



ISSN:1306-3111

e-Journal of New World Sciences Academy
2010, Volume: 5, Number: 2, Article Number: 3A0021

PHYSICAL SCIENCES

Received: May 2009

Accepted: March 2010

Series : 3A

ISSN : 1308-7304

© 2010 www.newwsa.com

Pınar Seven

Mehmet Coşkun

Serzen Emiroğlu

pınar_seven81@hotmail.com

Elazığ-Turkey

**ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONUyla FARKLI UÇ GRUPLU POLİSTİREN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE TERMAL DEGRADASYON DAVRANIŞININ
İNCELENMESİ**

ÖZET

Bu çalışmada, önce piperazin ve 1-metil piperazinin sodyum karbonat varlığında bromasetilklorürle olan reaksiyonundan N,N'-di(bromasetil) piperazin ve N-metil,N'-(bromasetil) piperazin gibi iki farklı başlatıcı sentezlendi. Hazırlanan başlatıcılar atom transfer radikal polimerizasyon yoluyla bir ucunda ve iki ucunda brom içeren polistirenlerin hazırlanmasında kullanıldı. CuBr/2,2'-bipiridin ve N-bromasetil, stirenin ATRP kinetiği 130°C'de araştırıldı. Polimerlerin termal özellikleri DSC ve TGA teknikleri ile belirlendi. ATRP şartlarında hazırlanan polistirenin termal degradasyon davranışı özel bir degradasyon sistemiyle çalışıldı. Degradasyon ürünleri soğuk halka fraksiyonu (CRF) ve -196°C'de tutulan uçucu sıvı fraksiyon halinde toplandı. Ürünler GC-MS, IR, ¹H-NMR teknikleriyle karakterize edildi. Bu çalışmada en önemli ürünler stiren, stiren dimeri ve trimeri olarak belirlendi.

Anahtar Kelimeler: ATRP, Stiren, Termal degradasyon, DSC, GC-MS

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF THERMAL DEGRADATION
BEHAVIOUR OF POLYSTYRENE WITH DIFFERENT END GROUP BY ATOM TRANSFER
RADICAL POLYMERIZATION**

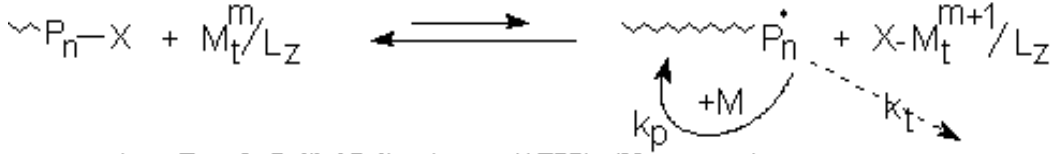
ABSTRACT

In this work, two different initiators were first synthesized by reaction of bromoacetylchloride with piperazine and 1-methyl piperazine in presence of sodium carbonate. The initiators prepared were used for the synthesis of polystyrene with bromine chain end via atom transfer radical polymerization. The polystyrenes with bromine chain end synthesized with initiators such as N,N'-di(bromoacetyl) piperazine ve N-methyl-N'-(bromoacetyl) piperazine were used as macroinitiator. The kinetic of the ATRP of styrene with CuBr/2,2'-bipyridine and N-bromoacetyl as catalyst and initiators, respectively, was investigated at 130°C. The thermal degradation behavior of polystyrene prepared by ATRP was studied using thermogravimetry and a special degradation system with a single line vacuum system consisting of degradation tube with a condenser for product collection and a liquid nitrogen trap (-196°C). The products of degradation were collected at two different fractions, which are cold ring fraction (CRF) and volatile liquid fraction trapped at -196°C. The products were characterized by GC-MS, IR, ¹H-NMR techniques. In this work, the most important products are given as styrene, dimer and trimer of styrene.

Keywords: ATRP, Styrene, Thermal Degradation, DSC, GC-MS.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Son yıllarda bazı araştırmacılar, çeşitli geçiş metal komplekslerinin varlığında kontrollü radikal polimerizasyonuna yönelik yeni gelişmeler sağladılar [1]. Bunlar arasında 1995 yılında Matyjaszewski ve arkadaşları bir alkil halojenür (RX), Bakır-I halojenür (CuX), 2,2'-bipiridin ve türevlerinin varlığında geçiş metal katalizli atom transfer radikal polimerizasyon yöntemini (ATRP) geliştirdiler. Matyjaszewski ve arkadaşları ilk olarak heterojen CuCl/2,2'-bipiridin (CuCl/bpy) kompleksiyle katalizli ve bir alkil klorürle başlatılan stirenin kontrollü kütle polimerizasyonunu tanımladılar [2 ve 3].



Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP), (M: monomer)

(Mt: metal, m: metalin yükü, L: ligant, z: ligandın sayısı)

Şema 1. ATRP'nin mekanizması

(Scheme 1. Mechanism of ATRP)

Atom transfer radikal polimerizasyon mekanizmasında (Şema 1), başlatıcı olarak kullanılan alkil halojenürdeki R-X bağının homolitik kopması sonucunda oluşan X[•] halojen radikali, kompleksteki geçiş metaline transfer edilerek geçiş metalinde bir elektronluk oksidasyon sağlanır. Transfer sonucunda geriye kalan R[•] radikaline bir monomer birimi bağlanarak RM[•] şeklinde yeni bir radikal oluşturur. Bu radikale bir kaç monomer birimi bağlanarak polimerizasyon başlar ve ilerler. Ancak zincir birkaç monomer kattıktan sonra komplekse geçmiş olan Br[•] Radikalini yakalayarak zincir deaktive olur. Bu basamağın hız sabiti k_d dir. Halojen uçlu zincir yine bir ATRP başlatıcısı karakterindedir. Tekrar metal kompleksine geçerek zincir ucunda radikalliğin yeniden oluşmasını sağlar ve bu basamak aktivasyon basamağıdır ve hız sabiti k_a olarak tanımlanmıştır. Radikal uçlu zincir birkaç monomer kattıktan sonra tekrar komplekse Br[•] Radikalini aktarır ve olay aktivasyon ve deaktivasyon dengesi ve zincir büyümesi şeklinde monomer bitinceye kadar devam eder.

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi random [4], blok [5], graft [6], star [7] gibi çeşitli bileşenli ve topolojik yapıları kopolimerlerin hazırlanması ve belirlenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmış, monomerlerin uç fonksiyonalleşmeleri çok iyi bir şekilde kontrol edilebilmiştir.

Temel olarak C, H, O ve N gibi elementlerden oluşan küçük molekül ağırlıklı organik moleküller ve polimerler belli sıcaklığa kadar yapı ve özelliğini korurlar. Polimerlerin pek çoğunun güvenilir kullanılabilirliği 100-200°C'ye kadardır. Sıcaklık çok daha fazla arttırılırsa yapılar bozulur ve nispeten küçük molekül ağırlıklı parçalara bölünür. Polimerlerin çeşitli etkilerle daha küçük moleküllere parçalanmasına ve bozunmasına ve bu etkilerle özelliklerinin değişmesine genel olarak "degradasyon" denir. Laboratuvar, araştırma enstitüleri ve üniversitelerde polimer degradasyonu üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır ve hala yapılmaktadır. Degradasyona sebep olan etkilere göre degradasyon termal degradasyon, foto degradasyon, radyoaktif degradasyon, mekanik

degradasyon, kimyasal degradasyon ve biyodegradasyon şeklinde sınıflandırılabilir [8].

2. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ (RESEARCH SIGNIFICANCE)

Bu çalışmada stiren monomerinin atom transfer radikal polimerizasyonu ile homopolimerlerini sentezlemek için piperazin ve N-metilpiperazin kullanılarak aktif brom uçlu başlatıcılar sentezlendi. Elde edilen polimerlerin termal degradasyonu araştırılarak serbest radikal polimerizasyonu yoluyla sentezlenen polistiren homopolimeriyle karşılaştırıldı.

3. DENEYSEL YÖNTEM (EXPERIMENTAL METHOD)

3.1. Materyaller (Materials)

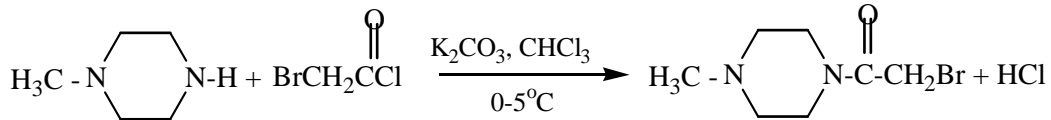
Stiren (St) monomeri kullanılmadan önce vakum altında destile edildi. CuBr, 2,2-bipiridin (bpy), 2,2-azobisisobütironitril (AIBN), tetrahidrofuran (THF), kloroform, asetonitril, karbondisülfür, bromasetil klorür ve etilalkol saflaştırılmadan kullanıldı.

3.2. Enstrümental Teknikler (Instrumental Techniques)

Başlatıcı ve polimerlerin ¹H-NMR spektrumları CDCl₃ çözücüsünde Jeol FX90Q 90 MHz NMR spektroskopisinden alındı. İnfrared spektrumu MATTSON 1000 FT-IR spektrometresi ile kaydedildi. Kalorimetrik ölçümler 20°C/dk ısıtma hızıyla N₂ atmosferi altında Shimadzu DSC-50 termal analizör yardımıyla yapıldı. Polimerlerin termal kararlılıkları 10°C/dk ısıtma hızıyla N₂ atmosferi altında Shimadzu TGA-50 cihazıyla ölçüldü. Degradasyon ürünlerinin analizi için MD 800 marka GC-MS cihazı kullanıldı. Molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımları GPC (Waters 510 HPLC Pump) cihazı ile belirlendi.

3.3. N-Metil, N'-(Bromasetil) Piperazin (N-MBP) Sentezi (Synthesis of N-methyl, N'-(Bromoacetyl) Piperazine)

250 ml'lik bir reaksiyon balonuna 3.2 ml (2.88 gr, 0.0288 mol) 1-metilpiperazin konularak kloroformda çözüldü. Ortama reaksiyon sırasında açığa çıkan HCl gazını tutmak için 11.9 gr potasyum karbonat (K₂CO₃) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 0-5°C arasında tutularak damlatma hunisi yardımıyla damla damla 4.245 gr (0.0288 mol) kloroformda çözülen bromasetilklorür ilave edildi. 1 saatte reaksiyon tamamlandıktan sonra heterojen karışım süzüldü. Süzüntü NaHCO₃ (sodyum bikarbonat) ile yıkandı ve MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Kloroform evaporatörde uzaklaştırıldı. Ürün ¹H-NMR ve FT-IR teknikleri ile karakterize edildi. N-metil-N'-(bromasetil)piperazin'in oluşum reaksiyonu Şema 2' de gösterildi.

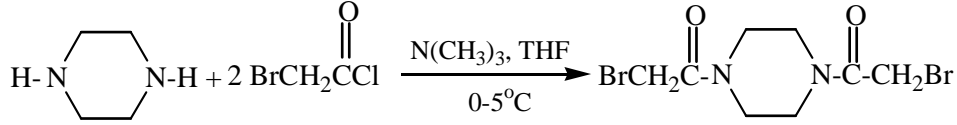


Şema 2. N-metil, N'-(bromasetil) piperazin'in oluşum reaksiyonu
(Scheme 2. Synthesis reaction of N-methyl, N'-(bromoacetyl) piperazine)

3.4. N,N'-Di(Bromasetil) Piperazin (N,N'-DBP) Sentezi (Synthesis of N,N'-di(Bromoacetyl) Piperazine)

250 ml'lik bir reaksiyon balonuna 1.72 gr (0.020 mol) piperazin konuldu ve tetrahidrofuran (THF) çözücüsünde çözüldü. Ortama reaksiyon sırasında açığa çıkan HCl gazını tutması için trietilamin (N(CH₃)₃) (6.06 gr, 0.060 mol) ilave edildi. Ortamın sıcaklığı 0-5°C arasında

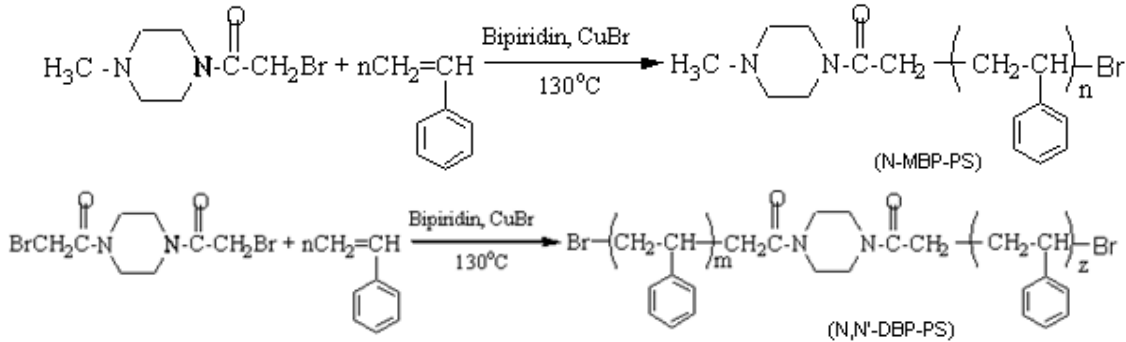
tutulurak damla damla 6.3 gr (0.040 mol) bromasetilklorür ilave edildi. 2 saat sonra madde süzülerek alındı. Çökelek kloroformda çözüldü ve NaHCO₃ ile yıkandı. MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Daha sonra kloroform evaporatörde uzaklaştırıldı. Oluşan ürün ¹H-NMR ve FT-IR teknikleri ile karakterize edildi. N,N'-di(bromasetil) piperazin'in oluşum reaksiyonu Şema 3'de gösterildi.



Şema 3. N,N'-di(bromasetil) piperazin'in oluşum reaksiyonu
(Scheme 3. Synthesis reaction of N,N'-di(bromoacetyl) piperazine)

3.5. ATRP Metoduyla Stiren Homopolimerlerinin Hazırlanması (Prepared of styrene homopolymers via ATRP)

Argon gazından geçirilen bir polimerizasyon tüpüne başlatıcı olarak N-metil-N'-(bromasetil)piperazin (0.132 gr, 0.61 mmol), katalizör sistemi olarak CuBr (0.0875 gr 0.61 mmol) ve bipiridin (0.1927 gr, 0.21 mmol) sırasıyla konuldu. Diğer polimer tüpüne başlatıcı olarak N,N'-(dibromasetil)piperazin (0.0285 gr), katalizör sistemi olarak CuBr (0.0125) ve bipiridin (0.0275 gr) sırasıyla konuldu. Tüpler Argon gazından geçirilerek koyu kahverenkli kompleks oluşturuldu. Oluşturulan kompleks üzerine yıkanmış stiren monomeri konulduktan sonra karışım 10 dakika daha argon gazından geçirildi. Tüpün ağzı kapatılıp 130°C'ye ayarlı yağ banyosuna daldırılarak kütle polimerizasyonu başlatıldı. 22 saat süren polimerizasyon sonunda polimer kloroform çözücüsünde çözülüp 3-4 damla %1'lik HCl çözeltisi içeren etil alkolde çöktürüldü. Elde edilen beyaz polimer 45°C'de sabit tartıma gelinceye kadar etüvde kurutuldu. FT-IR, ¹H-NMR ve DSC teknikleri ile polimerin yapısı karakterize edildi. Polimerin oluşum mekanizması Şema 4'de gösterildi.

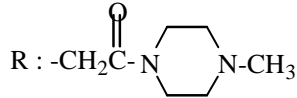
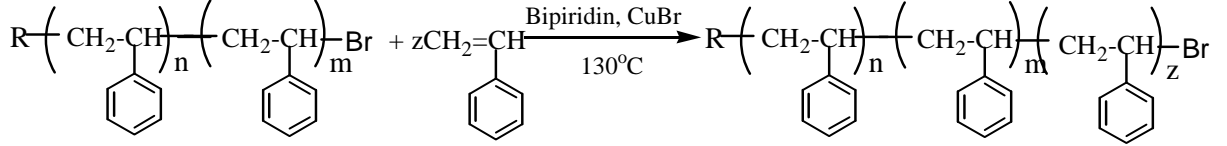


Şema 4. Polistiren (N-MBP-PS) ve Polistiren (N,N'-DBP-PS)
homopolimerlerinin oluşum
(Scheme 4. Synthesis reaction of polystyrene (N-MBP-PS) ve Polystyrene
(N,N'-DBP-PS) homopolymers)

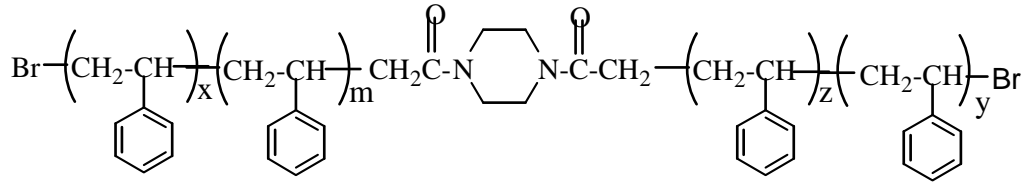
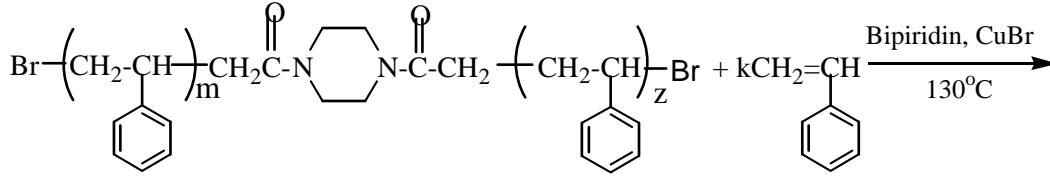
3.6. N-MBP-PS ve N,N'-DBP-PS Makrobaşlatıcıları ile Stirenin Zincir Uzatma Çalışması (Study of Extending Ring of Stiren with N-MBP-PS and N N'-DBP-PS Macroinitiators)

Argon gazından geçirilen polimerizasyon tüplerine (N-MBP-PS) homopolimeri (1.1 gr) ve (N,N'-DBP-PS) homopolimeri (0.25 gr) makrobaşlatıcı olarak konuldu. Üzerine 0.2 ml stiren ilave edilerek çözünmesi sağlandı ve tekrar argon gazından geçirildi. Katalist sistem

olarak 1. Tüpe 0.0197 gr CuBr ve 0.0435 gr bipyridin, 2. Tüpe 0.006 gr CuBr ve 0.013 gr bipyridin sırasıyla konuldu. Argon gazından geçirilerek koyu kahverenkli kompleks oluşturuldu. Oluşturulan kompleks üzerine stiren monomeri konularak 10 dakika daha argon gazından geçirildi. Tüpün ağzı kapatılıp 130°C'ye ayarlı yağ banyosuna daldırıldı. Diğer işlemler 3.5.'deki gibi yapıldı. Polimerlerin oluşum mekanizması Şema 5.a ve 5.b'de gösterildi.



Şema 5.a. (N-MBP-PS) homopolimeri ile zincir uzatma çalışması
(Scheme 5.a. Study of chain extension with (N-MBP-PS) homopolymer)



Şema 5.b. (N,N'-DBP-PS) homopolimeri ile zincir uzatma çalışması
(Scheme 5b. Study of chain extension with (N,N'-DBP-PS) homopolymer)

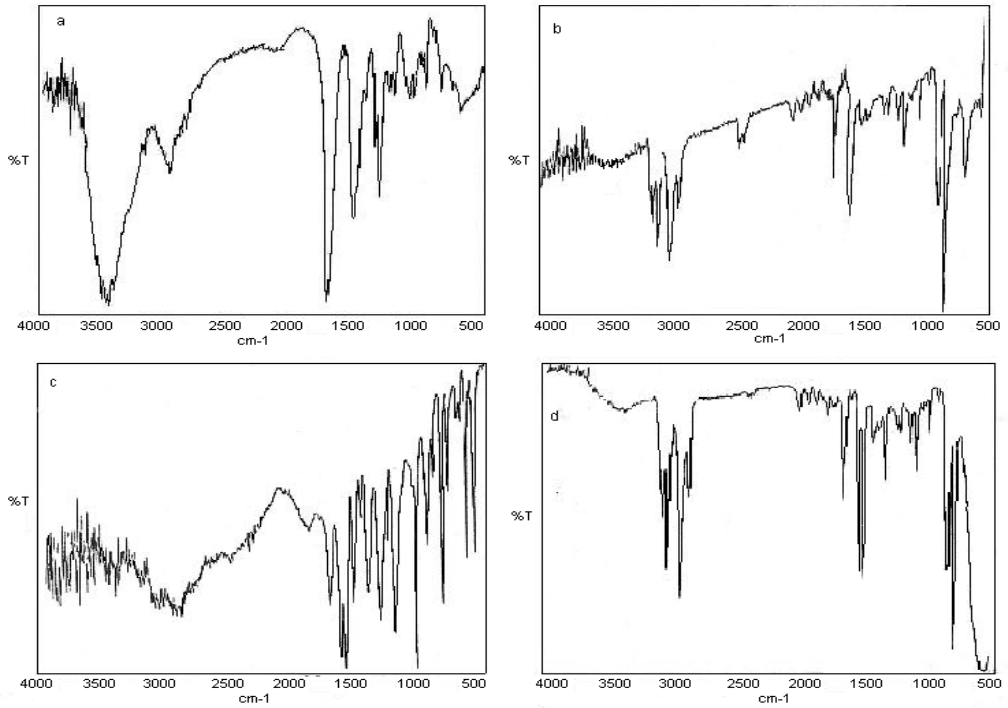
3.7. Termal degradasyon çalışması (Thermal Degradation Study)

Polimerlerin termal degradasyonu programlanabilir bir fırın, özel bir cam sistem ve vakum pompasından oluşan bir düzenek yardımıyla yapıldı. Bu düzenekle istenilen sıcaklığa kadar ısıtılan polimerin bozunmasıyla oluşan degradasyon ürünleri halka fraksiyonu (CRF, Cold Ring Fraction) ve -196°C'de tutulan fraksiyonlardır. Degradasyon ürünleri GC-MS, IR ve ¹H-NMR ile belirlendi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

4.1. ATRP Başlatıcılarının Karakterizasyonu (Characterization of ATRP Initiators)

N-MBP başlatıcısının IR spektrumunda (Şekil 1a) 1657 cm⁻¹ deki amit karboniline ait gerilme titreşimi, 1250 cm⁻¹ deki alifatik C-N gerilme titreşimi ve 600 cm⁻¹ deki C-Br gerilme titreşimi yapıyı karakterize etmektedir. ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 2a) 3.01 ppm deki azot atomuna bağlı CH₃ protonlarını, 3.63 ppm deki sinyal azot atomuna bağlı CH₂ protonlarını ve 4.67 ppm deki sinyal ise amit grubuna bağlı CH₂ protonlarını karakterize etmektedir.

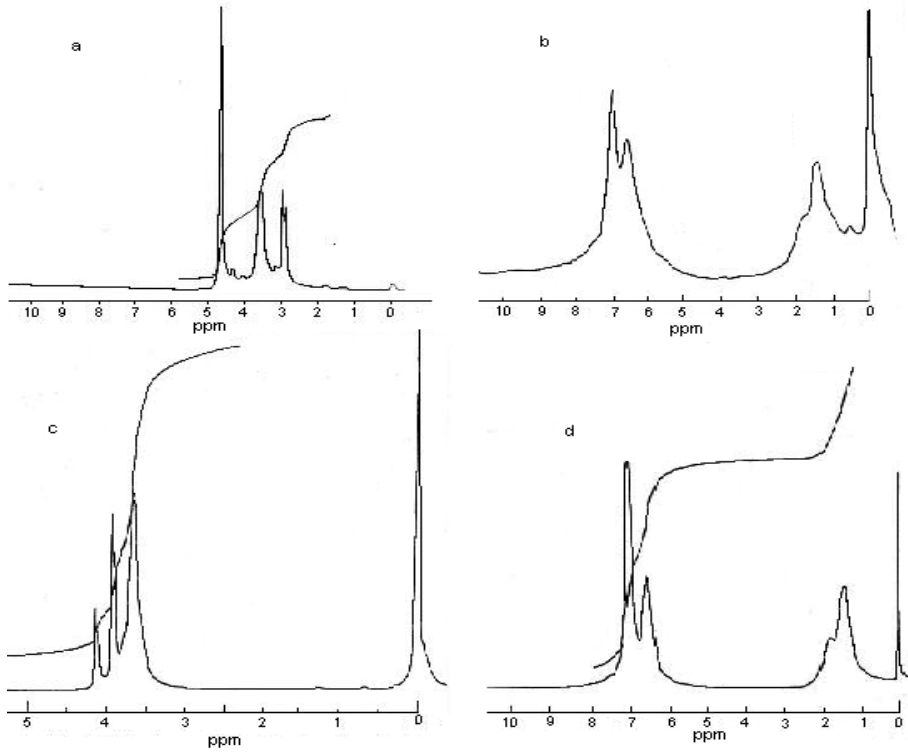


Şekil 1. Sentezlenen başlatıcı ve homopolimerlerin IR spektrumları;
a: N-MBP, b: N-MBP-PS, c: N,N'-DBP, d: N,N'-DBP-PS
(Figure 1. IR spectra of initiator and homopolymers a: N-MBP, b: N-MBP-PS, c: N,N'-DBP, d: N,N'-DBP-PS)

N,N'-DBP başlatıcısının IR spektrumunda (Şekil 1c) 1660 cm^{-1} deki amit karboniline ait gerilme titreşimi, 1460 cm^{-1} alifatik C-H gerilme titreşimi, 1250 cm^{-1} deki alifatik C-N gerilme titreşimi ve 600 cm^{-1} deki C-Br eğilme titreşimi yapıyı karakterize etmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 2c); 3.63-3.89 ppm deki piperazin halkasındaki CH_2 protonlarını ve 4.1 ppm deki amit karboniline bağlı CH_2 protonlarını karakterize etmektedir.

4.2. N-MBP-PS ve N,N'-DBP-PS homopolimerlerinin karakterizasyonu (Characterization of N-MBP-PS and N,N'-DBP-PS Homopolymers)

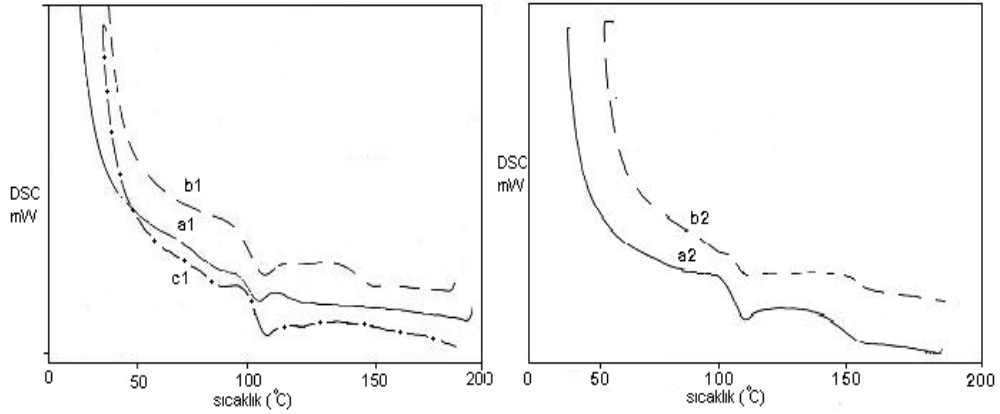
Elde edilen başlatıcılardan sentezlenen stiren homopolimerlerinin IR spektrumlarında (Şekil 1b ve d) gözlenen 3000 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi) ve 1600 cm^{-1} (aromatik C=C gerilmesi)'deki bantlar polimerdeki aromatik yapıyı karakterize etmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki (Şekil 2b ve d) 0.9-1.7 ppm (ana zincirdeki CH_2 ve CH protonları) ve 6.62-7.10 ppm (aromatik halka protonları)'deki sinyaller polimerleri karakterize eden diğer verilerdir. Polimerlerin yapısındaki başlatıcı kalıntılarıyla alakalı sinyallerin polimerde tekrar eden birimler yanında başlatıcı kalıntısının derişim olarak çok küçük kalmasından dolayı $^1\text{H-NMR}$ de 3-4.5 ppm arasında her hangi bir sinyal görülmedi.



Şekil 2. Sentezlenen başlatıcı ve homopolimerlerin ^1H -NMR spektrumları;
a: N-MBP, b: N-MBP-PS, c: N,N'-DBP, d: N,N'-DBP-PS
(Figure 2. ^1H -NMR spectra of initiator and homopolymers a: N-MBP, b: N-MBP-PS, c: N,N'-DBP, d: N,N'-DBP-PS)

4.3. Termal Karakterizasyon (Thermal Characterization)

ATRP yoluyla sentezlenen stiren homopolimerlerinin camı geçiş sıcaklıkları (T_g) DSC tekniğiyle belirlendi. N-metil-N'-(bromasetil) piperazin başlatıcısıyla sentezlenen N-MBP-PS homopolimerinin, bu polimerin makrobaşlatıcı olarak kullanılmasıyla sentezlenen N-MBP-PS-1 ve N-MBP-PS-1'in makrobaşlatıcı olduğu N-MBP-PS-2'nin T_g değerleri 103°C olarak bulundu. N,N'-di(bromasetil) piperazin başlatıcısıyla sentezlenen N,N'-DBP-PS ve N,N'-DBP-PS'nin makrobaşlatıcı olarak kullanılarak sentezlenen N,N'-DBP-PS-1 homopolimerinin T_g değeri de 103°C olarak bulundu. Zincir uzatmalarla sentezlenen polimerlerin makrobaşlatıcılar ile aynı T_g değerlerini gösterdiği görüldü.

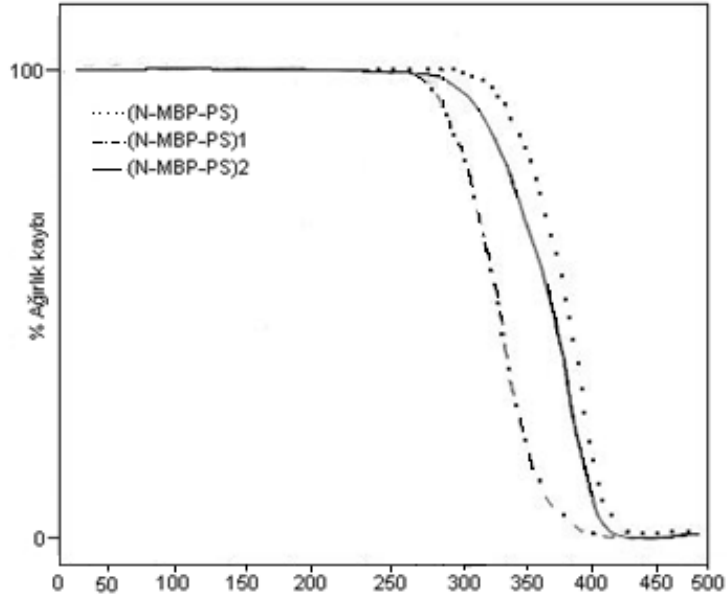


Şekil 3. Polistiren homopolimerlerinin DSC eğrileri

a1:N-MBP-PS, b1: N-MBP-PS-1, c1: N-MBP-PS-2,
a2: (N,N'-DBP-PS), b2: N,N'-DBP-PS-1

(Figure 3. DSC trace for PS homopolymers a1:N-MBP-PS, b1: N-MBP-PS-1, c1: N-MBP-PS-2, a2: (N,N'-DBP-PS), b2: N,N'-DBP-PS-1)

N-metil-N'-(bromasetil) piperazin başlatıcısıyla sentezlenen N-MBP-PS, N-MBP-PS-1 ve N-MBP-PS-2 homopolimerlerinin TGA eğrileri Şekil 4'te ve TGA sonuçları Tablo 1'de verildi. Polimerlerin başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 300, 282 ve 290°C olarak belirlendi.



Şekil 4. Polimerlerin TGA eğrileri

(Figure 4. TGA trace for polymers)

Tablo 1. Polimerlerin TGA verileri (Table 1. TGA data of polymers)

Polimerler	T _{başlangıç} (°C)	T _{son} (°C)	T %50 (°C)	310°C'de % Ağırlık Kaybı	370°C'de % Ağırlık Kaybı
N-MBP-PS	300	430	385	5	29
N-MBP-PS1	282	399	340	11	82
N-MBP-PS2	290	388	334	12	95

4.4. Farklı Başlatıcılarla Hazırlanan Polistirenin GPC Ölçümleri (GPC Measuring of Polystyrene Which Prepared Different Initiators)

N-metil-N'-2-bromasetilpiperazin ile hazırlanan N-MBP-PS, N-MBP-PS1 ve N-MBP-PS2; N,N'-2,2'-dibromasetilpiperazin ile hazırlanan N,N'-DBP-PS polistirenlerin GPC cihazı ile belirlenen sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n) ve heterojenlik indisi (HI) Tablo 2'de verildi.

Tablo 2. Polimerlerin GPC Verileri (Table 2. DSC data of polymers)

Polimer	M_n	HI
N-MBP-PS	13550	3.03
N-MBP-PS1	36900	2.25
N-MBP-PS2	101600	3.21
N,N'-DBP-PS	14170	10.6

N-MBP-PS homopolimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n): 13550, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w): 41020 ve polidisperseite (M_w/M_n): 3.02 olarak bulundu. N,N'-di(bromasetil) piperazin ile sentezlenen N,N'-DBP homopolimerinin M_n : 14170, M_w : 150400 ve HI: 10.6 olarak bulundu. Heterojenlik indisiyle ilgili değerlerin yüksek çıkması polimerizasyonun kontrollü gitmediğini göstermektedir.

Ayrıca polimerlerin çözünürlük parametresi değerleri titrasyon yöntemiyle belirlendi. Sonuçlar Tablo 3'de verildi. Elde edilen sonuçlar serbest radikalik yolla hazırlanan polistireninkine [9.7 cal/cm^3]^{1/2}] yakın olduğu görüldü [8].

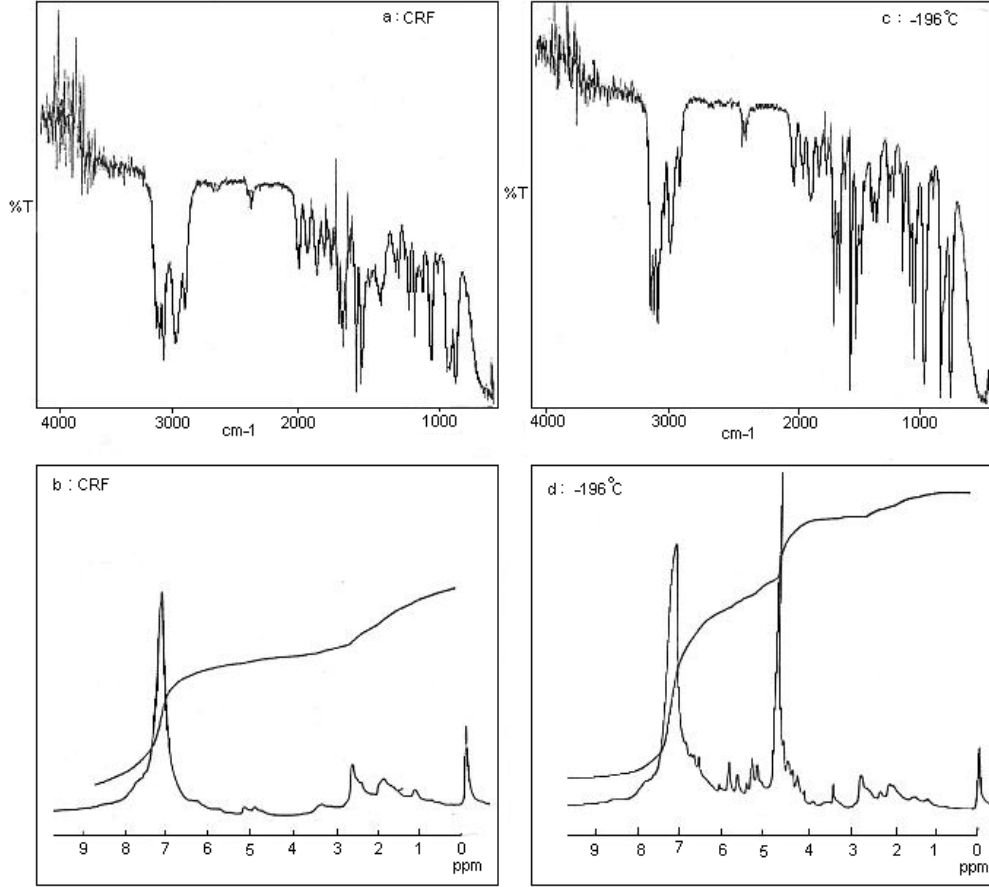
Tablo 3. Sentezlenen polimerlerin çözünürlük parametresi değerleri
(Table 3. Resolution parameter values of polymers)

Polimer	N-MBP-PS	N-MBP-PS-1	N,N'-DBP-PS
$\delta (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	9.33	9.44	9.90

4.5. Ürün Belirlemeye Yönelik Termal Degradasyon Çalışması (Products for Determining Thermal Degradation Study)

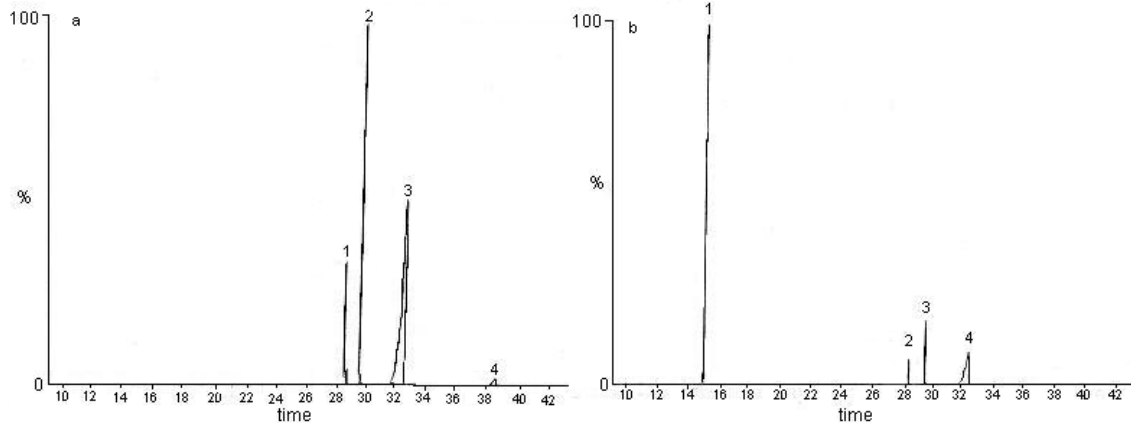
N-metil-N'-(bromasetil) piperazin başlatıcısıyla sentezlenen N-MBP-PS ve N,N'-di(bromasetil) piperazin başlatıcısı ile sentezlenen N,N'-DBP-PS homopolimerlerinin termal degradasyonu detaylı bir şekilde çalışıldı. 10°C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500°C'ye kadar ısıtılan polimerlerin termal degradasyonundan elde edilen ürünler, degradasyon ortamında uçucu, oda sıcaklığında uçucu olmayan ürünlerin toplandığı soğuk halka fraksiyonu (CRF) ve hem degradasyon hem de oda sıcaklığında uçucu olan ürünlerin toplandığı -196°C'deki fraksiyondur. Bu ürünler IR, ¹H-NMR ve GC-MS teknikleriyle araştırıldı. N-MBP-PS homopolimerinin degradasyonu ile elde edilen CRF'nin IR spektrumunda (Şekil 5.a.) en karakteristik pikler 3000-3100 cm⁻¹ (aromatik C-H gerilmesi), 2850-2970 cm⁻¹ (alifatik C-H gerilmesi), 1650 cm⁻¹ (alifatik C=C), 1600 cm⁻¹ (aromatik C=C gerilmesi); ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 5.b.) ise 7.2 ppm deki sinyal aromatik halka protonlarını, 4.9-5.2 ppm deki sinyal CH₂=CH-, -CH=CH- gibi olefinik protonları ve 2.3-2.8 ppm deki sinyaller aromatik halkaya bağlı alkil gruplarını ve 0.8-2.1 ppm deki sinyaller ise diğer alifatik protonları göstermektedir. -196°C'deki fraksiyonun IR spektrumunda (Şekil 5.c.) 3000-3100 cm⁻¹ (aromatik C-H gerilmesi), 2880-3000 cm⁻¹ (alifatik C-H gerilmesi), 1600 cm⁻¹ (olefinik C=C) de bandlar vardır. ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 5.d.), 7.1 ppm (aromatik halka protonları), 4.6-4.8 ppm (CH₂=CH, -CH=CH- gibi olefinik

protonlar) ve 1.6-2.8 ppm(aromatik halkaya bağlı alkil grupları)'de karakteristik sinyaller görülmektedir.



Şekil 5. N-MBP-PS homopolimerinin degradasyonu ile elde edilen CRF ve -196°C de tutulan ürünlerin IR ve ¹H-NMR spektrumları
(Figure 5. IR and ¹H-NMR spectra of CRF and trapped at -196°C during degradation of N-MBP-PS homopolymer)

Ürün belirleme çalışmaları GC-MS ile araştırıldı. N-MBP-PS homopolimerine ait CRF ve -196°C'deki fraksiyonların gaz kromatogramları Şekil 6.a ve Şekil 6.b'de, ürünler de Tablo 4.a ve Tablo 4.b'de verildi. N,N'-DBP-PS homopolimerine ait CRF ve -196°C'deki fraksiyonların gaz kromatogramları Şekil 7.a ve Şekil 7.b.'de, ürünler Tablo 5.a ve Tablo 5.b'de verildi.



Şekil 6. N-MBP-PS homopolimerinin degradasyonu ile elde edilen CRF (a) ve -196°C de tutulan ürünlerin (b) gaz kromatogramları
(Figure 6. The gas chromatograms of CRF (a) and trapped at -196°C (b) during degradation of N-MBP-PS homopolymer)

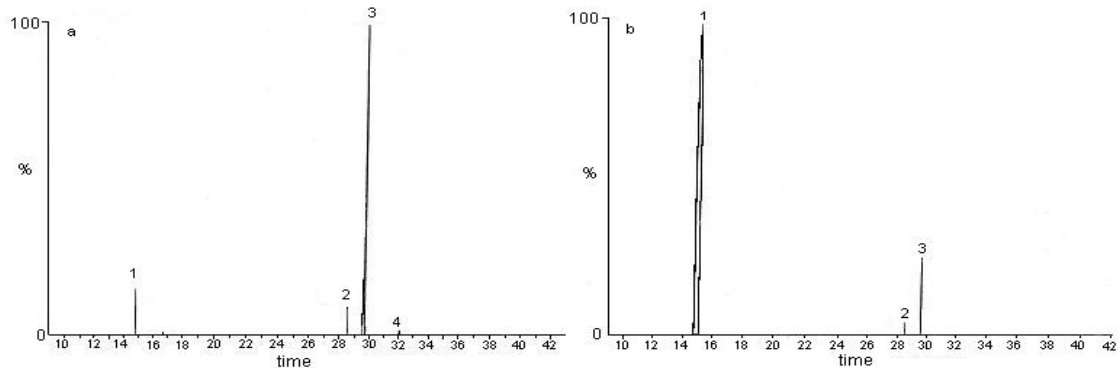
Tablo 4.a. N-MBP-PS'nin degradasyonu ile CRF'de tutulan ürünler
Table 4.a. CRF products from degradation of N-MBP-PS

No	%	Önerilen	MS'deki Yüksek m/e değerleri*
1	6.16	$\text{CH}_3\text{-CHC(Ph)-CH}_2\text{(Ph)}$	197 (M+1), 196, 105, 103, 91 (bp), 77, 65
2	18.18	$\text{CH}_2\text{=C(Ph)-CH}_2\text{-CH}_2\text{(Ph)}$	208 (M ⁺), 193, 130, 115, 104, 91 (bp), 77
3	68.66	$\text{CH}_2\text{=C(Ph)-CH=CH(Ph)}$	208 (M ⁺), 207, 115, 91 (bp), 77
4	1.77	$\text{CH}_2\text{=C(Ph)CH}_2\text{-C(Ph)=CH-CH}_2\text{(Ph)}$	312 (M ⁺), 207, 103, 91 (bp), 77, 65

*bp : base peak

Tablo 4.b. N-MBP-PS'nin degradasyonu ile -196°C 'de tutulan ürünler
(Table 4.b. Trapped at -196°C products from degradation of N-MBP-PS)

No	%	Önerilen	MS'deki Yüksek m/e değerleri
1	55.33	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{(Ph)}$	107 (M+1), 106, 91 (bp), 77, 65, 51
2	3.34	$\text{(Ph)CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{(Ph)}$	197 (M+1), 103, 91 (bp), 77, 65
3	8.74	$\text{CH}_2\text{=C(Ph)-CH}_2\text{-CH}_2\text{(Ph)}$	209 (M+1), 208, 130, 115, 91 (bp), 77, 50
4	29.33	$\text{CH}_2\text{=C(Ph)-CH}_2\text{-CH}_2\text{(Ph)}$	208 (M ⁺), 194, 115, 91 (bp), 77, 65



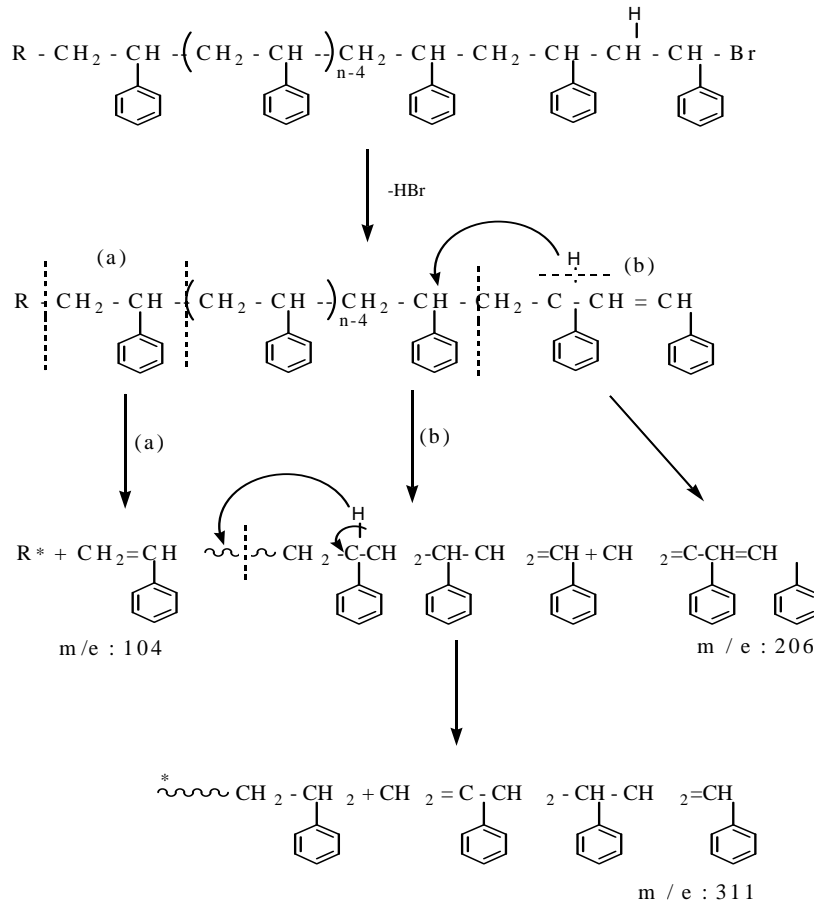
Şekil 7. N,N'-DBP-PS homopolimerinin degradasyonu ile elde edilen CRF (a) ve -196°C de tutulan ürünlerin (b) gaz kromatogramları
(Figure 7. The gas chromatograms of CRF (a) and trapped at -196°C (b) during degradation of N,N'-DBP-PS homopolymer)

Tablo 5.a. N,N'-DBP-PS'nin degradasyonu ile -196°C 'de tutulan ürünler
Table 5.a. Trapped at -196°C products from degradation of N,N'-DBP-PS

No	%	Önerilen	MS'deki Yüksek m/e değerleri
1	94.98	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Ph})$	103 (bp) (M-1), 89, 77, 73, 63, 50, 38
2	0.50	$(\text{Ph})\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{Ph})$	196 (M ⁺), 104, 91 (bp), 77, 65
3	3.63	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{Ph})$	208 (M ⁺), 193, 130, 115, 104, 91 (bp), 77, 65

Tablo 5.b. N,N'-DBP-PS'nin degradasyonu ile CRF'de tutulan ürünler
Table 5.b. CRF products from degradation of N,N'-DBP-PS

No	%	Önerilen	MS'deki Yüksek m/e değerleri
1	5.80	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Ph})$	104 (M ⁺), 103 (bp), 77, 50, 39
2	4.75	$(\text{Ph})\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{Ph})$	197 (M+1), 196, 117, 105, 92, 91 (bp), 89, 77, 65, 50
3	84.31	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{Ph})$	208 (M ⁺), 193, 130, 115, 104, 91 (bp), 77, 65, 51
4	1.49	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})-\text{CH}_2(\text{Ph})$	195, 194 (M+1), 178, 116, 115 (bp), 91, 78, 77, 62



Şema 6. Termal degradasyon ürünlerinin oluşum şeması
(Scheme 6. Formation scheme of thermal degradation products)

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) kontrollü radikal polimerizasyonu metotlarından biridir. Bu metot stiren, akrilat ve metakrilat gibi monomerlerin polimerleştirilmesinde başarıyla uygulanmıştır. Burada ATRP başlatıcısı olabilecek brom uçlu başlatıcılar sentezlenerek stirenin polimerleşmesinde kullanıldı. Başlatıcıların ve sentezlenen polimerlerin yapıları FT-IR ve ¹H-NMR spektrumları alınarak karakterize edildi. N-Metil-N'-(bromasetil) piperazin ve N,N'-di(bromasetil) piperazin gibi başlatıcılar kullanılarak ATRP şartlarında CuBr/2,2'-bipiridin varlığında kütle polimerizasyonu yoluyla çalışılan stiren'in polimerizasyonunda deneysel şartlar kontrollü bir polimerizasyon göstermedi. Heterojenlik indislerinin yüksek çıkması polimerizasyonun kontrolsüz yürüdüğünü kanıtlamaktadır. Bu durum Cu tuzlarının, zincir uçları ve kararlı radikallerin amit gruplarıyla kompleks oluşturduğuna bağlanabilir. Bu kararlılık ATRP'de deaktivasyonu geciktirir ve anlık sonlanma reaksiyonuna yol açan beklenmedik yüksek radikal konsantrasyonu oluşturur. Literatürde N,N-dimetilakrilamit'in ATRP'sinde de benzer sonuçlar gözlenmiştir [9]. Polimerlerin termal kararlılıkları TGA eğrileri alınarak, Tg değerleri DSC eğrileri alınarak belirlendi. N-MBP-PS homopolimeri ve bu polimerin makrobaşlatıcı olarak kullanılmasıyla elde edilen N-MBP-PS1 ve N-MBP-PS-2 homopolimerleri ile N,N'-DBP-PS ve N,N'-DBP-PS-1 homopolimerlerinin Tg değerleri 103°C

olarak bulundu. Elde edilen N-MBP-PS ve N,N'-DBP-PS homopolimelerinin termal degradasyonu çalışıldı. N-MBP-PS ve N,N'-DBP-PS homopolimerlerinin CRF ürünlerinde dimer ve trimer yapıları çoğunluktadır. -196°C'deki fraksiyonda da yine stiren, stirenin dimer ve trimer yapıları çoğunluktadır. Diğer önemli degradasyon ürünleri benzen, toluen ve etilbenzen gibi ürünlerdir. Ürünlerin oluşumuna yönelik bir mekanizma Şema 6'da özetlendi.

KAYNAKLAR (REFERANCES)

1. Komigaito, M., Ando, T., Sawamoto, M., (2001). Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization, Chem. Rev., 101, 3689-3745.
2. Kirci, B., Lutz, J.F., Matyjaszewski, K., (2002). Synthesis of Well Defined Alternating Copolymers Poly(Methyl Methacrylate-Alt-Styrene) By RAFT Polymerization in The Presence of Lewis Acid, Macromol., 35(7), 2448-2451.
3. Matyjaszewski, K., (1999). Transition Metal Catalysis in Controlled Radical Polymerization: Atom Transfer Radical Polymerization, Chem. Eur. J., 5, No: 11.
4. Neugebauer, D., Matyjaszewski, K., 2002, Random and Block Copolymers by ATRP of N,N-dimethylacrylamid, AM CHEM., S. 224, 486.
5. Tsareusky, M.V., Sarbu, T., Gobel, B., (2002). Synthesis Block Copolymers With San Segments by ATRP, AM CHEM., S. 469.
6. Borner, H.G., Matyjaszewski, K., 2002, Graft Copolymers by Atom Transfer Polymerization, Macromol. Sym., 177.
7. Matyjaszewski, K., (2001). Functional Star, Comb, Brush and (Hyper) Branched Polymers by ATRP, ABSTP PAP AM CHEM., 221 : 29, PMSE.
8. Demirelli, K., (1994). Poli[p-(2,4-Diklorbenzil) Stiren]'in Hazırlanması ve Termal Degradasyonu, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ
9. Rademocher, J.I., Baum, R., Pallack, M.E., Brittain, W.J., Simonsick, W.J., (2000). Atom Transfer Radical Polymerization of N,N-Dimethylacrylamid, 33(2):284-288.