

39755.

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AZO-AÇİLOKSİM ESTER BAŞLATICISI
İLE BLOK KOPOLİMER SENTEZİ**

39755

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Tülin İmamoğlu

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Ocak 1994

Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Şubat 1994

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yusuf Yağcı

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Çakıl Erk

Doç. Dr. Ümit Tunca

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
BOKÜMANTASYON MERKEZİ
ŞUBAT 1994**

ÖNSÖZ

Bu teze konu olan çalışma, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Eylül 1992 ve Ocak 1994 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir.

Prof. Dr. Yusuf Yağcı'ya bu çalışmadaki danışmanlığı ve yardımları için teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında gösterdiği ilgi ve destekten dolayı Doç. Dr. Ayşen Önen'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans programı süresince ve tezin hazırlanması sürecinde manevi destekleri ve yardımları için Doç. Dr. Ümit Tunca, Doç.Dr. Metin Acar'a ve aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. KURAMSAL KISIM	2
2.1.Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	2
2.1.1. Serbest Radikal Oluşum Yöntemleri ...	4
2.1.1.1. Başlatıcının Isısal Bozunumu	4
2.1.1.2. Redoks Tepkimeleri	5
2.1.1.3. Başlatıcının Fotokimyasal Bozunması..	5
2.2.Blok Kopolimer	7
2.2.1. Anyonik Polimerizasyon	8
2.2.2. Katyonik Polimerizasyon	9
2.2.3. Aşamalı Polimerizasyon	10
2.2.4. Koordinasyon Polimerizasyonu	11
2.2.5. Birleşme Tepkimeleri	11
2.2.6. Radikal Polimerizasyonu	12
2.3.Blok kopolimer Sentezinde Azo Bileşikleri	13
2.4.Blok kopolimerlerin Fotokimyasal Sentezi	14
2.4.1. Fotokimyasal Sentez Yöntemleri	15
2.4.1.1. (A)n Homopolimerine B Monomerinin Eklenmesi.	16
2.4.1.2. (A)n ve Bm Homopolimerinin Fotokimyasal Birleşmeleri	19

BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM	21
3.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler	21
3.2 Kullanılan Aygıtlar	23
3.3.Sentez Yöntemleri	24
3.3.1. Azo-Açiloksim Ester (AOE) Sentezi	24
3.3.2. Fotoaktif Polistiren Sentezi	24
3.3.3. Fotoaktif Polistirenden Blok Kopolimer Sentezi	25
3.3.4. Blok kopolimer Saflaştırılması	25
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	27
4.1.Başlatıcı Sentezi ve Karakterizasyonu	27
4.2.Fotoaktif Polimer Sentezi	31
4.3.Blok Kopolimer Sentezi	35
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	48

ÖZET

İstenen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip polimerik malzeme sentezi yönünde yoğun araştırmalar sürdürülmektedir. Bilinen geleneksel yöntemlerin yanısıra son yıllarda geliştirilen iki fonksiyonlu başlatıcılar yardımıyla da kimyasal yapıları farklı blok kopolimer sentezleri gerçekleştirilmiştir. Azo-açiloksim ester [AOE] başlatıcıları ısısal ve fotokimyasal duyarlı iki ayrı işleve sahip serbest radikal başlatıcılarıdır.

Bu çalışmada AOE başlatıcısı kullanılarak fotoaktif polimerler sentez edilmiştir. Bu polimerler aydınlatıldıklarında, yapılarında bulunan azo-açiloksim ester'in parçalanmasıyla oluşan makroradikallerin etkisiyle, ikinci bir monomeri kullanarak, blok kopolimer sentezine olanak sağlarlar. Bu sentezlerde, monomer çifti olarak stiren ve metil metakrilat seçilmiştir. Blok kopolimerizasyonun verimine, aydınlatma süresi, fotoaktif polimer konsantrasyonu ve molekül ağırlığı etkileri çalışılmıştır.

SUMMARY

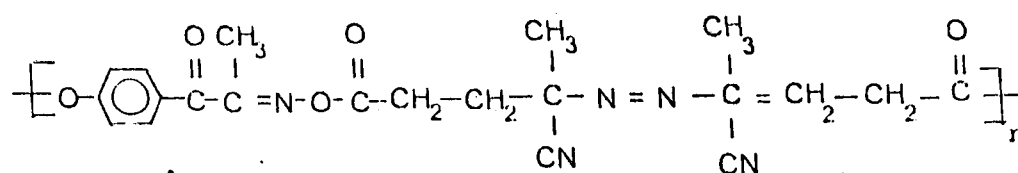
SYNTHESIS OF BLOCK COPOLYMER BY AZO-ACYLOXIME ESTER INITIATOR

Production of new materials which have different properties is the focus of the researches. Therefore, several kind of methods were tried in industry or in research laboratories to produce new materials. Block copolymer synthesis is the most successful one among these methods to produce the materials needed in industrial applications. Block copolymers are used as additives e.g. surfactants and viscosity improvers. These polymeric features are available in "High Tech", and also Textile, Cosmetic Industries.

The aim of this study is to synthesize block copolymer and increase the block copolymer yield. That is why, in this research an alternative procedure was investigated to synthesize block copolymers. The difference of the procedure is based on the usage of a multifunctional initiator.

Azo-acyloxime ester (AOE) is the bifunctional initiator which is used to synthesize block copolymer in this procedure. AOE is synthesized by condensation of 4,4'-azobis (cyano pentanoic acid chloride) (APC) with 1-(4'-hydroxyphenyl) -1,2- propanedione -2- oxime (HPO).

AOE bifunctional initiator has two functional groups which are able to produce free radicals. The free radical production phenomena depends on decomposition of photoactive and thermoactive groups.



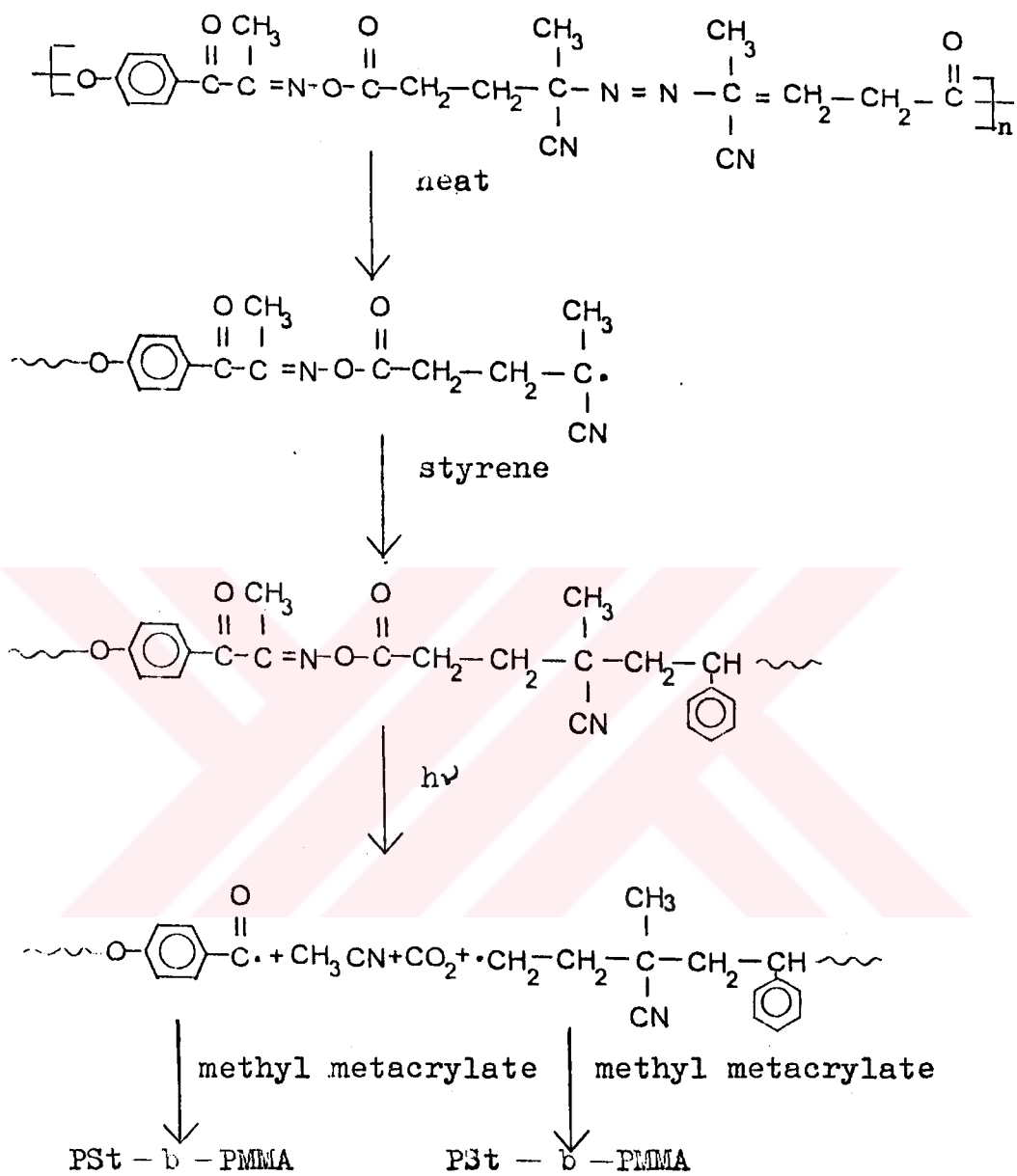
The photoactive group

The thermoactive group

[AOE]

AOE; the bifunctional initiator is an appropriate initiator for two-step polymerization process. In the first step, the "thermoactive group" is decomposed and a prepolymer is synthesized by addition of a monomer. In the second step, "the photoactive group" in prepolymer is decomposed by irradiation and block copolymer synthesized by adding a different kind of monomer to the system. Therefore, a block copolymer which possesses different properties of its own monomers could be synthesized by using these two different monomers in a two step polymerization process.

In a similar way, styrene (St) and methyl methacrylate (MMA) monomers couple was used in this procedure. The two-step synthesis process of St-MMA copolymer proceeds shown at Scheme 1.



Scheme 1. Synthesis of St MMA block copolymer by using AOE initiator.

The first step of the synthesis of St-MMA block copolymer is the polymerization of styrene by using AOE initiator. Different concentrations of AOE initiator was prepared by dissolving in tetrahydrofuran (THF). Then, different volumes of styrene monomer were added to the solutions of AOE initiator. During this preparations nitrogen gas passed through the system. Finally, the solutions which were prepared in schlenk tubes and degassed by nitrogen gas placed in water bath to initiate thermal decomposition. The resulting polymeric mixtures were precipitated in methanol. The results of the synthesis of polystyrene is given in Table 1.

Table 1. Synthesis of polystyrene by using AOE initiator.

AOE mole/l	Duration (Min)*	Conversion	\bar{M}_n
7.01×10^{-3}	180	7	4.24×10^4
3.52×10^{-3}	180	12	2.06×10^5
3.52×10^{-3}	120	4	9.39×10^4

* Thermal decomposition was proceed at 60 °C

St : 16 mL

THF : 2 mL

According to the Table 1, the concentration of initiator and the duration of thermal decomposition affects the degree of conversion and molecular weight of polystyrene.

The second step of the synthesis of St-MMA block copolymer, is photoactive decomposition of polystyrene which has photoactive groups in its structure. Due to synthesise St-MMA block copolymer, different concentrations of polystyrene was dissolved in THF solvent and then, different volumes of methyl metacrylate monomer were added to the solutions. During the preparation of the solutions, nitrogen gas was passed through the system. Later, the final solution was irradiated with a 350 nm U.V. lamb. The product; St-MMA block copolymer was precipitated in methanol. Block copolymer mixture which also include homopolystyrene and homopolymethyl metacrylate was separated and dried. Homopolystyrene and homopolymethyl metacrylate were extracted with c-hexane and acetonitrile solvents respectively.

The effect of irradiation time, concentration and molecular weight of polystyrene on the synthesis of block copolymer was studied. In the Table 2, the synthesis of St-MMA block copolymer is given.

Table 2 : Synthesis of St-MMA block copolymer.

1×10^4 mole/l	\bar{M}_n	Duration * (min)	Total Conversion (%)	Homo PSt %	Homo PMMA %	St-MMA block co-polymer
0.807	206500	90	3	3	64	33
0.807	206500	225	18	3	89	8
1.61	206500	225	12	3	75	22
1.19	99900	200	11	4	64	33
1.19	165900	200	9	9	66	25

*[MMA] = 6.27 mole/l

Table 2 enables us to study the several effect on the block copolymer synthesis. As the percentage of molecular weight of prepolystyrene increases the percentage of block copolymer raises. In the same manner as the concentration of polystyrene increases the percentage of block copolymers also increases. Besides this, there is a definite relationship between irradiation time and block copolymer percentage.

As a result, by using bifunctional AOE initiator St-MMA block copolymer was synthesized in a two step mechanism. St-MMA block copolymer has physical properties of each of the styrene and methyl metacrylate monomers. This special property makes the block copolymer available in industry.



BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde yapısal özellikleri farklı malzeme üretimi önem kazanmıştır. Bu tür malzemeleri üretmek için gerek endüstride, gerek araştırma kurumlarında değişik yöntemler geliştirilmektedir. Bu yöntemler arasında blok kopolimer sentezi, yapılarında farklı komponentlerin özelliklerini içeren malzeme sağlaması dolayısıyla önem kazanmaktadır.

Blok kopolimer sentezinde klasik yöntemlerin yanı sıra iki ya da çok fonksiyonlu başlatıcıların kullanımı etkin bir yöntemdir.

Bu çalışmada açiloksim esterlerinin fotokimyasal ve azo gruplarının ısısal bozunma davranışlarından yararlanılarak blok kopolimer sentezi amaçladık. Polikondenzasyon yöntemiyle polimerik azo-açiloksim ester başlatıcıları sentez edilmiştir. Bu başlatıcılar, iki aşamalı bir prosesle stiren ve metilmetakrilat gibi ticari önemi olan polimerlerin blok kopolimer sentezinde kullanılmıştır. Ayrıca her iki aşamaya değişkenlerin etkisi blok verimini düzenlemek üzere incelenmiştir.

BÖLÜM 2. KURAMSAL KISIM

2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Radikal mekanizma üzerinde yürüyen polimerizasyonlardır. Polimerizasyonda radikal kaynak, etkin bir başlatıcının ısısal, fotokimyasal ya da elektromanyetik radyasyon ile homolitik parçalanması sonucunda oluşturulur. Radikaller ortamdaki monomerlerle tepkime verebilecek kadar reaktif olup, zincir tepkimesi başlatırlar. Serbest radikal polimerizasyonu üç ayrı aşamadan oluşmuştur :

- a) Başlama
- b) İlerleme
- c) Sonlanma

Başlama aşaması iki ayrı tepkimeden oluşmuştur. İlk aşamada başlatıcı (I) bir ya da birden fazla tepkime ile homolitik parçalanarak bir çift serbest radikal (R.) verir.



Burada k_d başlatıcı bozunma tepkimesi hız sabitidir. Oluşan serbest radikal, yapısından gelen çiftleşmemiş elektron dolayısı ile çift bağ taşıyan monomerlerle tepkimeye girerek aktif merkez oluştururlar.



Bu tepkimede M monomeri, k_i ise başlatma tepkimesi hız sabitini gösterir.



K_p , ilerleme tepkimesi hız sabitidir.

Sonlanma, ya birleşme ya da orantısız mekanizma ile oluşur. Birleşme ile sonlanmada, iki aktif zincir birleşerek polimeri oluştururlar.



k_{tc} , birleşme ile sonlanma tepkime hız sabitidir. Orantısız sonlanma ise bir aktif zincirdeki B-hidrojeninin diğer aktif zincire transferi ile gerçekleşir.

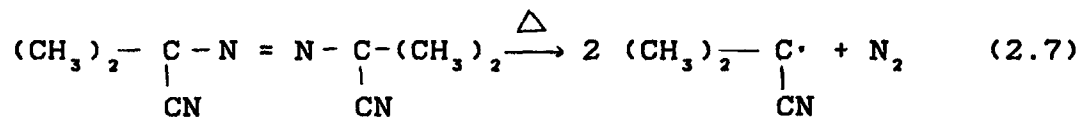


k_{td} , orantısız sonlanma tepkime hız sabitidir.

2.1.1. Serbest Radikal Oluşum Yöntemleri

2.1.1.1. Başlatıcının Isısal Bozunumu

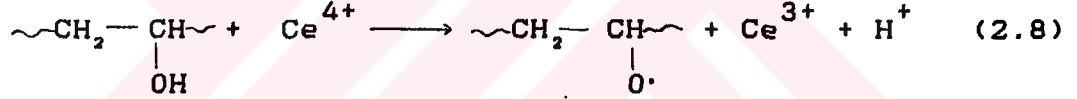
Radikal oluşturma yöntemleri arasında yaygın olarak kullanılan yöntem; başlatıcının ısısal homolitik olarak bozunumudur. Organik peroksitler ya da ısısal kararsız azo grubu içeren birleşikler başlatıcı olarak polimerizasyonda kullanılabilirler. Başlatıcı olarak yaygın kullanılan azo bileşiği, 2,2'- azobis (izobütironitril) (AIBN)'in bozunma tepkimesi aşağıdaki gibidir.



2.1.1.2 Redoks Tepkimeleri

Redoks tepkimelerinde elektron transferi yapılarak serbest radikal oluşturulur. Böylece oluşan serbest radikal, polimerizasyonu başlatabilir. Yükseltgenen bileşik başlatıcı olup, indirgenen ise hızlandırıcı ya da aktive edicidir. Serbest radikal oluşumundaki aktivasyon enerjisi ısısal yöntemlere göre çok düşüktür.

Redoks tepkimeleri ile aşırı ve blok kopolimer sentezleri de gerçekleştirilebilir. Homopolimer üzerinde serbest radikal merkez oluşturulabilir [1].

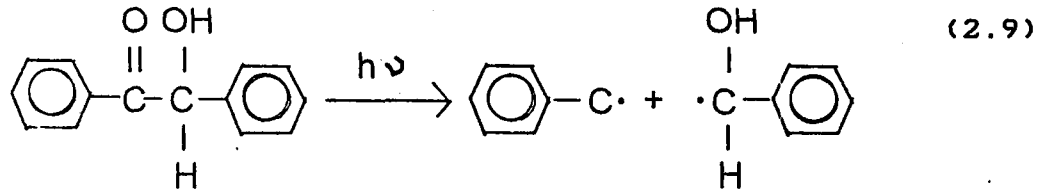


2.1.1.3. Başlatıcının Fotokimyasal Bozunması

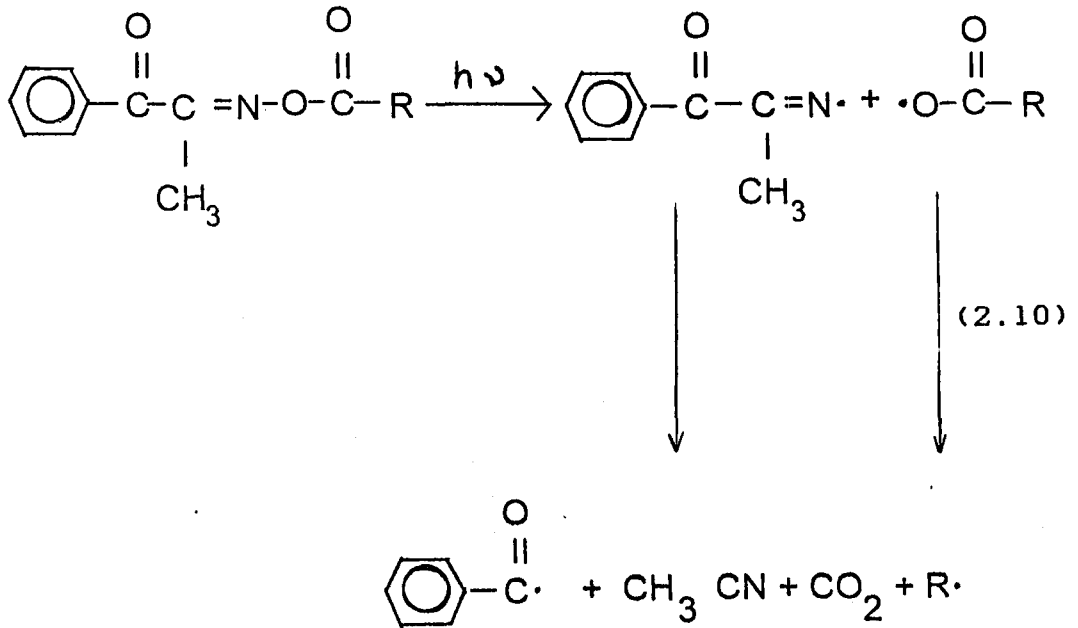
Fotokimyasal polimerizasyon, başlatıcının U.V. ya da görünür bölge ışınları ile uyarılması sonucu elde edilen radikallerin tepkimeleri ile gerçekleşir [2].

Fotokimyasal bozunmayla başlatılmış tepkimelerin diğer yöntemlere göre avantajı; radikal oluşumunun, ışık kaynağının açılması ya da kapatılmasıyla kontrol edilebilmesidir.

Fotokimyasal tepkimeler ile aromatik karbonil bileşikleri, polimerizasyonu başlatabilecek radikaller verirler. Örneğin; benzion türevleri α - bölünmesi yaparak radikal oluştururlar [3].

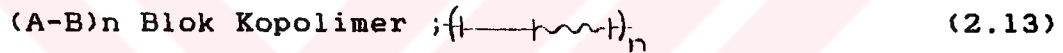
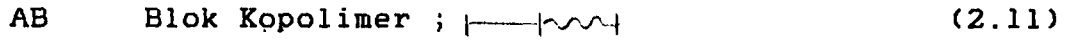


Açiloksim esterler de α - bölünmesine uğrayan diğer bir başlatıcı türüdür. Oluşan benzoil ve alkil radikalleri; başlatıcı radikallerdir.

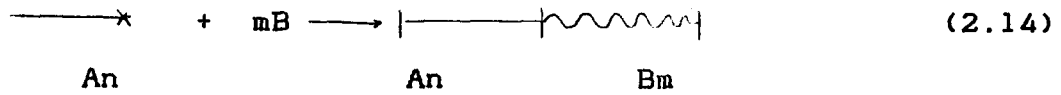


2.2. Blok Kopolimerler

Blok kopolimerler, değişik monomer gruplarının ard arda eklenmesiyle oluşmuş makromoleküllerdir. Blok kopolimerlerin ard arda düzenleri A-B yapısının ikili, A-B-A yapısının üçlü ya da (A-B)_n yapısının çoklu yerleşmeleri ile oluşmaktadır. Bu yapıları şöyle gösterebiliriz.



Blok kopolimer sentezinde iki ayrı yöntem vardır. Birinci yöntemde; polimer zincirinde ikinci bir polimerizasyonu başlatabilecek bir aktif uç grubu oluşturulmaktadır. Polimerizasyon bu aktif uç grubun yapısına göre; radikalik, katyonik ya da anyonik olabilir.



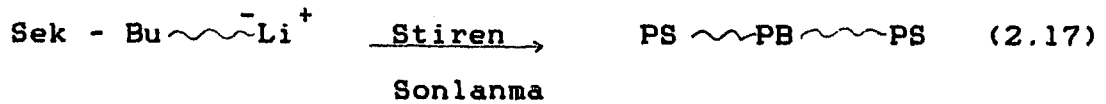
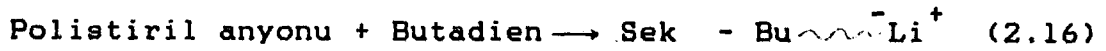
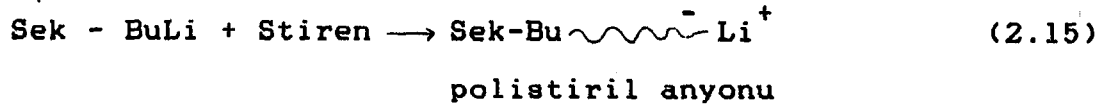
Blok kopolimer sentezi için kullanılan ikinci yöntem ise; değişik fonksiyonel uç grup taşıyan polimerlerin tepkimeleridir. Bu yöntemde kondenzasyon denilir. İki fonksiyonlu polimerler ile çoklu blok kopolimerizasyonu gerçekleştirilebilir [4,5,6,7].

2.2.1. Anyonik Polimerizasyon

Anyonik polimerizasyon ile rastgele blok ve aşırı kopolimer türleri elde edilebilir. Anyonik polimerizasyona özgü olan; "yaşayan polimerler" blok kopolimerin hazırlanmasında en iyi sentetik yöntem olarak bilinir. Bu yöntemin bir başka üstünlüğü ise, her blokta bulunan polimerlerin uzunluklarının denetlenebilmesidir [8].

Anyonik polimerizasyonlarda sonlanma basamağının bulunmaması; aktif merkez konsantrasyonu yüksek olması, dar bir molekül ağırlığı dağılımına neden olur.

Sekonder bütil lityumun başlatıcı olarak kullanıldığı ABA türündeki blok kopolimerin üç aşaması aşağıdaki tepkimeler uyarınca gerçekleşir.

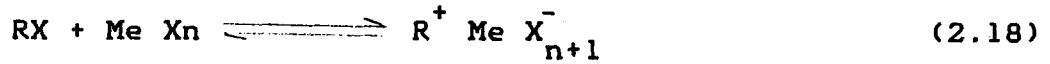


2.2.2. Katyonik Polimerizasyon

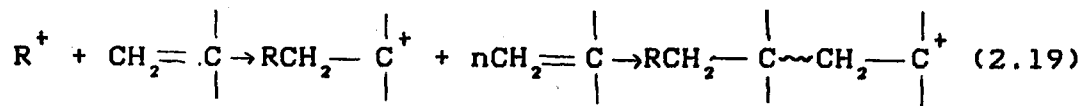
Katyonik polimerizasyon yöntemiyle elde edilen blok kopolimerlerde homopolimer oranının yüksek oranda olması, bu yöntemin tercih edilememesine sebep olmuştur. Olefin ve vinil monomerlerinin katyonik polimerizasyonu, siklik eterlerin, daha az bazik olan olefin monomerlerine katılımıyla hazırlanan polimerizasyonlarda zincir transferi ve zincir sonlanmasıyla sınırlanmıştır. 1960 yılı ve sonlarındaki çalışmalarda; katyonik polimerizasyonun olumsuz yönlerinin giderilmesine ağırlık verilmiştir [9,10,11].

Kennedy, kontrollü bir başlangıç, çoğalma ve sonlanma aşamalarının sağlandığı bir polimerizasyon yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem aşağıdaki tepkimeler ile gösterilebilir :

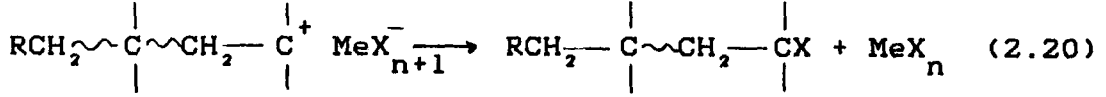
İyon oluşumu :



Katyonlaşma ve ilerleme aşaması :



Sonlanma aşaması :

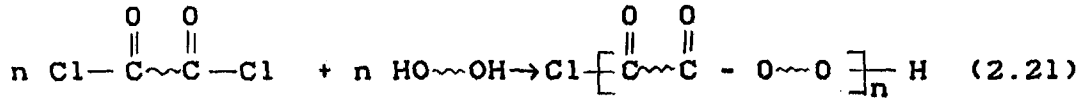


Kennedy tepkimelerinde polimerizasyonu başlatabilecek ve transfer aşamasını gerçekleştirebilecek işlevsel grupları sağlayan moleküller kullanılmıştır. Bu tip moleküllere "İnifer" adı verilir. İnifer molekülleri zincir sonlarına işlevsel grup kazandırma amacıyla kullanılırlar [10].

2.2.3. Aşamalı Polimerizasyon

Aşamalı kopolimerleşme, $(\text{A-B})_n$ yapısında düşük molekül ağırlıklı sıralardan oluşur. Bu sistemde $(\text{A-B})_n$ yapısının yanısıra A-B-A yapısına da rastlanmaktadır. Bu tip kopolimerlerde, düşük çözünürlüğe sahip değişkenler genellikle polaritesi yüksek zincirlerle (poliester, poliamid, polikarbonat, poliüretan gibi) birleşmektedirler. Blok molekül ağırlığı sadece bir kaç bin olmasına rağmen bu kuvvetli etkileşim faz ayarımına sebep olur. Aşamalı polimerizasyon yönetimiyle elde edilen blokların molekül ağırlıkları denetlenebilmektedir ve tepkime ortamının saf olması bir ön koşul değildir.

Hidroksil işlevsel gruplara sahip polieterler uygun dikorboksilik asit klorür gruplu polimerlerle tepkimeye sokulduğunda ilgili poliesterler oluşur. Polistiren, polibütadien esterleri bu yöntem ile sentez edilmiştir.



2.2.4. Koordinasyon Polimerizasyonu

Bazı olefinler, vinil ve metakrilat polimerizasyonlarında koordinasyon başlatıcıları, özellikle Ziegler Natta türü başlatıcıları, kontrollü zincir büyüme aşamasını sağlarlar [12]. Genel olarak, bu tür başlatıcı sistemlerinin sırasıyla katılımını sağlayacak şekilde uzun ömürlü olması ve zincir transfer tepkimesinin en az düzeyde olması gerekmektedir. Aksi takdirde homopolimer ve blok kopolimerden oluşan bir karışım ele geçer. Ziegler-Natta başlatıcıları kullanarak polimerleşen olefinler arasında en önemlileri etilen ve propilendir [13].

2.2.5. Birleşme Tepkimeleri

Blok kopolimer sentezinde farklı polimerizasyon türlerinin birlikte kullanımı başarılı sonuçlar vermiştir. Bu yöntem, yaşayan anyonik ve katyonik polimerizasyon sistemine uygulanmıştır.

Ayrı koşullarda çoğalan anyonik ve kationik polimerizasyon karışımları aynı ortamlarda karıştırıldıklarında birbirleriyle tepkimeye girecek şekilde sonlanırlar ve blok kopolimer oluşur. Yaşayan polistiril anyonlarıyla politetrahidrofuran katyonlarının birleşimi sonrası homopolimer içermeyen poli (stiren-b-tetrahidrofuran) blok kopolimer eldesi bu tip blok kopolimer eldesi yöntemi için örnek olarak verilebilir [14].

2.2.6. Radikal Polimerizasyonu

Blok kopolimerin serbest radikal polimerizasyon mekanizması; doymamış monomerlerin yüksek molekül ağırlıklı polimerlere dönüştükleri zincir tepkimeleridir [15].

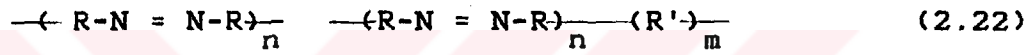
Serbest radikal polimerizasyonun değişik monomer türlerine uygulanabilmesi, farklı yapıda blok kopolimer sentezine olanak sağlar. Ayrıca bu polimerizasyon türünün iyonik yöntemlere kıyasla safsızlıklara daha az duyarlı olması bir tercih sebebidir.

Blok kopolimer eldesi için iki radikal uçlu farklı polimerlerin tepkimeye girmesi gerekmektedir. Polimerik radikal oluşumu, aktif sonlu polimerler, polimerik başlatıcılar, polimerlerin mekanik bozulması ve yaşayan radikallerin yoluyla sağlanır.

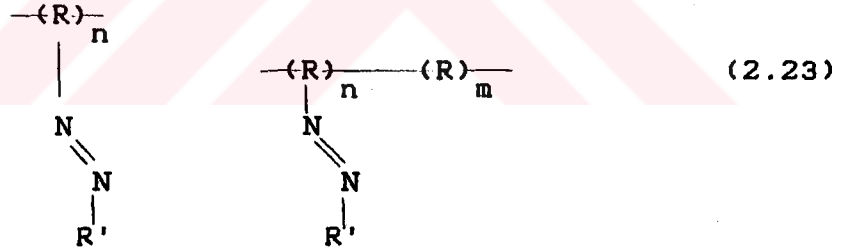
2.3. Blok Kopolimer Sentezinde Azo Bileşikleri

Azo bileşikli polimerler, azo grubunun zincirdeki yerlerine göre sınıflandırılırlar [16].

Ana zincir azo grupları, her monomer ünitesi bir kararlı ya da kararsız azo fonksiyonuna sahiptir.

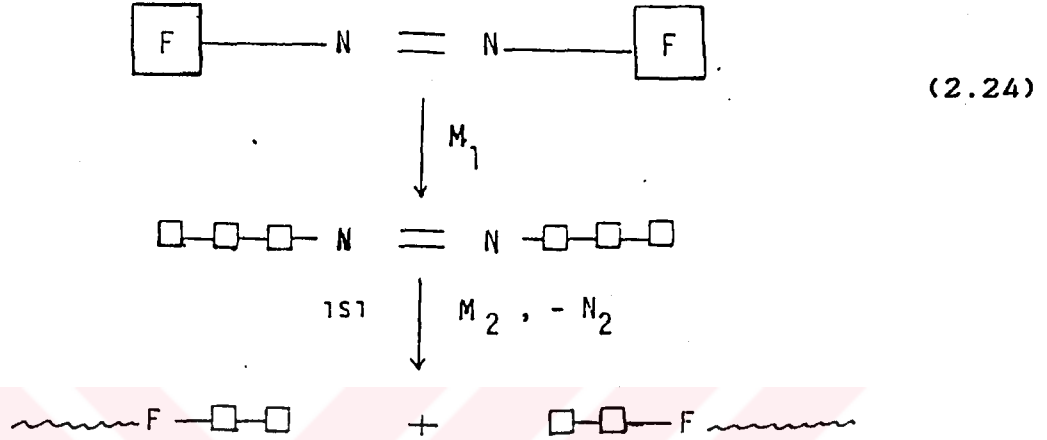


Yan zincir azo grupları : Her monomer azo fonksiyonludur.



Blok kopolimer sentezinde çok fonksiyonlu başlatıcılar yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sistemde, başlatıcılar ardaşık olarak fonksiyonlu grupların bozunarak radikal oluşturmaları ile polimer sentezinde kullanılırlar. Polimerizasyon için ilk aşamada ikinci bir monomere katılarak kopolimerleşmeyi sağlayabilecek nitelikte bir makromoleküler başlatıcı sentezlenmelidir.

Bu mekanizma aşağıdaki şemada gösterilmiştir.



Bu şemada, F fonksiyonel grubu M_1 fonksiyonel grupla polimerleşen monomeri, M_2 ise azo grubun bozunması ile polimerleşen monomeri göstermektedir.

2.4 Blok Kopolimerlerin Fotokimyasal Sentezi

Fotokimyasal blok sentezi, polimer zincirlerinin sonlarına yerleştirilmiş aktif uç gruplarının ikinci bir monomerle tepkimleri ile gerçekleşir. Aktif uçlu gruplar, genellikle serbest radikallerdir ve yapılarında ışığa duyarlı karakter taşıyan makroradikallerin ışık ile bozunmaları sonucunda elde edilirler. Polimerizasyon işlemi iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada; yapısında, ışığa duyarlı gruplar içeren $(A)_n$ prepolimeri sentezlenir. İkinci aşamada ise; ikinci bir monomer; B, ışık duyarlı $(A)_n$ prepolimeri fotolizle tepkiyerek polimerleştirirler.

Fotokimyasal blok kopolimer sentezinin diğler yöntemlere göre üstün özellikleri vardır. Bu özellikler ;

- a) Başlangıç aşamasının uygun fotoaktif grup seçimiyle kontrol edilmesi,
- b) Fotoaktif bozunmanın uygun dalga boyunda aydınlatma ile kontrol edilebilmesi,
- c) Vinil monomerlerinin çoğunluğuna uygulanabilmesi,
- d) Tepkimenin düşük ısıda gerçekleşmesi dolayısıyla transfer tepkimelerinin oluşma yüzdesinin düşürebilmesi,
- e) Blok kopolimer oranında yüksek verim alınabilmesi olarak sıralanabilir.

Bununla beraber, monomer sıraları, tipik serbest radikal polimerizasyonu molekül ağırlığı dağılımını gösterirler. Ayrıca yaşayan polimerler gibi homojen değildirler [17].

2.4.1. Fotokimyasal Sentez Yöntemleri

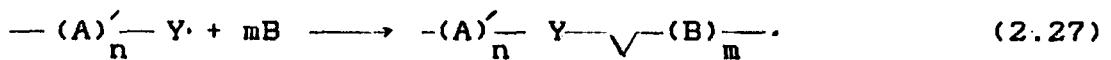
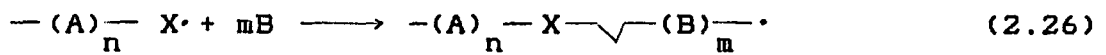
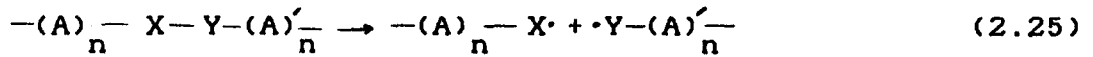
Genel olarak blok kopolimer sentezinde iki değişik yöntem vardır. Bu yöntemlerde, n tane tekrarlanan A üniteden oluşmuş $(A)_n$ homopolimeri ile polimerleşmeye başlanması ortak özelliktir.

2.4 1.1. (A)_n Homopolimerine B Monomerinin Eklenmesi

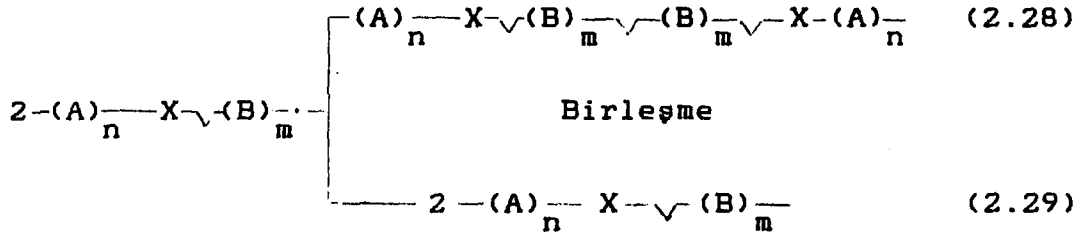
Bu yöntem ile B monomeri polimerleştirildiğinde (A)_n homopolimeri ultraviyole ışığı ile aktive edilir. Aktif grup zincir ortasında; (a-1) yada zincir sonunda; (a-2) yer alabilir. Tepkime mekanizmaları Şema 2.1'de verilmiştir. B monomerinin (a-2) tipinde polimerleşmesi, Y.radikalinin B monomerine yönlendiği tepkimeler 2.36, 2.37, 2.38 ile gösterilmiştir. Sonuçta elde edilen ürün blok kopolimer ve homopolimerdir.

Eğer, tepkime 2.25 ya da 2.32 ile elde edilmiş makro radikaller, tepkime 2.39'da olduğu gibi hidrojen çekimi ile aktivitelerini yitirirlerse (A)_n üzerinde B katılımı önlenemez. Bununla beraber, B homopolimeri R· ile başlatılabilir.

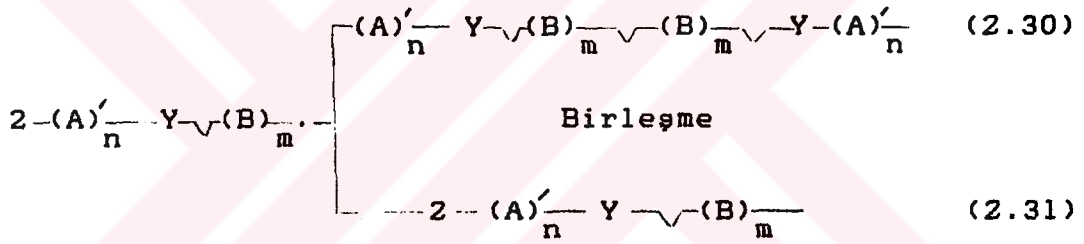
(a-1)



Şema 2.1 Serbest Radikal Blok kopolimerizasyonu, fotoaktif grupların ana zincir ortasında; (a-1) ve zincir sonunda; (a-2) olduğu durumlar.

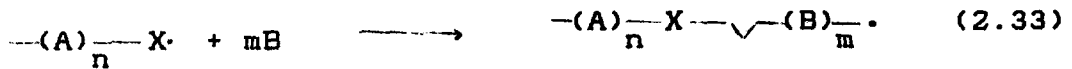


Orantısız Bölünme

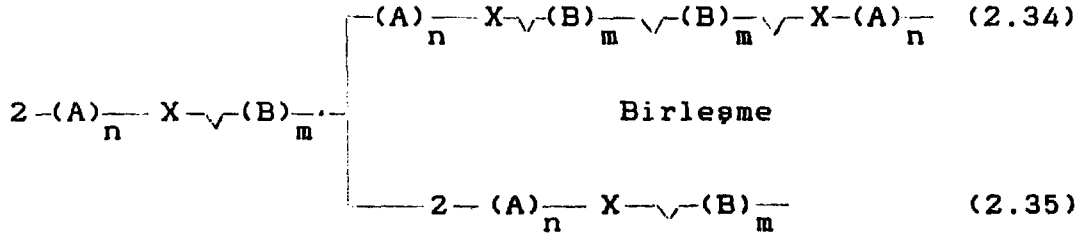


Orantısız Bölünme

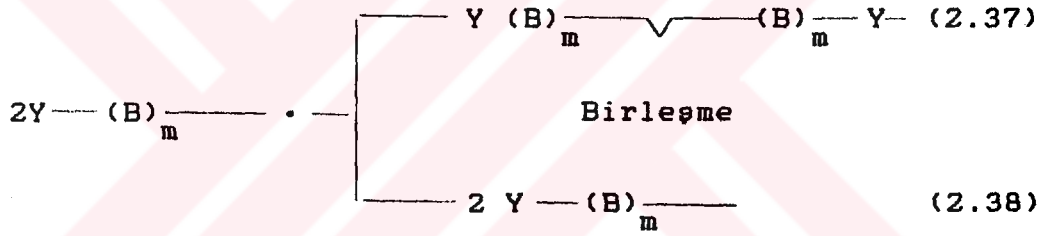
(a-2)



Şema 2.1 Serbest Radikal Blok kopolimerizasyonu, fotoaktif grupların ana zincir ortasında; (a-1) ve zincir sonunda; (a-2) olduğu durumlar (Devamı).

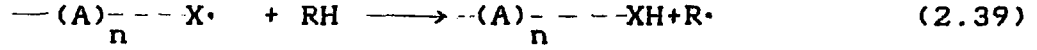


Orantısız Bölünme



Orantısız Bölünme

Şema 2.1 Serbest Radikal Blok kopolimerizasyonu, fotoaktif grupların ana zincir ortasında; (a-1) ve zincir sonunda; (a-2) olduğu durumlar (Devamı).

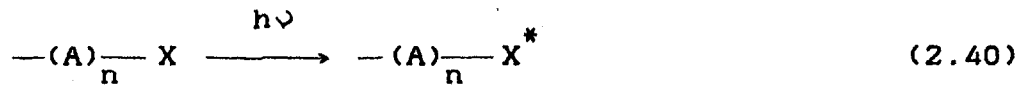


Serbest radikal mekanizması ile gerçekleşen polimerler ya birleşme ya da orantısız bölünme ile sonlanırlar. Orantısız bölünme sonucunda (2.29), (2.31) ve (2.35) tepkimelerinde diblok, (2.38) tepkimesinde homopolimer elde edilir. Birleşme ile sonlanma sonucunda ise; (2.34) tepkimelerinde triblok (2.37), tepkimesinde (2.28) ve (2.30) elde edilir. Eğer polimerizasyon hem birleşme hem de orantısız bölünme ile sonlanırsa, ürün kimyasal oluşumuna bağlı olmadan heterojen bir şekilde elde edilir.

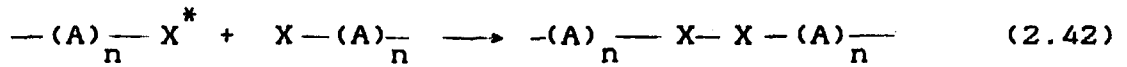
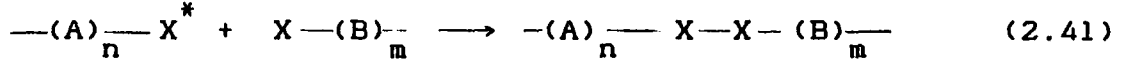
2.4. 1.2. A_n ve B_m Homopolimerlerinin Fotokimyasal Birleşmeleri

Bu yöntem ile polimerizasyonun gerçekleşmesi için aktif grupların zincir sonlarında olmaları ve ayrıca bu grupların foton absorpsiyonu ile birleşme tepkimeleri verebilmeleri gerekmektedir.

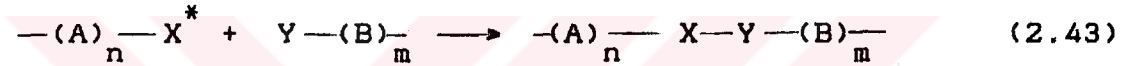
Fotokimyasal birleşme ile blok kopolimer sentezi mekanizması Şema 2.2'de verilmiştir.



(b-1)



(b-2)



Şema 2.2. İki değişik homopolimerin fotokimyasal birleşmesi ile blok kopolimer sentezi.

Bu şemada;

(b-1): Her iki polimerin fotoaktif gruplarının aynı olduğunu ,

(b-2): Fotoaktif grupların değişik olduğunu göstermektedir.

Her iki polimerin fotoaktif gruplarının aynı olduğu (b-1) tepkimelerinde (2.41) ve (2.42) tepkimeleri beraber gerçekleşir. Bu nedenle, ürün tepkimeye girmeyen makromoleküllerin yanısıra,



yapılı zincirleri içerirler [18].

BÖLÜM 3 DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tetrahidrofuran (Merck) : Organik peroksitlerin ortamdaki uzaklaştırılması için KOH ile geri soğutucu altında kaynatılıp sodyum teli üzerinden damıtılır (Kn: 66.5°C/760 mm Hg).

Benzen (Merck) : Sırasıyla derişik sülfürik asit ,su ve NaOH çözeltisi ile yıkanır. Kalsiyum klorür ile nemi uzaklaştırılıp, sodyum teli üzerinden damıtılır (Kn: 80.1 °C/ 760 mmHg).

Bekzan (Merck) : Alındığı gibi kullanıldı.

c.Hekzan (Merck) : Sırasıyla, derişik sülfürik asit ile rengi giderilene dek ve su ile yıkanır ve sodyum hidroksit çözeltisiyle nötürleştirilip kalsiyum klorür ile kurutulur. Kalsiyum klorür üzerinden reflaks edilerek damıtılır (Kn 80.7 °C/760 mmHg).

Asetonitril (Merck): Alındığı gibi kullanıldı.

Diklorometan (Merck): Sırasıyla derişik sülfürük asit, % 5 Na_2CO_3 çözeltisi ve su ile yıkanır. Kalsiyum klorür ile kurutulup P_2O_5 üzerinden damıtılır (Kn : 40 °C /760 mmHg).

Kloroform (Merck) : Sırasıyla derişik sülfürük asit ve su ile yıkanıp, kalsiyum klorür ile kurutulur, damıtılır (Kn: 61 °C /760 mmHg).

Stiren (Petkim) : İnhibitörün uzaklaştırılması için önce % 5 NaOH çözeltisi sonra su ile yıkanır. Kalsiyum klorür ile kurutulur vakumla damıtılır (Kn : 50 °C/760 mmHg). Orta fraksiyon alınıp, taze olarak kullanılır.

Metil metakrilat : Sırasıyla % 5 NaOH çözeltisi ve su ile yıkanıp, kalsiyum klorür ile kurutulur. vakumla damıtılır (Kn : 46 °C /100 mmHg) ve alınan orta fraksiyon hemen kullanılır.

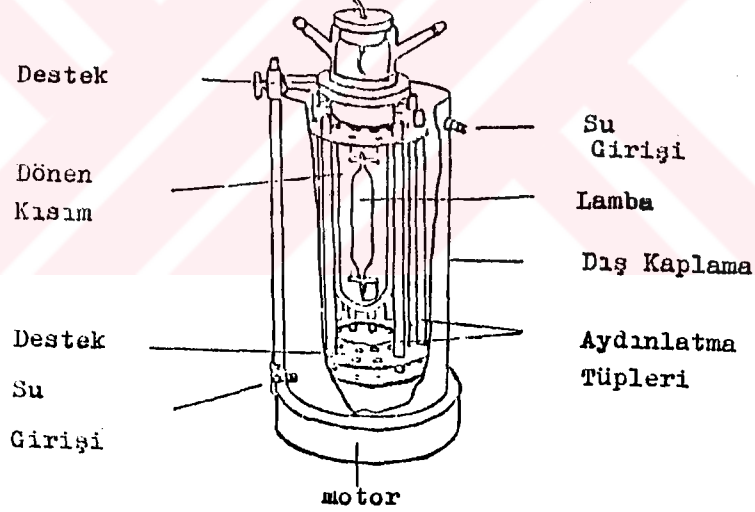
1-(4-hidroksifenil)-1,2-propanondion-2-oksım(HPO): Bütil-nitril ile 4-hidroksipropiofenonun HCl gazı altında tepkimesiyle elde edildi [19].

4.4'-Azobis- (4-siyonopentonoil klorür) (ACPC): Kendi asidi, ACPA ile SOCl_2 'nin bir saat 100 °C'de geri soğutucu altında işlem görmesiyle sentezlendi [20].

3.2. Kullanılan Aygıtlar

Yüksek vakum sistemi: Polimerizasyonda tepkime karışımının havasını uzaklaştırmak için yüksek vakum sistemi kullanılmıştır. Sistem payreks camdan yapılmış olup, vakum pompası ve iki adet soğuk tuzaktan oluşmuştur.

Fotoreaktör (Annular photoreactor APQ40) : Merry-go-Raund tipi civa lambalı, su soğutmalı fotoreaktör kullanılmıştır.



Termostatlı su banyosu : Isısal bozunma tepkimeleri için sabit sıcaklık sağlayan termal banyo kullanılmıştır.

Jel geçirgenlik kromatografisi : G.P.C (Knauer M-64) sentezlenen polimerlerin molekül ağırlığı tayini için kullanılmıştır. Bu ölçümlerde eluent olarak THF ve kalibrasyonu eğrisi için de polistiren standartları kullanılmıştır.

Infrared, IR (Jasco FI-IR 5300 spektrometre): Bu çalışmada polimerlerin karakterizasyonu için I.R. spektrumları NaCl disk üzerine film oluşturarak alındı.

Ultraviöle spektroskopi; UV (UV-VIS spektrofotometre): Foto aktif polimerlerin U.V.absorbans özellikleri ölçüldü.

3.3. Sentez Yöntemleri

3.3.1.Azo-Açiloksim Ester (AOE) Sentezi

Üç boyunlu balona HPO CHCl_3 ve piridin konulur. 0 °C ye soğutulularak sürekli karıştırma ile damıtma hunisinde kuru CHCl_3 ile çözülen ACPC damla damla ortama eklenir. Bu sırada tepkime ortamından kuru azot gazı sürekli olarak geçirilir. Karışım oda sıcaklığında 2 saat daha karıştırıldıktan sonra bir gece bekletilir. Tepkime karışımı su ile yıkanır, organik faz MgSO_4 ile kurutulup çözücü rot-evaporda uçurulur, sarı renkli katı madde elde edilir.

3.3.2. Fotoaktif Polistiren Sentezi

Değişik molar konsantrasyonlardaki AOE benzende çözümlenerek değişik miktardaki stiren ile 60 °C de polimerleştirilir. Örnek bir tepkime aşağıdaki gibidir. AOE ve benzen 3.5×10^{-3} mol/l derişimini sağlayacak biçimde schlenk tüpüne konulur. Üzerine 8 ml stiren eklenir.

Her bir aşamada sisteme azot verilmektedir. Polimerleşme 60 °C de başlatılmıştır. Üç saat sonra karışım metanole dökülerek fotoaktif polistiren çöktürülür (% dönüşüm =12)

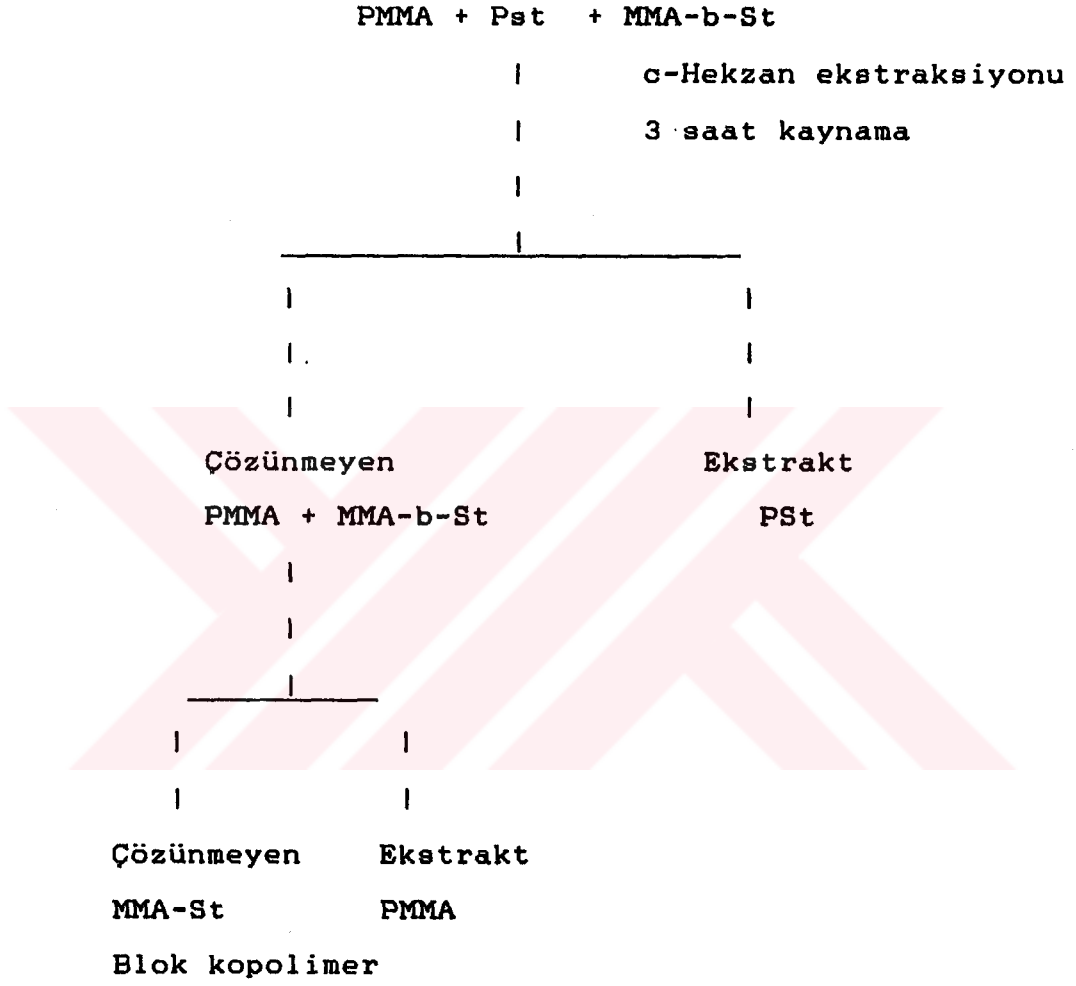
3.3.3. Fotoaktif Polistirenden Blok Kopolimer Sentezi

Değişik miktardaki fotoaktif polistiren benzende çözülerek farklı miktarlarda metil metakrilat ile polimerleştirilir. Örnek bir kopolimer sentezi tepkimesi aşağıdaki gibidir.

Aktif uçlu polistiren ve benzen 0.807 mol/l derişimi sağlamak üzere şilifli tüpe konulur, üzerine 6.27 mol/l MMA eklenir. Şilifli tüp yüksek vakum sistemine bağlanarak üç kez digaz edilir. Boyundan kesilen tüp fotoreaktörün içine konulur. 225 dakika aydınlatıldıktan sonra tepkime karışımı metanolde çöktürülür.

3.3.4. Blok Kopolimerin Saflaştırılması

Yukarıda açıklanan yöntemle sentez edilen blok kopolimeri homopolimer karışımlarından ayırmak üzere ekstraksiyon işlemi uygulanır. Bu amaçla karışım aşağıdaki Şema 3.1 uyarınca saflaştırılır.



Şema 3.1. Stiren-Metil metakrilat blok kopolimerinin ekstraksiyonu.

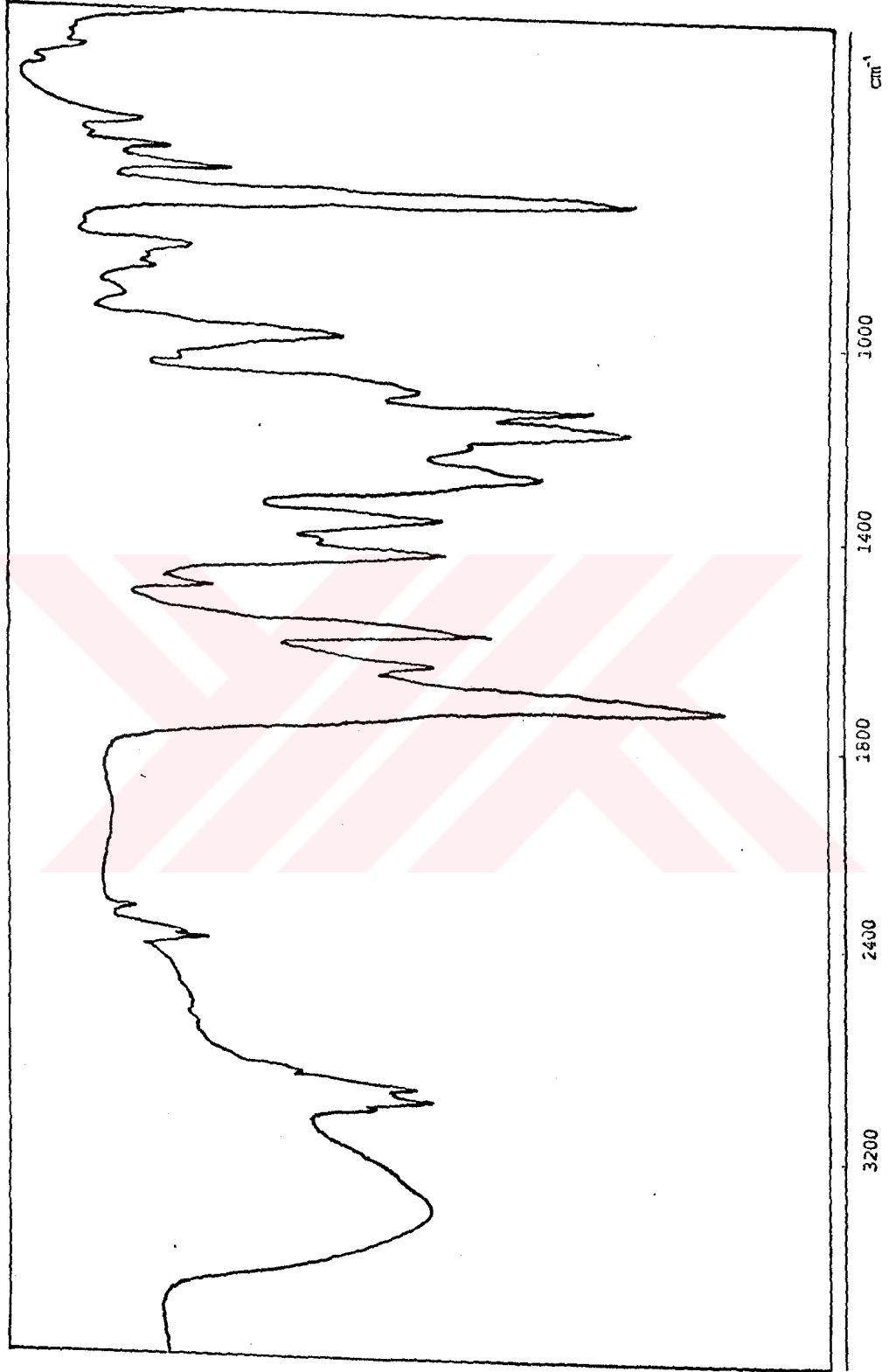
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Başlatıcı Sentezi ve Karakterizasyonu

İki fonksiyonlu AOE başlatıcısı madde 3.3.1'de açıklanan yöntemle göre sentez edildi ve başlatıcısının yapısı çeşitli spektroskopik yöntemlerle kanıtlandı. AOE'nin IR spektrası (Şekil 4.1) 1720 cm.⁻¹'de karakteristik ester bandına sahiptir. Bu band, AOE'nin sentez edildiği HPO'nun keto grubu bandı ile çakışmaktadır.

NMR spektrasında ise fenil, CH₃ - C = N - ve ayrıca -CH₂- C -(CH₃)-CN protonları gözlenmekte ve bu bandların integrasyon şiddetleri proton sayısı ile uyum sağlamaktadır. (Şekil 4.2)

Ayrıca AOE başlatıcısının UV spektrası 200-300 nm arasında kuvvetli ve 300 nm üzerinde de karbonil ve imino gruplarının geçişlerine karşı gelen daha az şiddetli kuyruk absorpsiyonlarına sahiptir (Şekil 4.3).



Şekil 4.1. Azo-açil oksim ester bağlatıcısının I.R. spektrumu.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Başlatıcı Sentezi ve Karakterizasyonu

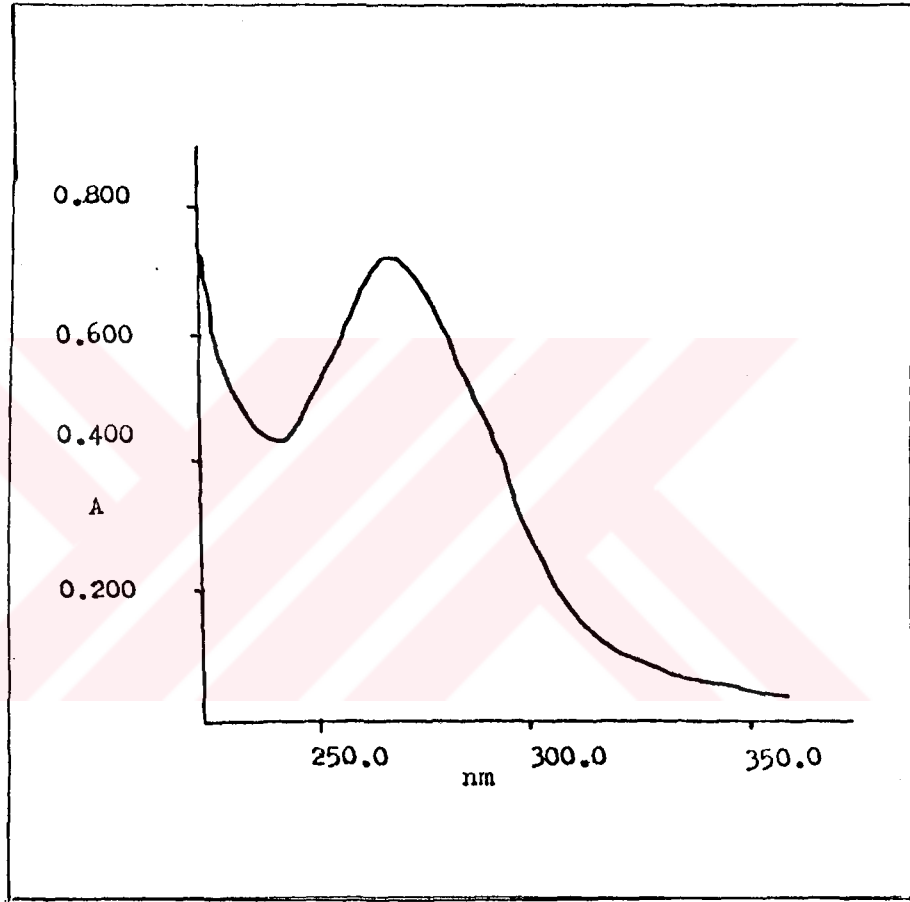
İki fonksiyonlu AOE başlatıcısı madde 3.3.1'de açıklanan yöntemle göre sentez edildi ve başlatıcının yapısı çeşitli spektroskopik yöntemlerle kanıtlandı. AOE'nin IR spektrası (Şekil 4.1) 1720 cm^{-1} 'de karakteristik ester bandına sahiptir. Bu band, AOE'nin sentez edildiği HPO'nun keto grubu bandı ile çakışmaktadır.

NMR spektrasında ise fenil, $\text{CH}_2 - \text{C} = \text{N} -$ ve ayrıca $-\text{CH}_2 - \text{C} - (\text{CH}_3) - \text{CN}$ protonları gözlenmekte ve bu bandların integrasyon şiddetleri proton sayısıyla uyum sağlamaktadır. (Şekil 4.2)

Ayrıca AOE başlatıcısının UV spektrası 200-300 nm arasında kuvvetli ve 300 nm üzerinde de karbonil ve imino gruplarının geçişlerine karşı gelen daha az şiddetli kuyruk absorpsiyonlarına sahiptir (Şekil 4.3).



Şekil 4.2. Azo-açıl oksim ester bağlatıcısının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 4.3. Azo-açil oksim ester (3.78×10^{-5} mol/l) içeren diklormetan çözeltisinin U.V. spektrumu.

4.2. Fotoaktif Polimer Sentezi

Uç gruplarında açiloksim ester fonksiyonuna sahip polimerleri sentez etmek üzere AOE ısısal başlatıcı kullanarak bir seri polimerizasyon gerçekleştirildi. Bu çalışmada stiren ve metil metakrilat monomerleri serbest radikalleşebilen monomerler olarak kullanıldı.

Stiren polimerizasyonu ile ilgili sonuçlar Tablo 4.1'de verilmiştir. Bu tablodan görüleceği gibi yüzde dönüşümüne ve molekül ağırlığına başlatıcı konsantrasyonu ve polimerizasyon süresi etki etmektedir.

Tablo 4.1: Fotoaktif Polistiren Sentezi

AOE (mol/l)	SÜRE (dk)	DÖNÜŞÜM (%)	Mn
7.07×10^{-4}	180	7	14.24×10^4
3.52×10^{-3}	180	12	12.06×10^5
3.52×10^{-3}	120	4	19.39×10^4

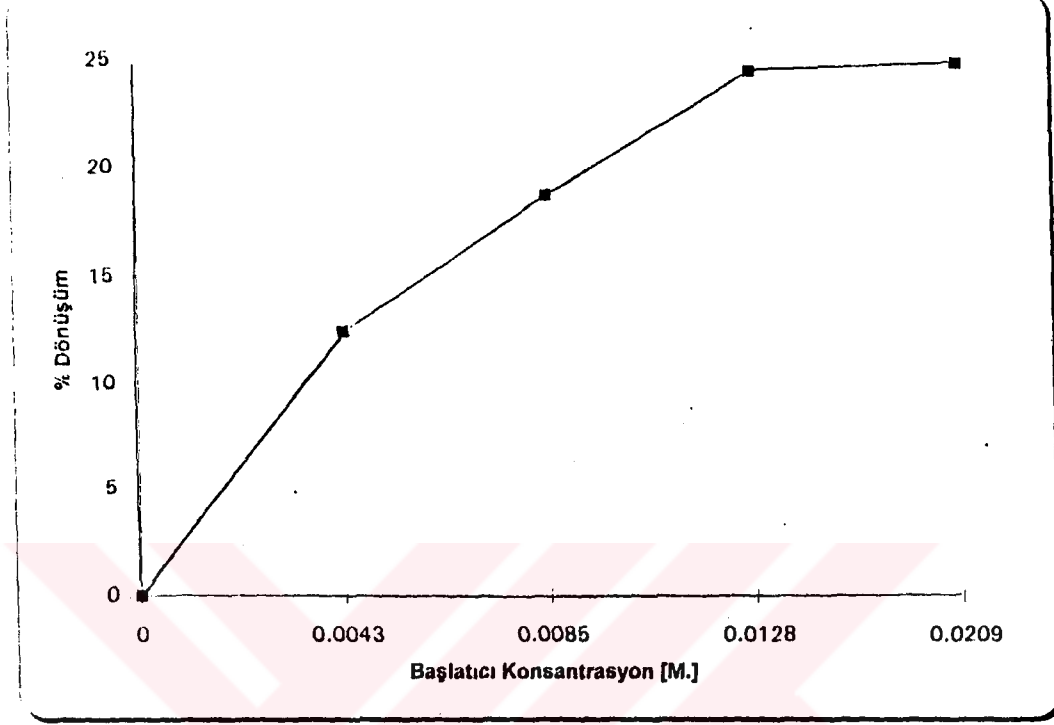
Tablo 4.1'deki fotoaktif polistiren sentezlerinde 16 ml stiren benzen ile çözülmüş ve ısısal bozunma 60 °C de gerçekleştirilmiştir.

Benzer şekilde AOE başlatıcısı metil metakrilat polimerizasyonunda da kullanıldı. Başlatıcı konsantrasyonu ve polimerizasyon süresinin etkisi grafiksel olarak (Şekil 4.4 ve 4.5)'de gösterilmiştir.

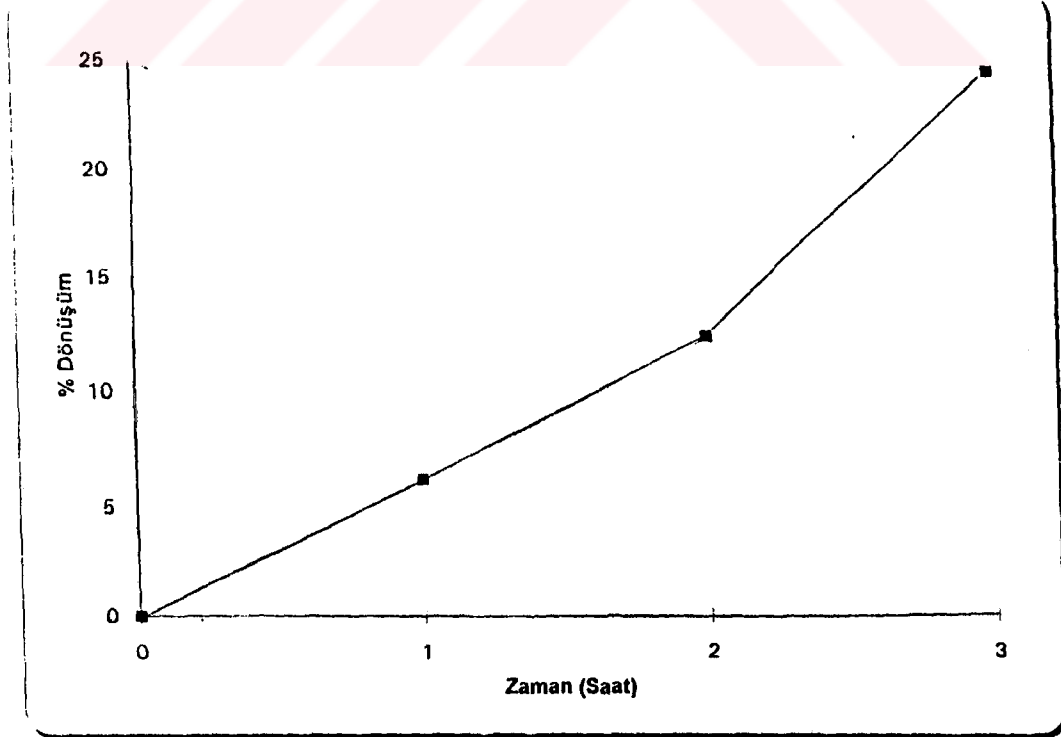
Polimerizasyon süresinin artmasıyla yüzde dönüşüm lineer olarak artmaktadır. Başlatıcı konsantrasyonunun artmasıyla belirli bir değere kadar artış gözlenmekte ve daha yüksek başlatıcı konsantrasyonu ise yüzde dönüşümüne etki etmemektedir. Bu davranış; yüksek başlatıcı konsantrasyonunda başlatıcının polimerik yapıda oluşu ve çok fazla aktif merkez oluşturmasıyla birincil radikal kombinasyonu ile aktif olmayan radikallerin varlığına bağlanabilir.

Bu polimerizasyonlarda kullanılan monomerin sonlanma şekli fotoaktif grup sayısı ve yeri bakımından önem taşımaktadır. Eğer stiren polimerizasyonunda olduğu gibi sonlanma birleşme ile oluşursa; polimerin iki ucunda fotoaktif grupların yer alması beklenir. Metil metakrilat polimerizasyonunda olduğu gibi orantısız sonlanma etkin ise fotoaktif grup bir uçla sınırlanır. AOE başlatıcısı kullanarak fotoaktif grup sonlu polistiren sentezi denklemleri Şema 4.1'de verilmiştir.

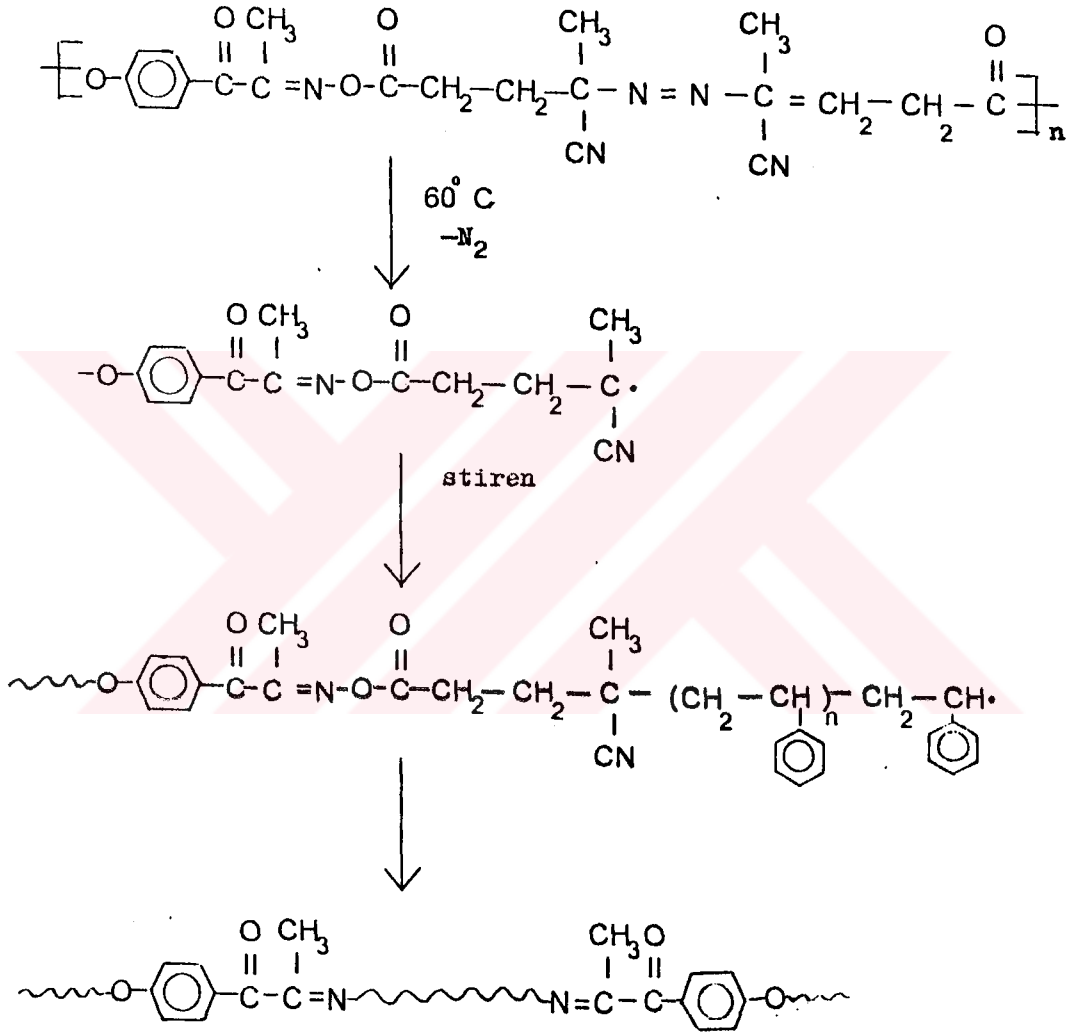
AOE'nin polimerik yapıda oluşu ve birden çok parçalanmaya uğrayışı fotoaktif grup sayısını ve yerini etkileyen bir diğer faktördür.



Şekil 4.4. : Başlatıcı konsantrasyonunun metilmetakrilat polimerleşmesinin yüzde dönüşümüne etkisi.



Şekil 4.5. : Isıtma süresinin metilmetakrilat polimerleşmesi yüzde dönüşümüne etkisi.



Şema 4.1. AOE başlatıcısı kullanarak fotoaktif grup sonlu prepolistiren sentezi.

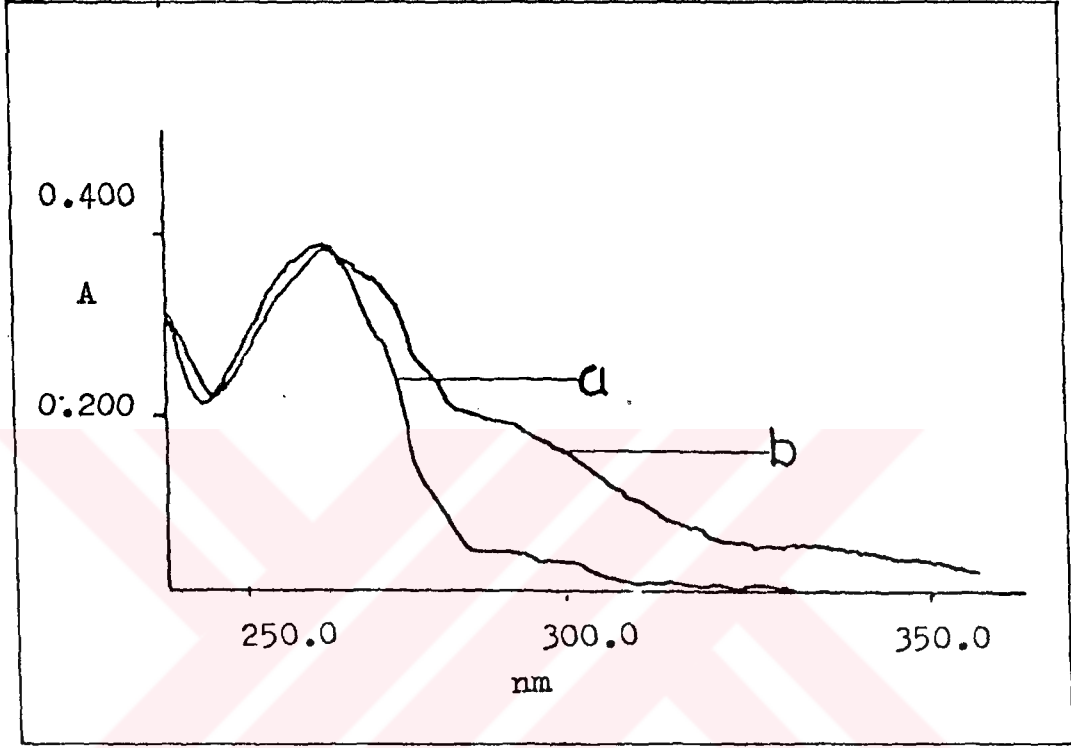
Bu yöntemle elde edilen polimerlerin yapısında karakteristik açiloksim ester UV bandlarını göstermesi beklenir. (Şekil 4.6) 'de görüleceği gibi elde edilen polistiren düşük dalga boyundaki absorpsiyonun yanısıra, oksim ester gruplarından kaynaklanan yüksek dalga boyunda kuyruk absorpsiyonuna sahiptir. Ayrıca başlatıcı kullanmaksızın doğrudan ısıl olarak sentez edilen polistiren UV absorpsiyonundan açıkça görüldüğü gibi, bu polimerin yüksek dalga boyunda hiç bir absorpsiyonu yoktur.

4.3. Blok Kopolimer Sentezi

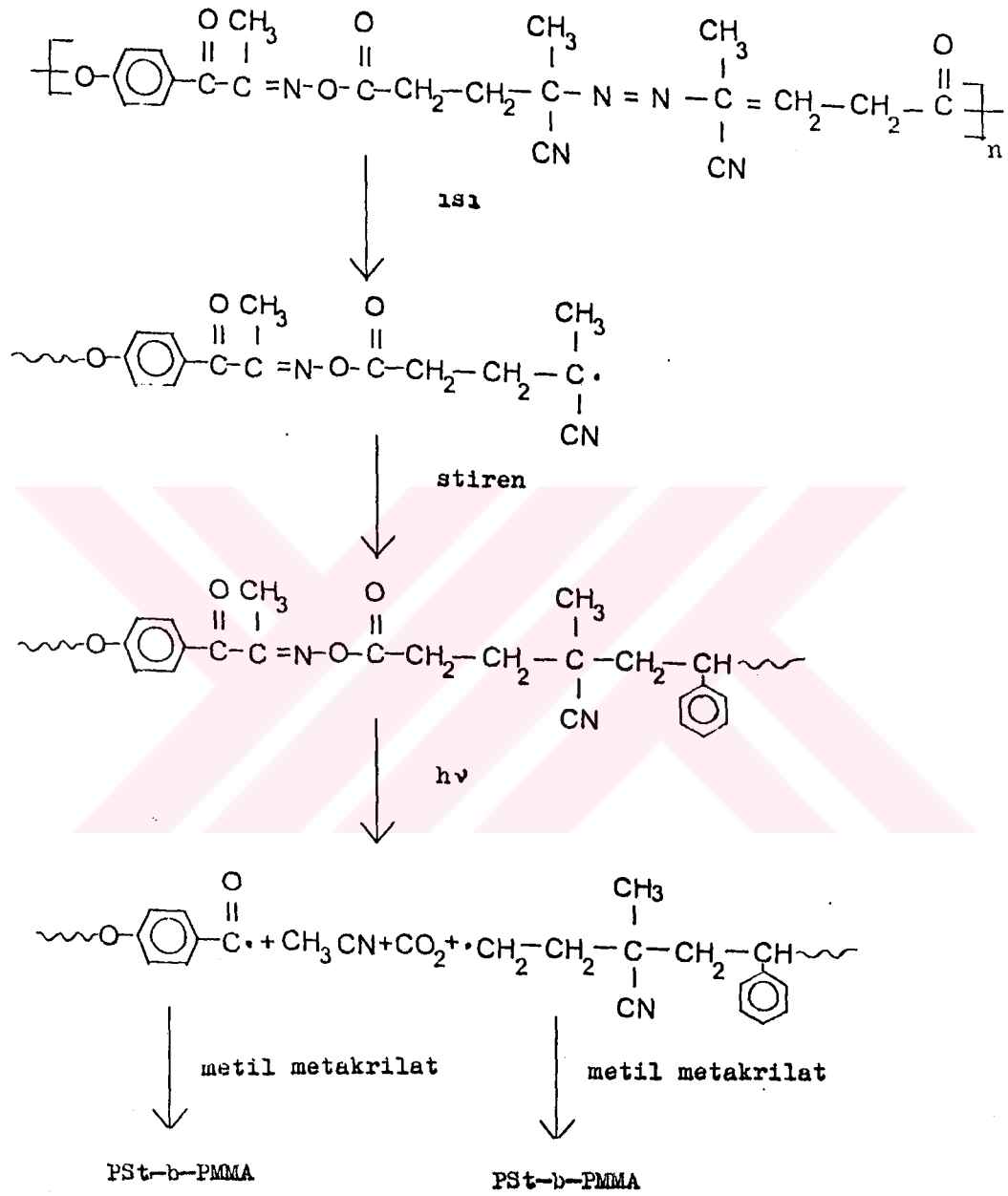
AOE'nin ısıl bozunmasıyla elde edilen polimerler yapılarındaki fotoaktif gruplar yardımıyla ikinci bir monomerin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır.

Yapısında açil-oksım ester bulunan prepolistiren aydınlatıldığında, küçük moleküllü açil-oksım esterlere benzer şekilde parçalanarak polimerik radikalleri oluşturarak, metil metakrilatın polimerizasyonu başlatır ve blok kopolimer oluşur. (Şema 4.2) AOE'nin polimerik yapıda oluşu ve birden çok parçalanmaya uğrayışı fotoaktif grup sayısını ve yerini etkileyen bir diğer faktördür.

Değişik koşullarda gerçekleştirilen blok kopolimerizasyon sonuçları Tablo 4.2-4.6'de verilmiştir.



Şekil 4.6 (a) Polistiren (0.03 g/l),
(b) Fotoaktif grup sonlu prepolistiren ($\bar{M}_n=3.5 \times 10^4$, 0.03 g/l)
içeren diklormetan çözeltilerinin U.V. spektrumu.



Şema 4.2. AOE başlatıcısı kullanarak St-MMA blok kopolimer sentezi

Bu sonuçlara göre genel olarak ; polimerik başlatıcı konsantrasyonunun ikinci monomerin yüzde dönüşümü üzerine belirli bir etkisi gözlenmektedir. Blok verimi ise, yüksek başlatıcı konsantrasyonunda yüksek verime (% 55) ulaşmaktadır.

Bununla beraber, düşük molekül ağırlıklı prepolimer kullanıldığında, düşük konsantrasyonla çalışılmış blok kopolimer polimerizasyonlarında ürünün metil metakrilat karakterli olduğu gözlenmiştir. Bu davranış ışınlandırma etkisiyle prepolimerin küçük segment boylu zincirlere bölünüp, metil metakrilat segmentinin uzun olduğu blok kopolimer oluşumuna bağlanabilir. Bu koşulda, blok kopolimerin uzun segmentli bloğun çözünürlük davranışını göstermesi kaçınılmazdır (Tablo 4.2).

Tablo 4.2 : Fotoaktif polistiren kullanarak St- MMA blok kopolimerizasyonu (Başlatıcı konsantrasyonu etkisi).

(I) x 10 ⁴ (mol/l)	Dönüşüm * (%)	Homo PSt (%)	Homo PMMA (%)	Blok Kopolimer (%)
0.807	18	3	89	8
1.610	12	3	75	22
2.420	6	1	86	13
3.230	6	2	86	12
4.040	14	1	88	11

\bar{M}_n = 206500 (Aktif uçlu polistiren)

[MMA] = 6.27 mol/l.

Aydınlatma süresi : 225 dk.

* Toplam yüzde dönüşüm.

Tablo 4.3 : Fotoaktif polistiren kullanarak St-MMA blok kopolimerizasyonu (Başlatıcı konsantrasyonu etkisi).

(I) x 10 ⁴ (mol/l)	Dönüşüm * (%)	Homo PSt (%)	Homo PMMA (%)	Blok Kopolimer (%)
0.380	6	1	99	- a
2.710	9	2	98	- a
5.726	9	1	44	55
7.610	10	1	59	40
9.51	13	1	54	45

\bar{M}_n = 43800 (Aktif uçlu polistiren)
[MMA] = 6.27 mol/l.
Aydınlatma süresi : 180 dk.
* Toplam yüzde dönüşüm.
a MMA karakterli blok kopolimer

Tablo 4.4'de aydınlatma süresinin ikinci monomerin yüzde dönüşümüne ve blok kopolimer yüzdesine etkisi çalışılmıştır. Prepolimerin aydınlatma süresinin kısa tutulduğu durumda blok veriminin yüksek (% 33) olduğu gözlenmiştir. Bununla beraber aydınlatma süresinin uzun tutulduğu durumlarda ise, prepolimerin küçük segment boylu zincirlere bölünüp, metil metakrilat segmentinin uzun olması dolayısıyla blok kopolimer veriminin düştüğü gözlenmiştir.

Tablo 4.4 : Fotoaktif polistiren kullanarak St-MMA blok kopolimerizasyonu (Aydınlatma süresi etkisi).

Aydınlatma Süresi (dk)	Dönüşüm * (%)	Homo PSt (%)	Homo PMMA (%)	Blok Kopolimer (%)
30	3	3	64	33
60	5	2	75	23
90	8	5	69	26
120	8	1	72	27
225	18	3	89	8

\bar{M}_n = 206500
[MMA] = 6.27 mol/l
[I] = 8.07×10^{-5} mol/l
* Toplam dönüşüm.

Fotoaktif polistirenin molekül ağırlığının blok verimine ve blok kopolimer kompozisyonuna etkisi önemlidir. Prepolimer molekül ağırlığının belirli bir değerden düşük olduğu koşullarda blok verimi az olmaktadır (Tablo 4.5 - 4.6). Bunun sebebi ise; blok kopolimerin ikinci monomer segmentinin büyüklüğü dolayısıyla homopolimer davranışı göstermesindedir. NMR ile belirlenen kompozisyon değerleri bunu doğrulamaktadır (Tablo 4.6). Bu değerler blok kopolimerin 6.4-7.3 ppm'de gözlenen polistirene ait aromatik protonların integrasyon şiddetinin , 3.6 ppm'de gözlenen polimetil metakrilat'a ait - OCH₃ protonlarının integrasyon şiddetine oranıyla bulunmuştur (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. St-MMA blok kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

Blok kopolimer oluşumu Jel Geçirgenlik Kromatografisi (G.P.C.) yardımıyla kanıtlanmıştır. (Şekil 4.8)'de görüldüğü gibi ekstrasyon sonucu elde edilen blok kopolimerin molekül ağırlığı, polimerizasyonun başlangıcında kullanılan polistirene kıyasla daha yüksek değere kaymıştır. Molekül ağırlığındaki bu artış, blok kopolimer oluşumunu ıspatlamaktadır.

Ayrıca blok kopolimerin IR spektrumu da (Şekil 4.9) polistiren ve polimetil metakrilat komponentlerinin karakteristik bandlarını göstermektedir. 1730 cm⁻¹'de bulunan ester piki, metil metakrilat ve 1570 cm⁻¹'de bulunan aromatik yapıllı benzene ait pik stiren varlığını ıspatlamaktadır.

Tablo 4.5: Fotoaktif polistiren kullanarak St-MMA blok kopolimerizasyonu (Başlatıcı molekül ağırlığı etkisi).

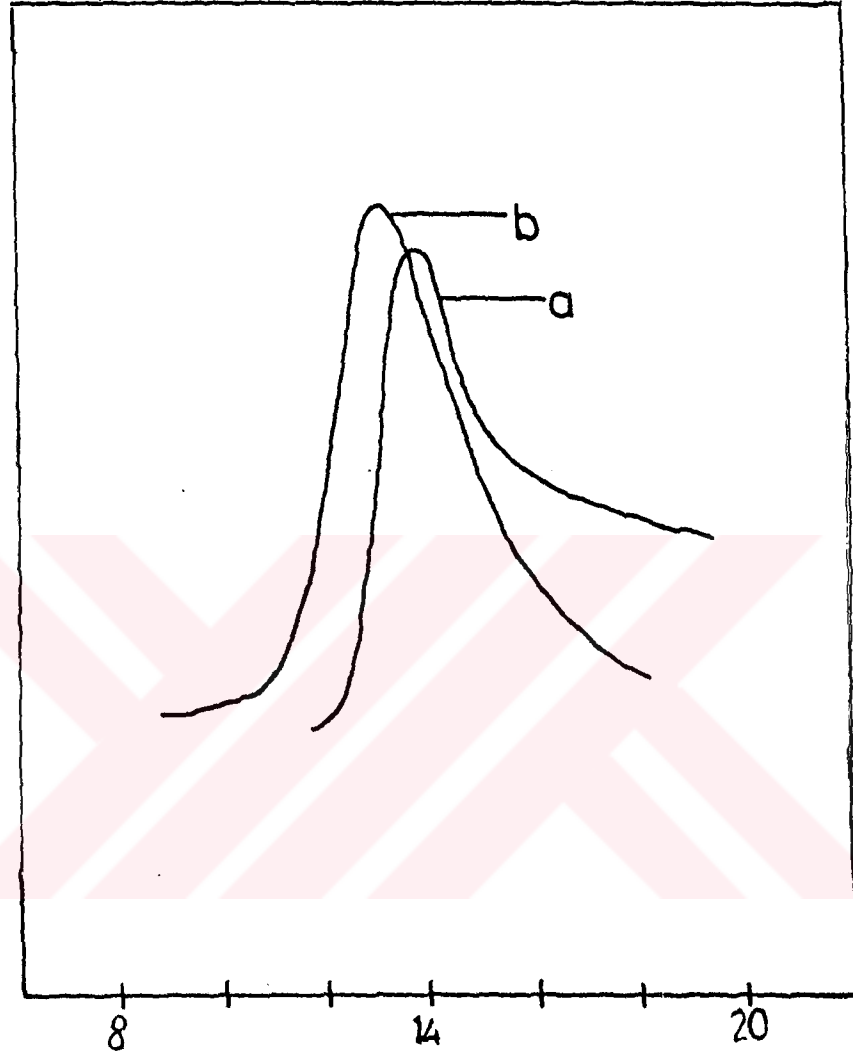
\bar{M}_n	Dönüşüm * (%)	Homo PSt (%)	Homo PMMA (%)	Blok Kopolimer (%)
99900	11	4	64	32
108000	13	1	75	24
145200	19	4	70	26
165900	9	9	66	25
206100	15	1	52	47

[MMA] = 6.27 mol/l.

Aydınlatma süresi = 200 dk

[I] = 1.19×10^{-4}

* Yüzde dönüşüm.



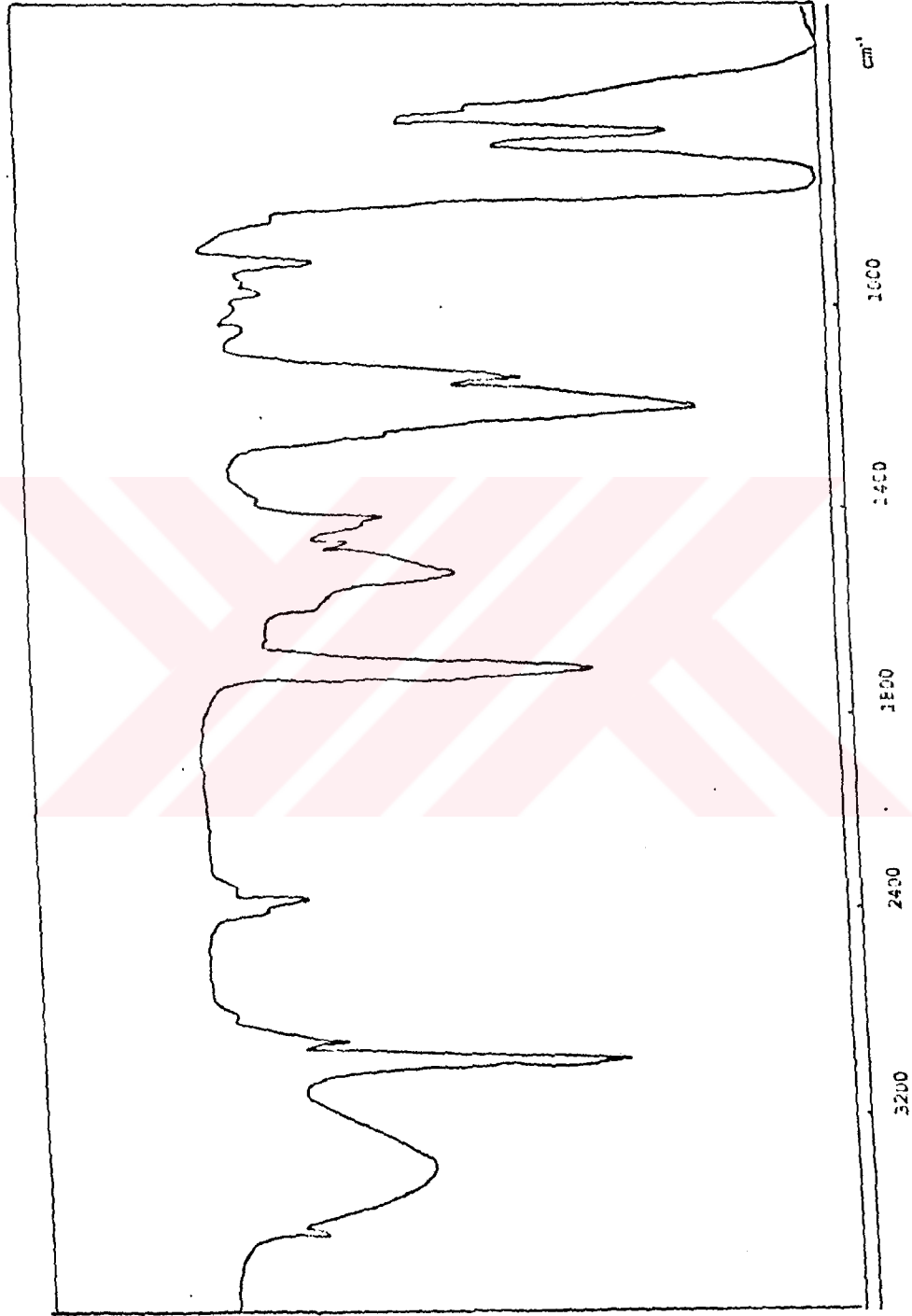
Şekil 4.8 Büyük dağılım kromatografileri;

(a) Fotoaktif polistiren ($M_n: 4.423 \times 10^4$)

(b) Stiren-Metilmetakrilat blok kopolimeri

(Fotoliz süresi 120 dk, $MMA=6.27 \text{ mo/l}$,

$M_n 8.4 \times 10^4$)



Şekil 4.9. St-MMA blok kopolimerinin I.R. spektrumu.

Tablo 4.6: Fotoaktif polistiren kullanarak St-MMA blok kopolimerizasyonu (Başlatıcı molekül ağırlığı etkisi).

Mn	Dönüşüm * (%)	Homo		Blok Kopolimer (%)	Blok Kopolimer Kompozisyonu	
		PSt (%)	PMMA (%)		PSt (%)	PMMA (%)
35000	6	1	74	25	48	52
101400	12	1	62	37	76	24
119000	11	1	59	40	45	55
130600	11	4	52	44	81	19
171000	10	4	57	29	67	33

[MMA] = 5.37 mol/l.

Aydınlatma süresi = 180 dk

[I] = 2.19×10^{-4} Mol/l

* Toplam dönüşüm

Blok kopolimer kompozisyonu NMR spektrasi ile hesaplanmıştır.

Sonuç olarak; azo açiloksim ester başlatıcıları kullanarak, iki aşamalı prosesle blok kopolimer sentezlemek mümkündür. Blok kopolimerin verimine ve yapısal özelliğine, prepolimerin molekül ağırlığı, konsantrasyonu ve aydınlatma süresi gibi çeşitli değişkenler etki etmektedir. Blok kopolimerin saf olarak ekstrasyon yolu ile ayrılabilmesi için, her iki komponentin molekül büyüklüklerinin belirli bir değerin üzerinde olması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] MINO, G. KAIZERMAN, S. ,RASMUSSEN, E., The polymerization of Acrylamide Initiated by Ceric Nitrate-3- chloro-1-propanol Redox Systems, J.Polym. Sci., 38, 393 (1959).
- [2] COWIE, J.M.G., Polymers : Chemistry and Physics of Modern Materials , Billing and Sons Ltd. (1973).
- [3] PAPPAS, S.P., U.V. Curing Science and Technology, Marketing Crop., Norwalk, (1978).
- [4] STAHL, A., Copolymerization Parameters of MMA and Acrylic Acid, J.Polym.Sci., Polym. Chem. Ed., Vol.12, pp. 371,(1981).
- [5] GALLOT, Y., Colloq. Nat., CNRS, Vol 938, pp. 149, (1979).
- [6] GOODMAN, I., Developments in Block Copolymers, Vol.1, Applied Sci, Publ., London, pp.130, (1982).
- [7] NOSHAY , A, and Mc. GRATH, J.E, Block Copolymers; Overview and critical Survey, Academic Press, Newyork, (1977).
- [8] BAYSAL, B. Polimer Kimyası cilt-1 sh.193
- [9] E ASTHAM, A.M., Encylopedia of Polym. Sci. and Tech. 1 st ed. Vol 3, Willey, Newyork, pp. 35-39,(1965).
- [10] KENNEDY, J.P., Functional Polymers by Cationic Techniques, J. J. macromol. Sci. Chem. A13, Vol.5 pp. 695-714 (1979).
- [11] KENNEDY, J.P., New Polymers and Polymer Derivatives by Cationic Techniques.Combination of Controlled Elementary Steps. Macromol. Chem. Phys. Suppl., Vol 7 pp.171, (1984).

- [12] KETLEY, A.D. The Stereochemistry of Macromolecules. Vol.1 and 2, M. Dekker Inc. (1967).
- [13] PRABHU, P. SCHINDLER, A., THEIL, M.H. and GILBERT, R.B., Synthesis and Properties of ABA Propylene-Ethylene Block Copolymers. J.Polym.Sci. Polym. Chem. Ed., Vol 19, pp, 529. (1981).
- [14] YAMASHITA, Y.and HANE T., Block Copolymerization. VI. Polymerization of Piralolactone with Macromolecular Intiators from Polystyrene and Polytetrahydrofuran, J.Polym. Sci. A1, Vol.11, pp.425 (1973).
- [15] TAYLOR, H.S., and BATES, J.R., Studies in Photosensitization, J.Am. Chem. Soc. Vol.49, pp 2438 (1927).
- [16] NUYKEN, O., WEIDNER, R., Graft and Block copolymers Via Polymeric Azo Initiators, Adv. Polym. Sci., 73/74 (1986).
- [17] YAĞCI, Y and SCHANABEL, W., Light - Induced Synthesis of Block and Graft Copolymers pp. 552-601 (1990)
- [18] GEORGES, J.S., and TAKAO DOI, Photochemical Synthesis of Block Polymers pp. 113-127
- [19] YAĞCI, Y. Block copolymers By Combination of Cationic And Radical Rautes : 1. New Di functional Azo-Oxocarbenzim Initiator For Cationic Polymerization, Polym Commun, 26,7-8 (1985).
- [20] Li, M.Y., Liang R.C., Reiser A, Photo Decoupling of Cross Links in Polymeric Gels, Macromolecules 23,2704-9 (1990).

T.C. MÜHÜR DENEYİM ENSTİTÜSÜ
EĞİTİM ARAŞTIRMA VE YATIRIM MERKEZİ

ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında Kerkük'te doğan Tülin İmamoğlu, Göztepe Mehmet Beyazıd Lisesini 1985 yılında, Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü'nü 1992 yılında bitirip, aynı yılda İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yüksek lisans programına başlamıştır.



Ana Bilim Dalı :Kimya
Çalışmayı Yapan:Tülin İmamoğlu
Danışman :Prof.Dr.Yusuf Yağcı
Bitis Tarihi :1993-1994-Kış

AZO-AÇİLOKSİM ESTER BAŞLATICISI İLE

BLOK KOPOLİMER SENTEZİ

Tülin İMAMOĞLU

Anahtar Kelimeler:İki fonksiyonlu başlatıcı,fotokimyasal bozunma,ısısal bozunma,blok kopolimer.

Özet:Bu çalışmada iki fonksiyonlu başlatıcı;azo-açiloksım ester ile blok kopolimer sentezi üzerinde çalışılmıştır. Başlatıcının ısıtılmasıyla bozulan azo gurubunun oluşturduğu radikaller monomerle tepkimeye girerek fotoaktif açiloksım ester uçlu prepolimer sentezlenmektedir.Prepolimer fotoaktif uyarım sonucunda yeni monomer türü ile tepkime verebilecek radikaller sağlamaktadır. Sonuçta iki tür monomer zincirini içeren blok kopolimer sentezlenebilmektedir.Sentezlerde monomer çifti olarak stiren ve metil metakrilat seçilmiştir. Blok kopolimerin verimine aydınlatma süresi,fotoaktif prepolimer konsantrasyonu ve molekül ağırlığı etkileri incelenmiştir.

SYNTHESIS OF BLOCK COPOLYMERS BY AZO-ACYLOXIME

ESTER INITIATORS

Tulin İMAMOĞLU

Keywords:Bifunctional initiator,photochemical decomposition, thermal decomposition,block copolymer.

Abstract:In this study block copolymers were synthesized by using bifunctional azo-acyloxime initiators. Monomers were reacted with radicals which were produced by thermal degradation of initiator to form prepolimer.The prepolymer possessing photoactive;acyloxime ester end groups was irradiated to yield polymeric radicals capable of initiating second monomer . This procedure makes it possible to synthesize block copolymers of different monomers.In this procedure,styrene and methyl metacrylate monomers were used. The effect of irradiation time prepolymer concentration and molecular weight of block copolymer yield were investigated.