

2608

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ \*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KİMYA PROGRAMI

POLİETİLENGLİKOL ESASLI BAZI YENİ OLİGOAZOPEROKSİESTER  
BAŞLATICILARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Alipaşa AYAS

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"Kimya Yüksek Lisans"  
Ünvanının Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 29-12-1987  
Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 14-1-1988

Tez Danışmanı : Doç.Dr.Baki HAZER (imza)

Jüri Üyesi : Prof.Dr.Güven UYANIK (imza)

Jüri Üyesi : Y.Doç.Dr.Necati BEŞİRLİ (imza)

Enstitü Müdürü: Prof.Dr.Doğan TURHAN

**T. C.**  
Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi

Aralık 1987

TRABZON

## ÖNSÖZ

K.T.Ü. Araştırma Fonu tarafından desteklenen bu çalışma Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmanın yapılmasında baştan sona desteğini esirgemeyen Sayın Hocam Doç.Dr.Baki HAZER'e şükranlarımı sunarım.

Ayrıca Spektroskopi Laboratuvarı görevlilerine ve tezimin yazımında emeği geçenlere teşekkür ederim.

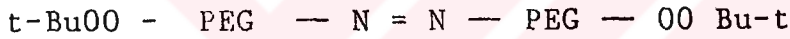
## İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

ÖZET .....	III
İngilizce Özet.....	IV
BÖLÜM 1. Giriş .....	1
1.1. Polimerler .....	1
1.2. Kopolimerler .....	3
BÖLÜM 2. DENEYSEL KISIM .....	9
2.1. Kullanılan Maddeler .....	9
2.2. Kullanılan Aletler .....	10
2.3. Deneylerin Yapılışı .....	11
2.3.1. Kriyoskopi Yöntemi ile Molekül Ağırlığı Tayini Deneyleri.....	11
2.3.2. Polimerizasyon Deneyleri .....	12
2.3.3. Polimer Çözeltilerinin Viskozite Ölçmeleri .....	12
2.3.4. Peroksijen Analizi.....	13
2.3.5. Blok Kopolimerlerde PS Analizi.....	14
BÖLÜM 3. DENEY SONUÇLARI .....	15
3.1. Poliazoesterlerin Sentezi.....	15
3.1.1. Poliazoester(PAE-400).....	15
3.1.2. Poliazoester (PAE-600) .....	16
3.1.3. Poliazoester(PAE-1500).....	16
3.1.4. Poliazoester(PAE-3000).....	16
3.2. Oligo Azoperoksiesterlerin Sentezi... ..	16
3.2.1. Oligo Azoperoksiester(PAPE-400)....	16
3.2.2. Oligo Azoperoksiester(PAPE-600)....	17
3.2.3. Oligo Azoperoksiester(PAPE-1500)... ..	18
3.2.4. Oligo Azoperoksiester(PAPE-3000)... ..	18
3.3. Polimerleşme Deneyleri Sonuçları.....	20
3.3.1. 60°C'de Stiren-Polietilen Glikol Aktif Blok Kopolimerlerinin Sentezi.	20
3.3.2. 80°C'de Triblok Kopolimerlerin Hazırlanması.....	21
3.3.3. Aktif PS-PEG Blok Kopolimerleri ile Metil Metakrilatın Polimerizasyonu.	22
BÖLÜM 4. Tartışma ve Sonuç .....	23
KAYNAKLAR .....	38
Tablo ve Şekiller .....	
Özgeçmiş .....	

## ÖZET

Bu çalışmada serbest radikal yolla blok kopolimer sentezine yarayan yeni bir seri polimerik başlatıcı, oligoazoperoksiesterler sentez edilmiştir. bu başlatıcılar kullanılarak stiren-polietylenglikol, stiren-polietylenglikol-metilmetakrilat blok kopolimerleri elde edilmiştir. 400, 600, 1500 ve 3000 g/mol ağırlıklı polietylenglikoller (PEG) ile azobisizobutironitrilden elde edilen poliazoesterlerin iki ucu sırasıyla tereftaloil klorür ve t-butilhidroperoksitle reaksiyona sokularak elde edilen bu başlatıcılar aşağıdaki şekilde şematize edilebilirler:



Farklı termal özelliklere sahip peroksijen ve azo grupları içeren bu başlatıcılar, iki adımda serbest radikal yolla blok kopolimer elde edilmesinde kullanıldı. Birinci adımda 60°C'de yapılan stiren (st.) polimerizasyonunda uçları peroksijen grubu içeren aktif polimerler elde edildi. İkinci adımda ise bu aktif polimerlerin metilmetakrilat (MMA) polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmasıyla da PMMA-PEG-PSt blok kopolimerleri elde edildi. Bu çalışmada elde edilen oligo azoperoksi esterlerle blok kopolimer örneklerinin karakterizasyonu kimyasal ve spektrometrik yollarla yapıldı.

## SUMMARY

### Synthesis and Characterization of Some New Oligoazoperoxyester Initiators Based on Polyethyleneglycols

#### Synopsis

In this work, some new polyethylene glycol azoperoxy esters, designated as PAPE-400, PAPE-600, PAPE-1500 and PAPE-3000 were prepared by the condensation reaction of polyethylene glycol azoesters, terephthaloyl chloride and t-BuOOH. Polyazoester were also obtained by polyethylene glycols (PEG) having average molecular weight of 400, 600, 1500 and 3000 with azobisisobutyronitrile according to Heitz et al.

These initiators were thermally decomposed in the presence of styrene (S) at 60°C in order to obtain active PEG-PS block copolymers having peroxy terminal groups. Thermally decomposing of these active block copolymers at 80°C in the presence of methyl methacrylate (MMA) gives PS-PEG-PMMA block copolymers with high yields.

#### INTRODUCTION

Azoperoxidic initiators can be prepared by the capping reaction of a dihydroperoxide, diisocyanate and a polyazoester in two steps (Hazer, 1985) or the condensation reaction of azobiscyanopentanoyl chloride (ACPC) and a hydroperoxide (Shaikh and Oth., 1980; Piirma and Chou, 1979; Hazer, Submitted for publ.). Because of the different thermal stabilities of the azo and peroxide groups, block copolymer synthesis can be carried out in two separate stages of polymerization.

In the other side, since the incorporation of polyether segments into the backbone of a rigid polymer can have a very positive effect on the flexibility of the polymer, PS-PEG; PVC-PEG block copolymers were prepared by using polyethylene glycols containing scissile azo units or

peroxycarbamate groups(Walz and Other,1977; Ueda and Nagai, 1986; Laverty and Gardlund, 1977; Tobolsky and Rembaum, 1984; Baysal and Other, 1972).In this work, some new macroazoperoxy esters were prepared in order to obtaine multiblock copoly- mers containing polyether segments with average molecular weight of 400, 600, 1500 and 3000.

## EXPERIMENTAL

### Materials

Polyethyleneglycol azoesters, designating as PAE-400, PAE-600, PAE-1500 and PAE-3000, were synthesized from PEG-400, PEG-600, PEG-1500 and PEG-3000 with azobisisobutyronit- rile(AIBN) according to Heitz et al(Walz and Other, 1977). Triethyl amine, terephtaloyl chloride were supplied from Fluka AG and used any further purification.

t-Butyl hydroperoxide was purified by distillation technique at low pressure at 25°C. The first fraction was discarded since it consisted of water, di-tert-butyl peroxide and small amount of t-butyl hydroperoxide. The remaining part in the distillation flask was dried on anhy- drous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Its purity was better than 95.6%.

Styrene, methyl mathacrylate, dichloroethane, pethroleum ether, benzene, chloroform were supplied from Merck AG and distilled before use in a routine manner.

Perkin Elmer IR-177, Varian NMR-T 60 A, Ubbelohde Viscosimeter, a laboratory type of Cryoscopy equipment were used in the characterization of the products.

### Synthesis of Macroazoperoxyesters(PAPE-400, 600, 1500 and 3000)

In a typical preparation, 16.75 g (17 mmol) PAE-400, 5.5 ml (40 mmol) triethyl amine and 50 ml of dichloroethane were stirred, by cooling with a mixture of ice and NaCl, into a three necked round bottom flask, equipped with a thermome- ter, a reflux condenser with a calcium chloride drying tube and a dropping funnel charged with a solution of 7.5 g(37

mmol) terephthaloyl chloride in 50 ml of dichloroethane. This acid chloride solution was added stepwise so that the temperature of the reaction system did not exceed 5°C. Then the mixture was continuously stirred for a night at room temperature. In the second step of the reaction, a solution of 8.05 g (85 mmol) t-butyl hydroperoxide and 11.0 ml (80 mmol) triethyl amine and 25 ml dichloroethane was added stepwise to the solution of polyazoester having acid chloride terminal groups so as to the temperature of the reaction system did not exceed 5°C. Then the mixture was continuously stirred for several hours at room temperature for a night. Triethyl amine-HCl salt, formed as by product, was filtered off and the reaction mixture was poured into 0.1M HCl. In case of PAPE-1500 and 3000, since they were soluble in the 0.1M HCl, the yields were low. Organic layer was dried on anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After the solvent was evaporated in a rotary evaporator at 40°C, the product was dried under vacuum at room temperature. PAPE-400 was a viscous pale yellow liquid, PAPE-600 and 1500 were soft, pale yellow solid and PAPE-3000 was a white solid.

Molecular weight determinations of the products were made by cryoscopic method by means of measurements of the freezing point depression of their benzene solutions by using a laboratory equipment. Peroxygen analysis were made by standart iodometric methods.

PAPE-400, PAPE-600, PAPE-1500 and PAPE-3000 were analyzed by IR spectroscopy(in NaCl windows), and a strong absorbance at 1710 cm<sup>-1</sup> was observed in each of them indicating polyester formation.

#### Decomposition of the Macroazoperoxyesters

The decomposition studies of the macroazoperoxyesters in benzene solutions(10 %) were carried out in evacuated and sealed glass tubes at 60°C for 3.5 hours. After

decomposition product was dried under vacuum, molecular weight determination and peroxygen analysis of the decomposition product were carried out.

### Polymerization Procedures

A glass tube was charged with given amount of an initiator (PAPE or active polymer) and a monomer(S or MMA) and was sealed after evacuation with freeze thaw technique. The tube was then kept at 60°C or 80°C in an oil bath for given times. Then the reaction mixture was taken out and poured into an excess amount of methanol. The polymers were filtered off and dried under vacuum at 40°C.

### PS Analysis in Block Copolymers

For the PS analysis in block copolymers, the phenyl peak at  $1600\text{ cm}^{-1}$  of IR spectrum of the products was chosen as standart peak. A calibration curve was first obtained a  $\text{CHCl}_3$  solutions of pure PS (0.1 g, 0.2 g, 0.3 g, and 0.4 g in 5 ml of  $\text{CHCl}_3$ ). Then the absorbances of the solutions of the samples(0.4 g in 5 ml of  $\text{CHCl}_3$ ) were measured at the same wave number. And finally; polystyrene amounts in the block copolymer samples were calculated by using calibration curve. All the IR measurements were taken in 0.1 mm NaCl cells.

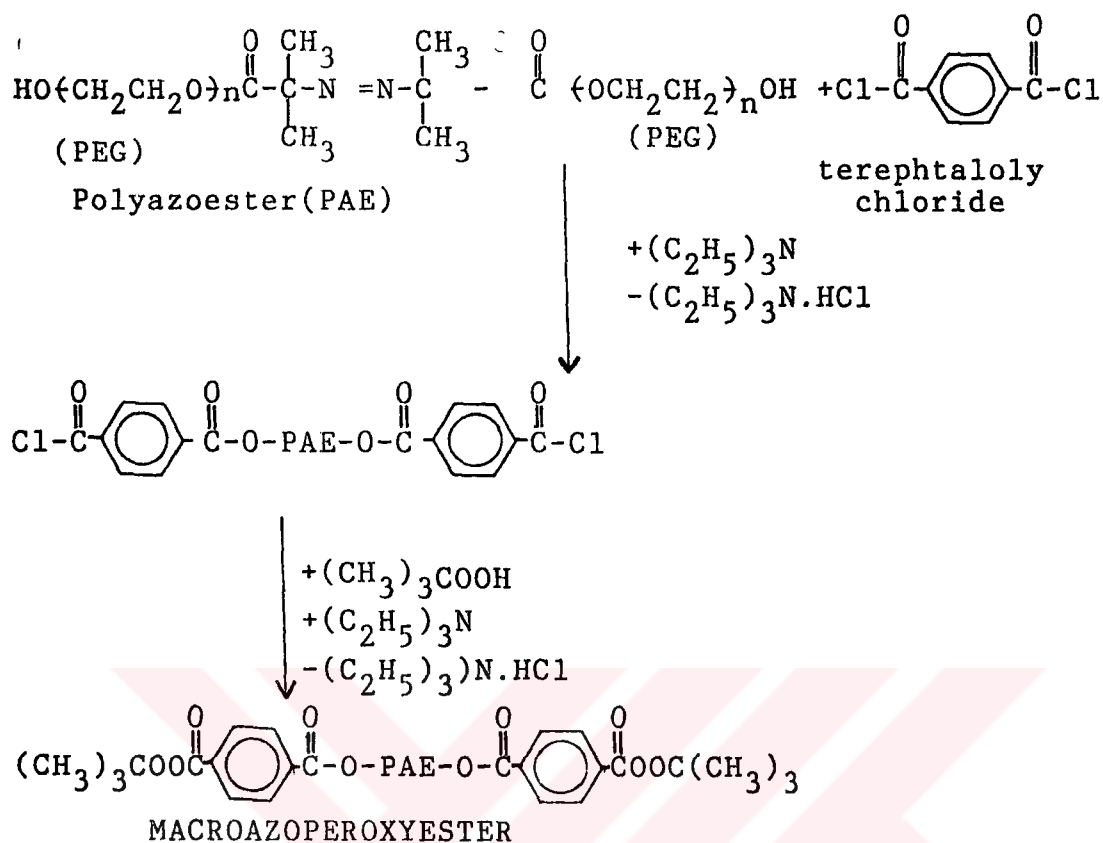
## RESULTS AND DISCUSSION

### Synthesis of Macroazoperoxy Esters

Tablo I shows the results of the synthesis of macroazoperoxy esters. The yields are high. In case of PAPE-3000, and 1500, because of their solubility in water, the yields are low.

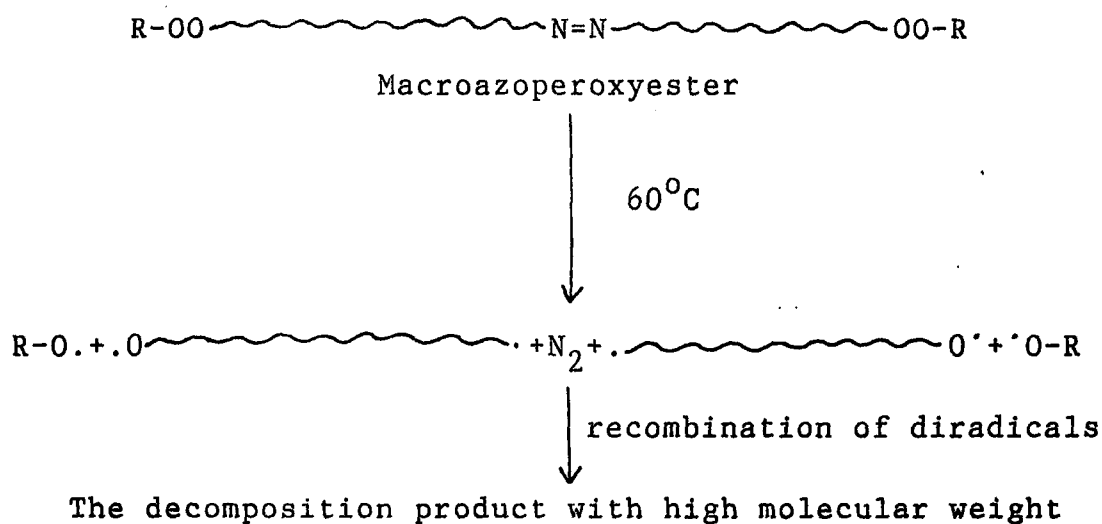
The reaction pathways can be shown as follows:





Characterization results of these macroazoperoxyesters were collected in the Table II. In case of PAPE-600, it was nearly 75 % peroxidized. This situation was reported elsewhere (Ladousse and Other, 1979; Beylen and Smets, 1963).

Decomposition studies of macroazoperoxyesters show that both azo and peroxy groups decompose together (Table III). Since the products have very small amounts or not any of peroxygen groups and higher molecular weight than original macroazoperoxyesters, we can write the following reaction scheme:



#### Synthesis of PS-PEG Active Block Copolymers at 60°C

In short polymerization times, when styrene was polymerized with macroazoperoxyester, PS-PEG active block copolymers with terminal peroxy groups are obtained (Table IV). Since active block copolymers have 0.28-0.50 % peroxygen, these can be used in the polymerization of the other monomer to obtain multiblock copolymer (Hazer, 1987). The second result observed from the Table IV is that the yield decreases as molecular weight of macroazoperoxyester increases.

#### Synthesis of PS-PEG Block Copolymers at 80°C

Styrene was polymerized by PAPE-600 and PAPE-1500 at 80°C for nearly 3 hours during which almost all azo and peroxygen units were assumed to be decomposed. However, it was shown in the Table V that all peroxygen groups were completely decomposed. In this situation, the  $\eta$  of block copolymers obtained at 80°C in the Table V have much higher than that of the block copolymers in the Table IV. These results show that the azo groups in macroazoperoxyesters decompose only at 60°C, and polymers with low molecular weight are obtained. At 80°C, both azo and peroxy groups in macroazoperoxyesters decompose together and growing

macroradicals occur in the polymerization system. Since styrene is terminated by combination,  $(PS-PEG)_n$  type of multi-block copolymers may be taken place by the recombination of the macrodiradicals.

#### Synthesis of PS-PEG-PMMA Block Copolymers at 80°C

Active PS-PEG block copolymers were used in the bulk polymerization of MMA at 80°C (Table VI). It was shown that PS-PEG-PMMA block copolymers were obtained in high yields for the short polymerization times. Block copolymer formation is also confirmed by the increasing of the intrinsic viscosities of the products when compared with those of initiators. PS-PEG and PS-PEG-PMMA block copolymers were characterized by IR spectroscopy. The characteristic bands at  $1720\text{ cm}^{-1}$  ( $>C=O$ ) and  $1600\text{ cm}^{-1}$  (phenyl) were observed in the Figure 4 and 5.

The authors wish to express the Research Foundation of Karadeniz Technical University for the financial support.

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

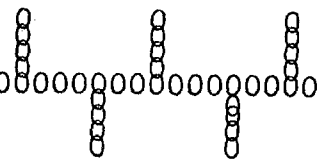
#### 1.1. Polimerler

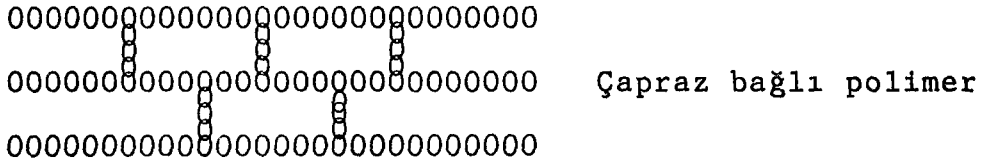
Polimerler ambalaj malzemesi, tekstil ürünleri, yapıştırıcılar gibi günlük hayatımızın her türlü ihtiyacını karşılamada kullandığımız maddelerdir. Doğal ve Sentetik polimerler olarak iki kısımda incelenebilirler. Selüloz, protein, doğal kauçuk gibi zaten tabiatta mevcut olanlar doğal polimerler; polistiren, polietilen, poliakrilonitril gibi sentetik olarak üretilenlerde sentetik polimerlerdir. Endüstriyel ilgisi ve modern hayatın yepyeni ihtiyaçlarının karşılanması bakımından yeni sentetik polimerlerin elde edilimleri, mekanik ve viskoelastik özellikleri üzerine çok sayıda araştırma son yarım yüzyıldan beri gitgide artan bir hızla süregelmektedir.

Polimerler, tarif olarak çok sayıda küçük moleküllü monomerlerin kovalent bağlarla bağlanarak oluşturduğu makromoleküllerdir. Makromolekül zincirinin şekline göre doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olarak sınıflandırılırlar.

- 00000000000000000000000000000000 - doğrusal polimer

- 00000000000000000000000000000000- dallanmış polimer





Sentetik polimerler kondensasyon, anyonik, kationik, koordinasyon ve serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilebilirler.

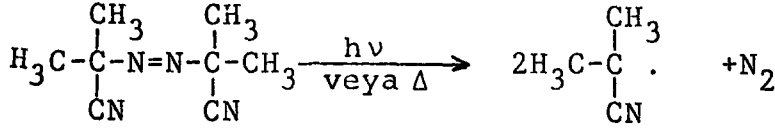
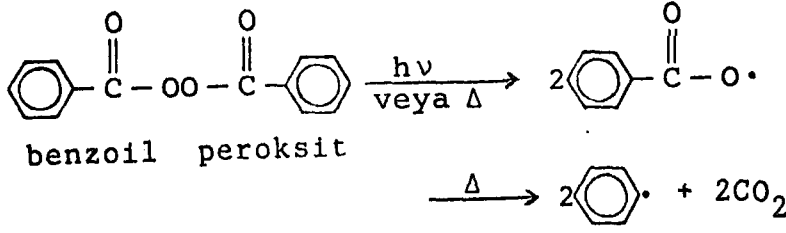
Kondensasyon polimerizasyonunda  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-OH$ , gibi en az iki fonksiyonlu grup taşıyan monomerler küçük bir molekülün ayrılması ile yürüyen kondensasyon reaksiyonu üzerinden polimerleşerek poliester, poliamid gibi polimerleri meydana getirirler. Polimerizasyon süresi uzadıkça polimerin molekül ağırlığı artar.

Anyonik polimerizasyon  $KNH_2$ , sodyum naftalin gibi anyonu etkin katalizörlerle yapılır. Çok temiz ortamlar gerektiren bu polimerizasyon şekli ile molekül ağırlığı dağılımı çok dar, iyi düzenlenmiş polimerler elde edilir.

Kationik polimerizasyon  $HPF_6$ ,  $HBF_3OH$  gibi kasyonu etkin katalizörlerle yapılır. polimerizasyon anyonik polimerizasyonda olduğu gibi çok temiz ortamlarda yapılır.

Koordinasyon polimerizasyonu, Ziegler Katalizörleri (Diethyl aluminyum klorür  $(TiCl_4)$ ) ile yapılır. Bu yolla uzaysal düzgün yapıda yönelmiş stereospesifik polimerler elde edilir. Propilen sadece Ziegler Katalizörleri ile polimerleştirilebilmektedir.

Serbest radikal polimerizasyon ısı ve ışık yardımıyla radikal veren başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilir. Bu yolla stiren, metilmetakrilat, akrilo nitril, etilen gibi monomerler polimerleştirilir. Başlatıcı olarak peroksitler, azobileşikleri, persülfatlar ve disülfürler kullanılır. Bunlardan en çok kullanılan benzoil peroksit ve azo başlatıcının ısı veya ışık yardımıyla radikal oluşturması aşağıdaki gibidir:



Azobisizobutironitril

### 1.2. Kopolimerler

Son otuz yılda polimer kimyasında kopolimerler, özellikle blok kopolimerler çok önemli bir yer tutmuşlardır. İki veya daha çok sayıda farklı monomer birimlerinin kovalent bağlarla bağlanarak oluşturduğu polimerlere kopolimerler denir. Kopolimerler A ve B farklı monomer birimlerini göstermek üzere gelişigüzel, ard arda ve blok kopolimerler olmak üzere üçe ayrılırlar.

AABABBAABAABABAABB Gelişigüzel kopolimerler

ABABABABABABABABAB Ardarda kopolimerler

AAAAAAAAAABBBBBBBBBB Blok kopolimerler

Bunlar arasında blok kopolimerler tamamen doğrusal polimer moleküllerine sahip olmalarına rağmen sanki çapraz bağlıymış gibi çok faydalı fiziksel ve mekanik özellik gösterirler. Homopolimerlerin ayrı ayrı fiziksel ve mekanik özellikleri tek tek blok kopolimer yapısında ortaya çıkar. Blok kopolimerler, ayrı ayrı homopolimer bloklarının kovalent bağlarla birbirine bağlanmış gibi düşünülebilir. Bu bağlanmaya göre blok kopolimerler:

AAAAAAAAAABBBBBBBBBB Diblok kopolimerler

AAAAAAAAAABBBBBBBBBBAAAAA Triblok kopolimerler

{ AAAAAAAAAABBBBBBBBBB }<sub>n</sub> Çok bloklu kopolimerler

BBBBBBBBBAAAAAAAAAAAAA Yıldız blok kopolimerler

olmak üzere dört sınıfta incelenebilirler.

Polistiren gibi sert polimerler A bloklarını, polibütadien gibi yumuşak polimerler de B blokları olarak seçildiğinde triblok, yıldız blok ve çok bloklu kopolimerler tamamen doğrusal polimer yapısında olmalarına rağmen, fiziksel olarak çapraz bağlıymış gibi hareket ederler ve hem sert hem yumuşak polimer bloklarının özelliklerini aynı zamanda gösterirler. Bunlar endüstride termoplastik elastomer olarak çok farklı ve çok faydalı bir yer tutarlar. Bu kopolimerler yüksek esnekliğe, çekmeye karşı dayanıklılığa, yıpranmaya karşı iyi bir dirence ve iyi bir uzama kabiliyetine sahiptirler.

Polimerleri küçük moleküllerden ayıran en büyük özellik olan yüksek molekül ağırlığı, onların hem bir camsı geçiş sıcaklığı, hem de erime sıcaklığı göstermelerini sağlar. polimerler camsı geçiş sıcaklığı ile erime noktası arasında kalıplanabilme ve işlenebilme özelliklerine daha

fazla sahiptirler. Homopolimerlerde bu aralık çok dar iken termoplastik elastomerlerde yumuşak polimerlerle sert polimerlerin camsı geçiş aralığını kapsadığı için oldukça geniştir. Bu yüzden termoplastik elastomerlerin çok geniş bir kullanma aralığı ortaya çıkar. Termoplastik elastomerlerde yumuşak segman olarak polibutadien, poliizopren ve poli etilenglikol, sert segman olarak da polistiren, polimetilmetakrilat ve poliakrilonitril kullanılabilir. Tipik bir termoplastik elastomer şöyledir:

polistiren— polibutadien—polistiren

Böylesine büyük bir endüstriyel önemi olan blok kopolimerlerin elde edilişleri üzerinde çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Bilinen tüm polimerizasyon sistemleri ile blok kopolimerler elde edilmektedir(Hazer, Yayına gönderildi). Anyonik, katyonik, serbest radikal, koordinasyon ve basamaklı polimerizasyon yollarına ilaveten birleşik yöntemler ve mekanik öğütme yöntemi de blok kopolimer sentezinde kullanılmaktadır.

Mekanik öğütme yoluyla blok kopolimer sentezi sadece bir literatür çalışması olarak kalmış ve artık önemini yitirmiştir.

Anyonik polimerizasyon yoluyla blok kopolimer sentezi ilk defa Szwarc ve arkadaşları tarafından başarıyla gerçekleştirilmiştir(Szwarc, 1956). Sodyum naftalin anyonik katalizörü ile polistiril anyonu elde edilip üzerine butadien destillenerek iyonik polimerizasyona devam edilir, yaşayan anyonik blok kopolimer tekrar stiren monomerini polimerleştirerek polistiren-polibutadien-polistiren termoplastik elastomeri elde edilir.

Katyonik ve koordinasyon polimerizasyonunda yaşayan katyonik polimerler ve yaşayan koordinasyon katalizör uçlu polimerler monomerler katarak blok kopolimerler elde

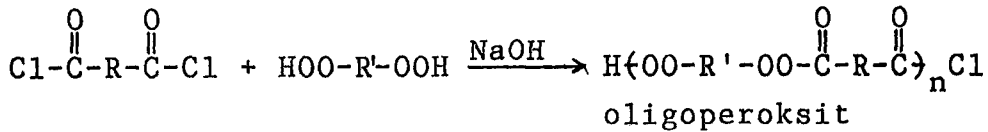


edilir(Dreyfuss ve Dreyfuss, 1965; Kennedy ve Melby, 1975; Doi ve Ueki, 1982).

Basamaklı polimerazasyonda karboksilli asit uçlu polimerlerle hidroksil uçlu veya amin uçlu polimerlerin kondensasyon reaksiyonu ile polimerizasyonu gerçekleştirilerek blok kopolimerler elde edilir. Basamaklı polimerizasyon yoluyla genellikle poliester-poliamid blok kopolimerleri sentezlenir(Yamazaki ve diğ., 1975).

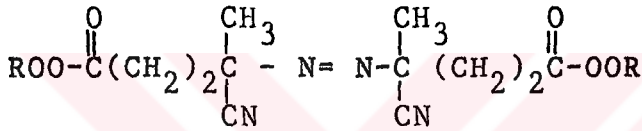
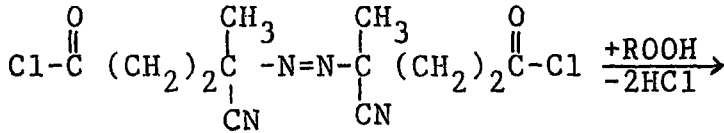
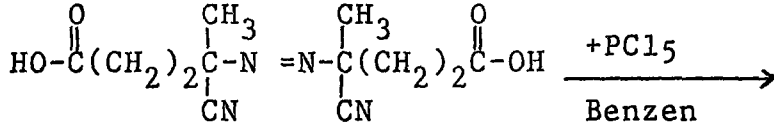
Bileşik yöntemlerde, anyonik uçlu bir polimerle katyonik uçlu bir başka polimerin reaksiyonu ile veya anyonik uçlu bir polimerin ucunun karboksilli asite dönüştürülerek amin fonksiyonlu grupları içeren bir polimerle ve bunun gibi değişik yollarla blok kopolimerler elde edilir(Berger ve diğ.1966; Billod ve diğ.1976).

Serbest radikal yolla blok kopolimerizasyonda değişik yollar uygulanabilir. Bunlar uzun ömürlü makro radikaller, Oligoperoksitler, makro bisperoksitler, makro azo başlatıcıları ve azoperoksidik başlatıcılar ile blok kopolimerizasyon olmak üzere baş ayrı sınıfta toplanabilir. Uzun ömürlü makro radikaller ışığa hassas boyalar (eosin, safranin, akridin oranj, tetraetiltiuram disülfür) ihtiva eden polimerlerin ışınlandırılması ile elde edilir. Serbest radikal polimerizasyonda olduğu gibi bu radikaller ikinci bir monomeri katarak blok kopolimerleri verirler(Otsu ve Yoshida, 1982). Oligoperoksitler yardımıyla blok kopolimer sentezinde öncelikle yapısında 8-10 veya daha fazla peroksit grubu içeren bir oligoperoksit sentez edilir(Hazer ve Baysal, 1986; Hazer, 1987).

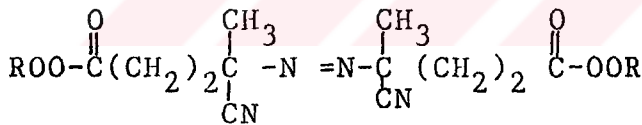
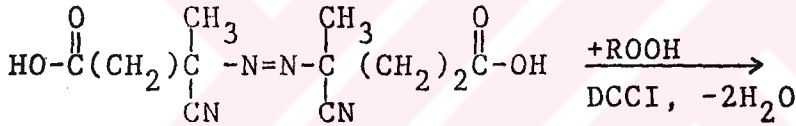


Molekülde hem peroksi hem de azo gruplarını aynı anda içeren azoperoksiester başlatıcıların sentezi son yıllarda üzerinde oldukça çok çalışılan konular arasındadır. Bu tür bir başlatıcıda genellikle azobisizobutironitril türevle-

ri kullanılmaktadır. Bir örnek olarak azobissyonopentanoil klorür (ACPC) ile t-butil hidroperoksidin reaksiyonundan elde edilebilirler(Tsvetkov ve Markovskaya, 1965).



veya



DCCI :Disikloheksil karbodiimid

R:  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ,  $\text{M}-\text{ClC}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$

Piirma ve arkadaşları, yapısında azo ve peroksi grupları bulunan başlatıcıları kullanarak önce tetra etilen pentamin ile peroksi gruplarını bozunduru ve bir monomeri polimerleştirdiler.Elde edilen polimerde parçalanmaksızın kalan azo grupları bulunduğu için aktif polimerler idi ve bunları da yeni bir monomerin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanıp blok kopolimerler sentez ettiler (Piirma ve Chou, 1979; Gunesin ve Piirma, 1981).

Bu çalışmada serbest radikal yolla blok kopolimer sentezinde kullanılabilecek, polietilen glikol blokları içeren bir seri yeni oligoazoperoksiesterler elde edildi. 60°C'de önce azogruplarının parçalanması üzerinden yürüyen stiren polimerizasyonu ile uçları peroksijen grubu içeren aktif polimerler elde edildi. Daha sonra bu aktif polimerler 80°C'de metilmetakrilat polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılarak blok kopolimerler elde edildi. Polistiren-polietilenglikol, polistiren-polietilenglikol-polimetilmetakrilat blok kopolimerleri ve oligo azoperoksiester başlatıcıları kimyasal ve spektrometrik yöntemlerle karakterize edildiler.



## BÖLÜM 2

### DENEYSEL KISIM

#### 2.1. Kullanılan Maddeler

Polietilen glikoller:(PEG-400, PEG-600, PEG-1500, PEG-3000)

Merk A.G. ürünü idi. Alındığı gibi kullanıldı.

2,2'-azo-bisizobutironitril:

Fluka A.G. ürünü idi. Mutlak alkolden kristallendirildi.

Tereftaloil klorür:

Merk A.G. ürünü idi. Alındığı gibi kullanıldı.

Trietil amin:

Merk A.G. ürünü idi. Alındığı gibi kullanıldı.

t-Butilhidroperoksit:

Fluka A.G. ürünü idi. 2 mm Hg de 35-37°C'de destillenen kısım alındı.

Stiren:

Fluka A.G. ürünü idi. Sırasıyla % 10'luk NaOH ve saf su ile yıkandıktan sonra susuz CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutulup CaH<sub>2</sub> üzerinden yüksek vakum sisteminde destillendi.

**Metilmetakrilat:**

Fluka A.G. ürünü idi. Sırasıyla % 10'luk NaOH ve saf su ile yıkandıktan sonra susuz  $\text{CaCl}_2$  ile kurutulup yüksek vakum sisteminde  $\text{CaH}_2$  üzerinden destillendi.

Diklormetan, Dikloretan, İzopropil alkol, kloroform Merk A.G. ürünü idiler.  $\text{CaH}_2$  üzerinden; Benzen, Petrol eteri, Dietil eter metalik sodyum üzerinden destillenerek orta fraksiyonlar alınıp kullanıldı.

**2.2. Kullanılan aletler**

**Yüksek Vakum Sistemi:**

Rotari vakum pompası, civa difüzyon pompası ve cam borulardan oluşan bir sistemden ibaretti. Bu sistemde  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  mm Hg civarında bir vakum sağlanabilmekteydi(Şekil 1).

**Vakumlu Etüv:**

Dedeoğlu marka idi. Rotari Edwards marka bir pompa ile kullanılıyordu.

**Rotari Evaporatör:**

Büchi marka  $R_{110}$  model idi.

**Infrared Spektrofotometre:**

Matheson marka FTIR ve Perkin Elmer 177 model grating IR spektrofotometreleri kullanıldı. Spektrumlar 0.1 mm'lik NaCl hücre, NaCl pencereler ve KBr tabletlerde alındı.

**NMR Spektrofotometre:**

Varian marka 60 MHz T-60 model NMR spektrofotometresi kullanıldı.

Ubbelohde Viskozimetresi:

Kullanılan ubbelohde viskozimetresi Cannon No 1, C 542 model 20 ml kapasiteli idi. Polimer çözeltilerinin viskozite ölçmelerinde kullanıldı. Belli hacimdeki saf çözücü kloroformun bu viskozimetrede 30°C'de akma süresi 43.0 saniye olarak bulundu.

### 2.3. Deneylerin Yapılışı

#### 2.3.1. Kriyoskopi Yöntemi ile Molekül Ağırlığı Tayini Deneyleri

Molekül ağırlığı belirlenmesinde Şekil 2'deki kriyoskopi sistemi kullanıldı. Bu sistemde soğutmada kullanılan ve içine buz konulan 500 ml'lik bir kristalizuar, hava çeketi, nümune tüpü, cam karıştırıcı ve Beckman termometresi bulunmaktaydı.

Önce karıştırıcı ile nümune tüpünün darası alındı. İçerisine ağırlığı kesin olarak tartılmış 5-6 ml civarında benzen kondu ve şekildeki düzenekte yerine yerleştirildi. Karıştırıcı ile karıştırılıp her yarım dakikada sıcaklık düşüşü kaydedildi. Bu işleme benzen tamamen donuncaya kadar devam edildi. Sonra sıcaklık zaman arasında bir grafik çizilip platodan saf benzenin donma noktası belirlendi. Daha sonra nümune tüpüne 200 mg civarında hassas olarak tartılmış nümune kondu ve yukarıdaki işlemler tekrarlandı. Böylece çözelti donma noktası belirlendi. Arkasından nümunedeki yeni ilaveler yapılarak aynı işlemler tekrarlandı.  $\Delta t$  donma noktasındaki alçalmalarla çözünen madde miktarının (g), çözücü miktarına (G) oranı arasında bir grafik çizilerek elde edilen doğrunun eğimi okunup 2.1. bağıntısından  $\bar{M}_n$  hesaplandı.

$$\bar{M}_n = \frac{1000 \cdot K_{\text{benzen}}}{\text{eğim}} \quad (2.1)$$

$K_{\text{benzen}} = 5.12$  dir.

### 2.3.2. Polimerizasyon DeneYleri

Tüm polimerleşme deneyleri önceden belirli miktar başlatıcı ve monomer tartılmış, havası yüksek vakum sisteminde alınmış ve ağızları alevle kapatılmış polimerizasyon tüplerinde yapıldı. Belirli sürelerde ve belirli sıcaklıktaki (60°C veya 80°C de) sabit sıcaklık banyolarında beletildikten sonra tüplerin ağızı kırılarak içindekiler, çok miktarda metanolden çöktürüldü. Ele geçen polimerler 50°C'de kurutulduktan sonra tartıldı. Tartılan polimer miktarı başlangıçtaki monomer + başlatıcı miktarına oranlanarak yüzde dönüşüm hesaplandı. %D = (polimer / monomer + başlatıcı) · 100

### 2.3.3. Polimer Çözeltilerinin Viskozite Ölçmeleri

Her bir polimer örneğinin 0.4 ile 1.25 g/100 ml kloroform arasında değişen konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlandı. Her çözeltinin belirli hacminin Ubbelohde viskozimetresinde akış süresi 30°C'de ölçüldü.  $\eta_0$ , saf kloroformun viskozitesi;  $\eta$ , çözeltinin viskozitesi;  $t_0$ , saf kloroformun viskozimetrede akış süresi;  $t_1$  çözeltinin akış süresini göstermek üzere  $\eta_r$  relatif viskozite için;

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0 \quad (2.2)$$

bağıntısı yazılabilir.  $\eta_{sp}$  spesifik viskozite için ise;

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = (t - t_0) / t_0 \quad (2.3)$$

bağıntısı yazılabilir.

Ayrı ayrı konsantrasyonlardaki çözeltilerin akış sürelerinden yararlanılarak  $\eta_{sp}$  spesifik viskoziteler 2.3 bağıntısından hesaplanır. Bulunan spesifik viskozite değerleri her bir çözelti için konsantrasyona bölünerek

$\eta_{sp}/c$  değerleri hesaplanır. İntrinsik viskoziteyi bulmak için ise  $\eta_{sp}/c$  ile konsantrasyon arasında bir grafik

çizilir. Grafik bir doğrudur, bu doğru sıfır konsatras-  
yona extrapole edilir ve kesim noktası değeri intrinsik  
viskoziteyi verir .

$$[\eta]_{c \rightarrow 0} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (2.4)$$

Bulunan bu intrinsik viskoziteler ile molekül ağırlığı  
arasında şu bağıntı vardır.

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}^\alpha \quad (2.5)$$

Burada; M polimer molekül ağırlığı, K ve  $\alpha$  ise birer sa-  
bittir.

Biz çalışmamızda molekül ağırlığı hesap etmedik, an-  
cak hesaplanmak istenirse 30°C için şu bağıntı kullanılır:

Polistiren için (Brandrup ve Immergut, 1975); 30°C'  
de ve kloroform içinde

$$[\eta] = 4.9 * 10^{-3} \times \bar{P}_n^{0.794}$$

Buradan  $\bar{P}_n$  polimerizasyon derecesi hesaplanır,  $\bar{P}_n$ 'in mo-  
nomer molekül ağırlığı ile çarpılmasıyla da polimer mole-  
kül ağırlığı hesaplanır.

#### 2.3.4. Peroksijen Analizi

250 ml'lik şlifli bir erlene 0.1 gram civarında azoper-  
oksiester tartıldı. Üzerine 50 ml izopropil alkol, 10 ml  
asetik asit ve 1 ml doygun KI çözeltisi ilave edildi. Geri  
soğutucu altında 10 dakika kadar kaynatıldı. Sonra geri  
soğutucu çeperlerine bulaşmış olabilecek maddelerde az bir  
saf su ile yıkanıp erlen içerisine alındı ve 0.1 normal  
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  çözeltisi ile titre edildi. Aşağıdaki bağıntı yar-  
dımıyla % peroksijen miktarı tayin edildi(Tobolsky ve  
Mesrobrain,1954).



$$\% \text{ Peroksijen(-OO-)} = \frac{S \times 0.1 \times 16}{1000 T} \times 100$$

T: Örneğin tartılan miktarı

S: 0.1 N tiyosülfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) sarfiyatı

### 2.3.5. Blok Kopolimerlerde Polistiren Analizi

Polistiren blokları içeren blok kopolimerlerde polistiren analizleri IR spektrofotometre yardımı ile yapıldı. Stirene ait benzen grubunun  $1600 \text{ cm}^{-1}$ deki pik şiddetine göre bu analizler yapıldı.

Önce bir seri standart (100, 200, 300, 400 mg/5 ml  $\text{CHCl}_3$ ) çözeltileri hazırlandı ve  $1600 \text{ cm}^{-1}$ deki pik uzunluklarına göre standart grafik elde edildi. Daha sonra örneklerin 400 mg/5 ml kloroform çözeltileri hazırlanıp  $1600 \text{ cm}^{-1}$ deki absorpsiyon piki uzunluğu alınarak standart grafiğimizden % polistiren analizine geçildi.

## BÖLÜM 3

### DENEY SONUÇLARI

Bu çalışmada değişik molekül ağırlıklı poli etilen glikoller içeren oligo azoperoksiester başlatıcılar sentez edildi. Bunun için Heitz ve arkadaşlarının elde ettiği şekilde PEG-400, PEG-600, PEG-1500, PEG-3000 ile azobisisobutironitrilden (AIBN) poliazoesterler elde edildi. Daha sonra tereftaloil klorür ile uçları karboksilli asit klorürlere dönüştürülen bu azo esterler t-butil hidroperoksitle oligoazoperoksi esterler vermek üzere reaksiyona sokuldu. Kullanılan polietilen glikollerin molekül ağırlığı artışına göre sıvı, mumumsu, düşük erime noktalı katı, renksiz veya beyaz renkli oligoazoperoksi ester başlatıcıları sentez edildi. Molekül ağırlıklarının tayini, peroksijen analizi, IR ve NMR spektrumları yardımıyla karakterizasyonları yapıldı.

#### 3.1. Poliazoesterlerin Sentezi(Walz ve diğ., 1977)

##### 3.1.1. Poliazoester (PAE-400)

16.4 g AIBN, 125 ml PEG-400 ve 200 ml benzen karışımı 8 saat oda sıcaklığında kuru HCl ile doyurulur. Bir gece buzlu suda 5 °C civarında HCl geçirmeye devam edilir. Bu işlem üstte renksiz benzen tabakası meydana gelinceye kadar iki veya üç gün sürebilir. Üstte oluşan benzen fazı atılır alttaki imino ester hidroklorürün benzen fazının çözücüsü rotarı evaporatörde uçurulur. İminoester

hidroklorür 40 g buz ile hidroliz edilir, katı  $\text{NaHCO}_3$  ile nötralleştirilir. Suyun fazlası uçurulduktan sonra ele geçen azo ester 100 ml kloroformda çözülür saf su ile fazla karıştırmadan yıkanır. Çünkü polietilen glikol azoesterin su-daki çözünürlüğü oldukça yüksektir. Çözelti  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  üzerinden kurutulur, çözücü buharlaştırılır ve vakumda oda sıcaklığında bir gün kurutulur. Açık sarı renkli viskoz sıvının verimi 105 g idi.

### 3.1.2. Poliazoester(PAE-600)

200 ml erimiş PEG-600 ve 150 ml benzen karışımı oda sıcaklığında kuru HCl ile doyurulur. Daha sonra 16.4 g AIBN yi 25 ml benzende çözülerek bu çözeltiye katılır ve kuru HCl geçirmeye devam edilir. Daha sonra reaksiyon  $0-5^\circ\text{C}$ 'de tamamlanır. Üstteki benzen fazı atıldıktan sonra yukarıdaki işlemler uygulanarak açık sarı viskoz sıvı poliazo ester elde edilir. Verim 170 g idi.

### 3.1.3. Poliazoester(PAE-1500)

150 gram erimiş PEG-1500 150 ml benzende  $35^\circ\text{C}$ 'de yukarıda olduğu gibi kuru HCl ile doyurulduktan sonra 8.2 gram AIBN nin 25 ml benzendeki çözeltisi katılarak reaksiyon sürdürülür. Sarı renkli poliazoester verimi 130 g idi.

### 3.1.4. poliazoester(PAE-3000)

150 gr erimiş PEG-3000 ve 4.1 gram AIBN yukarıda olduğu gibi reaksiyona sokulur. Beyaz katı renkli azoester verimi 140 g idi.

## 3.2.Oligo Azoperoksiesterlerin Sentezi

### 3.2.1. Oligo Azoperoksiester(PAPE-400)

16.75 g(16 mmol) poliazoester (PAE-400), 5.5. ml (40 mmol) trietil amin ile beraber 50 ml diklor etan çözelti-

tisi hazırlandı ve bir balonda dıştan tuz+buz ile soğutulan 7.5 g(37 mmol) tereftaloil klorürün 50 ml dikloretan çözeltisine damlatıldı. Bir gece karıştırılarak reaksiyona devam edildi. Sonra balon dıştan tuz+buz ile yeniden soğutulup 8.05 g(85 mmol) t-butilhidroperoksit ve 11 ml trietilamin 25 ml diklor etanda çözülüp, içerisine damlatıldı. Reaksiyonun tamamlanması için bir gece beklendikten sonra bu reaksiyon karışımı HCl'li suya döküldü, organik faz ayrıldı. Önce az HCl'li su ile sonra da saf su ile hafifçe yıkandı. Susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu, çözücü buharlaştırıldı ve vakumda iyice kurutuldu. Verim 9.2 g idi.

IR: 3450  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$ ), 1730  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{O}$ )

$\delta$	NMR	Hesaplanan	Bulunan
7.9	$-\text{C}_6\text{H}_4-$	4H	4H
3.5	$-\text{CH}_2-$	36H	35.2H
1.2	$\text{CH}_3-$	15H	14.4H

Kriyoskopi ve peroksijen analizi:

	<u>Molar ağırlığı</u>	<u>% OÖ-</u>	<u>%Peroksijen bağlanma oranı</u>
Bulunan	1419	3.84	86.8
Hesaplanan	1406	4.54	-

### 3.2.2. Oligo azoperoksiester (PAPE-600)

32 g(23,5 mmol) poliazooester (PAE-600), 7 ml(50 mmol) trietilamin diklor etan çözeltisi yukarıdaki gibi 10.35 g (51 mmol) tereftaloil çözeltisine damlatıldı. Yukarıdaki gibi bir gece karıştırıldıktan sonra 11.0 g(115 mmol) t-butil hidroperoksit ve 14 ml(100 mmol) trietil amin diklor etanda çözülüp üzerine damlatıldı. Yukarıdaki işlemler aynen uygulandıktan sonra verim 40 g idi.

$\delta$	NMR	Hesaplanan	Bulunan
7.9	$-\text{C}_6\text{H}_4-$	4H	4H
3.4	$-\text{CH}_2-$	54H	62.4H
1.1	$-\text{CH}_3$	15H	13.9H

Kriyoskopi ve peoksijen analizi:

	<u>Molar ağırlığı</u>	<u>%00-</u>	<u>%Peroksijen bağlanma oranı</u>
Bulunan	1480	2.50	71
Hesaplanan	1806	3.50	-

### 3.2.3. Oligo azoperoksiester(PAPE-1500)

40.3 g(12.8 mmol) poliazoester (PAE-1500), 5 ml(35 mmol) trietil amin ve 6,5 g(32 mmol) tereftaloil yukarıdaki gibi reaksiyona sokuldu. Üzerine 5.6 g(70 mmol) t-butyl hidroperoksit ile 10 ml (70 mmol) trietil amin diklor etanda çözülüp damlatıldı. Yukarıdaki işlemlerden sonra verim 34 g bulundu.

$\delta$	NMR	Hesaplanan	Bulunan
8.0	$-\text{C}_6\text{H}_4-$	4H	4H
3.4	$-\text{CH}_2-$	136H	138.4H
1.2	$\text{CH}_3-$	15H	15.4H

Kriyoskopi ve peroksijen analizi:

	<u>Molar ağırlığı</u>	<u>%-00-</u>	<u>%Peroksijen bağlanma oranı</u>
Bulunan	3619	1.76	99.4
Hesaplanan	3606	1.77	-

### 3.2.4. Oligo azoperoksiester(PAPE-3000)

40.4 g (65 mmol) poliazoester (PAE-3000), 3 ml(20 mmol ) trietilamin diklor etan çözeltisi, 3.31 g(16.5 mmol) tereftaloil klorür çözeltisine damlatıldı. Yukarıdaki yol izlenerek 3.6 g(40 mmol) t-butylhidroperoksit ve 5.5 ml(40

mmol) t-butilhidroperoksit ve 5.5 ml(40 mmol) trietil aminin dikloretan çözeltisi ilave edildi. Verim 13.9 gram idi.

$\delta$	NMR	Hesaplanan	Bulunan
8.2	$-\text{C}_6\text{H}_4-$	4H	4H
4.35	$-\text{CH}_2-$	272H	262.4H
1.95	$\text{CH}_3-$	15H	16.4H

Kriyoskopi ve peroksijen değerleri:

	<u>Molar ağırlığı</u>	<u>%-00-</u>	<u>%-00-bağlanma oranı</u>
Bulunan	6100	0.96	98
Hesaplanan	6606	0,98	-

Oligo azoperoksiesterlerin (PAPE-400, PAPE-600, PAPE-1500, PAPE-3000) karakterizasyon sonuçları, poliazoesterlerin yüksek oranda (%71-99) hidroperoksitle reaksiyona girdiğini, özellikle PAPE-1500 ve PAPE-3000 için reaksiyonların hemen hemen %100 gerçekleştiğini görmekteyiz. Peroksijen sonuçlarının PAPE-1500 ve PAPE-3000 için teorik değerle böylesine uyum içinde olması nedeniyle bu iki örnek için mikroanaliz sonuçları Liverpool Üniversitesi, Donnan Laboratuvarlarında aldırılmıştır.

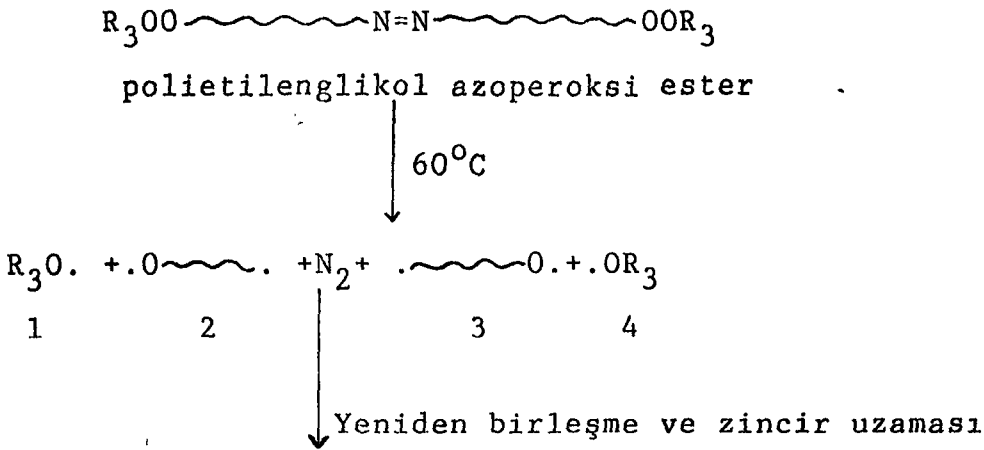
<u>PAPE-1500</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>PAPE-3000</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	55.24	8.59	0.78	Hesaplanan	54.50	8.81	0.42
Bulunan	53.95	8.42	0.82	Bulunan	54.85	7.62	0.26

Poli azoesterlerin polietilen glikollerine ait hidroksil uçlarının çok yüksek oranda hidroperoksitleştirilmesinin güçlüğü literatürde zikredilmektedir(Ladousse ve diğ.,1979; Van Beylen ve Smets, 1963). Bu çalışmada elde edilen PAPE-400 ve PAPE-600 başlatıcıların % 71-87 oranında peroksitleştirildiği PAPE-1500 ve PAPE-3000 in hemen hemen tamamen peroksitleştirildiği bulunmuştur.

### 3.3. polimerleşme Deneyleri Sonuçları

#### 3.3.1. 60°C'de Stiren-Polietilenglikol Aktif Blok Kopolimerlerinin Sentezi

2.3.2.'de anlatıldığı şekilde 60°C'de polietilen glikol azoperoksiesterlerle stiren polimerleştirilerek polietilen glikol-polistiren aktif blok kopolimerleri elde edildi. Azo ve peroksi gruplarının farklı termal bozunma özelliği azo gruplarının daha düşük sıcaklıkta (60°C'de) bozunduğunu göstermektedir (Piirma ve Chou, 1979). Bu düşünceden hareketle 60°C'de yaptığımız polimerleşme deneylerinde başlatıcımızdaki azo grubunun bozunarak peroksi gruplarının ise bozunmadan polimere bağlandığını gözledik. Ancak azo gruplarının yanında peroksijen gruplarının hiç bozunmadığını ileri sürmek mümkün değildi. Bunu açıklamak için yaptığımız deney sonuçları Tablo III endişemizi doğrulamaktadır. 3.5 saatlik bozunma sürelerinden sonra azoperoksi esterlerde hemen hemen hiç veya çok az miktarda peroksit grubunun gözlenmesi 60°C'de azo ve peroksi gruplarının beraberce bozunduğunu ortaya koyar. Ayrıca bozunma ürünlerinin molekül ağırlıklarında 2 veya 3 katı bulunması da peroksijen gruplarının da parçalandığını doğrulamaktadır. Bu sonuçlara göre bozunma mekanizması aşağıdaki gibi verilebilir:

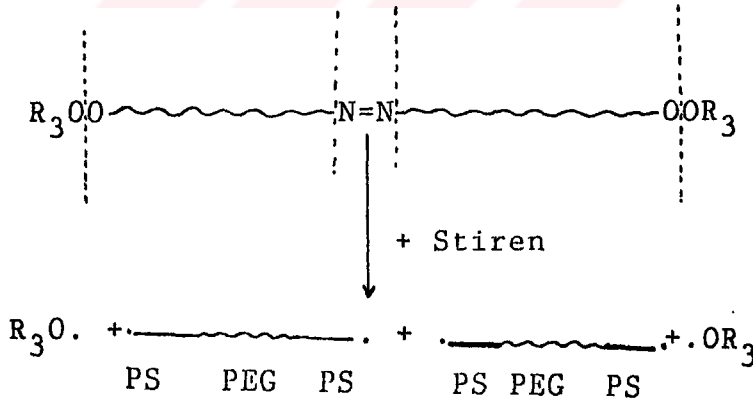


2 veya 3 nolu çift radikal uçla parçalar aynen kondensasyon polimerizasyonunda olduğu gibi ard arda bağlanarak zincir uzaması oluşturduğu gözlenmektedir.

Piirma ve Chou'nun ileri sürdüğü gibi bu bozunma esnasında azo gruplarının öncelikle ve daha hızlı bozunduğu Tablo VI'daki sonuçlarımızca da doğrulanmaktadır. 60°C'de stiren polimerizasyonu sonucunda elde edilen aktif blok kopolimerlerdeki peroksijen miktarı 0.28-0.50 arasında değişmektedir. Böylece elde edilen aktif polistiren-poli etilen glikol blok kopolimerlerinin diğer bir monomeri polimerleştirmesinden triblok kopolimerler elde edilebilir (Hazer, 1987; Hazer ve Baysal, 1986; Zherebin ve diğ., 1974). Ayrıca Tablo IV'de poliazoperoksi başlatıcılarındaki polietilen glikol bloklarının molekül ağırlığı arttıkça polimerizasyon yüzde verimi azalmaktadır.

### 3.3.2. 80°C'de Triblok Kopolimerlerin Hazırlanması

Poliazooester-600 ve Poliazooester-1500 başlatıcılarla 80°C'de stirenin polimerizasyonu gerçekleştirildi. Tablo V'de toplanan sonuçlarda yaklaşık 4 saatlik polimerizasyon sonucunda ele geçen triblok kopolimerlerde peroksijen gruplarının bulunmaması yapının ABA tipi blok kopolimer şeklinde olduğunu gösterir. Bu durum aşağıdaki şema ile açıklanabilir:



Polistiren radikalleri birleşme ile sonlanmaya uğradığından burada oluşan triblok kopolimerlerinin birbiriyle birleşerek çok bloklu kopolimerlere dönüşmesi mümkündür. Nitekim Tablo IV'de 60°C'de elde edilen polimerlerin intrinsek viskoziteleri sadece 0.11-0.20 arasında değişirken



80°C'de 0.70 civarında olması polistiren radikallerinin birleşme ile sonlanarak çok bloklu ve yüksek molekül ağırlıklı ABABA tipi kopolimerleri oluşturduğunu gösterir.

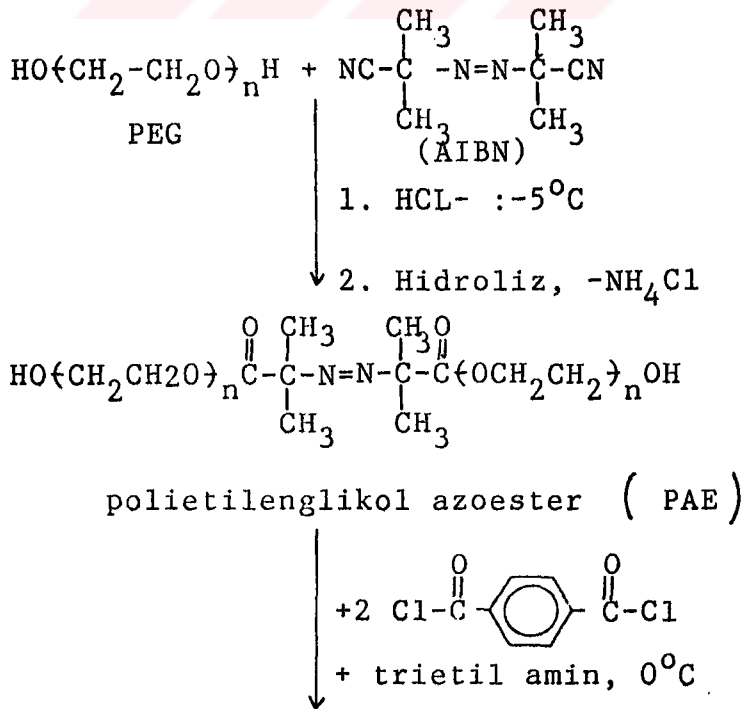
### 3.3.3. Aktif PS-PEG Blok Kopolimerleri ile Metil Metakrilatın 80°C'deki Polimerizasyonu

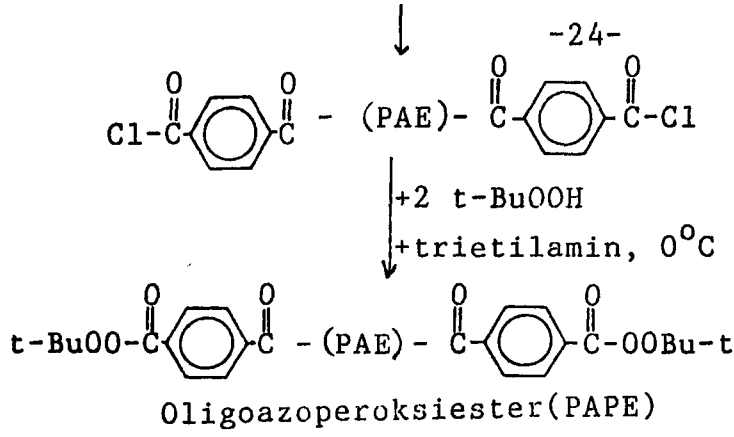
Tablo IV'de görülen aktif blok kopolimerler yapılarında peroksijen grubu içerdikleri için metil metakrilatın 80°C'deki polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanıldılar. Tablo VI'da toplanan polimerizasyon sonuçlarından 50-90 dakika gibi kısa polimerizasyon sürelerinde % 90'ın üzerinde dönüşümlerle çok bloklu kopolimerler sentez edilmiştir. Başlangıçta katılan aktif PS-PEG blok kopolimerlerinin miktarından hesaplanan çok bloklu kopolimerlerdeki PS yüzdeleri ile IR spektrumu ile bulunan PS yüzdeleri uyum içerisinde olmaktadır. Bu yolla istenilen PS, PMMA bileşimlerine sahip çok bloklu kopolimerlerin elde edilmesi başarıyla mümkün olabilir.

## BÖLÜM 4

### TARTIŞMA VE SONUÇ

Farklı termal parçalanma davranışına sahip oluşlarından dolayı peroksi ve azo grupları taşıyan başlatıcılar blok kopolimer sentezinde başarıyla kullanılmaktadır. Bu çalışmada 400, 600, 1500, 3000 molekül ağırlıklı polietilen glikollerle AIBN'den hazırlanan azoesterler tereftaloil klorürle önce asit klorürleri haline dönüştürüldü. Daha sonra ise t-butil hidroperoksitle uçlarına peroksijen grupları bağlandı. Oligoazoperoksiesterlerin elde edilmiş reaksiyonları aşağıdaki gibi gösterilebilir:

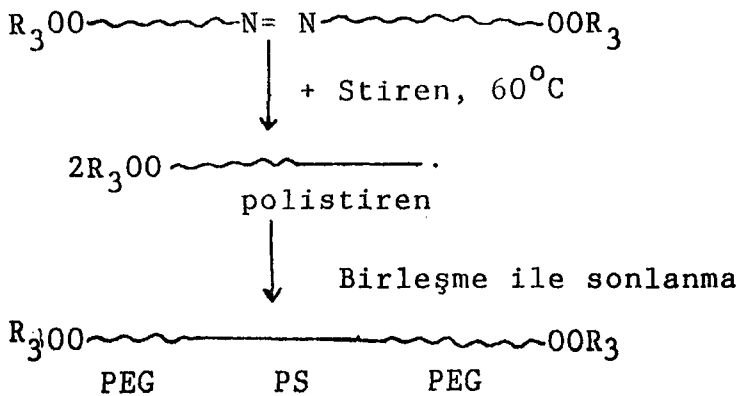




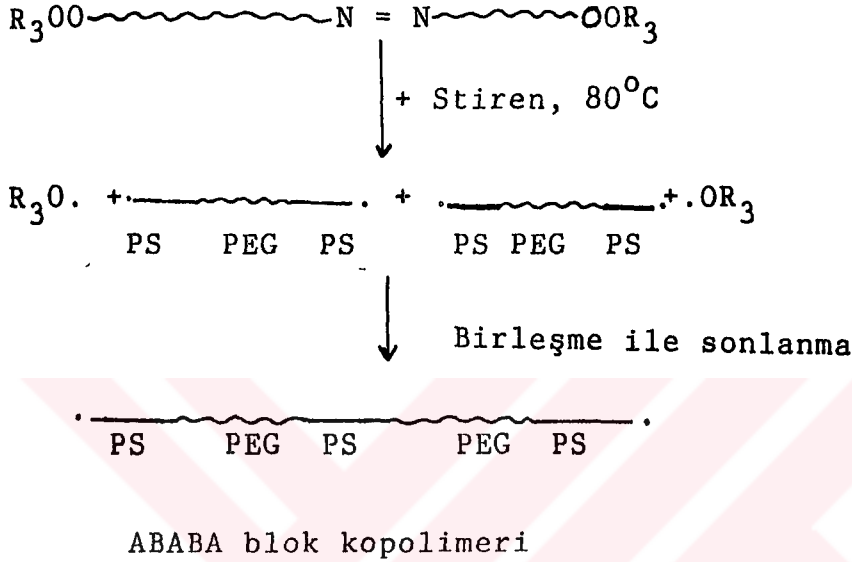
Tablo I'de iki adımda gerçekleşen azoperoksiesterlerin eldesiyle ilgili sonuçlar toplanmıştır. Ürünler yüksek verimle oluşmaktadır. Ancak PAPE-1500 ve PAPE-3000 durumunda suda çok çözündüklerinden ürün düşük verimle gerçekleşir.

Elde edilen başlatıcılarda molekül ağırlığı peroksijen analizi, IR ve NMR spektrumları ile karakterizasyon yapıldı. Gerek IR sonuçları, gerek peroksijen değerleri ve diğer sonuçlar elde ettiğimiz maddelerin düşündüğümüz yapıda olduğunu ispatladı. Tablo II'deki molekül ağırlığı ve peroksijen sonuçları beklenen sonuçlarla uyum içindedir. Ancak PEG-600 ile hazırlanan oligoazoperoksi başlatıcısında peroksijen oranı oldukça düşük bulunmuştur (teorik 3.50, bulunan 2.50). Burada t-butilhidroperoksitle reaksiyonun düşük oranda gerçekleştiği (% 75 oranında) söylenebilir (Ladousse ve diğ., 1979; Van Beylen and Smets, 1963).

Oligoazoperoksi başlatıcılarında  $60^\circ\text{C}$ 'deki polimerizasyonda azo grupları yüksek oranda parçalanarak polimerizasyonu gerçekleştirir.



ABA tipi blok kopolimerleri elde edilir. Bu başlatıcıların 80°C'deki polimerizasyonunda ise aşağıdaki mekanizmaya göre  $\langle AB \rangle_n$  çok bloklu kopolimerler elde edilir. Tablo V'de elde edilen PS-PEG blok kopolimerlerinin Tablo IV'de 60°C'de elde edilenlerden daha yüksek molekül ağırlıklı blok kopolimerler elde edilmesi bu tezimizi doğrulamaktadır:



Şekil: 3,4,5 sırasıyla PAPE-1500, Tablo V'deki 2 nolu PS-PEG-1500 blok kopolimer, Tablo VI'daki PS-PEG-PMMA blok kopolimerlerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Her üç spektrumdaki 3450  $\text{cm}^{-1}$ deki ester grubu blok kopolimere ait spektrumdaki 1730 ve 1600  $\text{cm}^{-1}$ deki karbonil ve fenilpikleri makromolekül yapılarını doğrulamaktadır.

Tablo VI'da, aktif polimerlerden 80°C'de elde edilen blok kopolimer sonuçları toplanmıştır. Başlangıçta kullanılan aktif PS-PEG'lere rağmen sonuçta elde edilen polimerlerin intrinsik viskozitelerinin yüksekoluşu blok kopolimerizasyonun gerçekleştiğinin ayrıca bir ispatı olmaktadır.

Bu çalışmada elde edilen polietilenglikol azoperoksi-esterlerinin serbest radikal yolla blok kopolimer sentezi için kısa polimerizasyon sürelerinde istenen bileşimde blok kopolimer hazırlanmasında uygun bir başlatıcı olduğu sonucuna

varılmaktadır. Blok kopolimerlerin serbest radikal yolla sentezinde homopolimerlerin oluşumu kaçınılmazdır. Blok kopolimer yanında oluşan homopolimer miktarının tayini ve blok kopolimerlerin yapı analizinin ileriki çalışmalarımızda yapılması planlanmaktadır.



Tablo 1: Polietilenglikolazo peroksiesterlerin sentezi

No	Polietilenglikol azoperoksiester	I. Adım				II. Adım		
		Poliazoester		Tereftaloil klorür	Trietil amin	t-BuOOH	Trietil amin	Ürün (g)
		gram	molx10 <sup>3</sup>	Molx10 <sup>3</sup>	molx10 <sup>3</sup>	molx10 <sup>3</sup>	molx10 <sup>3</sup>	
1	PAPE-400	16.8	17.0	37.0	40	85	80	19.2
2	PAPE-600	32.0	23.5	50.0	50	115	100	40.0
3	PAPE-1500	40.3	12.8	32.0	35	70	70	34.0
4	PAPE-3000	40.4	6.5	16.5	20	40	40	13.9

Tablo2: Polietilenglikolazoperoksi esterlerin karakterizasyonu

Başlatıcı	$\bar{M}_n$		%100-	
	Teorik	Bulunan	Teorik	Bulunan
PAPE-400	1406	1419	4.54	3.94
PAPE-600	1806	1480	3.50	2.50
PAPE-1500	3606	3619	1.77	1.76
PAPE-3000	6606	6100	0.99	0.96

Tablo III :Polietilenglikolazoperoksiesterlerin 60°C'de bozunmaları  
(0.5g PAPE/5ml benzen çözeltileri, bozunma süresi :3.5 saat)

No	Başlatıcı	Bozunma öncesi		Bozunma sonrası	
		Mn	% -00-	Mn	% -00-
1	PAPE-400	1419	3.94	3042	0.25
2	PAPE-600	1480	2.50	5096	0.30
3	PAPE-1500	3619	1.71	>6000	0.00



Tablo IV: Polietilenglikol azoperoksiesterlerle stirenin 60°C'deki polimerizasyonu

Aktif Blok kopolimer	Başlatıcılar		Polim. süresi, dak	Ürünler			
	Tipi	Konsantrasyon % w/w		% Dönüşüm	$[\eta]$ , dl/g	% -00- % PS	
PS-PEG-400	PAPE-400	24.7	200	41	0.19	0.50	91.3
PS-PEG-600	PAPE-600	29.3	200	39	0.11	0.28	69.4
PS-PEG-1500	PAPE-1500	27.0	180	22	0.20	0.32	79.4
PS-PEG-3000	PAPE-3000	17.3	210	16	0.11	0.32	75.6

\* Viskozite ölçmeleri 30°C'de  $\text{CHCl}_3$  içinde yapıldı.

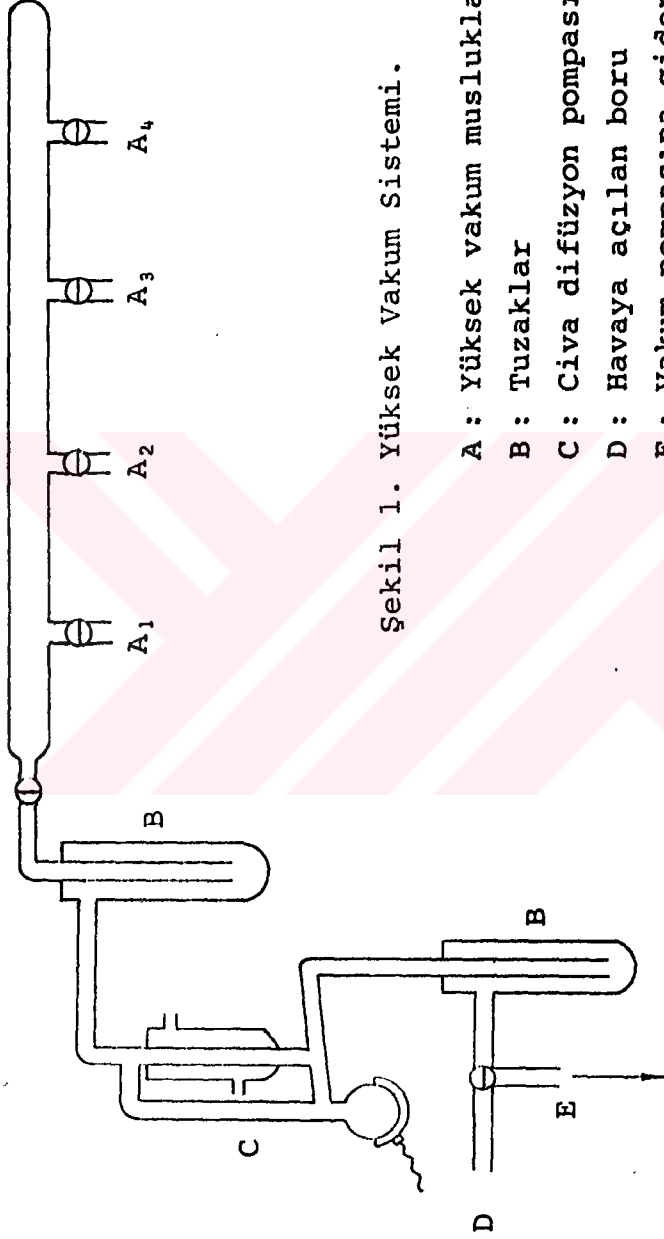
Tablo V: Polietilenglikolazoperoksiesterlerle stirenin 80°C'deki polimerizasyonu

Blok kopolimer	Başlatıcılar		Polimerizasyon süresi, dak	Ürünler			
	Tipi	Konsantrasyon %, W/W		% Dönüşüm	[ $\eta$ ] dl/g	%-00-	%PS
PS-PEG-1	PAPE-600	19.2	170	85	0.72	0.0	86
PS-PEG-2	PAPE-1500	21.8	175	86	0.74	0.0	84

Tablo VI: Aktif PS-PEG blok kopolimerleri ile 80°C'de MMA'ın polimerizasyonu

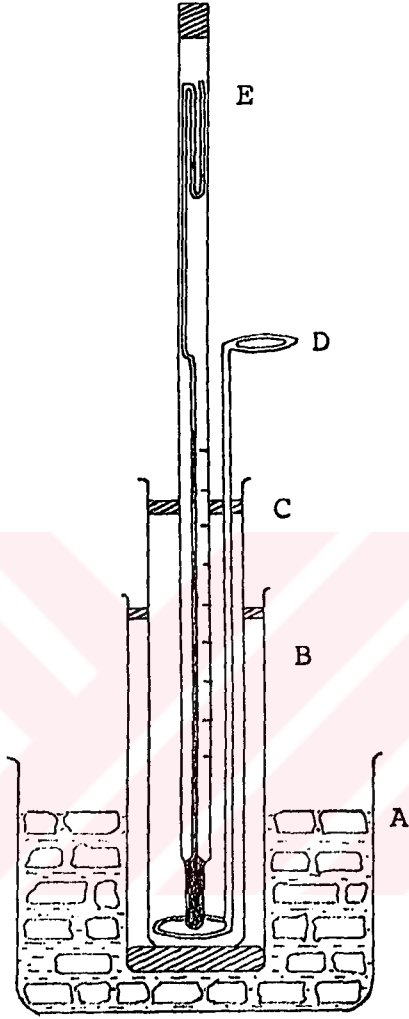
Blok kopolimer	Başlatıcı		Polim. süresi dak.	Ürün			
	[ $\eta$ ] <sup>*</sup> , dl/g	Konsant. %, w/w		%-00-	% Dönüşüm	[ $\eta$ ] <sup>*</sup> , dl/g	%-00-
PS-PEG-PMMA-1	0.19	45.9	50	93	1.10	0.00	21.2
PS-PEG-PMMA-2	0.11	56.8	80	98	1.28	0.00	23.6
PS-PEG-PMMA-3	0.20	50.0	90	97	1.15	0.00	17.5

\* 30°C'de CHCl<sub>3</sub> içinde ölçüldü.



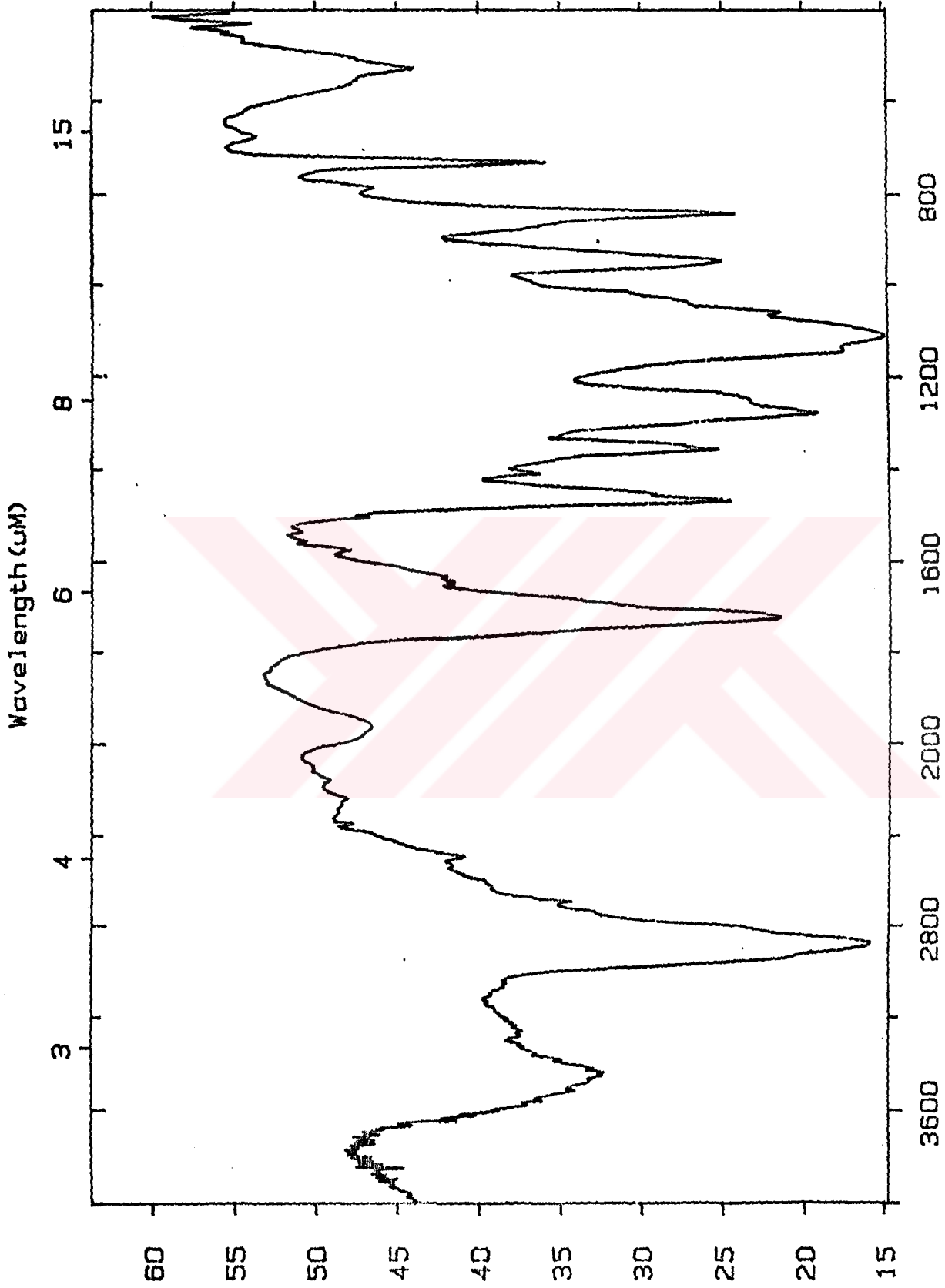
Şekil 1. Yüksek Vakum Sistemi.

- A : Yüksek vakum muslukları
- B : Tuzaklar
- C : Civa difüzyon pompası
- D : Havaya açılan boru
- E : Vakum pompasına giden boru

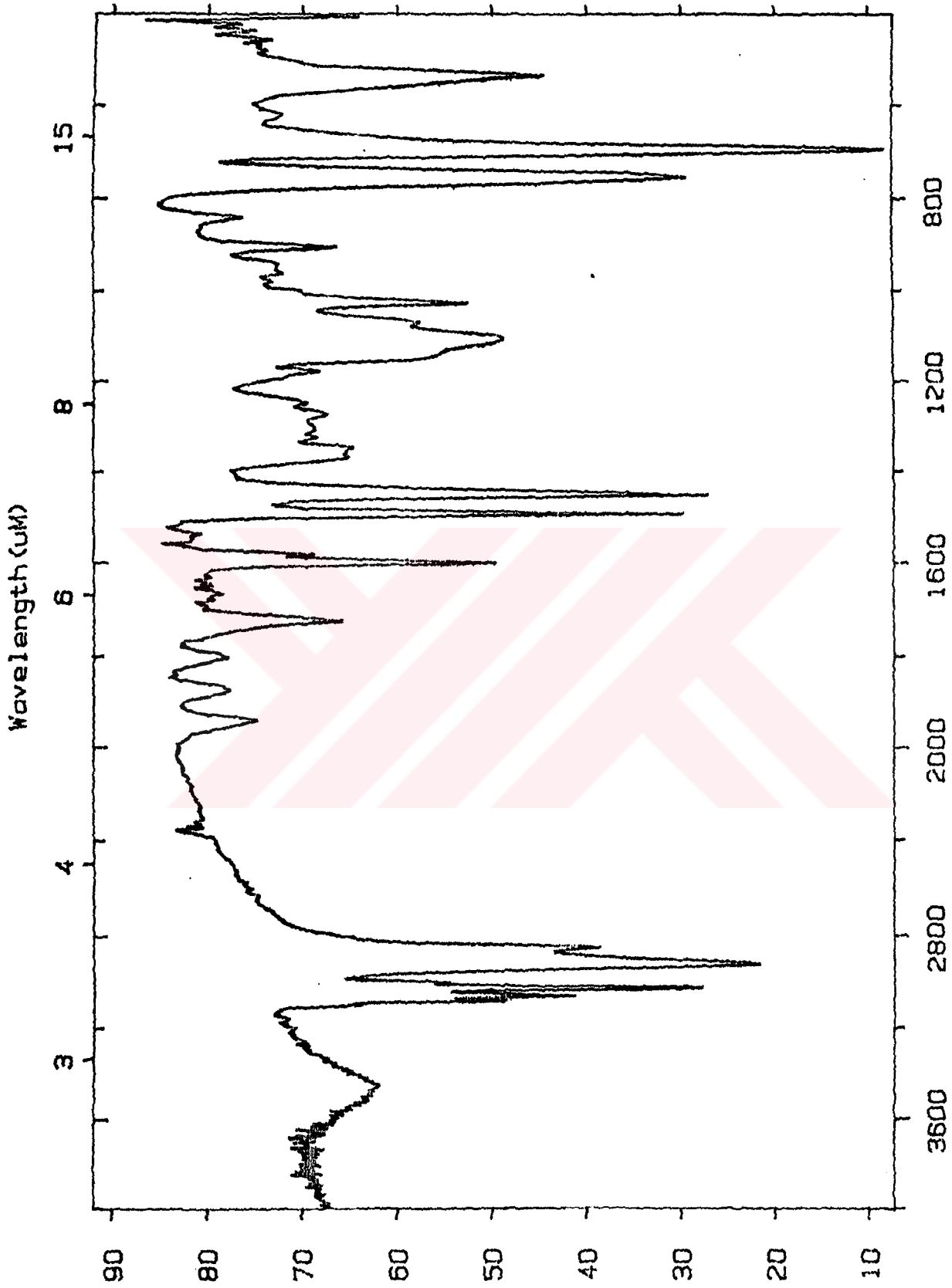


Şekil 2. Kriyoskopi düzeneği.

- A : Kristalizuvar
- B : Hava ceketı
- C : Nümune tüpü
- D : Karıştırıcı cam ubuk
- E : Beckmann Termometresi

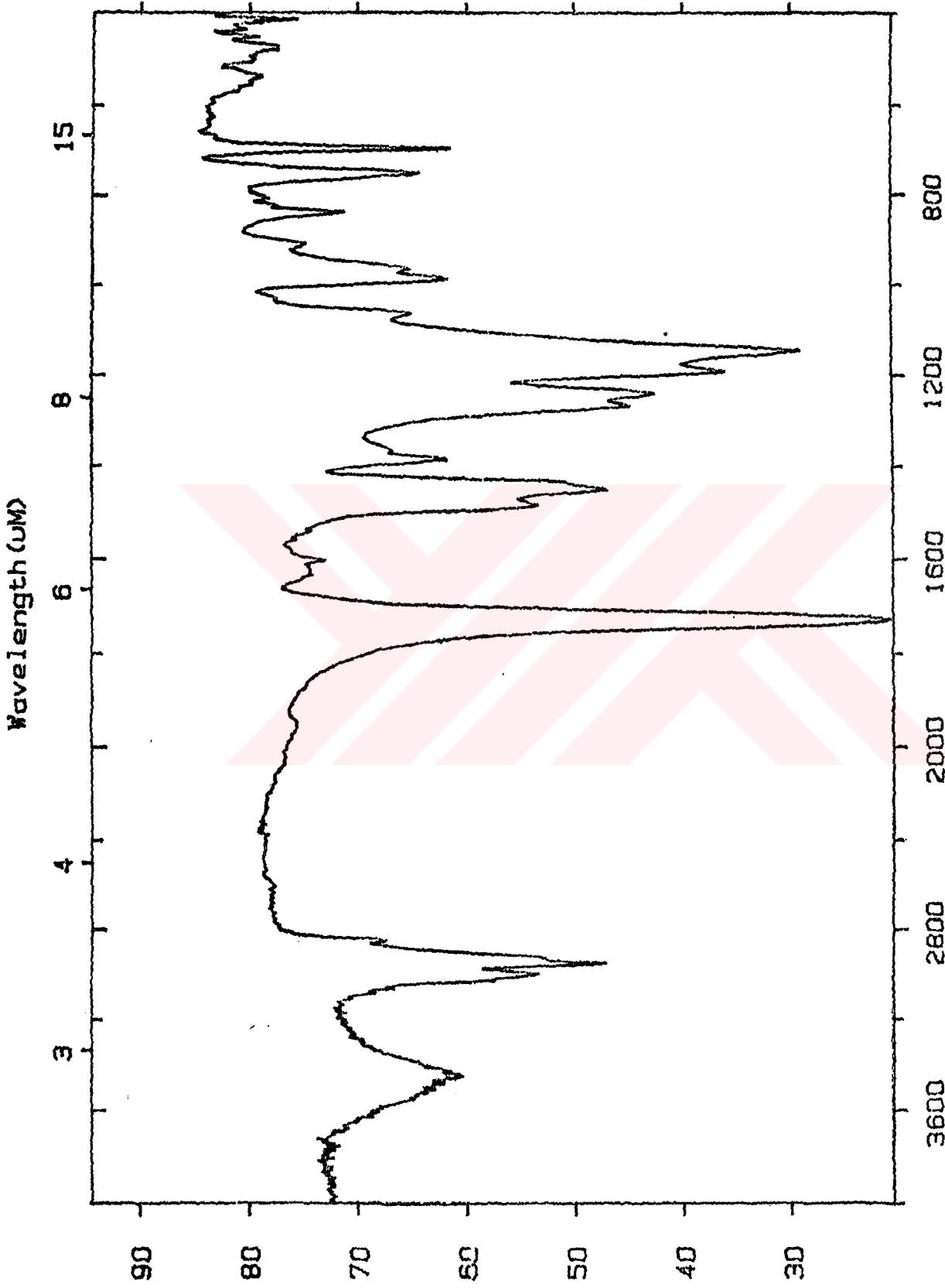


Şekil 3: Oligoazoperoksiester (PAPE-1500)'ün IR Spektrumu



Şekil 4: 80°C'de PS-PEG-1500 Blok Kopolimerinin IR Spektrumu

Z T R O S M I T F O R C E



Şekil 5: 80°C'de PS-PEG-1500-PMMA Blok Kopolimerinin  
IR Spektrumu

T r a n s m i t t a n c e



## KAYNAKLAR

- Baysal B.M., Short W.T. and Tobolsky A.V., "Synthesis and Characterization of Some New Polymeric Peroxycarbamates", J.Polym. Sci. A-1, 10, 909-919(1972)
- Berger, G., Levy M. and Vofsi D., "Mutual Termination of Anionic and Cationic "Living" polymers", J.Holym. Sci.Polym.Lett.Ed.4, 183-191(1966)
- Beylen M.Van and Smets G., "Kinetics of Block Polymerizations" Makromol.Chem.69, 140-153(1963)
- Billod J.P., Douy A. and Gallod B., "Synthesis and Structural Study of Block Copolymers with a Hydrophobic Polyvinyl Block and a Hydrophilic Polypeptide Block Copolymers: Polystyrene/Poly(L-Iysine) and Polybutadiene/Poly(L-ysine)". Makromol.Chem.177, 1889 (1976)
- Brandrup J. and Immergut E.H., (Eds.) "Polymer Handbook" Interscience, N.Y.(1975) s: IV-17.
- Doi Y. and Ueki S., "Block Copolymerization of Propylene and Ethylene with the Living" Coordination Catalyst:  $V(\text{acetylacetonate})_3/Al(C_2H_5)_2Cl/\text{Anisole}$  "Makromol. Chem Rapid.Commun.3, 225-229<sup>2</sup>(1982)
- Druyfuss M.P. and Dreyfuss P., "A 'Living' Polymer After Cationic Initiation", polymer, 6, 93-95 (1965)
- Gunesin B.Z. and Piirma I., "Block Copolymers Obtained by Free Radical Mechanism. II. Butyl Acrylate and Methyl Methacrylate", J.Appl. Polym. Sci. 26. 3103-3115 (1981)
- Hazer B., "Multiblock Copolymers by polymeric Initiators via Free Radical Mechanism", Angew.Makromol.Chem.129, 31-41 (1985)
- Hazer B. and Baysal B.M., "Preparation of Block Copolymers Using a New Polymeric Peroxycarbomate", Polymer, 27, 961-968 (1986)
- Hazer B., "Polymerization of Vinyl Monomers by a New Oligoperoxide: Oligo(adipoyl)-5-peroxy 2,5-dimethyl hexane)", J.polym.Sci.Polym.Chem.Ed.25, (1987)
- Hazer B., "Synthesis of and Characterization of Block Copolymers" Encyclopedia of Engineering Materials, N. P. Cheremisinoff(ed.) Marcel Dekker Publ. s: 1-55 (Yayına gönderildi)

- Kennedy J.P. and Melby E.G., "Block and Graft Copolymers by Selective Cationic Initiation. II. Synthesis and Characterization of Styrene-Isobutylene Block Copolymers by Use of Chlorobrominated Alkanes", *J. Polym. Sci.* 13, 29-37 (1975)
- Ladousse A., Filliatre C., Maillard B., Manigand C. et Villenave J.J., "Amorceurs Radicalaires Fonctionnels-3. Obtention de Copolymères Polystyrène-Polyoxyéthylène-glycol à l'aide de Macroamorceurs du Type di-Percarbonates", *Eur. Polym. J.* 15, 987-992 (1979)
- Laverty J.J. and Gardlund Z.G., "Poly (Vinylchloride)-Poly (ethylene oxide) Block Copolymers: Synthesis and Characterization", *J. Polym. Sci.* 15, 2001-2011 (1977)
- Otsu T. and Yoshida M., "Efficient Synthesis of two or Multicomponent Block Copolymers Through Living Radical Polymerization with Polymeric Photoinitiators", *Polym. Bull.* 7, 197-203 (1982)
- Piirma I. and Chou L.H., "Block Copolymers Obtained by Free-Radical Mechanism. I. Methyl Methacrylate and Styrene", *J. Appl. Polym. Sci.* 24, 2051-2070 (1979)
- Shaikh A.S., Dumitriu S., Comanita E. and Simionescu C.I., "Bifunctional Initiators. 3. Synthesis of Poly (Methyl Methacrylate-*b*-Styrene) and Poly (Methyl Methacrylate-*b*-Acrylonitrile) Block Copolymers", *Polym. Bull.* 3, 363-368 (1980)
- Szwarc M., Levy M. and Milkovich R., "Polymerization Initiated by Electron Transfer to Monomer. A New Method of Formation of Block Copolymers", *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2656-2657 (1956)
- Tobolsky A.V. and Mesrobian R.B., "Organic Peroxides", s. 53, Wiley, New York (1954)
- Tsvetkov N.S. and Markovskaya R.F., "High Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate in the Presence of Polymeric Peroxides", *Vysokomol. Soed.* 7: 1, 169-176 (1965)
- Ueda A. and Nagai S., "Block Copolymers Derived from Azobiscyanopentanoic Acid. VI. Synthesis of a Polyethylene glycol-Polystyrene Block Copolymer", *J. Polym. Sci. A*, 24, 405-418 (1986)
- Walz R., Bömer B. and Hetz W., "Monomeric and polymeric Azoinitiators", *Makromol. Chem.* 178, 2527-2534 (1977)

Yamazaki N., Matsumoto M. and Higashi F., "Studies on Reactions of the N-Phosponium Salts of Pyridines. XIV. Wholly Aromatic Polyamides by the Direct Polycondensation Reaction by Using Phosphites in the Presence of Metal Salts", J. Polym. Sci. 13, 1373-1380 (1975)

Zherebin Yu.L., Ivanchev S.S. and Domareva N.M., "Preparation of Block Copolymers Using Oligoperoxide Initiators Containing Peroxide Groups of Different Heat Stabilities", Vysokomol. Soed. A 16, 893-901 (1974)



## ÖZGEÇMİŞ

1960 yılında Trabzon'un Yomra İlçesinde doğdu. İlk ve ortaokulu Yomra'da okudu. Lise tahsilini Trabzon'da Trabzon Lisesi'nde tamamladı. 1981'de 19 Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya-Fizik bölümüne girdi. 1983'de yatay geçiş yoluyla Karadeniz Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Fen bilimleri Eğitimi Bölümü Kimya Öğretmenliği Anabilim Dalı'na kayıt yaptırdı. 1984-85 döneminde Kimya öğretmeni olarak mezun oldu. Aynı yıl Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde Yüksek Lisansa başladı. 1986 yılında Eğitim Fakültesi Kimya Anabilim Dalında açılan Araştırma Görevliliği imtihanını kazandı. Halen bu görevi sürdürmektedir.

T. C.  
Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi