

YENİ BİR YÖNTEMLE BLOK KOPOLİMER SENTEZİ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesince
« Fen Doktoru »
ünvanının verilmesi için kabul edilen tezdır.

Yük. Müh. Baki HAZER

Tezin Dekanlığa Verildiği Tarih : 15.6.1978
Sözlü Sınav Tarihi : 22.9.1978

Doktorayı Yöneten : Prof. Dr. Bahattin BAYSAL
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Talât ERBEN
Doç. Dr. Güven UYANIK

O.D.T.Ü. Kimya Bölümü Polimer Araştırma Enstitüsü direktörü
Sayın Prof. Dr. Bahattin Baysal'a, bu çalışmanın gerçekleştirilme-
sinde başından sonuna kadar göstermiş olduğu büyük yardım ve reh-
berliğinden dolayı en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca bu çalışma ile ilgili deneylerin bir kısmını tamamlama-
mak üzere O.D.T.Ü. Polimer Araştırma Enstitüsünde bulunduğu sü-
re içerisinde, benden yakın ilgilerini eksik etmeyen Polimer
Araştırma grubunun değerli üye ve elemanlarına da teşekkür etmeyi
bir görev sayarım.

ÖZET

Luperox 2,5-2,5 (2,5-dimetil-2,5-dihidroperoksi hekzan) ve Hylene W (bis (4-izosiyanatosikloheksil)metan) eşdeğer miktarlarda T-12 (dibutil kalay dilaurat) katalizörü ile reaksiyona sokularak yeni bir polimerizasyon başlatıcısı hazırlandı. Oluşan polimerik peroksikarbamat, kimyasal ve fizikokimyasal yöntemlerle karakterize edildi. Bu başlatıcı daha sonra, stiren ve metil metakrilat'ın 80°C de kütle polimerizasyonunu incelemek üzere kullanıldı. Büyük sayıda peroksijen bağları (zincir başına 10-20) içeren bu polimerik peroksikarbamat'ın, nisbeten düşük bir başlatıcıya zincir transferine sahip olan, etkin bir polimerizasyon başlatıcısı olduğu gözlenmiştir.

Yukardaki polimerik peroksikarbamat ile vinil monomerlerin polimerizasyonundan elde edilen polimerik zincirler, başlatıcı kısımlarını içermektedir. Bunun için bu aktif polimerleri, diğer vinil monomerlerini polimerleştirmede kullandık.

Poli (stiren-b-metil metakrilat), poli (stiren-b-n butil metakrilat) ve poli (metil metakrilat-b-stiren) blok kopolimerleri yüksek verimde elde edildiler ve kimyasal, spektroskopik ve vizkoelastik özelliklerine dayanan fiziksel yöntemler kullanılarak karakterize edildiler. Kopolimerizasyon sırasında oluşan homopolimerlerin miktarı ihmal edilebilir.

ABSTRACT

A new polymerization initiator was prepared by reacting equimolar amounts of Luperox 2,5-2,5 (2,5-dimethyl-2,5 dihydroperoxy hexane), and Hylene W (bis (4-isocyanatocyclohexyl) methane) in the presence of T-12 (dibutyl tin dilaurate) as a catalyst. Characterization of the resulting polymeric peroxy-carbamate was made by chemical and physicochemical methods. This initiator was then used to study the initiation of bulk polymerization of styrene and methyl methacrylate at 80°C. It was observed that this polymeric peroxy-carbamate, which contains extensive amounts of peroxygen bonds (10-20 per chain), is an effective polymerization initiator with a relatively low chain transfer constant to initiator.

The polymeric chains, obtained by the polymerisation of vinyl monomers with the above polymeric peroxide, included fragments of the initiator. We, therefore, used this active polymers to polymerize other vinyl monomers.

Block copolymers of poly (styrene-b-methyl methacrylate), poly (styrene-b- nbutyl methacrylate), and poly (methyl methacrylate-b-styrene) were obtained in high yields, and characterized by using chemical, spectroscopic as well as physical methods based on viscoelastic properties. It was found that homopolymer formation during copolymerization is negligible.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
I - GİRİŞ	1
II - POLİMERİZASYON SİSTEMLERİ	4
II - 1. Polimerik Maddeler	4
II - 2. Polimerizasyon Yöntemleri	7
II - 2.1. Kondensasyon Polimerizasyonu	7
II - 2.2. Katılma Polimerizasyonu	9
II - 2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu	10
II - 2.2.2. İyonik Polimerizasyon	15
III- KOPOLİMERLER	17
III- 1. Kopolimer Türleri	17
III- 2. Kopolimerizasyon Yöntemleri	19
III- 2.1. Zincir Kopolimerizasyonu	19
III- 2.2. Blok Kopolimerlerin Elde Edilmesi	21
IV - BLOK KOPOLİMERLERİN ÖZELLİKLERİ	24
IV - 1. Blok kopolimerin Yapısı	24
IV - 2. Blok Kopolimerlerin Mekanik ve Vizkoelastik Özellikleri	25
IV - 2.1. Burkulma Modülü Ölçmeleri	26
IV - 2.2. Gerilme (stress)-Bağıl Uzama (strain) Ölçmeleri	26
IV - 2.3. Darbeye Karşı Dayanıklılık Ölçmeleri	27
IV - 2.4. Gerilme (stres)-Gevşeme (relaxation) Ölçmeleri	28
IV - 2.5. Diğer Deneyler	28
V - DENEYSEL KISIM	29
V - 1. Kullanılan Maddeler	29
V - 2. Kullanılan Aletler	30
V - 2.1. Yüksek Vakum Sistemi	30

V - 2.2. Vakum Kurutma Dolabı	31
V - 2.3. Ubbelohde Vizkozimetresi	32
V - 2.4. IR - Spektrofotometresi	32
V - 2.5. Ultraviyole-Görünen Işık Spektrofotometresi . .	32
V - 2.6. Burkulma Modülü Ölçeri	32
V - 2.7. Gerilme (stres)-Bağıl Uzama (strain) Aleti . .	33
V - 2.8. Darbeye Dayanıklılık Aleti	33
V - 2.9. Relaksometre	34
V - 3. Deneylerin Yapılışı	34
V - 3.1. Polimerik Peroksikarbamatın (prepolimer) Hazırlanması	34
V - 3.2. Polimerik Peroksikarbamatın (prepolimer) Karakterizasyonu	37
V - 3.2.1. Prepolimerin Peroksijen Analizi	37
V - 3.2.2. Prepolimerin Molekül Ağırlığının Bulunması .	38
V - 3.2.3. Prepolimerin IR Analizi	38
V - 3.3. Polimerik Peroksikarbamat (prepolimer) ile Stirenin Düşük Dönüşümlü Polimerizasyonu . . .	38
V - 3.4. Polimerik Peroksikarbamat (prepolimer) ile Metil Metakrilatın Düşük Dönüşümlü Polimerizasyonu	39
V - 3.5. Aktif Polistiren ve Aktif Poli (metil metakrilat)'ın Karakterizasyonu	40
V - 3.5.1. Aktif Polimerlerin Peroksijen Analizi . . .	40
V - 3.5.2. Aktif Polimerlerin Molekül Ağırlıklarının Belirlenmesi	41
V - 3.5.3. Aktif Polimerlerin IR Analizi	42
V - 3.5.4. Aktif Polistirenin 80°C de Parçalanması . .	43
V - 3.6. Blok Kopolimerlerin Yapılması	43
V - 3.7. Blok Kopolimerlerin Kimyasal Karakterizasyonu.	44
V - 3.7.1. Blok Kopolimerlerin IR Analizi	44
V - 3.7.2. Blok Kopolimerlerin Polistiren Analizi . . .	45

V - 3.7.3. Blok Kopolimerlerin Homopolimerlerden Ayrılması	45
V - 3.7.4. Blok Kopolimerlerin Çöktürme ile Karakterizasyonu	47
V - 3.8. Blok Kopolimerlerin Mekanik ve Vizkoelastik Özellikleri ile Karakterizasyonu	48
V - 3.8.1. Mekanik ve Vizkoelastik Deneyler için Örneklerin Hazırlanması ve Kalıplanması	48
V - 3.8.2. Blok kopolimerlerin Mekanik ve Vizkoelastik Deneylerinin Yapılması	48
VI - DENEY SONUÇLARI	52
VI - 1. Polimerik Peroksikarbamat (prepolimer)	52
VI - 2. Prepolimer ile Stiren ve Metil Metakrilat Monomerlerinin Polimerizasyon Kinetiği	54
VI - 3. Blok Kopolimerlerin Hazırlanması	55
VI - 4. Blok Kopolimerlerin Karakterizasyonu	56
VI - 5. Blok Kopolimerlerin Mekanik ve Vizkoelastik Özellikleri	57
VII- SONUÇ	59
CETVELLER	67
ŞEKİLLER	77
VIII- KAYNAKLAR	106

BÖLÜM I

GİRİŞ

Organik polimerik maddeler çok çeşitli moleküler yapıları nedeni ile değişik özellikler gösterirler. Bazı polimerlerin üstün elektriksel, optik, termal, biyokimyasal özellikleri bu maddelerin çok çeşitli amaçlar için endüstride kullanılmasına olanak sağlar. Polimerik maddelerin "materyel" olarak kullanılmasında en belirgin yanları bu tür maddelerin mekanik özelliklerine dayanmaktadır. Sentetik polimerik maddelerin moleküler yapılarını değiştirmekle, sert camsı reçineler; yumuşak yapışkan yapıştırıcılar; kuvvetli sağlam tekstil lifleri; esnekliği yüksek elastomerler, dayanıklı yüzey örtücüleri yapılabilir.

Polimerik maddeleri istenilen özelliklere uygun bir biçimde hazırlamak ve moleküler yapılarını istenilen amaca göre değiştirmek için iki yol bulunmaktadır. Bunlardan biri kimyasal bileşim, öbürü ise moleküler düzendir. Polimer kimyasında her iki yöntemde geniş ölçüde kullanılmaktadır.

İki veya daha fazla monomer birimlerinin makromolekül zincirlerinde toplanması ile hazırlanan kopolimerler, kimyasal bileşimi değiştirmek için etkin bir yöntem sağlarlar. Gerek kimyasal bileşim ve gerekse zincirlerin konfigürasyonu bakımından değişiklik gösteren kopolimer zincirleri hazırlanabilir. Blok kopolimerler, her polimer türünün yararlı özelliklerini korudukları için, kopolimerler içinde seçkin bir yer tutarlar.

Blok kopolimerler,

BBBBAAAAAAAAABBBBBBBBAAAA

yapısında olup her iki monomer türünün (A ve B) uzun zincirlerini aynı bir makromolekülde toplar. Zincir içinde A ve B birimlerinin blokları yeterince uzunsa, her iki bileşenin uygun mekanik özellikleri bir zincirde toplanabilir. Örneğin, bir blok kopolimer zincirinde erime noktası yüksek olan poli-A blokları, erime noktası düşük olan poli-B blokları ile birleştirilirse yüksek sıcaklıklarda eriyen (A bileşeni katkısı), fakat camsı geçiş sıcaklığı düşük olan (B-bileşeni katkısı) bir polimer sentez edilmiş olur.

Endüstriyel uygulamalar için yararlı olan bu tür özelliklerin bir tek makromolekülde toplanması olanağı homopolimer veya rasgele kopolimerlerde sağlanamaz.

Blok kopolimer sentezi için çeşitli yöntemler geliştirilmiş, bunlardan ikisi ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Szwarc¹ ve arkadaşları tarafından geliştirilen yöntem canlı polimerler denilen ve sonlanmamış organik polimer zincirleri üzerine yeni bir monomerin katılmasına dayanır. Stirenin sodyum naptalin ile başlatılan anyonik polimerizasyonunda monomerin tümü polimerleştirildikten sonra ikinci bir monomerin aktif polistiren üzerine damıtılması ile blok kopolimerler hazırlanmıştır. Bu yöntemde blok kopolimerler yanında homopolimerlerinin oluşmaması ve bloklardaki parçaların uzunluklarının kesinlikle denetlenebilmesi yöntemin başarısını gösterir.²⁻⁴ Ancak, reaksiyon sisteminin her türlü yabancı maddelere ve oksijene karşı duyarlılığı nedeni ile endüstriyel uygulamalarda güçlükler belirir.

Blok kopolimer sentezinde bir başka yöntem, değişik özellikli polimer bloklarını kimyasal yollarla, bir kopolimer zincirinde birleştirmeğe dayanır. Tobolsky⁵ ve arkadaşları camsı özellikleri bulunan vinil polimerlerini, poli (propilen oksit) gibi yumuşak

prepolimerlerle kimyasal olarak bağlamak için bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde bağlantıyı aromatik diizosiyonatlar ile hidroperoksitler sağlamaktadır.⁶⁻⁹ Bu yöntem daha sonra Baysal¹⁰ ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş, alifatik diizosiyonatlarla dihidroperoksitlerin glikollerle verdiği polimerik peroksitler vinil polimerizasyonlarında başlatıcı olarak kullanılmışlardır.¹¹⁻¹³

Bu çalışmada kimyasal birleştirme yolu ile blok kopolimer sentezi için yukarıdakilerden farklı bir yol izlendi. Alifatik bir diizosiyonat olan Hylene W (bis(4-izosiyantosikloheksil) metan) ile bir dihidroperoksit olan Luperox 2,5-2,5 (2,5 dimetil-2,5- dihidroperoksiheksan) uygun koşullar altında reaksiyona sokularak önce bir polimerik peroksikarbamat (prepolimer) sentez edildi. Saflandırılıp karakterize edilen bu prepolimer, bazı vinil monomerlerinin (stiren, metil metakrilat) polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanıldı. Prepolimer diye tanımladığımız bu yeni başlatıcı ile stiren ve metil metakrilat monomerlerinin polimerizasyon kinetiği incelendi.

Polimerizasyon başlatıcısı olarak kullandığımız polimerik peroksikarbomatın benzoil peroksit kadar etkin bir başlatıcı olduğu ancak başlatıcıya zincir transferi yaptığı görüldü. Polimerik peroksikarbamat ile polimerleştirilerek elde edilen polistiren ve poli (metil metakrilat) zincirlerinin başlatıcı olarak kullanılan prepolimer'in küçük zincir parçalarını içerdiği saptandı. Saflandırılıp karakterizasyonu yapılan bu aktif polimerler bir başka vinil monomeri ile kopolimerizasyon reaksiyonuna uğratıldı. Elde edilen blok kopolimerlerin kimyasal, mekanik ve vizkoelastik özelliklerine dayanan karakterizasyonu yapıldı.

BÖLÜM II

POLİMERİZASYON SİSTEMLERİ

II-1. Polimerik Maddeler

Polimerik maddeler, çok sayıda monomer denilen küçük moleküllerin birbiriyle kimyasal bağla bağlanarak oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı makromoleküllerdir.

Bugün modern teknoloji için büyük önem taşıdıkları bir gerçek olan polimerlere "doğal" ve "sentetik" olmak üzere iki şekilde rastlanır. Doğal polimerler, canlı varlıkların temelini oluşturan biyolojik polimerler ile doğal kaynaklı kauçuk, yün ve selüloz gibi polimerlerdir. Sentetik polimerler ise plastik, elyaf ve elastomer olarak kullanılan sentetik maddelerdir. Gerek doğal, gerek sentetik polimerlerin tümü, insanların giyim barınma, ulaştırma, haberleşme ihtiyaçları ve ayrıca modern yaşamının icabettiği konforlar için vazgeçilemeyecek unsurlardır. Bu nedenler polimerlerin insan hayatındaki önemini belirtmekte ve özelliklerinin uygulanma alanlarının incelenmesindeki faydayı ortaya koymak tadır.

Polimerik maddeler doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler olarak sınıflandırılırlar. Makromolekül içinde tekrarlayan küçük birimler bir doğru boyunca bağlanmışsa doğrusal polimer, ana zincir üzerinde dallanma olursa dallanmış polimer meydana gelir. Eğer polimer zincirleri kendi aralarında birbirleriyle belirli yerlerden bağlanmışlarsa böyle polimerlere çapraz bağlı polimer denilir. Bu tür polimer molekülleri üç boyutlu ağ yapısı gösterirler.

Herhangi bir polimer zincirindeki tekrarlayan birim sayısına o polimerin "polimerizasyon derecesi" denir. Eğer bir polimer zincirinde birden fazla türde tekrarlayan birim bulunuyorsa bu polimer, kopolimer olarak adlandırılır.

Polimerik bir madde farklı uzunluktaki zincirlerden oluşur. Bu yüzden polimerlerin ölçülen molekül ağırlıkları ortalama bir değerdir. Üç tür ortalama molekül ağırlığı tanımlanmaktadır.

a) Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması ($\overline{M}_n$): Polimer çözeltilerinde donma noktası alçalması, kaynama noktası yükselmesi, buhar basıncı düşmesi ve osmotik basınç gibi koligatif özelliklerin ölçülmesine dayanır. $\overline{M}_n$, bir polimer örneğindeki bütün moleküllerin toplam ağırlığının, toplam mol sayısına oranıdır.

$$\overline{M}_n = W / \sum N_x = \sum N_x M_x / \sum N_x \quad \text{II.1}$$

Burada N_x , molekül ağırlığı M_x olan moleküllerin sayısını gösterir. X_x , M_x moleküllerinin mol kesri (sayı kesri) olmak üzere $\overline{M}_n$ aşağıdaki şekilde de yazılabilir.

$$\overline{M}_n = \sum X_x M_x \quad \text{II.2}$$

b) Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması ($\overline{M}_w$): Işığın saçılması, ultrasantrifüj gibi fiziksel yöntemlerle elde edilir. W_x , molekül ağırlığı M_x olan moleküllerin ağırlık kesri olarak gösterilirse:

$$\overline{M}_w = \sum W_x M_x \quad \text{II.3}$$

yazılabilir.

c) Molekül Ağırlığı Vizkozite Ortalaması ($\overline{M}_v$) : Vizkozite ölçümlerinden elde edilir.

$$\overline{M_v} = [\sum W_x \cdot M_x^a]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_x \cdot M_x^{a+1}}{\sum N_x \cdot M_x} \right]^{1/a} \quad \text{II.4}$$

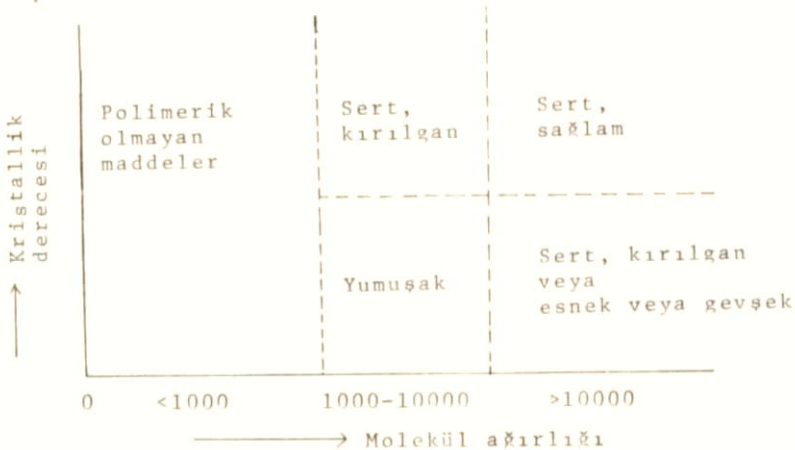
Burada a , 0,5-0,9 arasında değerler alan bir sabittir. $\overline{M_v}$ her zaman $\overline{M_w}$ 'den daha küçüktür. $a=1$ olduğunda (bütün moleküller birbirine eşit iken) $M_n=M_v=M_w$ olur. Ancak polimerlerde moleküller biribirinden farklı olduğundan gerçekte $M_w > M_v > M_n$ 'dir.

$\overline{M_w}/\overline{M_n}$ oranı molekül ağırlığı dağılımının bir ölçüsü olup heterojenlik indeksi (HI) olarak adlandırılır.

$$HI = \overline{M_w} / \overline{M_n} \quad \text{II.5}$$

Polimerlerde heterojenlik indeksi 1.2-50 arasında değerler alabilir.

Polimer zinciri katı içinde genellikle birbiri içine girmiş umaklar halindedir. Ancak üç boyutlu düzgün yapıda kısımlar gösterirler. Düzgün tabakalar halindeki moleküler yapı "kristal", karışık olarak düzenlenmiş moleküler yapıda "amorft" olarak adlandırılır. Bazı polimerler tamamen kristal yapı gösterdikleri gibi bazıları da tamamen amorf yapı gösterirler. Polimerik maddelerin özellikleri kristallik derecesi ve molekül ağırlıklarıyla sıkı sıkıya ilişkilidir. Molekül ağırlığı ve kristallik derecesine göre polimer maddelerin özellikleri aşağıda şematize edilmiştir.



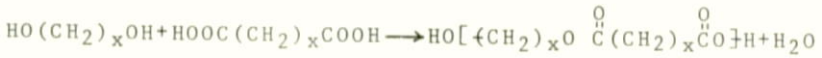
II-2. Polimerizasyon Yöntemleri

Polimerler 1929 yılında W.H. Carothers tarafından yapılan bir sınıflandırma ile kondensasyon ve katılma polimerleri olarak ayrılırlar. Bu sınıflandırma, polimerlerin elde edilmesinde kullanılan polimerizasyon yöntemlerine göre yapılmıştır. Kondensasyon polimerleri, kondensasyon polimerizasyonu sonucu elde edilen, katılma polimerleri de serbest radikalik, iyonik ve koordinasyon polimerizasyonu sonucu elde edilen polimerlerdir. Bu polimerizasyon yöntemleri aşağıda kısaca verilmiştir.

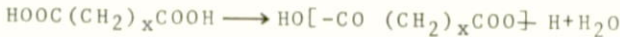
II-2.1. Kondensasyon Polimerizasyonu

Düşük molekül ağırlıklı maddelerin kondensasyon reaksiyonuna benzer olarak polimer oluşmasında da kondensasyon, genellikle bir küçük molekülün (H_2O, NH_3 ... gibi) ayrılmasıyla, iki çok fonksiyonlu monomer arasında meydana gelir. Sonuçta, reaksiyona giren maddelerden biri tükeninceye kadar devam eder. En çok bilinen kondensasyon polimerlerine aşağıda örnekler verilmiştir.

a. - Poliester :



b.- Polianhidrid :



c.- Poliamid :



d.- Polisülfür :



Kondensasyon veya basamaklı polimerizasyon da, ilk aşamada tüm monomer molekülleri harcanır. Önce iki monomerden dimerler oluşur. Sonra bu dimerler birleşir tetramerler veya bir dimer, bir monomerde birleşip trimerler oluşur. Reaksiyon çözeltisinin vizkozitesi ve aynı zamanda oluşan polimerin molekül ağırlığı zamanla çok yavaş olarak artar.

Kondensasyon polimerizasyonunda "p" reaksiyon ilerlemesi önemli bir parametredir ve t anında reaksiyona giren fonksiyonlu gruplardan birinin kesri olarak tanımlanır.

Eşdeğer oranlarda reaksiyona giren bir dialkol ve bir diacidin poliestерleşme reaksiyonu kinetiğinin incelenmesi sonucu aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$2 \text{ Co. k. t} = \frac{1}{(1-p)^2} - \text{Sabit} \quad \text{II.6}$$

Burada Co, hidroksil veya karboksil grubunun konsantrasyonunu, k reaksiyon hız sabiti, t zaman, p reaksiyon ilerlemesini gösterir. Bu bağıntıya göre zamanın $1/(1-p)^2$ ye karşı çizilen grafiği bir doğrudur. Bu doğrusallık yalnız poliestерleşme reaksiyonlarında görülür. Bu tür reaksiyonlar için x adet yapı birimi içeren moleküllerinin mol ve ağırlık kesirleri aşağıdaki bağıntılardan hesaplanabilir.

Mol veya sayı kesri ($\underline{N_x}$) :

$$\underline{N_x} = p^{x-1} (1-p) \quad \text{II.7}$$

Ağırlık kesri ($\underline{W_x}$):

$$W_x = x (1-p)^2 p^{x-1}$$

II.8

İstenilen molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için en kolay yol reaksiyon ortamına tek fonksiyonlu bir molekül katılmasıdır. X_n , polimerizasyon derecesi, r , bir fonksiyonlu grubun başlangıçtaki sayısının diğer fonksiyonlu grubun başlangıcındaki sayısına oranı olmak üzere:

$$X_n = \frac{1+r}{1-r} \quad 1.9$$

bağıntısı yazılabilir. Örneğin % 1 oranında tek fonksiyonlu grubu olan bir stabilizatör katılırsa;

$$X_n = \frac{1+(100/101)}{1-(100/101)} = 201$$

polimerizasyon derecesi $X_n=201$ olan polimerler elde edilmiş olur. Polimerizasyon derecesinin tekrarlayan birimin molekül ağırlığı ile çarpımı ile de molekül ağırlığı bulunur.

II-2.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerlerinin tipik örnekleri vinil ve dien monomerlerinden türetilmiş olanlardır. Genellikle bir başlatıcı veya katalizör, polimerizasyonu başlatır. Başlatıcı veya katalizörün oluşturduğu bir aktif merkezle polimerizasyon başlar.



I başlatıcıyı ve $R^{\cdot}$ aktif merkezi göstermektedir. Aktif merkez serbest radikal, karbonyum iyonu veya bir karben iyonu olabilir. Bu aktif merkezin özelliğine göre 4 türlü katılma polimerizasyonu ortaya çıkar. Bunlar serbest radikalik, katyonik, anyonik ve koordinasyon polimerizasyonlarıdır.

Katılma polimerizasyonunda monomerler sadece çoğalma reaksiyonunda büyüyen zincire katılırlar. Makromoleküller bir anda oluşur. Molekül ağırlığı reaksiyon süresince çok az değişir. Reaksiyon süresi uzadıkça monomer konsantrasyonu gittikçe azalırken oluşan polimer miktarı artar.

Vinil monomerlerinin çoğu katılma polimerizasyonuna yatkındır. Bu yatkınlık vinil bileşiğindeki bir çiftte bağın bulunması ile ilgilidir. Bu çiftte bağ polimerizasyon sırasında açılır ve böylece aktif merkeze katılma reaksiyonu yürür.

II.2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu ısı ile, ısılandırma ile ve radikal veren başlatıcılarla gerçekleşir. Isı ile polimerleştirmede monomer yüksek sıcaklığa ısıtılarak, ısılandırma ile polimerizasyonda UV, γ ışınları ile ısılandırılarak polimerleştirilir. Radikal veren başlatıcılarla yapılan polimerizasyon da monomerler organik peroksit veya azo bileşikleri ile polimerleştirilirler. Serbest radikal polimerizasyonu, reaksiyon ortamına göre de kütle, çözelti, süspansiyon, emülsiyon ve katı halde polimerizasyon olarak beş ayrı bölümde incelenmektedir.

a) Kütle Polimerizasyonu : Ortamda yalnız saf monomer ve başlatıcı bulunur. Etilen, stiren ve metil metakrilatın polimerizasyonu bu şekilde yapılır. Sıcaklık kontrolü zor olduğundan, polimerizasyon önce %30-35 dönüşüme kadar ve sonra sıcaklık artırılarak %98-100 dönüşüme kadar olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir.

b) Çözelti Polimerizasyonu : Ortalama bir çözücü, monomer ve başlatıcının bulunduğu polimerizasyon türüdür. Vinil asetat, akrilo

nitril ve akrilik asit esterleri bu yöntemle polimerleştirilirler. Karıştırma kolaylığı ve sıcaklık kontrolü gibi kütle polimerizasyonuna üstün gelen yönlerine karşılık, çözücüye transfer reaksiyonları ve çözücünün polimerizasyondan sonra ortamdan uzaklaştırılması gibi sorunlarla karşılaşılabilir.

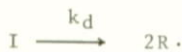
c) Süspansiyon Polimerizasyonu: Bu sistemde monomerin önce suda süspansiyonu yapılır. Monomerde çözünen başlatıcılarla, monomer damlalarının birikimini önlemek için elektrolitler ve kaolin gibi inorganik bileşikler kullanılır. Oluşan polimerlerin küçük partiküller halinde olması bakımından diğer iki yönteme göre üstünlük gösterir. Stiren, metil metakrilat, vinil klorür ve vinil asetat bu işlemle polimerleştirilebilirler.

d) Emülsiyon Polimerizasyonu: Sanayide özellikle SBR (stiren-butadien-stiren) kauçuğu yapımında başarılı olarak uygulanmaktadır. Bu sistemde dört esas bileşen bulunur. Monomer, su, yüzey aktif bir madde ve suda çözünen bir başlatıcı (kümin hidroperoksit). Oluşan polimer inciler şeklinde olduğundan doğrudan doğruya kullanılabilir. Isı ve vizkozite sorunları oldukça azdır.

e) Katı Halde Polimerizasyon: Akrilo nitrilin erime noktasının altında katı halde γ ışınları ile yapılan polimerizasyonu örnek olarak gösterilmiştir.¹⁴

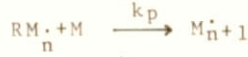
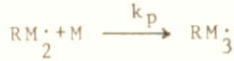
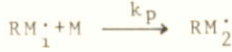
Serbest radikal polimerizasyonu için önerilen mekanizmaya göre polimerizasyon başlama, çoğalma, sonlanma ve transfer reaksiyonlarından geçerek son bulur. Buna göre reaksiyonlar aşağıdaki şekilde şematize edilebilir.

Başlama :



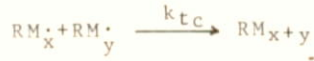


Çoğalma :



Sonlanma : İki şekilde olabilir.

1. Birleşme ile sonlanma;



2. Orantısız sonlanma :



Transfer reaksiyonları :



Yukarıdaki reaksiyonlarda I başlatıcıyı, R $\cdot$ oluşan serbest radikali, RM $_n \cdot$ büyüyen zincir radikalini, M monomeri, S çözücüyü, P polimeri ve k_d , k_p , k_{tc} , k_{td} , $k_{tr,S}$, $k_{tr,M}$, $k_{tr,I}$, $k_{tr,P}$ de ilgili reaksiyonların hız sabitlerini göstermektedirler.

Reaksiyon hızları da aşağıdaki bağıntılarla verilir. 15

Başlama hızı R_i ,

$$R_i = 2 f k_d [I]$$

II.11

Çoğalma hızı R_p ,

$$R_p = k_p [C^*][M] \quad \text{II.12}$$

Sonlanma hızı R_t ,

$$R_t = 2 (k_{tc} + k_{td}) [C^*]^2 \quad \text{II.13}$$

Burada f başlatıcının etkinliğini (0-1 arasında değer alır $[C^*]$ büyüyen radikallerin ($RMn\cdot$) toplam konsantrasyonunu gösterir Kararlı hal koşuluna göre kısa bir süre sonra başlama hızı (R_i) sonlanma hızına (R_t) eşit olur. Buna göre

$$2fk_d[I] = 2(k_{tc} + k_{td})[C^*]^2 \quad \text{II.14}$$

yazılabilir. II.12 ve II.14 bağıntıları birleştirilir ve

$$K^2 = k_p^2 \cdot f \cdot k_d / (k_{tc} + k_{td}) \quad \text{II.15}$$

alınırsa;

$$R_p^2 = K^2 [M]^2 [I] \quad \text{II.16}$$

bağıntısı elde edilir. Polimerizasyon derecesi ($\overline{P_n}$)

$$\overline{P_n} = \frac{\text{Çoğalma (polimerizasyon) hızı}}{\text{Zincir sonlarının oluşma hızı}} \quad \text{II.17}$$

olarak tanımlanmaktadır. Buna göre :

$$\overline{P_n} = \frac{k_p [C^*][M]}{k_{tc}[C^*]^2 + 2k_{td}[C^*]^2 + k_{tr,M}[C^*][M] + k_{tr,I}[I][C^*] + k_{tr,S}[C^*][S]} \quad \text{II.18}$$

bağıntısı yazılabilir. C_M monomere, C_I başlatıcıya, C_S çözücüye transfer sabitleri,

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p}, \quad C_I = \frac{k_{tr,I}}{k_p}, \quad C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p} \quad \text{II.19}$$

olarak belirlenip II.16 ve II.18 bağıntıları birleştirilip yeniden düzenlenirse, genel polimerizasyon bağıntısı elde edilir.

$$\frac{1}{P_n} = C_M + A \frac{R_p}{[M]^2} + C_I \frac{R_p^2}{K^2 [M]^3} + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad \text{II.20}$$

Burada

$$A = \frac{k_{tc} + 2k_{td}}{k_p^2} \quad \text{II.21}$$

alınmıştır. Kütle polimerizasyonu için II.19 bağıntısında çözücü ilgili terim bulunmayacağından genel polimerizasyon bağıntısı aşağıdaki gibi yazılır.

$$\frac{1}{P_n} = C_M + A \frac{R_p}{[M]^2} + C_I \frac{R_p^2}{K^2 [M]^3} \quad \text{II.22}$$

Başlatıcıya zincir transferi olmuyorsa;

$$\frac{1}{P_n} = C_M + \frac{AR_p}{[M]^2} \quad \text{II.23}$$

bağıntısı kullanılır. II.21 ve II.22 bağıntılarından C_M , C_I , A gibi parametreler hesaplanabilir. II.21 bağıntısında R_p ye karşı $1/\bar{P}_n$ grafiği çizilirse parabolik bir eğri elde edilir. Bu eğrinin ordinatı kestiği nokta C_M yi verir. Aynı bağıntıya göre çizilen $[I]/[M]$ ye karşı $(1/\bar{P}_n - AR_p/[M]^2)$ grafiği de bir doğrudur. Bu doğrunun eğiminden C_I bulunur. II.22 bağıntısına göre çizilen R_p ye karşı $1/\bar{P}_n$ grafiği bir doğrudur. Bu doğru mono radikal çizgi¹⁵ olarak adlandırılır. Genellikle azo ve diaril veya dialkil peroksit tipi başlatıcılarla yapılan polimerizasyon reaksiyonlarında gözlenir. Bu doğrunun eğiminden de $A/[M]^2$ hesaplanır¹⁶ ve ordinatı kestiği nokta C_M yi verir.

II.14 ve II.12 bağıntıları birleştirilerek ve

$$A' = \frac{(k_{tc} + k_{td})}{k_p^2} \quad \text{II.24}$$

alınarak başlama hızı R_i ile ilgili bir bağıntı geliştirilebilir.¹⁷

$$R_i = \frac{2A}{[M]^2} \cdot R_p^2 \quad \text{II.25}$$

II.25 bağıntısında R_p^2 yerine II.16 bağıntısındaki değeri konularak;

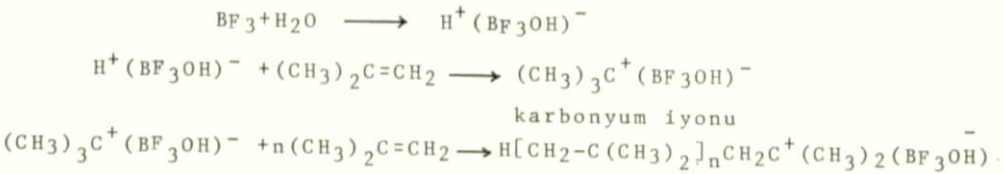
$$R_i = 2A'K^2 [I] \quad \text{II.26}$$

bağıntısı elde edilir. Başlatıcı konsantrasyonuna bağlı olarak başlama hızı hakkında bu bağıntıya göre bir fikir edinilmiş olur.

II-2.2.2. İyonik Polimerizasyon

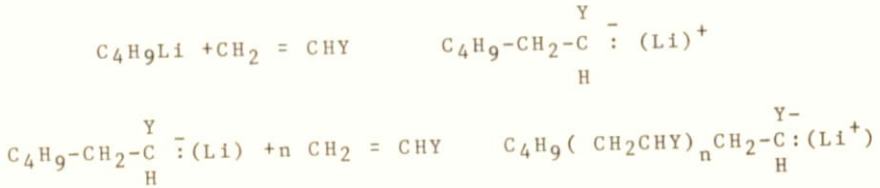
İyonik katalizörlerle yürütülen polimerizasyon yöntemidir. Reaksiyon hızının çok yüksek oluşu nedeniyle tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek çok zordur. Aynı zamanda kullanılan katalizörler çok az miktarda safsızlık, kokatalizör ve diğer maddelerden etkilendiği için iyonik polimerizasyon radikal polimerizasyonuna göre daha zor koşullarda cereyan eder. İyonik polimerizasyon katyonik, anyonik ve koordinasyon polimerizasyonu olmak üzere üç kısımda incelenir.

a) Katyonik polimerizasyon : $AlCl_3$, BF_3 gibi friedel krafts katalizörleri ile yapılır. Örnek olarak izobutilenin katyonik polimerizasyonu verilebilir:

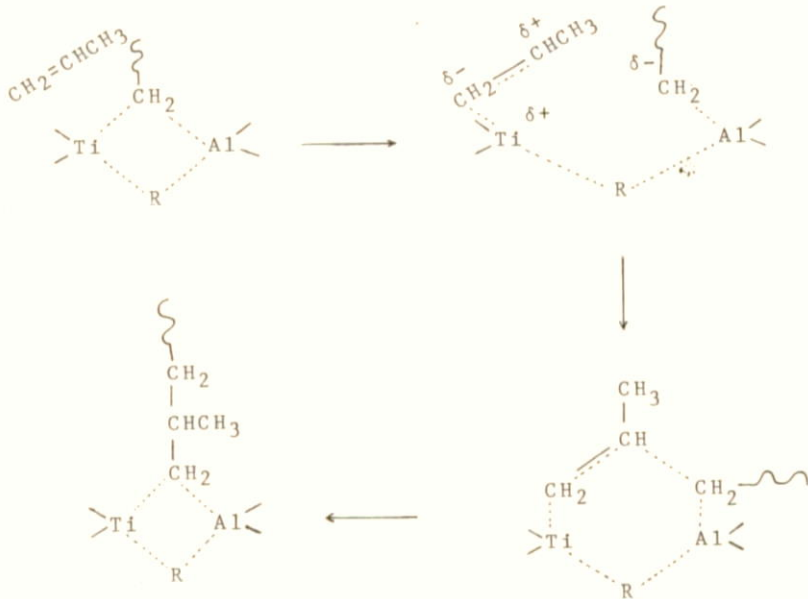


b) Anyonik polimerizasyon : Metal amidler, metal alkiler, alkoksimetaller katalizör olarak kullanılırlar. Polimerizasyon, tetrahidrofuran, diokzan gibi zincir transferi göstermeyen çözücüler içinde yapılırsa sonlanmasız yaşayan polimerler elde edilir.

Yaşayan polimerlerin ikinci bir monomeri polimerleştirebilmesi bakımından blok kopolimerlerin yapımında sonlanmasız anyonik polimerizasyon büyük önem taşır. Bir vinil monomerin anyonik polimerizasyonuna aşağıda bir örnek verilmiştir.



c) Koordinasyon polimerizasyonu : α olefinlerin, dietil alüminyum + TiCl_2 gibi koordinasyon katalizörleri (Ziegler-Natta) ile polimerizasyonudur. Elde edilen polimerler, stereo regular (düzgün uzaysal yapıda) olması bakımından önemlidir. Propilenin koordinasyon polimerizasyonu şöyledir:



BÖLÜM III

KOPOLİMERLER

Bir monomerin polimerizasyonuyla elde edilen (bir cins tekrarlayan birim içeren) polimerlere homopolimer, polimer molekülü zincirinde birden fazla değişik tekrarlayan birim içeren polimerlere de kopolimer adı verilir.

III-1. Kopolimer Türleri¹⁸

Kopolimer molekülü zinciri boyunca tekrarlayan birimlerin dağılımına göre sınıflandırılırlar. Rasgele, ardarda, aşılama ve blok kopolimerler olmak üzere dört kopolimer türü vardır.

a) Rasgele kopolimerler:

İki monomer birimi polimer molekülü zinciri boyunca rasgele dağılmıştır. A ve B, monomer birimlerini göstermek üzere bir rasgele kopolimer;

—ABBABAAABBABBAABBABA—

şeklinde gösterilebilir. Rasgele kopolimer poli (A-co-B) olarak adlandırılır. Ancak kopolimerlerin genel adlandırılması da bu şekilde yapılmaktadır.

b) Ardarda kopolimer:

İki monomer türünü de eşdeğer miktarda içerir ve monomerler birbirini ardarda izleyerek dizilirler.

—ABABABABA—

Ardarda kopolimerler poli (A-alt-B) diye adlandırılırlar.

c) Aşılama kopolimer:

Bir monomerden oluşmuş polimer zincirinin bir veya daha fazla

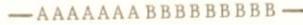
yerinden ikinci bir monomerin dallanma yaparak polimerleşmesiyle oluşan kopolimerlerdir.



A ve B ayrı monomer birimini göstermek üzere aşılama kopolimer yukarıda gibi yazılabilir. Adlandırılması poli (A-g-B) şeklindedir.

d) Blok kopolimerler:

A monomerlerinin zincirini, B monomerlerinin zincirinin izlenmesi şeklinde düzenlenmiş kopolimerlerdir.



Adlandırılması poli (A-b-B) olarak yapılır. Blok kopolimerler de kendi aralarında 3 sınıfa ayrılırlar. Bunlar BAB, $(AB)_n$, ABA türleridir.

BAB türü aşağıdaki gibi düzenlenir.



$(AB)_n$ türü de aşağıdaki gibidir.



ABA türü en önemlilerindendir.



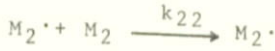
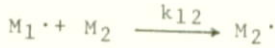
ABA türü blok kopolimerler herhangi iki monomerden yapılabilir. Ancak A camsı kısım, B de yumuşak kauçuksu kısım olduğu zaman önemli bir polimer sınıfı ortaya çıkarkı bunlara "termoplastik elastomer" adı verilir ve bunlar ilgili homopolimerlerinininkine çok yakın olan iki ayrı camsı geçiş sıcaklığı gösterirler. Ayrıca herhangi bir çapraz bağa sahip olmadıkları halde vulkanize kauçuğun kullanışlı fiziksel özelliklerinin çoğunu gösterirler. Bu özellikler yüksek esneklik, yüksek çekme dayanıklılığı, yüksek reversibl uzama kabiliyeti ve yıpranmaya karşı yüksek direnci içine alır.

Termoplastik elastomerlerde iki fazlı bir sistem vardır. ABA tipi bir blok kopolimerde B bloku üç boyutlu elastomerik bir ağ yapısına sahiptir. A blokları da B bloku ile çok sayıda bağlantı noktaları oluştururlar. Bu sistemler A bloklarının yumuşama noktasının yukarısında termoplastikler gibi akarlar sıcaklık düşürüldüğü zaman da eski hallerini alırlar, akma durur. Termoplastik elastomerlere polistiren-polibutadien-polistiren (SBS) blok kopolimeri örnek verilebilir. S bloklarının molekül ağırlığı 10.000-25.000, B bloklarının ise 30.000-100.000 civarındadır.

III-2. Kopolimerizasyon Yöntemleri

III-2.1. Zincir Kopolimerizasyonu

M₁ ve M₂ monomerleri beraberce serbest radikal veren başlatıcılarla (veya iyonik katalizörlerle) polimerizasyona uğratılırlar. Monomerlerin reaktivlik oranına göre rasgele, ardarda veya blok kopolimerler elde edilir. Önerilen kopolimerizasyon mekanizması ve kinetiği aşağıda verilmektedir.



Burada M₁· ve M₂· sırasıyla sonu M₁ ve M₂ olan büyüyen zincir radikalleridir. k₁₁, k₁₂, k₂₂, k₂₁ ilgili reaksiyon hız sabitleridir. Kararlı hal koşulunda; bir tür radikallerin kaybolma hızı, o radikallerin oluşma hızına eşit olacağından;

$$k_{21}[M_2\cdot][M_1] = k_{12}[M_1\cdot][M_2] \quad \text{III.1}$$

bağıntısı yazılabilir. Ayrıca M_1 ve M_2 monomerlerinin yokolma hızlarının birbirine oranlanması sonucunda

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1\cdot][M_1] + k_{21}[M_2\cdot][M_1]}{k_{12}[M_1\cdot][M_2] + k_{22}[M_2\cdot][M_2]} \quad \text{III.2}$$

bağıntısı elde edilir. III.2 ve III.1 bağıntılarının yeniden düzenlenmesi ile "genel kopolimerizasyon denklemi" elde edilir.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad \text{III.3}$$

Burada $r_1 = k_{11}/k_{12}$ ve $r_2 = k_{22}/k_{21}$ sırasıyla M_1 ve M_2 nin reaktiflik oranlarıdır. Monomerlerin reaktiflik oranlarına göre üç değişik türde kopolimer oluşabilir.

a) Rasgele kopolimer: $r_1 \cdot r_2 = 1$ olduğu zaman ideal kopolimerizasyon olarak adlandırılır.

b) Ardarda kopolimer: $r_1 = r_2 \approx 0$ dir. Başlangıç konsantrasyonu etkin olmaksızın ardarda kopolimer oluşur. Gerçekte $0 < r_1 r_2 < 1$ olup, oluşan kopolimer rasgele ile ardarda kopolimer arasında bir yapıya sahiptirler.

c) Homopolimer : $r_1 \gg r_2$ (aynı zamanda $r_1 \gg 1$ ve $r_2 \gg 1$ dir) M_1 devamlı M_1 monomeri katmaya meyledir. M_1 monomeri harcanana kadar M_1 homopolimeri oluşur. M_1 monomeri bittikten sonra da M_2 nin homopolimeri oluşur.

d) Blok kopolimer: $r_1 > 1$, $r_2 > 1$ (bu nedenle $r_1 \cdot r_2 > 1$) durumunda blok kopolimer elde edilir.

Monomerlerin önceden bilinen reaktiflik oranlarına göre iste-

nilen türde kopolimerler elde edilebilir. Örneğin metil metakrilat ($r_1=0.46$) ve stiren ($r_1=0.52$) monomerleri zincir kopolimerizasyonunda biri diğerini iki misli kuvvetle katar ve ardarda kopolimer oluşur.

III-2.2. Blok Kopolimerlerin Elde Edilmesi

a) Anyonik Blok Kopolimerizasyon:

Temiz ortamlarda anyonik polimerizasyonla elde edilen polimer radikalleri üzerine başka bir monomer ilave edilerek polimerleştirilmesi esasına dayanır. 1956 yılında bu yöntem ilk defa Szwarc¹ ve arkadaşları tarafından sodyum naftalin ile stirenin polimerleştirilmesinden sonra üzerine izopren ilave edilerek poli(stiren-b-izopren) blok kopolimerleri yapılmasıyla gerçekleştirildi. Ayrıca bu yöntemle elde edilen kopolimerlerin yanında ilgili homopolimerlerden hiçbirinin oluşmadığı da saptandı. Daha sonra yapılan çalışmalar çoğunlukla patentli olduğundan geniş bilgi verilmemektedir. Değişik anyonik katalizörler (butil lityum, potasyum amid, trietil alüminyum ile titantriklorür karışımı) kullanılarak anyonik blok polimerizasyon ile butadien-stiren, izopren-stiren termoplastik elastomerleri elde edilmiştir²⁻⁴.

b) Kimyasal Birleştirme ile Kopolimer Sentezi:

Tobolsky⁵ ve arkadaşları kimyasal birleştirme yöntemi ile blok kopolimer sentezini ilk defa ortaya koydular ve birçok yönleri ile açıklamak için makaleler yayınladılar⁶⁻⁹. Bu yöntem camsı özelliklere sahip polistiren gibi termoplastik polimerlerle, polipropilenoksit gibi yumuşak kauçuksu özelliklere sahip düşük molekül ağırlıklı polimerlerin kimyasal olarak birleştirilmesi esasına dayanmaktadır. Bu kopolimer geniş bir sıcaklık aralığında

yüksek elastik modülüsü gösteren camsı bir komponent ve darbeye dayanıklılık gösteren kauçuksu bir komponentin özelliklerine aynı zamanda sahiptir. Buna göre düşük molekül ağırlıklı polieter ve poliesterler 2,4 tolilen diizosiyanat gibi aromatik diizosiyanatlarla kapatıldıktan sonra tersiyer butil hidroperoksitle ve kümin hidroperoksitle reaksiyona sokuldu. Elde edilen polimerik peroksikarbomat vinil monomer içerisinde çözülüp ısıtılarak blok kopolimer elde edildi.

1972 de Baysal¹¹ ve arkadaşları tarafından alifatik diizosiyanatlar kullanılarak yüksek verimde birkaç polimerik peroksikarbomat elde edildi. Düşük molekül ağırlıklı dihidroksil uçlu polieter veya polibutadien bis (4-izosiyatato sikloheksil) metan ile kapatıldıktan sonra 2,5 dimetil 2,5 dihidroperoksi hekzan ile reaksiyo sokuldu. Elde edilen polimerik peroksikarbamat stiren polimerizasyonunda kullanıldı ve polimerizasyon için sıcaklık programlanması ile ürünlerin karakterizasyonu yine aynı yıl Baysal¹⁰ tarafından yayınlandı.

1975 yılında Grezlak¹⁹ ve Wilkes sadece-OH uçlu poli (metil metakrilat) ve poliester diizosiyanattan (polimetil metakrilat-poliester-polimetil metakrilat) triblok kopolimerini elde ettiler.

Blok kopolimerler ayrıca, değişik polimerik peroksit başlatıcılarla elde edilen aktif polistirenlerin, ikinci bir monomerin polimerizasyonunda kullanılmasıyla da elde edilmiştir²⁰⁻²⁴. Polimerik peroksit olarak ftaloil peroksit, sebasik asidin polimerik peroksidi, oligo (azeloil α -bromo-azeloil) peroksit, polifonksiyonlu peroksit başlatıcılar bu yöntemle aktif polistiren elde edilmesinde kullanılmıştır.

Bu çalışmada; 2,5 dimetil 2,5 dihidroperoksi hekzan ile bis (4-izosiyonata siklo hekzil) metan'dan elde edilen polimerik peroksikarbamat, bazı vinil monomerlerinin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılıp aktif polimerler elde edildi. Peroksit grupları içeren bu aktif polimerler de yine bazı vinil monomerlerinin polimerizasyonunda kullanılarak blok kopolimerler elde edildi.

BÖLÜM IV

BLOK KOPOLİMERLERİN ÖZELLİKLERİ

IV-1. Blok Kopolimerlerin Yapısı

Blok kopolimerlerin yapısı, blokların kimyasal özelliği, miktarı, uzunlukları ve molekül ağırlıkları ile fiziksel özellikleri arasında sıkı bir ilişki vardır. Blok kopolimerlerin yapısı x-ışınları ve elektron mikroskopu ile aydınlatılır.²⁵

İki ayrı homopolimer karışımında ve çoğu blok kopolimerlerde polimerik kısımlar kendi molekülleri içerisinde birikme eğilimi gösterirler. Genellikle bloklar birbirleriyle uyumsuzlar. Bu hal ABA tipi triblok kopolimerde daha belirgindir. Bu durum bir blokun devamlı bir diğer blok matrisi içerisinde dağılmasıdır ve "faz ayrılması" olarak adlandırılır. Şekil 1 'de ABA tipi stiren-butadien-stiren blok kopolimerinde kauçuksu butadien fazından dağılmış sert, camsı stiren bölgeleri görülmektedir.

Oda sıcaklığında camsı ve sert A polimer zincirleri kauçuksu B polimer zincirlerinin uçlarını hareketsizleştirir. Bu durum ABA tipi blok kopolimerin sanki çapraz bağlara sahipmiş gibi üstün bir fiziksel özellik (geniş bir sıcaklık aralığında darbeye dayanıklılık ve yüksek bir elastiklik modülü) göstermesine neden olur.

Homopolimer karışımları ısıyı geçirmezler, matdırlar. Buna karşılık blok kopolimerlerin çoğu saydamdır.²⁶ Blok kopolimerler ilgili homopolimerlerinkine yakın olan iki ayrı camsı geçiş sıcaklığı (T_g) gösterirler. Rasgele kopolimerler ise homopolimerlerinin özelliklerini göstermedikleri gibi tek bir camsı geçiş sıcaklığına sahiptirler. Ancak blok kopolimerlerde bloklar uyusabiliyor (compatible) ise, yani faz ayrılması olmayıp tek bir faz halinde ise, yalnız bir camsı geçiş sıcaklığı gözlenir.

IV-2. Blok Kopolimerlerin Mekanik ve Vizkoelastik Özellikleri

Polimerler kimyasal davranışlarından çok mekanik özellikleri ile belirlenirler. Mekanik özellikler, uygulanan bir kuvvetin etkisine karşı maddenin şekil değiştirmesi ile ilgilidir. Uygulanan kuvvetin şekline göre, elastik, burkulma modülü, , darbeye dayanıklılık gibi kavramlar ortaya çıkar.

Polimerler mükemmel elastik değildirler. Vizkoz likitlerin ve elastik maddelerin bazı özelliklerine sahiptirler. Bunun için polimerler vizkoelastik maddeler olarak bilinirler. Eğer bir polimerin modülü sıcaklığa karşı çizilirse çapraz bağlı, iğrusal amorf ve kristalin polimerler için ayrı ayrı eğriler elde edilir. Amorf polimerlerin vizko elastik davranışı farklı olup beş bölgede incelenebilir (Şekil 2).

I. Bölge : Camı bölgesidir. Modül (E), molekül ağırlığından bağımsızdır. Örnek yarı solid haldedir. Şekil değişiklikleri tamamen tersinidir.

II. Bölge : Geçiş bölgesidir. Bu doğrunun orta noktası genellikle camı geçiş sıcaklığı (T_g) veya inversiyon noktası (T_i) olarak alınır. Bu bölgede örnek deriye benzer ve sıcaklıktaki birkaç derecelik düşüş modülde de büyük bir düşüşe neden olur.

III. Bölge : Kauçuksu plâto bölgesidir. Örnek bir kauçuk gibi davranır. Bağlantı noktaları nedeniyle moleküller sınırlı hareket eder. (Fiziksel çapraz bağlanma). Modül bu bölgede molekül ağırlığına bağlı olmak üzere plâto boyunca sabit kalır.

IV. Bölge : Kauçuksu akış bölgesidir. Polimer bir vizkoz sıvı ve kauçuk karışımı gibi hareket eder. Eski halini alma tam değildir.

V. Bölge : Sıvı akış bölgesidir. Polimer bir sıvı gibi hareket eder. Burada eski halini alma özelliğini kaybetmiştir. Hafif çapraz bağlı polimer için kauçuksu akış bölgesi uzar. Kimyasal çapraz bağlı polimerler sıcaklıkla bozununcaya kadar bile en son iki bölge (kauçuksu akış ve sıvı akış bölgesi) gözlenemez.

Mekaniksel deneylerden önemli olanlar aşağıda verilmiştir.

IV-2.1. Burkulma Modülü Ölçmeleri

Bir polimerin vizkoelastik özelliklerini belirlemede en çabuk yol sıcaklığın bir fonksiyonu olarak onun burkulma modülünü ölçmektir. Bu arada zaman 10 saniye olarak sabit tutulur. Bunun için her iki ucundan kışkaçlara tutturulmuş örneğe burkma momenti uygulanır. Böylece örneğin dönmesinden burkulma modülü hesaplanabilir. Sıcaklıkla modülüs arasında çizilen eğrinin büküm noktası o örnek için camsı geçiş sıcaklığını verir. Burkulma modülü (G) ile elastiklik modülü (E) arasında $E=3G$ bağıntısı vardır.

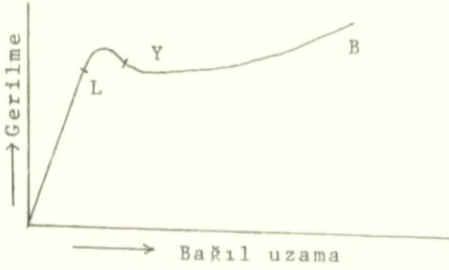
IV-2.2. Gerilme (stress)—Bağıl Uzama (strain) Ölçmeleri

Örnek belli bir hızla kopuncaya kadar uzatılır. Gerilmeye karşı uzama miktarı ölçülür. Örneğin gerilmesi otomatik bir vida veya hidrolik bir piston ile yapılır. Çekme gerilimi (tensile stress) birim alana (A) etkiyen kuvvet (F) olarak; Bağıl Uzama (strain) da birim uzama miktarı olarak alındığında E elastiklik veya young modülü için

$$E = \frac{\text{Gerilim (stress)}}{\text{Bağıl Uzama (strain)}} = \frac{F / A}{\Delta L / L_0} \quad \text{IV.1}$$

bağıntısı yazılabilir. Burada ΔL , örneğin son uzunluğu (L) ile başlangıçtaki uzunluğu (L_0) arasındaki farktır.

Gerilme-Bağıl uzama ölçümleri polimerik maddelerin kullanılması bakımından çok önemlidir. Aşağıdaki şekil genel bir Gerilme-Bağıl uzama eğrisini göstermektedir.



Bu şekilde, L noktası elastik limit olarak alınır. Başlangıçtan bu noktaya kadar bir doğrudur. Young modülü E , bu doğrunun eğiminden hesaplanır. Y gerilimin maksimuma vardığı noktadır. Bazen bu maksimum görülmeyebilir. B kopma noktasıdır. Kırılgan maddeler genellikle Y noktasında koparlar.

IV-2.3. Darbeye Karşı Dayanıklılık Ölçmeleri

Maddenin yüksek çarpma hızı altında kırılmaya karşı direnci veya sertliği ölçülür. Bu deney için birkaç yöntem önerilmektedir. Belli ağırlıkta bir küre örnek üzerine düşürülür ve örneğin tam kırıldığı küre ağırlığı ve yükseklik belirlenerek darbeye karşı dayanıklılık ölçülür. Ayrıca yüksek hızda (50 cm/dakika) Gerilme-Bağıl uzama deneyi yapılarak çizilen eğrinin altındaki alan, örneğin darbeye dayanıklılığı ile orantılıdır. Izod ve Charpy deneyleri örneğe bir yarık açılarak ağırlığı bilinen bir çekiçle kırılması esasına dayanır. Bunlardan Charpy deneyinde örneğin ortasına açılan üçgen şeklindeki yarığın bulunduğu noktaya ağırlığı bilinen bir çekiç çarptırılarak örnek kırılır. Çekiç ağırlığı ve çekiçe bağlı göstergeden okunan değer kullanılarak kırılma enerjisi hesaplanır.

IV-2.4. Gerilme (stres)-Gevşeme (Relaxation) Ölçmeleri

Örnek sabit bir miktar deforme edilir. Bu deformasyonu elde edebilmek için gerekli stress bir zaman periyodunda ölçülür. Deformasyon meydana geldiğinde gerilim maksimumdur. Zamanla bu değer gitgide azalır.

Leaderman 1943 de vizkoelastik maddeler için zaman ve sıcaklık eğrilerinin birbirine ekivalent olduğunu ortaya koydu. Değişik sıcaklıklar için zamanın bir fonksiyon olarak gerilim kaydedilerek gerilme-zaman eğrileri çizilir. Elde edilen bu eğrilerin referans seçilen bir sıcaklık eğrisine göre üstüste çakıştırma yoluyla zaman-sıcaklık "master" eğrisi elde edilir. Master eğrisi relaksasyon zamanlarının dağılımını hesaplamak için kullanılır. Relaksasyon zamanları birkere belirlendimi akma davranışı, dinamik modülü, mekaniksel sapma (damping) ve gerilme-bağıl uzama değerleri hesaplanabilir.

IV-2.5. Diğer Deneyler

Polimerlerin vizkoelastik davranışında akma ve dinamik deneylerin de önemli bir yeri vardır. Akma deneylerinde örnek üzerine sabit sıcaklıkta sabit bir yük uygulanır, dinamik deneylerde örneğin zamana veya değişen kuvvetlere karşı tepkisi ölçülür. Genellikle uygulanan kuvvet ve oluşan deformasyon zamanla sinüzoidal olarak değişir. Mekaniksel sapma, örneğin deformasyonu sırasında kaybettiği ısı miktarının bir ölçüsüdür. Mükemmel elastik maddeler mekaniksel sapmaya sahip değildirler. Vizkoz likidlerin mekaniksel modülü sü yoktur. Ancak polimerler vizkoelastik maddeler olduklarından dolayı mekaniksel modül ve mekaniksel sapma'nın her ikisine birden sahiptirler.

BÖLÜM V
DENEYSEL KISIM

V-1. Kullanılan Maddeler

1.- Bis (4-izosiyanato siklo hekzil) metan (Hylene-W):

E.I. Du Pont de Nemours and Co. ürünü idi. Kullanılmadan önce vakumda destillendi. Saflığı izosiyanat analizi²⁷ ile % 99 dan daha yüksek olarak bulundu.

2.- 2,5-dimetil-2,5-dihidroperoksi hekzan (Luperox 2,5-2,5):

Lucidol Divison, Penwalt Corp. ürünü idi. CCl_4 den iki defa kristallendirildi. İyodometrik analizle²⁸ peroksijen miktarı teorik miktarının % 99 u olarak bulundu.

3.- Di butil kalay dilaurat (Carstan DBTDL T-12):

Cincinatti Milacron Chemicals Inc. ürünü idi. Katalizör olarak saflandırılmaksızın kullanıldı.

4.- Diklor metan :

Merck A.G. ürünü idi. Moleküler kurutucu (sieve) üzerinden kurutuldu.

5.- Stiren :

Fluka A.G. den alındı. % 10 luk NaOH çözeltisi ile çalkalandıktan sonra saf su ile yıkandı. Susuz kalsiyum klorürle kurutulup kalsiyum hidrür üzerinden 30°C de 10 mm Hg de destillendi.²⁹

6.- Metil metakrilat :

Fluka A.G. den alındı. % 10 luk NaOH sonra saf su ile yıkanıp kalsiyum klorür üzerinde kurutuldu ve kalsiyum hidrür üzerinden 30°C de 27 mmHg de destillendi.

7.- n Butil metakrilat :

Sırası ile sodyum bisülfid, % 5 lik sodyum hidroksit, % 20 lik sodyum klorür çözeltileri ve daha sonra saf su ile yıkandı.³⁰ Susuz kalsiyum klorür üzerinden kurutulduktan sonra kalsiyum hidrür üzerinden 30°C de 6 mmHg de destillendi.

8.- Çözücü ve çöktürücü olarak metanol, benzen, toluen, tetrahidrofuran, sikloheksan, izopropil alkol, aseto nitril, monoklor benzen saflaştırılmaksızın kullanıldı. Merck A.G. ürünü idiler. Ayrıca kloroform (Merck) derişik sülfürik asitle, sonra saf suyla yıkanıp, kalsiyum klorür üzerinde kurutulup damıtıldı.³¹

9.- Azot gazı : Habaş A.Ş. den alındı. Aynen kullanıldı.

V-2. Kullanılan Aletler :

V-2.1. Yüksek Vakum Sistemi

Serbest radikalik polimerizasyon deneylerinde oksijen, radikalleri öldürücü bir etki yaptığından deney ortamının oksijenden arıtılması gerekir. Bunun için ya azot atmosferinde, ya da vakumda çalışmalıdır. Bu çalışmada vakum yapılarak oksijenin uzaklaştırılması yoluna gidildi. Polimerizasyon ortamının basıncı yüksek vakum sistemi kullanılarak 10^{-4} mmHg ye kadar indirildi. Yüksek vakum sisteminin tamamı pyrex camdan yapılmıştı (Şekil 3). Bu sistemi oluşturan kısımlar aşağıda bildirilmiştir.

a) Vakum pompası : Edwards High Vacuum Ltd. yapımı, Edwards-50 model 0.5×10^{-2} mmHg kapasitede bir vakum pompası olup kauçuk bir hortum ile yüksek vakum sistemine bağlanmış idi.

b) Civa difüzyon pompası : Tamamen pyrex camdan yapıldı. Su dağıtmalı ve iki kollu idi. Yaklaşık 100 cm^3 hacminde bir deposu vardı ve civa ile dolu idi. Altına 250 w. gücünde bir ısıtıcı yerleştirilmişti. Çalışma akımı 220 V. idi.

c) Cam borular sistemi : Yaklaşık 5 cm çapında ve 100 cm uzunluğunda bir ana boru üzerine "A" yüksek vakum muslukları takılı idi. Bu aynı zamanda civa difüzyon pompası ve sonra vakum pompasına bağlı idi. Yüksek vakum muslukları HV springham modeli olup Orme Scientific Co. dan alınmıştı. Ayrıca vakum pompası ve yüksek vakum muslukları arasında "B" tuzakları bulunmaktaydı. Tuzaklar altında devar kapları yerleştirilmişti ve içinde kuru buz bulunmakta idi. Böylece polimerizasyon tübü içindeki havanın boşaltılması esnasında çok az miktarda olsa kaçabilecek olan monomer buharlarının tuzaklarda dondurulup vakum pompasına gitmesi önlenirdi.

d) Tesla vakum kontrol aleti : Vakum kaçakları olan yerlerde elektrik arkı oluşturmasıyla vakum kaçaklarının saptanmasında ve 10^{-4} mmHg de mor bir ışımaya neden olarak sistemin vakumunun ölçülmesinde kullanıldı.

Bütün yüksek vakum muslukları her deney başlangıcından önce Edwards High Vacuum Ltd. ürünü yüksek vakum silikon yağı ile yağlanmakta idi. Ayrıca polimerizasyon tüpleri sisteme oksijen-LPG hamlacı ile bağlanmakta ve alınmakta idi.

V-2.2. Vakum Kurutma Dolabı

Bu çalışmada elde edilen polimerik maddeleri belirli sıcaklıklarda vakumda kurutmak amacıyla Dedeoğlu yapımı bir vakum kurutma dolabı kullanıldı. Üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve bir manometre vardı. Kurutma dolabının basıncını 1 mmHg ye kadar düşürmek amacıyla Edwards yapımı bir vakum pompası kullanıldı.

V-2.3. Ubbelohde Vizkozimetresi

Polimerlerin vizkozite ölçümleri için Cannon NO 1, C 542 model 20 ml kapasiteli bir Ubbelohde vizkozimetresi kullanıldı. Belli hacimdeki benzenin 30°C de akış süresi 75,5 saniye olarak bulundu.

V-2.4. Infrared Spektrofotometre

Bu çalışmada Perkin Elmer yapımı 177 model grating IR spektrofotometresi kullanıldı. Alet 2,5 ila 16 mikron dalga boyları (veya 4000 ile 625 cm^{-1} dalga sayıları) arasında örneklerin spektrumlarını vermekte idi. Çözeltilerin spektrumu, aynı firmanın yapımı olan 0.1 mm lik sodyum klorür hücrelerden çekildi. Polimer örneklerinin IR-spektrumları ise çözeltilerinden elde edilen ince filmlerinden çekildi.

V-2.5. Ultraviole -Görünen Işık Spektrofotometresi

Bu çalışmada "Varian Techtron-635 model UV-VİS spektrofotometre" kullanıldı. UV bölgesi 320 ile 180 nm dalga boyları arasında idi. Kopolimer çözeltilerinin absorbens ölçmeleri $1 \times 1 \times 4.5$ cm boyutlarında dikdörtgenler prizması şeklinde kuartz hücreler içinde yapıldı. Bu çalışmada UV bölgesinde 269 nm de polistirenin gösterdiği absorbens değerleri ölçüldü.

V-2.6. Burkulma Modülü Ölçeri

Bu deney için Amerikan Instrument Co.'nun "GehmanTorsion" aleti kullanıldı. Şematik diagram Şekil 4 de verilmiştir. Aletin üzerinde 180°C lik bir açı ile burkma telini döndürebilen bir burkma başı vardır. Burkma teli, burkma başı döndürüldüğü zaman örneğe gerekli dönme momentini verir. Gösterge iletkeni üzerinde bulunur ve örneğin dönme açısını gösterir. Örnek alt ve üst ucundan iki kıskaçla tutturulur. Üst kıskaç burkulma teline bağlıdır.

Burkulma odasının arkasında değişik sıcaklık değerlerini elde etmek için elektrik ısıtıcılı bir fırın bulunmaktadır. Sıcaklık kontrolü American Instrument Co. dan alınmış bir metalik termoregülatör ve supersensitive röle ile sağlanmaktadır. Burkulma odasının sıcaklığı, Mettler Co. yapımı bir platin dirençli sayısal termometre ile ölçülüyordu.

V-2.7. Gerilme (Stress)- Bağıl Uzama (Strain) Aleti

Bu deney için Instron Ltd. yapımı "Instron-TMS-M" model bir alet kullanıldı. Örneği tutan çenelerin aşağı ve yukarı hareketi otomatik bir vida ile sağlanmaktadır. Alete bağlı bir kaydedici zamanın bir fonksiyonu olarak yükü ve gene zamanın bir fonksiyonu olarak Bağıl Uzama miktarını kaydeder. Çeneler arasındaki uzunluk aletin ön panelindeki uzunluk ölçerden okunur. Örneği tutan çenelerin açılma hızı 0.31 cm/dak. ile 100 cm/dak. değerleri arasında değişmektedir. Basınçta ve germede maksimum yük 500 kg. dir. Örneğin bulunduğu odacık -75 ile +300°C arasında istenilen bir sıcaklıkta sabit tutulmaktadır.

V-2.8. Darbeye Dayanıklılık Aleti

Bu çalışmada Tensometer Ltd. malı Hounsfield Plastic Impact Machine kullanılmıştır. Bu alet "Charpy" tipindedir. Belirli ağırlıkta bir seri çekiç kullanılır. Örneğin konduğu bir dayanak ve örneği kırmak için gerekli enerjinin bir ölçüsünü veren bir skala vardır. Örneğin ortasına yarık açmak için aynı firmadan alınmış bir alet kullanılır. Bu yarık açma işlemi yavaş ve dikkatli bir şekilde yapılmakta idi. Kullanılan örnek boyutları her zaman sabit ve 4.6x5.8x46.5 mm idi. Çekicinin bilinen ağırlığı ve örnek kırıldığı zaman göstergenin işaret ettiği değer kullanılarak aletle

beraber verilmiş tablodan gereken kırma enerjisi doğrudan doğruya okunur (Şekil 5).

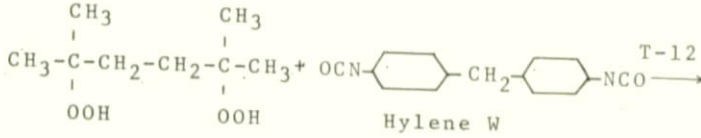
V-2.9. Relaksometre

Bu çalışmada kullanılan relaksometre ODTÜ-Kimya Bölümü Polimer araştırma laboratuvarlarında yapılmış bir alet idi. Bir ucunda ağırlık konulabilen bir terazi kafesi ile diğer ucunda örneği gerdirmeye yarıyan terazi kolu bulunan bir terazi ve ısıtma sistemi vardı. Örneğin alt ucu başlangıçtaki uzamayı elde etmek için kullanılan bir mikrometreye bağlıdır. Terazinin dengede olduğunu göstermeye yarıyan bir küçük ampul bağlı akım devresi (terazi dengede iken devre kapanıp ampul yanar) vardır. Şekil 6 da aletin şeması verilmiştir. Değişik sıcaklıklar için elektrik ısıtıcılı bir fırın ve sıcaklık kontrolü için American Instrument Co. dan alınmış bimetalik termoregülatör ve supersensitiv röle kullanılmaktadır. Fırında ayrıca bir vantilatör havayı devir daim etmeye yaramaktadır.

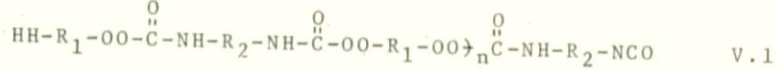
V-3. Deneylerin Yapılışı

V-3.1. Polimerik Peroksikarbamatın (Prepolimer) Hazırlanması

8 mmol dihidroperoksit (Luperox 2,5-2,5) ile 8 mmol diizosiyanat (Hylene W), 0.06 gr (3 damla) T-12 katalizörü ilave edilerek karanlıkta azot atmosferinde diklormetan çözücüsü ile reaksiyona sokuldu. 72 saat sürekli olarak karıştırıldı. Bu aşamada reaksiyon denklemleri şöyledir..



Luperox 2.5-2.5



Burada R_1 Luperox 2,5-2,5 'in hidrokarbon zincirini, R_2 Hylene W nun hidrokarbon zincirini göstermektedir. Diizosiyanat ile dihidroperoksit reaksiyonlarında zincir uzaması gözlenir.¹⁰ Luperox 2,5-2,5 ve Hylene W nun eşdeğer miktarlarda reaksiyona sokulmasından, amaç zincir uzamasını artırmaktır. Bu tür reaksiyonlarda küçük molekülü bir maddenin ayrışması gözlenmez ancak buna rağmen bu reaksiyonlar, kondensasyon reaksiyonu gibi düşünülebilir. 1972 yılında Baysal tarafından bu tür reaksiyonların istatistiği verilmiştir.¹⁰

Reaksiyonun yürüyüşü her aşamada infrared spektrumları çekilerek gözlemlendi. Başlangıç çözeltisinin ir spektrumu Şekil 7 a da 3520 cm^{-1} de ve 3380 cm^{-1} de Luperox 2,5-2,5 in -OH pikleri, 3000 cm^{-1} de $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{H}$ piki, 2280 cm^{-1} de Hylene W nun izosiyanat piki görülmektedir.¹⁰

V.1 reaksiyonu tamamlandıktan sonra çözeltinin çekilen ir spektrumu Şekil 7 b de verilmektedir. Burada 3440 cm^{-1} de uretan grubunda bulunan $\overset{|}{\underset{|}{\text{NH}}}$ ile ilgili keskin bir pik, 3000 cm^{-1} de $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{H}$ piki, 2280 cm^{-1} de -NCO piki ve 1750 cm^{-1} de $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$ piki görülmektedir. Bir önceki spektrumda -OH piklerinin yerini tek ve keskin bir $\overset{|}{\underset{|}{\text{NH}}}$ pikinin alması ve 1750 cm^{-1} de karbonil grubuna ait bir pikin ortaya çıkması diizosiyanatla dihidroperoksit arasındaki

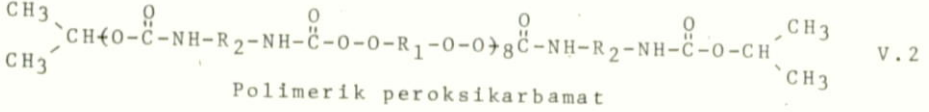
reaksiyonun tamamlandığını gösterir. Ayrıca 3520 cm^{-1} de gözlenen kısa bir-OH piki V.1 reaksiyonu sonucunda oluşan peroksikarbamatın bir ucunun izosiyanat diğer ucunun da hidroperoksit olduğunu (açık formülünde görüldüğü gibi) ispatlamaktadır.

Bu aşamada oluşan hidroperoksit uçlu peroksikarbamat vinil monomerlerin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılırsa hidroperoksit grubunun parçalanması ile peroksit grupları içeren uzun bir radikal ve $\text{HO}\cdot$ radikali oluşacaktır. Her iki radikal de polimerizasyona neden olacağından $\text{HO}\cdot$ radikaliyle kopolimer yapımında hiç bir etkinliği olmayan inaktif bir polimer diğer aktif polimerin yanında beraberce oluşacaktır. $\text{HO}\cdot$ radikallerinden inaktif polimer oluşmasını önlemek için peroksikarbamat molekülünün hidroperoksit ucu, reaksiyon çözeltisine 2.4 mmol Hylene W ilave edilerek izosiyanatla kapatıldı.

Bu aşamada reaksiyon azot atmosferinde 72 saat karanlıkta karıştırılarak tamamlandı. Bu süre sonunda reaksiyon çözeltisinin çekilen ir spektrumunda (Şekil 7 c) 3520 cm^{-1} de bundan önceki spektrumda görülen OH pikinin tamamen kaybolduğu gözlemlendi ve böylece hidroperoksitli uçların izosiyanatla tamamen kapatıldığı saptandı.

İzosiyanat grupları reaksiyon vermeye yatkın gruplar olduğu için izosiyanat uçlu polimerik peroksikarbamat vinil monomerlerinin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanıldığında istenmeyen bir takım yan reaksiyonların oluşmasına yol açar³² Bu nedenle reaksiyon çözeltisine 20 ml izopropil alkol ilave edilip 7 saat karanlıkta karıştırılarak izosiyanat uçları izopropil alkolle kapatıldı. Bu süre sonunda reaksiyon çözeltisi, 1 lt petrol eterine hızla karıştırılarak ilave edildi. Çöken polimerik peroksit

karbamat yeniden 30 ml diklor metanda çözünüp 1 lt petrol eterinden çöktürüldü. Bir kaç kere saf petrol eteri ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında vakumda 1 gün kurutuldu ve tartıldı. Verim % 61.3 olarak bulundu. Beyaz toz halinde elde edilen polimerik peroksikarbamatın yapı formülü:



Bu çalışmada kopolimer deneyleri için 15 polimerik peroksikarbamat hazırlandı. Ortalama molekül ağırlığı 3000 civarında, en yüksek molekül ağırlığı 7050 civarında idi.

V-3.2. Polimerik Peroksi Karbamatın (Prepolimer) Karakterizasyonu

V-3.2.1. Peroksijen Analizi²⁸

250 ml. lik şilifli bir erlenmayere 0.1 gr. civarında prepolimer tartıldı. Üzerine 100 ml. izopropil alkol, 10 ml. buzlu asetik asit ve 1 ml. doymuş KI çözeltisi ilave edilerek geri soğutucu altında yavaşça 5 dakika kaynatıldı. Sonra geri soğutucu 20 ml izopropil alkol ve 25 ml. saf su ile yıkanarak çeperlerinde kalmış olabilecek olan iyot bulaşıkları da erlenmayer içine alındı. Erlenmayerin ağzı kapatılıp musluk suyu ile soğutulduktan sonra ayarlı 0.1 normal sodyum tiyosulfat çözeltisi ile titre edildi. Aşağıdaki formülden % peroksijen hesaplandı.

$$\% \text{ Peroksijen} = \frac{S \times N \times E}{1000 \times T} \times 100 \quad \text{V.3}$$

Burada S sarfedilen 0.1 Normal tiyosulfat çözeltisi hacmi (ml), N tiyosulfat çözeltisinin normalitesi, E peroksijen grubunun eşdeğer ağırlığı (32/2), T örneğin tartılan miktarı (gr.).

V-3.2.2. Molekül Ağırlığının Bulunması

Bu tür polimerik peroksikarbamatlar için n tekrarlayan birim olmak üzere aşağıdaki bağıntı yazılabilir.

$$\% \text{ Peroksijen} = \frac{64 \times n}{444n + 383} \times 100 \quad \text{V.4}$$

Bu bağıntının iyodometrik analizle bulunan % peroksijen değeri yerine konularak n tekrarlayan birim sayısı bulundu. Aşağıdaki bağıntının kullanılmasıyla da molekül ağırlığı hesaplandı.

$$M_w = n 444 + 383 \quad \text{V.5}$$

V-3.2.3 Prepolimerin IR Analizi

Örneklerin diklor metan çözeltileri hazırlanarak 0.1 mm NaCl hücreleri içerisinde çift ışın yöntemiyle IR spektrumları alındı. (Şekil 7 a-b-c-d)

V-3.3. Polimerik Peroksikarbamat ile Stirenin Düşük Dönüşümlü Polimerizasyonu

(V-3.1) bölümünde yapıları anlatılan ve V.2 yapı formülü ile gösterilen polimerik peroksikarbamat bazı vinil monomerlerin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanıldı. Polimerizasyon kinetiğini inceleyebilmek için % 15 den düşük dönüşümlerde çalışıldı.

Özel olarak pyrex camdan yapılmış bir polimerizasyon tübüne polimerik peroksikarbamat ve stiren tartıldı. Polimerizasyon tübü daha sonra yüksek vakum sisteminin A₁ musluğuna hamlaç alevi ile bağlandı. (Şekil 3). Polimerizasyon tübünün altına kuru buz dolu devar kabı yerleştirilerek monomer çözeltisi donduruldu. A₁ vakum musluğu açılarak havası boşaltıldı. Sonra A₁ vakum musluğu

kapatılıp polimerizasyon tübünün içersindeki donmuş monomer çözeltisi oda sıcaklığında erimeye bırakıldı. Eridikten sonra yeniden dondurulup A₁ vakum musluğu açılarak tekrar havası boşaltıldı. Bu işlem üç defa tekrarlandıktan sonra polimerizasyon tübü hamlaç alevi ile kesilerek yüksek vakum sisteminden alındı. Sonra 80°C de sabit sıcaklıktaki yağ banyosuna daldırılıp belli bir süre için polimerleştirildi.³³ Bu süre sonunda tüp, 80°C deki banyodan çıkarılarak musluk suyu ile soğutulup tüp içerisindeki çözelti hızla karıştırılarak 1 lt. metanol içine döküldü ve 80°C de belli bir süre sonunda oluşan polimer çöktürüldü. Daha sonra polimer süzülüp 50°C de vakumda kurutuldu. Elde edilen polimer tartılıp yüzde dönüşüm aşağıdaki bağıntıdan hesaplandı.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{\text{Elde edilen polimerin ağırlığı (gr.)}}{\text{Monomerin ağırlığı (gr.)}} \times 100 \quad \text{V.6}$$

R_p polimerizasyon hızı aşağıdaki bağıntıdan hesaplandı;

$$R_p = \frac{\text{Dönüşüm}}{\text{Zaman (saniye)}} \times \frac{\rho \text{ 80}^\circ\text{C stiren}}{\text{Stirenin molekül ağırlığı}} \times 1000 \quad \text{V.7}$$

Burada stirenin yoğunluğu³⁴ $\rho = 0.851$, stirenin molekül ağırlığı³⁵ = 104.16 dır.

V-3.4. Polimerik Peroksikarbamatla Metil Metakrilatın Düşük Dönüşümlü Polimerizasyonu

Başlatıcı olarak kullanılan polimerik peroksikarbamat metil metakrilatta 80°C de az çözündüğünden dolayı ortama bir miktar çözücü (kloroform) ilave edildi. Kloroform / metil metakrilat ağırlıkça oranı 0.29 olacak şekilde kloroform ve metil metakrilat ile polimerik peroksikarbamat özel olarak pyrex camdan yapılmış bir polimerizasyon tübüne tartıldı. V.3.3 bölümünde anlatıldığı gibi polimerizasyon tübü yüksek vakum sistemine bağlana-

rak havası boşaltıldı ve sonra sistemden hamlaç alevi ile ağız kapalı olarak kesilerek 80°C de yağ banyosunda belli bir süre için polimerleştirildi. Sonra musluk suyunda soğutulan tüp kırıldı ve içindeki çözelti karıştırılarak 1 lt metanole döküldü. Çöken polimer süzüldü, 50°C de vakumda kurutulup tartıldı. V.8 bağıntısına göre % dönüşüm hesaplandı. Çözelti polimerizasyonu yapıldığı için polimerizasyon hızı R_p aşağıdaki bağıntıdan bulundu;

$$R_p = \frac{\text{Dönüşüm} \times [\text{MMA}]}{\text{Zaman (saniye)}} \quad \text{V.8}$$

Burada [MMA] ; metil metakrilatın molar konsantrasyonu olup aşağıdaki bağıntıdan hesaplandı.

$$[\text{MMA}] = \frac{\text{Başlangıçta alınan metilmetakrilat miktarı (gr)}}{\text{Metilmetakrilatın molekül ağırlığı (gr/mol)} \times \text{çözeltinin hacmi (80°C, lt)}} \quad \text{V.9}$$

80°C de çözeltinin hacmi de;

$$\text{Çözeltinin hacmi (80°C, lt)} = \frac{\text{Çözeltinin ağırlığı}}{(\text{Çözeltinin yoğunluğu})1000} \quad \text{V.10}$$

bağıntısından hesaplandı. Burada çözeltinin yoğunluğu 80°C de piknometre ile 0.952 olarak bulunmuştur.

V-3.5. Aktif Polistiren ve Aktif Polimetilmetakrilatın Karakterizasyonu

V-3.5.1. Peroksijen Analizi

Polimerlerin peroksijen yüzdesi V-3.2.1. bölümünde anlatıldığı gibi belirli miktar örneğin 100 ml. izopropil alkol, 10 ml asetik asit ve 1 ml doymuş KI çözeltileriyle beraberce geri soğutucu altında 10 dakika kaynatılarak eşdeğer miktarda açığa çıkan iyodun ayarlı tiyosulfat çözeltisi ile titre edilmesiyle bulundu.

Örnekler daha büyük molekül polimerik maddeler olduğundan geri soğutucu altında kaynatma süresi, peroksit gruplarını tam olarak parçalayabilmek için daha uzun (10 dakika) tutulmuştur.

V-3.5.2. Aktif Polimerlerin Molekül Ağırlıklarının Belirlenmesi

Belirli bir polimer örneğinin 0.3 ile 1.0 gr/100 ml arasında değişen bir seri değişik konsantrasyonlarda benzen çözeltileri hazırlandı. Ubbelohde vizkozimetresinde çözeltilerin belli hacimlerinin 30°C de akış süreleri Heraus yapımı bir kronometre ile saptandı. η_0 , saf benzenin vizkozitesi; η , çözeltilerin vizkozitesi, t_0 , saf benzenin belli bir hacminin akış süresi, t , çözeltilerin belli bir hacminin akış süresi olmak üzere η_r relatif vizkozite için;

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = t/t_0 \quad V.11$$

bağıntısı yazılabilir. Ayrıca η_{sp} spesifik vizkozite için;

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = (t - t_0)/t_0 \quad V.12$$

bağıntısı vardır. V.12 bağıntısında vizkozimetrede ölçülen akış süreleri yerine konarak her bir ayrı konsantrasyondaki çözelti için spesifik vizkoziteler hesaplanır. Her bir çözeltilerin spesifik vizkozitesi o çözeltilerin konsantrasyonuna (c) bölünerek η_{sp}/c değerleri bulunur. η_{sp}/c ile konsantrasyon (c) arasında çizilen grafik bir doğrudur. Bu doğrunun sıfır konsantrasyona ekstrapole edilmesiyle intrinsik vizkozite $[\eta]$ bulunur.³⁶

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad V.13$$

$c \rightarrow 0$

Polimerlerin intrinsik vizkoziteleri ve molekül ağırlıkları arasında;

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha} \quad V.14$$

bağıntısı vardır. Burada K ve α sabitlerdir, M polimerin molekül ağırlığıdır. Polistiren için;³⁷

$$[\eta] = 4.61 \times 10^{-3} \times P_n^{0.73} \quad V.15$$

Polimetilmetakrilat için;³⁸

$$[\eta] = 5.2 \times 10^{-3} \times \bar{P}_n^{0.76} \quad V.16$$

bağıntılarından polimerizasyon derecesi sayı ortalaması ($\bar{P}_n$) hesaplandı. Polimerizasyon derecesi sayı ortalaması monomerin molekül ağırlığıyla çarpılmasıyla polimerlerin molekül ağırlığı bulundu.

V-3.5.3. Aktif Polimerin IR Analizi

Aktif polimerin IR spektrumları, örneklerin benzen çözelti-leri saat camı üzerinde çözücünün kendikendine buharlaştırılmasıyla elde edilen ince filmlerinden çekildi.

Aktif polistirenin IR spektrumunda (Şekil 8) 3440 cm^{-1} de —NH piki, 3000 cm^{-1} de —CH piki, 1750 cm^{-1} de —C=O piki, 1600 cm^{-1} de keskin ve $1800\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ arasında aromatik halkaya ait pikler görülmektedir.³⁹ Burada karbonil ve —NH piklerinin görülmesi polistiren içersinde peroksikarbamat ve bundan dolayı da peroksijen gruplarının varlığı saptandı.

Aktif polimetil metakrilatın IR spektrumu Şekil 9 da verilmiştir. 3440 cm^{-1} de —NH , 3000 cm^{-1} de —CH ve 1750 cm^{-1} de —C=O pikleri görülmektedir.⁴⁰ Burada da —NH pikinin gözlenmesi polimer molekülü içinde peroksit gruplarının varlığını ortaya koymaktadır.

V-3.5.4. Aktif Polistirenin 80° de Parçalanması

$[\eta] = 0.44$ den ve % 33 peroksijen içeren bir miktar (0.35 gr.) aktif polistiren örneği bir pyrex tüp içine tartıldı. Üzerine iyodun monoklor benzendeki çözeltisinden 10 ml. ilave edilip belli bir süre için 80°C deki yağ banyosunda bekletildi. Sonra musluk suyunda soğutulup tüp kırıldı ve içindeki çözelti metanole dökülüp polistiren çöktürüldü, süzüldü ve 50°C de vakumda kurutulup 30°C de benzende vizkozite ölçümleri yapıp $[\eta]$ hesaplandı. Bu şekilde bir seri deney yapılarak 80°C de belirli sürelerde parçalanması sonucunda polistirenin vizkozitesinde azalma, vizkozite ile zaman arasında çizilen grafikten gözlemlendi (Şekil 10).

Aynı deney çözücü olarak iyodun toluendeki çözeltisi kullanılarak, aynı grafik (Şekil 10) üzerinde vizkozite azalması gözlemlendi.

V-3.6. Blok Kopolimerlerin Yapılması

Elde edilen aktif polistiren ve aktif poli (metilmetakrilat) örnekleri başlatıcı olarak çeşitli vinil monomerlerinin polimerizasyonunda kullanıldılar. Bu aktif polimerin içerdığı peroksijen gruplarının ısı ile parçalanmasıyla oluşan radikaller polimerizasyonu başlatırlar ve böylece blok kopolimerler elde edilir.

a) Poli (Stiren-b-Metil metakrilat) blok kopolimerinin yapılması :

Özel olarak pyrex camdan yapılmış polimerizasyon tübüne aktif polistiren ve monomerik metil metakrilat tartıldı. Yüksek vakum sistemine hamlaç alevi ile bağlandı ve V-3.3 bölümünde açıklandığı gibi üç defa havası boşaltılıp 60° veya 80°C de belli bir süre için polimerleştirildi. Bu süre sonunda tüp musluk suyunda soğutulup kırıldı. Elde edilen polimer kütlesi yeniden toluende çözülüp

metanole ilave edilerek polimer çöktürüldü, süzülöü ve 50°C de vakumda kurutulup tartılarak % dönüfüm hesaplandı.

$$\% \text{ Dönüfüm} = \frac{\text{Blok kopolimer(gr)} - \text{başlatıcı olarak tartılan aktif polimer (gr.)}}{\text{Başlangıçta tartılan monömer (gr.)}} \times V.17$$

Poli (stiren-b-metil metakrilat) blok kopolimerleri ayrıca başlatıcı olarak aktif poli (metil metakrilat) kullanılarak monomerik stirenin 80°C de polimerizasyonuyla yukardaki işlem uygulanarak elde edildi. % dönüfüm V.17 bağıntısından bulundu

b) Poli (stiren-b-nbutil metakrilat) blok kopolimerlerinin yapılması :

Özel olarak hazırlanmış pyrex polimerizasyon tübüne başlatıcı olarak aktif polistiren ve monomerik nbutilmetakrilat tartıldı. V-3.3 bölümünde açıklandığı gibi hamlaç alevi ile yüksek vakum sistemine bağlanarak üç defa havası boşaltıldı. Hamlaç alevi ile vakum sisteminden alınan tüp 80°C de yağ banyosunda belli bir süre için polimerleştirildi. Bu süre sonunda tüp banyodan çıkarılıp musluk suyunda soğutuldu, kırıldı ve elde edilen polimer kütlesi yeniden toluende çözölerek metanolden çöktürüldü. Blok kopolimer süzöüldü, 50°C de vakumda kurutuldu ve tartıldı. % dönüfüm V.17 bağıntısından hesaplandı.

V.3.7. Blok Kopolimerlerin Kimyasal Karakterizasyonu

V.3.7.1. Blok Kopolimerlerin IR Analizi

Blok kopolimerlerin IR spektrumları, çözeltilerinden elde edilen ince filmlerinden doğrudan doğruya çekildi. Poli (stiren-b-metilmetakrilat) ve Poli (stiren-b-nbutilmetakrilat) blok kopolimerleri için çekilmiş IR spektrumları Şekil 11 ve Şekil 12 de verilmiştir.

V-3.7.2. Blok Kopolimerlerde Polistiren Analizi

a) Stökiometrik hesapla polistiren miktarının bulunması:

i) Aktif polistiren başlatıcıyla elde edilen poli(stiren-b-metil metakrilat) ve poli(stiren-b-nbutil metakrilat) için:

$$\% \text{ Polistiren} = \frac{\text{Başlatıcı olarak tartılan aktif polistiren(gr)}}{\text{Elde edilen blok kopolimer (gr)}} \times 100 \quad V.18$$

ii) Aktif polimetilmetakrilat başlatıcısıyla elde edilen poli (stiren-b-metil metakrilat) için:

$$\% \text{ Polistiren} = 100 - \frac{\text{Başlatıcı olarak tartılan polimetil-metakrilat (gr.)}}{\text{Elde edilen blok kopolimer (gr.)}} \times 100 \quad V.19$$

bağıntıları kullanılarak blok kopolimerlerin içerdiği polistiren miktarları bulunmuştur.

b) UV analizi ile % polistirenin bulunması:

Blok kopolimer örneklerinin 0.03 ile 0.037 gr/25 ml konsent-rasyonlarda kloroform çözeltileri hazırlanarak UV bölgesinde 269 mm de bu çözeltilerin absorbans değerleri ölçüldü. Tüm konsent-rasyon değerleri en yüksek absorbans gösteren konsent-rasyon değerine (0.037) bölünüp, 100 ile çarpılarak % polistiren değerlerine dönüştürüldü. Absorbansa karşılık % polistiren grafiği çizildi (Şekil 13). Daha sonra blok kopolimer örneklerinin 0.037 gr/25 ml konsent-rasyonlarında kloroformda, çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin ölçülen absobans değerlerine karşılık olan % polistiren miktarları doğrudan doğruya Şekil 13 deki grafikten okundu.

V-3.7.3. Blok Kopolimerlerin Homopolimerlerinden Ayrılması

Serbest radikalik yöntemle elde edilen blok kopolimerlerin yanında en azından bir ilgili homopolimeri de bulunur. Homopolimer

miktarının az olması kullanılan yöntemin başarısını ortaya koyar. Poli (stiren-b- metil metakrilat) blok kopolimerleri ve poli(stiren-b-nbutil metakrilat) blok kopolimerlerinden homopolimerlerinin ayrılması aşağıda bildirilmiştir.

a) Poli (stiren-b-metil metakrilat) blok kopolimerini homopolistirenden ayırmak için belli miktar örnek, 100 ml hacminde bir sokslet cihazında kaynar siklohekzanla 2 saat ekstrakte edildi. Sonra siklohekzan ekstraktı metanolden çöktürülüp süzüldü ve 50°C de vakumda kurutulup tartıldı. Başlangıçta tartılan blok kopolimer miktarına oranlanarak % homopolistiren hesaplandı. Daha sonra blok kopolimer örneğinin siklohekzanla çözünmeden geri kalan kısmı 50°C de vakumda kurutulup bu defa asetonyitril (kaynar) ile 2 saat ekstrakte edildi. Bu süre sonunda asetonyitril ekstraktı metanole dökülüp karıştırılarak homopoli (metil metakrilat) çöktürüldü, süzüldü, 50°C de vakumda kurutuldu ve tartıldı. Yukarıdaki gibi başlangıçta alınan homopolistirenden ayrılmış blok kopolimer miktarına oranlanarak % homopoli (metil metakrilat) hesaplandı.

b) Poli (stiren-b-nbutil metakrilat) blok kopolimeri belli bir miktar tartılıp yukarıda yapıldığı gibi önce homopoli (nbutil metakrilat)'tan ayırmak için izopropil alkolle 2 saat ekstrakte edildi. Sonra izopropil alkol çözeltisi metanole ilave edilerek homopoli (nbutil metakrilat) çöktürüldü, süzüldü, 50°C de vakumda kurutuldu ve tartıldı. Başlangıçta alınan blok kopolimer miktarına oranlanarak % homo poli (nbutil metakrilat) hesaplandı. Homo poli (nbutil metakrilat)'tan ayrılan blok kopolimer 50°C de vakumda kurutulup bu kez kaynar siklohekzanla 2 saat ekstrakte edildi. Böylece homopolistiren ayrılması beklendi. İzopropil alkol ekstraktı metanole ilave edilip polimer çöktürüldü, süzüldü, 50°C de vakum-

da kurutuldu ve tartıldı. Fakat UV analizi yapıldığında saf polistiren olmadığı, blok kopolimerin de kısmen sikloheksanda çözüldüğü gözlemlendi. Ancak burada UV analizi ile ekstrakte edilen polimerin polistiren yüzdesinde gözlenen artıştan, blok kopolimerdeki homopolistiren yüzdesi hesaplandı.

$$\% \text{ Homopolistiren} = \frac{\text{Ekstrakte edilen polimer x (Ekstrakttaki \% polistiren-blok kopolimerdeki \% polistiren)}}{\text{Başlangıçta alınan blok kopolimer-homopolimer (nbutylmetakrilat)}}$$

V.20

V-3.7.4. Çöktürme ile Karakterizasyon

a) Poli (stiren-b-metil metakrilat) blok kopolimeri için çöktürme ile karakterizasyonda şu işlem yapıldı. Önce homopolistiren ve homopolimer (metil metakrilat) ın belli miktardaki karışımı tetrahidrofuran da çözüldü. Bu çözeltinin belirli bir hacmi üzerine belirli bir hacim petrol eteri ilave edildi. Çöken polimer süzülüp 50°C de vakumda kurutulduktan sonra tartıldı.

Çöktürücü (petrol eteri) hacmi/Çözücü (tetrahidrofuran) hacmi oranı (γ) ile çökmüş polimer miktarı arasında bir grafik çizildi. (Şekil 13). Aynı şekilde blok kopolimerden bir miktar örnek tartılıp tetrahidrofuran da çözümlenip belli hacmi üzerine, belli miktarda petrol eteri ilave edildi. Çöken polimer süzülüp, 50°C de vakumda kurutulup tartıldı. Şekil 14 'de çöktürücü/çözücü (γ) ile çökmüş polimer miktarları arasında çizilen grafik görülmektedir.

b) Poli (stiren-b-nbutil metakrilat) blok kopolimeri için tetrahidrofuran (çözücü) ve metanol (çöktürücü) sistemi seçildi. Burada da önce belli miktarlarda polistiren ve poli (nbutil metakrilat) homopolimerleri karışımının tetrahidrofuran çözeltisi

hazırlanıp bu çözeltinin belirli bir hacmi üzerine belirli hacimde metanol ilave ederek çöken polimer karışımı süzüldü, 50°C de vakumda kurutuldu ve tartıldı. Metanol/tetrahidrofuran oranı (γ) ile çökmüş polimer arasında bir grafik çizildi (Şekil 14). Daha sonra belli bir miktar blok kopolimer örneği tetrahidrofuranda çözülüp, bu çözeltinin belli hacmi üzerine, belli hacimde metanol ilave edilerek blok kopolimer çöktürüldü. Çökmüş polimer süzüldü, 50°C de vakumda kurutuldu ve tartıldı. Sonra Şekil 15 'deki, γ ile çökmüş polimer arasında ki grafik çizildi.

V-3.8. Blok Kopolimerlerin Mekanik ve Vizkoelastik Özellikleri ile İlgili Karakterizasyonu

V-3.8.1. Mekanik ve Vizkoelastik Deneyler İçin Örneklerin Hazırlanması ve Kalıplanması

Blok kopolimerlerin örnekleri, ısıtıcı plakaları bulunan bir hidrolik pres kullanılarak kalıplandı. Kalıplar, yapılacak deneyin türüne göre değişik boyut ve şekillerde hazırlanmış olup, hepsi paslanmaz çelikten yapılmış idi. Kalıplama işlemi 300 kg/cm² civarında bir basınçta, 150°C de ve 10 dakikalık bir süre içinde yapılmaktaydı.

Kalıplanan polimer örneklerini traşlamak için Sieburg Instruments 'den alınan yüksek hızlı (14,000 devir/dak.) otomatik bir kesici kullanıldı.

V-3.8.2. Blok Kopolimerlerin Mekanik ve Vizkoelastik Deneylerinin Yapılması

a) Burkulma modülü deneyleri: Örnekler 5,2x2,0x26,5 mm boyutlarında dikdörtgen şeklinde kalıplanmış çubuklar halinde idi. Aletin şeması Şekil 4 'de verilmiştir. Döndürme teli ile örneğe

bir dönme verildiği zaman 10 saniye içerisinde örneğin dönme açısı ölçülür. Değişik sıcaklıklarda bu deney tekrarlanır. Aşağıdaki bağıntı kullanılarak her sıcaklık için Young modülü hesaplanır.

$$E = 3G = 2.69 \times 10^6 \times \frac{K \cdot l}{a \cdot b^3 \cdot \mu} \left(\frac{180 - x}{x} \right) \quad V.21$$

Burada : $E=3G$ = Elastiklik modülü (din/cm²)

K = Burkulma telinin burkulma sabiti (gr-cm/derece)

a = Örneğin genişliği (cm)

b = Örneğin kalınlığı (cm)

μ = a/b nin bir fonksiyonu⁴²

x = Dönme açısı

Hesaplanan modül değerlerine karşılık çizilen sıcaklık eğrileri Şekil 16 ve 17 'de görülmektedir.

b) Gerilme (stress)-Bağıl Uzama (strain) deneyleri : Bu deneyde kullanılan örnek kalıpları, uçları geniş ortası dar kalınlığı 1 mm olan bir levha şeklinde idi. Boyutları 12x1x142 mm idi. Örnek, bu deneye başlamadan önce etüvde 25°C ta bir hafta bekletildi. Örnek, çeneler arasına bağlandı. 0.31 cm/dakika uzama hızıyla 25°C de sabit sıcaklıkta uzatıldı. Alete bağlı bir kaydedici tarafından deney esnasında gerilme (stress)- bağıl uzama (strain) eğrisi çizildi. Gerilmeden dolayı aletin kesit alanı değiştiği için gerçek gerilme⁴⁴ (stress):

$$\text{Gerçek gerilme (stress)} = (1 + \text{Bağıl uzama}) S \quad V.22$$

bağıntısından hesaplandı. Burada S_0 başlangıçtaki kesit alanına göre hesaplanmış olan gerilme'dir. Bu düzeltmeye göre çizilen gerilme-uzama eğrileri Şekil 18 'de verilmiştir.

c) Darbeye dayanıklılık deneyleri : Kalıplanmış örnekler 4.6x5.2x50.0 mm boyutlarında idi. Örneklerin ortasına önce 2.15 mm derinliğinde üçgen şeklinde bir yarık açıldı ve örnek Şekil 5 de gösterilen alete yatay olarak yerleştirildi. Yarığın arkasına çarpacak şekilde belli bir yükseklikte asılı duran çekiç düşürülerek örnek kırıldı. Örneğin kırılması için gerekli relatif enerjisi göstergeden okundu. Bu deneyde elde edilen sonuçlar, blok kopolimerlerin kırılma enerjilerinin, polistireninkine oranı (relatif darbeye dayanıklılık) olarak Cetvel 9 'da verilmiştir.

d) Gerilme (stress)-Gevşeme (relaxation) deneyleri : Kalıplanmış örneklerin boyutları 38x13x2.2 mm idi. Örnek relaksometrenin (Şekil 6) üst ucuna bağlandı. Terazî kolu sıfıra ayarlandı. Kalıbın kesit alanı, en ve kalınlığının mikrometre ile ölçülmesi sonucu hesaplanarak bulundu. Sonra örneğin alt ucu alttaki kısıka bağlandı. Örneğin bulunduğu bölme istenen sıcaklığa getirilip belli bir süre bekleyip mikrometre ile sıfıra ayarlandı. Örneğin gerilmemiş haldeki uzunluğu katetometre ile ölçüldü. Örnek mikrometre ile gerdirildi. İlk gerilim (stress) kaybolmaya başladı. Kefeden üzerindeki ağırlıklar belli bir zaman sonra gerilime eşit oldu ve küçük ampul yandı. Bu andaki zaman ve ağırlık kaydedildi. Kefeden belli ağırlıklar kaldırılarak deneye devam edildi. Örneğin son uzunluğu katetometre ile kaydedildi. Sonra değişik sıcaklıklar için aynı deney tekrarlandı. Er gevşeme (relaksasyon) modülü aşağıdaki bağıntıdan hesaplandı.

$$E_r(t) = \frac{W \times 981}{A} \times \frac{1}{3} \times \left[\frac{L}{L_0} - \left(\frac{L_0}{L} \right)^2 \right] \quad V.23$$

Burada :

$E_r(t)$ = t anındaki gevşeme (relaksasyon) modülü (din/cm²)

L_0 = Başlangıçtaki uzunluk (cm)

L = Deney sonucunda ölçülen uzunluk (cm)

W = Kefedeki ağırlıklar toplamı (gr.)

A = Örneğin kesit alanı (cm²)

$\log E_r(t)$ daha sonra her sıcaklık için log zamana karşı çizildi.

Sonra bu eğriler 40-8°C, referans sıcaklıktaki eğriye göre kaydırılıp karşılaştırılarak o örnek için "master eğrisi" elde edildi (Şekil 19).

BÖLÜM VI

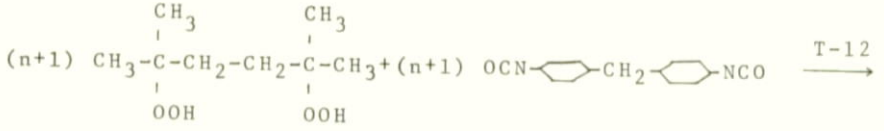
DENEY SONUÇLARI

Bu çalışmada yeni bir kimyasal yöntemle blok kopolimer sentezleri yapıldı. Bu amaçla bir alifatik diizosiyanat [bis (4-izosiyanato siklohekzil) metan] olan Hylene W ile bir dihidroperoksit olan (2,5 dimetil 2,5 dihidroperoksi hekzan) Luperox 2,5-2,5 uygun koşullar altında reaksiyona sokularak önce bir polimerik peroksikarbamat (prepolimer) sentez edildi.⁴⁵ Saflandırılıp karakterize edilen prepolimer bazı vinil monomerlerinin polimerizasyonunda kullanıldı. Bu yeni başlatıcı ile stiren ve metil metakrilat monomerlerinin polimerizasyon kinetiği incelendi. Elde edilen polistiren veya poli (metil metakrilat)'ın başlatıcı olarak kullanılan polimerik peroksikarbamatın küçük zincir parçalarını içerdiği saptandı. Saflandırılıp karakterizasyonu yapılan bu "aktif polimer" bir başka vinil monomeri ile kopolimerizasyon reaksiyonuna uğratıldı. Bu bölümde yukarıda izlenilen deneylerin sonuçları sırası ile verilecektir.

VI-1. Polimerik Peroksikarbamat (Prepolimer)

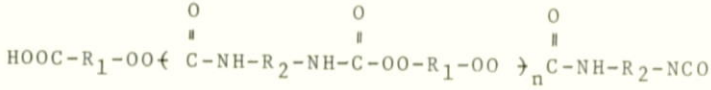
Polimerik peroksikarbamat (prepolimer), V-3.1 bölümünde geniş olarak anlatıldığı gibi bir dihidroperoksit olan Luperox 2,5-2,5 ile bir diizosiyanat olan Hylene W 'nun eşdeğer miktarlarının reaksiyona sokulmasıyla elde edildi. Reaksiyon denklemleri topluca şöyle yazılabilir.

I. Aşama :



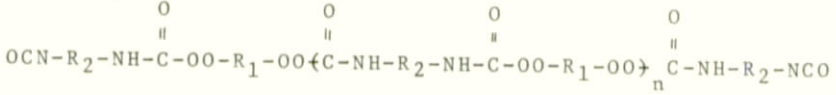
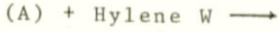
LUPEROX 2,5 - 2,5

HYLENE W



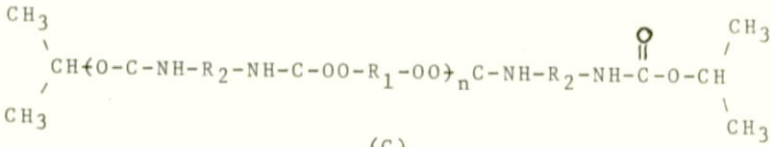
(A)

II. Aşama :



(B)

III. Aşama :



(C)

Polimerik peroksikarbamat (prepolimer)

Burada R_1 ve R_2 sırasıyla Luperox 2,5-2,5 ve Hylene W 'nin hidro-karbon zincirini gösterir.

Reaksiyonun yürüyüşü her aşamada IR spektrumları çekilerek izlenmiştir. I. aşama sonunda reaksiyona giren dihidroperoksit molekülündeki hidroksit piklerinin yerini 3440 cm^{-1} de uretan grubundaki $-\text{N}-\text{H}$ pikinin alması ve 1750 cm^{-1} de karbonil pikinin ortaya çıkması (Şekil 7 b), Hylene W ile Luperox 2,5-2,5 'in tam olarak reaksiyona girdiğini belirtir. II. aşamada 3520 cm^{-1} de gözlenen kısa $-\text{OH}$ pikinin (Şekil 7 c) kaybolması tüm $-\text{OH}$ grupla-

rının izosiyanatla kapatıldığını, III. aşamada 2280 cm^{-1} de gözlenen izosiyanat pikinin kaybolması da izosiyanat gruplarının izopropil alkolle kapandığını gösterir (Şekil 7 d).

% 40-72 arasında verimle elde edilen prepolimer örneklerinin V-3.2.1 bölümünde açıklandığı gibi yapılan analizine göre, % 11.8 ile % 13.8 arasında peroksijen içerdiği bulunmuştur. Prepolimer örneklerinin molekül ağırlıklarının ise, V-3.2.2 bölümünde verilen yöntemle, 2000-7000 arasında olduğu hesaplanmıştır.

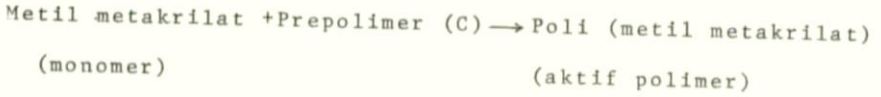
VI-2. Prepolimer ile Stiren ve Metil Metakrilatın Polimerizasyon Kinetiği

Peroksit grupları içeren polimerik peroksikarbamat (prepolimer) ile stiren ve metil metakrilat monomerlerinin V-3.3 ve V-3.4 bölümünde açıklanan polimerizasyonu ile ilgili sonuçlar, sırasıyla Cetvel 1 ve Cetvel 2 'de toplanmıştır. Bu cetvellerde, başlatıcı (prepolimer) konsentrasyonu $[I]$ geniş bir bölgede değiştirilerek, belirli süreler sonunda elde edilen polimerin % dönüşümü, polimerizasyon hızı R_p , intrinsik vizkozitesi $[\eta]$ ve polimerizasyon derecesi $\bar{P}_n$ verilmiştir. Son sütuna ise polimerlerin içerdiği % peroksijen miktarları alınmıştır.

Cetvel 3 'de, her iki monomer için, polimerizasyon hız sabitlerinin, çeşitli başlatıcılara göre karşılaştırılması yapılmıştır.

Polimerik peroksikarbomatla (prepolimer), stiren ve metil metakrilatın polimerizasyon reaksiyonları aşağıdaki gibi yazılabilir.



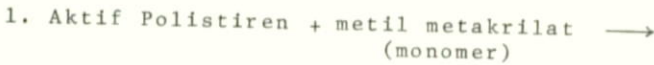


Aktif polimerlerin karakterizasyonu için çekilen IR- spektrumları Şekil 8 ve Şekil 9 'da görülmektedir. Aktif polistiren spektrumunda (Şekil 8) 3440 cm^{-1} de -N-H pikinin ve 1750 cm^{-1} de -C=O (karbonil) pikinin görülmesi, aktif poli (metil metakrilat) spektrumunda da (Şekil 9) yine 3440 cm^{-1} de -N-H pikinin görülmesi bu aktif polimerlerin polimerik peroksikarbomat parçaları içerdiklerini ortaya koymaktadır.

Ayrıca, bir aktif polistiren örneğinin 80°C de iyotlu monoklorobenzen ve iyotlu toluen çözücülerinde zamanla parçalanması ile ilgili V-3.5.4 bölümünde yapılışı açıklanan vizkozite deneylerinin sonuçları Şekil 10 'da çizilmiştir. Parçalanma sonucu, aktif polimer örneğinin vizkozitesinde gözlenen azalma, aktif polistirenin içerdığı peroksit gruplarının, polimer zincirinin ortalarında yer aldığını gösterir.

VI-3. Blok Kopolimerlerin Hazırlanması

Aktif polimerlerin başlatıcı olarak metil metakrilat, n.bu-tilmetakrilat ve stiren monomerlerinin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmasıyla blok kopolimerlerinin elde edilme yöntemi V-3.6 bölümünde etraflı olarak açıklanmıştı. Bu reaksiyonlar şematik olarak aşağıda verilmiştir.



Poli (stiren-b-metil metakrilat)
(blok kopolimer)

2. Aktif Polistiren + n butil metakrilat $\longrightarrow$
(monomer)

Poli (stiren-b-n butil metakrilat)
(blok kopolimer)

3. Aktif Poli (metil metakrilat) + Stiren $\longrightarrow$
(monomer)

Poli (metil metakrilat-b-stiren)
(blok kopolimer)

Blok kopolimerlerin hazırlanması üzerindeki deney sonuçları Cetvel 4a, 4b, 5 ve 6 da toplanmıştır.

Bu cetvellerin ikinci sütununda kopolimerizasyon başlatıcısı olarak kullanılan aktif polimerlerin konsantrasyonlarının geniş bir bölgede değiştirildiği görülür. Bu cetvellere (Cetvel 4a, 4b, 5 ve 6) ayrıca, aktif polimer olarak kullanılan maddelerin % peroksijen miktarları ile intrinsik vizkoziteleri $[\eta]$ alınmıştır. Cetvellerin 5. sütunlarında kopolimerizasyon süreleri, 6. sütunlarında ise aktif polimerlere katılan ikinci monomerlerin % dönüşümleri ve elde edilen blok kopolimerlerin intrinsik vizkoziteleri $[\eta]$ verilmiştir. Elde edilen çeşitli blok kopolimerlerinde, stokiyometrik hesaplarla ve UV analizi ile (bölüm V-3.7.2) bulunan polistiren yüzdeleri de bu cetvellere alınmıştır. Ayrıca, Cetvel 4b ve 5 'in son sütunlarında blok kopolimerler yanında oluşan homopolimerlerin % miktarları da verilmiştir. (Bu analizlerin yapılışı bölüm V-3.7.3 'de açıklanmıştır.).

VI-4. Blok Kopolimerlerin Karakterizasyonu

Aktif polimerlerin kullanılmasıyla elde edilen çeşitli blok kopolimerlerin karakterizasyonu değişik yöntemlerle yapılmıştır. Bu yöntemler, ikinci monomerin katılmasını gravimetrik olarak ka-

nıtlayan, kopolimerin intrinsik vizkozitesini belirleyen, kopolimerin analizini kapsayan ölçmelerden başka bazı fiziksel deneylere dayanır.

Poli (stiren-b-metil metakrilat) ve poli (stiren-b-metil metakrilat) blok kopolimerlerinin IR spektrumları sırasıyla Şekil 11 ve Şekil 12 'de görölüyor. Her iki IR spektrumunda 1600 cm^{-1} de polistirenin karakteristik aromatik absorbsiyon pikinin bulunması, blok kopolimerlerin elde edildiğini kanıtlar.

Blok kopolimerlerin karakterizasyonu, yukarıda açıklanan yolların dışında V-3.7.4 bölümünde bildirilen çöktürme yöntemi ile de yapılmıştır. Çöktürme deneylerinin sonuçları Şekil 14 ve 15 'de verilmiştir. Bu şekillerde, ilgili polimer için, çöktürücü (ml)/çözücü (ml) oranını gösteren γ ya karşı % çökmüş polimer miktarları gösterilmiştir. Şekil 14 'de görüldüğü gibi, petrol eteri (çöktürücü) ve tetrahidrofuran (çözücü) sisteminde, poli (metil metakrilat) homopolimerinin $\gamma=0.50-0.55$, polistiren homopolimerinin $2.5-3.2$, poli (stiren-b-metil metakrilat) blok kopolimerlerinin ise $\gamma=1.0-2.0$ bölgesinde tam olarak çöktüğü anlaşılmaktadır. Şekil 15 'de metanol (çöktürücü) ve tetrahidrofuran (çözücü) sisteminde polistiren homopolimeri $\gamma=0.8-1.0$, poli (n butil metakrilat) homopolimeri $\gamma=2.2-3.3$ ve poli (stiren-b-n butil metakrilat) blok kopolimerleri ise $\gamma=1.8-2.1$ bölgesinde tam olarak çökmektedirler.

VI-5. Blok Kopolimerlerin Mekanik ve Vizkoelastik Özellikleri

Blok kopolimerlerin mekanik ve vizkoelastik özellikleri üzerinde yapılan deneyler V-3.8.2 bölümünde etraflı olarak açıklamıştır. Burkulma modülünün sıcaklıkla değişmesi sonuçları Şekil 16 ve 17 'de verilmiştir. Şekil 16 'dan poli (stiren-b-metil metakrilat)

blok kopolimerinin tek bir camsı geçiş sıcaklığı ($T_g=105^{\circ}\text{C}$) olduğu görülür. Şekil 17 'den ise poli (stiren-b-n butil metakrilat) blok kopolimerlerinin $T_{g1}=30^{\circ}\text{C}$ ve $T_{g2}=98^{\circ}\text{C}$ olmak üzere iki ayrı camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu iki geçiş sıcaklığı, ilgili homopolimerin (poli n butil metakrilatın $T_g=19^{\circ}\text{C}$ ve poli stirenin $T_g=100^{\circ}\text{C}$) camsı geçiş sıcaklıkları yakınılarındadır.

Gerilme (stress)-Bağıl uzama (strain) deney sonuçları Cetvel 7 'de toplanmış ve buna ilişkin poli (stiren-b-n butil metakrilat) blok kopolimerlerinin gerilmeye karşı bağıl uzama eğrileri de Şekil 18 'de verilmiştir.

Darbeye dayanıklılık (impact-strength) ölçmelerinin deney sonuçları Cetvel 8 'de verilmiştir. Bu sonuçlardan poli stirenin darbeye karşı dayanıklılığına, poli (n butil metakrilat) bloklarının büyük bir etkisi olmadığı anlaşılmaktadır.

Gerilme (stress)-gevşeme (relaxation) deney sonuçlarına dayanılarak çizilen poli (stiren-b-n butil metakrilat) blok kopolimerlerinin bir örneğinin master eğrisi Şekil 19 'da verilmiştir. Bu master eğrisi IV-2.4 bölümünde açıklandığı gibi değişik sıcaklıklarda çizilen gerilme zaman eğrilerinin seçilen 41°C referans eğrisine göre kaydırılarak çakıştırılmasıyla elde edilmiştir.

BÖLÜM VII

S O N U Ç

Bu çalışmada, bir diizosiyanat [bis (4-izosiyanato siklohek-
zil) metan] ve bir dihidroperoksit (2,5 dimetil 2,5 dihidroperok-
si hekzan) uygun koşullar altında reaksiyona sokularak, molekü-
lünde ortalama 10-20 peroksijen grubu (-OO-) bulunan yeni bir
serbest radikal polimerizasyonu başlatıcısı, polimerik peroksi-
karbomat (prepolimer) sentez edildi. Bu prepolimer bazı vinil mo-
nomerlerinin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanıldı ve
aktif polimerler elde edildi. Aktif polimerler de, vinil monomer-
lerinin polimerizasyonunda kullanılarak blok kopolimerler elde
edildi.

Sentez edilen polimerik peroksikarbomatın hazırlanma yolu
her reaksiyon adımıda IR spektrumlarının çekilmesiyle izlenmiş-
tir (Şekil 7a-d). Yapılan peroksijen analizi (bölüm V-3.2.1) pre-
polimerde ortalama % 12 peroksijen grubu bulunduğunu göstermekte-
dir. Buna dayanarak hesaplanan ortalama molekül ağırlığı (bölüm
V-3.2.2) 2300 olarak bulundu.

Prepolimer, stiren ve metil metakrilat polimerizasyonunda
başlatıcı olarak kullanıldı. Stiren polimerizasyonu için (bölüm
V-3.3) Cetvel 1 'deki deney sonuçlarına göre R_p ye karşı çizilen
 $1/\bar{P}_n$ grafiğinin parabolik bir eğri olduğu ve buna dayanarak baş-
latıcıya zincir transferi olduğu saptandı (Şekil 20). Bu eğrinin
ordinatı kestiği nokta monomere zincir transferi sabitini vermek-
tedir (II.22 bağıntısı) Bu sabit için, Şekil 20 'den $CM=0.75 \times 10^{-4}$
bulunmuştur. Bu değer, stiren polimerizasyonunda 80°C de monomere
zincir transferi sabiti olan 0.75×10^{-4} değerine uymaktadır.¹⁶

Stirenin 80°C de, bu prepolimerle başlatılan reaksiyonu için $R_p^2 \leftrightarrow [M]^2 [I]$ grafiği (Şekil 21) bir doğru vermektedir (Denklem II-16). Doğrunun eğiminden $K = 2.21 \times 10^{-4}$ bulunur. Başlatıcı olarak kullanılan prepolimere zincir transfer sabiti, II.22 denklemi uyarınca $R_p^2 / K^2 [M]^3$ değerlerine karşı $(1/\bar{P}_n - CM - AR_p / [M]^2)$ değerlerinin hesaplanıp çizilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden (Şekil 22) $C_I = 0.39$ olarak bulundu. (Bu hesaplama için $A = k_t / k_p^2 = 291$ olarak alınmıştır.⁴⁶)

Bu başlatıcıya zincir transferi sabiti, benzoil peroksit⁴⁷ başlatıcısı için literatürde verilen ($C_I = 0.13$) değerine kıyasla 3 kez büyük bulunmuştur.

Polimerik peroksikarbamat (prepolimer) ile 80°C de MMA 'nın polimerleştirilmesinde; prepolimerin, monomerdeki çözünürlüğünü artırmak için ortama bir miktar kloroform katıldı (bölüm V-3.4). Cetvel 2 de toplanan deney sonuçlarına göre R_p ye karşı çizilen $1/\bar{P}_n$ grafiğinin parabolik bir eğri olduğu ve buna dayanarak başlatıcıya zincir transferi olduğu saptandı (Şekil 23). Bu eğrinin ordinatı kestiği nokta monomere zincir transfer sabitini vermektedir (Denklem II.22). Bu sabit için Şekil 21 'den $CM = 0.9 \times 10^{-4}$ olarak bulunmuştur. Bu değer, metil metakrilat polimerizasyonu için 80°C de monomere zincir transfer sabiti olan 0.25×10^{-4} değeri mertebesinde⁴¹dir.

Metil metakrilatın 80°C de bu prepolimerle başlatılan reaksiyonu için, $R_p^2 \leftrightarrow [M]^2 [I]$ grafiği (Şekil 24) bir doğru vermektedir (Denklem II .16). Doğrunun eğiminden $K = 4.76 \times 10^{-4}$ bulunur. Başlatıcı olarak kullanılan prepolimere zincir transfer sabiti II.22 denklemi uyarınca $R_p^2 / K^2 [M]^3$ değerlerine karşı $(1/\bar{P}_n - CM - AR_p / [M]^2)$ değerlerinin hesaplanıp çizilmesiyle elde edilen doğrunun eğimin-

den (Şekil 25) C_I 0.46 olarak bulundu. (Bu hesaplama için $A=kt/kp^2$ 36 olarak alınmıştır.⁴⁹)

Bu başlatıcıya zincir transferi sabitinin 60°C de benzoil peroksit için literatürde verilen $C_I=0.02$ değerine⁵⁰ göre daha büyük olduğu görülmektedir.

Cetvel 3 'de, bu çalışmada başlatıcı olarak kullanılan polimerik peroksikarbomat ile, diğer tipik iki başlatıcının (benzoil peroksit ve Luperox 2,5-2,5) 80°C deki polimerizasyonları için K ve $R_i/[I]$ değerleri (Denklem II.26) karşılaştırmalı bir biçimde verildi. K amprik hız sabitlerinin ve birim başlatıcı konsantrasyonu başına düşen R_i başlama hızlarının karşılaştırılması ile, polimerik peroksikarbamatın benzoil peroksitle yarışabilecek oranda etkin bir başlatıcı olduğu anlaşılmaktadır.

Prepolimerin stiren veya metil metakrilat monomerlerini polimerleştirmesiyle elde edilen polistiren veya poli (metil metakrilat) örneklerinin, prepolimerin bazı parçalarını içerdiği saptandı. Bu polimerin IR analizleri sonucunda 1750 cm^{-1} de C=O absorpsiyonu ile ilgili piklerin ve 3440 cm^{-1} de $-\text{NH}$ ile ilgili absorpsiyon piklerinin gözlenmesi (bölüm VI-2) bu gerçeği kanıtlamaktadır (Şekil 8 ve 9). Ancak aktif poli (metil metakrilat)'ın IR spektrumunda zaten bulunan Şekil 9 'da ki karbonil pikinin prepolimer için özgül olamayacağını belirtmek yerinde olur.

Yukarıda açıklanan nedenlerle prepolimer başlatıcısıyla elde edilen polistiren ve poli (metil metakrilat) örneklerine aktif polimer denilebilir. Deney koşullarına bağlı olarak, aktif polimer örneklerinde, peroksijen miktarı % 0.1-1.3 arasında, molekül ağırlıkları ise 30.000-500,000 arasında değişmektedir (bölüm VI-2; Cetvel 1 ve 2). Aşağıdaki bağıntıdan bu değerlere dayanılarak ak-

tif polimer molekülünde bulunan peroksijen gruplarının sayısı (P.G.S.) hesaplanabilir.

$$\text{P.G.S.} = \frac{\text{Aktif polimerin molekül ağırlığı} \times \% \text{ peroksijen miktarı}}{32}$$

Bu bağıntıya göre bu çalışmada elde edilen aktif polimerin 4-11 arasında peroksijen grubu içerdiği saptanmıştır. Molekülünde bu kadar peroksijen grubu içeren aktif polimerlerin, yüksek dönüşümle bazı vinil monomerlerini polimerleştirmeleri (bölüm VI-3) bu aktif polimerlerin etkin bir serbest radikala polimerizasyonu başlatıcı olduklarını ortaya koymaktadır.

Bir aktif polistiren örneğinin, iyotlu monoklor benzen veya toluende 80°C de zamana karşı parçalanması (bölüm V-3.5.4) ile ilgili deney sonuçları, intrinsik vizkozite değerleri cinsinden verilmiştir (Şekil 10). 80°C de parçalanan aktif polimer molekülünün vizkozitesinin azalması peroksijen gruplarının aktif polimer molekülünün ortalarında bulunduğunu göstermektedir. Eğer peroksit grupları aktif polimer molekülünün uçlarında bulunsaydı, parçalanma sonucunda vizkozite değişmeyecekti. Bundan başka, bu tür bir aktif polimerle elde edilecek olan blok kopolimer AB türü blok kopolimer olacak ve yanında da büyük miktarda homopolimer oluşacaktı. Bu çalışmada peroksit grupları aktif polimer molekülünün ortalarında bulunduğundan dolayı bu başlatıcı ile elde edilen blok kopolimerler $(AB)_n$, BAB türündedirler²¹ (bölüm III-1). Ayrıca, blok kopolimer yanında oluşan homopolimer miktarının da oldukça az bulunmuştur.

Aktif polimerler bazı vinil monomerlerin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılarak blok kopolimerler sentez edildi (bölüm V-3.6 ve Cetvel 4-6). Sentez edilen blok kopolimerler kim-

yasal, mekanik ve vizkoelastik yöntemlerle karakterize edildi. Kimyasal olarak IR spektrumlarının çekilmesi, polistiren analizi, homopolimerlerden ayrılması ve çöktürme deneyleri yapıldı (bölüm V-3.7.1 ve 4). Mekanik ve vizkoelastik deneylerden burkulma modülü, gerilme (stress)-bağıl uzama (strain), darbeye dayanıklılık ve gerilme (stress)-gevşeme (relaxation) deneyleri yapıldı.

Blok kopolimerlerin IR spektrumları (bölüm V-3.6) Şekil 11 ve 12 'de görülmektedir. Her iki spektrumda da karakteristik fenil (1600 cm^{-1}) ve karbonil (1750 cm^{-1}) gruplarının absorpsiyon pikleri görülmektedir. Ancak burada da aktif polimerlerin içerdiği polimer kısımlarında karbonil grubu bulunduğundan, blok kopolimerlerde akrilatların karakterizasyonu için gözlenen karbonil pikinin özgül olmadığını belirtmek yerinde olur. Yalnız fenil absorpsiyon pikinin görülmesi karakteristiktir.

Blok kopolimerlerden homopolimerlerinin ayrılması uygun çözücülerle ekstraksiyonuyla gerçekleştirilmiştir (V-3.7.3). Homopolimer miktarlarının düşük oluşu bu çalışmada açıklanan blok kopolimer sentezinin başarısını ortaya koymaktadır.

Poli (stiren-b-metil metakrilat) blok kopolimer örneklerinin çöktürme ile karakterizasyon²¹ sonucu, çöktürücü/çözücü (γ) ile Σ çökmüş polimer miktarları arasında çizilen eğriler olarak Şekil 14 'de verilmiştir. Bu eğrilerden γ poli (metil metakrilat) 0.50-0.55, γ polistiren 2.5-3.2 ye γ blok kopolimer 1.0-2.0 değerleri okunmaktadır. Poli (stiren-b-metil metakrilat) blok kopolimerlerinin γ değerlerinin homopolimerlerinininkinden ayrıbir bölgede olması blok özelliğini ortaya koymaktadır. Aynı şekilde poli (stiren-n butil metakrilat) blok kopolimerleri için çizilen çöktürücü/çözücü (γ) ile Σ çökmüş polimer eğrileri Şekil 15 'de görül-

mektedir. Burada da γ polistiren=0.8-1.0, γ poli (metil metakrilat)=2.2-3.3 ve γ blok kopolimer=1.8-2.1 olduğu şekil 15 'deki eğrilerde okunmaktadır. Blok kopolimerin γ değerinin homopolimerlerinin arasında bir değer oluşu blok özelliğini kanıtlamaktadır.

Blok kopolimerlerin mekanik ve vizkoelastik karakterizasyonundan poli (stiren-b-metil metakrilat)'ın burkulma modülünün sıcaklıkla değişimi eğrisi Şekil 16 'da görülmektedir (bölüm V-3. 8.2).

Bu eğrilerden, homopolistirenin inversiyon veya camı geçiş sıcaklığı $T_g=100^\circ\text{C}$, homo poli (metil metakrilat)'ın $T_g=110^\circ\text{C}$ ve blok kopolimerin inversiyon sıcaklığı ise ikisinin arasında ($T_g=105^\circ\text{C}$) olarak bulunmaktadır. Burada blok kopolimerin tek bir camı geçiş sıcaklığına sahip oluşundan dolayı polistiren ve poli (metil metakrilat) bloklarının birbirleriyle uyuşabilir (compatible) yapıda olduğu sonucu çıkar. Poli (stiren-b-n butil metakrilat) blok kopolimer örneklerinin modül sıcaklık eğrileri (Şekil 17) incelendiğinde genellikle iki ayrı camı geçiş sıcaklığı $T_{g1}=30^\circ\text{C}$ (poli n butil metakrilatinkine yakın, $T_g=19^\circ\text{C}$) ve $T_{g2}=98^\circ\text{C}$ (polistireninkine yakın $T_g=100^\circ\text{C}$) görülmektedir. Ancak % 72 polistiren içeren blok kopolimer örneğinde poli n butil metakrilat için beklenen camı geçiş sıcaklığı görülmediği, polistirenin blok kopolimer yapısına hakim olduğu ortaya çıkar. Poli (stiren-b-n butil metakrilat) blok kopolimerlerinin, iki ayrı camı geçiş sıcaklığı göstermeleri, blok kopolimer yapısında olduklarını ve iki ayrı bolimer bloğunun birbiriyle uyuşmadığını kanıtlar.

Blok kopolimerlerin gerilme (stress)-bağıl uzama (strain) deney sonuçları Cetvel 7 'de verilmiştir. 29 no.lu poli (stiren-b-metil metakrilat) blok kopolimerinin, blokları oluşturan her

iki homopolimerinin de camsı yapıda oluşu nedeniyle saf polistirenin özelliğine benzer gerilme-bağıl uzama sonuçlarına sahip olduğu görülür. Poli (stiren-b-n butil metakrilat) blok kopolimerlerinin gerilme-bağıl uzama deney sonuçları Cetvel 7 'de, ilgili gerilme-bağıl uzama eğrileri de Şekil 18 'de verilmiştir. Ancak % 28 poli (n butil metakrilat) (veya % 72 polistiren) içeren blok kopolimerin polistireninkine benzer bir özellik gösterdiği, buna karşılık % 75 poli (n butil metakrilat) içeren blok kopolimerin de poli (n butil metakrilat) homopolimerininkine benzer bir özellik gösterdiği, % 53 ve % 36 polistiren içeren blok kopolimerlerin ise her iki homopolimerin özellikleri arasında bir özellik gösterdiği Şekil 18 'den görülmektedir. Buradan blok kopolimerin, homopoli (n butil metakrilat)'ın yüksek çekme özelliği ile homopolistirenin yüksek dayanıklılık özelliklerini aynı anda taşıdığı sonucuna varılarak blok kopolimer yapıda olduğu bir defa daha kanıtlanmış olmaktadır.

Blok kopolimerlerin darbeye dayanıklılık ile ilgili deney sonuçları Cetvel 8 'de verilmiştir. Blok kopolimerlerin darbeye dayanıklılık değerlerinin polistirene göre büyük bir fark göstermediği ortaya çıkmaktadır.

Poli (stiren-b-n butil metakrilat) blok kopolimer örneği için gerilme (stress)-gevşeme (relaxation) deneyi sonucunda çizilen master eğrisi Şekil 19 'da verilmiştir. Bu eğriden kopolimerlerin modülünde zamanla yavaş bir azalma olduğu görülmektedir.

Özet olarak aşağıdaki noktaları vurgulamak yararlı olacaktır:

1. Bu çalışmada sentez edilen polimerik peroksikarbamat'ın (prepolimer) vinil monomerlerinin polimerizasyonunda benzoil peroksit kadar etkin bir başlatıcı olduğu saptanmıştır.

2. Bu prepolimer ile, vinil monomerlerinin polimerleştirilmesiyle oluşan polimer zincirleri, prepolimerin parçalarını içerdiğinden aktif polimer niteliğindedir.

3. Aktif polimerler bazı vinil monomerlerin polimerizasyonunda kullanılarak blok kopolimerin elde edilmesine olanak sağlar.

4. Bu yöntemle gerçekleştirilen blok kopolimer sentezinde homopolimerlerin oldukça az oranlarda oluşması, yöntemin başarılı bir yol olduğunu gösterir.

5. Prepolimerin hazırlanmasından başlayarak kopolimer sentezine kadar bütün reaksiyon aşamaları, kimyasal, stökiometrik ve spektroskopik yöntemlerle izlenmiştir.

6. Reaksiyonların bütün aşamalarında elde edilen polimerik maddelerin molekül ağırlıkları belirlenmiş, mekanik testlerle karakterizasyonu yapılmıştır.

CETVEL : 1
80°C de POLİMERİK PEROKSİKARBAMAT İLE STİRENİN POLİMERİZASYONU

No	[I]x10 ³ (mol/lt)	Polimeri- zasyon süresi (dakika)	%Dönüşüm	R _p x10 ⁵ (mol/lt.sn)	R _p ² x10 ⁸ (mol ² /lt.sn) ²	[η] (dl./gr.)	P _n x10 ⁻³	(1/P _n)x10 ⁻⁴	[M] ² [I] ³ (mol/lt) ³	%Perok- sijen
1	0.17	116	2.02	2.37	0.06	2.20	4.7	2.14	0.011	0.07
2	0.26	120	2.71	3.07	0.10	2.34	5.1	1.97	0.018	0.21
3	0.82	120	5.00	5.67	0.32	1.28	2.2	4.50	0.055	0.10
4	1.32	120	7.49	8.50	0.72	1.16	1.9	5.14	0.088	0.13
5	2.72	120	9.53	10.81	1.17	0.98	1.5	6.48	0.180	0.20
6	3.85	120	11.80	13.39	1.79	0.93	1.4	6.96	0.252	0.15
7	3.89	120	10.90	12.40	1.54	0.78	1.1	8.86	0.255	0.18
8	5.79	120	13.53	15.35	2.36	0.66	0.9	11.14	0.376	0.14
9	6.04	130	12.97	13.58	1.84	0.83	1.2	8.14	0.392	0.24
10	6.31	90	11.78	17.78	3.16	0.53	0.8	13.30	0.396	0.32
11	16.79	60	10.53	23.90	5.71	0.45	0.5	18.80	1.035	0.86
12	18.30	120	22.40	25.40	6.46	0.40	0.5	22.50	1.121	0.58
13	30.75	87	18.30	28.63	8.20	0.30	0.3	32.80	1.752	0.53
14	43.09	102	23.70	31.66	10.02	0.28	0.3	36.05	2.295	0.67

[I] : Başlatıcı (polimerik peroksikarbamat) molar konsentasyonu, Rp: Polimerizasyon hızı,

P_n : Polimerizasyon derecesi, [M]: Monomer (stiren) molar konsentasyonu, [η]:İntrinsik vizkozite.

CETVEL 2
80°C de POLİMERİK PEROKSİKARBAMAT İLE METİL METAKRİLATIN POLİMERİZASYONU

No	[I]x10 ³ (mol/lt)	Polimeri- zasyon süresi (dakika)	%Dönüşüm	R _p x10 ⁵ (mol/lt.sn)	R _p ² x10 ⁸ (mol/lt.sn) ²	[η] (dl./gr.)	P _n x10 ⁻³	(1/P _n)x10 ⁴	[M] ² [I] ₃ (mol/lt) ³	%Perok- sijen
1	1.5	80	12.73	19.51	3.8	1.70	2.0	4.92	0.08	-
2	2.2	54	9.63	16.70	2.8	1.32	1.8	5.60	0.07	0.12
3	5.1	55	15.82	35.28	12.5	1.00	1.0	9.88	0.274	-
4	12.0	36	13.45	46.26	21.4	0.56	0.5	21.20	0.666	-
5	19.0	47	19.40	37.20	13.8	1.00	1.0	9.90	0.595	0.35
6	23.0	32	12.95	49.64	24.6	0.54	0.5	22.20	1.258	-
7	36.0	40	19.40	47.20	22.2	0.75	0.7	14.40	1.295	0.24
8	42.0	56	28.30	50.30	25.3	0.50	0.4	24.60	1.439	0.58
9	52.0	31	19.51	76.89	59.1	0.34	0.2	40.90	2.809	-
10	60.7	22	15.20	84.80	70.7	0.30	0.2	48.20	3.315	0.95
11	77.0	22	17.20	96.10	92.3	0.22	0.2	58.20	4.193	1.16
12	124.0	38	38.60	93.60	87.6	0.18	0.1	94.30	3.828	1.32

[I] : Başlatıcı (polimerik peroksikarbamat)'in molar konsantrasyonu R_p : Polimerizasyon hızı,
P_n : Polimerizasyon derecesi, [M] : Monomer (metil metakrilat)'in molar konsantrasyonu,
[η] : İntrinsik viskozite

CETVEL 3
80°C de HIZ SABİTLERİ

$$R_p^2 = K^2 [M]^2 [I]$$

Monomer	Başlatıcı	$(1t^{1/2}/mol^{1/2}sn^2)$	$R_i/[I]$ sn^{-1}	Kaynak
Stiren	Polimerik peroksikar- bamat	2.21×10^{-4}	2.84×10^{-5}	Bu çalışma
	Benzoil peroksit	2.76×10^{-4}	6.15×10^{-5}	51
	Luperox 2,5-2,5	7.96×10^{-5}	3.68×10^{-6}	51
Metil me- takrilat	Polimerik peroksikar- bamat	4.76×10^{-4}	1.4×10^{-5}	Bu çalışma
	Benzoil peroksit	9.17×10^{-4}	4.95×10^{-5}	51
	Luperox 2,5-2,5	1.46×10^{-4}	$1.45 \cdot 10^{-6}$	51

CETVEL 4 a

60°C de AKTİF POLİSTİREN İLE METİL METAKRİLATIN POLİMERİZASYONU

No:1	Başlangıçta %Aktif PS	Aktif PS'de %peroksiijen	Aktif PS' ninin [η]dl/gr.	Kopolimeri- zasyon sü- resi (saat)	MMA nin %Dönüşümü	Blok kopolimerin [η] dl/gr.	Blok kopolimerde %PS	
							Hesapla	UV analizi ile
1	7.0	0.29	0.45	1.33	4.1	1.12	64.7	64.0
2	16.3	0.74	0.30	4.50	30.7	2.42	38.8	36.5
3	22.5	0.67	0.28	1.87	35.0	2.42	45.3	37.2
4	22.9	0.74	0.30	3.00	66.8	2.60	30.7	43.2
5	24.0	0.21	0.56	2.00	34.6	1.71	47.8	48.7
6	27.5	0.14	0.66	2.00	9.9	1.22	79.3	76.7

PS : Polistiren, MMA : Metil metakrilat, PMMA : Polimetil metakrilat, UV: Ultraviyole
[η]: İntrensik vizkozite.

80°C de AKTİF POLİSTİREN İLE METİLMETAKRİLATIN POLİMERİZASYONU

No	Başlangıçta % Aktif PS	Aktif PS de % Per-oksijen	Aktif PS nin $[\eta]$ dl/gr	Polimerizasyon süresi (saat)	MMA nin % Dönüşümü	Blok kopolimerin $[\eta]$ dl/gr	Blok kopolimerde % PS		% Homopolimer	
							Hesapla	UV analizi ile	PS	PMMA
7	16.9	0.12	0.49	1.50	36.9	1.75	35.6	40.2	-	-
8	19.7	0.35	0.47	2.00	71.0	2.25	25.6	27.2	-	-
9	24.5	0.12	0.49	1.50	76.0	2.36	29.7	37.6	-	-
10	25.8	0.50	0.58	2.50	83.0	1.38	30.0	33.0	4.1	1.5
11	26.0	0.40	0.52	1.45	87.5	3.00	26.2	25.5	-	-
12	31.1	0.21	0.56	2.00	84.0	2.20	34.9	44.6	-	-
13	35.2	0.12	0.49	2.00	81.4	1.80	40.1	41.3	-	-
14	39.2	0.33	0.41	2.50	85.0	1.73	43.0	45.5	5.1	1.8
15	43.0	0.33	0.41	2.50	79.0	1.50	49.0	51.0	6.0	1.0
16	50.6	0.12	0.49	3.00	77.0	1.60	40.0	43.9	-	-
17	51.0	0.40	0.52	1.33	98.2	1.65	49.2	47.0	-	-
18	67.0	0.40	0.52	1.47	97.6	1.40	67.3	69.0	-	-
19	68.0	0.40	0.48	1.66	98.0	1.26	73.0	66.0	-	-

PS : Polistiren, MMA : Metil metakrilat, PMMA : Polimetil metakrilat, UV : Ultraviyole,
 $[\eta]$: İntrinsik vizkozite.

80°C. de AKTİF POLİSTİREN İLE n BUTİL METAKRİLATIN POLİMERİZASYONU

No	Başlangıçta % Aktif PS	Aktif PS de % per- oksijen	Aktif PS nin [η]dl/gr	Polimeri- zasyon süresi (saat)	n BMA'nın % dönüşü- mü	Blok kopo- limerin [η] dl/gr	Blok kopolimerde % PS.		% Homopolimer	
							Hesapla	UV analizi ile	PS	PnBMA
20	10.6	0.33	0.41	20.00	58.0	1.95	17.0	19.0	1.1	4.5
21	21.2	0.36	0.38	3.00	98.4	1.70	21.5	25.0	-	-
22	27.2	0.42	0.30	2.00	64.7	1.20	36.5	40.0	-	-
23	28.0	0.33	0.41	3.75	66.0	1.40	34.8	36.0	1.4	1.0
24	37.0	0.33	0.41	2.75	77.5	1.63	43.3	55.0	1.8	0.6
25	47.0	0.40	0.52	2.50	79.5	1.24	52.7	53.5	-	-
26	49.5	0.42	0.30	2.00	76.0	0.80	56.2	58.0	-	-
27	64.4	0.35	0.38	1.25	43.3	0.87	80.7	72.0	-	-

PS : Polistiren, n BMA : n butil metakrilat, PnBMA : poli n butil metakrilat
 UV : Ultraviyole, [η] : intrinsik viskozite.

80°C de AKTİF POLİMETİL METAKRİLAT İLE STİRENİN POLİMERİZASYONU

No	Başlangıçta % Aktif PMMA	Aktif PMMA da % Perok- sijen	Aktif PMMA nın [η] dl/gr.	Polimerizas- yon süresi (saat)	Stirenin % dönüşümü	Blok kopo- limerin [η]	Blok kopolimerde % PS	
							Hesapla	UV analizi ile
28	12.1	0.34	0.70	5.0	12.5	1.20	47.7	53.0
29	13.1	0.63	0.60	4.7	14.7	0.65	49.4	48.0
30	13.1	0.53	0.28	5.5	6.9	0.90	50.0	66.0
31	15.0	1.62	0.45	4.5	16.5	0.80	48.4	60.0
32	18.4	1.40	0.22	5.5	33.3	1.00	59.5	69.5
33	21.2	0.26	3.50	6.5	6.2	3.10	18.5	23.5
34	24.0	0.28	1.30	20.0	80.0	4.00	71.4	81.0
35	25.0	0.18	1.30	20.0	34.6	1.75	53.0	62.0
36	31.6	0.26	3.50	5.6	11.6	2.00	21.1	26.0
37	50.0	0.18	1.30	20.0	89.0	2.25	47.2	58.0

PMMA : Polimetil metakrilat, PS : Polistiren, UV : Ultraviyole, [η] : intrinsik viskozite.

CETVEL 7

BLOK KOPOLİMERLERİN GERİLME (STRESS)-BAĞIL UZAMA (STRAIN)
DENEY SONUÇLARI

Örnek	No	% PS	% En son uzama	En son gerilme $\times 10^{-9}$ din/cm ²	En son modülüs $\times 10^{-9}$ din/cm ²
P(S-b-nBMA)	31	25	101.0	1.09	1.08
	33	36	55.0	1.70	3.09
	36	58	44.0	2.38	5.41
	37	72	2.6	1.30	52.50
P(S-b-MMA)	29	58	0.6	-	27.90
P _n BMA	-	0	265.0	1.54	0.58
PS	-	100	0.2	-	52.0

PS : Polistiren, P_nBMA : Poli (n butil metakrilat) homopolimerleri;

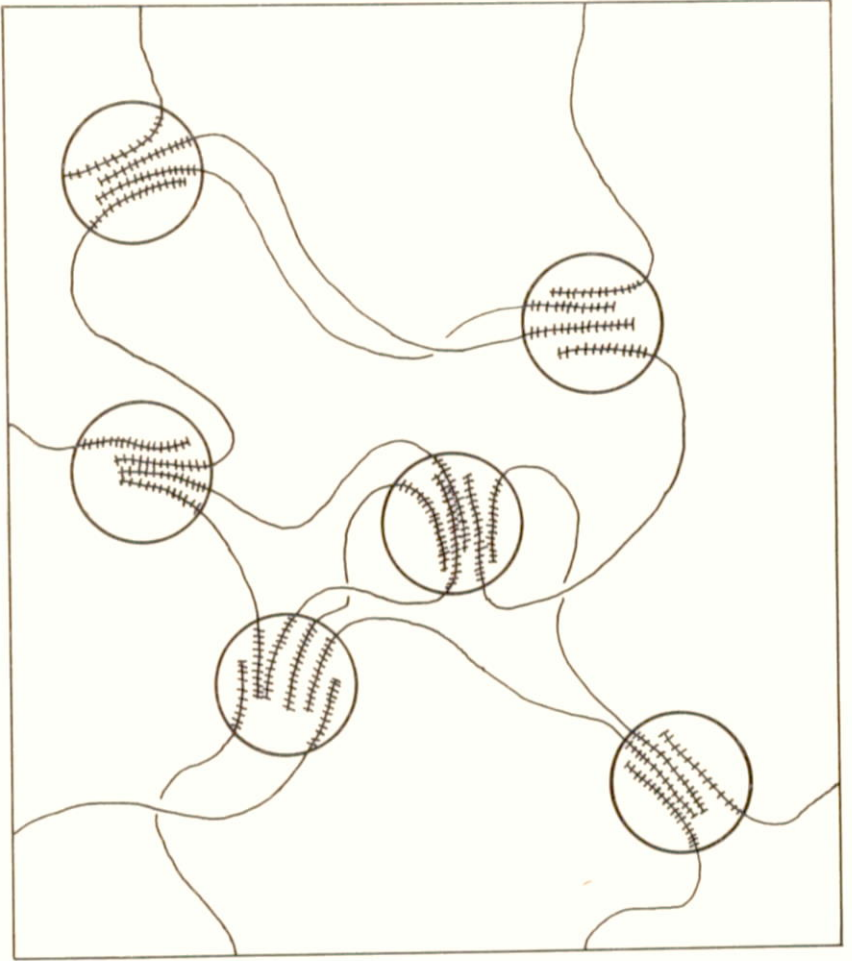
P(S-b-nBMA) : Poli (stiren-b-n butil metakrilat), P(S-b-MMA) : Poli (stiren-b-metil metakrilat) blok kopolimerleri.

CETVEL 8

BLOK KOPOLİMERLERİN DARBEYE KARŞI DAYANIKLILIKLARI

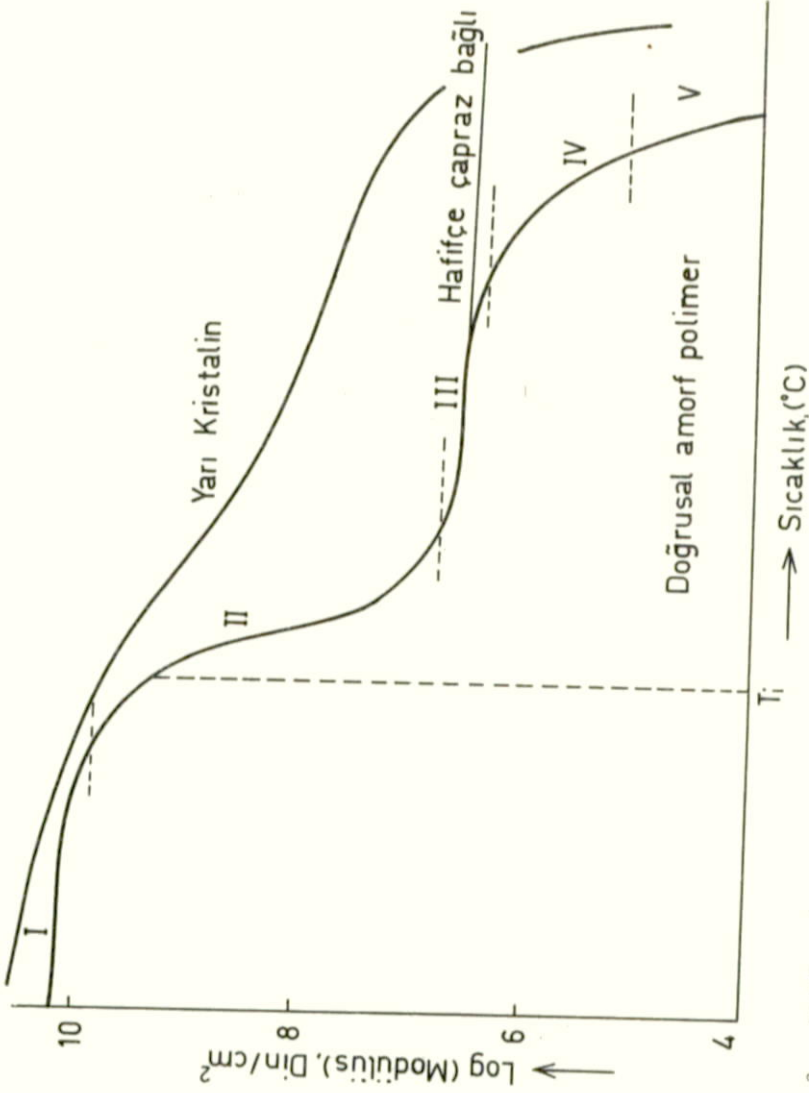
<u>Örnek</u>	<u>No</u>	<u>% PS</u>	<u>Relatif darbeye karşı dayanıklılık</u>
P(S-b-nBMA)	31	25	0.78
	33	36	0.87
	36	58	1.12
P(S-b-MMA)	29	58	0.75
	10	33	0.77
PnBMA	-	0	0.75
PS	-	100	1.00

PS : Polistiren, PnBMA : Poli (n butil metakrilat) homopolimerleri; P(S-b-nBMA) : Poli (stiren-b-n butil metakrilat), P(S-b-MMA) : Poli (stiren-b-metil metakrilat) blok kopolimerleri.



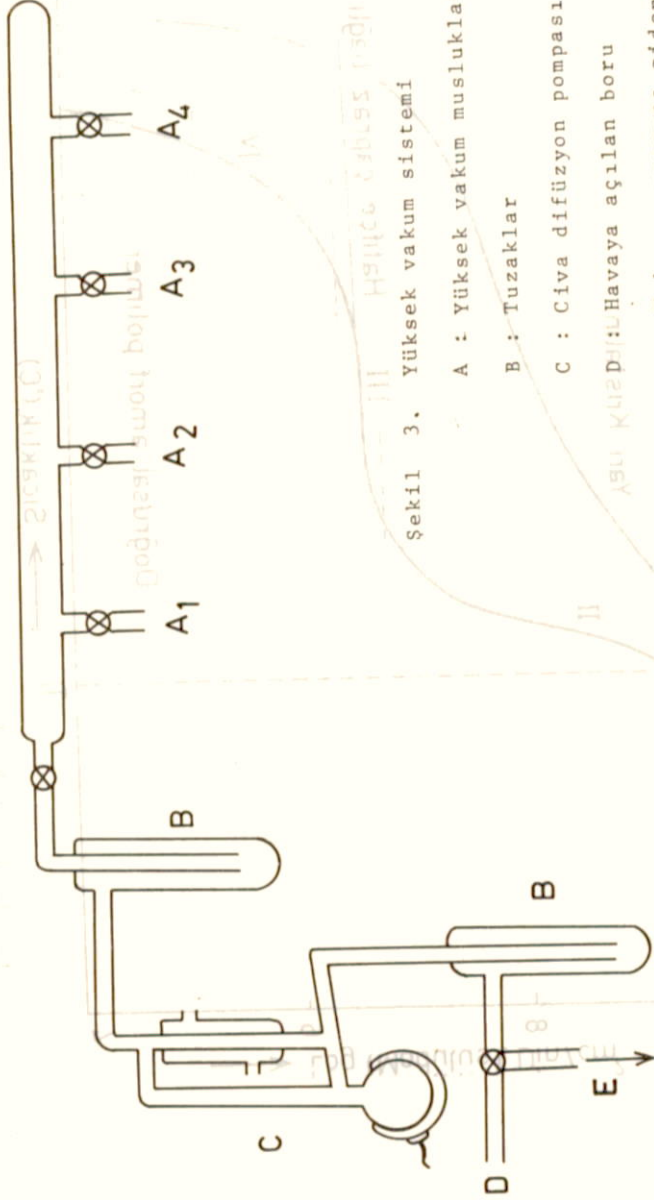
~~~~~ Polistiren  
~~~~~ Polibutadien

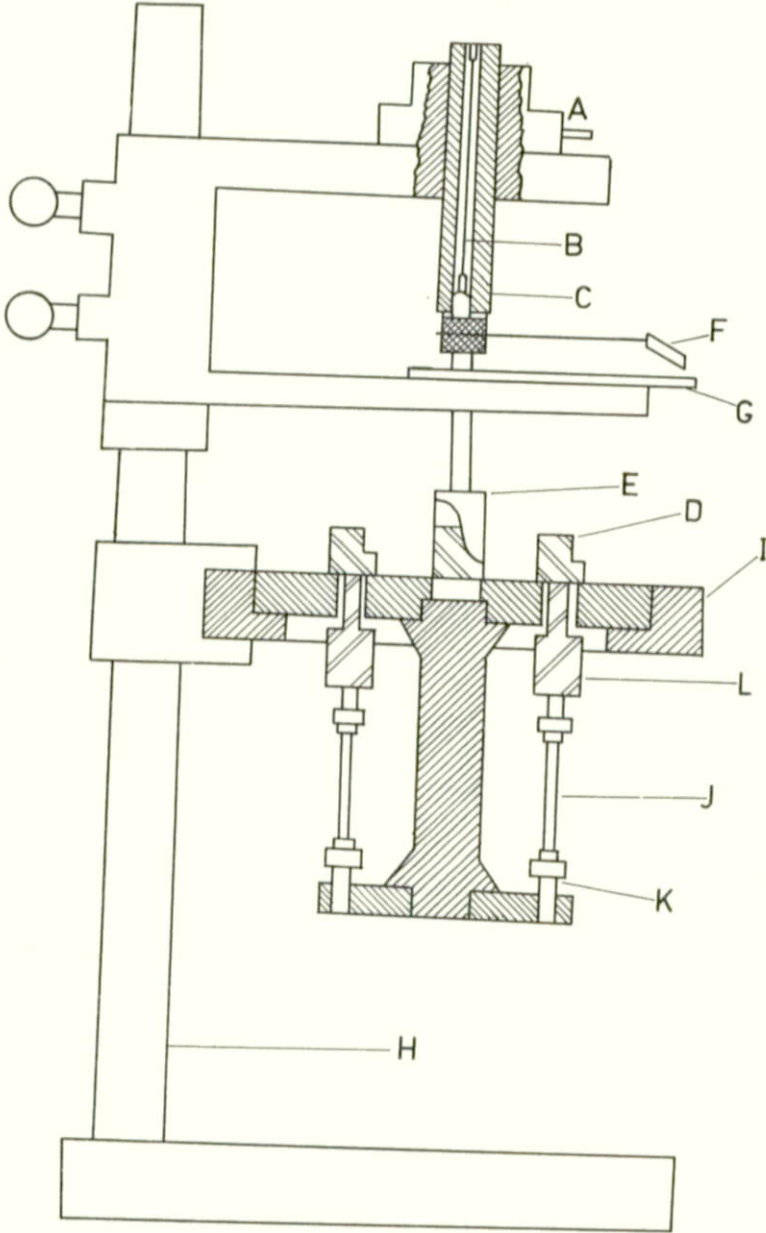
Şekil 1. SBS blok kopolimerlerinde, bölgelerin (domain) oluşmasını gösteren şematik diagram.



Şekil 2. Polimerlerin vizkoelastik davranışı

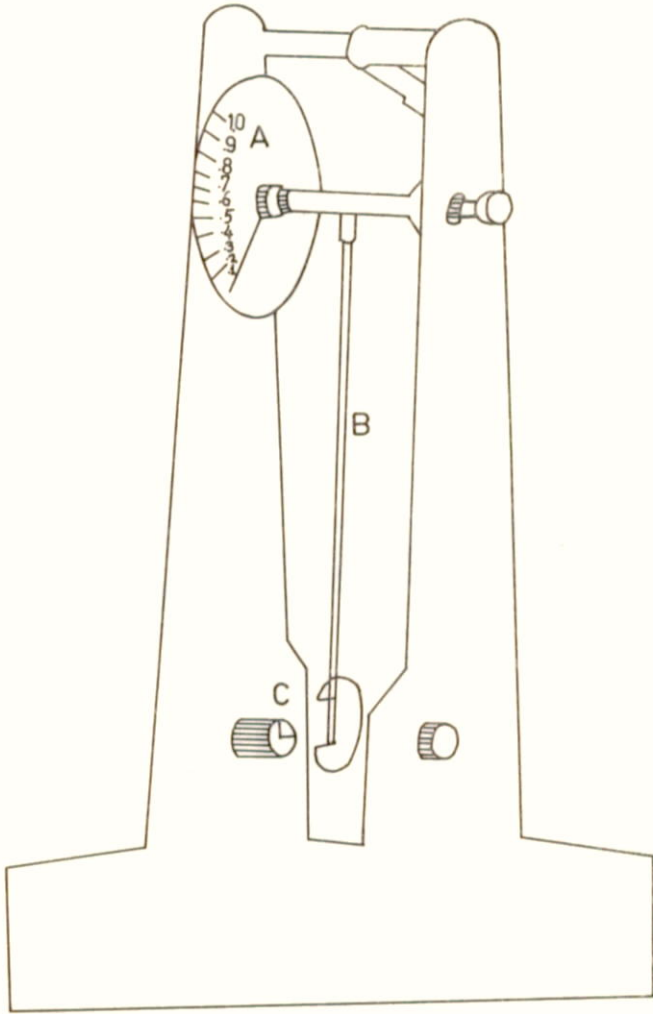
- I. Camsı bölge
 II. Camsı geçiş bölgesi
 III. Kauçuksu bölge
 IV. Kauçuksu akışkan bölgesi
 V. Sıvı akış bölgesi





Şekil 4. Gehman burkulma modülüs ölçeri

- | | | |
|-----------------|----------------------------|---------------------|
| A : Burkma başı | E : Vida ileticisi | I : Örnek rafı |
| B : Burkma teli | F : Gösterge | J : İncelenen örnek |
| C : Ceket | G : Hareket edebilen gönye | K : Alt tutan |

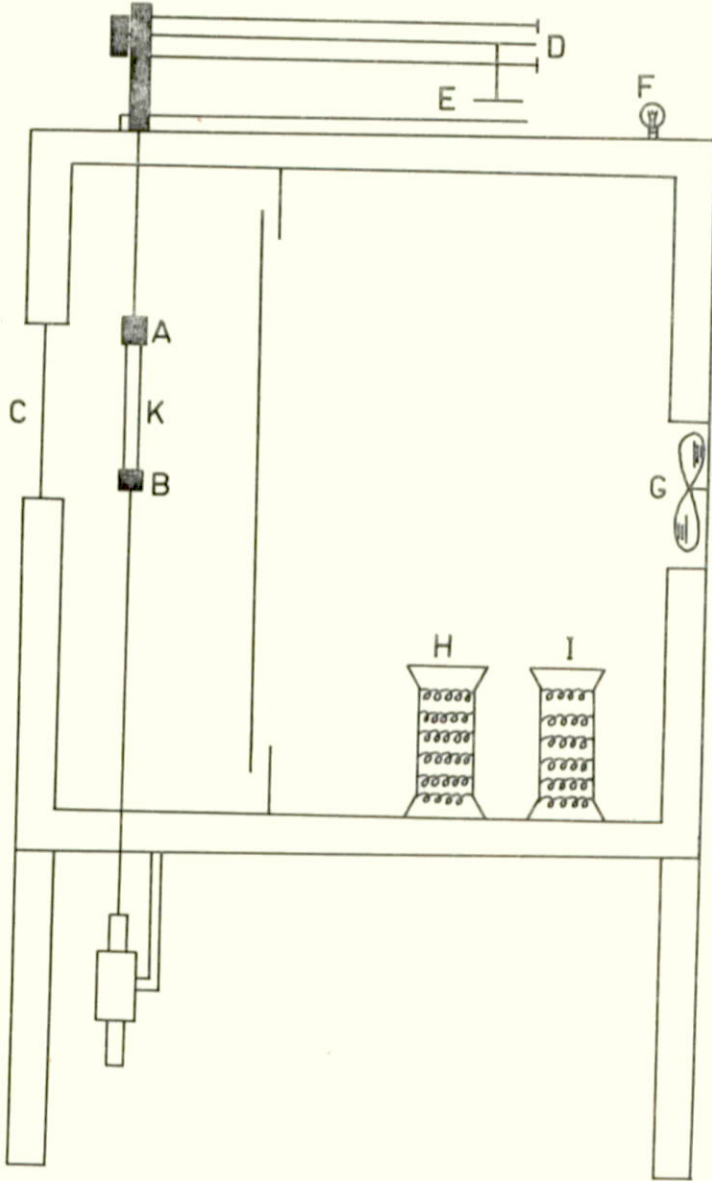


Şekil 5. Darbeye dayanıklılık aleti

A : Gösterge tablosu

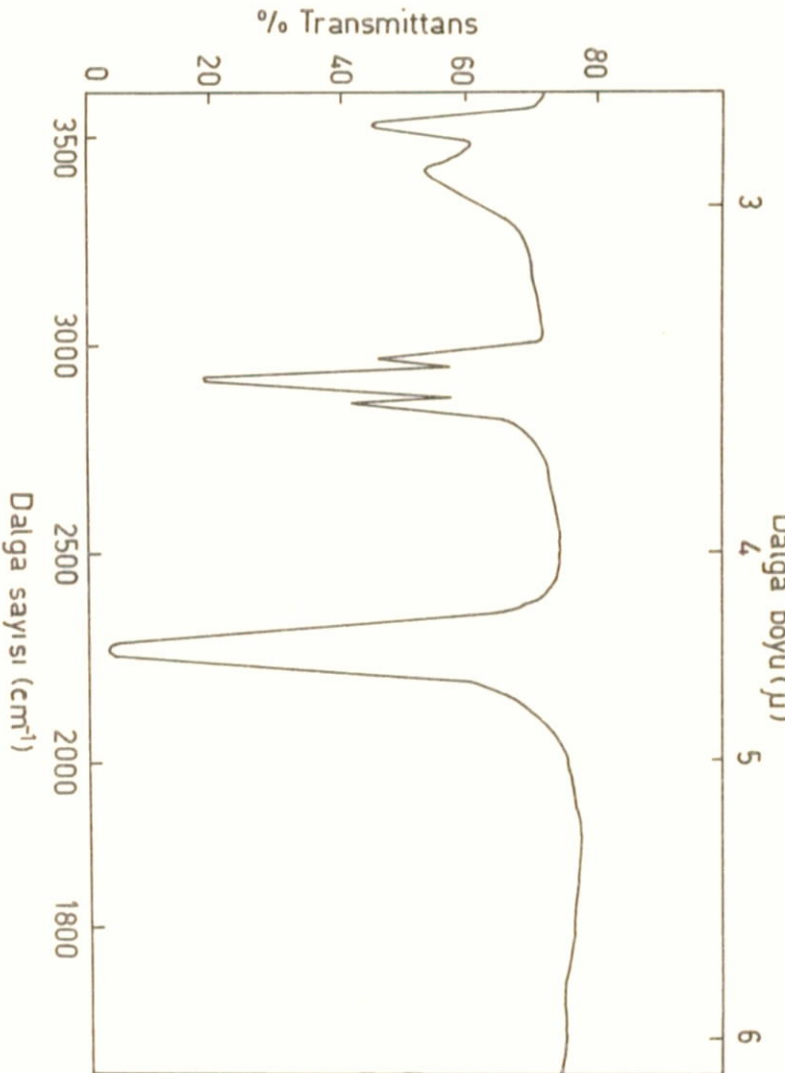
B : Kırma çekici

C : Örnek yatağı



Şekil 6. Relaksometre

- | | | |
|---------------------|---------------------|------------------|
| A : Üst tutturucu | E : Ağırlık kefesi | H, I: Isıtıcılar |
| B : Alt tutturucu | F : Elektrik ampulü | J : Mikrometre |
| C : Pencere | G : Vantilatör | K : Örnek |
| D : Değme noktaları | | |



Şekil 7-a. IR spektrumu

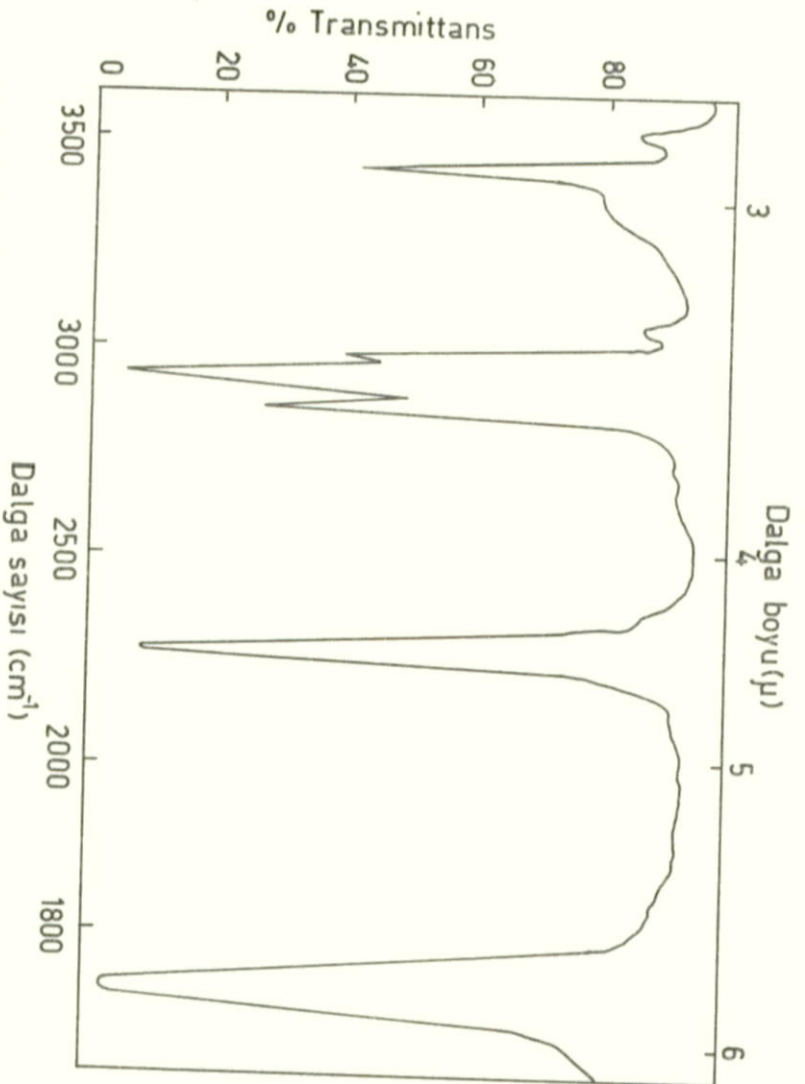
Örnek

: Luperox 2,5-2,5 + Hylene W

Çözücü

: Diklor metan

0.1 mm lık NaCl hücreleri

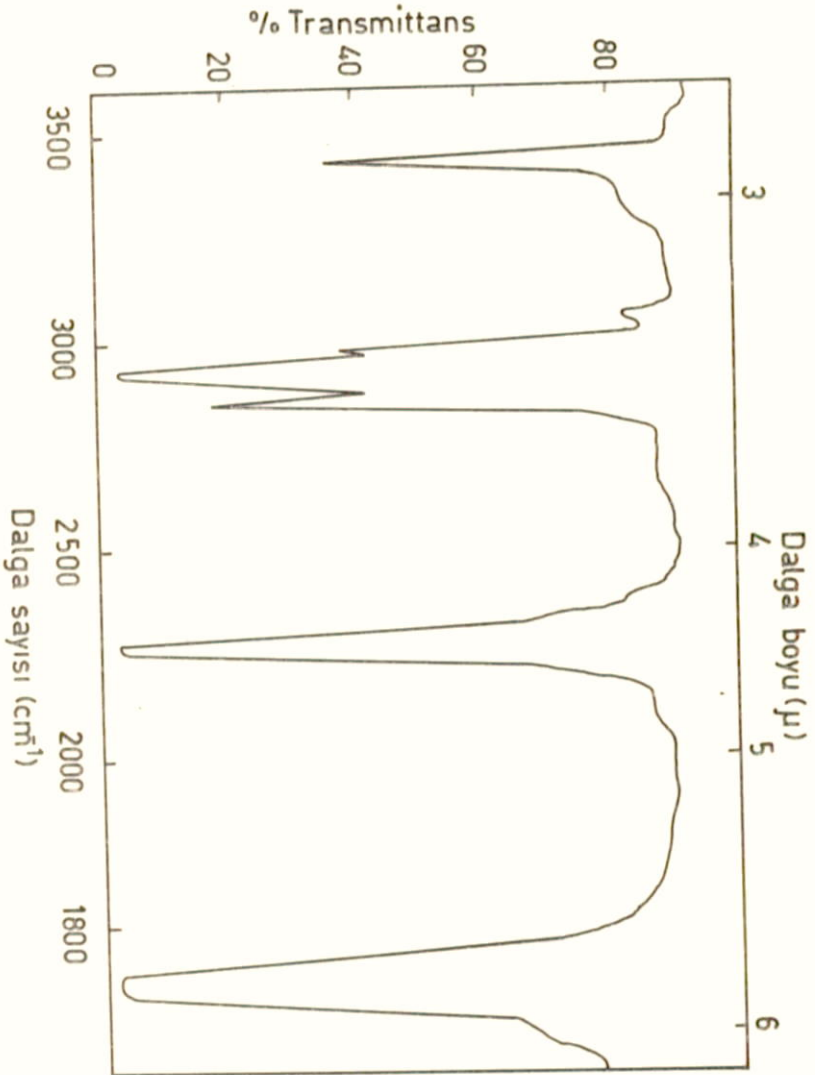


Sekil 7-b. IR spektrumu

Örnek : Polimerik peroksikarbonat

Çözücü : Diklor metan

0.1 mm 11k NaCl hücreleri

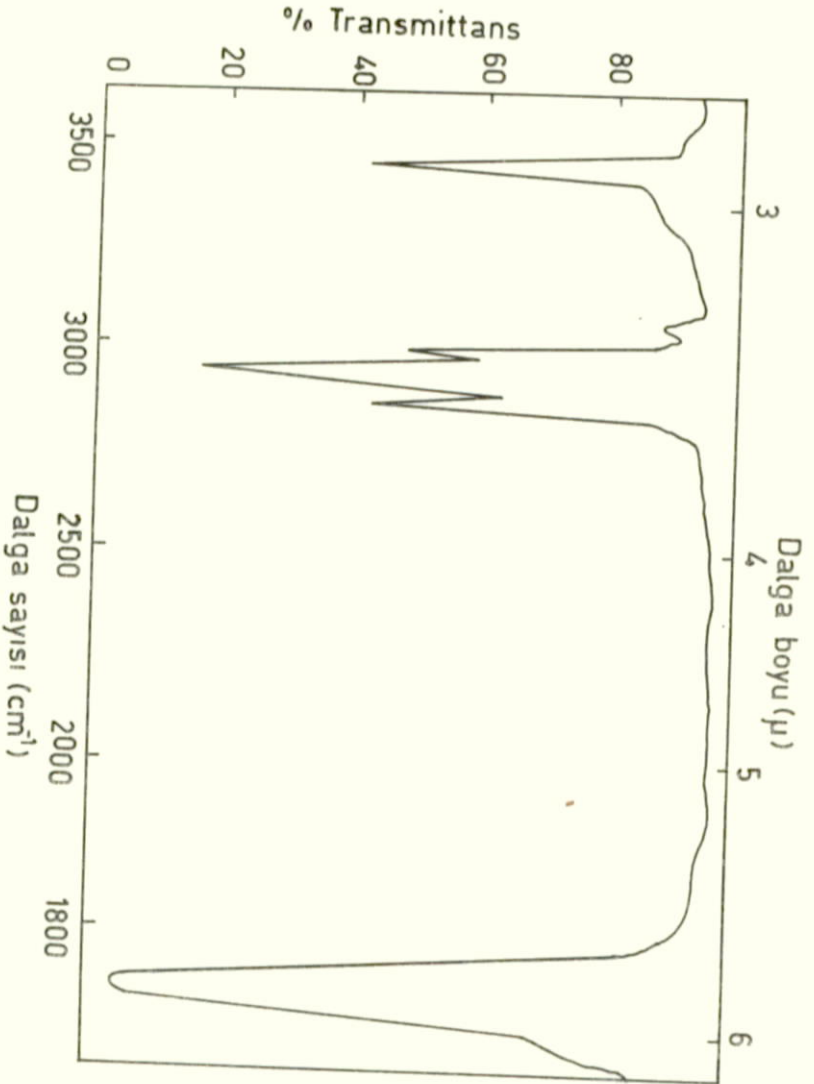


Sekil 7-c. IR spektrumu

Örnek : Polimerik peroksikarbamat,

Çözücü : Diklor metan

0.1 mm.lik NaCl hücreleri

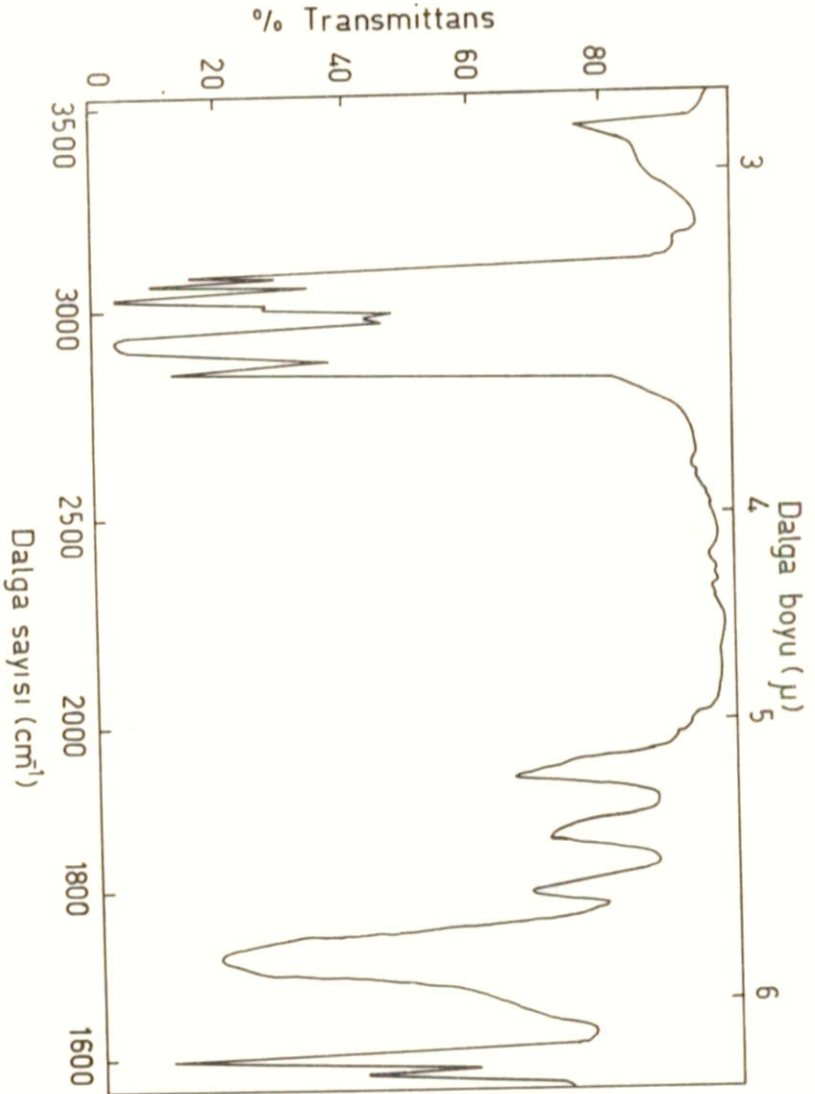


Şekil 7-d. IR spektrumu

Örnek : Polimerik peroksikarbonat

Çözücü : Diklor metan

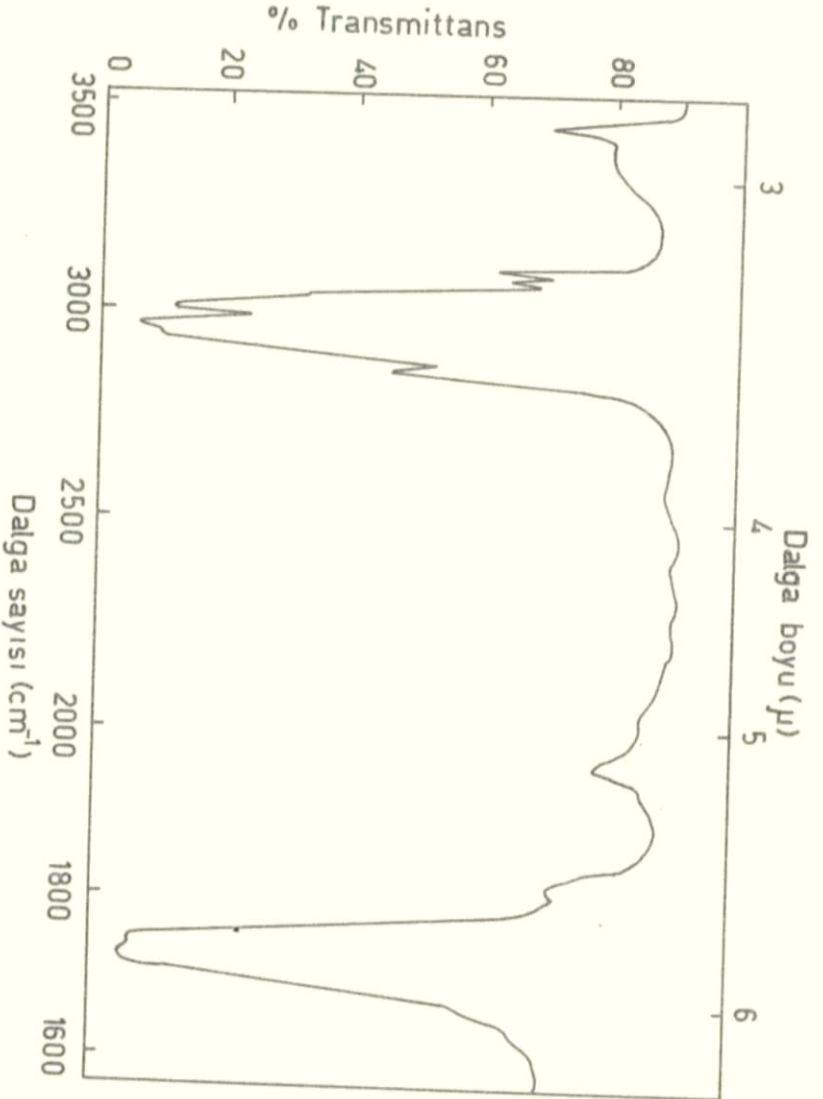
0.1 mm. Iık NaCl hücreleri



Sekil 8. IR spektrumu

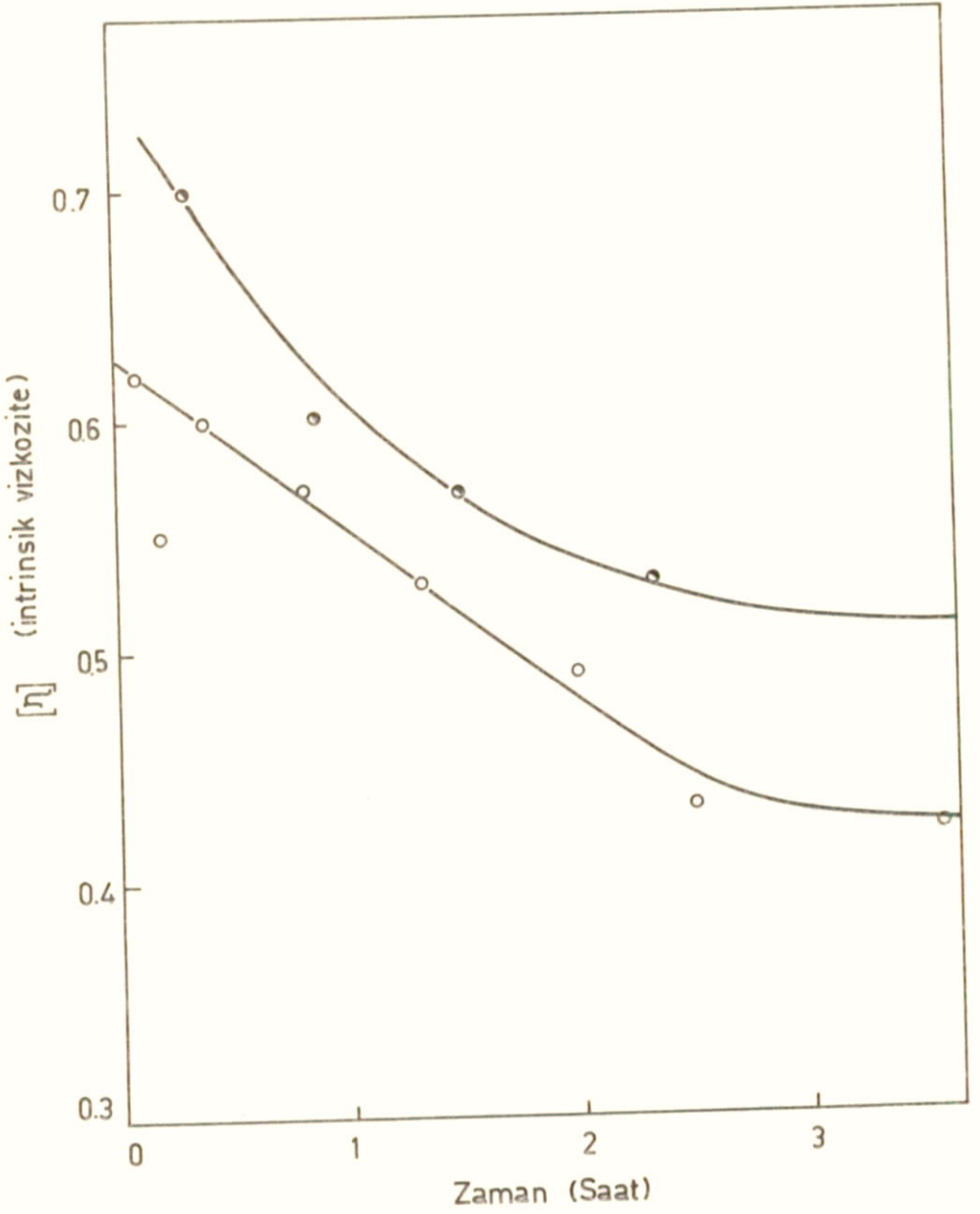
Örnek : Aktif polistiren

Hazırlanması: Kloroform çözeltisinden ince film.



Sekil 9 . IR spektrumu

Örnek : Aktif poli (metil metakrilat)
Hazırlanması : Kloroform çözeltisinden ince film

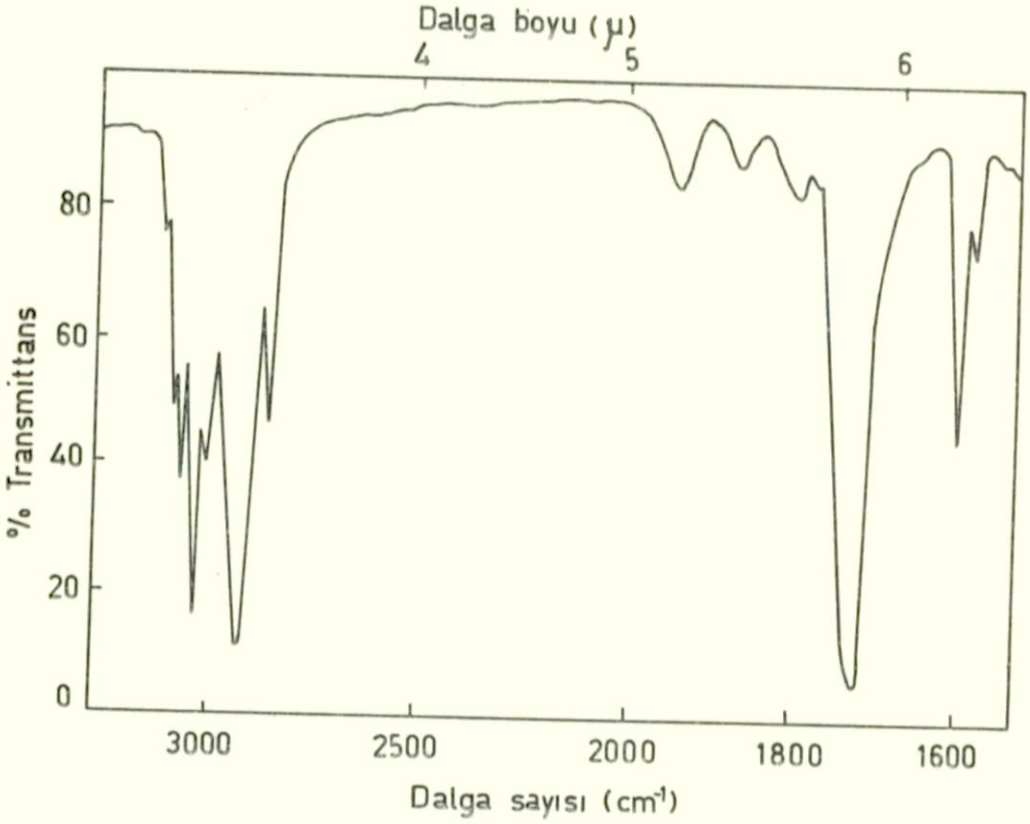


Şekil 10. Aktif polistirenin 80°C de iyotlu ortamda

parçalanması

● : Toluende,

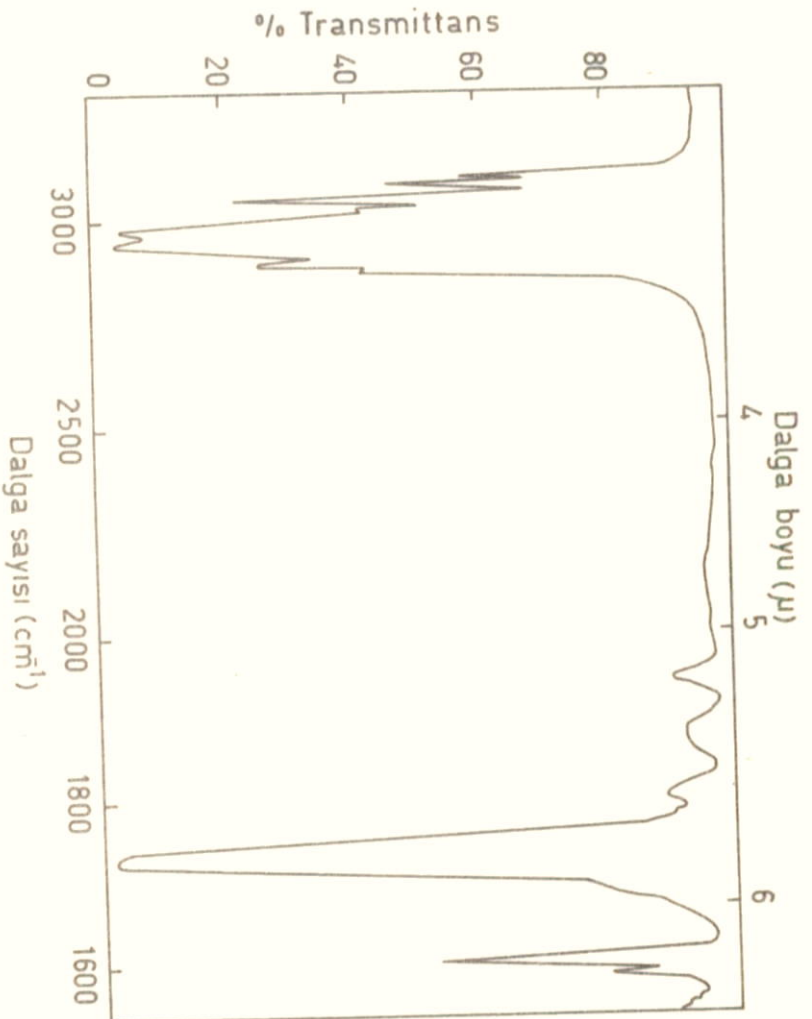
○ : Monoklor benzende



Şekil 11. IR spektrumu

Örnek : Poli (stiren-b-metil metakrilat)
blok kopolimeri

Hazırlanması : Kloroform çözeltisinden ince film



Şekil 12 . IR spektrogramu

Örnek

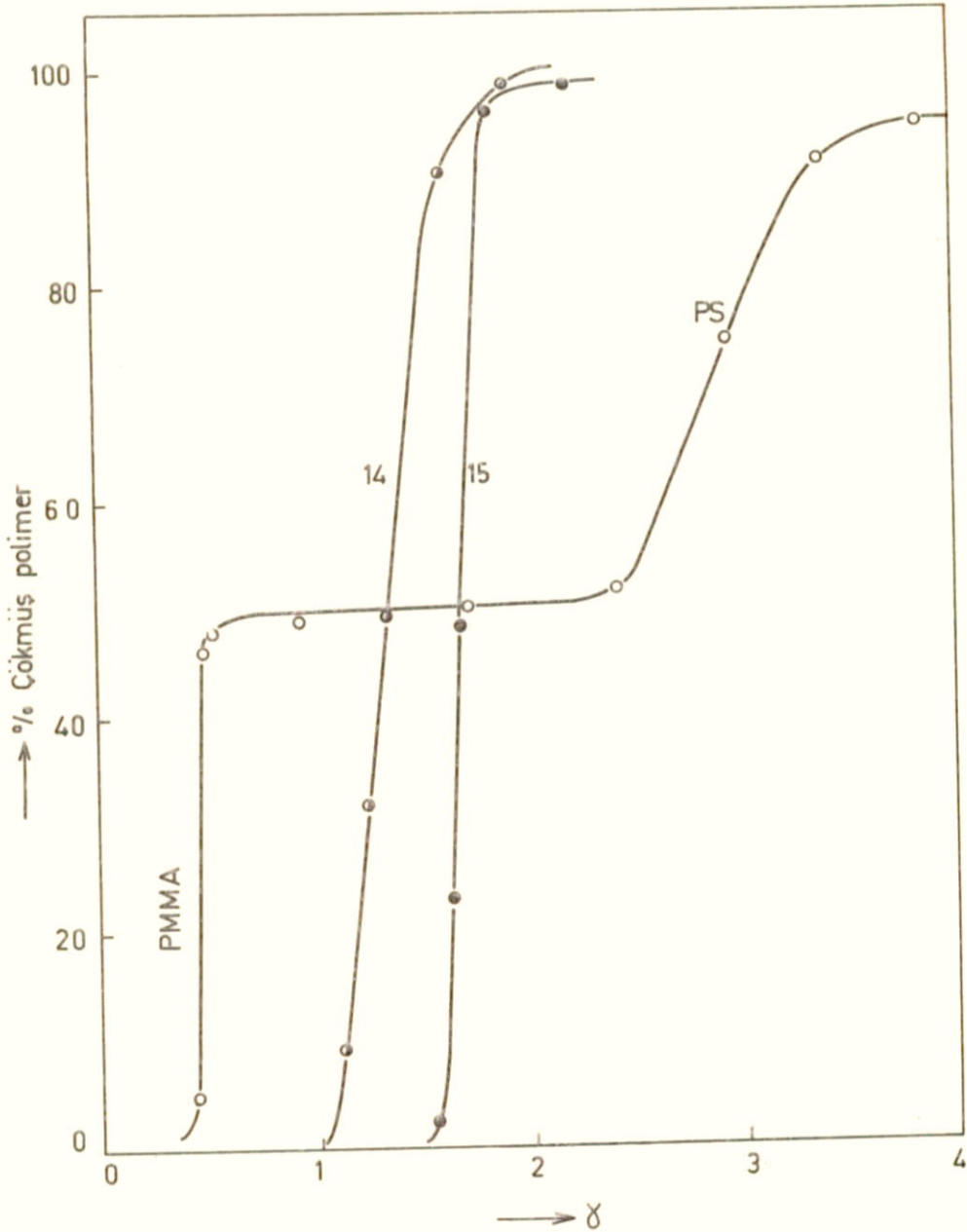
: Poli (stiren-b-n butil metakrilat)
blok kopolimeri

Hazırlanması : Kloroform çözeltisinden incil film

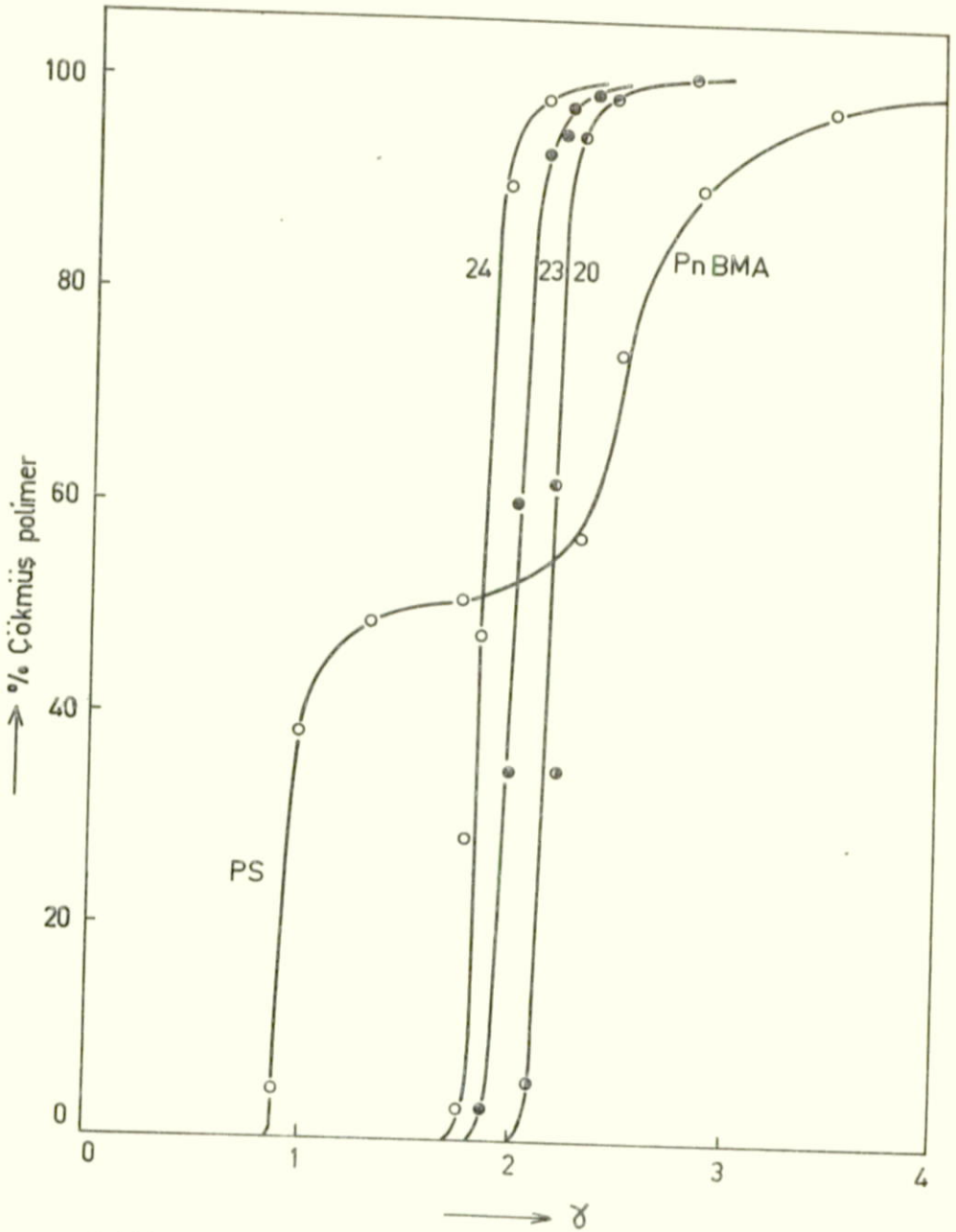


Şekil 13. UV bölgesinde, 169 nm'de, polistiren çözeltileri için, % konsantrasyona karşı absorbans değerleri arasında çizilen "standard" grafik.

Cözücü : Kloroform



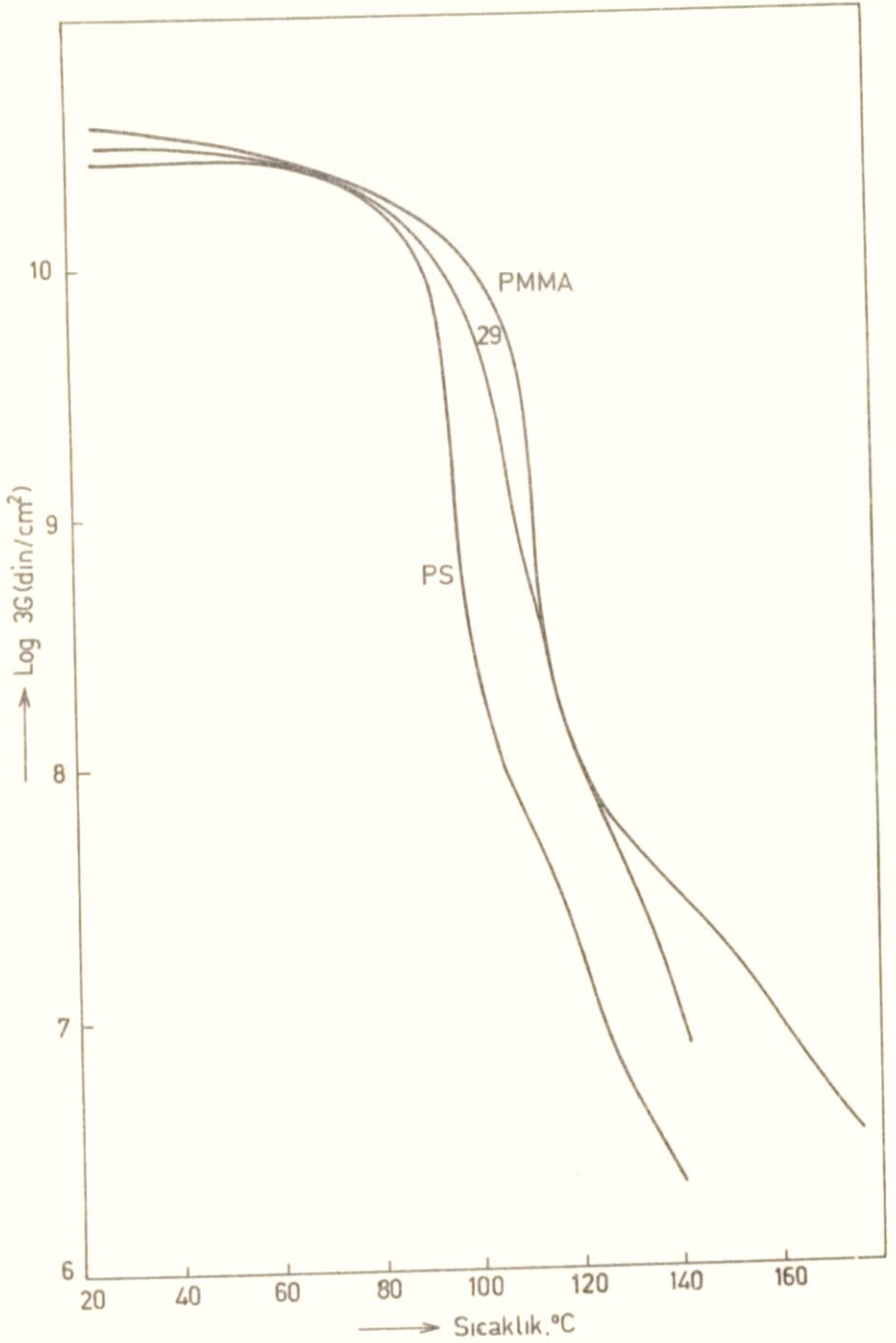
Sekil 14. PS ve PMMA homopolimerleri ile poli (stiren-b-metil metakrilat) blok kopolimer örneklerinin γ =çöktürücü (petrol eteri)/çözücü (tetrahidrofuran) hacimce oranına karşı % çökmüş polimer eğrileri
 No. 14 : % 45 PS No. 15 : % 51 PS
 PS : Polistiren, PMMA : Poli (metil metakrilat)



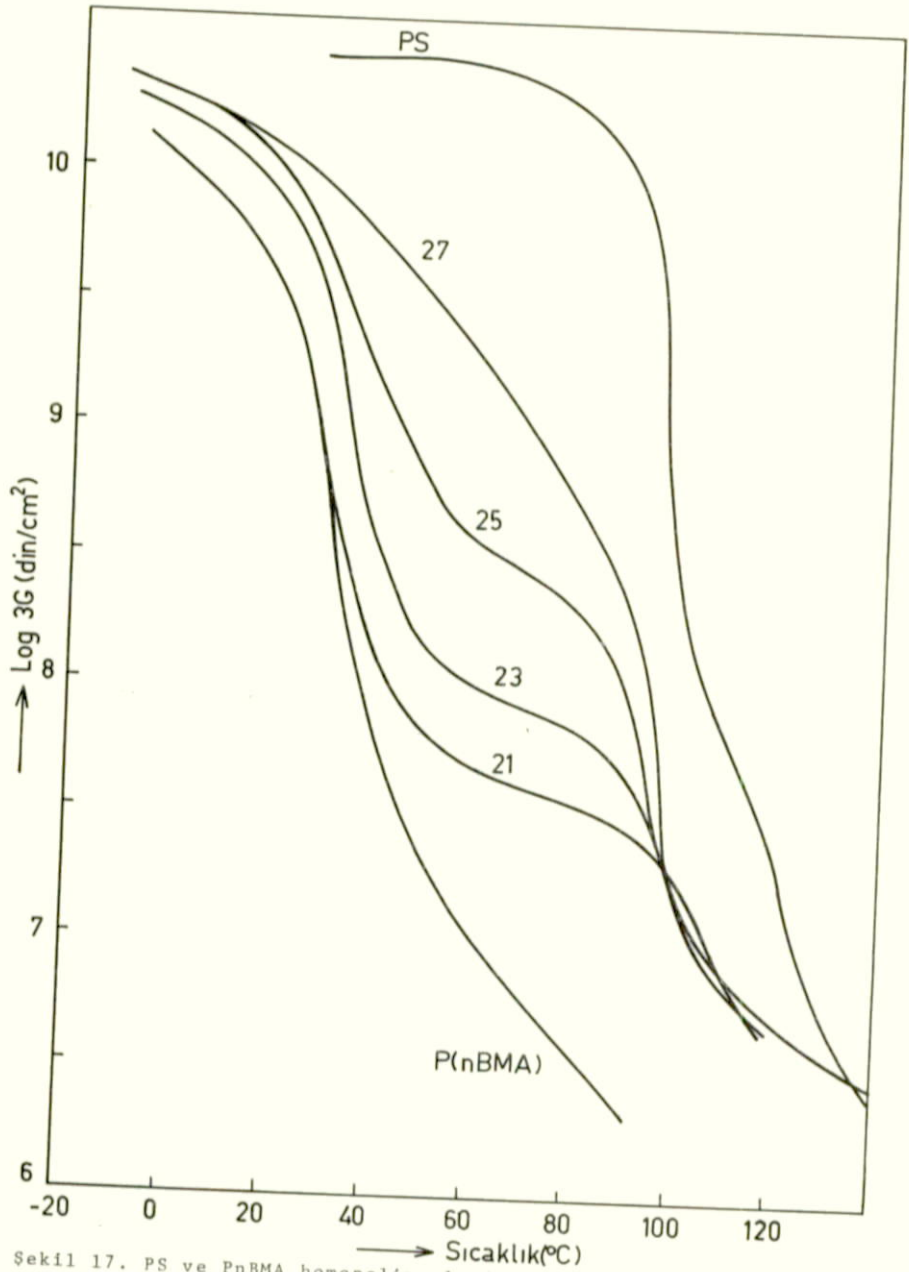
Sekil 15. PS ve PnBMA homopolimerleri ile poli (stiren-b-n butil metakrilat) blok kopolimer örneklerinin γ =çöktürücü (metanol)/çözücü (tetrahidrofuran) hacimce oranına karşı % çökmüş polimer eğrileri

No. 20 : % 19 PS No. 23 : % 36 PS No. 24 : % 44 PS

PS : Polistiren, PnBMA : Poli (n butil metakrilat)



Sekil 16. PS ve PMMA homopolimerleri ile poli (stiren-b-
metil metakrilat) blok kopolimer örnekleri için
elastik modülüs-sıcaklık eğrileri



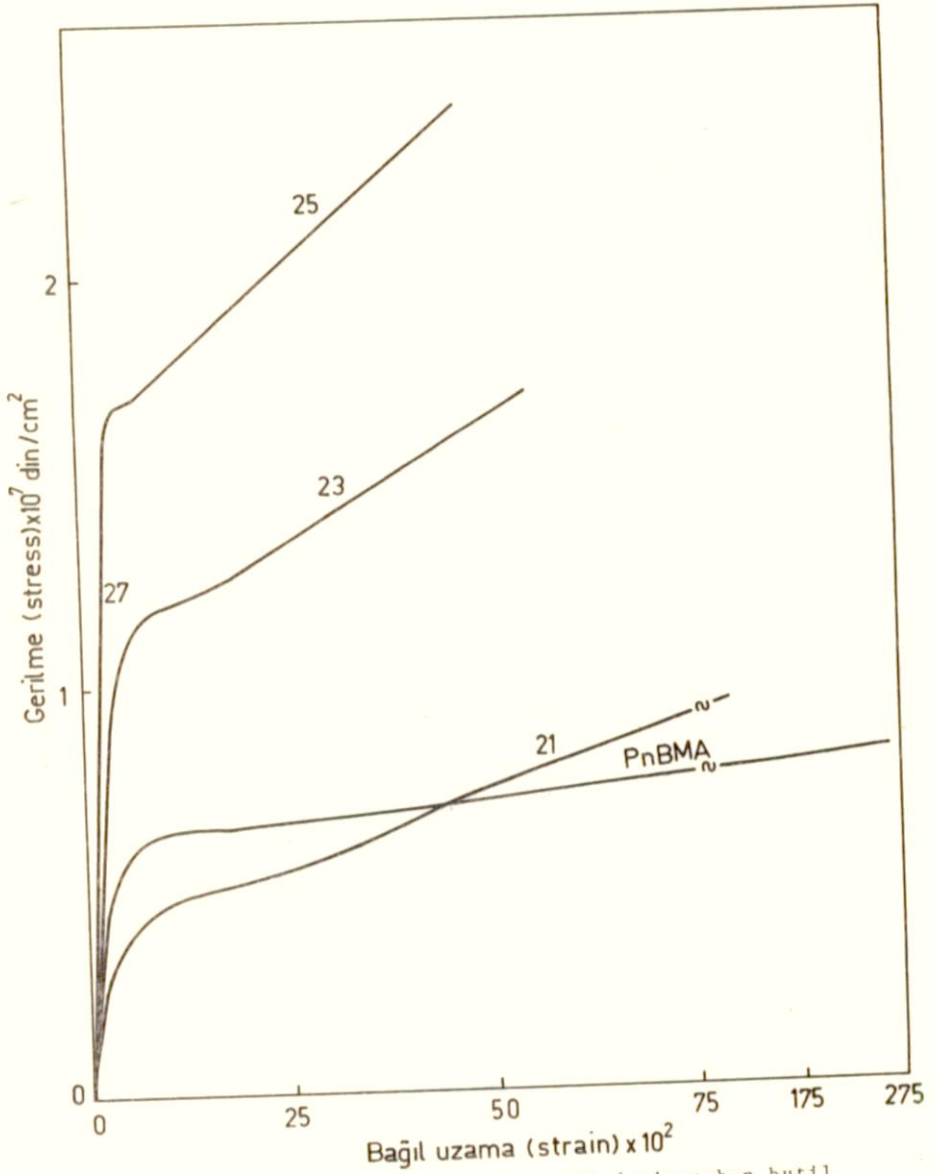
Şekil 17. PS ve PnBMA homopolimerleri ile poli (stiren-b-n butil metakrilat) blok kopolimer örnekleri için elastik modülüs-sıcaklık eğrileri

No. 21 : % 25 PS

No. 25 : % 53 PS

No. 23 : % 36 PS

No. 27 : % 72 PS

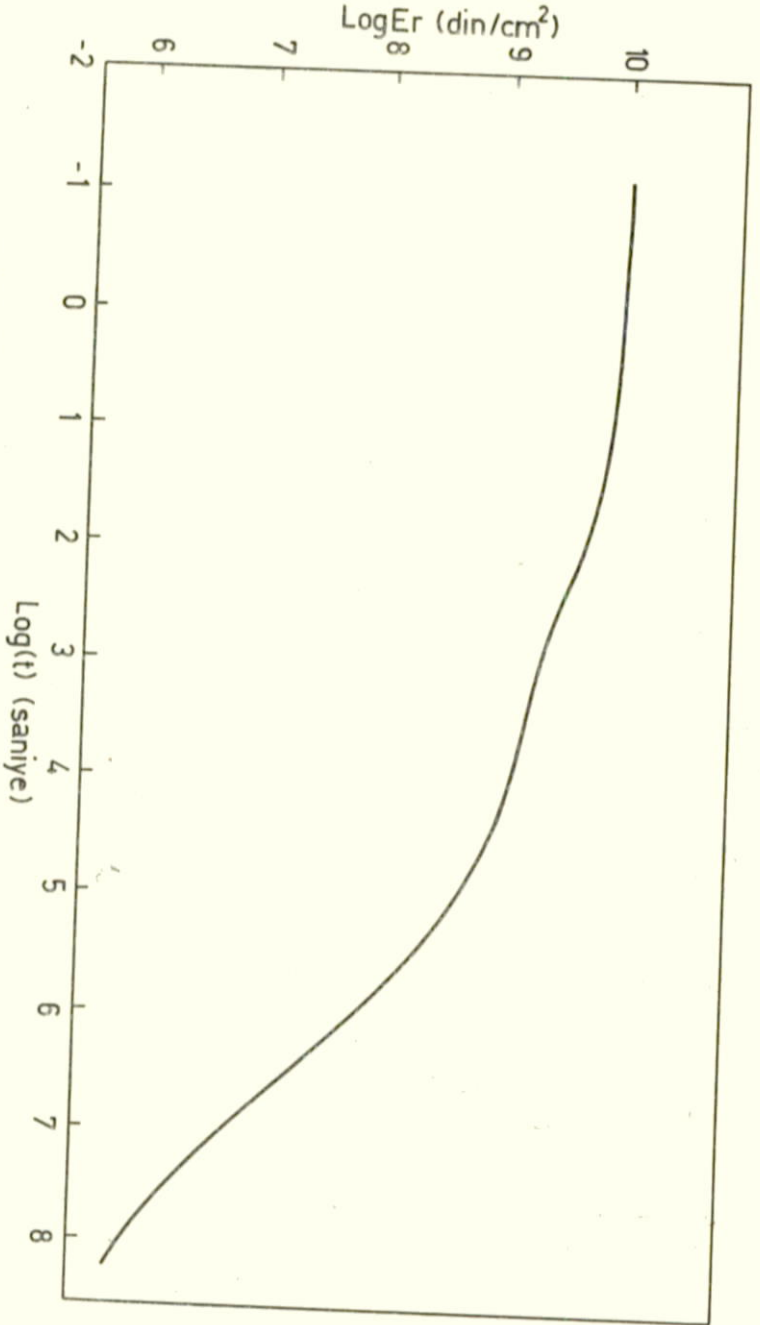


Sekil 18. PnBMA homopolimeri ile poli (stiren-b-n butil metakrilat) blok kopolimer örnekleri için gerilme (stress)-bağıl uzama (strain) eğrileri

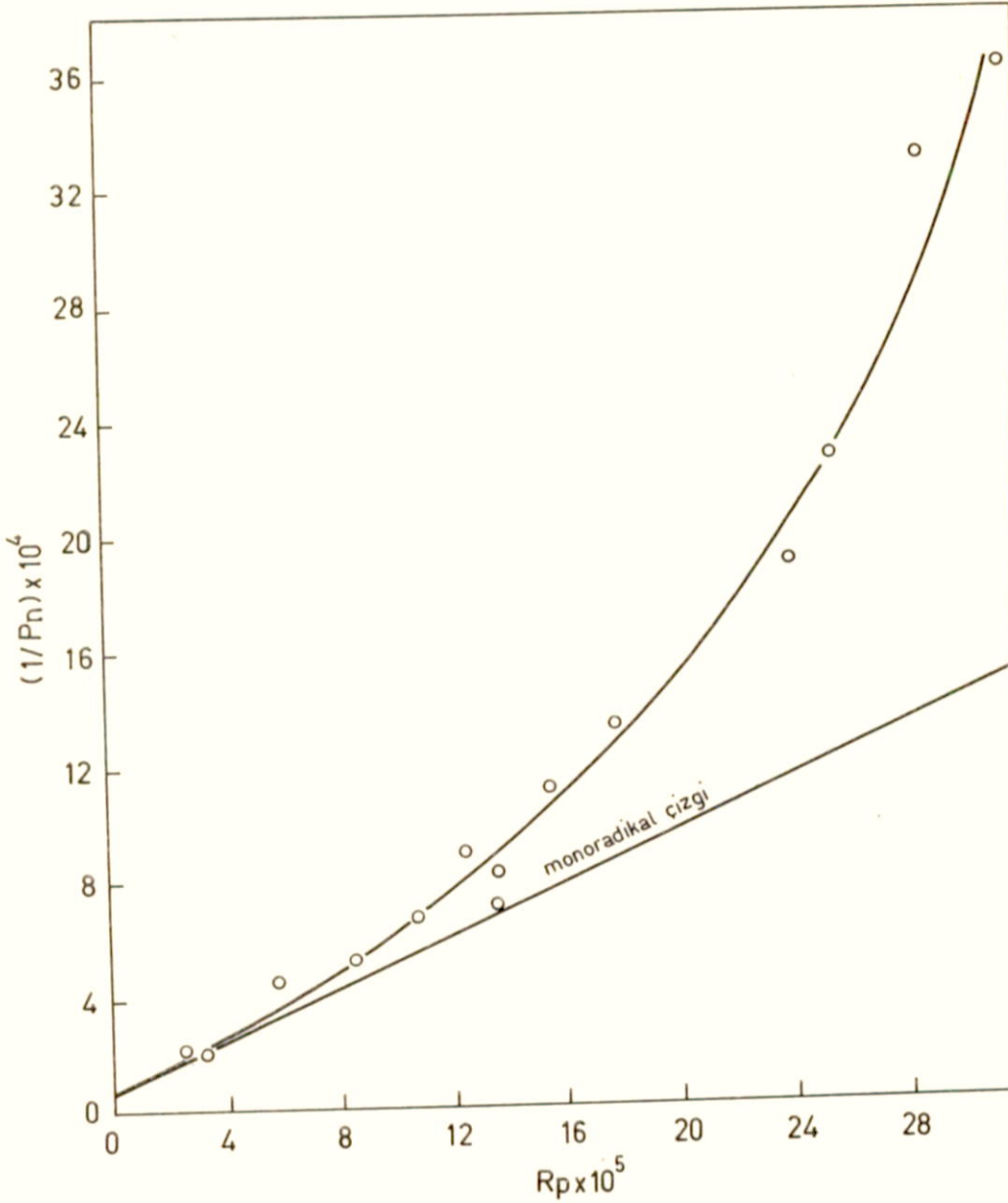
No. 21 : % 25 PS No. 25 : % 53 PS

No. 23 : % 36 PS No. 27 : % 72 PS

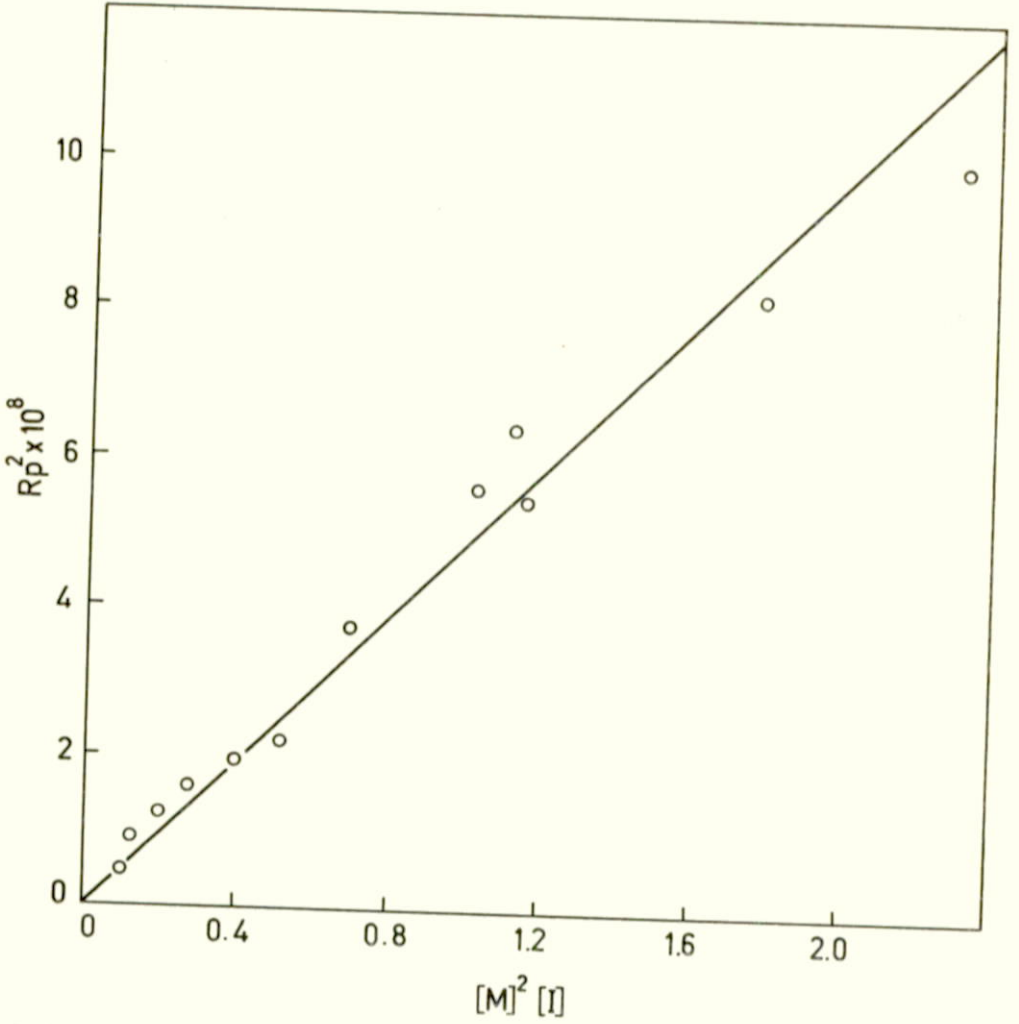
PS : Polistiren, PnBMA : Poli (n butil metakrilat)



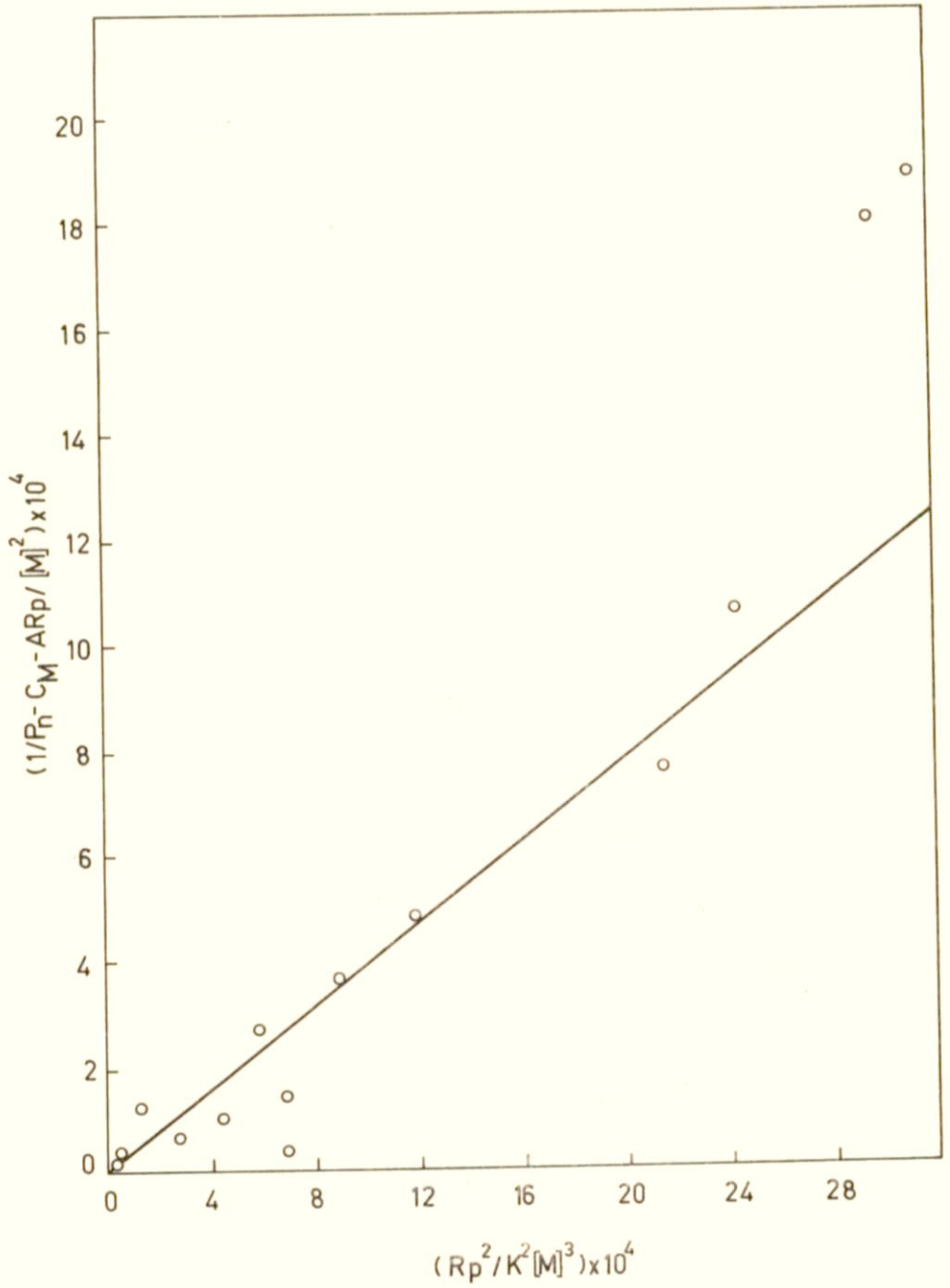
Şekil 19. $\bar{M}_n$ 53 polistiren içeren poli (stiren-b-n butil metakrilat) blok kopolimeri için 41°C referans sıcaklığına göre çizilen "master" eğrisi



Şekil 20. Polimerik peroksikarbamat ile başlatılmış stiren polimerizasyonu için R_p ye karşı $1/P_n$ grafiği.

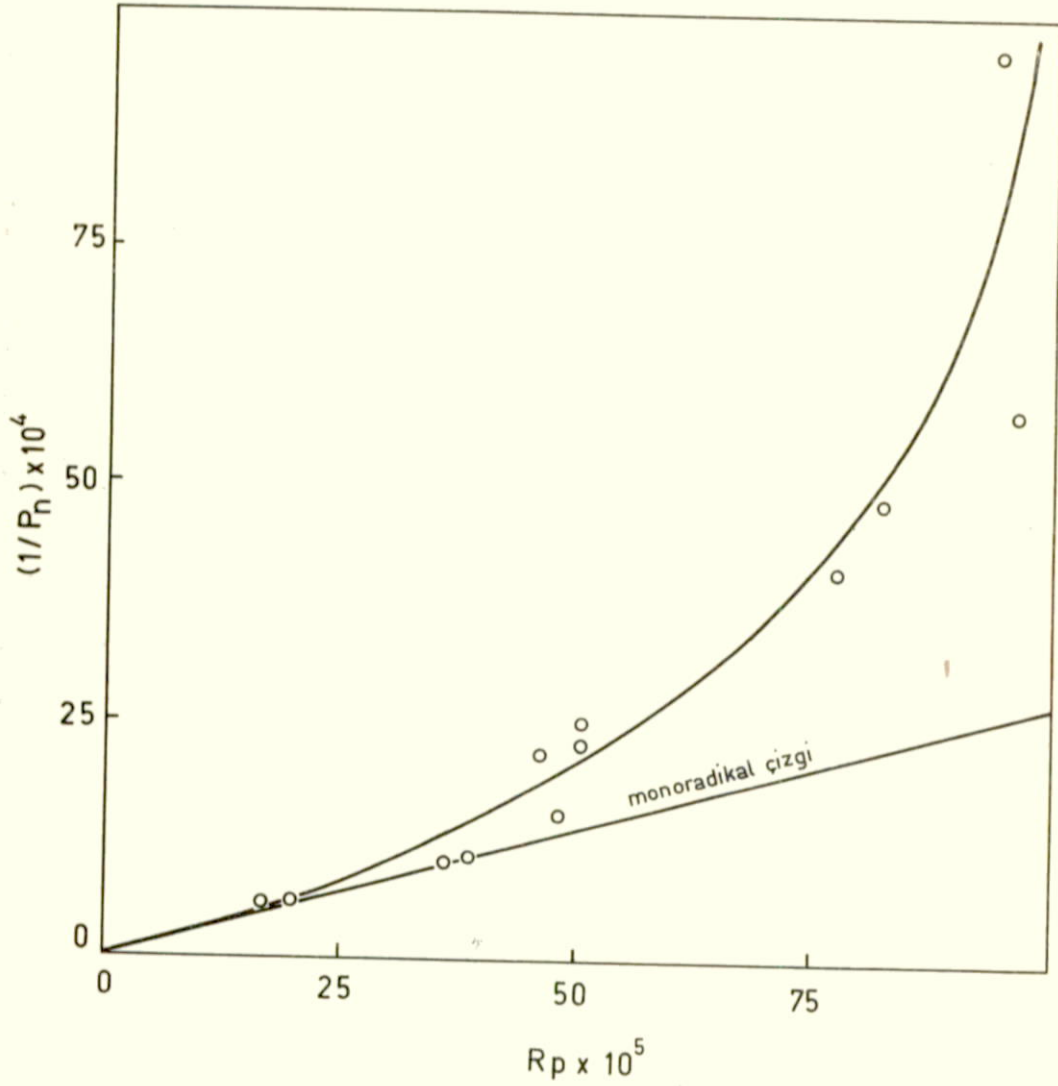


Sekil 21. Polimerik peroksikarbamatla başlatılmış stiren polimerizasyonu için $[M]^2 [I]$ ye karşı R_p^2 grafiği



Sekil 22. Polimerik peroksikarbamatla başlatılmış stiren polimerizasyonu için $(R_p^2/K^2[M]^3)$ 'e karşı

$$\left(\frac{1}{P_n} - C_M - \frac{AR_p}{[M]^2} \right) \text{ grafiği}$$



Şekil 23. Polimerik peroksikarbamatla başlatılmış metil metakrilat polimerizasyonu için R_p ye karşı $1/P_n$ grafiği.



Şekil 24. Polimerik peroksikarbamatla başlatılmış metil metakrilat polimerizasyonu için $[M]^2 [I]$ ye



Şekil 25. Polimerik peroksikarbamatla başlatılmış metil metakrilat polimerizasyonu için $R_p^2 / K^2 [M]^3$ 'e karşı $(1/P_n - C_M - AR_p / [M]^2) \times 10^4$ 'e

BÖLÜM VIII

KAYNAKLAR

1. M. Szwarc, M. Levy and R. Milkovich, J. Am. Chem. Soc. 78 , 2656 (1956)
2. M. Morton, J.E. Mc Garth and P.C. Juliano
J. Polymer Sci., C (26), 99 (1969)
3. Idemutsu Kosan Co. Ltd., Japan, CA, P152332 w (1971)
4. Idemutsu Kosan Co. Ltd., Japan, CA, P68888 x (1977)
5. A.V. Tobolsky and A. Rembaum, J. Appl. Polymer Sci. 8 , 307 (1964)
6. G.M. Estes, S.L. Cooper and A.V. Tobolsky,
J. Macromol. Sci., Revs. Macromol Chem., C4(2), 313 (1970)
7. N.Z. Erđy, C.F. Ferraro and A.V. Tobolsky,
J. Pol. Sci., A-1, 8 , 763 (1970)
8. F.T.J. Fildes and A.V. Tobolsky,
J. Pol. Sci. A-1, 10 , 151 (1972)
9. E. Zaganlaris and A.V. Tobolsky,
J. Appl. Pol. Sci. 14 , 1997 (1970)
10. B.M. Baysal, Middle East Technical Univ.
J. Pure and Appl. Sci., 5 (2), 193 (1972)
11. B.M. Baysal, W.T. Short and A.V. Tobolsky,
J. Pol. Sci. A-1, 10 , 909 (1972)
12. E.H. Orhan, İ. Yilgör and B.M. Baysal,
Polymer, 18, 286, (1977)
13. B.M. Baysal, E.H. Orhan and İ. Yilgör,
J. Pol. Sci., Symposium 46, 237, (1974)

14. S. Küçükyavuz, Ph.D. Thesis, M.E.T.Ü., Ankara (1975)
15. B. Baysal and A.V. Tobolsky,
J. Pol. Sci. VIII, 529, (1952)
16. A.V. Tobolsky and J. Offenbach,
J. Pol. Sci., 16 , 311, (1955)
17. A.V. Tobolsky and B. Baysal,
J. Pol. Sci., XI, 471, (1953)
18. G. Odian, "Principles of Polymerisation",
S. 365, Mc. Graw Hill Book Comp., New York (1970)
19. J.H. Grezlak and G. Wilkes,
J. of Appl. Pol. Sci., 19 , 769, (1975)
20. J. Furukawa, S. Takamori and S. Yamashita,
Angew. Macromol. Chem., 1 , 92, (1967)
21. Yu. L. Zhherebin, S.S. Invanchev and N.M. Domareva,
Pol. Sci. USSR, 1 , 1033-1043, (1974)
22. S.S. Ivanchev, N.G. Ivanova, Yu.L.Zherebin,
C.A. 84, 90642 x (1976)
23. A.E. Woodward and G. Smets,
J. Pol. Sci., 17 , 51 (1955)
24. T.Otsu, J. Pol. Sci., XXVI., 113,(1957)
25. E. Pedemonte and G.C. Alphonso,
Macromolecules, 8(1) , 85, (1975)
26. G.Holden, E.T. Bishop and N.R. Legge,
J.Pol. Sci., C(26) , 37, (1969)
27. E. Orhan, Ph.D. Thesis, M.E.T.U. Ankara, (1975)
28. A.V. Tobolsky and R.B. Mesrobrain,
"Organic Peroxides", s.53, John Wiley, New York (1954)
29. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technologie,
2nd Ed. Vol:19, s.56, John Wiley, New York (1967)

30. M. Yokawa, Y. Ogo and T. Imoto,
Makromolekule Chem., 2903-2912 (1974)
31. A.J. Gordon and R.A. Ford,
"The Chemist's Companion" s.432, John Wiley, New York (1972)
32. G. Anzuino, A.Pirro, O.Rossi and Polo Friz,
J. Pol. Sci. 1667, (1975)
33. G. Overberger, "Macromolecular Synthesis",
Vol: 1, s.4, (1974)
34. C. Örnek, M.S. Thesis, M.E.T.U. (1976)
35. "CRC Handbook of Chemistry and Physics",
S. C-494, CRC Press Inc., 55.th, Ed. (1974)
36. F.W. Billmeyer "Textbook of Polymer Science",
s. 84, John Wiley, New York (1971)
37. F.R. Mayo, R.A. Gregg and M.S. Matheson,
J. Ame. Chem. Soc., 73 , 1651, (1951)
38. J. Brandrup and E.H. Immergut,
"Polymer Handbook" s.IV-12, John Wiley, New York (1967)
39. Hummel-Schol, "Infrared Analysis of Polymers, Resins and
Additives an Atlass",
Spektrum No 492, John Wiley, New York (1969)
40. Hummel-Schol, "Infrared Analysis of Polymers, resins and
Additives an Atlass",
Spektrum No 936, John Wiley, New York (1969)
41. Ü. Ramelov, B.Baysal, "UV-Spektroskopisi ile Kopolimerik
Maddelerin Analizi", TUBİTAK Proje Kesin Raporu,
PKÜ-PKR, No 12, Ankara (1974)
42. ASTM, Cilt : 27, D 1043, 354 (1972)

43. G. Akovalı, S. Küçükyavuz and E. Orhan,
"Methods Employed in Studying The Physical and Mechanical
Properties of Polymers", Polymer Research Institute,
M.E.T.U., Ankara (1972)
44. I.M. Word, "Mechanical Properties of Solid Polymers",
S. 273, John Wiley, New York (1971)
45. B.M. Baysal and B.Hazer,
IUPAC Symposium Proceedings, Volume: 2, S.485, (1977)
46. İ. Yılğör, Ph.D. Thesis, M.E.T.U., Ankara (1977)
47. J. Brandrup and E.H. Immergut,
"Polymer Handbook", S.II-65, John Wiley, New York (1967)
48. J. Brandrup and E.H. Immergut,
"Polymer Handbook", S.II-60, John Wiley, New York (1967)
49. B.Baysal, "Poli (metil metakrilat) Üretim Yöntemleri,
Özellikleri, Endüstride Kullanılması",
TUBİTAK Proje Kesin Raporu, PKÜ-PKR- No.13, Ankara, (1975)
50. J. Brandrup and E.H. Immergut,
"Polymer Handbook", S.II-64, John Wiley, New York (1967)
51. B.Baysal, E.Bayramlı, V.Hasırcı,
"Yeni Bir Polimerizasyon Başlatıcısı Olan Luperox 2,5-2,5
'in Polimerizasyon Başlatıcısı Olarak Kullanılması;
Reaksiyon Kinetiği, Katalizörün Ayrışması ve Molekül
Ağırlığının Dağılımı",
TUBİTAK, Proje Kesin Raporu, Ankara, (1973)

ÖZGEÇMİŞ

1950 Devrek doğumluyum. Zonguldağın Devrek kazasının Gökçebey bucağında ilköğrenimimi tamamladıktan sonra 1961 de Kastamonu Göl Öğretmen okuluna girdim. 1966 da İstanbul Çapa Yüksek Öğretmen Okulu Hazırlık Lisesi, bir yıl sonra da İ.Ü. Kimya Fakültesine girerek 1972 yılında bu Fakültenin Kimya Yüksek Mühendisliği Bölümünden mezun oldum. 1972 yılından beri K.T.Ü. Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümünde asistan olarak görev yapmaktayım.