

POLİ(STİREN-b-ETİLEN OKSİT)
BLOK KOPOLİMERLERİNİN
SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

(DOKTORA TEZİ)

Kimya Yük.Müh.Nurseli UYANIK

Tezin Fen Bilimleri Enstitüsüne Verildiği Tarih : 24.4.1986

Tezin Savunulduğu Tarih : 14.7.1986

Doktorayı Yöneten Öğretim Üyesi

: Prof.Dr.Bahattin BAYSAL

Jüri Üyesi

: Doç.Dr.Ahmet AKAR

Jüri Üyesi

: Doç.Dr.Sezai SARAÇ

İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi

Ofset Atölyesi - 1986

Y. G.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa</u>
Ö Z E T	I
SYNOPSIS	III
BÖLÜM I	
G İ R İ Ş	1
BÖLÜM II	
POLİMERİZASYON SİSTEMLERİ	4
II.1. POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TANIMLARI	
II.2. KOPOLİMERLER	7
II.2.1. Kopolimer Tipleri	7
II.2.1.1. Rastgele Kopolimer	7
II.2.1.2. Ardarda Kopolimer	7
II.2.1.3. Graft Kopolimer	8
II.2.1.4. Blok Kopolimer	8
II.3. TERMOPLASTİK ELASTOMERLER	10
II.3.1. Termoplastik Elastomerlerin Tanımı ve Morfolojileri	10
II.3.2. Termoplastik Elastomerlerin Klasik Yöntemle Sentezi	13
II.3.3. Termoplastik Elastomerlerin Yeni Yöntemle Sentezi Üzerinde Yapılan Çalışmalar	14
II.4. BLOK KOPOLİMERLERİN MEKANİK DAVRANIŞLARI	20
II.4.1. Mekanik Özelliklerin Tanımı	20
II.4.2. Çekme Deneyi	26
II.5. BU ÇALIŞMANIN AMACI	28

BÖLÜM III
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

III.1. KULLANILAN MADDELER	31
III.2. KULLANILAN ALETLER	33
III.2.1. Yüksek Vakum Sistemi	33
III.2.2. Vakum Kurutma Dolabı	34
III.2.3. Sabit Sıcaklık Banyoları	34
III.2.4. Viskozi metre	35
III.2.5. Infrared Spektrotometresi	35
III.2.6. Ultraviyole Spektrofotometresi	35
III.2.7. Elektronik Membran Osmometre	36
III.2.8. Tensilon	36
III.2.9. Hidrolik Pres	36
III.2.10. Tensil kut	37
III.3. DENEYSEL YÖNTEM	37
III.3.1. Kopolimerizasyon Deneylerinin Aşamalı Yürütülmesi	37
III.3.2. Kopolimerizasyon Aşamalarının Ara ve Son Ürünlerinin Fizikokimyasal Karakterizasyonu	39
III.3.2.1. İzosiyanat Analizi	39
III.3.2.2. Peroksijen Analizi	39
III.3.2.3. Kopolimerlerin Molekül Ağırlığı Tayini	39
III.3.2.3.1. Viskozi metrik Yöntem	39
III.3.2.3.2. Osmometrik Yöntem	40
III.3.2.4. Spektroskopik Analiz	40
III.3.2.4.1. Infrared Analizi	40
III.3.2.4.2. Ultraviyole Analizi	41
III.3.3. Mekanik Test Yöntemi	42
III.3.3.1. Örneklerin Kalıplanması ve Hazırlanması	42
III.3.3.2. Tensilonda Yapılan Çekme Deneyi	42

BÖLÜM IV
DENEY SONUÇLARI

IV.1. PEROKSİKARBAMATLARIN HAZIRLANMASI	45
IV.2. KOPOLİMER ÖRNEKLERİ	47
IV.3. KOPOLİMERLERİN FİZİKSEL KARAKTERİZASYONU	51
IV.4. KOPOLİMERLERİN MEKANİK KARAKTERİZASYONU	52

BÖLÜM V DENEY SONUÇLARININ TARTISILMASI	53
--	-----------

BÖLÜM VI S O N U Ç L A R	57
T A B L O L A R	59
S E K İ L L E R	63
K A Y N A K L A R	65

Ö Z E T

POLİ(STİREN-b-ETİLEN OKSİT) BLOK KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Termoplastik işleme tekniklerine uygun, esnek özellikteki blok kopolimerler, termoplastik elastomerler olarak adlandırılır. Bunlar camsı ve kauçuksu blokların birleşmesinden oluşan kopolimerlerdir.

Bu çalışmada termoplastik elastomer nitelikleri taşıyan poli(stiren-b-etilen oksit) blok kopolimerleri hazırlandı ve bu kopolimerlerin, kimyasal, fiziksel ve mekanik karakterizasyonu yapıldı. Bu amaçla, kopolimerizasyon deneyleri aşamalı olarak yürütüldü. İlk aşamada, dihidroksil son grupları bulunan 4000 ve 20000 molekül ağırlıklı polieterler (PEG-4000 ve PEG-20000) bir alifatik diizosiyanat (izoforon diizosiyanat) ile 80°C'de kaplama (capping) reaksiyonuna sokuldu. Bu reaksiyonun sonunda, zincirin iki ucunda izosiyanat bulunan üretanlar elde edildi. 2. Aşamada, bu üretanlar t-bütil hidroperoksit ile oda sıcaklığında, katalizör varlığında ve karanlıkta reaksiyona sokularak prepolimer dikarbamatlar elde edildi. 3. Aşama kopolimerizasyon aşamasıdır. Bu aşamada, prepolimer diperkarbamat peroksidik bir başlatıcı olmak üzere, stirenin polimerizasyonunda kullanıldı. Peroksikarbamatların başlatıcı yüzdeleri ayarlanarak hazırlanan kopolimer örneklerinin değişik oranlardaki bloklardan oluşması sağlandı. Kopolimerizasyon vakumda blok veya çözelti polimerizasyonu ile sabit sıcaklıkta veya sıcaklık programlaması ile gerçekleştirildi.

Bu yöntemle gerçekleştirilen polimerizasyon aşamaları, kimyasal ve spektroskopik deneylerle izlendi ve blok kopolimerlerin molekül yapıları belirlendi. IR spektrumlarından da yararlanılan örneklerin blok kopolimer oldukları kanıtlandı. Hazırlanan 12 örneğin stiren ağırlık yüzdelerinin % 96.0 ile % 63.5 arasında değiştiği, UV-analizi ile belirlendi. Bu ör-

neklerin viskozite- ve sayı-ortalama molekül ağırlıkları bulundu. Stiren yüzdesi azaldıkça, molekül ağırlığının azalmakta olduğu gözlemlendi. Osmometre ile belirlenen sayı-ortalama molekül ağırlıkları, viskozite-ortalama molekül ağırlıkları ile karşılaştırılarak heterojenlik indisi hakkında bir fikir vermek üzere $\bar{M}_v/\bar{M}_n$ oranı hesaplandı. Ölçülen değerler için bu oranın 1.4 ile 2.3 arasında değiştiği bulundu.

Tensilonda yapılan çekme deneyi ile elde edilen gerilme-çekil değiştirme eğrilerinden, örneklerin kopma uzaması, çekme ve kopma mukavemetleri ile Young modülleri hesaplandı. Uzamada artışın % 21 ile % 106 arasında değiştiği belirlendi. Polistiren ile karşılaştırıldığında, stiren yüzdeleri azaldıkça, çekme ve kopma mukavemetleri ile Young modülü değerlerinde düşme olduğu görüldü.

SYNOPSIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(STYRENE-*b*-ETHYLENE OXIDE) BLOCK COPOLYMERS

Blends, block and graft copolymers, or "interpenetrating" networks have received widespread attention in recent years. All of these materials are usually characterized by the presence of two or more polymeric phases in the solid state.

Most homopolymer pairs are immiscible with one another and give rise to low strength materials due to the lack of interfacial adhesion between the separate phases. Block and graft copolymers do offer advantages over blends, because the different segments are covalently bonded together.

Block copolymers may vary considerably in molecular structure: diblock, triblock, multiblock, starblock and overlap. Diblocks are of less interest, but have found applications as "emulsifiers" for incompatible polymer blends. The physical states of the blocks in the triblock or multiblock systems are usually either glass-rubber or crystalline rubber because of the utility of thermoplastic elastomers.

If ABA type triblock copolymers in which A represents an amorphous hard block and B a soft block have thermoplastic and elastomeric properties in their structure, it has been known as thermoplastic elastomers.

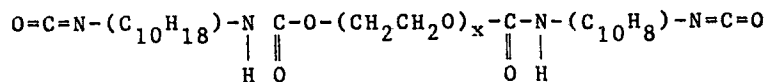
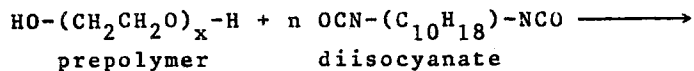
At the beginning the preferred block copolymer synthesis is based on living polymerization technique, which was developed by Szwarc.

This type of block copolymers are produced industrially by Shell Chemical Company in 1965. These new products were useful for modern thermoplastics processing techniques, have high resiliens, high tensile strength, highly reversible elongation and abrasion resistance. The synthesis by anionic methods have a number of advantages and disadvantages in their use.

Tobolsky proposed a new method to synthesize block copolymers via functionally terminated oligomers. The oligomers containing one or several isocyanate group per chain with a hydroperoxide yielded polymeric peroxy carbamates. These are able to initiate the polymerization of a wide variety of monomers as well as dienes.

In this work, the stepwise polymerization technique was followed to synthesize block copolymers.

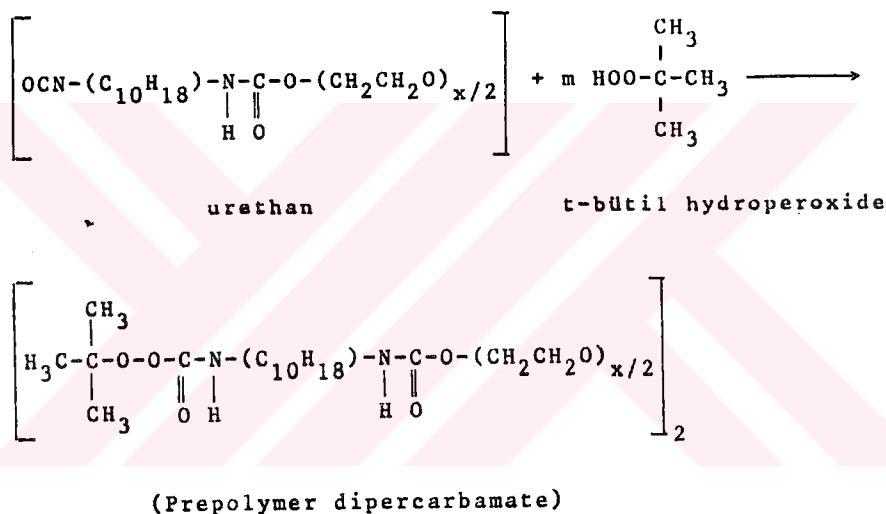
The hydroxyl terminated polyethers (PEG-4000 and PEG-20000) were capped in excess of an aliphatic diisocyanate (IPDI) to avoid chain extension.



urethan

where, x shows the degree of polymerization of polyether.

Subsequently the capping reaction product was reacted with an aliphatic hydroperoxide (t-BHP) in the presence of a catalyst (T-12, dibutyl tin dilaurate) under nitrogen atmosphere in dark at room temperature. In this way 6 polymeric peroxy carbamates were prepared according to the following reaction:



Finally, the peroxy carbamate was used to initiate the free radical polymerization of styrene. The polymerization reaction were carried out in vacuum with temperature programming. (In some samples, constant temperature polymerization was used.) By this method, 12 poly (styrene-b-ethylene oxide) copolymers were synthesized.

A temperature-programmed polymerization starting at relatively low temperature and ending up at high temperatures would give a wide chain length distribution for vinyl blocks, with the absence of unreacted peroxidic prepolymer. The temperature programming process was based on finding a sui-

table temperature at which the rate of decomposition of peroxide would be approximately equal to the rate of consumption of the vinyl monomer.

The reaction steps were followed by Infrared Spectroscopy. The characterization of the first step capping reaction product were also made by isocyanate analysis. The peroxygen contents of peroxy-carbamates in the second step were determined by iodometric titrations. The agreement between theoretical and experimental values of the peroxygen contents of the peroxy-carbamates was also satisfactory.

In the characterization of copolymers by their IR spectra, the aromatic absorption pattern at 1495 cm^{-1} and 1605 cm^{-1} confirm the presence of polystyrene, while the peaks at 3440 cm^{-1} and 1730 cm^{-1} result from the urethan linkage in polyethylene oxide segments. The styrene contents of the copolymers were determined by ultraviolet analysis. The molecular weight determinations of the samples were carried out by viscometric and osmometric techniques. $\bar{M}_v/\bar{M}_n$ ratios were calculated in order to get an idea about the heterogeneity indices. It was observed that, as the styrene content decreases, percent conversion, viscosity and number average molecular weights also decrease.

Mechanical characterization of the copolymers was made on the basis of the stress-strain data obtained from the Tensilon.

Tensile strength, ultimate tensile strength, percent elongation and Young's modulus of the copolymers were calculated from their stress-strain curves. While styrene content

changes the percent elongation varies between 21% and 106%.
Due to the decrease in styrene content tensile strength,
ultimate tensile strength and Young's modulus also decreases.



BÖLÜM I

G İ R İ Ş

Homopolimer karışımlarının, blok ve graft kopolimerler ile içiçe girmiş (interpenetrating) ağ yapıları son yıllarda geniş ilgi uyandırmıştır. Bunlar, katı halde iki veya daha çok polimerik faz içeren çok fazlı sistemlerdir(1).

Birçok homopolimer birbiri içinde karışmadığından, faz ayırımında yüzeyler arası yapışmanın olmayışı, direnci düşük malzemelerin elde edilmesine neden olmuştur. Blok ve graft kopolimerlerde ise bloklar birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmış olduklarından fazlar birbirlerinden ayrılamazlar. Bu nedenle blok kopolimerler, aynı molekül ağırlıklı homopolimerlerinin karışımlarına göre daha iyi fiziksel özellikler gösterirler.

Blok kopolimer sentezinde, sonlanmamış iyonik makrogruplara dayanan canlı polimerizasyon tekniği, ilk defa Szwarc tarafından uygulanmıştır(2,3). Bu uygulama ile termoplastik işleme tekniklerine uygun, esnek özellikte blok kopolimerler -termoplastik elastomerler- elde edilmiştir. Bunlar, ya camsı -kauçuksu bloklar bileşiminden veya kristalli- kauçuksu bloklar bileşiminden hazırlanan üçlü, çoklu veya yıldız blok kopolimerlerdir. Termoplastik elastomerler, endüstride ilk defa 1965 yılında Shell Chemical Company (A.B.D.) tarafından üretilmiştir(4). Bu ürün, stirenin butadien veya izopren ile verdiği ABA türündeki blok kopolimerleri idi.

Canlı polimerizasyon tekniğinin deneysel zorlukları ve belli monomerlere uygulanabilmesi yeni sentez tekniklerinin araştırılmasına neden olmuştur.

Tobolsky ve çalışma arkadaşları blok kopolimer sentezi için yeni bir yöntem önermiş ve bu yöntemi termoplastik elas-

comerlerin sentezinde kullanmışlardır(5-10). Bu yöntem zincir sonlarında fonksiyonlu grup bulunan prepolimerlerin birçok aşamalardan geçerek vinil polimerizasyonu başlatıcısı olarak kullanılmasına dayanır. Yapılan çalışmalarda, hidroksil ile sonlanmış düşük molekül ağırlıklı prepolimerler, aromatik bir diizosiyanatla kaplama (capping) reaksiyonuna sokularak ürettan yapısı içeren bir diizosiyanat elde edilmiştir(5-9). Bu örneğin alifatik bir hidroperoksit ile reaksiyonundan peroksikarbamatlar hazırlanmıştır. Bu polimerik peroksikarbamatların vinil polimerizasyonunda serbest radikal başlatıcısı olarak kullanılması ile blok kopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Başlatıcı oranına göre, ABA türündeki bu blok kopolimerlerin yumuşak kısım ağırlık yüzdeleri değiştirilerek elde edilen örneklerin blok kopolimer oldukları kanıtlanmış ve mekanik özellikleri elastisite modülü - sıcaklık eğrilerinden incelenmiştir. Tobolsky, kopolimerlerin içinde % 25 kadar vinil homopolimeri bulunduğunu belirtmiştir(5).

Baysal, Short ve Tobolsky polimerik peroksikarbamatın hazırlanmasını ve saflaştırılmasını kolaylaştırmak için alifatik diizosiyanat kullanmışlardır(10). Daha sonraki yıllarda blok kopolimer sentezi için yeni polimerik başlatıcılar önerilmiş ve bunların kullanılmasıyla hazırlanan blok kopolimerlerin fizikokimyasal ve mekanik özellikleri ile polimerizasyon kinetiği incelenmiştir(11-17).

Bu çalışmada, poli(etilen oksit) glikol (PEG) başlangıç prepolimer olarak seçildi ve molekülün iki ucu, izoforon diizosiyanat (IPDI) kullanılarak kaplandı. Kaplama reaksiyonu ürünü, t-bütil hidroperoksit ile, prepolimer diperkarbamat oluşturmak üzere reaksiyona sokuldu. Peroksikarbamat ile başlatılan stiren polimerizasyonunda, polimerizasyon deneyleri sabit bir sıcaklıkta yürütülmek yerine, sıcaklık programlaması ile gerçekleştirildi. Sıcaklık programlamasında, polimerizasyon önce düşükçe bir sıcaklıkta (T_1) başlatılır ve sonra

yüksek sıcaklıkta (T_2) devam ettirilerek, sonlandırılır. Tobolsky ve Baysal bu yöntemin uygulanması ile vinil bloklarının zincir uzunluğu dağılımının geniş olacağını ve sonuçta reaksiyona girmemiş peroksidik prepolimerin bulunmayacağını belirtmişlerdir(8,11). Sıcaklık programlaması, peroksidin bozunma hızının, vinil monomerinin tüketilme hızına yaklaşık eşit olduğu bir sıcaklığın bulunmasına dayanır. Bu sıcaklık, T_2 sıcaklığı olarak alınır ve polimerizasyon bu koşullarda tamamlanır. Sıcaklık programlamasının uygulanması ile hazırlanan çeşitli kopolimer sentezlerinin sonuçları rapor edilmiştir(12,13).

Bu çalışmada, yukarıda kısaca özetlenen yöntemle yürütülen polimerizasyon aşamaları kimyasal ve spektroskopik deneylerle izlendi ve blok kopolimerlerin molekül yapıları belirlendi. Çeşitli koşullarda hazırlanan blok kopolimerlerin viskozite- ve sayı- ortalama molekül ağırlıkları bulunarak, gerilme-şekil değiştirme deneyleri sonuçlarına göre, çekme ve kopma mukavemetleri ile Young modülü değerleri hesaplandı.

BÖLÜM II

POLİMERİZASYON SİSTEMLERİ

II.1. POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TANIMLARI

Polimerler büyük moleküllerden oluşan maddelerdir(18). Polimer molekülleri, birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanan monomer moleküllerinden oluşurlar. Polimer zincirinin yinelenen birimleri monomere hemen hemen eşittir. Bu birimlerin yinelenmesi doğrusal olabileceği gibi dallanabilir veya üç boyutlu bir ağ yapısı gösterebilir.

Monomerden polimer molekülleri elde edilmesi reaksiyonlarına polimerizasyon reaksiyonları denir. Bir tek cins monomerden meydana gelen polimerlere homopolimer, iki veya daha çok monomer birimlerinin meydana getirdiği polimerlere kopolimer denir.

Doğal polimerik maddeler günlük gereksinmelerimizde çok eski çağlardan beri kullanılmaktadır. Yapay polimerik maddeler ise ilk kez geçen yüzyılın başlarında elde edilmişlerdir.

Sentetik polimerik maddeler ilk önce Carothers'in yaptığı bir sınıflamaya göre kondensasyon polimerleri ve katılma polimerleri olmak üzere ikiye ayrılırlar(19,20).

Kondensasyon polimerleri kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerik maddelerdir. Basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denilen bu polimerizasyon tipinde, iki veya daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondensasyon reaksiyonu ile bağlanarak daha büyük moleküller oluştururlar. Bu tip polimerizasyonda, reaksiyon süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar. Yüksek mole-

kül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gereklidir.

Katılma polimerleri, zincir reaksiyonları ile, monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri sonucu oluşur. Zincir taşıyıcı, bir iyon olabildiği gibi çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Reaksiyon, zincir taşıyıcının türüne göre anyonik (veya katyonik) katılma polimerizasyonu veya serbest radikal katılma polimerizasyonu olarak adlandırılır.

Serbest radikaller, genel olarak katalizör ya da başlatıcı denilen, bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanmasından oluşurlar. Bu serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeni bir radikal verir. Kısa süre içinde, çok sayıda monomer molekülü, büyümekte olan zincire katılır. En sonunda iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve polimer molekülleri oluşur. Bu tip polimerizasyonda reaksiyon süresi uzatıldıkça verim artar, fakat molekül ağırlığında önemli bir değişme olmaz. Reaksiyon karışımında, sadece monomer, yüksek polimer ve çok az miktarda büyümekte olan radikal zincirleri bulunur.

Her iki yöntemle de elde edilen polimerik ürün çok çeşitli zincir uzunluklarındaki moleküllerden meydana gelebilir. Bu nedenle, bir polimerin ancak, ortalama molekül ağırlığı tanımlanabilir. Polimerin ortalama molekül ağırlığını belirlemek için çeşitli fiziksel yöntemler kullanılır. Bu yöntemlerin dayandığı ilkelere göre molekül ağırlığının tanımı değişmektedir. Tanımlanan molekül ağırlıklarından üç tanesi en önemlileridir. Bunlar, molekül ağırlığı sayı-ortalaması $\bar{M}_n$, viskozite-ortalaması $\bar{M}_v$ ve ağırlık-ortalaması $\bar{M}_w$ 'dir. Kriyoskopi, ebülyoskopi, osmotik basınç gibi yöntemlerle $\bar{M}_n$, viskozite ölçmeleri ile $\bar{M}_v$, ışık saçılması, ultrasantrifüj, sedi-

mantasyon yöntemleri ile de $\bar{M}_w$ elde edilir. Heterojen (poli-dispers) bir polimer için,

$$\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$$

olur. Heterojenlik indisi olarak tanımlanan $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ oranı molekül ağırlığı dağılımının genişliği üzerinde bilgi sağlar. 10.000'in altındaki molekül ağırlıklarında mekanik kuvvet belirtisi yoktur. Polimerin molekül ağırlığı arttıkça mekanik dayanıklılığı da artar. Çok yüksek molekül ağırlıklarında ise mekanik davranışlarda fazla bir değişme görülmez.

Bazı polimerler kristallendirilebilir, bazıları ise amorf olur(18). Polimerlerin çoğu kristal kısımlar içeren amorf bir yapı gösterirler. Genellikle yinelenen birimleri küçük ve özdeş olan zincirler, kimyasal ve geometrik açıdan düzenli moleküller bir kristal örgüsüne girebilirler.

Bir polimerik örneğin kristallenmesinde sterik düzen de önemlidir. Bir polimer zincirinde ardarda gelen asimetric merkezlerin düzeni örneğin "taktisite"sini belirler. Ataktik yapıda polimerin belli bir düzeni yoktur. Birbirini izleyen birimlerin aynı veya ters konfigürasyonda oluşuna göre, izotaktik veya sindiotaktik yapılar ortaya çıkar. Bu iki yapı da sterik düzen gösterir.

Aşağıdaki şema, polimerlerin özelliklerinin molekül ağırlığı ve kristallilik derecesi ile nasıl değiştiğini göstermektedir:

↑ Kristallilik derecesi	Polimer olmayanlar	Sert ve kırılgan	Sert, sağlam ve bükülmez	
		Yumuşak ve yapışkan	Sert, kırılgan veya esnek ve zayıf	
		0 < 1000	1000-10000	>10000
Molekül ağırlığı →				

II.2. KOPOLİMERLER

Daha önce de kısaca değinildiği gibi iki veya daha çok monomerden meydana gelen, yani yinelenen birimi birden fazla olan polimerlere kopolimer denir(18). Kopolimerler, iki çeşit homopolimerin bir karışımı olmayıp, her kopolimer molekülünde farklı monomer birimleri kimyasal bağlarla bağlanmışlardır. Kopolimerler, birimlerin tekrarlanma sırasına bağlı olarak sınıflandırılırlar. A ve B monomerlerinden oluşan kopolimer poli (A-ko-B) veya A-B kopolimeri olarak adlandırılır.

II.2.1. Kopolimer Tipleri

Monomer birimlerinin zincirdeki dağılımının farklılığına göre dört tip kopolimer yapısı tanımlanabilir.

II.2.1.1. Rastgele Kopolimer

İki monomerin polimer zinciri boyunca rastgele yerleşmesiyle meydana gelen kopolimer tipidir. A ve B, monomerik birimleri göstermek üzere rastgele kopolimeri şematik olarak aşağıdaki şekilde gösterebiliriz:

- ABBAABABBBBAABBA -

Bu kopolimer poli (A-ko-B) olarak adlandırılır.

II.2.1.2. Ardarda Kopolimer

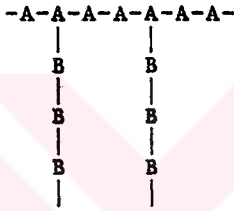
Eşit mol oranlarındaki A ve B monomerleri polimer zinciri boyunca alternatif olarak sıralanırlar:

- ABABABAB -

Bu yapı poli (A-alt-B) olarak adlandırılır.

II.2.1.3. Graft Kopolimer

Ana zinciri bir monomerden, yan zinciri ikinci bir monomerden meydana gelen bu yapı dallanmış bir kopolimerdir. Ana zinciri A monomerinden, yan zincirleri B monomerinden oluşan poli (A-g-B) veya poli A-graft-poli B olarak adlandırılan graft kopolimerin şematik gösterimi aşağıda verilmiştir:



II.2.1.4. Blok Kopolimer

Blok kopolimerler iki saf homopolimerin bloklar halinde alternatif olarak sıralanmasından meydana gelirler. Bu kopolimerler yapısal bakımdan önemli değişiklikler gösterirler(21):

ikili blok
(diblock)



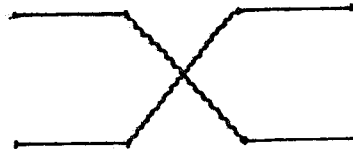
üçlü blok
(triblock)



çoklu blok
(multiblock)



yıldız blok
(starblock)



örmeli
(overlap,
tapered)



A ve B iki monomerik birim olmak üzere oluşturdıkları blok kopolimer poli (A-b-B) veya poli A-blok-poli B olarak adlandırılır ve aşağıdaki şekilde gösterilir:

- AAAAAAABBBBBBBB -

Uluslararası adlandırmada, genellikle, A camsı polimer blokunu, B yumuşak kısmı içeren polimer blokunu gösterir. A ve B bloklarının zincirde yerleşme şekillerine göre özellikleri birbirlerinden farklı üç tip blok kopolimer tanımlanabilir:

a) BAB tipi blok kopolimer: A ve B monomerlerinin zincirde yerleşmelerinin şematik gösterimi aşağıda verilmiştir:

BBBBAAAAAABBBBBB

Bu yapı, BAB poli (A-b-B) olarak adlandırılır.

b) $\{A-B\}_n$ tipi blok kopolimer: İki monomer aşağıda gösterildiği gibi birleşirler:

- AAAABBBBBBAAAABBBB -

Bu model n kere tekrarlanır. Adlandırması $(AB)_n$ poli (A-b-B) şeklindedir.

c) ABA tipi blok kopolimer: Bu blok kopolimerde monomerik birimler aşağıdaki şekilde sıralanırlar:

AAAAABBBBBBBAAAA

Bu tip ise, ABA poli (A-b-B) olarak adlandırılırlar.

ABA tipinde, bu iki monomer herhangi iki monomer olabilir. Ancak A'nın camsı, B'nin kauçuksu olması kopolimerlerin en önemli sınıfı olan termoplastik elastomerleri meydana getirir.

II.3. TERMOPLASTİK ELASTOMERLER

II.3.1. Termoplastik Elastomerlerin Tanımı ve Morfolojileri

Yeni ve önemli kopolimerler sanayide ilk defa Shell Chemical Co.(A.B.D.) tarafından 1965 yılında üretildi(4,22). Bu yeni ürünler, modern termoplastik işlemler için uygun olup, yüksek çekme mukavemeti (tensile strength), büyük bir tersinir uzama (reversible elongation) ve aşınma direnci (abrasion resistance) gösteren yeterince esnek polimerlerdi. İlk üretilen termoplastik elastomerler, ABA blok kopolimer türündeki poli (stiren-b-butadien) ve poli (stiren-b-izopren) kopolimerleridir.

Daha sonra 1968 yılında Phillips Petroleum Co. tarafından kesikli ve sürekli işlem ile $\{A-B\}_n$ türü termoplastik elastomer blok kopolimerleri, poli(stiren-b-butadien) ve poli(stiren-b-izopren) üretildi(23).

Monomerlerin seçimi, blok uzunluğu, A ve B'nin ağırlık yüzdeleri blok kopolimerin özelliklerini belirler. Termoplastik elastomerlerin fiziksel davranışını tanımlayan esas yapı ise katı hal morfolojileridir. Bu morfoloji tek tip bir blok-tan oluşmuş sürekli bir matris içinde, başka tip blok topluluklarından oluşan dağılmış faz özelliği gösterir. Çoğu uygulamalarda dağılmış faz camsı, amorf veya kristalin yapıda; matris ise kauçuksu yumuşak bloklardan oluşur.

İki fazlı bu sistemde orta blok fazı üç boyutlu esnek ağ yapısı oluşturmakta ve dağılmış uç blok fazı ise orta blokların uçları arasında bağlantı noktaları olarak bulunmaktadır. Termoplastik elastomerler esneklik özelliği taşımakla beraber uç bloğun camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda termoplastikler gibi akarlar ve erimiş viskozite (melt viscosity) davranışları termoplastiklere benzer. Termoplastik

elastomerlerin erimiş faz viskoziteleri, aynı molekül ağırlığındaki homopolimerlerinin her birininkinden çok daha yüksektir.

Blok kopolimerlerin morfolojileri, elektron mikroskopları, çift kırılma (birefringence) ve küçük açılı x-ışını saçılması (small angle X-ray scattering) ile incelenir(24,25, 26).

İki bileşenli bir sistemin karışmasının termodinamiği, karışmanın serbest enerjisi açısından,

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S$$

formülüyle belirtilir(27,28,29). Burada ΔF karışımın serbest entalpisidir. ΔH , ΔS ve T sırasıyla karışımın entalpisi, entropisi ve mutlak sıcaklığıdır.

Camsı geçiş sıcaklığının üstünde ve amorf iki homopolimerin karışma entalpisi, genellikle basit sıvıların karışmasında olduğu gibi endotermiktir ($\Delta H > 0$). Aynı kütledeki düşük molekül ağırlıklı maddelere göre molekül sayıları az olduğundan, homopolimerlerin karışmasında çok az bir entropi artışı olur ($\Delta S > 0$). ΔS 'in küçük ve pozitif olmasından dolayı, iki homopolimerin karışabilirliğini ΔH 'ın işareti ve büyüklüğü belirler.

Bir blok kopolimerde A ve B blokları, amorf ve uyusabilir (compatible) olmayan homopolimerlere karşılık geldiğinde iki homopolimerin karışmasında olduğu gibi pozitif karışma entalpisi oluşur ($\Delta H > 0$).

Sonuçta ΔH 'nin büyüklüğüne göre ΔF 'nin pozitif olması faz ayrımını ortaya çıkarır ve blokların farklı fazlarda toplandıkları görülür. Mikrofaz ayrımı gösteren yapının homojen karışıma dönüştüğü sıcaklığa kritik sıcaklık (T_c) denir(25,30).

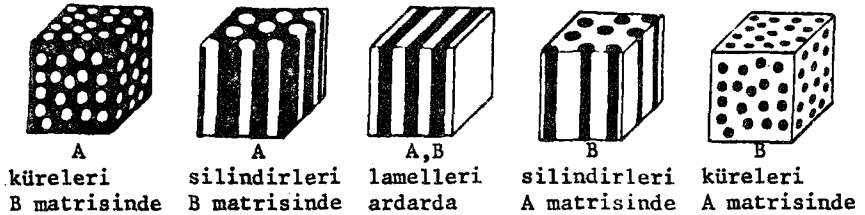
Bu sıcaklıkta mikrobölge (microdomain) oluşumu serbest enerjisi sıfıra eşit olur.

$$\Delta F_{(T=T_c)} = 0$$

Bu kritik sıcaklık, blok kopolimerin molekül ağırlığına ve kimyasal bileşimine bağlıdır.

Blok kopolimerlerde "mikrofaz ayrımı" niteliklerini gösteren yapı, polimer zincirinin uç kısımlarının belli bölgelerde toplanması, orta kısımların ise sürekli bir faz oluşturması şeklindedir (Şekil 1)(22,31). Şekil 1'deki ABA (stiren-b-butadien) blok kopolimerinde, polistiren bölgeleri polibutadien sürekli fazında bulunmaktadır.

Blok kopolimerlerde üç tip morfoloji tanımlanmıştır(25, 29,32): 1) iki bileşenin ardarda lamelleri, 2) bir bileşenin matrisinde diğerinin silindirleri veya 3) küreleri. Bu silindirik veya küresel bölgeler sürekli bir faz içinde dağılmıştır. $\{A-B\}_n$ ve ABA tipindeki blok kopolimerlerde A bileşenin yüzdesi % 50'ye kadar arttırıldıkça, termodinamik açıdan en kararlı morfoloji, sırasıyla, A'nın küreleri, A'nın silindirleri ve ardarda lamel şekillerini alır. A'nın yüzdesi % 50'nin üzerine çıktığında, matris-bölge ilişkisi açısından A ve B'nin rolleri değişir. Bu durum şematik olarak aşağıda gösterilmiştir(25).



A bileşenin artan yüzdesi →

Blok Kopolimerlerdeki temel mikrobölge yapıları

ABA poli(Stiren-b-butadien) blok kopolimerinde çalışılan sıcaklıklarda polistiren bölgeleri sert ve camsı olduklarından molekül uçları hareketsiz kalırlar. Bu durum, uzun zincir moleküllerinde çapraz bağların varlığı veya amorf polimer fazında dolgu maddelerinin bulunması ile aynı etkiyi yapar. Yüksek sıcaklıklarda polistiren düğüm noktalarının çözülmesi, polimerin basınç altında akmasına neden olur. Tekrar soğutulduğunda esnek ağ yapısı yeniden kazanılır.

O'Malley çalışmasında poli(stiren-b-etilen oksit) çoklu blok kopolimer sistemindeki kristal morfolojisini incelemiştir(33). Bu sistemde kristalin ergime noktası (T_m) camsı amorf kısmın geçiş sıcaklığından (T_g) daha düşüktür ($T_m < T_g$). Bulunan sonuçlara göre polistiren yüzdesi arttıkça polietilen oksit blokunun kristallenmesi güçleşmektedir. Kristallenebilen polietilen oksit matrisinin iki ucu camsı polistiren blokları tarafından tutularak faz ayrımı meydana geldiğinden kristallilik engellenir. Kristalliliğin oluşabilmesi için polietilen oksit bloklarının molekül ağırlığının 2000'den büyük olması gerekmektedir.

Blok kopolimerin opak olması bölge ve matris kırılma indislerinin farklı ve molekül ağırlığının yüksek oluşundan kaynaklanır. Ancak, düşük molekül ağırlıklarında (~ 10.000), bölge çapı ($200 \text{ \AA}$) ışığın dalga boyundan küçük olacağından kopolimer saydam olur.

II.3.2. Termoplastik Elastomerlerin Klasik Yöntemle Sentezi

Termoplastik elastomerlerin klasik sentezi anyonik zincir (katılma) polimerizasyonu tekniğine dayanır. Bu tür polimerizasyonlarda sonlanma basamağı yoktur ve çoğalma reaksiyonu monomerin tümü tükeninceye kadar sürer(18). Anyonik polimerizasyon reaksiyonuna özgü olan canlı polimerler, blok kopolimer sentezinde ilk defa 1956 yılında Szwarc tarafından

kullanılmıştır(2,3). Bu yöntemde anyonik başlatıcı ile tepkimeye sokulan bir monomerin büyüme basamağı sonunda karbanyon son grubu bulunan aktif bir polimer zinciri elde edilir. Bu canlı polimer, ikinci bir monomerle tepkimeye sokulduğunda canlı blok kopolimer oluşur. Anyonik başlatıcının tek veya çift fonksiyonlu oluşuna göre blok kopolimer türü değiştirilebilir. Bu yöntemle stirenin, butadien ve izopren monomerleri ile blok kopolimerleri hazırlanmış, stiren-metil metakrilat-akrilonitril üçlü blok kopolimeri sentez edilebilmiştir(21, 34). Canlı polimerler kullanılarak saf ve özgün molekül ağırlıklı kopolimerler elde edilebilmiş olmakla beraber uygulamada sistemin bir çok zorluğu vardır(21). Belli monomerlere uygulanabilmesi, düşük sıcaklık ve yüksek vakum tekniği ile ancak çok saf maddelerle çalışılabilmesi, bu zorlukların başlıcalarıdır.

II.3.3. Termoplastik Elastomerlerin Yeni Yöntemle Sentezi Üzerinde Yapılan Çalışmalar

Termoplastik elastomerlerin bulunmasından sonra yeni sentez yöntemleri önerilmiştir.

Tobolsky ve Rembaum tarafından önerilen yeni yöntemde bazı ara maddelerin kimyasal reaksiyonuna dayanarak blok kopolimerler elde edilmiştir(5). Bu yöntemde başlangıç maddesi olarak zincir sonlarında bir veya birkaç izosiyanat grubu bulunan düşük molekül ağırlıklı polieter veya poliester prepolimerler seçilmiştir. Bu prepolimerler, 1) herbir zincirde tek hidroksil grubu bulunan 900 molekül ağırlıklı poli(propilen oksit)'in, 2) her bir zincirde iki hidroksil grubu bulunan düşük molekül ağırlıklı poli(propilen oksit)'in ve adipik asidin poliesterlerinin, 3) her bir zincirde üç hidroksil grubu bulunan, kastor yağının (castor oil) 2,4 tolilen diizosiyanat ile reaksiyonundan sentez edilmişlerdir. Her bir molekülde bir, iki veya üç izosiyanat grubu içeren bu örnekler t-butil

hidroperoksit ile tepkimeye sokularak peroksikarbamatlar elde edilmiştir. Peroksikarbamatlar vinil polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmışlardır. Reaksiyonlar aşamalı veya tek basamakta yürütülmüş ve bu yöntemle blokların değişen oranlarında, hazırlanan peroksikarbamatların kullanılmasıyla polistiren, polimetilmetakrilat, poliakrilonitril, poliizopren, poli n-bütil akrilatın blok kopolimerleri elde edilmiştir.

Kopolimerlerin blok kopolimer oldukları, fiziksel ve kimyasal yöntemlerle kanıtlanmış, termoplastik elastomer özellikleri burma modülü-sıcaklık eğrilerinden incelenmiştir. Prepolimerlerin kauçuksu, vinil grubunun camsı yapılarından ileri gelen, yüksek esneklik modülü ve çarpma direnci karakteristiklerini aynı yapı içinde topladıkları gösterilmiştir. Bu blok kopolimerlerde vinil monomerlerinin homopolimerlerinin % 25 kadar bulunduğu rapor edilmiştir.

1970 yılında Zaganlaris ve Tobolsky, zincir sonlarında hidroksil grubu bulunan poliester ve polieteri tolilin diizosiyanat ile zincir uzaması reaksiyonuna sokmuş ve sonra kümin hidroperoksit ile zincir uçlarını kapatmıştır(7). Yüksek molekül ağırlıklı peroksikarbamat, stiren, metil metakrilat ve akrilonitrilin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır. Blok kopolimerlerin fiziksel özellikleri modül-sıcaklık eğrilerinden belirlenmiş ve birden fazla camsı geçiş noktası gözlemlendiği rapor edilmiştir. Bileşimin modüle etkisi incelenerek, uyuşabilen bloklardan oluşmuş poliester-poliakrilonitril ve poliester-polimetil metakrilat blok kopolimerlerinin derimsi, poliester-polistiren blok kopolimerinin ise kauçuksu davranış gösterdiği belirtilmiştir.

Aynı yılda Erdy, Ferraro ve Tobolsky, poli(metil metakrilat-b-tetrametilen oksit) blok kopolimerini hazırlamışlardır(8). Bu çalışmada, iki ucu tolilen diizosiyanatla kapatılmış poli(tetrametilen oksit)'in t-butil hidroksimetil peroksit

ile birleşmesinden elde ettikleri prepolimer peroksidi vinil polimerizasyonunda serbest radikal başlatıcısı olarak kullanmışlardır. Bu amaçla, polimerik peroksikarbamatın bozunma kinetiğini üç sıcaklıkta incelemişlerdir. 80 ve 100°C sıcaklıkta birinci mertebe kinetiği gözlenmekle beraber, 115°C sıcaklıkta daha yüksek mertebeden bir kinetik beklenmiştir. Bu üç sıcaklıkta, başlatıcının değişen ağırlık yüzdelerinde metil metakrilatın blok kopolimerizasyonu yapılmıştır. Blok kopolimerlerin çarpma direnci değerlerinden, aynı polimerizasyon sıcaklığında hazırlanan örneklerde, yumuşak kısım yüzdesi arttıkça çarpma direncinin arttığı gözlenmiştir. Aynı bileşimdeki blok kopolimerlerde ise polimerizasyon sıcaklığı arttıkça çarpma direncinin azaldığı belirtilmiştir. Yüksek sıcaklık kopolimerizasyonu için düşük intrinsik viskozite değerleri ve düşük molekül ağırlığı elde edilmiştir. Özellikleri iyileştirmek için polimerizasyonda sıcaklık programlaması uygulanmıştır. Yani, polimerizasyon düşük sıcaklıkta başlatılarak yüksek sıcaklıkta sonlandırılmıştır. Sıcaklık programlaması uygulandığında, reaksiyona girmemiş prepolimer kalmamakta ve zincir uzunluğu dağılımı geniş olmaktadır.

Fildes ve Tobolsky reaktif disülfür bağları içeren poliüretanların vinil monomerleriyle fotolizlenmesi sonucunda blok kopolimerler elde etmişlerdir(9). Düşük molekül ağırlıklı poli(propilen oksit) glikol önce alifatik bir diizosiyanat ile reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon ürününün bis-(β -hidroksietil) disülfür ile kondensasyonundan poliüretan yapısında vinil radikali polimerizasyonu başlatıcıları elde edilmiştir. Disülfür bağları peroksit bağlarından daha kuvvetli oldukları için ısı ile bozunma sıcaklıkları yüksektir. Ancak, bu bağlar uygun dalga boylarında ışığa duyarlı olduklarından, polimerik disülfürün ısınlandırılması ile stiren, metil metakrilat, akrilonitril blok kopolimerizasyonu gerçekleşmiştir. Örneklerin mekanik özellikleri burma modülü-sıcaklık eğrilerinden incelenmiştir.

1972 yılında, Baysal, Short, Tobolsky poli(stiren-b-etilen oksit) blok kopolimerleri elde etmişlerdir(10). Bu amaçla, 1000 ve 4000 molekül ağırlıklı poli(etilen oksit) glükolü alifatik bir diizosiyanat olan bis(p-izosiyanatosiklohekzil) metan ile kaplama reaksiyonuna sokmuşlardır. Örneklerin bazılarında zincir uzaması sağlanmıştır. Kaplama reaksiyonu ürünlerinin 2,5-dimetil-2,5-bis (hidroperoksi)hekzan veya kümin hidroperoksit ile reaksiyonundan polimerik peroksikarbamatlar elde edilmiştir. Peroksikarbamat polieterlerin stiren polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılması kinetiğini 80, 90 ve 100°C sıcaklıkta incelemişlerdir. Düşük ve yüksek dönüşüm polimerizasyonu incelemeleri, başlama hızının polimerizasyon derecesi ile ters orantılı olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada, bis(α -kümil peroksikarbamat) polieterin 80°C sıcaklıkta benzoil peroksit ile karşılaştırılabilir kadar kadar etkin bir başlatıcı olduğu kanıtlanmıştır.

Aynı yılda Baysal, poli(etilen oksit), poli(propilen oksit) ve poli(butadien) içeren peroksikarbamatların stiren ve akrilonitril vinil polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılması ile elde edilen blok kopolimerlerin özellikleri hakkında bilgi vermiştir(11). Bu yayında polieterin diizosiyanatla reaksiyonunun istatistiği üzerinde durulmuştur. Kopolimerizasyon reaksiyonlarında sıcaklık programlaması uygulanmıştır.

Örneklerin karakterizasyonu IR spektrumlarından, elementel analiz, burma modülü-sıcaklık ve çarpma direnci ölçümlerinden yapılmıştır. ABA tipi blok kopolimerlerin fiziksel özelliklerinin mikrobölge yapılarından ileri geldiği ve bu bölgelerin dayanıklılığının da blokların zincir uzunluğuna ve molekül ağırlığı dağılımına bağlı olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Baysal, Orhan, Yılğör 1972 yılındaki çalışmalarında, düşük molekül ağırlıklı prepolimerler kullanarak, termoplas-

tik elastomerler elde etmişlerdir(12). Stiren, metil metakrilat ve akrilonitril blok kopolimerlerini yapmak için 1500, 4000, 6000 molekül ağırlıklı poli(etilen oksit) glikol ve düşük molekül ağırlıklı olmak üzere poli(propilen oksit) glikol, polibutadien diol ve hidroksil sonlu butadien-stiren kopolimeri kullanmışlardır. Bu prepolimerler önce bis-(4-izosiyano-tosikloheksil) metan ile kapatılmış, sonra da 2,5-dimetil-2,5-bis-(hidroperoksihekzan) (Luperox 2,5-2,5) ile tepkimeye sokularak polimerik peroksikarbamatlar elde edilmiştir. Kopolimerizasyon bu peroksikarbamatlar üzerinden sabit sıcaklıkta veya sıcaklık programlaması uygulanarak yürütülmüştür. Bu çalışmada, blok kopolimer hazırlanmasının değişik modelleri üzerinde tartışılmış, örneklerin özellikleri ve mekanik karakterleri incelenmiştir.

Örhan, Yılğör, Baysal poli(etilen oksit)-polistiren blok kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu üzerinde çalışmışlardır(13). 4000 ve 20000 molekül ağırlıklı poli(etilen oksit) glikol, bis(4-siyano-tosikloheksil) metan ile kaplanmış ve reaksiyon ürününün 2,5-dimetil-2,5-dihidroperoksihekzan ile reaksiyonundan peroksikarbamatlar elde edilmiştir. Bu perkarbamat polieterler, stiren polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır. Kopolimerizasyon sabit sıcaklıkta veya sıcaklık programlaması ile yapılmıştır. Kopolimerizasyon reaksiyonlarının sıcaklık programlaması deneysel sonuçları, daha önce yapılan Baysal'ın teorik çalışmasını esas alarak, verilmiştir(11). Örneklerin bileşimleri ve molekül ağırlıkları ile mekanik testlerinin sonuçları rapor edilmiştir.

Hazer 1984 yılında blok kopolimer elde etmek için poliazooester perkarbamat ve polietilen adipat perkarbamat olmak üzere iki yeni başlatıcı kullanmıştır(14). Bu başlatıcıları diizosiyanat sonlu polimerik peroksikarbamatın poliazooester ve polietilen adipat ile reaksiyonundan elde etmiştir. Bu başlatıcıları, stiren, metil metakrilat, n-butil metakrilat ve

akrilonitrilin değişik kombinasyonlarında çoklu blok (multi-block) kopolimer elde etmek için kullanmıştır.

Yılıgör ve Baysal, 1985 yılındaki yayınlarında hazırladıkları peroksikarbamatların sentezi ve stiren polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmasını incelediler(15). PEG-4000'in 4,4'-metilendisiklohekzil diizosiyanat (H-MDI) ile reaksiyonundan üretilen ve bu üretilenin Luperox 2,5-2,5 ile tepkimeye sokulmasından PC 1 elde edilmiştir. PPG-2000'in H-MDI ile reaksiyonundan elde edilen kaplama reaksiyonu ürününün Luperox 2,5-2,5 ile tepkimesinden PC 2 elde edilmiştir. PC 3 ise H-MDI'in Luperox 2,5-2,5 ile zincir uzaması reaksiyonuna sokulmasından elde edilmiştir. Bu peroksikarbamatların bozunma kinetiği incelenmiş ve daha önceki yayınlarla karşılaştırılarak 1. mertebe kinetiğini izlediği belirtilmiştir. PC 1, stirenin polimerizasyonunda dönüşüm % 10'un altında tutulmak üzere serbest radikal başlatıcısı olarak incelenmiştir. PC 1 ile benzer yapıdaki PC 3'ün yüksek sıcaklık başlatıcısı olarak etkin olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Baysal ve çalışma arkadaşlarının son yayınlarında, polimerik azokarbamatlar ve yeni tür polimerik peroksikarbamatlar kullanılarak hazırlanan blok kopolimerlerin özellikleri ile bu polimerizasyonların kinetiği üzerinde durmuşlardır(16, 17).

Polimerik azokarbamatlar, poli(etilen oksit) glikol veya poli(propilen oksit) glikol'ün IPDI ile kaplanmasından elde edilen üretilerin azobisalkol ile reaksiyonundan elde edilmiştir(16). Polimerik azokarbamatların stiren polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmasının kinetiği üzerinde çalışılmış ve bu yöntemle elde edilen blok kopolimerlerin molekül ağırlıkları belirlenerek elastisite modülünün sıcaklıkla değişimi incelenmiştir.

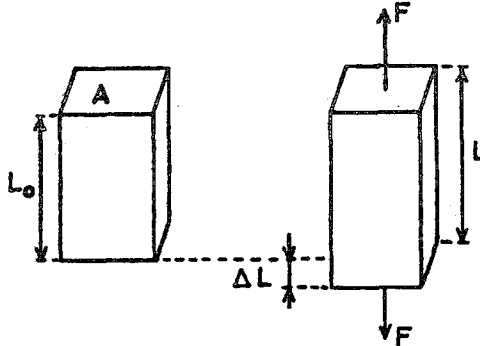
Hazer ve Baysal çalışmalarında H-MDI'nın Luperox 2,5-2,5 ile zincir uzaması reaksiyonundan elde edilen yeni polimerik peroksikarbamatı vinil polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanmışlardır(17). Elde edilen aktif prepolimer, ikinci bir vinil polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmış ve bu yöntemle stiren-metil metakrilat ile stiren-n-butil akrilat blok kopolimerleri elde edilmiştir. Bu blok kopolimerlerin fizikokimyasal ve mekanik özellikleri belirlenmiştir.

II.4. BLOK KOPOLİMERLERİN MEKANİK DAVRANIŞLARI

II.4.1. Mekanik Özelliklerin Tanımı

Polimerik maddelerin en önemli yanı, bu maddelerin doğal ürünler yerine, malzeme olarak kullanılmasına olanak sağlayan mekanik özellikleridir. Bir polimerin mekanik davranışı, çekme (tensile) deneyi, çarpma (impact) testleri, basınç etkisinde (bulk compression) ve kayma gerilmeleri (shear stress) altındaki davranışları ile incelenir(35,36,37).

Çekme deneyinde, bir doğrultuda gerilen polimer örneğinin, kopma noktasına kadar uzaması sırasındaki davranışı gözlenir. Bu deneyde elde edilen gerilme-şekil değiştirme (stress-strain) eğrilerinden, kopma uzaması (ultimate elongation), çekme mukavemeti (tensile strength), kopma mukavemeti (ultimate tensile strength), elastisite modülü (Young's modulus) hesaplanabilir.



Yukarıdaki şekilden de görüldüğü gibi gerilme kuvveti F uygulandığında, örneğin boyu ΔL kadar artar. Burada, şekil değiştirme uzama ile gözlendiği için bu eğrileri, gerilme-yüzde uzama eğrileri olarak adlandırabiliriz.

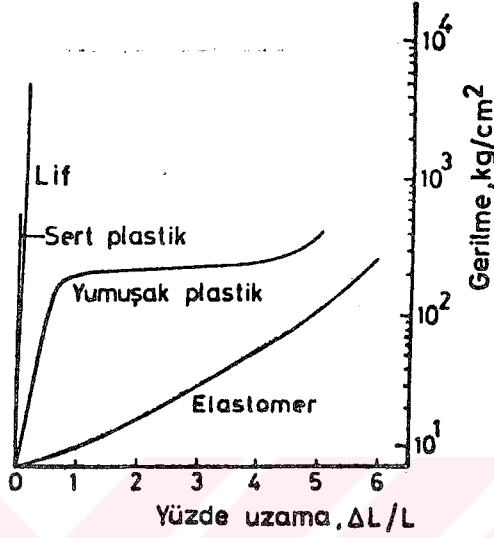
Cisimlerin çoğunda küçük gerilmeler altında şekil değiştirmeler elastik, yani tersinirdir. Bu başlangıç bölgesinde, gerilmelerle şekil değiştirmeler orantılıdır. Bu orana Young (elastisite) modülü, E , denir. Çekme mukavemeti, çubukun taşıyabileceği maksimum kuvveti ilk kesite bölerek, kopma mukavemeti ise kopma anındaki kuvveti ilk kesite bölerek elde edilir.

Malzemenin basınç etkisi altındaki davranışı, hidrostatik basınç etkisi altında hacimdeki değişimin gözlenmesi ile incelenir. Plastiklerde, bu deneyle elde edilen modül (bulk modulus), B , Young modülüne eşit veya çok az büyüktür.

Cisimlerin kayma gerilmeleri etkisindeki davranışları, kayma gerilmesi (shear stress)-kayma şekil değiştirmesi (shear strain) eğrilerinden incelenir. Elastik şekil değiştirme bölgesindeki modül kayma modülüdür (shear modulus), G . Cisimlerin kayma etkisi altında davranışı silindirik çubuklara burma momenti uygulanarak saptanır.

Çarpma testleri malzemenin tokluk ve kırılmaya dayanıklılığının bir ölçüsüdür. Düşen bilye, yüksek hızda uygulanan gerilme şekil değiştirme, Izod ve Charpy testleri çarpma direnci ölçümleri için uygulanan en önemli yöntemlerdir.

Polimerler mekanik davranışlarına göre elastomerler, sert ve yumuşak plastikler, lifler olmak üzere dört gruba ayrılır(18).

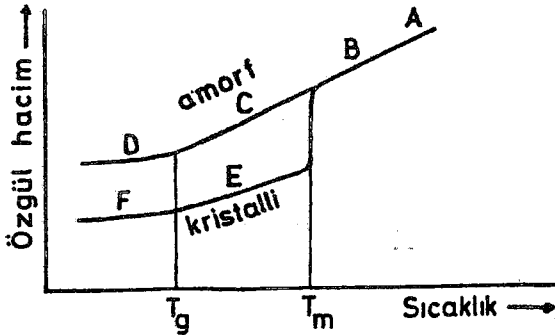


Yukarıdaki şekilde dört tipik polimerin mekanik özelliklerindeki farklar açık olarak gözlenmektedir. Elastomerler küçük gerilmelerde esnek bir uzama gösterir. Lifler yüksek gerilmelere dayanıklı polimerlerdir. Bir polimerin lif olarak kullanılabilmesi için, moleküller arası çekim kuvvetlerinin büyük ve ayrıca kristallilik derecesinin yüksek olması gerekir. Yumuşak plastiklerin mekanik davranışları elastomerler ile liflerin arasında yer alır. Yumuşak plastiklerin kopma uzaması elastomerler kadar büyük olduğu halde, uzama tersinir değildir. Sert plastikler ise biçim değiştirmeye karşı büyük direnç gösterirler. Çapraz bağ oranı büyük olan polimerler de sert plastiklerin davranışını gösterirler.

Malzemelerin mekanik davranış türleri elastik, plastik, viskoelastik olmak üzere üçe ayrılır. Elastik davranışta, örnekteki şekil değiştirme, gerilme ile aynı anda oluşur. Yani eş zamanlıdır. Plastik davranışta ise gerilme uygulanınca, ani elastik şekil değiştirme ve onu izleyen plastik şekil değiştirme kısa sürede oluşur, yük kalkınca ani elastik toparlanmadan sonra geriye plastik şekil değiştirme kalır. Viskoelas-

tik davranışta, cisme sabit gerilme uygulanınca, ani elastik uzama ve sonra da onu izleyen süreçte sürekli artan uzama görülür. Yük kaldırılınca ani elastik toparlanma ve sonra hızı zamanla azalan gecikmiş toparlanma oluşur. Viskoelastik davranışta, yükleme hızının, yükleme süresinin ve sıcaklığın şekil değiştirmeye önemli etkileri vardır. Viskoelastik malzemelerin sünme (creep) ve gevşeme (relaxation) şekil değiştirmeleri de önemlidir. Malzemede sabit gerilme altında zamanla sürekli oluşan şekil değiştirme sünme olarak tanımlanır. Sabit şekil değiştirme uygulanan bir malzemede gerilmenin zamanla azalmasına gevşeme veya gerilme gevşemesi (stress relaxation) denir.

Polimerik maddelerin davranış karakteristikleri geçiş sıcaklıklarında da görülür(24,27). Polimer molekülünün ötelenme ve dönme hareketlerini yapamayacağı kadar düşük sıcaklıklarda, belli bir değerin altında, ancak atomik grupların titreşim hareketi olasıdır. Polimer, bu durumda sert, kırılğan, camsı bir katı davranışı gösterir. Bu nedenle, bu sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı, T_g , denir. T_g 'yi belirlemek için en yaygın yöntem polimerin özgül hacmini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçmektir. Camlaşma geçiş sıcaklığında, özgül hacimdeki değişme ani olmadığı için, T_g , türevdeki süreksizlikten hesaplanır. Bir organik polimerin özgül hacim-sıcaklık davranışı aşağıdaki şekilde gösterilmiştir(18).



Polimerlerde özgül hacim-sıcaklık eğrileri: (A) sıvı bölgesi, (B) bir miktar esneklik gösteren sıvı, (C) kauçuksu bölge, (D) camsı bölge, (E) kauçuk, (F) camsı bir matris içindeki kristaller.

Düşük molekül ağırlıklı polimer, T_g 'nin üzerinde viskoz sıvı gibi davranır. Yüksek molekül ağırlıklı veya çapraz bağlı polimer ise kauçuksu bir davranış gösterir. T_g 'nin üzerinde polimer zincirleri, tek bağlar etrafında dönerek çözülürler ve hareketlilik artar. Bunun artma derecesi, zincirin bükülmezliğine ve moleküller arası çekime bağlıdır. Hareketlilik artınca viskozitede de azalma olur. Polimer zincirlerinin bükülmezliği, büyük yan grupların varlığı, yüksek polarlık, T_g 'nin de yüksek olmasına neden olur.

Kopolimerlerde T_g 'nin değeri, kopolimerin türüne bağlıdır. İki monomerden oluşan blok kopolimerlerde iki T_g görülmektedir. Rastgele kopolimerlerde iki saf homopolimerin T_g 'lerinin arasında bir T_g gözlenir. Bunun için iki ampirik bağıntı yaygındır(35,36):

$$T_g(\text{kopolimer}) = W_1 \times (T_g)_1 + W_2 \times (T_g)_2$$

veya

$$T_g(\text{kopolimer}) = \frac{W_1}{(T_g)_1} + \frac{W_2}{(T_g)_2}$$

Burada W_1 ve W_2 , 1 ve 2 nolu bileşenin ağırlık fraksiyonları, $(T_g)_1$ ve $(T_g)_2$ saf homopolimerlerin Kelvin derecesi olarak camı geçiş sıcaklıklarıdır.

Uyushabilir (compatible) bileşenleri içeren blok kopolimerlerin de bazen bu bağıntıya uyduğu belirlenmiştir. Ancak, uyushabilir olmayan bloklardan oluşan blok kopolimerlerde birden fazla T_g gözlenir. Blok uzunlukları küçüldükçe, iki T_g 'nin birbirine yaklaştığı belirtilmiştir(38). Bu olay mikrofazlar arasında daha iyi bir karışma olduğu anlamına gelir.

Tamamen amorf olmayan, yarı kristal polimerlerde, kristallilik, maddenin tümünde % 1-2'den % 80'e kadar değişen de-

gerler alır. Böyle örneklerde amorf kısım yukarıda açıklanan davranışı izler. Ancak, T_g 'nin üzerinde, sıcaklığı yükseltmeye devam ettiğimizde kristalli kısımların da hareketlendiği kristal erime noktasına, T_m , varılabilir. T_g ve T_m arasında bir çok homopolimer için geçerli olan bir bağıntı verilebilir(35):

$$1.5 < \frac{T_m}{T_g} < 2.0$$

Bu oran, simetrik polimerlerde 2, asimetrik polimerlerde ise, 1.5 değerindedir. Erime noktasında, özgül hacimde ani bir değişim gözleendiğinden, T_m birinci dereceden bir geçiştir.

Molekül ağırlığı azaldıkça ve kristal boyutu küçüldükçe T_m düşer. Zincir sertliği de T_m 'nin değerine etki eder.

Kristallilik yüzdesini bulabilmek için belli bir sıcaklıktaki yoğunluk ölçümlerinden yararlanılır(39).

$$X_c = \frac{\bar{V}_A - \bar{V}}{\bar{V}_A - \bar{V}_c}$$

Burada, $\bar{V}$ gözlenen özgül hacim, $\bar{V}_A$ amorf fazın özgül hacmi, $\bar{V}_c$ ise saf kristal fazın özgül hacmidir.

Polimerlerin elastik özelliklerini karakterize edebilmek için, elastisite modülü, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür.

Polimerler viskoelastik maddeler oldukları için modülün değeri, ölçme süresine ve yöntemine bağlıdır(35). Doğrusal amorf polimerlerde viskoelastik davranışın 5 bölgesi tanımlanır:

I) Camı bölge: T_g 'nin altındaki bu bölgede, moleküller ancak titreşim hareketi yapabilirler.

II) Derimsi geçiş bölgesi: Polimer zincirlerinin kısa mesafeli yayılma hareketleri olasıdır. Bu bölgede modülün değeri hem zamanla, hem de sıcaklıkla hızlı bir değişme gösterir.

III) Kauçuksu plato bölgesi: Polimer zincirlerinin kısa mesafeli yayılma hareketleri çok hızlı olarak gerçekleşir.

IV) Kauçuksu akış bölgesi: Molekülün tümünde konfigürasyonel değişim meydana gelir.

V) Viskoz akış bölgesi: Moleküllerin uzun mesafeli konfigürasyonel değişimi çok kısa sürede olur.

Çapraz bağlı polimerlerde son iki bölge görülmez. Çünkü bağlantı noktaları bu akışı önler. Yarı kristal polimerlerde ise T_g ile T_m arasında modülün değeri yüksektir ve sıcaklığın artması ile çok az azalma gösterir.

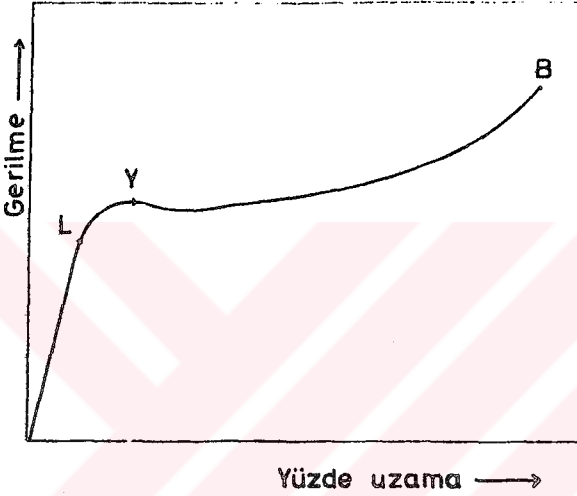
Elastisite modülü belli sıcaklıklarda zamanın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğünde, elde edilen eğrilerden, seçilen bir referans sıcaklığa göre zaman eksenini üzerinde kaydırma yapılarak örnek eğri (master curve) elde edilir. Blok kopolimerler için de örnek eğriler çizilebilir(40).

II.4.2. Çekme Deneyi

Bu test, örneğe sabit hızda, tek ekseninde ölçülen kuvvet üzerinden bir gerilme uygulanması ile yapılır. Deneme, örnek kopuncaya kadar devam eder. Boyutdaki değişme kaydediciden izlenir. Örneğe uygulanan yük, belli bir hızla limit değerine ulaşınca kadar arttırılır. Örneğin boyutu, en fazla bu limite kopmasını sağlayacak şekilde ayarlanmıştır. Bu deneme bir sıcaklık aralığında uygulandığı zaman, polimerik maddenin pratik kullanımı için önemli bir veri elde edilmiş olur. Gerilme,

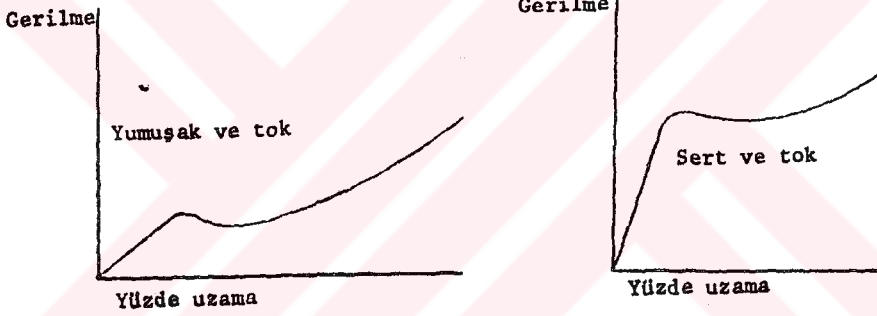
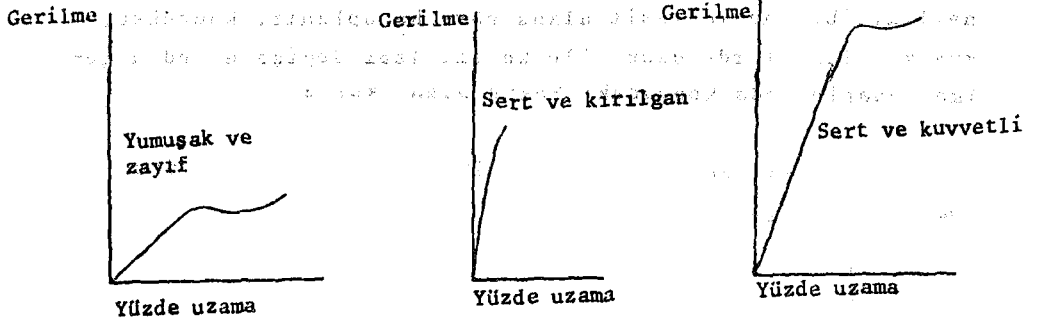
genellikle başlangıç kesit alana göre hesaplanır. Kauçuksu, yumuşak polimerlerde uzama ile kesit alanı değişeceğinden gerilme hesaplarında kopmadaki kesit alanı kullanılır.

Aşağıdaki şekil bir polimerik örneğin gerilme-yüzde uzama eğrisini gösterir:



Bu eğri incelendiğinde, L noktası elastik limittir. Eğri orijin ile bu nokta arasında düzgün doğrudur. Young modülü E , bu bölgenin eğiminden hesaplanır. Y noktası akma noktasıdır ve bu noktada gerilme en üst değerindedir. Bazen bu nokta kesin değildir, bir büküm noktası gibi olabilir. B noktası ise kopma noktasıdır. Kırılgan maddeler genellikle Y noktasında koparlar.

Gerilme-yüzde uzama eğrilerine göre 5 tip kopolimer sınıflandırılabilir(41):



Bu beş sınıf arasında farklar çok belirgindir. Yumuşak polimerlerde modül düşük, sert polimerlerde yüksektir. Kırılğan polimerlerde akma yoktur. Tok örneklerde kopma uzaması büyüktür. Kopma mukavemeti sert ve kuvvetli ile sert ve tok örneklerde en yüksek, yumuşak ve zayıf olanlarda ise en düşük değerdedir.

II.5. BU ÇALIŞMANIN AMACI

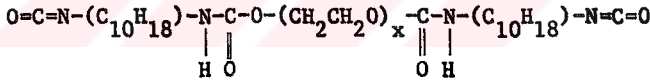
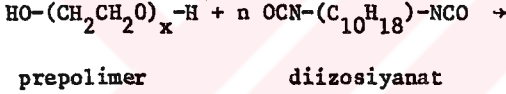
Bu çalışmada termoplastik elastomer tipinde blok kopolimerler hazırlanması ve karakterizasyonu amaçlandı. Bu nedenle düşük molekül ağırlıklı, yumuşak özellikte, poli(etilen oksit)'in camsı özellikte polistiren ile blok kopolimerizasyon-

yonu yapıldı. Bu kopolimerizasyonda aynı zincirde sert ve kauçuksu kısımları içeren kopolimerin her iki karakteristiği de aynı yapı içinde birarada toplamaları incelendi.

Blok kopolimerizasyon için Bölüm II.3.3'de söz edilen yeni metod uygulandı. Bu amaçla iki çeşit polieter prepolimer, önce bir diizosiyanatla (izoforon diizosiyanat) ve sonra bir hidroperoksitle (t-bütil hidroperoksit) reaksiyona sokularak prepolimer diperkarbamat elde edildi. Bu ürün stirenin vinil polimerizasyonu başlatıcısı olarak kullanıldı.

Reaksiyonların aşamalarını şematik olarak şu şekilde gösterebiliriz:

1. Aşama



üretan

(x, molekül ağırlığına bağlı sayı)

Prepolimer, hidroksit ile sonlanmış, iki farklı molekül ağırlıkta (4000 ve 20000) poli(etilen oksit) glikoldür. n sayısı 2'den büyük (3) olarak tutuldu ve böylece zincir uzaması önlenerek istenilen molekül ağırlığında üretan oluşumu sağlandı.

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

III.1. KULLANILAN MADDELER

III.1.1. Poli(etilen oksit) glikol (PEG)

Kullanılan PEG-4000 ve PEG-20000 Union Carbide Co. ürünü olan sırasıyla 4000 ve 20000 molekül ağırlıklı prepolimerlerdir. 70°C'de, vakum kurutma dolabında iki saat kurutulduktan sonra kullanıldı.

III.1.2. İzoforon diizosiyanat (IPDI)

Sistemantik adı 3-izosiyanatometil-3,5,5-trimetilsiklohekzil-izosiyanat olan Fluka A.G. ürünü bu maddenin % 95.1 saflıkta olduğu izosiyanat analizi ile bulundu ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı.

III.1.3. t-bütül hidroperoksit

Fluka A.G. ürünü olup damıtma ile % 70'den % 93,3 saflığa çıkarıldı. Damıtma koşulları, 20 mmHg basıncı ve 40°C orta fraksiyonu olarak alındı(42). Susuz $MgSO_4$ üzerinden kurutularak kullanıldı.

III.1.4. Dibütül kalay dilaurat (T-12)

Fluka A.G. ürünü olan madde saflaştırma işlemi uygulanmaksızın katalizör olarak kullanıldı.

III.1.5. Stiren

Bu monomer Petkim A.Ş.den sağlanmıştır. Önleyicinin uzaklaştırılması için iki defa % 10'luk NaOH çözeltisi ve da-

ha sonra su ile çalkalanarak bir gece susuz CaSO_4 üzerinde kurutuldu. 2 mmHg basıncında 14°C da damıtıldı ve buzdolabının buzluğunda saklanılarak kullanıldı.

III.1.6. Polistiren

Referans olarak 96500 sayı-ortalama molekül ağırlıklı Union Carbide SMD 3500 rneğı kullanıldı.

III.1.7. Toluen

Rathburn Chemicals (Walkerburn) rn idi. Kullanılmadan önce damıtıldı (k.n. 110.6°C). Moleküler kurutucu (molecular sieve) zerinde kurutuldu.

III.1.8. 1,2-dikloroetan ve diklorometan

Merck A.G. rnleri olup kullanılmadan önce damıtıldılar. Kaynama noktaları sırasıyla $83,4^\circ\text{C}$ ve 40.0°C 'dir. Moleküler kurutucu (Molecular sieve) zerinde kurutuldular.

III.1.9. Kloroform, benzen, petrol eteri ($40-60^\circ\text{C}$ fraksiyonu), izopropil alkol, metanol.

Delta A.. rn olup kullanılmadan önce damıtıldılar. Çözücülerin sabit kaynama noktalarındaki fraksiyonları alındı.

III.1.10. Dibtilamin, buzlu asetik asit, potasyum iyodür, potasyum hidroksit, sodyum tiyosülfat, potasyum bikromat, hidroklorik asit

Merck A.G. rnleri olup yeniden saflaştırılmadan kullanıldı.

III.1.11. Azot gazı

Habaş A.Ş. ürünü olan gaz kullanıldı.

III.2. KULLANILAN ALETLER

III.2.1. Yüksek Vakum Sistemi

Polimerizasyonda, reaksiyon karışımının havasını boşaltmak için yüksek vakum sistemi kullanıldı. Bu sistemde vakum 10^{-4} mmHg'ya kadar indirilmiştir. Bu sistemin tamamı (pyrex) camından yapılmıştır (Şekil 2). Bu sistemi oluşturan kısımlar aşağıda belirtilmektedir.

III.2.1.1. Vakum Pompası

Edwards High Vacuum Ltd. yapımı, EDM2 model 0.5×10^{-3} mmHg kapasitede bir vakum pompası olup kauçuk vakum hortumu ile yüksek vakum sistemine bağlanmıştır.

III.2.1.2. Yağ Buharlı Difüzyon Pompası

Edwards E01 model $0,5-5 \times 10^{-6}$ mmHg arasında çalışan iki kademeli bir pompadır. Gövdesi, paslanmaz çelik, nikel plakalı, iç kısmı piringtendir. Sıvı kapasitesi 11 ml'dir. Kendi içindeki 175 Watt'lık bir ısıtıcı ile ısınmakta, buharlar, giriş ve çıkışlı su sistemi ile soğutulmaktadır.

III.2.1.3. Cam Borular Sistemi

Yaklaşık 5 cm çapında ve 100 cm uzunluğunda bir ana boru (manifold) üzerine yüksek vakum muslukları takılıdır. Bu sistem yağ buharlı difüzyon pompası ve daha sonra vakum pompasına bağlı olarak çalışabilmektedir. Vakum muslukları H.V Springham modeli olup Orme Scientific Co.'dan alınmıştır. Va-

kum muslukları ile pompa arasında içleri sıvı azot dolu "Dewar" kapları ile soğutulan tuzaklar bulunmaktadır. Böylece, reaksiyon tüpü içindeki havanın boşaltılması sırasında, çok az miktarda da olsa, kaçabilecek olan buharların tuzaklarda dondurulup vakum pompasına gitmesi önlenmiştir.

III.2.1.4. Tesla Vakum Kontrol Aleti

Elektrik arkı oluşturarak, sistemdeki vakum kaçaklarının saptanmasında kullanılır. 10^{-4} mmHg da, önce gözlenen mor ışınların yayınlanması kesilir. Cam borulardaki delikler elektriksel boşalma ile saptanır.

Ayrıca yüksek vakum muslukları, her deneyden önce, Edwards High Vacuum Ltd. ürünü vakum silikon yağı ile yağlandı. Yüksek vakum sisteminde havası boşaltılan (degas edilen) tüpler, oksijen LPG hamlacı ile kapatılarak alındı.

III.2.2. Vakum Kurutma Dolabı

Çalışmada elde edilen polimerleri belirli sabit sıcaklıklarda vakumda kurutmak amacıyla, Dedeoğlu yapımı bir vakum kurutma dolabı kullanıldı. Üzerinde sabit sıcaklık denetim sistemi ve bir manometre bulunmaktadır. Kurutma dolabının basıncını 1 mmHg'ya kadar düşürmek amacıyla Duo-Seal yapımı bir vakum pompası kullanıldı.

III.2.3. Sabit Sıcaklık Banyoları

Aşamalı yürütülen kopolimerizasyon deneylerinde ve viskozite ölçümlerinde gereken sabit sıcaklık ortamı çeşitli banyolarda sağlandı. 80-100°C sabit sıcaklıklar için yağ banyosu, 25°C sabit sıcaklık için yağ banyosu, 25°C sabit sıcaklık için su banyosu kullanıldı. Banyolardaki sıcaklığın denetlenmesi ısıtıcıya bağlı bir röle-kontak termometre sistemi

ile sağılandı. Yağı banyolarında sıcaklık $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$, su banyosunda ise $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ duyarlılıkla denetlendi.

III.2.4. Viskozimetre

Kopolimerin moleköl ağırlığını saptamak için viskozimetre yöntemi kullanıldı. Bu çalışmada tüm boyu 362 mm, kılcal boru boyu 150 mm, kılcal boru çapı 0.52 mm, işaretler arası hacmi 4,6 ml, çalışılabilir sıvı hacmi 20-55 ml olan bir Ubbelohde viskozimetresinden yararlanıldı. Bu viskozimetre ile 25°C da su, aseton ve benzenin akış süreleri sırasıyla, 202,7, 88,6, 152,3 saniye olarak ölçüldü.

III.2.5. Infrared Spektrofotometresi (IR)

Bu çalışmada Pye Unicam yapımı SPI025 Model grating IR spektrofotometresi kullanıldı. Alet, 2.5 ila 16 mikron dalga boyları veya 4000 ile 625 cm^{-1} dalga sayıları arasında örneklerin spektrumunu verebilmektedir. Aletin ayarı, orijinal polistiren örneğinin spektrumunda benzen pikinin 1601.4 cm^{-1} deki dalga sayısına göre yapıldı. Çözeltilerin spektrumu, Perkin-Elmer firması tarafından sağılanan 0.1 mm'lik potasyum bromür hücrelerden yararlanılarak çekildi.

III.2.6. Ultraviyole Spektrofotometresi (UV)

Bu çalışmada Shimadzu Corp. yapımı UV-150-02 model dijital çift ışınlı UV/VIS spektrofotometresi kullanıldı. Alet, görünür bölgeyi de içermekte olup, deuteriyum ve tungsten ışık kaynakları ile 200-400 nm ve 400-1000 nm dalga boylarında çalışmaktadır. Aletin ayarı, standart holmium filtre ile yapıldı. Referans ve çözeltiler için 10 mm'lik kare hücreler kullanıldı.

III.2.7. Elektronik Membran Osmometre

Knauer marka osmometre, polimer çözeltilisinin osmotik basıncını elektronik olarak ölçerek sayı ortalama molekül ağırlığının bulunmasına yarar. Kullanılan membranın gözenek çapına bağlı olmak üzere, alet 10^4 ile 10^6 arasındaki molekül ağırlıklarını ölçebilmektedir. Çalışma sıcaklığı $20-130^{\circ}\text{C}$ arasında ayarlanabilmektedir. Membranlar Sartorius-Membran-filter GmbH. firması tarafından rejenere selülozdan yapılmış olup, toluene koşullandırılarak kullanıldı.

III.2.8. Tensilon

Toyo Measuring Instruments Co., Ltd. yapımı SS-105D-B-UTMII Model çekme testi için kullanılan alettir. Tensilon iki kısımdan oluşmuştur. 1. Kısım örneğin çeneler arasına tutturulduğu ve çekme deneyinin yapıldığı ana kısımdır. Burası, kuvvetin örneğe uygulandığı birimdir. 2. Kısım kaydedicidir. Bu birim uygulanan çekme kuvvetine göre kalibre edilir.

Çekme kuvveti üç değişik aralıkta uygulanabilmektedir. Bunlar 0-15 g, 0-300 g ve 0-5 kg'dır. Hazırlanan örnekler "dumb bell" şeklinde olup, bütün boyutları mikrometre ile ölçüldü. Çalışılan herbir kopolimer için 5 örnek hazırlandı ve sonuç çekme mukavemeti, bu değerlerin ortalaması olarak verildi.

III.2.9. Hidrolik Pres

Kalıplama için Pasadena Hydraulics Inc. yapımı bir hidrolik pres kullanıldı. Presin iki tablası da $100-350^{\circ}\text{C}$ arasında sıcaklık kontrollüdür. Bu tablaların sıcaklıkları pirometreye bağlanmış bir termocift düzeniği ile ölçülür. Aletin uygulayabildiği en üst kuvvet 40000 lb'dir.

III.2.10. Tensilkut

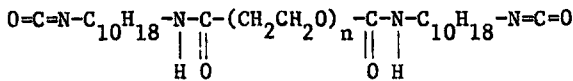
Sieburg Industries Inc. yapımı, yüksek hızla dönen motorla çalışan yontma aletidir. Motor dönme hızı 14000 rpm'dir.

Kopolimerlerin kalıplanması ve kesilmesi Petkim Petrokimya A.Ş. Araştırma Merkezi laboratuvarlarında yapıldı. Hidrolik Pres ve Tensilkut aletlerini kullanmamıza izin verdikleri için Petkim Araştırma Müdürlüğüne teşekkür ederiz.

III.3. DENEYSEL YÖNTEM

III.3.1. Kopolimerizasyon Deneylerinin Aşamalı Yürütülmesi

İlk aşamada, prepolimer olarak seçilen, dihidroksil son grupları bulunan polieter (PEG-4000) ile alifatik diizosiyanat (IPDI) kuru azot atmosferinde, 80°C sıcaklıkta 80 saat tepkimeye sokuldu. Aynı reaksiyon, bu koşullarda, PEG-20000 ile benzen çözücüsü eklenerek yürütüldü. Her iki prepolimer için, zincir uzaması istenmediğinden diizosiyanat mol sayısı, poli(etilen oksit) glikol mol sayısının 2 katından fazla (3) olarak alındı. Reaksiyon sonunda diizosiyanat fazlasını ayırmak için ürün uygun çözücüde çözülerek petrol eterinde çöktürüldü. Çözücü olarak, PEG-4000 ile yürütülen reaksiyonda 1,2 dikloroetan, PEG-20000 ile yürütülende ise benzen kullanıldı. Çöktürülen ürün süzüldü, petrol eterinde birkaç defa yıkandı ve oda sıcaklığında vakum kurutma dolabında bir gece kurutuldu. Azot atmosferinde saklandı. Bu prepolimerlerin izosiyanat yüzdeleri ve molekül ağırlıkları analitik olarak belirlendi. Reaksiyon ürünü prepolimerin yapı formülü şöyle verilir:

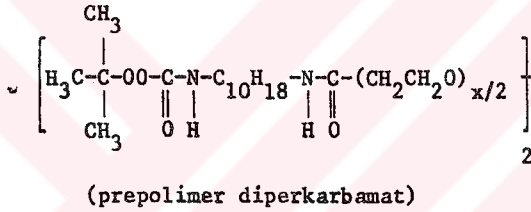


(üretan)

(n, poli etilen oksidin molekül ağırlığına bağlı sayı)

İkinci aşama, üretanın bir t-bütil hidroperoksit ile reaksiyona sokulmasıdır. Reaksiyon, karanlıkta, oda sıcaklığında, azot atmosferinde, metilen klorür ve dibütil kalay dilaurat (T-12) katalizörü eşliğinde yürütüldü. Üründe zincir uzamasını önlemek için mol oranı olarak yaklaşık 3 katı peroksit kullanıldı. Reaksiyonun tamamlanması için en az 200 saat beklemek gerekti. Sonuç prepolimer diperkarbamat petrol eterinde çöktürülerek, oda sıcaklığında vakumda kurutuldu. Diperkarbamatların peroksijen yüzdeleri belirlendikten sonra molekül ağırlıkları buna bağlı olarak hesaplandı.

Yapı formülü:



Üçüncü aşama, prepolimer diperkarbamatın stirenin serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmasıdır. Bu amaçla, hesaplanan miktarda başlatıcı ve stiren bir Pyrex tüpte karıştırıldı. Bazı hallerde çözücüye zincir transfer sabiti küçük olan toluen kullanılarak çözelti polimerizasyonu yapıldı. Karışım vakum sisteminde degas edildi. Kopolimerizasyon sabit sıcaklık banyosunda yeterli süre tutularak yürütüldü. Kopolimerler, tüplerin kırılmasıyla çıkartıldı ve benzende çözülüp, metanolde çöktürüldü. 50°C de vakumda bir gece kurutuldu. Bu üç aşamanın herbirinde reaksiyonun yürüyüşü spektrofotometrik olarak izlendi. Blok kopolimerlerin molekül ağırlıkları ve bileşimleri çeşitli yöntemlerle, mekanik özellikleri çekme deneyi ile belirlendi.

III.3.2. Kopolimerizasyon Aşamalarının Ara ve Son Ürünlerinin Fizikokimyasal Karakterizasyonu

III.3.2.1. İzosiyanat Analizi

Belirli miktarlarda izosiyanat örnekleri tartıldı. Örneklere, dibütil aminin toluende hazırlanmış ayarlı çözeltisinin fazlası katıldı. Ayarlı 0.1 N hidroklorik asit çözeltisi ile geri titre edilerek izosiyanat yüzdesi belirlendi(43).

III.3.2.2. Peroksijen Analizi

Hassas terazide tartılan yaklaşık 0.1 g'lık peroksijen örnekleri, 250 ml'lik şilifli bir erlenmayere konuldu. Üzerine 100 ml susuz izopropil alkol, 10 ml buzlu asetik asit ve 1 ml doymuş potasyum iyodür çözeltisi (1 g/1 ml) katılarak, geri soğutucu altında yavaşça 10 dakika kaynatıldı. Daha sonra 20 ml izopropil alkol ve 25 ml saf su ile yıkanarak, geri soğutucu çeperlerinde kalmış olabilecek iyot damlacıkları erlenmayere alındı. Erlenmayerin ağzı kapatılıp musluk suyu ile soğutulduktan sonra, ayarlı 0.1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edildi(44).

III.3.2.3. Kopolimerlerin Molekül Ağırlığı Tayini

Kopolimer örneklerinin her birinin viskozite ortalama molekül ağırlığı, $\bar{M}_v$, değerleri, viskozimetrik olarak belirlendi. Bazı örneklerin sayı ortalama molekül ağırlıkları, $\bar{M}_n$, değerleri, osmotrik yöntemle bulundu.

III.3.2.3.1. Viskozimetrik Yöntem

Bu yöntemle örneklerin intrinsik viskoziteleri belirlendi. Ortalama molekül ağırlıkları, örneklerin 25°C da toluende hazırlanan çözeltileri için kullanılan

$$[\eta] = 44 \times 10^{-5} \bar{M}_v^{0.65} \quad (III.1)$$

bağıntısından hesaplandı(45).

III.3.2.3.2. Osmometrik Yöntem

Örneklerin 0.2-1 g/100 ml konsantrasyonlarında tolüen-deki çözeltileri hazırlanmıştır. Osmotik basınç π , her bir konsantrasyon için cm çözücü kolonu olmak üzere aletten okundu. Her bir nokta için hesaplanan π/c değerlerine karşılık, c değerleri çizildi. Ektrapolasyonla, $(\pi/c)_{c \rightarrow 0}$ değeri grafikten okunarak molekül ağırlığı aşağıdaki bağıntıdan hesaplandı(39):

$$\bar{M}_n = \frac{R.T}{\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c \rightarrow 0} \cdot d} \quad (III.2)$$

Burada, T , Kelvin olarak çalışma sıcaklığı, d , g/cm³ olarak bu sıcaklıktaki çözücü (tolüen) yoğunluğu, R ise evrensel gaz sabitidir.

III.3.2.4. Spektroskopik Analiz

III.3.2.4.1. Infrared Analizi

Kopolimerizasyon deneylerinin her aşaması IR spektrumlarından izlendi(46,47).

Reaksiyonun 1. aşamasında, diizosiyanat ile kaplama reaksiyonu ürünü ürethanın oluşumunu izlemek için, reaksiyona giren maddelerin başlangıçtaki karışımlarının IR spektrumları çekildi. Bu spektrumlarda PEG'den ileri gelen 3520 cm⁻¹ deki serbest (-OH) piki ile diizosiyanattan (IPDI) ileri gelen 2280 cm⁻¹ deki (-NCO) piki gözlemlendi. Reaksiyon ürününün saflaştırılmasından sonra çekilen IR spektrumlarında serbest (-OH) pikinin kaybolup ürethan yapısı için karakteristik olan

3440 cm^{-1} deki ($-\text{NH}$) ile 1730 cm^{-1} deki karbonil ($-\text{C}=\text{O}$) piklerinin olduğu izlendi.

Reaksiyonun 2. aşamasında, önce reaksiyona giren maddelerin karışımlarının IR spektrumları çekildi. Bu spektrumlarda var olan 2280 cm^{-1} deki ($-\text{NCO}$) pikinin kaybolması, reaksiyon devam ettikçe çekilen IR spektrumlarından izlendi. 2. aşama reaksiyonu ürünü prepolimer diperkarbamatın IR spektrumunda ($-\text{NCO}$) pikinin olmadığı gözlemlendi.

3. Aşama reaksiyonu ürünü blok kopolimerin IR spektrumlarında stirenin 1495 cm^{-1} ve 1605 cm^{-1} deki tipik piklerinin varlığı izlendi. Bu spektrumlarda ürethanın karakteristik pikleri 3440 cm^{-1} ($-\text{NH}$) ve 1730 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{O}$)'de gözlenerek yapının homopolimer karışımı olmayıp, blok kopolimer olduğu kanıtlandı.

III.3.2.4.2. Ultraviyole Analizi

Elde edilen blok kopolimerlerin stiren ağırlık yüzdesi UV-spektrofotometresi yardımıyla saptandı(48). Bu yöntem saf polistiren, peroksikarbamat ve blok kopolimerin 269 mμ (37100 cm^{-1}) dalga boyundaki absorbanlarının ölçülmesine dayanır. Bu amaçla önce saf polistirenin kloroformda 0.1 mg/ml ile 1 mg/ml konsantrasyonları arasında hazırlanan 12 örneğinin 269 mμ dalga boyundaki absorbanlarının ölçülmesiyle referans eğrisi çizildi (Şekil 3). Sonra, peroksikarbamat ve blok kopolimerlerin kloroformda, bu konsantrasyonlar arasında hazırlanan çözeltilerinin 269 mμ'daki absorbanları ölçüldü. Aşağıda verilen bağıntı yardımıyla blok kopolimerdeki polistiren ağırlık yüzdesi hesaplandı.

$$\text{Polistiren ağırlık yüzdesi} = \left(\frac{\epsilon_c - \epsilon_{pc}}{\epsilon_{ps} - \epsilon_{pc}} \right) \times 100 \quad (\text{III.3})$$

Bu bağıntıda ϵ_c , ϵ_{pc} , ϵ_{ps} sırasıyla blok kopolimerin, perkarbamatin, saf polistirenin söndürme katsayılarına göstermektedir.

III.3.3. Mekanik Test Yöntemi

III.3.3.1. Örneklerin Kalıplanması ve Hazırlanması

Mekanik test için örnekler, hidrolik pres kullanılarak sıkıştırma kalıplanması ile hazırlandı. Kopolimerler yaklaşık 125°C sıcaklıkta ve 15000 lb kuvvet uygulayarak 10 dakika süreye kalıplandı. Kalıplanan örnekler 105°C da etüvde 24 saat bekletildikten sonra desikatöre konularak yavaşça soğutuldu.

~ Kalıplanan örnekler "dumb bell" şekli verilmek üzere Tensilkut aleti ile kesildi.

III.3.3.2. Tensilonda Yapılan Çekme Deneyi

Blok kopolimerlere uyguladığımız mekanik test yöntemi çekme deneyidir. Tensilonda yapılan çekme deneylerinde, örneklerin en fazla 5 kg yük altında kopabilmesi için uygun boyutlar seçildi. Kalıplama ve kesme işlemleri bu boyutlara göre düzenlendi ve buna göre kalınlık yaklaşık 1 mm olarak alındı.

Kalınlıkları ve enleri hassas bir şekilde mikrometre ile ölçülen örnekler çeneler arasına tutturuldu ve iki çene arası hassas bir şekilde aletin kendi mikrometresinde ölçüldü. Çenelerin birbirinden ayrılma hızı, HS, 1 mm/dak ve kaydedici hızı, CS, 200 mm/dak. olmak üzere ayarlanarak, kopma anına kadar çekme testine devam edildi. Uygulanan gerilmeye, örneğin gösterdiği uzama kaydediciden izlendi. Deney çalışma sıcaklığı 20°C 'dir. Her bir örnek için 3 mekanik test uygulandı ve mekanik özellikler bunların ortalaması olarak verildi.

Örnekler için bu yöntemle elde edilen, uygulanan yüke (w) karşılık uzamanın (L) çizildiği eğrilerden, kopma uzaması, çekme ve kopma mukavemetleri ile Young modülü değerleri hesaplandı(49). Grafiklerin değerlendirmeleri aşağıda kısaca açıklanmaktadır.

$$\text{Kopma uzaması} = \frac{\text{Kopma uzunluğu} - \text{Başlangıç uzunluğu}}{\text{Başlangıç Uzunluğu}} \times 100$$

veya

$$\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \quad (\text{III.5})$$

ΔL değeri, uzama ekseninden, kopma anı ile başlangıç noktası arasında okunan değer HS/CS ile çarpılmasıyla bulunur. L_0 ise aletin mikrometresinden başlangıçta okunan değerdir. ΔL ve L_0 aynı birimlerde alınarak, kopma uzaması, ϵ , hesaplanır.

$$\text{Çekme Mukavemeti} = \frac{\text{Maksimum kuvvet}}{\text{Başlangıç kesit alanı}}$$

veya

$$\sigma_c = \frac{f_c}{A_0} \quad (\text{III.6})$$

f_c değeri, çubuğun taşıyabileceği maksimum yükün grafikten doğrudan okunmasıyla bulundu. Grafikten kg olarak okunan bu değer, kuvvet birimlerine çevrilerek kullanıldı. A_0 ise başlangıçta mikrometre ile ölçülen örneğin eni ile kalınlığının çarpılmasından elde edildi.

$$\text{Kopma mukavemeti} = \frac{\text{Kopmadaki kuvvet}}{\text{Başlangıç kesit alanı}}$$

veya

$$\sigma_k = \frac{f_k}{A_0} \quad (\text{III.7})$$

f_k değeri, çubuğun kopma anındaki yükü olup kg olarak grafikten okundu. f_c değerinde olduğu gibi kuvvet birimlerine çevrilerek kullanıldı.

$$\text{Young modülü} = \frac{\text{Birim alana uygulanan kuvvet}}{\text{Birim boydaki artış}}$$

veya

$$E = \frac{f/A_0}{\Delta l/L_0} \quad (\text{III.8})$$

Buradaki f ve buna karşılık gelen Δl değeri, maddeye Hooke kanununun uygulanabildiği elastik uzama bölgesinden seçilen değerlerdir. Grafiğin doğrusal olan bu bölgesinde f için okunan yüke karşılık ölçülen uzama, H_S/CS oranı ile çarpılarak Δl bulundu. Birimlerin A_0 ve L_0 ile tutarlılığına dikkat edilerek Young modülü hesaplandı.

BÖLÜM IV

DENEY SONUÇLARI

Bu çalışmada, PEG-4000 ve PEG-20000 diol prepolimerleri kullanılarak, 12 ABA Tipinde poli(stiren-b-etilen oksit) blok kopolimeri hazırlandı.

PEG-4000 prepolimeri ile yapılan 6 ve PEG-20000 prepolimeri ile hazırlanan 6 kopolimer örneği için kopolimerizasyon deneyleri aşamalı olarak yürütüldü. Bu amaçla, önce kaplama (capping) reaksiyonu ile üretanlar, üretanların bir hidroperoksitle reaksiyona sokulması ile peroksikarbamatlar hazırlandı. Bu peroksikarbamatların stiren polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılması ile blok kopolimerler elde edildi.

IV.1. PEROKSİKARBAMATLARIN HAZIRLANMASI

Peroksikarbamatların hazırlanma koşulları ve deney sonuçları Tablo I'de gösterilmiştir.

Peroksikarbamat I(PC-I)'i hazırlamak için önce 70°C'de, vakumda 2 saat kurutulan 3.923 mmol (15.69 g) PEG-4000, 11.97 mmol (2.797 g) % 95.1 saflıktaki IPDI ile kuru azot atmosferinde, 80°C'de 90 saat kaplama (capping) reaksiyonuna sokuldu.

Reaksiyona giren karışımın IR spektrumu Şekil 4'de verilmiştir. Reaksiyon başlangıcında çekilmiş olan bu spektrumda, PEG'den ileri gelen 3520 cm^{-1} deki serbest (-OH) piki ve IPDI'dan ileri gelen 2280 cm^{-1} deki (-NCO) piki gözlemlendi.

1. Aşama reaksiyonu sonunda elde edilen ürün 1,2-dikloroetanda çözülüp kuru petrol eterinde çöktürüldü. Süzülükten sonra oda sıcaklığında vakumda kurutuldu, azot atmosferinde saklandı.

Kaplama reaksiyonu ile elde edilen ürünün IR spektrumu Şekil 5'de verilmiştir. Bu spektrumda serbest (-OH) pikinin kaybolduğu gözlemlendi. Ayrıca 2280 cm^{-1} 'deki (-NCO) piki ile 3440 cm^{-1} 'deki (-NH) ve 1730 cm^{-1} 'deki (-C=O) pikleri görüldü. Bu son iki pik üretilen yapısı için karakteristiktir.

Elde edilen üretilenin izosiyanat analizi ile % 1.81 izosiyanat içerdiği bulundu ve molekül ağırlığı 4640 olarak hesaplandı. Bu ürünün 3.352 mmolü (15.55 g) 10.53 mmol (0.989 g) % 95.8 saflıktaki t-BHP ile oda sıcaklığında kuru azot atmosferinde reaksiyona sokuldu. Reaksiyon karanlıkta, diklorometan çözeltisinde ve T-12 katalizörü ile yürütüldü.

Yaklaşık 200 saat kadar süren reaksiyonun tamamlanması spektroskopik olarak izlendi. Bu amaçla önce reaksiyona giren maddelerin IR spektrumu (Şekil 6) çekildi. Bu spektrumda, a) üretilenin 3440 cm^{-1} (-NH) ve 1730 cm^{-1} (-C=O) deki pikleri, b) 2280 cm^{-1} de üretilen zincirindeki (-NCO) son gruplarının piki, c) t-BHP'in 3520 cm^{-1} de serbest (-OH) piki ile 860 cm^{-1} , 960 cm^{-1} ve 1335 cm^{-1} deki (-OO-) pikleri gözlemlendi. Reaksiyonun yürüyüşü sırasında çekilen IR spektrumlarında diğer piklere göre (-NCO) pikinin küçülmesi izlendi. Bu pik tamamen kayboluncaya kadar reaksiyona devam edildi (Şekil 7).

Reaksiyon ürünü prepolimer diperkarbamit (PC-I), petrol eterinde çöktürülerek saflaştırıldı. Daha sonra da oda sıcaklığında vakumda kurutulup azot atmosferinde saklandı. PC-I'in peroksijen miktarı, analiz sonucunda % 1.45 bulundu ve bu sonuca göre molekül ağırlığı 4420 olarak hesaplandı.

PC-II ve PC-III, yukarıda PC-I için verilen yöntem izlenerek, Tablo I'deki koşullarda hazırlandı. PC II ve PC III için peroksijen analizi sonuçlarından hesaplanan molekül ağırlıkları sırasıyla 4480 ve 4540 olarak belirlendi.

PC-IV, PEG-20000 prepolimeri kullanılarak hazırlandı. 70°C'de 2 saat kurutulan 0.309 mmol (6.169 g) PEG-20000, 0.925 mmol (0.216 g) IPDI ile 80°C'de 90 saat kaplama (capping) reaksiyonuna sokuldu. Reaksiyon karışımı benzende çözüldükten sonra sabit sıcaklık banyosuna kondu. Reaksiyon sonunda karışıma bir miktar daha benzen eklenerek petrol eterinde çöktürüldü. Oda sıcaklığında vakumda kurutulularak, azot atmosferinde saklandı. İzosiyanat analizi sonucu % 0.43 olarak bulundu. Bu ürethanın 0.193 mmolü (3.941 g), 0.578 mmol (0.054 g) % 95.8 saflıktaki t-BHP ile oda sıcaklığında, karanlıkta, azot atmosferinde, diklorometanda, T-12 katalizörü ile reaksiyona sokuldu. 300 saat kadar süren reaksiyon sonunda, elde edilen PC-IV, petrol eterinde çöktürülerek saflaştırıldı. PC-IV'ün peroksijen miktarı, analiz sonucunda % 0.30 bulundu ve molekül ağırlığı 21300 olarak hesaplandı. PC-IV'ün hazırlanmasında PC-I'de belirtilen spektroskopik inceleme yöntemi izlendi.

PC-V ve PC-VI diperkarbamatları PC-IV yapımında izlenen yöntemle hazırlandı ve her ikisinin de molekül ağırlığı 20650 olarak bulundu (Tablo I).

IV.2. KOPOLİMER ÖRNEKLERİ

Hazırladığımız 12 blok kopolimerin sentezi ile ilgili veriler Tablo II'de toplu olarak gösterilmektedir. Deneylerin yapılışı ile ilgili ayrıntılı bilgi aşağıda açıklanmıştır.

Kopolimer 1- Bu blok kopolimerin elde edilmesinde perkoksikarbamat I (PC-I) kullanıldı. 0.429 g PC-I, 8.200 g stiren monomerinde çözünerek vakumda, 80°C'de 73 saat, 93°C'de ise 23 saat tutulup sıcaklık programlaması ile kopolimerizasyonu gerçekleştirildi. Sarı, opak olarak elde edilen blok kopolimer, reaksiyon tüpü kırılarak çıkartıldı. Örnekte, çok küçük

bir faz ayrımı gözlemlendi. Benzende çözülüp, metanolde çöktürülerek reaksiyona girmeyen kısımlardan ayrıldı. Faz ayrımı olan kısım çözücülerde çözünmedi. 8.245 g blok kopolimer % 95.5 verimle elde edildi. Blok polimerizasyonu ile gerçekleştirilen bu örnekte stirenin başlangıç ağırlık yüzdesi % 95.0, UV ile bulunan değeri % 96.0'dır. İntrinsik viskozite değeri 25°C de toluende ölçüldü ve 2.128 dl/g bulundu (Şekil 8). (III.1) bağıntısından viskozite-ortalama molekül ağırlığı, $\bar{M}_v$, 4.66×10^5 olarak hesaplandı.

Kopolimer 2- Bu örnekte, 0.910 g PC-II 7.773 g stiren- de çözülüp, vakumda, 80°C'de 4 saat, 93°C'de 109 saat tutularak kopolimerizasyon gerçekleştirildi. Koyu sarı ve opak örnek reaksiyona girmeyen kısımlarından ayrıldı ve % 65 verimle 5.644 g blok kopolimer elde edildi. Kopolimer 2'de stirenin başlangıç ve UV ile ölçülen ağırlık yüzdeleri sırasıyla 89.5 ve 91.4 olarak bulundu. 25°C'de toluende ölçülen intrinsik viskozite değeri 1.402 dl/g (Şekil 8) bulundu ve $\bar{M}_v$, 2.45×10^5 olarak hesaplandı. Kopolimer 2'nin sayı-ortalama molekül ağırlığı, $\bar{M}_n$, osmometre ile 35°C'de toluende ölçülüp 1.10×10^5 olarak saptandı (Şekil 9).

Kopolimer 3- Bu örnek, çözelti polimerizasyonu ile hazırlandı. 1.002 g PC-III'e, 9.029 g stiren ve 2 cc toluen eklenerek vakumda, 80°C sıcaklıkta, 63 saat süreyle polimerizasyon yapıldı. Opak ve sarımsı beyaz renkte homojen örnek benzende çözülüp metanolde çöktürüldü ve % 87.5 verimle 8.781 g kopolimer elde edildi. Stirenin başlangıç ve UV ile ölçülen ağırlık yüzdeleri sırasıyla, % 90.0 ve % 87.8'dir. İntrinsik viskozite değeri 1.290 dl/g (Şekil 8) ve $\bar{M}_v$, 2.16×10^5 olarak belirlendi.

Kopolimer 4- Bu örnekte başlatıcı olarak PC-II kullanıldı. 1.390 g PC-II, 7.871 g stiren ve 2 cc toluen ile vakumda, 80°C'de 4 saat, 93°C'de 109 saat polimerleştirildi. Sarı ve oldukça saydam olan örneğin saflaştırılmasından sonra % 50.2 verimle 4.645 g kopolimer elde edildi. Stirenin başlangıç ağırlık yüzdesi % 85.0 ve UV ile saptanan değeri % 86.4'dür. İntrinsik viskozitesi 1.110 dl/g (Şekil 8) ölçüldü ve $\bar{M}_v$, 1.71×10^5 olarak hesaplandı. Osmometre ölçümlerinden $\bar{M}_n$ için 7.5×10^4 (Şekil 9) değeri elde edildi.

Kopolimer 5- Bu kopolimeri hazırlamak için 3.950 g PC-II, 8.871 g stiren ile vakumda, 80°C'de 4 saat, 93°C'de 109 saat süreyle blok polimerizasyonu reaksiyonuna sokuldu. Açık sarı ve opak olan örnekte faz ayırımı gözlemlendi ve % 54.7 verimle 7.008 g kopolimer elde edildi. Başlangıç stiren yüzdesi % 69.2, UV ile bulunan değer ise % 74.3'dür. İntrinsik viskozite 0.757 dl/g (Şekil 8) ve $\bar{M}_v$, 9.6×10^4 olarak belirlendi.

Kopolimer 6- 3.739 g PC-II, 9.476 g stiren ve 3 cc toluen ile vakumda, 80°C'de, 4 saat, 93°C'de 109 saat polimerizasyona sokuldu. Blok kopolimer, % 56.2 verimle 7.423 g elde edildi. Başlangıç değeri % 71.7 olan stiren yüzdesi UV ile % 69.2 bulundu. İntrinsik viskozite 0.632 dl/g (Şekil 8), $\bar{M}_v$ değeri de 7.2×10^4 olarak belirlendi.

Kopolimer 7- 1.008 g PC-IV, 9.083 g stirende çözülerek vakumda, 80°C'de, 134 saat süreyle blok polimerizasyonu yapıldı. Belirgin bir faz ayırımı görüldü. Beyaz ve opak olan örnek benzende çözülüp metanolde çöktürülerek 8.776 g kopolimer elde

edildi (verim % 87.0). Stiren yüzdesi başlangıçta % 90.0, UV ile % 95.5 olarak belirlendi. Bu örneğin intrinsik viskozitesi 25°C'de toluende ölçülerek 2.920 dl/g olarak bulundu (Şekil 10). (III.1) bağıntısından viskozite ortalama molekül ağırlığı, $\bar{M}_v$, 7.58×10^5 olarak hesaplandı.

Kopolimer 8- PC-V'den 0.600 g alınarak 11.556 g stiren ve 2 cc toluen eklenerek vakumda, 80°C'de 14 saat, 93°C'de 120 saat kopolimerleştirildi. Sarı, şeffaf örneğin benzende çözülüp metanolde çöktürülmesiyle blok kopolimer % 98.7 verimle 12.0 g elde edildi. Başlangıçtaki stiren yüzdesi % 95, UV ile bulunan değer ise % 92.4'dür. İntrinsik viskozite değeri 1.510 (Şekil 10) ve buradan da $\bar{M}_v$, 2.75×10^5 olarak hesaplandı. Osmometre ile ölçülen $\bar{M}_n$ değeri ise 1.61×10^5 olarak belirlendi (Şekil 9).

Kopolimer 9- 1.052 g PC-V'e, 9.055 g stiren ve 4 cc toluen eklenerek vakumda 80°C'de 6 saat, 93°C'de 120 saat süreye kopolimerleştirildi. Sarı olan örneğin reaksiyona girmeyen kısımlarının ayrılmasından sonra % 80.1 verimle 8.10 g kopolimer elde edildi. Stirenin başlangıç ve UV ile belirlenen ağırlık yüzdeleri sırasıyla, % 89.6 ve % 84.6'dır. İntrinsik viskozite değeri 1.250 dl/g ölçüldü (Şekil 10) ve buradan da $\bar{M}_v$ değeri 2.06×10^5 olarak hesaplandı.

Kopolimer 10- 1.869 g PC-VI'ın 7.628 g stiren ve 5 cc toluen ile kopolimerizasyonu yapıldı. Vakumda 80°C'de 4 saat, 93°C'de 94 saat sürdürülen çözelti polimerizasyonu sonucunda sarımsı renkte, opak örnekte faz ayrımı gözlemlendi. Saflaştırılan blok kopolimer 5.60 g olarak % 59 verimle elde edildi. Bu

kopolimerin başlangıç ve UV ile bulunan stiren ağırlık yüzdeleri sırasıyla % 80.3 ve % 84.0'dür. Intrinsik viskozite değeri 1.243 ölçüldü (Şekil 10) ve molekül ağırlığı $\bar{M}_v$, 2.04×10^5 olarak hesaplandı.

Kopolimer 11- 3.579 g PC-V, 5.506 g stiren ve 7 cc toluen ile vakumda 80°C de 14 saat, 93°C de 120 saat polimerleştirildi. Sarımsı, jel halindeki örnek saflaştırıldıktan sonra, 4.0 g kopolimer elde edildi (Verim % 44.0). Başlangıç ve UV ile bulunan stiren yüzdeleri sırasıyla % 60.6 ve % 66.0 dür. Intrinsik viskozitesi 0.682 dl/g ölçüldü (Şekil 10) ve molekül ağırlığı $\bar{M}_v$, 8.1×10^4 olarak hesaplandı. Osmometre ile ölçülen $\bar{M}_n$ değeri 5.9×10^4 olarak belirlendi (Şekil 9).

Kopolimer 12- Bu kopolimer PC-V'in kullanılmasıyla hazırlandı. 4.398 g PC-V, 5.420 g stiren ve 10 cc toluen ile 80°C'de 6 saat ve 93°C de 120 saat süreyle kopolimerleştirildi. Sarı olan örnekte % 10 luk bir faz ayrımı gözlemlendi. Blok kopolimer % 67.2 verimle 6.60 g elde edildi. Bu örneğin başlangıç ve UV ile bulunan stiren ağırlık yüzdeleri sırasıyla % 55.2 ve % 63.5 olarak belirlendi. Intrinsik viskozite değeri 0.574 dl/g ölçüldü (Şekil 10) ve molekül ağırlığı, $\bar{M}_v$, 6.2×10^4 olarak hesaplandı.

IV.3. KOPOLİMERLERİN FİZİKSEL KARAKTERİZASYONU

Blok kopolimerlerin fiziksel özellikleri ile ilgili toplu sonuçlar Tablo III'de verilmiştir.

Blok kopolimerlerin IR spektrumları çekilerek hazırlanan örneklerin homopolimer karışımı olmayıp, blok kopolimer olduğu kanıtlandı. Örnek olarak, Şekil 11'de Kopolimer 3'ün IR spektrumu verilmiştir. bu spektrumda üreteran yapısının karak-

teristik pikleri 3440 cm^{-1} ve 1730 cm^{-1} de, polistirenin karakteristik pikleri ise 1495 cm^{-1} ve 1605 cm^{-1} de izlendi. Buradaki üretilen piki başlangıçtaki prepolimerden değil blok kopolimerin kendi yapısından gelmektedir. Çünkü bu prepolimerin blok kopolimer yapısına katılmayan kısmı çözme ve çöktürme işlemi ile ayrılabilir. Şöyle ki, blok kopolimer ile kopolimer oluşturamamış prepolimer, 3. aşama reaksiyonu sonunda önce benzende çözülür. Ancak, her iki yapı da benzende çözmekle beraber metanolde sadece blok kopolimer çökmektedir. Prepolimer ise metanolde çözünmüş halde yani, çözeltide kalır.

IV.4. KOPOLİMERLERİN MEKANİK KARAKTERİZASYONU

Mekanik özellikleri belirlemek için, referans polistiren 155°C 'de, kopolimerler ise 125°C 'de kalıplandı. Kalıplanmış kopolimerlerin polistiren yüzdeleri yüksek olanları, saydam ve kırılğan, düşük polistiren yüzdeli olanları ise opak ve oldukça esnek olarak elde edildi.

Kopolimerlerin mekanik özelliklerini belirlemek için yapılan, yük altında şekil değiştirme deneylerinden elde edilen gerilme-yüzde uzama grafiklerinin örnekleri Şekil 12'de verilmiştir. Her bir kopolimer için birden fazla mekanik test örneği hazırlandı ve bu grafiklerden yararlanılarak Bölüm III.3.3.2'de belirtildiği şekilde hesaplanan değerlerin ortalamaları alındı. Gerilme-yüzde uzama grafiklerinden hesaplanan Young modülü, çekme ve kopma mukavemetleri ile kopma uzamasının ortalama değerleri Tablo IV'de verilmiştir. Kopolimer 12'nin mekanik test örneği çok kırılğan olduğundan deney yapılamamıştır. Karşılaştırmayı kolaylaştırmak amacıyla referans polistiren ($\bar{M}_n = 96500$) örneğinin mekanik test sonuçlarının ortalama değerleri de bu tabloya eklenmiştir.

BÖLÜM V

DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

Bu çalışmada, poli(stiren-b-etilen oksit) elde etmek için vinil polimerizasyonu başlatıcısı olarak kullanılan polimerik peroksikarbamatların hazırlanması ile ilgili deneysel veriler, Tablo I'de toplanmıştır. PC-I, -II, -III No.lu dikarbamatlar PEG-4000; PC-IV, -V, -VI No.lular ise PEG-20000 kullanılarak sentez edildi. Peroksikarbamatların yüzde olarak içerdiği peroksijen miktarları açısından, deneysel sonuçların kuramsal hesaplamalar ile uyum içinde olduğu görülmektedir. Peroksikarbamatların molekül ağırlığı, deneysel peroksijen miktarları üzerinden hesaplandı.

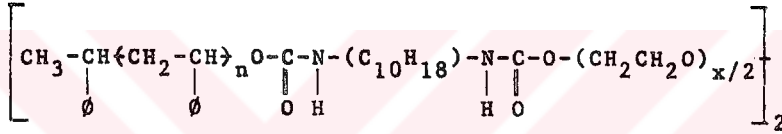
Hazırladığımız 12 ABA tipi poli(stiren-b-etilen oksit) blok kopolimerinin sentezi ile ilgili veriler Tablo II'de toplu halde gösterilmektedir. Peroksikarbamatların başlangıç yüzdeleri ayarlanarak hazırlanan kopolimer örneklerinin değişik oranlardaki bloklardan oluşması sağlandı. Kopolimer 3 ve 7 dışındaki örnekler 80°C'da başlatılıp 93°C'da tamamlanan sıcaklık programlaması ile gerçekleştirildi.

PEG-4000 içeren Kopolimer 1, 2 ve 5 ile PEG-20000 içeren Kopolimer 7 blok polimerizasyon yöntemi ile, diğer örnekler ise çözelti polimerizasyonu ile hazırlandı. Çözelti polimerizasyonunda, çözücüye zincir transferi sabiti (80°C'da $C_s = 0.3 \times 10^{-4}$) küçük olan toluen uygun çözücü olarak seçildi(50).

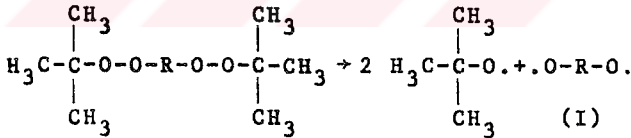
Hazırlanan örneklerde blok kopolimer reaksiyona girmemiş başlatıcıdan benzende çözme-metanolde çöktürme yöntemiyle ayrıldı. Kopolimer ve peroksikarbamatın her ikisi de benzende çözünür. Metanoldeki çöktürme işleminde başlatıcı peroksikarbamat çözeltide kalmakta, az miktarda homopolimer içeren blok

kopolimer ise çökmektedir. Böylece reaksiyona girmemiş ürethan yapısındaki başlatıcıdan ayrılan kopolimer örneklerin IR spektrumlarında, halen ürethan bağlarının bulunması, hazırlanan örneklerin blok kopolimer olduğunu kanıtlar. Blok kopolimerlerin IR spektrumlarında ürethan yapısının karakteristik ($-\text{NH}$) ve ($-\text{C}=\text{O}$) pikleri ile polistirenin karakteristik ($\text{C}=\text{C}$) halka gerilmesi piklerinin varlığı birlikte izlendi.

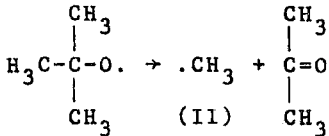
Bütün bunlara göre blok kopolimerin beklenen yapısı aşağıda gösterilmiştir:



Örneklerin bir miktar homopolimer içermesi 3. aşamadaki başlatıcının oluşturduğu radikallerin özelliğinden ileri gelmektedir. Başlatıcı prepolimer diperkarbamatin parçalanması aşağıda verilmiştir:



Prepolimer diperkarbamat



Burada, (I) yapısı blok kopolimer başlatıcısı, diradikal (II) yapısı ise homopolimer başlatıcısı radikaldir.

(I) yapısındaki R, PEG-4000 ve PEG-20000'den ileri ge-

en büyük molekül ağırlıklı bir grup olduğu için her iki radikal başlatıcı uç yeteri kadar etkindir. Homopolimer yüzdesinin az olması stirenin polimerizasyonunda sonlanma basamağının başlıca birleşme ile sonlanma özelliğinden kaynaklanır. (II) yapısından oluşan polistiren zincirinin büyüyen blok kopolimer ile birleşerek sonlanması homopolimer yüzdesinin düşük olmasını sağlar. Blok kopolimerin az miktarda homopolimer içermesi mekanik özellikleri olumlu yönde etkiler.

Örneklerde, stiren ağırlık yüzdesi azaldıkça, dönüşüm yüzdesinin (% verim) azaldığı gözlemlendi (Tablo III). Dönüşüm yüzdesini arttırabilmek için, stiren yüzdesi düşük örneklerde çözelti polimerizasyonu yapıldı. Blok kopolimerlerin içerdikleri stiren ağırlık yüzdeleri UV spektrofotometresi ile belirlendi. Başlangıç ve UV ile bulunan stiren ağırlık yüzdelerinin birçok örnekte uyum içinde olduğu gözlemlendi (Tablo III). Stiren ağırlık yüzdeleri düşük olan örneklerde ise sapma görüldü.

Kopolimerlerin intrinsik viskozite değerleri 25°C'de toluende belirlenerek, viskozite-ortalama molekül ağırlığı, $\bar{M}_v$, hesaplandı. Başlatıcı oranı arttırıldıkça, yani stiren ağırlık yüzdesi azaltıldıkça, $[\eta]$ ve dolayısıyla $\bar{M}_v$ 'nin belirgin azalma gösterdiği saptandı. Tablo III'de aynı stiren ağırlık yüzdelerinde, farklı peroksikarbamatlar ile başlatılan kopolimerlerin $\bar{M}_v$ ve $\bar{M}_n$ değerlerini karşılaştırdığımızda PEG-20000 ile hazırlananların PEG-4000 ile hazırlanan örneklerden daha büyük molekül ağırlıklı olduğu görüldü.

Örneklerin heterojenlik indisi (H.I) konusunda fikir vermek üzere $\bar{M}_v/\bar{M}_n$ oranlarını hesapladığımızda % 91.4 stiren içeren PEG-4000 li örneğin (Kopolimer 2), % 92.4 stiren içeren PEG-20000 li örneğe (Kopolimer 8) göre H.I. değeri 2.23'den 1.71'e değiştiği yani dağılımın daraldığı belirlendi. Kopolimer 4'ün H.I. değeri 2.28 ve Kopolimer 11'in H.I. değeri ise 1.37 olarak hesaplandı. Aynı stiren yüzdesinde PEG-20000 ile

hazırlanan ve daha büyük molekül ağırlıklı örneklerde, molekül ağırlığı dağılımının daraldığı gözlemlendi.

Elde edilen blok kopolimerlerin mekanik özellikleri, yük altında şekil değiştirme deneylerinden elde edilen gerilme-uzama grafikleri kullanılarak belirlendi. Örnekleri Şekil 12'de gösterilen grafiklerde, Kopolimer 2 ve Kopolimer 6 PEG-4000 ile Kopolimer 8 ve Kopolimer 10 PEG-20000 ile hazırlanmışlardır. Bunlardan Kopolimer 2 ve Kopolimer 8 diğer iki kopolimere göre polistiren yüzdeleri daha yüksek örneklerdir.

Şekillerde de görüldüğü gibi polistiren yüzdesi düşük -yumuşak kısım yüzdesi yüksek- örneklerde Young modülünde azalma ve akma noktasından sonraki uzama bölgesinde genişleme vardır. Yani örneklerin yumuşak kısım yüzdelelerini arttırmakla sert ve kuvvetli yapının sert ve tok sınıftaki kopolimer yapısına geçtiği görülmektedir.

Bu gerilme-uzama grafiklerinden yararlanılarak Young modülü, çekme ve kopma mukavemetleri ile kopma uzaması ortalama değerleri Bölüm III.3.3.2'de verilen yöntemle hesaplanmıştır (Tablo IV). Kopma uzamasının % 2.41 - 4.11 arasında değiştiği ve 96500 molekül ağırlıklı polistiren örneği ile karşılaştırıldığında, uzamada artmanın % 21-106 arasında değerler aldığı görüldü. Stiren ağırlık yüzdesi azaldıkça çekme ve kopma mukavemetleri ile Young modülünde azalma belirlendi. Aynı stiren ağırlık yüzdesinde, molekül ağırlığı daha yüksek olan PEG-20000 içeren kopolimerlerde PEG-4000 içeren örneklerle göre her iki mukavemetin ve elastisite modülünün daha yüksek olduğu gözlemlendi. Düşük molekül ağırlıklı Kopolimer 12'nin mekanik test örneği çok kırılgan olduğundan bu deney bu örnek için uygulanamadı.

BÖLÜM VI

S O N U Ç L A R

1- Bu çalışmada, 4000 ve 20000 molekül ağırlıklı poli-eterlerin stiren ile polimerizasyonundan blok kopolimerler elde edildi.

2- Kopolimerizasyon reaksiyonları aşamalı olarak yürütüldü. Birinci aşamada, poli(etilen oksit) glikol'ün (PEG-4000 ve PEG-20000) bir alifatik diizosiyanat (IPDI) ile reaksiyonundan üretanlar elde edildi. İkinci aşamada, bu üretanların bir hidroperoksit (t-BHP) ile reaksiyonundan polimerik peroksikarbamatlar sentez edildi. Üçüncü aşamada, bu peroksikarbamatların stiren polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılması ile poli(stiren-b-etilen oksit) blok kopolimerleri hazırlandı.

3- Kopolimerizasyon reaksiyonlarının üç aşamasında da reaksiyonun yürüyüşü ve saflaştırılmış örneklerin tanınmasında çekilen IR spektrumlarından yararlanıldı. 1. aşama sonunda izosiyanat analizi, 2. aşama sonunda peroksijen analizi yapılarak ara basamak ürünlerinin molekül ağırlıkları belirlendi.

4- Farklı başlatıcı konsantrasyonlarında hazırlanan kopolimerlerin stiren ağırlık yüzdeleri UV spektrofotometresi ile belirlenerek örneklerin blok kopolimer oldukları, IR spektrumlarından kanıtlandı.

5- Blok kopolimerlerin intrinsik viskoziteleri 25°C de toluende yapılan viskozite deneylerinden bulunarak, viskozite-ortalama molekül ağırlıkları hesaplandı. Örneklerin bazılarının sayı-ortalama molekül ağırlıkları osmometre ile ölçüldü. Stiren ağırlık yüzdesi azaldıkça intrinsik viskozite ve molekül ağırlığı değerlerinin düştüğü belirlendi. Aynı stiren

ağırlık yüzdeli örneklerde PEG-20000 ile hazırlanan blok kopolimerlerin PEG-4000 ile hazırlananlara nazaran daha yüksek molekül ağırlıklı oldukları görüldü. $\bar{M}_n$ değerleri ölçülen örneklerin, heterojenlik indisleri hakkında bir fikir vermek üzere $\bar{M}_v/\bar{M}_n$ oranları hesaplanarak 2.3-1.4 arasında değiştiği bulundu.

6- Tensilonda yapılan çekme deneylerinden elde edilen gerilme-şekil değiştirme grafikleri kullanılarak örneklerin kopma uzaması, çekme ve kopma mukavemetleri ile Young modülü değerleri hesaplandı. Polistiren örneği ile karşılaştırıldığında kopma uzamasının % 21 - 106 arasında değiştiği bulundu. Stiren ağırlık yüzdesi düştükçe çekme ve kopma mukavemetleri ile Young modülünde azalma gözlemlendi.

TABLO I
Peroksikarbamatların Hazırlanması

Peroksikarbamat No.	PEG Molekül Ağırlığı	$\frac{[-NCO]}{[PEG]}$	$\frac{[-OOH]}{[Üretan]}$	Peroksijen Miktarı, %		Deney Sonuçlarından Bulunan Peroksikarbamat Molekül Ağırlığı
				Hesapla	Deneyle	
PC-I	4000	3.1	3.1	1.38	1.45	4420
PC-II	4000	3.9	3	1.38	1.43	4480
PC-III	4000	3.0	3	1.38	1.41	4540
PC-IV	20000	3.0	3	0.31	0.30	21300
PC-V	20000	3.2	4	0.31	0.31	20650
PC-VI	20000	3.0	3	0.31	0.31	20650

TABLO II
Poli(stiren - b-etilen oksit) Blok
Kopolimerlerinin Sentezi

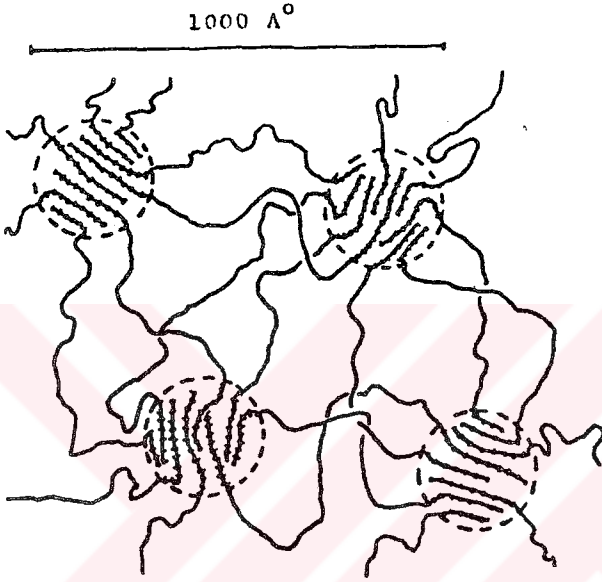
Kopolimer No.	Peroksi- karbamat No.	Stirenin Ağırlık Yüzdesi (Başlangıçta)	Kopolimerizasyon Süresi, saat		Polimerizasyon Türü
			80°C ' de	93°C ' de	
1	1	95.0	73	23	blok
2	2	89.5	4	109	blok
3	3	90.0	63	-	çözelti
4	2	85.0	4	109	çözelti
5	2	69.2	4	109	blok
6	2	71.7	4	109	çözelti
7	4	90.0	134	-	blok
8	5	95.0	14	120	çözelti
9	5	89.6	6	120	çözelti
10	6	80.3	4	94	çözelti
11	5	60.6	14	120	çözelti
12	5	55.2	6	120	çözelti

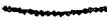
TABLO III
Poli(stiren-b-etilen oksit) Blok Kopolimerlerinin
Fiziksel Karakterizasyonu

Kopolimer No	Stirenin Ağırlık Yüzdesi		$[\eta]$, dl/g	$\bar{M}_v \times 10^{-5}$ (viskozimetre ile)	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$ (Osmometre ile)	Dönüşüm Yüzdesi (verim)
	Başlangıçta	UV ile Bulunan				
1	95.0	96.0	2.128	4.66		95.5
2	89.5	91.4	1.402	2.45	1.10	65.0
3	90.0	87.8	1.290	2.16		87.5
4	85.0	86.4	1.110	1.71	0.75	50.2
5	69.2	74.3	0.757	0.96		54.7
6	71.7	69.2	0.632	0.72		56.2
7	90.0	95.5	2.920	7.58		87.0
8	95.0	92.4	1.510	2.75	1.61	98.7
9	89.6	84.6	1.250	2.06		80.1
10	80.3	84.0	1.243	2.04		59.0
11	60.6	66.0	0.682	0.81	0.59	44.0
12	55.2	63.5	0.574	0.62		67.2

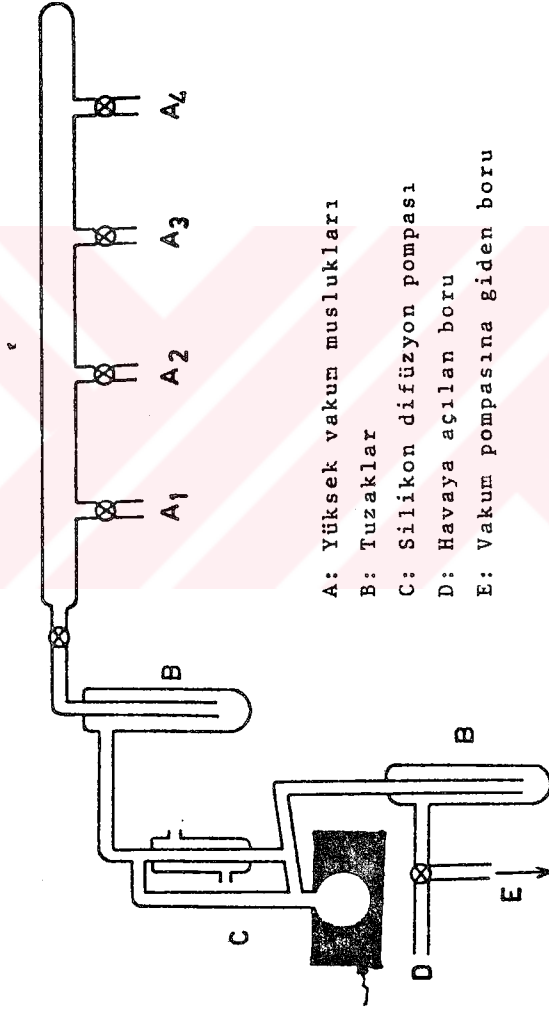
TABLO IV
Poli(stiren-b-etilen oksit) Blok Kopolimerlerinin
Mekanik Karakterizasyonu

Kopolimer No	Kopma Uzaması, %	Çekme Mukavemeti, MN/m ²	Kopma Mukavemeti, MN/m ²	Young Modülü, GN/m ²
1	2.89	6.81	18.3	0.98
2	2.95	6.53	17.1	0.81
3	3.16	6.30	16.5	0.78
4	3.51	6.26	15.0	0.71
5	3.56	6.05	12.6	0.63
6	3.85	5.70	12.0	0.51
7	2.46	21.0	25.8	1.27
8	2.56	16.1	19.1	1.03
9	2.59	7.19	14.6	0.75
10	2.41	6.40	12.5	0.67
11	4.11	4.63	6.25	0.20
Polistiren (M _n = 96500)	2.0	22.1	30.8	1.76

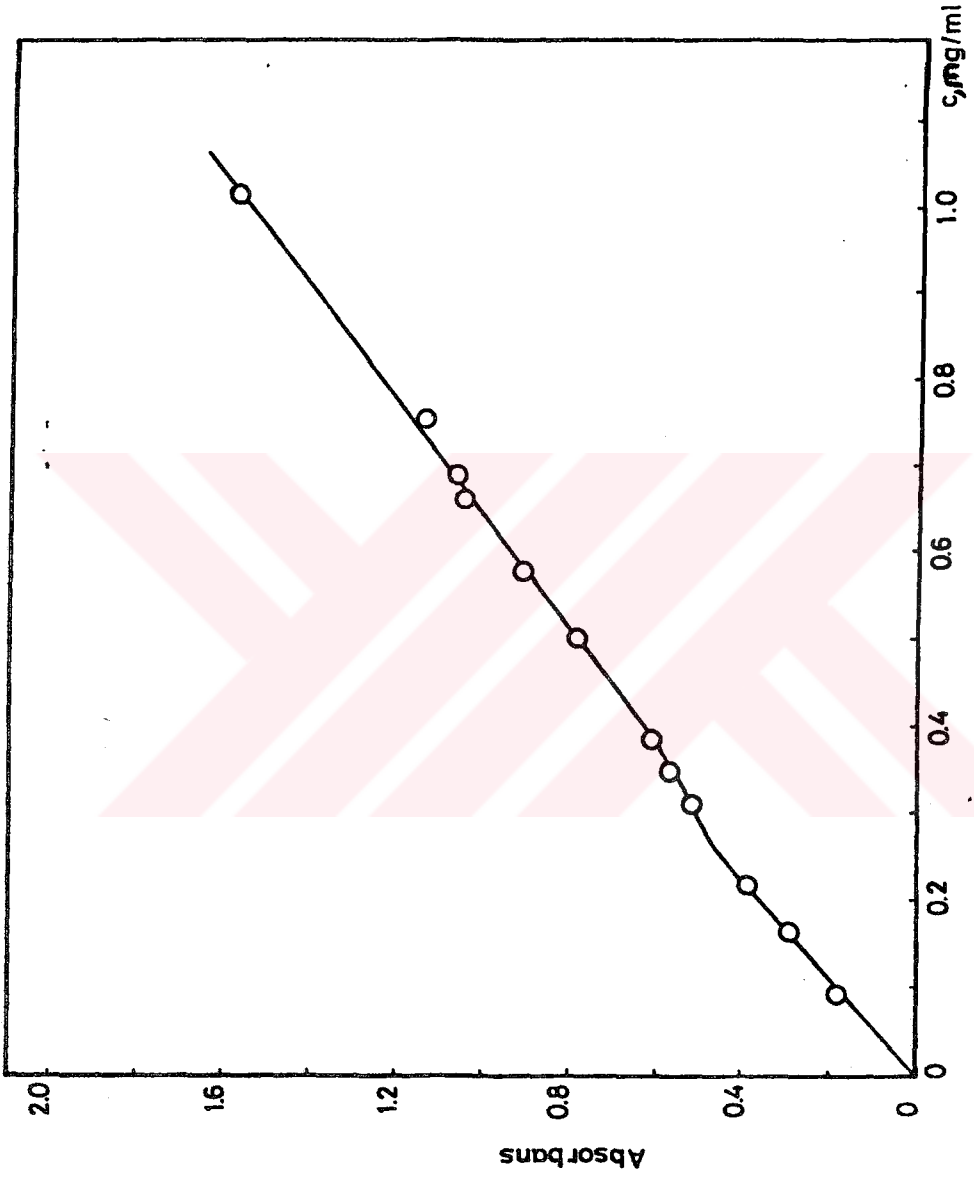


Polistiren  10-15000 mol.agr.
Polibütadien  50-70000 mol.agr.

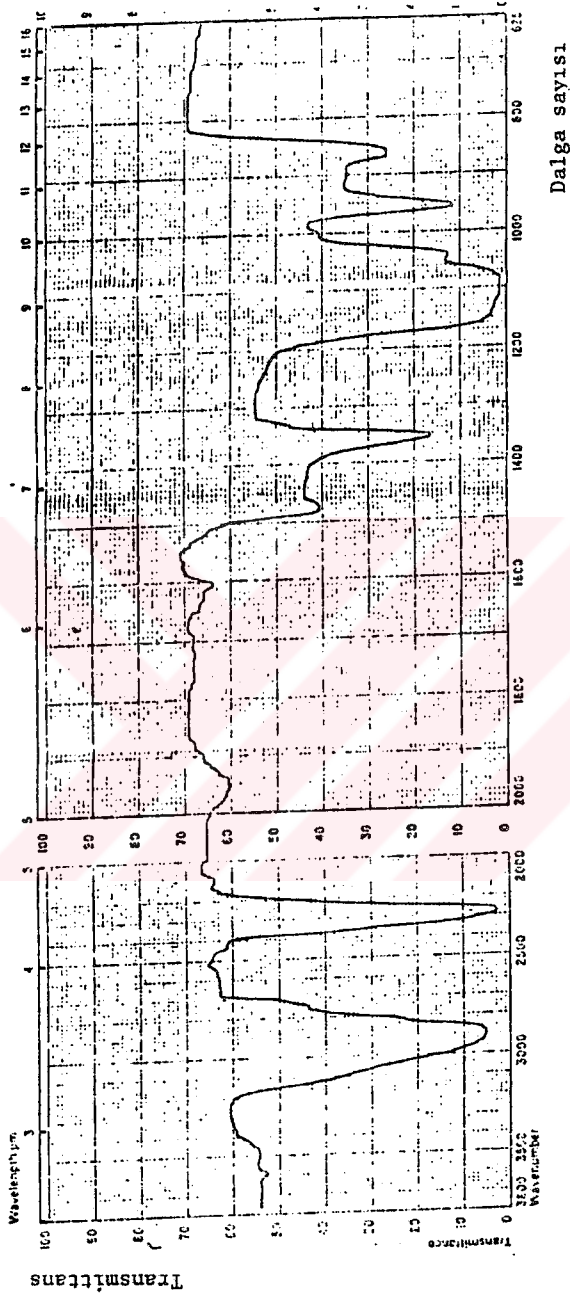
ŞEKİL 1- ABA poli(stiren-b-bütadien) blok kopolimerinde mikrobölge yapısının şematik gösterimi



ŞEKİL 2- Yüksek vakum sistemi



ŞEKİL 3- Polistirenin UV-referans eğrisi

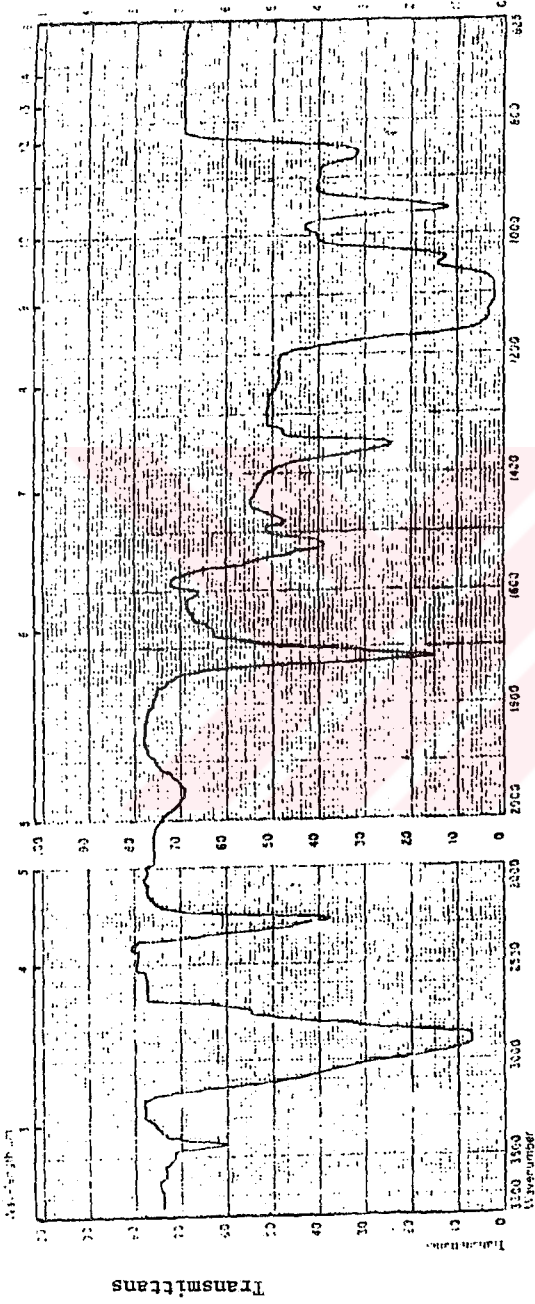


ŞEKİL 4- IR-spektrumu

Örnek - Kaplama reaksiyonu başında, reaksiyona giren karışım

[PEG-4000 + IPDI]

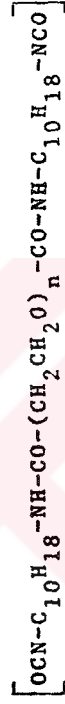
Çözücü - Diklorometan
0.1 mm'lik KBr hücreleri



Dalga sayısı

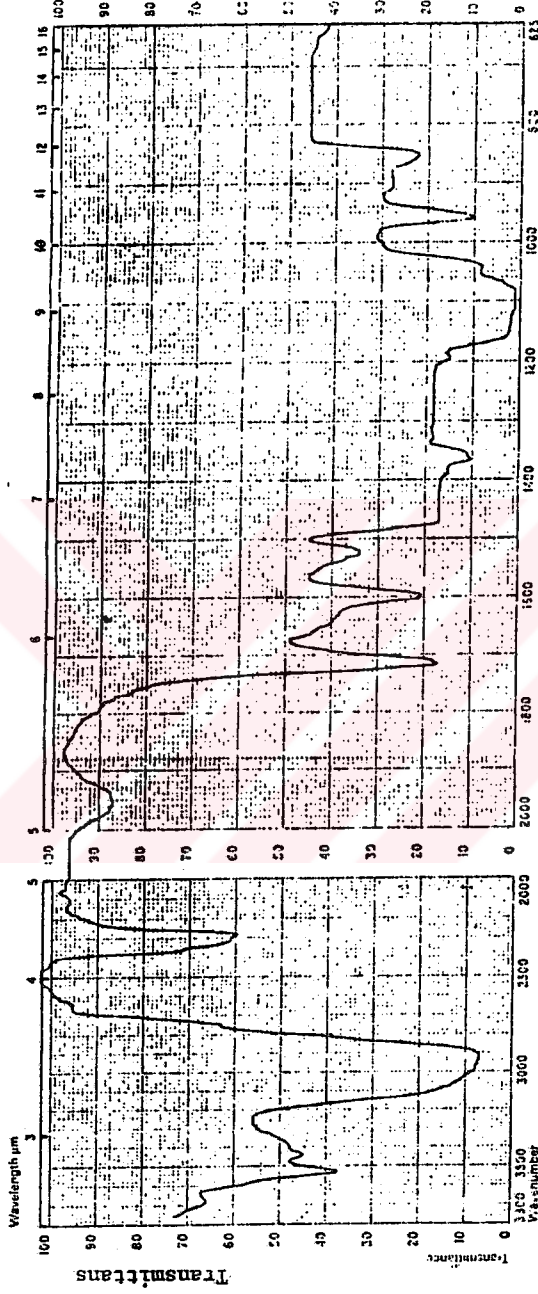
ŞEKİL 5- IR-spektrumu

Örnek - Kaplama reaksiyonu ürünü



Çözücü - Diklorometan

0.1 mm'lik KBr hücreleri



Dalga sayısı

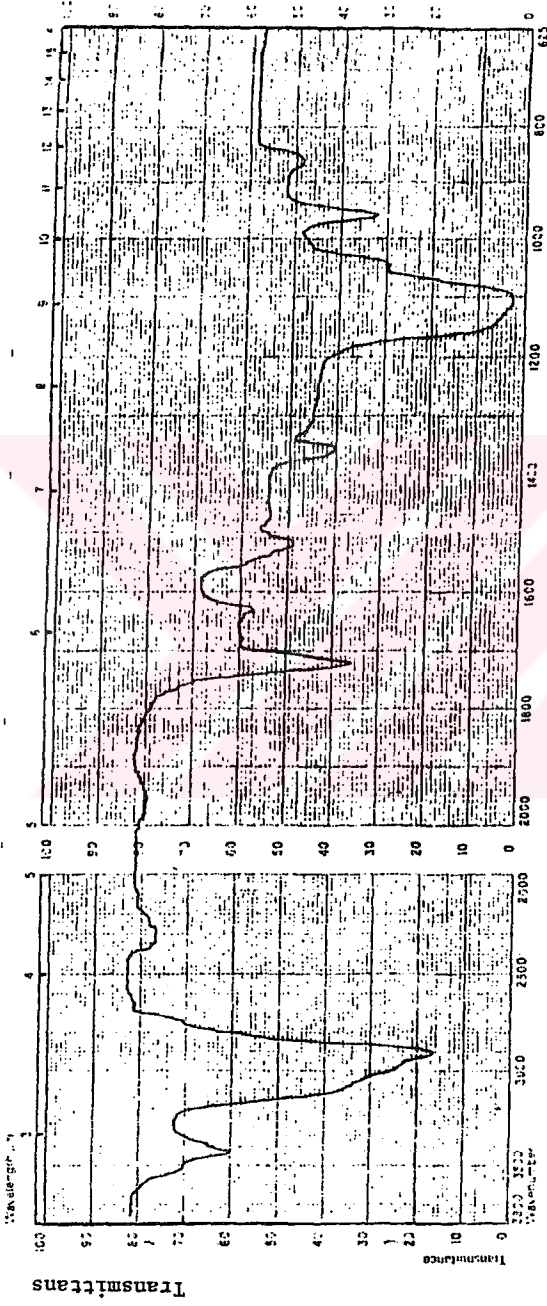
ŞEKİL 6- IR-spektrumu

Örnek - PC-I'in oluşumu için reaksiyon başındaki karışım



Çözücü - Diklorometan

0.1 mm'lik KBr hücreleri



Dalga sayısı

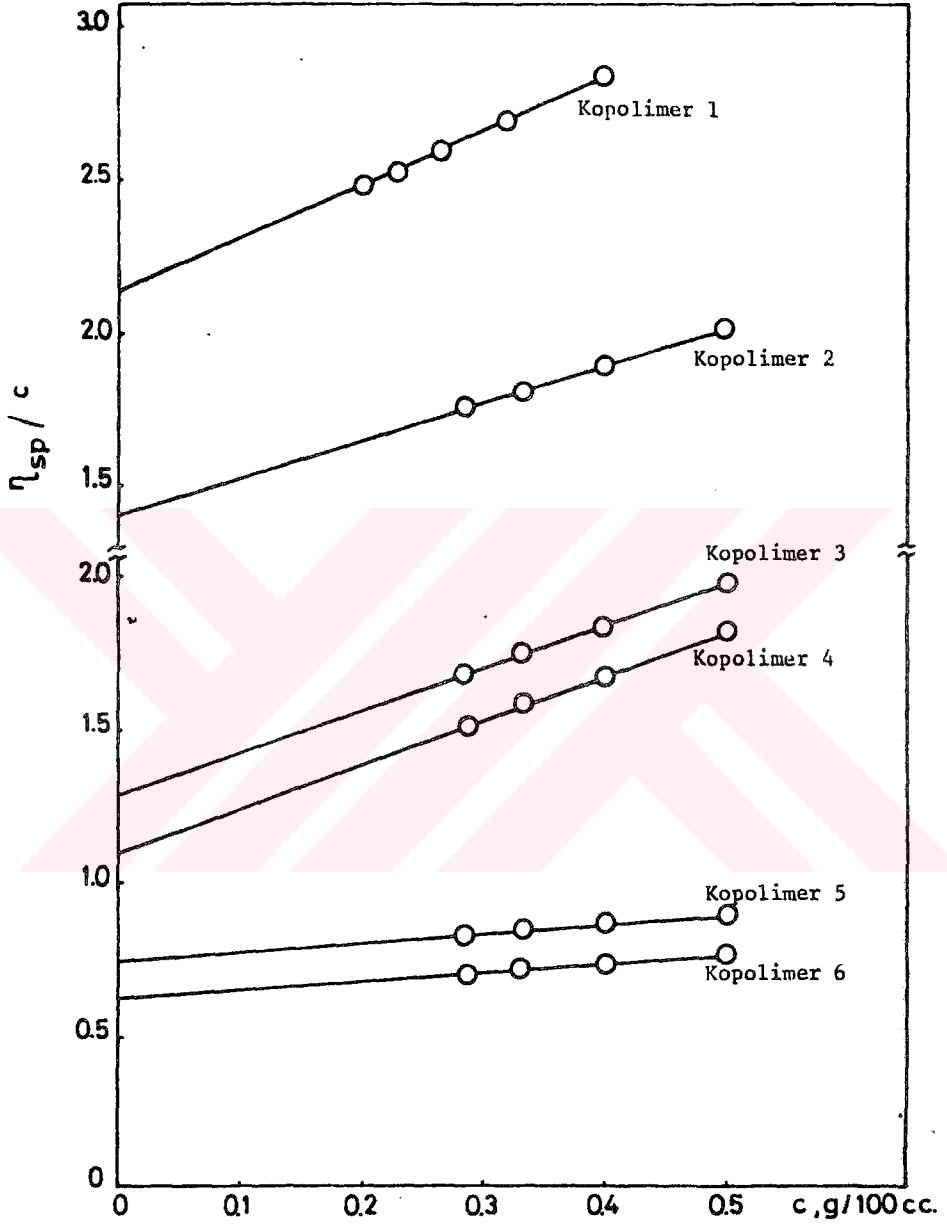
SEKİL 7- IR-spektrumu

Örnek - Peroksikarbamat I

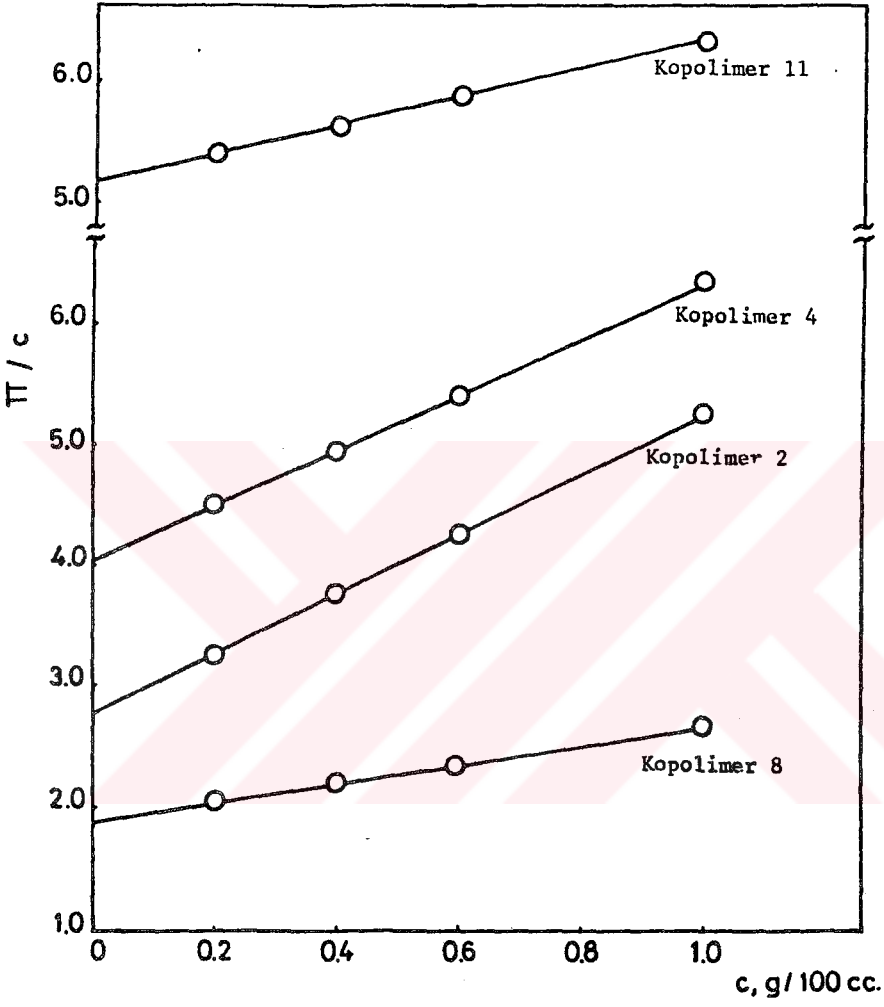


Çözücü - Diklorometan

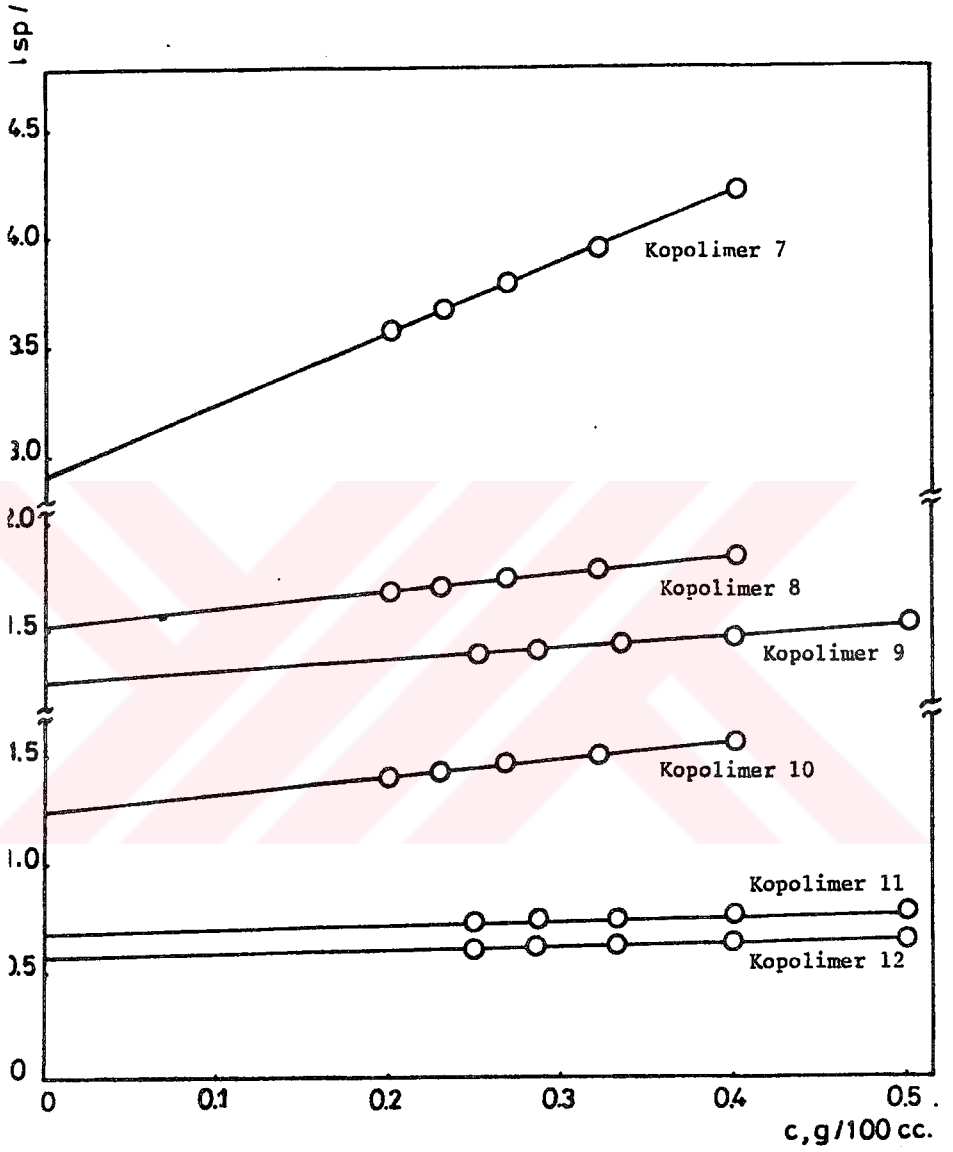
0.1 mm'lik KBr hücreleri



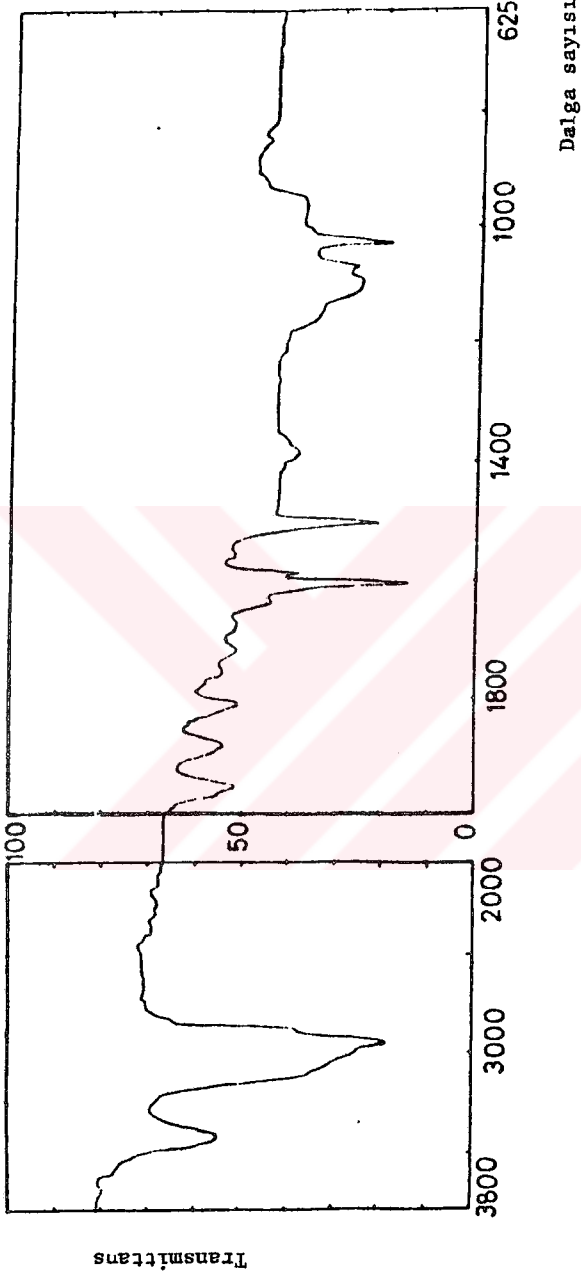
ŞEKİL 8- 25°C sıcaklıkta toluende ölçülen viskozite deneyi sonuçları (Kopolimer 1-6)



ŞEKİL 9- Osmometre deneyi sonuçları (35°C'de toluende)



ŞEKİL 10- 25°C sıcaklıkta tolüende ölçülen viskozite deneyi sonuçları (Kopolimer 7-12)

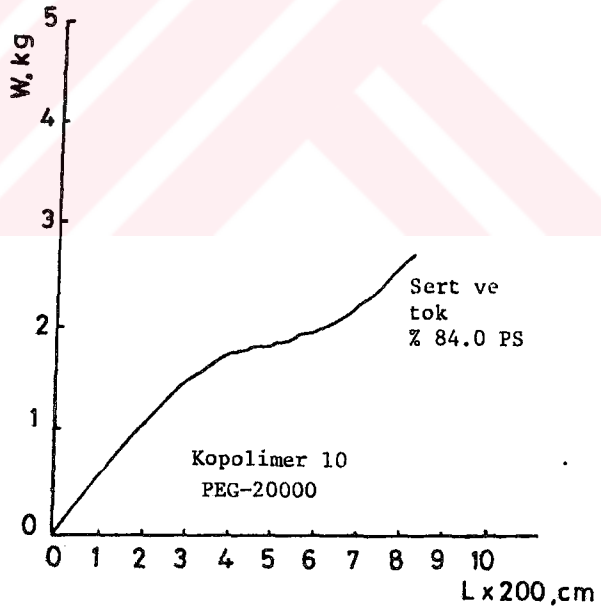
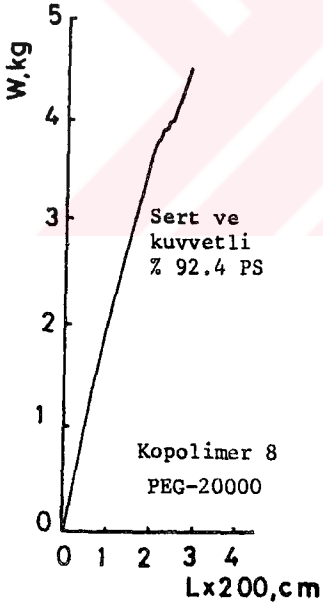
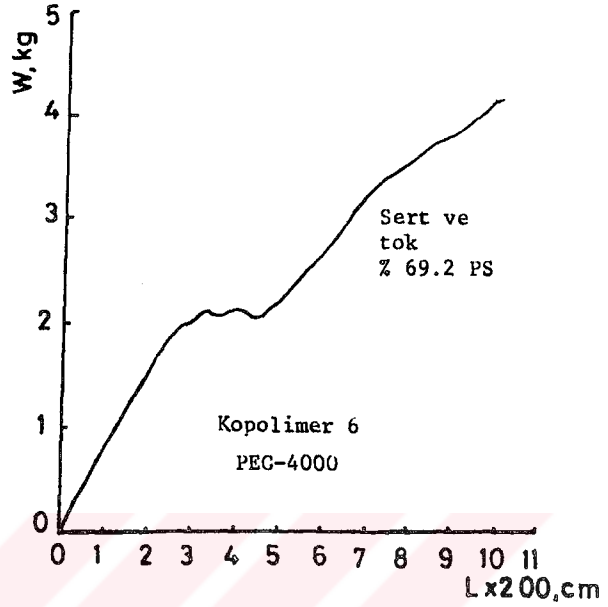
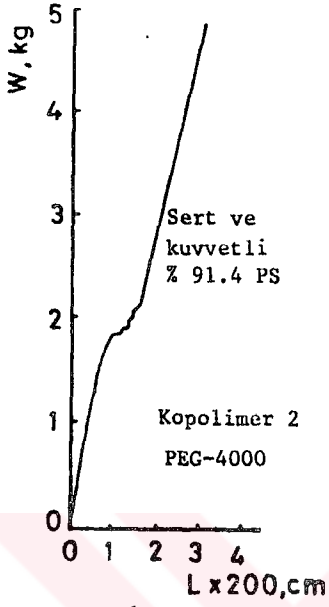


ŞEKİL 11- IR-spektrumu

Örnek - Blok Kopolimer 3

Çözücü- Diklorometan

0.1 mm'lik KBr hücreleri



ŞEKİL 12- Gerilme - uzama grafikleri

K A Y N A K L A R

- 1- McGrath,J.E., "An Introductory Overview of Block Copolymers" Block Copolymers Science and Technology, Meier, D.J.(Ed.), Harwood Academic Publishers, New York, 1983.
- 2- Szwarc,M., Levy,M., Milkovich,R., "Polymerization Initiated by Electron Transfer to Monomer. A New Method of Formation of Block Polymers" J.Am.Chem.Soc., 78, 2656-2657 (1956).
- 3- Szwarc,M., "Living Polymers" Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Mark,H.F., Gaylord,N.G., Bikales, N.B. (Eds.), 8, 303-325, Interscience Publishers, New York, 1968.
- 4- Allport,D.C., Janes,W.H., "Block Copolymers", Böl.3., Ref.No.24, 25, 26, 139, John Wiley, New York, 1973.
- 5- Tobolsky,A.V., Rembaum,A., "A New Class of Block Polymers" J.Appl.Polymer Sci., 8, 307-324 (1964).
- 6- Baines,F.C., Grezlak,J.H., Tobolsky,A.V., "Decomposition of Peroxycarbamates and their Initiation of Vinyl Polymerization" J.Polymer Sci., Pt. A-1, 7, 3297-3313 (1969).
- 7- Zaganianaris,E., Tobolsky,A., "Thermoplastic Elastomers Via Radical Polymerization.I." J.Appl.Polymer Sci., 14, 1997-2002 (1970).

- 8- Erdy, N.Z., Ferraro, C.F., Tobolsky, A.V., "Preparation of Block Copolymers by Use of Peroxide-Terminated Prepolymers" J. Polymer Sci., Pt. A-1, 8, 763-769 (1970).
- 9- Fildes, F.J.T., Tobolsky, A.V., "Formation of Block Copolymers from Polyurethanes Containing Reactive Disulfides" J. Polymer Sci., Pt. A-1, 10, 151-161 (1972).
- 10- Baysal, B.M., Short, W.T., Tobolsky, A.V., "Synthesis and Characterization of Some New Polymeric Peroxycarbamates" J. Polymer Sci., Pt. A-1, 10, 909-919 (1972).
- 11- Baysal, B.M., "Copolymer Synthesis: A New Dimension in Macromolecules" METU J. Pure and Appl. Sci., 5, 193-218 (1972).
- 12- Baysal, B.M., Orhan, E.H., Yilgör, İ., "Preparation of Block Copolymers by Use of Some New Polymeric Peroxides and Characterization of the Products" J. Polymer Sci. Symposium No. 46, 237-249 (1974).
- 13- Orhan, E.H., Yilgör, İ., Baysal, B.M., "Block Polymers from Poly(ethylene oxide) and Styrene" Polymer, 18, 286-290 (1977).
- 14- Hazer, B., "Multiblock Copolymers by Polymeric Initiators Via Free Radical Mechanism", Die Angewandte Makromolekulare Chemie 129, 31-41 (1985).
- 15- Yilgör, İ., Baysal, B.M., "Polymeric Peroxycarbamates: Synthesis, Characterization and Their Initiation of Styrene Polymerization" Makromol. Chem. 186, 463-472 (1985).

- 16- Yürük,H., Özdemir,A.B., Baysal,B.M., "Preparation of Block Copolymers with Polymeric Azocarbamate as an Initiator" baskıda, J.Appl.Polymer Sci., 29 (1986).
- 17- Hazer,B., Baysal,B.M., "Preparation of Block Copolymers Using a New Polymeric Peroxycarbamate" baskıda, Polymer (1986).
- 18- Baysal,B., "Polimer Kimyası, Cilt-I, Polimerizasyon Reaksiyonları" O.D.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayın No: 33, Çağlayan Basımevi, 1981.
- 19- Mark,H.F., Whitby,C.S., "Collected Papers of Wallace Hume Carothers on High Polymeric Substances" Interscience, New York, 1940.
- 20- Carothers,W.H., "Studies on Polymerization and Ring Formation, I. An Introduction to the General Theory of Condensation Polymers" J.Am.Chem.Soc., 51, 2548-2559 (1929).
- 21- Hurtrez,G., Wilson,D.J., Riess,G., "Synthesis of Block and Graft Copolymers" NATO ASI on Polymer Blends and Mixtures, Imperial College, London, 1984.
- 22- Holden,G., Bishop,E.T., Legge,N.R., "Thermoplastic Elastomers" J.Polymer Sci., Pt.C., 26, 37-57 (1969).
- 23- Allport,D.C., Janes,W.H., "Block Copolymers" Böl.3., Ref. 151, 152, 153, 154, John Wiley, New York, 1973.
- 24- Estes,G.M., Cooper,S.L., Tobolsky,A.V., "Block Polymers and Related Heterophase Elastomers" J.Macromol.Sci., Revs. Macromol.Chem., C4(2), 313-366 (1970).

- 25- Hashimoto,T., Shibayama,M., Fujimura,M., Kawai,H.,
"Microphase Separation and the Polymer-Polymer Interphase
in Block Copolymers" Block Copolymers Science and Techno-
logy, Meier,D.J. (Ed.), Harwood Academic Publishers, New
York, 1983.

- 26- Wilkes,G.L., Stein,R.S., "Application of Rheo-optical
Techniques for Characterizing Multicomponent-Multiphase
Polymeric Materials-A Brief Overview" J.Polymer Sci.,
Polymer Symp., 60, 121-125 (1977).

- 27- Matzner,M., Robeson,L.M., Noshay,A., McGrath,J.E.,
"Block and Graft Copolymers" Encyclopedia of Polymer
Science and Technology, Mark,H.F., Gaylord,N.G., Bikales,
N.B. (Eds.), Supp.2, Interscience Publishers, New York,
1965.

- 28- Flory,P.J., "Principles of Polymer Chemistry" Cornell
University Press, Ithaca, 1953.

- 29- Allport,D.C., Janes,W.H., "Block Copolymers" B61 8A, John
Wiley, New York, 1973.

- 30- Krause,S., "Microphase Separation in Block Copolymers:
Zeroth Approximation" J.Polymer Sci., Pt.A-2, 7, 249-252
(1969).

- 31- Morton,M., "Thermoplastic Elastomers" J.Polymer Sci.:
Polymer Symp., 60, 1-13 (1977).

- 32- Meier,D.J., "Block Copolymers, Morphological and Physical
Properties" NATO ASI on Polymer Blends and Mixtures,
Imperial College, London, 1984.

- 33- O'Malley, J., "Morphology of Crystalline Multiblock Copolymers" J. Polymer Sci., Polymer Symp., 60, 151-160 (1977).
- 34- Lenz, R.W., "Organic Chemistry of Synthetic High Polymers" B81.13, Interscience Publishers, New York, 1967.
- 35- Tobolsky, A.V., "Properties and Structure of Polymers" John Wiley and Sons, Inc., New York, 1960.
- 36- Nielsen, L.E., "Mechanical Properties of Polymers" Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1962.
- 37- Onaran, K., "Malzeme Bilimi" Çağlayan Basımevi, İstanbul, 1985.
- 38- Sperling, L.M., "Mechanical Behaviours of Polymer Blends, Blocks, Grafts and Interpenetrating Networks" J. Polymer Sci., Polymer Symp. 60, 175-188 (1977).
- 39- Billmeyer, Jr. F.W., "Textbook of Polymer Science" 2nd Edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971.
- 40- Orhan, E.H., "Preparation and Characterization of Butadiene-Styrene and Ethylene Oxide-Styrene Block Copolymers" PhD Thesis, M.E.T.U., 1975.
- 41- Winding, C.C., Hiatt, G.D., "Polymeric Materials" McGraw Hill Book Co., New York, 1961.
- 42- Perrin, D.D., Armarego, W.L.F., Perrin, D.R., "Purification of Laboratory Chemicals" 2nd Edition, Pergamon Press, Oxford, 1980.

- 43- David,D.J., Staley,H.B.: "Analytical Chemistry of Polyurethanes" High Polymer Series XVI, Part III, Interscience, New York, 1969.
- 44- Tobolsky,A.V., Mesrobian,R.B., "Organic Peroxides" Wiley Interscience, New York, 1967.
- 45- Crescenzi,V., Flory,P.J., "Configuration of the Poly (dimetihylsiloxane) Chain. II.Unperturbed Dimensions and Specific Solvent Effects" J.Am.Chem.Soc., 86, 141-146 (1964).
- 46- Silverstein,R.M., Bassler,C.G., Morrill,T.C., "Spectrometric Identification of Organic Compounds" 3rd Edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1974.
- 47- West,J.C., Cooper,S.L., "Infrared Studies of Block Copolymers" J.Polymer Sci., Polymer Symp., 60, 127-150 (1977).
- 48- Ramelow,Ü., Baysal,B., "UV Spektroskopisi ile Kopolimerik Maddelerin Analizi" TÜBİTAK Proje Kesin Raporu PKÜ-PKR No.12, Ankara.
- 49- Akovalı,G., Küçükyavuz,S., Orhan,E.H., "Methods Employed in Studying the Physical and Mechanical Properties of Polymers", Polymer Research Institute, METU, Ankara, 1972.
- 50- Bamford,C.H., Tipper,C.F.H. (Ed.) "Comprehensive Chemical Kinetics" Vol.14A Böl.3, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1976.

İ.T.Ü.'ye geldiğim 1979 yılından beri öğreticiliğinden çok yararlandığım, yakın ilgi, anlayış ve desteğini gördüğüm Hocam, Sayın Prof.Dr.Bahattin BAYSAL'a en içten teşekkür ve sonsuz saygılarımı sunarım.

Petkim Petrokimya A.Ş.'deki çalışmam sırasında bana çok yardımcı olan Araştırma Merkezi Müdürü Dr.Tunç SAVAŞÇI'ya, çalışmalarına yaptığı bütün katkılarından dolayı İstanbul Kimya Sanayii A.Ş. Fabrika Müdürü Yük.Kim.Müh. Arcan YALAZ'a, başta sevgili dostlarım Dr.Huceste ÇATALGİL ve Dr.Hüseyin YILDIRIM olmak üzere bütün Laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür etmek isterim.

Ayrıca herşey için annem Meliha AKSOY ve eşim Dr.Ömer UYANIK'a teşekkür ederim.



2025 RELEASE UNDER E.O. 14176

Ö Z G E Ç M İ Ş

1952 yılında İstanbul'da doğdum. İlk, Orta ve Lise öğrenimimi aynı şehirde tamamladım. 1969 yılında girdiğim İ.T.Ü. Kimya Fakültesinden 1973 yılında mezun oldum. Şubat 1975 yılında O.D.T.Ü.Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisans öğrenimine başladım. 1977 yılında Yüksek Mühendis ünvanını aldım ve aynı yılın Ağustos ayında İnönü Üniversitesinde asistan olarak göreve başladım. Ağustos 1979 yılında İ.T.Ü.-ye atandım. Halen İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesinde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.

Evliyim, biri kız, diğeri erkek iki çocuğum var.

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi