



ISSN:1306-3111  
e-Journal of New World Sciences Academy  
2009, Volume: 4, Number: 2, Article Number: 3A0005

#### **NATURE SCIENCES**

Received: December 2008

Accepted: March 2009

Series : 3A

ISSN : 1308-7304

© 2009 www.newwsa.com

**Adnan Kurt**

University of Firat

adnankurt@firat.edu.tr

Elazig-Turkey

### **METİL METAKRİLATIN İZO-BÜTİL METAKRİLAT İLE ÜÇ KOLLU KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE MONOMER REAKTİVİTE ORANLARININ BELİRLENMESİ**

#### **ÖZET**

Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) metoduyla, CuBr/2,2'-bipiridin katalizörü ile katalizlenen metil metakrilat (MMA) ve izo-bütül metakrilatın (iBütMA) farklı bileşimlerde bir seri üç kollu kopolimerleri sentezlendi. <sup>1</sup>H-NMR spektrumu kullanılarak kopolimer bileşimleri, MMA birimlerindeki OCH<sub>3</sub> protonlarının ve iBütMA birimlerindeki OCH<sub>2</sub> protonlarının integral yüksekliklerinin oranlanmasından belirlendi. Kelen-Tüdos metoduna kopolimer bileşimindeki MMA ve iBütMA birimlerinin monomer reaktivite oranları 0,33 ve 0,98 olarak hesaplandı. Kopolimer bileşiminde MMA birimleri arttıkça sayıca ortalama molekül ağırlıkları 61000'den 48000'e düşerken, camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) 81<sup>0</sup>C'den 116<sup>0</sup>C'ye yükseldi. TGA ölçümlerinden kopolimer bileşiminde MMA birimlerinin termal kararlılığı artırıcı bir etkiye sahip olduğu tespit edildi.

**Anahtar Kelimeler:** ATRP, Metil Metakrilat, İzo-Bütül Metakrilat, Sentez, Karakterizasyon, Reaktivite Oranları

#### **SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND MONOMER REACTIVITY RATIOS OF THREE ARMED COPOLYMERS OF METHYL METHACRYLATE WITH ISO-BUTHYL METHACRYLATE**

#### **ABSTRACT**

A series of three-armed copolymers of methyl methacrylate (MMA) and iso-buthyl methacrylate (iButMA) were synthesized by atom transfer radical polymerization method using CuBr/2,2'-bipyridyne as catalyst system. The copolymer compositions were calculated from integrating proton NMR spectrum by comparing the integration of OCH<sub>3</sub> protons in MMA units to the OCH<sub>2</sub> protons in iButMA units. For three-armed atom transfer radical copolymerization system, the monomer reactivity ratios of MMA and iButMA units according to Kelen-Tüdos method were obtained as 0,33 and 0,98, respectively. As MMA units increased in the copolymer composition, the transition glass temperatures (Tg) increased from 81<sup>0</sup>C to 116<sup>0</sup>C while the average molecular weights (Mn) decreased from 61000 to 48000. From TGA measurements, it was found that the increasing of heat resistance of copolymers was caused by increasing of MMA units in the copolymer composition.

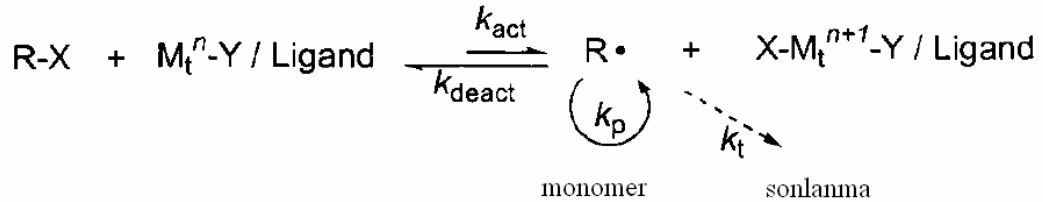
**Keywords:** ATRP, Methyl Methacrylate, Iso-Buthyl Methacrylate, Synthesis, Characterization, Reactivity Ratios

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Tipik olarak zincir transferlerinin ve zincir sonlanma reaksiyonlarının yokluğunda ilerleyen polimerizasyonlarda, yaşayan polimerizasyon teknikleri uygulanabilmektedir [1]. Yaşayan polimerizasyon üzerinde çok sayıdaki akademik ve endüstriyel araştırma anyonik, katyonik, koordinasyon ve halka açılması polimerizasyonu üzerinde yoğunlaşmıştır [2]. Bir radikalik proses, fonksiyonel gruplar açısından ve de polimerlerin üretilmeleri açısından endüstriye çok daha elverişli bir teknik olmasından dolayı, kontrollü yaşayan polimerizasyon tekniklerinin gelişimi, polimer kimyası açısından uzun zamandan beri amaç edinilmiş bir konu olmuştur [2]. Son birkaç yılda yeni CRP metotlarının anlaşılmasında ve gelişiminde önemli ilerlemeler kat edilmiştir [3]. Bütün bu metotlar, az miktardaki büyüyen serbest radikaller ile çok miktardaki inaktif türler arasında hızlı bir dinamik dengenin kurulması temeline dayanmaktadır. Bu inaktif türler, atom transfer radikal polimerizasyonunda (ATRP) veya dejeneratif transferde (DT) alkil halojenürler, tersinir ilave kırılma zincir transfer prosesinde (RAFT) tiyoesterler, nitroksit ortamı polimerizasyonda (NMP) veya kararlı serbest radikal polimerizasyonunda (SFRP) alkoksiaminler ve organometalik türler olmuştur [3]. Serbest radikaller, termal prosesler sonucu (NMP, SFRP), katalizlenmiş bir reaksiyon (ATRP) ile veya inaktif türler ile dejeneratif değişim prosesi (DT, RAFT) yoluyla üretilebilmektedir. Böylece, sonlanmaların meydana gelmesine rağmen uygun şartlar altında sonlanmanın katkısı çok düşük kalacaktır. Toplam zincir sayısının yüzde birkaçını geçemezler ve bu radikalik polimerizasyonlar, yaşayan veya kontrollü sistemlere benzer bir davranış sergilemektedir.

Bir multibileşimli sistem olarak ATRP, bir monomer, transfer edilebilir bir halojene (pösedo halojen) sahip bir alkil halojenürden oluşan bir başlatıcı ve bir geçiş metalinin uygun bir ligand ile oluşturmuş olduğu bir katalist sistemden oluşmaktadır. Çok geniş bir monomer kitlesi ATRP'de başarılı olarak polimerleştirilebilmektedir. Büyüyen radikalleri stabilize olabilen sübstitüentleri içeren akrilonitril, stirenler, akrilatlar, metakrilatlar, akrilamitler, metakrilamitler gibi monomerler ve türevleri, ATRP'de kullanılan monomerlere örnek verilebilir [4,5].

ATRP'de radikaller veya aktif türler, bir geçiş metal kompleksi ( $M_t^n-Y/Ligand$ ) tarafından katalizlenmiş bir tersinir redoks prosesi ile elde edilebilirler. Bu redoks sistem, inaktif bir tür olan alkil halojenürdeki (RX) pösedo halojen atomunun (X), homolitik olarak koparılması ve geçiş metalinin bir elektronluk oksidasyonu ile oluşmaktadır. ATRP için genel bir mekanizma Şema 1'de gösterilmiştir.



Şema 1. Geçiş metal katalizli ATRP  
(Scheme 1. Transition metal catalyzed ATRP)

## 2. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ (RESEARCH SIGNIFICANCE)

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak metil metakrilatın izo-bütül metakrilat ile farklı bileşimlerdeki üç kollu kopolimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve monomer reaktivite oranlarının belirlenmesine yönelik bir çalışma gerçekleştirilmiştir.



### 3. DENEYSSEL YÖNTEM (EXPERIMENTAL METHOD)

#### 3.1. Malzemeler (Materials)

Etil metakrilat (Aldrich) ve izo-bütül metakrilat monomerleri kopolimerizasyon öncesinde %5'lik seyreltik NaOH çözeltisi ile yıkandıktan sonra vakum altında damıtıldı. CuBr ve 2,2'-bipiridin (analitik saflıkta) satın alındı.

#### 3.2. Enstrümental Teknikler (Instrumental Techniques)

Kopolimerlerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları oda sıcaklığında CDCl<sub>3</sub> çözücüsü ve TMS standart maddesi yanında bir Bruker AC-300 MHz Fourier Transform NMR spectrometer ile kaydedildi. IR spektrumları bir Mattson 1000 FTIR spectrometer ile alındı. Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının ve molekül ağırlık dağılımlarının tayini bir Agilent 1100 series marka jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı ile 25 °C'de, bir refraktif-indeks (RI) dedektör kullanılarak, 1ml/dak. çözücü akış hızında ve bir silikajel kolon üzerinde yapıldı. Standart madde olarak polistiren ve çözücü olarak da mutlak THF kullanıldı. Camsı geçiş sıcaklıkları bir DSC-50 analizörde kaydedildi. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot gazı atmosferinde 20°C/dak ısıtma hızıyla 200°C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrileri kaydedildi. Kopolimerlerin termal davranışları termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile araştırıldı. Polimerler 10°C/dak ısıtma hızıyla azot gazı atmosferinde oda sıcaklığından 500°C'ye kadar kontrollü olarak ısıtıldı.

#### 3.3. 1,3,5-tris(4-Bromometil Benzoato) Benzenin Sentezi

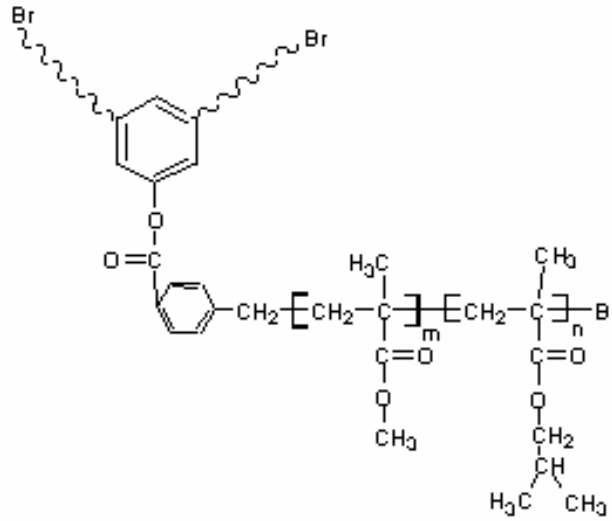
##### (Synthesis of 1,3,5-tris(4-bromomethylbenzoato) Benzene)

1,3,5-tris(4-bromometil benzoato) benzen bileşiğini sentezlemek için trihidroksibenzen (0,1 mol), trietilamin bazı (TEA) (0,31 mol) ve susuz tetrahidrofuran çözücüsü (THF) (100 mL), CaCl<sub>2</sub> tüpü bağlı üç ağızlı 250 ml'lik bir reaksiyon balonunun içine konulup bir buz banyosu içinde, 0-5 °C aralığında bir sıcaklık ortamı sağlanıncaya kadar, çözelti bir magnetik karıştırıcı ile sürekli olarak karıştırıldı. En son 2-bromobenzoil klorür (0,3 mol), bir damlatma hunisi yardımıyla çözelti üzerine damlatılarak 6 saatlik bir süre içinde esterleşme reaksiyonu gerçekleştirildi [6]. Oluşan ürün süzüldükten sonra metanol içinde kristallendirildi.

#### 3.4. Poli(MMA-co-iBütMA) Üç Kollu Kopolimerlerinin Sentezi

##### (Synthesis of poly(MMA-co-iButMA) Three Armed Copolymers)

Farklı bileşimlerde bir seri üç kollu poli(MMA-co-iBütMA) kopolimerlerini hazırlamak amacıyla, üç kollu başlatıcı: CuBr:bipiridin:monomer(monomerler) oranları (molca) sırasıyla 1:3:6:300 olarak alındı. Kopolimerizasyonlar genel olarak aşağıdaki yonteme göre hazırlandı. Argon gazından geçirilen bir polimerizasyon tüpüne üç kollu başlatıcı konulup yeteri miktardaki difenil eter içinde çözüldü. Üzerine katalist sistem olarak CuBr ve bipiridin(bpy) sırayla konulduktan sonra argon gazından geçirilip kompleks oluşturuldu. Oluşturulan kompleks üzerine farklı oranlardaki monomer veya monomer karışımları ilave edilerek, elde edilen son karışım argon gazıyla 10 dakika daha etkileştirildi. Tüpün ağzı kapatılıp önceden 100°C'lik sıcaklığa ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak üç kollu kopolimerizasyonlar başlatıldı. Kopolimerizasyon sonunda, kopolimerler diklorometan çözücüsünde çözülüp, 3-4 damla seyreltik HCl çözeltisi içeren çöktürücülerde damla damla çöktürüldü. Saflaştırma amacıyla, aynı şekilde iki kez tekrarlanan çöktürme işlemiyle elde edilen kopolimerler, vakum altında 45°C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.



Şema 2. Üç kollu poli(MMA-co-iBütMA) kopolimerinin yapısı  
(Scheme 2. Structure of poly(MMA-co-iButMA) three armed copolymer)

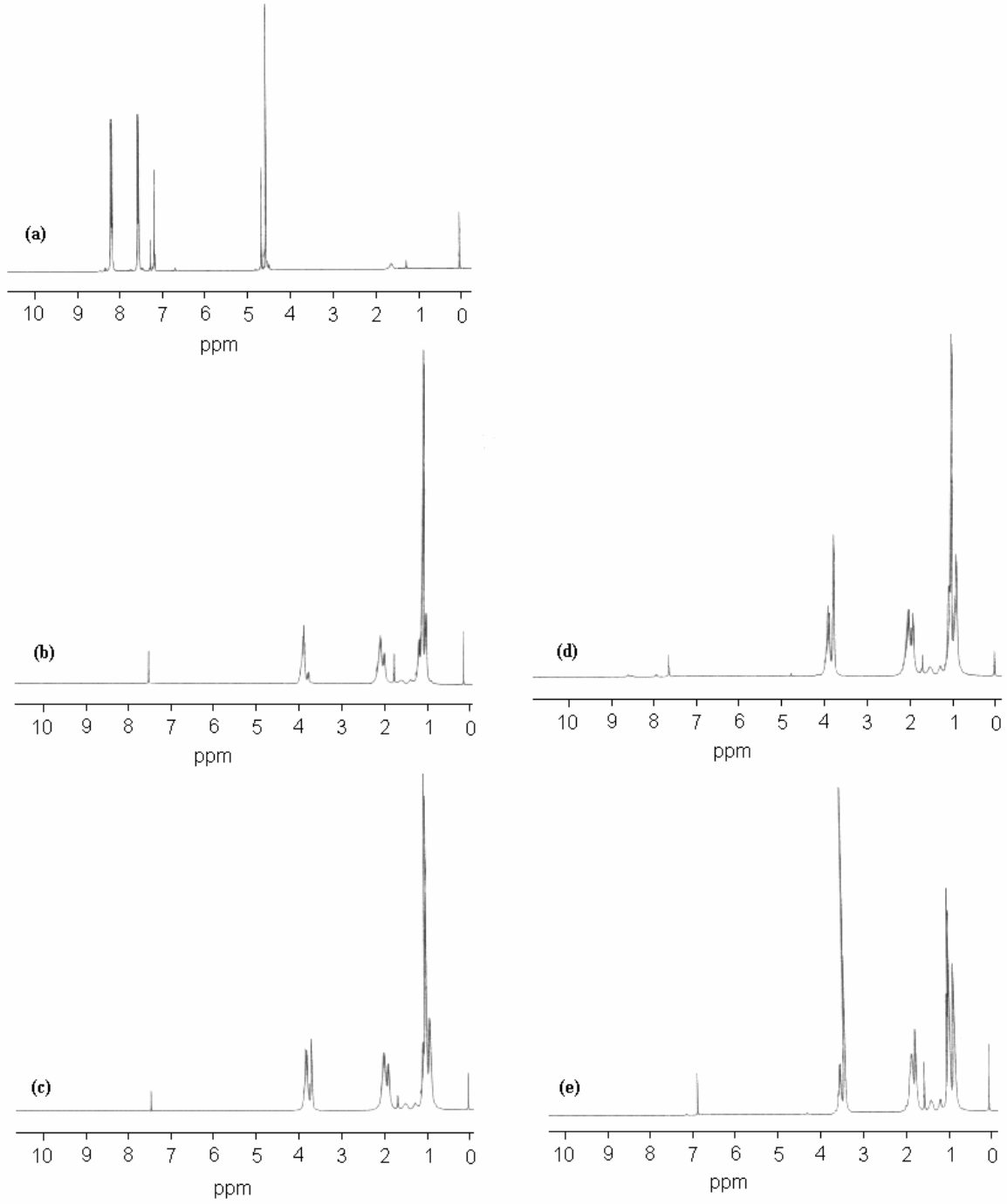
#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Sentezlenen 1,3,5-tris(4-bromometil benzoato) benzen bileşiğinin FT-IR spektrumunda, 3126-3038  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H gerilmesi, 2967-2868  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilmesi, 1739  $\text{cm}^{-1}$  C=O gerilmesi, 1610  $\text{cm}^{-1}$  aromatik halka C=C gerilmesi en karakteristik bandlardır.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 4,6 ppm sinyali bromo komşu  $-\text{CH}_2$  protonlarını, 7,2-8,2 ppm sinyali ise aromatik halka protonlarını karakterize etmektedir. Farklı bileşimlerde hazırlanan üç kollu poli(MMA-co-iBütMA) kopolimerlerinin FT-IR spektrumlarında gözlenen en karakteristik bandlar 2930-2851  $\text{cm}^{-1}$  aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1728  $\text{cm}^{-1}$  ester C=O gerilmesi, 1388-1369  $\text{cm}^{-1}$  iBütMA birimlerindeki izo butil dallanmasının C-H eğilmesi, 1155-1030 asimetrik ve simetrik C-O gerilmesi için karakteristiktir. Kopolimerlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında gözlenen sinyaller 3,8 ppm sinyali iBütMA birimlerindeki  $-\text{COOCH}_2$  protonlarını, 3,67 ppm MMA birimlerindeki ester karboniline komşu  $-\text{COOCH}_3$  protonlarını, 1,91-1,4 ppm ana zincirdeki  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}$  protonlarını, 1.1 ppm izo bütül grubundaki  $\text{CH}_3$  protonlarını karakterize etmektedir. Şekil 1, farklı kopolimer bileşimlerinde sentezlenen üç kollu kopolimerlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunu göstermektedir. Kopolimer bileşiminde MMA birimlerinin oranı arttıkça 3,67 ppm'de gözlenen sinyalde de bir artış olmaktadır.

##### 4.1. Monomer Reaktivite Oranları (Monomer Reactivity Ratios)

iBütMA ve MMA birimlerinin farklı oranlarda olduğu üç kollu polimerler atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Şekil 1, farklı bileşimlerdeki kopolimerlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarını göstermektedir. Kopolimer bileşimleri,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında 3,67 ppm'de sinyal veren MMA birimlerindeki  $\text{OCH}_3$  protonlarının ve 3,8 ppm'de sinyal veren iBütMA birimlerindeki  $\text{OCH}_2$  protonlarının integral yüksekliklerinin oranlanmasından belirlendi. Tablo 1, başlangıçta alınan ve kopolimer bileşiminde yer alan monomer birimlerinin mol fraksiyonlarını göstermektedir. Kopolimer bileşimleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı.

$$\frac{\text{MMA birimlerindeki } \text{OCH}_3 \text{ protonlarının integral yüksekliği}}{\text{iBütMA birimlerindeki } \text{OCH}_2 \text{ protonlarının integral yüksekliği}} = \frac{3m_1}{2m_2}$$



Şekil 1. a) Üç kollu başlatıcı ve poli(MMA-co-iBütMA) kopolimerlerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (kopolimer bileşimindeki MMA oranı; b: 0,11, c:0,28, d:0,43, e:0,67).

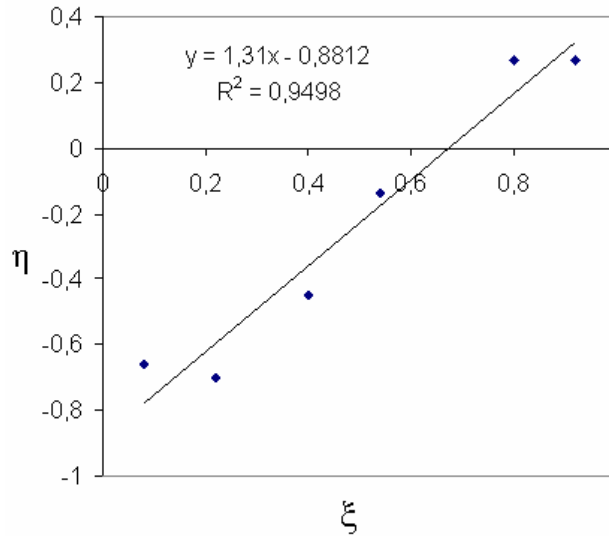
(Figure 1.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of a) Three armed initiator and three armed copolymers poly(MMA-co-iButMA (the ratio of MMA in copolymer composition; b: 0,11, c:0,28, d:0,43, e:0,67)).

Tablo 1. Başlangıçtaki ve kopolimer bileşimindeki monomer birimlerinin mol fraksiyonları  
(Table 1. The mol fractions of monomer units at copolymer composition and at beginning)

Polimerler	$M_1^a$	$m_1^b$	Tg ( $^{\circ}$ C)
1	0,10	0,11	81
2	0,20	0,18	87
3	0,35	0,28	92
4	0,50	0,43	97
5	0,75	0,67	111
6	0,85	0,72	116

Burada,  $M_1^a$  MMA'ın başlangıçtaki mol fraksiyonunu,  $m_1^b$  ise MMA'ın kopolimer bileşimindeki mol fraksiyonunu göstermektedir.

Monomer reaktivite oranları komonomerlerin bağıl reaktiviteleri hakkında bilgi vermektedir. Atom transfer radikal kopolimerizasyonunda iBütMA ve MMA monomerlerinin reaktivite oranları Kelen-Tüdos [7] eşitliğine göre belirlendi. Bu eşitlikte  $\eta$  değerlerinin  $\xi$  değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun (Şekil 2) eğiminden monomer reaktivite oranları iBütMA için ( $r_1$ ) 0,33, MMA için ( $r_2$ ) 0,98 olarak hesaplandı. Bu sonuçlara göre, büyüyen radikallerin zincir uçlarındaki iBütMA birimlerinin iBütMA monomerini katma oranı, MMA monomerini katma oranının yaklaşık 1/3 kadarıdır. Polimer zincir uçlarında MMA birimlerinin bulunması durumunda, MMA birimleri MMA ve iBütMA monomerlerini eşit oranda yapısına katar. Bu nedenle, polimer ana zincirleri, MMA birimlerince zengindir.

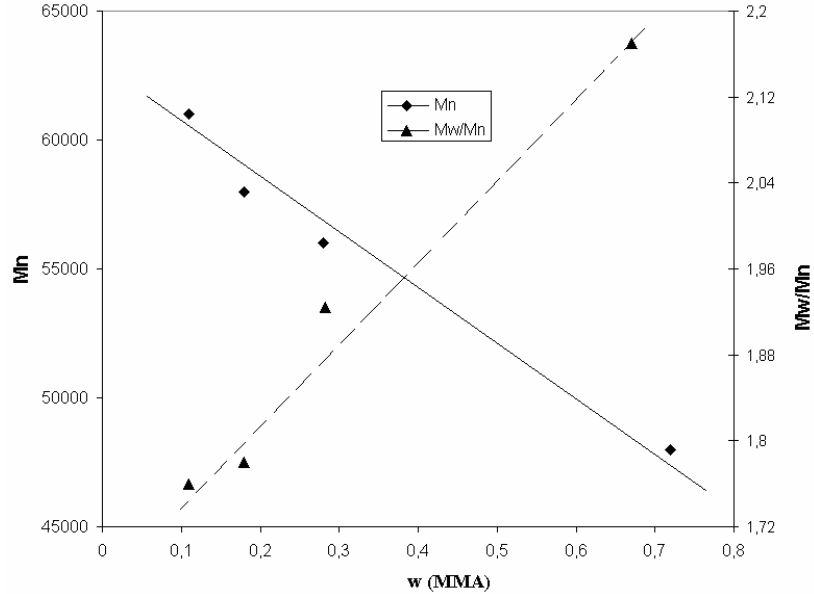


Şekil 2. ATRP metoduyla hazırlanan kopolimer sistemleri için Kelen-Tüdos grafiği  
(Figure 2. Kelen-Tüdos graphic for copolymer systems prepared by ATRP)

#### 4.2. ATRP Metoduyla Hazırlanan Kopolimerlerin GPC Ölçümleri (GPC Measurements of Copolymers Prepared By ATRP Method)

Üç kollu başlatıcı ile farklı bileşimlerde hazırlanan poli(MMA-co-iBütMA) kopolimerlerinin sayıca ortalama molekül ağırlıkları ( $M_n$ ) ve molekül ağırlık dağılımlarının ( $M_w/M_n$ ) kopolimer bileşimine göre değişimi Şekil 3'de gösterildi. Bu şekle göre, MMA birimlerinin kopolimer bileşiminde artmasıyla kopolimerlerin  $M_n$  değerlerinde 61000'den 48000'e bir düşüş gözlenirken,  $M_w/M_n$  değerlerinde ise 1,76'dan 1,98'e bir artış söz konusudur. Elde edilen kopolimerlerin

heterojenlik indisleri, kopolimer bileşiminde MMA birimlerinin artmasına bağlı olarak bir artış sergilemiştir. Bu sonuçlara göre kopolimerizasyonda iBütMA'nın kontrolü arttırıcı bir etkiye sebep olduğu görülmektedir. Kontrollü polimerizasyonlarda  $M_w/M_n$  değerleri 1,1-1,5 arasında bir değişim sergilemektedir [8]. Ancak ATRP metoduna göre sentezlenen poli(MMA-co-iBütMA) kopolimer sisteminde heterojenlik indisi değerleri 1,76 ile 1,98 arasında değişmiştir. Bunun nedeni, kopolimerizasyon esnasında zincir kırılmaları ve zincir transfer reaksiyonları gibi yan reaksiyonların neden olduğu sonlanma reaksiyonlarının varlığından kaynaklanabilir. Yüksek dönüşümlerde bu durum daha belirgindir [9 ve 10].



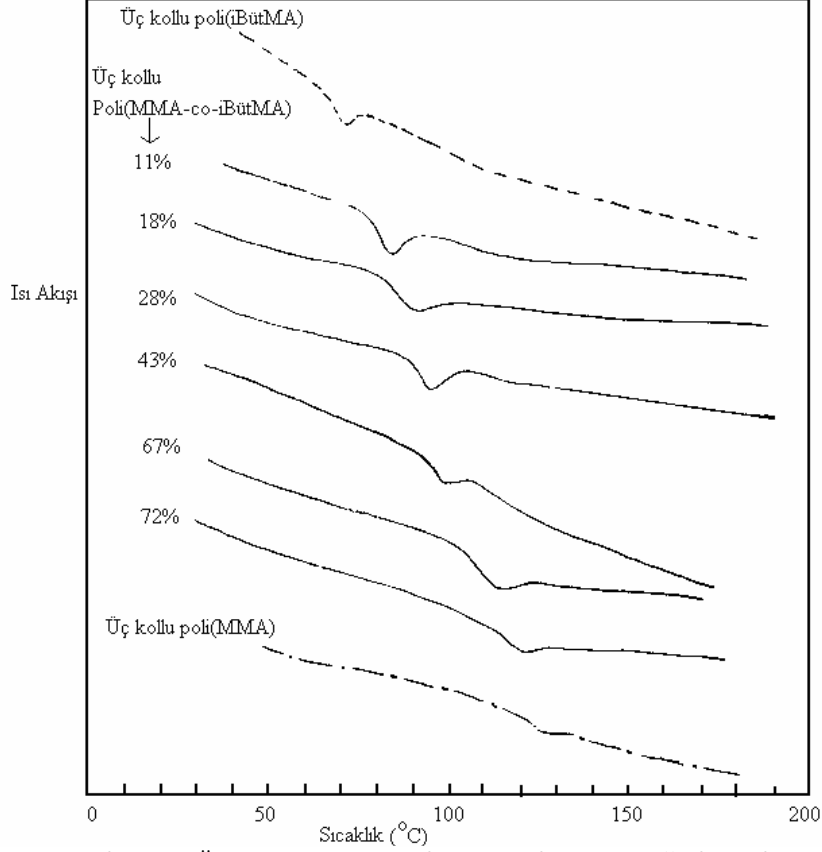
Şekil 3.  $M_n$  ve  $M_w/M_n$  değerlerinin kopolimer bileşimine bağlı değişimi  
(Figure 3. The change of  $M_n$  and  $M_w/M_n$  values with copolymer composition)

#### 4.3. Kopolimerlerin DSC Ölçümleri (DSC Measurements of Copolymers)

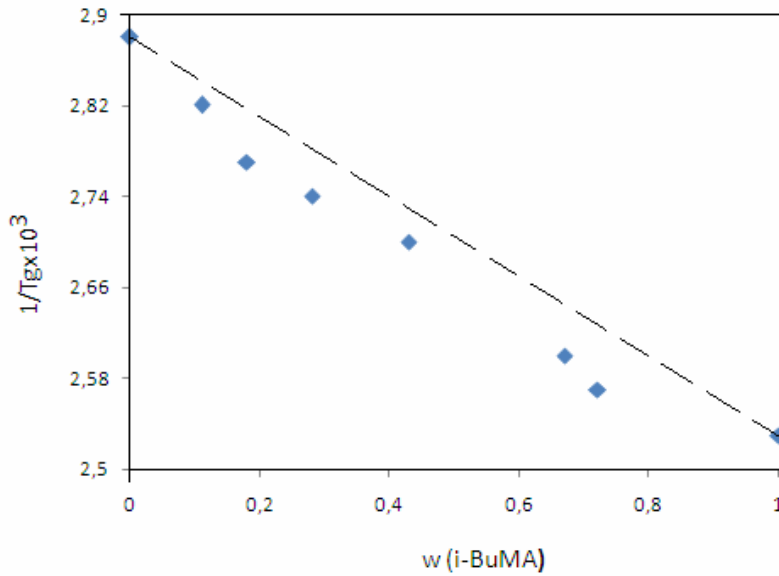
Sentezlenen kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) DSC termogramlarından ölçüldü. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot gazı atmosferinde  $20^\circ\text{C}/\text{dak}$  ısıtma hızıyla  $200^\circ\text{C}'ye$  kadar ısıtılarak DSC eğrileri kaydedildi. Farklı bileşimlerdeki kopolimer serisine ait DSC termogramları Şekil 4'de gösterildi. Elde edilen DSC eğrilerinden, poli(MMA) ve poli(iBütMA) homopolimerleri için  $T_g$  değerleri  $128$  ve  $71^\circ\text{C}$  olarak ölçüldü. Poli(MMA-co-iBütMA) kopolimer serisi için ölçülen  $T_g$  değerleri, her iki homopolimerlerin  $T_g$  değerleri arasında bir değişim gösterdi. DSC termogramlarından elde edilen sonuçlara göre, kopolimer bileşiminde MMA'nın oranının artmasıyla kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığı artmıştır. Bu sonuçlara göre kopolimer bileşiminde bulunan iBütMA birimleri, kopolimerin zincir hareketliliğini ve serbest hacmini arttırmıştır. Bu davranış, kopolimerlerde  $T_g$  değerlerini düşürücü bir etkiye neden olmuştur. Kopolimerlere ait DSC termogramlarında tek geçişin görülmesi, ana zincirde yer alan iBütMA ve MMA birimleri arasında bir faz farkının olmadığını göstermektedir [11].

Kopolimer bileşiminde yer alan iBütMA'nın mol fraksiyonlarına karşı  $1/T_g$  değerlerinin değişimi Şekil 5'de gösterildi. Kopolimerler ait  $T_g$  değerleri bir negatif sapma göstermiştir. Stereo etki nedeniyle, sindiotaktik yapıllı kopolimerlerde zincirler arası

etkileşimin büyüklüğü az orandadır. Bu davranış kopolimer içinde serbest hacmin artmasına ve Tg değerlerinin düşmesine neden olmaktadır. Bu stereo etkiler genellikle monomer yapılarına bağlıdır [12]. Bu nedenle, sindiotaktik açıdan stereo etkinin büyüklüğü metakrilatlar için etkili olabilir.



Şekil 4. Üç kollu kopolimerlerin DSC eğrileri  
(Figure 4. DSC plots of three armed copolymers)

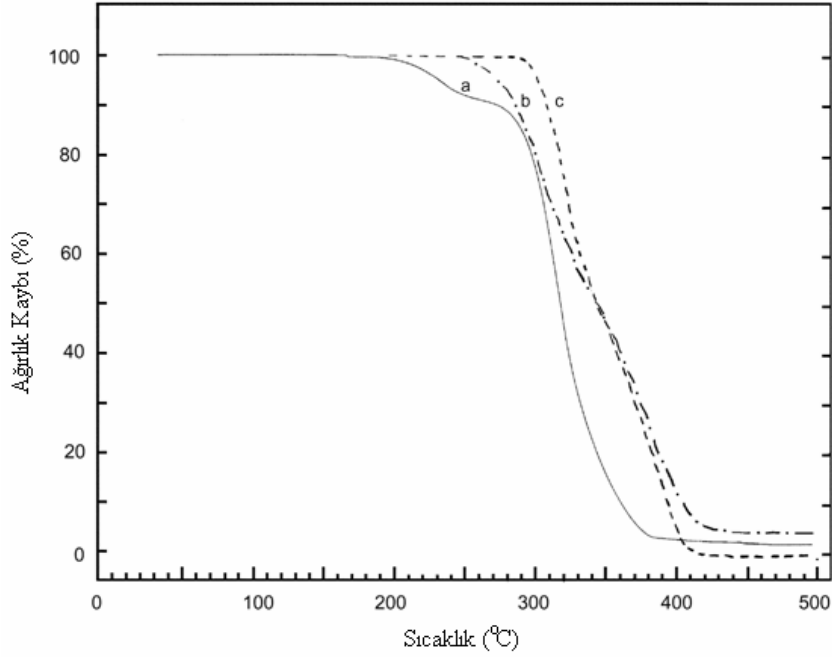


Şekil 5. iBuMA mol fraksiyonuna karşı  $1/T_g$  değerlerinin değişimi  
(Figure 5. The change of  $1/T_g$  values versus mol fraction of iBuMA)



#### 4.4. Kopolimerlerin Termal Davranışları (Thermal Behavior of Copolymers)

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan üç kollu poli(MMA) ve poli(iBütMA) homopolimerlerinin ve farklı bileşimlerdeki poli(MMA-co-iBütMA) kopolimerlerinin termal davranışları termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile araştırıldı. Bu amaçla polimerler 10°C/dak ısıtma hızında ve azot gazı atmosferinde oda sıcaklığından 500°C'ye kadar kontrollü bir ısıtmaya tabi tutuldu. Sentezlenen üç kollu polimerlerin TG eğrileri Şekil 6'da gösterildi. Elde edilen termogramlardan poli(iBütMA), poli(MMA-co-iBütMA) ve poli(MMA) polimerlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 190°C, 248°C ve 291°C olarak ölçüldü. Kopolimer bileşimlerinde MMA birimlerinin oranı arttıkça, kopolimerlerin termal dirençlerinde de bir artış görülmektedir. Kopolimerlerin termal özellikleri her iki homopolimerin termal özellikleri arasında bir davranış sergilemektedir. Termogravimetrik eğrilerden polimerin farklı ısıtma hızlarındaki başlangıç bozunma sıcaklıkları, bitiş bozunma sıcaklıkları, %50 bozunmanın olduğu sıcaklık, 300 ve 350°C'deki bozunma yüzdeleri gibi bazı termal bozunma verileri Tablo 2'de verildi.



Şekil 6. Polimerlerin TGA eğrileri a) poli(iBütMA), b) poli(MMA:0,67-co-iBütMA) ve c) poli(MMA)  
(Figure 6. TGA plots of polymers a) poly(iButMA), b) poly(MMA:0,67-co-iButMA) and c) poly(MMA)

Tablo 2. Üç kollu polimerlerin TGA verileri  
(Table 2. TGA data of three armed polymers)

Polimerler	T <sub>baş</sub> (°C)	T <sub>son</sub> (°C)	T <sub>%50</sub> (°C)	300°C'de %Ağırlık kayı	350°C'de %Ağırlık kayı	400°C'de %Artık
Poli(iBütMA)	190	382	318	22	83	3
Poli(MMA:0.28-co-iBütMA)	230	397	308	47	83	5
Poli(MMA:0.67-co-iBütMA)	248	420	345	17	54	12
Poli(MMA)	291	415	345	3	54	4



## 5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Metil metakrilat ve izo-bütül metakrilat monomerlerinin farklı mol fraksiyonlarındaki bir seri üç kollu kopolimerleri ATRP metodu kullanılarak hazırlandı. Kopolimerlerin karakterizasyonunda FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, GPC, DSC ve TGA teknikleri kullanıldı. Kopolimer bileşimleri, <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında 3,67 ppm'de sinyal veren MMA birimlerindeki OCH<sub>3</sub> protonlarının ve 3,8 ppm'de sinyal veren iBütMA birimlerindeki OCH<sub>2</sub> protonlarının integral yüksekliklerinin oranlanmasından belirlendi. Atom transfer radikal kopolimerizasyonunda iBütMA ve MMA monomerlerinin reaktivite oranları Kelen-Tüdos eşitliğine göre, iBütMA için 0,33, MMA için 0,98 olarak hesaplandı. Bu sonuçlara göre MMA birimleri kopolimerizasyonda daha aktiftir. Kopolimer bileşiminde MMA birimleri arttıkça sayıca ortalama molekül ağırlıkları 61000'den 48000'e düşerken, camsı geçiş sıcaklıkları (T<sub>g</sub>) 81°C'den 116°C'ye yükseldi. TGA ölçümlerinden kopolimer bileşiminde MMA birimlerinin termal kararlılığı artırıcı bir etkiye sahip olduğu görüldü.

## KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Szwarc, M., (1956). Living polymers, *Nature*, 178, 1168-1169.
2. Matyjaszewski, K., Gaynor, S.G., Craver, C.D., Carraher, C.E., (2000). Atom Transfer Radical Polymerization, In *Applied Polymer Science*, Jr., Eds. Pergamon Press: Oxford, UK, p 929.
3. Matyjaszewski, K., (1998). Controlled Radical Polymerization, Ed., American Chemical Society: Washington, DC, Vol. 685.
4. Patten, T.E., Matyjaszewski, K., (1998). Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials, *Adv. Mater.*, 10 (12), 901+.
5. Demirelli, K., Kurt, A., Coskun, M., (2004). Atom Transfer Radical Polymerization of 1-Phenoxy-carbonyl Ethyl Methacrylate Monomer, *European Polymer Journal*, 40 (3), 451-457.
6. Haddleton, D.M., Waterson, C., (1999). Phenolic ester-based initiators for transition metal mediated living polymerization, *Macromolecules*, 32 (26), 8732-8739.
7. Tudos, F., Kelen, T., (1975). *J. Macromol Sci Chem A*, 9, 1.
8. Matyjaszewski, K., Patten, T.E. Xia, J. (1997). Controlled /living radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (4), 674-680.
9. Paik, H.j., Gaynor, S.G., Matyjaszewski, K., (1998), Synthesis and characterization of graft copolymers of poly(vinyl chloride) with styrene and (meth)acrylates by atom transfer radical polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, 19 (1), 47-52.
10. Bibiao, J., et al., (2006), Modification of the halogen end groups of polystyrene prepared by ATRP. *European Polymer Journal*, 42 (1), 179-187.
11. Demirelli, K., Kurt, A., Coskun, M., (2004). Thermal Degradation and Synthesis of Block Copolymers of Styrene and n-Butyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 43 (4), 1245-1263.
12. Liu, W., Tang, K., Guo, Y., Koike, Y., Okamoto, Y., (2003). Tacticity control in the radical polymerization of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate with fluoroalcohol, *J Fluorine Chem*, 123 (1), 147-151.