hazırlandı).

Monomer : Etilmetakrilat, metilmetakrilat, 2-dietilaminoetil metakrilat, izobornil metakrilat, t-bütil metakrilat, stiren, fenasilmetakrilat (laboratuvarında sentezlendi)

Çözücüler : 1,4-dioksan, aseton, kloroform, diklorometan, kloroform, dietileter, petrol eteri ve NMR spektrumları için döterolanmış kloroform (d-kloroform).

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

Katalizör Sistem : CuBr ve 2,2'-bipiridin

İnert Gaz : Argon gazı.

2.3. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonun genel yapılışı

Bütün ATRP reaksiyonlarında aynı deneysel yöntem kullanıldı. Bu yöntemde; önce polimerizasyon tüpü vakum edildi ve argon gazından geçirildi. Ardından tüpe gerekli miktarda CuBr, ligand (2,2'-bipiridin, bpy) ve uygun başlatıcı ya da makrobaşlatıcı sırasıyla konuldu. Polimerizasyon tüpü tekrar argon gazından geçirildi. Ardından tüpe polimerleştirilecek monomer veya monomerler ilave edilerek karışım argon gazından geçirildi. Tüpün ağzı plastik kapak ile sıkıca kapatıldı. Önceden reaksiyon ortamı için istenilen sıcaklığa ayarlanmış yağ banyosuna tüpler derhal bırakıldı. Yeterli süre sonunda tüp, yağ banyosundan çıkarıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Soğuyan tüp içerisine bir miktar çözücü eklenerek polimer çözeltisi seyreltildi. Oluşan polimer çözeltisi süzüldü ve süzüntü çöktürüldü. Çözüp çöktürme işlemi 2-3 kez tekrarlanarak reaksiyona katılmayan monomerlerin ve diğer safsızlıkların ortamdan uzaklaştırılması sağlandı. Elde edilen polimerlerin karakterizasyonunda FT-IR, ¹H, ¹³C-NMR, GPC, TGA, DSC, DTA, İmpedans analizör teknikleri kullanıldı.

2.4. 2-(Dietilaminoetil metakrilat (DEAEMA))'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Metodu ile Kinetiğinin İncelenmesi

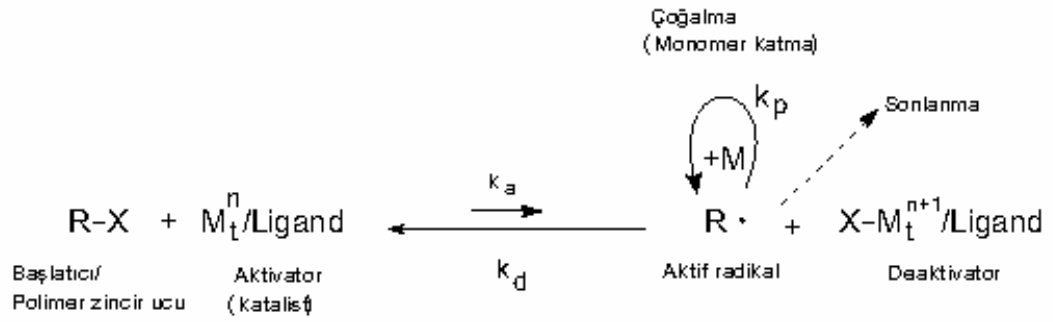
DEAEMA'nın polimerizasyonu bölüm 2.3 de bahsedilen prosedüre göre yapıldı. Bu amaçla iki farklı başlatıcı kullanıldı. Bunlar sırasıyla etil 2-bromoasetat ve 1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropi- yonato)benzen başlatıcısı ile CuBr/bpy katalizörlüğünde 110 °C'de zamana bağlı olarak bir seri polimerizasyonu gerçekleştirildi. Reaksiyon için kullanılan madde oranları; etil 2-bromoasetat başlatıcısı kullanıldığında; DEAEMA: CuBr: bpy: başlatıcı = 100: 1: 2: 1, diğer başlatıcı kullanıldığında; DEAEMA: CuBr: bpy: başlatıcı [1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen] = 300: 3: 6: 1 oranları kullanıldı.

DEAEMA içerikli homopolimer ve kopolimerlerin GPC ölçümleri %5 trietilamin içeren THF mobil fazında yapıldı. GPC ölçümlerinden belirlenen sayıca ortalama molekül ağırlıkları Mn ve Mw/Mn ye karşı grafiğe geçirildi.

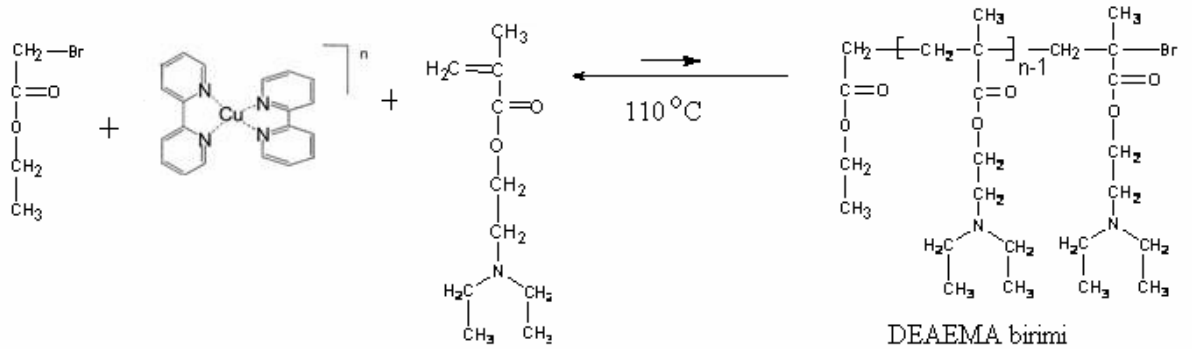
2.5. 2-Dietilaminoetilmetakrilat (DEAEMA)'ın kütle ortamında Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

Bir polimerizasyon tüpüne katalist sistem olarak CuBr (0.039 gr, 0.27 mmol) ve 2,2'-bipiridin (0.085 gr, 0.54 mmol), başlatıcı olarak etil-2-bromoasetat (0.045 gr, 0.27 mmol) sırasıyla konuldu. Argon gazından geçirilerek koyu az diklorometanda çözülerek kahverenkli

kompleks oluşturuldu. Hazırlanan kompleks üzerine vakum altında damıtılmış 2-dietilamino etilmetakrilat monomeri (27 mmol, 5 gr) konulduktan sonra karışım 10 dakika daha argon gazından geçirildi. Tüpün ağzı sıkıca kapatıldıktan sonra önceden 110°C'ye ayarlı yağ banyosuna daldırılarak polimerizasyon başlatıldı. 15 saat süren polimerizasyon sonunda polimer diklorometanda seyreltilerek heterojen faz önce süzüldü sonra çözücünün bir kısmı buharlaştırıldıktan sonra yaklaşık -60 °C ye kadar sıvı azot ile soğutulan n- heptanda çöktürüldü. Saflaştırma amacıyla polimer birkaç kez daha diklorometanda çözülüp soğuk n- heptanda çöktürüldü. Elde edilen polimer 40°C'de vakum altında 24 saat kurutuldu. Hazırlanan poli(DEAEMA) FT-IR, ¹H-NMR, GPC, DSC, TGA, impedans analizör ile karakterize edildi. ATRP'nin genel mekanizması Şema 2.1 de, poli(DEAEMA)'ın sentez mekanizması Şema 2.2 de gösterildi.



Şema 2.1 ATRP'nin genel mekanizması

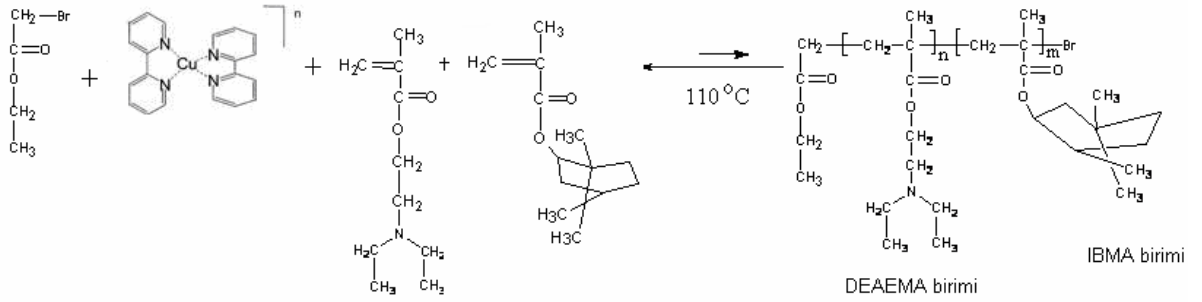


Şema 2.2 ATRP metoduyla poli(DEAEMA)'ın sentezi

2.6 DEAEMA ile İzobornilmetakrilat (IBMA)'ın Atom Transfer Radikal Kopolimerizasyonu

Argon gazından geçirilen yedi farklı polimerizasyon tüpünün her birine katalist sistem olarak CuBr (0.014 gr) ve bipiridin (0.0312 gr), başlatıcı olarak etil-2-bromoasetat (0.0167 gr) sırasıyla konuldu. Oluşturulan kompleksler üzerine monomerlerin mol derişimleri aynı olacak şekilde bir seri farklı oranlarda DEAEMA ve izobornil metakrilat monomerleri konularak 10 dakika daha argon gazından geçirildi. Tüplerin ağızları kapatılıp 110°C'ye ayarlı yağ banyosuna daldırılarak polimerizasyonu başlatıldı. Kopolimerizasyon süresi 5 saat tutuldu.

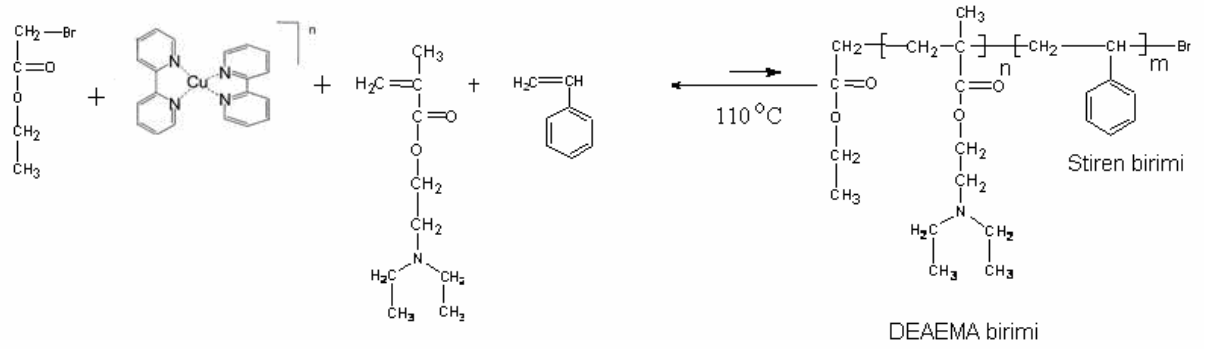
Diğer işlemler bölüm 2.3 deki prosedüre uygun şekilde yapıldı. Kopolimerizasyon reaksiyonu Şema 2.3 de gösterilmiştir.



Şema 2.3 DEAEMA-IBMA kopolimer sisteminin ATRP reaksiyonu

2.7. DEAEMA ile Stiren (St)'ın Atom Transfer Radikal Kopolimerizasyonu

Argon gazından geçirilen yedi farklı polimerizasyon tüpünün her birine katalizör olarak CuBr (0.014 gr) ve bipiridin (0.0312 gr), başlatıcı olarak etil 2-bromoasetat (0.0167 gr) sırasıyla konuldu. Oluşturulan kompleksler üzerine toplam derişimler eşit olacak şekilde farklı oranlarda DEAEMA ve stiren monomerleri konularak 10 dakika daha argon gazından geçirildi. Diğer işlemler Bölüm 2.3 deki prosedüre uygun şekilde yapıldı. Şema 2.4 de kopolimerizasyon reaksiyonu gösterilmiştir.



Şema 2.4 DEAEMA-St kopolimer sisteminin ATR kopolimerizasyonu ve kopolimerin yapısı

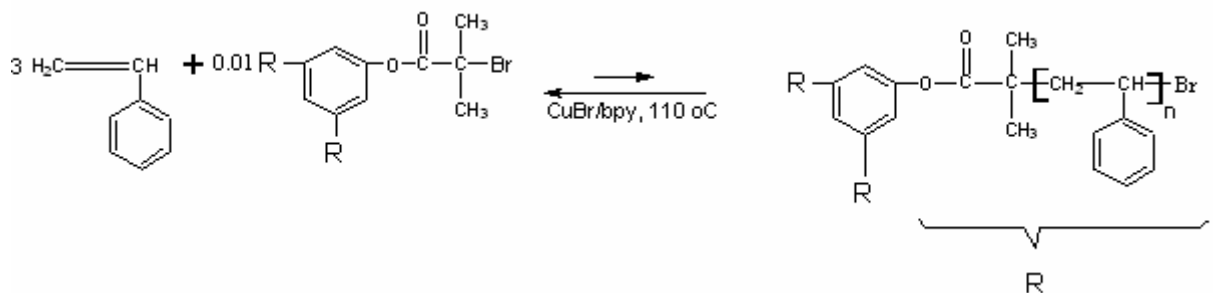
2.8. 1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen'in (BMPB) sentezi

1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen'in sentezi literatürde belirtildiği gibi yapıldı [62].

2.9. ATRP metoduyla üç kollu poli(St)'nin hazırlanması

Bölüm 2.3 deki prosedüre göre polimerizasyon tüpüne katalizör sistem olarak CuBr (0.018 gr 0.125 mmol) ve bipiridin (0.04 gr, 0.26 mmol), başlatıcı olarak 1,3,5-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen (0.02 gr, 0.035 mmol) sırasıyla konuldu. Argon gazından geçirilen karışım üzerine vakum altında damıtılmış stiren monomeri (12 mmol, 1,28 gr) konuldu. Tüpün ağzı kapatılıp 110°C'ye ayarlı yağ banyosuna daldırılarak polimerizasyon başlatıldı. Polimerizasyon süresi 24 saat tutuldu.

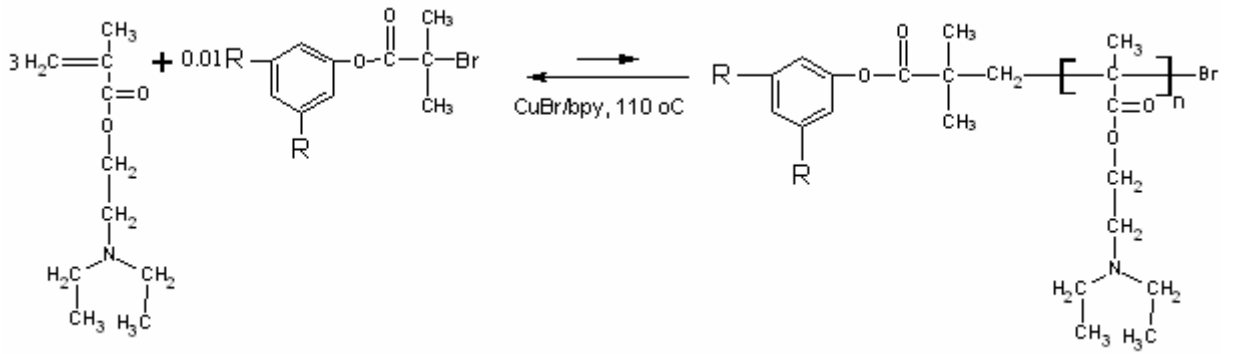
Polimerizasyon reaksiyonu Şema 2.5'de gösterilmiştir.



Şema 2.5 ATRP metoduyla üç kollu poli(St)'in sentezi ve yapısı

2.10. Üç kollu poli(DEAEMA)'nin sentezi

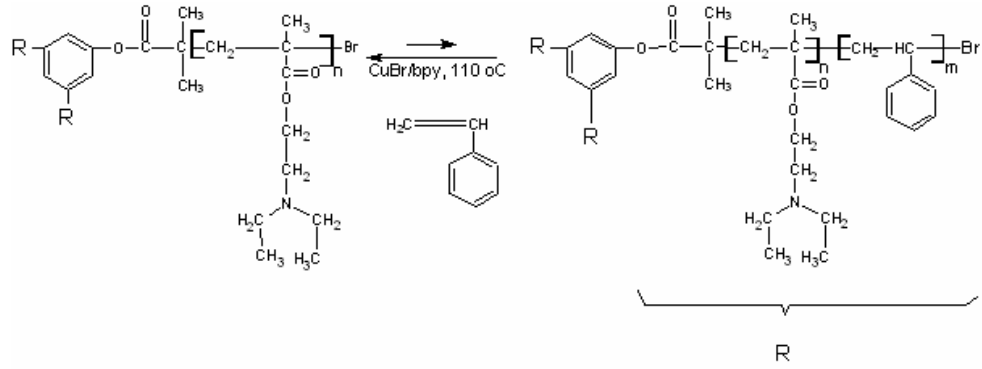
Argon gazından geçirilen bir polimerizasyon tüpüne katalizör sistem olarak CuBr (0.0176 gr 0.12 mmol) ve bipiridin (0.04 gr, 0.26 mmol), başlatıcı olarak 1,3,5-(2'-Bromo-2'-metilpropiyonat)benzen (0.02 gr, 0.035 mmol) sırasıyla konuldu. Argon gazından geçirilerek koyu kahverenkli kompleks oluşturuldu. Oluşturulan kompleks üzerine damıtılmış 2-Dietilamino etilmetakrilat monomeri (12 mmol, 2,26 gr) konulduktan sonra karışım 10 dakika daha argon gazından geçirildi. Tüpün ağzı kapatılıp 100°C'ye ayarlı yağ banyosuna daldırılarak polimerizasyon başlatıldı. 1 saat süren polimerizasyon sonunda polimer diklormetan çözücüsünde çözülüp sıvı azot ile soğutulmuş heptanda çöktürüldü. Saflaştırma amacıyla polimer birkaç kez daha diklormetan çözücüsünde çözülüp sıvı azot ile soğutulmuş heptanda çöktürüldü. Polimerin sentezi ve yapısı Şema 2.6 'de gösterildi.



Şema 2.6 ATRP metoduyla üç kollu poli(DEAEMA)'in sentezi ve yapısı

2.11. Üç kollu poli(DEAEMA-b-St)'in hazırlanması

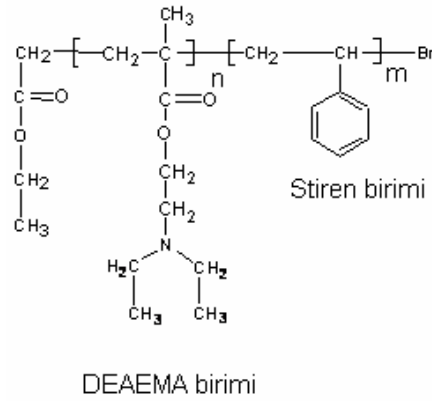
Bölüm 2.3 de anlatılan prosedüre göre, bir polimerizasyon tüpüne poli(DEAEMA)-Br homopolimeri (0,1 gr) makrobaşlatıcı olarak konuldu. Üzerine 0.2 ml diklormetan ilave edilerek çözünmesi sağlandı ve tekrar argon gazından geçirildi. Katalizör sistem olarak CuBr (0.0029 gr) ve bipiridin (0.0062 gr) sırasıyla konuldu. Argon gazından geçirilerek koyu kahverenkli kompleks oluşturuldu. Oluşturulan kompleks üzerine 0,21 gr (2 mmol) stiren monomeri konularak polimerleşmeye bırakıldı. Çöktürme işlemi soğuk heptanda gerçekleştirildi. Polimerin sentezi ve yapısı Şema.2.7'de gösterilmiştir.



Şema 2.7 ATRP metoduyla üç kollu poli(DEAEMA-b-St)'in sentezi ve yapısı

2.12-DEAEMA ile stiren'in kopolimerizasyonu

Altı farklı polimerizasyon tüpünün her birine katalizör sistem olarak CuBr (0.014 gr) ve bipyridin (0.0312 gr), başlatıcı olarak etil 2-bromoasetat (0.0167 gr) sırasıyla konuldu. Oluşturulan kompleksler üzerine toplam mol'ler aynı olacak şekilde farklı oranlarda DEAEMA ve stiren monomerleri konularak 10 dakika daha argon gazından geçirildi. Tüplerin ağızları kapatılıp 110°C'ye ayarlı yağ banyosuna daldırılarak polimerizasyonu başlatıldı. 8 saat süren polimerizasyon sonunda polimerler diklormetanda çözülüp soğuk heptanda çöktürüldü. Kopolimerin yapısı Şema 2.8 de gösterilmiştir.

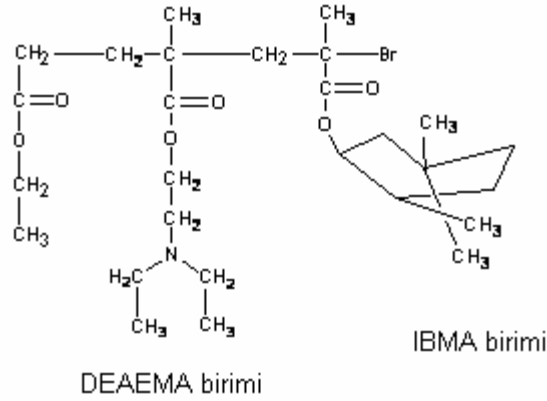


Şema 2.8 ATRP metoduyla hazırlanan poli(DEAEMA-ko-St)'in yapısı

2.13. Dietilamino etilmetakrilat ile İzobornil Metakrilatın Kopolimerizasyonu

Bölüm 2.3 de anlatılan prosedüre uygun şekilde, bir seri kopolimer hazırlamak amacıyla polimerizasyon tüplerinin her birine katalizör sistem olarak CuBr (0.014 gr) ve bipyridin (0.0312 gr), başlatıcı olarak etil 2-bromasetat (0.0167 gr) sırasıyla konuldu. Hazırlanan kompleksler

üzerine her bir tüpteki toplam mol sayıları aynı olacak şekilde farklı oranlarda DEAEMA ve izobornil metakrilat monomerleri konularak 10 dakika daha argon gazından geçirildi. Tüplerin ağızları kapatılıp 110°C'ye ayarlı yağ banyosuna daldırılarak polimerizasyonu başlatıldı. 5 saat süren polimerizasyon sonunda polimerler diklormetanda çözülüp soğuk heptanda çöktürüldü. Saflaştırma amacıyla çöktürme işlemi birkaç kez daha tekrarlandı. Kopolimerin yapısı Şema 2.9 de gösterilmiştir.



Şema 2.9 ATRP metoduyla hazırlanan Poli(DEAEMA-ko-IBMA)'in yapısı

2.14. Poli(2-dietilamino etilmetakrilat) ile poli(izobornil metakrilat) blendlerinin hazırlanması

Poli(2-dietilamino etilmetakrilat) ile poli(izobornil metakrilat) homopolimerleri farklı tüplere toplam ağırlıkları aynı olacak şekilde konulduktan sonra üzerlerine diklormetan ilave edilerek polimerler çözündü. Çözücüler buharlaştırıldıktan sonra tamamen kurumaları için 40 C° de vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu.

2.15. Fenasil metakrilat Monomerinin Hazırlanması

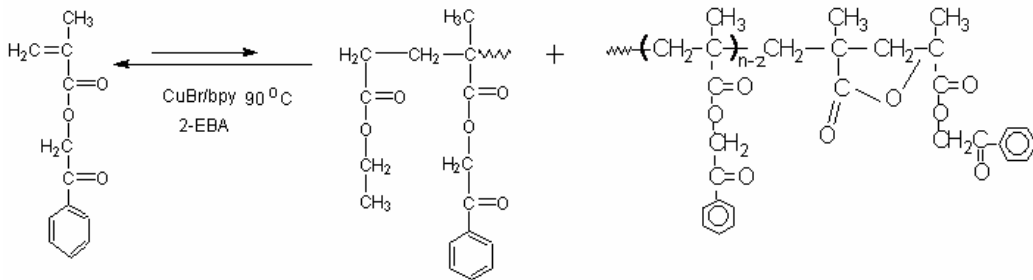
Fenasil metakrilat monomeri literatürde belirtilen metoda göre fenasil bromür ile sodyum metakrilatın 85-90 °C'de reaksiyonundan elde edildi. Elde edilen ürün vakumda distillendi (k.n.: 15 mm-Hg de 174 °C)[63].

2.16. Fenasil metakrilat ın Serbest Radikalik Homopolimerizasyonu

Argon gazından geçirilen polimerizasyon tüpüne, fenasil metakrilat monomeri konularak hacimce 4 katı kadar 1,4-dioksan çözücüsü ilave edilerek 10 dakika daha argon gazından geçirildi. Daha sonra polimerizasyon tüpüne ağırlıkça % 0,5 AIBN başlatıcısı ilave edildi. Ağzı kapatılan tüp önceden 60°C'ye ayarlı yağ banyosuna daldırılarak polimerizasyonu başlatıldı. Polimerizasyon sonunda polimer diklormetanda çözülüp etanolde çöktürüldü. Saflaştırma amacıyla polimer birkaç kez daha diklormetanda çözülüp çöktürüldü. Elde edilen polimer 40°C'de vakum altında 24 saat kurutuldu.

2.17. Fenasil metakrilat ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

Fenasilmetakrilat'ın Atom transfer radikal polimerizasyonu bölüm 2.3 de bahsedilen işlemlere göre yapıldı. Çalışmada, katalizör sistem olarak CuBr (0.033 gr 0.23 mmol) ve bipiridin (0.072 gr, 0.46 mmol), başlatıcı olarak etil 2-bromoasetat (0.038 gr, 0.23 mmol) sırasıyla konuldu. Kompleks üzerine damıtılmış fenasil metakrilat monomeri (23 mmol, 5 gr) konuldu. Tüpün ağzı sıkıca kapatılıp istenilen sıcaklıklarda 70 80, 90 ve 100°C'ye ayarlı yağ banyosuna daldırılarak polimerizasyon başlatıldı. Polimeri saflaştırma amacıyla polimer birkaç kez diklorometan çözücüsünde çözülüp etilalkolde çöktürüldü. Polimerin oluşum mekanizması Şema 2.10'de gösterilmiştir.



Şema 2.10 Fenasilmetakrilat'ın Atom transfer radikal polimerizasyonu ve oluşan polimerin yapısı

2.18. Fenasil metakrilat ile metil metakrilatın kopolimerizasyonu

Bölüm 2.3 de bahsedilen işlemlere göre bir seri kopolimer hazırlamak amacıyla her bir polimerizasyon tüpüne katalizör sistem olarak CuBr (0.014 gr) ve bipiridin (0.0312 gr), başlatıcı olarak etil 2-bromoasetat (0.0167 gr) sırasıyla konuldu. Oluşturulan kompleksler üzerine her bir tüpteki monomerlerin toplam mol sayıları aynı olacak şekilde farklı oranlarda fenasil metakrilat ve metil metakrilat monomerleri konuldu. Polimerizasyon 110 °C de 30 saat sabit tutuldu.

2.19. Fenasil metakrilat ile t-bütül metakrilatın kopolimerizasyonu

Bölüm 2.18 da anlatılan işlemlere göre yapıldı.

2.20. Poli(DEAEMA)'ın Termal Degradasyonu

Bu çalışmada, ATRP ile hazırlanan poli(DEAEMA)'ın termal bozunması araştırıldı. Bu amaçla, poli(DEAEMA)'ın termal degradasyonu için programlı bir fırın ve özel bir düzenek hazırlandı. Polimerler istenilen sıcaklıklara kadar ısıtıldı. Isıtma sonrası polimerlerin parçalanması ile oluşan degradasyon ürünleri halka fraksiyonu ve -196 °C de tutulan fraksiyonlar halinde toplandı.

Ürünler GC-MS, FT-IR, ¹H-NMR teknikleri ile karakterize edildi.

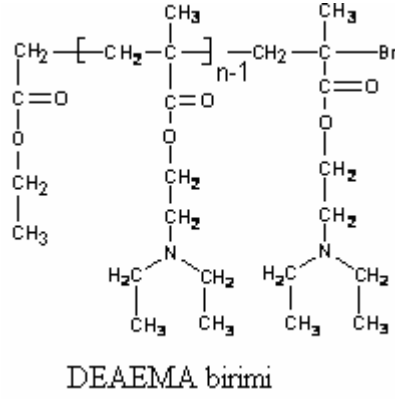
2.21. Dielektrik özelliklerin ölçülmesi

DEAEMA monomeri, poli(DEAEMA)'ın H₂O ve THF deki çözeltisi hazırlanarak önce impedans parametrelerinden Cs, Cp ve Gp gibi dielektrik özellikler ölçüldü. Sonra az miktarda HCl asit çözeltisi ilave edilerek aynı ölçümler yapıldı ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak verildi. Ölçümler 2.2 cm uzunluğunda kare şeklinde hazırlanan özel bir sistem içerisinde yapıldı. Diğer taraftan DEAEMA içerikli homopolimer ve IBMA ile St kopolimerlerinin impedans ölçümleri özel hazırlanan pelletler yardımıyla yukarıda bahsedilen parametrelere ek olarak dağıtma faktörü, DF, dielektrik sabitleri 1KHz ile 1000 KHz (1MHz) arasında ölçüldü.

3. SONUÇLAR

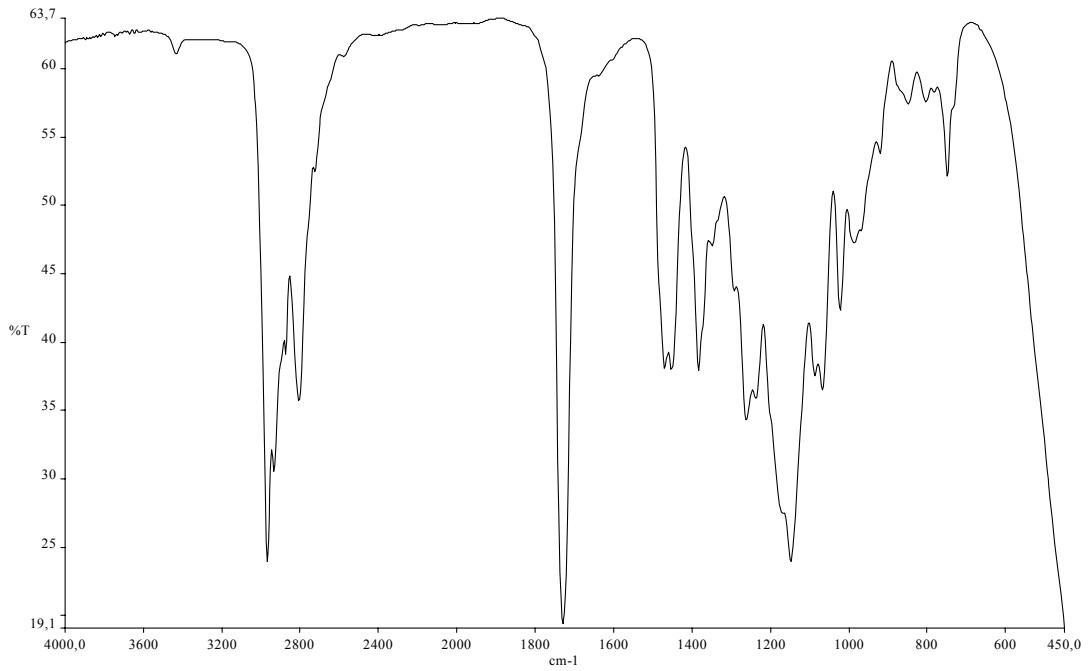
3.1. Poli(DEAEMA)'ın karakterizasyonu

ATRP metoduyla hazırlanan poli(DEAEMA)'ın yapısı (Şema 3.1) FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarıyla karakterize edildi.



Şema 3.1 ATRP metoduyla hazırlanan poli(DEAEMA)'ın yapısı

Poli(DEAEMA)'ın FT-IR spektrumu Şekil 3.1 de, FT-IR spektrum değerlendirilmesi Tablo 3.1' de verilmiştir.



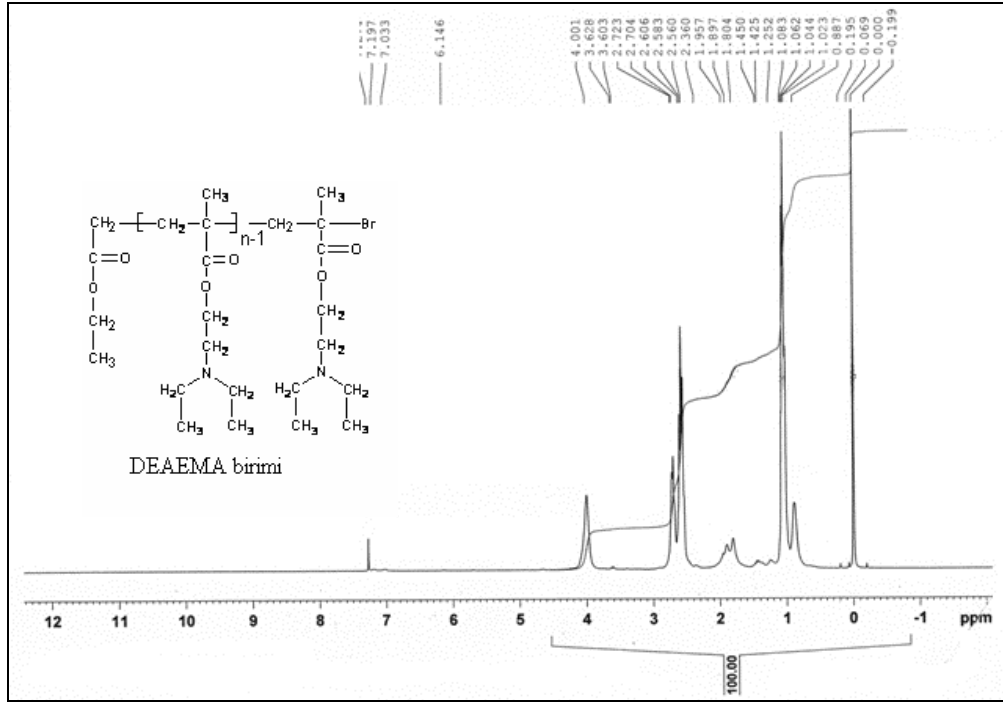
Şekil 3.1 Poli(DEAEMA)'nın FT-IR Spektrumu

Tablo 3.1 Poli(DEAEMA)'ın FT-IR spektrum değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

*Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3435	C=O (overtone bandı)
2803-2964	C-H gerilme titreşimleri (alifatik)
1780	Uç gruptaki bromo komşu C=O gerilmesi
1731	Ester C=O gerilme titreşimi
1380-1470	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi
749	Alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi
1146 ve 1262	C-O-C sırasıyla asimetrik ve simetrik gerilmesi

*Tepe bantlar dikkate alınmıştır

Poli(DEAEMA)'ın ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.2 de, ¹H-NMR spektrum değerlendirilmesi Tablo 3.2' de verilmiştir.

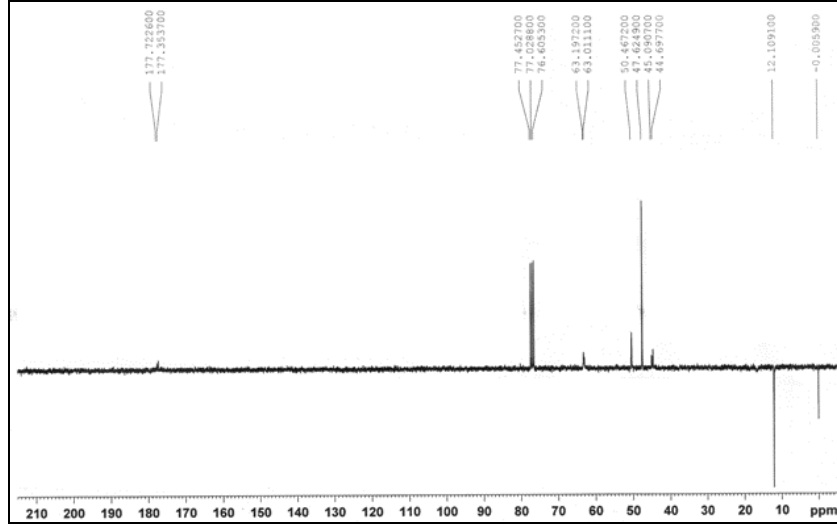


Şekil 3.2. Poli(DEAEMA)'nın ¹H-NMR Spektrumu

Tablo 3.2. Poli(DEAEMA)'nın ^1H -NMR Değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
1,2	-N-CH ₂ -CH ₃ grubundaki CH ₃ protonları
4,00	- OCH ₂ - protonları
3,62	Ester tarafına yakın N-CH ₂ - protonları
3.60	N-CH ₂ - protonları

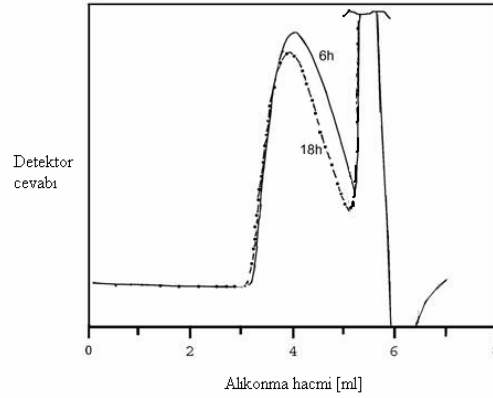
Poli(DEAEMA)'nın ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.3 de, ^{13}C -NMR spektrum değerlendirilmesi Tablo 3.3 de verilmiştir.

**Şekil 3.3** Poli(DEAEMA)'nın ^{13}C -NMR Spektrumu**Tablo 3.3.** Poli(DEAEMA)'nın ^{13}C -NMR değerlendirilmesi (en karakteristik Olanları)

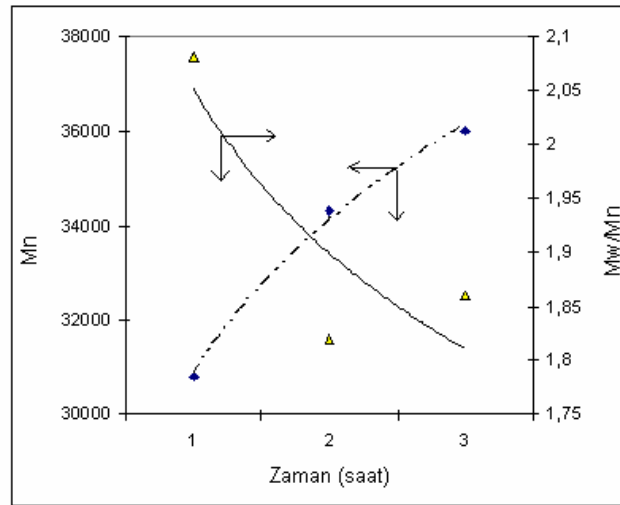
Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
177.7	C=O
63.19	- OCH ₂ -
12.1	N-CH ₂ -CH ₃

3.2. DEAEMA'nın Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Kinetiği

DEAEMA atom transfer radikal polimerizasyonu, etil 2-bromoasetat başlatıcısı ile CuBr/bpy katalizörlüğünde 110°C'de zamana bağlı olarak bir seri polimerizasyonu gerçekleştirildi. GPC ile ölçülen sayıca ortalama molekül ağırlıkları zamanın bir fonksiyonu olarak grafiğe alındı. İki farklı GPC kromatogramları Şekil 3.4 de, Zaman-Mn-Heterojenlik Indisi değişim grafiği de Şekil 3.5 de verilmiştir.



Şekil 3.4 DEAEMA'nın iki farklı zaman için kaydedilen GPC kromatogramları

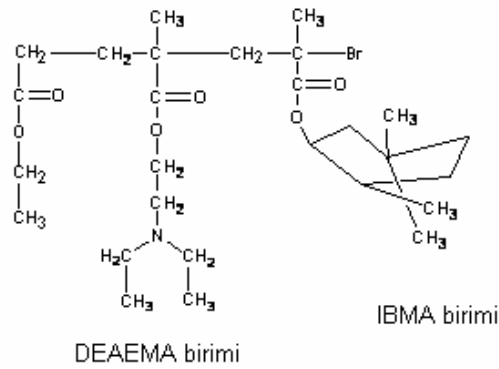


Şekil 3.5 DEAEMA'nın zamana karşı Mn ve heterojenlik indisi değişim grafiği [DEAEMA: CuBr: bpy: başlatıcı (etil 2-bromoasetat) = 100: 1: 2: 1]

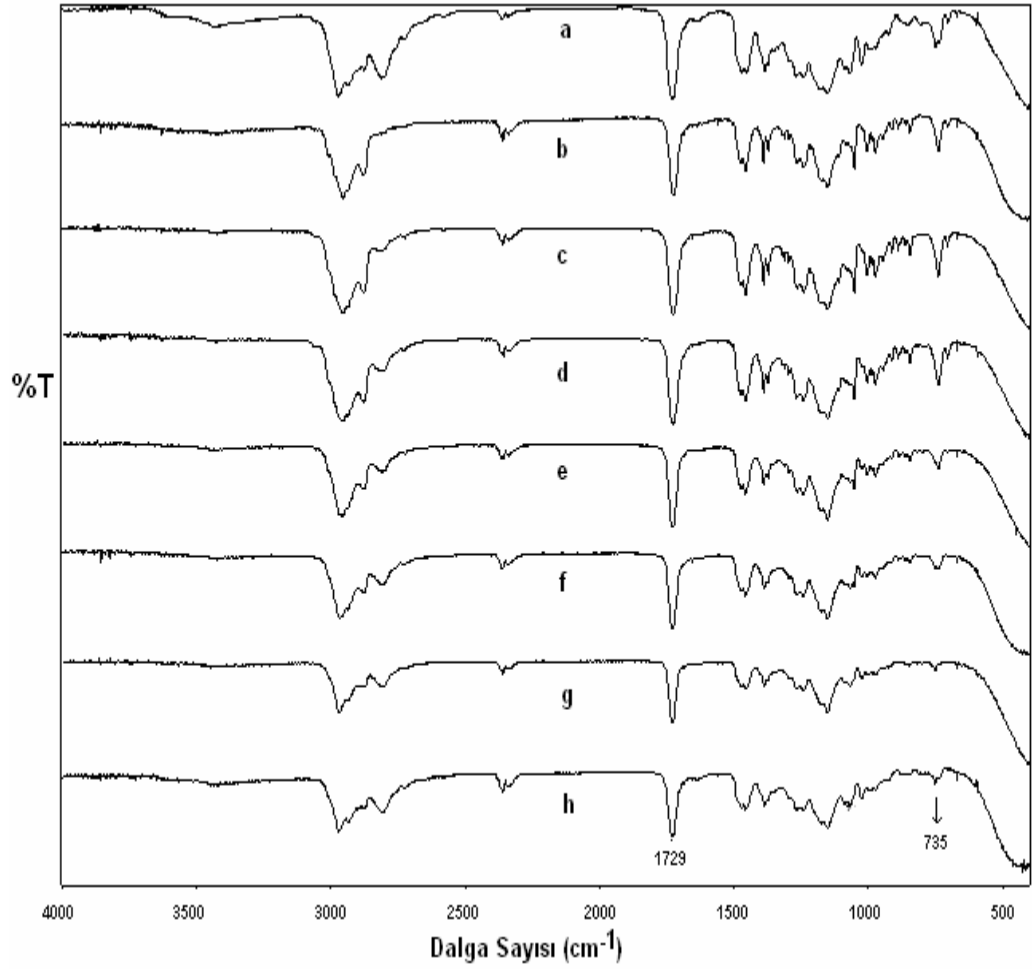
3.3. ATRP yoluyla hazırlan DEAEMA ile IBMA kopolimerlerinin Karakterizasyonu

3.3.1. Poli(DEAEMA-ko-IBMA)'ın FT-IR Spektrum Değerlendirmesi

DEAEMA ve IBMA monomerleri kullanılarak elde edilen altı değişik kopolimer örneği CH_2Cl_2 'de çözüldü ve NaCl pencere üzerinde film yapıldı. Daha sonra bu filmlerin IR spektrumları alındı. Kopolimerlerin IR spektrumları Şekil 3.6 da, FT-IR spektrum değerlendirilmesi de Tablo 3.4 de ve DEAEMA ile IBMA kopolimerin yapısı Şema 3.2 de gösterilmiştir.



Şema 3.2 Poli(DEAEMA-ko-IBMA) 'ın yapısı



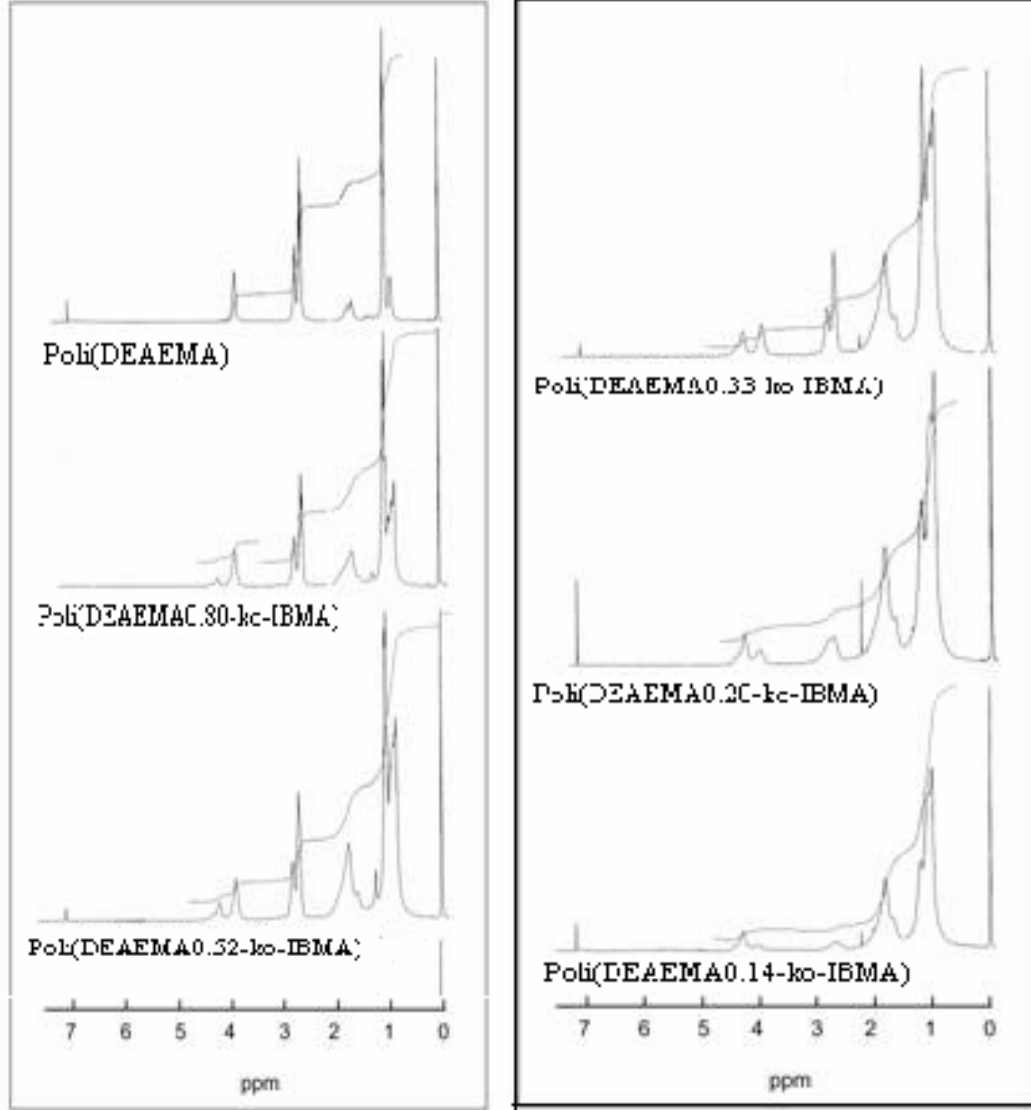
Şekil 3.6 ATRP ile hazırlanan poli(DEAEMA-ko-IBMA)’ın FT-IR Spektrumları
[a:Poli(DEAEMA), kopolimerdeki DEAEMA bileşimi; b:%84, c:%80, d:%71, e :%52, f:%33, g:%20, h:%14)]

Tablo 3.4 DEAEMA-IBMA kopolimerlerin FT-IR spektrum değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2851-2989	Alifatik C-H gerilmesi
1729-1722	C=O (DEAEMA ve IBMA birimlerindeki ester karbonili) gerilme titreşimi
1453-1485	Alifatik C-H eğilmesi
1157	C-O asimetrik gerilme
1035	C-O simetrik gerilme

3.3.2 Poli(DEAEMA-ko-IBMA)'ın ^1H ve ^{13}C - NMR Spektrum Değerlendirmesi

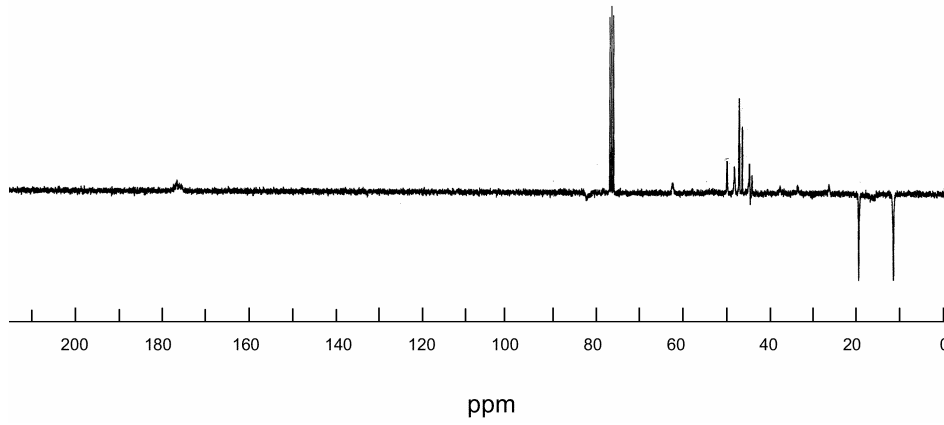
ATRP yolu ile hazırlanan poli(DEAEMA-ko-IBMA)'ın bir seri ^1H -NMR spektrumları topluca Şekil 3.7 de, ^{13}C -NMR spektrumu da Şekil 3.8 de gösterilmiştir. Spektrum değerlendirilmesi de Tablo 3.5 ve 3.6 da verilmiştir.



Şekil 3.7 Poli(DEAEMA) ile DEAEMA- IBMA kopolimer sisteminin ^1H -NMR spektrumları
(Çözücü: CDCl_3)

Tablo 3.5 Poli(DEAEMA-ko-IBMA)'ın ^1H -NMR spektrum değeriendirilmesi (en karakteristik bandlar)

Kimyasal Kayma(ppm)	Proton Türü
0,8-2,1	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$ protonları
4,03	DEAEMA birimindeki $-\text{OCH}_2-$ protonları
4,33	IBMA birimindeki $-\text{OCH}-$ protonları



Şekil 3.8 Poli(DEAEMA0.52-ko-IBMA)'ın ^{13}C -NMR spektrumu

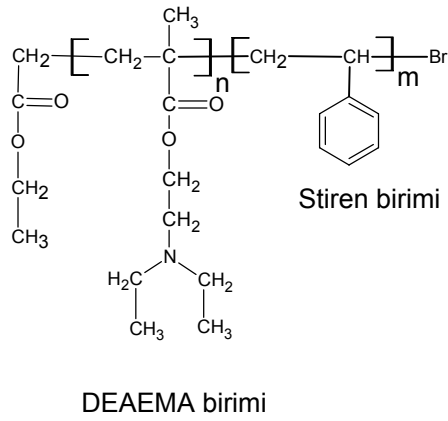
Tablo 3.6 Poli(DEAEMA0.52-ko-IBMA)'ın ^{13}C -NMR spektrum değeriendirilmesi (en karakteristik bandlar)

Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
177-178	DEAEMA ve IBMA birimlerinde $\text{C}=\text{O}$ karbonları
82	IBMA birimindeki $-\text{OCH}-$ karbonu
63	DEAEMA birimindeki $-\text{OCH}_2-$ karbonu
19.8	IBMA halkasındaki CH_3 karbonları
12.1	DEAEMA birimlerinde $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbonu

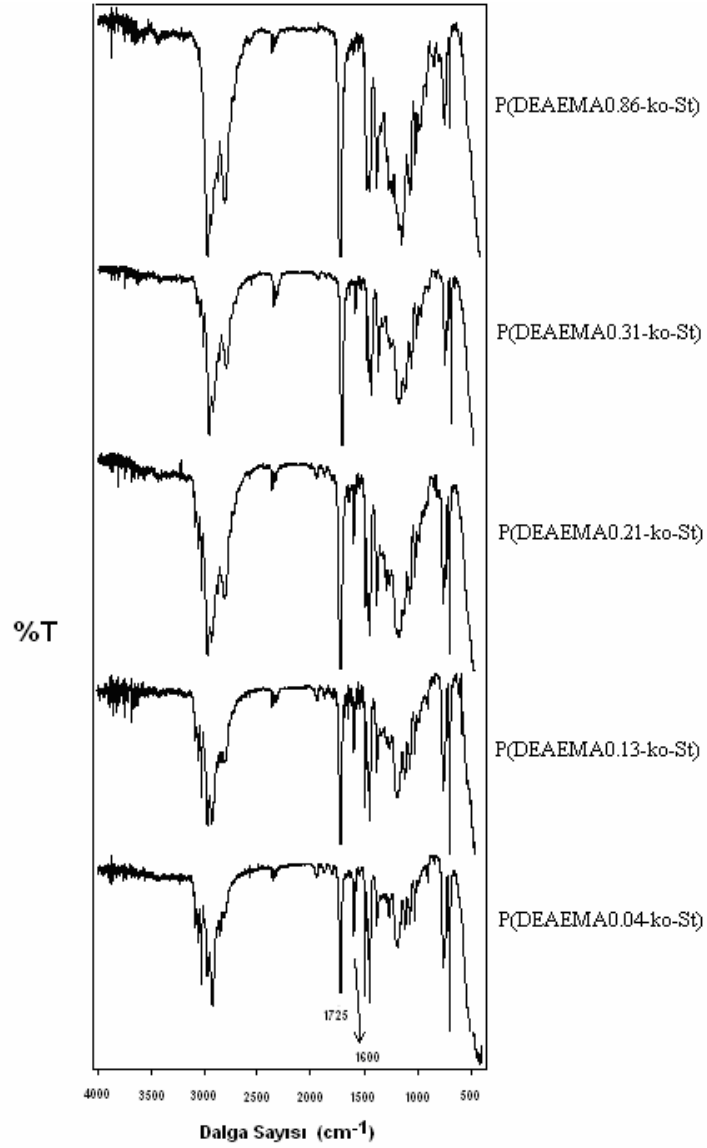
3.4. ATRP yoluyla hazırlan DEAEMA ile St kopolimerlerinin karakterizasyonu

3.4.1. Poli(DEAEMA-ko-St)'ın FT-IR Spektrum Değerlendirmesi

ATRP yolu ile hazırlanan Poli(DEAEMA-ko-St)'ın yapısı Şema 3.3 te, bir seri kopolimerlerin FT-IR ve ¹H-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.9 ve 3.10'de gösterilmiştir. Spektrum değerlendirilmesi de Tablo 3.7 ve 3.8 de verilmiştir.



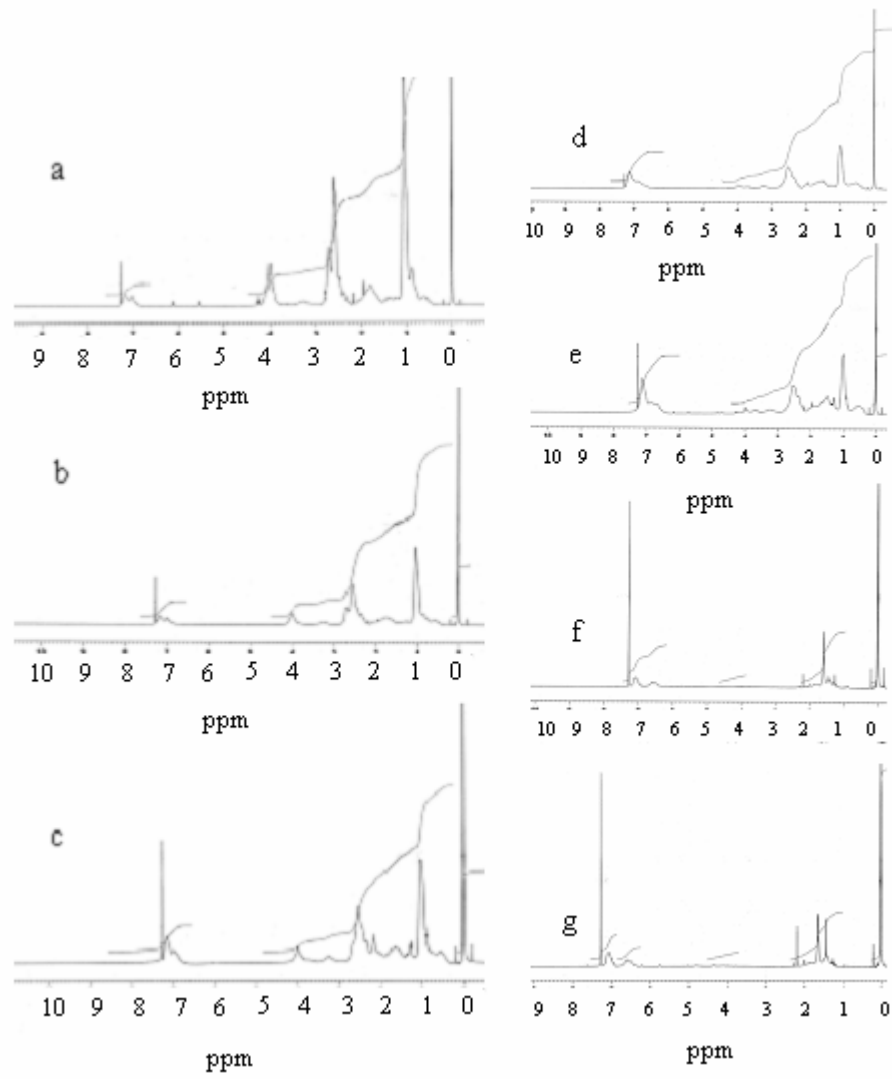
Şema 3.3 Poli(DEAEMA-ko-St)'ın yapısı



Şekil 3. 9 DEAEMA ile St kopolimer sisteminin FT-IR spektrumları

Tablo 3.7. DEAEMA-St kopolimerlerin FT-IR spektrum değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3006-3100	Aromatik C-H gerilmesi
2851-2989	Alifatik C-H gerilmesi
1729	C=O (DEAEMA birimlerindeki ester karbonili) gerilme titreşimi
1601	Aromatik halkadaki C=C gerilmesi



Şekil 3.10 DEAEMA ile St kopolimer sisteminin ^1H -NMR spektrumları

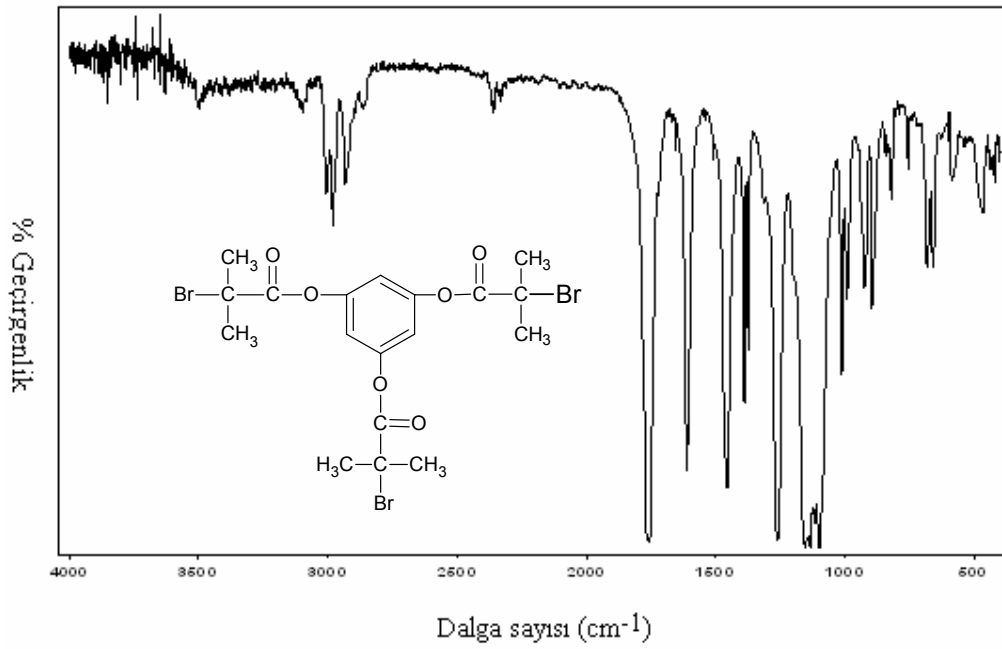
Tablo 3.8 Poli(DEAEMA-ko-St)'in ^1H -NMR spektrum değerlendirilmesi (en karakteristik sinyaller)

Kimyasal Kayma(ppm)	Proton Türü
3.6-3.62	Azot çevresindeki $-\text{CH}_2-$ protonları
4,03	DEAEMA birimindeki $-\text{OCH}_2-$ protonları
6.7-7.2	Aromatik halka protonları

3. 5. ATRP metoduyla üç kollu DEAEMA homopolimeri ve Stiren ile kopolimerinin Karakterizasyonu

3. 5.1 Üç kollu başlatıcı [1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-etilpropiyonato)benzen](BMPB)'in Karakterizasyonu

1,3,5-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen'in yapısı FT-IR ile karakterize edildi. FT-IR spektrumu Şekil 3.11 ve değerlendirmesi Tablo 3.9 da verildi.



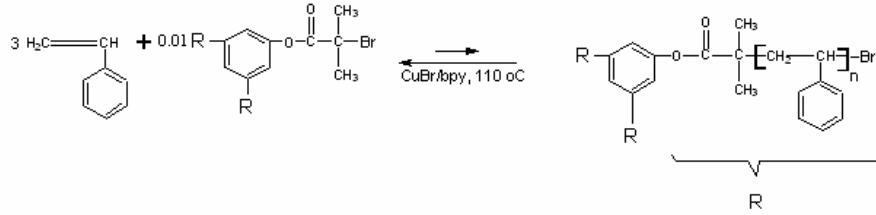
Şekil 3.11 1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen'in FT-IR spektrumu (KBr ile disk yapıldı)

Tablo 3. 9 1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen'in FT-IR spektrum değerlendirmesi (en karakteristik olanları)

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

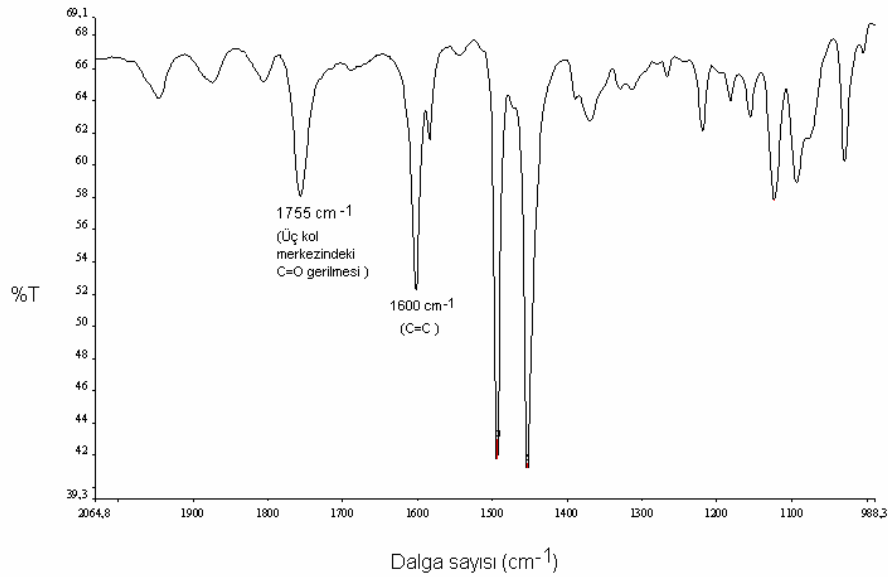
3.5.2. Üç kollu polistiren'in karakterizasyonu

Stiren'in üç kollu atom transfer radikal polimerizasyonu 110 °C de CuBr/bpy katalizörlüğünde 1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen başlatıcısı kullanılarak kütle ortamında gerçekleştirildi. Üç kollu PS'nin yapısı Şema 3.4 de, FT-IR spektrumu Şekil 3.12 de verilmiştir.



Şema 3.4 Üç kollu PS'nin yapısı

Üç kollu PS'nin FT-IR spektrumu Şekil 3.12 de verilmiştir.

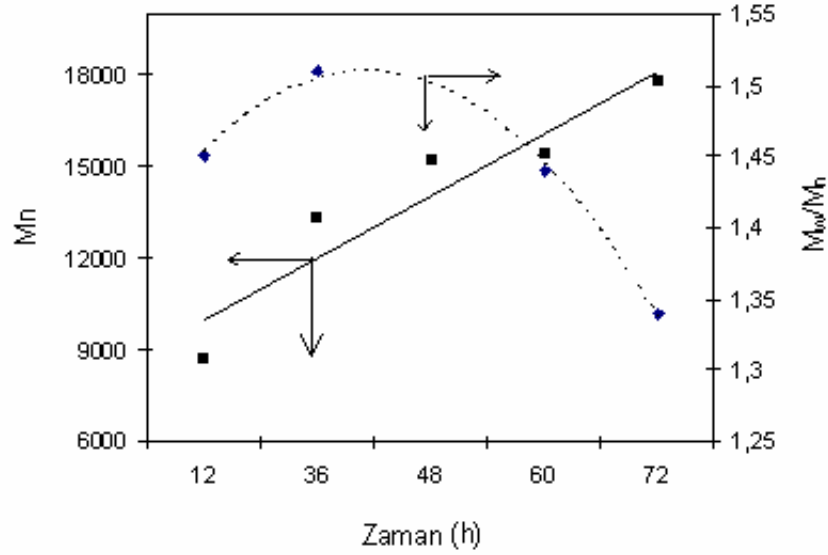


Şekil 3.12 Üç kollu PS'nin FT-IR spektrumu

3.5.3. Stiren'in üç kollu Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Kinetiği

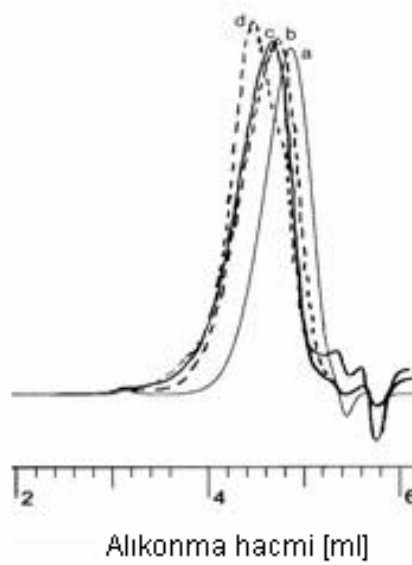
Stiren'in atom transfer radikal polimerizasyonu, 1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato) benzen başlatıcısı ile CuBr/bpy katalizörlüğünde 110 °C'de zamana bağlı olarak bir seri polimerizasyonu gerçekleştirildi. GPC ile ölçülen sayıca ortalama molekül

ağırlıkları zamanın bir fonksiyonu olarak grafiğe alındı. Farklı zamanlardaki GPC kromatogramları Şekil 3.14 de, Zamana karşı M_n -Heterojenlik indisi değişim grafiği de Şekil 3.13 de verilmiştir.



Şekil 3.13 Stiren'in zamana karşı M_n ve heterojenlik indisi değişim grafiği [St: CuBr: bpy:

başlatıcı = 1,3,5-tri-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen = 300: 3: 6: 1, sıcaklık 110 °C].

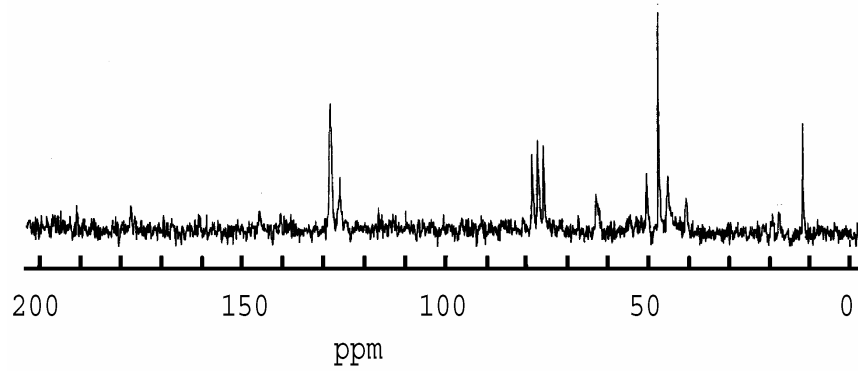


Şekil 3.14 Üç kollu PS'nin GPC kromatogramları [St: CuBr: bpy: başlatıcı [1,3,5-tri-(2'-

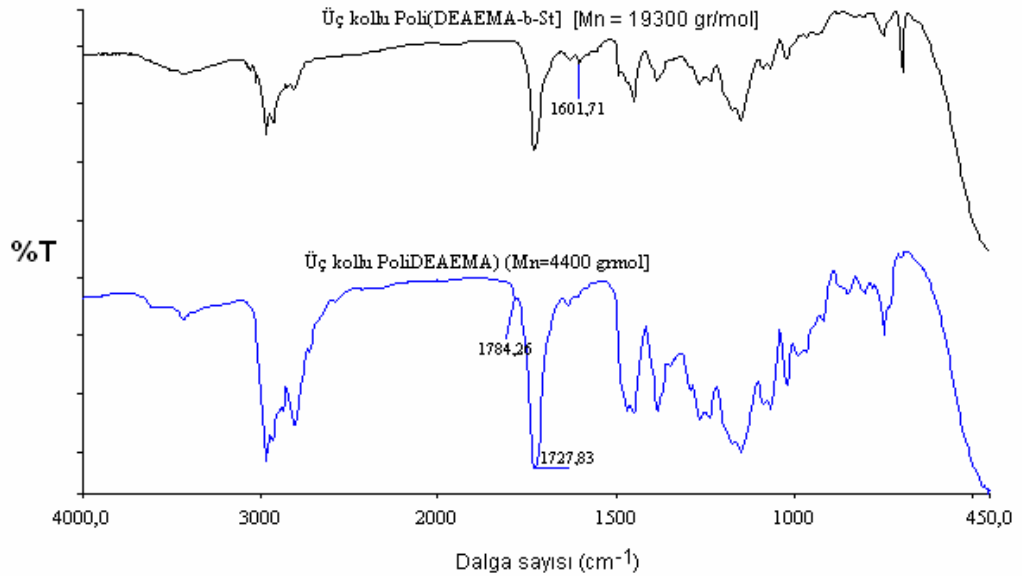
bromo-2'-metilpropiyonato)benzen = 300: 3: 6: 1].

3.6. Üç kollu poli(DEAEMA) makrobaşılatıcısıyla stiren'in Atom Transfer Radikal Blok kopolimerizasyonu

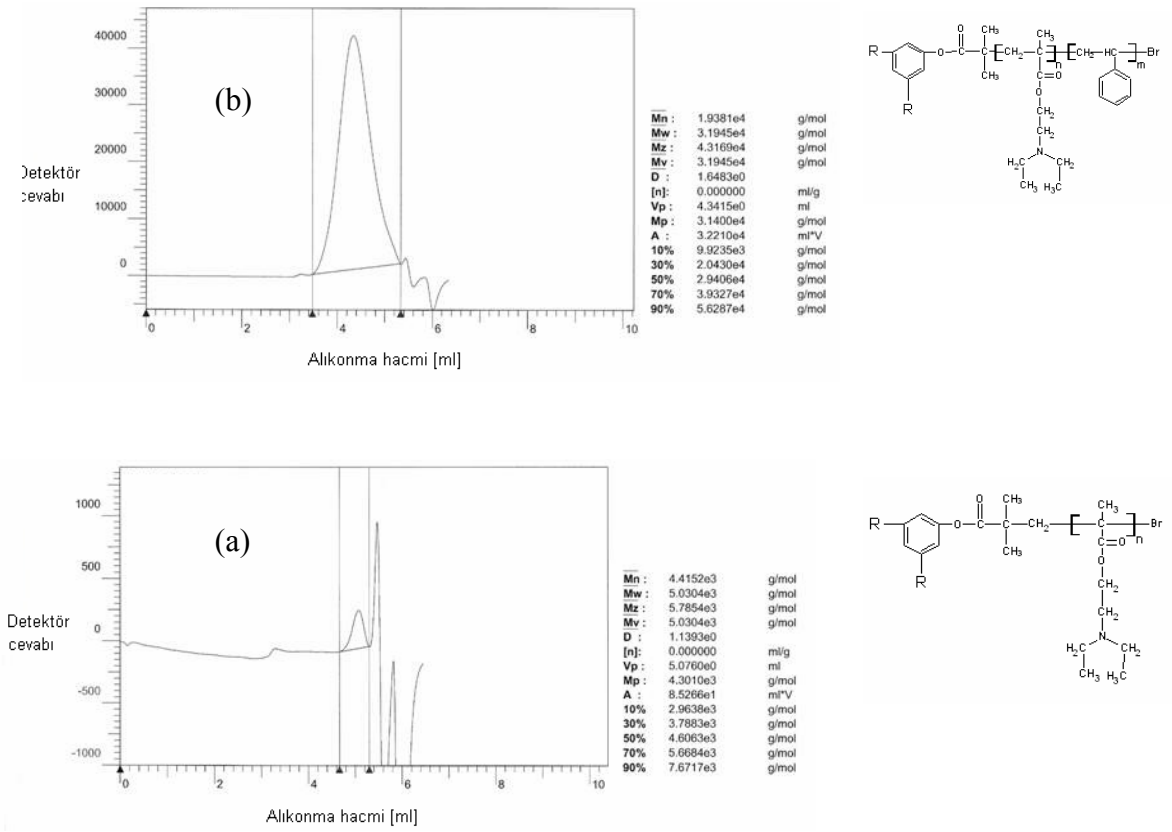
Brom zincir uçlu üç kollu poli(DEAEMA) GPC ile sayıca ortalama molekül ağırlığı $M_n=4400$ olduğu belirlendi. Bu polimer makrobaşılatıcı olarak kullanılarak stiren'in blok kopolimerizasyonu 110°C de CuBr ile 2,2'-bipiridin katalizörlüğünde hazırlandı. Hazırlanan A-B tipi blok kopolimerin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.15'de, FT-IR spektrumu Şekil 3.16 de, GPC eğrisi de makrobaşılatıcınıninki ile karşılaştırmalı olarak Şekil 3.17'de gösterildi.



Şekil 3.15 Poli(DEAEMA-b-St)'in ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 3.16 Üç kollu poli(DEAEMA)(=makrobaşılatıcı) ile poli(DEAEMA-b-St)'nin FT-IR spektrumları

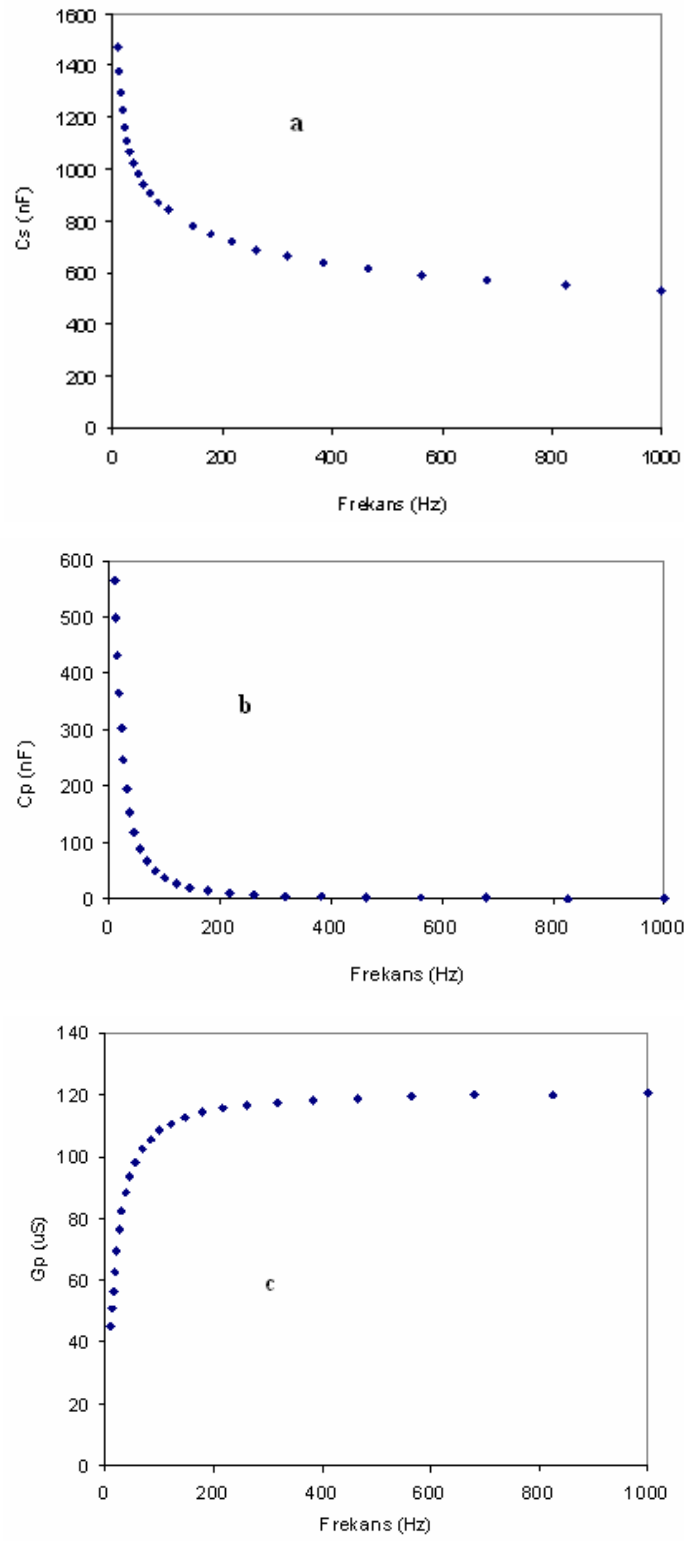


Şekil 3.17 Üç kollu makrobaşılatıcı [poli(DEAEMA) (a) ile poli(DEAEMA-b-St)’in (b) GPC kromatogramları

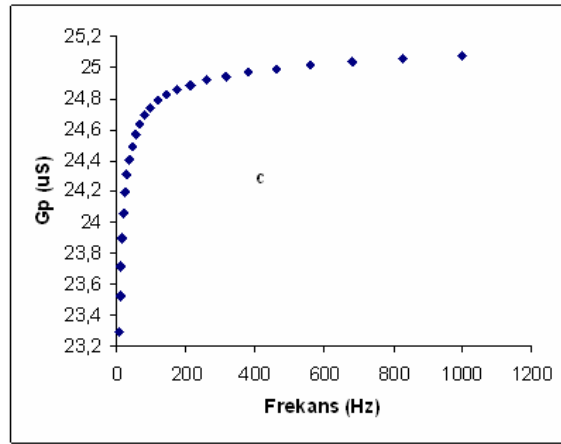
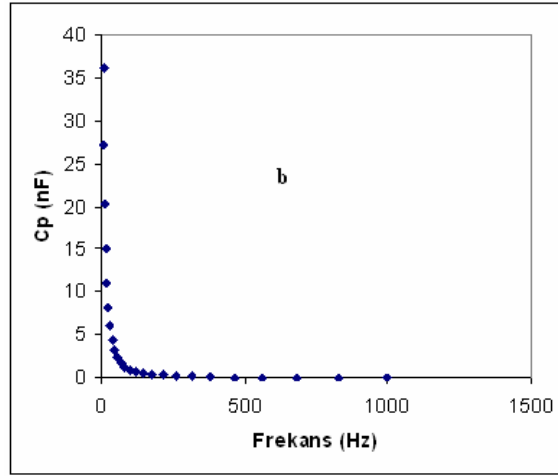
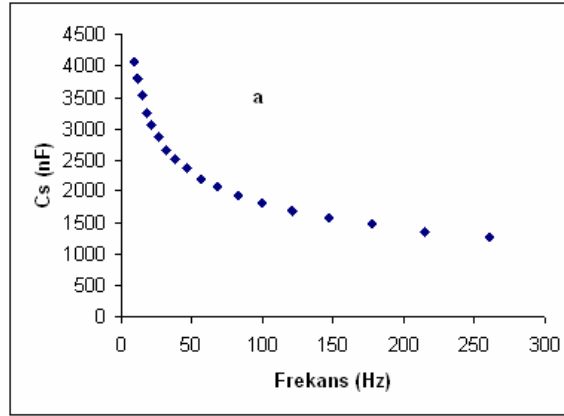
3.7. Dielektrik Özelliklerin Ölçümü

3.7.1 Çözeltide dielektrik ölçümler

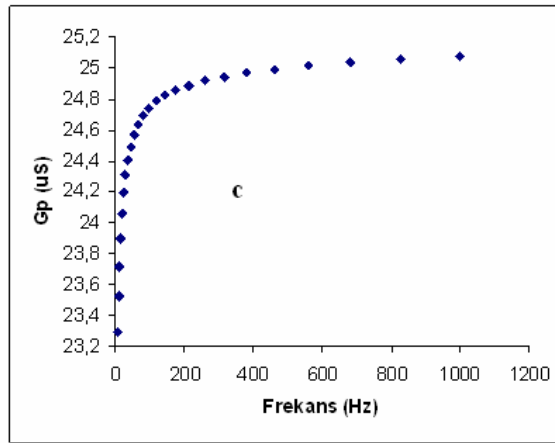
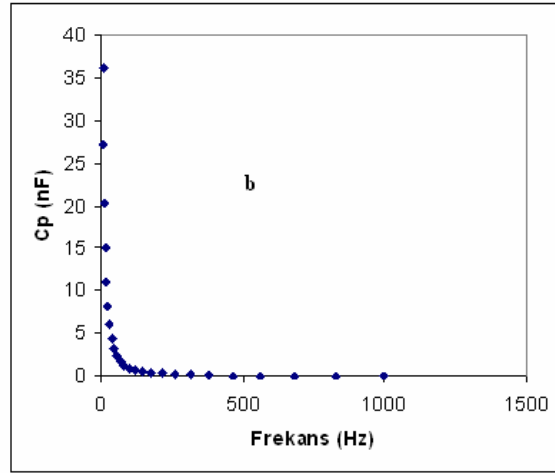
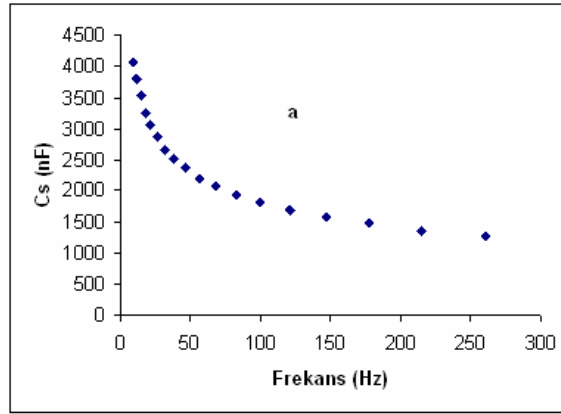
DEAEMA monomeri, poli(DEAEMA) ve poli(DEAEMA)’ın HCl(aq) ortamındaki tuz çözeltilerin dielektrik ölçümleri yapıldı. Çözeltideki bileşenlerin oranı hacim (ml) cinsinden = monomer veya polimer : H₂O : THF = 1 : 1.3 oranında kullanıldı. Çalışmada frekansın bir fonksiyonu olarak Cs, Cp ve Gp ölçümleri yapıldı. Sonuçlar DEAEMA monomeri için Şekil 3.18, poli(DEAEMA) için Şekil 3.19 ve poli(DEAEMA)’ın HCl(aq) deki çözeltisi için Şekil 3.20 de gösterildi.



Şekil 3.18 DEAEMA'nın dielektrik ölçümleri [Frekansa karşı a) Seri kapasitans, b) Paralel kapasitans, c) İletkenliği]



Şekil 3.19 Poli(DEAEMA)'nın impedans ölçümleri [Frekansa karşı a) Seri kapasitans, b) Paralel kapasitans, c) İletkenliği]

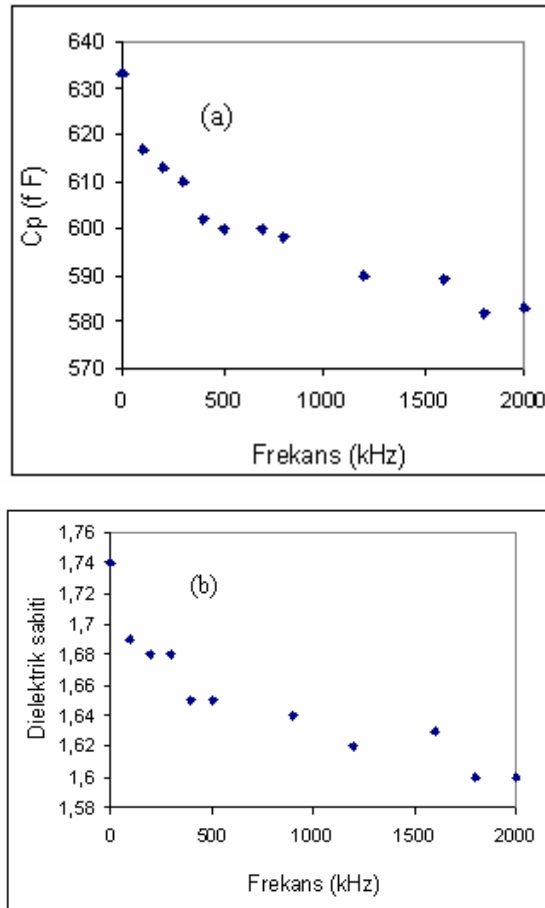


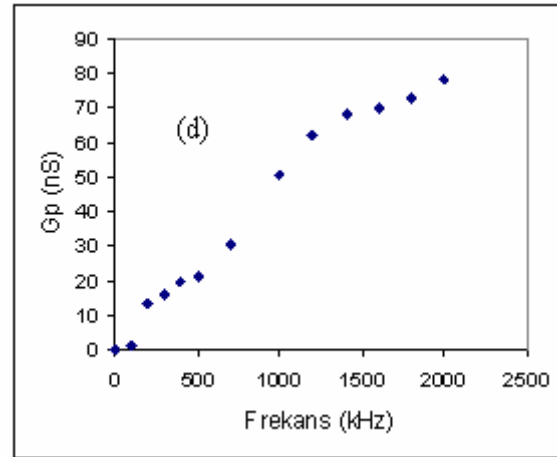
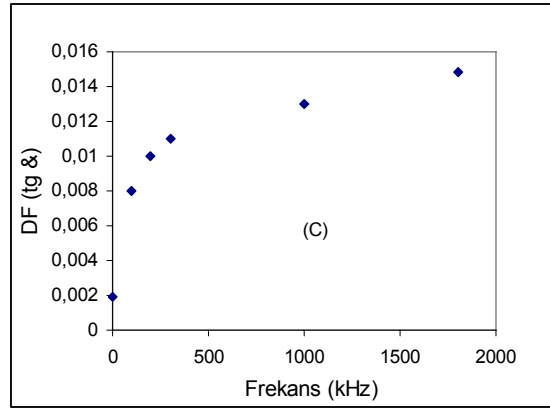
Şekil 3.20 Poli(DEAEMA)'ın HCl(aq) çözeltisindeki impedans ölçümleri [Frekansa karşı a) Seri kapasitans, b) Paralel kapasitans, c) İletkenliği]

3.7.2 Polimerlerin dielektrik özelliklerinin ölçümü

DEAEMA ile IBMA ve St kopolimerleri uygulanan basınç altında disk haline getirildi. Çapı 0,6 cm olan altın kondaktörler yardımıyla impedans parametreleri oda sıcaklığında ölçüldü.

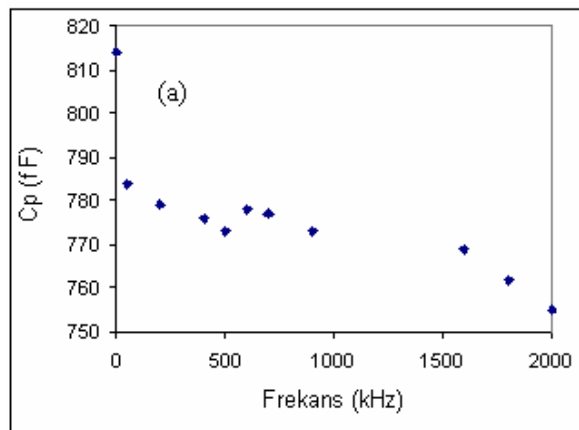
DEAMA ile IBMA ve St kopolimerlerinden farklı bileşime sahip polimerler frekansın bir fonksiyonu olarak C_s , G_p , DF ve dielektrik sabitleri ölçüldü. Poli(DEAEMA0.20-ko-IBMA)'ın impedans ölçümleri Şekil 3.21 de, Poli(DEAEMA0.80-ko-IBMA)'ın Şekil 3.22 de ve Poli(DEAEMA0.80-ko-St)'ın Şekil 3.23 de gösterildi.

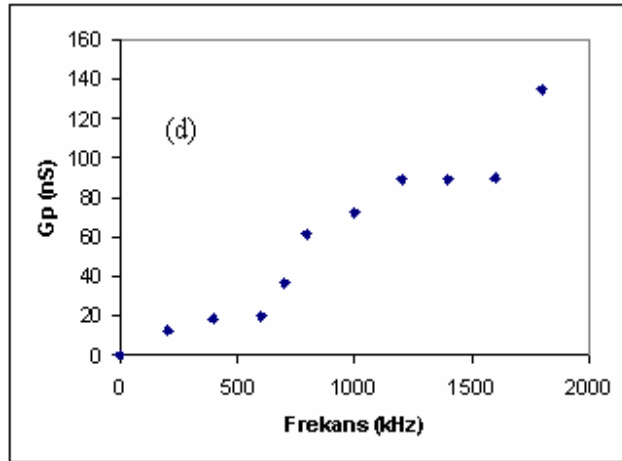
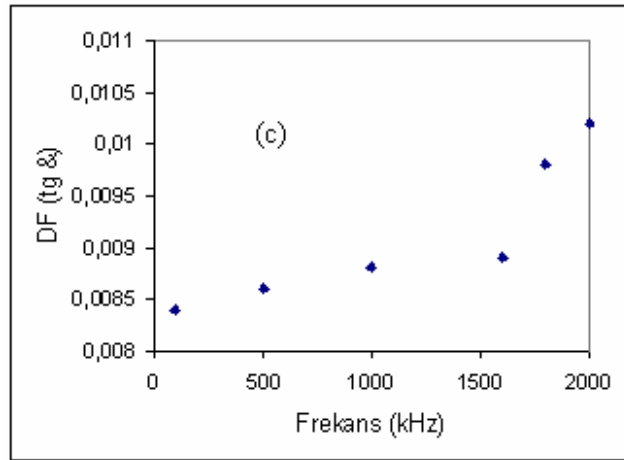
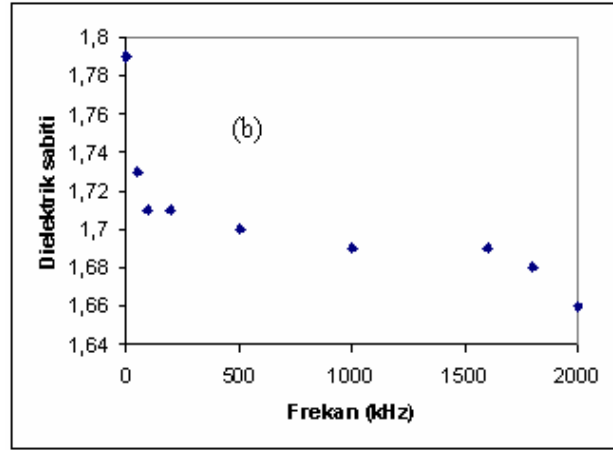




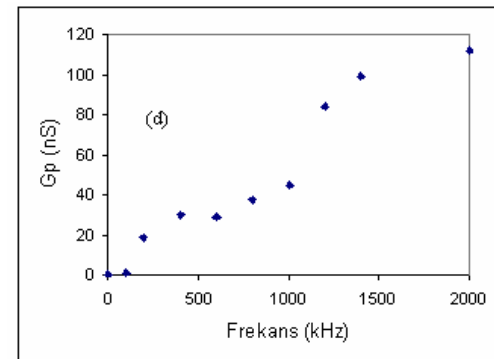
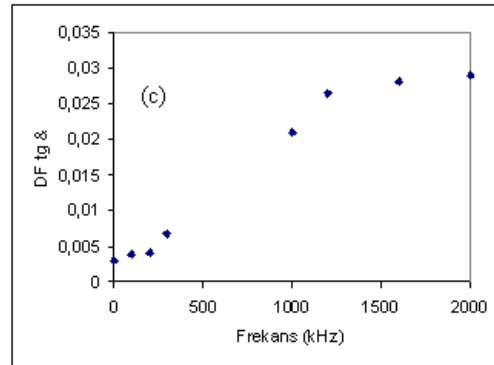
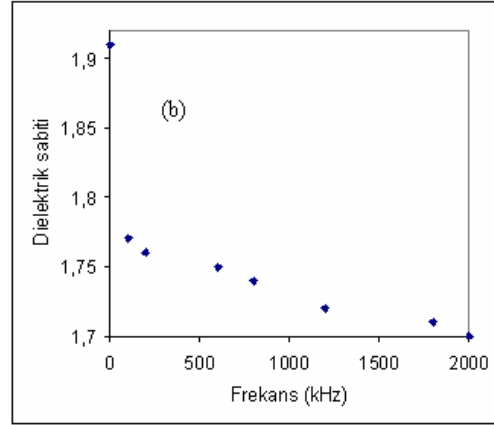
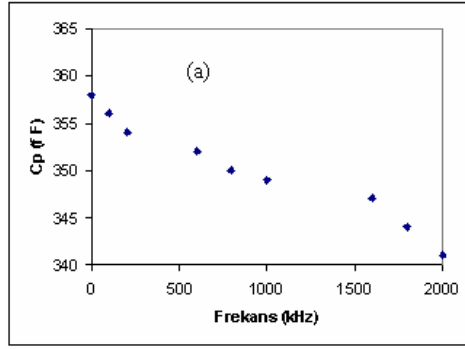
Şekil 3.21 Poli(DEAEMA0.20-ko-IBMA)'ın impedans ölçümleri [Frekansa karşı a)Paralel kapasitans,

b)Dielektrik sabiti, c)Dağıtma faktörü, d) İletkenliği]





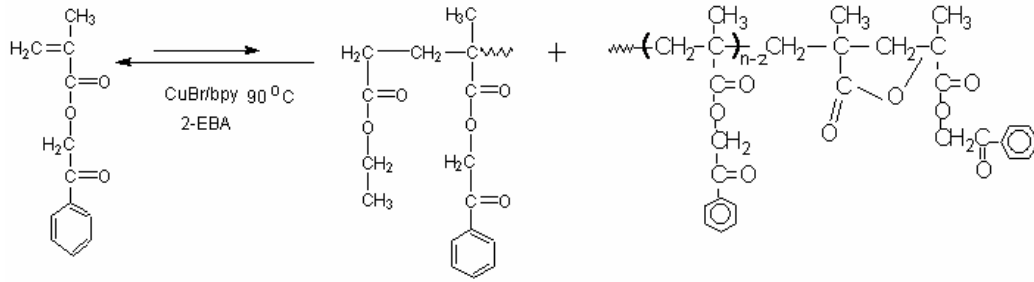
Şekil 3.22 Poli(DEAEMA0.80-ko-IBMA)'ın impedans ölçümleri [Frekansa karşı a)Paralel kapasitans, b)Dielektrik sabiti, c)Dağıtma faktörü, d) İletkenliği]



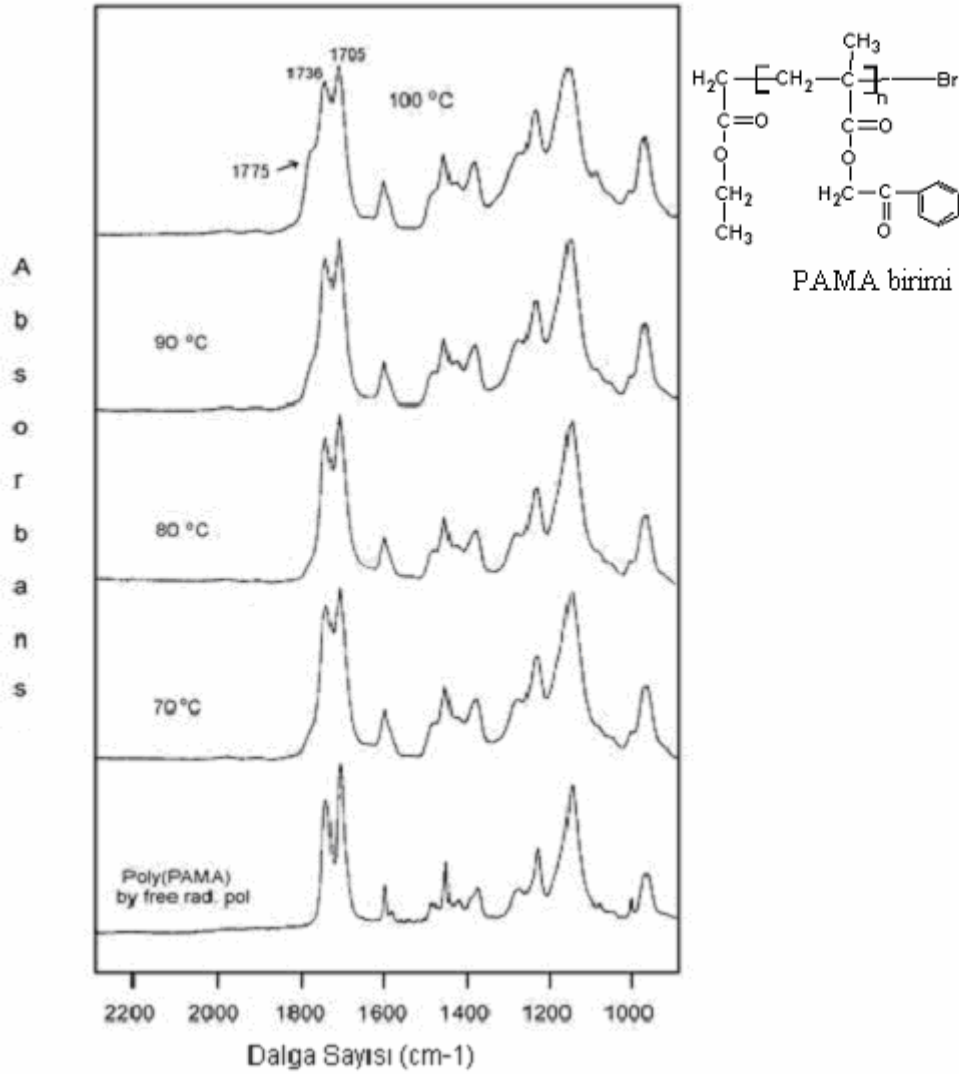
Şekil 3.23 Poli(DEAEMA0.20-ko-St)'ın impedans ölçümleri [Frekansa karşı a) Paralel kapasitans, b) Dielektrik sabiti, c) Dağıtma faktörü, d) İletkenliği]

3.8 Atom transfer radikal polimerizasyon metoduyla hazırlanan Fenasilmetakrilat (PAMA)'ın karakterizasyonu

ATRP metoduyla 70, 80, 90 ve 100 °C de hazırlanan poli(PAMA)'ın yapısı (Şema 3.5) FT-IR (Şekil 3.24) ve ¹³C-NMR (Şekil 3.25) spektrumlarıyla karakterize edildi. Değerlendirilmeleri sırasıyla Tablo 3.10 ve 3.11 de veriliyor.



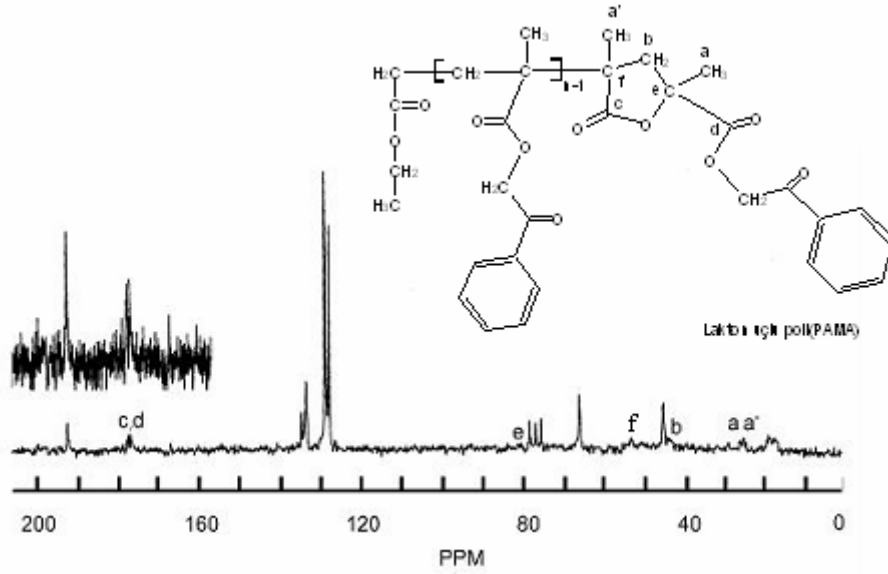
Şema 3.5 PAMA'ın atom transfer radikal polimerizasyonu ve oluşan polimerlerin yapısı



Şekil 3.24 ATRP (değişik sıcaklıklarda) ve geleneksel radikal polimerizasyon metodlarıyla hazırlanan poli(PAMA)'ın FT-IR spektrumları

Tablo 3.10 ATRP metoduyla hazırlanan poli(PAMA)'ın FT-IR spektrum değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
1775	Uç gruptaki lakton C=O gerilmesi
1736	Ester C=O gerilme titreşimi
1705	Keton C=O gerilmesi
1380-1470	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi



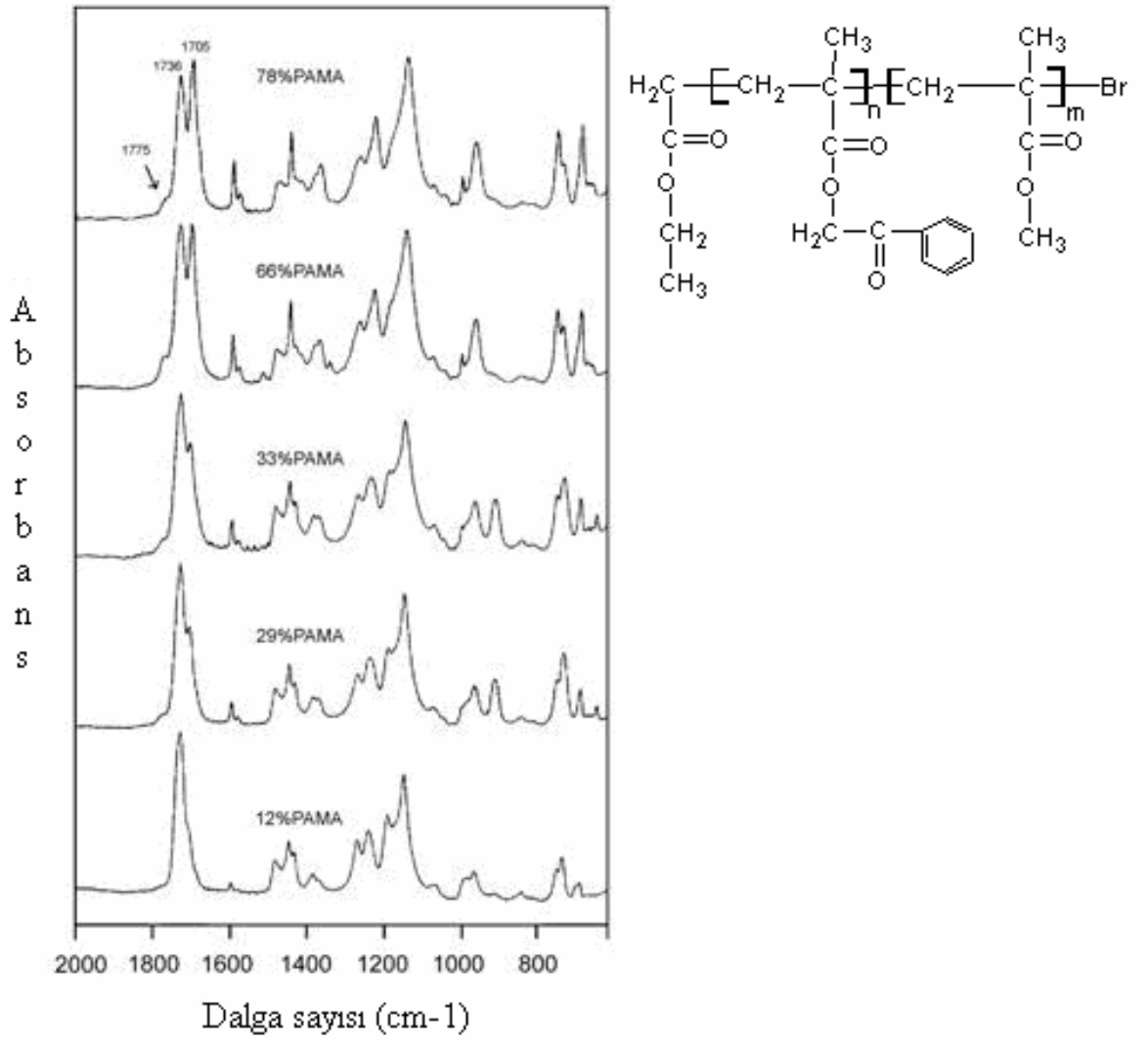
Şekil 3.25 ATRP metoduyla hazırlanan poli(PAMA)'ın ¹³C-NMR spektrumu

Tablo 3.11 ATRP metoduyla hazırlanan poli(PAMA)'ın ¹³C-NMR spektrum değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma(ppm)	Karbon Türü
193	Keton karbonili (C=O)
177-178	Ester ve lakton karbonilleri C=O
126, 127, 128	Aromatik halka karbonları (orto- ve meta CH)

3.9. Atom transfer Radikal polimerizasyon metoduyla hazırlanan Fenasil metakrilat ile metilmetakriat kopolimerinin karakterizasyonu

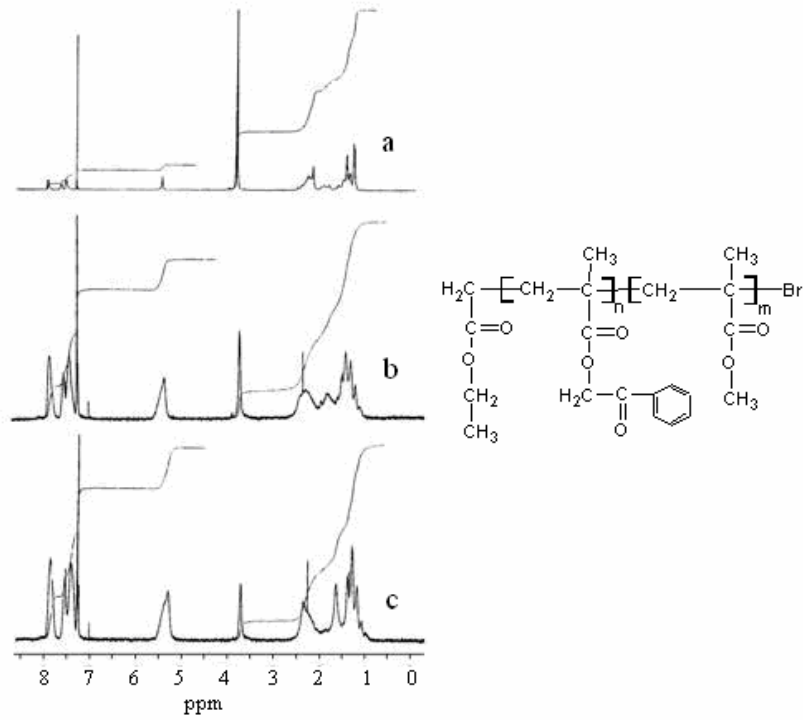
ATRP metoduyla CuBr/bpy katalizörlüğü ve etil 2-bromoasetat başlatıcısıyla 90 °C de bir seri PAMA ile MMA'ın kopolimerleri hazırlandı. Kopolimerlerin yapısı FT-IR (Şekil 3.26), ¹H-NMR (Şekil 3.27) spektrumlarıyla karakterize edildi. Değerlendirilmeleri sırasıyla Tablo 3.12 ve 3.13 de veriliyor.



Şekil 3.26 ATRP metoduyla hazırlanan PAMA ile MMA kopolimer sisteminin FT-IR spektrumları

Tablo 3.12 ATRP metoduyla hazırlanan poli(PAMA-ko-MMA)’ın FT-IR spektrum değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
1775	Uç gruptaki lakton C=O gerilmesi
1736	Ester C=O gerilme titreşimi
1705	Keton C=O gerilmesi
1380-1470	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi



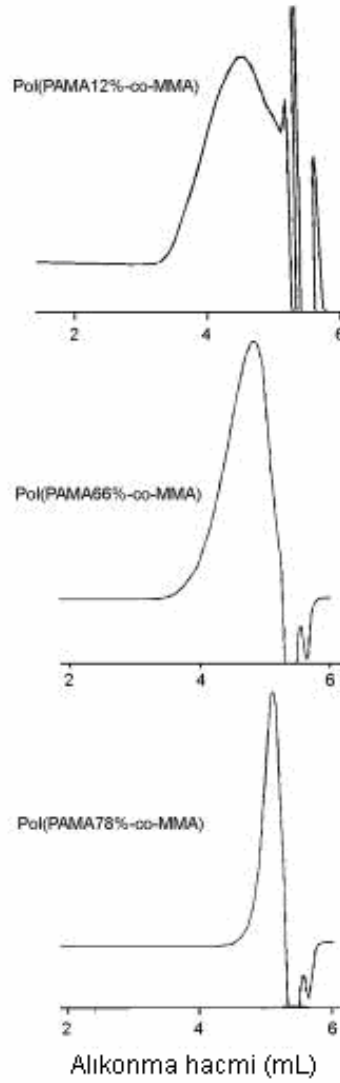
Şekil 3.27 ATRP metoduyla hazırlanan poli(PAMA-ko-MMA)'ın ¹H-NMR spektrumu

Tablo 3.13 ATRP metoduyla hazırlanan poli(PAMA-ko-MMA)'ın ¹H-NMR spektrum değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma(ppm)	Proton Türü
7.2- 8.1	Aromatik halka protonları
5.35	PAMA birimindeki estere bitişik -OCH ₂ - protonları
3.7	MMA birimi için karakteristik olan -OCH ₃ protonları

3.9.1. PAMA ile MMA kopolimer sisteminin GPC ölçümleri

ATRP metoduyla CuBr ile 2,2'-bipiridin katalizörlüğünde 90 °C de PAMA'ın MMA ile hazırlanan kopolimerlerin GPC ölçümleri yapıldı. Çözücü olarak 1 ml/dk akış hızında THF kullanılarak GPC eğrileri kaydedildi ve Şekil 3.28 de gösterildi.

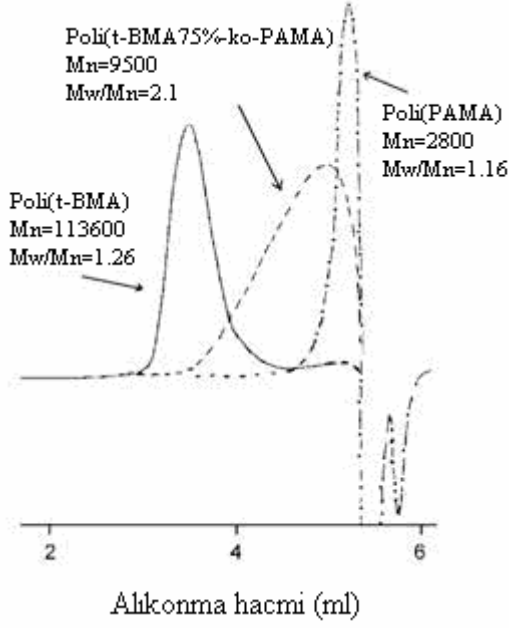


Şekil 3.28 Poli(PAMA-ko- MMA)’ın farklı bileşimlerdeki kopolimerlerin GPC eğrileri

3.10. Poli(PAMA) makrobaşılatıcısıyla MMA ve t-BMA’ın Atom Transfer Radikal

Blok kopolimerizasyonu

Brom zincir uçlu poli(PAMA) GPC ile sayıca ortalama molekül ağırlığı $M_n=2800$, polidispersitesi, $HI=1.16$ olduğu tespit edildi. Poli(PAMA) makrobaşılatıcı ile MMA ve t-BMA’ın blok kopolimerizasyonu 90°C de CuBr ile 2,2’-bipiridin katalizörlüğünde hazırlandı. Hazırlanan A-B tipi blok kopolimerlerin GPC eğrileri makrobaşılatıcınıniki ile karşılaştırmalı olarak Şekil 3.29’de gösterildi.



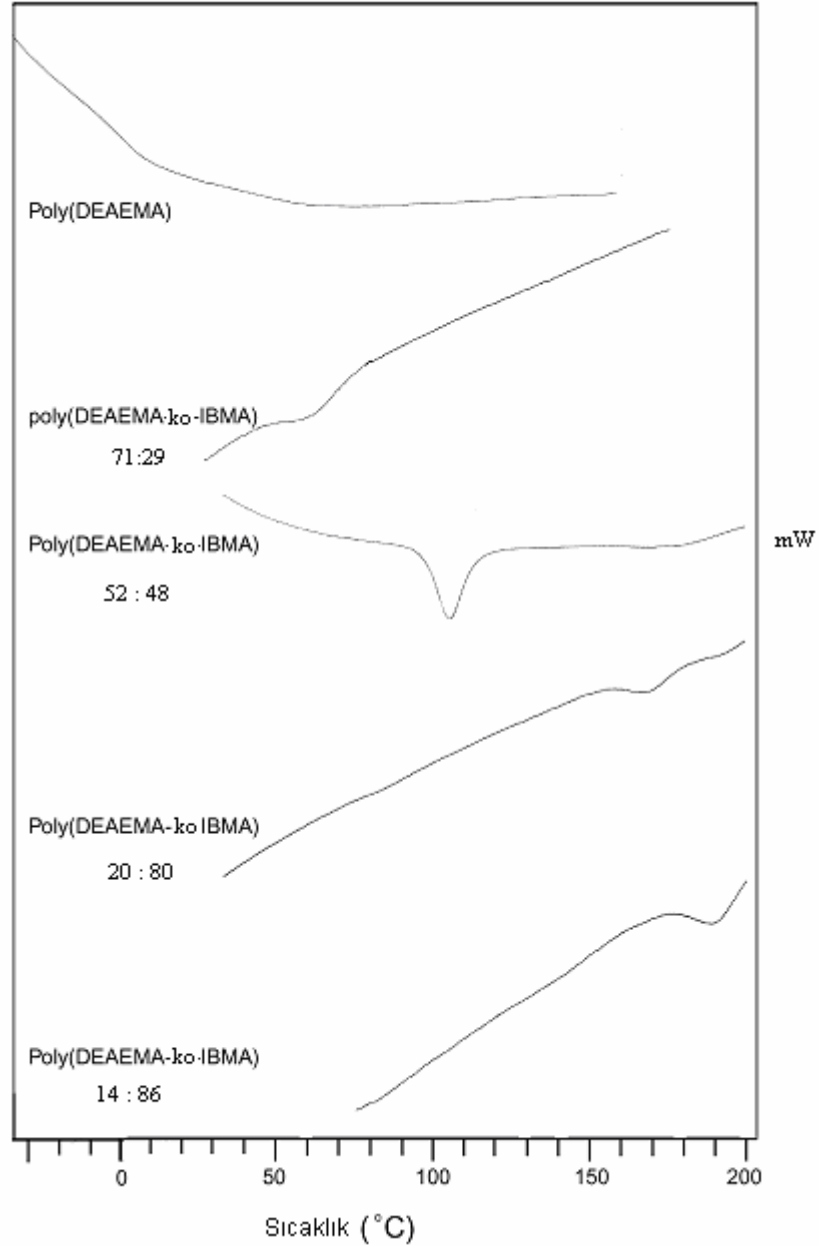
Şekil 3.29 Poli(PAMA) makrobaşlatıcısı kullanılarak t-BMA ile blok kopolimerinin GPC eğrileri

3.11. Termal Analiz Ölçümleri

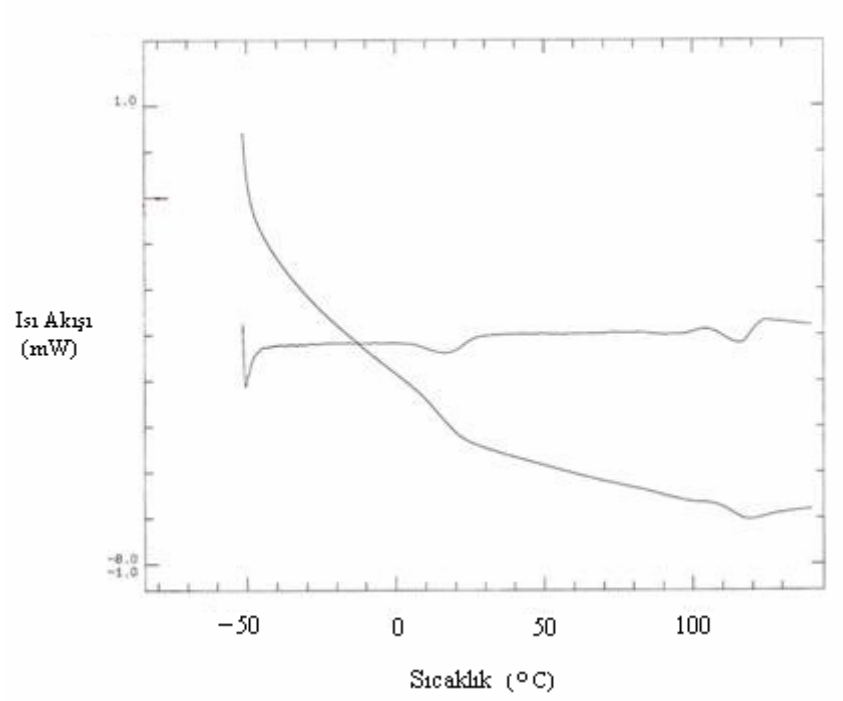
3.11.1 DSC veya DTA Ölçümleri

3.11.2. Poli(DEAEMA-ko-IBMA)'ın DSC Ölçümleri

Poli(DEAEMA-ko-IBMA)'nın camsı geçiş sıcaklıkları DSC ile ölçüldü. Bu amaçla DSC fırını ile belirli miktarda alınan polimer örnekleri sıfır derecenin altına kadar soğutuldu. Sonra polimerler 20 °C/dk ısıtma hızıyla 200 °C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrileri kaydedildi. Polimerlerin DSC eğrileri Şekil 3.30'de gösterilmiştir.

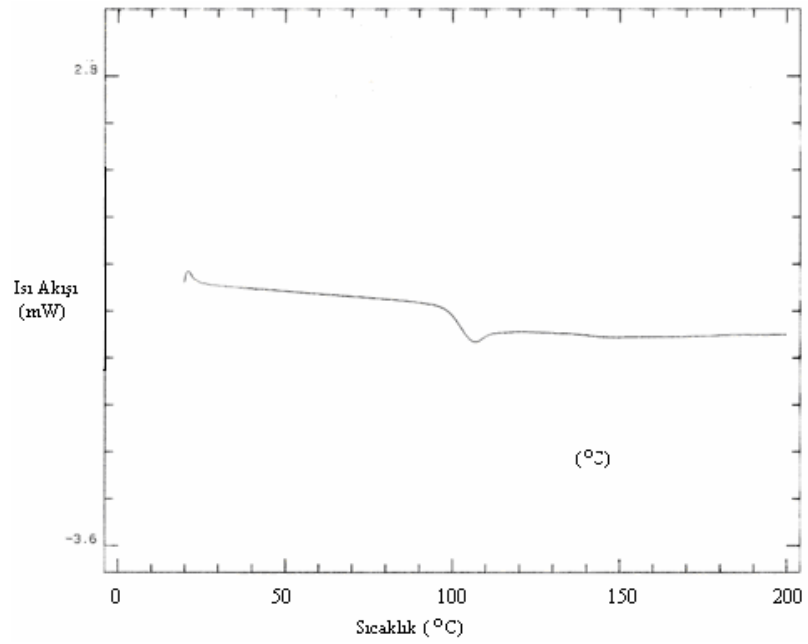


Şekil 3.30 Poli(DEAEMA) ve değişik bileşimlerdeki poli(DEAEMA-co-IBMA)'ın DSC eğrileri



Şekil 3.31 Poli(DEAEMA0.69-ko-St)'in DSC eğrisi

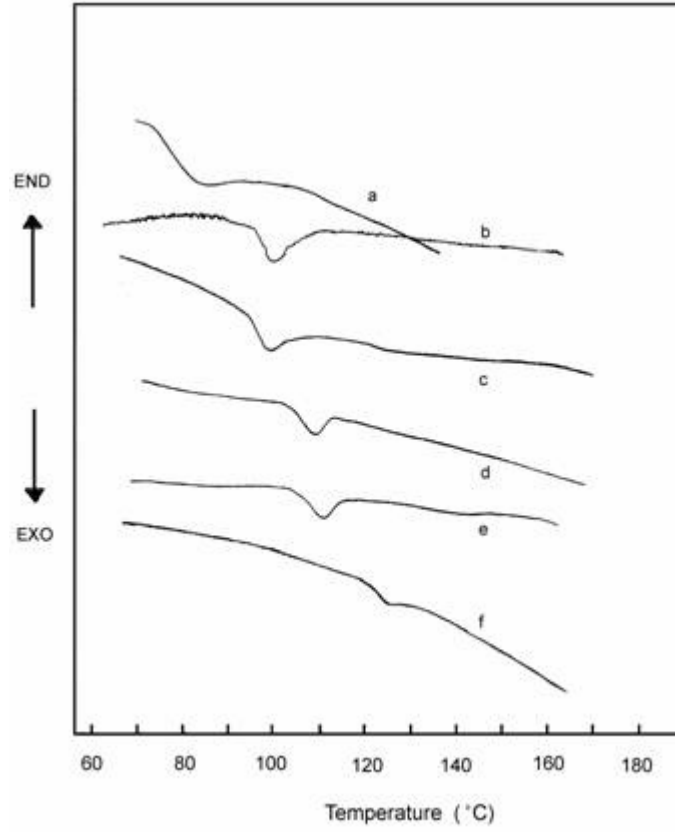
Üç kollu PS nin camsı geçiş sıcaklığı DSC ile belirlendi. Bu amaçla alınan belirli (7-8 mgr) miktardaki polimer örneği 20 °C/dk ısıtma hızıyla 200 °C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrisi kaydedildi. Üç kollu PS nin DSC eğrisi Şekil 3.32 'de verilmiştir.



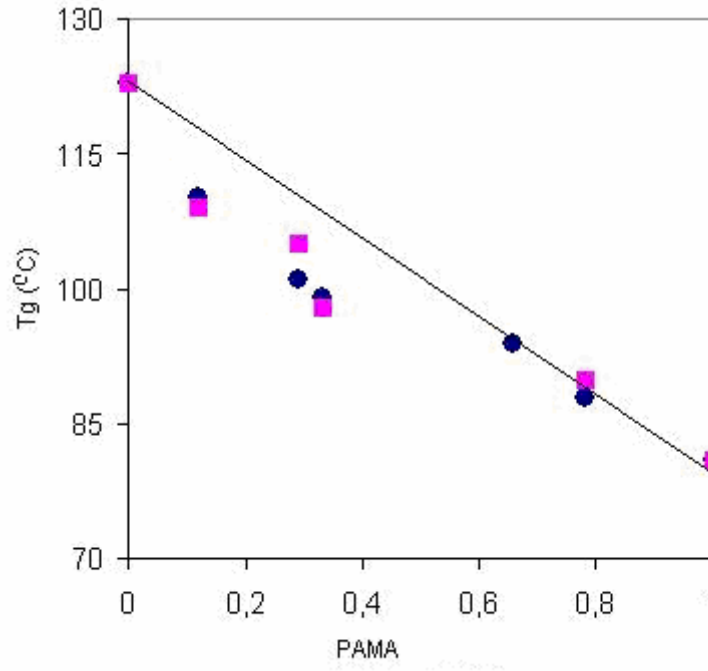
Şekil 3.32 Üç kollu PS nin DSC eğrisi

3.12. Poli(PAMA-ko-MMA)'in DTA Ölçümleri

Poli(PAMA), poli(MMA) ve poli(PAMA-ko-MMA)'nın camsı geçiş sıcaklıkları DTA ile ölçüldü. Bu amaçla alınan belirli miktardaki polimer örnekleri 20 °C/dk ısıtma hızıyla 200°C'ye kadar ısıtılarak eğriler kaydedildi. Polimerlerin DTA eğrileri Şekil 3.33'de verilmiştir.



Şekil 3.33 a) Poli(PAMA), b)Poli(PAMA78%-ko-MMA), c) Poli(PAMA33%-ko-MMA), d) Poli(PAMA29%-ko-MMA), e) Poli(PAMA12%-ko-MMA), f) Poli(MMA)' ın DTA eğrileri



Şekil 3.34 Blend ve kopolimerlerdeki PAMA'nın ağırlık kesrine karşı T_g grafiği

3.13. Kopolimer sistemleri için Monomer Reaktivite Oranlarının belirlenmesi

3.13.1. DEAEMA ile Metilmetakrilat kopolimerinin Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

ATRP ile hazırlanan DEAEMA ile IBMA kopolimer bileşimleri Tablo 3.14 deki ¹H-NMR spektrumlarından hesaplandı. Kopolimer bileşimler hesaplanırken DEAEMA'ya ait oksijene bitişik –CH₂-(4,03 ppm) protonları ve IBMA'ya ait oksijene bitişik –OCH- protonları (4.35 ppm) esas alındı. Bu protonların integral yükseklikleri kullanılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla kopolimer bileşimi belirlendi. 0,8-1,9 ppm'deki sinyaller ise polimer ana zincirinde bulunan CH₂- ve -CH₃ protonlarına aittir, bunlar hesaplama dışında tutuldu. DEAEMA ve IBMA'nın çeşitli monomer bileşimlerindeki başlangıç ve deneysel bileşimleri de Tablo 3.14 de verilmiştir.

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

m₁= DEAEMA'nın mol fraksiyonu, m₂=IBMA'nın mol fraksiyonu

Tablo 3.14. DEAEMA ve IBMA'nın çeşitli monomer bileşimlerindeki başlangıç^a ve deneysel bileşimleri

Örnek No	M ₁ ^b	DEAEMA birimlerindeki -OCH ₂ - protonlarının integral yükseklikleri	IBMA birimlerindeki -OCH- protonlarının integral yükseklikleri	m ₁ ^c
1 ^a	0.90	10	1	0.84
2	0.80	8	1	0.80
3	0.65	15	3	0.71
4	0.50	11	5	0.52
5	0.35	8	8	0.33
6	0.20	4	8	0.20
7	0.10	2	6	0.14

a: Polimerizasyon şartları; [DEAEMA]:[IBMA]:[CuBr]:[bpy]=90:10:1:2, at 110°C

b: DEAEMA'nın mol fraksiyonu, c: Kopolimerde DEAEMA'nın mol fraksiyonu

Tablo 3.15 DEAEMA ve IBMA'nın ATRP ile Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross Parametreleri

Sample No	F=M ₁ /M ₂	f=m ₁ /m ₂	G=F(f-1)/f	H=F ² /f	η=G/(α+H)	ξ=H/(α+H)
1	9.00	5.25	7,28	15,42	0.44	0.93
2	4.00	4.00	3,00	4,00	0.59	0.79
3	1.85	2.44	1,09	1,40	0.44	0.57
4	1.00	1.08	0,07	0,92	0.03	0.47
5	0.54	0.49	-0,56	0,59	-0.34	0.36
6	0.25	0.25	-0,75	0,25	-0.58	0.19
7	0.11	0.16	-0,57	0,07	-0.51	0.06

^aM₁= Başlangıçtaki DEAEMA'nın mol fraksiyonu,; M₂= Başlangıçtaki IBMA'nın mol fraksiyonu,

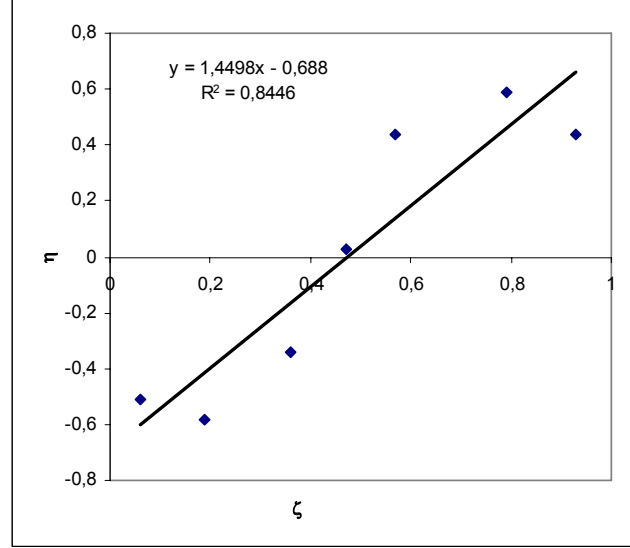
m₁=Kopolimerdeki DEAEMA'nın mol fraksiyonu, m₂= Kopolimerdeki IBMA'nın mol fraksiyonu.

α=(H_{min} H_{max})^{1/2}=1.03, H_{min}: H'n en düşük değeri, H_{max}: H'n en yüksek değeri

Kelen-Tüdös yöntemi ile monomer reaktivite oranları bulunurken başlangıç monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanarak K-T parametreleri hesaplanır. Hesaplanan bu parametrelerden η ve ε değerleri ve ξ =0 için de η değeri bulunur. Bu değerler yukarıdaki formülde yerine konarak r₁ ve r₂ değerleri hesaplanır.

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

Kelen-Tüdös parametrelerinden η 'ye karşı ε grafiğe geçirildi (Şekil 3.35). Bu grafik yukarıdaki eşitliğe göre bir doğrudur. Bu grafiğin eğimi $r_1 + r_2/\alpha$ değerini, kayması r_2/α değerini verir. Bu sonuçlardan r_1 ve r_2 değerleri bulundu.



Şekil 3.35 Poli(DEAEMA-ko-IBMA) için Kelen-Tüdös Grafiği

3.13.2. DEAEMA ile stiren kopolimerinin Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

ATRP ile hazırlanan DEAEMA ile St kopolimer bileşimleri Şekil 3.10 deki $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından hesaplandı. Diğer hesaplamalar Bölüm 3.13.1 de belirtildiği gibi Kelen-Tüdös yöntemiyle monomer reaktivite oranları hesaplandı.

Tablo 3.16 DEAEMA ve St'nin çeşitli monomer bileşimlerindeki başlangıç^a ve deneysel bileşimleri

Örnek		
No	M_1^b	m_1^c
1 ^a	0.90	0.86
2	0.80	0.69
3	0.65	0.48
4	0.50	0.31
5	0.35	0.21
6	0.20	0.13
7	0.10	0.04

a: Polimerizasyon şartları; $[\text{DEAEMA}]:[\text{St}]:[\text{CuBr}]:[\text{bpy}]=90:10:1:2$, at 110°C

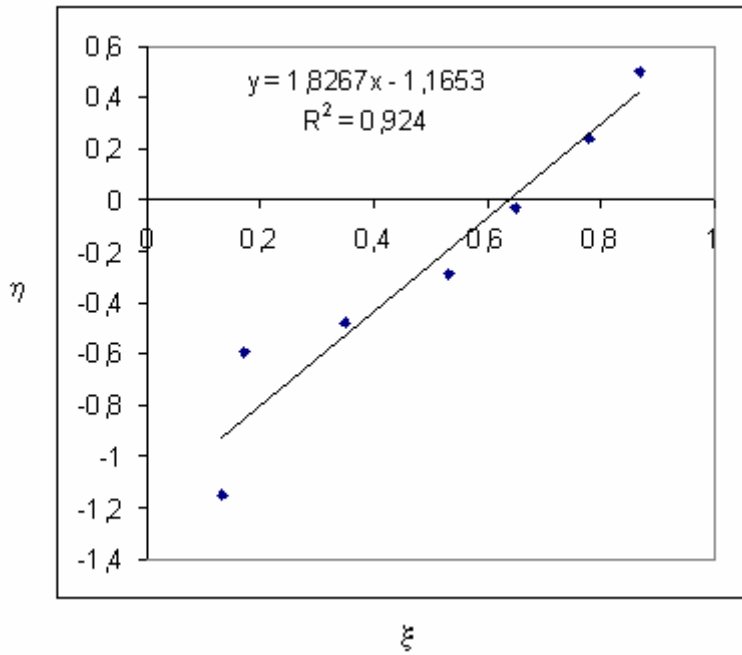
b: Kopolimerde DEAEMA'nın mol fraksiyonu, c: Kopolimerde St'nin mol fraksiyonu

Table 3.17 DEAEMA ve St'in kopolimerizasyonunda Kelen-Tüdös parametreleri

Örnek No	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta=G/(\alpha+H)$	$\xi=H/(\alpha+H)$
1	9	6.14	7.53	13.19	0.50	0.87
2	4	2.23	2.21	7.17	0.24	0.78
3	1.86	0.92	-0.16	3.76	-0.03	0.65
4	1	0.45	-1.22	2.22	-0.29	0.53
5	0.54	0.27	-1.46	1.08	-0.48	0.35
6	0.25	0.15	-1.42	0.42	-0.59	0.17
7	0.11	0.04	-2.64	0.30	-1.15	0.13

^a M_1 = DEAEMA nın mol fraksiyonu; M_2 = St nın mol fraksiyonu, m_1 =Kopolimerde DEAEMA nın mol fraksiyonu, m_2 = Kopolimerde St nın mol fraksiyonu.

$\alpha=(H_{\min} H_{\max})^{1/2}=1.99$, $H_{\min}$: H nin en düşük değeri, $H_{\max}$: H nin en yüksek değeri

**Şekil 3.36** DEAEMA-St kopolimerizasyonunun K-T grafiği

3.13.3. PAMA ile MMA kopolimerinin Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

ATRP metoduyla hazırlanan PAMA ile MMA kopolimer bileşimleri Şekil 3.27 deki ¹H-NMR spektrumlarından hesaplandı. Kopolimer bileşimler hesaplanırken PAMA'ya ait 7.2-8.1 ppm aralığındaki aromatik halka protonları ile MMA için 3.69 ppm deki oksijene bitişik -OCH₃ esas alındı. Bu protonların integral yükseklikleri kullanılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla

kopolimer bileşimi belirlendi. 0,8-2.1 ppm'deki sinyaller ise polimer ana zincirinde bulunan –CH₂- ve -CH₃ protonlarına aittir, bunlar hesaplama dışında tutuldu.

$$C = \frac{\text{aromatik protonları integral yükseklikleri}}{\text{OCH}_3 \text{ protonlarının integral yükseklikleri}} = \frac{5m_1}{3m_2}$$

m₁= PAMA'nın mol fraksiyonu, m₂=MMA'nın mol fraksiyonu

Tablo 3.18 PAMA ve MMA'nın çeşitli monomer bileşimlerindeki başlangıç^a ve deneysel

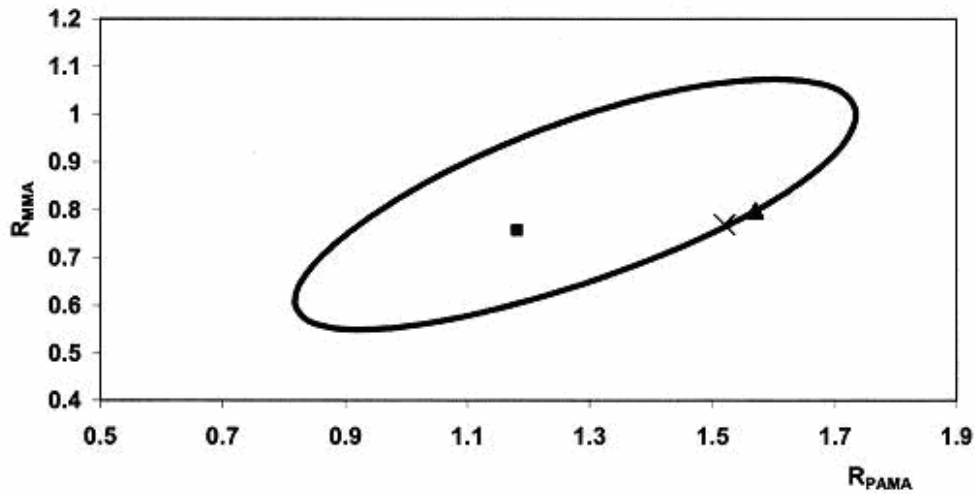
bileşimleri					
Örnek ^d No	M ₁ ^b	PAMA birimindeki Aromatik protonların İntegral yüksekliği	MMA birimindeki -OCH ₃ protonların İntegral yüksekliği	m ₁ ^c	Mn (Mw/Mn) (GPC)
1	0.10	9	38	0,12	19000 (1.61)
2	0,20	19	30	0,27	10700 (1.79)
3	0,30	17	21	0,33	9800 (1.63)
4	0,40	30	24	0,45	-
5	0,60	51	16	0,66	4750 (1.23)
6	0,75	64	11	0,78	3800 (1.10)

a: Polimerizasyon şartları; [PAMA]:[MMA]:[CuBr]:[bpy]=10:90:1:1:2, (110°C de)

b: Başlangıçtaki PAMA'nın mol fraksiyonu, c: Kopolimerdeki MMA'nın mol fraksiyonu

d: Dönüşümler %5 ile %14 arasında oldu.

PAMA-MMA kopolimer sisteminde monomer reaktivite oranları K-T, F-R ve T-M yöntemi kullanılarak belirlendi. Bunlardan T-M yöntemiyle orta çıkarılan grafik Şekil 3.37 de verilmiştir.

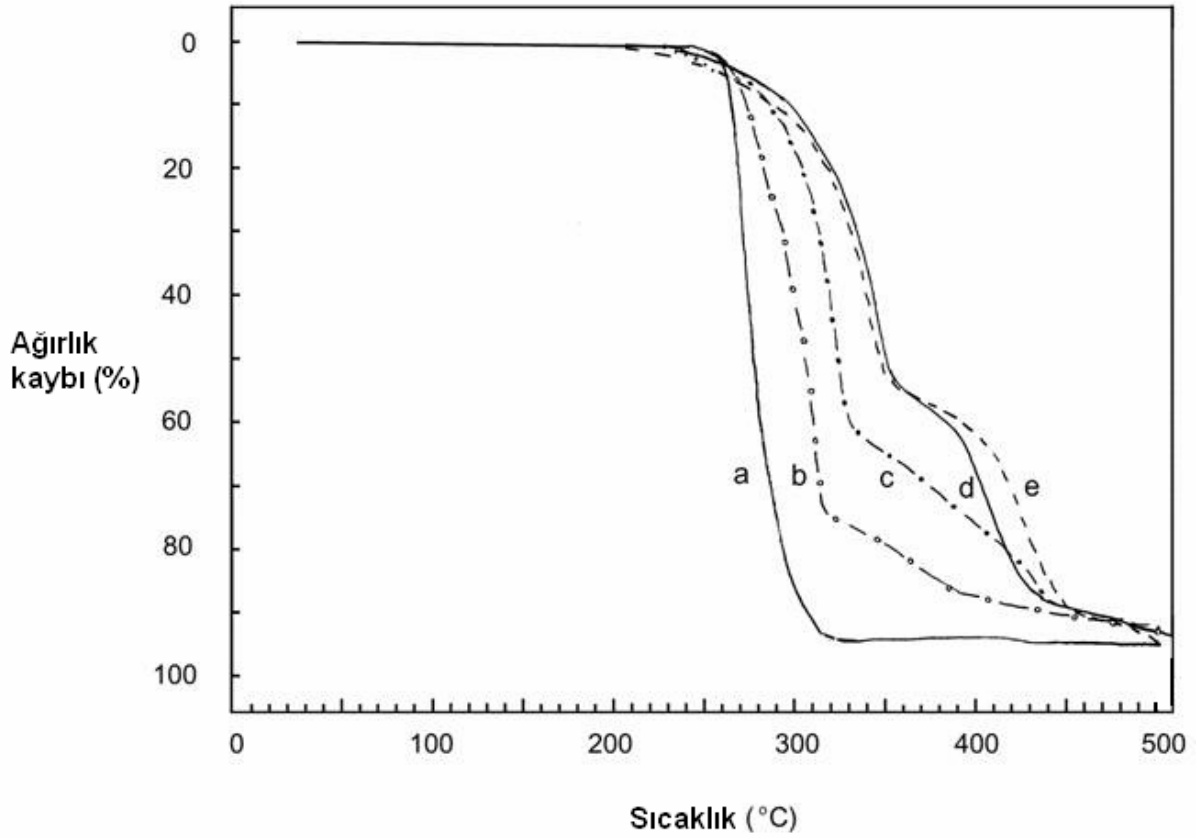


Şekil 3.37 Tidwell-Mortimer yöntemiyle r₁(PAMA) ve r₂(MMA)'ın belirlenmesi

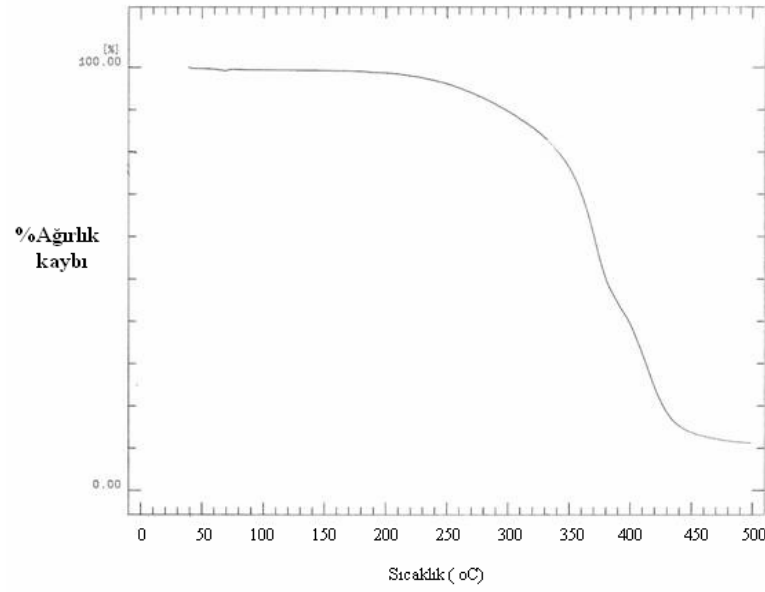
3.14 Termogravimetrik Ölçümler

3.14.1 DEAEMA içerikli polimerlerin TGA ölçümleri

ATRP metoduyla DEAEMA ve IBMA içerikli homopolimer ve kopolimerler oda sıcaklığından 500°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızı ile argon atmosferinde ısıtıldı. Elde edilen termogravimetrik eğriler Şekil 3.38 de gösterilmiştir. İlâveten poli(DEAEMA0.69-ko-St)'ın TGA eğrisi de Şekil 3.39 de gösterilmiştir.

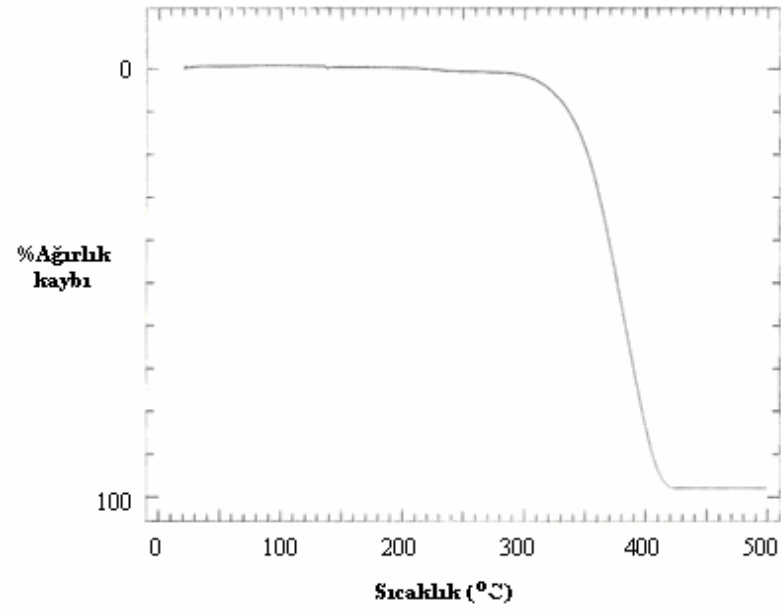


Şekil 3.38 DEAEMA ile IBMA homo- ve kopolimerlerin TGA eğrileri; a) poli(IBMA), b) poli(DEAEMA0.84-ko-IBMA), c) poly(DEAEMA0.52-ko-IBMA), d) poli(DEAEMA0.33-ko-IBMA), e) poli(DEAEMA)



Şekil 3. 39 Poli(DEAEMA0.69-ko-St)in TGA eğrisi

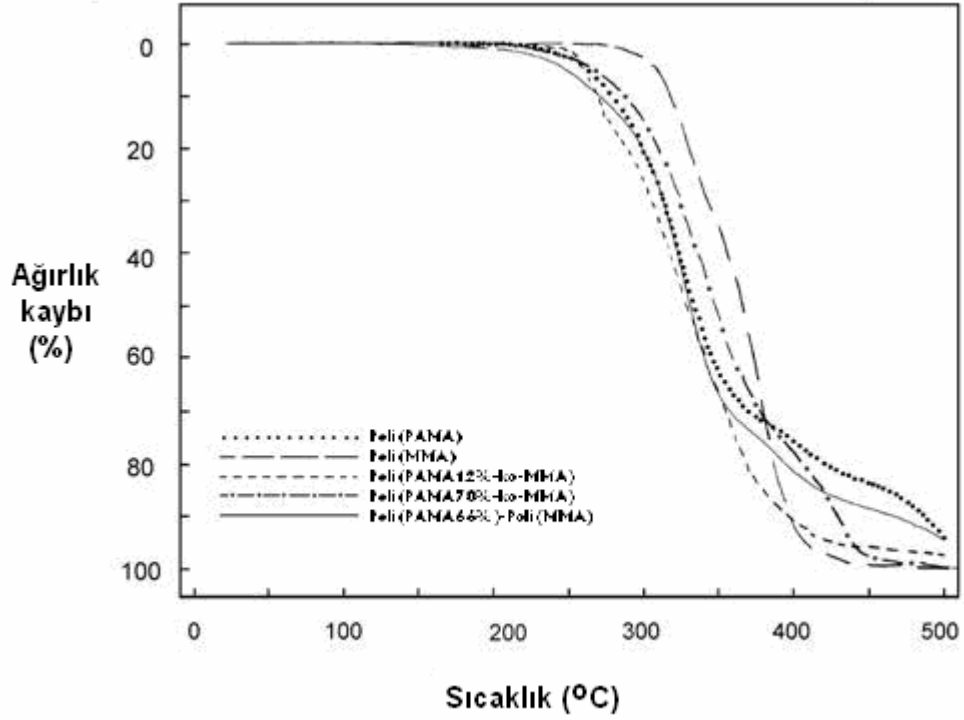
Üç Kollu Poli(St)’ın TGA eğrisi Şekil 3.40 ‘de verilmiştir.



Şekil 3.40. Üç kollu PS nin TGA Eğrisi

3.14.2 PAMA içerikli homopolimer ve kopolimerlerin TGA ölçümleri

ATRP metoduyla PAMA ve MMA içerikli homopolimer ve kopolimerler oda sıcaklığından 500°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızı ile argon atmosferinde ısıtıldı. Elde edilen termogravimetrik eğriler Şekil 3.41 de gösterilmiştir.

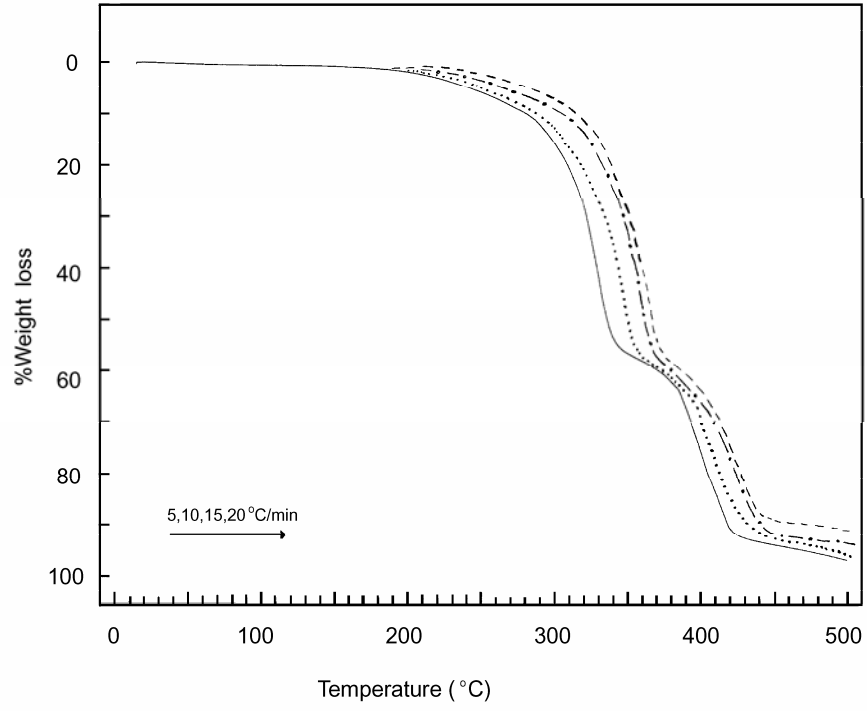


Şekil 3.41 PAMA ile MMA homo- ve kopolimerlerin TGA eğrileri

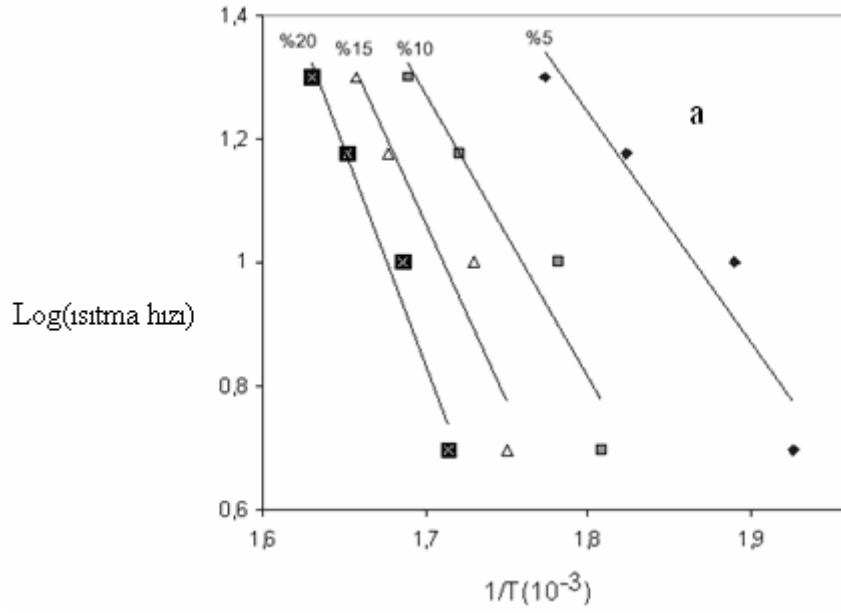
3.14.3. Poli(DEAEMA)'nın MHRK (Multiple Heating Rate Kinetic) metoduyla termal bozunmaya yönelik aktivasyon enerjisinin hesaplanması

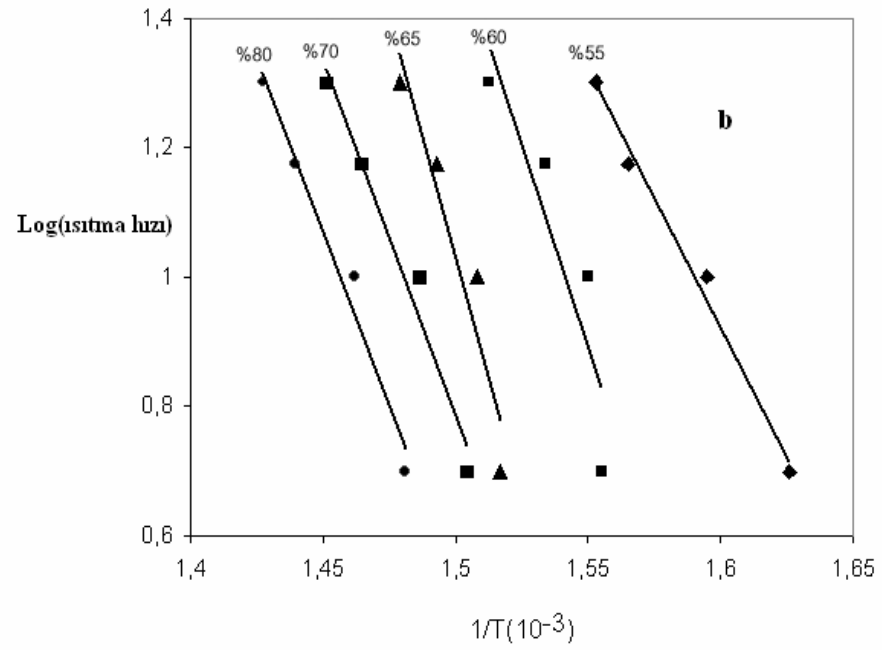
Poli(DEAEMA)'dan belirli miktarda alınan polimer örnekleri, farklı ısıtma hızlarıyla oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtılarak eğriler kaydedildi. Ölçülen TGA eğrileri Şekil 3.42'de verilmiştir.

Değişik ağırlık kayıplarındaki %5, %10, %15 ve %20 ağırlık kayıplarına yönelik aktivasyon enerjileri hesaplanırken Şekil 3.43 deki eğimlerden yararlanıldı. MHRK yöntemiyle hesaplanan aktivasyon enerjileri Tablo 3.19 de verilmiştir.



Şekil 3.42 Poli(DEAEMA)’nın farklı ısıtma hızlarında elde edilen TGA eğrileri





Şekil 3.43 Poli(DEAEMA)’ değişik ağırlık kayıplarındaki 1/T-log(ısıtma hızı) eğrileri

a) Birinci basamakla ilgili, b) İkinci basamakla ilgili

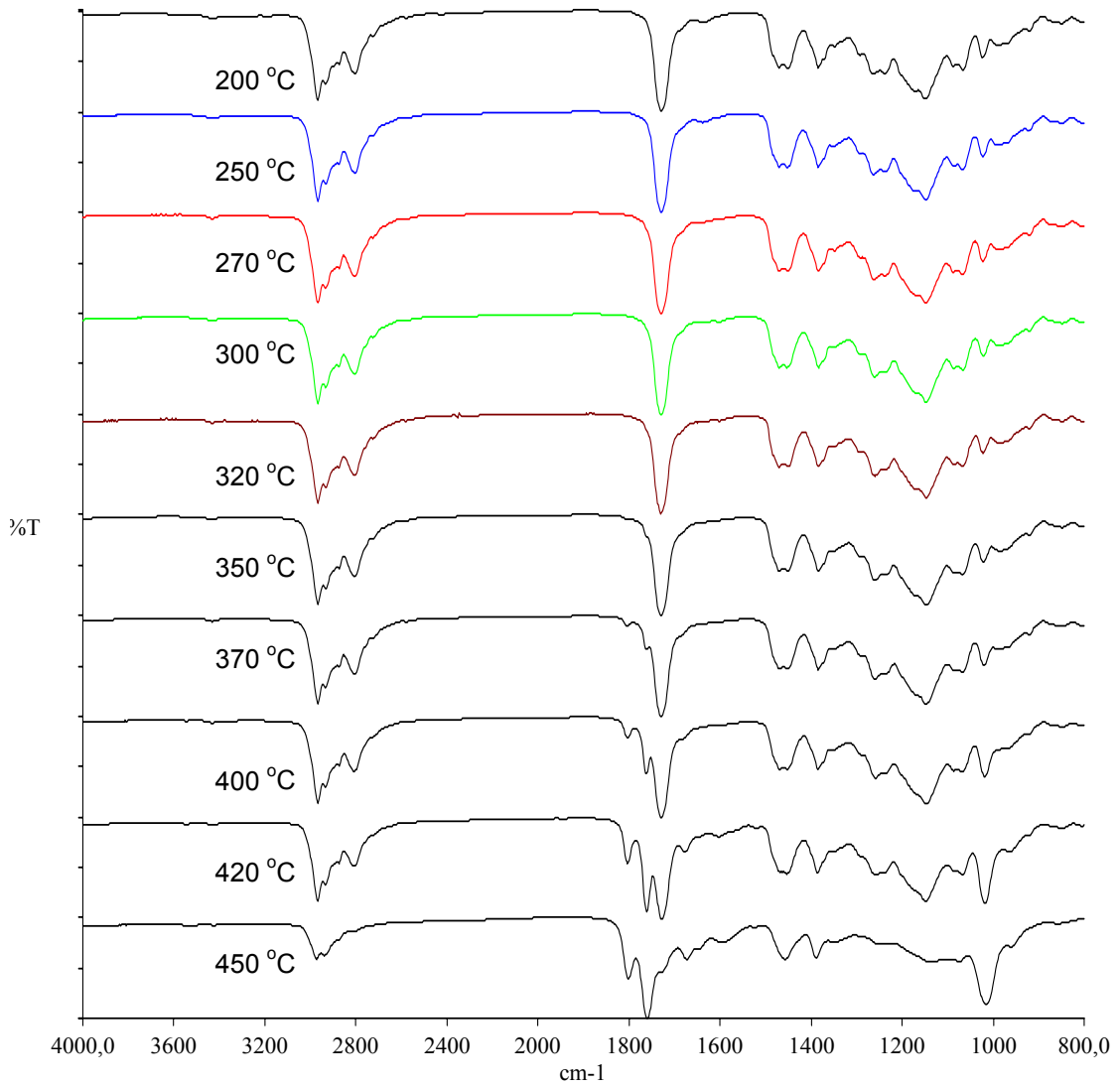
Tablo 3.19 ATRP yöntemiyle hazırlanan poli(DEAEMA)’ın değişik ağırlık kayıplarındaki aktivasyon enerjileri

%Ağırlık kaybı	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
5	30.5
10	38.0
15	47.5
20	57.8
Ortalama	43.45 (ilk basamak için)
55	66.12
60	103.42
65	124.2
70	91.20
80	89.20
Ortalama	94.82 (ikinci basamak için)

3.14.4 Poli(DEAEMA)’ın Degradasyonu Süresince FT-IR Spektrumlarındaki

Değişiklikler

Poli(DEAEMA)’ın degradasyonu süresince FT-IR spektrumlarındaki değişiklikler gözlemlendi. Bu değişiklikleri gözlemek için bir miktar poli(DEAEMA) CH_2Cl_2 ’de çözüldü ve NaCl pencere üzerinde film yapıldı. Hazırlanan polimer filmi özel bir cam düzeneğe konularak argon gazı atmosferinde $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 450°C ’ye kadar ısıtılarak kısmi degradasyon yapıldı. Her bir basamak için kaydedilen FT-IR spektrumları Şekil 3.44 de gösterilmiştir.



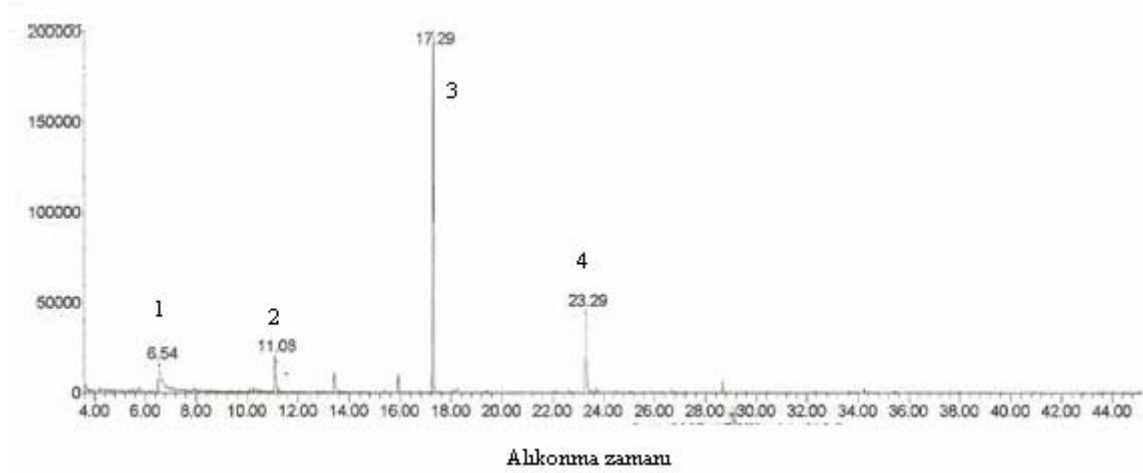
Şekil 3.44 ATRP metoduyla hazırlanan poli(DEAEMA)’ın kısmi degradasyonu ile kaydedilen FT-IR spektrumları

3.15 Poli(DEAEMA)'ın Degradasyonu ile Ürün Belirleme Analizleri

Poli(DEAEMA)'ın degradasyonu özel bir düzenek kullanılarak gerçekleştirildi. Bu düzenekte; istenilen sıcaklığa kadar ısıtılan polimerlerin parçalanmasıyla oluşan degradasyon ürünleri, soğuk halka fraksiyonunda (CRF, Cold Ring Fraction) toplandı. CRF terimi ilk olarak McNeill tarafından kullanılmıştır.

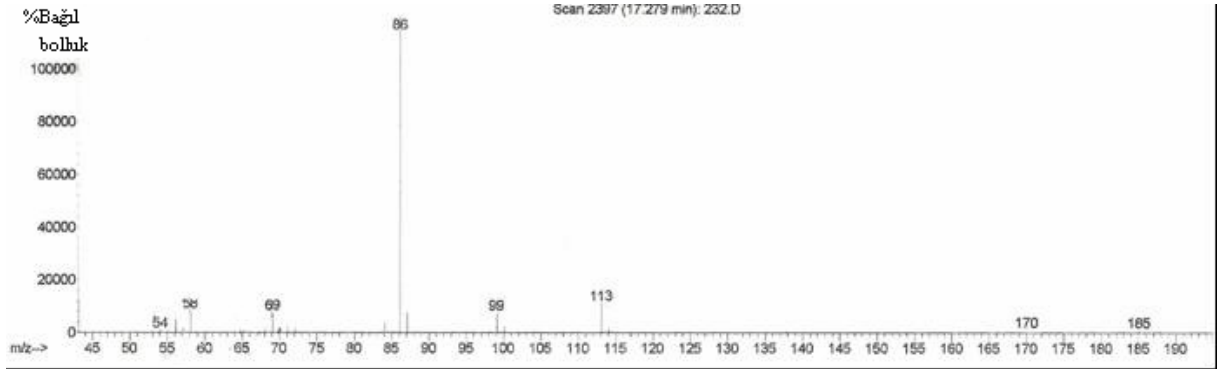
3.15.1 Poli(DEAEMA)'ın Degradasyonunda GC-MS ile Ürün Analizi

ATRP yolu ile hazırlanan Poli(DEAEMA) oda sıcaklığından 350 °C'ye kadar ısıtılarak elde edilen CRF'deki degradasyon ürünleri arasında monomer en önemli ürün olduğu anlaşıldı. Çalışmadaki GC kromatogramı Şekil 3.45 ve GC'deki 3 nolu ürünün MS spektrumu da Şekil 3.46'de verildi. CRF ve -196 °C'de tutulan fraksiyonun FT-IR spektrumları, sırasıyla Şekil 3.47 ve Şekil 3.48'de gösterilmiştir. Diğer taraftan ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları da Şekil 3.49 ve 50'de gösterilmiştir.

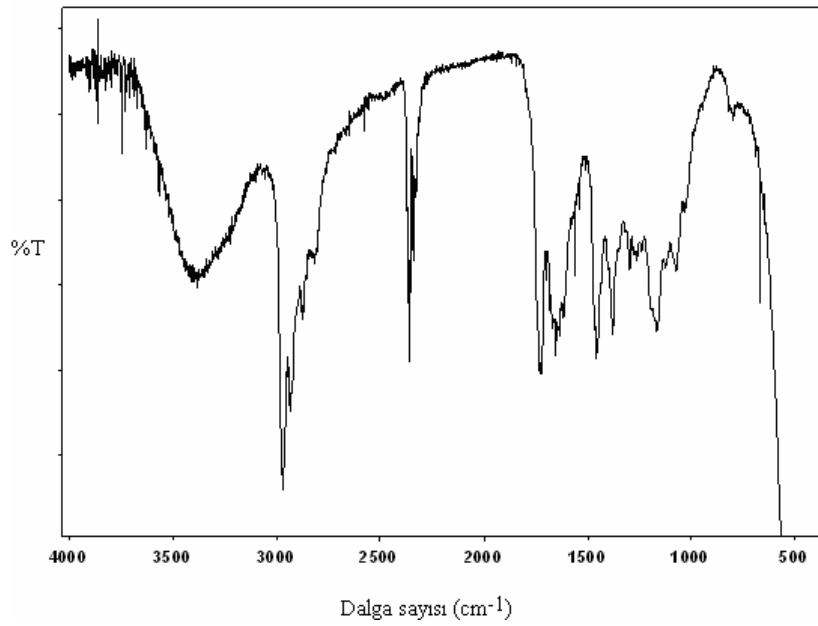


Şekil 3.45 ATRP ile hazırlanan poli(DEAEMA)'ın 350 °C'ye kadar degradasyonu ile

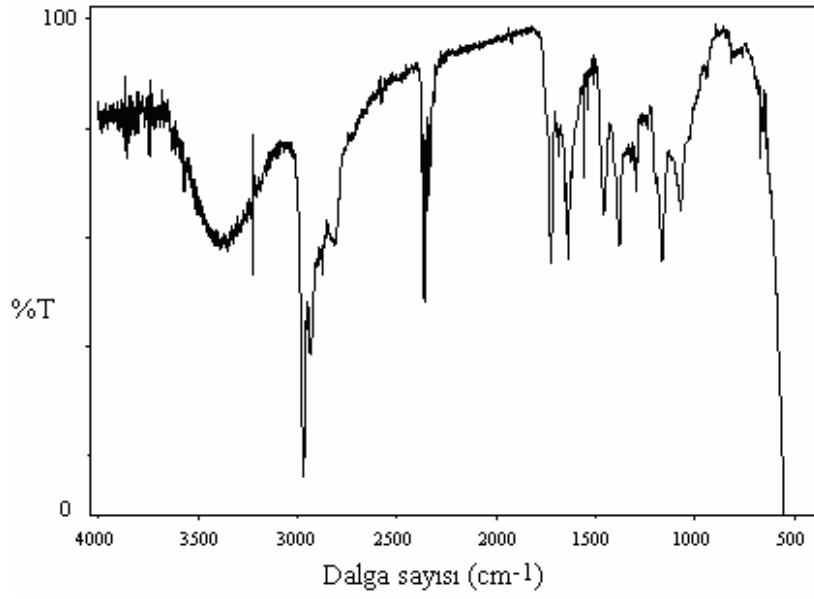
CRF'nin Gaz kromatogramı



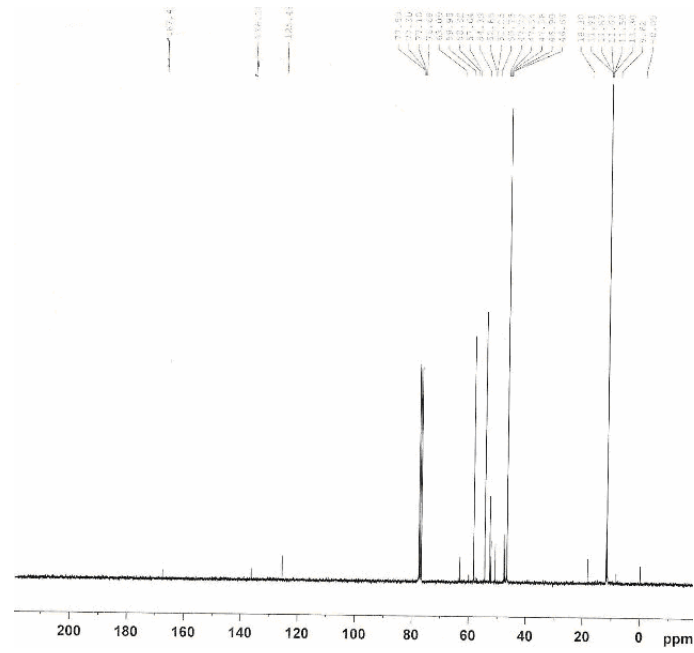
Şekil 3.46 ATRP ile hazırlanan poli(IBMA)’ın 350 °C’ye kadar degradasyonu ile -196 °C’de tutulan fraksiyonun 3. nolu bileşenin (Şekil 3.45’e göre) kütle spektrumu (MS).



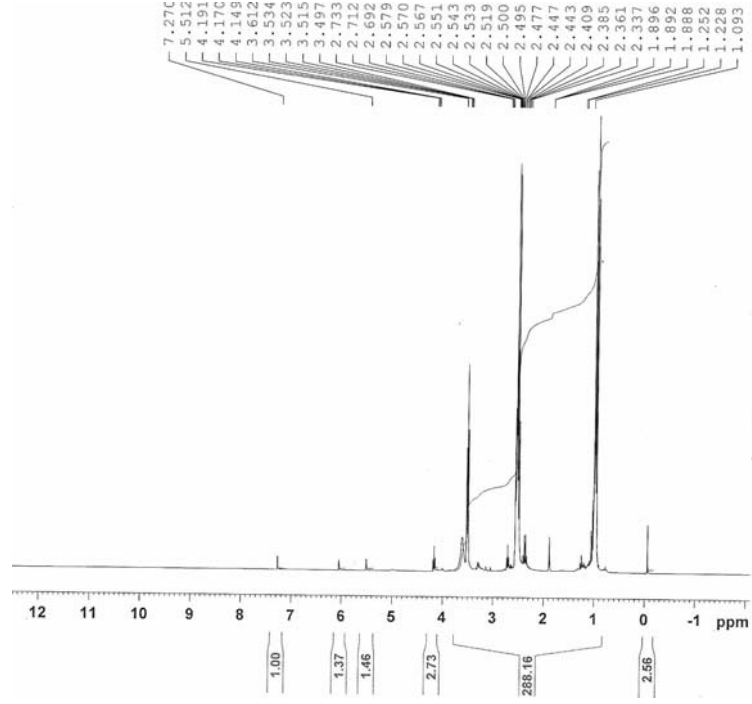
Şekil 3.47 Poli(DEAEMA)’ın 350 °C’ye kadar degradasyonu ile oluşan CRF (soğuk halka fraksiyonu)’nin FT-IR spektrumu



Şekil 3.48 Poli(DEAEMA)'ın 350 °C'ye kadar degradasyonu ile oluşan -196 °C de toplanan fraksiyonun FT-IR spektrumu



Şekil 3.49 Poli(DEAEMA)'ın 350 °C'ye kadar degradasyonu ile oluşan -196 °C de tutulan fraksiyonun ^{13}C -NMR spektrumu

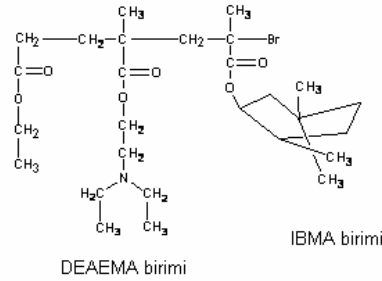


Şekil 3.50 Poli(DEAEMA)'ın 350 °C'ye kadar degradasyonu ile oluşan -196 °C de tutulan fraksiyonun ^1H -NMR spektrumu

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada, atom transfer radikal polimerizasyon metodu ile katalizör sistem olarak CuBr/bpy ve başlatıcı olarak etil 2-bromoasetat kullanılarak 110°C’de amfifilik karakterde 2-dietilaminoetil metakrilat (DEAEMA), izobornilmetakrilat (IBMA) ve stiren (St) ile homo- ve kopolimerler hazırlandı. Aynı metotla fenasil metakrilat’ın homopolimerizasyonu 70, 80, 90 ve 100°C de çalışılırken 90 °C de metilmetakrilat ile bir seri kopolimeri hazırlandı. ATRP ile hazırlanan poli(DEAEMA), FT-IR (Şekil 3.1), ¹H-NMR (Şekil 3.2) ve ¹³C-NMR (Şekil 3.3) ile karakterize edildi. FT-IR spektrumunda 1731 cm⁻¹ deki C=O gerilmesi, ¹H-NMR spektrumundaki ester oksijenine komşu metilen protonlarının (-OCH₂) 4.03 ppm deki sinyali, ¹³C-NMR spektrumundaki 63.2 ppm deki sinyal (-C-O- karbonu) yapıyı desteklemektedir. GPC ile ölçülen sayıca ortalama molekül ağırlıkları zamanın bir fonksiyonu olarak grafiğe alındı. İki farklı GPC kromatogramları Şekil 3.4 de, Zamana karşı-Mn ve HI değişim grafiği Şekil 3.5 de gösterildi. Grafikten, molekül ağırlığının zamanla artış göstermesi ortamda ciddi ölçüde sonlanmaların olmadığı anlamına gelir ve bu da yaşayan-kontrollü polimer sentezinin bir kanıtıdır.

ATRP metoduyla DEAEMA ile IBMA’nın bir seri kopolimerizasyonu gerçekleştirildi.. Hazırlanan kopolimerlerin yapısı (Şema 4.1) FT-IR (Şekil 3.6), ¹H-NMR (Şekil 3.7) ve ¹³C-NMR (Şekil 3.8) teknikleriyle karakterize edildi.

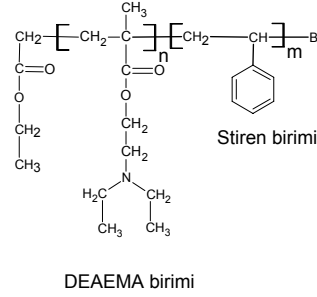


Şema 4.1. Poli(DEAEMA-ko-IBMA)’ın yapısı

Poli(DEAEMA-ko-IBMA)’ın ¹H-NMR spektrumları, DEAEMA’nın -OCH₂ protonlarını 4.03 ppm de, IBMA’nın -OCH- protonunu 4.33 ppm de gösterdi. FT-IR spektrumlarına göre kopolimer serisinde DEAEMA birimleri arttıkça 735 cm⁻¹ de azot çevresindeki CH₂ gruplarının C-H düzlem dışı eğilme titreşimlerinin arttığını gösterdi. ¹³C-NMR spektrumunda ise 62 ppm deki sinyal DEAEMA için 82 ppm deki sinyal de IBMA için karakteristiktir.

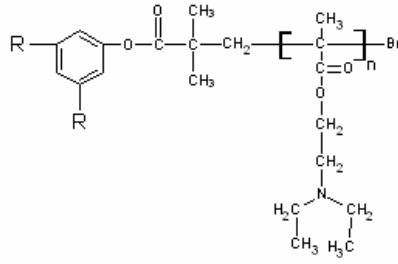
ATRP metoduyla DEAEMA ile St’in bir seri kopolimerizasyonu yapıldı. Poli(DEAEMA-ko-St)’in yapısı (Şema 4.2) FT-IR (Şekil 3.9) ve ¹H-NMR (Şekil 3.10) ile

karakterize edildi. FT-IR ile St birimleri için 1601 cm^{-1} deki C=C gerilmesi, DEAEMA için 1729 cm^{-1} deki C=O gerilmesi en önemli bandlardır.



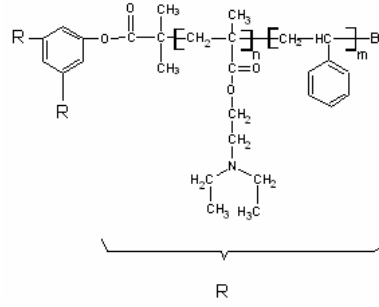
Şema 4.2. Poli(DEAEMA-ko-St)'nin yapısı

1,3,5-(2'-bromo-2'-metilpropiyonato)benzen (BMPB) başlatıcısı kullanılarak DEAEMA ile St'in atom transfer radikal kopolimerizasyonu $[\text{CuBr}]:[\text{bpy}]:[\text{BMPB}] = [3:6:1]$ ortamında $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ de yapıldı. Üç kollu kopolimerin yapısı Şema 4.3 de verilmiştir.



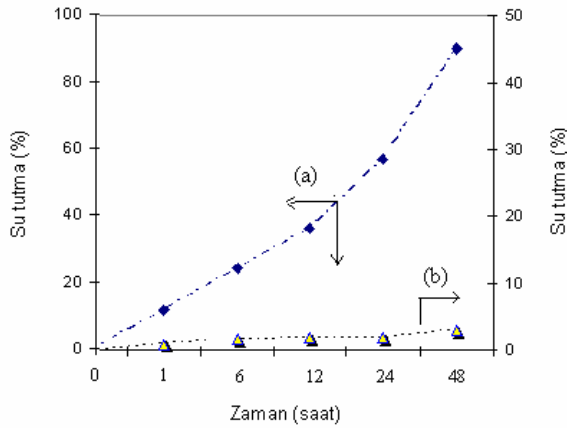
Şema 4.3 Üç kollu poli(DEAEMA)'ın yapısı

Üç kollu poli(DEAEMA-b-St)(Şema 4.4) FT-IR ve ^{13}C -NMR teknikleriyle karakterize edildi ve üç kollu poli(DEAEMA)'ınki ile karşılaştırıldı. FT-IR spektrumunda (Şekil 3.16) görülen en önemli değişiklik makrobaşlatıcının uç grubundaki bromo komşu 1784 cm^{-1} deki C=O gerilmesinin ortadan kaybolmasıdır. Şekil 3.15 de verilen ^{13}C -NMR spektrumundaki 128-130 ppm deki sinyallerin varlığı makrobaşlatıcıya stiren birimlerinin katılmasını gösteren diğer bir kanıttır. GPC ile ölçülen makrobaşlatıcının sayıca ortalama molekül ağırlığı $M_n=4400$ (Şekil 3.17 a) iken blok kopolimerde $M_n=19300\text{ gr/mol}$ olarak ölçüldü. Bu, blok kopolimerde zincir başına yaklaşık 47 stiren birimlerinin olduğu anlamındadır. Aynı zamanda blok kopolimerin oluşumu üç kollu poli(DEAEMA)'ın yaşayan ve iyi tanımlanabilir karakterde olduğunu göstermektedir.

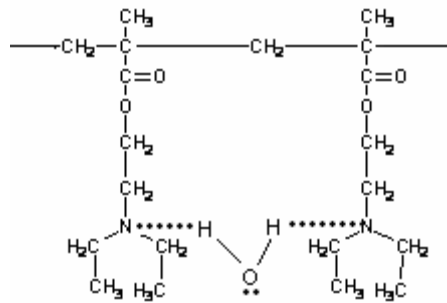


Şema 4.4 Üç kollu Poli(DEAEMA-b-St)'ın yapısı

Amfifilik karakter taşıyan poli(DEAEMA) ve poli(DEAEMA0.15-ko-IBMA) kendi ağırlığına oranla absorbladığı su miktarı yani su tutma kapasitesi araştırıldı. Bunun için oda sıcaklığında belirli miktarda polimerler deiyonize edilmiş su içerisinde tutularak istenilen sürelerde çıkarılarak polimer tartımları yapıldı. Buradan su tutma kapasitesi % olarak hesaplandı. Zamanın bir fonksiyonu olarak Şekil 4.1 de olduğu gibi grafiğe alındı. Poli(DEAEMA) ve poli(DEAEMA0.15-ko-IBMA)'ın yapısında DEAEMA birimlerindeki azot, oksijen gibi heteroatomların Şema 4.5 deki gibi H₂O ile güçlü hidrojen bağları yapmaları sonucu suya karşı ilginin yüksek olması beklenen bir sonuçtur. Kopolimer bileşiminde %85 IBMA birimleri olduğunda polimerin su tutma kapasitesi önemli ölçüde azalmaktadır.



Şekil 4.1 a)Poli(DEAEMA) ve b) poli(DEAEMA0.15-ko-IBMA)'ın zaman karşı su tutma kapasitesi



Şema 4.5. Poli(DEAEMA)-H₂O ilişkisi

Polimerlerde dielektrik özelliklerin değişimi; elektronik, iyonik, moleküler ve polarlanabilirliğin bir sonucudur. Bu özellikler polimerlerin fiziksel ve kimyasal yapılarıyla ilişkilidir. Polimerlerin morfolojik davranışları teknolojik açıdan son derece önemli olduğu da bir gerçektir. Polimerlerde dielektrik özellikler frekansla değişir. Örneğin seri ve paralel kapasitans, dielektrik sabiti, konduktans ve admittans gibi parametreler dielektrik parametreleri olarak tanımlananlar arasındadır. Dielektrik deneyleri alternatif (AC) ve doğru akım deneyleriyle (DC) yapılmaktadır. Dielektrik deneyinde AC katı bir malzemeye uygulandığında alternatif bir elektriksel polarlaşma meydana gelir. Bu çalışmada, önce DEAEMA su ve THF ortamında, poli(DEAEMA) ise önce su ve THF ortamında, sonra HCl(aq) ile tuzu oluşturularak çözelti ortamlarında frekansın bir fonksiyona olarak Cp, Cs Gp, gibi dielektrik parametreler ölçüldü (Şekil 3.18-19). DEAEMA'nın, Gp, iletkenliği 200 KHz'e kadar arttı ve 117 μ S'i gösterdi. Poli(DEAEMA) ise aynı frekansta 24.9 μ S i gösterdi. Poli(DEAEMA) homopolimerinin mol sayısına eşit HCl(aq) ilave edildiğinde aynı frekansta 7.2 mS, 400 KHz de 9.4 mS, 600 KHz de 10.1 mS i gösterdi. Poli(DEAEMA)'a göre önemli ölçüde görülen bu artış HCl'ün DEAEMA azotuyla iyonik çözelti meydana getirdiğini gösterir.

Poli(DEAEMA0.20-ko-IBMA), poli(DEAEMA0.80-ko-IBMA) ve poli(DEAEMA0.15-ko-St) üç farklı kopolimer yaklaşık 5 ton basınç altında disk yardımıyla tablet haline getirilerek altın kondaktörler yardımıyla Cp, Gp, DF ve dielektrik sabitleri gibi parametreler ölçüldü.

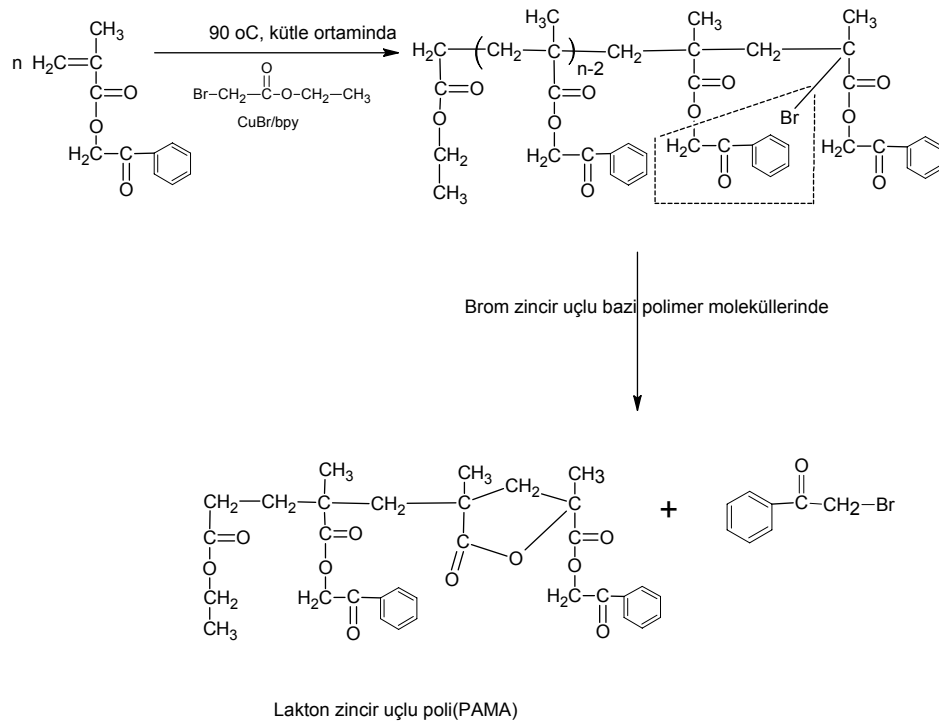
Dielektrik sabitleri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı.

$$\epsilon = C \frac{d}{\epsilon_0 A}$$

Burada, d = kalınlık, A = etki alanı, ϵ_0 boşluğun geçirgenliği ve ϵ dielektrik sabitidir. Dielektrik özellikler Şekil 3.21. şekil 3.22. Şekil 3.23 de verilmiştir. Her bir kopolimer için artan frekansla dielektrik sabitinin azaldığı gözlemlendi. Bu, muhtemelen ara yüzeylerin polarlanabilirliğinin bir göstergesidir. Camsı geçiş sıcaklığının altında hareketsiz ve donuk olan polimer moleküllerinde polimer zincirlerinin bir kapasitör olarak hareket etmesi için alternatif alanda polarlaşma olur. Her iki kopolimer bileşiminde DEAEMA birimleri arttıkça dielektrik sabitinde azalma olduğu gözlenirken iletkenliğinde de önemli ölçüde artma gözlemlendi.

Çalışmada kullanılan bir başka monomer fenasilmetakrilattır. Fenasilmetakrilat'ın atom transfer radikal polimerizasyon metodu ile homo- ve kopolimerizasyonu çalışıldı. Bu amaçla önce 70, 80, 90 ve 100 °C de etil 2-bromoasetat başlatıcısı, CuBr/bpy katalizöründe kütle polimerizasyonu homopolimeri sentezlendi. Diğer taraftan poli(PAMA)'ın uç gruplarını karşılaştırmak amacıyla serbest radikal polimerizasyon metodu ile de homopolimeri hazırlandı. Poli(PAMA), FT-IR (Şekil 3.24) ve ¹³C-NMR (Şekil 3.25) ile karakterize edildi. Şekil 3.24 de

görüldüğü gibi her iki yöntemle hazırlanan poli(PAMA)'nın 1736 cm^{-1} (ester $\text{C}=\text{O}$) ve 1705 cm^{-1} (keton $\text{C}=\text{O}$) de iki ortak bandı görülmektedir. İlaveten ATRP yoluyla hazırlanan poli(PAMA) 1775 cm^{-1} de yeni bir $\text{C}=\text{O}$ bandını gösterdi. Serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanan poli(PAMA)'ninde görülmeyen ancak ATRP yoluyla hazırlananıninde gözlenen 1775 cm^{-1} deki küçük band beş üyeli bir lakton halkasının oluşumunu karakterize ettiği önerildi. Zincir ucundaki bu lakton halkasının oluşumu için Şema 4.6 da görüldüğü gibi uçtan ikinci birimdeki ester oksijeninin uç birimdeki Br atomunu nükleofilik olarak çıkarması ve fenasil grubunun Br atomunu yakalamasıyla fenasilbromür'ün ayrılmasıyla sonuçlanan bir mekanizma önerildi. Bu lakton zincir ucu içeren ölü bir polimer oluşumu demektir. Bu sonlanma şekli polimerizasyonun yaşayan karakterini azaltmaktadır. Aynı zamanda ATRP süresi 30 saatten 120 saate çıkarıldığında molekül ağırlığının önemli ölçüde niçin artmadığını da açıklar. ATRP şartları 70°C den 100°C 'ye değiştirildiğinde 1775 cm^{-1} deki lakton halkasındaki $\text{C}=\text{O}$ gerilmesinin şiddeti de artmaktadır. GPC ölçümleri 90°C de oluşan poli(MMA)'nın sayıca ortalama molekül ağırlığını 2800, heterojenlik indisini 1.16 gösterdi. Bu yüksek sıcaklıklarda lakton uçlu poli(PAMA) moleküllerinin sayısında önemli ölçüde artış olduğu anlamındadır. İyi tanımlanabilen polimerlerin molekül ağırlıklarının 1000 ile 150000 arasında olduğu bilinmektedir[64].



Şema 4.6 Zincir ucunda lakton halkasının oluşumuyla birlikte fenasilbromür'ün ayrılması

PAMA'nın polimerizasyonu üzerine zaman ve sıcaklığın etkisi araştırıldı. Bu amaçla polimerizasyon sıcaklığı 70 °C den 100 °C ye değiştirilirken zaman 120 saat de sabit tutuldu. Artan sıcaklıkla molekül ağırlıkları azalırken polidispersiteleri de oldukça küçük olduğu görüldü ($1.057 < Mw/Mn < 1.075$). Bu nedenle, çalışılan koşullarda sıcaklık arttıkça PAMA'nın molekül ağırlığının azalmasından dolayı polimerizasyonun iyi kontrol edilemediği anlaşılmaktadır. Sonuçlar Tablo 4.1 de özetlenmiştir.

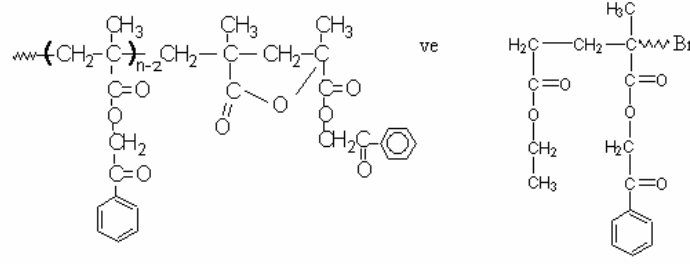
Table 4.1 120 saat için çeşitli sıcaklıklarda PAMA'nın atom transfer radikal polimerizasyonu

Sıcaklık (°C)	*%Dönüşüm	Mn	Mw/Mn
70	24	4000	1.057
80	21	3800	1.054
90	20	3400	1.046
100	18	2750	1.075

*Dönüşümler gravimetrik olarak ölçüldü.

ATRP metoduyla hazırlanan poli(PAMA)'nın ^{13}C -NMR spektrumu 176.8 ppm de lakton halkasındaki C=O karbonu, 81 ppm de kuaternar C, 26.6 ppm da CH_3 karbonlarının varlığı zincir ucundaki fenasilbromürün ayrılmasıyla lakton halkasının, dolayısıyla fenasilbromür, oluşumunun diğer önemli bir kanıtıdır.

Şimdiye kadar yapılan çalışmalar arasında benzilmetakrilatın aynı yöntem ve aynı koşullarda 80 °C ile 100 °C arasında atom transfer radikal polimerizasyonunda brom zincir uçlu moleküller dışında benzilbromürün ayrılması sonucunda lakton halkasının oluştuğu da belirtilmiştir [65]. Bunun dışında metilmetakrilat'ın ATRP koşullarında lakton zincir uçlu poli(MMA) molekülleri, doymuş ve doymamış uçlu poli(MMA) moleküllerin de oluştuğu MALDI-TOFF tekniğiyle karakterize edilmiştir[66]. Poli(PAMA)'yı [Poli(PAMA)(Mn=2800, Mw/Mn=1.6)] makrobaşılatıcı olarak kullanılarak MMA'nın atom transfer radikal polimerizasyonu ile blok kopolimeri 90°C de CuBr/2,2'-bpy katalizörlüğünde sentezlendi. Blok kopolimerin GPC eğrisi sayıca ortalama molekül ağırlığı Mn=13600, heterojenlik indisini 1.46 gösterdi. Blok kopolimer oluşumunda molekül ağırlığındaki artış Şema 4.7 de görüldüğü gibi polimer molekülleri arasında bazı lakton uçlu moleküller dışında brom zincir uçlu moleküllerin de olduğunu kanıtlamaktadır.



Şema 4.7. PAMA'nın atom transfer radikal polimerizasyonu ile oluşan poli(PAMA)'ın yapıları

PAMA'nın atom transfer radikal polimerizasyonu üzerine t-BMA'nın etkisini araştırmak için iki farklı oranlarda kopolimer sentezi yapıldı ve zamana bağlı molekül ağırlığının ve heterojenlik indisindeki değişimler araştırıldı. GPC eğrileri Şekil 3.29 da verilmiştir. t-BMA'nın polimerizasyonu ile aynı sıcaklıkta zaman arttıkça molekül ağırlığında artış gözlenirken aynı eğilim t-BMA ile PAMA'nın kopolimerizasyonunda da gözlemlendi. Bu t-BMA'nın polimerizasyonunda önemli sonlanmaların olmadığını, yaşayan ve iyi tanımlanabilir bir polimer karakterini tanımlamaktadır. PAMA'nın t-BMA ile kopolimerizasyonunda t-BMA derişimi arttıkça lakton oluşma eğilimi önemli ölçüde azalmaktadır. Sonuçlar Tablo 4.2 de özetlenmiştir.

Table 4.2 PAMA t-BMA monomerlerinin homo- ve kopolimerizasyonu ve GPC verileri (90 °C).

Polimer	^a [Monomer]/[Başlatıcı]	Zaman(saat)	Mn(GPC)	Mw/Mn
1 Poli(t-BMA)	100:1	1	8200	1.03
2 Poli(t-BMA)	100:1	11	64000	1.11
3 Poli(t-BMA)	100:1	30	113000	1.26
4 Poli(t-BMA%75-co-PAMA)	100:1	30	9500	2.11
5 Poli(t-BMA%25-co-PAMA)	100:1	30	3400	1.31
6 Poli(PAMA)	100:1	30	2800	1.16

^a Katalizör sistem: CuBr/bpy, başlatıcı: etil 2-bromoasetat

ATRP yoluyla PAMA'nın metilmetakrilat ile bir seri kopolimerizasyonu [CuBr]:[bpy]:[EBA]=[1:2:1] 110 °C de çalışıldı. Kopolimerlerde PAMA'nın artan molar fraksiyonu ile sayıca-ortalama molekül ağırlığının azalışı muhtemelen lakton halka oluşumundaki artışındandır. Lakton oluşumunun radikal ya da iyonik mekanizmayla mı oluştuğu bilinmemesine rağmen ortamda fenasil radikali veya karbo katyonun kararlılığı önemlidir. Hem fenasil radikali hem de fenasil karbokasyonu, etil radikali ile etil

karbokasyonunkinden daha kararlı olmasından dolayı poli(PAMA-ko-MMA)'da PAMA birimlerinin artışıyla beş üyeli bir lakton oluşumunun arttığı önerilebilir. Bu nedenle kopolimerde ortalama molekül ağırlığının azalması polimerizasyonda MMA birimlerinin kontrollü polimerizasyon dönüşümünde önemli rol oynadığını gösterir. Sonlanan kopolimerler bağıl olarak dar polidispersite ($1.10 < M_w/M_n < 1.79$) gösterdi. Bazı kopolimerlerin GPC eğrileri Şekil 3.28'de gösterilmiştir. Kopolimerlerde molekül ağırlığının biraz yayvan görülmesi istenmeyen yan reaksiyonlar (lakton halkası oluşumu gibi), transfer ve sonlanma reaksiyonlarının bir sonucu olabilir. Bu nedenle, ATRP de sonlanma ve diğer yan reaksiyonların ATRP de olduğu bilinmektedir [67].

DEAEMA ile IBMA, DEAEMA ile St ve PAMA ile MMA'ın bir seri kopolimerleri hazırlandı. Kopolimer bileşimleri $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarıyla belirlendi. ATRP yoluyla hazırlanan DEAEMA—IBMA kopolimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 3.7'de gösterildi. Aşağıdaki eşitlik yardımıyla kopolimer bileşimleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 3.14 de verildi.

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

m_1 = DEAEMA'ın mol fraksiyonu, m_2 =IBMA'ın mol fraksiyonu

Kopolimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.7) 4,03 ppm ve 4,35 ppm deki sinyaller sırasıyla DEAEMA ve IBMA birimlerindeki $-\text{OCH}_2-$, OCH protonlarına aittir. Bu sinyallerin integral yüksekliklerinden kopolimer bileşimleri hesaplandı. DEAEMA(1) ve IBMA'ın(2) çeşitli başlangıç bileşimleri ve kopolimer bileşimleri Tablo 4.3 de verilmiştir. ATRP yoluyla DEAEMA ile IBMA'ın monomer reaktivite oranlarını belirlemek amacıyla Kelen-Tüdös eşitliği [$\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \xi - r_2 / \alpha$] kullanıldı. K-T yöntemine göre η 'e karşı ξ grafiğe alındı. Grafiğin doğru denklemleri kullanılarak DEAEMA ve IBMA'ın sırasıyla K-T yöntemiyle $r_1 = 0,76$ ve $r_2 = 0,70$ olarak belirlendi. IBMA'nın monomer reaktivite oranı DEAEMA'inkine oldukça yakındır. Görünür şekilde IBMA uçlu büyüyen radikaller DEAEMA monomerine katılmaya önemli ölçüde eğilim gösterirken, DEAEMA uçlu radikaller de IBMA monomerine önemle katılmayı tercih etmektedir. Kopolimer zincirinde monomerik birimlerden IBMA'ın biraz daha zengin olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 4.3 DEAEMA ve IBMA'nın kopolimerizasyonunda başlangıç komonomer bileşimleri ve

kopolimer bileşimleri ^a				
Örnek		DEAEMA birimlerindeki -OCH ₂ -	IBMA birimlerindeki -OCH-	
No	M ₁ ^b	protonlarının integral yükseklikleri	protonlarının integral yükseklikleri	m ₁ ^c
1 ^a	0.90	10	1	0.84
2	0.80	8	1	0.80
3	0.65	15	3	0.71
4	0.50	11	5	0.52
5	0.35	8	8	0.33
6	0.20	4	8	0.20
7	0.10	2	6	0.14

a: Kopolimerizasyon şartları; [DEAEMA]:[IBMA]:[CuBr]:[bpy]=90:10:1:2, at 110°C

b: DEAEMA'nın mol fraksiyonu, c: Kopolimerde DEAEMA'nın mol fraksiyonu

DEAEMA ile St kopolimerin ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.10) 6.7-7.2 ppm'deki aromatik protonların 4.03 ppm'deki -OCH₂- (DEAEMA birimlerindeki) protonların integral yüksekliklerinden kopolimer bileşimleri hesaplandı.

DEAEMA(1) ve St'in(2) çeşitli monomer bileşimlerindeki başlangıç ve deneysel bileşimleri Tablo 3.16 ve 3.17'de verilmiştir. Bu verilerden DEAEMA-St için monomer reaktivite oranları yukarıda bahsedildiği gibi K-T yöntemiyle Şekil 3.36 grafiğindeki doğru denkleminde yararlanarak $r_1=1.2$ ve $r_2=2.3$ olarak hesaplandı. Bu kopolimerizasyonda komonomer uçlu radikallerin kendi monomerlerini katma eğilimlerinin diğer monomeri katma eğiliminden daha yüksek olduğu görüldü. Özellikle stiren birimlerinde bir bloklaşmanın olduğu söylenebilir.

PAMA ile MMA'nın monomer reaktivite oranlarını belirlemek amacıyla ATRP metodu kullanıldı. Kopolimer bileşimleri ¹H-NMR spektrumlarıyla belirlendi. Poli(PAMA-ko-MMA)'nın ¹H-NMR spektrumundaki (Şekil 3.27) 7,2-8,0 ppm'deki sinyaller kopolimerdeki PAMA birimlerine ait aromatik protonları gösterirken, 3,69 ppm'deki sinyal MMA birimlerindeki oksijene bağlı metil protonlarına aittir. Kopolimerdeki PAMA ve MMA bileşimleri belirlenirken aromatik protonlar ile alifatik protonların integral yüksekliklerinden yararlanarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla PAMA ve MMA bileşimleri hesaplandı.

$$C = \frac{\text{aromatik protonları Integral yükseklikleri}}{\text{OCH}_3 \text{ protonlarının integral yükseklikleri}} = \frac{5m_1}{3m_2}$$

m_1 = PAMA'nın mol fraksiyonu, m_2 =MMA'nın mol fraksiyonu

Tablo 3.18 başlangıç ve kopolimerdeki komonomer bileşimlerini gösteriyor. Tablo 3.18'deki veriler kullanılarak PAMA ile MMA'nın ATR kopolimerizasyonu için K-T, F-R

parametreleri hesaplandı. Her iki sistem için ξ 'ya karşı η , H'ye karşı G grafikleri çizilerek r_1 ve r_2 belirlendi. Diğer taraftan Tidwell-Mortimer yöntemiyle de monomer reaktivite oranları hesaplanarak birbirleriyle karşılaştırılan sonuçlar Tablo 4.4 de verildi. Tablodan görüldüğü gibi üç farklı yöntemle de bulunan reaktivite oranları birbiriyle oldukça uyumludur ve PAMA uçlu büyüyen radikallerin PAMA'a katılmayı tercih ettiği, MMA uçlu büyüyen radikallerin de PAMA'a katılma eğilimi gösterdiği söylenebilir. Kopolimer zincirleri boyunca monomerik birimlerin dağılımı rastgele olmakla beraber PAMA birimlerin daha zengin olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 4.4. Üç farklı metotla monomer reaktivite oranlarının karşılaştırılması

Sistem	Metod	r_1^a	r_2	$r_1.r_2$
Atom transfer radikal kopolimerizasyonu	K-T	1.17	0.76	0.88
	F-R	1.16	0.75	0.87
	T-M	1.18	0.76	0.89

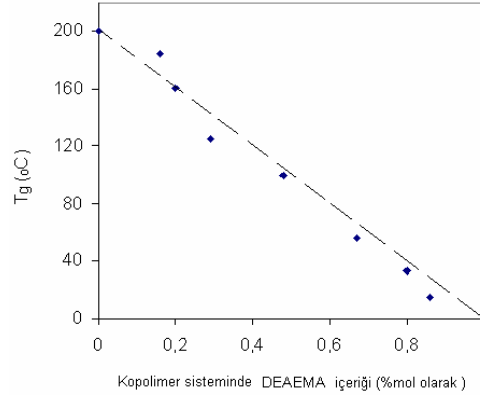
^a r_1 : PAMA'ın monomer reaktivite oranı

Homopolimer ve kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC ölçümleriyle belirlendi. ATRP yoluyla hazırlanan DEAEMA-IBMA kopolimerlerin T_g 'leri 15-184 °C arasında ölçüldü. Aynı şartlarda hazırlanan poli(DEAEMA) T_g yi 0 °C de gösterirken poli(IBMA)'ınki de 200°C dir. DEAEMA-IBMA kopolimerinin T_g eğrileri Şekil 3.30'de sonuçları Tablo 4.5 de verilmiştir.

Tablo 4.5 DEAEMA ve IBMA homo ve kopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları

Polimerler	T_g (°C)
Poli(IBMA)	200
Poli(DEAEMA0.14-ko-IBMA)	184
Poli(DEAEMA0.20-ko-IBMA)	161
Poli(DEAEMA0.33-ko-IBMA)	125
Poli(DEAEMA0.52-ko-IBMA)	100
Poli(DEAEMA0.71-ko-IBMA)	56
Poli(DEAEMA0.80-ko-IBMA)	33
Poli(DEAEMA0.84-ko-IBMA)	15
Poli(DEAEMA)	0

Kopolimerde DEAEMA bileşimine bağlı olarak Tg değişimi Tablo 4.5 de verilmiştir. Kopolimerlerin ölçülen Tg leri lineerlikten biraz negatif sapma gösterdi. Bu kopolimerde daha düşük serbest hacim oluşturduğu anlamına gelebilir.

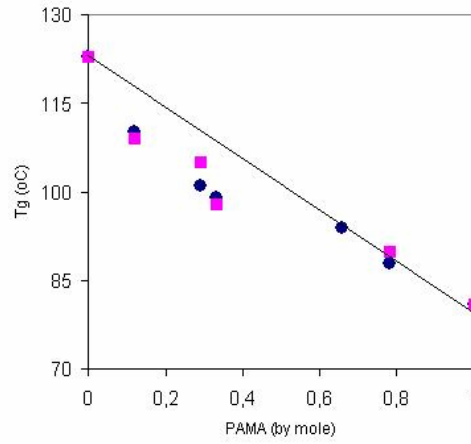


Şekil 4.2 DEAEMA-IBMA sisteminde DEAEMA bileşimine karşı Tg grafiği

DEAEMA ile St kopolimerlerinin DSC ölçümleri iki farklı geçiş gösterdi. Bunlardan Poli(DEAEMA 0.69-ko-St)'in DSC eğrisi Şekil 3.31 de gösterilmiştir. Poli(DEAEMA) ile poli(St)'in Tg leri sırasıyla 0 ve 103 °C olmasına rağmen kopolimerin DSC eğrisinde 15 ve 115 °C olarak gözlemlendi. Bu durum birimler arasında kısmen karışabilirliğin olduğu şeklinde yorumlandı.

PAMA ile MMA homo- ve kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları DTA ile 20 °C/dk ısıtma hızlarında bulundu. Homo ve kopolimerlerin DTA eğrileri hazırlanan blend polimerlerinki ile karşılaştırmalı olarak Şekil 3.34 de gösterilmiştir. Poli(PAMA) Tg'yi 81 °C olarak gösterirken literatürde belirtilen [68] ve bu çalışmada da ölçülen sindiyotaktik poli(MMA) 123 °C'yi gösterdi.

Benzer bileşimlerde kopolimerler ile blend polimerlerin Tg leri 90 °C ile 110 °C arasında ölçüldü. Blend ve kopolimerlerde PAMA'nın mol fraksiyonuna karşı Tg değişimi Şekil 4.3 de verilmiştir. Her iki sistem için gözlenen Tg değişimi negatif sapmayı gösteriyor. Bu, PAMA ile MMA karışımının biraz daha yüksek serbest hacime sahip olduğunu gösterir. Karışabilen polimerlerin tek camsı geçiş sıcaklığı gösterdiği bilinirken karışmayan bir blend polimer her bileşenin kendi camsı geçiş sıcaklığını gösterir. Bu çalışmada hazırlanan blend polimerlerin bileşenleri birbirleriyle uyumlu ve tek faz dağılımına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Öte yandan çoğu düşük molekül ağırlığına sahip polimerlerin gösterdiği davranışla uyumludur [69].



Şekil 4.3. Blend ve kopolimerlerdeki PAMA'nın ağırlık kesrine karşı Tg grafiği

Homopolimer, kopolimer ve blend polimerlerin termal bozunma davranışları TGA eğrileri kullanılarak karşılaştırmalı olarak verildi. ATRP metoduyla hazırlanan poli(DEAEMA), poli(IBMA), poli(DEAEMA-ko-IBMA), poli(DEAEMA-ko-St), poli(PAMA-ko-MMA) ve blend polimerin TGA eğrileri azot atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızı ile 500 °C ye kadar ısıtılarak elde edildi.

DEAEMA ile IBMA homo ve kopolimerlerin TGA eğrileri; poli(IBMA), poli(DEAEMA0.84-ko-IBMA), poly(DEAEMA0.52-ko-IBMA), poli(DEAEMA0.33-ko-IBMA) ve poli(DEAEMA) için Şekil 3.30 da gösterilmiştir. Bunlardan poli(DEAEMA)'ın bozunmasının iki kademe olduğu görüldü. İlk kademe 220 °C de başlarken ikinci kademe 390 °C da başlamaktadır. Poli(IBMA) ise 260 °C de bozunmaya başladı. DEAEMA-IBMA kopolimerlerinin bozunma sıcaklıkları ise iki homopolimerinki arasında görüldü. Kopolimerlerde IBMA bileşimine bağlı olarak termal kararlılıkta artış gözlemlendi. Homo ve kopolimerlerin TGA sonuçları Tablo 4.6 da özetlenmiştir.

Table 4.6. ATRP metoduyla hazırlanan DEAEMA, IBMA homo- ve kopolimerinin TGA sonuçları

Polimer	^a T _i (°C)	^b T ₅₀ (°C)	300 °C de %Ağırlık kaybı	350 °C de %Ağırlık kaybı	400°C de %Ağırlık kaybı
Poli(DEAEMA)	220	348	13	51	63
Poli(IBMA)	260	275	86	92	6
Poli(DEAEMA84%-ko- IBMA)	222	348	13	52	62
Poli(DEAEMA52%-ko- IBMA)	236	325	16	64	76
Poli(DEAEMA14%-ko- IBMA)	260	307	38	78	86

a: Başlangıç bozunma sıcaklığı

ATRP yoluyla 90 °C de hazırlanan poli(PAMA)’nın bozunması üç basamakta oluştu. Bunlardan ilk basamak 210-300 °C aralığında, daha hızlı bir bozunmayı gösteren ikinci basamak 300-350°C aralığında ve ilk iki basamağa göre daha yavaş olan üçüncü basamak 350-500 °C aralığında gözlemlendi. Aynı şartlarda hazırlanan poli(MMA) iki kademeli bir bozunma gösterdi. İlk basamak 273 °C ile 340 °C arasında oluşurken ikinci basamak 340 °C ile 440 °C aralığındadır. Poli(PAMA), poli(MMA), iki kopolimer ve bir blend polimerin TGA eğrileri Şekil 3.41 de gösterilmiştir. Bütün polimerler iki basamaklı bir termal degradasyon gösterdi. İlk rastgele zincir kırılması kopolimer ve blend polimerin bileşimine bağlı olarak 210 °C ile 370 °C arasında, ikinci basamak 350 °C ile 450 °C arasında oluştu. Hem kopolimer hem de blend polimerde PAMA bileşiminin artışıyla termal kararlılığın arttığı anlaşıldı. Bahsedilen polimerlerin TGA sonuçları Tablo 4.7 de özetlenmiştir.

Table 4.7 ATRP metoduyla hazırlanan PAMA, MMA homo- ve kopolimerinin TGA sonuçları

Polimerler	^a T _i (°C)	^c T _{%50} (°C)	300°C de ağırlık kaybı(%)	350°C de ağırlık kaybı(%)	400°C deki (%) artık
Poli[PAMA]	215	325	19	63	29
Poli[MMA]	272	365	3	35	8
Poli(PAMA78%-ko-MMA)	211	350	15	50	2
Poli(PAMA12%-ko-MMA)	240	340	28	36	5
Poli(PAMA33%-ko-MMA)	245	360	18	54	19
^d Poli(PAMA)66%-Poli(MMA)	212	330	22	67	18
^d Poli(PAMA)33%-Poli(MMA)	215	329	22	73	12

^aBaşlangıç bozunma sıcaklığı, ^bSon bozunma sıcaklığı, ^c50% Ağırlık kaybındaki bozunma sıcaklığı, ^dBlend polimer

Poli(DEAEMA)’ın termal bozunma kinetiğini çalışmak için MHRK metodu kullanıldı. Şekil 3.42 deki gibi değişik ısıtma hızlarında TGA eğrilerinde görülen iki kademeli bozunan poli(DEAEMA) değişik ağırlık kayıplarında 1/T ye karşı log(ısıtma hızı) nın lineer grafiğinden ΔE hesaplandı. Böylece poli(DEAEMA) için elde edilen aktivasyon enerjileri, E_a, Tablo 3.19 de verilmiştir. Birinci kademe için ortalama aktivasyon enerjisi, E_a=43.4 kJ/mol, ikinci kademe için 94.8 kJ/mol olarak bulundu. Ho ve arkadaşları tarafından poli(metilmetakrilat) için hesaplanan 169.5 kJ/mol [70] kadar termal bozunmaya ait aktivasyon enerjisinden daha küçük olduğu görüldü. Diğer taraftan bir kondensasyon polimeri

olan substitue olmuş *p*-phenylenevinylene ve hexanedioxy bloklar için MHRK metoduyla 285.3 kJ/mol olarak hesaplanan aktivasyon enerjisinden de düşük olduğu görüldü [71].

Poli(DEAEMA)'ın termal degradasyonu da çalışıldı. Önce argon atmosferinde homopolimerin degradasyonu süresince FT-IR spektrumlarındaki değişiklikler gözlemlendi. Bu amaçla NaCl pencere üzerinde hazırlanan filmler 10 °C/dk ısıtma hızıyla argon akışı altında 500 °C'ye kadar kısmi olarak ısıtıldı ve her bir basamak için FT-IR spektrumu kaydedildi (Şekil 3. 44). ATRP yoluyla hazırlanan ısıtılmamış poli(DEAEMA)'ın FT-IR spektrumu ile 330 °C ye kadar (TGA göre %25 ağırlık kaybı) ısıtılmış polimerinki benzerlik gösterdi. %25 Gibi önemli ölçüde olmasına rağmen FT-IR spektrumunda değişme olmaması 330 °C ye kadar depolimerizasyonun olduğunun bir kanıtı olabilir. 350 °C den sonraki ısıtımlarda halkalı anhidrit yapıların bir kanıtı olan 1804 cm⁻¹, 1763 cm⁻¹ ve 1022 cm⁻¹ de yeni bandlar oluşmaya başladı. Bu oluşum birçok metakrilat polimerlerinde de görülmektedir[72-74]. Sıcaklık arttıkça halkalı anhidrit yapıya karşılık gelen bandların şiddetlerinde artış olurken 1731 cm⁻¹ deki ester C=O pikinin şiddetinde azalma oldu. 400 °C nin üzerinde 1674 cm⁻¹, 1646 cm⁻¹ ve 1598 cm⁻¹ de yeni bandlar görüldü bunların ilk ikisi olefinik yapılardan diğeri aromatikleşmenin bir kanıtı olduğu söylenebilir.

Poli(DEAEMA)'ın degradasyonu ile ürün belirlemeye yönelik çalışmalar da yapıldı. Bu amaçla özel bir düzenek yardımıyla oda sıcaklığından 350°C ye kadar degradasyon ürünleri soğuk halka fraksiyonu (CRF) ve sıvı azot tuzağında (-196 °C) tutulan uçucu fraksiyon (VF) halinde toplandı. Her iki fraksiyonun içeriği FT-IR ve GC-MS ve NMR (CRF için) teknikleriyle araştırıldı. CRF nin FT-IR spektrumu 3050 cm⁻¹, 1717 cm⁻¹, 1696 cm⁻¹ 1626 cm⁻¹ dışında hemen hemen VF'ninkine benzerlik gösterdi. VF nin FT-IR spektrumu 3380 cm⁻¹ (OH), 1756 cm⁻¹, 1727 cm⁻¹ (C=O), 1696 cm⁻¹ (amiddeki veya asitteki C=O), 1667 cm⁻¹ ve 1646 cm⁻¹ (C=C) de bazı karakteristik bandları gösterdi (Şekil 3.48).

GC-MS çalışmaları, VF ve CRF nin farklı bileşimlerde benzer ürünleri içerdiğini gösterdi. Bunlar arasında 2-(dietilaminoetil)metakrilat (m/e:185) monomeri en önemlilerindendir. Şekil 3.49 ve Şekil 3.50 deki ¹H-NMR ve ¹³C-NMR monomerdeki vinil grubuna ait =CH₂ protonlarını karakterize ederken, kütle spektrumundan da m/e :185 molekül iyonunun görülmesi monomerin yapısıyla tamamen uyumluluk göstermektedir. Diğer ürünler etilamin [m/e: 99(M+), 86(b.p)], dietil 2-hidroksietilamin [m/e: 117(M+), 86(b.p)], 2-(dietilaminoetil metakrilat) (monomer) [m/e:185 (M+, çok küçük), 113, 99, 86(b.p), 69,58].

5. KAYNAKLAR

- 1) Kurbanova, R., 1996, Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler, S.Ü. Fen-Edeb. Fak. Yayınları, Konya.
- 2) Hamley, 1999, I.W. In Block Copolymers; Oxford University Pres: Oxford.
- 3) Baines, F.L., Dionisio, S., Billingham, N.C., Armes, S.P., 1996, Use of block copol. Stabi. For the dispersion poly. of str in alcoholic media, *Macromolecules*, 29, 3096.
- 4) Baines, F.L., Armes, S.P., Billingham, N.C., Tuzar, Z., 1996, Micellization of poly(2-dimethylamino ethyl methacrylate-b-methyl methacrylate) copolymers in aqueous solution, *Macromolecules*, 29, 8151.
- 5) Price, C., In Developments in Block Copolymers-1; Goodman, I., 1982, Applied Science, London.
- 6) Selb, J., Callot, Y.D., In Developments in Block Copolymers-2; Goodman, I., 1986, Applied Science, London.
- 7) Qiu, Y., Park, K., 2001, *Adv. Drug Delievery Rev.*, 53, 321.
- 8) Torchilin, V.P., 2001, Structure and design of polymeric surfactant-based drug delivery systems, *J. Contolled Release*, 73, 137.
- 9) Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., Higashimuro, T., 1995, Poly. 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.
- 10) Matyjaszewski, K., Xia, J.H., 2001, *Chem. Rev.*, 101, 2921.
- 11) Bütün, V., Bennett, C.E., Vamvakaki, M., Lowe, A.B., Billingham, N.C., Armes, S.P., 1997, Selective betainisation of tertiary amine methacrylate block copolymers, *J. Mater. Chem.*, 7, 1693.
- 12) Creutz, S., Teyssie, P., Jérôme, R., 1997, Living anionic homopolymerization and block copolymerization of (dimethylamino)ethyl methacrylate, *Macromolecules*, 30, 6.
- 13) Vamvakaki, M., Billingham, N.C., Armes, S.P., 1999, Synthesis of controlled structure water-soluble diblock copolymers via oxyanionic polymerization, *Macromolecules*, 32, 2088.
- 14) Bütün, V., Armes, S.P., Billingham, N.C., 2001, Synthesis and aqueous solution properties of near-monodisperse tertiary amine methacrylate homopolymers and diblock copolymers, *Polymer*, 42, 5993.

- 15) Anderson, B.C., Mallapragada, S.K., 2002, Synthesis and characterization of injectable, water-soluble copolymers of tertiary amine methacrylates and poly(ethylene glycol) containing methacrylates *Biomaterials*, 23, 4345.
- 16) Bütün, V., Billingham, N.C., Armes, S.P., 1998, Unusual aggregation behavior of a novel tertiary amine methacrylate-based diblock copolymer: Formation of micelles and reverse micelles in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 11818.
- 17) Liu, S., Armes, S.P., 2002, *Angew Chem. Int. Ed.Eng.*, 41, 1413.
- 18) Rademacher, J.T., Baum, M., Pallack, M.E., Brittain, W.J., Simonsick, W.J., 2000, Atom transfer radical polymerization of N,N-dimethylacrylamide, *J. Macromolecules*, 33, 284.
- 19) Liu, S., Billingham, N.C., Armes, S.P., 2001, *Angew Chem. Int. Ed.Eng.*, 40, 2328.
- 20) Lee, A.S., Bütün, V., Vamvakaki, M., Armes, S.P., Pople, J.A., Gast, A.P., 2002, Structure of pH-dependent block copolymer micelles: Charge and ionic strength dependence, *Macromolecules*, 35, 8540.
- 21) Dai, S., Ravi, P., Tam, K.C., Mao, B.W., Gan, L.H., 2003, Novel pH-responsive amphiphilic diblock copolymers with reversible micellization properties, *Langmuir*, 19, 5175.
- 22) Lim, D.W., Yeom, Y.I., Park, T.G., 2000, Poly(DMAEMA-NVP)-b-PEG-galactose as gene delivery vector for hepatocytes, *Bioconjugate Chem.*, 11, 688.
- 23) Komigaito, M., Ando, T., Sawamoto, M., 2001, Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, 101, 3689.
- 24) Kirci, B., Lutz, J.F., Matyjaszewski, K., 2002, Synthesis of well-defined alternating copolymers poly(methyl methacrylate-alt-styrene) by RAFT polymerization in the presence of Lewis acid, *Macromolecules*, 35(7), 2448.
- 25) Matyjaszewski, K., 1999, Transition metal catalysis in controlled radical polymerization: Atom transfer radical polymerization, *Chem. Eur. J.*, 11, 5.
- 26) Neugebauer, D., Matyjaszewski, K., 2002, Brush polymers with methacrylate side chains synthesized via ATRP *Am. Chem.*, S.224, 486.
- 27) Tsareusky, M.V., Sarbu, T., Gobelt, B., 2002, Synthesis of block copolymers with san segments by atom transfer radical polymerization, *Am. Chem.*, S.469.
- 28) Borner, H.G., Matyjaszewski, K., 2002, Graft copolymers by atom transfer polymerization, *Macromolecules Sym.*, 177.
- 29) Matyjaszewski, K., 2001, Practical atom transfer radical polymerization, *Am. Chem.*, 221, 29.
- 30) Shen, Y., Zhu, S., Zeng, F., Pelton, R., 2000, *Macromolecules*, 33, 5399.

- 31) Percec, V., Kim, H.J., Barbolu, B., 1997, Disulfonyl chlorides: A universal class of initiators for metal-catalyzed "living" diradical polymerization of styrene(s), methacrylates, and acrylates, *Macromolecules*, 30, 6702.
- 32) Meumon, A., Keul, H., Hocker, H., 2000, Atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene and methyl methacrylate with alpha,alpha-dichlorotoluene as initiator; a kinetic study, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 980.
- 33) Summers, G.L., Beebejaun, B.M.P., Summer, A.C., 2000, *Polym.-Int.*, 49 : 1722..
- 34) Destoroc, M., Charvat, D., Franck, X., 2000, Dithiocarbamates as universal reversible addition-fragmentation chain transfer agents, *Macromol. Rapid. Comm.*, 21 (15) : 1035.
- 35) Strissel, C., Muiyken, O., Matyjaszewski, K., 2002, Development of functionalized organomodified polysiloxanes and their use as novel macroinitiators in atom transfer radical polymerization (ATRP), *Am. Chem.*, S. 224, 481.
- 36) Tang, W., Matyjaszewski, K., 2007, Effects of initiator structure on activation rate constants in ATRP *Macromolecules*, 40, 1858.
- 37) Zhu, S., Yan, D., Zhan, G., Li, M., 2000, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 2666.
- 38) Komigaito, M., Ando, T., Sawamoto, M., 2001, *Chem. Rev.*, 101, 3689.
- 39) Destoroc, M., Bessiere, J.M., Boutevin, B., 1988, *Journal of Polymer Science*, 36, 2933.
- 40) Akar, A., 1981, *Polimer Kimyasına Giriş*, İ.T.Ü. Fen Edeb. Fak. Yayınları.
- 41) Kelen, T., Tudos, F., 1975, Analysis Of Linear Methods For Determining Copolymerization Reactivity Ratios .1. New Improved Linear Graphic Method, *Macromol. Sci.Chem.*, A 9 (1), pp. 1-27
- 42) Atsuta, M., Turner, D.T., 1983, Increased Strength Of Polyethylene-Glycol Dimethacrylate Doped With Poly(Methyl Methacrylate, *J. Mater. Sci.*, 18, 1675.
- 43) Morelli, T.A., Takemori, M.T., 1983, Fatigue Crack Advance Mechanisms In Polymers - Rubber Toughening Mechanisms In Blends Of Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) And Polystyrene, *J. Mater. Sci.*, 18, 1836.
- 44) Gross, B., Peterman, J., 1984, Synergisms Of Mechanical-Properties In Blends Of Semi-Crystalline Polymers *J. Mater. Sci.*, 19, 105.
- 45) Norton, D.R., Keller, A., 1984, On The Morphology Of Blends Of Linear And Branched Polyethylene, *J. Mater. Sci.*, 19, 447.
- 46) Galeski, A., Pracella, M., Martuscelli, E., 1984, Polypropylene Spherulite Morphology And Growth-Rate Changes In Blends With Low-Density Polyethylene, *J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed.*, 22, 739.
- 47) Legge, N.R., 1983, *Thermoplastic Elastomers Chemtech.*, 13(10), 630.

- 48) Seymou, R.B., Kauffman, G.B., 1992, Polyurethanes-A Class of Modern Versatile Materials, *J. Chem. Ed.*, 69(11), 909.
- 49) Yu, A.J., 1971, Concept Of Compatibility In Polyblends, *Adv. Chem. Ser.*, 99, 2.
- 50) Jan F.Rabek, *Experimental Methods In Polymer Chemistry*, 1980, Wiley and Sons, p.543, Stockholm.
- 51) Themistou, E., Patrickios, C.S., 2007, Synthesis and characterization of amphiphilic star copolymers of 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate and methyl methacrylate: Effects of architecture and composition, *Eur. Poly. Jour.*, 43, 84.
- 52) Amin, A., 2007, *J. Mac. Sci. Part A: Pure and App. Chem.*, Amphiphilic star homo- and block copolymers of 2-(dimethylamino) ethyl-methacrylate via atom transfer radical polymerization, 44, 329.
- 53) Hu, D., Cheng, Z., Zhu, J., Zhu, X., 2005, *Polymer*, 46, 7563.
- 54) Gan, H.L., Ravi, P., Mao, W.B., Tam, K.C., 2003, Controlled/living polymerization of 2-(diethylamino) ethyl methacrylate and its block copolymer with tert-butyl methacrylate by atom transfer radical polymerization *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.*, Vol. 41, 2688.
- 55) Carrot, G., Hilborn, J., Knauss, D.M., 1997, Synthesis, characterization and micelle formation of amphiphilic graft copolymers, *Polymer*, Vol.38, No.26, 6401.
- 56) Triftaridou, I.A., Vamvakaki, M., Patrickios, C.S., 2002, Amphiphilic diblock and ABC triblock methacrylate copolymers: synthesis and aqueous solution characterization, *Polymer*, 43, 2921.
- 57) Even, M., Haddleton, D.M., Kukulj, D., 2003, Synthesis and characterization of amphiphilic triblock polymers by copper mediated living radical polymerization, *Eur. Poly. Jour.*, 39, 633.
- 58) Mespouille, L., Degee, Ph., Dubois, Ph., 2005, Amphiphilic poly(N,N-dimethylamino-2-ethyl methacrylate)-g-poly(epsilon-caprolactone) graft copolymers: synthesis and characterisation, *Eur. Poly. Jour.*, 41, 1187.
- 59) Strandman, S., Hietala, S., Aseyev, V., Koli, B., Butcher, S.J., Tenhu, H., 2006, Supramolecular assemblies of amphiphilic PMMA-block-PAA stars in aqueous solutions, *Polymer*, 47, 6524.
- 60) Zhou, J., Wang, L., Wang, C., Chen, T., Yu, H., Yang, Q., 2005, Synthesis and self assembly of amphiphilic maleic anhydride-stearyl methacrylate copolymer, *Polymer*, 46, 11157.

- 61) Ishizu, K., Satoh, J., Sogabe, A., 2004, Architecture and solution properties of AB-type brush-block-brush amphiphilic copolymers via ATRP techniques, *Jour. of Colloidal and Interface Sci.*, 274, 472.
- 62) Haddleton, D.M., Waterson C., 1999, Phenolic Ester-Based Initiators for Transition metal mediated living polymerization, *Macromolecules*, 32:8732-8739.
- 63) Soykan C., 2000, Fenasilmetakrliat'ın glisidilmetakrilat, akrilonitril ve N-vinilpirolidon ile kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- 64) Matyjaszewski, K. and Xia, J.H., 2001, Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, 101: 2921.
- 65) Demirelli, K., Coşkun, M., and Kaya, E., 2004, Polymers based on benzyl methacrylate: Synthesis via atom transfer radical polymerization, characterization, and thermal stabilities, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 42: 5964.
- 66) I.C. D. Borman, A. T.Jackson, A. Bunn, A. L. Cutter and D. J. Irvine, 2000, Evidence for the low thermal stability of poly(methyl methacrylate) polymer produced by atom transfer radical polymerisation, *Polymer*, 41(15), 6015-6020.
- 67) Shinoda, H., Miller, P.J., and Matyjaszewski, K., 2001, Improving the structural control of graft copolymers by combining ATRP with the macromonomer method, *Macromolecules*, 34: 3186.
- 68) Park, J.H., Hwang, D.K., Lee, J., Im, S., and Kim, E., 2007, Studies on poly(methyl methacrylate) dielectric layer for field effect transistor: Influence of polymer tacticity, *Thin Solid Films*, 515: 7-8.
- 69) Nolley, E., Barlow, J.W., and Paul, D.R., 1980, Mechanical-Properties of Polypropylene-low Density polyethylene Blend, *Poly. Eng. Sci.*, 20: 364.
- 70) B.C. Ho, Y.D.Lee, W.K. Chin, 1992, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 30 (11): pp-2389-2397.
- 71) C. Y. Liao, Y. Y. Gan, Y. Zhou, Y. L. Lam and L. H. Gan, 2000, Studies of an intrinsically soluble copolymer with well-defined alternating substituted p-phenylenevinylene and hexanedioxy blocks, *Polymer*, 41(20), 7339-7346.
- 72) K. Demirelli, M. Coskun, M. Dogru, 2000, *Polym. Degrad. Stab*, 69,237.
- 73) K. Demirelli, A. Kurt, M. Coskun, 2004, *European Polymer Journal*, 40 (3): pp-451-457.
- 74) I.C. McNeill, D.Neil, 1970, *European Polymer Journal*, 6(4): 569.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılı Elazığ doğumluyum. İlk, orta, lise öğrenimimi Elazığda tamamladım. 2000 yılında F.Ü. Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümünden mezun oldum. 2000 yılında F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisans programına başladım. Haziran 2002 de yüksek lisansımı tamamladım. Halen F.Ü. Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktayım.

M.Fatih COŞKUN