

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VİNİLEN KARBONAT HOMO ve KOPOLİMERLERİNİN KONTROLLÜ
POLİMERLEŞME TEKNİKLERİ İLE ELDE EDİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve GEZGİN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

OCAK 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VİNİLEN KARBONAT HOMO ve KOPOLİMERLERİNİN KONTROLLÜ
POLİMERLEŞME TEKNİKLERİ İLE ELDE EDİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Merve GEZGİN
(509091075)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Niyazi BIÇAK

OCAK 2012

Yüksek Lisans
ya da Doktora...
**Bu bir nottur,
çıktı almadan
önce siliniz.**

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi **Adı SOYADI**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“TEZ BAŞLIĞI** ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Adı SOYADI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Prof.Dr. Adı SOYADI**
(Varsa) İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Adı SOYADI**
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Adı SOYADI
Boğaziçi Üniversitesi

Prof. Dr. Adı SOYADI
Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

(Varsa) **Prof. Dr. Adı SOYADI**
Şişli Etfal Eğitim ve Araştırma Hastanesi

(Varsa) **Prof. Dr. Adı SOYADI**
Bilkent Üniversitesi

Bu tarih, beyaz kapaklı ilk tezin bölüme verildiği tarihtir.

**Bu bir nottur,
çıktı almadan
önce siliniz.**

Teslim Tarihi : 22 Eylül 2009
Savunma Tarihi : 21 Aralık 2009

Sayfa numarası iç kapaktan itibaren saymaya başladığı için Onay Sayfası Türkçe tezlerde “iii” numaralı sayfaya, ingilizce tezlerde ise “v” numaralı sayfaya denk gelir.

Bu bir nottur, çıktı almadan önce siliniz.

Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince danışmanım olarak, her zaman beni yönlendiren, her konuda desteğini gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Niyazi BIÇAK'a teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmam boyunca benimle bilgilerini paylaşan ve her konuda yardımcı olan Dr. Bünyamin KARAGÖZ'e, Kimya Yüksek Mühendisi Deniz GÜNEŞ'e, Kübra YÜKSEL'e ve Ahmet İNCE'ye teşekkür ederim. Son olarak, her zaman yanımda olan, tez çalışmam sırasında da desteklerini esirgemeyen babam Fikret GEZGİN, annem Nebiye GEZGİN ve kardeşim Melike GEZGİN'e çok teşekkür ederim.

Ocak 2012

Merve GEZGİN
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Polimerizasyon.....	3
2.2 Polimerizasyon Reaksiyonları.....	4
2.2.1 Kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu	4
2.2.2 Zincir (katılma) polimerizasyonu	4
2.2.2.1 İyonik zincir (katılma) polimerizasyonu	5
2.2.2.2 Radikal zincir (katılma) polimerizasyonu	5
2.3 Polimerizasyon Prosesleri.....	8
2.3.1 Kütle polimerizasyonu	8
2.3.2 Çözelti polimerizasyonu	9
2.3.3 Süspansiyon polimerizasyonu	10
2.3.4 Emülsiyon polimerizasyonu.....	11
2.3.4.1 Klasik (makro) emülsiyon polimerizasyonu	12
2.3.4.2 Ters (inverse) emülsiyon polimerizasyonu	15
2.3.4.3 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu	16
2.3.4.4 Başlatıcılar	17
2.3.4.5 Emülgatörler	18
2.3.4.6 Mini emülsiyon.....	19
2.3.4.7 Emülsiyon polimerizasyonu kinetiği	19
2.4 Kontrollü/Yaşayan Kontrollü Polimerleşme Teknikleri (CRP).....	21
2.4.1 Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyon (NMP)	22
2.4.2 Atom transfer radikal polimerizasyonu	23
2.4.3 Tersinir katılma/ayrılma zincir transfer polimerizasyonu	25
2.4.4 Foto-inferter polimerleşme tekniği.....	28
2.5 Fonksiyonel Poli(siklik karbonat)'lar	29
2.5.1 Siklik karbonat sentezleme yolları	30
2.5.2 Fonksiyonel poli(siklik karbonat) sentezi.....	30
2.5.3 Vinilen karbonat	30
2.5.4 Fonksiyonel epoksi gruplarından fonksiyonel siklik karbonatların sentezi	32
2.5.5 Siklik karbonat fonksiyonel polimerlerin uygulamaları	33
2.5.5.1 Lineer polimerler	33
3. DENEYSEL.....	35

3.1 Kullanılan Aletler.....	35
3.1.1 Nükleer manyetik rezonans (NMR)	35
3.1.2 Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)	35
3.1.3 İnfrared spektrofotometre (IR).....	35
3.1.4 Termogravimetrik analiz (TGA).....	35
3.1.5 Foto-reaktör	35
3.2 Kullanılan Kimyasallar	35
3.3 <i>N,N</i> -Dietil, 2-Metil, 2-Karboksi Metil, Etil Ditiyo Karbamat Sentezi.....	36
3.4 Fenasil Morfolin Ditiyo Karbamat Sentezi	36
3.5 RAFT Yöntemiyle Poli(vinilen karbonat) Sentezi	36
3.6 Vinilen Karbonat'ın Polimerleşme Kinetiğinin İncelenmesi	37
3.7 Foto-İnferter Polimerleşme Tekniği İle PVCB- <i>b</i> -PMMA Sentezi	37
3.8 Foto-İnferter Polimerleşme Tekniği İle PCVB- <i>b</i> -PST Sentezi	37
3.9 Poli(Vinilen Karbonat)'ın Hidrolizi.....	38
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	39
4.1 Vinilen Karbonat Homo Polimerinin Sentezi.....	39
4.2 Poli(vinilen karbonat)'ın Polimetilol'e Dönüştürülmesi.....	44
4.3 Vinilen Karbonat'ın Blok Kopolimerlerinin Sentezi	46
4.4 Yorumlar.....	49
KAYNAKLAR.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ÖZGEÇMİŞ.....	57

KISALTMALAR

M	: Monomer
I	: Başlatıcı
L	: Ligand
VCB	: Vinilen Karbonat
MMA	: Metil Metakrilat
PVCB	: Poli(vinilen karbonat)
PMMA	: Poli(metil metakrilat)
PS	: Polistiren
DMF	: Dimetil Formamid
SDS	: Sodyum Dodesil sülfat
THF	: Tetrahidrofuran
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
NMP	: Nitroksit Esaslı Polimerizasyon
ATRP	: Atom Transfer radikal polimerizasyonu
RAFT	: Tersinir Katılma Ayrılma Transfer Polimerizasyonu
CRP	: Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyon
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Radikal polimerizasyon başlatıcıları.....	18
---	----

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Emülsiyon polimerizasyonu.....	12
Şekil 2.2 : Emülsiyon polimerizasyonu aşamaları.....	13
Şekil 2.3 : Emülgatörlü emülsiyon polimerizasyonu aşamaları	14
Şekil 2.4 : Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu aşamaları.....	16
Şekil 2.5 : Serbest radikal oluşumu.....	17
Şekil 2.6 : Sodyum dodesil sülfat (SDS).....	18
Şekil 2.7 : Mini emülsiyon sisteminde kullanılan emülgatörler.....	19
Şekil 2.8 : Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu.....	22
Şekil 2.9 : Atom transfer radikal polimerizasyonu.....	23
Şekil 2.10 : Tersinir katılma/ayrılma zincir transfer polimerizasyonu.....	25
Şekil 2.11 : RAFT ajanı genel formula.....	25
Şekil 2.12 : RAFT ajanlarının sınıflandırılması.....	26
Şekil 2.13 : RAFT ajanının polimerizasyon mekanizması.....	27
Şekil 2.14 : Foto-inferter polimerizasyon mekanizması.....	28
Şekil 2.15 : Siklik karbonat eldesi.....	29
Şekil 2.16 : Siklik karbonatlardan hidroksi diüretan eldesi.....	29
Şekil 2.17 : Vinilen karbonat	31
Şekil 2.18 : Vinilen karbonat sentezi.....	31
Şekil 2.19 : Fonksiyonel siklik karbonat monomeri sentezi.....	32
Şekil 2.20 : Siklik karbonatlardan çapraz bağlayıcı eldesi.....	33
Şekil 2.21 : Bis(siklik karbonat) sentezi.....	33
Şekil 4.1 : N,N-Dietil,2-metil,2-karboksi metil, etil ditiyo karbamat sentezi.....	39
Şekil 4.2 : Fenasil Morfolin Ditiyo Karbamat sentezi.....	39
Şekil 4.3 : Vinilen karbonatın redoks başlatıcılı RAFT tekniği ile polimerleştirilmesi.....	40
Şekil 4.4 : PVCB'nin (25 °C) birinci mertebe polimerleşme kinetiği.....	40
Şekil 4.5 : Vinilen karbonatın [RAFT ajanı]/[monomer]/[AMPS]/[Et ₃ N]: 1/50/1/1.5 şartlarında 30 dak (a), 60 dak (b) ve 120 dakikada (c) polimerleşmesinden elde edilen ürünlerin GPC eğrileri.....	41
Şekil 4.6 : VCB'nin NMP-H ₂ O (6/1 v/v) ortamında oda sıcaklığında RAFT yöntemiyle yapılan polimerleşmesinde Mn-dönüşüm ve polidispersite (PDI) dönüşüm eğrileri.....	42
Şekil 4.7 : Bu çalışmada uygulanan yöntemle elde edilen polimerin (a) NH ₃ ile hidroliz ürününün (b) FT-IR spektrumu	42
Şekil 4.8 : Vinilen karbonat monomeri (a) ve homopolimerinin (b) ¹ H-NMR spektrumları	43
Şekil 4.9 : Çözelti ortamında RAFT tekniği ile elde edilen PVCB'nin TGA termogramı	44
Şekil 4.10 : PVCB'nin hidrolizi ile polimetilol sentezi	45
Şekil 4.11 : VCB homopolimerinin (a) ve stirenle blok kopolimerinin (b) ¹ H-NMR spektrumu	46

Şekil 4.12 : PVCB (a) ve stiren monomeri kullanılarak zincir uzatma testinden elde edilen PVCB- <i>b</i> -S'in FI-IR spektrumu	47
Şekil 4.13 : VCB homopolimeri (a) ve MMA ile blok kopolimerinin (b) ¹ H-NMR spektrumu ..	48
Şekil 4.14 : PVCB (a) ve MMA monomeri kullanılarak yapılan zincir uzatma testinden elde edilen PVCB- <i>b</i> -MMA'nın (b) FI-IR spektrumu	48

VİNİLEN KARBONAT HOMO ve KOPOLİMERLERİNİN KONTROLLÜ POLİMERLEŞME TEKNİKLERİ İLE ELDE EDİLMESİ

ÖZET

Vinilen karbonatın (VCB) sentezi ve polimerleşmesi ilk kez 1955 yılında Newman ve Addor tarafından rapor edilmiştir. Etilen karbonatın monoklorlanmasına müteakip dehidroklorlanmasına dayanan bu sentez yöntemi hala VCB'nin elde edilmesinde kullanılan başlıca yöntemdir. Beş üyeli halkalı karbonat tekrarlanan ünitelerinden meydana gelen bu polimer kolayca hidrolize uğrayarak suda çözünmeyen bir polimer olan polimetilolü verir.

Ana zincirdeki her karbon atomunda hidroksi grubu taşıdığından bu polimer yapısı bakımından “Across” adı ile de bilinen Fischer'in sunni şekerine benzemektedir. Fakat moleküler arası hidrojen köprü bağları nedeniyle polimetilol tıpkı selülozda olduğu gibi suda çözünmez.

PVCB'nin homo ve kopolimerlerinin halkalı karbonat içeren diğer halkalı polimerlerin uygulama alanlarında kullanılması beklenmektedir. Halkalı karbonat gruplarını içeren polimerlerin bir büyük uygulama alanı aminlerle oda sıcaklığında üretilen yapılarını vermek üzere çok hızlı reaksiyona girmesine dayanır. Ancak bu monomer (VCB) sentez ve saflaştırılmasındaki zorluklar nedeniyle çok pahalıdır. VCB'nin polimerleştirilmesi Field ve Schaeffgen tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu araştırmacıların bulgularına göre klor içeren safsızlıklar polimerleşmeye olumsuz yönde etki ederki bu muhtemelen bu maddelerin yüksek zincir transfer etkisinden ileri gelmektedir. Bundan başka bu monomerin 40 °C'nin üzerindeki sıcaklıklardaki polimerleşmesi karbonat grubu üzerinden meydana gelen yan reaksiyonlar nedeniyle renkli ürünler vermektedir. Renklenmenin önüne geçmek için Krebs ve Schneider tarafından radyasyonla başlatmaya dayanan bir yol tarif edilmiştir. Ayrıca VCB'nin muhtelif vinil monomerleri ile kopolimerleşmesi pek çok yayında konu edilmiştir. Hayashi ve Smets VCB'nin MMA, vinil klorür, vinil asetat, N-vinil pirolidon, stiren ve maleik anhidrit monomerleri ile kopolimerlerini sentezlemiştir. Farklı araştırma grupları tarafından N-vinil-N-metil asetamid ve N-vinil-2-pirolidon monomerleri ile kopolimerleşme reaksiyonları incelenmiştir.

Bu çalışmada, VCB'nin oda sıcaklığında redoks başlatıcılı RAFT yöntemiyle polimerleşmesini inceledik. Görülmüştür ki zincir transfer ajanı olarak fenasil morfolin ditiyokarbamat kullanıldığında NMP-H₂O (6/1 v/v) çözücü karışımında tersiyer amin-persülfat redoks çifti oda sıcaklığında polimerleşmeyi etkin bir şekilde başlatmaktadır. Bu şartlarda polimerleşmenin hızlı ve monomer konsantrasyonuna göre birinci mertebeden bir kinetiğe göre yürüdüğü ($k = 2.87446$) belirlenmiştir. FT-IR ve ¹H-NMR spektrumları elde edilen polimerlerin saf PVCB yapısında olduğunu göstermiştir. Buradaki polimerleşmenin yaşayan türden olduğu stiren ve MMA kullanılarak foto-inferter teknikle gerçekleştirilen zincir uzatma testleri ile kanıtlanmış ve PVCB-*b*-PMMA ve PVCB-*b*-PS blok kopolimerleri elde edilmiştir.

Bu çalışmada ayrıca PVCB'den hidrolizle saf polimetilol elde edilmesi için alternatif bir hidroliz yolu olarak amonyağın kullanıldığı bir aminoliz prosesi ortaya konmuştur. Bu polimerin yegane çözücüsü % 50 hidrazin hidrat çözeltisidir, başka hiçbir organik çözücüde çözünmez. Çalışmalarımız sırasında bu polimerin fosforik asitte (80-83 %) çözünebildiği görülmüştür ki bu uygulama açısından oldukça önemlidir.

PREPARATION OF HOMO COPOLYMERS OF VINYLENE CARBONATES OF CONTROLLED POLYMERIZATION TECHNIQUES

SUMMARY

Many of the functional groups currently in use have limitations in terms of reactivity or may have environmental or other hazards associated with them. Thus, the development of new functional groups for polymers is an active area of investigation in polymer science. Increasing attention is being devoted to the preparation of polymers containing five-membered cyclic carbonate groups.

Polymers or oligomers containing five-membered cyclic carbonates have been active area of research due to not only their easy synthesis by reaction of epoxy compounds with CO_2 , but also fast reaction of the carbonate group with nucleophiles such as amines. A number of monomers with vinyl and cyclic carbonate units have been prepared from corresponding epoxy monomers such as glycidylmethacrylate, glycidylacrylate and vinylglycidyl ether and their copolymerization with various comonomers have been investigated. The cyclic carbonate group is highly polar. A primary interest is motivated by the reaction of cyclic carbonates with amines, yielding hydroxy urethanes without the use of the relatively more hazardous isocyanates. Depending on the functionality of the cyclic carbonate and amine-bearing materials, either linear or cross-linked polyurethanes can be produced. While these polymers have not yet achieved commercial significance, research is being devoted to methods for preparing polymers or oligomers containing cyclic carbonate groups as well as studying their applications in thermoplastic and thermosetting systems.

Several methods are used to synthesize five-membered cyclic carbonates. The most common involves the reaction of an oxirane with carbon dioxide. This reaction is highly facile and can be conducted at both atmospheric and elevated pressures with high yields. This reaction is frequently used to convert polyfunctional epoxy resins to polyfunctional cyclic carbonate resins.

One of the most common and versatile methods for preparing cyclic carbonate functional polymers is the free radical homo- or copolymerization of an unsaturated monomer containing the cyclic carbonate functionality. Several monomers have been prepared and explored as a route to cyclic carbonate functional polymers including 2,3-carbonatopropyl methacrylate and acrylate, vinylene carbonate, glycerin carbonate vinyl ether, and vinyl ethylene carbonate. An alternative approach is to convert epoxide groups in an epoxy functional oligomer or polymer to cyclic carbonate groups via the reaction with CO_2 .

Since the reaction of cyclic carbonates and amines is relatively rapid at room temperature, mixtures of cyclic carbonate functional polymers and polyfunctional primary amines may have a short pot-life. Blocking the amine functionality should help improve the stability of the coating mixture. One method is to employ ketimine blocked amines. The ketimine groups revert to amines either through hydrolysis or upon baking. The resulting amine group can then rapidly react with the cyclic carbonate.

An isocyanate prepolymer was first prepared by the reaction of an excess of diisocyanate, with polyols and an acid functional diol, then reacting the prepolymer with glycerin carbonate. The carboxylic acid groups were then neutralized and the polymer dispersed in water. The dispersion was then mixed with a polyfunctional amine and cured to yield a “soft-feel” coating. While these polymers have not yet achieved commercial significance, research is being devoted to methods for preparing polymers or oligomers containing cyclic carbonate groups as well as studying their applications in thermoplastic and thermosetting systems. Lee and coworkers prepared linear poly(hydroxyurethanes) from the reaction of the bis(cyclic carbonate) derived from a bisphenol-S-diglycidyl ether resin with a variety of diamines. Thermal stability of the poly(hydroxyurethanes) was affected by the structure of the diamine with the polymers based on aromatic diamines having the highest thermal stability. The polymers were also insoluble in most organic solvents due to their high polarity and hydrogen bonding. Another interesting monomer is vinylene carbonate (VCB) whose polymers and copolymers have similar applications. While polymers or copolymers of vinylene carbonate do not contain pendant cyclic carbonate groups per se, vinylene carbonate polymers do have similar applications to those where the cyclic carbonate group is actually pendant to the polymer backbone. Despite low polymerization of 1,2-disubstituted ethylenes, this monomer is able to polymerize by radical initiation.

Synthesis and radical polymerization of vinylene carbonate (VCB) was first reported by Newman and Addor in 1955. Their procedure based on monochlorination of ethylene carbonate and followed dehydrochlorination is still major synthetic route for vinylene carbonate. Its polymer consisting of five membered cyclic carbonate repeating units, easily hydrolyze to give a water insoluble polymer, polymethylol. Having hydroxyl group in each carbon atom of the repeating unit, this polymer is structurally similar to Fisher’s artificial sugar or so called Across. By virtue of extensive intermolecular hydrogen bonding, polymethylol is insoluble in water, as in the case of cellulose.

The parent polymer, poly(vinylene carbonate) or its copolymers have similar potential applications in the areas where cyclic carbonate functional polymers are used. One major application of the polymers with cyclic carbonate groups is based on the rapid reaction with amines yielding urethane structures at room temperature. However, the monomer vinylene carbonate is very expensive due to difficulties in its synthesis and purification. Polymerization of vinylene carbonate has been investigated in detail by Field and Schaeffgen. They found that, chlorinated impurities are detrimental in the polymerization, presumably owing to their extensive chain transfer effects. Moreover, the polymerization temperatures above 40 °C yield colored polymers due to side reactions via carbonate group. Krebs and Schneider described radiation initiation method to avoid colorization of the polymer. Copolymerization of vinylene carbonate with various vinyl monomers has been reported in many papers. Hayashi and Smets reported the copolymerization of vinylene carbonate with methyl methacrylate, vinyl chloride, vinyl acetate, vinyl pyrrolidone, styrene, and maleic anhydride. The copolymerization with other vinyl monomers such as styrene, *N*-vinyl-2-pyrrolidone and *N*-vinyl-*N*-methyl acetamide has been studied by different groups. Vinylene carbonate appears to be one of the few highly reactive 1,2-disubstituted vinyl monomers. Thus, it can be readily homopolymerized and copolymerized with a wide variety of comonomers. Unfortunately, the synthesis and purification of the monomer is not easy and may preclude its being available in commercial quantities.

Cyclic carbonates groups of poly(vinylene carbonate) can easily react with amino groups and yield carbamate under mild conditions. Thus, polymer derived from vinylene carbonate have been used as reactive supports for enzyme immobilization. Aminolysis and hydrolysis are two of the most important reactions in the course of enzyme immobilization onto the supports containing cyclic carbonate groups. Kinetics of mechanisms of the reactions between cyclic carbonate and amine, as well as water, are the useful knowledge for synthesis and applications of the supports containing cyclic carbonate groups.

In the present work we have described a redox initiated RAFT process for the polymerization of vinylene carbonate at room temperature. Polymerization isn't used with polymerization by nitroxide process because the polymerization temperatures above 40 °C yield colored polymers due to side reactions via carbonate group. Whereas, polymerization by nitroxide NMP requires high temperature. It was demonstrated that, tertiary amine-persulfate redox couple is efficient to initiate the polymerization in NMP-H₂O (1/6 v/v) mixture, using phenacyl morpholine dithiocarbamate as transfer agent at room temperature. This solvent yielded nearly homogeneous solution of the reaction components and the solution remained homogeneous throughout the reaction. Polymerization was demonstrated to be reasonably fast as inferred from noticeable increase in viscosity of the solution. No brown color was observed in these conditions and the polymer isolated was completely soluble in DMF and NMP. The polymerization was determined to be fast and proceeds with first order kinetics ($k = 2.87446$) with respect to the monomer concentration. Polymerization kinetics of vinylene carbonate was followed in a similar experimental setup in which aliquots taken at appropriate time intervals and masses of the products isolated by precipitating in methanol were used to construct conversion-time plots of the polymerization. Another result obtained from the kinetic experiments the molecular weight will increase depending on the duration of polymerization. Depending on the GPC curves approximately linear change in the molecular weight shows that the transformation. GPC measurements in this solvent for the polymer was only soluble in DMF. Due to increasing viscosity, polydispersity reaches very high values. The results from GPC show that chain transfer polymerization isn't taken a very controlled. Therefore, polymerization is carried out in lower monomer concentrations. FT-IR and ¹H-NMR of the resulting polymers revealed pure poly(vinylene carbonate) structure. Livingness of the polymerization was evidenced by chain extension with styrene and MMA by photo – transfer technique to give corresponding block copolymers, PVCB-*b*-PMMA, PVCB-*b*-PS.

In this work, we have also described aminolysis process an alternative hydrolysis method of poly(vinylene carbonate) for preparing pure polymethylol. The polymerization did precede in 15-30 % urea solutions at room temperature, but gave voluminous precipitated within 1h. The only solvent of this polymer is the 50 % aqueous hydrazine solution. There is no any other organic solvent for this polymer. During our studies we noticed that, it is soluble in phosphoric acid (80-83 %), which is important for application viewpoints. So that the polymer fibers can be obtained and can probably be used in medicine for the biocompatible.

1. GİRİŞ

1920'li yıllarda Staudinger'in molekül ağırlığı 10000'den daha yüksek makromokülleri polimer olarak tanımlamasından sonra polimer kimyası alanındaki önemli bir gelişme de 1950'li yıllarda Szwarc tarafından yaşanan polimer tanımının getirilmesi olmuştur. 1960'lı yıllarda ise Ziegler ve Natta olefin polimerizasyonuna yapmış oldukları katkılardan dolayı kimya nobel ödülüne layık görülmüştür. Bundan sonraki süreçte çalışmaların sayısı hızla artmış ve birçok sentetik polimer üretilmiştir. Polimer esaslı malzemeler alternatif diğer malzemelere göre daha hafif ve ucuz, kolay şekillendirilebilen, kimyasal tepkimelere ve fiziksel aşınmalara karşı dirençli daha dayanımlı olmalarından dolayı tercih edilmektedirler. Ancak istenilen amaca uygun nitelikler çoğu zaman bir homopolimer ile sağlanamamaktadır. Dolayısıyla polimere istenilen özelliklerin kazandırılabilmesi için bu nihai üründe bir değişikliğe ihtiyaç duyulmaktadır. Bu kapsamda iki veya daha fazla monomerin kopolimerleştilmekte veya ilave bir reaksiyon ile polimer yapısına yeni bir fonksiyonel grup kazandırılmaktadır. Kopolimerleşme ile herhangi bir polimerin sahip olduğu özellik bir diğer polimerin farklı özellikleriyle birleştirilerek istenilen amaca uygun hale getirilir [1].

Polimer alanındaki ilham verici buluşlara paralel olarak üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip yeni tip polimerlerin üretilmesi de kaçınılmaz olmuştur. 1990'lı yıllarda ortaya çıkan ve istenen zincir uzunluğunda polimer üretilmesine imkan veren yeni yaşayan/kontrollü radikal polimerleşme teknikleri şimdiye kadar elde edilmesi mümkün olmayan yepyeni polimer yapılarının elde edilmesine olanak sağlamıştır. Bu tekniklerden atom transfer radikal polimerleşme (ATRP) yöntemi akrilik ve stirenik monomerlere uygulanabilirken vinil esterlerinin polimerleştirilmesinde kullanılamamaktadır. İstenen molekül ağırlığında ve dar bir molekül ağırlığı dağılımında polimer elde edilmesi bu yöntemin büyük bir avantajıdır. Ancak, ATRP yönteminde kullanılan ligand-bakır kompleksinin ortamdan uzaklaştırılması oldukça önemlidir ki; ATRP metodunun endüstriyel olamamasının da en önemli neden olarak gösterilebilir. ATRP ortamından bakırın giderilmesi ve dolayısıyla ATRP'nin

endüstriyel yönden uygulanabilir bir proses olması amacıyla bir çok farklı strateji ortaya konmuştur. Bu alandaki gelişmelere bakıldığında 2010 yılında, Bıçak ve Cantürk tarafından bu soruna, metalik çinko kullanılarak ATRP ortamındaki bakırın elementel bakıra indirgenmesiyle, kalıcı bir çözüm getirildiği görülmektedir [2].

Olefinler dışında hemen hemen bütün vinil monomerlerinin kontrollü olarak polimerleşmesine imkan veren, radikal katılma-ayrışma zincir transfer (RAFT) polimerleşme tekniği ise zincir transfer mekanizmasına göre çalışmaktadır. Bu tekniğin olumsuz yanı ise her transfer reaktifinin zincir büyümedeki kontrol etkisinin monomerden monomere farklılık göstermesidir.

Biz buradaki çalışmamızda şimdiye kadar literatürde bilinmeyen yeni bir yöntemle vinilen karbonatı polimerleştirebileceğimizi keşfettik. Yaptığımız araştırmalarda vinilen karbonatın 40 °C'nin üzerinde polimerletirilemediği , polimerleşme reaksiyonunun 40 °C'de gerçekleştirildiğinde, beyaz renkte olması gereken poli(vinilen karbonat)'ın renginin değiştiği bilgisine ulaştık ve denemelerimizde bilginin doğruluğunu gözlemledik. Hatta polimerleşme reaksiyonunun sıcaklığını 60-70 °C'ye çıkardığımızda yan reaksiyon meydana gelmesinin bir sonucu olarak polimer renginin daha da koyulaştığını gözlemledik. Ayrıca yaptığımız denemelerle vinilen karbonatın günümüz kontrollü polimerleşme tekniklerinden olan ATRP ile polimerleştirilemediğini gördük. Bu denemelerin sonunda vinilen karbonatın düşük sıcaklıkta yapısında kararır olmadan yeni bir yöntemle sentezlememiz gerektiğinin farkına vardık. Bu amaçla vinilen karbonat çözelti polimerizasyonu yöntemi ile oda sıcaklığında radikal olarak polimerleştirildi. Elde edilen poli(vinilen karbonat)'ın yine aynı nedenlerden düşük sıcaklıkta hidrolizi gerçekleştirilerek yapısal kusur içermeyen polimetilol sentezlendi. Elde edilen polimerin hidrolizi literatürdeki hidroliz yöntemlerinden farklı bir şekilde aminoliz ile gerçekleştirildi. Ayrıca hidroliz işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirilerek herhangi bir renklenme gözlenmeden kar beyazı renğinde polimetilol elde edildi. Çalışmamızın devamında elde edilen poli(vinilen karbonat)'ın , komonomer olarak metilmetakrilat ve stiren kullanılarak blok kopolimerleri elde edilmiştir. Böylece yüksek sıcaklıklarda polimerleştirilemeyen vinilen karbonatın oda sıcaklığında polimerleşmesi mümkün hale gelmiş ve blok kopolimerlerinin elde edilmesi mümkün hale gelmiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1 Polimerizasyon

Çok sayıda aynı veya farklı atomik grubun kimyasal bağlarla, az ya da çok düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli ve yüksek molekül ağırlıklı bileşiklere “polimer” denmektedir. Polimer çok sayıda “mer” ya da “monomer” adı verilen basit terimlerden oluşmaktadır.

Polimerler amaca uygun olarak aşağıdaki gibi sıralanmaktadır :

- Molekül ağırlığına göre : Oligomer, Polimer
- Doğada bulunup bulunmamasına göre : Doğal, Sentetik
- Kimyasal bileşimlerine göre : Organik, Anorganik
- Monomer yapısına göre : Homopolimer, Kopolimer
- Polimer zincir yapısına göre : Lineer, Dallanmış, Çapraz bağlı
- Sentez yöntemine göre : Kondenzasyon, Katılma
- Isı ve çözücülere karşı gösterdikleri davranışa göre : Termoset, Termoplastik
- Fiziksel durumlarına göre : Amorf, Kristalin, Yarı kristalin
- Kullanım yerlerine göre :Kaplama, Yapıştırıcı, Kauçuk

Polimerlerin yapısı, monomer birimlerinin çeşitliliğine göre farklılık göstermektedir. En basit polimer türü, aynı monomerdan oluşan “homopolimer”dir. Homopolimer doğrusal, dallanmış ya da üç boyutlu yapıda olabilir. İki ya da daha fazla monomerdan meydana gelen polimerler ise “kopolimer” olarak adlandırılırlar. Kopolimerler ise kendisini oluşturan monomer birimlerinin dizilişine göre blok, rastgele (random), graft (aşı) kopolimer biçiminde olabilirler.

Monomerlerin polimerlere dönüştürülmesi kimyasal olarak zincir (katılma)

polimerizasyonu ve kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu olmak üzere başlıca iki şekilde yapılmaktadır.

2.2 Polimerizasyon Reaksiyonları

Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler mekanizmalar göz önüne alındığında;

1. Kondenzasyon (basamaklı) Polimerizasyon
2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

2.2.1 Kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri, benzer ya da farklı en az iki fonksiyonlu gruba sahip monomerlerin reaksiyona girerek genellikle su gibi küçük bir molekülün ortamdaki ayrılması ile elde edilmektedirler. Kondenzasyon polimerizasyonunun en önemli koşulu monomerlerin iki ya da daha fazla fonksiyonel grup içermesidir. OH, COOH, NH₂ gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme gibi reaksiyonlarla genellikle H₂O, NH₃, CO₂, N₂ gibi küçük molekülleri çıkararak kondenzasyon polimerlerini meydana getirmektedirler.

Kondenzasyon polimerizasyonu “basamaklı polimerizasyon” olarak da adlandırılmaktadır. Çünkü bu tip polimerizasyonda önce monomerler birleşerek dimerleri meydana getirmekte, monomer dimerle birleşerek trimeri oluşturmakta ve böylece polimerin zincir boyu uzamaktadır. Bu özellik kondenzasyon polimerizasyonu ile zincir polimerizasyonu arasındaki en önemli farktır.

Kondenzasyon reaksiyonlarının diğer bir özelliği ise geri dönüşümlü (reversible) olmasıdır. Reaksiyon ürünlerinin ortamdaki uzaklaştırılması ile reaksiyon polimer uçlarına kaymakta ve böylece polimerin molekül ağırlığı artmaktadır.

2.2.2 Zincir (katılma) polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonunda monomerler doğrudan birbirlerine katılarak makro molekül zincirini oluşturmaktadırlar. Zincir taşıyıcı bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen bir aktif ara ürün de olabilir. Bu tip polimerizasyonda doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinil klorür gibi vinil monomerlerinin polimerizasyonu söz konusudur. Oluşan

serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılmakta ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal vermektedir. Çok kısa bir süre içinde birçok monomer molekülü büyümekte olan zincire katılmakta ve bu süre sonunda yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler elde edilmektedir.

2.2.2.1 İyonik zincir (katılma) polimerizasyonu

Büyüyen aktif merkezin özelliklerine bağlı olarak iyonik polimerizasyon anyonik ve katyonik polimerizasyon olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Polimerizasyonun türü monomerin yapısına bağlıdır. Bu polimerizasyonda monomer molekülleri zincir uçlarındaki iyonik aktif merkezlere katılarak polimer molekülünü büyütmektedirler. İyonik polimerizasyonda anyon ya da katyon üretici katalizörler kullanılmaktadır. Anyon üretici katalizörler monomer üzerinde karbanyon iyonu üreterek iyonik polimerizasyona, katyon üretici katalizörler ise karbonyum iyonu üreterek katyonik polimerizasyona neden olmaktadır. Bir monomerin hangi iyonik polimerleşme yöntemi ile polimerleşeceği monomer üzerindeki yan gruba (-R) bağlıdır.

Yan grup nitril (CN), nitro (NO₂), halojen ve karbonil (ester, keton, asit veya aldehit) gibi elektron çekici özellikte ise karbon-karbon çift bağındaki elektron yoğunluğunu azaltarak anyonik başlatıcının etkisini kolaylaştırmaktadır.

Monomerde alkoksi, alkil, alkenil, 1,1-dialkil, fenil gibi elektron verici yan grup bulunduğunda, karbon-karbon çift bağındaki elektron yoğunluğu artmakta ve katyonik başlatıcının etkisi kolaylaşmaktadır.

Anyonik polimerizasyonu başlatmada alkali metaller, Grignard bileşikleri (RMgX; R= alkil/aril, X= halojen) gibi kimyasal maddeler veya iyonlaştırıcı ışınlar kullanılmaktadır. Katyonik polimerizasyonda ise kuvvetli asitler (H₂SO₄, HNO₃ gibi) ve lewis asitleri (AlCl₃, BF₃: su ve metanol gibi yardımcı katalizörlerle reaksiyona girerek etkinleşirler) kullanılarak başlatılmaktadır.

2.2.2.2 Radikal zincir (katılma) polimerizasyonu

Serbest radikal ya da radikal, bir ya da daha çok ortaklanmamış elektron ihtiva eden atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller pozitif ya da negatif yük taşımadıkları halde, ortaklanmamış elektronları ve tamamlanmamış oktetlerinden olayı çok etkin

taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü ve izole edilemeyen ara ürünlerdir.

Zincir polimerizasyonu radikaller üzerinden yürüyen bir polimerizasyondur. Bu tip polimerizasyonda radikalik başlatıcılarla aktif merkez oluşmakta ve kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak polimer zinciri meydana gelmektedir. Polimerizasyon 3 aşamada gerçekleşmektedir.

Başlama Basamağı

Bu basamakta monomer molekülleri termal, fotokimyasal ya da monomerle birleşerek radikal meydana getirecek başlatıcı ilavesi ile radikaller meydana getirmektedir.

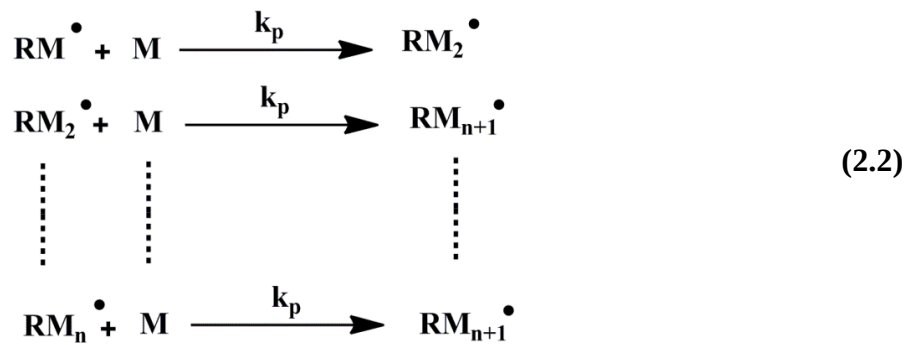
Radikal polimerizasyonunda başlama basamağındaki reaksiyonlar şu şekildedir:



Burada I: başlatıcı, R: radikal, M: monomer, M :zincir başlatıcı monomer molekülü, k_i : başlama hız sabiti ve k_p çoğalma hız sabitidir.

Coğalma Basamağı

Bu basamakta monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla diğer monomere katılmakta ve polimer zinciri hızla büyümektedir.



Verilen seri reaksiyonlarda kararlı hal yaklaşımına göre her basamakta “ k_p ” eşit kabul edilmektedir.

Sonlanma Basamağı

Radikaller çok aktif bileşikler olup, radikal konsantrasyonu fazla olduğunda radikallerin karşılıklı reaksiyona girme ihtimali olmakta ve kısa zincirler meydana gelmektedir. Uzun zincir elde etmek için radikal konsantrasyonu düşük olmalıdır. Polimerleşmenin durması birkaç yolla gerçekleşmektedir.

1. İki aktif zincirin birbirine etkisi ile: iki aktif uç birbirine bağlanarak daha uzun bir zincir meydana getirmektedir.



2. Orantısız Sonlanma : Eğer bir Hidrojen atomu bir radikalden diğerine geçer ve iki polimerden birinin ucunda olefinik bir çift bağı, diğerinde de doymuş bir bağı meydana gelirse bu tip sonlanma olayına orantısız (disproporsinasyon) sonlanma denir ve bu tip sonlanma ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Sonlanma basamağı reaksiyon ortamının durumuna göre monomere, çözücüye ya da başlatıcıya zincir transferi ile sonlanma basamaklarını da içermektedir.

Radikal polimerizasyonunda reaksiyon kinetiği için ifade aşağıdaki gibidir.

$$R_p = -d[M]/dt = k_p(f.k_i/k_t)^{0.5} [M] [I] \quad (2.5)$$

Burada R_p polimer oluşum hızını, $[M]$ ve $[I]$ sırasıyla monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarını, f başlatıcının etkinlik kesrini, k_i , k_p ve k_t sırasıyla başlama, çoğalma ve sonlanma hız sabitlerini, t ise zamanı göstermektedir.

Denklem 2.5 'deki hız sabitleri daha basit bir gösteriş için tek bir hız terimi, k içinde toplanır ve başlatıcı konsantrasyonunun zamanla çok fazla değişmediği varsayılırsa ifadenin integrasyonu ile denklem 2.6'daki ifade elde edilmektedir.

$$\ln ([M_0]/[M]) = k.[I]^{0.5}.t \quad (2.6)$$

Bu ifadede, $[M_0]$ monomerin başlangıçtaki konsantrasyonudur.

Polimerizasyon ortamına bazı maddelerin katılmasıyla reaksiyon yavaşlatılabilmekte hatta durdurulabilmektedir. Polimerleşmeyi tamamen önleyen maddelere “inhibitör” denmektedir. Özellikle monomerlerin taşınması ve depolanması sırasında polimerleşmeyi önleyen inhibitörler hidrokinon ve difenil amindir.

Polimer üretimine başlamadan önce inhibitörlerin destilasyon, ekstraksiyon gibi yöntemlerle ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Oksijen de birçok serbest radikal polimerizasyonunda inhibitör olarak rol almaktadır.

2.3 Polimerizasyon Prosesleri

Monomerlerden polimerlerin fiziksel olarak elde edilmesinde kullanılan polimerizasyon tekniklerine “polimerizasyon prosesleri” denir ve endüstriyel üretimde genellikle dört teknik kullanılır.

1. Kütle Polimerizasyonu
2. Çözelti Polimerizasyonu
3. Süspansiyon Polimerizasyonu
4. Emülsiyon Polimerizasyonu

2.3.1 Kütle polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonunda monomer, uygun bir başlatıcı ile belirli bir sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Prosesin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin elde edilebilmesidir. Proseste polimerizasyon sonucu oluşan ürün, kendi monomerinde çözünebilir, herhangi bir saflaştırma ve ayırma prosesi gerektirmez.

Kütle polimerizasyonunda polimerizasyonu sıcaklığına uygun bir katalizör seçilmelidir. Potasyum persülfat 40-80 °C, benzoil peroksit 60-90 °C, asetil peroksit 40-50 °C, kumin hidroperoksit 50-100 °C, di-t-butil peroksit 80-150 °C, 2,2-azobisisobutironitril 30-100 °C, t-butil perbenzoat 90-100 °C aralıklarında katalizör olarak kullanılmaktadır.

Bu prosesin en önemli dezavantajı, ortaya çıkan ısının ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılamaması ve dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Prosesin diğer bir dezavantajı ise, vinil monomerlerinin polimerleştirilmesinde büyük güçlükler göstermesidir. Vinil monomerlerinde polimerizasyon oldukça ekzotermik

olduğundan kütle polimerizasyonu güç olur. Bu monomerlerin polimerleşme proseslerinin başlarında bile viskozitede büyük artışlar olduğundan ısı transferi güçleşmekte ve buna bağlı olarak ani patlamalar meydana gelebilmektedir.

Kütle polimerleşmesinin endüstriyel açıdan erimiş polimerin doğrudan kullanıma alınabilmesi gibi kolaylıkları vardır. Örneğin metilmetakrilatın veya uygun bir polimer-monomer karışımının doğrudan bir kalıpta polimerleştirilerek kullanılabilmesi (plastik diş yapımı) gibi uygulamalarda, kütle polimerizasyonu kullanılmaktadır . Kütle polimerizasyonu endüstriyel olarak kesikli (kalıp içinde) ve sürekli polimerizasyon olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir.

2.3.2 Çözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunda, polimerizasyon uygun bir çözücü ya da seyreltici içinde gaz, sıvı veya katı fazların bulunabileceği homojen ya da heterojen ortamlarda yürütülerek kütle polimerizasyonunda karşılaşılan sıcaklık sorunu ortadan kaldırılmaktadır. Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı bulunmaktadır ve monomer reaksiyona katılmayan bir çözücü içinde polimerleştirilmektedir. Böylece çözücü, polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşmekte, karıştırma kolaylaşmakta ve dolayısıyla daha etkin bir ısı transferi sağlanmaktadır.

Polimerizasyonda kullanılan çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözerse, polimerizasyon homojen bir ortamda başlar, ilerler ve sonlanır. Buna “homojen çözelti polimerizasyonu” denir.

Çözücünün monomeri çözüp, polimeri çözmemesi durumunda ise ortamda çözünmeyen toz halinde polimer bulunur. Bu tür çözelti polimerizasyonuna “heterojen çözelti polimerizasyonu” denir.

Çözelti polimerizasyonu prosesinin en önemli avantajı, çözücü veya seyreltici etkisiyle ortam viskozitesinin düşük olması ve böylece ısı kontrolünün kolaylıkla yapılabilmesidir. Ancak çözücü kullanımıyla polimerizasyon hızının yavaşlaması ve çözücüye zincir transfer reaksiyonları sonucu molekül ağırlığında önemli orandaki düşme bu yöntemin dezavantajlarıdır. Ayrıca çözücü seçimi oldukça önemlidir. Aksi halde, yanlış çözücü seçimi kirlilik oluşturması nedeniyle dezavantaja neden olabilmektedir.

2.3.3 Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu, monomer ile karışmayan bir sıvı içerisinde monomerin dağılıp asılı tutulması şeklinde gerçekleşmektedir. Bu proses de su en çok kullanılan sıvıdır ve monomer su içinde damlalar halinde dağılmakta yani monomerin suda süspansiyonu meydana gelmektedir.

Süspansiyon polimerizasyonu, poli(metakrilat), poli(vinil klorür), polistiren ve iyon değiştirme reçineleri gibi ticari polimerlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir heterojen polimerizasyon tekniğidir. Süspansiyon polimerizasyonu düzgün küresel tanecik oluşturmaya nedeniyle “boncuk” ya da “inci polimerizasyonu” olarak da isimlendirilmektedir [3]. Süspansiyon polimerizasyonunda sürekli karıştırma ile monomer suda asılı halde durmakta ve böylece birbiri ile karışmayan monomer fazı ve su fazı olmak üzere iki ayrı faz meydana gelmektedir. Suda çözünen monomerler hariç diğer monomerlerde genellikle sürekli faz olarak su kullanılır. Suda çözünen monomerler de ise monomerin çözünmediği bir organik madde kullanılmakta ve bu durumda proses “ters faz süspansiyon polimerizasyonu” olarak isimlendirilmektedir. Polimerleşme sırasında sürekli karışma ile süspansiyonun devamı sağlanmakta ve buna ek olarak damlaların kalıcılığını kararlı kılmak için süspansiyon kararlı kılıcılar kullanılmaktadır. Şartlar ayarlanarak 50-1000 µm çapında gözenekli veya gözeneksiz mikrokürelerin sentezi mümkün olmaktadır [4]. Partikül çapı ortamın karıştırma hızına bağlı olarak değiştirilebilmektedir.

Polimerleşme ortamı viskozitesinin düşük olması dolayısıyla ısı aktarımının kolay olması, sıcaklık kontrolünün kolay yapılabilmesi ve homojen bir molekül ağırlığı dağılımı elde edilebilmesi süspansiyon polimerizasyonunun avantajlarıdır. Bununla birlikte süspansiyon polimerizasyonunda reaksiyon alanı küçük damlalara bölündüğünden ısı daha kolay uzaklaştırılabilmektedir [5]. Ayrıca organik çözücü kullanılmaması, suyun ucuz olması yanında patlayıcı ve toksik etkisinin olmaması süspansiyon polimerizasyonunun endüstriyel olarak kullanımını arttırmaktadır. Sürekli karıştırma, süzme, yıkama, kurutma gibi işlemler gerektirmesi, suyun ve süspansiyon kararlı kılıcılarının polimerden uzaklaştırılması zorunluluğu, ortamdaki maddelerin ürünü kirletmesi, veriminin düşük olması ve tane boyu dağılımının dar olması bu polimerizasyonun deavantajlarıdır.

2.3.4 Emülsiyon polimerizasyonu

Uygun emülsiyon yapıcılar yardımı ile suda çözünmeyen bir monomerin su içinde emülsiyon halinde dağılarak polimerleştirilmesi yöntemidir. Emülsiyon polimerizasyonunda polimerizasyon yüzey aktif maddelerin varlığında oluşturulan miseller içinde yürüdüğü için emülsiyon polimerizasyonu kinetiği süspansiyon polimerizasyonu kinetiğinden farklıdır [6].

Emülsiyon polimerizasyonunda ortamda; su, monomer, misel yapıcı ve başlatıcılar bulunmaktadır. Emülsiyon polimerizasyonunda birbiri ile karışmayan iki faz söz konusudur. Çözünmüş halde başlatıcı ihtiva eden monomer fazı su fazı içinde emülsiyon halinde dağılmaktadır. Monomer fazı çeşitli emülsiyon yapıcı maddelerin yardımıyla dağıtma fazı içinde emülsiyon halinde tutulmaktadır. Ancak emülsiyon polimerizasyonunun mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Bunun nedeni emülsiyon sisteminde yer alan maddelerin fazlalığı, çeşitli fiziksel ve kimyasal olayların aynı sistem içinde gerçekleşmesidir [7].

Emülsiyon polimerlerinin endüstriyel ölçüdeki ilk üretimi 1930-1935 yılları arasında gerçekleşmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu ile butadien ve izopropen gibi konjuge dienler, vinil asetat, vinil klorür, çeşitli akrilatlar, metakrilatların polimerizasyonu ve bu monomerlerin farklı kopolimerleri üretilmektedir [8].

Emülsiyon polimerizasyonu zincir radikal polimerizasyonu için eşsiz bir örnektir. Süspansiyon polimerizasyonuna benzemekle beraber reaksiyon mekanizması ve karakterleri bakımından molekül ağırlığının polimer parametrelerine bağlılığı, kullanılan başlatıcının çeşidi gibi farklılıklar söz konusudur.

Emülsiyon polimerizasyonunun kütle, çözelti ve süspansiyon polimerizasyonuna karşı bazı üstünlükleri şunlardır:

- Diğer proseslerde genellikle polimerizasyon hızıyla ortalama molekül ağırlığı azalmasına rağmen emülsiyon polimerizasyonunda yüksek polimerizasyon hızı ile çok daha yüksek molekül ağırlığına sahip olan polimer elde edilebilmektedir.
- Emülsiyon polimerizasyonunda reaksiyon sıcaklığı oldukça düşüktür. Dolayısıyla sıcaklık kontrolü kolaylıkla yapılabilir.
- Ortamın viskozitesi düşük olduğu için karıştırma ve buna bağlı olarak ısı transferi daha kolaydır dolayısıyla ürün transferi kolaylıkla yapılabilir.

Dağıtma ortamı olarak genellikle su kullanıldığından maliyeti az ve daha sağlıklı bir yöntemdir.

Birçok uygulamada ürün, sentetik lateks olup, doğrudan kullanılır. Boya, yüzey kaplama, yapıştırıcılar, lateks köpük, kauçuk gibi uygulamalar örnek verilebilir.

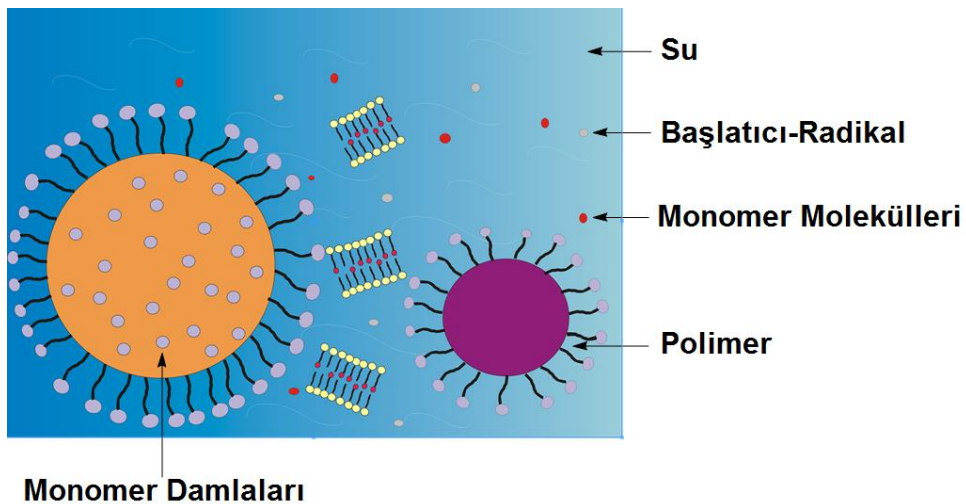
Diğer proseslere göre daha çok katkı maddesi kullanılması, ayrıca katı ürün isteniyorsa emülsiyon ortamından ürünün eldesi için ayırma, saflaştırma, kurutma gibi ek işlemler gerektirmesi emülsiyon polimerizasyonunun diğer proseslere göre dezavantajlarıdır.

Emülsiyon polimerizasyonu reaksiyon ortamı ve reaksiyon kinetiği bakımından başlıca 3 şekilde olmaktadır.

- 1) Klasik (makro) Emülsiyon Polimerizasyonu
- 2) Ters (inverse) Emülsiyon Polimerizasyonu
- 3) Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu

2.3.4.1 Klasik (makro) emülsiyon polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonu, bir emülgatör sulu çözeltisinde, bir monomer veya monomer karışımının serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleşmesidir. Bu polimerizasyonun gerçekleştirilmesinde su, monomer, emülgatör, başlatıcı ve zincir transfer ajanları, tampon ve bazen çekirdek bir lateks kullanılmaktadır (Şekil 2.1).

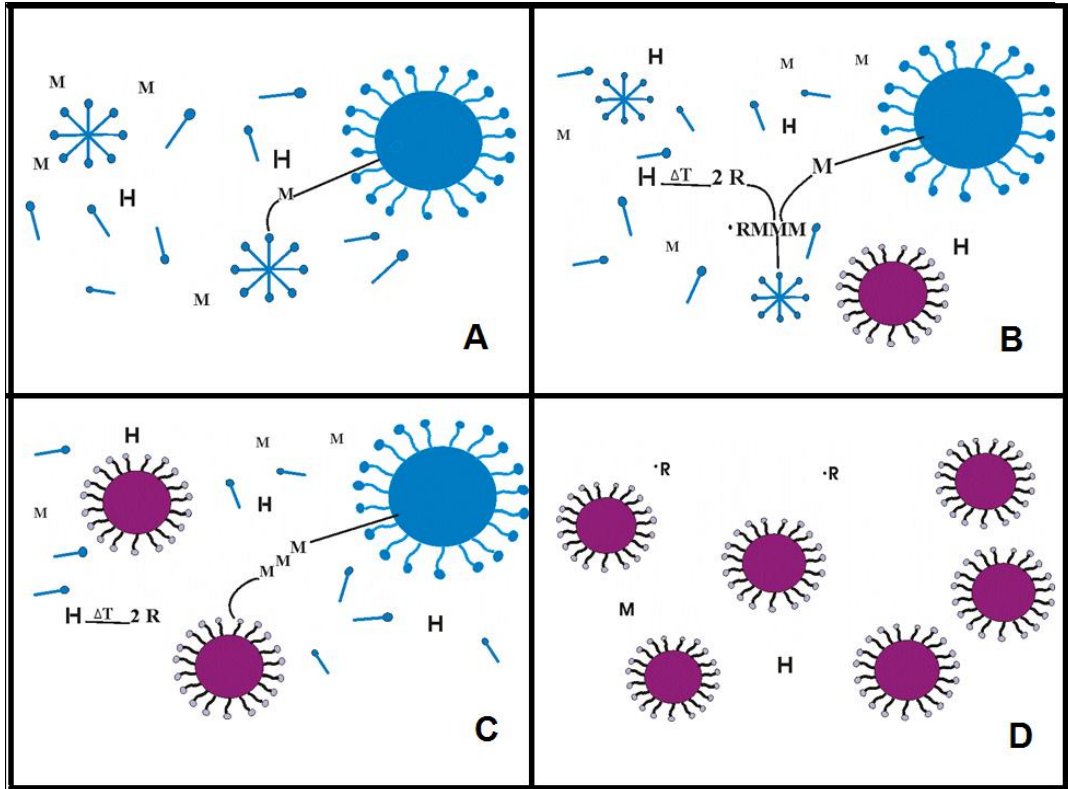


Şekil 2.1 : Emülsiyon polimerizasyonu.

Emülsiyon polimerizasyonu ile 50-100 μm 'den büyük partiküller özel tekniklerle sentezlenebilmektedir [9].

Tamponlar emülsiyon polimerizasyonunda pH'ı, su ve partikül faz arasındaki hidrokinon gibi çeşitli safsızlıkları etkilimektedir. Sonuç olarak polimerizasyon hızını, molekül ağırlığını ve partikül boyutunu etkilemektedir.

Emülsiyon sisteminde polimerizasyon Şekil 2.2'deki gibi miseller içinde gerçekleşmektedir. Suda, başlatıcının çözünmesi ile radikaller meydana gelmektedir.



Şekil 2.2 : Emülsiyon polimerizasyonu aşamaları.

A : Polimerizasyon başlamadan önce

B : Başlamadan kısa bir süre sonra polimerizasyonun birinci aşaması

C : Monomer damlalarının oluşup misellerin kaybolduğu aşama

D : Monomer damlalarının kaybolduğu aşama

Şekil 2.2'de M : Monomer molekülü, H : Başlatıcı,  : Emülgatör molekülü,  : Misel,  : Polimer molekülü, $\bullet R$: Serbest radikali göstermektedir.

Monomer yüzeyinde adsorplanan emülgatör stabilizatör etkisi yapmakta ve böylece emülsiyonun bozulmasını engellemektedir. Polimerizasyon başladığında sistemde dağılmış olan monomerler misellere ilerlemekte ve sulu fazdaki monomer konsantrasyonunu çözünürlük düzeyinde tutabilmek için monomer damlacıklardan ayrılıp sulu faza geçmektedirler. Polimer ve monomer içeren miseller büyürken, çözeltideki emülgatör moleküllerini adsorplamaktadırlar. Monomer damlacıklarından difüzyon yoluyla sulu faza geçen monomer molekülleri polimer taneciklerini sürekli beslemekte ve bu süreç monomer konsantrasyonunun sabit kalmasını sağlamaktadır. Zamanla polimer tanecikleri büyürken monomer molekülleri azalmakta ve polimerizasyon % 50-80 ilerlediğinde monomer molekülleri tükenmektedir. Yani monomer moleküllerinin tamamı polimer taneciklerinin arasına girmiş durumdadır. Polimerizasyon tanecikleri içinde zincir reaksiyonlarının sona ermesiyle polimerleşme sonlanmaktadır.

Emülsiyon polimerizasyonunda kesikli proses, yarı-kesikli proses ve sürekli proses olmak üzere 3 tip proses uygulanmaktadır.

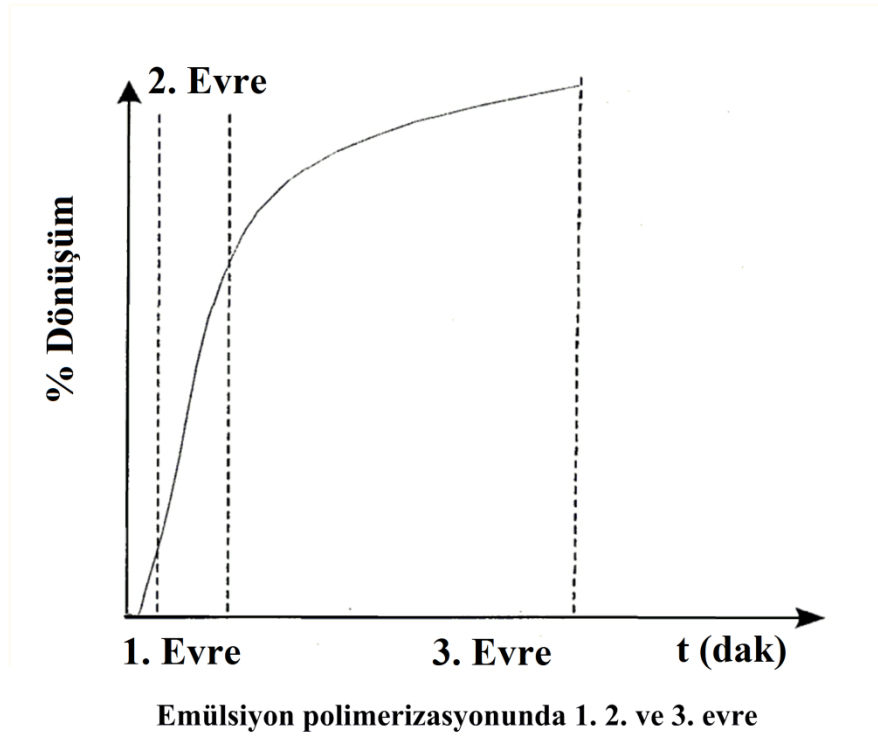
Kesikli proseste bütün maddeler polimerizasyonun gerçekleştiği reaktöre eklenmektedir.

Yarı-kesikli (sürekli) proseste önceden emülsiyonlaştırılmış monomerler sürekli olarak ya da artarak polimerizasyonun gerçekleştiği reaktöre eklenmektedir.

Sürekli proseste ise bütün maddeler reaksiyon sisteminin bir kısmına tamamen eklenmekte ve kısmen ya da tamamen dönüşümü tamamlanmış lateks reaksiyon sisteminin başka bir kısmından alınmaktadır.

Emülsiyon polimerizasyonu şekil 2.3'de gösterildiği gibi 3 evreye ayrılmaktadır. Birinci evre parçacık oluşum basamağıdır ve çekirdeklenme adı verilmektedir, parçacık oluşumu yavaş gerçekleştiği için uzun sürer. Çekirdeklenme sulu fazda başlar ve ortamda bulunan emülgatörün konsantrasyonu yeni bir parçacık oluşturamayacak kadar azaldığında yani tamamı adsorbe olduğunda biter. Birinci aşama düşük dönüşümlerde (% 5) tamamlanır. İkinci evre daha kısadır ve yüksek dönüşümlere (% 80) ulaşılır. İkinci evrede polimer parçacıkları ile büyük monomer damlaları vardır. Bu evre polimerizasyon parçacıklar içinde, damlalardan monomer difüzyonu ile ilerler ve damlaların ortadan kalkması ile sonlanır. Üçüncü evre de ise polimer zincirleri büyüdüğünde uzun zincirli radikaller sonlanma reaksiyonu vererek

polimerizasyonu sonlandırırlar . Bu reaksiyon difüzyon kontrolü yapar ve bu durum özellikle yüksek dönüşümlerde (% 98) daha önemli bir hal almaktadır [10].



Şekil 2.3 : Emülgatörlü emülsiyon polimerizasyonu aşamaları.

Emülsiyon polimerizasyonun da kullanılan en temel başlatıcı persülfirik asitin inorganik tuzu olan potasyum persülfattır. Potasyum persülfat, polimerizasyonu başlatan iki sülfat radikal anyonuna ayrışır. Redoks başlatıcılar yükseltgen bir madde ile indirgen bir maddenin radikal (persülfat-bisülfid) üreten karışımı düşük sıcaklıktaki polimerizasyon için kullanışlıdır. Polimerizasyon sonunda kalan monomerleri azaltmak için ise azot bileşikleri kullanılmaktadır. Zincir transfer ajanları elde edilen polimerlerin mol kütlelerini kontrol etmek için kullanılırlar. Emülgatörler ise sürfaktan olarak ifade edilirler ve parçacık nükleasyonu sağladığı gibi parçacıkların yüzeylerine adsorplanarak kolloidal kararlılık sağlamaktadırlar.

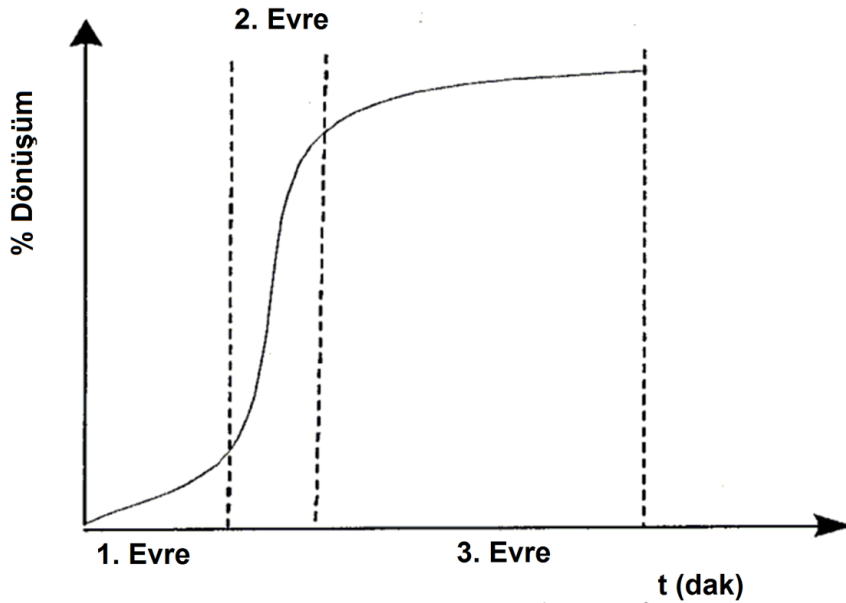
2.3.4.2 Ters (inverse) emülsiyon polimerizasyonu

Ters emülsiyon polimerizasyonunda bir emülgatör kullanılarak, bir sürekli faz ortamında (organik çözücüler) genellikle sulu çözelti içinde su ile karışabilir monomerin emülsiyonlaştırılması ve suda şişen polimer partiküllerinin kolloidal dağılımını elde etmek için organik fazda çözünür bir başlatıcı kullanılarak

polimerleşme gerçekleştirilmektedir. Ters emülsiyon polimerizasyonunun amaçlarından biri suda şişen polimer partiküllerinin hızla transfer edilmesidir [11].

2.3.4.3 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerler ışık ve elektron mikroskoplarında kalibrasyon standartı olarak, kolloidlerin adsorpsiyon gibi davranışlarının açıklanmasında, filtrelerin ve biyolojik membranların porluk tayini olmak üzere pek çok alanda kullanılabilmektedirler. Ancak elde edilen bu polimerlerin kullanımında istenen boyutta parçacık üretilebilmek için özel bir işlem gerektirmesi, parçacığın saflaştırılması, emülgatörün ortamdan uzaklaştırılması gibi birçok zorluk söz konusudur [12]. Bazı monomerler emülgatörsüz de polimerleştirilebilirler ve elde edilen kolloidaller monodispers, temiz yüzeyli ve kararlı halledirler. Emülgatör kullanılmaması çevresel açıdan avantajlı, endüstriyel açıdan pratik ve ekonomiktir.



Şekil 2.4 : Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu aşamaları.

Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunda, polimerizasyonun yürüme mekanizması klasik emülsiyon polimerizasyon mekanizmasından biraz daha farklı bir şekilde gerçekleşmektedir. Emülsiyon polimerizasyonundaki 1. Evre, parçacık oluşumu yavaş gerçekleştiğinden daha uzun sürmektedir. 2. Evre daha kısadır ve

birden yüksek dönüşümlere (% 80) ulaşılmaktadır. Elde edilen grafik “s” şeklinde olmaktadır (Şekil 2.4).

2.3.4.4 Başlatıcılar

Emülsiyon polimerizasyonunda başlatıcılar, monomer ya da çözücüdeki çözünürlüklerine, polimerizasyon şartlarında redoks kombinasyonuna göre seçilmektedirler. Bu nedenlerle başlatıcının türü ve konsantrasyonu, polimerleşme derecesini etkilemektedir. Başlatıcının konsantrasyonunun artması ile genellikle polimerleşme derecesi artmakta ve molekül ağırlığı düşmektedir. Polimerizasyon işlemlerinde genellikle monomerin % 0.1-1’i kadar başlatıcı kullanılmaktadır.

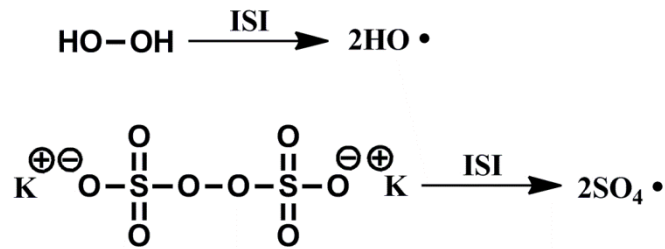
Emülsiyon polimerizasyonunda başlatıcı olarak potasyum ya da amonyum persülfat, hidrojen peroksit ve 2.2-azobis(2-amido-propan) dihidroklorür gibi suda çözünen başlatıcılar kullanılmaktadır. Redoks sistemlerinde genellikle demir iyonlu persülfatlar kullanılmaktadır. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar Çizelge 2.1’de toplu olarak verilmektedir [13]. Emülsiyon polimerizasyonunda sıklıkla suda çözünen peroksit ve persülfatlar tercih edilmektedir.

Çizelge 2.1 : Radikal polimerizasyon başlatıcıları

Başlatıcı	Kimyasal Yapı	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)
Hidrojen peroksit	H ₂ O ₂	40-60
Amonyum persülfat	(NH ₄) ₂ K ₂ O ₈	40-70
Potasyum persülfat	K ₂ S ₂ O ₈	40-70
Azoizobutironitril	(CH ₃) ₂ CNN ₂ CN(CH ₃) ₂	50-70
Kümen hidroksiperoksit	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ COOH	50-120
t-butil hidroperoksit	(CH ₃) ₃ COOH	60-80

Polimerizasyonun başlaması için gerekli olan serbest radikal 2 yolla üretilir:

- 1) Başlatıcının termel olarak parçalanması
- 2) Bir redoks sisteminde serbest radikal oluşması.



Şekil 2.5 : Serbest radikal oluşumu.

Organik peroksitler ve bazı azo bileşikleri polimerizasyon sıcaklığı artırılarak termal olarak parçalanarak persülfatları verirler ve bu amaçla genellikle peroksi disülfat tuzları kullanılmaktadır. Bununla birlikte ikinci bir parçalanma reaksiyonu meydana gelebilmektedir. Bunların büyük bir kısmı polimerleşebilen monomerlerin varlığı ile engellenmiştir.

2.3.4.5 Emülgatörler

Amfifiller olarak bilinen kimyasal bileşiklerin bir sınıfıdır ve birincisi polar (bir dipol veya yüklü grup) diğeri apolar (genellikle bir hidrokarbon veya halokarbon zinciri) olmak üzere birbirinden farklı özelliğe sahip iki bölgeden oluşmaktadırlar. Bu nedenle moleküller herhangi bir çözgüde sınırlı çözünürlüğe sahiptirler ve iki faz arasındaki yüzey gerilimini azaltmaktadırlar. En iyi bilinen örnekleri genellikle oleik, palmitik veya serearik asit gibi organik yağ asitlerinin sodyum veya potasyum tuzları gibi en çok kullanılan sabunlardır. Bununla birlikte sodyum dodesilsülfat emülsiyon polimerizasyonun da en çok kullanılan emülgatördür.



Şekil 2.6 : Sodyum dodesilsülfat (SDS).

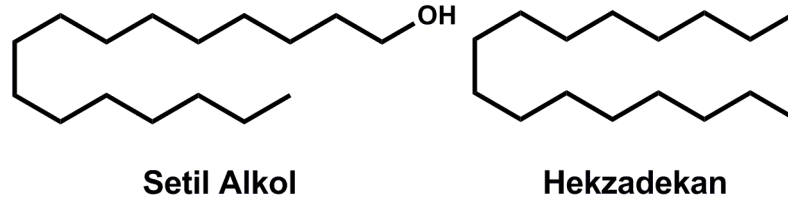
Emülsiyon polimerizasyonunda, emülgatör seçimi polimerizasyon hızını etkilemesi nedeniyle oldukça önemlidir. Emülgatör, su ve monomer fazı arasındaki kararlı bir emülsiyon oluşmasını sağlamaktadır. Sulu fazda çözünmüş monomerin artan miktarı su/monomer fazının yüzey gerilimini düşürmektedir [14]. Emülgatörler yüzey aktif maddelerdir ve bir tarafı hidrofobik, diğer tarafı hidrofiliktir. Bunun yanı sıra polimerizasyonda kullanılan emülgatörler, polimerle de kararlı bir emülsiyon oluşturmalı, polimerizasyonun ilerleme ve sonlanma basamağını ters yönde etkilememeli ve oluşan polimerin özelliklerini bozmamalıdır. Emülgatörler sistemin en az bir fazında çözünmelidir ve ısıtma, emülsiyonlaştırma, çözünürleştirme, dağıtma gibi fonksiyonel özellikleri göstermelidir [15].

Emülgatör kullanımı ile normalde suda çözünmeyen organik bir bileşik miselin içine doğru hareket ederek emülgatör çözeltisinde çözünebilir. Özellikle emülsiyon polimerizasyonunda suda çözünürlüğü az olan monomerlerin çözünürlüğü ortama

konulan emülgatörler arttırılarak uygun polimerizasyon hızı sağlanabilir. Reaksiyon süresince meydana gelen polimer taneleri emülgatör ile kaplanarak, polimerizasyon süresince ve sonrasında pıhtılaşmadan kalır. Böylece polimer taneleri emülgatör kullanımıyla çökmeye karşı korunmuş olur [16].

2.3.4.6 Mini emülsiyon

Mini emülsiyon sistemlerinde de emülgatörler kullanılmaktadır. Sulu fazda oluşan radikaller emülgatör adsorplamış monomer damlalarına tek bir radikal veya oligoradikal olarak girmekte ve parçacık oluşturarak polimerizasyonu ilerletmektedirler. Emülgatörler monomer yüzeyinde adsorplanırlar ve bu nedenle monomer damlaları kararlıdır.



Şekil 2.7 : Mini emülsiyon sistemlerinde kullanılan emülgatörler.

Mini emülsiyon sistemlerinde kosürfaktan kullanılması gerekmektedir. Bu sistemlerde düşük molar kütleli ve suda çözünürlüğü az olan kosurfaktan (hekzadekan veya setil alkol) kullanılmaktadır. Mini emülsiyon polimerizasyonu ile ilgili çalışmalarda 20 mini emülsiyon damlasının bir tanesini bir parçacık üzere radikal yakaladığı gösterilmiştir [17]. Diğerleri monmeri besleyerek parçacık büyütme görevi yapmaktadırlar.

2.3.4.7 Emülsiyon polimerizasyonu kinetiği

Emülsiyon polimerizasyonu serbest radikal katılma polimerizasyonu olduğu için bütün kinetik olaylar başlama, sonlanma ve transfer reaksiyonları şeklinde gerçekleşir. Ancak polimerizasyon heterojen yapılı olduğu için fazlar (sulu faz ve monomer fazı) arasında içeriklerin paylaşılması konusunda karışıklıklar söz konusudur. Polimerizasyonun ilk anlarında içerik paylaşımı ile tüm fazlarda polimerleşme meydana gelmekte monomer damlaları kaybolduktan sonra ise parçacık fazı ve su fazı olmak üzere ikiye inmektedir.

Emülsiyon polimerizasyonunun heterojen yapısının bir sonucu olarak monomer ile şişmiş polimer parçacık içinde yüksek oranda radikal ayrışması sayesinde önemli miktarda radikal üretilmesi polimerizasyonun hızı ve polimer molar kütlesi aynı anda artmaktadır. Bu durum emülsiyon polimerizasyonunu diğer polimerizasyon yöntemlerinden ayıran en önemli özelliktir. Emülsiyon polimerizasyonu için genel eşitlik denklem 2.6 ve 2.7’de verilmektedir.

$$R_p = k_p[M]\bar{n}N/N_A \quad (2.6)$$

$$X_n = k_p[M]\bar{n}N/R_i^\bullet \quad (2.7)$$

Burada k_p ilerleme hız sabiti, parçacık içindeki $[M]$: monomer konsantrasyonu, $\bar{n}$: her parçacıkta ortalama radikal sayısı, N : birim hacimdeki lateks parçacık sayısı, $R_i^\bullet$: toplam radikal absorpsiyonu ve N_A : avogadro sayısını göstermektedir. Kütle, çözelti ve süspansiyon polimerizasyonu için,

$$R_p = k_p[M](R_i^\bullet/2k_t)^{1/2} \quad (2.8)$$

$$X_n = k_p[M](2/R_i^\bullet k_t)^{1/2} \quad (2.9)$$

k_t : Sonlanma hız sabiti. 2.8’de hem polimerizasyon hızının hem de molar kütlenin, sabit başlama hızında polimer parçacık sayısı N arttıkça, aynı zamanda arttığını göstermektedir. Buna emülgatör konsantrasyonunun artışı da eşlik etmektedir. Polimerizasyon hızı çözelti, kütle ve süspansiyon polimerizasyonlarında başlama hızı arttıkça artabilmekte, bununla birlikte 2.9’da görüldüğü gibi bir azalma meydana gelmektedir.

Emülsiyon polimerizasyonunda diğer önemli özellik her parçacık içinde bulunan ortalama radikal sayısıdır ve bu polimerizasyon süresince molar kütle ve hızın belirlenmesinde oldukça önemlidir. Her parçacık içindeki radikal sayısı polimerizasyon süresince sabit değildir ve monomerin sudaki çözünürlüğünden önemli ölçüde etkilenmektedir. Smith ve Ewart [18] N için üç limit durum bildirmişlerdir. Birinci durum sudaki çözünürlüğü yüksek olan monomerler içindir ve $\bar{n}$ ’nin 0.5 ten küçük olması ile belirlenir. Burada radikal çıkış hızı, giriş hızından yüksektir. İkinci durum da radikal çıkış hızı önemsiz olduğundan sonlanma her an

olabilir ve bu durumda $n = 0,5$ 'tir. Üçüncü durumda ise $n > 0,5$ 'ten ve parçacık içindeki sonlanma hızı giriş hızından küçüktür.

Parçacık Sayısı

Smith – Ewart teorisine göre parçacık nükleasyonunun gerçekleşmesi gerek yer surfaktan miselleridir. Parçacık sayısı denklem 2.10'daki gibi verilmektedir.

$$N = k(\rho/\mu)^{0,4} (a_s S)^{0,6} \quad (2.10)$$

Burada ρ ; radikal çoğalma hızı, μ ; parçacık hacminin genişleme hızı, a_s ; bir emülgatör molekülü tarafından kaplanan alan, S ; misel içindeki toplam emülgatör miktarı (çözünmüş emülgatör miktarı ihmal edilir.) dir.

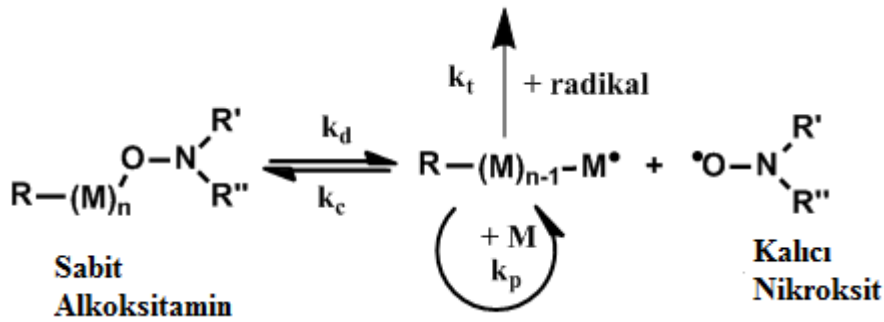
Emülsiyon polimerizasyonunda kinetik çalışmaları polimerizasyon hızını belirlemek ve polimerizasyonun monomer, başlatıcı konsantrasyonu, emülgatör, sıcaklık gibi polimerizasyon parametrelerine bağlılığının incelenmesi için yapılmaktadır. Deneysel çalışmalar zamana karşı dönüşümün ölçülerek zamana karşı dönüşüm eğrilerinin belirlenmesi ile başlamaktadır. Ardından zamana karşı dönüşümün birinci türevi alınarak polimerizasyon hız hesabı ile devam etmektedir.

2.4 Kontrollü/Yaşayan Kontrollü Polimerleşme Teknikleri (CRP)

Bileşimi, topolojik yapısı ve fonksiyonallitesi iyi tanımlanmış polimerlerin sentezi polimer dünyasında oldukça ilgi uyandırmakta ve kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon (CRP) metodlarının gelişimini doğrudan etkilemektedir. Bu sayede konu üzerine ilgi, çalışmaların ekonomik bütçesi, araştırmacıların bilgi birikimi artmakta ve insan hayal gücü bir kez daha sınırları zorlamaktadır. Günümüzde en çok başvurulan CRP yöntemleri; Nitroksi vasıtasıyla polimerizasyon (NMP), Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transferi (RAFT) metotlarıdır. Bu üç yeni polimerizasyon yönteminin her biri geniş bir yelpazede polimerik malzemelerin hazırlanması için imkan sunmaktadır [19]. Bu tez çalışmasına konu olan vinilen karbonatın polimerleştirilmesinde ATRP yöntemi çalışmamaktadır. Ayrıca, PVCAR'ın 40 °C'nin üzerinde bozunduğu düşünülürse 110-130 °C gibi yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyan NMP tekniğinin de PVCAR üretimi için uygun değildir. Sonuç olarak, bu tez çalışması RAFT yöntemiyle PVCAR sentezine yoğunlaşmaktadır.

2.4.1 Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyon (NMP)

1979 yılında Rizzardo ve Solomon tarafından nitroksit gruplarının karbon radikalleri ile etkileşerek alkoksi aminleri verdiğinin rapor edilmesiyle bu kontrollü polimerleşme tekniğinin tarihsel süreci başlamıştır. Buradan hareketle nitroksitler polimer stabilizasyonunda geniş bir yer bulmuştur [20-26]. Nitroksitler, havada ve düşük sıcaklıklarda elektron yapısı ve sterik kombinasyonlarından dolayı kararlı bileşiklerdir [27]. Alkoksi aminlerin polimerleşme başlattıkları ve NMP yöntemiyle blok ve fonksiyonel uç gruplu polimerler ilk kez 1985 yılında rapor edilmiştir [28]. Bu yöntem 1993 yılında George tarafından ortaya atılmış ve nitroksi radikali ile polimerleşme gerçekleştirilmiştir [29]. Şekil 2.8’de NMP mekanizması özetlenmektedir.



Şekil 2.8 : Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyon mekanizması.

NMP’de en yaygın kullanılan başlatıcı TEMPO’dur. Sıcaklık etkisiyle kopabilen bu uç grup büyümekte olan zincirin sonuna tekrar eklenir ve bu aktivasyon ve deaktivasyon polimerleşmenin kontrollü olmasını sağlamaktadır [30-32].

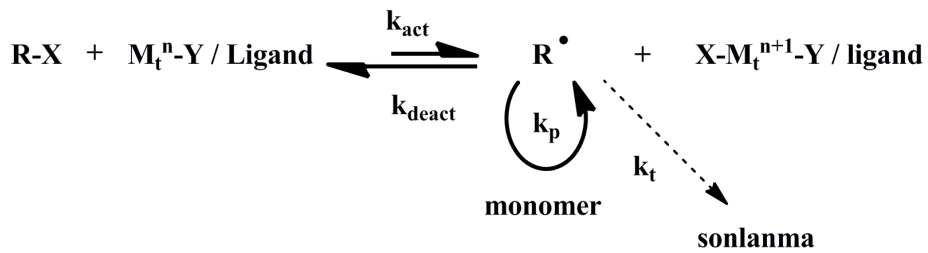
Nitroksit radikali büyüyen polimer zincirinin sonuna kovalent bağla bağlanarak polimerleşmenin sonlanmasına sebep olur ve böylece polimer zincirinin son ünitesinde nitroksi grubu meydana gelir. Bu uç grup sisteme “yaşayan (living)” özelliği getirmektedir.

NMP’nin uygulandığı sıcaklıklar akrilat türevi monomerlerin kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıklar olması nedeniyle bu yöntemin akrilat türevi monomerlerde etkin olarak kullanılamaması yöntemin dezavantajıdır. Ancak katalizör olarak herhangi bir metal kullanılabilmesi ve polimerleşme işlemi sonrasında herhangi bir saflaştırma işlemi gerektirmemesi yöntemin bu yöntemin avantajlarıdır.

2.4.2 Atom transfer radikal polimerizasyonu

ATRP 1995 yılında Krzsytof Matyjaszewski tarafından keşfedilmiş ve Sawamoto ve Wang tarafından geliştirilmiştir [33-35]. Bu sistemin esası atom transfer radikal ilavesine dayanmaktadır ve bir geçiş metal kompleksi ile bir polimer zincirinin sonu arasındaki bir halojen atomunun transferini içeren kontrollü radikal polimerizasyonuna yeni bir yaklaşımdır [36]. Yöntemin özelliği çok dar bir molekül ağırlığı dağılımı ile istenilen molekül ağırlığında polimerler üretilmesidir. Sentezlenen polimerin kendisinin bir makrobaşılatıcı olarak davranması nedeniyle, yöntem canlı polimerizasyon yöntemi olma özelliği taşımaktadır. Başka bir deyimle, polimerizasyon tamamlandıktan sonra yeni veya aynı türde bir monomer ilavesiyle polimerizasyon tekrar başlamakta ve kontrollü olarak polimerik incir istenilen ölçüde uzatılmaktadır.

Bütün zincirlerin eş zamanlı olarak büyümesine izin vererek uyuyan, aktif kısımlar arasındaki kurulan dinamik denge sayesinde gerçekleşen ATRP, çoğunlukla susuz (bulk) ortamda uygulanmaktadır. Söz konusu yöntemde kullanılan ligand sayesinde geçiş metali çözünür ve organik halojenür ile birlikte sistemi katalizler. ATRP'yi farklı ligandlar, başlatıcılar ve geçiş metali kullanarak uygulamak da mümkündür. Bunun yanısıra ATRP ile yüksek derecede uç fonksiyonlu polimerler, blok kopolimerler ve dallanmış polimerler kolayca sentezlenebilmektedir [37]. Şekil 2.9'da ATRP genel reaksiyon mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 2.9 : Atom transfer radikal polimerizasyonu mekanizması.

ATRP'de substitüe stirenler, fonksiyonlu grup içeren metakrilatlar (glisidil akrilatlar, 2-hidroksi etil metakrilat, vinil ve allil akrilat, şeker ve nükleosit içeren akrilatlar) ve diğer fonksiyonel monomerler (akrilonitril, 4-vinilpiridin, metakrilamid) gibi geniş bir monomer aralığında çalışılabilmektedir.

Bu sistemde, geçiş metal katalizörünün (M_t^n/L , M_t^n : geçiş metali, n : düşük oksidasyon basamağı, L : uygun ligand) eklenen başlatıcı ile tersinir bir redoks reaksiyonuna girmesi ile yükseltgenmiş geçiş metal tuz kompleksi ($X-M_t^{n+1}/L$) ve bir radikal ($R\cdot$) meydana gelir. Diğer bir deyişle bir aktivasyon (k_{act}) ve deaktivasyon (k_{deact}) süreci yaşanmaktadır. Bu radikal kontrollü bir şekilde monomer (M) eklenmesiyle büyür ve oksitlenmiş metal kompleksi ile reaksiyona girerek hızlı bir şekilde deaktive olur.

Atom transfer radikal polimerizasyonunda en sık kullanılan geçiş metalleri bakır (Cu), demir (Fe) ve rutenyum (Ru) olarak sıralayabiliriz. Ayrıca nikel (Ni), kobalt (Co), paladyum (Pd), renyum (Re), rodyum (Rh) gibi geçiş metallerinin de katalizör sistemleri olarak kullanıldığına dair bilgilere literatürden ulaşılmaktadır [38-39].

ATRP’de daha aktif katalizör gelişimi sayesinde reaksiyonun daha düşük sıcaklıklarda, daha ekonomik ve yüklenen katalizörün indirgenmesiyle yüksek kalitede ürün hazırlanarak kontrol edilebilir kopolimerizasyon için monomer aralığının arttırılmasına dair çalışmalar devam etmektedir. Katalizörün redoks potansiyeli ve halojenfilitesi hem ligand hem de geçiş metalinden etkilenir. Katalizör ne kadar aktifse kompleks o kadar indirgenir.

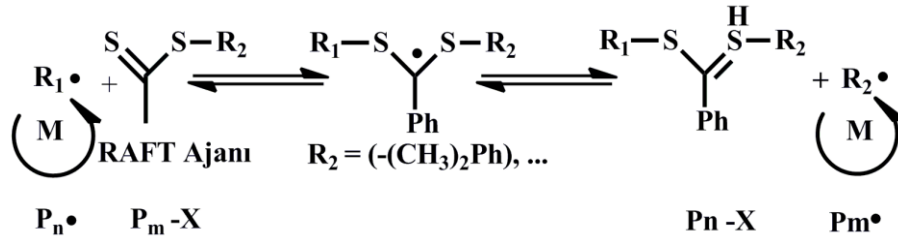
Genel olarak ATRP’de kullanılan başlatıcılara alkil ve aril halojenürler, alil bromür ve alil klorürler, benzilik halojenler çok fonksiyonlu başlatıcılar, α -haloesterler, α -haloketonlar, mikrobşlatıcılar örnek verilebilir.

Bu yöntemde, kullanılan çözücüler zincir transferinde hareketsiz kalmalı, katalizöre bağlanmamalı ve ligand-katalizör sistemini çözebilmelidir. ATRP bulk, çözücü ve heterojen sistemlere (süspansiyon ve emülsiyon) uygulanabilmektedir.

Akrilamit ve asidik monomerler atom transfer polimerizasyonunda iyi sonuçlar vermektedir. Çünkü akrilamitler, katalizörle etkileşir ve asidik monomerler de katalizörü bağlarlar. Bu nedenle asidik uçların ATRP reaksiyonuna girmeden önce kapatılması gerekir. Bunun yanı sıra bakır artğının polimerden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu iki durum ATRP’nin dezavantajlarıdır. Ayrıca ATRP’nin oksijene olan duyarlılığı ATRP’nin diğer bir dezavantajı olarak karşımıza çıkmaktadır [40].

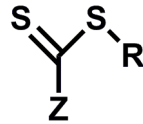
2.4.3 Tersinir katılma/ayrılma zincir transfer polimerizasyonu

1998 yılında Ezio Rizzardo tarafından keşfedilen yöntemde polimerleşme esnasında gerçekleşen zincir transfer reaksiyonlarıyla kontrol sağlanabilmektedir [41]. Bu yöntemde meydana gelen radikal RAFT ajanı ile kenetlenerek monomer ile reaksiyon vermeyen bir ara ürün oluşturmaktadır. Radikalik bir polimerleşme tekniği olan RAFT tekniği, oluşan bu ara ürün sayesinde, klasik radikal polimerleşmede sıkça gözlemlenen radikal-radikal kombinasyonun reaksiyonlarını da kısmen azaltmaktadır. RAFT mekanizması şekil 2.10'da gösterilmektedir.



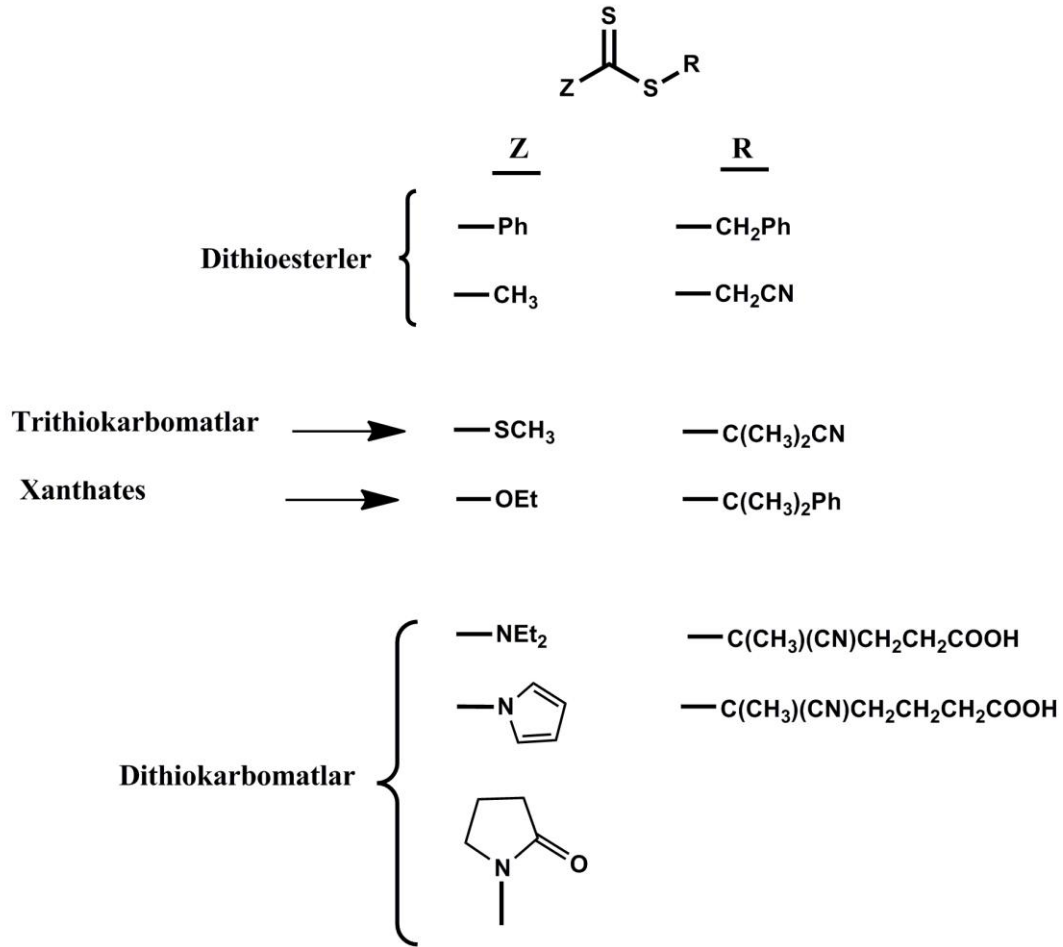
Şekil 2.10 : Tersinir katılma/ayrılma zincir transfer polimerizasyonu mekanizması.

RAFT polimerizasyonunda moleküler ağırlığı kontrolü zincir transfer ajanı (Chain transfer agent, CTA) ile sağlanmaktadır. En çok kullanılan zincir transfer ajanları şekilde gösterildiği gibi ditiyoester türevleridir. RAFT ajanı genel formülü şekil 2.11'deki gibidir.



Şekil 2.11 : RAFT ajanı genel formülü.

Bu tür CTA'lar polimerizasyon sırasında ya başlatıcı tarafından oluşturulan ilk radikal ile ya da büyümekte olan polimer zinciri üzerindeki radikal ile reaksiyona girmektedir. Bu proseste kontrollü polimerizasyon, CTA'nın aktivasyon ve deaktivasyon konumunun değişmesi ile sağlanır [42]. Sentezlenen makromolekülün uç grubu, CTA üzerindeki R ve Z gruplarına bağlıdır. Bu grupların farklı formlarının RAFT üzerindeki etkileri incelenmiştir [43-44]. RAFT ajanlarına örnek şekil 2.12'de gösterilmektedir.



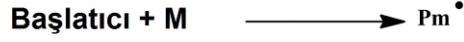
Şekil 2.12 : RAFT ajanlarının sınıflandırılması.

Tiyokarboniltiyo RAFT ajanının dört sınıfı vardır ve şekil 2.5’de gösterilmektedir. Bu sınıflandırma Z grubuna göre yapılmaktadır; (1) Z = aril veya alkil ise ditiyoester (2) Z = kükürt ise tritiyokarbonat (3) Z = oksijen ise ditiyokarbonat (xanthates) (4) Z= azot ise ditiyokarbamat olarak adlandırılırlar.

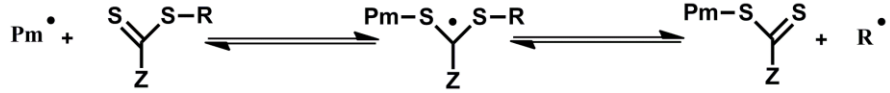
Tiyokarboniltiyo bazlı RAFT ajanının polimerizasyon mekanizması şekil 2.13’deki gibi bir dizi katılma ve ayrışma basamakları içerir. Klasik başlatıcı ile oluşturulan başlatıcı radikalleri ortamdaki monomerleri uyararak polimerizasyonu başlatmaktadır (1. Basamak). Ortamda büyüyen radikal (Pn) ile CTA (RAFT ajanı) arasındaki reaksiyon tersinir katılma-ayrışma prosesi ile makro CTA adı verilen yapıyı oluşturmaktadır (2. Basamak). Oluşan serbest radikal R, tekrar ortamdaki monomer ile reaksiyona girerek büyüyen radikali (Pm) oluşturmaktadır (3. Basamak). Ardından oluşan bu yeni radikal ile makro-CTA üzerinde büyüyen eski polimerik radikal tersinir olarak ayrışmalı ve katılmalı proses ile yer değiştirmektedir (4.

Basamak). CTA üzerindeki bu tersinir proses tüm polimer zincirlerinin hemen hemen aynı hızda büyümesini ve dolayısı ile aynı boyda olmasını sağlamaktadır [45].

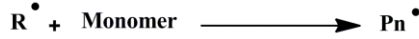
Başlatma ve Büyütme



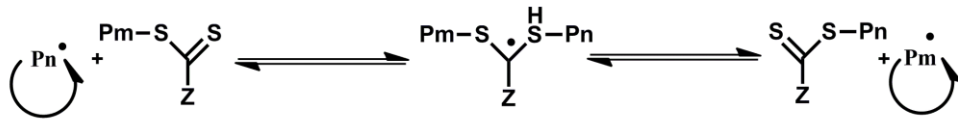
RAFT Ajanına Katılma



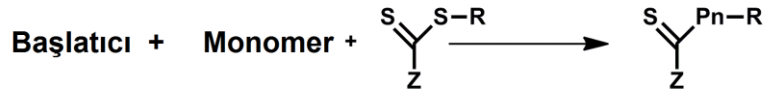
Tekrar Başlatma



Tersinir Ayrılma Katılma ile Zincirlerin Dengesi



Toplam Reaksiyon



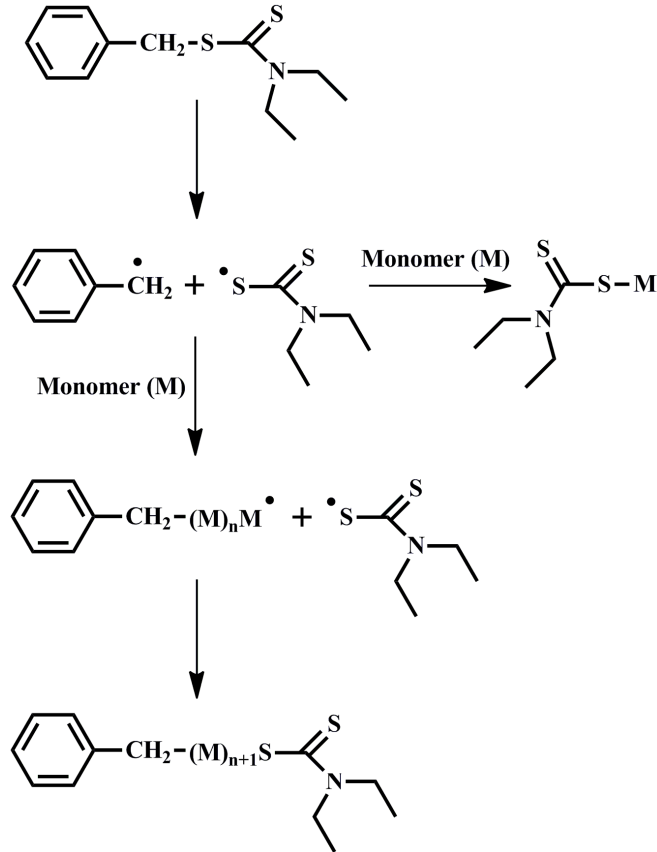
Şekil 2.13 : RAFT ajanının polimerizasyon mekanizması.

RAFT tekniği ATRP ve NMP'ye göre geniş bir monomer spektrumuna sahiptir [46-48]. Bunun yanı sıra ATRP' de polimerizasyon sonunda elde edilen polimerde bulunan katalizörün giderilmesi elzemdir. Aksi durumda elde edilen polimerin kullanımını kısıtlanmaktadır. Ayrıca, NMP yönteminde yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Burada belirtilen nedenler RAFT polimerizasyonunun son yıllarda daha yaygın olarak tercih edilmesine neden olmuştur [48]. Ayrıca vinilester grupları ATRP ve NMP ile polimerleştirilemezken RAFT ile başarılı bir şekilde polimerleşmektedir [43]. Kontrollü radikal polimerizasyonların genel avantajları olan polimer mimarisinin ve molekül ağırlığının önceden ayarlanabilmesi ile düşük molekül dağılımına (polidispersite) sahip polimerlerin üretimi RAFT'ın da önemli avantajları arasındadır [49-51].

RAFT polimerizasyonunda termal, fotolitik gama ışınlamasıyla üretilen radikallerin kullanılmasıyla ilgili birçok yayın mevcuttur.

2.4.4 Foto-inferter polimerleşme tekniği

1980’li yılların başında Otsu tarafından, serbest radikal polimerizasyonunun dezavantajlarını yok etmek ve daha iyi kontrol sağlamayı hedefleyen ‘inferter’ kavramı ortaya atılmıştır [52-53].



Şekil 2.14 : Foto inferter polimerleşme mekanizması.

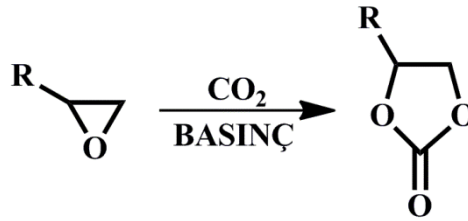
Otsu’nun çalışmasında, benzil ve dietilamin grubu içeren, ditiyokarbamat bileşiğindeki C-S bağının homolitik bölünmesi ile karbon atomu üzerinde polimerleştirici radikal ve kükürt atomu üzerinde aracı radikal oluşur. Karbon atomu üzerinde oluşan radikal polimerleşmeyi başlatırken; kükürt atomu üzerinde meydana gelen radikal büyümekte olan polimer zinciri ile tersinir olarak kenetlenir ki böylece ucunda disülfür bileşiği içeren yani tekrardan büyüyebilecek bir polimer zinciri elde edilir (Şekil 2.14).

Fotoinferter tekniği ile yaşayan bir polimerleşme sistemi elde edilmektedir. Bu polimerizasyonda kükürt radikali ayrıca reaksiyon başlattığı için, düşük polidispersite ve kontrollü molekül ağırlığı gibi diğer özellikleri tam olarak sağlamamaktadır.

2.5 Fonksiyonel Poli(siklik karbonat)'lar

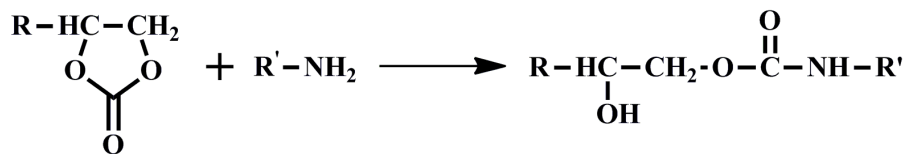
Fonksiyonel grup içeren polimer ve oligomerler polimer kimyasında hayati önem taşımaktadırlar ve özellikle termoset sistemlerin hazırlamasında çok önemlidirler. Epoksi, hidroksit, izosiyonat, amin ve karboksilik asit grubu içeren polimerler koruyucu kaplamalar, yapıştırıcılar, kompozitler gibi uygulamalarda ticari olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Epoksi grubunun yapışma özelliği sağlaması gibi fonksiyonel gruplar polimere farklı özellikler katmaktadır.

Siklik karbonat grupları polimer ana zincirinde ya da yan zincirinde bulunabilmektedir. Siklik karbonat grupları içeren oligomerler epoksi reçinelerinden CO₂ etkisiyle kolayca hazırlanabilmektedirler (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 : Siklik karbonat eldesi.

Yapısı gereği polar karakter sergileyen siklik karbonatların aminlerle reaksiyonundan hidroksi diüretan oluşmaktadır (Şekil 2.16). Siklik karbonatların tercih edilmesinin önemli bir nedeni izosiyonat kullanımına gerek kalmamasıdır.



Şekil 2.16 : Siklik karbonatlardan hidroksi diüretan eldesi

Siklik karbonatlar ve amin taşıyan malzemeler kullanılarak hem lineer hem de çapraz bağlı poliüretanlar sentezlenebilmektedir. Bu polimerler henüz ticari öneme

sahip olmamakla birlikte, hem siklik karbonat grupları içeren polimerlerin sentezi hem de bu polimerlerin termoset ve termoplastik sistemlerde uygulamaları üzerine araştırmalar devam etmektedir.

2.5.1 Siklik karbonat sentezleme yolları

üyeiki siklik karbonatları sentezlemek için çeşitli methodlar kullanılmaktadır. Bu amaçla en çok uygulanan yöntem CO₂ ile bir oksiranın reaksiyonudur. Bu reaksiyon son derece basit olup atmosferik ya da yüksek basınç altında yüksek verimle gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntem fonksiyonel epoksi reçinelerini polifonksiyonel siklik karbonatlara dönüştürmek için sıklıkla kullanılmaktadır.

Siklik karbonat sentezi için başka metodlar da araştırma konusu olmuştur. Oksiranlarla alkali metal karbonatların reaksiyonları ve etilen karbonatla 1,2 glikollerin transesterifikasyonu bu çalışmalara örnek verilebilir. Yakın bir zamanda ise süperkritik CO₂ varlığında, siklikhekzanon ve 1,2 glikollerden elde edilen ketalden siklik karbonat sentezi için yeni bir yaklaşım rapor edilmiştir [54]. Ancak, bu yöntemlerin hiçbiri CO₂ ile epoksinin reaksiyonu gibi kolay gerçekleşmemektedir.

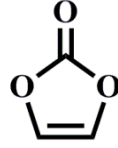
2.5.2 Fonksiyonel poli(siklik karbonat) sentezi

Doymamış bir fonksiyonel siklik karbonat monomerin serbest radikal homo ya da kopolimerizasyonu poli(siklik karbonat) sentezinde kullanılan en yaygın yoldur. Bu şekilde vinilen karbonat, gliserin karbonat vinil eter ve vinil etilen karbonat içeren poli(siklik karbonat) sentezlendiği literatürce bilinmektedir [55].

Alternatif bir yol olarak ise uç grup olarak epoksi fonksiyonu taşıyan oligomer ve polimerlerin CO₂ ile reaksiyonundan zincir ucunda siklik karbonat taşıyan polimerler elde edilmektedir.

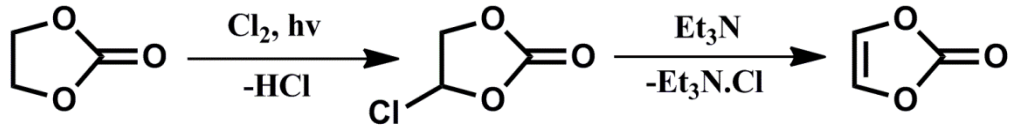
2.5.3 Vinilen karbonat

Vinilen karbonat (Şekil 2.17) ilk kez Newman ve Addor tarafından sentezlenmiştir ve daha sonra çeşitli çalışma grupları tarafından polimerleştirilmeye çalışılmıştır.



Şekil 2.17 : Vinilen karbonat.

Halkalı bir yapı olan vinilen karbonat, şekil 2.18’de gösterildiği gibi klorlanmış etilen karbonatın dehidroklorinasyonu ile elde edilmektedir [56].



Şekil 2.18 : Vinilen karbonat sentezi.

Newman ve Addor, benzoil peroksid kullanarak vinilen karbonatın homopolimerini sentezlemektedirler. Field ve Schaefgen vinilen karbonatın homopolimerizasyonunda gelişmiş bir monomer arıtma yöntemi kullanarak yüksek molekül ağırlıklı poli(vinilen karbonat) sentezlemişlerdir [57].

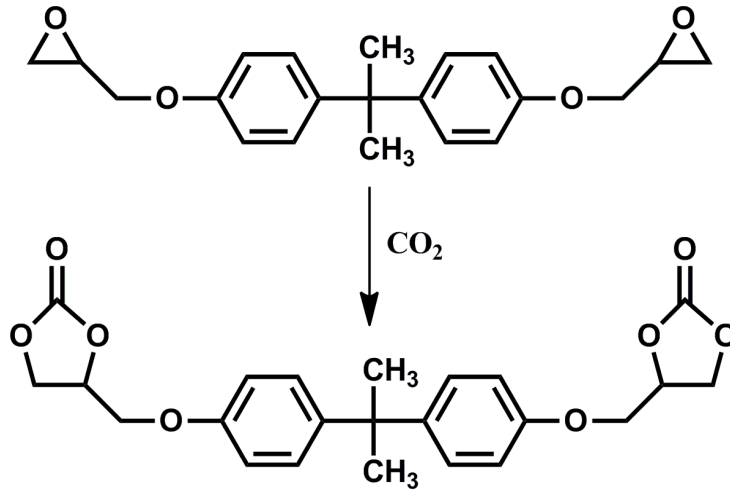
Krebs ve Scnheider vinilen karbonatın homopolimerizasyonunda foto başlatıcı kullanmaktadırlar ve monomeri özellikle klorlu safsızlıklardan arındırarak, hızlı polimerizasyon oranları elde etmekte ve yüksek molekül ağırlıklı polimer sentezlemektedirler [58]. Bunun yanı sıra Krebs ve Scnheider viniliden klorür ve klorotrifloroetilen monomerlerini kullanarak vinilen karbonatın kopolimerlerini sentezlemektedirler. Triklorofloroetilen’in vinilen karbonat için iyi bir komonomer olduğu kanıtlanmıştır. Hayashi ve Smets vinil asetat, stiren, metil metakrilat, vinil klorür, vinil pirolidon ve maleik anhidrit gibi komonomerlerin vinilen karbonat ile kopolimerleşme reaksiyonlarını üzerine çalışmışlardır [59]. Judge ve Price ise stiren, metilmetakrilat ve vinil asetat komonomerlerini kullanarak vinilen karbonatın kopolimerlerini sentezlemişlerdir [60]. Tijsma N-vinil-2-pirolidon ve etil vinil eter ile vinilen karbonatın kopolimerleri üzerine çalışmalar yapmıştır [61]. Ayrıca Chen ve arkadaşları hidrofilik siklik karbonat grupları elde etmek amacıyla vinilen karbonatı N-vinil-N-metil asetamid ile kopolimerleştirmişlerdir [55]. Vinilen karbonat, son derece aktif 1,2 disübstütiye birkaç vinil monomerinden biridir. Bu nedenle, bu monomer birçok komonomer ile kolaylıkla homopolimer ve kopolimer

vermektedir. Ne yazık ki, monomerin sentezi ve saflaştırılması kolay olmamakta ve ticari miktarlarda elde edilmesini engellemektedir.

2.5.4 Fonksiyonel epoksi gruplarından fonksiyonel siklik karbonatların sentezi

Epoksi grubu içeren oligomer ve polimerlerin siklik karbonat grupları içeren polimerlere dönüştürülmesine dair çalışmalar üzerine yoğunlaşmıştır. Kihara ve arkadaşları poli(glisidil metakrilat)'a kantitatif CO₂ katılması ile PCMA homopolimerini sentezlemişlerdir [62-63].

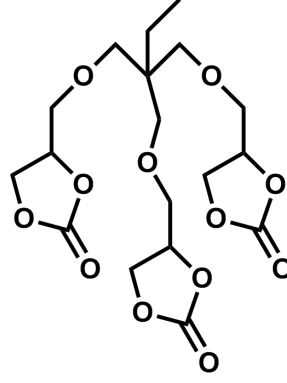
Bazı çalışmalar şekil 2.19'daki gibi bisfenol-A-bazlı epoksi reçinesine CO₂ katılması ile siklik karbonat fonksiyonel monomerlerin elde edilebileceğini göstermiştir.



Şekil 2.19 : Fonksiyonel siklik karbonat monomeri eldesi.

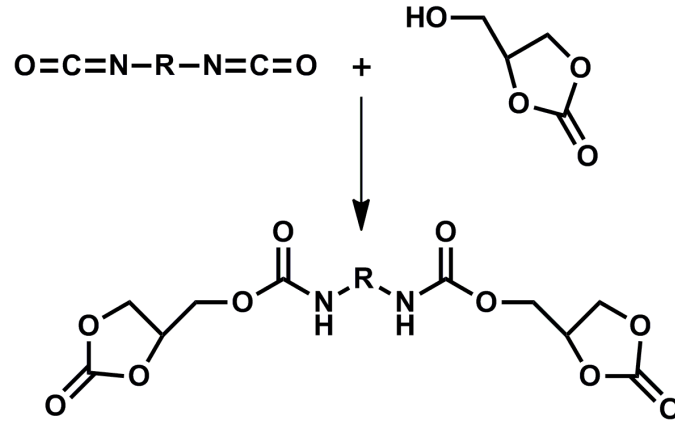
Glisidil eterlere CO₂ katılması ile polifonksiyonel siklik karbonatlar elde edilmektedir [64]. December ve Harris trimetilol-propan triglisidil etere CO₂ katılması ile üç siklik karbonat içeren bir çapraz bağlayıcı elde etmişlerdir (şekil 2.20) [65].

Koenraadt ve arkadaşları triglisidil izosüyonatın CO₂ ile reaksiyonundan tris(2-okso-1,3-dioksolanil-4-metil) izosüyonat (TGIC-karbonat) hazırlanmasını açıklamışlardır [55].



Şekil 2.20 : Siklik karbonatlardan çapraz bağlayıcı eldesi.

Frischinger ve arkadaşları CO_2 ile heksahidroftalik asidin diglisidil esterini reaksiyona sokarak bis(siklik karbonat) sentezlemişlerdir [66]. Bu grup bir diizosiyonat ile gliserin karbonatın reaksiyonu üzerinden bir bis(siklik karbonat) sentezini gerçekleştirmiştir (şekil 2.21).



Şekil 2.21 : Bis(siklik karbonat) sentezi.

2.5.5 Siklik karbonat fonksiyonel polimerlerin uygulamaları

Siklik karbonat Fonksiyonel polimerlerin uygulamalarının bir çoğu silkil karbonat gruplarının aminler ile reaksiyonunu içermektedir.

2.5.5.1 Lineer polimerler

Kihara ve Endo lineer epoksi reçinelerinden türetilmiş bis(siklik karbonat)'ların diaminlerle reaksiyonuyla polihidroksiüretanları sentezlemişlerdir [67]. Buradaki siklik karbonat-amin reaksiyonları çok hızlı olup polimerizasyon reaksiyondan etkilenmemektedir ve bir çok çözücüde uygulanmaktadır.

Lee ve arkadaşları çeşitli diaminlerle bisfenol-S-glisidil eter reçinelerinden türetilmiş bis(siklik karbonat)'ların reaksiyonunu gerçekleştirerek polihidroksiüretanlar elde etmişlerdir [68].

Elde edilen poli(hidroksiüretan)'ların termal kararlılığı, diaminlerin yapılarına bağlı olduğu görülmüş, aromatik diaminlerden elde edilen polimerlerin kararlılığının daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Bu polimerlerin olumsuz tarafı yüksek polariteleri ve hidrojen bağı oluşturma yetenekleri nedeniyle çoğu organik çözücüde çözünmeyişleridir.

Ayrıca asılı grup olarak yan zincirde siklik karbonat grubları içeren polimerlerin diaminlerle etkleştirilmesi ile network poli(hidroksi üretan)'ların elde edilmesi konusunda Yang ve Stanssensin kayda değer çalışmaları bulunmaktadır [61].

Bütün bunların dışında şimdiye kadar literatürde belirtilmemiş olmakla beraber siklik karbonat içeren polimerlerin bir başka potansiyel uygulaması kaplama teknolojisi olmalıdır. Bu polimerler yüksek sıcaklıkta öncelikle CO₂ vererek bozunmaya uğrayacaklarından kendi kendine söndürme etkisi (self-extinguish effect) gösterebilirler.

3. DENEYSEL

3.1 Kullanılan Aletler

3.1.1 Nükleer manyetik rezonans (NMR)

¹H-NMR spektrumları, oda sıcaklığında, 250 MHz - Bruker DPX 250 spektrofotometre ile ölçülmüştür. Çözücü olarak DMSO kullanılmıştır.

3.1.2 Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

Viscotek TDA 302 marka jel geçirgenlik kromatografisi, Viscotek GPCmax VE2001 pompa, kırılma indisi dedektörü ve dik açıda çalışan ışık saçılması dedektörü ve Kromatek LCC 1150 kolondan (7.8mm × 300mm) oluşmaktadır. Polimerin molekül ağırlıkları PS standartlar kullanılarak bulunmuştur. Ölçümler hareketli faz olan DMF (HPLC kalite) 50 °C' de 0,5 mL/dk akış hızı kullanılarak yapılmıştır.

3.1.3 İnfrared spektrofotometre (IR)

FT-IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrum One B spektrofotometre ile alınmıştır.

3.1.4 Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA ölçümü Perkin – Elmer TGA ile alınmıştır.

3.1.5 Foto-reaktör

Kerman marka (8×12 Watt) lambaya sahip foto-reaktör 340 nm'de kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Kimyasallar

Metil metakrilat (Aldrich), vinilen karbonat (Aldrich) ve stiren (E.Merck) kullanılmadan önce destillenmiştir. Kullanılacak olan RAFT agent sentezlenmiştir. Dimetilformamid (Aldrich), dimetilsülfoksit (Merck), N-metil pirolidon (Merck), amonyumpersülfat (E.Merck), trietilamin (J.T Bakers), CS₂ (E. Merck), morfolin (E.

Merck), metanol (Aldrich) analitik saflıkta ürünler olup ilave bir saflaştırma işlemi olmadan doğrudan kullanılmıştır.

3.3 N,N-Dietil, 2-Metil, 2-Karboksi Metil, Etil Ditiyo Karbamat Sentezi

250 mL hacimli bir balon içerisine 7.75 mL dietilamin konup üzerine 10.5 mL trietilamin ve 7 mL metanol ilave edildi. Balon buz dolu beher içine alınarak 4.5 mL karbondisülfür damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 2 saat süreyle gerçekleştirildi. 2 saat sonunda 8 gr metilmetakrilat ilave edilerek reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 48 saat süreyle gerçekleştirildi. Reaksiyon sonucunda ortamda kalan metanol rotary evaporatör ile 80 °C'de vakum altında uçuruldu. Evaporatörden alınan karışım slikaşelli kolondan geçirildikten sonra karışımdan tekrar evaporatör ile kalan metanol uçuruldu. Dötero kloroform ile NMR'ı alındı.

3.4 Fenasil Morfolin Ditiyo Karbamat Sentezi

Fenasil morfolin ditiyokarbomat literatürde yer aldığı gibi sentezlenmiştir [69]. 250 mL hacimli bir balon içerisine 17.4 g (0.20 mol) morfolin üzerine 20 mL metanol ilave edildi. Reaksiyon balonuna 0 °C'de 7.6 g CS₂ ilave edilerek 30 dakika süreyle karıştırıldı. 20 mL metanolde 4 g NaOH çözülerek hazırlanan NaOH çözeltisi reaksiyon balonuna ilave edildi. Reaksiyon 60 °C'de 1 saat süreyle gerçekleştirildi. Reaksiyon sonucunda ortamda kalan metanol rotary evaporatör ile 80 °C'de vakum altında uçuruldu. 40 mL dietil eter ilave edildikten sonra elde edilen tuz süzöldü.

250 mL hacimli bir balon içerisine elde edilen RAFT tuzundan 11.10 g alınarak üzerine 35 mL metnol ilave edildi. Bir erlende tartılan 11.90 g fenasil bromür üzerine 20 mL metanol ilave edilerek 30 dakika boyunca 0 °C'de karıştırıldı ve 30 dakika sonunda reaksiyon balonu içerisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon 60 °C'de 2 saat süreyle gerçekleştirildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra soğutularak 200 mL su ile kristallendirildi. Kristallendirme işlemi tamamlandıktan sonra elde edilne RAFT ajanı süzöldü.

3.5 RAFT Yöntemiyle Poli(vinilen karbonat) Sentezi

100 mL bir balon içerisine 6 mL vinilen karbonat konuldu ve üzerine 12 mL N-metil pirolidon ilave edildi. Reaksiyon ortamından azot geçirilerek 1 mL trietilamin

eklendi 0.6 g RAFT ajanı tartılarak reaksiyon balonuna ilave edildi. 10 mL'lik bir erlende 1 mL su alınıp içerisinde 0,43 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ çözülür ve azot geçirilmekte olan balona damla damla ilave edildi. Bir süre daha azot geçirildikten sonra balon hava almayacak şekilde kapatılarak polimerleşme reaksiyonu 8 saat süreyle oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Elde edilen monomer metanol ile çöktürüldü. Su trompu yardımıyla metanol uzaklaştırılıp kurutulduktan sonra polimer dimetilsülfoksitte çözülüp tekrar metanolde çöktürüldü. Aynı şekilde su trompu yardımıyla süzülerek metanol uzaklaştırıldı. Polivinilen karbonatın 40 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda rengi değiştiği için vakum etüvünde oda sıcaklığında 12 saat süreyle kurutuldu.

3.6 Vinilen Karbonat'ın Polimerleşme Kinetiğinin İncelenmesi

Vinilen karbonatın yukarıda belirtilen preparatif polimerleşme prosedürü (20-22 °C) sıcaklıkta ve [RAFT Ajanı]/[Monomer]: 1/50 olacak şekilde kinetik denemeleri içinde uygulanmıştır. Polimerleşme kinetiği belirli aralıklarla reaksiyon ortamından alınan örneklerin çöktürülüp, çöken ürünlerin ağırlık artışı ile takip edilmiştir. Zamana bağlı yüzde monomer dönüşümleri birinci mertebe kinetiğinin temel göstergesi olan yarı logaritmik grafiğin elde edilmesinde kullanılmıştır.

3.7 Foto-İnferter Polimerleşme Tekniği İle PVCB-*b*-PMMA Sentezi

Şilifli bir tüp içerisine 0.3 gr poli(vinilen karbonat) alınarak 2.5 mL dimetilformamit içinde çözüldü ve ortama 1 gr metilmetakrilat ilave edilip 15 dakika boyunca ortamdan azot gazı geçirilerek, reaksiyon tüpü hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon 24 saat süreyle fotoreaktörde gerçekleştirildi. Elde edilen ürün metanolde çöktürüldükten sonra THF ile çözülüp tekrar metanol ile çöktürüldü. Vakum etüvünde oda sıcaklığında 12 saat süreyle kurutuldu.

3.8 Foto-İnferter Polimerleşme Tekniği İle PCVB-*b*-PST Sentezi

Şilifli bir tüp içerisine 0.3 gr poli(vinilen karbonat) alınarak 2.5 mL dimetilformamitte çözünür ve ortama 2.5 mL stiren ilave edilerek 15 dakika boyunca ortamdan azot geçirildi. Azot geçirilmesi tamamlandıktan sonra reaksiyon tüpü hava almayacak şekilde kapatılarak 24 saat süreyle fotoreaktörde reaksiyon

gerçekleştirildi. Ürün hekszanda çöktürölüp kurutulduktan sonra THF ile çözüldü. Tekrar çöktürme işlemi gerçekleştirildikten sonra oda sıcaklığında vakum etüvünde 12 saat süreyle kurutuldu.

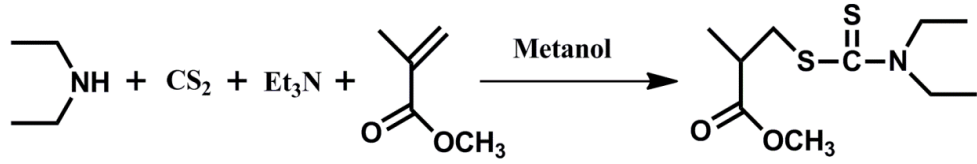
3.9 Poli(Vinilen Karbonat)’ın Hidrolizi

Literatürde bu polimerin NaOH veya asitli ortamda hidrolizi ile ilgili reçeteler burada uygulanmamış bunun yerine amonyak ile aminoliz yolu seçilmiştir. Bunun için bir erlene alınan 1.72 gr polimer üzerine 30 mL amonyak çözeltisi (% 25) ilave edilerek magnetik balıkla bir saat oda sıcaklığında çeker ocak altında karıştırıldı. Polimerin 15 dakika içinde tamamen çözünerek berrak bir çözelti verdiği görüldü. 30 dakika sonra bulanmaya başlayan reaksiyon ortamında çöken kar beyazı hidroliz ürünü polimer (polimetilol) 60 dakikanın sonunda süzölerek elde edildi. Bol su ile (5×50 mL) yıkanıp önce açık havada sonra 24 saat süreyle oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu. Ürün 0.95 g (% 82) elde edildi.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

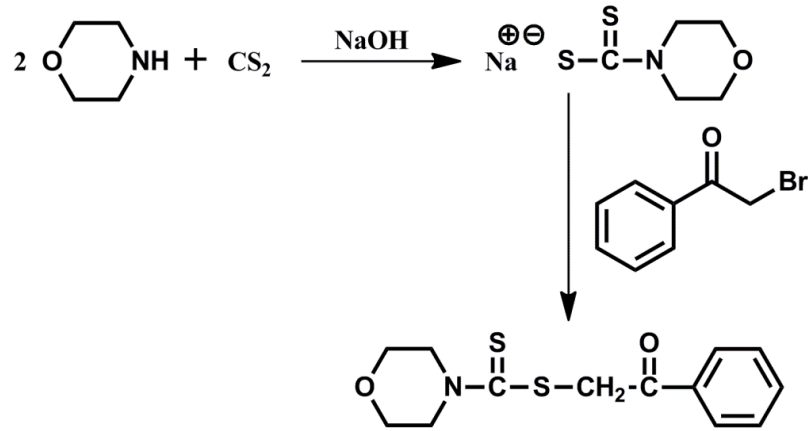
4.1 Vinilen Karbonat Homo Polimerinin Sentezi

Vinilen karbonat 40 °C’de polimerleştirildiğinde renkli polimer elde edildiğinden bu monomerin düşük sıcaklıklarda polimerleştirilme zorunluluğu vardır. Buradaki çalışmamızda bunu önlemek, polimeri bozunmaya uğramadan (renklenmeden) elde etmek için yeni bir method geliştirilmiştir. Bu yeni methotta redoks başlatıcılı RAFT polimerleşmesi uygulanmış ve reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ilk olarak 2 farklı RAFT ajanı sentezlemiştir. İlk olarak şekil 4.1’de gösterildiği gibi MMA, dietil amin ve trietil amin ile *N,N*-dietil,2-metil,2-karboksi metil, etil ditiyo karbamat sentezlenmiştir.



Şekil 4.1 : *N,N*-Dietil,2-metil,2-karboksi metil, etil ditiyo karbamat sentezi.

Daha sonra şekil 4.2’deki gibi morfolin kullanılarak fenasil morfolin ditiyo karbamat sentezlenmiştir.



Şekil 4.2 : Fenasil morfolin ditiyokarbamat sentezi.

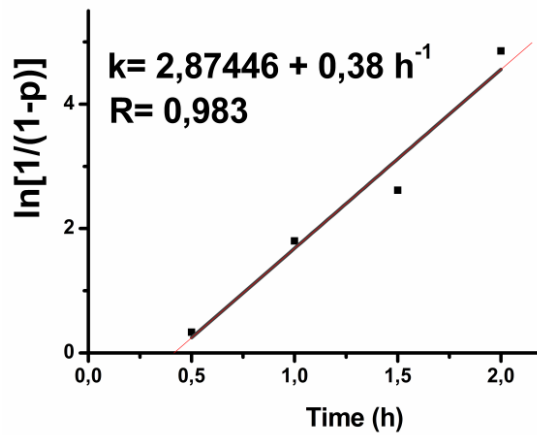
Bu çalışmada her iki RAFT ajanı kullanılmışsa da burada kullanılan çözücü sisteminde daha iyi çözünmesi nedeniyle RAFT ajanı olarak fenasil morfolin ditiyokarbamat tercih edilmiştir.

Yapılan ön denemelerden poli(vinilen karbonat)'ın *N*-metil pirolidon-su karışımında oda sıcaklığında radikal başlatıcı ile sentezlenebileceği görülmüştür. Daha sonra oda sıcaklığında polimerleşmenin redoks başlatıcılı RAFT polimerleşmesi ile yapılabilirliği incelenmiştir. Bunun için redoks başlatıcı olarak amonyum persülfat (AMPS)-tersiyer amin redoks çifti seçilmiştir. Denemeler göstermiştir ki AMPS, 1/6 [su]/[NMP] hacim oranındaki çözücü karışımında monomer varlığında homojene yakın bir çözelti vermektedir. Bu nedenle polimerleşmede bu çözücü karışımı kullanılmıştır.



Şekil 4.3 : Vinilen karbonatın redoks başlatıcılı RAFT tekniği ile polimerleştirilmesi.

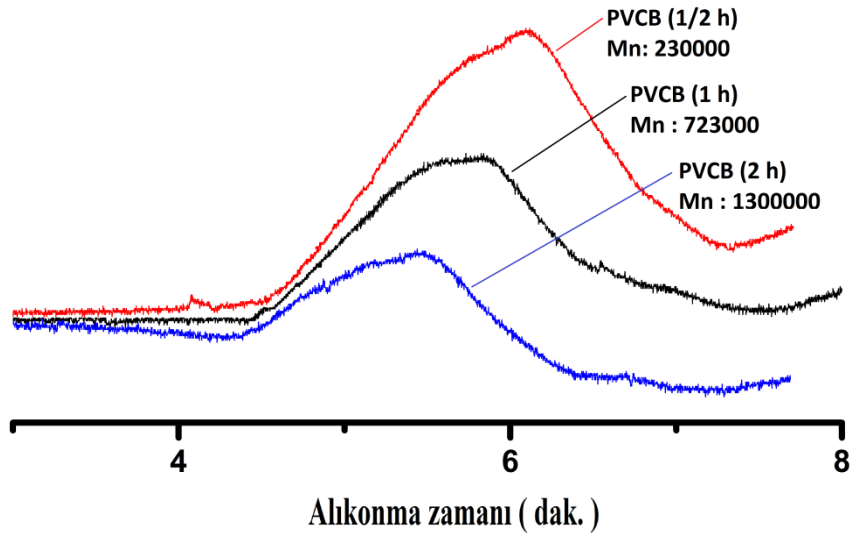
Oda sıcaklığında yapılan polimerleşme denemelerinde 2 saatte % 99'u aşan verimlere ulaşılmıştır. Metanolde çöktürülerek ayrılan polimer örneklerinin beyaz toz halinde olduğu ve beklendiği gibi polimerin bozulmaya yol açmaksızın elde edilebildiği ortaya konmuştur.



Şekil 4.4 : PVCB'nin (25 °C) birinci mertebe polimerleşme kinetiği.

Kinetik deneme sonuçlarına göre hazırlanan Şekil 4.4'deki yarı logaritmik grafiğin lineer olması ($R = 0,983$) polimerleşmenin monomer konsantrasyonuna göre birinci mertebeden olduğunu göstermektedir. Ancak doğrunun sıfırdan geçmeyişi polimerleşmede bir gecikme süresinin (induction period) olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca bu şartlarda polimerleşmenin çok hızlı olduğu, hız sabitinin çok yüksek ($k_p = 2.87446 \text{ h}^{-1} = 7.98 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) oluşundan anlaşılmaktadır.

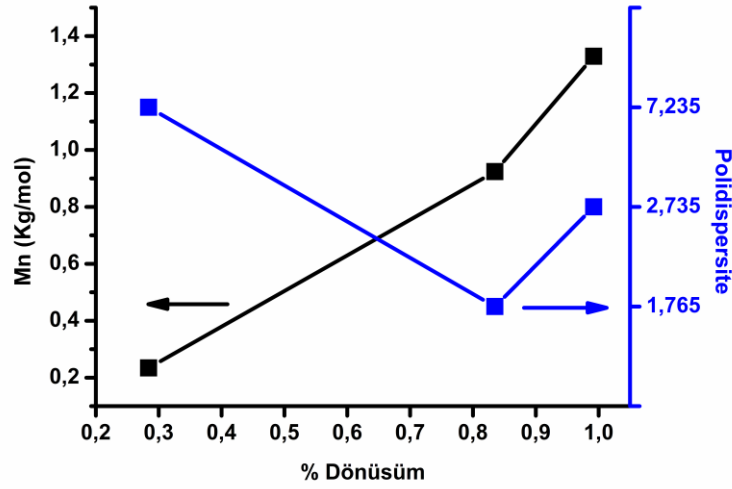
Kinetik denemelerden elde edilen bir başka sonuç molekül ağırlıklarının polimerleşme süresine bağlı olarak artmasıdır. Şekil 4.5'deki GPC eğrileri molekül ağırlığının dönüşüme bağlı olarak yaklaşık lineer bir değişim gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar monomerin bu şartlarda çok hızlı polimerleştiğini ve 2 saat içerisinde hemen tamamen kantitatif olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Bu süre sonunda % 99'un üstünde dönüşümlere ulaşılmakta ve molekül ağırlığı 1.300.000 Da değerlerine varmaktadır.



Şekil 4.5 : Vinilen karbonatın [RAFT ajanı]/[monomer]/[AMPS]/[Et₃N]: 1/50/1/1.5 şartlarında 30 dak (a), 60 dak (b) ve 120 dakikada (c) polimerleşmesinden elde edilen ürünlerin GPC eğrileri.

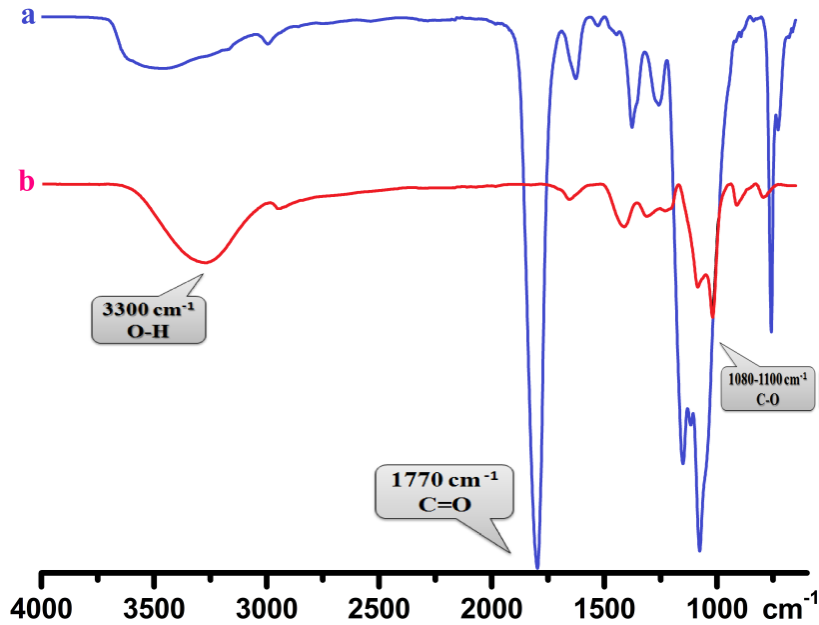
Polimer ancak DMF'de çözünbildiği için GPC ölçümleri bu çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir. GPC sonuçları % 28 civarındaki dönüşümler için çok yüksek (7.2) polidispersite göstermekte, % 83.5 dönüşümde 1.7 değerlerine düşmekte ve % 99 dönüşümde ise yeniden yükselerek 2.7 ye ulaşmaktadır (Şekil 4.6). Bu sonuçlar polimerleşmede zincir büyümesinin kontrollü yürüdüğünü ancak reaksiyonda kısa sürede çok yüksek molekül ağırlıklarına ulaşılması nedeniyle artan viskozitenin

polidispersiteleri yükselttiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4. 6 : PVCB'nin NMP-H₂O (6/1 v/v) ortamında oda sıcaklığında RAFT yöntemi ile yapılan polimerleşmesinde Mn-dönüşüm ve polidispersite (PDI) dönüşüm eğrileri.

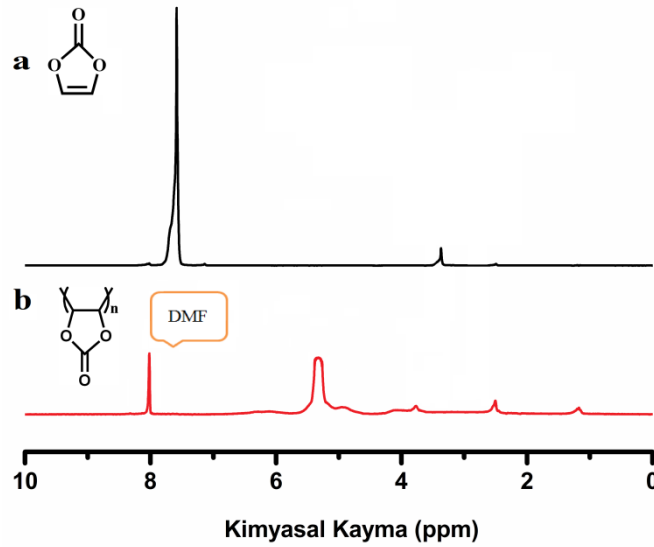
Bu sonuçlar polimerleşmede zincir büyümesinin çok kontrollü yürümediğini göstermektedir. Bu nedenle iyi bir kontrol sağlamak için polimerleşmenin daha düşük monomer konsantrasyonlarında yapılması gerekmektedir.



Şekil 4.7 : Bu çalışmada uygulanan yöntemle elde edilen polimerin (a) ve NH₃ ile hidroliz ürününün (b) FI-IR spektrumu.

Elde edilen polimerin şekil 4.7'deki FT-IR spektrumunda karbonat fonksiyonuna ait C=O gerilme titreşimi bandı 1770 cm^{-1} 'de keskin bir şekilde gözlenmektedir. 3050 cm^{-1} civarındaki zayıf pik C-H gerilme titreşimini gösterir. Normalde aşağı frekansta gözlenmesi beklenen bu pikin 3000 cm^{-1} 'in üzerinde çıkması polimerleşme sırasında halka yapının değişmediğini gösterir. Diğer karakteristik piklerden C-O gerilme vibrasyonu 1080 ve 1190 cm^{-1} 'de iki şiddetli pik verirki bunlardan birincisi simetrik diğeri asimetrik gerilme titreşimine ait olmalıdır. 1600 cm^{-1} civarındaki zayıf pik halka vibrasyonu olmalıdır. 700 cm^{-1} civarındaki pik ise C-H düzlem dışı deformasyon vibrasyonundan kaynaklanmaktadır.

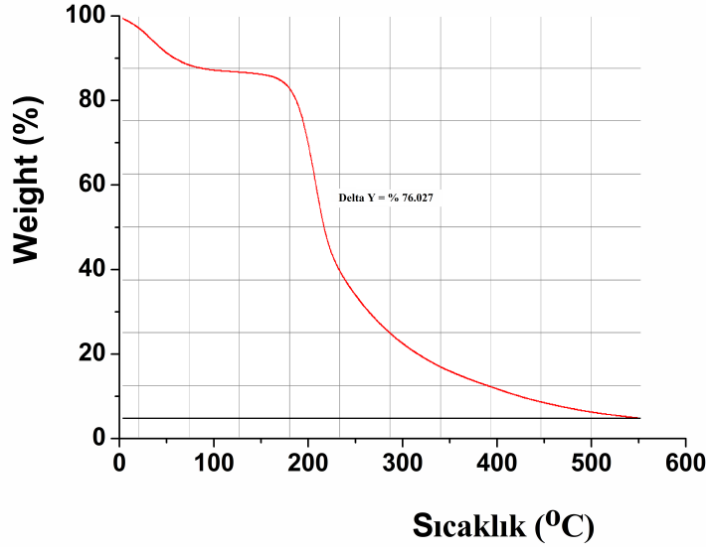
Şekil 4.8'de vinilen karbonat monomerinin ve polimerinin ^1H -NMR spektrumları görülmektedir. Şekil 4.8a'daki monomerin spektrumunda 7.6 ppm 'de gözlenen singlet yapıdaki etilenik karbona bağlı tek tip protonu göstermektedir. Polimerin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 4.8b) ise bu pik tamamen ortadan kalkmakta yerine 5.3 ppm 'de geniş bir proton sinyali gözlenmektedir. Bu sonuç monomerin polimerleştiğine işaret etmektedir.



Şekil 4.8 : Vinilen karbonat monomeri (a) ve homopolimerinin (b) ^1H -NMR spektrumu.

VCB homopolimerinin şekil 4.9'da görülen TGA eğrisinden $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar olan sıcaklıklarda yapıda bulunan nem ve çözücü bakiyesinin uzaklaşmasına karşılık gelen $\% 12$ civarında bir ağırlık kaybı olmaktadır. Bundan sonraki esas bozunma $230\text{ }^\circ\text{C}$ 'da gerçekleşmektedir. $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar olan toplam ağırlık kaybına ($\% 60$) karşılık gelen kuru polimer başına $\%$ ağırlık kaybı $\% 54.5$ olmaktadır. Bu miktar

toplam CO₂ çıkışı olarak değerlendirilirse teorik ağırlık kaybı olan $(44/86) \times 100 = \% 51.1$ değerine çok yakındır. Ancak eğrinin 230 °C'den sonra keskin şekilde düşmeşi CO₂ eliminasyonundan sonra polimer yapısından muhtemelen ilave su çıkışının da meydana geldiğine yorumlanabilir.



Şekil 4.9 : Çözelti ortamında RAFT tekniği ile elde edilen PVCB'nin TGA termogramı (azot atmosferinde, 10 derece/dak ısıtma hızıyla).

550 °C'deki % 24'lük uçucu olmayan bakiye kuru polimer cinsinden % 27.3'e karşılık gelmektedir. Bu sonuçlara göre PVCB ısısal dayanıklılığı olmayan bir polimer olarak değerlendirilmelidir.

4.2 Poli(vinilen karbonat)'ın Polimetilol'e Dönüştürülmesi

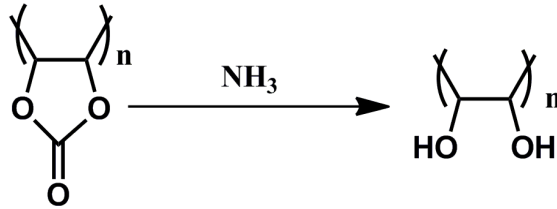
PVCB'nin asit ya da baz hidrolizi ile polimetilole dönüştürülebildiği literatürde bilinmektedir. Ancak polimerin kendisinin sıcaklığa aşırı duyarlı olması nedeniyle bu tür bir hidrolizle renksiz bir ürün elde edilmesi zordur. Fakat yukarıda da belirtildiği gibi zincir üzerindeki her karbon atomunda bir hidroksi grubu taşıdığı için suda çözünmesi beklenen bu polimer suda çözünmemektedir. Bu yüzden literatürde işlenemez (intractable) olarak tanımlanan bu polimer çözünürlük bakımından selülozla benzerlik göstermektedir. Dolayısıyla suda çözünmeyişinin nedeni polimer zincirleri arasında meydana gelen çok sayıdaki hidrojen köprü bağıdır.

Organik çözücülerin hiçbirinde çözünmeyen bu polimerin ancak % 50 hidrazin

hidrat çözeltisinde çözünmediği bilinmektedir [70]. Ayrıca PVCB derişik NaOH ile yapılan hidrolizi ile meydana gelen çözeltinin homojen olduğu yani bu ortamda, polimetilolün çözünmüş halde kaldığı rapor edilmiştir. Ancak çöktürülen polimerin NaOH'li çözeltide yeniden çözündürülemediği belirtilmiştir.

Bu çalışmada belki çözünürlük sağlayabiliriz düşüncesinden hareketle burada yukarıdaki hidroliz yöntemleri yerine daha yumuşak şartlarda gerçekleşen aminoliz yöntemi uygulanmıştır. Bunun için suda çözünmeyen PVCB örneği derişik amonyak çözeltisine ilave edilmiş, 10 dakika içinde oda sıcaklığında tamamen çözündüğü görülmüştür.

Burada gerçekleşen aminoliz reaksiyonu şekil 4.10'daki gibi gösterilebilir.



Şekil 4.10 : PVCB'nin hidrolizi ile polimetilol sentezi.

Elde edilen kar beyazı rengindeki polimerin döteryumlu NMR çözücülerinde çözünmeyişi nedeniyle ^1H -NMR spektrumu şimdilik alınamamıştır. Bu ürünün FT-IR spektrumu şekil 4.7b'de verilmiştir. Bu spektrum PVCB'inkiyle kıyaslandığında tipik 1770 cm^{-1} 'deki carbonil gerilme titreşim bandının tamamen ortadan kalkması aminoliz reaksiyonunun kantitatif olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Spektrumdaki bir başka önemli değişiklik 3300 cm^{-1} 'de geniş bir O-H gerilme titreşim bandının gözlenmiş olmasıdır ki bu polimetilol yapısının bir başka önemli delilidir. Spektrumdaki bir başka değişiklik bağ polaritesindeki değişme nedeniyle 1190 cm^{-1} 'deki asimetrik C-O gerilme vibrasyonunun 1100 cm^{-1} 'e kaymış olmasıdır. Bu da beklenen bir sonuçtur.

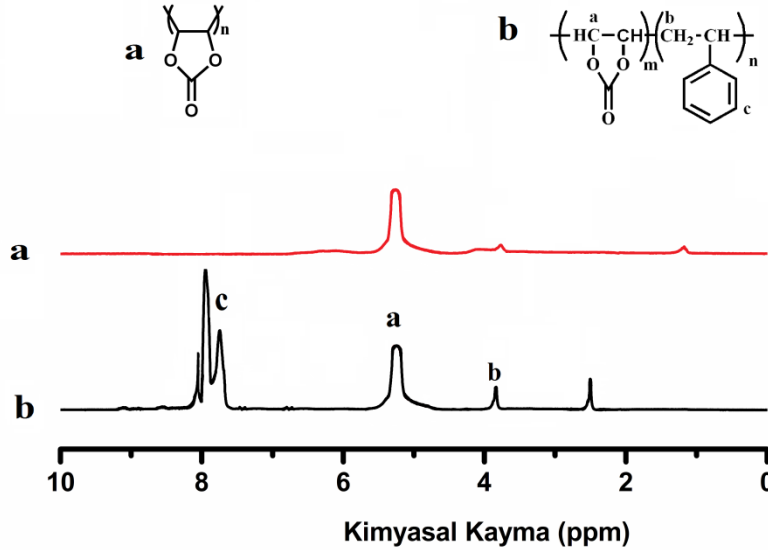
Bu çalışmada bu polimerin çözümebildiği bir çözücü aranmış, bunun için bilinen organik çözücülerin ikili karışımları ve LiCl'ün DMF ve NMP'li çözücüleri denenmişse de herhangi bir çözünürlük elde edilememiştir.

Yapılan çok sayıda deneme sonunda bu polimerin % 85'lik H_3PO_4 'de tamamen

berrak ve renksiz şekilde çözünebildiği görülmüştür. Bu çözünürlük davranışı aynen selülozunkine benzemektedir. Çünkü yakın zamanda yapılan çalışmalarda selülozun da renksiz bir çözelti verecek şekilde çözündüğü gösterilmiştir. Polimetilolün fosforik asitte çok iyi çözündüğünün ortaya çıkması bu polimerin fiberlerinin elde edilmesini mümkün hale getirecek ve muhtemelen biyoyumlu oluşu nedeniyle tıpta uygulanması söz konusu olabilecektir.

4.3 Vinilen Karbonat'ın Blok Kopolimerlerinin Sentezi

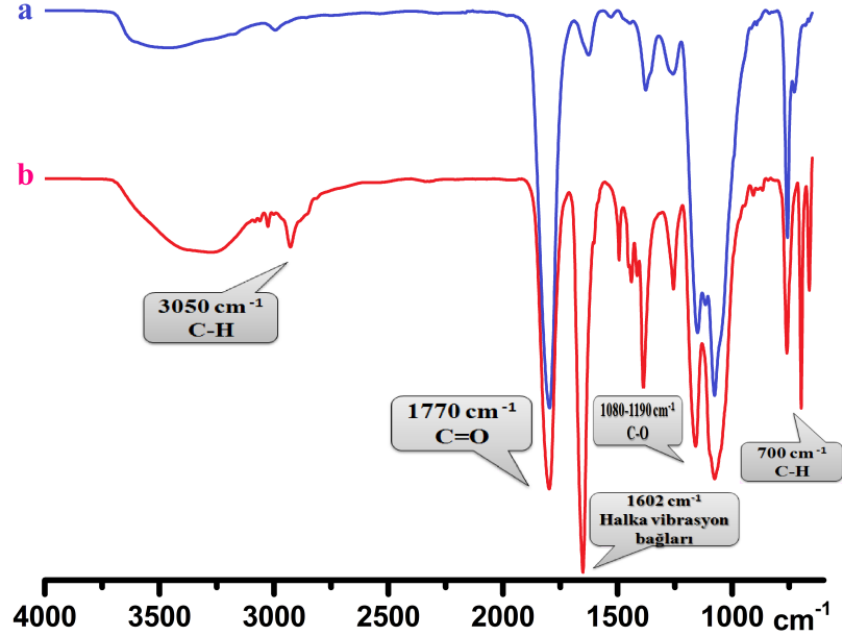
Oluşan polimerin yaşayan türden olduğunu, yani morfolin ditiyo karbamat uç grubu taşıdığını kanıtlamak için elde edilen poli(vinilen karbonat) stiren ve MMA monomerleri kullanılarak zincir uzatma (chain extension) testi yapıldı. Buradaki zincir uzatma işlemi ilave radikal kaynağı kullanmamak için foto inferter yöntemiyle gerçekleştirildi. Bunun için PVCAR örneği (0,3 g) DMF'de (2.5mL) çözülerek 0.7 g stiren monomeri ilavesiyle karışım foto reaktörde (8×12 Watt) 24 saat 340 dalgaboyunda aydınlatıldı. Metanolda çöktürülerek ayrılan ve saflaştırılan ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO- d_6 çözücünde) şekil 4.11'de görülmektedir.



Şekil 4.11 : VCB homopolimerinin (a) ve stirenle blok kopolimerinin (b) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Bu spektrumda 5.3 ppm'de ortalanan PVCB protonuna ait geniş sinyalin yanı sıra 6.4-7.3 ppm aralığında polistiren segmentlerinin benzen halka protonuna ait sinyaller gözlenmektedir. Stiren segmentinin alifatik proton sinyalleri 2.5 ve 3.6

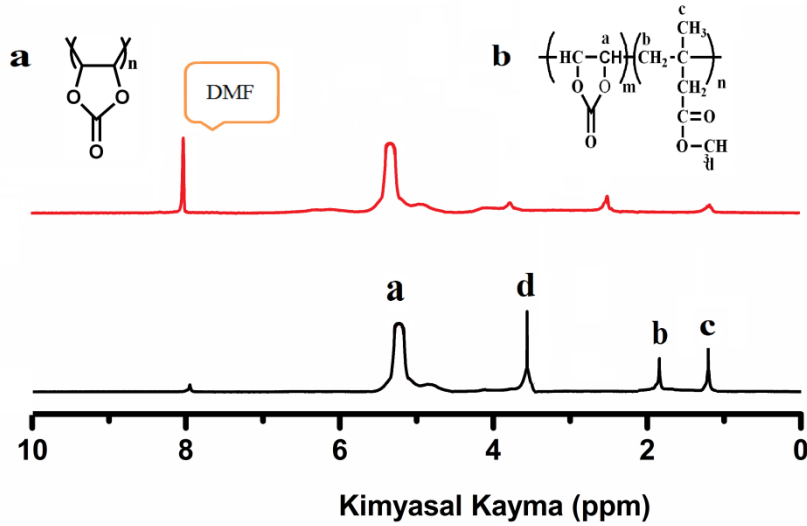
ppm’de görülmektedir. Bu sonuç PVCB polimerinin uc grubundan itibaren foto-iniferter yoluyla polistiren bloğunun meydana geldiğini kanıtlamaktadır. PVCB proton sinyallerinin integralinin 6.4-7.3 ppm aralığındaki aromatik proton sinyallerininkine oranı 12/7 olup, bu oran blok kopolimerdeki stiren tekrarlanan ünitelerinin sayısının % 19 olduğunu gösterir.



Şekil 4.12 : PVCB (a) ve stiren monomeri kullanılarak zincir uzatma testinden elde edilen PVCB-b-S’in FI-IR spektrumu.

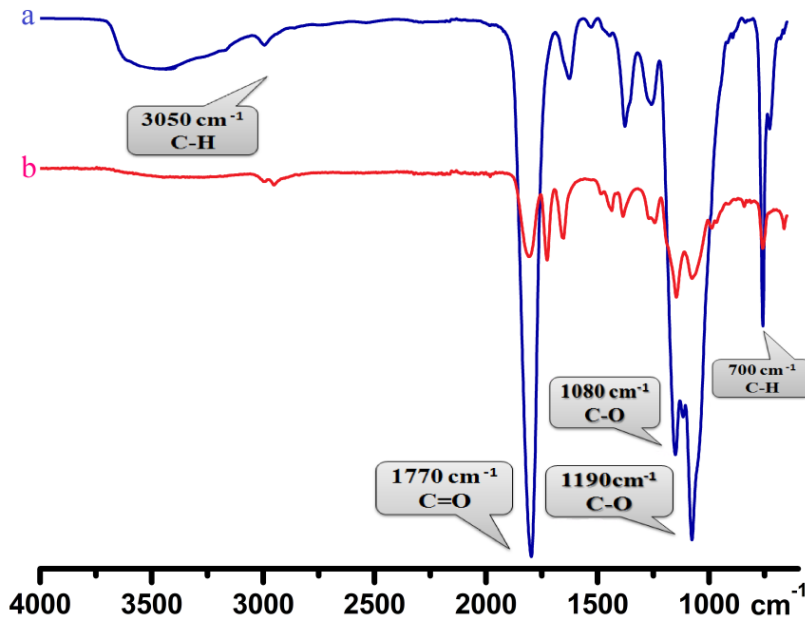
Blok kopolimerin şekil 4.12b’de verilen FT-IR spektrumu 1600 cm^{-1} ’de stirene ait karakteristik halka vibrasyon bağları 1602 cm^{-1} ’de göstermekte, bunun yanısıra PVCB segmentindeki karakteristik C=O vibrasyon bandını orijinal pozisyonunda göstermektedir. Bu sonuç da blok kopolimer yapısını doğrulamaktadır.

Benzer şekilde PVCB makro başlatıcı olarak kullanılarak yapılan MMA foto-iniferter polimerleştirilmesinden elde edilen blok kopolimerin şekil 4.13’de görülen $^1\text{H-NMR}$ spektrumu her iki segmente ait proton sinyallerinin varlığını göstermektedir. Bu spektrumda PMMA bloğuna ait OCH_3 proton sinyalleri 3.6 ppm’de, metil grubu singleti ise geniş bir pik halinde 1.8 ppm’de ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.13 : VCB homopolimeri (a) ve MMA ile blok kopolimerinin (b) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Bu bloğun diğer alifatik protonları 0.7-0.9 ppm aralığında yine geniş pikler vermektedir. 3.6 ppm'deki singletin integrali 5.3 ppm civarındaki PVCB protonlarınıninkine oranlanırsa bu iki blok oranının sayıca yaklaşık 2/3 olduğunu göstermektedir. Bu oran blok kopolimerdeki MMA tekrarlanan birim sayısının oranının yaklaşık 0.4 olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.14 : PVCB (a) ve MMA monomeri kullanılarak yapılan zincir uzatma testinden elde edilen PVCB-*b*-MMA'nın (b) FI-IR spektrumu.

Bu blok kopolimerin FT-IR spektrumunda (şekil 4.14b) C=O vibrasyon bandları ve diğer bandları önemli ölçüde çakıştığı için kopolimer oluşumuna delil teşkil edecek bir farklılık gözlenmemektedir.

4.4 Yorumlar

Bu tez çalışmasının ortaya koyduğu sonuçlar şöyle özetlenebilir;

- Vinilen karbonatın 40 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda polimerleşmesi bozunmaya yol açmaktadır. Bu tez çalışmasında polimeri bozunmaya yol açmadan elde etmek için redoks başlatıcılı bir RAFT polimerleşme reçetesi geliştirilmiş ve oda sıcaklığında saf PVCB elde edilmiştir.
- Bu monomerin RAFT yöntemiyle yaşayan polimerleşmesi ilk kez bu çalışmada ortaya konmuştur.
- Polimer ucunda aktiflenebilen grubun varlığı foto-inferter tekniği ile stiren ve MMA kullanılarak yapılan zincir uzatma polimerleşmesi ile kanıtlanmış ve elde edilen kopolimer yapıları polistiren ve PMMA ¹H-NMR ile doğrulanmıştır.
- Bu polimerin bozunmadan hidrolizine imkan veren, amonyak ile aminolize dayanan basit bir hidroliz yöntemi ortaya konmuş ve saf polimetilol elde edilebilmiştir.
- Literatürde yalnızca % 50 hidrazin hidrat çözeltisinde çözünebildiği belirtilen bu polimerin fosforik asitte (% 83) berrak bir çözelti verecek şekilde çözünebildiği gösterilmiştir.
- Polimetilolün bu çözünürlük özelliğinin yeni uygulama alanları doğurması beklenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Curley, J.M.** (1995) Functional polyesters produced by pseudomonas, Phd Thesis, Graduate School Of The University Of Massachusetts, Amherst, Polymer Science And Engineering Department
- [2] **Cantürk F., Bıçak N.** (2011) Removal of the copper catalyst from ATRP mixtures by chemical reduction with Zinc powder. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*.
- [3] **Xinyu, H., William, J. B.,** (2001) Synthesis and characterization of MMA nanocomposites by suspension and emulsion polymerization, *Macromolecules*
- [4] **Charles E.C.** (1998). *Polymer Chemistry*, CRC press, 187-190.
- [5] **Xinyu Huang and William J. Brittain,** (2001). Synthesis and Characterization of PMMA Nanocomposites by Suspension and Emulsion Polymerization. *Macromolecules*, 34(10), 3255-3260.
- [6] **Qui J., Charleux B., Matyjaszewski K.,** (2001). Controlled/living polymerization in aqueous media: homogenous and heterogeneous systems. *Prog. Polymer Science*, 26, 2083-2134.
- [7] **Noma Kim, E. David Sudol, Victoria L. Dimonie, and Mohamed S. El-Aasser,** (2003) , Poly(vinyl alcohol) Stabilization of Acrylic Emulsion Polymers Using the Miniemulsion Approach. *Macromolecules*, 36(15), 5573-5579.
- [8] **C. Solans , P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azemar, M.J. Garcia-Celma,** (2005), Nano-emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 10, 102 – 110.
- [9] **Fitch R.M.,** (1973). The homogeneous nucleation of polymer colloids. *Br. Polymer J.* 5, 467-483.
- [10] **Dougherty P.E.,** (1986), The Scope Dynamic Model for Emulsion Polymerization I. Theory. *Journal of Polymer Science*, 32, 3051-3078.
- [11] **Adamsky F.A., Beckman E.J,** (1994). Inverse emulsion polymerization of acrylamide in supercritical carbon dioxide. *Macromolecules*, 27(1), 321-3214.
- [12] **Van Den Hul H.J., Vanderhoff J.W.,** (1976). The characterization of latex particle surfaces by ion exchange and conductometric titration. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 37(1), 161-182.
- [13] **Bataille P., Almassi M., Inoue M.,** (1998). Emulsifier-Free Emulsion Polymerization N-Butyl Methacrylate. *Journal of Appl. Polymer Science.*, Vol.67, 1711-1729.

- [14] **Lissant K.J.**, (1974). Colloids and Surfaces, Volume 29(1), 1-5.
- [15] **Kamogawa K., Matsumoto M., Kobayashi T., Sakai T., Sakai H., Abe M., Langmiur** (1999). Dispersion and Stabilizing Effects of n-Hexadecane on Tetralin and Benzene Metastable Droplets in Surfactant-Free Conditions. American Chemical Society 15(6), 1913-1917.
- [16] **Arshady R.** (1992). Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey. Department of Chemistry, Imperial College of Science, Technology and Medicine, London, England. Colloids Polymer Science, 270(8), 717-732.
- [17] **Cauvin S., Patrick J. Colver, Stefan A. F. B.** (2005). Pickering Stabilized Miniemulsion Polymerization: Preparation of Clay Armored Latexes. Macromolecules, 38. 7887-7889.
- [18] **Lovel P.A., El-Asser M.S.**, (1997). Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, 4th, John Willey & Sons Press.
- [19] **Smith W.V., Ewart R.H.**, (1948). Kinetics of Emulsion Polymerization. J. Chem. Phys, 16, 592.
- [20] **Rizzardo, E. and D.H. Solomon** (1979), new method for investigating the mechanism of initiation of radical polymerization. Polymer Bulletin. 1(8): p. 529-534.
- [21] **Moad, G., E. Rizzardo, and D.H. Solomon** (1981), the reaction of acyl peroxides with 2,2,6,6-tetramethylpiperidiny-1-oxy. Tetrahedron Letters, 1981. 22(12): p. 1165-1168.
- [22] **Moad, G., E. Rizzardo, and D.H. Solomon** (1982), the reaction of benzoyloxy radicals with styrene - implications concerning the structure of polystyrene. Journal of Macromolecular Science-Chemistry. A17(1): p. 51-59.
- [23] **Moad, G., E. Rizzardo, and D.H. Solomon** (1982), selectivity of the reaction of free-radicals with styrene. Macromolecules. 15(3): p. 909-914.
- [24] **Moad, G., E. Rizzardo, and D.H. Solomon** (1982), a product study of the nitroxide inhibited thermal polymerization of styrene. Polymer Bulletin. 6(11-1): p. 589-593.
- [25] **Griffiths, P.G., E. Rizzardo, and D.H. Solomon** (1982), Initiation pathways in the polymerization of alkyl methacrylates with tert-butoxy radicals. Journal of Macromolecular Science-Chemistry. A17(1): p. 45-50.
- [26] **Griffiths, P.G., E. Rizzardo, and D.H. Solomon** (1982), quantitative studies on free-radical reactions with the scavenger 1,1,3,3-tetramethylisoindolyl-2-oxy. Tetrahedron Letters. 23(12): p. 1309-1312.
- [27] **Solomon DH, R.E., Cacioli P**, (1986). Polymerization process and polymers produced thereby. US4581429.
- [28] **Solomon, DH, R.E., Cacioli, P.**(1986) , Polymerization process and polymers produced thereby (4th).

- [29] **Georges, M.K., et al.** (1993), narrow molecular-weight resins by a free-radical polymerization process. *Macromolecules*. 26(11): p. 2987-2988.
- [30] **Veregin, R.P.N., et al.** (1993), free-radical polymerizations for narrow polydispersity resins - electron-spin-resonance studies of the kinetics and mechanism. *Macromolecules*. 26(20): p. 5316-5320.
- [31] **Husseman, M., et al.** (1999) , Controlled synthesis of polymer brushes by "Living" free radical polymerization techniques. *Macromolecules*, 1999. 32(5): p. 1424-1431.
- [32] **Husemann, M., et al.** (1999), Surface-initiated polymerization for amplification of self-assembled monolayers patterned by microcontact printing. *Angewandte Chemie-International Edition*. 38(5): p. 647-649.
- [33] **Kato, M., et al.** (1995), polymerization of methyl-methacrylate with the carbon tetrachloride dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II) methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system - possibility of living radical polymerization.. 28(5): p. 1721-1723.
- [34] **Wang, J.S. and K. Matyjaszewski** (1995), controlled living radical polymerization - atom-transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *Journal of the American Chemical Society*. 117(20): p. 5614-5615.
- [35] **Wang, J.S. and K. Matyjaszewski** (1995), controlled living radical polymerization - halogen atom-transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process. *Macromolecules*. 28(23): p. 7901-7910.
- [36] **Cai, Y., Hartenstein, M. and Müller, A.H.E.** (2004) Synthesis of amphiphilic graft copolymers of n-butyl acrylate and acrylic acid by atom transfer radical copolymerization of monomers, *Macromolecules*, Vol: 37, pp. 7484-7490.
- [37] **Coussens, V., Pintauter, T. and Matyjaszewski, K.** (2001) Review, functional polymers by atom transfer radical polymerization, Department of Chemistry, Carnegie Mellon University, 4400 fifth Avenue, Pittsburgh, PA 15213, USA 2001, *Polym. Sci.* Vol: 26, pp. 337-377.
- [38] **Matyjaszewski, K., et al.** (1997) , Controlled/"living" radical polymerization of styrene and methyl methacrylate catalyzed by iron complexes. *Macromolecules*, 1997. 30(26): p. 8161-8164.
- [39] **Kaneyoshi, H. and K. Matyjaszewski** (2006), Radical (Co)polymerization of vinyl chloroacetate and N-vinylpyrrolidone mediated by bis(acetylacetonate)cobalt derivatives. *Macromolecules*, 2006. 39(8): p. 2757-2763.
- [40] **Sumerlin B.S., Tsarevsky N.V., Louche G., Lee Y.L. and Matyjaszewski K.,** (2005) . Highly Efficient "Click" Functionalization of Poly(3-azidopropyl methacrylate) Prepared by ATRP. *Macromolecules*, 38 (18), pp 7540–7545.
- [41] **Chiefari, J., et al.** (1998) , Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The RAFT process. *Macromolecules*. 31(16): p. 5559-5562.

- [42] **Shim, S., Lee H., Choe, S.,** (2004), Synthesis Of Functionalized Monodisperse Poly(Methyl Methacrylate) Nanoparticles By a RAFT Agent Carrying Carboxyl End Group, *Macromolecules* 37, 5565-5571.
- [43] **Quinn, F., Rizzardo E., Davis, T.,** (2001), Ambient Temperature Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, *Chemical Communication*, 1044-1045.
- [44] **Lansalot, M., Davis T., Heuts, J.,** (2002), RAFT miniemulsion polymerization: influence of the structure of the RAFT agent, *Macromolecules* 35, 7582-7591.
- [45] **Vasilieva, Y., Scales, C., Thomas, D., Ezel R., Lowe, A., Ayres, N., McCormick C.,** (2005), Controlled/living polymerization methacrylamide in aqueous media via the RAFT process, *Journal of polymer science Part A: polymer Chemistry*, 43, 3141-3152.
- [46] **Biasutti, J., Davis T., Lucien, F., Heuts J.,** (2005), Reversible addition fragmentation chain transfer polymerization of methyl methacrylate in suspension, *Journal of polymer science Part A: polymer Chemistry*, 43, 2001-2012.
- [47] **Garnier, S., Laschewsky, A.,** (2005), Synthesis Of New Amphiphilic Diblock Copolymers And Their Self Assembly In Aqueous Solution, *Macromolecules* 38, 7580-7592.
- [48] **Mitsukami, Y., Donovan, M., Lowe, A., McCormick, C.,** (2001), Water-soluble polymers. 81. Direct synthesis of hydrophilic styrenic based homopolymers and block copolymers in aqueous solution via RAFT, *Macromolecules* 34, 2248-2256.
- [49] **Zhu, J., Zhou J., Zhu X., Chen G.,** (2004), Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization Of Glycidyl Methacrylate With 2-Cyanoprop-2-Yl 1-Dithionaphthalate As a Chain Transfer Agent, *Journal of polymer science Part A: polymer Chemistry*, 42, 2558-2565.
- [50] **Chiefari, J., Chong Y., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T., Mayadunne R., Meijs G., Moad C., Moad G., Rizzardo R., Thang S.,** (1998), Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process, *Macromolecules*, 31, 5559-5562.
- [51] **Convertine, A., Lokitz B., Lowe A., Scales C., Myrick L., McCormick C.,** (2005), Aqueous RAFT polymerization of acrylamide and *N,N*-dimethylacrylamide at room temperature, *Macromol. Rapid Commun.*, 26, 791-795.
- [52] **Otsu, T., Yashida, M.,** (1982). Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations- polymer design by organic disulfides as iniferters, *Macromolekulare Chemie – Rapid Communications.*, 3, 127-133.
- [53] **E. Ruckenstein, Z.F. Li.,** (2005). Surface modification and functionalization through the self-assembled monolayer and graft polymerization. *Advances in Colloid and Interface Science*, 113, 43– 63.

- [54] **M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Dileo, I. Tommasi, E. Amodio, J. Supercrit. Fluids**, (2003). The first synthesis of a cyclic carbonate from a ketal in SC-CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, 25, 177–182.
- [55] **Webster D.C.**, (2003). Cyclic carbonate functional polymers and their applications. *Progress in Organic Coatings*, 47, 77–86.
- [56] **M.S. Newman, R.W. Addor**, (1955), Synthesis and reactions of vinylene carbonate, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3789–3793.
- [57] **N.D. Field, J.R. Schaefgen, J.** (1962), High molecular weight poly(vinylene carbonate) and derivatives, *Polym. Sci.* 58 533–543.
- [58] **M. Krebs, C. Schneider**, (1975), Vinylene carbonate-a study of its polymerization and copolymerization behavior, *Advances in chemistry series*, *Adv. Chem. Ser.* 142, p: 92–98.
- [59] **H. Hayashi, G. Smets, J.** (1958), Copolymerization of vinylene carbonate *Polym. Sci. Volume* 27, p: 275–283.
- [60] **J.M. Judge, C.C. Price**, (1959), The copolymerization characteristics of vinylene carbonate, γ -crotonolactone and methyl bicyclo(2,2,1)-2-heptene-5-carboxylate, *Volume* 41, *Issue* 138, *J. Polym. Sci.* 41, 435–443.
- [61] **E.J. Tijsma, G. Chen, L. van der Does, A. Bantjes**, (1990). *Chem., Rapid Commun.* Investigations on vinylene carbonate, 2. Copolymerization with *N*-vinyl-2-pyrrolidone and ethyl vinyl ether. *Makromol*, 11, 501–506.
- [62] **N. Kihara, T. Endo**, (1992). Incorporation of carbon dioxide into poly(glycidyl methacrylate) , *Macromolecules*, 25, 4824–4825.
- [63] **T. Sakai, N. Kihara, T. Endo**, (1995). Polymer Reaction of Epoxide and Carbon Dioxide. Incorporation of Carbon Dioxide into Epoxide Polymers. *Macromolecules*, 28, 4701–4706.
- [64] **W.C. Crawford, E.T. Marquis, H.P. Klein**, (1994). Liquification of bis-carbonates of bis-glycidyl ethers. *US Patent* 5,340,889. 23.09.1994.
- [65] **T.S. December, P.J. Harris**, (1995). Cathodic electrodeposition method utilizing cyclic carbonate-curable coating composition. *US Patent* 5,431,791. 11.08.1995.
- [66] **I. Frischinger, J.-A. Cotting, J. Finter, J. Francois**, (2000). Carboxyl-containing polymer with (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl) methyl groups-containing compound. *US Patent* 6,090,891. 18.08.2000.
- [67] **Marion Helou, Jean-François Carpentier and Sophie M.**, (2011). Poly(carbonate-urethane): an isocyanate-free procedure from α,ω -di(cyclic carbonate) telechelic poly(trimethylene carbonate)s. *Guillaume Green Chem*, 13, 266–271.
- [68] **M.R. Kim, H.-S. Kim, C.-S. Ha, D.-W. Park, J.-K. Lee**, (2001). Syntheses and thermal properties of poly(hydroxy)urethanes by polyaddition reaction of bis(cyclic carbonate) and diamines. *J. Appl. Polym. Sci*, 81, 2735–2743.

- [69] **Taşdelen M.A., Durmaz Y.Y, Karagöz B., Bıçak N., Yagcı Y.,** (2008). A New Photoiniferter/RAFT Agent for Ambient Temperature Rapid and Well-Controlled Radical Polymerization. *Journal of Polymer Science*, 1012.
- [70] **Akkapeddi M.K., Reimschuessel H.K.,** (1978). Poly(hydroxymethylene) Solutions. US Patent, 4,076.680. 28.02.1978.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Merve GEZGİN

Doğum Yeri ve Tarihi: İSTANBUL 1986

Adres: Haznedar Mah. Bağcılar Cad. No : 82/7 B.evler-İSTANBUL

E-Posta: merwegezgin@hotmail.com

Lisans: Trakya Üniversitesi

Yüksek Lisans : İstanbul Teknik Üniversitesi