

**SİLOKSAN VE KETONİK REÇİNE İÇEREN BEŞ BLOKLU
KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

TEZ YÜKSEK LİSANS ENSTİTÜSÜ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Kimyager Hüseyin YALÇINKAYA
(509960035011)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Aralık 1999
Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Aralık 1999**

98391

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Nurseli UYANIK

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Ahmet AKAR

Prof.Dr. Hüseyin YILDIRIM

N. Uyanık.
Ahmet
Hüseyin

ÖNSÖZ

Bilimin altın çağını yaşadığı şu günlerde, devamlı gelişen polimer teknolojisine ufak bir katkıda bulunabilmek için yaptığım bu çalışma umarım meslektaşlarım için bir ışık kaynağı olur.

Bu çalışmayı yaparken ve yüksek lisans öğrenimim boyunca maddi ve manevi her konuda desteğini esirgemeyen, ufkumu genişleten ve beni yönlendiren değerli hocam **Prof. Dr. Nurseli UYANIK**'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımda bana yardımcı olan değerli hocam **Doç. Dr. Nilgün KIZILCAN**'a, her konuda tecrübesine baş vurduğum hocam **Mustafa ÖZDEMİR**'e, Fiziksel Kimya Ana Bilim dalının kıymetli tüm öğretim görevlilerine ayrıca her zaman bize yardımcı olmaya çalışan **Ali Ekber Özen**'e teşekkür ederim.

Bütün üniversite öğrenimim boyunca daima bütün zorlukları beraberce aştığımız değerli arkadaşım, manevi kardeşim ve meslektaşım **Yalçın YILDIZ**'a, her türlü konuda benden yardımını hiçbir zaman esirgemeyen, yılların eskitemediği dostluğundan dolayı can kardeşim **Metin ERTÜRK**'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, beni bu günlere getiren çok sevdiğim **Annem** ve **Babama**, ayrıca daima bana destek olan **Kardeşlerime** sonsuz şükranlarımı sunarım.

Bütün üniversite öğrenimim boyunca her zaman yanımda olan, beni her konuda destekleyen, maddi ve manevi desteğini hiç bir zaman esirgemeyen, hayat arkadaşım, değerli eşim **Gülcan YALÇINKAYA**'ya tüm kalbimle teşekkür ederim.

Aralık, 1999

Saygılarımla
Hüseyin YALÇINKAYA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
ÖZET.....	v
SUMMARY.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK KISIM	4
2.1. Polimerizasyon Sistemleri	4
2.2. Polimerizasyon Yöntemleri	4
2.2.1. Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyon	4
2.2.2. Katılma Polimerizasyonu	5
2.2.2.1. İyonik Polimerizasyon	5
2.2.2.2. Serbest Radikal Polimerizasyonu	6
2.2.3. Kopolimerler	6
2.2.3.1. Rastgele Kopolimerler	6
2.2.3.2. Ardarda Kopolimerler	7
2.2.3.3. Graft Kopolimerler	7
2.2.3.4. Blok Kopolimerler	7
2.3. Polimerizasyon Reaksiyonları	8
2.3.1. Polimer Zincirine Bağlı Bulunan Yan ve Uç Fonksiyonel Grupların Verebileceği Reaksiyonlar	8
2.3.2. Polimer Zincirinin Kendisinin Verebileceği Reaksiyonlar	9
2.3.3. Peroksikarbamatlar.....	9
2.4. Ketonik Reçineler ve Asetofenon-Formaldehit Reçinesi	11
2.5. Silikonlar ve Polisiloksan İçeren Kopolimerler	12
2.6. Poli(vinil piroldininon) ve Kopolimerleri	15
2.7. Stiren ve Kopolimerleri	17
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	19
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	19
3.1.1. Poli(dimetil siloksan) Prepolimeri (PDMS-OH)	19
3.1.2. Asetofenon-Formaldehit Reçinesi (AF)	19
3.1.3. N-Vinil-2-Pirolidinon (VP)	20
3.1.4. Stiren	20
3.1.5. İzoforon Diizosiyanat (IPDI)	20
3.1.6. t-Butil Hidroperoksit	20
3.1.7. Dibutil Kalay Dilaurat	21
3.1.8. Dikloroetan, n-Hekzan, Dibutiamin, İzopropil Alkol, Etanol, Buzlu Asetik Asit, Hidroklorik Asit, Sodyum Tiyosülfat, Potasyum İyodür, Metanol, 1-4-Butandiol, Etil Asetat, Asetonitril, Destile-Deiyonize Su.....	21
3.1.9. Azot Gazı	21
3.2. Kullanılan Aletler	21

3.2.1.	Yüksek Vakum Sistemi	21
3.2.2.	Sabit Sıcaklık Banyosu	21
3.2.3.	FTIR Spektrofotometresi	21
3.2.4.	Viskozimetre.....	22
3.2.5.	Jel Geçirgenlik Kromatografisi.....	22
3.3.	DeneySEL Yöntem	23
3.3.1.	Asetofenon-Formaldehit Reçinesini	23
3.3.2.	Kopolimerizasyon Deneylerinin Aşamalı Yürütülmesi	23
3.3.2.1.	Kopolimerizasyon Deneylerinin Birinci Aşaması	24
3.3.2.1.1.	Asetofenon-Formaldehit Reçinesinin Molekül Ağırlığı Büyüyen Reaksiyonu	24
3.3.2.2.	Kopolimerizasyon Deneylerinin İkinci Aşaması	25
3.3.2.3.	Kopolimerizasyon Deneylerinin Üçüncü Aşaması	26
3.3.2.4.	Kopolimerizasyon Deneylerinin Dördüncü Aşaması	26
3.3.2.5.	Kopolimerizasyon Deneylerinin Beşinci Aşaması	27
3.3.2.5.1.	VP'nin Serbest Radikalik Polimerizasyonu	27
3.3.2.5.1.	Stirenin Serbest Radikalik Polimerizasyonu	28
3.3.3.	Kopolimerizasyon Deneylerinin Ara ve Son Ürünlerinin Fizikokimyasal Karakterizasyonu.....	29
3.3.3.1.	İzosiyanat Analizi	29
3.3.3.2.	Peroksijen Analizi	29
3.3.3.3.	İnfrared Analizi	30
3.3.4.	Kopolimerlerin Molekül Ağırlığı Tayini.....	30
3.3.4.1	Viskozimetrik Yöntem.....	30
3.3.4.	Jel Geçirgenlik Kromatografisi	31
4.	DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI	32
4.1.	Asetofenon - Formaldehit Reçinesinin Molekül Ağırlığı Büyüyen Reaksiyonları.....	32
4.2.	PDMS'in AFR ile Molekül Ağırlığı Korunan Reaksiyonu ...	33
4.3.	Diizosiyanat Sonlu PDMS-AFR-PDMS'lerin Hazırlanması...	33
4.4.	Makro Başlatıcı Sentezi.....	34
4.5.	Blok Kopolimerlerin Hazırlanması	34
	KAYNAKLAR	38
	EK.A. DENEY SONUÇLARIYLA İLGİLİ TABLO ve ŞEKİLLER	45
	ÖZGEÇMİŞ	63

SİLOKSAN VE KETONİK REÇİNE İÇEREN BEŞ BLOKLU KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Fonksiyonel uç grup içeren oligomerlerden sentezlenen blok kopolimerler hakkında yapılan ilk çalışmalar 30 yıl öncesine dayanmaktadır.

Bu tip sentezlerde, dioller, diizosiyanatlar, hidroperoksitler, oksitler, azo bileşikleri gibi fonksiyonel grup içeren prepolimerler kullanılır ve bunlardan hazırlanan makro başlatıcılar vinil monomerlerinin polimerizasyonunda kullanılmaktadır.

Bazı homopolimer birbiri içerisinde çok iyi karışmadığından direnci düşük malzemenin elde edilmesine neden olabilir. Blok ve graft kopolimerlerde bloklar birbirine kovalent bağlarla bağlanmış olduklarından fazlar birbirlerinden ayrılmaz ve daha iyi fiziksel özellik gösterirler. Bu, blok kopolimerlerin edilmesinin nedenlerinden biridir.

Bu çalışmada, aşamalı yöntemle vinil pirolidinon(VP) ve stiren(S) kopolimerinin poli(dimetil siloksan) (PDMS) ve asetofenon-formaldehit reçinesi (AFR) ile blok kopolimeri amaçlanmıştır. Çalışmamızda, sırasıyla önce makro başlatıcılar elde edilmiş ve bu makro başlatıcılar VP ve S'nin kopolimerizasyonda kullanılmışlardır.

Sentezlenen AFR'nin makro başlatıcı haline getirilmesi dört aşamada gerçekleştirildi. İlk aşamada hidroksil sonlu AFR, bir alifatik diizosiyanat (IPDI) ile 60 °C de, kuru azot atmosferinde reaksiyona sokulmuştur. Zincir uzaması istendiğinden IPDI'ın AFR'ye mol oranı 1/1 alınmıştır. Zincir uzamasından sonra IPDI'nın fazlası ortama eklenerek prepolimerin her iki ucunda (-NCO) ile kaplanması sağlanmıştır. Reaksiyon sonunda diizosiyanat fazlasını ayırmak için ürün kuru n-hekzan ile iki kez muamele edildi. Elde edilen ürün oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu.

İkinci aşama, diizosiyanat sonlu AFR'nin PDMS ile etilen klorür çözeltisinde reaksiyona tutulmasıdır. Reaksiyon kuru azot atmosferinde, 50°C de gerçekleştirilmiştir. Zincir uzaması istenmediğinden PDMS'in diizosiyanat sonlu AFR'ye mol oranı 3 olarak alınmıştır. Oluşan ürünü saflaştırmak için kuru n-hekzan ile iki kez muamele edilerek, oda sıcaklığında vakumda kurutulmuştur.

Üçüncü aşama, 3 bloklu kopolimer olan hidroksil sonlu PDMS-AFR-PDMS'nin alifatik diizosiyanat ile kuru azot atmosferinde 60 °C de reaksiyona sokulmasıdır. zincir uzaması istenmediğinden IPDI'nın 3 bloklu kopolimere mol oranı yaklaşık 3 olarak alınmıştır. Reaksiyon sonunda diizosiyanat fazlasını ayırmak için ürün kuru n-hekzan ile iki kez muamele edildi. Elde edilen ürün oda sıcaklığında vakum

etüvünde kurutuldu. 1. ve 3. aşama sonunda elde edilen ürünlerin izosiyant yüzdeleri ve molekül ağırlıkları uç grup analizi yöntemi ile belirlenerek sonuçlar Tablo 1. de toplu olarak verilmiştir.

Son aşama, diizosiyanat sonlu PDMS-AFR-PDMS'nin t-butil hidroperoksit (t-BHP) ile reaksiyonudur. Reaksiyon kuru azot atmosferinde, oda sıcaklığında T-12 katalizörü eşliğinde karanlıkta ve 200 saatte gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun tam olarak gerçekleştirilmesi için t-BHP' in izosiyanat sonlu PDMS-AFR-PDMS'e mol oranı yaklaşık 3 olarak alınmıştır. sonuç ürünü saflaştırmak için kuru n-hekzan ile iki kez muamele edilmiş ve oda sıcaklığında vakumda kurutulmuştur.

Elde edilen makro başlatıcıların molekül ağırlığı peroksijen yüzdesinden analitik olarak belirlenmiştir. Makro başlatıcıların ve ara ürünlerin hazırlanma koşulları Tablo 1. de toplu olarak verilmiştir.

Elde edilen makro başlatıcılar vinil pirolidinonun ve stirenin polimerizasyonunda kullanılmıştır. Bunun için hesaplanan miktarda makro başlatıcı ve monomer çözücü eşliğinde bir beherde karıştırılmıştır. Monomerin tipine göre etanol (VP'li örnekler için) ve toluen (S'li örnekler için) çözücüleri kullanılmıştır. Tüplere alınan karışımlar vakum sisteminde degas edildikten sonra 60 °C de sabit sıcaklık banyosunda yeterli süre tutulmuştur. Oluşan katı ürünler çözülerek çöktürülmüştür. Oluşan ürünler oda sıcaklığında vakumda kurutulmuştur. Farklı kopolimerler için kullanılan çözücü-çöktürücü sistemleri Tablo 2. de toplu olarak verilmiştir.

DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

Bu çalışmada iki farklı molekül ağırlığındaki makro başlatıcılar kullanılarak VP ve S den toplam yedi adet kopolimer elde edilmiştir. Ara ve son ürünlerin karakterizasyonu FTIR spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. IR spektrumlarına bakıldığında 1. ve 3. aşamada diizosiyanat ile reaksiyon sonucunda (-OH) absorpsiyon piklerinin kaybolması (-NCO) ya ait karakteristik 2280 cm⁻¹ pikinin oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca ürean yapısının (-NH-C=O) karakteristik piklerinden -NH oluşumu 3340 cm⁻¹ ve 1730 cm⁻¹ de görülmektedir. 2. ve 4. aşama sonunda 2280 cm⁻¹ deki (-NCO) pikinin kaybolduğu ve 3500 cm⁻¹ de -OH pikinin oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca PDMS'e ait 1024 cm⁻¹ de Si-O, 1260 cm⁻¹ ile 800 cm⁻¹ de Si-CH₂ pikleri gözlenmiştir.

Kopolimerler ait spektrumlarında PVP/PS in karakteristik pikleri yanında makro başlatıcıların ana absorpsiyon pikleri de gözlenmiştir. Sonuç olarak makro başlatıcıların kopolimerlerde birleşmesi sonucu beş bloklu kopolimerlerin meydana geldiği gözlenmiştir.

Kopolimerlerin karakteristik özellikleri Tablo 3. de toplu olarak verilmiştir. kopolimerlerin molekül ağırlıkları intrinsik viskozite ve GPC ile belirlenmiştir. intrinsik viskoziteleri, Kop.I-PVP.1, Kop.I-PVP.2, Kop.II-PVP.1, Kop.II-PVP.3 için 25 °C de kloroform çözeltisinde, Kop.II-PVP.1, Kop.II-PVP.2, Kop.II-PVP.3 için 30 °C de metanol çözeltisinde ve Kop.I-PS.1, Kop.II-PS.1 için 25 °C de toluen çözeltisinde ölçülmüştür. Sadece Kop.I-PVP.2, Kop.I-PS.1 ve Kop.II-PS.1 THF de çözüldüğü için GPC çekilebilmiş ve molekül ağırlıkları hesaplanabilmiştir..

Tablo 1. Makro Başlatıcı Sentez Koşulları

I. Aşama Reaksiyon Koşulları								
MB No	AFR mol mik. $\times 10^3$	Başlangıç (IPDI)/(AFR) mol oranı	Zincir uzama süresi (τ), saat		τ sonunda eklenen IPDI mol miktarı $\times 10^3$	Toplam reak. süresi, saat	(-NCO) miktarı %	Deneysel Mn g/mol
			T-12 ekleden	T-12 eklendikten sonra				
I	14.06	1/1	2.0	2.5	28.12	6.0	3.33 \pm 0.02	2520 \pm 16 ^(a)
II	14.10	1/1	1.5	3.0	28.20	6.0	2.13 \pm 0.01	3940 \pm 15 ^(a)

II. Aşama Reaksiyon Koşulları						
MB No	Kullanılan PDMS'in molekül ağırlıkları g/mol	Kullanılan reçinelerin molekül ağırlıkları g/mol	(-NCO)/(-OH) mol oranı	Reaksiyon süresi saat		Mn g/mol
				T-12 ekleden	T-12 eklendikten sonra	
I	950 \pm 80	2520 \pm 16 ^(a)	1/2.94	2.0	2.5	4420 \pm 176 ^(b)
II	2500 \pm 250	3940 \pm 15 ^(a)	1/3.02	2.0	2.5	8940 \pm 516 ^(b)

III. Aşama Reaksiyon Koşulları						
MB No	Kullanılan PDMS-AFR-PDMS molekül ağırlığı g/mol	(-OH)/(-NCO) mol oranı	Reaksiyon süresi saat		İzosiyanat miktarı %	Deneysel Mn g/mol
			T-12 ekleden	T-12 eklendikten sonra		
I	4420 \pm 176 ^(b)	1/2.85	2.0	2.5	1.72 \pm 0.02	4885 \pm 496 ^(c)
II	8940 \pm 516 ^(b)	1/3.03	2.0	2.5	0.88 \pm 0.01	9545 \pm 1484 ^(c)

IV. Aşama Reaksiyon Koşulları					
MB No	Kullanılan diizosiyanat sonlu PDMS-AFR-PDMS molekül ağırlığı g/mol	(-NCO)/(-OOH) mol oranı	Reaksiyon süresi saat	Peroksijen miktarı %	Deneysel Mn g/mol
I	4885 \pm 496 ^(c)	1/3.01	240	1.26 \pm 0.01	5065 \pm 1070 ^(c)
II	9545 \pm 1484 ^(c)	1/3.02	240	0.66 \pm 0.01	9690 \pm 3260 ^(c)

^{a)} İzosiyanat yüzdesinden belirlendi.

^{b)} Teorik olarak hesaplandı.

^{c)} Peroksijen yüzdesinden belirlendi.

Tablo 2. Blok Kopolimer Sentez Koşulları

Kop. No.	MI No.	MI'nin Başlangıç Ağırlık %	VP'nin Başlangıç Ağırlık %	S'nin Başlangıç Ağırlık %	% Verim	Polimerizasyonun Çözücü-Çöktürücü sistemi
Kop.I- PVP.1	I	28.6	71.4	—	30.28	Etanol Su
Kop.I- PVP.2		16.7	83.3	—	10.00	Etanol Toluen
Kop.I- PS.1		20.8	—	79.2	37.63	Toluen Metanol-1,4-butandiol (50:50)
Kop.II- PVP.1	II	28.6	71.4	—	52.33	Etanol-Toluen Asetonitril-su (30:70)
Kop.II- PVP.2		16.6	83.4	—	51.78	Etanol Toluen
Kop.II- PVP.3		9.1	90.9	—	92.00	Etanol Etil Asetat
Kop.I- PS.1		18.8	—	81.2	72.00	Toluen Metanol

Tablo 3. Blok Kopolimerlerin Fiziksel Karakterizasyonu

Örnek No	[η]	M _v x10 ³	M _n x10 ³	M _w x10 ³	Çözünürlük							
					THF	DMSO	CHCl ₃	MeOH	Toluen	CH ₂ Cl ₂		
AF	-	-	-	1.0	1.0	s	hs	s	hs	hsl	s	
MI.I	-	-	-	-	-	i	i	i	s	s	s	
MI.II	-	-	-	-	-	i	i	s	s	s	s	
KopI-PVP.1	0.137 ^{a)}	-	28.3	-	-	s	i	s	ss	i	sl	
KopI-PVP.2	0.181 ^{a)}	-	43.7	-	106.0	153.5	s	i	s	ss	i	sl
KopI-PS.1	0.465 ^{b)}	-	44.9	-	91.2	163.2	s	i	s	i	s	sl
KopII-PVP1	0.223 ^{a)}	0.299 ^{c)}	60.5	61.8	-	-	i	s	s	s	i	sl
KopII-PVP2	-	0.583 ^{c)}	-	172.5	-	-	i	s	hs	s	i	sl
KopII-PVP3	0.358 ^{a)}	0.483 ^{c)}	126.8	129.2	-	-	i	s	s	s	i	sl
KopII-PS1	0.609 ^{b)}	-	68.1	-	121.6	217.7	s	i	s	i	s	sl
Homo PVP	-	-	-	-	-	-	i	i	s	s	i	s
Homo PS	-	-	-	-	-	-	s	i	s	i	s	s

^{a)} 25 °C de kloroformda ölçülen viskozite. [η]=1.94x10⁻⁴.M_v^{0.64} dL/gr

^{b)} 25 °C de toluende ölçülen viskozite. [η]=4.4x10⁻⁴.M_v^{0.65} dL/gr

^{c)} 30 °C de metanolde ölçülen viskozite. [η]=2.3x10⁻⁴.M_v^{0.65} dL/gr

i: Çözünmüyor ; sl: zor çözünüyor ; hsl: sıcakta zor çözünüyor ; hs: sıcakta çözünüyor ; s: çözünüyor
Çözünürlük deneyleri 20mg/2ml de yapıldı

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FIVE-BLOCK COPOLYMERS CONTAINING SILOXANE AND KETONIC RESIN

SUMMARY

The preparation of linear block copolymers via functionally terminated oligomers was reported firstly about 30 years ago.

In these types of synthesis, the prepolymers have functional groups, such as diols, diisocyanates, hydroperoxides and azo-compounds and these prepolymers are used to synthesize macro initiators for using in the polymerizations of vinyl type monomers.

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

In this work, copolymers of vinyl pyrrolidinone (VP) or styrene (S) containing poly(dimethyl siloxane) (PDMS) and acetophenone-formaldehyde resin (AFR) were prepared by using stepwise procedure. The macro initiators prepared firstly and their use in the copolymer synthesis is the last step.

The synthesized AFR are used to prepare macro initiators. The preparation of macro initiators are composed of four stages. At the first stages, the dried hydroxyl-terminated AFR and the aliphatic diisocyanate (IPDI) were reacted at 60 °C under a blanket of dry nitrogen. The molar ratios of diisocyanate to AFR were taken to be equivalent due to provide the chain extension. After the determined chain extension period, more IPDI added to the reaction mixture to be sure to obtain the (-NCO) capped AFR. The resulting product were decanted twice with dried n-hexane in order to separate the excess of diisocyanate. the product was dried at room temperature in vacuum.

In the second step, the isocyanate-terminated AF-resins were reacted with dried poly(dimethyl siloxane) in ethylene chloride solutions. the reaction was carried out under a dry nitrogen blanket, at 50 °C. The molar ratios of PDMS to isocyanate-terminated AFR was approximately three to prevent chain extension. The resulting product was isolated by decanting with n-hexane and dried in vacuum at room temperature.

In the third step, the hydroxyl-terminated 3 block copolymers of PDMS-AFR-PDMS were reacted with the aliphatic diisocyanate (IPDI) at 60 °C under a blanket of dry nitrogen. The molar ratios of IPDI to 3-block-copolymers were approximately three to prevent the chain extension. The resulting products were

decanted twice with dried n-hexane in order to separate the excess of diisocyanate. The products were dried at room temperature in vacuum. The isocyanate contents and calculated molecular weights of products obtained from the 1st and 3rd step were determined by end group titrations of isocyanates and the results were also given in Table 1.

In the last step, the isocyanate-terminated the prepolymers of PDMS-AFR-PDMS were reacted with dried t-butyl hydroperoxide (t-BHP). A few drops of T-12 catalyst were added to the reaction mixture. The reaction was carried out under a dry nitrogen blanket at room temperature in dark for 200 hours. The molar ratio of t-BHP to isocyanate-terminated PDMS-AFR-PDMS was taken approximately three. The resulting product were decanted with dried n-hexane in order to separate the excess of t-BHP and dried in vacuo at room temperature. The molecular weights of macro initiators were calculated from peroxide contents. These results and the preparation conditions of macro initiators (MI) were given Table 1.

The prepared MIs were used in the synthesis of copolymers of VP and S. Weighed amounts of MIs were mixed in predetermined amounts of monomer (VP or S) and solvents. Ethanol or toluene were used as solvent in the polymerization of VP and S respectively. The mixtures were distributed in the tubes and then degased on the vacuum line. The solutions were immersed in thermostatically controlled baths and the polymerization were carried out at 60 °C for desired polymerization period. The solid products were dissolved and precipitated. The used solvent- nonsolvent systems for different copolymers were given in Table 2. The copolymers were dried in vacuo at room temperature.

Results and Discussions

Seven copolymers of VP and S were synthesized from two different molecular weighed macro initiators. The intermediates and products obtained were characterized by IR spectroscopy. In the IR spectra, for step 1 and step 3, (-OH) absorption peaks were disappeared at the end of the reaction. The peak at 2280 cm⁻¹ is due to stretching vibration of (-NCO). The peaks around 3440 cm⁻¹ and 1730 cm⁻¹ are due to the (-NH) stretching and carboxyl stretching vibrations respectively of the (-NH-C=O) group in the urethane formed. At the end of 2nd and 4th step, (-NCO) absorption peaks disappeared. The peak at around 3500 cm⁻¹ is due to stretching vibration of (-OH). Also the peak 1024 cm⁻¹ are due to Si-O, 1260 cm⁻¹ and 800 cm⁻¹ are due to (Si-CH₃) formed from step 2.

The main absorption peaks of MIs are shown in the spectrum of copolymers with the characteristic peaks of PVP or PS. This indicates that the incorporation of MI into the copolymers which provides the evidence for block copolymer formation.

The characteristics of copolymers are given Table 3. The molecular weights of copolymers were determined by intrinsic viscosity and GPC method. The intrinsic viscosities were determined in chloroform solution at 25 °C for Kop.I-PVP.1, Kop.I-PVP.2, Kop.II-PVP.1, Kop.II-PVP.3; in toluen solution at 25 °C for Kop.I-PS.1, Kop.II-PS.1; in methanol solution at 30 °C for Kop.II-PVP.1, Kop.II-PVP.2, Kop.II-PVP.3. Molecular weights of Kop.I-PVP.2, Kop.I-PS.1 and Kop.II-PS.1 were determined by GPC method, Because only this copolymers were dissolved in THF.

Table 1. Preparation Conditions of Macro Initiators

Reaction Conditions in the First Stage								
MI No	Moles of AFR $\times 10^3$	Molar ratio of (IPDI)/(AFR) at the beginning	Chain extension period (τ), hour		Added moles of IPDI at the end of τ $\times 10^3$	Total reaction time, hours	Isocyanate content, %	Mn, g/mol
			without T-12	with T-12				
I	14.06	1/1	2.0	2.5	28.12	6.0	3.33 \pm 0.02	2520 \pm 16 ^{a)}
II	14.10	1/1	1.5	3	28.20	6.0	2.13 \pm 0.01	3940 \pm 15 ^{a)}

Reaction Conditions in the Second Stage						
MI No	Molecular weights of PDMS g/mol	Molecular weights of chain extension resins g/mol	Molar ratio of (-NCO)/(-OH)	Reaction period, hours		Mn, g/mol
				without T-12	with T-12	
I	950 \pm 80	2520 \pm 16 ^{a)}	1/2.94	2.0	2.5	4420 \pm 176 ^{b)}
II	2500 \pm 250	3940 \pm 15 ^{a)}	1/3.02	2.0	2.5	8940 \pm 516 ^{b)}

Reaction Conditions in the Third Stage						
MI No	Molecular weights of PDMS-AFR-PDMS g/mol	Molar ratio of (-OH)/(-NCO)	Reaction period, hours		Isocyanate content, %	Mn, g/mol
			without T-12	with T-12		
I	4420 \pm 176 ^{b)}	1/2.85	2.0	2.5	1.72 \pm 0.02	4885 \pm 57 ^{a)}
II	8940 \pm 516 ^{b)}	1/3.03	2.0	2.5	0.88 \pm 0.01	9545 \pm 110 ^{a)}

Reaction Conditions in the Fourth Stage					
MI No	Molecular weights of isocyanate-terminated PDMS-AFR-PDMS g/mol	Molar ratio of (-NCO)/(-OOH)	Reaction period, hours	Peroxide content, %	Mn, g/mol
I	4885 \pm 57 ^{a)}	1/3.01	240	1.26 \pm 0.01	5080 \pm 40 ^{c)}
II	9545 \pm 110 ^{a)}	1/3.02	240	0.66 \pm 0.01	9700 \pm 146 ^{c)}

^{a)} determined by isocyanate analysis

^{b)} theoretically calculated

^{c)} determined by iodometric titration method

Table 2. Preparation Conditions of Block Copolymers

Copolymer No.	MI No.	Initial wt % of MI	Initial wt % of YP	Initial wt % of S	Conversion, %	Polymerization Solvent – Nonsolvent	
Kop.I- PVP.1	I	28.6	71.4	—	30.28	ethanol	water
Kop.I- PVP.2		16.7	83.3	—	10.00	ethanol	toluen
Kop.I- PS.1		20.8	—	79.2	37.63	toluen	methanol - 1,4-butandiol (50:50)
Kop.II- PVP.1	II	28.6	71.4	—	52.33	ethanol –toluen	acetonitrile-water (30:70)
Kop.II- PVP.2		16.6	83.4	—	51.78	ethanol	toluen
Kop.II- PVP.3		9.1	90.9	—	92.00	ethanol	ethylacetate
Kop.I- PS.1		18.8	—	81.2	72.00	toluen	metanol

Table 3. Physical Characterization of Block Copolymers

Sample no.	[η]	Mv $\times 10^3$	Mn $\times 10^3$	Mw $\times 10^3$	Solubility						
					THF	DMSO	CHCl ₃	MeOH	Toluen	CH ₂ Cl ₂	
AF	-	-	-	1.0	1.0	s	hs	s	hs	hsl	s
MI.I	-	-	-	-	-	i	i	i	s	s	s
MI.II	-	-	-	-	-	i	i	s	s	s	s
KopI-PVP.1	0.137 ^{a)}	-	28.3	-	-	s	i	s	ss	i	sl
KopI-PVP.2	0.181 ^{a)}	-	43.7	-	106.0	153.5	s	i	s	ss	i
KopI-PS.1	0.465 ^{b)}	-	44.9	-	91.2	163.2	s	i	s	i	s
KopII-PVP1	0.223 ^{a)}	0.299 ^{c)}	60.5	61.8	-	-	i	s	s	s	i
KopII-PVP2	-	0.583 ^{c)}	-	172.5	-	-	i	s	hs	s	i
KopII-PVP3	0.358 ^{a)}	0.483 ^{c)}	126.8	129.2	-	-	i	s	s	s	i
KopII-PS1	0.609 ^{b)}	-	68.1	-	121.6	217.7	s	i	s	i	s

^{a)} determined in chloroform solution at 25 °C. [η]= $1.94 \times 10^{-4} \cdot Mv^{0.64}$ dL/gr

^{b)} determined in toluen solution at 25 °C. [η]= $4.4 \times 10^{-4} \cdot Mv^{0.65}$ dL/gr

^{c)} determined in methanol solution at 30 °C. [η]= $2.3 \times 10^{-4} \cdot Mv^{0.65}$ dL/gr

i: insoluble ; sl: slightly soluble ; hsl: hot slightly soluble ; hs: hot soluble ; s: soluble
Conditions of solubility experiments: 20mg/2ml

1. GİRİŞ

İki veya daha çok fazlı polimerik sistemler son yıllarda üzerinde en çok araştırma yapılan konulardır. Homopolimer karışımları, blok ve graft kopolimerler ile içiçe geçmiş ağ yapıları bu sistemlerin kapsamındadır.

Homopolimerler birbiri içinde çok iyi karışmadığında direnci düşük malzemelerin elde edilmesine neden olabilirler. Blok ve graft kopolimerlerde ise bloklar birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmış olduklarından fazlar birbirlerinden ayrılmazlar. Bu nedenle blok kopolimerler, aynı molekül ağırlıklı homopolimerlerinin karışımlarına göre daha iyi fiziksel özellik gösterirler. Bu nedenle malzeme seçiminde homopolimer karışımları yerine blok kopolimerler daha çok tercih edilmektedir.

Özellikle silikon içeren karışımlar için daha önemli olan ara faz problemi ve yüzeye göç etme, ancak blok kopolimerizasyonla çözümlenebilir. Aynı tür segmentlerin birleştirilmesi ile elde edilen kopolimerlerde ise blok uzunluklarının değiştirilmesi ile farklı (ısı, mekanik, optik ve yüzey vs.) özellikte blok kopolimerler sentezlenebilir.

İki veya daha çok monomerin birarada polimerleşmesi ile elde edilen blok kopolimerlerin sentezi için farklı metodlar bilinmektedir. Molekül ağırlığı büyük olan iki homopolimerin yerdeğiştirme reaksiyonları, polimerik serbest radikal başlatıcı ile kopolimerleştirme tekniği, canlı polimerizasyon tekniği, zincir sonlarında fonksiyonlu grupları olan prepolimerler üzerinden yürüyen basamaklı büyüme reaksiyonları (aşamalı metod), bu amaçla kullanılan yaygın tekniklerdendir. Makro başlatıcılar kullanılarak blok kopolimerleştirme tekniği ise birkaç aşamada yürüyen ancak ara basamakların denetlenmesi ve ara ürün karakterizasyonuna olanak sağlayan bir yöntemdir [1].

Bu çalışmada, aşamalı metodla elde edilen siloksan ve ketonik reçine içeren üç bloklu diradikalik makro başlatıcının N-vinil-2- piroolidinon ve stiren monomerleri ile ABA tipi beş bloklu kopolimerlerin sentezi amaçlanmıştır.

Polisiloksanlar içinde özellikle PDMS, diğer pekçok polimerik malzemenin sahip olmadığı özellikleri bir arada bulunduran ilginç bir malzemedir. Çok düşük camlaşma geçiş sıcaklığı (-123°C), yüksek zincir esnekliği, oksidasyon, ısı ve UV'ye oldukça iyi dayanım, hidrofobluk, fizyolojik inertlik, yüksek gaz geçirgenliği, düşük yüzey enerjisi ve atomik oksijene iyi direnç göstermeleri poli(dimetil siloksan)ların karakteristik özelliklerindedir [2]. Ancak bunlar düşük çözünürlük parametrelili ($\delta=7.5 \text{ (cal.cm}^{-3})^{1/2}$ olduklarından, termodinamik açıdan diğer organik polimerik sistemlerle uyuşamazlar ve karışımlarda yüzeye çıkarak ayrı bir faz oluştururlar. Bu nedenle homo poli(dimetil siloksan)ların karışımlarda kullanılması yerine siloksanlı blok kopolimerlerin kullanılması, uyuşabilirliği sağlamak amacıyla daha çok tercih edilen bir yöntemdir.

Bloklardan bir diğeri olan ketonik reçine, pratikte α -hidrojeni içeren ketonlardan birisi olan asetofenonun formaldehit ile kondenzasyon reaksiyonu ürünüdür. Bilindiği gibi yapay reçineler termoplastik ve termoset olarak ikiye ayrılır. Ketonik reçineler ise düşük molekül ağırlıklı, kolay ufalanabilen termoplastik maddelerdir. Termoplastik ketonik reçineler, kaplama endüstrisinde, yapışkan hazırlamada, katkı maddesi olarak kullanılır, tek başlarına kullanılmazlar. Boya, vernik mürekkep sanayiinde, yüzey kaplamada parlaklık kazandırılması veya bağlayıcı olarak kullanılırlar [3].

Bloklardan uçta olan A blokundan biri endüstriyel kullanımı yaygın, N-vinil-2-pirolidinon monomerinden oluşan PVP'dir. Poli(vinil pirolidinon) hidrofilik ve hidrofobik maddelerle, kuvvetli kompleksler meydana getirerek sağladığı kimyasal kararlılık yanında, suda ve organik çözücülerde iyi çözünürlüğü ile özel kullanım alanlarına sahip bir polimerdir.

Bloklardan uçta olan A blokundan bir diğeri de stiren monomerinden oluşan polistirendir. Polistiren doğrusal ve inert bir polimerdir. Endüstriyel olarak düşük maliyette olması kullanım alanlarını genişletmiştir. Mükemmel optik özelliği, yüksek refraktif indisli oluşu plastik optik parçalar yapımına olanak sağlar. İyi bir elektrik yalıtkanıdır. Isı ve elektrik yalıtkanı olarak, ambalaj malzemesi olarak, şişe mantarı olarak, sinema ve fotoğraf filmi yapımında mikroskoplarda ve duvarlarda ısı yalıtımında kullanılmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan blok kopolimerizasyon sentezi, fonksiyonlu uç grubu bulunan prepolimerler üzerinden yürüyen aşamalı bir yöntemdir [4]. Bu yöntemde birinci aşamada hidroksil sonlu düşük molekül ağırlıklı asetofenon-formaldehit reçinesi (AFR), alifatik bir diizosiyanatla, ürean yapısında izosiyanat sonlu prepolimer elde etmek üzere kaplama (capping) reaksiyonuna sokulmuştur. Bu reaksiyonda başlangıç maddesinin molekül ağırlığını arttırılmak amacıyla zincir uzamasına tabi tutulduktan sonra kaplama reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Farklı zincir uzama sürelerinden dolayı değişik uzunlukta örnekler hazırlanmıştır. İkinci aşamada, izosiyanat sonlu uzun zincirli asetofenon-formaldehit reçinesi poli(dimetil siloksan) (PDMS) prepolimeri ile molekül ağırlığı konularak kaplama reaksiyonuna sokulmuştur. Üçüncü aşamada elde edilen hidroksil sonlu PDMS-AFR-PDMS alifatik diizosiyanatla, ürean yapısında izosiyanat sonlu prepolimer elde etmek üzere kaplama (capping) reaksiyonuna sokulmuştur. Dördüncü aşamada, bu yapının bir hidroperoksit ile reaksiyonu sonunda diradikalik karakterde makro başlatıcılar hazırlanmıştır. Son aşamada ise bu makro başlatıcıların serbest radikalik başlatıcı olarak kullanılması ile N-vinil-2- piroldinon ve stiren monomerlerinden beş bloklu A-B-A tipi blok kopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir.

Örneklerin spektroskopik yöntemle yapı tayinleri, viskozimetrik yöntem ve jel geçirgenlik kromatografisi (GPS) ile molekül ağırlıkları belirlenmiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1. Polimerizasyon Sistemleri

Polimer molekülü, diğer bir deyişle polimer zinciri, monomer denilen ufak moleküllerin birbirine kovalent bağlar ile bağlanarak oluşturdukları büyük bir moleküldür. Bir bileşiğin monomer olabilmesi için iki veya daha fazla işlevsel grup içermesi gerekir ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ gibi).

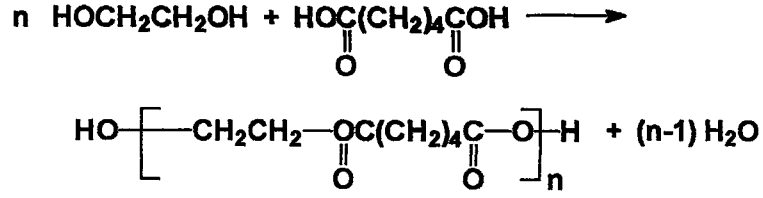
Bir polimer zinciri, tek bir monomerden oluşuyorsa homopolimer, birden fazla monomerden oluşuyorsa kopolimer adını alır. Bir yüksek molekül ağırlıklı makro molekül içindeki küçük birimler bir doğru boyunca bağlanmışsa doğrusal polimer, ana zincir boyunca dallanma varsa dallanmış polimer ve polimer zincirleri kendi aralarında birbirleri ile belli yerlerden bağlanmışsa çapraz bağlı polimer denir.

2.2. Polimerizasyon Yöntemleri

Polimerler, 1929 yılında W.H. Carothers tarafından polimerlerin elde edilmesinde kullanılan polimerizasyon yöntemlerine göre yaptığı sınıflandırma ile kondenzasyon ve katılma polimerleri olarak ikiye ayrılır [5].

2.2.1. Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyon

Kondenzasyon polimerizasyonunda iki veya daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük moleküller oluştururlar [6]. Reaksiyon sırasında çoğu kez su molekülü gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Poli(etilen adipat) poliesterinin oluşması bu tür reaksiyonlara iyi bir örnektir:



Bu reaksiyonda etilen glikol ve adipik asit monomerleri polikondenzasyona uğramıştır. Yüksek sıcaklıklarda reaksiyona giren maddelerin ve reaksiyon ürünlerinin miktarları denetlenerek, istenilen yöne kaydırılabilir.

2.2.2 Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda, polimer zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya büyüyen polimer moleküllerine girmeleri ile oluşur. Zincir taşıyıcı bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi, çifleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller, genel olarak, katalizör ya da başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile olur. Bu nedenle katılma polimerizasyonu iyonik ve serbest radikalik polimerizasyon olarak ikiye ayrılır.

2.2.2.1. İyonik Polimerizasyon

Karbon-karbon ve karbon-oksijen çift bağlarının polimerizasyonu sırasında, zincir taşıyıcılar karbonyum iyonları ise, bu tür polimerizasyona katyonik polimerizasyon, zincir taşıyıcılar, karbanyonlar ise, bu tür polimerizasyona anyonik polimerizasyon denir.

Katyonik polimerizasyon Lewis asitleri (BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , H_2SO_4 gibi) ve Friedel Crafts katalizörleriyle yapılır. Anyonik polimerizasyon ise katalizör olarak alkali metaller, alkali metal amidler, alkoksitler, alkiller, ariller, hidroksitler ve siyanidler kullanılması ile yapılır. Polimerizasyon tetrahidro furan ve dioksan gibi zincir transferi göstermeyen çözücüler içerisinde yapılırsa sonlanmasız (yaşayan) polimerler elde edilir.

2.2.2.2 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu ısı ile, ışınlanma ve radikal veren başlatıcılarla gerçekleştirilir. Isı ile polimerleşmede monomer yüksek sıcaklığa kadar ısıtılarak, ışınlandırma ile polimerizasyonda ultraviyole ışıkla (hatta görünür ışıkla) ışınlandırılarak, etkin serbest radikaller vermek üzere parçalanan monomerler, polimerizasyonu gerçekleştirirler. Radikal veren başlatıcılarla yapılan polimerizasyonda monomerler organik peroksitler, azo bileşikleri, persülfatlar, disülfürler ile polimerleştirilirler.

Serbest radikal polimerizasyonu reaksiyon ortamına göre kütle, çözelti, süspansiyon, emülsiyon ve katı halde polimerizasyon olarak beş bölümde incelenebilir. Serbest radikal polimerizasyonu bir zincir reaksiyonu olup, polimerizasyon başlama, çoğalma, sonlanma ve transfer reaksiyonlarından geçerek son bulur.

2.2.3. Kopolimerler

İki veya daha fazla monomerden oluşan polimerlere kopolimer denir. Kopolimerler, iki farklı homopolimerin bir karışımı olmayıp her monomer birimlerinin kimyasal bağla bağlı olduğu yapılardır. Kopolimerler, rastgele, ardarda, blok ve graft (aşı) olmak üzere 4 grupta incelenir [6].

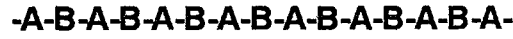
2.2.3.1. Rastgele Kopolimerler

Polimer molekül zinciri boyunca iki monomer birimi rast gele dağılmıştır. monomer birimleri arasında belirli bir düzen bulunmamaktadır. A ve B monomer birimlerini göstermek üzere rastgele kopolimer aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

-A-A-B-A-B-A-A-A-B-B-A-B-A-B-B-

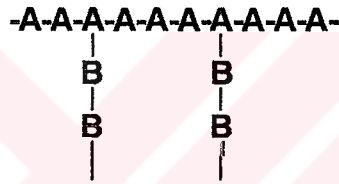
2.2.3.2. Ardarda Kopolimerler

İki monomer birimi de eş değer miktarda bulunmaktadır. Kopolimerde monomer birimleri birbirlerini ardarda izleyerek bulunurlar. A ve B monomer birimlerini göstermek üzere ardarda kopolimer aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:



2.2.3.3. Graft Kopolimerler

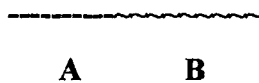
Bu kopolimer tipinde ana zincir bir çeşit monomerden, yan zincirler ikinci bir çeşit monomerden meydana gelmiştir. Kopolimer dallanmış bir yapıdadır. A ana zincir monomerini, B yan zincir monomerini göstermek üzere graft kopolimerleri aşağıdaki şekilde gösterilir:



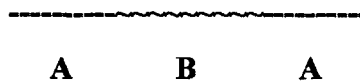
2.2.3.4. Blok Kopolimerler

Blok kopolimer sentezine birçok yaklaşımlar mevcuttur. En son teknikler molekül ağırlığı büyük olan iki homopolimerin yerdeğiştirme reaksiyonları, mastikasyon aracılığıyla veya makromoleküler serbest radikalik başlatıcı ile kopolimerleştirme teknikleridir. Yerdeğiştirme reaksiyonları, ana zincirde değişim reaksiyonlarını sağlayabilen fonksiyonlu grupları olan poliester, poliamid, polisiloksan gibi polimerler arasında katalizör eşliğinde gerçekleştirilir. Ancak bu yöntemlerle homopolimerlerin her ikisini de içeren ve hatta farklı bir dizilişte istenmeyen ve iyi tanımlanmamış blok kopolimer yapıları bulunan oldukça karışık bir son ürün elde edilir.

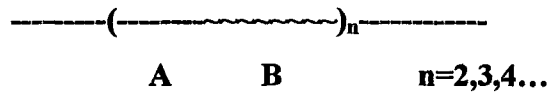
İkili Blok (diblok)



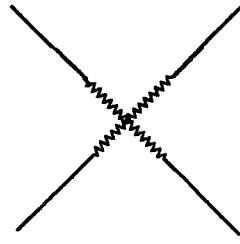
Üçlü Blok (triblok)



Çoklu Blok (multiblok)



Yıldız Blok (starblok)



Uç grupları fonksiyonlu oligomerlerin birbirleriyle etkileşimi blok kopolimerlerin üretiminde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Birçok fonksiyonlu uç grup bu amaçla kullanılabilir. Bu yöntemde, blok kopolimerizasyon reaksiyonu sırasında sadece fonksiyonlu gruplar arası bağlar oluşturulur. Genel olarak, $(A-B)_n$ ve A-B-A blok kopolimer yapılarını elde etmek için difonksiyonlu türler kullanılır. Buna karşılık, prensip olarak A-B yapısını elde etmek için monofonksiyonlu oligomerler de kullanılabilir. Başlangıçta oluşturulan oligomerler ya basamaklı büyüyen reaksiyonlarla ya da uygun katılma veya halka açılması ile gerçekleşen polimerizasyonlarla hazırlanabilirler. Basamaklı büyüme durumunda, bu polimerler monomerde fazladan kullanılan son grubu da taşıyabilir.

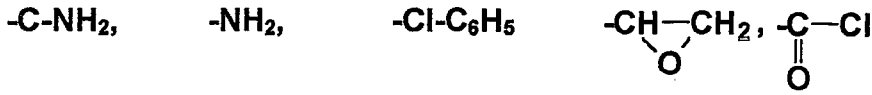
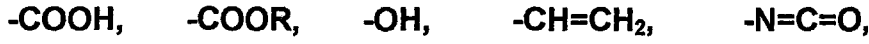
2.3. Polimerlerin Reaksiyonları

Polimerlerin reaksiyonlarını iki grup altında inceleyebiliriz: 1) polimer zincirine bağlı bulunan yan ve uç fonksiyonel grupların verebileceği reaksiyonlar 2) Polimer zincirinin kendisinin verebileceği reaksiyonlar [6-7].

2.3.1. Polimer Zincirine Bağlı Bulunan Yan ve Uç Fonksiyonel Grupların Verebileceği Reaksiyonlar

Bu tip polimer reaksiyonları, polimer zincirinin yapısını değiştirmezler, polimer zincirine bağlı bulunan yan ve uç fonksiyonel grupların girebileceği reaksiyonlara polimer zincirinin büyütülmesi ve bu sırada da yeni fonksiyonel grupların ana polimer zincir yapısına girmesini sağlarlar.

Polimer zincirine bağlı yan ve uç fonksiyonel gruplar



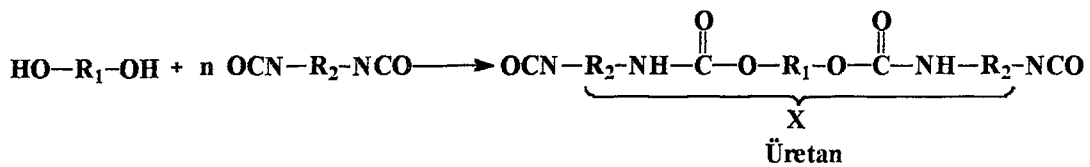
gibi bilinen organik fonksiyonel gruplardan biri veya birkaçı olabilir. Bu fonksiyonel gruplar esterleşme, amidleşme, aromatik yer değiştirme, üretan yapısı, hidroliz, transesterleşme, asetalleşme reaksiyonları gibi birçok reaksiyon verebilirler. Uç grupların reaksiyonları, blok kopolimer elde etmek, molekül ağırlığını arttırmak, polimerin fiziksel özelliğini değiştirmek için uygulanır.

2.3.2. Polimerin Zincirinin Kendisinin Verebileceği Reaksiyonlar

Bu tip polimer reaksiyonları, polimer zincirinin yapısını değiştirirler, polimer zincirinin bölünüp yeniden düzenlenmesini sağlayan ara değişim reaksiyonlarıyla gerçekleştirirler. polimer zinciri iskeletinin bünyesinde bulundurabileceği fonksiyonel gruplar (C-C, C=C, C-O, C-N, Si-O gibi) genelde azdır. Bu fonksiyonel gruplar hidrojenleme, polimerleşme, transesterleşme, hidroliz gibi bazı modifikasyonları gerçekleştirmek için kullanılırlar.

2.3.3. Peroksikarbamatlar

Polimerik peroksikarbamatların eldesi için son yıllarda yapılan çalışmalarda önce en az bir hidroksil son grubu olan düşük molekül ağırlıklı prepolimerler seçilip diizosiyanat ile reaksiyona sokulmuş ve elde edilen üretan yapısı bir hidroperoksit ile reaksiyonundan peroksikarbamatlar sentez edilmiştir.



Organik peroksitler, ısı, ışık veya başka maddelerle reaksiyona girerek bozunabilen kararsız bileşiklerdir. Bozunabilen bu kararsız bileşikler serbest radikaller üreterek birçok zincir reaksiyonlarını başlatabildiği için, polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanılırlar. Genelde, ROOR' yapılı organik peroksitte parçalanma yeri O-O bağıdır.

Peroksikarbamatlar, organik peroksitler gibi ısıya karşı dayanıksızdırlar ve 80-140 C arasında daha çok karbondioksit vererek hızla bozunurlar. Peroksi karbamatların bozunma hızları genelde birinci mertebededir. [8]

Çözeltilerde peroksikarbamatların bozunma ürünleri karbondioksit yanında, imino radikali ve alkoksi veya araloksi radikalleridir. Hidrazo- ve azo- bileşiklerinin meydana gelişi bu mekanizmayı destekler.

Blok kopolimerlerin sentezinde peroksikarbamatlar önemli bir yer tutar. İlk defa Peroksikarbamatların eldesinde başlangıç maddesi olarak bir veya birkaç izosiyanat grubu bulunan düşük molekül ağırlıklı polimerler seçilmiştir [9]. Herbir molekülde bir veya birkaç izosiyanat grubu içeren bu örnekler t-butil hidroperoksit ile tepkimeye sokularak peroksikarbamatlar elde edilmiştir.

İlk defa elde edilen bu peroksikarbamatlar vinil polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır. Değişik mol oranlarında hazırlanan peroksikarbamatların kullanılmasıyla polistiren, polimetilmetakrilat, poliakrilonitril, poliizopren blok kopolimerleri elde edilmiştir.

Zaganiaris ve Tobolsky, zincir sonlarında hidroperoksit bulunan poliester ve polieteri tolilin diizosiyanat ile zincir uzaması reaksiyonuna sokmuş ve sonra kümin hidroperoksit ile zincir uçlarını kapatarak peroksikarbamatlar elde etmişlerdir [10] elde edilen bu peroksikarbamatlar stiren, metil metakrilat ve akrilonitrilin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır.

Baysal, Short ve Tobolsky , poli(etilen oksit)glikolü alifatik bir diizosiyanat olan bis(p-izosiyantosikloheksil)metan ile kaplama reaksiyonuna sokmuşlar ve elde edilen ürünleri 2,5-dimetil2,5-bis(hidroperoksi)hekzan veya kümin hidroperoksit ile reaksiyonundan polimerik peroksi karbamatlar elde etmişlerdir [11]. Elden edilen bu peroksikarbamatları polieterlerin ve stirenin polimerizasyonunda kullanmışlardır.

Hazer, blok kopolimer elde etmek için poliazoester perkarbamat ve polietilen adipat perkarbamat olmak üzere iki yeni başlatıcı kullanmıştır. Bu başlatıcıları diizosiyanat sonlu polimerik peroksikarbamatın poliazoester ve polietilen adipat ile reaksiyonundan elde etmiştir [12].

Uyanık, Yıldırım, Kızılcan ve Akar, sikloheksanon-formaldehit reçinesini bir alifatik diizosiyanatla kaplama reaksiyona sokarak elde edilen ürünü t-butilhidroperoksit ile reaksiyona sokmuş ve polimerik peroksikarbamat elde etmişlerdir. Elde edilen bu peroksikarbamatlar daha sonra stirenin polimerizasyonunda kullanılmıştır. [13]

Son yıllarda yapılan bir çalışmada hidroksil sonlu PDMS'in önce bir alifatik diizosiyanatla reaksiyona sokulması elde edilen prepolimerin t-butil hidroperoksit ile reaksiyonundan elde edilen peroksikarbamatlar makro başlatıcı olarak stirenin polimerizasyonunda kullanılması ile elde edilen A-B-A tipi PS-PDMS-PS blok kopolimerin karakterizasyonu yapılarak mekanik ve yüzey özellikleri incelenmiştir [14]. Ayrıca polikaprolakton (PCL) segmanları içeren A-B-A blok yapısında dihidroksil sonlu PDMS prepolimeri, fonksiyonlu uç grupları yardımıyla benzer yöntemle makro başlatıcı haline getirilmiş ve vinil pirolidinonun polimerizasyonunda kullanılmıştır [15]. Bu beşli blok kopolimerin (PVP-PCL-PDMS-PCL-PVP) mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir.

2.4. Ketonik Reçineler ve Asetofenon-Formaldehit Reçinesi

Ketonik reçineler keton-formaldehit reçineleri olarak da bilinirler. α -hidrojeni içeren asetofenon, sikloheksanon, metil etil keton gibi ketonlar, formaldehit ile aldol kondenzasyonu için gerekli şartlardan daha kuvvetli şartlarda reaksiyona girerlerse ketonik reçineler oluşur. Ketonik reçineler 1920 li yılların başından beri ticari olarak piyasada bulunmaktadır. Ticari bakımdan ilgi gören reçineler genelde düşük molekül ağırlıklı (500-1000 g/mol), kolayca ufalanabilen katı termoplastiklerdir. Bu reçineler genelde tek başına kullanılmazlar, çoğu kez polimerik maddelerle karıştırılarak yüzey kaplama, vernik, mürekkep, tekstil ve kağıt sektöründe kullanılırlar [16-17].

Asetofenon-formaldehit reçinesi, bazik ortamda (pH=9-10) Asetofenon ile formaldehitin aldol tipi kondenzasyonundan meydana gelir. Özellikle bir metil veya

metilen grubu taşıyan astofenon gibi ketonlarla fotoduyarlı lak reçineleri elde edilir. Bu reçineler bezir yağı gibi kuruyan yağlarda, oldukça az formaldehit kullanılması halinde doğrudan doğruya çözünebilirler. Özellikle sonradan hidrojene ederek açık renkli ürünler elde edilir. Böylece kuruyan yağlarda çözünürlükleri daha iyi olur.

Asetofenon-formaldehit reçinesi, piyasada doğrudan veya modifiye olmuş halde kullanılabilir. Bu reçine nitroseluloz laklarının yapımı için kullanılır. Kağıt laklarında kullanıldığı zaman parlaklığı, ışık geçirmesi ve sabunlaşması avantajdır. Bu tür reçinelerde daima zincir uçlarında ve zincir üzerinde %1-2 oranında hidroksil (-OH) grupları bulunur. Genel olarak molekül ağırlıkları pek yüksek değildir. Formaldehit'in asetofenona mol oranı 1.5-2.0 alınarak reçine sentezlenir [18].

2.5. Silikonlar ve Polisiloksan İçeren Kopolimerler

Silikon (siloksan) terimi $n = 1-3$ ve $m \geq 2$ olmak üzere $(R_nSiO_{(4-n)/2})_m$ yapısındaki sentetik polimeri gösterir. Silikonlar, ana zincirde silisyum-oksijen tekrarlanabilir ünitelerinin yanında silisyum-karbon bağlarıyla silisyum atomuna bağlanmış organik R grupları içerir. Ticari silikonlardaki bu R'ler metil, daha uzun alkil, floroalkil, fenil, vinil vb. gruplar olabilir [19].

Metil gruplarının yerini daha uzun alifatik gruplar (C_2-C_8) alırsa elde edilen polisiloksanların uyuşabilirliği artmaktadır. Kopolimerin Tg'si dahi, kopolimerin bileşiminden ve alkil birimlerinin uzunluğundan etkilenir. Bir poli (dietyl siloksan) homopolimerinin Tg'sinin ($-143^\circ C$), saf poli(dimetil siloksan)ın Tg'sinden $20^\circ C$ daha düşük olması ilginçtir. Ancak daha uzun zincirli alifatik sübstituentler oksidasyona, (metil gruplarından dolayı) daha az dayanıklıdır. Bu nedenle, gerçek uygulamalarda PDMS daha yaygın olarak kullanılır.

Genellikle silikon veya silikon elastomerleri olarak bilinen poliorganosiloksanlar, 1940'lardan itibaren ticari önem kazanmışlardır. Bu önem diğer polimerlerde rastlanmayan pek çok ilginç özelliği birarada bulundurmasından ileri gelir.

İlginç fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanında, termal ve yüzey özellikleri kullanım açısından cazip olmakla birlikte mekanik olarak malzeme amaçlı kullanılmak için çok zayıftır [2]. Örneğin saf PDMS'lar 500.000 molekül ağırlığında iken, soğukta bile akabilmektedir. Bunu önlemek amacıyla PDMS

genellikle kimyasal olarak, çapraz bağlanarak elastomer olarak kullanılır. Bununla birlikte, bu halde bile dolgusuz olduğu takdirde çekme ve yırtılma mukavemetleri oldukça düşüktür.

Mekanik özelliklerini iyileştirmek için siloksan içeren karışımlar hazırlanmaya çalışılmış olmakla beraber termodinamik açıdan diğer organik polimerlerle karışamaması ve zamanla yüzeye göçerek karışımdan ayrılması nedeniyle ara faz problemi ile karşılaşmıştır.

Bu problemin üstesinden gelebilmek için silikon içeren blok ve graft kopolimerler sentezlenerek silikonun ilginç özelliklerinin kullanılacağı ve belli mekanik dayanımı olabilen malzemeler hazırlanabilir.

Özel uygulama alanlarında çok fazlı kopolimerlerin öneminin daha da anlaşılması ile siloksan içeren blok kopolimerler, biomalzemelerde, fôtorezistlerde, gaz ayırma membranlarında, koruyucu kaplamalarda, elastomerler ve emülsifiyanların kullanıldığı alanlarda özel ilgi görürler.

Siloksanlarla ilgili yapılan son çalışmalarda; polimerik jellerin ve silikon içeren karışımların hazırlanması ve karakterizasyonu dikkat çeker. Bausch - Lomb firması tarafından desteklenen bir çalışmada, silikon içeren polimerlerin hidrojelleri, polisiloksan bazlı UV kür edilen poliüretan prepolimerleri ile hidrofilik monomerler kullanılarak sentezlenmiştir. Bu şekilde, oksijen geçirgenliği çok yüksek hidrolize dayanımlı malzemeler elde edilmiştir [20]. Gene biomedikal uygulama alanı olan poli(eter üretan) / PDMS iç içe geçmiş ağları sentezlenerek yapıların kararlılığı üzerinde durulmuştur [21].

Silikonların diğer polimerlerle karışımından ileri gelen problemlerin çözümü için silikonlu kopolimerlerin sentezlenmesi için çalışmalar devam etmektedir. Bunlardan biri olan termoplastik poliüretanın PDMS kauçuğu ile uyuşabilmesi için yapılan çalışmada etilen metil akrilatın (EMA) PDMS kauçuğu ile graft edilmiş kopolimeri kullanılarak fazların morfolojisi incelenmiş ve optimum EMA konsantrasyonu belirlenmiştir [22].

PDMS'in ilginç özelliklerinin blok kopolimere katkılarının incelendiği başka bir çalışma ise Gorelova ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Burada PDMS ve PMDS -

polikarbonat blok kopolimerinin poli (vinil klorür) (PVC) deki karışımlarının öncelikle yüzey özellikleri incelenmiş ve siloksanla zenginleştirilmiş PVC yüzeyinde % 60 PDMS'e kadar gözlenebilir bir faz ayrımı olmadığı gösterilmiştir [23].

Ho ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise poli (eter üretan) ve poli (siloksan-üre-üretan) kullanılarak iki basamaklı polimerizasyon metodu ile bir seri kopolimer karışımı hazırlanmış ve poli (eter üretan)'ın mekanik özelliği ile poli (siloksan-üre-üretan) ın yüzey özelliğinin korunduğu karışımlar elde edilmiştir [24].

Siloksan içeren kopolimerler yaşayan polimerizasyon tekniğinin yanında fonksiyonlu son grupları bulunan reaktif siloksan oligomerlerle basamaklı polimerizasyon tekniği kullanılarak da sentezlenmiştir. En çok (A-B)_n tipi kopolimerler elde edilebilen bu teknikte molekül ağırlığının yeterince yüksek tutulabilmesi için en önemli kriterlerden biri çözücü seçimi olarak belirtilmiştir [2].

Reaktif siloksan oligomerlerle A-B-A tipi blok kopolimer sentezi için ise kullanılacak makromonomerin fonksiyonlu grubunun PDMS'in fonksiyonlu grubu ile reaksiyona girmesi gerekir [25-26].

Ayrıca vinil sonlu olan PDMS; stiren ve metil metakrilat gibi monomerlerle grafitlanmış PDMS sentezinde kullanılmıştır [27-28].

Son yıllarda yapılan bir çalışmada hidroksil sonlu PDMS'in makro başlatıcı haline getirilerek stirenin polimerizasyonunda kullanılması ile elde edilen A-B-A tipi PS-PDMS-PS blok kopolimerin karakterizasyonu yapılarak mekanik ve yüzey özellikleri incelenmiştir [14]. Ayrıca polikaprolakton (PCL) segmanları içeren A-B-A blok yapısında dihidroksil sonlu PDMS prepolimeri, fonksiyonlu uç grupları yardımıyla benzer yöntemle makro başlatıcı haline getirilmiş ve vinil pirolidinonun polimerizasyonunda kullanılmıştır [15]. Bu beşli blok kopolimerin (PVP-PCL-PDMS-PCL-PVP) mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir.

A-B-A tipi blok kopolimer çalışmasından biriside PDMS ile ketonik reçinelerin bir araya getirilmesidir. Burda sert ve kırılğan yapı gösteren ketonik reçine ile PDMS in yüzey özelliklerinin iyileştirilmesine çalışılmıştır [29].

Ayrıca son yıllarda yapılan çalışmalardan biriside hidrokli sonlu PDMS lerden elde edilen makro başlatıcılarla VP'nin polimerizasyonunda kullanılarak elde edilen

ABA tipi blok kopolimerlerdir. Bilindiği gibi PDMS suda çözünmezken, PVP suda çözünebilir bir polimerdir. Bu iki ilginç blokları bir araya getirerek suda çözünebilir siloksanlı blok kopolimerler yapılmıştır [30].

Uçlarında fonksiyonlu grupları bulunan PDMS ile yukarıdaki benzer yöntemlerle metil metakrilat, dimetil itakonat, dibütül itakonat ve disikloheksil itakonat, A-B-A tipi blok kopolimerleri sentezlenerek fiziksel ve spektroskopik karakterizasyonları yapılmıştır [31-32].

2.6. Poli (vinil pirolidinon) ve Kopolimerleri

Suda ve organik çözücülerde çözünebilir, berrak bir sıvı olan vinil pirolidinonun homopolimeri PVP (poli (vinil pirolidinon)), higroskopik özelliğe sahip, sert ve saydam filmler oluşturan bir polimerdir [33].

Poli (vinil pirolidinon), polimerizasyon koşullarına bağlı olarak çeşitli molekül ağırlıklarında hazırlanabilir. Molekül ağırlığı, kinematik viskozite ölçümlerine dayanan ve Fikentscher eşitliğine göre hesaplanan K-değeri ile açıklanır.

$$\frac{\log \eta_{rel}}{c} = \frac{75 K_0^2}{1 + 1.75 K_0 c} + K_0$$

Bağıntıdaki c , çözelti konsantrasyonu, g/100 ml ve η_{rel} ; çözeltinin relatif viskozitesidir. Burada K- değeri ise $1000 K_0$ 'a eşit ($K=1000 K_0$) olarak verilmiştir. Fikentscher K-değeri, çoğunlukla poli (vinil pirolidinon)un ve vinil pirolidinonun molekül ağırlığını açıklamak için kullanılır.

$$K = \frac{\sqrt{300 c \log z + (c + 1.5 c \log z)^2} + 1.5 c \log z - c}{0.15 c + 0.003 c^2}$$

z , suya göreceli c konsantrasyonundaki PVP'nin viskozitesidir.

PVP, hidrofobik metilen grupları ve güçlü hidrofilik imid grupları içerir. Hidrofobik - hidrofilik dengenin sonucu polimer, suda olduğu gibi çeşitli organik çözücülerde de çözünür.

N-Vinil amid polimerleri sınıfından olan N-vinil-2-pirolidinonun pek çok vinil monomeri (vinil asetat, akrilamid, akrilonitril, stiren, etilen, propilen) ile kopolimerleri yapılmıştır. Kopolimerdeki VP oranı arttıkça kopolimerin hidrofilik karakterinde ve yüzey aktif özelliklerinde artış gözlenmiştir[34].

Poli (vinil pirolidinon) / poli (vinil asetat) (PVP-VA) kopolimerleri iyi yapışma özelliklerine sahip olup, yüksek parlaklıkta saydam filmler verirler. PVP - VA kopolimerleri, ilaçlarda, tekstil kimyasallarında, deterjan endüstrisinde ve metalurjide mekanik dayanımı arttırıcı olarak kullanılırlar.

Poli(vinil pirolidinon) / poli (metil metakrilat) rastgele kopolimerleri, çözelti ve emülsiyon polimerizasyonu metotları ile hazırlanırlar. Kozmetik endüstrisinde, cilt ve tırnak bakım ürünlerinde ve yumuşak kontakt lenslerde kullanılır.

Poli (vinil pirolidinon) / polistiren kopolimerleri hemodiyaliz membranlarında kaplama maddesi olarak, tekstilde boyanabilirliği geliştirmek amacıyla kullanılır. Vinil pirolidinon ve stirenin bu kopolimerizasyonu organik bir çözücüde veya sulu emülsiyonda peroksit ve azo bileşikleri gibi başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilebilir.

PVP, hidrofobik ve hidrofilik maddelerle kuvvetli kompleksler meydana getirerek sağladığı kimyasal kararlılık yanında suda ve organik çözücülerde iyi çözünürlüğü ile özel kullanım alanlarına sahip bir polimerdir. Tıp, tekstil, kağıt, yapışkan, kozmetik, süspansiyon yapıcı, deterjan, eczacılık, seramik, elektrokimya, fotokimya, metalurji ve plastik endüstrisinde PVP'den büyük ölçüde yararlanılır.

Kullanım alanında PVP'nin pek çok farklı madde ile kompleks meydana getirme eğiliminden yararlanılır. Özellikle iyotla meydana getirdiği kompleks çok sağlamdır, toksikliği çok düşüktür ve iyodun antiseptik özelliğini taşır.

Sanayide yaygın olarak kullanılan PVP'nin hidrofilik karakterinin hidrofob polimerlere kazandırılması amacıyla kopolimerleri yapılmıştır. Polistiren ile PVP kopolimerine, makro azo başlatıcı ile yapılan Ueda ve arkadaşlarının çalışması örnek olarak verilebilir. Bu çalışmada, 4,4' - azo bis siyanopentanoil klorür ve 1,6 heksandiol ile hazırlanan makro azo başlatıcı önce VP ile polimerleştirilmiş, sonra da stiren ile polimerizasyonu yapılarak Poli (vinil pirolidinon) / polistiren blok

kopolimeri elde edilmiştir. Blok yapısının (A-B)_n veya A-B-A tipi olup olmadığı incelenmiştir [34].

PVP'nin PDMS ile de kopolimeri yapılmıştır. Burada kullanılan makro başlatıcının polikaprolakton da (PCL) içermesi bu kopolimerin karışımlarda uyuşabilirliğinin artması açısından ilginçtir [15]. Ayrıca PVP-PDMS-PVP blok kopolimeri ise silikonlu kopolimer olmasına rağmen suda çözünebilmektedir [30].

2.7. Stiren ve Polistiren Kopolimerleri

Onsekizinci yüzyılda ilk defa Neuman stireni izole etti. Stiren 145 °C de kaynayan bir sıvıdır. Depolama esnasında kendi kendine polimerleşir.

Stiren polimerizasyonu kütle polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu ve süspansiyon polimerizasyonu olmak üzere dört yolla gerçekleştirilir.

Başlıca stiren kopolimerleri, stiren-akrilonitril, akrilonitril-stiren-butadien ve stiren-butadien'lerdir. Stiren-akrilonitril kopolimeri, emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilir. Sertliği, sağlamlığı, kimyasal maddelere direnci stirene nazaran çok yüksektir. Dış şartlara, hava, güneş ve nem etkisine dayanıklı parçalar, makina aksamı, mutfak malzemeleri imalatında kullanılır. Örneğin saf polistiren portakal suyundan etkilenirken, stiren-akrilonitril kopolimeri hiç etkilenmez [35-36].

Akrilonitril-stiren-butadien kopolimerinin (ABS),stiren-akrilonitril kopolimerine göre daha üstün yanları vardır. Özellikle ısıya, darbeye ve kimyasal maddelere dayanıklılığı çok üstündür. Asitler, alkali yiyecek ve içeceklere karşı tamamen etkisizdirler. Doğal gaz ,tuzlu su ve su taşınmasında oldukça kullanışlıdır. Haberleşme, telefon, otomobil ve mobilya endüstrisinde oldukça geniş yer tutar [37].

Stiren-butadien kopolimeri (SBR) sentetik kauçuk olarak bilinir. SBR kauçuğunda monomer birimleri gelişmiş güzel sıralanmışlardır. Gerildiği zaman, doğal kauçuğa üstün olarak, kristallenmezler. Vulkanize edildiğinde daha üstün özelliklere sahip

olurlar. Araba lastiği üretiminde, mekanik parçalarda, kayış, yer döşemeleri, kaplama ve elektrik yalıtımında oldukça kullanışlıdırlar.

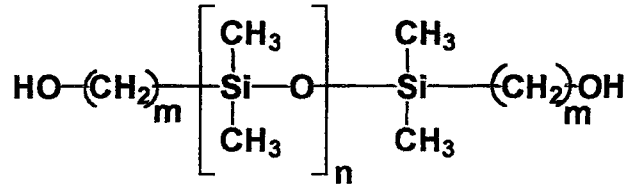
Stirenin butadien,izopren ve poli(dimetil siloksan) ile kopolimerleri ABA tipi blok kopolimerler olarak son yıllarda elde edilmeye başlanmıştır. Stiren-butadien-stiren, stiren-izopren-stiren ve poli(dimetil siloksan)-stiren- poli(dimetil siloksan) ABA tipi blok kopolimerleri ilave vulkanizasyona ihtiyaç duyulmadan termoplastik elastomerler olarak kullanılırlar. Fiziksel çapraz bağlı olarak hareket ederler.



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

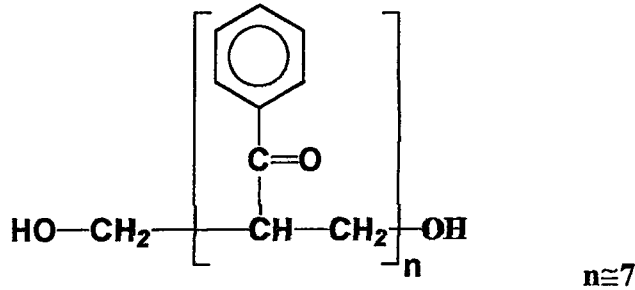
3.1.1. Poli(Dimetil Siloksan) Prepolimeri (PDMS-OH)



$$5 < m < 10 ; n = 10 \text{ veya } n = 30$$

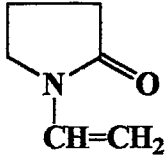
Kullanılan α,ω -hidroksil sonlu organofonksiyonlu poli(dimetil siloksan)'lar (PDMS-OH) (Tegomer, H-Si 2111 ve H-Si 2311, sıvı) Goldschmidt Chem. Co ürünü olan sırasıyla 950 ± 80 g/mol ve 2500 ± 250 g/mol molekül ağırlıklarına sahip prepolimerlerdir. 40°C de vakum kurutma dolabında 48 saat kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

3.1.2. Asetofenon-Formaldehit Reçinesi (AFR)



Kullanılan asetofenon-formaldehit reçinesi sentezlenerek, 90°C de vakum kurutma dolabında 48 saat kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Kuru AFR'nin hidroksil sayısı 116 dır [18].

3.1.3. N-Vinil-2-Pirolidinon (VP)



Bu monomer, Fluka A.G. ürünü olup 1.2 mmHg basınçta 55 °C de damıtıldı ve buzdolabının buzlukunda saklanarak kullanılmıştır.

3.1.4. Stiren

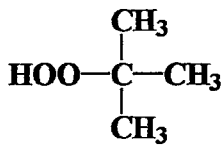
Bu monomer, Fluka A.G. ürünü olup, önleyicilerin uzaklaştırılması için iki defa %10 luk NaOH çözeltisi daha sonra su ile çalkalanarak bir gece susuz CaSO₄ üzerinde kurutuldu. 2 mmHg basınçta 14 °C de damıtıldı ve buzdolabının buzlukunda saklanılarak kullanılmıştır.

3.1.5 İzoforon Diizosiyanat (IPDI)



Sistemik adı 3-izosiyanatometil-3,5,5-trimetil sikloheksil izosiyanat olan Fluka A.G. ürünü bu maddenin % 98.2 saflıkta olduğu izosiyanat analizi ile bulundu ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

3.1.6 t-Butil hidroperoksit (t-PHP)



Fluka A.G. ürünü % 80 saflıkta olup geri kalan %20'sini reaktif olmayan detersiyer butil peroksit olduğundan saflaştırma işlemi uygulanmadan susuz MgSO₄ üzerinden kurutulmuş kullanılmıştır.

3.1.7. Dibutil Kalay Dilaurat (T-12)

Fluka A.G. ürünü olup saflaştırma işlemi uygulanmadan katalizör olarak kullanılmıştır.

3.1.8. Dikloroetan, n-hekzan, dibutiamin, izopropil alkol, etanol, buzlu asetik asit, hidroklorik asit, sodyum tiyosülfat, potasyum iyodür, metanol, 1-4, butandiol, etil asetat, asetonitril, destile-deiyonize su

Merck A.G. ve Atabay A.Ş. ürünleri olup yeniden saflaştırmadan kullanılmıştır.

3.1.9. Azot Gazı

Habaş A.Ş. ürünü olan % 99.9 saflıktaki azot gazı kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Aletler

3.2.1. Yüksek Vakum Sistemi

Polimerizasyonda, reaksiyon karışımının havasını boşaltmak için yüksek vakum sistemi kullanıldı. Pyrex'den yapılmış bu sistemde vakumu 10^{-4} mm Hg'ya kadar indirmek için Edwards High Vacuum Ltd. yapımı, EDM 2 model pompa kullanılmıştır.

3.2.2. Sabit Sıcaklık Banyosu

Aşamalı yürütülen kopolimer deneylerinde sabit sıcaklık ortamı yağ banyosu ile sağlandı. Burada sıcaklık $\pm 1^{\circ}\text{C}$ duyarlılıkta denetlendi.

3.2.3. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FTIR)

Kullanılan Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FTIR) Mattson 1000 FTIR cihazda kaydedilmiştir. Bu alet 2.5-16 μ dalga boyu ve 4000-400 cm^{-1} dalga sayıları arasında örneklerin spektrumunu verebilmektedir. Örneklerin spektrumları KBr ile pelet olarak yada dikloroetanda hazırlanan çözeltilerinin NaCl diskleri arasına damlatılması suretiyle çekilmiştir.

3.2.4. Viskozimetre

Kopolimerlerin molekül ağırlıklarını saptamak için viskozimetre yöntemi kullanıldı. Bu çalışmada, boyu 362 mm. kılcal boru boyu 150 mm, kılcal boru çapı 0.52 mm, işaretler arası hacmi 4.6 ml olan Ubbelohde model viskozimetreden yararlanıldı. Bu viskozimetre çözücülerin akış süreleri (t_0) ölçüldü. Belli konsantrasyonda (c, g/mol) hazırlanan kopolimer çözeltilerinin akış süreleri (t) ölçülerek, herbir kopolimer için 4 farklı konsantrasyonda belirlenen akış sürelerinden, spesifik viskoziteler (η_{sp}) hesaplandı.

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad ; \quad \eta_{sp}/C = [\eta] + k [\eta]^2 C$$

Her bir örnek için η_{sp} / c 'nin c'ye karşı grafiğinden elde edilen doğrunun kayım değeri intrinsik viskozite $[\eta]$ olarak belirlendi. Bu değer Mark-Houwink bağıntısında kullanılarak ($[\eta] = K \cdot M_v^\alpha$) M_v hesaplandı.

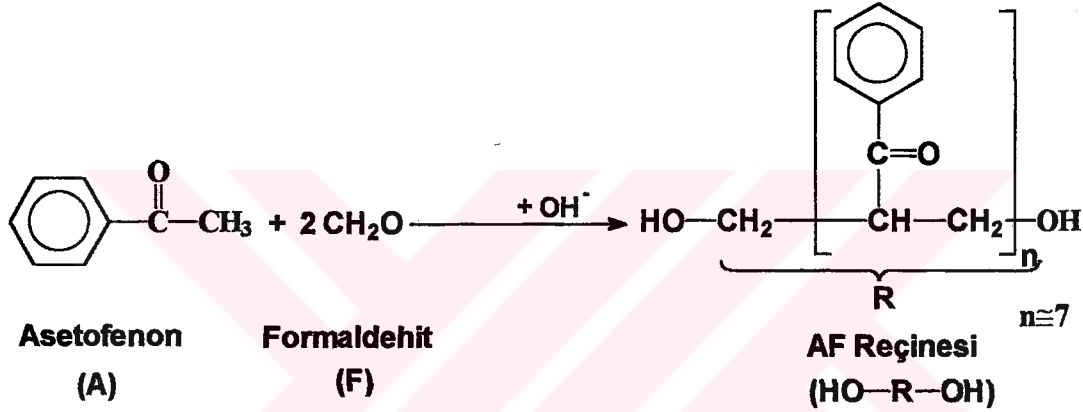
3.2.5. GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi)

Tetrahidrofuranda (THF'de) çözülebilen örneklerin molekül ağırlıkları polistiren standart referans alınarak ayarlanmış Waters firmasına ait Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) aletiyle belirlendi. Eluent olarak kullanılan tetrahidrofuranın akış hızı 1 ml/dak. (25°C) olarak alındı.

3.3. Deneysel Yöntem

3.3.1. Asetofenon-Formaldehit Reçinesi Sentezi

Asetofenon-formaldehit reçinesi (AFR) sentezi aldol kondenzasyonu üzerinden yürüyen bir reaksiyondur. Reaksiyon ortamının pH'sı 9-11 olmak üzere 90-95 °C sıcaklık aralığında 16 saate tamamlanmıştır. Formaldehitin asetofenona mol oranı 2.0 civarında tutulmuştur. Ortamın bazikliği KOH ile sağlanmıştır. Reaksiyon şematik olarak aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



3.3.2 Kopolimerizasyon Deneylerinin Aşamalı Yürütülmesi

Kopolimerizasyon deneyleri beş aşamada gerçekleştirilmiştir. 1. aşama sonunda diizosiyanat uç gruba sahip prepolimerler, 2. aşama sonunda silikon sonlu prepolimerler, 3. aşama sonunda yine diizosiyanat uç gruba sahip prepolimerler, 4. aşama sonunda makro başlatıcı ve 5. aşama sonunda ABA tipi 5 blokluk blok kopolimerler elde edilmiştir.

3.3.2.1 Kopolimerizasyon Deneylerinin Birinci Aşaması

Kopolimerizasyon için birinci aşama AFR'nin molekül ağırlığı büyüyen koşullarda izosiyanat ile kaplanması reaksiyonudur. Molekül ağırlığının büyümesi için amaçlanan koşullarda [-OH]/[-NCO] oranı 1/1 alınarak önce zincir uzaması sağlanmış, sonrada uçlarda kalabilecek olan (-OH)'ların (-NCO) ile kaplanması için belirlenen süre sonunda (-NCO) eklenmesi yapılmıştır.

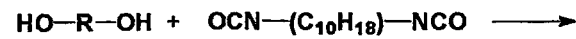
3.3.2.1.1 Asetofenon Formaldehit Reçinesinin Molekül Ağırlığı Büyüyen Reaksiyonu

Zincir uzamasını gerçekleştirmek için asetofenon-formaldehit reçinesi ile alifatik diizosiyanat (IPDI), dikloroetan çözeltisinde [-OH]/[-NCO] oranı 1/1 tutularak, kuru azot atmosferinde 40-50 °C sıcaklık aralığında reaksiyona sokuldu. Reaksiyona önce T-12'siz sonra T-12 katılarak toplam 4.5 saat devam edildi. Burada iki çeşit örnek için, T-12'siz süre 2 ve 1.5 saat alındı ve bunlara göre farklı zincir uzamalı örnekler elde edildi. Reaksiyon sonunda sonuç ürününün diizosiyanatla kaplanmış olmasını sağlamak için ortama, başlangıçta kullanılan mol miktarının iki katı IPDI eklenerek reaksiyon belirtilen süre sonunda (toplam 6 saat) durduruldu.

Reaksiyon sonunda diizosiyanat fazlasını ayırmak için ürün kuru n-hekzan ile iki kez muamele edilerek, diizosiyanat fazlası dekantasyonla ayrıldı. Elde edilen ürün oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen diizosiyanat sonlu AFR'nin izosiyanat yüzdesi analitik olarak belirlenerek, uç grup analiz yöntemiyle molekül ağırlığı deneysel olarak hesaplandı.

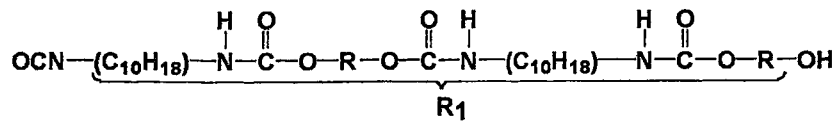
Bu basamak için şematik gösterim şöyledir.

Birinci adım;



AF Reçinesi

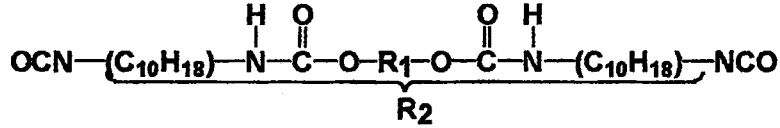
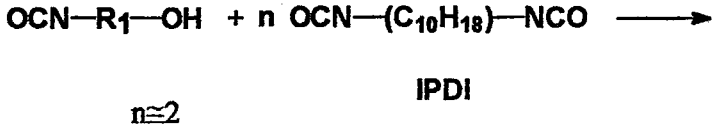
IPDI



Ara Ürün(zincir uzaması)

(OCN-R₁-OH)

İkinci adım:



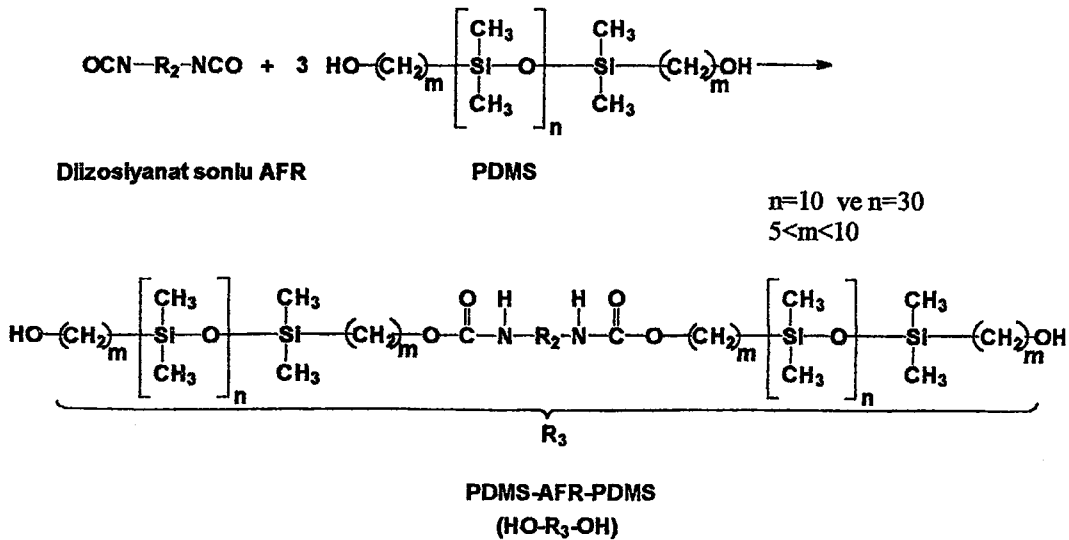
Diizosiyanat sonlu AFR
(OCN-R₂-NCO)

3.3.2.2 Kopolimerizasyon Deneylerinin İkinci Aşaması

İkinci Aşama, Diizosiyanat sonlu AFR'nin poli(dimetil siloksan) (Tegomer, H-Si 2111 ve H-Si 2311) ile reaksiyona sokulmasıdır. Bu reaksiyonda zincir uzaması istenmediğinden diizosiyanat sonlu AFR'nin PDMS-OH'a mol oranı 1/3 tutularak, dikloroetan çözeltisinde, kuru azot atmosferinde, 50-60 °C sıcaklık aralığında önce 2 saat daha sonra T-12 katalizörü eklenerek 2.5 saat reaksiyona sokuldu.

Oluşan üründen PDMS-OH fazlasını ayırmak için ürün n-hekzan ile iki kez muamele edilerek PDMS-OH fazlası dekantasyonla ayrıldı. Elde edilen ürün oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu.

Bu basamak için şematik gösterim şöyledir.

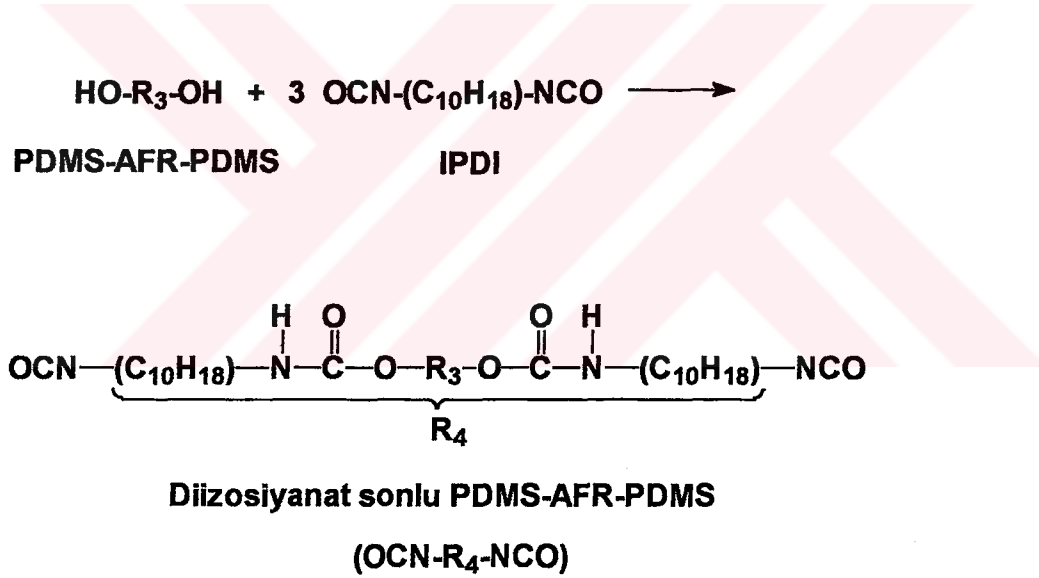


3.3.2.3 Kopolimerizasyon Deneylerinin Üçüncü aşaması

Bu aşama dihidroksil sonlu PDMS-AFR-PDMS'nin IPDI ile kaplama reaksiyonudur. Bu amaçla zincir uzamasını engellemek için [-OH]/[-NCO] oranı 1/3 tutularak, dikloroetan çözeltilisinde, kuru azot atmosferinde, 50-60 °C sıcaklık aralığında önce 2 saat daha sonra T-12 katalizörü eklenerek 2.5 saat reaksiyona sokuldu.

Reaksiyon sonunda diizosiyanat fazlasını ayırmak için ürün kuru n-hekzan ile iki kez muamele edilerek, diizosiyanat fazlası dekantasyonla ayrıldı. Elde edilen ürün oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen diizosiyanat sonlu PDMS-AFR-PDMS'nin izosiyanat yüzdesi analitik olarak belirlenerek, uç grup analiz yöntemiyle molekül ağırlığı deneysel olarak hesaplandı.

Bu basamak için şematik gösterim şöyledir.

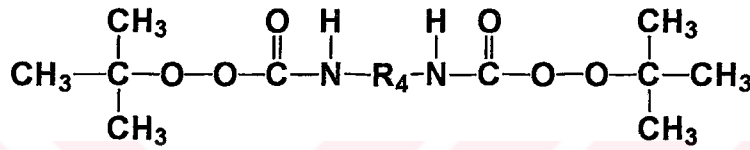


3.3.2.4. Kopolimerizasyon Deneylerinin Dördüncü Aşaması

Bu aşama, diizosiyanat sonlu PDMS-AFR-PDMS'in t-BHP ile reaksiyona sokulmasıdır. Reaksiyon karanlıkta, oda sıcaklığında, azot atmosferinde, dikloroetan ve T-12 katalizörü eşliğinde 240 saat süreyle yürütüldü. Reaksiyonun tam gerçekleşmesini sağlamak için t-BHP'in fazlası ([-OOH]/[-NCO] mol oranı yaklaşık 3) alındı.

Elde edilen makro başlatıcılar saflaştırmak amacı ile kuru n-hekzanda iki kez çöktürülerek oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu. Sentezlenen makro başlatıcıların molekül ağırlıkları peroksijen yüzdesinden analitik olarak belirlendi.

Bu basamak için şematik gösterim şöyledir.



Üç Bloklı Makro Başlatıcı I/II
(I için H-Si 2111 kullanıldı)
(II için H-Si 2311 kullanıldı)

3.3.2.5. Kopolimerizasyon Deneylerinin Beşinci Aşaması

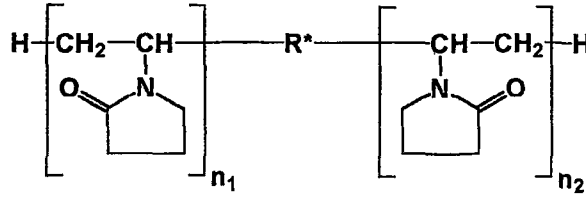
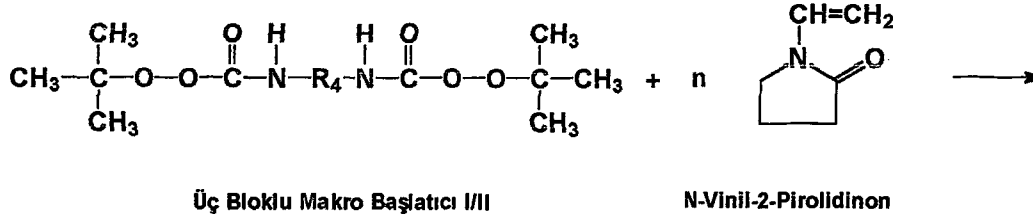
Kopolimerizasyon deneylerinin bu aşamasında makro başlatıcıların N-vinil-2-pirolidinon ve stirenin serbest radikalik polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmasıdır.

3.3.2.5.1 N-Vinil –2-Pirolidinonun Serbest Radikalik Blok Kopolimerizasyonu

Bu aşama, makro başlatıcıların N-vinil-2-pirolidinon ile reaksiyonudur. Bu amaçla hesaplanan miktarda başlatıcı ve monomer önce bir beherde karıştırıldı, daha sonra bir pyrex tüpe etanol çözücüsü yardımı ile aktarıldı.

Karışım vakum sisteminde degas edildikten sonra 60 °C de sabit sıcaklık banyosunda 240 saat tutuldu. Katılaşmış polimerler tüplerin kırılmasıyla çıkarılarak uygun çözücü-çöktürücü sistemleri kullanılmak suretiyle, reaksiyona girmemiş monomer ve başlatıcı uzaklaştırılarak polimerlerin saflaştırılması sağlanmıştır.

Kopolimerizasyon reaksiyonunun şematik gösterilişi şöyledir.



(R* makro başlatıcıdan gelen blok B)

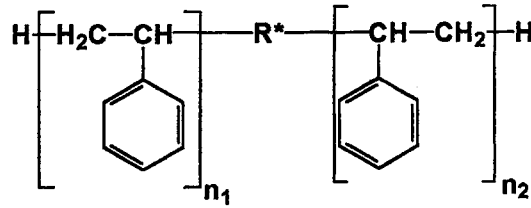
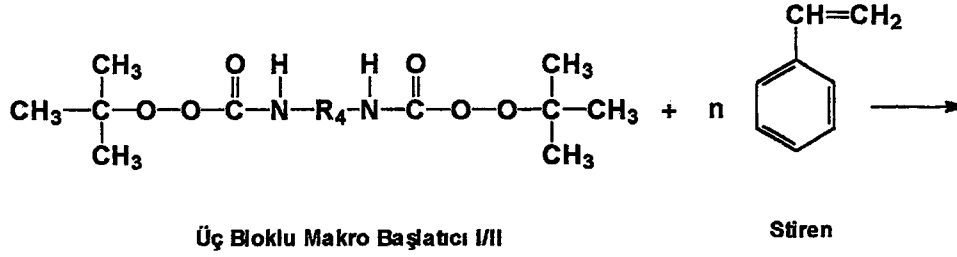
ABA tipi blok kopolimer

3.3.2.5.2 Stirenin Serbest Radikalik Blok Kopolimerizasyonu

Bu aşama, makro başlatıcıların stiren ile reaksiyonudur. Bu amaçla hesaplanan miktarda başlatıcı ve monomer önce bir beherde karıştırıldı, daha sonra bir pyrex tüpe toluen çözücüsü yardımı ile aktarıldı.

Karışım vakum sisteminde degas edildikten sonra 60 °C de sabit sıcaklık banyosunda 240 saat tutuldu. Katılaşmış polimerler tüplerin kırılmasıyla çıkarılarak uygun çözücü-çöktürücü sistemleri kullanılmak suretiyle, reaksiyona girmemiş monomer ve başlatıcı uzaklaştırılarak polimerlerin saflaştırılması sağlanmıştır.

Kopolimerizasyon reaksiyonunun şematik gösterilişi şöyledir.



(R* makro başlatıcıdan gelen blok B)

ABA tipi blok kopolimer

3.3.3 Kopolimerizasyon Deneilerinin Ara ve Son Ürünlerinin Fizikokimyasal Karakterizasyonu

3.3.3.1 İzosiyanat Analizi

Belirli miktarlarda (yaklaşık 0.15-0.20 gr.) izosiyanat örnekleri tartıldı. Örneklere, uygun miktarda dibutil aminin toluende hazırlanmış çözeltisinden katıldı. Brom krezol yeşili indikatörü eşliğinde ayarlı 0.1 N hidroklorik asit çözeltisi ile geri titre edilerek izosiyanat yüzdesi belirlendi.

3.3.3.2. Peroksijen Analizi

Hassas terazide tartılan yaklaşık 0.1 gr.lık peroksijen örnekleri 250 ml'lik şilifli bir erlenmayere konuldu. Üzerine 100 ml. kuru izopropil alkol, 10 ml. buzlu asetik asit ve 1 ml. doymuş potasyum iyodür çözeltisi katılarak geri soğutucu altında 15 dakika kaynatıldı. Daha sonra 25 ml. saf su ve 20 ml. izopropil alkol ile yıkanarak, geri soğutucu çeperlerinde kalmış olabilecek iyot damlacıkları erlenmayere alındı.

Erlenmayerin ağzı kapatılıp musluk suyu ile soğutulduktan sonra ayarlı 0.1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilerek peroksijen yüzdesi belirlendi.

3.3.3.3. İnfrared Analizi

Kopolimerizasyon deneylerinin her aşaması IR spektrumlarından izlendi. Reaksiyonun birinci aşamasında 3500 cm⁻¹ 'deki (-OH) pikinin kaybolup, ürean pikleri 3440 cm⁻¹ ile 2280 cm⁻¹ deki (-NCO) pikinin oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyonun ikinci aşamasında ise (-NCO) pikinin kaybolduğu ve 3500 cm⁻¹ PDMS'e ait (-OH) piklerinin 3440 cm⁻¹ deki ürean piklerinin yanında oluştuğu gözlemlendi. Ayrıca 1024 cm⁻¹ Si-O, 1260 cm⁻¹ ile 800 cm⁻¹ de Si-CH₂ pikleri gözlemlendi. Reaksiyonun üçüncü aşamasında yeniden 2280 cm⁻¹ deki (-NCO) pikinin oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyonun dördüncü aşamasında t-BHP için karakteristik olan 800 cm⁻¹, 960 cm⁻¹ ve 1335 cm⁻¹ deki (-O-O-) pikleri tegomerin siloksanından gelen pikler ile örtüldüğü için gözlenememiştir. Ancak 2280 cm⁻¹ deki (-NCO) pikinin kaybolduğu görülmüştür. Son aşamada, elde edilen kopolimerde ise hem homopolimerin karakteristik pikleri, hem de başlatıcı Tegomerin (Si-O) piki 1024 cm⁻¹'de, (Si-CH₃) piki 1260 cm⁻¹ de gözlemlendi.

3.3.4. Kopolimerlerin Molekül Ağırlığı Tayini

Kopolimer örneklerinin molekül ağırlıkları viskozimetrik yöntem ve GPC ile belirlendi.

3.3.4.1. Viskozimetrik Yöntem

Bu yöntemle, elde edilen blok kopolimerlerin molekül ağırlıkları belirlendi. Önce blok kopolimerlerin hazırlanan çözeltilerinin viskozimetredeki akış sürelerinden intrinsik viskoziteleri belirlendi. Daha sonra kopolimerlerin $[\eta]$ değeri, homopolimerlere ait

$$[\eta] = 1.94 \times 10^{-4} M_V^{0.64} \quad (\text{dL/g}) \text{ kloroform için } (25^\circ\text{C})$$

$$[\eta] = 4.4 \times 10^{-4} M_V^{0.65} \quad (\text{dL/g}) \text{ toluen için } (25^\circ\text{C})$$

$$[\eta] = 2.3 \times 10^{-4} M_V^{0.65} \quad (\text{dL/g}) \text{ metanol için } (30^\circ\text{C})$$

Mark-Houwink bağıntılarında kullanılarak blok kopolimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları M_V , yaklaşık olarak hesaplandı [24].

3.3.4.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Makro Başlatıcı I içeren örneklerden Kop.I-PVP.2 ve kop.I-PS.1 ile MB-II içeren Kop.II-PS.1 örnekler THF de çözündükleri için sayı ve ağırlık ortalama molekül ağırlıkları GPC ile belirlendi.



4. DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

Bu çalışmada AF reçinesi ve PDMS prepolimeri kullanılarak PVP veya PS içeren 5 bloklu ve blok oranları farklı 7 adet blok kopolimer hazırlanmıştır.

Kopolimerizasyon deneyleri aşamalı olarak yürütüldü. Bunlardan birincisi, kullanılan AFR'nin zincir uzaması reaksiyonuna tabii tutularak diizosiyanat sonlu AFR'nin eldesidir. İkincisi, diizosiyanat sonlu AFR'nin PDMS (Tegomer, H-Si 2111, H-Si 2311) ile reaksiyona sokulmasıdır. Üçüncü aşama ise hidroksil sonlu PDMS-AFR-PDMS'in kaplama reaksiyonu ile diizosiyanat sonlu PDMS-AFR-PDMS eldesidir. Diizosiyanat sonlu bu ürünlerin t-BHP ile reaksiyona sokulması ile sentezlenen makro başlatıcıların N-vinil-2-pirolidinon ve stirenin polimerizasyonunda diradikalik makro başlatıcı olarak kullanılmasıyla beş bloklu blok kopolimerler elde edilmiştir.

4.1. Asetofenon Formaldehit Reçinesinin Molekül Ağırlığı Büyüyen Reaksiyonları

Bölüm 3.3.2.1.1. de belirtilen yöntemle AFR zincir uzamasına tabii tutulduğundan molekül ağırlığı, AFR'den oldukça büyük ve uzun zincirli diizosiyanat sonlu AFR'ler elde edilmiştir. Bu diizosiyanat sonlu AFR'lerin analitik yöntemle belirlenen deneysel izosiyanat ağırlık yüzdeleri ve izosiyanat yüzdelerinden hesaplanan molekül ağırlıkları Tablo A.1. de gösterilmiştir.

Başlangıç AFR'nin molekül ağırlığı 1000 g/mol olmasına rağmen diizosiyanat sonlu AFR'lerden Tegomer H-Si 2111 için kullanılan örnekte ortalama iki AFR'nin birleşmesiyle, Tegomer H-Si 2311 için kullanılan örnekte ortalama üç AFR'nin birleşmesiyle meydana geldiği Tablo A.1. daki molekül ağırlıkları değerlerinden anlaşılmaktadır.

Birinci aşama sonunda elde edilen bu ürünlerin IR spektumları incelenmiştir. AFR'nin ve diizosiyanat sonlu AFR'nin IR spektrumları sırasıyla Şekil A.1. ve Şekil A.2. da verilmiştir.

Bu spektrumlar karşılaştırıldığında AFR ye ait 3500 cm^{-1} deki $-\text{OH}$ pikinin kaybolarak $-\text{NCO}$ ya ait karakteristik 2280 cm^{-1} pikinin oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca AFR'de mevcut olmayan ürean yapısının ($-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$) karakteristik piklerinden $-\text{NH}$ oluşumu 3440 cm^{-1} de görülmektedir. Üreanın diğer karakteristik piki 1730 cm^{-1} $\text{C}=\text{O}$ piki AFR'de mevcut karbonil ile çakışmıştır.

4.2. Poli(dimetil siloksan)'nın AFR ile Molekül Ağırlığı Korunan Reaksiyonu

Hidroksil sonlu PDMS-AFR-PDMS'ler Bölüm 3.3.2.2. de belirtilen yöntemle sentezlenmiştir. Burada, Tegomer, H-Si 2111 ve H-Si 2311 kullanılarak farklı molekül ağırlıklarındaki diizosiyanat sonlu AFR'lerden iki çeşit PDMS-AFR-PDMS elde edilmiştir. Bu ürünlerin hazırlanma koşulları ve hesaplanan molekül ağırlıkları Tablo A.1. da gösterilmektedir. Burada zincir uzamış reçinenin molekül ağırlığının toplam PDMS-AFR-PDMS yapısının molekül ağırlığına oranı I. nolu örnekte %57, II. nolu örnekte %44 dür.

İkinci aşama sonunda elde edilen ürünlerin IR spektrumları incelenmiştir. Bu spektrumlar Şekil A.3. ve Şekil A.4. da verilmiştir. Bu spektrumlarda 2280 cm^{-1} deki $-\text{NCO}$ pikinin kaybolduğu ve 3500 cm^{-1} de PDMS'e ait $-\text{OH}$ pikinin oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca PDMS'e ait 1024 cm^{-1} de Si-O, 1260 cm^{-1} ile 800 cm^{-1} de Si- CH_2 pikleride gözlemlendi.

4.3. Diizosiyanat sonlu PDMS-AFR-PDMS'lerin Hazırlanması

Bölüm 3.3.2.1. de belirtilen yöntemle iki çeşit diizosiyanat sonlu PDMS-AFR-PDMS elde edilmiştir. Bölüm 3.3.2.3. de anlatıldığı şekilde sentezlenen diizosiyanat sonlu ürünlerde zincir uzaması istenmediğinden başlangıçta kullanılan PDMS-AFR-PDMS'in molekül ağırlığı korunarak, kaplama reaksiyonu sonunda diizosiyanat sonlu PDMS-AFR-PDMS'ler elde edilmiştir. Bu diizosiyanat sonlu ürünlerin analitik yöntemle belirlenen deneysel izosiyanat ağırlık yüzdeleri ve izosiyanat

yüzdelerinden hesaplanan molekül ağırlıkları Tablo A.2. de gösterilmiştir. Zincir uzaması yapılmamış bu ürünlerde deneysel izosiyanat yüzdelerinin (H-Si 2111'li için % 1.72, H-Si 2311'li için de % 0.88) Tegomerlerin molekül ağırlığı için verilen alt ve üst sınırlardan hesaplanan teorik izosiyanat yüzdeleri olan H-Si 2111'li için % 1.66-1.77, H-Si 2311'li için % 0.85-0.94 değerlerinin arasında olduğu belirlenmiştir. Bunlardan hesaplanan molekül ağırlıkları da beklenen uyumu vermektedir.

Üçüncü aşama sonunda elde edilen bu ürünlerin IR spektumları incelenmiştir. Diizosiyanat sonlu PDMS-AFR-PDMS'lerin IR spektrumları sırasıyla Şekil A.5. ve Şekil A.6. da verilmiştir.

Bu spektrumlarda PDMS-AFR-PDMS'lerde PDMS'e ait 3500 cm^{-1} deki $-\text{OH}$ piklerinin kaybolarak $-\text{NCO}$ ya ait karakteristik 2280 cm^{-1} piklerinin yeniden oluştuğu gözlenmiştir.

4.4. Makro Başlatıcıların Sentezi

Makro başlatıcılar (MB-I ve MB-II) Bölüm 3.3.2.4. de belirtilen yöntemle hazırlanmıştır. Makro başlatıcıların hazırlanma koşulları Tablo A.1 ve Tablo A.2. de toplu halde gösterilmiştir. Makro başlatıcı I ve II'nin sırasıyla %1.26 ve % 0.66 peroksijen içerdikleri analitik yöntemle bulunarak, molekül ağırlıkları sırasıyla $5065\pm 1070\text{ g/mol}$ ve $9690\pm 3260\text{ g/mol}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç Bölüm 4.1. de hesaplanan orta grup AFR'nin ve uçlara eklenen PDMS'lerin molekül ağırlıkları ile uyumludur.

Makro başlatıcı I ve II'nin IR spektrumlarında (Şekil A.7. ve Şekil A.8.) 2280 cm^{-1} deki $-\text{NCO}$ pikinin kaybolduğu görülmektedir. t-BHP için karakteristik olan 800 cm^{-1} , 960 cm^{-1} ve 1335 cm^{-1} deki O-O pikleri, Tegomerin siloksanından ileri gelen pikler ile örtüldüğü için gözlenememiştir.

4.5. Blok Kopolimerlerin Hazırlanması

Bölüm 3.3.2.5.1 ve 3.3.2.5.2 de belirtilen yöntemlerle hazırlanan 7 adet blok kopolimerin sentezi için kullanılan monomerlerin (N-vinil-2-pirolidinon ve stiren) başlangıç ağırlık yüzdeleri Tablo A.3. de görülmektedir.

Kopolimerizasyon deneyleri 60 °C de çözeliti polimerizasyonu ile vakumda gerçekleştirilmiştir. N-vinil-2-pirolidinon ve stiren monomerleri kullanılarak hazırlanan blok kopolimerler de çözücü olarak sırasıyla etanol ve toluen kullanılmıştır.

Reaksiyon ürünü kopolimerlerden Kop.I-PVP.1 etanolde çözülüp suda, Kop.I-PVP.2 etanolde çözülüp toluende, Kop.I-PS.1 toluende çözülüp metanol-1,4-butandiol (50:50)'de, Kop.II-PVP.1 etanolde çözülüp asetonitril-su (30:70) da, Kop.II-PVP.2 etanode çözülüp toluende, Kop.II-PVP.3 etanolde çözülüp etilasetatda ve Kop.II-PS.1 toluende çözülüp metanolde çöktürülmek suretiyle saflaştırıldı. Bu çözücü-çöktürücü sistemi Tablo A.3. da toplu olarak verilmiştir.

Blok kopolimerlerin IR spektrumlarında makro başlatıcının 3440 cm⁻¹ deki karakteristik -NH- piki polimerik yapıdan dolayı daha küçülmüş olarak gözlenmiştir. N-vinil-2-pirolidinon içeren blok kopolimerlerin (Kop.I-PVP.1, Kop.I-PVP.2, Kop.II-PVP.1, Kop.II-PVP.2 ve Kop.II-PVP.3) IR spektrumlarında (Şekil A.9., A.10., A.12., A.13., A.14.) 1260 cm⁻¹ ve 1650 cm⁻¹ de PVP homopolimerine ait amid piklerinden 1260 cm⁻¹ piki silikona ait pik ile çakışmaktadır. Stiren monomeri içeren blok kopolimerlerin (Kop.I-PS.1, Kop.II-PS.1) IR spektrumlarında (Şekil A.11., A.15.) ise 1495 cm⁻¹ -1605 cm⁻¹ arasındaki PS'nin karakteristik monosüstitüe benzen halkası pikleri gözlenmiştir.

Bu kopolimerlerde, daha büyük molekül ağırlıklı ancak diğerine göre daha düşük AFR yüzdeli MB-II'nin VP ile kopolimerlerinde, MB-I ile hazırlanan VP kopolimerlerine nazaran çözünürlük özelliğinin farklı olduğu, kullanılan çöktürücüsünün farklı olmasında bile görülmektedir. Benzer durum PS ile tersinde meydana gelmiştir. MB-I' in stiren kopolimeri standart toluende çözülüp metanolde çöktürülmesi yerine, metanolde çökmemiş ve etanol-1-4,bütandiol karışımında ancak çökmüştür. Bu durum orta grubun molekül ağırlığı yerine Reçine %'sinin yapıda etkin olduğu gözlenmiştir. Genelde blok kopolimerler, uç grupların çözünürlük karakterini taşımalarına rağmen burada, orta grubun oldukça etkin davrandığı gözlenmiştir.

Sentezlenen Kopolimerlerin 25 °C de kloroform ve toluende, 30 °C toluen ve metanolde hazırlanan çözeltisinden viskozimetrede üç defa seyreltme ile elde edilen

4 akış süresinden yararlanarak η_{sp}/C nin C 'ye karşı grafiği çizilmiş ve intrinsik viskoziteleri $[\eta]$ hesaplanmıştır. (Şekil A.16., A.17., A.18.).

Sonuç intrinsik viskozite değerleri Tablo A.4. toplu halde verilmiş olup bu değerlerden yararlanılarak 3.3.4.1 deki homopolimerlere ait bağıntılardan yararlanılarak kopolimerlerin yaklaşık viskozimetrik molekül ağırlıkları hesaplandı. Elde edilen kopolimerlerden Kop.I-PVP.1, Kop.I-PVP.2, Kop.II-PVP.1, Kop.I-PS.1, Kop.II-PS.1 THF'de çözündükleri için GPC ile bu kopolimerlere ait ortalama molekül ağırlıkları Tablo A.4. toplu olarak belirlenmiştir.

Daha büyük molekül ağırlıklı Makrobaşlatıcı II ile sentezlenen örneklerin aynı başlangıç yüzdeli olanları, Makrobaşlatıcı I ile sentezlenenden daha fazla olduğu gözlenmiştir.

PVP'li blok kopolimerler karşılaştırıldığında makro başlatıcının başlangıç yüzdesi azaldıkça genelde molekül ağırlığının arttığı ve verimin azaldığı gözlenmiştir. İki PS'li örnekte ise hemen hemen aynı başlangıç yüzdeli olmalarına rağmen MB-II ile sentezlenende verim ve molekül ağırlığı diğerinin iki katıdır.

Kopolimer örneklerinin çözünürlüklerinin ise gerek AFR'den gerekse makro başlatıcılardan farklı oldukları belirlendi. Burda AFR, THF'de çözünüp DMSO'da çözünmezken, MB-I ve MB-II'nin her ikisinde THF ve DMSO'da çözünmediği ancak PVP'li blok kopolimerlerin MB-I içerenleri THF'de çözünüp DMSO'da çözünmez, MB-II'li olanların ise THF'de çözünmeyip DMSO'da çözünür oldukları gözlenmiştir. Bu durum %57 AFR içeren MB-I'in çözünürlük karakterini PVP'li örnekte blok kopolimere taşıdığını göstermiştir. PS'li blok kopolimerlerin her ikisi de THF'de çözünüp DMSO'da çözünmediği Tablo 4. görülmektedir. Buna PS'nin THF'de çok iyi çözünmeside etkendir.

Buna karşılık blokların tümü bağımsız olarak CH_2Cl_2 'de iyi çözünüyor olmalarına rağmen, AFR, MB-I ve MB-II'ninde CH_2Cl_2 'de iyi çözünüyorken, blok kopolimerlerin zor çözünür bir yapıda olduğu görülmüştür. Blok yapılarının farklı etkileri, M_v ve GPC ile elde edilen M_n ve M_w değerlerimde de görülmektedir. Genelde homopolimere ait Mark-Houwink bağıntıları blok kopolimerlere uygulandığında M_v 'nin M_n ve M_w arasında olduğu daha önceki çalışmalardan elde

edilen sonuçlardır [24]. Ancak burada reçinenin orta bloktaki varlığının etkisiyle ve GPC'nin PS'ye kalibre edilmiş olması nedeniyle, M_v sonuçları neredeyse ölçülebilen tüm M_n değerlerinin yarısı kadardır.

Ancak GPC Sonuçlarındaki heterojenlik indisi değerleri PVP'li örnekte 1.45, PS'li örneklerde 1.78-1.79 dur. Ayrıca 5 bloklı yapı olmasına rağmen GPC ölçümlerinde tek bir pik elde edilmesi blokların oldukça uyuşabilir bir yapı ortaya çıkardığının bir göstergesi sayılabilir.



KAYNAKLAR

- [1] **McGRATH, J.E.**, 1983, "An Introductory Overview of Block Copolymers" Block Copolymer Sci. Tech., Merier, D.J. (ed.), Harwood Academic Publisher, New York,
- [2] **YILGÖR, İ., McGRATH, J.E.**, 1988, "Polysiloxane Containing Copolymers: A Survey Of Recent Developments" Adv. Polym. Sci., Vol. 86, pp.1-86.
- [3] **MARK, H.F., GAYLORD, N.G., ED.**, 1964, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 11, First Editions 273, Interscience.
- [4] **UYANIK, N., BAYSAL, B.**, 1990, "Preparation Polystyrene-block-(ethylene oxide)s and Characterization of Products", J.Appl.Poly.Sci., 41, 1981
- [5] **FLORY, P.J.**, 1966, "Principles Of Polymer Chemistry" Cornell University Press, New York.
- [6] **SEYMOUR, R.B.**, 1971, "Introduction to Polymer Chemistry" McGraw-Hill.
- [7] **ÖZTÜRK, R.**, 1986, "Reactions of Cyclohexanone-Folmaldehyde Resin", Master Thesis.
- [8] **BAİNES, F.C., GREZLAK, J.H., TOBOLSKY, A.V.**, 1968, "Decomposition of Peroxycarbamates and Their Initiation of Vinly Polymerization" . J.Appl.Poly.Sci., 7, 3297-3312.
- [9] **TOBOLSKY, A.V., REMBAUM, A.**, 1964, "A New Class of Block Polymers" J.Appl.Poly.Sci., 8, 307-324.
- [10] **ZAGANIARIS, E., TOBOLSKY, A.V.**, 1970, "Thermoplastic Elastomers Via Radical Polymerization I." J.Appl.Poly.Sci., 14, 1997-2002.
- [11] **BAYSAL, B.M., SHORT, W.T., TOBOLSKY, A.V.**, 1972, "Synthesis and Characterization of Some New Polymeric Peroxycabamates" . J.Appl.Poly.Sci., 10, 909-919.
- [12] **HAZER, B.**, 1985, "Multiblock Copolymers by Polymeric Initiators Via Free Radical Mechanism", Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 129, 31-34.

- [13] **UYANIK, N., YILDIRIM, H., KIZILCAN, N., AKAR, A.,** 1991, "Preparation of Block and Graft Copolymers By Peroxycarbamates" *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 191, 1-13.
- [14] **BAYSAL, B.M., UYANIK, N., HAMURCU, E.E., CVETKOVSKA, M.,** 1996, "Styrene Polymerization With A Macroinitiator Having Siloxane Units", *J.Appl. Polym. Sci. Vol.60*, pp.1369-1378.
- [15] **UYANIK, N.,** 1997, "Synthesis And Characterization Of Five-Block Copolymers Prepared Vinyl Pyrrolidinone And A Macro Initiator With Poly (Dimethyl Siloxane) And Polycaprolactone" *J.Appl. Polym. Sci. Vol. 64*, pp.1961-1969.
- [16] **KIZILCAN, N.,** 1995, "Modifiye Keton-Aldehit Reçineleri", Doktora Tezi.
- [17] **ÇIVGINOĞLU, Ö.,** 1995, "Metiletil Keton- Formaldehit Reçinesinin Modifikasyonları", Yüksek Lisans Tezi.
- [18] **KIZILCAN, N., GALİOĞLU, O., AKAR, A.,** 1993, "Modified Cyclohexanone-Folmaldehyde and Acetophenone-Folmaldehyde Resins", *J.Appl.Poly.Sci., 50*,577.
- [19] **HARDMAN,B.B., TORKELESON, A.,** 1989, "Silicones", *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, L., (Eds.), Vol.15, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., pp.205-308 .
- [20] **LAI,YU-CHIN.,** 1995, "Novel Polyurethane-Silicone Hydrogels", *J. Polym. Sci., Vol.56*, pp.301-310, April.
- [21] **ALİ, S.A.M., HOURSTON, D.J., MANZOOR, K., WILLIAMS, D.F.,** 1995, "Stability Of Poly (Ether Urethane) / Poly(Dimethyl Siloxane) Interpenetrating Polymer Networks" *J. Appl. Polym. Sci., Vol.55*, pp.733-740.
- [22] **SANTRA, R.N., ROY, S., TIKKU, V.K., NANDO, G.B.,** 1995, "In-situ Compatibilization Of Thermoplastic Polyurethane And Poly (Dimethyl Siloxane) Rubber By Using Ethylene Methyl Acrylate Copolymer As A Reactive Polymeric Compatibilizer" *Adv. Polym. Tech., Vol.14*, pp.59-66, Spring.
- [23] **GORELOVA, M.M., PERTSİN, A.J., LEVIN, V. YU., MAKAROVA, L.I., FILLIMONOVA L.V.,** 1992, "Surface Behavior Of Blends Of Siloxane And Siloxane -Containing Copolymers In Poly (Vinyl Chloride)", *J. Appl. Polym. Sci., Vol.45, n.12*, pp.2075-2078.
- [24] **HO, T., WYNNE, K.J.,** 1995, "Blends of A Siloxane/Urea/Urethane-Segmented Copolymer With An IPDI-Based Polyether Urethane" *Polymers for Advanced Technologies, Vol.6, 31*, pp. 25-31.

- [25] SHIMADA, M., MIYAHARA, M., TAHARA, H., SHINOHARA, I., OKANO, T., KATAOKA, K., SAKURAI, Y., 1989, *Polymer J.*, Vol.15, pp. 649.
- [26] ALLEN, R.C., WILKES, G.L., YILGÖR, I., W.U.D., McGRATH, J.E., 1986, "*Makromol. Chem.*" pp. 187, 2909.
- [27] CAMERON, G.G., CHISHOLM, M.S.,1984, "*Polymer*", Vol.26, pp.437.
- [28] CAMERON, G.G., CHISHOLM, M.S.,1986, "*Polymer*", Vol.27, pp.437.
- [29] UYANIK, N., KIZILCAN, N., AKAR, A., 1998, "ABA-Type Block Copolymers Containing Poly(dimethyl siloxane) and Ketonik Resins" *J.Appl. Polym. Sci.* Vol. 67, pp.643-648.
- [30] UYANIK, N., KÖKER, B., YALÇIN, Y., 1999, "Synthesis and Characterization of Poly(dimethyl siloxane) Containing Poly(vinyl pyrrolidinone) Block Copolymers" *J.Appl. Polym. Sci.* Vol. 71, pp.1915-1922.
- [31] ÇAKMAK, M.,1996, "İtakonik Asit Esterlerinin Poli(Dimetil Siloksan) Ile A-B-A Tipi Blok Kopolimerlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu" Yüksek Lisans Tezi,, İ.T.Ü.,Ekim.
- [32] CVETKOVSKA, M., COSEVA, S., BAYSAL,B.M., HAMURCU, E.E., UYANIK, N., 1996, "ABA Triblock Copolymers With Poly (Dimethyl Siloxane) Middle Block: Synthesis And Characterization" XII. Yu Macro'96, Herceg-Novı.
- [33] MARK, H.F., BIKALES, N.M., OVERBERGER, C.G., MENGES, L., BARABAS, E.S., 1989, *Polym. Sci. Eng.* 2nd Ed, Vol.17, pp.198-257.
- [34] UEDA, A., SHIMADA, M., AGARI, Y., NAGAI, S.,1994, "Synthesis of Poly (vinyl Pyrrolidinone) -Polystyrene Block Copolymers By The Use Of A Macro-Azo-Initiator" *J. Polym. Sci. Tech. J.* Vol.51, pp.453-458.
- [35] HAZER, B., "Polimer Teknolojisi", 1993, KTÜ Basım Evi, Trabzon
- [36] KULICH, D.M., KELLEY, P.D., PACE, J.E., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" , Vol.1 ,338,John Wiley and Sons, New York
- [37] KEITZ, J.D., BARLOW, J.M., PAUL, D.R.,1984, *J.Appl. Polym. Sci.* 10,3131.

EK-A. DENEY SONUÇLARI İLE İLGİLİ TABLO VE ŞEKİLLER

Tablo A.1. Makro Başlatıcı Sentez Koşulları I. ve II. Aşama

I. Aşama Reaksiyon Koşulları									
MB No	AFR mol miktarı $\times 10^3$	Başlangıç (IPDI)/(AFR) mol oranı	Zincir uzama Süresi (τ), saat		τ sonunda eklenen IPDI mol miktarı $\times 10^3$	Toplam reaksiyon süresi, saat	İzosiyanat miktarı %	Deneysel Mn g/mol	
			T-12 eklemeyen	T-12 eklendikten sonra					
I	14.06	1/1	2.0	2.5	28.12	6.0	3.33 \pm 0.02	2520 \pm 16 ^{a)}	
II	14.10	1/1	1.5	3.0	28.20	6.0	2.13 \pm 0.01	3940 \pm 15 ^{a)}	

II. Aşama Reaksiyon Koşulları						
MB No	Kullanılan PDMS'in molekül ağırlıkları g/mol	Kullanılan Reçinelerin molekül ağırlıkları g/mol	(-NCO)/(-OH) mol oranı	Reaksiyon Süresi saat		Mn g/mol
				T-12 eklemeyen	T-12 eklendikten sonra	
I	950 \pm 80	2520 \pm 16 ^{a)}	1/2.94	2.0	2.5	4420 \pm 176 ^{b)}
II	2500 \pm 250	3940 \pm 15 ^{a)}	1/3.02	2.0	2.5	8940 \pm 516 ^{b)}

a) İzosiyanat yüzdesinden belirlendi.

b) Teorik olarak hesaplandı.

Tablo A.2. Makro Başlatıcı Sentez Koşulları III. ve IV. Aşama

III. Aşama Reaksiyon Koşulları						
MB No	Kullanılan PDMS-AFR-PDMS molekül ağırlığı g/mol	(-OH)/(-NCO) mol oranı	Reaksiyon Süresi saat		İzosiyanat miktarı %	Deneysel Mn g/mol
			T-12 eklemeyen	T-12 ekledikten sonra		
I	4420±176 ^{b)}	1/2.85	2.0	2.5	1.72±0.02	4885±57 ^{a)}
II	8940±516 ^{b)}	1/3.03	2.0	2.5	0.88±0.01	9545±110 ^{a)}

IV. Aşama Reaksiyon Koşulları					
MB No	Kullanılan Diizosiyanat sonlu PDMS-AFR-PDMS molekül ağırlığı g/mol	(-NCO)/(-OOH) mol oranı	Reaksiyon Süresi saat	Peroksijen miktarı %	Deneysel Mn g/mol
II	9545±110 ^{a)}	1/3.02	240	0.66±0.01	9700±149 ^{c)}

a) İzosiyanat yüzdesinden belirlendi.

b) Teorik olarak hesaplandı.

c) peroksijen yüzdesinden belirlendi.

Tablo A.3. Blok Kopolimer Sentez Koşulları

Kop. No.	MI No.	MI'nin Başlangıç Ağırlık %	VP'nin Başlangıç Ağırlık %	S'nin Başlangıç Ağırlık %	% Verim	Polimerizasyonun Çözücü-Çöktürücü sistemi
Kop.I- PVP.1	I	28.6	71.4	—	30.28	Etanol Su
Kop.I- PVP.2		16.7	83.3	—	10.00	Etanol Toluen
Kop.I- PS.1		20.8	—	79.2	37.63	Toluen Metanol-1,4-butandiol (50:50)
Kop.II- PVP.1	II	28.6	71.4	—	52.33	Etanol-Toluen Asetonitril-su (30:70)
Kop.II- PVP.2		16.6	83.4	—	51.78	Etanol Toluen
Kop.II- PVP.3		9.1	90.9	—	92.00	Etanol Etil Asetat
Kop.I- PS.1		18.8	—	81.2	72.00	Toluen Metanol

Tablo A.4. Blok Kopolimerlerin Fiziksel Karakterizasyonu

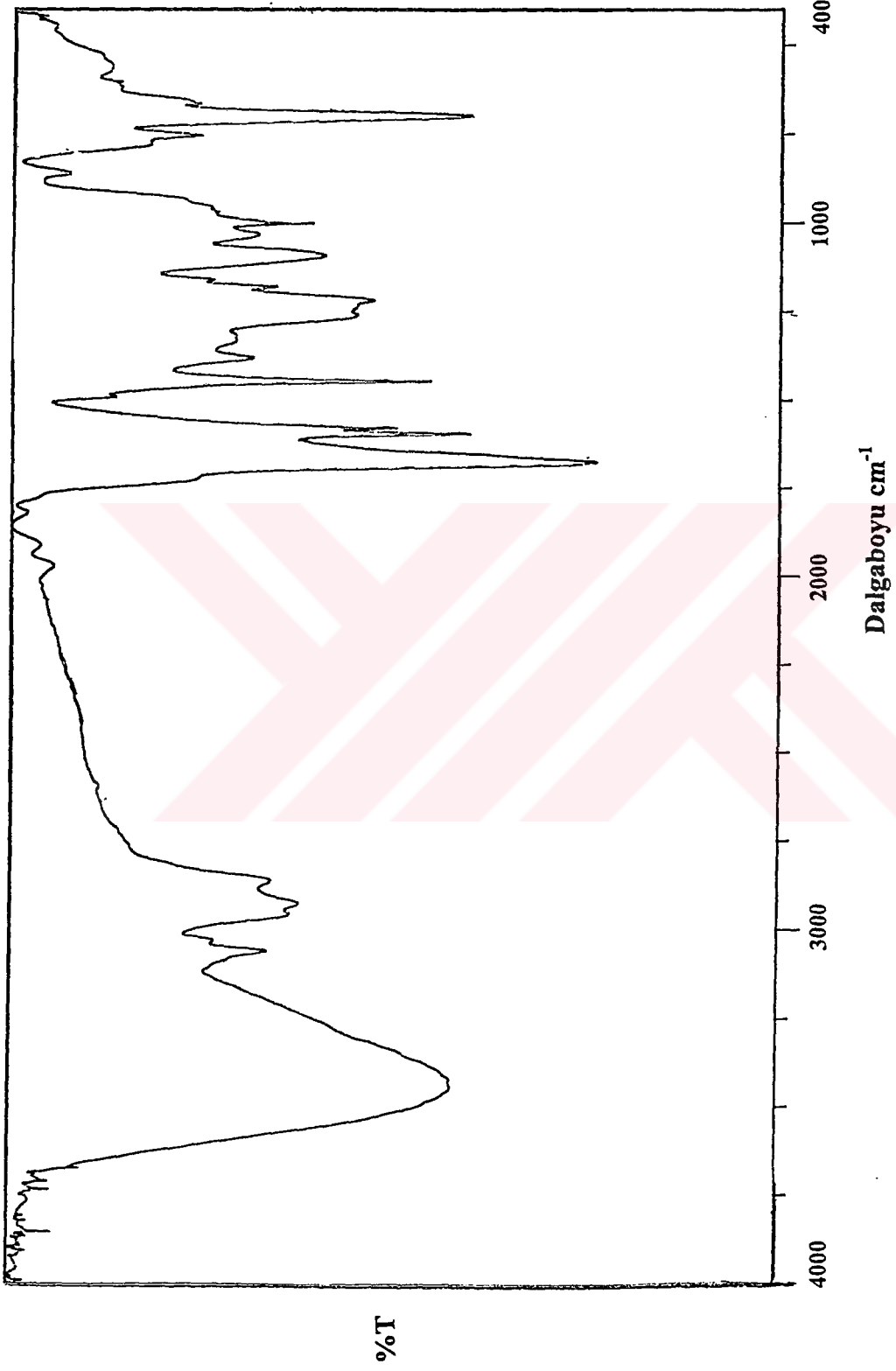
Örnek No	[η]	M ν x10 ³		Mn x10 ³	Mw x10 ³	Çözünürlük						
		-	-			THF	DMSO	CHCl ₃	MeOH	Toluen	CH ₂ Cl ₂	
AF	-	-	-	1.0	1.0	s	hs	s	hs	hsl	s	
MLI	-	-	-	-	-	i	i	i	s	s	s	
MLII	-	-	-	-	-	i	i	s	s	s	s	
KopI-PVP.1	0.137 ^a	-	28.3	-	-	s	i	s	ss	i	sl	
KopI-PVP.2	0.181 ^a	-	43.7	106.0	153.5	s	i	s	ss	i	sl	
KopI-PS.1	0.465 ^b	-	44.9	91.2	163.2	s	i	s	i	s	sl	
KopII-PVP1	0.223 ^a	0.299 ^c	60.5	61.8	-	i	s	s	s	i	sl	
KopII-PVP2	-	0.583 ^c	-	172.5	-	i	s	hs	s	i	sl	
KopII-PVP3	0.358 ^a	0.483 ^c	126.8	129.2	-	i	s	s	s	i	sl	
KopII-PS1	0.609 ^b	-	68.1	-	121.6	s	i	s	i	s	sl	
Homo PVP	-	-	-	-	-	i	i	s	s	i	s	
Homo PS	-	-	-	-	-	s	i	s	i	s	s	

^a 25 °C de kloroformda ölçülen viskozite. [η]=1.94x10⁻⁴.Mv^{0.64} dL/gr

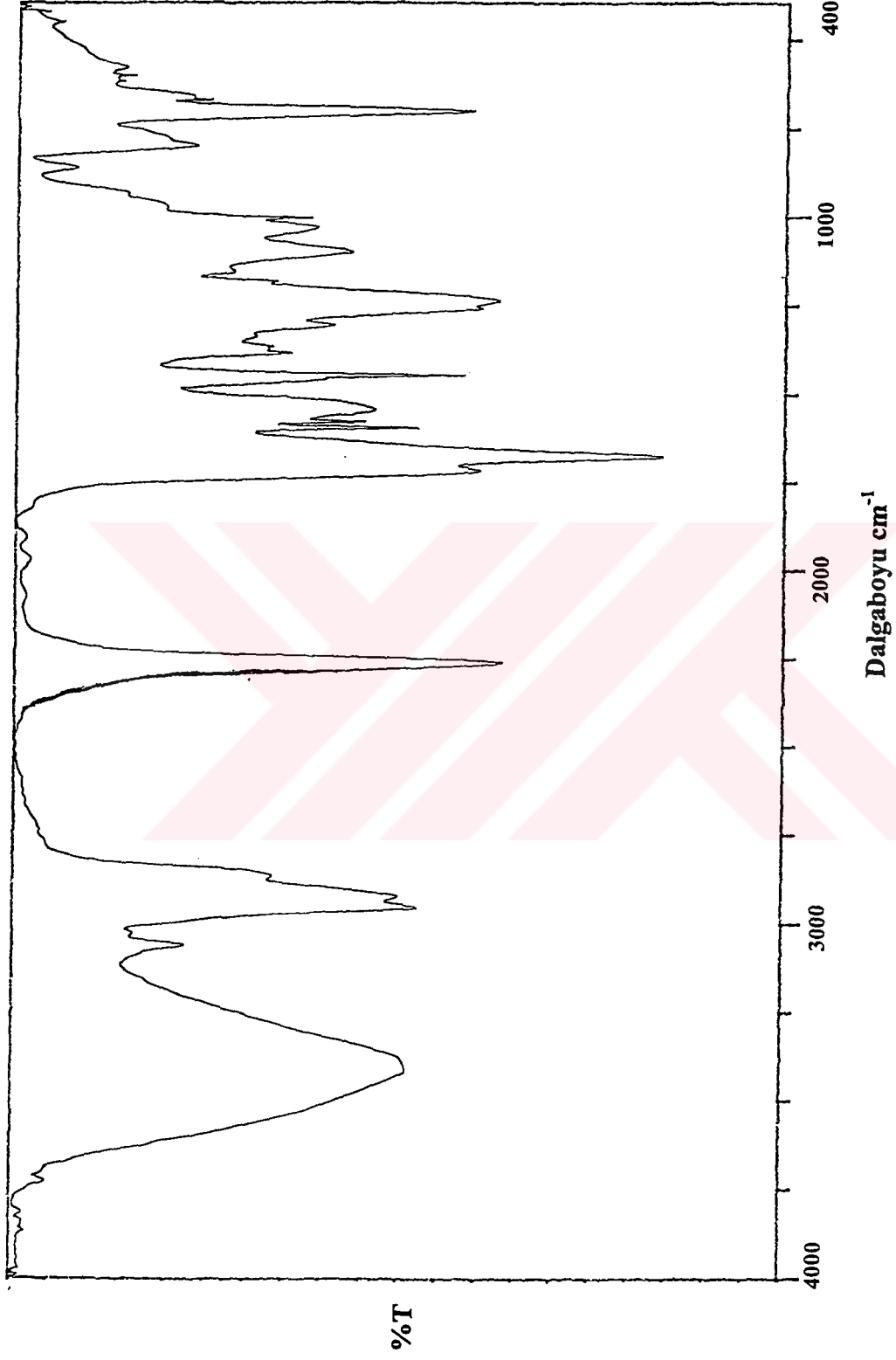
^b 25 °C de toluende ölçülen viskozite. [η]=4.4x10⁻⁴.Mv^{0.65} dL/gr

^c 30 °C de metanolde ölçülen viskozite. [η]=2.3x10⁻⁴.Mv^{0.65} dL/gr

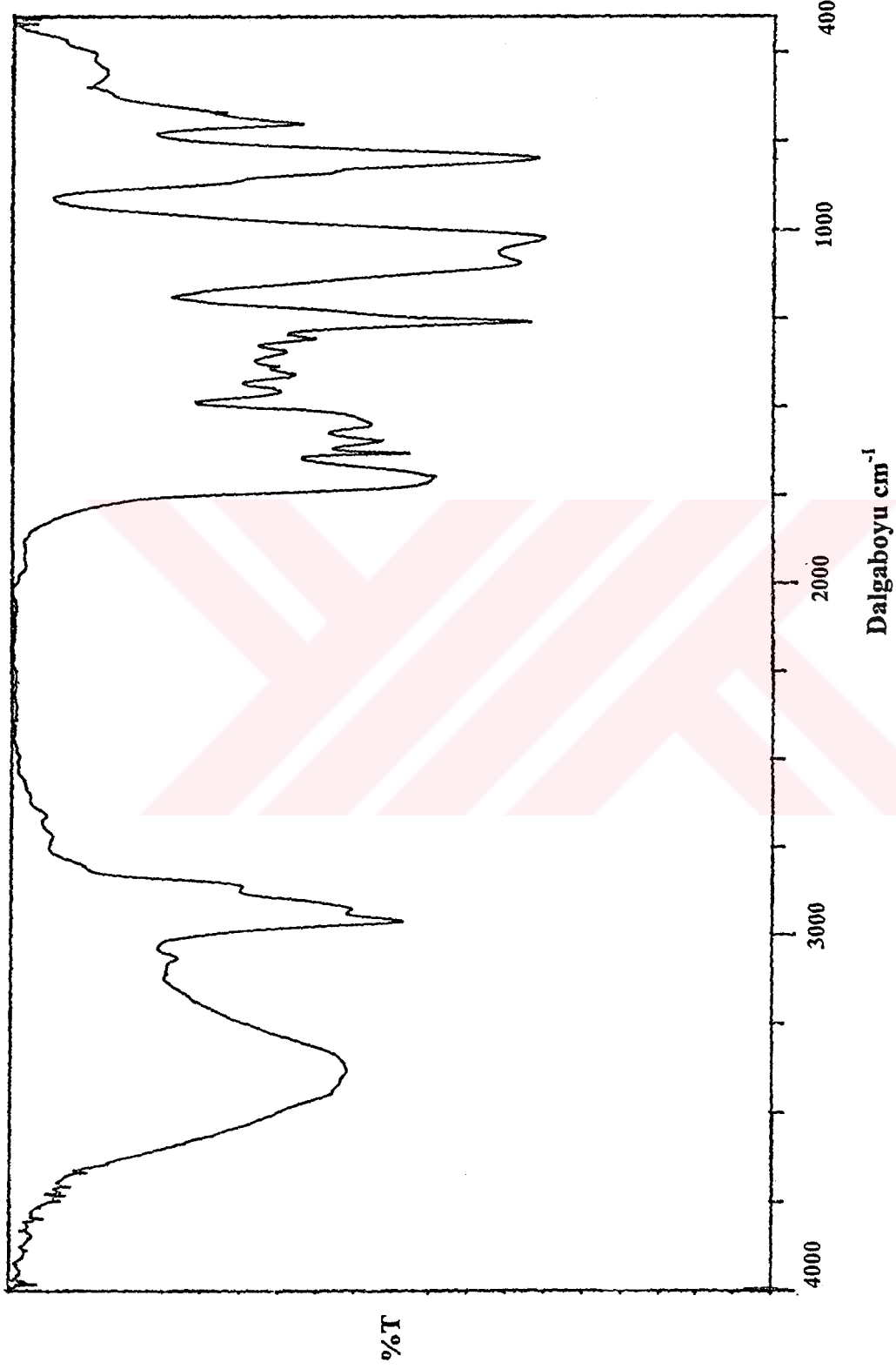
i: Çözünmüyor ; sl: zor çözünüyor ; hsl: sıcakta zor çözünüyor hs: sıcakta çözünüyor ; s: çözünüyor
Çözünürlük deneyleri 20mg/2ml de yapıldı



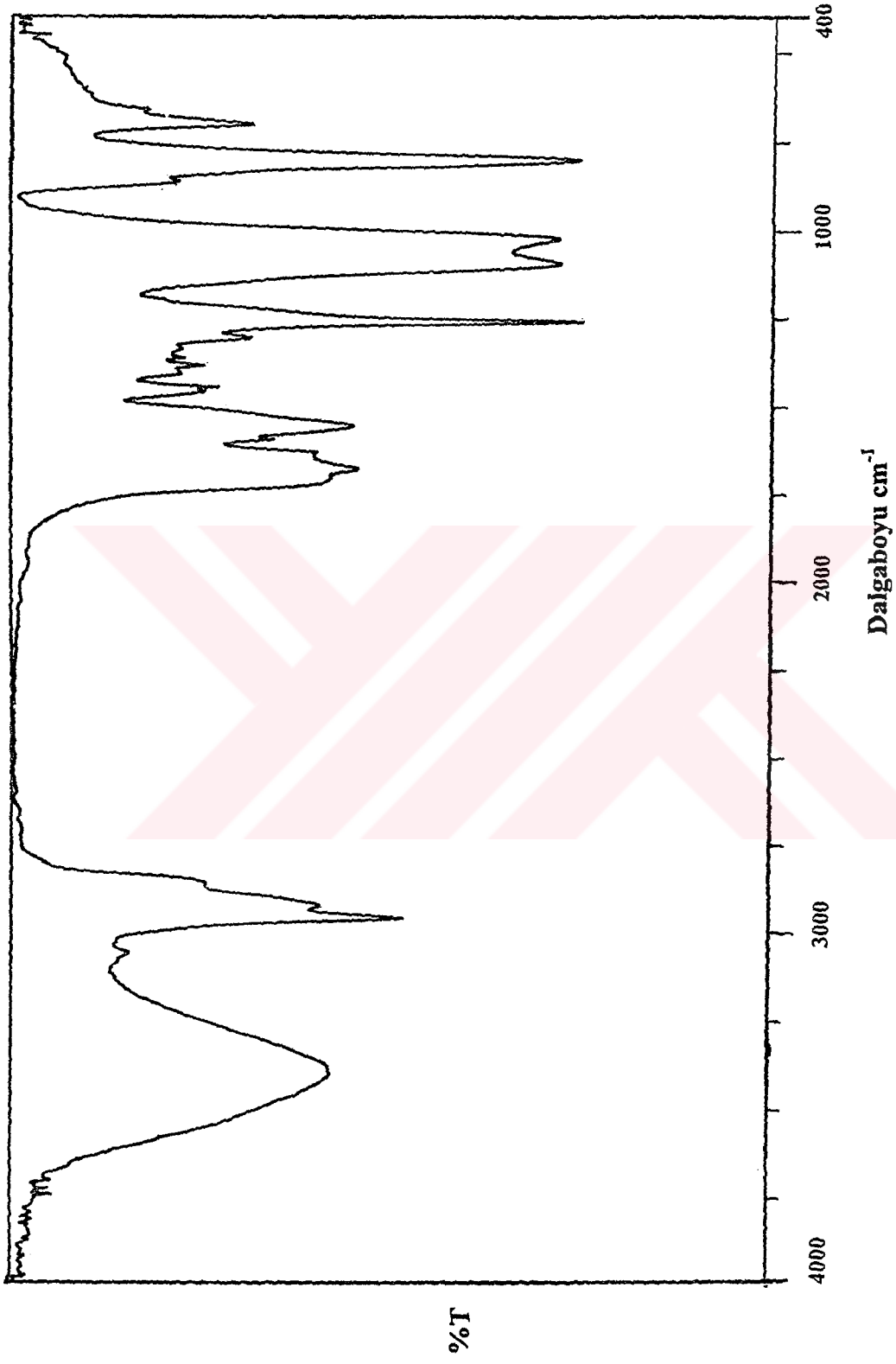
Şekil A.1. Asetofenon Formaldehit Reçinesinin FTIR Spektrumu-KBR Pelet



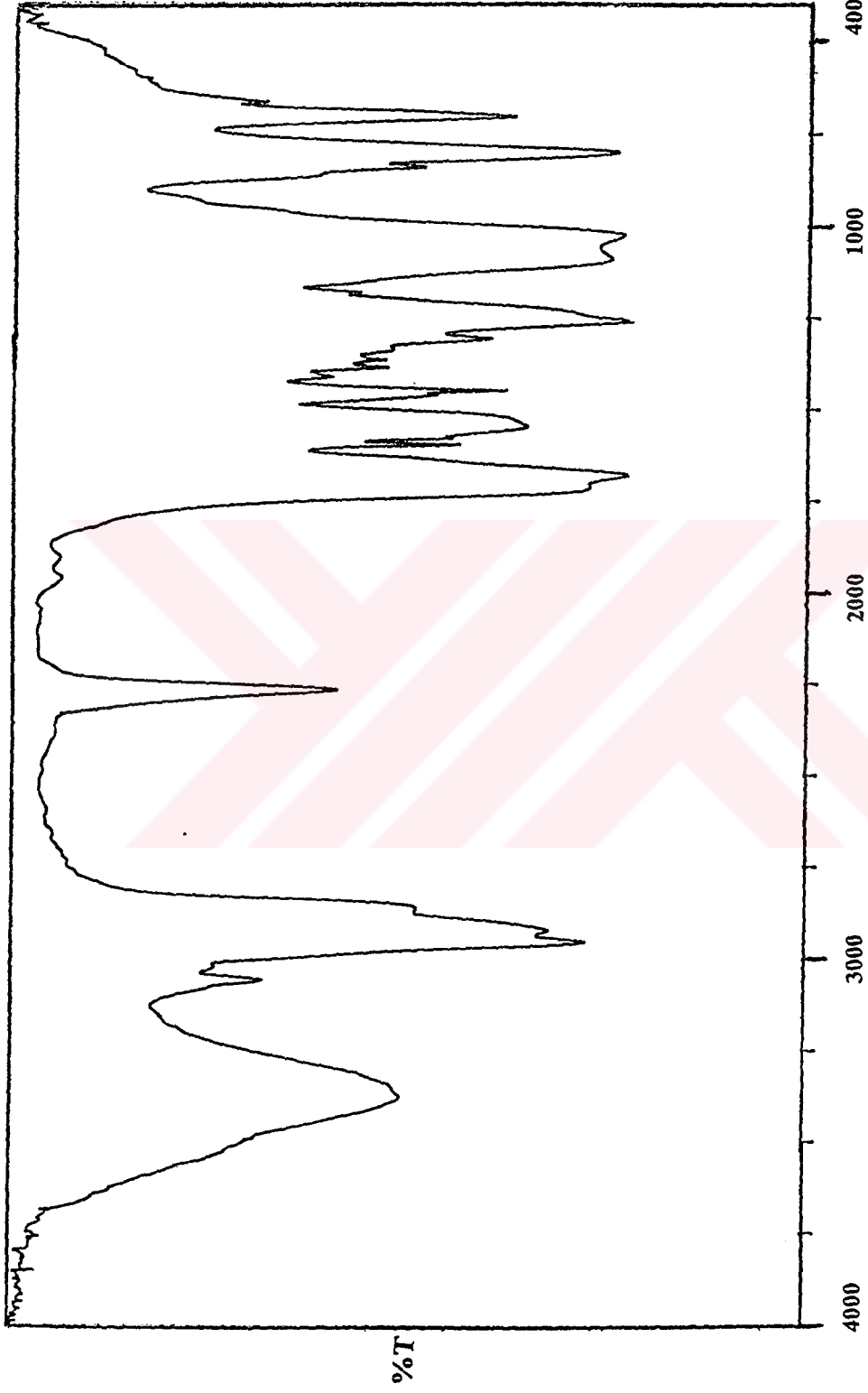
Şekil A.2. Diizosiyanat Sonlu Asetofenon Formaldehit Reçinesinin(MB-I için) FTIR Spektrumu-KBR Pelet



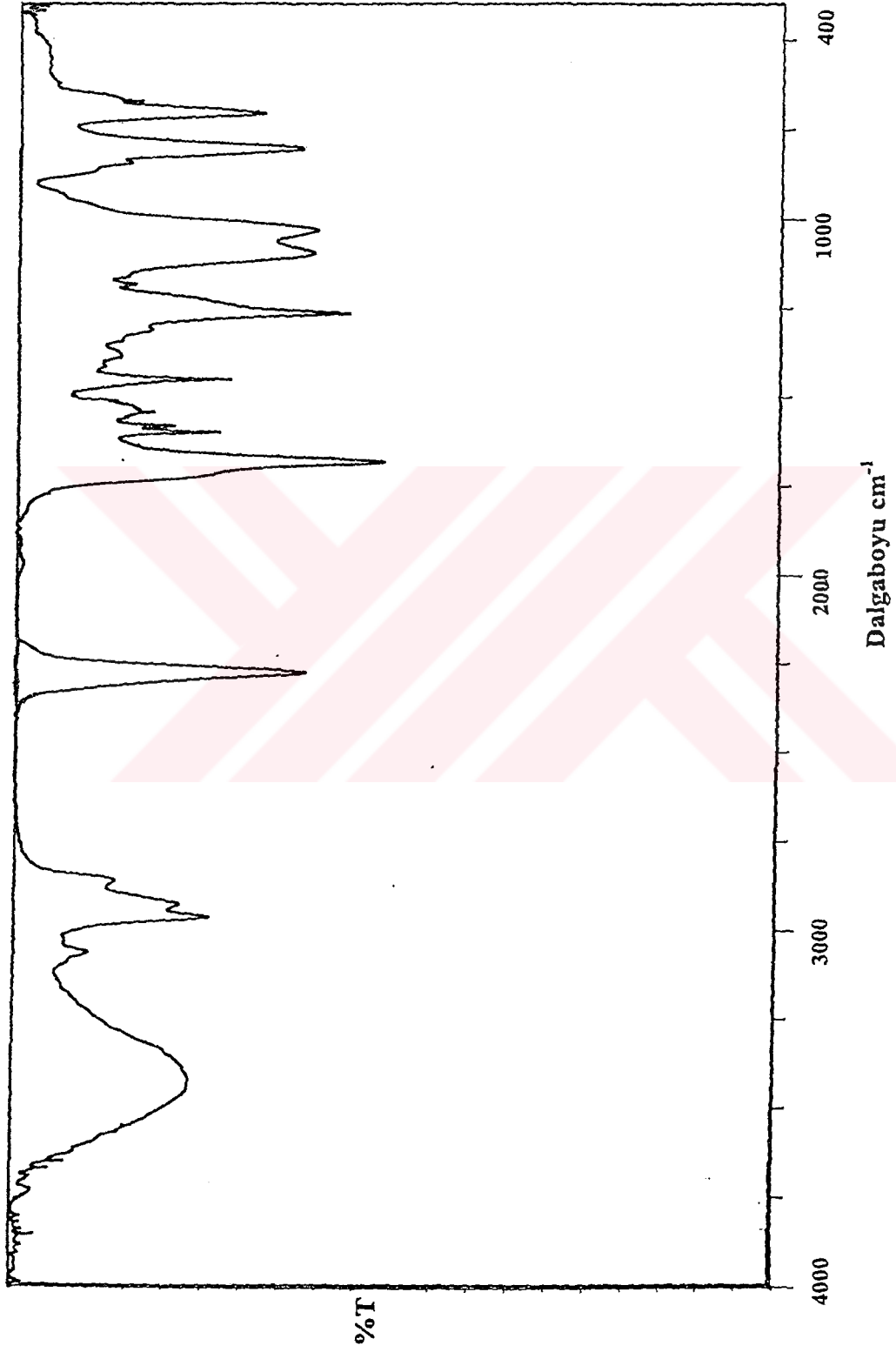
Şekil A.3. PDMS-AFR-PDMS' nim (H-Si 2111' i) FTIR Spektrumu-KBR Pelet



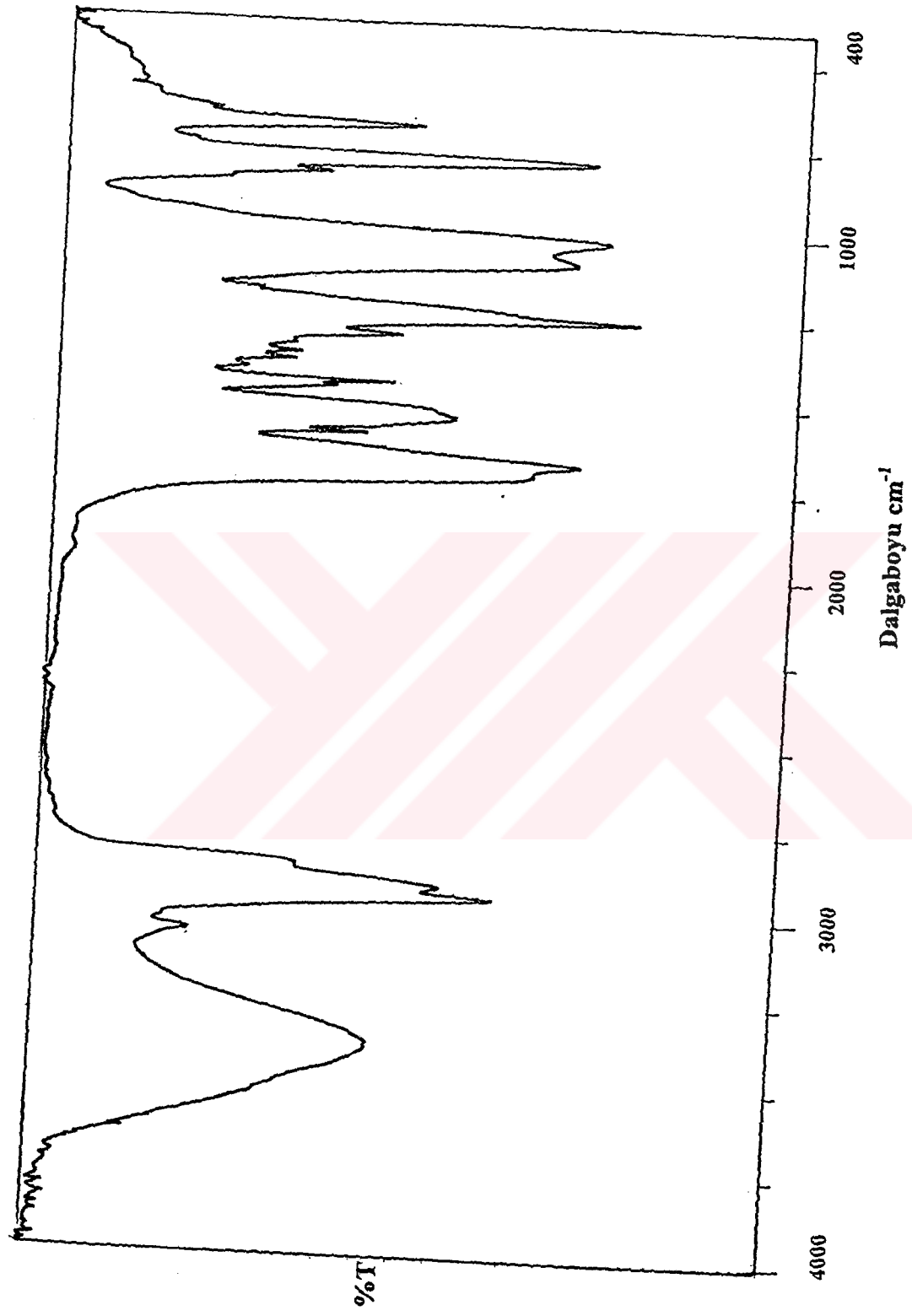
Şekil A.4. PDMS-AFR-PDMS'nin (H-Si 2311'li) FTIR Spektrumu-KBR Pelet



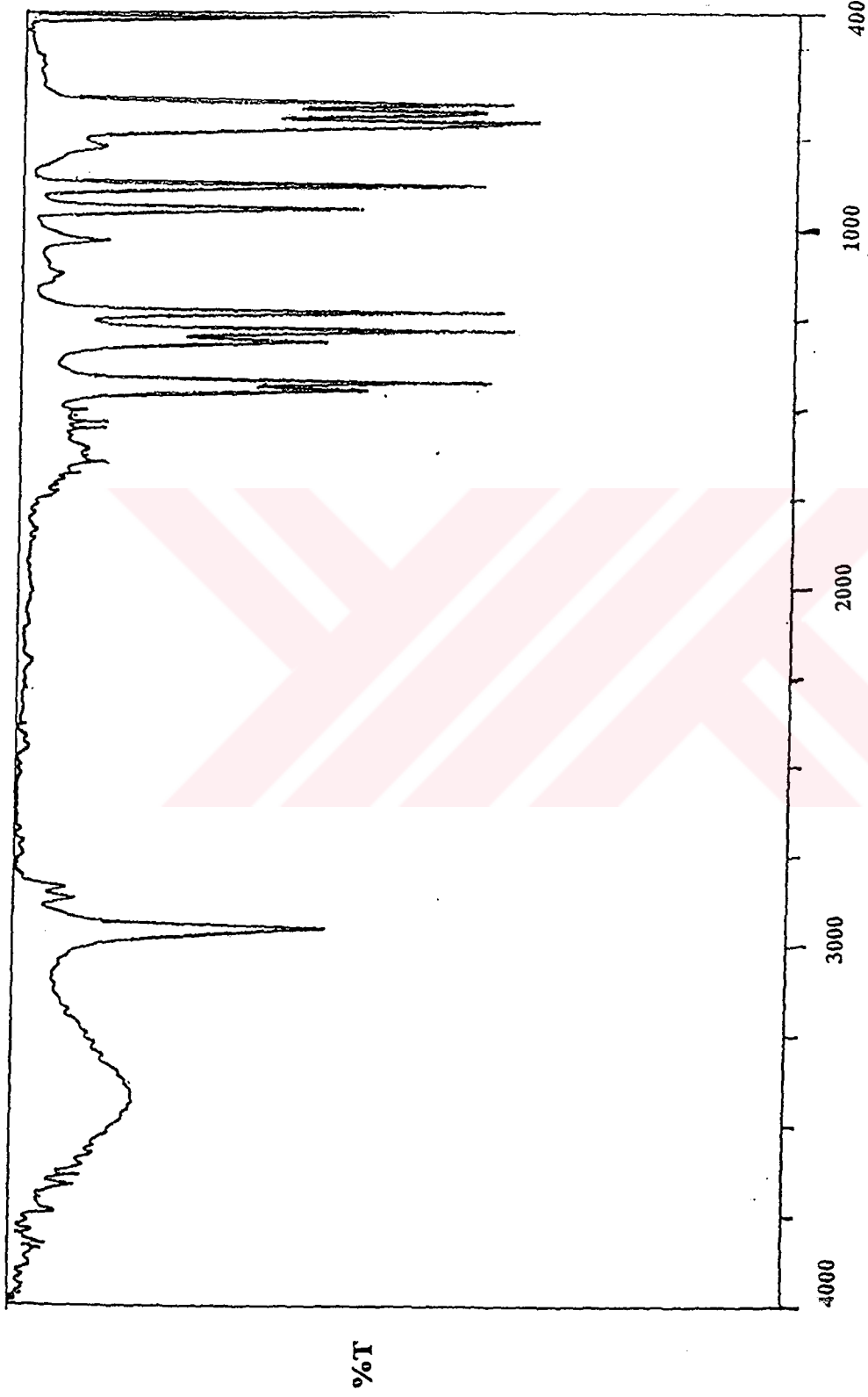
Şekil A.5. Diizosiyanat Sonlu PDMS-AFR-PDMS' nin (H-Si 2111'li) FTIR Spektrumu-KBR Pelet



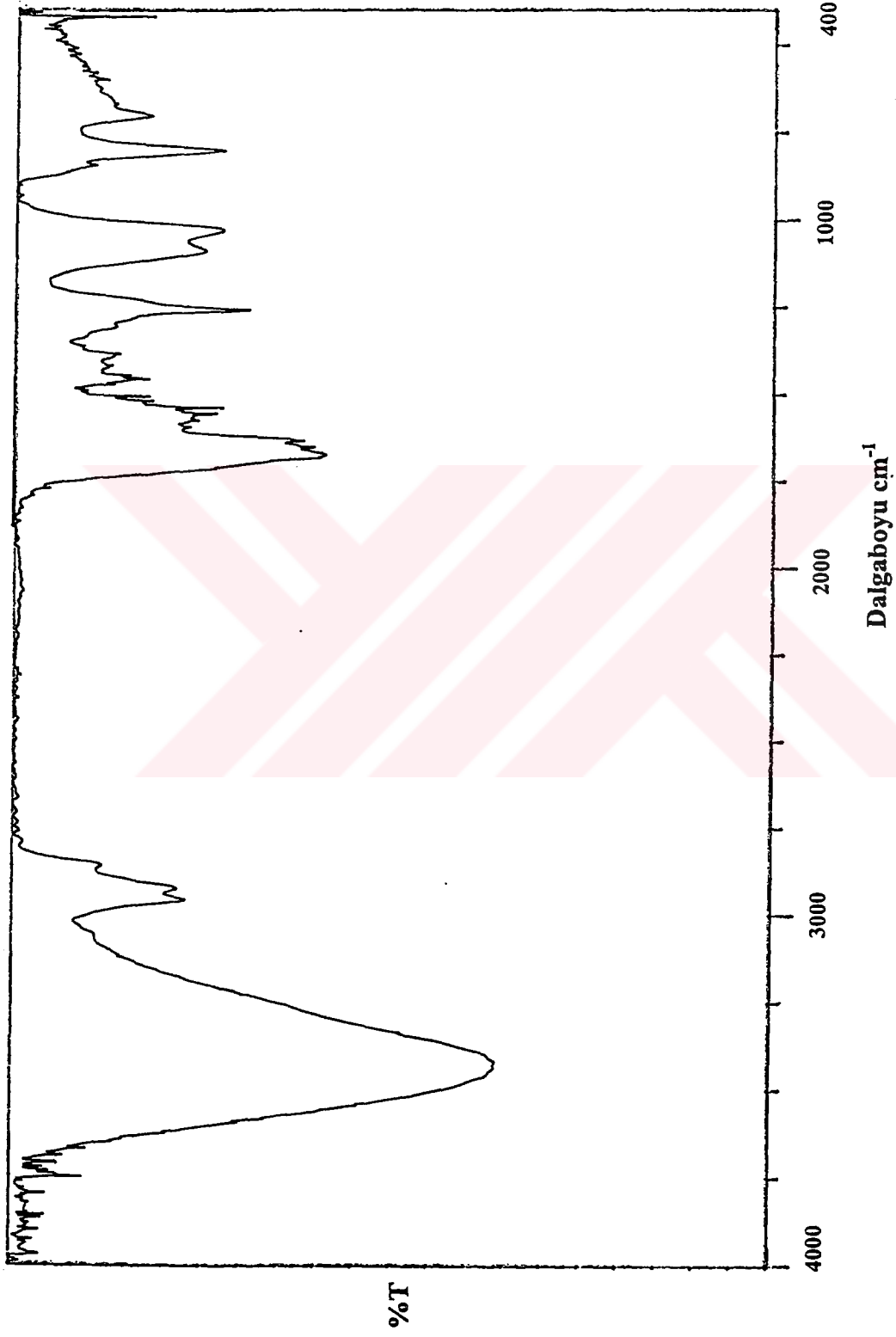
Şekil A.6. Diizosiyanat Sonlu PDMS-AFR-PDMS' nin (H-Si 2311'li) FTIR Spektrumu-KBR Pelet



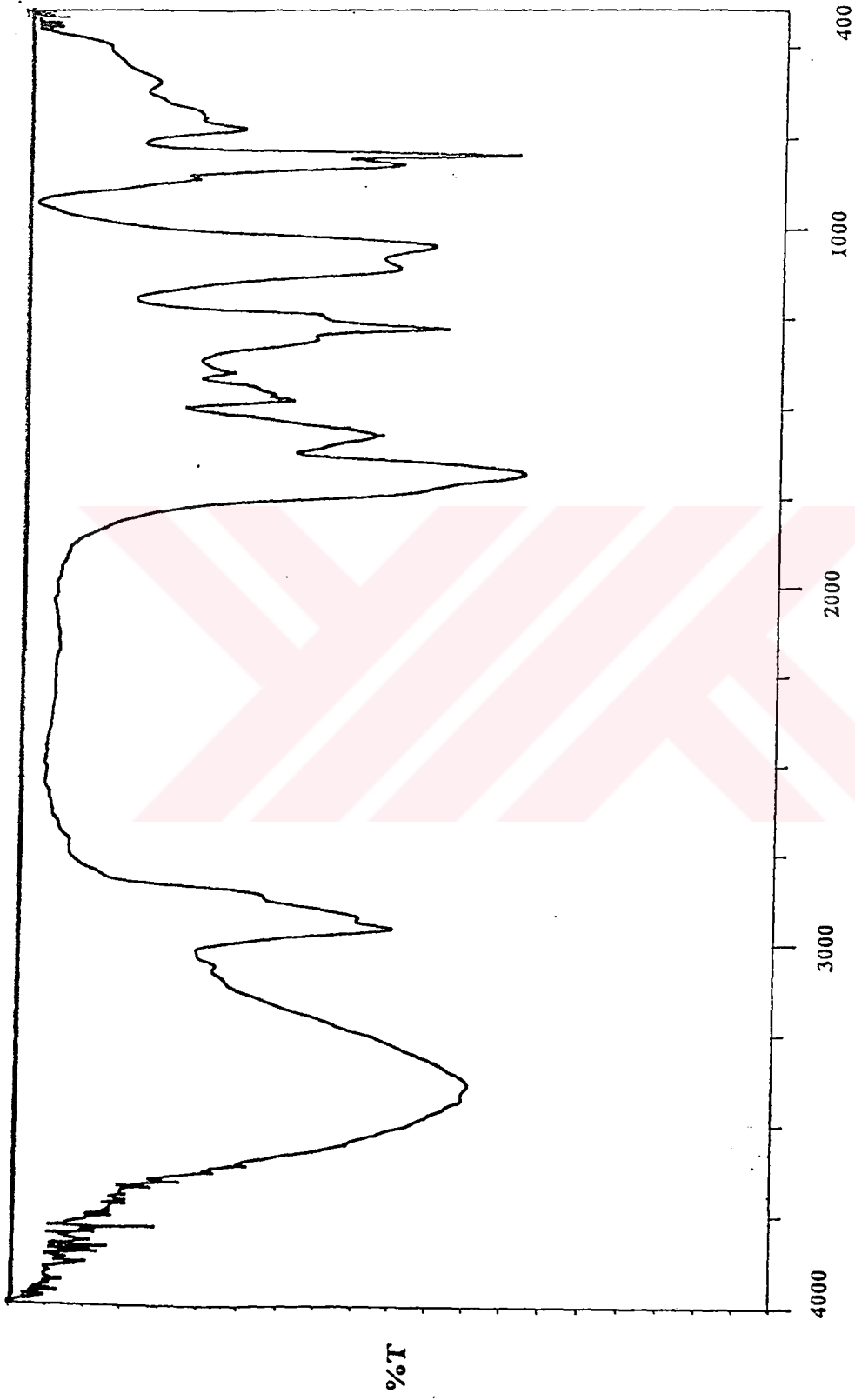
Şekil A.7. Makro Başlatıcı P'in FTIR Spektrumu-KBR Pelet



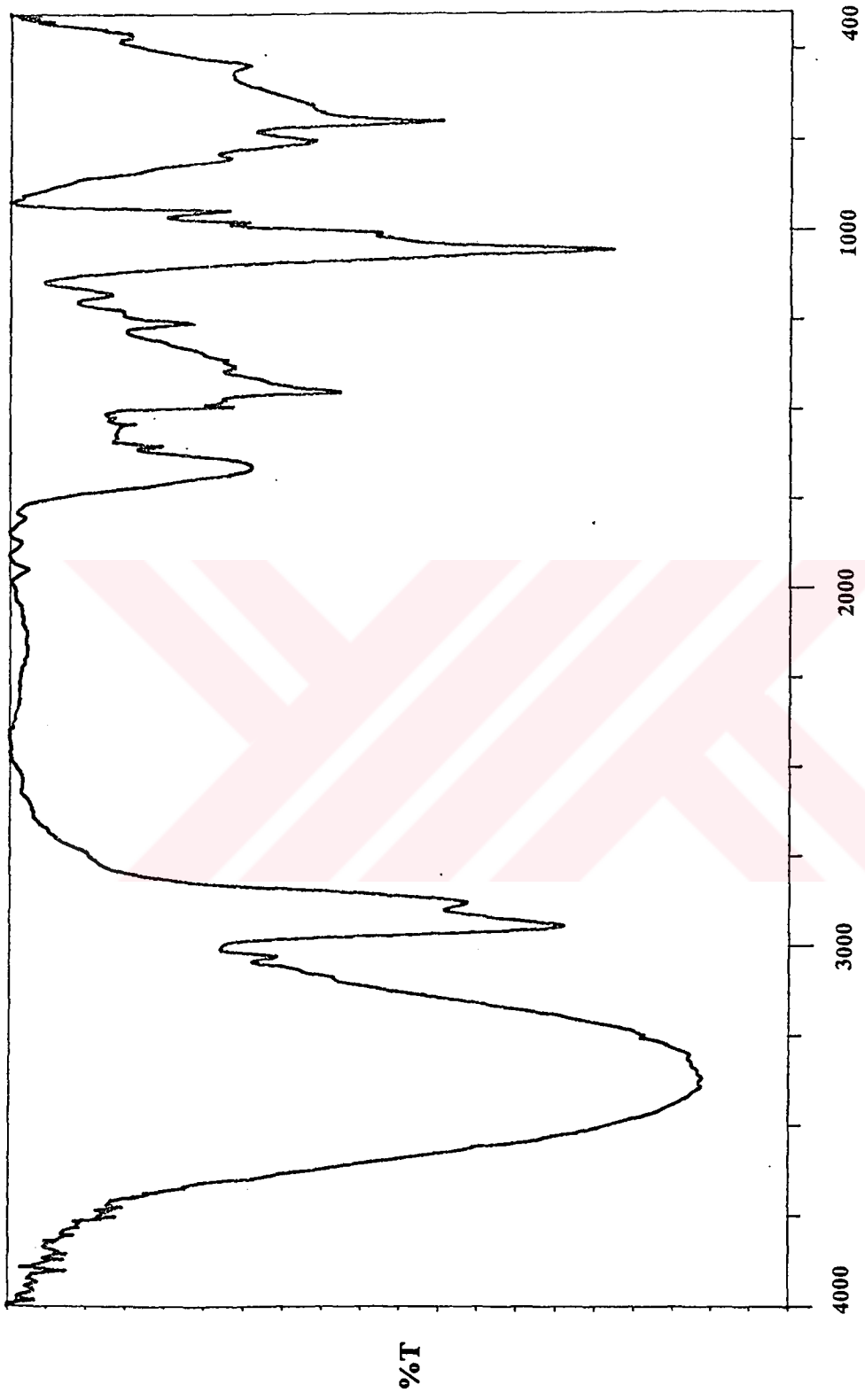
Şekil A.8. Makro Başlatıcı II'in FTIR Spektrumu-CH₂Cl₂ Çözeltisi



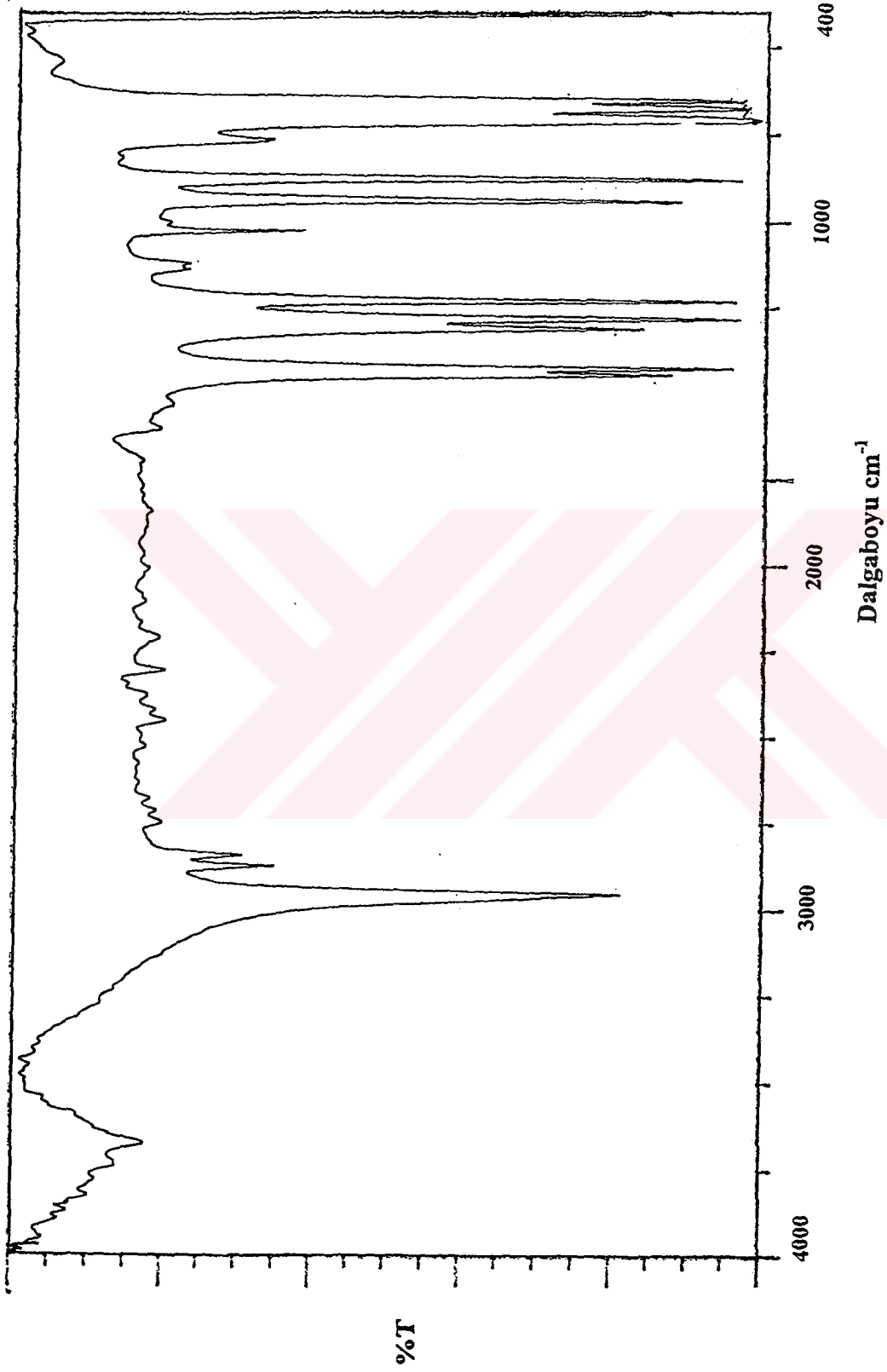
Şekil A.9. Kopolimer PVP.1'in FTIR Spektrumu-KBR Pelet



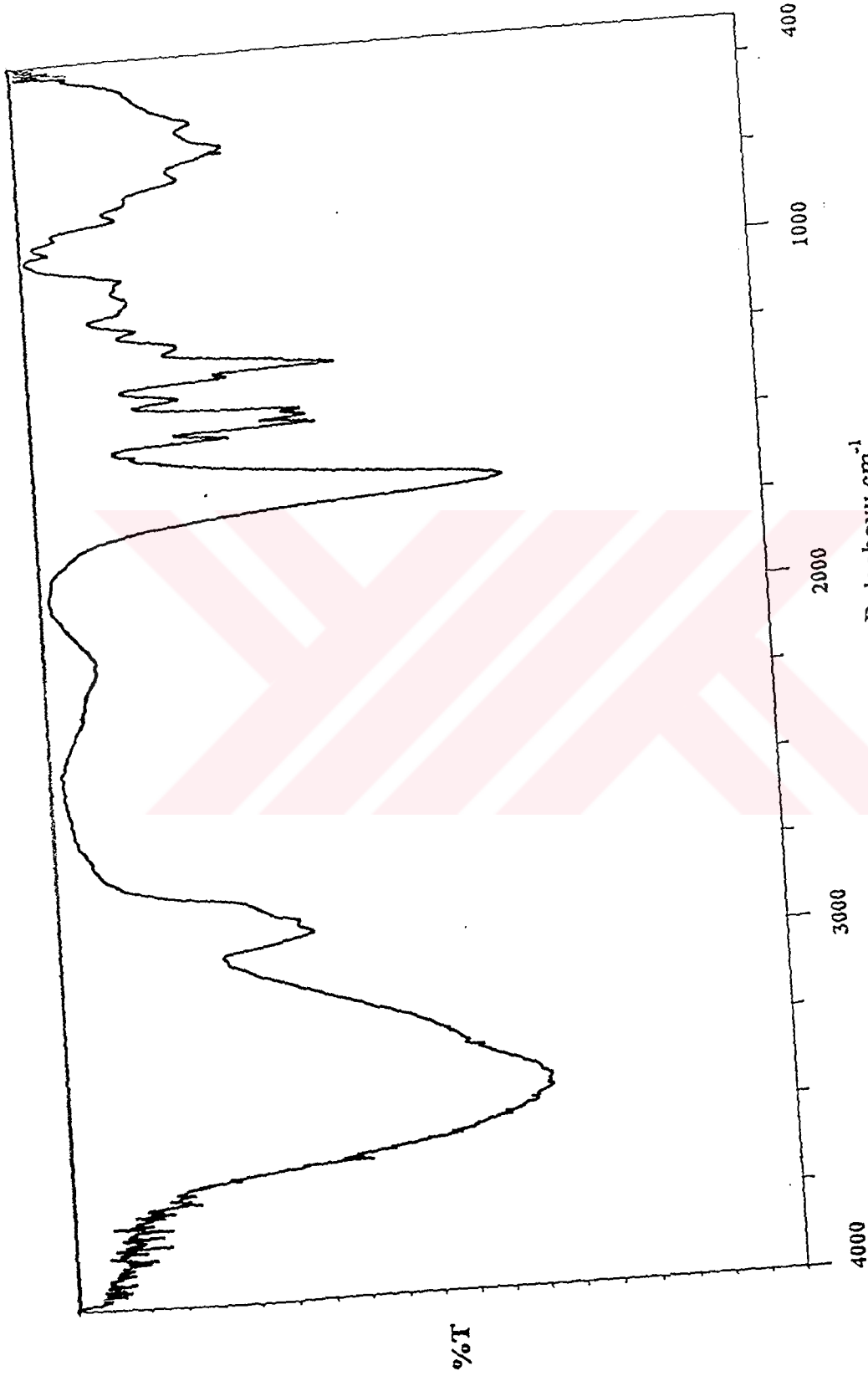
Şekil A.10. Kop. I-PVP.2'in FTIR Spektrumu-KBR Pelet



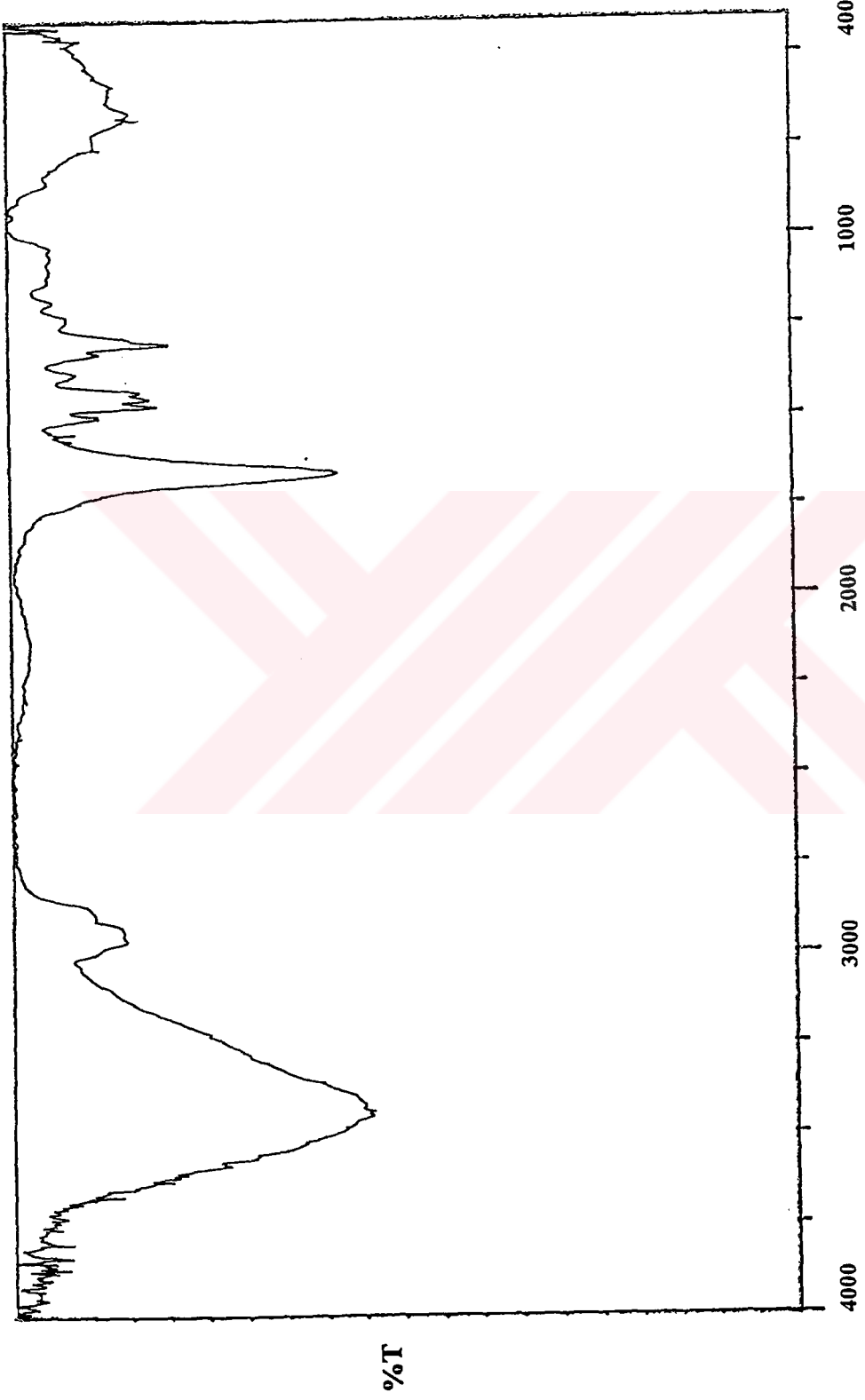
Şekil A.11. Kop. I-PS.1'in FTIR Spektrumu-KBR Pelet



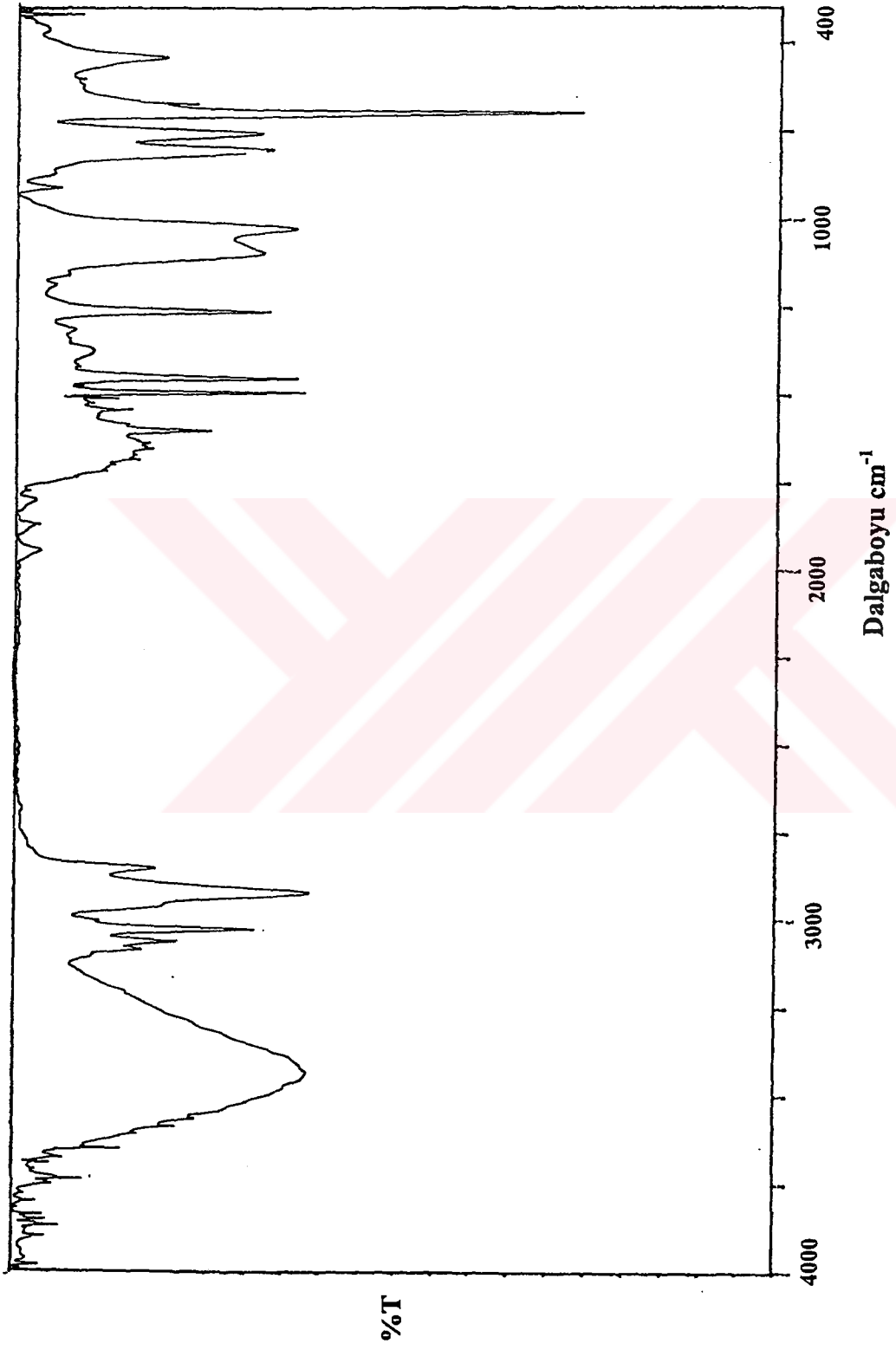
Şekil A.12. Kopolimer II-PVP.1'in FTIR Spektrumu-CH₂Cl₂ Çözeltisi



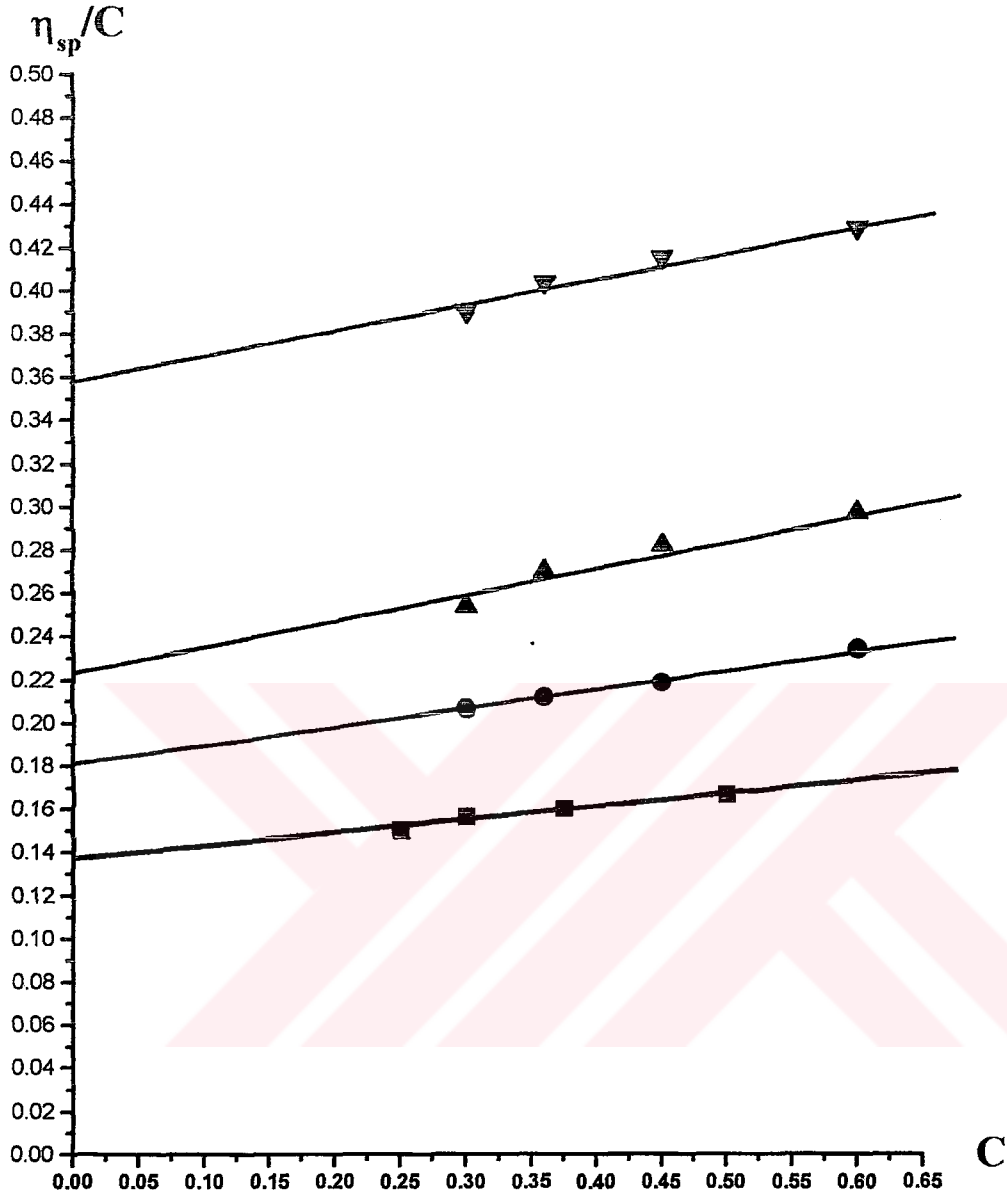
Şekil A.13. KOP. II- PVP.2' in FTIR Spektrumu-KBR Pelet



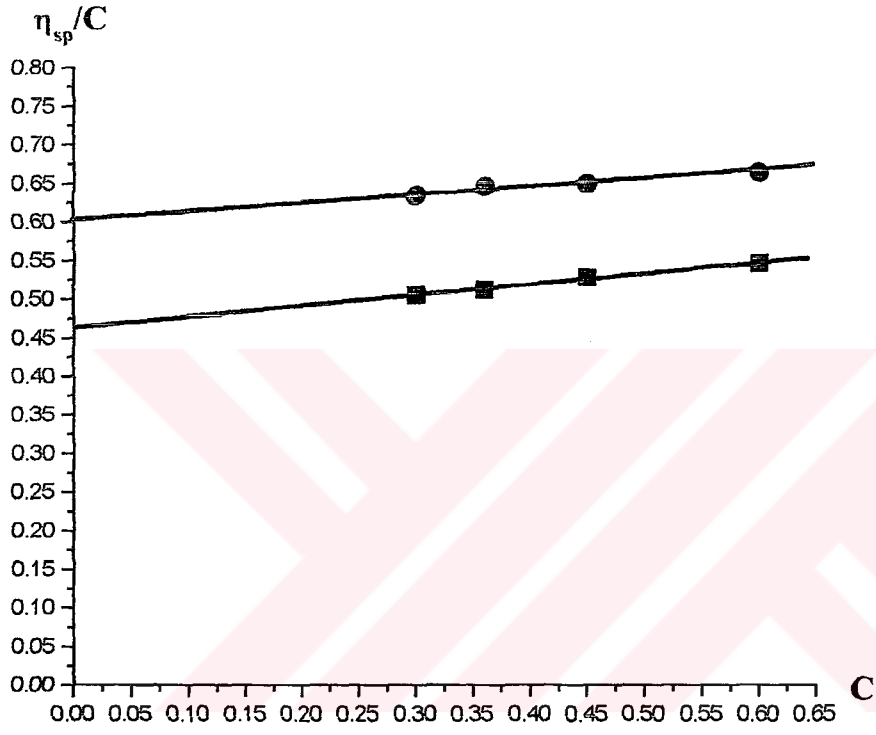
Şekil A.14. Kop. II- PVP.3'ün FTIR Spektrumu-KBR Pelet



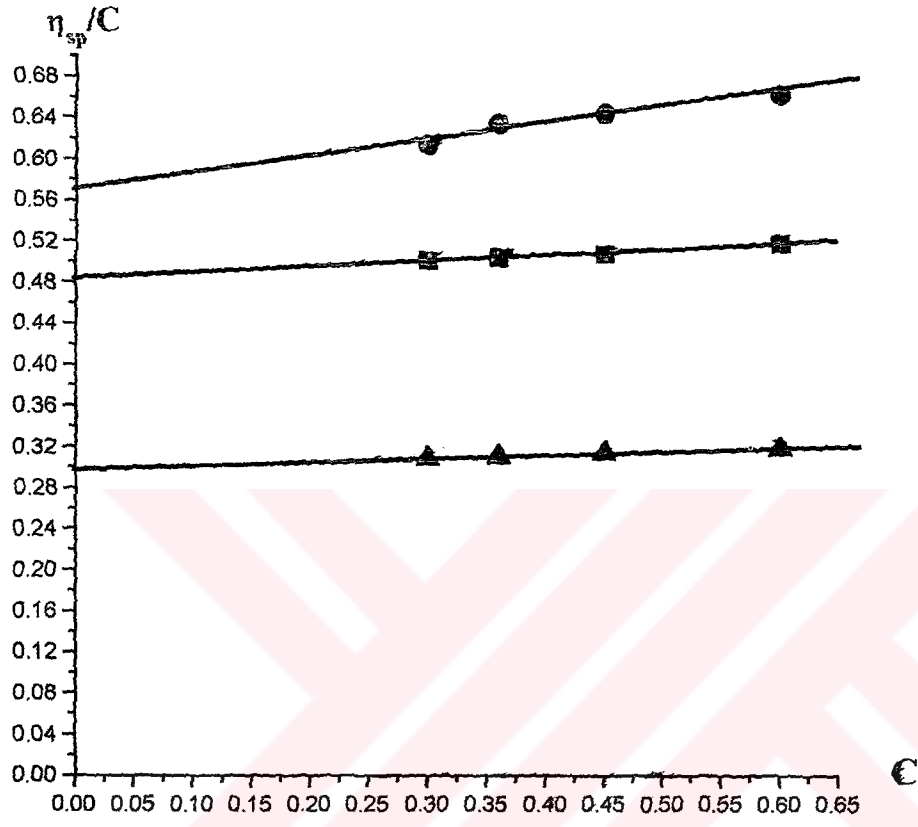
Şekil A.15. Kop. II- PS.1'in FTIR Spektrumu-KBR Pelet



Şekil A.16. Kop.I-PVP.1 (■), Kop.I-PVP.2 (●), Kop.II-PVP.1(▲), Kop.I-PVP.3 (▼) nolu kopolimerlerin 25 °C Sıcaklıkta Kloroformda Ölçülen Vizkozite Deneyi Sonuçları



Şekil A.17. Kop.I-PS.1 (■), Kop.II-PS.1 (●) nolu kopolimerlerin 25 °C Sıcaklıkta Toluende Ölçülen Vizkozite Deneyi Sonuçları



Şekil A.18. Kop.II-PVP.1 (▲), Kop.II-PVP.2 (●), Kop.I-PVP.3 (■) nolu kopolimerlerin 30 °C Sıcaklıkta Metanolde Ölçülen Vizkozite Deneyi Sonuçları

ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında İstanbul'da doğdu. İlkokul öğrenimini İstanbul Yamanevler İlkokulu, ortaokulu İstanbul Ümraniye Ortaokulu ve liseyi Kuleli Askeri Lisesi'nde tamamladı. 1992 yılında girdiği Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1996 yılında mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesinde Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Fiziksel Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

