

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Tetra, Vinil Mon. ile Blok Kop.

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat Şenel

1992

Re
KM
11
199

K
61
17
6



YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

100000 TL

S.73
EB. 20x29

TETRAHİDROFURANIN VİNİL MONOMERLERİ İLE BLOK KOPOLİMERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYAGER MURAT ŞENEL

İstanbul-1992

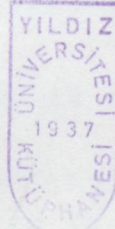
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Kot	R 361
Alındığı Yer	:.....117.....
	: Y.T.Ü
	
Tarih	:...22.3.96.....
Fatura	:.....
Fiyatı	:...185.000.-.....
Ayniyat No	:...1-1.....
Kayıt No	:...51949.....
UDC	:.....
Ek	:.....

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TETRAHİDROFURANIN VİNİL MONOMERLERİ İLE BLOK KOPOLİMERİZASYONU



YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYAGER MURAT ŞENEL

İstanbul-1992

TETRAHİDROFURANIN VİNİL MONOMERLERİ İLE BLOK KOPOLİMERİZASYONU

ÖNSÖZ

Bugün polimerlerin günlük yaşamımıza girmediği hiçbir alan kalmamış gibidir. Bu hızla gelişme, birçok problemi de beraberinde getirmekte olup, çözüm bu konuda yapılacak araştırmalara bağlı olduğu gözükmemektedir. Bu nedenle, halen kullanılmakta olan polimerlerin yerine geçecek ve daha üstün istenilen özellikleri taşıyacak yeni polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu çalışma yukarıdaki düşünceden hareket edilerek gerçekleştirilmiştir.

	<u>Sayfa No</u>
2.4.1. Blok Kopolimerizasyonu	27
2.5. Blok ve Graft Kopolimerizasyonun Önemi	31
BÖLÜM III. DENEYSEL KISIM	34
3.1. Kimyasal Maddeler	34
3.2. Kullanılan Aletler	36
3.3. Polimer Örneklerin Fizikokimyasal Karakterizasyonu	42
3.3.1. Örneklerin Molekül Ağırlığı Tayini	42
3.3.2. Infrared Analizi	43
3.3.3. ¹ H-NMR Analizi	47
3.3.4. GPC Analizi	47
3.4. Deneysel Yöntem	51
3.4.1. Politetrahidrofuran Örneklerinin Hazırlanması	51
3.4.2. Politetrahidrofuran-Metil metakrilat Blok Kopolimerinin Hazırlanması	54
3.4.3. Politetrahidrofuran-Stiren Blok Kopolimer Örneklerinin Hazırlanması	54
BÖLÜM IV. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	56
4.1. Politetrahidrofuranın Sentez Sonuçları ve Bu Sonuçların Tartışılması	56
4.2. Blok Kopolimerlerin Sentez Sonuçları ve Bu Sonuçların Tartışılması	58
BÖLÜM V. SONUÇLAR	68
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Tetrahidrofur, trietiloksonyum hekzakloroantimonat-4- metilbenzil klorür katyonik başlatıcıları ile polimerleştirildi. Polimerizasyon; dietilaminle sonlandırılarak tersiyer amin sonlu politetrahidrofur örnekleri elde edildi.

Başlatıcıların konsantrasyonunu değiştirerek değişik molekül ağırlıklı politetrahidrofur örnekleri sentez edildi.

Tersiyer aminsonlu politetrahidrofur örnekleri, stiren ve metil metakrilat ile fotobaşlatıcı sistemlerinden yararlanılarak blok kopolimerleri gerçekleştirildi.

Homopolimer ve blok kopolimer örnekleri IR, ¹H-NMR ve GPC yöntemleri ile karakterize edildi.

ABSTRACT

Tetrahydrofuran was polymerized using cationic initiators such as Triethyloxonium hexachloroantimonate and 4-Methylbenzyl chloride.

Tertiary amine terminated poly THF polymers were obtained by terminating the polymer chains with diethylamine.

Changing the initiator concentration various molecular weighed polymers were synthesized.

Initiating the system photolytically block copolymers of tertiary amine terminated Poly THF with Styrene and NMA were synthesized.

BÖLÜM I

GİRİŞ

Günümüzde yeni polimerik malzemelerin üretimi yerine mevcut polimerlerin modifikasyonu, bilimde ve endüstride önem kazanmıştır. Blok kopolimer sentezleri bu bakımdan yeni polimerik malzemelerin bilinen ticari polimerlerden üretilmelerine olanak sağlamaktadır.

Anyonik ve katyonik "Yaşayan Polimerizasyon" sistemlerinde zincir transferi ve sonlanma reaksiyonlarının olmaması ve ilk monomer tükendikten sonra ortama eklenecek farklı monomerlerle de polimerizasyonun sürdürebilmesi gibi üstünlüklerin olması elde edilen polimerin moleküler yapısı ve molekül ağırlığı gibi kontrol kolaylığı sağlamaktadır (1).

Blok kopolimer sentezinde en basit yol çeşitli son grupları bulunan polimerlerin uygun koşullarda reaksiyona sokarak son grupların bağlanması esasına dayanır.

Katyonik polimerizasyonla elde edilen polimerik maddeler azo, gümüş tuzları, oksonyum tuzları gibi başlatıcılar yardımı ile graft ve blok kopolimer sentezlerinin gerçekleştirilmesi mümkün olmaktadır.

Onyum tuzları diye bilinen katyonik tuzları, serbest radikal başlatıcıların parçalanması ve elektron transferi ile gerçekleşen katyonik başlatıcılarla katyonik polimerleşmenin başlatılmasında kullanıldı (2).

Katyonik olarak polimerleştirilmiş tetrahidrofuran polimer örnekleri kontrollü reaksiyon koşulları altında fonksiyonlu polimerleri vermek üzere küçük moleküllü aminlerin hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği gösterilmiştir. Böylece sekonder amin uç grupları primer aminlerle, tersiyer amin grupları sekonder aminlerle, kuarterner amonyum

tuzları tersiyer aminlerle oluşturulur (3-6).

Tetrahidrofuranın bir başka katyonik polimerleşme yöntemi ise, gümüşheksaflorofosfat ile parametilbenzilbromür tetrahidrofuran içinde -10°C de polimerleştirilmesi sonucu monofonksiyonlu canlı katyonik tetrahidrofuran polimerleri elde edilir ve gümüşheksaflorofosfat ile $\alpha - \alpha'$ metoksilendibromür ile difonksiyonlu canlı katyonik tetrahidrofuran polimerleri elde edilir (7).

Yukarıda söz edilen çalışmalardan yararlanılarak, buna benzer bir çalışma yapılmaya gidilmiştir. Bu çalışmada önce tetrahidrofuran monomerinin gümüş tuzu ve Aril klorür katyonik başlatıcı sistemi ile polimerleştirilmesi gerçekteşirilmiiştir. Ancak polimer karışımındaki başlatıcı olarak kulllanılan gümüş tuzunun ortamdaki uzaklaştırılmasının güçlüğü sebebiyle tetrahidrofuran monomerinin yukarıda sözü edilen başlatıcı sistemlerinden vazgeçildi. Bunun yerine polimer karışımından çöktürme ile kolaylıkla ayrılabilen ve daha etkin olan trietiloksonyumheksakloroantimonat, Aril klorür başlatıcı sistemleri ile tetrahidrofuran monomeri katyonik yöntemle polimerleştirildi. Polimerizasyon reaksiyonu dietil amin ile sonlandırılarak, tersiyer aminle sonlanmış politetrahidrofuran örnekleri elde edildi. Tersiyer amin sonlu politetrahidrofuran örneklerinin viskozite yöntemi ile moleköl ağırlıkları, IR, $^1\text{H-NMR}$ ve GPC yöntemleri ile amin sonlu yapısı karakterize edildi. Karakterize edilmiş politetrahidrofuran örneklerinin değişik moleköl ağırlıkları. UV sistemi yardımıyla metilmetakrilat ve stiren monomerleri ile fotobaşlatıcı sistemlerden yararlanılarak blok kopolimerleri gerçekteştirildi. Blok kopolimer örnekleri IR, $^1\text{H-NMR}$ ve GPC teknikleriyle karakterize edildi.

BÖLÜM II

2.1. Polimerlerin Tarihi Gelişme ve Önemi

Bir raslantı sonucu olarak 1856 yılında Schöbein nitrat, sülfat asidi ve selülozdan hareket ederek nitroselulozu bulmuş ve daha sonraları da bu nitroseluloz, kollofoniyum, kolodiyum, dumansız barut gibi çeşitli patent adları altında kullanılmıştır (8).

1865 yılında Schutzenberg selüloz asetatı, 1862 yılında Cross viskoz reyonu bulmuştur (9). 1907 yılında Baekeland fenol ve formaldehidi ısı altında reaksiyona sokarak yeni ve doğada bulunmayan bir madde elde etmiştir (10) Bakalit adı verilen bu madde % 100 sentetik bir madde idi.

Bütün bu buluşlara rağmen elde edilen bu yeni bileşiklerin ne yapıları ne de özellikleri açıklanabiliyordu. 1920 yılında Alman Kimyacı Staudinger "makromolekül" kavramını ortaya attı (11). Selüloz ve proteinlerin birer makromolekül olduğunu ileriye sürdü. Polistiren ve polioksimetilen için ilk kez uzun zincirli molekül formülleri verdi. 1926 yılında Svendberg ultrasantrifüj yöntemi ile polioksimetilenin molekül ağırlığının 100.000 civarında olduğunu gösterdi (11).

1930 yıllarından sonra fiziksel ölçme yöntemlerinin hızla gelişmesi sonucu makromoleküllerin yapıları tam olarak aydınlatılmış ve yeni makromoleküller sentez edilmiştir. Öte yandan doğal makromoleküller; selüloz, kauçuk, proteinler v.s analiz edilmeye başlandı. Makromoleküllerin önemi ve imkanlarını gören Kimya Endüstrisi bu alandaki çalışmalarını hızlandırdılar. 1927 yılında IG-Farben (BASF), Bayer, Höchst firmaları 1929 yılında Polistireni patent altında üretilir ve insanlığın hizmetine sunulur.

1932 yılında Du Pont firması Carothers adında bir bilim adamının başkanlığında yeni makromoleküllerin sentezine başladılar ve makromoleküllerin sentez yöntemleri de ilk defa Carothers tarafından ileriye sürüldü.

Makromolekül kavramı, 1950'li yıllarda araştırmacıların eğilimi ve sentez edilen başlangıç maddesinin basit bir birim; "mer, monomer" olarak adlandırılarak bunun çoklu yapısına Polimer denmesi daha uygun bulundu. Bundan sonra da makromolekül hangi monomerden sentez edilmiş ise onun başına poli kelimesi eklenmesi ile adlandırıldı. Bu şekilde adlandırılma ilede makromolekül kavramı yerine polimer kavramına bıraktı.

Günlük hayatımızda yeralan polimerik malzemeler geniş bir grubu kapsamaktadır. Bu polimerik malzemeler fiziksel ve mekanik özelliklerine göre üç ana sınıfa ayrılır.

- 1- Plastikler
- 2- Elyafklar
- 3- Elastomerler

Bu sınıflandırmaya göre polimerik malzemelerin kullanım alanları farklıdır. Plastikler başlı başına bir endüstri kolu olup çok geniş bir alana hitab etmektedir. Reçine boya, yapıştırıcılar, ev aletleri, kullanım malzemeleri, oyuncaklardan yanmaz malzemelere kadar geniş bir alanı kapsamaktadır. Elyafklar ise başlı başına bir saha olup tekstil endüstrisini, elastomerler ise kauçuk malzemelerin imalatı olan kauçuk endüstrisini teşkil etmektedir.

2.2. Polimerizasyon Yöntemleri

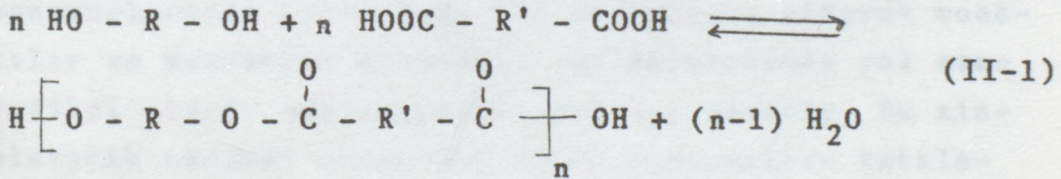
Monomerlerin, polimerlere dönüştürülmesine polimerizasyon denir.

- 1- Basamaklı (kondenzasyon) Polimerizasyonu
- 2- Katılma (zincir) Polimerizasyonu

olmak üzere ikiye ayrılır (12).

2.2.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

İki veya daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan bir veya birkaç monomerin reaksiyona girmesi ile su gibi küçük moleküllerin ayrılması sonucu daha büyük moleküllerin oluştuğu bir polimerizasyon türüdür. Bu işlem zincirin her iki ucundan ilerleyerek, reaksiyona giren maddelerin yapısına göre sudan başka amonyak, karbondioksit, sodyum bromür, klorlu hidrojen, azot, metanol v.b. küçük moleküller çıkar.



Kondenzasyon polimerizasyonu gerçekleşirken önce monomer, dimer, trimer, tetramer v.s. gibi oligomerlere dönüştürülerek reaksiyonun daha başlangıcında monomer molekülleri harcanmış olur. Polimerizasyon ilerledikçe polimerin molekül ağırlığı artar. Yüksek molekül ağırlıklı kondenzasyon polimerleri reaksiyonun sonuna doğru elde edilir. Kondenzasyon polimerizasyonu bir denge reaksiyonu olup polimerizasyonun gerçekleşmesi için termodinamik verileri polimerin oluşması yönünde ayarlamak bir zorunluluktur.

2.2.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri ile oluşur. Zincir taşıyıcı bir iyon (Anyon veya katyon) olabildiği gibi çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir ve buna göre katılma polimerizasyonu ikiye ayrılır.

1- Serbest radikal katılma polimerizasyonu

2- İyonik katılma polimerizasyonu

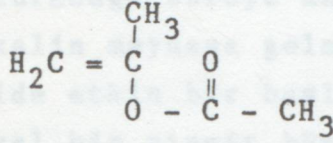
a) Katyonik Polimerizasyon

b) Anyonik Polimerizasyon

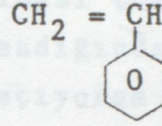
2.2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu katılma polimerizasyonun bir türü olup uygun koşullar altında kararsız bir maddenin parçalanması sonucu meydana gelen serbest radikallerin vinil monomerlerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomer katılır ve monomerin ucundaki, polimerizasyona yol açan aktif radikal zincir başlatıcısını meydana getirir. Bu zincir başlatacak radikal ortamdaki diğer monomere katılarak radikal merkez üzerinden zincir büyümesini sağlayacaktır. Çok kısa sürede çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılarak polimer birimlerini meydana getirir. Bu radikal aktif merkez üzerinden zincirin büyümesini sağlayacaktır. Çok kısa sürede çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılarak polimer moleküllerini meydana getirir. Bu radikal aktif merkezlerinin sonlandırılması veya yok edilmesi ile polimerizasyon durur. Serbest radikal polimerizasyonu başlama, çoğalma ve sonlanma basamağı üzerinden ilerler. Radikal polimerizasyonunda kullanılan polimerler, vinil ve dien monomerleri olup etilen ve butadien türevleridir (13).

Etilen türevleri $\text{CH}_2 = \text{CHX}$ veya $\text{CH}_2 = \text{CYX}$ formülleri ile gösterilir. Bu formüllerde X ve Y substitue grupları gösterir.

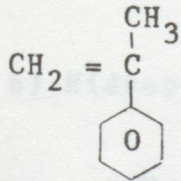


Metil metakrilat

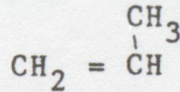


Stiren

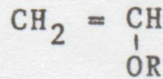
Vinil monömerlerinde yeralan substitue gruplarının elektronegatiflik ve rezonans stabilitesine bağlı olarak birleşiklerin polimerleşme eğilimi artar veya azalır. Söz konusu substitue gruplar elektron çekici özelliğe sahip ise polimerleşme eğilimi artar. Örneğin monosubstitue etilenlerde $-\text{COOH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CN}$ gruplarının polimerizasyonunun eğilimini arttırdığı bilinmektedir. Substitue gruplar elektron itici özelliğe sahip ise polimerleşme eğiliminin azaldığı görülür.



α - metil Stiren

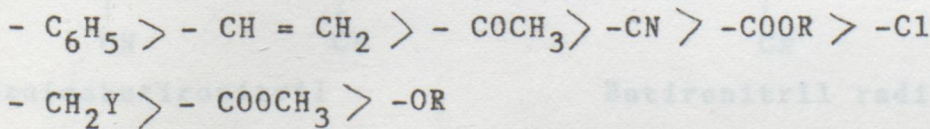


propen



Vinil eter

Bu gibi bileşiklerin serbest radikal polimerleşme eğiliminin azaldığı bilinmektedir. Substitue gruplarının etkinlik sırası

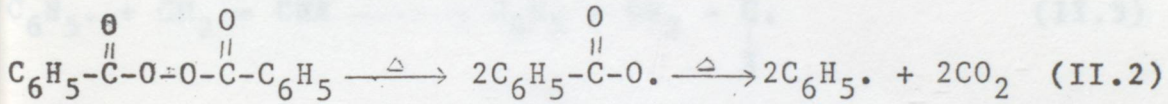


Bir başlatıcı uygun koşullarda parçalandığında monomerden daha aktif radikaller veren bir bileşiktir. Meydana gelen radikallerin monomerle reaksiyona girerek aktif merkez oluşturacağı süreye kadar kararlı olması gerekir. Zira bir radikalın meydana gelmesiyle yok olması çok kısa bir andır. O halde etkin bir başlatıcı parçalandığında oluşan herbir radikal bir zincir büyümesine yol açıyorsa bu başlatıcıya etkin başlatıcı denir. Başlatıcının bu etkinliği f ile gösterilir ve f'nin değeri 0,8 - 1 arasında ise bu tür başlatıcılar etkin başlatıcıdır.

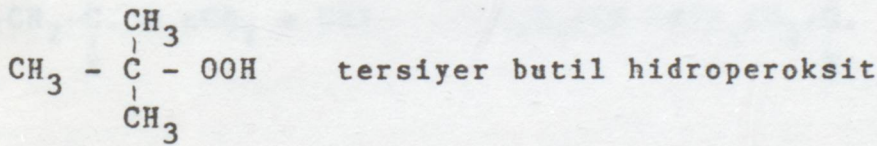
2.2.2.1.1. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Kullanılan Başlatıcılar

1- Organik Peroksitler

a) Benzoil peroksitler

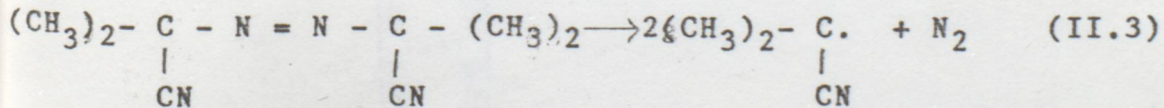


b) Hidroperoksitler



2- Azo Başlatıcılar

Isıtıldıklarında azot gazının çıkmasıyla radikal oluştururlar,



Azoizobutironitril

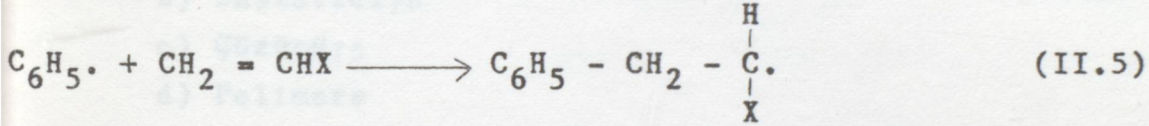
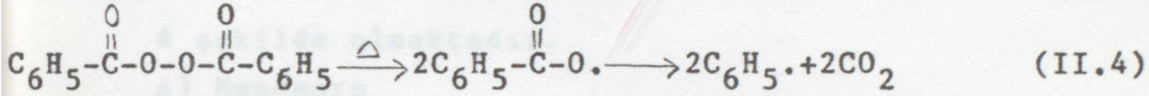
Butironitril radikali

3- Anorganikperoksitler : Persülfatlar. da bu sınıfa dahil edilebilir. Na_2O_2 , BaO_2 ve H_2O_2 , Sülfatlarda $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$. Genellikle sulu ortamdaki polimerizasyonlarda kullanılır (Süspansiyon).

4- Yüksek Enerjili Işıklar : Bu ışınlar radikal meydana getirilebilir. Bu ışınlar γ , β , α , X ışınları olabilir. Fotonlarda dahil (14).

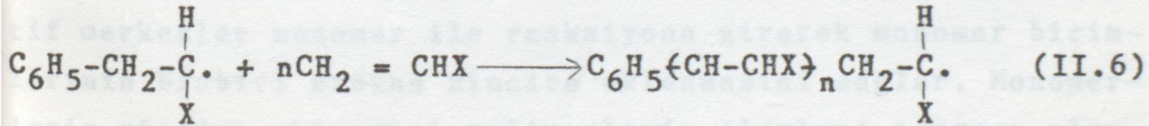
2.2.2.1.2. Serbest Radikal Polimerizasyonunun Mekanizması

Başlama :

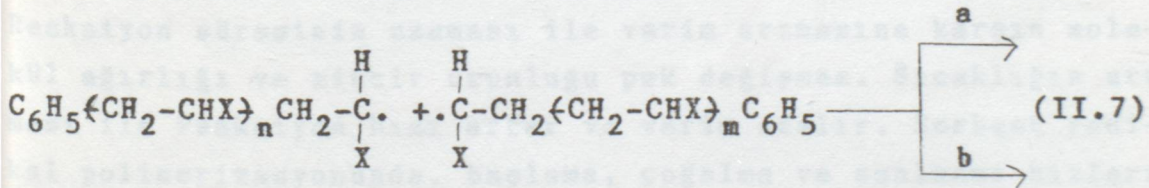


zincir taşıyıcı radikal

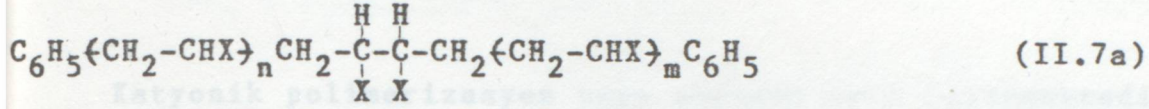
Çoğalma :



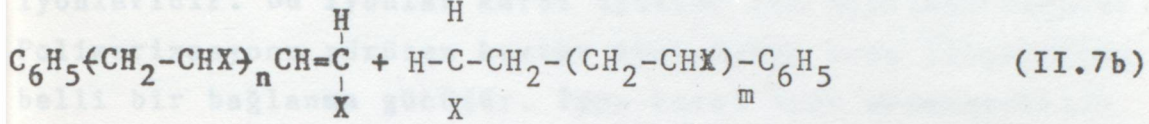
Sonlanma :



a) Birleşme ile sonlanma :



b) Orantısız sonlanma :



c) Zincir transferléri ile sonlanma :

4 şekilde olmaktadır.

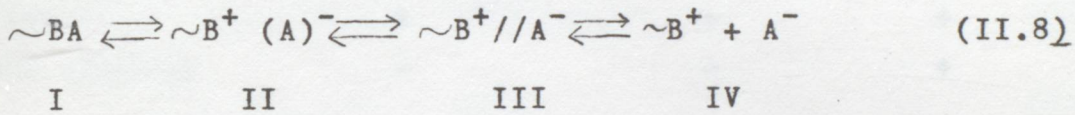
- a) Monomere
- b) Başlatıcıya
- c) Çözücüye
- d) Polimere

zincir transferi ile de sonlanma gerçekleşebilir.

Reaksiyonun başlanma aşamasında aktif merkez oluşur. Aktif merkezler monomer ile reaksiyona girerek monomer birimlerinin birbiri ardına zincire eklenmesini sağlar. Monomerlerin zincire eklenmesi polimerlerin ilerleme aşaması olur. Polimerizasyon sırasında monomer konsantrasyonu sürekli azalır. Büyük molekül ağırlıklı polimerler bir anda oluşur. Reaksiyon süresinin uzaması ile verim artmasına karşın molekül ağırlığı ve zincir uzunluğu pek değişmez. Sıcaklığın artması ile reaksiyon hızı artar ve verim azalır. Serbest radikal polimerizasyonunda, başlama, çoğalma ve sonlanma hızları birbirinden farklıdır.

2.2.2.2. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon uzun süreden beri bilinmektedir. Geçen 20 yılı aşkın bir süreden beri kinetik ve mekanizması ayrıntılı olarak incelenilmiştir. Aktif merkezler ya karbonyum iyonları, oksonyum iyonları veya bazı durumlarda amonyum iyonlarıdır. Bu iyonlar karşı iyonlar ile birlikte bulunur. Polimerizasyonu yürüten kuvvet iyon-karşı iyon ilişkisinin belli bir bağlanma gücüdür. İyon-karşı iyon münasebetinde polimerizasyonunun ilerlemesini sağlayan kısmen ayrılmış iyon çiftleriyle sıkı sıkıya bağlanmış çiftlerin üzerinden bağlanmış olduğu kabul edilir. Bu durumuda çözücünün polaritesi belirler. İyon-karşı iyon arasındaki durum 4 şekilde olur.



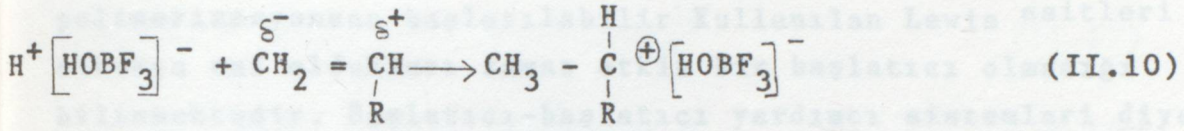
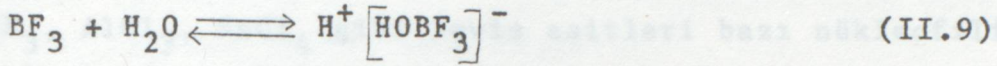
I- Kovalent bağ yapar, polimerizasyonun devam etme olasılığı mümkün değil,

II- durumda ise sıkı sıkıya bağlı iyon çiftleri,

III- durumda ise çözücü ile kısmen ayrılmış iyon çiftidir.

IV- durumda ise büyümekte olan iki farklı türün iyon çifti ile serbest iyon halidir (15).

Katyonik polimerizasyon için uygun vinil monomerleri elektron verici substitue grubu içerirler. Bu substitueeler de çifte bağın polarizasyonu, onları bir karbonyum iyonu vasıtasıyla elektrofilik saldırıya duyarlı kılar.



Katyonik polimerizasyona uğrayabilen monomerler Tablo (1)'de verilmiştir (16).

Tablo (1). Katyonik Polimerizasyona Uğrayan Monomerler.

Monomer	Serbest Radikal	Anyonik	Katyonik
Etilen	+	-	+
İzobutilen	-	-	+
Stiren	+	+	+
Venil eterler	-	-	+

+ monomer yüksek molekül ağırlıklı polimer verir.

- polimerleşmez ya da sadece oligomer verir.

Katyonik polimerizasyonda kullanılan çözücüler asitlere dayanıklı ve elektrofiliklerle reaksiyon vermemelidir.

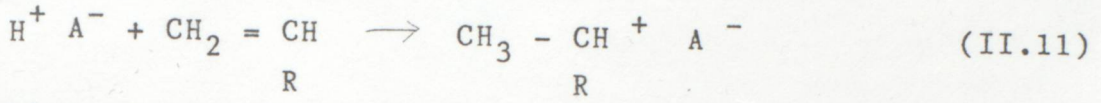
2.2.2.2.1. Başlatıcılar ve Başlangıç Reaksiyonları

Karbonyum tuzlarının son derece reaktif (karbanyonlardan çok daha fazla) olduğu ve birçok yan reaksiyonları da verebileceği hatırlanmalıdır. Vénil monomerlerin katyonik polimerizasyonunu başlatan başlatıcılar üç sınıfa ayrılır.

a) Protonlu Asitler :

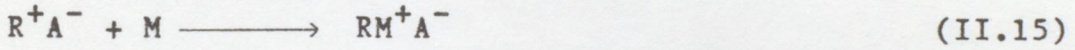
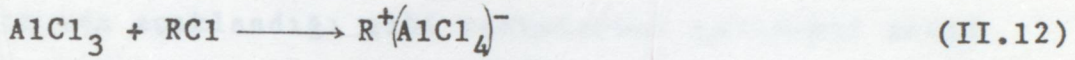
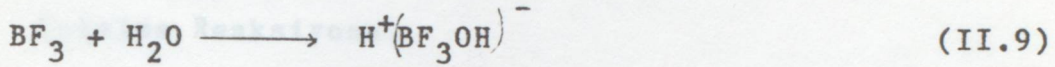
Bu asitler; H_2SO_4 , H_3PO_4 gibi.

Asit anyonunun aşırı nükleofilik olmaması koşulu, kuvvetli asitlerin çoğunun katalizör olarak kullanılmasını kısıtlar. Halojenli asitler, halojenür iyonlarının aşırı nükleofilik niteliğinden ötürü bu amaçla kullanılamazlar.

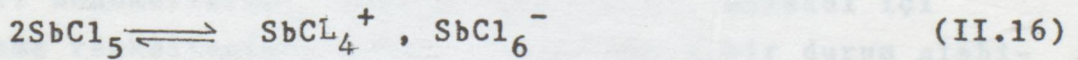


b) Lewis Asitleri;

BF_3 , $AlCl_3$, $SnCl_4$ gibi lewis asitleri bazı nükleofilik bileşiklerle de reaksiyona girdiğinde vinil monomerlerinin polimerizasyonunu başlatılabilir. Kullanılan Lewis asitleri oldukça saf oldukları zaman etkin bir başlatıcı olmadığı bilinmektedir. Başlatıcı-başlatıcı yardımcı sistemleri diye adlandırılanlar aşağıdaki örneklerde gösterildiği gibi gerçek katyonik başlatıcılar olan kompleksleri verirler.



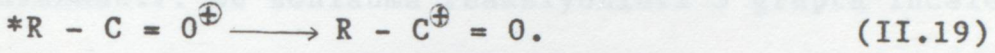
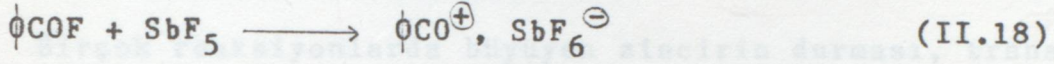
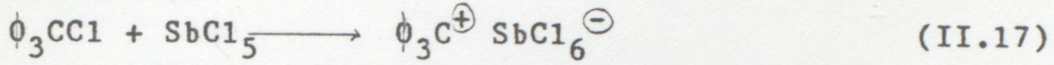
Saf bir lewis asitinin polimerizasyonu başlatma kapasitesine sahip olup olmadığı uzun zamandan beri tartışma konusudur. Bu türlerin birçok bileşiklerle reaksiyon verebilmesi ayrı bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Bazı durumlarda, antimon penta klorürde olduğu gibi bazı başlatıcılarda bir iyonizasyon dengesi gözlenir.



Bu özellik; bazı durumlarda tasarlanmış olan, bilerek herhangi bir başlatıcıya başlatıcı yardımcısı ilave etmesizin başlamayı açıklayacaktır.

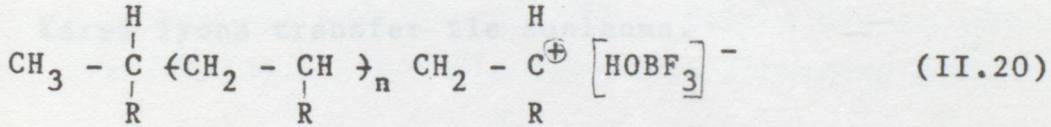
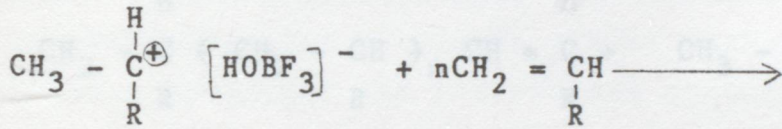
c) Katyonik polimerizasyon, karbonyum tuzlarının oluşmasıyla da başlatılabilir. Bu türlerin elektrofiliği; okso-karbonyum tuzlarında rezonans kararlılığından dolayı,

trifenilmetil tuzlarında ise yük delokalizasyonuna izin veren substitüe varlığından dolayı daha düşüktür.



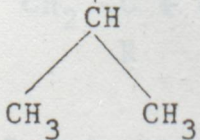
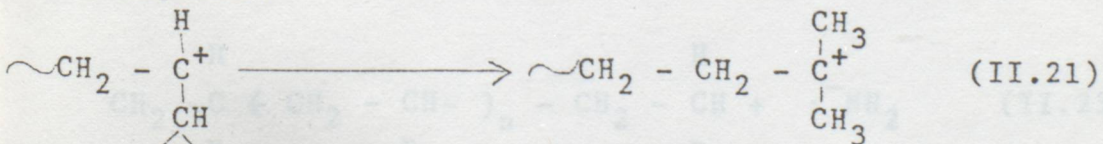
Çoğalma Reaksiyonu.

Yukarıda açıklandığı gibi reaksiyonun gelişmesi aktif merkezin monomer üzerine elektrofilik saldırısı ile ilerler.



Bu katılmada, monomerin, karbonyum iyonu ile eksi yüklü karşı-iyon arasına girdiği düşünülebilir.

Bazı monomerlerde, çoğalma reaksiyonu, molekül içi düzenlenme reaksiyonları nedeni ile karmaşık bir durum alabilir. Monomer biriminin katılmasından önce, büyümekte olan normal karbonyum iyonundan (A) hidrür (H^-) iyonunun kaymasına dayanır.



Karbonyum iyonu

A

ter. karbonyum iyonu

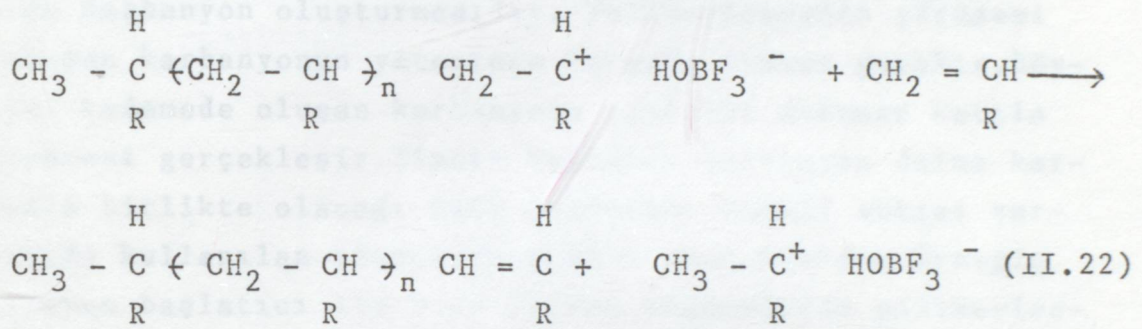
B

Molekül içi düzenlenmesi ile elde edilen iyon (B) tersiyer karbonyum iyonu olup, sekonder (A) karbonyum iyonundan daha kararlıdır.

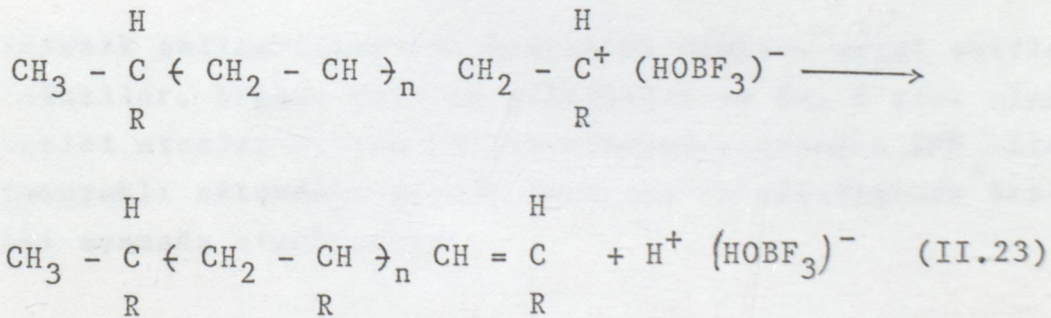
Sonlanma Reaksiyonları :

Birçok reaksiyonlarda büyüyen zincirin durması, transfer ile sonlanmadır. Bu sonlanma reaksiyonları 3 grupta incelenir.

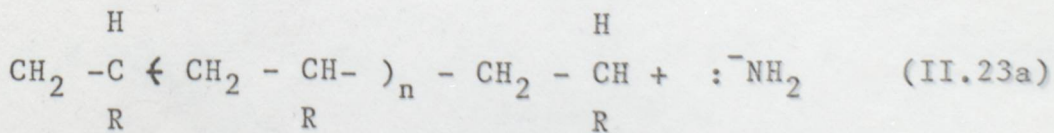
Monomere zincir transferi ile sonlanma.



Karşı iyon transferi ile sonlanma.



Çözücüye zincir transfer olmaktadır. II.22'deki denklem ile gösterilen monomer yerine NH_3 eklendiğinde



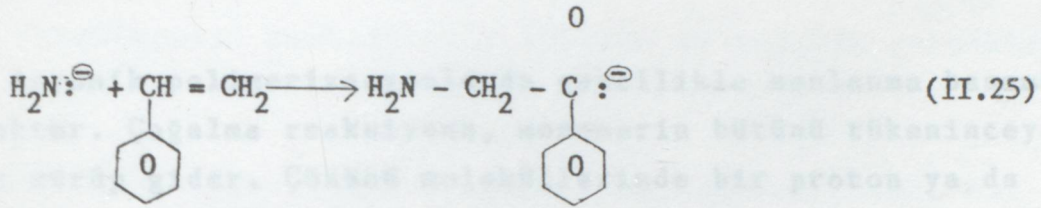
Burada aktif merkezler gerçekte yok edilmemiştir. Sonlanma

sonucu oluşan aktif merkez yeni bir polimer molekülüne yol açabilir.

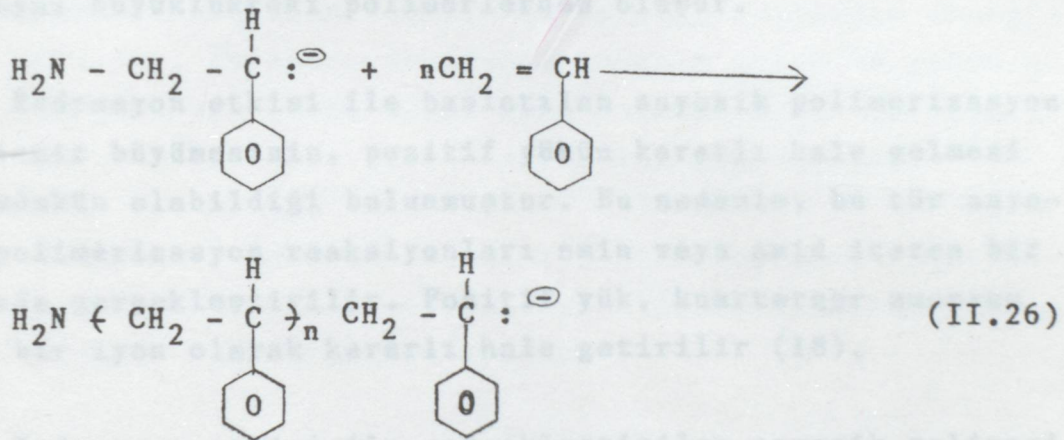
2.2.2.3. Anyonik Polimerizasyon

Anyonik polimerizasyon reaksiyonlarında temel prensip, elektronun bir monomer molekülüne bağlanacak, diğerk elektron-transfer sistemlerinde olduğu gibi anyanik zincir düzenini başlatan karbanyon oluşturmasıdır. Polimerleşmenin yürümesi için oluşan karbanyonun yeterince kararlı olması gerekir. Böylece her kademede oluşan karbanyona yeni bir monomer katılarak büyümesi gerçekteşir. Zincir taşıyıcı karbanyon daima karşı iyonla birlikte olacağı için çözücünün önemli etkisi vardır. Burada kullanılan çözücünün etkisi söz konusudur. Örneğın alkallityum başlatıcı ile hidrokarbon çözücülerde polimerleşme sırası butadien izopren stiren olduğu halde, özdeş koşullarda tetrahidrofuran içinde stiren butadien izopren olarak tam tersine dönmesi söz konusudur (17). Yalnız oluşan aktif zincir taşıyıcıların çözücüyle tepkimeye girmemesi gerekir.

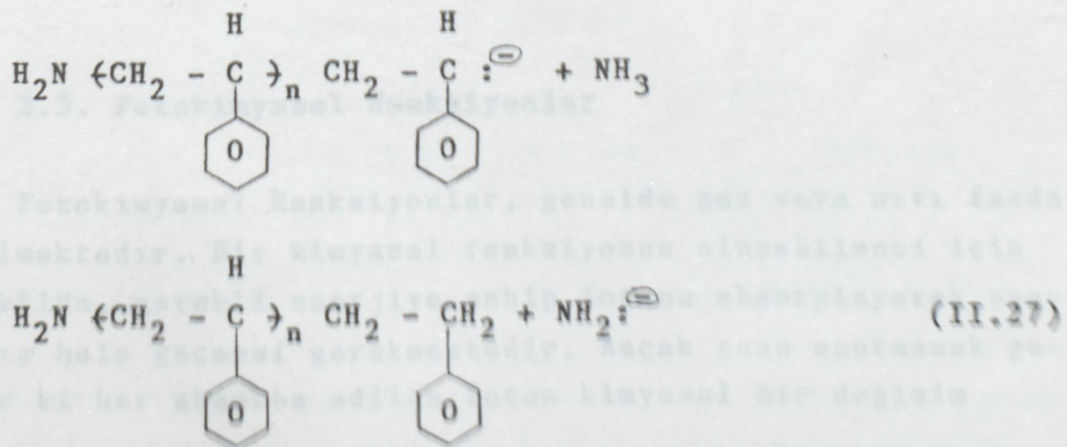
Anyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak, metal amidler, metal alkaller, organo metalik bileşikler ve Na, K gibi elektron verici atomlar ayrıda kullanılmaktadır. Örneğın KNH_2 ile sıvı amonyaklı ortamdaki polimerizasyonu incelendiğinde başlama iki aşamada olmaktadır.



Çoğalma aşamasında monomer birimlerin aktif merkeze peşi sıra katılmaktadır.



Sonlanma, çözücüyü zincir transferi, bir başka deyişle proton koparılması yolu ile olur.



Burada aktif başlatıcı ortamda bulunan veya katılacak monomer molekülüyle reaksiyona girerek bir polimer zincirine yol açabilir.

Anyonik polimerizasyonlarda genellikle sonlanma basamağı yoktur. Çoğalma reaksiyonu, monomerin bütünü tükeninceye kadar sürüp gider. Çözünü molekülünde bir proton ya da başka bir pozitif grup transfer edilemediği için anyonik merkez reaksiyon süresince değişikliğe uğramaz.

Anyonik polimerizasyonlarda etkin bir sonlanma reaksiyonu bulunmadığı için, elde edilen polimer, bazı koşullarda hep aynı büyüklükteki polimerlerden oluşur.

Radyasyon etkisi ile başlatılan anyonik polimerizasyonda zincir büyümesinin, pozitif yükün kararlı hale gelmesi ile mümkün olabildiği bulunmuştur. Bu nedenle, bu tür anyonik polimerizasyon reaksiyonları amin veya amid içeren bir ortamda gerçekleştirilir. Pozitif yük, kuarterner amonyum tipi bir iyon olarak kararlı hale getirilir (18).

Radyasyon etkisi ile gerçekleştirilen anyonik polimerizasyon reaksiyonu için yeterli derecede aktif anyonik merkezlerin oluşturacak fotobaşlatıcıların hazırlanmasındaki güçlükler nedeniyle bu tür sistemlerde önemli bir gelişme olmamıştır.

2.3. Fotokimyasal Reaksiyonlar

Fotokimyasal Reaksiyonlar, genelde gaz veya sıvı fazda yapılmaktadır. Bir kimyasal reaksiyonun oluşabilmesi için molekülün, gerekli enerjiye sahip fotonu absorplayarak uyarılmış hale geçmesi gerekmektedir. Ancak şunu unutmamak gerekir ki her absorbe edilen foton kimyasal bir değişim

oluşturmaz. Bu foton bazen hiçbir yapısal değişim oluşturmadan madde tarafından aynen etrafa yayılabilir.

Fotokimyasal reaksiyonlar başlıca üç aşamada gerçekleşir.

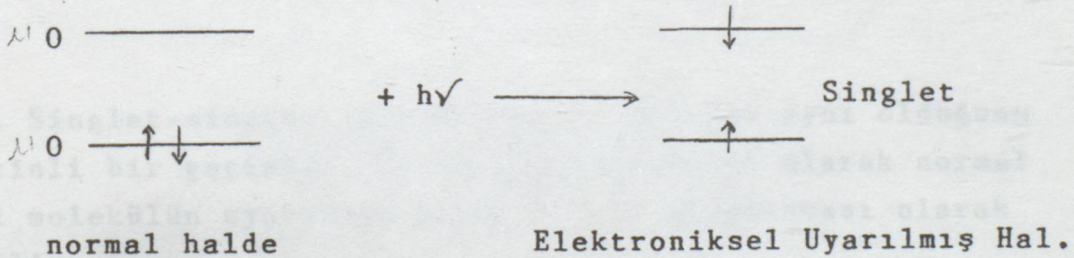
I.Aşama; Işık absorpsiyonudur. Bu aşamada normal haldeki molekül ile ışık kuantı birbirleri ile etkileşirler.

II.Aşama; Primer Aşama : Fotokimyasal reaksiyonun birinci aşamasında elektroniksel olarak (uyarılmış) moleküller oluşur. Bu aşama kesinlikle sıcaklıktan bağımsız olan bir aşamadır. Doğrudan doğruya gelen ışık kuantının enerjisine bağlıdır. Bu aşama sonucunda meydana gelen ve elektroniksel olarak uyarılmış halde olan moleküllere, enerjileri çok yüksek olduğu için sıcak tanecikler adı verilir.

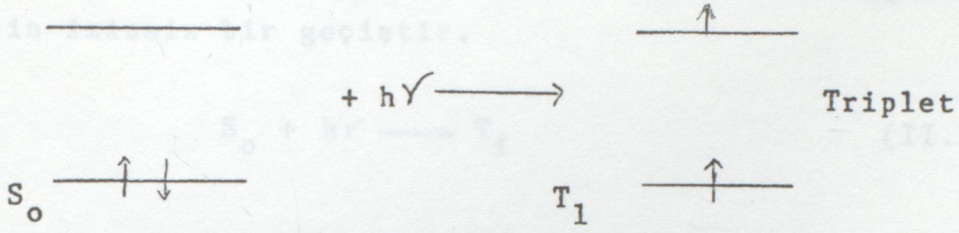
III.Aşama ; Sekonder Aşama : Bunlar doğrudan doğruya ekzite moleküllerin ortamda bulunan diğer moleküllerle yapmış oldukları reaksiyonları içerir.

Bunlar kimyasal reaksiyonlar olabildikleri gibi bazı fiziksel değişimler de olabilir.

Elektroniksel Uyarılmış Haller.



Normal haldeki molekül üzerine enerji gönderilir, elektronlar hareket ederek bir üst enerji seviyesine geçerler.



Her molekülün iki ayrı uyarılmış hali vardır. Singlet durumunda spin çiftleşmesi vardır. Elektronların yönleri birbirinin zıt yönündedir. Bu hale singlet adı verilir. Triplet halde ise, elektronların spinleri birbirine paraleldir. Bu hale triplet hal adı verilir.

2.3.1. Fotofiziksel İşlemler

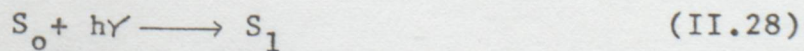
Molekülün yapısında bir değişim oluşturmeyen işlemler-
dir. Bu işlemler başlıca iki türde olur.

2.3.1.1. Radyasyonlu Geçişler:

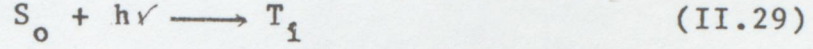
Yüksek enerjili orbitalde bulunan elektron etrafa elektromagnetik radyasyon yayarak düşük enerjili duruma geri dönerler veya kararlı haldeki enerji seviyesinde bir ışık absorblaması sonucu elektroniksel uyarılmış hale dönüşme-
sidir.

Radyasyonlu geçişlerden başlıca dört geçiş bilinmekte-
dir.

1. Singlet-singlet absorpsiyonu : Spinler aynı olduğunu için izinli bir geçiştir. Bu absorpsiyon basit olarak normal haldeki molekülün uyarılmış singlet hali oluşturması olarak gösterilir.

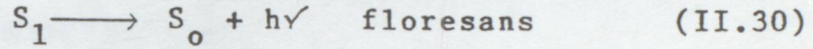


2. Singlet-Triplet absorpsiyonu : Spin farklılığı olduğu için izinsiz bir geçiştir.

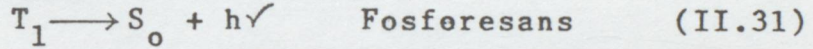


Radyasyonlu geçişlerin diğer ikisi tamamıyla emisyonlu geçişlerdir.

3. Singlet-Singlet emisyonu :



4. Triplet-Singlet emisyonu :



2.3.1.2. Radyasyonsuz Geçişler

Işık absorpsiyonu veya emisyonu olmadan uyarılmış hallerin birbirine dönüşmesini sağlar. Bunların sonucunda radyasyonlu geçişlerden farklı olarak çevreye ısı enerjisi yayılır. Bu geçişler genelde üç grup altında toplanır.

1. Sistem içi dönüşüm : Bu gruba giren geçişler aynı spin'e sahip olan haller arasında meydana gelir.



2. Sistemler arası geçiş : Bu gruptaki radyasyonsuz geçişler spinleri birbirinden farklı olan haller arasında meydana gelir.



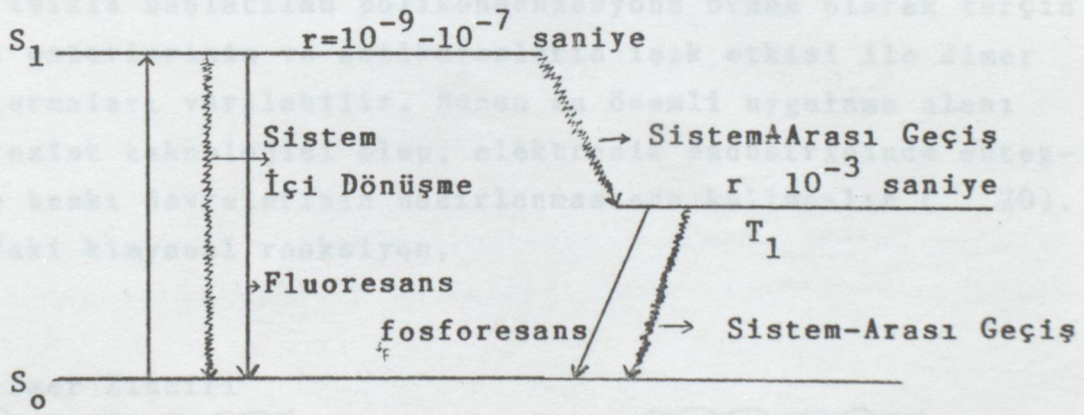
3. Triplet-Singlet geçişleri : İzinsiz bir geçiştir.



2.3.2. Fotokimyasal İşlemler

Elektroniksel uyarılmış hallerden başlayarak yapısı S_0 'dan yani başlangıçtaki molekülün normal halinden çok farklı olan yeni ürünleri meydana getirmek üzere yapılan geçişlerdir. Bu geçişler daima S_1 veya T_1 uyarılmış halleri tarafından meydana getirilir (19).

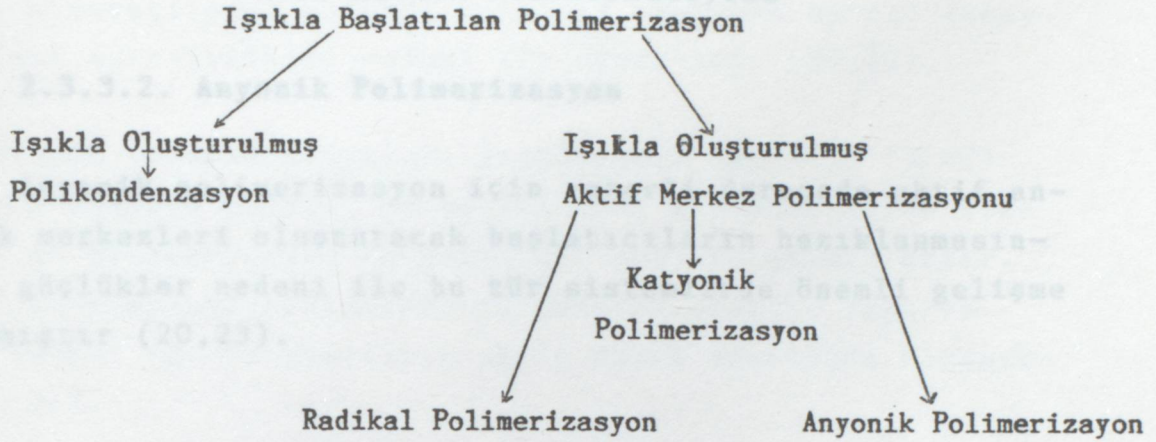
Işık enerjisini absorplayarak, uyarılmış duruma gelmesiyle enerji düzeyleri arasındaki ilişki Şekil (2)'de şematik olarak verilmiştir (20,21,22).



Şekil (2). Jablonsky diyagramı.

2.3.3. Işık Etkisiyle Polimerizasyon

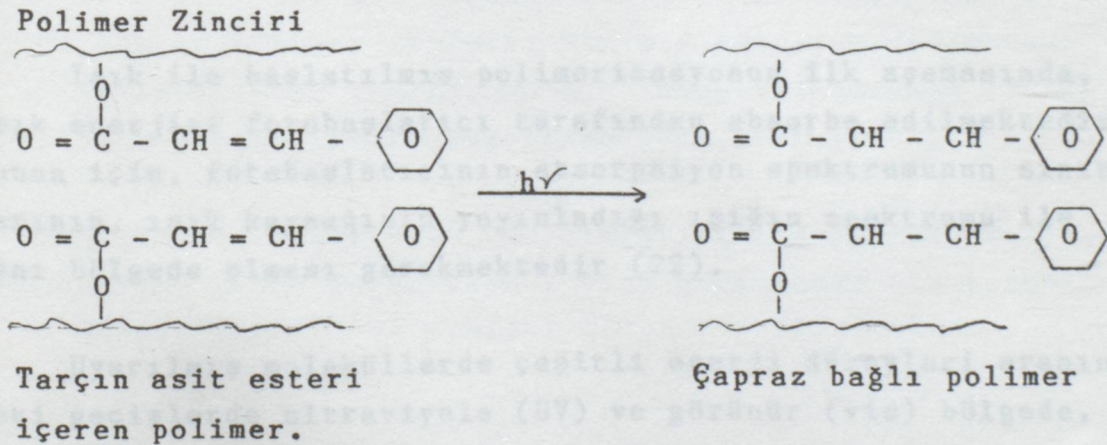
Fotokimyasal reaksiyonlarla yapılan polimer sentezleri Şekil (3)'de şematik olarak gösterildiği gibi iki ana sınıfla toplanır (20)



Şekil (3). Başlıca fotokimyasal reaksiyonlar.

2.3.3.1. Polikondenzasyon

Işıklı başlatılan polikondenzasyona örnek olarak tarçın asidi esterlerinin ve anilketonların ışık etkisi ile dimer oluşturmaları verilebilir. Bunun en önemli uygulama alanı fotorezist teknolojisi olup, elektronik endüstrisinde entegre ve baskı devrelerinin hazırlanmasında kullanılır (20). Buradaki kimyasal reaksiyon,



II.35 denklemi ile gösterilebilir.

Aktif Merkez Polimerizasyonu

2.3.3.2. Anyonik Polimerizasyon

Anyonik polimerizasyon için yeterli derecede aktif anyonik merkezleri oluşturacak başlatıcıların hazırlanmasındaki güçlükler nedeni ile bu tür sistemlerde önemli gelişme olmamıştır (20,23).

2.3.3.3. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon tekniği ile ilgili çalışmalar 1970'li yıllarda hızlanmış yeni katyonik başlatıcıların geliştirilmesi ile uygulamada büyük önem kazanmıştır. Endüstride kullanılan katyonik başlatıcılar "onyum" esaslı tuzlardır. Diaril-onyum ve triaril-sülfonyum tuzları en çok kullanılan başlatıcılardır (20,23).

2.3.3.4. Radikal Polimerizasyon

Fotokimyasal yöntemle oluşturulan radikallerin, radikal zincir polimerizasyonunu başlattığı uzun zamandan beri bilinmektedir.

Işık ile başlatılmış polimerizasyonun ilk aşamasında, ışık enerjisi fotobaşlatıcı tarafından absorbe edilmektedir. Bunun için, fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun sınırlarının, ışık kaynağının yayınladığı ışığın spektrumu ile aynı bölgede olması gerekmektedir (22).

Uyarılmış moleküllerde çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde ultraviyole (UV) ve görünür (vis) bölgede, ışık enerjisinin kimyasal maddeler tarafından absorplanabilmesi, maddelerin molekül yapısına bağlıdır. Işığın seçimli

olarak absorpsiyonu, molekül içindeki elektron enerji düzeylerindeki süresizlikler nedeni ile olmaktadır (20,22).

Birçok fotobaşlatıcılar, yapılarında karbonil ($C=O$) grubunun konjüge olduğu, en az bir adet aromatik halka içerirler ve UV-ışınlarını kuvvetli bir şekilde absorplarlar. Bütün fotokimyasal reaksiyonlar, belirli enerji, yapı ve yaşam süresi içeren uyarılmış aktif durum sonucunda oluşmaktadır (26).

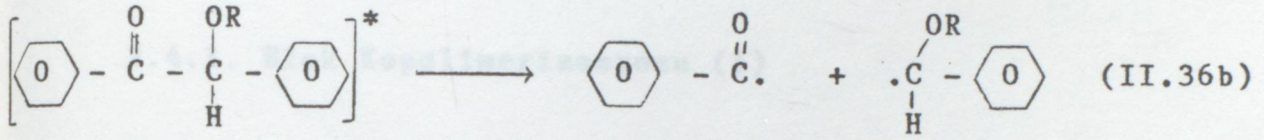
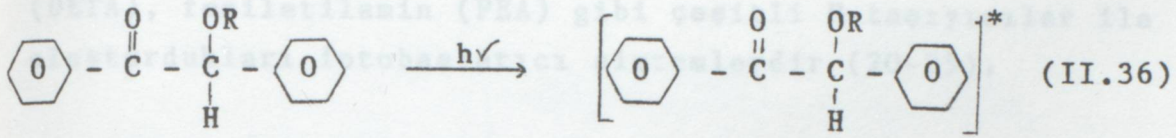
Serbest radikal polimerizasyonun başlatılabilmesi için UV ile aktif hale gelen başlatıcıların seçilmesi gerekir.

2.3.4. Fotobaşlatıcılar

UV-ışını ile başlatılan, serbest radikal polimerizasyonu için, UV-ışını ile parçalanarak polimerizasyon başlatıcı serbest radikalleri verebilen fotobaşlatıcılar gerekmektedir.

Serbest radikallerle başlatılan polimerizasyonda, iki tip fotobaşlatıcı kullanılmaktadır (20,23). Fotobaşlatıcı, gelen ışığı absorplayarak uyarılmış duruma geçmekte ve molekül içi parçalanma ile serbest radikalleri oluşturmaktadır. En çok kullanılan tipleri; benzoin eter, α - α -dimetoksi- α -fenilasetofenon (DMPA), α , α -dietoksiasetofenon (DEAP), 1-fenil-1,2-propandion-2-orta-benzoiloksimdir (PPO).

Benzoin eter molekülü, UV-ışınlarını absorplayarak uyarılmış duruma geçer ve Norrish I tipi parçalanma ile benzoil (B) ve Benzil eter(E) radikalini oluşturur.(22,20,23).

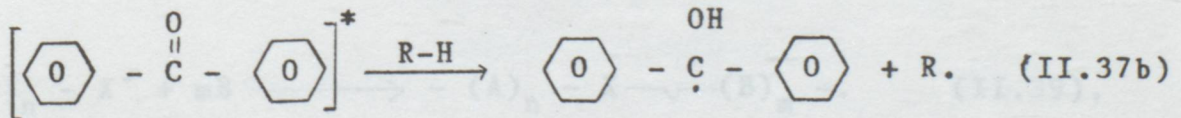
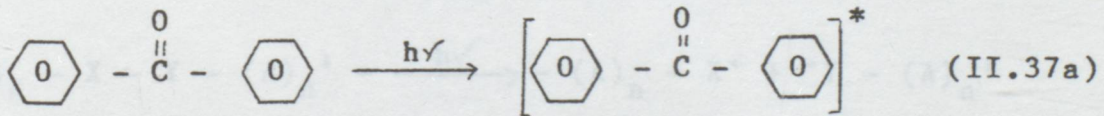


(B)

(E)

Benzoin eterlerin triplet enerji durumunda parçalandıklarının ve oluşan her iki radikalın da aynı etkinlikte başlatıcı radikaller olduğu görülmüştür (20,24).

İkinci tip fotobaşlatıcılar, ışığın etkisi ile uyarılmış, duruma geçerler fakat başlatıcı radikal oluşturmazlar. Bunlar, kendilerine H-verebilen maddelerle etkileşmeye girecek, serbest radikallerin H-taşıyıcı üzerinde oluşmasını sağlarlar. Enerji transferini sağlayan bu tip fotobaşlatıcı foto duyarlayıcı, H-taşıyıcı ile yardımcı başlatıcı olarak tanımlanmaktadır (20,23,24).



Benzofenon, 2-klorotiyozanton (CTX), tiyozanton, 2-metilantirakinon (MEAQ), 2-etilantrakinon (EAQ) gibi fotoduyarlayıcıların, N-metildietanolamin (MDEA), dietilentriamin

(DETA), feniletilamin (PEA) gibi çeşitli H-taşıyıcılar ile oluşturdukları fotobaşlatıcı sistemlerdir (20-25).

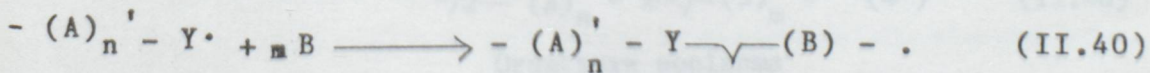
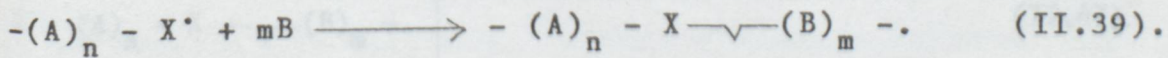
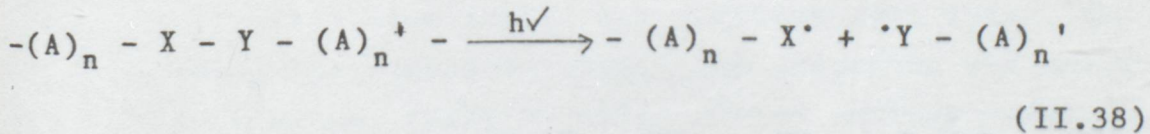
2.4. Blok Kopolimerlerinin Fotosentez Yöntemleri

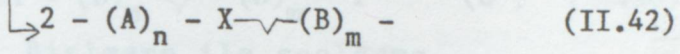
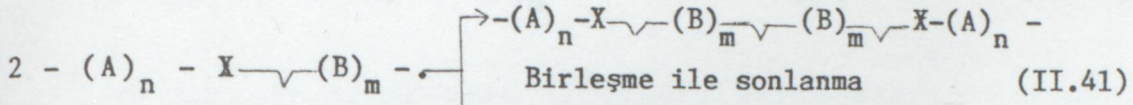
2.4.1. Blok Kopolimerizasyonu (1)

Blok kopolimerlerinin, hazırlanmasında her makromolekülde n kez tekrarlanan A tipinde birim bulunan bir A_n homopolimeriyle başlanılan birbirinden tamamen farklı iki fotokimyasal yöntem mevcuttur.

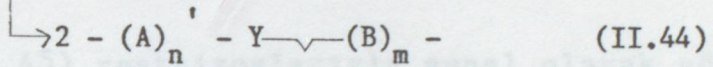
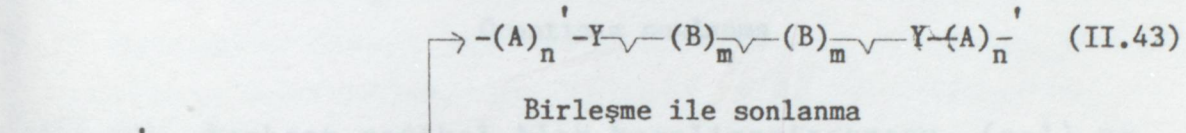
a) B monomerinin A_n polimerine katılması : Bu durumda A_n polimeri ile B monomerinin oluşturduğu sistem UV ışığı ile aktive edilerek foto polimerizasyon başlatılır. Aktivasyon bölgesi (a-1) zincirinde ya da (a-2) zincirinin sonunda yer alabileceği Şekil (4)'de gösterilmektedir. Buna ilave olarak B'nin homopolimerizasyonu, eğer pekçok sistemde olduğu gibi Y., B monomerine karşı reaktif ise (II.50)-(II.52) reaksiyonlarıyla gösterildiği (a-2) durumunda da başlatılabilir. Buna göre son ürün blok kopolimeri ve homopolimerin bir karışımıdır.

(a-1)



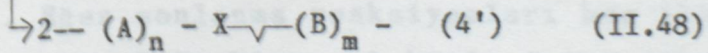
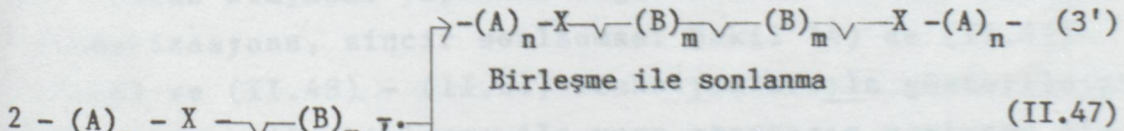
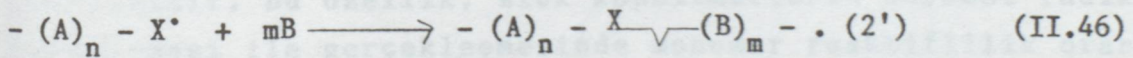
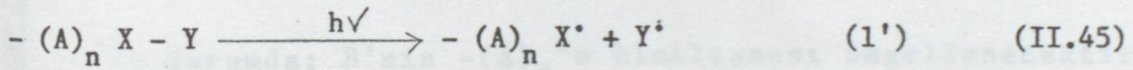


Orantısız sonlanma

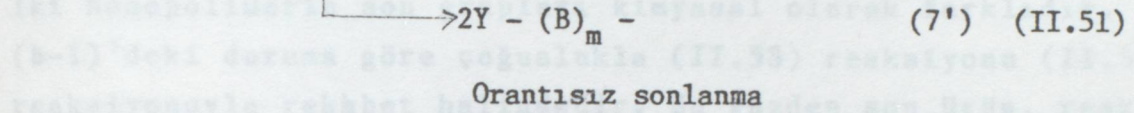
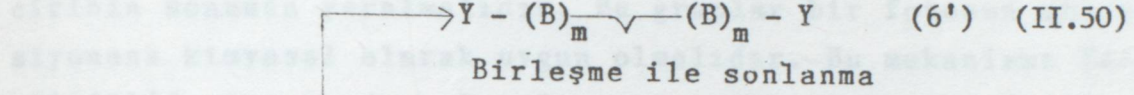
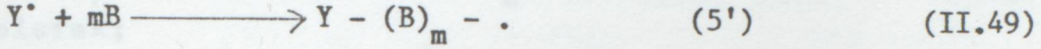


Orantısız sonlanma

(a-2)

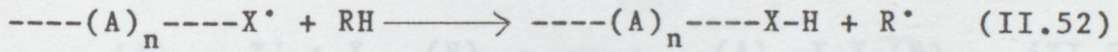


Orantısız sonlanma



Şekil (4). Serbest radikal blok kopolimerizasyonu, (a-1) ve (a-2) zincirinde yeralan fotolabel gruplarla başlama.

(II.38) veya (II.45) reaksiyonlarıyla genel olarak gösterilen makroradikal parçaları, (II.52) reaksiyonundaki gibi hidrojen bağlanmasıyla deaktive edilirler.



Bu durumda; B'nin $-(A)_n$ 'e bloklaşması engellenecektir. Ayrıca B monomerinin homopolimerizasyonu R^* tarafından başlatılabilir. Bu özellik, blok kopolimerlerin serbest radikal mekanizması ile gerçekleşmesinde monomer reaktivlilik oranları ile ilişkili olan önemli bir probleme ışık tutar. Bu durumda homopolimerizasyonu engellemek gerçekten çok güçtür. Son ürünün kimyasal yapısına bağlı olarak serbest radikal polimerizasyonu, zincir sonlanması Şekil (4) de (II.41)-(II.44) ve (II.48) - (II.51) reaksiyonlarıyla gösterildiği gibi, sırası ile birleşme ile veya orantısız sonlanma ile gerçekleşir. Birleşme ile bir üçlü blok yapısının meydana geldiği görülmektedir. Eğer sonlanma reaksiyonları her iki şekli ile gerçekleşirse son ürün kimyasal birleşimine göre homojen olmayacaktır.

b) A_n homopolimerinin B_n homopolimeriyle fotokimyasal olarak;

Bu durumda fotoreaktif gruplar, polimerlerin herbir zincirinin sonunda yerelmalıdır. Bu gruplar bir fotonun absorpsiyonuna kimyasal olarak uygun olmalıdır. Bu mekanizma Şekil((5)'de iki açıdan ele alınarak açıklanmaktadır.(b-1).

Homopolimerlerdeki son gruplar kimyasal olarak özdeştir(b-2).

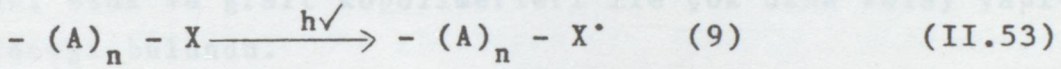
İki homopolimerin son grupları kimyasal olarak farklıdır.

(b-1)'deki duruma göre çoğunlukla (II.53) reaksiyonu (II.55)

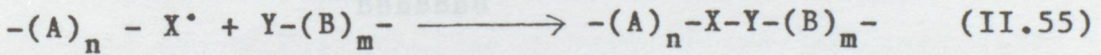
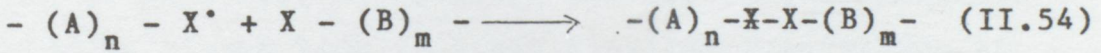
reaksiyonuyla rekabet halindedir. Bu yüzden son ürün, reak-

tif olmayan makromoleküller yanında $-(A)_n-X-X-(A)_n$ ve

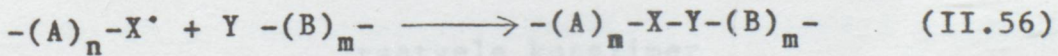
$-(A)_n-X-X(B)_m-$ zincir yapılarını içerecektir (26).



(b-1)



(b-2)



Şekil (5). Kimyasal olarak farklı iki homopolimerin fotokimyasal birleşmesi ile blok kopolimerlerin sentezi.

2.5. Blok ve Graft Kopolimerizasyonun Önemi

Son yıllarda yeni polimerik maddelerin sentezi, bilimde ve endüstride ilgi çekici bir alan olmaktadır. Mevcut maddeler arzu edilen özellikleri sağlayamadıklarından yüksek teknoloji aletlerinin geliştirilmesinde yeni maddelere ihtiyaç duyulmaktadır. Genellikle ihtiyaç fiziksel özelliklerinin spesifik bileşimlere bağlı olan yeni polimerik maddelerin üretilmesi yönündedir.

Polimerik maddeler ile ilgili, farklı kimyasal özellikteki monomerlerin kopolimerleştirilmesiyle fiziksel özelliklerin birleştirilmesine uzun yıllardan beri uğraşılmaktadır. Fiziksel özelliklerin istenilen bileşimin yapılarına bağlı olarak, blok ve graft kopolimerleri ile çok daha kolay yapılabileceği bulundu.

AAAAAA - BBBBBB

blok kopolimer

AAAAAAAAAAAA

BBBBBBB

graft kopolimer

AABABABBBAAABABBAA

rastgele kopolimer

Şu anda, piyasada iki ve üç farklı monomer birimi içeren rastgele kopolimerlerden ibaret olan değişik kopolimerik ürünler vardır. Kimyasal olarak farklı olan yeni monomerlerden yeni kopolimerik materyaller sentez edilebilir. Bununla birlikte klasik monomerler çok kolay ve ucuz bulunabilir. Yeni materyallerin esası olarak onların kullanımı pratik

açından önem kazanır. Bu polimerlerin çeşitli sentez yöntemleri uzun bir süreden beri bilinmesine rağmen son zamanlarda blok ve graft kopolimerizasyon, dünyanın geniş bir alanında yeniden canlanarak ilgi çekmeye başlamıştır.

Şunu belirtmek gerekir ki kopolimerizasyon tekniğinde blok veya graft kopolimerlerin elde edilmesi esnasında kullanılan monomerlerin reaktiflik oranları çok büyük bir önem taşımaktadır. Eğer bu tür kopolimerler monomer birimlerinden başlanarak gerçekleştirilecek olursa, serbest radikal mekanizma ile ilerleyen proseslerde olduğu gibi monomer reaktifliği fazla olan monomerin kopolimerizasyona hakimiyeti sebebi ile homopolimer oluşması gerçekleşebilir. Aynı zorluk iyonik kopolimerizasyonları içinde geçerlidir. İyonik reaksiyonlarla başlatılan blok ve graft kopolimer oluşumu genellikle yoktur. Ancak bir homopolimerden gidilerek bir kopolimer elde edilmesi durumunda ise reaksiyonun yürüyüşü, kullanılan tekniğe bağlı olarak gerçekleşme şansı olabilir. Pratik bakımdan, iyonik polimerizasyonlar, serbest radikal polimerizasyonlardan daha az aktiftir. Bu nedenle, serbest radikal mekanizmasına uygun olarak blok ve graft kopolimerizasyonunda bu maddelerin konsantrasyonlarının ayarlanması gerekmektedir. Sadece oda sıcaklığında serbest radikal polimerizasyondaki başlatıcılar diğer başlatıcılarla karşılaştırıldığında ışıık etkisiyle başlatma, düşük sıcaklıkta uygulanma avantajına sahiptir. Bundan başka belli grupların (kromoforlar) seçici absorptivitesi nedeniyle, makromolekülde belirli yerlerde reaktif bölgeler elde etmek mümkündür. Bu özellikle grupların olması nedeniyle fotobaşlatıcı sistemi ile kopolimerler elde etmek pratik bakımdan daha kolaydır.

Son yıllarda ortaya çıkan önemli bir uygulama ise transformasyon tekniğidir. Transformasyonlarda iki yöntem uygulanır. Birinci yöntemde, herhangi bir monomerin anyonik, katyonik ya da serbest radikal polimerizasyonundaki aktif

merkez, ikinci monomerin polimerizasyonunu başlatabilecek şekilde kimyasal değişime uğrattılır. İkinci yöntem ise, anyonik, katyonik ya da serbest radikal polimerizasyonları sırasında ikinci aşama için uygun fonksiyonel gruplar polimer içersine yerleştirilir. Ele geçen bu fonksiyonel polimerler uygun polimer içersine yerleştirilir. Elde edilen bu fonksiyonel polimerler uygun monomerler varlığında blok kopolimer eldesinde kullanılır. Böylece Anyonik-katyonik, anyonik-serbest radikal, katyonik-serbest radikal, serbest radikal-Anyonik, Katyonik-Anyonik transformasyonları ile blok kopolimerler elde edilmiştir (26).

BÖLÜM III

-DENEYSEL KISIM-

3.1. Kimyasal Maddeler

Tetrahidrofuran :

Merck firmasından alındı. Polet sodyum hidroksit ilave edilerek peroksitlerin uzaklaştırılması için 24 saat bekletildi. P_2O_5 ile azot atmosferi altında geri soğutucu ile 6 saat süreyle reflaks edildi. $AlLiH_4$ ile azot atmosferinde destillendi.

Destillenen susuz tetrahidrofuran, metalik sodyum ve antrasen üzerine alınarak vakumda koyu mavi sodyum antrasen kompleksi oluşuncaya kadar degaz edildi. Koyu mavi sodyum antrasens kompleksi oluşunca tetrahidrofuran monomeri kullanılmaya hazır hale geldi.

Trietiloksonyum heksakloroantimonat :

Aldrich firmasından alındı. Herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Azot atmosferi altında schlenk (schlenk) tüpüne belli miktarda tartılarak alındı. Reaksiyon süresine kadar desikatörde saklandı.

4-Metilbenzilklorür :

Merck firmasından alındı. Daha fazla saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı. Moleküler siev $5A^0$ ilave edilerek saklandı.

-36-

Dietilamin :

Merck firmasından sağlandı. Daha fazla saflaştırma iř-
lemi yapılmadan kullanıldı. Moleküler siev 5A⁰ ilave edile-
rek saklandı.

Benzofenon :

Merck firmasından sağlandı Etil alkolde yeniden kristal-
lendirilerek vakumda kurutulup, karanlıkta saklandı.

9-Fluorenon :

Merck firmasından sağlandı. Eter çözücüsünde yeniden
kristallendirildi. Vakumda kurutularak, karanlıkta saklandı.

Benzen, Metanol :

Bu çözücüler kullanılmadan önce fraksiyonlu kolonda
damıtıldı. Çözücülerin sabit noktalarındaki fraksiyonları
alındı. Damıtma sırasında kolon, içinde kurutucu olarak
kalsiyum klorür ve kalsiyum oksit bulunan bir cam boru ile
havaya açık tutuldu. Moleküler sievde 5A⁰ ilave edilerek
saklandı.

Stiren :

Stirenin içinde bulunan polimerizasyonu önleyicileri
uzaklaştırmak için % 5'lik NaOH ile yıkandı. Bu işlem bir-
kaç kez tekrarlandı. Ayırma hunisi yardımı ile NaOH çözeli-
tisi alındı. Daha sonra stirenin içinde kalan NaOH çözeli-
tisi tamamen uzaklaşıncaya kadar saf su ile yıkandı. Bu

işlem tamamlandıktan sonra suyun uzaklaştırılması CaCl_2 ilave edilerek 12 saat bekletildi. Vakumda destile edilerek azot atmosferinde buzdolabında saklandı.

Metil. metakrilat :

Metilmetakrilat içinde bulunan polimerizasyonu önleyicileri ortamdan uzaklaştırmak için % 5'lik NaOH ile yıkandı. Bu işlem birkaç kez tekrarlandı. Ayırma hunisi yardımıyla NaOH çözeltisi alındı. Daha sonra metilmetakrilat'ın içinde kalan NaOH çözeltisi tamamen uzaklaşınca kadar saf su ile yıkandı. Bu işlem tamamlandıktan sonra suyu uzaklaştırılması için CaCl_2 ilave edilerek 12 saat bekletildi. Vakumda destile edilerek azot atmosferinde buzdolabında saklandı.

3.2. Kullanılan Aletler

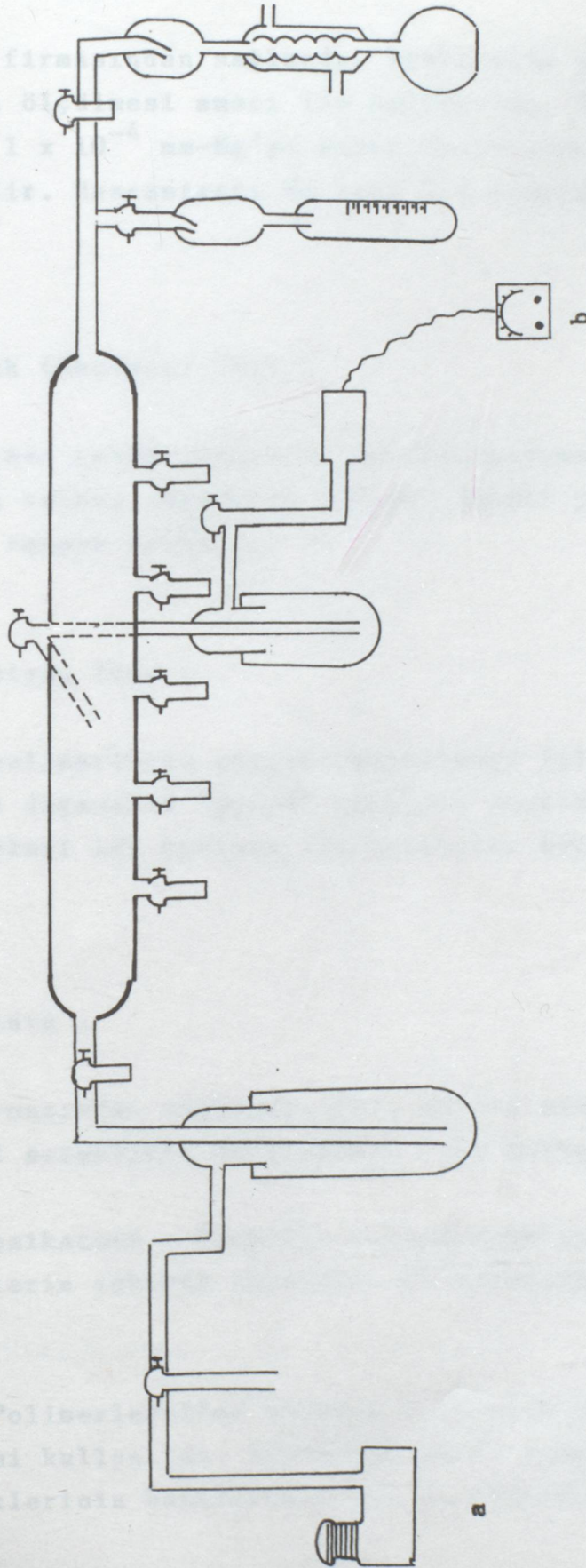
Yüksek Vakum Sistemi :

Bu çalışmadaki reaksiyon karışımlarının havasız ortamda gerçekleştirmek için yüksek vakum sistemi kullanıldı. Bu sistem $1,5 \times 10^{-4}$ mm-Hg'ya kadar indirilmiş vakuma dayanıklı "pyrex" camdan yapıldı (Şekil 6). Bu sistemi oluşturan kısımlar aşağıda belirtilmiştir.

a) Vakum Pompası :

Bolzeer firmasından sağlandı. 1×10^{-4} mm-Hg basınca kadar vakum sağlayabilmekte idi.

n) Vakum Ölçeri :



Şekil (6) Vakum Sistemi

b) Vakum Ölçeri :

Bolzeer firmasından sağlandı. Elektrikle çalışmakta olup, vakumun ölçülmesi amacı ile kullanıldı. Oksijene karşı duyarlı olup 1×10^{-4} mm-Hg'ye kadar inilebilen vakumu gösterebilmektedir. Hassasiyeti Mc leed ile ayarlanarak kontrol edildi.

c) Şilenk (Shclenk) Tüpü :

Homopolimer reaksiyonlarını gerçekleştirmek için kullanıldı. Yüksek vakuma dayanıklı "pyrex" camdan yapıldı (Şekil 7). Üç yollu vanaya sahiptir.

d) Reaksiyon Tüpü :

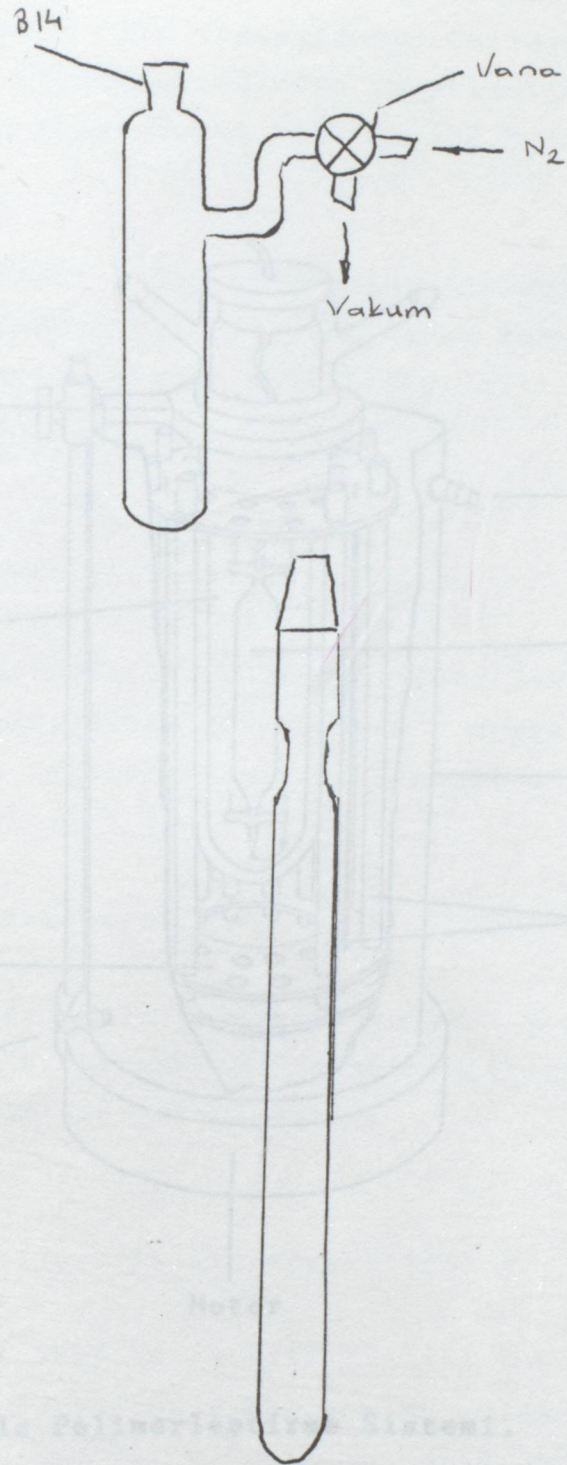
Blok kopolimerlerin gerçekleştirilmesi için kullanıldı. Yüksek vakuma dayanıklı "pyrex" camından yapıldı (Şekil 7). Reaksiyon tüpleri LPG hamlaçı ile kapatılma uygun şekilde yapıldı.

Vakum Etüvü :

Nuve firmasından sağlandı. Elde edilen maddelerin vakumda belirli sıcaklıkta kurutulması için kullanıldı.

Vakum Desikatörü : Heraisus firmasından sağlandı. Elde edilen maddelerin vakumda tutulması ve kurutulması için kullanıldı.

UV ile Polimerleştirme Sistemi : Annular photoreactör APQ 40 sistemi kullanıldı. 400 W 350 nm UV lambası olup kopolimer örneklerinin hazırlanmasında kullanıldı (Şekil 8).



Şekil 7. Şilenk Tüpü ve Reaksiyon Tüpü.

Viskozimetre : Politetrahidrofuran örneklerinin molekül ağırlığını saptamak için viskozimetre kullanıldı. Bu çalışmada Ubbelohde viskozimetresinden yararlanıldı. Belirli hacimdeki benzenin akış süresi 30°C de 139,8 saniye olarak ölçüldü.

Sıvı Azot Tankı : Taylor Whorton firmasından sağlandı. Çift cidardan oluşmuştur. Cidarlar arası havası boşaltılmıştır. Isı transferi minimuma indirilmiş. Sıvı azot Habaş firmasından sağlandı.

İnfrared Spektrofotometresi (IR) :

Bu çalışmada Philips PU 9700 Sreerius İnfrared Spektrometresi kullanıldı. Cihaz 200-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında örneklerin spekturumunu verebilmekte idi.

¹H-NMR Spektrometresi :

Tersiyer amin sonlu polimerin ve blok kopolimerlerin ¹H-NMR spektrumu Bruker SD-1823 spektrometresi ile 200 MHz'de çalışan bir ¹H-NMR'dan yararlanıldı.

GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) :

Knauer, HPLC Pumb G4 ve Differential Refractometre sistemi kullanıldı. Bu sistemde kullanılan kolonlar Shodesk-GPC/A 803 ve iki tane Ultra Pok kolon 2139/560 kolonlarıdır. Kolona enjekte edilen örnek 1 ml/dak. olacak şekilde ayarlandı.

3.3.2. Infrared Analizi

3.3. Polimer Örneklerin Fizikokimyasal Karakterizasyonu

3.3.1. Örneklerin Molekül Ağırlığı Tayini

a) Politetrahidrofuran Örneklerini Viskozite Yöntemi ile Molekül Ağırlığı Tayini:

Politetrahidrofuran örneklerin Ubbelohde viskozimetresi ile 0,1 g/dl. konsantrasyonda, çözücü olarak benzen kullanılarak 30°C'ta ölçüldü.

Polimerlerin viskozite değerleri aşağıdaki denklem yardımı ile tek nokta ölçüm yöntemi kullanılarak belirlendi (27).

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t}$$

t = Polimer çözeltisinin

t₀ = Çözücünün akış süresi

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + k \eta_{sp}}$$

Yukarıdaki denklemde k = 0,28 alınmıştır(28). Polimerlerin molekül ağırlıkları $[\eta] = 1,31 \times 10^{-3} M^{0,6}$ denklemi yardımıyla hesaplandı (28,29).

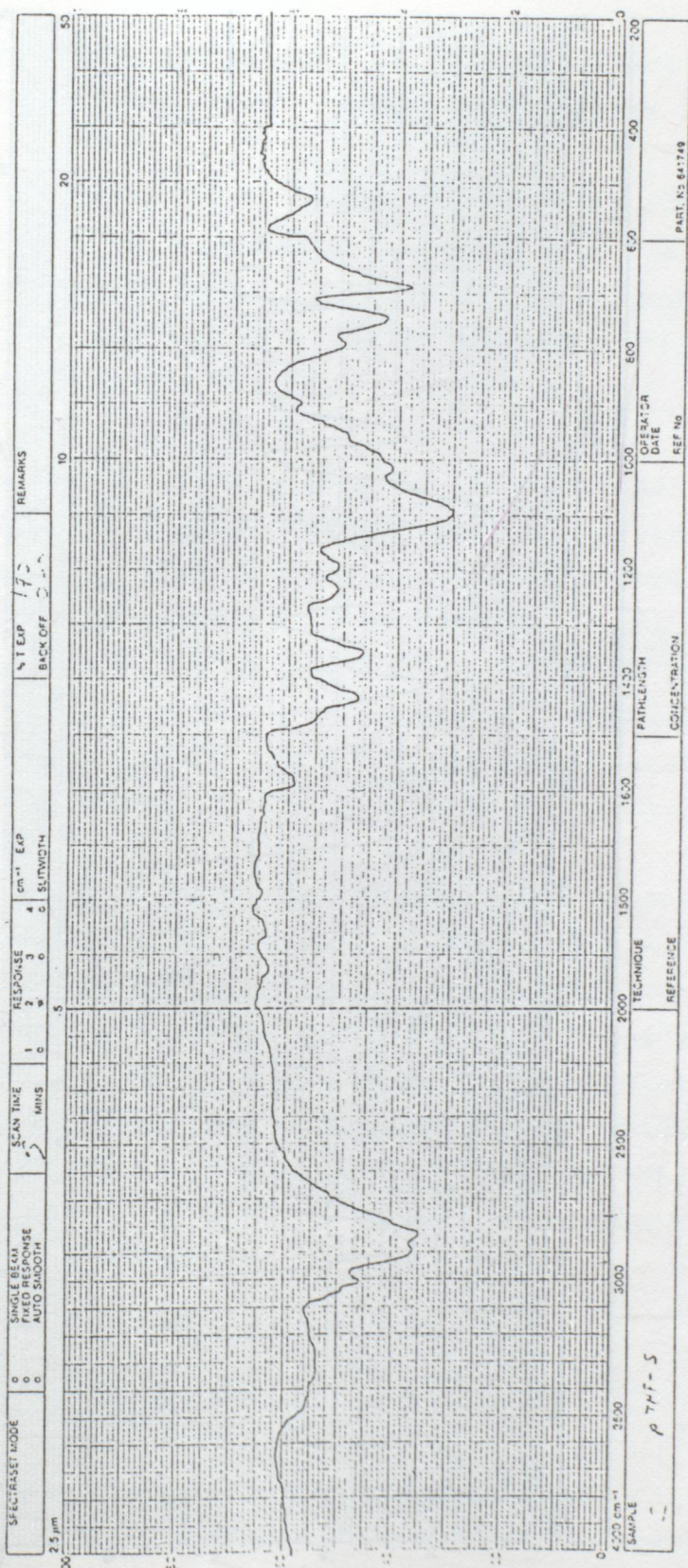
3.3.2. İnfrared Analizi

Sentezlenen homopolimer ve blok kopolimer örnekleri katı fazda, polimer KBr tabletleri veya bu örneklerin filmleri hazırlanarak infrared spektrumları alındı.

Politetrahidrofuran örneklerinin spektrumları incelenildiğinde; bu örnekler için en önemli pik, tersiyer amin sonlu yapıyı gösteren C-N titreşim bandı olup 1350 cm^{-1} deki pikin oluşması ile örneklerin tersiyer amin sonlu olduğu saptandı. Politetrahidrofuran örneğinin IR spektrumu Şekil 9'da gösterilmektedir.

Politetrahidrofuran-Stiren kopolimer örneklerinin spektrumları incelenildiğinde; bu örnekler için en önemli pikin stirenin karakteristik piki olan 1600 cm^{-1} de görülen fenil pikidir. Aromatik C=C gerilimi sonucu oluşmuştur. Ayrıca 2900 cm^{-1} de alifatik C-H titreşim bantları yanında aromatikliği karakterize eden 3000 cm^{-1} deki bandın görülmesi ile politetrahidrofuran-Stiren blok kopolimerin gerçekleştiği saptandı. PTHF-Stiren kopolimer örneğinin IR spekturumu Şekil 10'da gösterilmektedir.

Politetrahidrofuran-metil metakrilat kopolimer örneklerinin spektrumları incelenildiğinde; bu örnekler için en önemli pik metil metakrilat'ın karakteristik piki olan C=O bağının 1700 cm^{-1} deki pikin oluşmasıyla politetrahidrofuran-metil metakrilat kopolimerin gerçekleştiği saptandı. PTHF-metil metakrilat kopolimer örneğinin IR spekturumu Şekil 11'de gösterilmektedir.



Şekil 10. THF-Stiren Blok Kopolimerinin IR Spektrumu (ince Film).

2.3.3. 'H-NMR Analizi



Şekil 11. THF-MMA Blok Kopolimerinin IR Spektrumu (KBr).

3.3.3. ¹H-NMR Analizi

Sentezlenen homopolimer ve blok kopolimer örnekleri CDCl₃ te çözülerek alınan ¹H-NMR spektrumları incelendi.

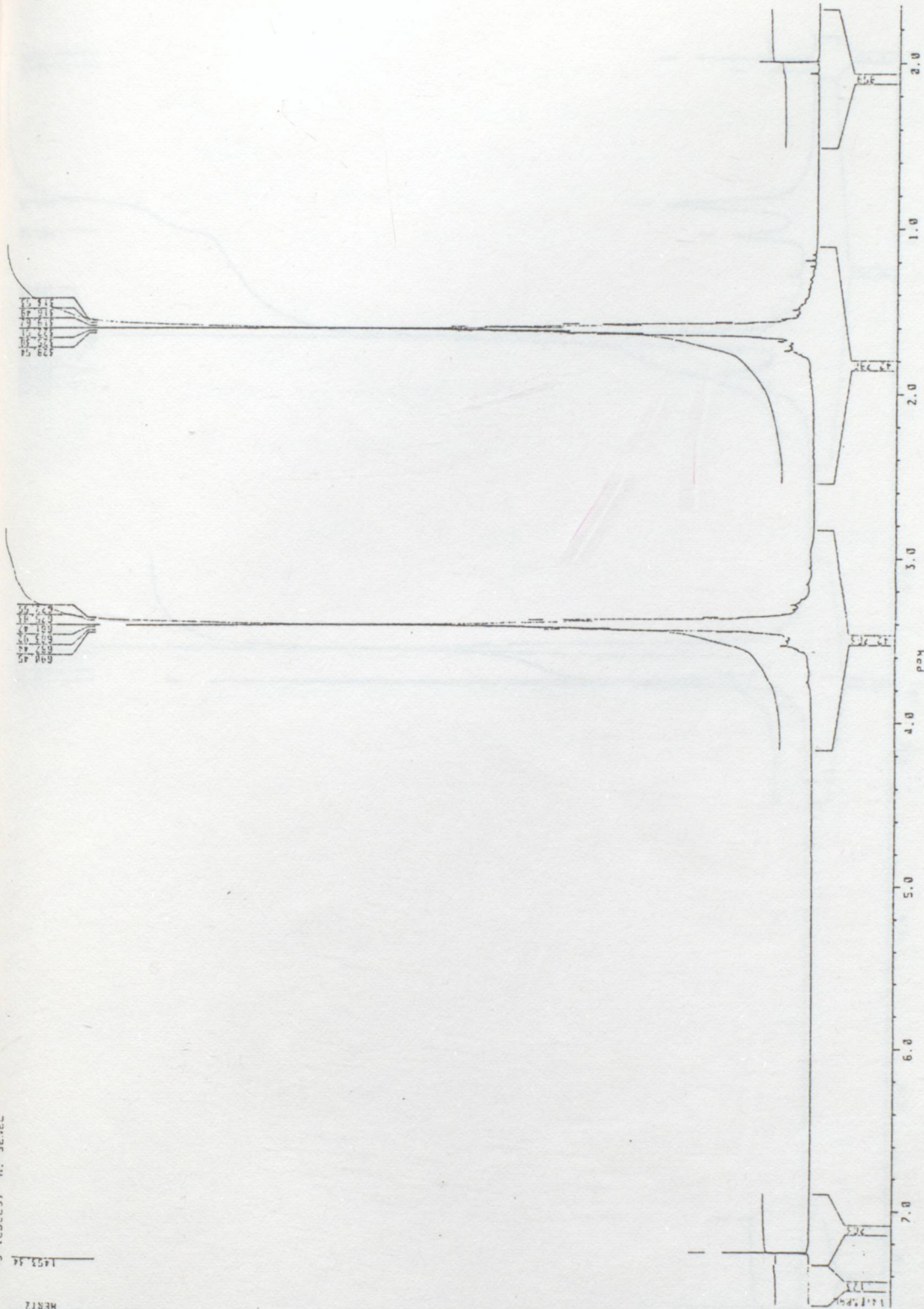
Politetrahidrofuran örneklerinin Şekil 12'de ¹H-NMR spekturumu gösterilmektedir. Bu spektrumda 1,6 ppm'de metilen protonları -CH₂-CH₂-, 3,5 ppm'de -O-CH₂ eter protonları gözlenmiştir. Bulunan bu sonuçlar literatür bilgileri ile uyum içindedir (309).

Politetrahidrofuran- Metil metakrilat kopolimer örneklerinin Şekil 13'te ¹H-NMR spektrumu gösterilmektedir. Bu spektrumda homopolimerdeki spektrumlarındaki protonların yeri aynen görülmektedir. Bunun yanında -O-CH₃ metil eter protonlarına ait pik 3,6 ppm'de ve -CH₃ metil protonları 0,9 ppm'de gözlenmiştir. Aynı zamanda sindio taktik -CH₃ gruplarının protonları 1,8 - 1,9 ppm arasında görülmüştür. Bulunan bu sonuçlar literatür bilgileri ile uyum içindedir(30).

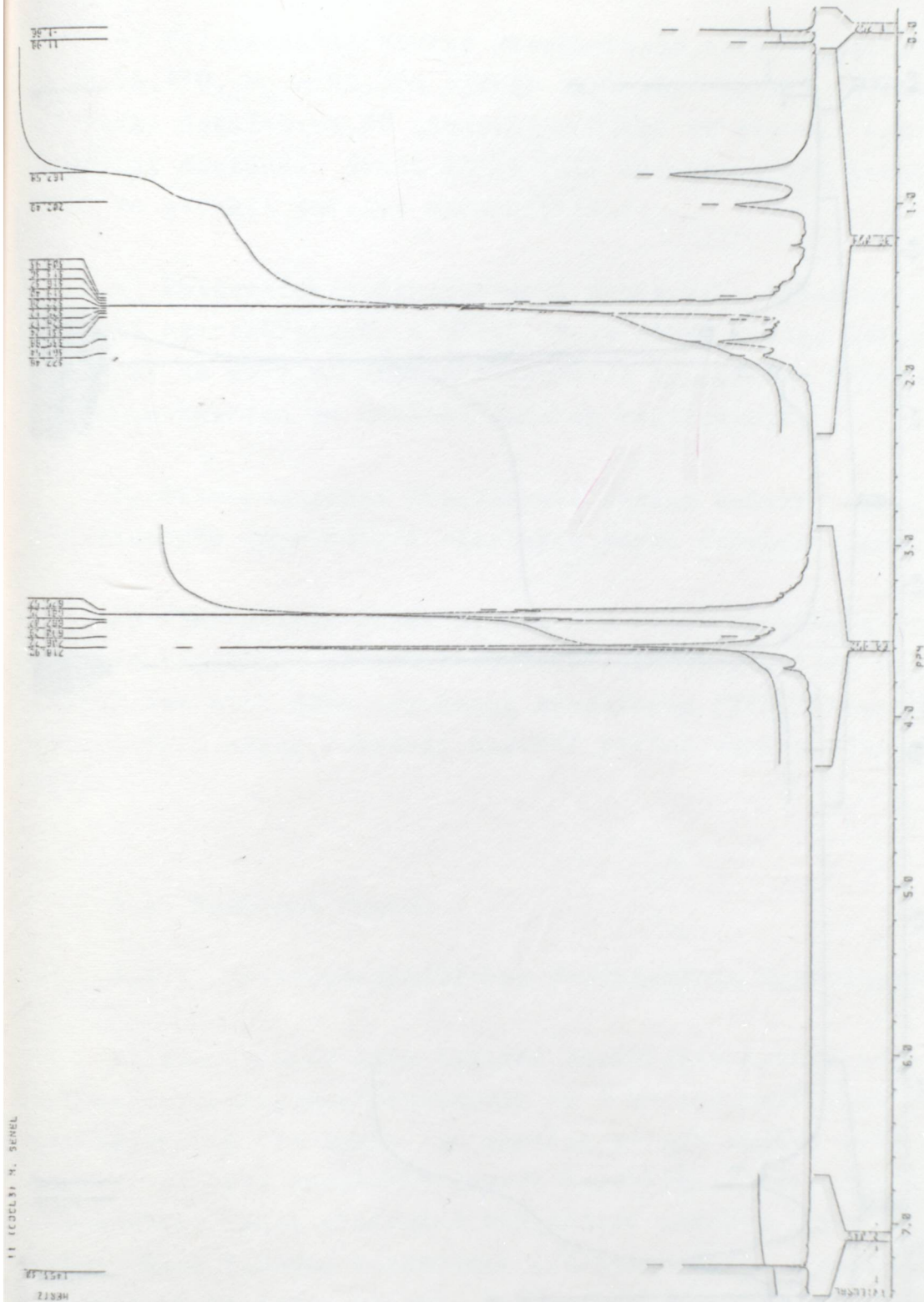
Politetrahidrofuran-Stiren kopolimer örneklerinin Şekil 14'te ¹H-NMR spektrumu gösterilmektedir. 1,2-2 ppm arasında görülen piklerin sırasıyla metil, -CH₃ ve metilen -CH₂ piklerine ait olduğu görülmüştür. 6,6 ppm'de görülen pik ise aromatik halkaya ait olan orto protonlarından kaynaklanmaktadır. 7,66 ppm'deki pik ise yine aromatik halkada bulunan meta ve para protonlarını göstermektedir. Bu kopolimer için elde edilen bulgular literatür verileri ile uygunluk göstermektedir (30).

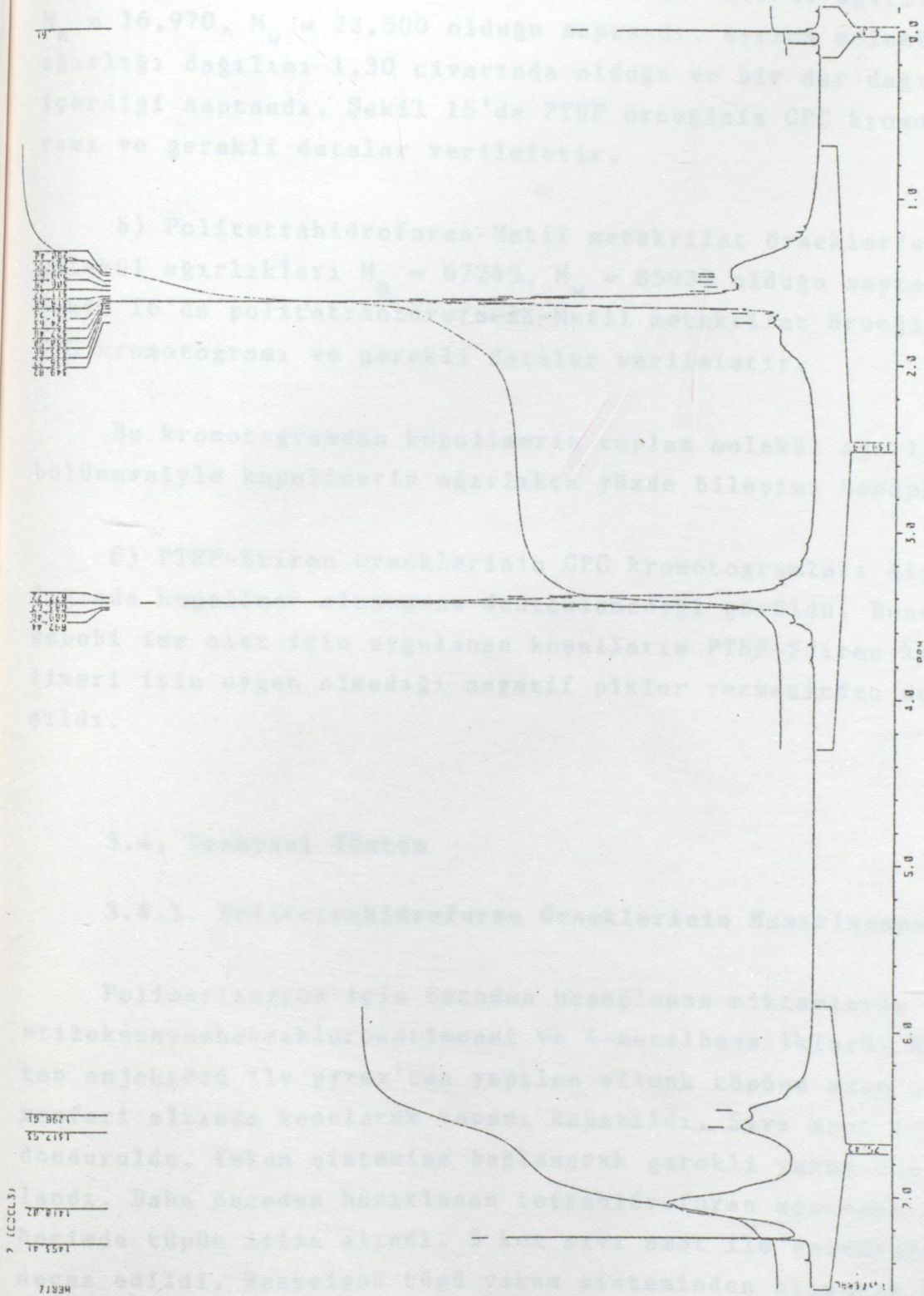
3.3.4. GPC Analizi

Polimer örneklerinin 5 mg 1 ml. THF'te çözülerek GPC kolonlarına enjekte edildi. 20 dak. sonunda örneklerin kromatogramları alındı.



Şekil 12. pTHF'nin ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3).





Şekil 14. THF-Stiren Blok Kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3).

Kromotogramların incelenmesi sonucunda;

a) Politetrahidrofuran örneklerinin molekül ağırlıkları $M_n = 16,970$, $M_w = 22,500$ olduğu saptandı. Ayrıca molekül ağırlığı dağılımı 1,30 civarında olduğu ve bir dar dağılım içerdiği saptandı. Şekil 15'de PTHF örneğinin GPC kromotogramı ve gerekli datalar verilmiştir.

b) Politetrahidrofuran-Metil metakrilat örneklerinin molekül ağırlıkları $M_n = 67240$, $M_w = 85930$ olduğu saptandı. Şekil 16'da politetrahidrofuran-Metil metakrilat örneğinin GPC kromotogramı ve gerekli datalar verilmiştir.

Bu kromotogramdan kopolimerin toplam molekül ağırlığına bölünmesiyle kopolimerin ağırlıkça yüzde bileşimi hesaplandı.

c) PTHF-Stiren örneklerinin GPC kromotogramları alındığında kopolimer oluşumunu desteklemediği görüldü. Bunun sebebi ise alet için uygulanan koşulların PTHF-Stiren kopolimeri için uygun olmadığı negatif pikler vermesinden anlaşıldı.

3.4. Deneysel Yöntem

3.4.1. Politetrahidrofuran Örneklerinin Hazırlanması

Polimerizasyon için önceden hesaplanan miktarlarda tri-etikoksonyumhekzakloroantimonat ve 4-metilbenzilklorür Hamilton enjektörü ile pyrex'ten yapılan şilenk tüpüne azot atmosferi altında konularak vanası kapatıldı. Sıvı azot içinde donduruldu. Vakum sistemine bağlanarak gerekli vakum sağlandı. Daha önceden hazırlanan tetrahidrofuran monomeri belli hacimde tüpün içine alındı. 3 kez sıvı azot ile dondurularak degaz edildi. Reaksiyon tüpü vakum sisteminden alınarak sabit

GPC-P10 3.12 GPC-P10 SUMMARY REPORT

GPC: PRO SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

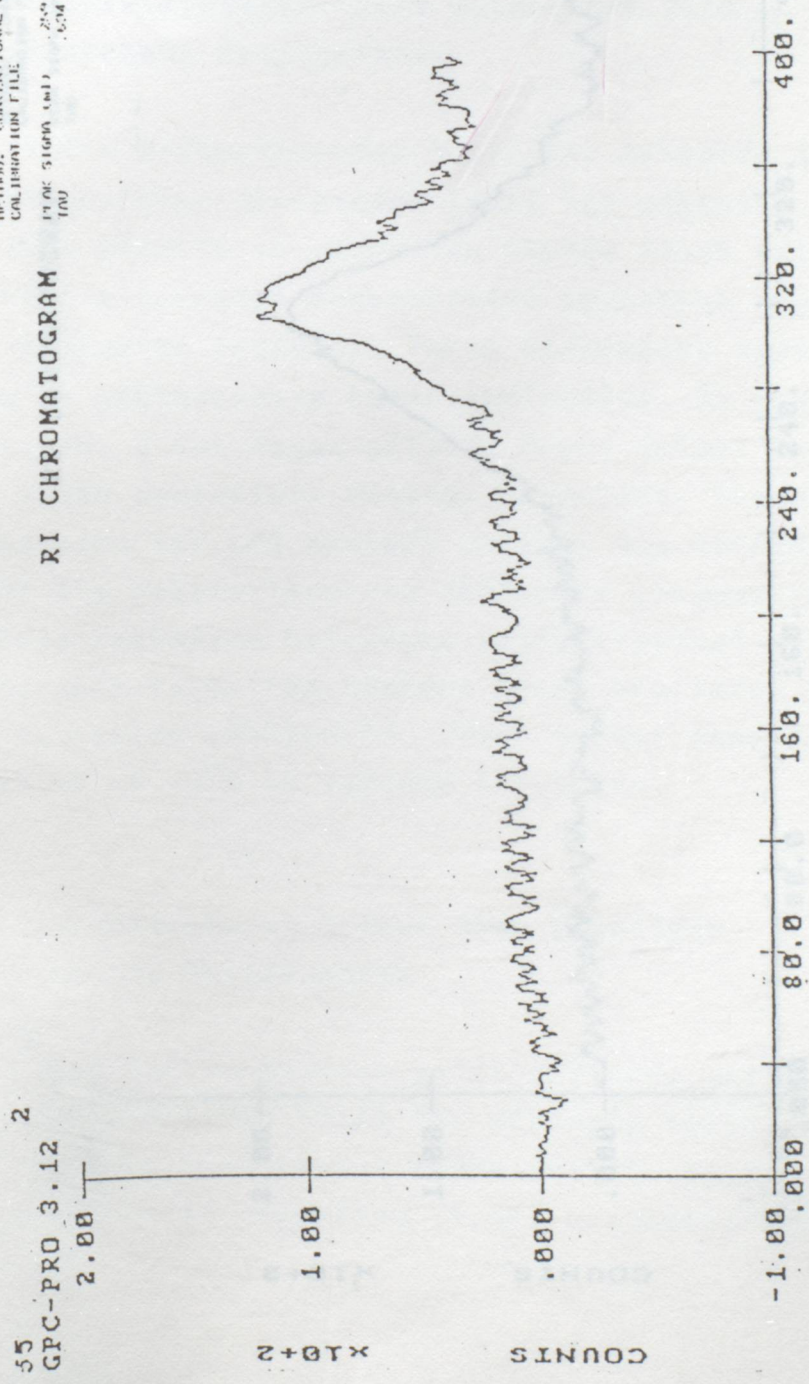
SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

SUMMARY REPORT

RI CHROMATOGRAM



DATA POINTS

Şekil 15. pTHF'nin GPC Kromatogramı (THF).

13 ENDED: 01/01/80 06:40: 4

PARAMETERS

CONCENTRATION (mg/ml) 5.000
INJECTION VOLUME (ml) .020
A/D GAIN 1.000
FLOW RATE (ml/min)¹ 1.000
ACQU. START TIME (min) 4.000
ACQU. STOP TIME (min) 20.000
DATA INTERVAL (sec) 1.920
CHANNEL NUMBER 1
CHANNEL ID RI

MOLECULAR WEIGHT VALUES

Mn (avg) = 6.724E 4
Mw (avg) = 8.593E 4
Mz (avg) = 1.179E 5
Mp = 4.011E 4

POLYDISPERSITY RATIOS

Mw/Mn = 1.278
Mz/Mn = 1.754

SKEWNESS OF DISTRIBUTION

SKEW(n) = 2.780
SKEW(w) = 3.127

METHOD: CONVENTIONAL CALIBRATION

CALIBRATION FILE yps

PEAK SIGMA (ml) .269

TAU .694

FLOW MARKER (min) 1.000

FLOW MKR STD (min) 1.000

BASELINE

*X

Y

20.00

20.00

L. CONC

206

R. CONC

343

RI CHROMATOGRAM

13
GPC-PRO 3.12
-4

3.00

2.00

1.00

.000

-1.00

.000

80.0

160.

240.

320.

400.

×10+2

COUNTS

DATA POINTS

Şekil 16. THF-MMA GPC Kromatogramı (THF).

sıcaklık banyosuna yerleştirildi. Belli bir sürede polimerleşmesi sağlandı. Bu süre sonunda polimerizasyonu sonlandırmak için dietilamin ilave edildi. Dietilamin ile sonlanmış polimer örnekleri saf suda çöktürüldü. Çökme tamamlandıktan sonra goç krozesi ile süzüldü. Oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu. Örneklerin ağırlıklarından % dönüşümleri hesaplandı.

3.4.2. Politetrahidrofuran-Metil metakrilat Blok Kopolimerinin Hazırlanması

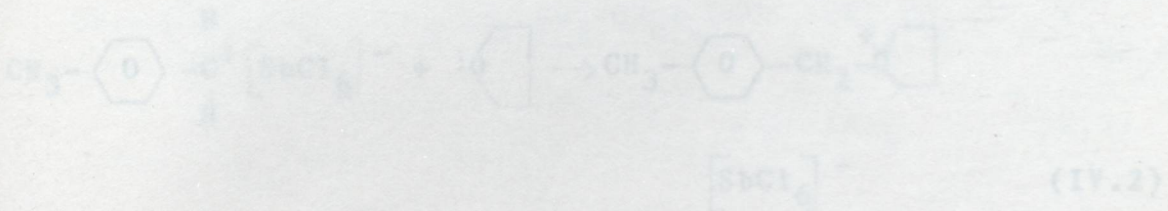
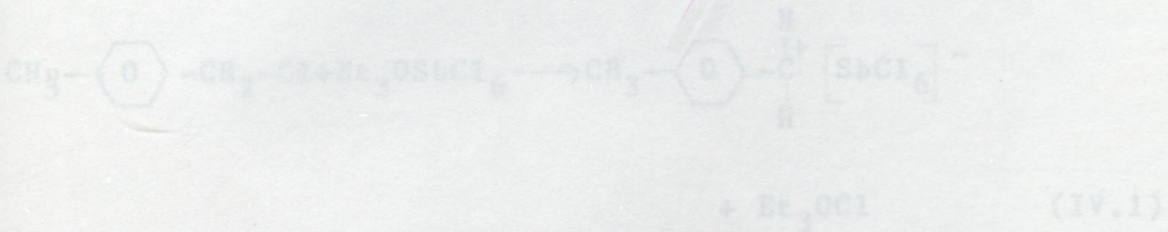
Reaksiyon tüpüne 9-fluorenondan belli bir miktarda tartıldı. Politetrahidrofuran örneğinden belli bir miktarda tartılarak benzende çözüldü ve reaksiyon tüpüne ilave edildi. Belli hacimde metil metakrilat monomerinden reaksiyon tüpüne konularak vakum sistemine bağlandı. Vakum sisteminde basıncın $1,5 \times 10^{-4}$ mm.Hg'ye yaklaşıncaya kadar beklenildi. Bu vakumda reaksiyon karışımı 3 kez degaz edildi. Degaz işlemi tamamlandıktan sonra vakum sisteminin musluğu kapatıldı. Reaksiyon tüpü vakum sisteminden bir LPG hamlaçı yardımı ile ayrıldı. Reaksiyon tüpü UV ile polimerleştirme sistemine yerleştirildi ve belli bir sürede reaksiyon karışımın polimerleşmesi sağlandı. Bu süre sonunda reaksiyon tüpünün ağzı kesilerek polimer çözeltisi metanolde çöktürüldü. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra süzüldü ve 40°C te vakumda kurutuldu.

3.4.3. Politetrahidrofuran-Stiren Blok Kopolimer Örneklerinin Hazırlanması

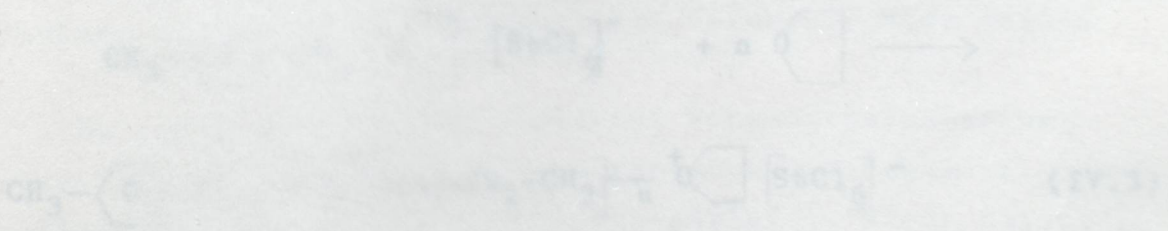
Reaksiyon tüpüne 9-fluorenondan belli miktarda tartıldı. Politetrahidrofuran örneğinden belli bir miktarda tartılarak benzende çözüldü ve reaksiyon tüpüne ilave edildi. Belli hacimde stiren monomerinden reaksiyon tüpüne konularak vakum

sistemine bağlandı. Vakum sisteminde basıncın $1,5 \times 10^{-4}$ mm.Hg'ye yaklaşıncaya kadar beklenildi. Bu vakumda reaksiyon karışımı 3 kez degaz edildi. Degaz işlemi tamamlandıktan sonra vakum sisteminin musluğu kapatıldı. Reaksiyon tüpü vakum sisteminde bir LPG hamlaçı yardımıyla ayrıldı. Reaksiyon tüpü UV ile polimerleştirme sistemine yerleştirildi ve belli bir sürede reaksiyon karışımın polimerleşmesi sağlandı. Bu süre sonunda reaksiyon tüpünün ağzı kesilerek polimer çözeltisi metanolde çöktürüldü. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra süzüldü ve 40°C ta vakumda kurutuldu.

Tetrahidrofuran kationik başlatıcılarla polimerizasyonunda başlama mekanizması aşağıdaki mekanizmalara göre gerçekleşir.



Tetrahidrofuran molekülündeki ortaklaşanmış elektron çiftinin karbonyl atomuna geçerek bir bağ oluşturmaya ve + yüklü oksijen atomu karbonyl oksijen atomu üzerine geçer. Polimerizasyon mekanizması aşağıdaki mekanizmaya göre olur.



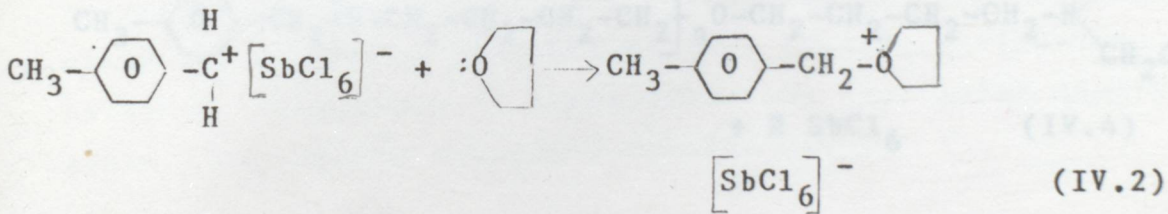
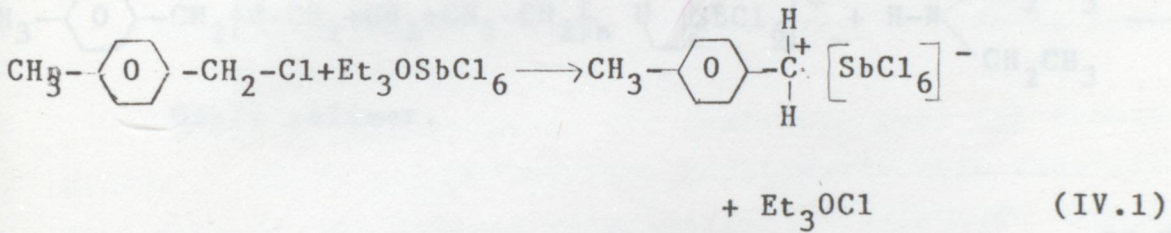
BÖLÜM IV

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

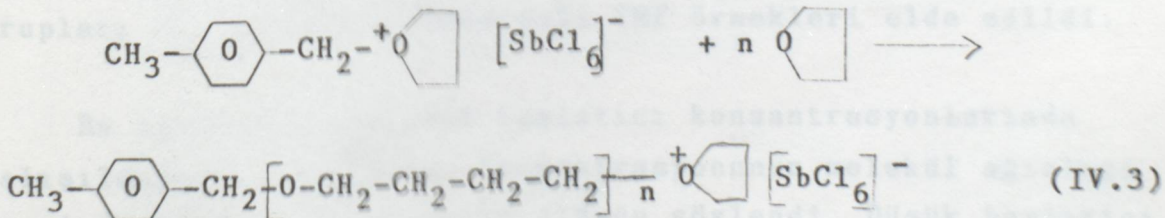
4.1. Politetrahidrofuranın Sentez Sonuçları ve Bu Sonuçların Tartışılması

Bu çalışmada, katyonik başlatıcılar yardımı ile THF'in polimerleştirilmesine çalışıldı. Çeşitli başlatıcı konsantrasyonuna karşılık polimerizasyonun molekül ağırlığı üzerine etkisi incelendi.

Tetrahidrofuranın katyonik başlatıcılarla polimerizasyonunda başlama aşaması aşağıdaki mekanizmalara göre gerçekleşir.

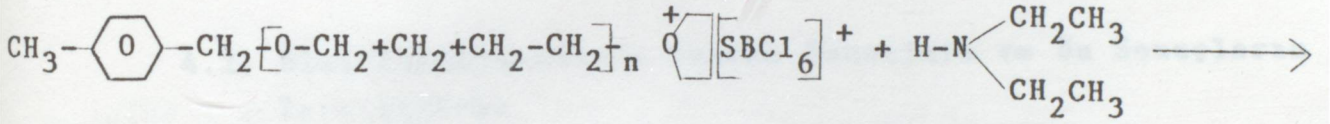


Tetrahidrofuran molekülündeki ortaklaşmamış elektron çiftinin karbonyum atomuna girerek bir bağ oluşturur ve + yüklü aktif merkez böylece oksijen atomu üzerine geçer. Polimerizasyonun ilerleme aşaması aşağıdaki mekanizmaya göre olur.

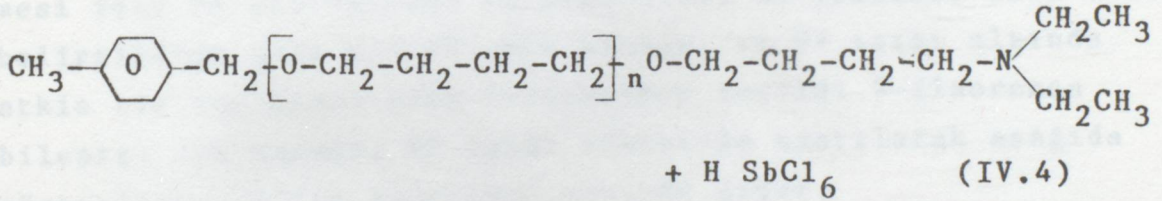


Bu aşamada + yüklü aktif merkezin oksijen atomu üzerinde olmasından dolayı halkadaki C-O bağlarında bir gerginlik oluşmaktadır. Polimerizasyonun ilerleme aşamasında başlatıcı monomer katyonuna yeni bir monomerin saldırmasıyla başlatıcı monomer katyonunun halka açılmasına uğrayarak + yükünü yeni gelen monomer birimine aktararak ilerleme aşaması gerçekleşmiş olur. Bundan sonra gelen her monomer halka açılmasıyla zincire katılarak aktif polimer molekülünü meydana getirir.

Ortamda zincir transferi yapabilen bir çözücü söz konusu değilse monomer molekülleri tamamen polimerleşinceye kadar devam eder (canlı polimerler).



Canlı polimer.



Bu çalışmada da sonlanma aşamasını kontrol etmek amacıyla THF monomeri dışarıdan herhangi bir çözücü katılmaksızın polimerleştirildi. Sonlandırma aşamasında ise uygun fonksiyonlu yapıların elde edilmesi için polimerleşmenin belirli bir aşamada dietilamin sonlandırıcı ajanı ilave edilerek polimerizasyon sonlandırıldı ve bu şekilde tersiyen amin grupları ile sonlandırılmış poli THF örnekleri elde edildi.

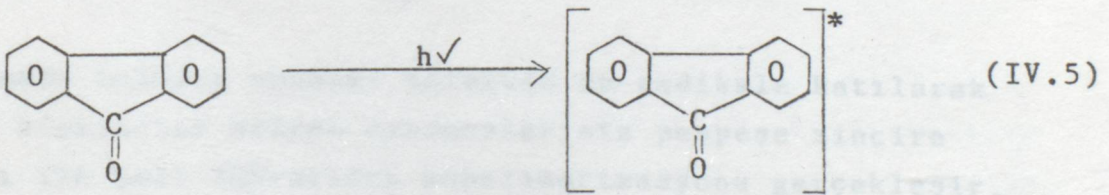
Bu çalışmada, değişik başlatıcı konsantrasyonlarında çalışıldığında, başlatıcı konsantrasyonunun molekül ağırlığı üzerinde belirgin bir etkisi olduğu gözlemlendi. Düşük başlatıcı

konsantrasyonları ile çalışıldığında yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edildiği gözlemlendi. Tablo 2 de, Şekil 17 de görülmektedir.

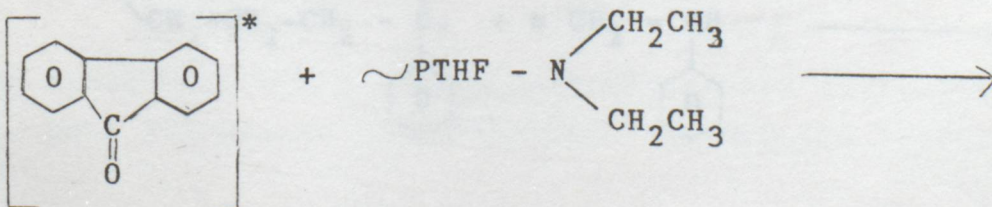
Polimerizasyon süresinin uzatılması ve kısa tutulmasında ise sadece polimerizasyon verimine etki ettiği saptandı. Polimerizasyon süreleri genellikle düşük tutulup, polimerizasyon dönüşümlerinin % 25 civarında olmasına çalışıldı. Yüksek dönüşümlere gidildiğinde, kütle polimerizasyonu sebebi ile oluşan camsı (katı) polimerlerin çözünmesi v.b. işlemlerin zorlaştığı ve zaman aldığı görüldü.

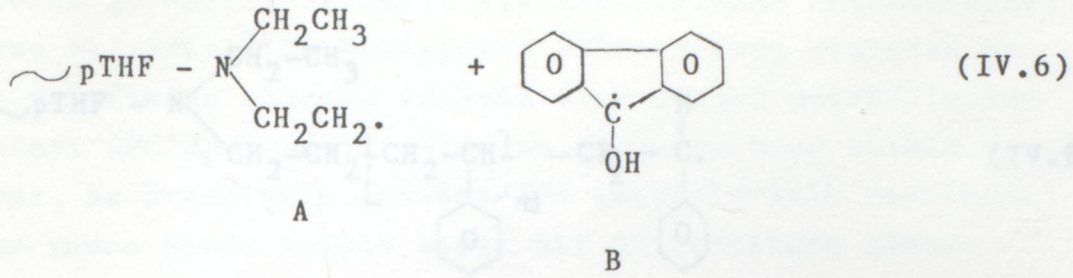
4.2. Blok Kopolimerlerin Sentez Sonuçları ve Bu Sonuçların Tartışılması

Tersiyer amin grupları ile sonlanmış poli THF örnekleri stiren ve metil metakrilat blok kopolimerlerinin elde edilmesi için UV sisteminden yararlanıldı. Bu sistemde daha önce belirtildiği gibi bir UV ışık kaynağı ve UV ışığı altında etkin bir başlatıcı olan 9-fluorenon seçildi 9-fluorenon bileşiği ilk aşamada UV ışığı etkisiyle uyarılarak aşağıda gösterilen şekilde uyarılmış şekilde geçer.

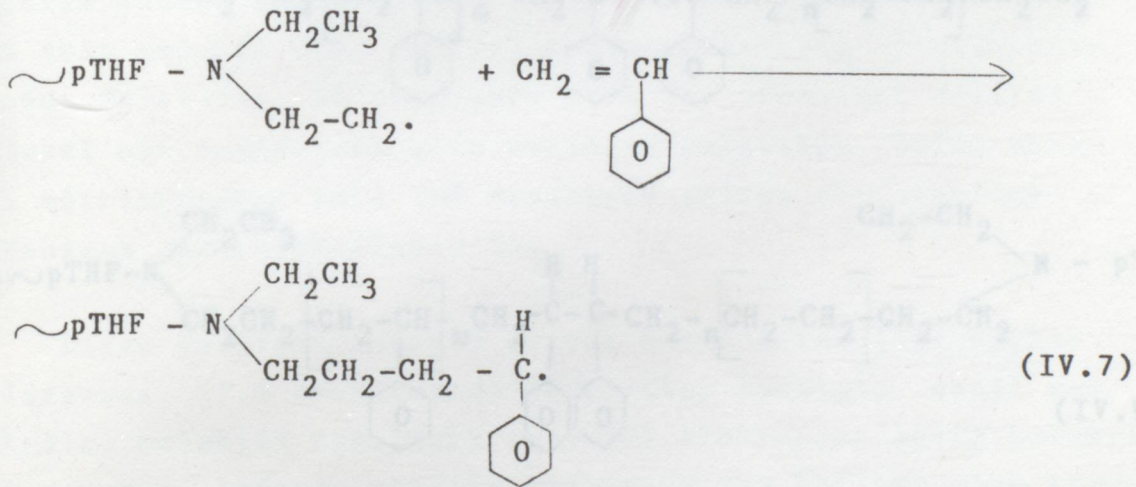


Bu durumda kendine bir hidrojen bağlayarak ortamda iki radikal oluşmasına neden olmaktadır.

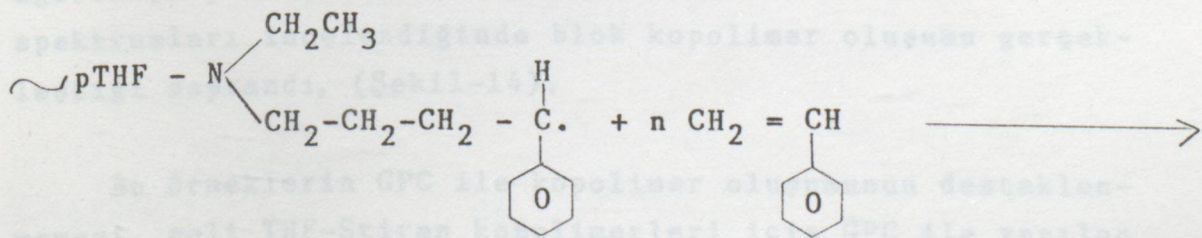


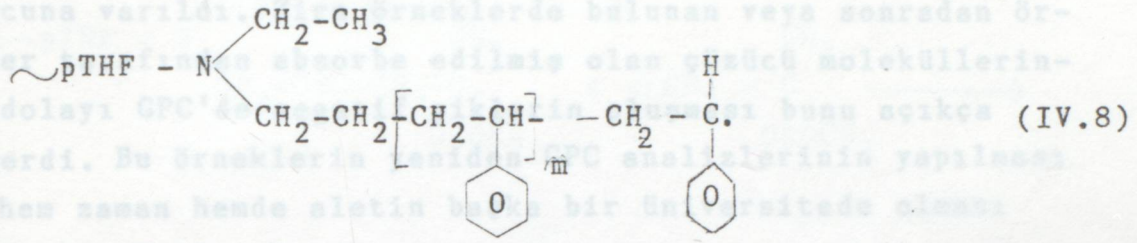


B ile gösterilen radikal etkin bir radikal değildir. A formülü ile gösterilen radikalın etkin bir radikal olduğu saptanmıştır (26). Blok kopolimerizasyon bu radikal üzerinde gerçekleşir.

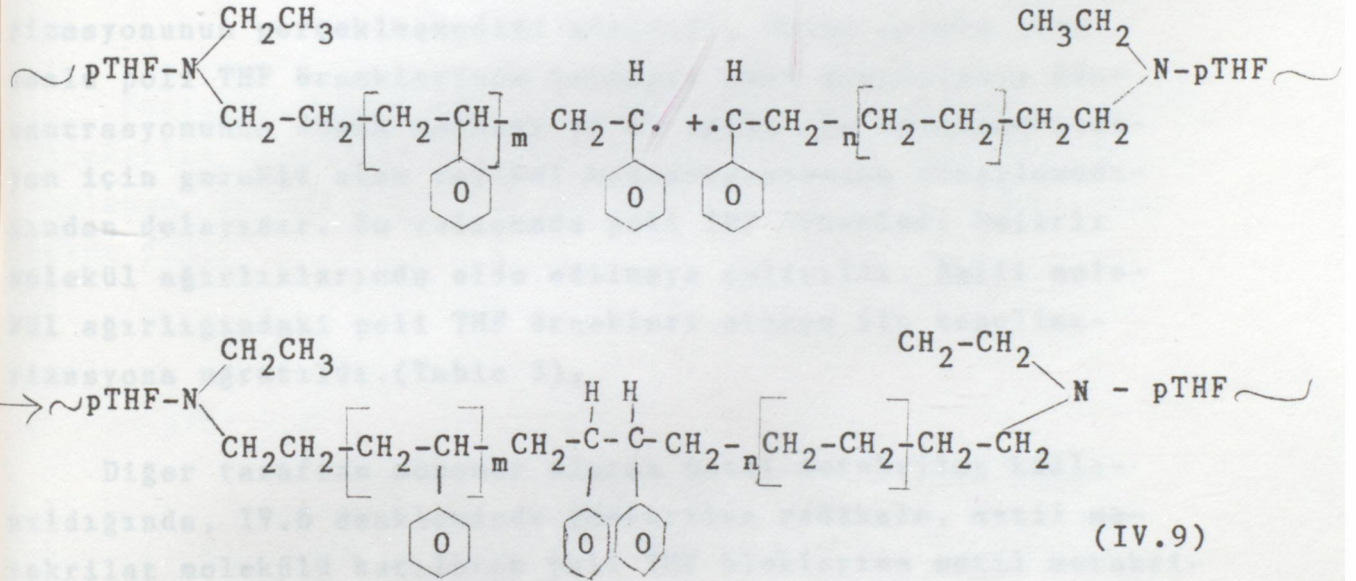


Ortamda bulunan monomer molekülü bu radikale katılarak poli THF bloklarına stiren monomerlerinin peşpeşe zincire katılması ile poli THF-stiren kopolimerizasyonu gerçekleşir. Böyle bir blok kopolimerizasyon reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.





Sonlanma aşamasında ise oluşan blok kopolimerdeki stirenenden dolayı birleşme ile sonlanma gerçekleşir (15).



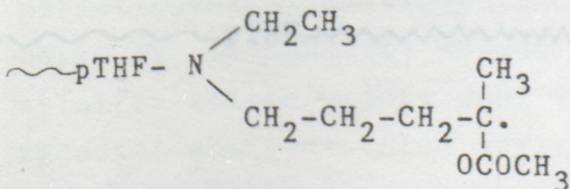
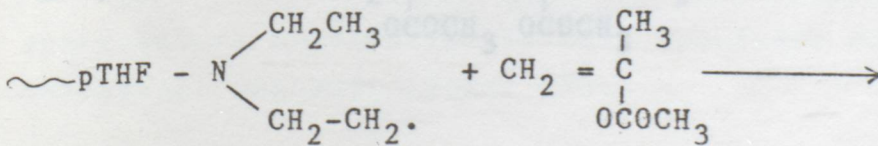
Bu örneklerin IR spektrumları incelendiğinde blok kopolimerlerinin gerçekleştiği gözlemlendi Şekil 10. Bu örneklerin GPC karakterizasyonunda ise blok kopolimer oluşumunun desteklenmediği gözlemlendi. Bu nedenle poli THF-Stiren kopolimerinin molekül ağırlıkları, molekül ağırlığı dağılımı ve blokların ağırlıkça yüzdeleri saptanamadı. Oysaki bu örneklerin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde blok kopolimer oluşumu gerçekleştiği saptandı, (Şekil-14).

Bu örneklerin GPC ile kopolimer oluşumunun desteklenmemesi, poli THF-Stiren kopolimerleri için GPC ile yapılan

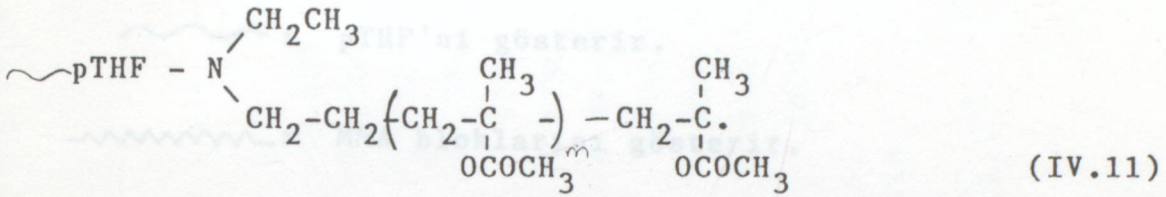
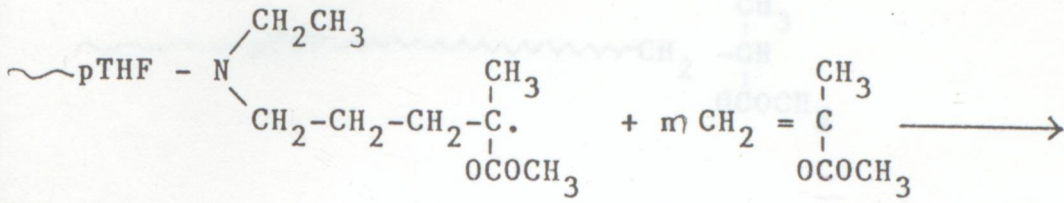
ölçümlerde gerekli koşulların sağlanmamasından kaynaklandığı sonucuna varıldı. Zira örneklerde bulunan veya sonradan örnekler tarafından absorbe edilmiş olan çözücü moleküllerinden dolayı GPC'de negatif piklerin oluşması bunu açıkça gösterdi. Bu örneklerin yeniden GPC analizlerinin yapılması ise hem zaman hemde aletin başka bir üniversitede olması sebebiyle mümkün olmadı.

THF-Stiren blok kopolimer örneklerinin hazırlanmasında bir başka zorluk ise pTHF örneklerinin molekül ağırlığının yüksek olduğu durumlarda (M.A. 13.300) stiren ile kopolimerizasyonunun gerçekleşmediği gözlemlendi. Bunun sebebi amin sonlu poli THF örneklerinde tersiyer amin gruplarının konsantrasyonunun düşük kalması ve UV ışığı ile kopolimerizasyon için gerekli olan radikal konsantrasyonuna ulaşamadığından dolayıdır. Bu çalışmada poli THF örnekleri belirli molekül ağırlıklarında elde edilmeye çalışıldı. Belli molekül ağırlığındaki poli THF örnekleri stiren ile kopolimerizasyona uğratıldı.(Tablo 3).

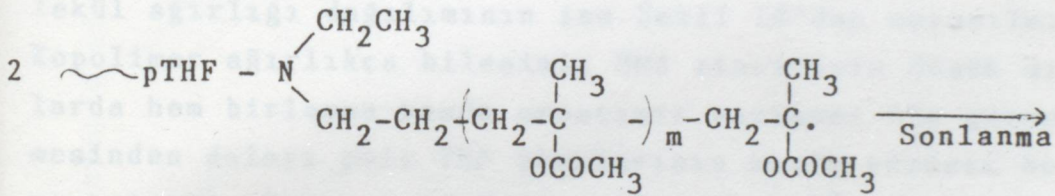
Diğer taraftan monomer olarak metil metakrilat kullanıldığında, IV.6 denkleminde gösterilen radikale, metil metakrilat molekülü katılarak poli THF bloklarına metil metakrilat monomeri ardarda zincire katılması ile THF-MMA blok kopolimerizasyonu gerçekleşmektedir. Bu blok kopolimerizasyon reaksiyonları aşağıdaki denklemlerde gösterilmiştir.



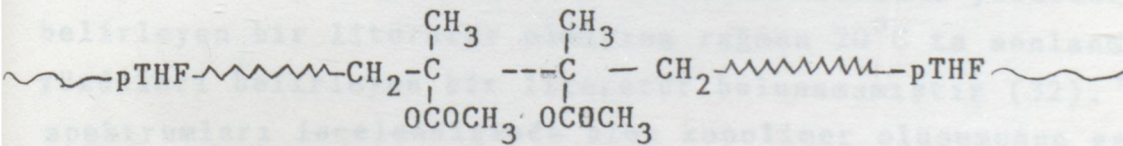
(IV.10)



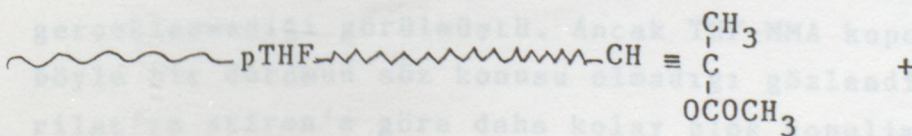
Sonlanma aşamasında ise oluşan blok kopolimerdeki metil metakrilat zincirinden dolayı düşük sıcaklıklarda birleşme sonlanma yanında orantısız sonlanmanın da hakim olduğu görülür (31).

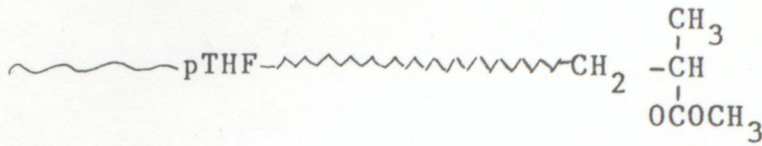


a) Birleşme ile sonlanma



b) Orantısız sonlanma





 : pTHF'ni gösterir.

~~~~~: MMA bloklarını gösterir.

Bu kopolimer örneklerinin IR /spektrumları incelendiğinde, blok kopolimerleşmenin gerçekleştiği gözlemlendi. (Şekil 11). Öte yandan bu örneklerin GPC ile karakterizasyonunda da blok kopolimer oluşumunun desteklendiği görüldü (Şekil 18). GPC ile yapılan inceleme sonucunda THF-MMA kopolimerinin molekül ağırlıkları  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  sırası ile 67240, 85930 olduğu molekül ağırlığı dağılımının ise Şekil 16'dan anlaşılmıştır. Kopolimer ağırlıkça bileşimi; MMA zincirinin düşük sıcaklıklarda hem birleşme hemde orantısız sonlanma ile gerçekleşmesinden dolayı poli THF bloklarının kesin yüzdesi belirlenmemiştir. Bunun belirlenebilmesi için 20°C civarında gerçekleşen kopolimerleşmede MMA zincirinin sonlanmasında birleşme ile sonlanmanın ve orantısız sonlanmanın yüzdelerinin hesaplanması gerekir. 40-80°C arasında sonlanma yüzdelerini belirleyen bir literatür olmasına rağmen 20°C ta sonlanma yüzdeleri belirleyen bir literatür bulunamamıştır (32). <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendiğinde blok kopolimer oluşumunun gerçekleştiği saptandı (Şekil 13).

Daha önce THF-stiren blok kopolimer örneklerinde yüksek molekül ağırlıklı homopolimerlerden, blok kopolimerlerin gerçekleşmediği görülmüştü. Ancak THF-MMA kopolimerinde ise böyle bir durumun söz konusu olmadığı gözlemlendi. Metil metakrilat'ın stiren'e göre daha kolay blok kopolimerizasyona uğradığı gözlemlendi. Elde edilen THF-MMA blok kopolimerizasyon sonuçları Tablo 5'te gösterilmiştir.



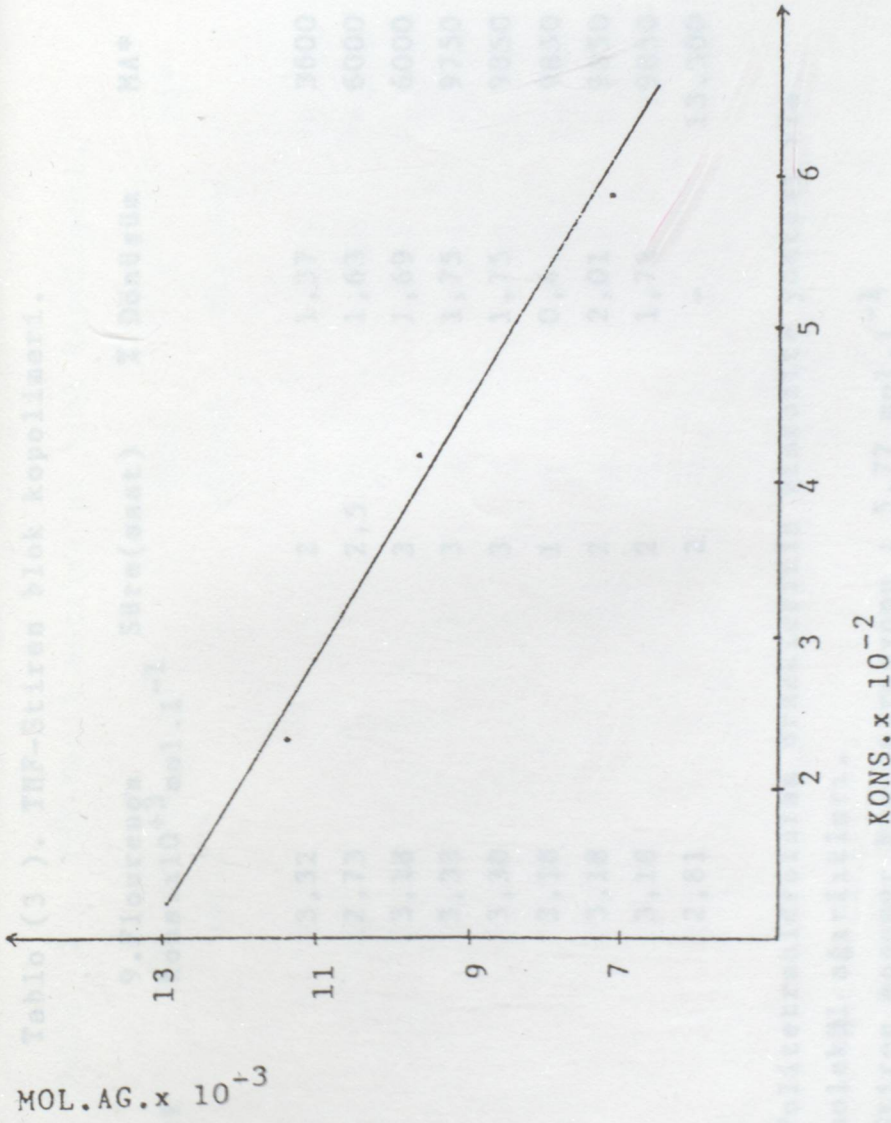
Tablo ( 2 ). Politetrahidrofuran.

| $K \times 10^2$<br>mol.l <sup>-1</sup> | $I \times 10^2$<br>mol.l <sup>-1</sup> | t°C | Süre<br>(dak) | %<br>Dönüşüm | M.A *  |
|----------------------------------------|----------------------------------------|-----|---------------|--------------|--------|
| 1.05                                   | 1.05                                   | 10  | 25            | 19.65        | 18.850 |
| 2.00                                   | 2.00                                   | 10  | 25            | 19.85        | 14.500 |
| 2.10                                   | 2.10                                   | 10  | 30            | 23.17        | 13.300 |
| 2.30                                   | 2.30                                   | 10  | 30            | 18.39        | 11.350 |
| 4.29                                   | 4.29                                   | 10  | 40            | 24.65        | 9850   |
| 4.30                                   | 4.30                                   | 30  | 5             | 68,07        | 9750   |
| 4.44                                   | 4.44                                   | 20  | 16            | 24,06        | 8900   |
| 5.85                                   | 5.85                                   | 10  | 40            | 39,99        | 7200   |
| 6.31                                   | 6.31                                   | 20  | 12            | 38,22        | 6000   |
| 8.95                                   | 8.95                                   | 30  | 7             | 51,36        | 3600   |
| 9.65                                   | 9.65                                   | 20  | 15            | 59,63        | 1800   |

MA\* : Politetrahidrofuran örneklerinin viskozite yöntemi ile  
molekül ağırlıkları.

Tetrahidrofuran Monomerinin Konsantrasyonu : 12,3 mol.l<sup>-1</sup>





Şekil 17. Konsantrasyon ile molekül ağırlığı arasında grafik.



Tablo (3 ). THF-Stiren blok kopolimeri.

| p(THF)<br>polimeri<br>g l <sup>-1</sup> | 9.Flourenon<br>Kons.x10 <sup>3</sup><br>mol.l <sup>-1</sup> | Süre(saat) | % Dönüşüm | MA*    |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------|-----------|--------|
| 52                                      | 3,32                                                        | 2          | 1,37      | 3600   |
| 69                                      | 2,73                                                        | 2,5        | 1,63      | 6000   |
| 52                                      | 3,18                                                        | 3          | 1,69      | 6000   |
| 52                                      | 3,33                                                        | 3          | 1,75      | 9750   |
| 52                                      | 3,30                                                        | 3          | 1,75      | 9850   |
| 52                                      | 3,18                                                        | 1          | 0,4       | 9850   |
| 52                                      | 3,18                                                        | 2          | 2,01      | 9850   |
| 52                                      | 3,18                                                        | 2          | 1,72      | 9850   |
| 52                                      | 2,81                                                        | 2          | -         | 13.300 |

MA\* : Politetrahidrofuran örneklerinin viskozite yöntemi ile  
molekül ağırlıkları.

Stiren monomer konsantrasyonu : 5,77 mol.l<sup>-1</sup>

UV lamba : 400 W 350 nm



Tablo (5 ). THF-Metil metakrilat blok kopolimeri.

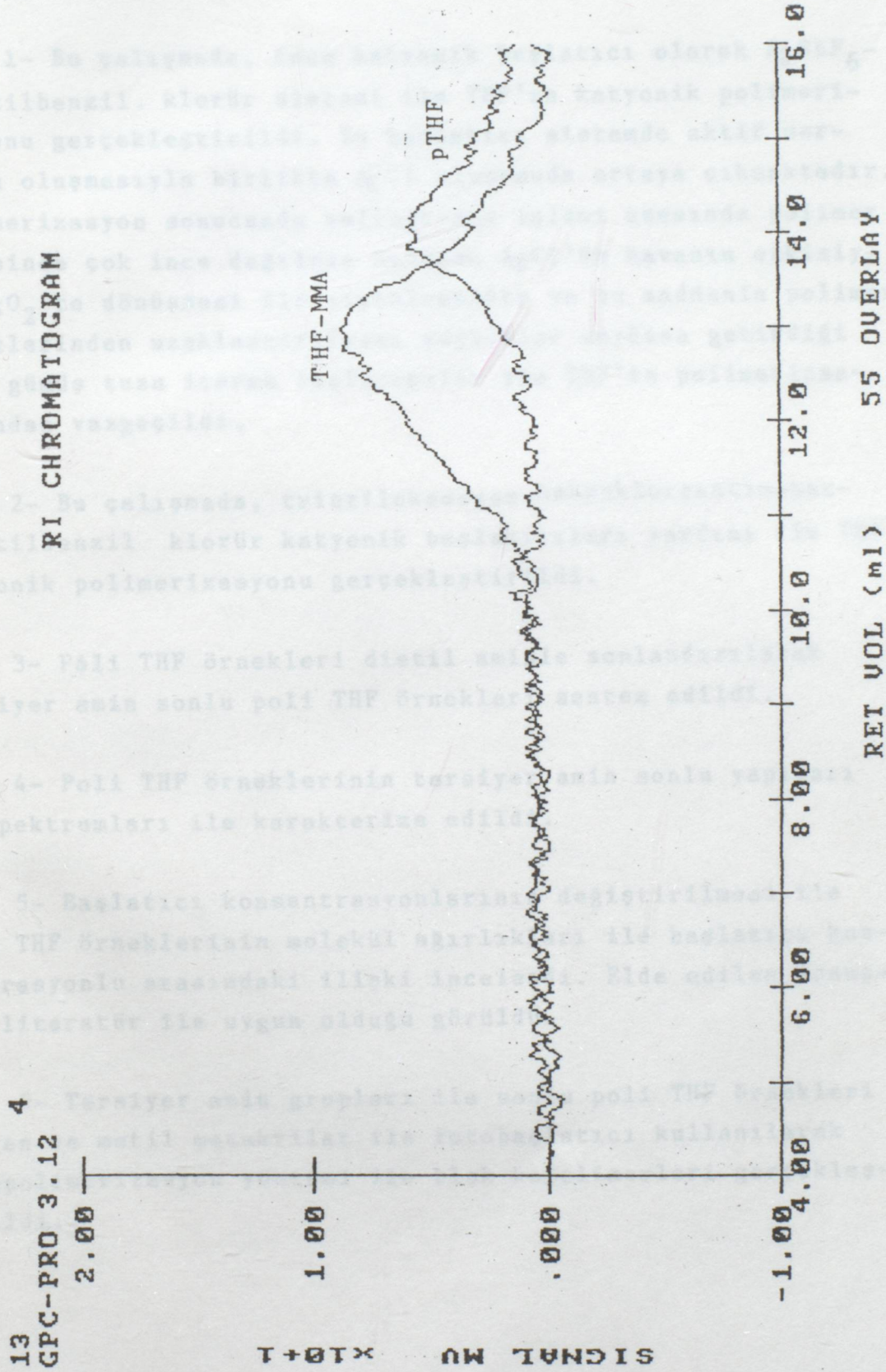
| PTHF<br>g l <sup>-1</sup> | 9-Flourenon x 10 <sup>3</sup><br>mol.l <sup>-1</sup> | Süre<br>(Saat) | %<br>Dönüşüm | MA#    |
|---------------------------|------------------------------------------------------|----------------|--------------|--------|
| 52                        | 2,581                                                | 1              | 5,02         | 9,750  |
| 52                        | 2,581                                                | 2              | 8,29         | 9,750  |
| 52                        | 2,581                                                | 3              | 8,77         | 9,750  |
| 52                        | 2,581                                                | 4              | 10,29        | 9,750  |
| 52                        | 2,581                                                | 2              | 8,28         | 14,500 |
| 52                        | 2,581                                                | 2              | 8,65         | 13,300 |
| 52                        | 2,581                                                | 2              | 8,77         | 9,750  |
| 52                        | 2,581                                                | 2              | 13,3         | 8900   |
| 52                        | 2,581                                                | 2              | 8,7          | 1800   |

MA\* : Politetrahydrofuran örneklerinin viskozite yöntemi ile  
molekül ağırlıkları.

Metil metakrilat konsantrasyonu : 6,29 mol.l<sup>-1</sup>

UV lamba 400 W 350 nm





Şekil 18. pTHF-ve THF-MMA Kopolimerinin Oluşumunu gösteren Kromatogramı.



## BÖLÜM V

### SONUÇLAR

1- Bu çalışmada, önce katyonik başlatıcı olarak  $\text{AgSbF}_6$ -4-metilbenzil. klorür sistemi ile THF'in katyonik polimerizasyonu gerçekleştirildi. Bu başlatıcı sistemde aktif merkezin oluşmasıyla birlikte  $\text{AgCl}$  oluşumunda ortaya çıkmaktadır. Polimerizasyon sonucunda saflaştırma işlemi esasında polimer içersinde çok ince dağılmış bulunan  $\text{AgCl}$ 'ün havanın etkisiyle  $\text{AgO}_2$  te dönüşmesi ile siyahlaşmakta ve bu maddenin polimer örneklerinden uzaklaştırılması güçlükler meydana getirdiği için gümüş tuzu içeren başlatıcılar ile THF'in polimerizasyonundan vazgeçildi.

2- Bu çalışmada, trietiloksonyum hekzakloroantimonat-4-metilbenzil klorür katyonik başlatıcıları yardımı ile THF'in katyonik polimerizasyonu gerçekleştirildi.

3- Poli THF örnekleri dietil aminle sonlandırılarak tersiyer amin sonlu poli THF örnekleri sentez edildi.

4- Poli THF örneklerinin tersiyer amin sonlu yapıları IR spektrumları ile karakterize edildi.

5- Başlatıcı konsantrasyonlarının değiştirilmesi ile poli THF örneklerinin molekül ağırlıkları ile başlatıcı konsantrasyonlu arasındaki ilişki incelendi. Elde edilen sonuçlar literatür ile uygun olduğu görüldü.

6- Tersiyer amin grupları ile sonlu poli THF örnekleri stiren ve metil metakrilat ile fotobaşlatıcı kullanılarak fotopolimerizasyon yöntemi ile blok kopolimerleri gerçekleştirildi.



7- Blok kopolimer örnekleri IR spektrumları, GPC analizleri ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ile karakterize edilerek blok kopolimer oluşumunun gerçekleştiği saptandı.

- YILDIZ, E., YAĞCI, Y., ACAR, M., NİZAL, G., RAYSAL, E.,  
Die Angewandte Makromolekulare Chemie 154 (1987)159-178.
- CONER, P.ABADI, M.J.M., SCHUE, F. RICHARDS, D.H., "Polymer"  
23, 1350, 1982.
- HARTLEY, D.B., FUYES, M.J., RICHARDS, D.H., "Polymer"22,  
1081, 1981.
- CUNLIFFE, A.V., HARTLEY, D.B., KINGSTON, S.B., RICHARDS,  
D.H., and Thompson D., "Polymer", 22, 101, 1981.
- CUNLIFFE, A.V., RICHARDS, D.H., and ROBERTSON F.C.,  
"Polymer" 22, 103, 1981.
- HARTLEY, D.B., RICHARDS, D.H., STEWART, M.J., "Br.Polymer  
J." 18, 181-186, 1986.
- "Moderns Plastics Encyclopedia" Mc GRAW, Hill Publication  
Corp. New York, 1979.
- "MODERN PLASTICS" New York. Mc GRAW, Hill.
- POWERS, "Phenol, urea and melamin formaldehyde plastics"  
Ind.Eng.Chem., 45, 1063, 1953.
- "ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE" Interscience Publishers  
division of John WILEY and Sons Inc.New York.
- AKAR, A., "Polimer Kimyasına Giriş" ITÜ, 1982.



KAYNAKLAR

- 1- ABADIA, M.J.M., QUARHMOUNE, D., "Synthesis of Blok Copolymers by Transformation Reactions in Polymerization Systems", Brit.Polym. J.19. 247-254, 1987.
- 2- YILDIRIM, H., YAĞCI, Y., ACAR, M., HIZAL, G., BAYSAL, B., Die Angewandte Makromolekulare Chemie 154 (1987)169-178.
- 3- COHEN, P.ABADIA, M.J.M., SCHUE, F. RICHARDS, D.H., "Polymer" 23, 1350, 1982.
- 4- HARTLEY, D.B., FUYES, M.J., RICHARDS, D.H., "Polymer"22. 1081, 1981.
- 5- CUNLIFFE, A.V., HARTLEY, D.B., KINGSTON, S.B., RICHARDS, D.H., and Thompson D., "Polymer", 22, 101, 1981.
- 6- CUNLIFFE, A.V., RICHARDS, D.H., and ROBERTSON F.C., "Polymer" 22, 108, 1981.
- 7- HARTLEY, D.B., RICHARDS, D.H., STEWART, M.J., "Br.Polymer J." 18, 181-186, 1986.
- 8- "Modern Plastics Encyclopedia" Mc GRAW, Hill Publication Corp. New York, 1979.
- 9- "MODERN PLASTICS" New York. Mc GRAW, Hill.
- 10- POWERS, "Phenol, urea and melamin formaldehyde plastics" Ind.Eng.Chem., 45. 1063, 1953.
- 11- "ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE" Interscience Publishers division fo John WILEY and Sons Inc.New York.
- 12- AKAR, A., "Polimer Kimyasına Giriş" İTÜ, 1982.



- 13- RODRÍGUEZ , F., "Principles of Polymer Systems" Mc Graw-Hill, Inc. 1970.
- 14- KÜÇÜKYAVUZ, S., "Doktora Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 1975.
- 15- BAYSAL, B., "Polimer Kimyası, Cilt I" ODTÜ, 1981.
- 16- BILLMEYER, F.W., "Textbook of Polymer Science" John Wiley, 1971.
- 17- MICKLEY, H.S., "J.Polymer Sci." 60. 121, 1962.
- 18- GÜNGÖR, A., "UV ışınları ile Sertleştirilen Polimerik Filmlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları", "İTÜ Fen Bil.Enst.1987.
- 19- TURRO, J.N., "Modern Molecular Photochemistry "The Benjamin/Cummings Publishing co., Inc.1978.
- 20- PASPAS, S.P., Ed. "UV Curing: Science and Technology", Marketing, Corporation, Stanford, USA, 1978.
- 21- VRANCKEN, A., "Radiation Curing in the Eighties", J.Oil Col.Chem.Assoc., 67, No.5, 118-126, 1984.
- 22- RANBY, B., RABEK, F.J., Ed., "Photodegradation Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymers", John Wiley and Sons, London, 1975.
- 23-SACKS, M., "UV Curing of Coatings, Printing Inks, and Adhesives", Process Economics Program, Menlo Park, Colifornia, Report No.152, 1982.
- 24- LABANA, S.S, Ed. "Ultraviolet Light Induced Reactions in Polymers", ACS Symposium No.25, Washington, D.C., 1976.



- 25- GROSSET, A.M., SU- W.F.A., "Ultraviolet Radiation Curable Paints", Ind. Eng. Chem. Rrod. Res. Dev., 24, No.1, 113-120, 1985.
- 26- YAĞCI, Y., SCHNABEL- W. "Light-Induced Synthesis of Block and Graft Copolimers" Prog. Polym. Sci., 15, 551-601, 1990.
- 27- BRAUN, D., CHERDRON, H., KREN- W., "Tenchniques of Polymer Synthesis and Characterization" Willey Interscience, p.66, 1972.
- 28- SCHULZ, G.V., BLOSCHKE, F., "The Kinetics of Ring Opening Polymerization XII. Explosive Polymerization Reactions. "J.Prakt. Chem. 18. 130. 1941.
- 29- BURROWS, P., Dreyfuss, M.P., "Poly(Tetrahydrofuran)" Gordon and Beach Sci. Publishers New York, 1982.
- 30- SIMONS, W.W., ZANGER, M. "The Sadtler Quid to the "NMR Spectra of Polymers", 1973.
- 31- BEUINGTON, J., MELLUÏLLE, H., J.Polymer Sci., 12, 449, 1954.
- 32- SCHULZ, G.V., HENRICI-OLIVE S.Ç.Z., Phys. Chem.(Frankfurt) 27.1, 1960.





## ÖZGEÇMİŞ

1965 yılında İstanbul'da doğdum. İlk ve Orta öğretimimi Muratlı'da tamamladım. 1983 yılında Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdim. 1988 yılında mezun oldum. 1989 yılında aynı Üniversitenin Fizikokimya Anabilim dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladım. Aynı yıl yüksek lisans eğitimine başladım.



