

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(URETHANE-b-ACRYLATE) BLOCK COPOLYMERS BY USING MACROAZOINITIATORS

Sennur DENİZ*

Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Davutpaşa - İSTANBUL

Geliş/Received: 17.05.2005 Kabul/Accepted: 08.08.2005

ABSTRACT

The block copolymers of poly(urethane-b-acrylate) (PUA)s were synthesized by the radical solution polymerization with polyurethane based macroazoinitiators (PUMAI)s, and butyl methacrylate (n-BMA) or 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA). The PUMAI synthesis is carried out with using poly(ethylene glycol)s (PEG) having different number average molecular weights ($\overline{M}_n = 400$ and 1500 g/mol) as a soft segment and 2,4-toluene diisocyanate (TDI) or 1,6-hexamethylene diisocyanate (HMDI) as a hard segment. These macroazoinitiators vary in the molecular weight of soft-segment and type of hard-segment with all having constant amount of hard-segment. The number average molecular weights of PUMAI)s were measured by the method of dibutylamine-back titration (ASTM D 2572) as a range of 2150-7700 g/mol. The number average molecular weights of PUA copolymers were determined by gel permeation chromatography (GPC). It was found that the number average molecular weights of PUA copolymers obtained with n-BMA were between 10100-14600 g/mol with a polydispersity of 1.78-2.12. The effects of the hard-segment type and the molecular weight of soft-segment on the properties of PUA copolymers were investigated. It was observed that the molecular weights of PUA copolymers increase with increasing the molecular weight of PEG used in PUMAI synthesis.

Keywords: Poly(urethane-b-acrylate), macroazoinitiator, n-butyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate.

MAKROAZOBAŞLATICILAR İLE POLİ(ÜRETAN-b-AKRİLAT) BLOK KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Poli(üretan-b-akrilat) (PUA) blok kopolimerleri, poliüretan esaslı makroazobaşlatıcılar (PUMAI) ile n-bütül metakrilat (n-BMA) veya 2-hidroksietil metakrilat'ın (HEMA) radikal çözelti polimerizasyonu ile sentezlendi. PUMAI sentezinde, yumuşak kısım (soft segment) olarak farklı molekül ağırlıklarında poli(etilen glikol) (PEG; $\overline{M}_n = 400$ ve 1500 g/mol), sert kısım (hard segment) olarak 2,4-toluen diizosiyanat (TDI) veya 1,6-heksametilen diizosiyanat (HMDI) kullanıldı. PUMAI'ler farklı yumuşak kısım uzunluğunda ve sabit miktarda farklı sert kısım türünde hazırlandı. PUMAI'lerin sayısal ortalama molekül ağırlıkları, dibütül amin geri titrasyon metodu (ASTM D 2572) ile 2150-7700 g/mol aralığında belirlendi. PUA kopolimerlerinin sayısal ortalama molekül ağırlıkları, jel geçirgenlik kromatograf (GPC) ile tayin edildi. n-BMA ile hazırlanan PUA kopolimerlerinin sayısal molekül ağırlıkları, 10100-14600 g/mol ve molekül ağırlığı dağılımları 1.78-2.12 aralığında belirlendi. Sert kısım (TDI veya HMDI) türünün ve yumuşak kısım (PEG) molekül ağırlığının, PUA kopolimerlerinin özelliklerine etkisi incelendi. PEG molekül ağırlığının artması ile sentezlenen PUA kopolimerlerinin molekül ağırlıklarının yükseldiği belirlendi.

Anahtar Sözcükler: Poli(üretan-b-akrilat), makroazobaşlatıcı, n-bütül metakrilat, 2-hidroksietil metakrilat.

* e-posta: deniz@yildiz.edu.tr, tel: (0212) 449 17 15

1. GİRİŞ

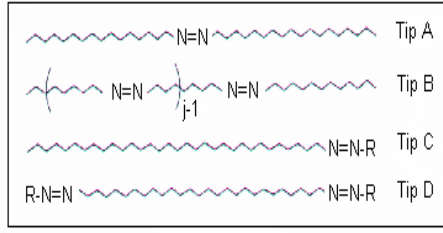
Geçtiğimiz yıllarda, spesifik özellikli yeni materyallerin sentezine olan ilgi giderek büyümektedir. Farklı özelliklere sahip segmentlerin birleşmesinden oluşan blok kopolimerler bulk olarak kullanıldıkları gibi, polimerler için modifiyer ve polimer karışımları için birleştirici gibi katkı maddesi olarak çok amaçlı ve yaygın kullanım alanına sahip materyallerdir. Genel olarak blok kopolimerlerin segment uzunluğu ve yapısının kontrolü, yüksek performansla kullanımları için kesinlikle gereklidir [1]. Anyonik polimerizasyon tekniği gibi tek çeşit büyüyen zincirlerle ilerleyen klasik polimerizasyon metodları, kontrollü blok sentezi için idealdir. Ancak, bu teknik özel monomerler ile sınırlıdır ve safsızlıklara çok fazla hassasiyet göstermektedir. Radikal polimerizasyon tekniğiyle gerçekleştirilen blok kopolimerizasyon, monomer bileşiminde geniş seçim olanağı ve nem veya oksijen gibi safsızlıklara karşı düşük hassasiyet gibi avantajlar sağlamaktadır [2].

Blok kopolimerler prepolimerlere bağlı azo gruplarının ısı bozunmasıyla başlatılan radikal prosesleriyle sentezlenebilmektedir [3-8]. Polimerik başlatıcılarda azo fonksiyonlitesinin kullanımı, serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak azo bileşiklerinin yaygın kullanılmasından dolayı iyi bilinen bir yöntemdir. Bu polimerik azo başlatıcılar, Makro Azo Başlatıcılar (MAI) olarak bilinmektedirler [2,8,9]. Başlatıcı fonksiyonunun yanısıra MAI'lerin özellikleri, hazırlanmalarında kullanılan prepolimerler ile aynıdır. Bu nedenle, çeşitli fonksiyonlara sahip makroazo başlatıcılar, prepolimerlerin özelliklerinin kontrol edilmesiyle hazırlanabilir.

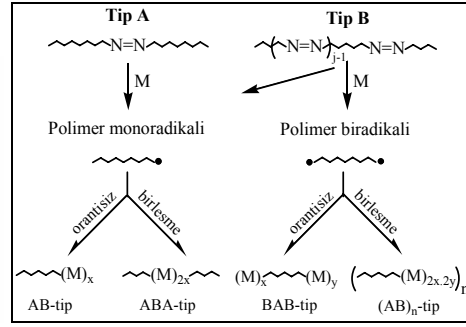
Radikal polimerizasyonun bilinen yöntemleriyle, çeşitli blok [10-13] ve aşılı [14,15] kopolimerlerin hazırlanmasında makroazo başlatıcılar kullanılarak birçok çalışma yapılmıştır. Ayrıca, farklı bileşimlerde poliüretan esaslı makroazo başlatıcılar (PUMAI) hazırlanarak, ısı bozunma özellikleri ve kinetik mekanizması incelenmiştir [16-20]. Bu sentez yönteminin, hidrofilik-hidrofobik (hard-soft) segmentlerin birleşmesine kolaylıkla imkan sağladığı bulunmuştur [21]. Isıl bozunabilen azo grubunun yanısıra, kondenzasyon veya iyonik başlatma fonksiyonlitesine sahip makroazo başlatıcıların bu yeni türü, farklı polimerizasyon tekniklerinin birleştirilmesini sağlamaktadır [21-24].

Blok kopolimerlerin moleküler dizaynında, ana zincirde azo bağları (-N=N-) bulunduran makroazo başlatıcıların sentezi temel oluşturmaktadır. Yapıdaki azo konsantrasyonu, hem blok kopolimerdeki segment uzunlukları hem de blok kopolimerizasyon basamağı için önemli bir faktördür. MAI'ler, ana zincirin bir kısmında yer alan bir veya daha fazla azo fonksiyonlitesi ile Şekil 1'de gösterildiği gibi karakterize edilirler [2]. Zincir ortasında tam olarak bir azo grubu olan polimer zincirleri A tipindedir. B tipi, ana zincirde birkaç azo ünitesi bulundurur. Polimere tam olarak bir (tip C) veya iki (tip D) azo son gruplarının girmesi de mümkündür. Burada, R: bir alkil grubu ya da alkol, izosiyanat vb. gibi bir fonksiyonel gruba sahip alkil grubudur. Polimer ana zinciri boyunca parçalanabilen azo grubu, bir polimer radikalı (tip A) veya bir polimer biradikalı (tip B) vermek üzere bir vinil monomeri varlığında ısı olarak parçalanmaktadır ve böylece radikal zincir polimerizasyonunu başlatır. Şekil 2'de zincir polimerizasyonu boyunca herhangi bir transfer reaksiyonu olmadan MAI'ler kullanılarak gerçekleştirilen blok kopolimerizasyonun ideal örnekleri gösterilmiştir [2]. Şekil 2'ye göre, A tipinde tek taraflı azo gruplu polimer zincirleri, sonlanma reaksiyonunun türüne bağlı olarak (orantısız veya birleşme) AB veya ABA blok kopolimerlerini vermektedir. Polimer zinciri (tip B) boyunca dağılmış birkaç azo grubu nedeniyle biradikal elde edilir ve bu nedenle bir vinil monomeri ile sonlanma reaksiyonunun türüne bağlı olarak (orantısız veya birleşme) (AB)_n ve BAB yapılarında blok kopolimerler elde edilmektedir.

Bu çalışmada öncelikle farklı bileşimlerde PUMAI'ler sentezlendi ve PUMAI'ler kullanılarak n-BMA ve HEMA'nın radikal çözelti polimerizasyonları sonucunda poli(üretan-akrilat) (PUA) blok kopolimerleri elde edildi.



Şekil 1. MAI'ların farklı tipleri[2]



Şekil 2. A ve B tipi MAI ile blok kopolimer sentezi[2]

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Materyal

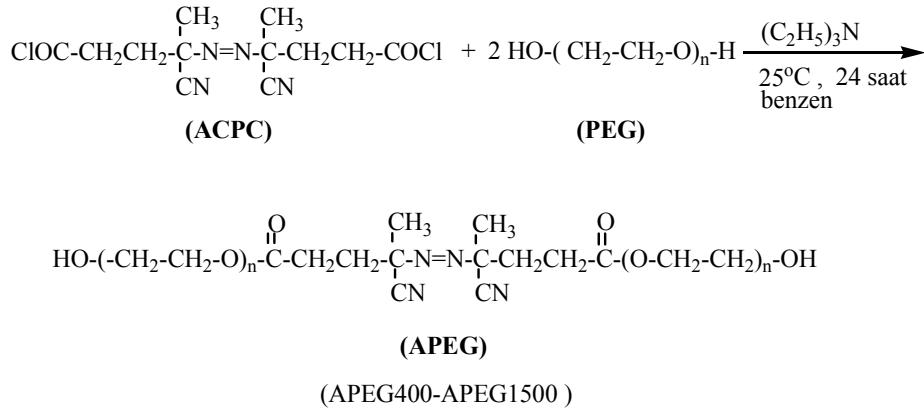
n-Bütül metakrilat (n-BMA, Merck) ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA, Merck) sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra polimerizasyonlarda monomer olarak kullanıldı. Diğer tüm reaksiyonlarda, 4,4'-azobis-4-siyanopentanoik asit (ACPA, Fluka), tiyonil klorür (SOCl₂, Fluka), polietilen glikol (PEG; M_n=400, 1500 g/mol, Acros), trietilamin (TEA, (C₂H₅)₃N, JT Baker), benzen (C₆H₆, JT Baker), dietileter ((C₂H₅)₂O, JT Baker), 2,4-toluen diizosiyanat (TDI, Fluka), 1,6-hekzametilen diizosiyanat (HMDI, Fluka), metil etil keton (MEK, C₂H₅COCH₃, Lab Scan), kalay dibütül dilaurat (DBTDL, [CH₃(CH₂)₁₀CO₂]₂Sn[(CH₂)₃CH₃]₂, Aldrich), metanol (MeOH, CH₃OH, Lab Scan), dimetil sülfoksit (DMSO, Lab Scan), etilenglikol dimetakrilat (EGDMA, Merck) ve hekzan (Lab Scan) kullanıldı. Reaksiyonlarda çözücüler saflaştırıldıktan ve kurutulduktan sonra ve diğer kimyasallar alındıkları gibi kullanıldı.

2.2. Poliüretan Esaslı Makroazo Başlatıcı (PUMAI) Sentezi

Farklı yumuşak kısım (soft segment) uzunluğu ve farklı sert kısım (hard segment) türü ile hazırlanan PUMAI'lerin sentezi iki aşamada tamamlandı:

2.2.1. Hidroksil-sonlu poliazoesterlerin (APEG400,1500) Sentezi

Öncelikle, 4,4'-azobis-4-siyanopentanoik asitin (ACPA) tiyonil klorür ile 4,4'-azobis-4-siyanopentanoik asit klorürü (ACPC) hazırlandı. Hidroksil-sonlu poliazoesterleri hazırlamak için, üç boyunlu reaksiyon balonuna PEG 400 veya 1500 ile benzen konularak, manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırıldı. PEG'ün tamamıyla çözünmesi sağlandıktan sonra, reaksiyon süresince kondense olan HCl'i, (C₂H₅)₃N.HCl tuzu olarak tutmak için trietilamin eklenerek reaksiyon balonu CO₂ karı ile <5°C olacak şekilde soğutuldu. PEG:ACPC = 2:1 oranında ACPC'nin gerekli miktarı benzende çözülerek, azot atmosferinde kademeli olarak reaksiyon balonuna eklendi. Polikondenzasyonun tamamlanması için, reaksiyona geri soğutucu altında oda sıcaklığında ve azot atmosferinde 3 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda karışım süzülükten sonra dietileter ile çöktürüldü. Sentezlenen hidroksil-sonlu poliazoesterler (APEG400 ve 1500) süzülerek, vakum etüvünde kurutulduktan sonra, kullanılıncaya kadar +4°C'de saklandı (Şema 1). APEG'lerin sentez şartları Çizelge 1'de gösterilmiştir.



Şema 1

Çizelge 1. APEG poliazoesterlerinin sentez şartları ve karakterizasyonu

APEG	PEG	ACPC	TEA	Verim	\bar{M}_n (teorik)	\bar{M}_n *	\bar{M}_w/\bar{M}_n	
	(g)	(g)	(ml)	(% ağı.)	(g/mol)	(g/mol)		
APEG400	PEG400	9.08	3.614	10	48	1044	1455	2.09
APEG1500	PEG1500	34.0	3.614	10	71	3244	2628	1.56

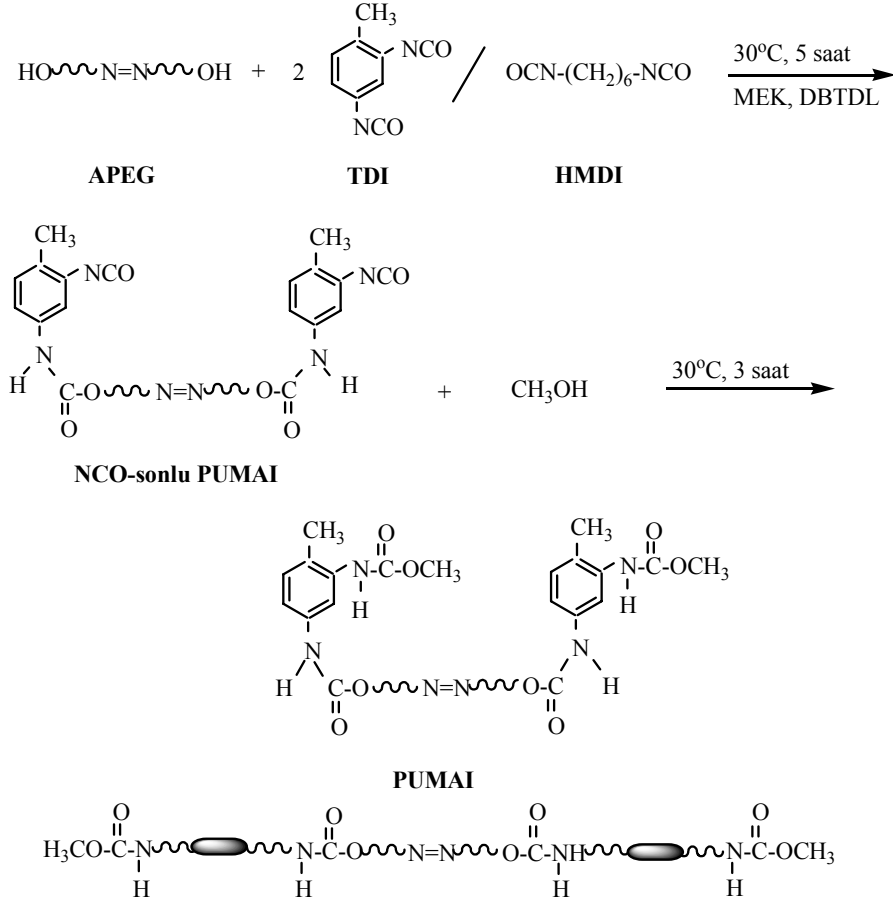
* \bar{M}_n , sayısal ortalama molekül ağırlığı ve \bar{M}_w/\bar{M}_n , molekül ağırlığı dağılımı GPC ile belirlenmiştir

2.2.2. PUMAI Sentezi

PUMAI'ler, sentezlenen APEG400 ve 1500 ile 2,4-toluen diizosiyanat (TDI) ve 1,6-hekzametilen diizosiyanat'ın (HMDI) ayrı ayrı reaksiyonları sonucunda elde edildi (Şema 2). Reaksiyonlarda katalizör olarak kalay dibütil dilaurat (DBTDL) kullanıldı ([DBTDL]/[NCO] = 0,03 % mol). Reaksiyon süresini belirlemek amacıyla reaksiyonlar, belli aralıklarla reaksiyon karışımından alınan numunelerin dibütilamin geri titrasyon metodu (ASTM D 2572) ile ve FTIR spektrumları alınarak NCO miktarının azalmasını izlemek suretiyle kontrol edildi. PUMAI'leri hazırlamak için, üç boyunlu reaksiyon balonuna APEG 400 veya 1500, TDI veya HMDI ve metil etil keton [NCO]/[OH]=2.53 (mol) oranı olacak şekilde konularak, reaksiyonlar geri soğutucu altında gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımı azot atmosferinde, 30°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcı ile 5 saat sürekli karıştırılarak, reaksiyon tamamlandı ve NCO-sonlu PUMAI'ler elde edildi. Aktif NCO uç gruplarını metanol ile sonlandırmak için, reaksiyon balonuna PUMAI/MeOH oranı 1:2,5 olacak şekilde MeOH eklenerek reaksiyona 3 saat daha devam edildi. NCO grupları dibütilamin geri titrasyonu ve FTIR spektrumu alınarak kontrol edildikten sonra reaksiyon karışımı heksan ile çöktürüldü ve kurutuldu. PUMAI'lerin reaksiyon şartları ve sayısal ortalama molekül ağırlığı değerleri Çizelge 2'de listelenmiştir.

Çizelge 2. PUMAI'lerin sentez şartları ve karakterizasyonu

PUMAI	APEG400 (g)	APEG1500 (g)	TDI (g)	HMDI (g)	MEK (ml)	Verim (% ağı.)	\overline{M}_n (g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
PUMAI4T	2.27	--	0.96	--	16	83	2150	1.24
PUMAI4H	2.6	--	--	1.06	16	91	4400	2.02
PUMAI15T	--	4.85	0.66	--	20	88	7440	1.78
PUMAI15H	--	7.28	--	0.99	24	74	7700	1.67



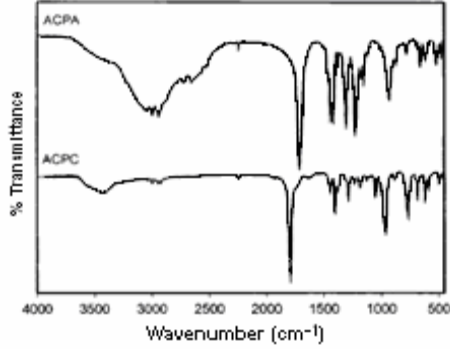
Şema 2

2.3. PUA Blok Kopolimerlerinin Sentezi

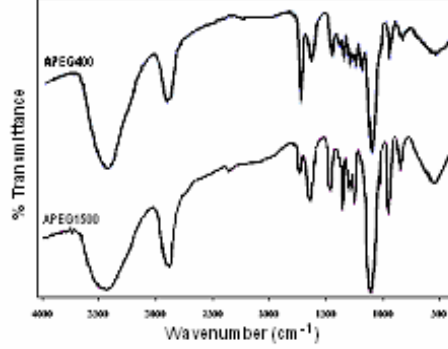
n-BMA ve HEMA'nın radikal çözelti polimerizasyonları, farklı uzunlukta yumuşak kısım ve farklı türde sert kısım içerecek şekilde sentezlenen PUMAI'ler ile gerçekleştirildi (Şema 3).

pikleri görülmüştür. Sentezlenen ACPC'nin, $^1\text{H-NMR}$ analizinin FTIR sonuçlarını desteklediği ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 1'de sentez şartları ve karakterizasyon sonuçları verilen APEG'lerin, sayısal ortalama molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı değerleri GPC ile belirlenmiştir. GPC ile tayin edilen \overline{M}_n değerlerinin, stokiometrik olarak hesaplanan teorik molekül ağırlığı değerlerinden büyük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde, APEG sentezi PEG:ACPC = 2:1 (mol) oranında yürütülmesine rağmen, reaksiyonlarda az miktarda zincir genişlemesi meydana geldiği anlaşılmaktadır. Hidroksil sonlu APEG poliazoesterlerinin FTIR spektrumları Şekil 4'te verilmiştir. Spektrumlarda: 1100 cm^{-1} 'de PEG'den kaynaklanan $-\text{CH}_2$ vibrasyon bandı, 1740 cm^{-1} 'de ester gruplarının karbonil bandı ve H-bağlı $\text{C}=\text{O}$ gerilme pikleri $1719\text{-}1722\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. FTIR analizleri ile APEG poliazoesterlerinin sentezlenebildiği belirlenmiştir.



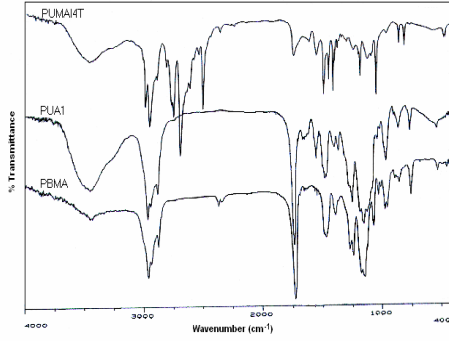
Şekil 3. ACPA ve ACPC'nin FTIR spektrumu



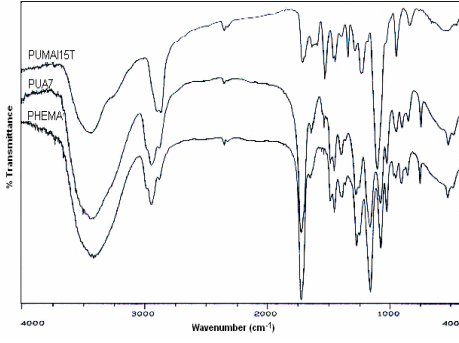
Şekil 4. APEG400 ve 1500'ün FTIR spektrumları

3.2. PUMAI Sentezi

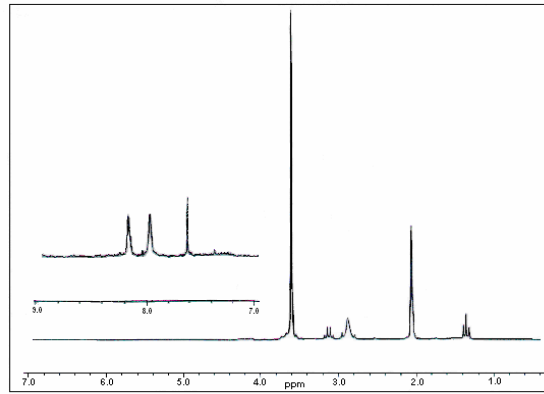
Yapısında PEG ve üretilen üniteleri bulunduran ve Çizelge 2'de sentez şartları ile sonuçları listelenen dört farklı tipteki PUMAI'nin \overline{M}_n değerleri dibütülamın geri-titrasyon metodu (ASTM D2572) ile tayin edilmiştir ve molekül ağırlıkları $\overline{M}_n = 2150\text{-}7700\text{ g/mol}$ aralığında bulunmuştur. Şekil 5 ve 6'da FTIR spektrumlarında görüldüğü gibi, PUMAI4T ve PUMAI15T'nin karakteristik pikleri 1110 cm^{-1} 'de PEG'den kaynaklanan $-\text{CH}_2$ vibrasyon bandı ve üretilen grubunun $-\text{C}=\text{O}$ gerilme pikleri $1730\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ ve 1650 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Şekil 7'de gösterilen PUMAI15H'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; δ (ppm) = 1.6–1.7 ve 2.4–2.6 (ACPC'de bulunan $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarının protonları), 3.4–3.6 (PEG'de bulunan $-\text{CH}_2$ grupları) ve 7.9–8.1 (üretilen ünitelerindeki $-\text{NH}$ grupları) aralıklarında pikler elde edilmiştir. PUMAI15H'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, yapısal formüle uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. PUMAI4T, PUA1 ve PBMA'nın FTIR spektrumları



Şekil 6. PUMAI15T, PUA7 ve PHEMA'nın FTIR spektrumları



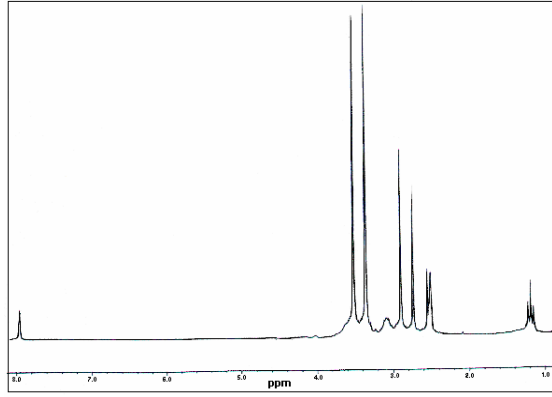
Şekil 7. PUMAI15H'nin ¹H-NMR spektrumu

3.3. PUMAI'ler ile n-BMA ve HEMA'nın Blok Kopolimerizasyonu

PUMAI'lerin makrobaşılatıcı olarak kullanılmasıyla 90°C'de 72 saat sürdürülen n-BMA ve HEMA'nın çözelti polimerizasyon reaksiyonlarının şartları ve elde edilen PUA blok kopolimerlerinin molekül ağırlığı (\overline{M}_n) değerleri Çizelge 3'de özetlenmiştir. HEMA ile sentezlenen PUA kopolimerlerinin tetrahidrofuranda (THF) çözünmediği saptanmıştır ve bu nedenle THF'de çözünebilir n-BMA ile sentezlenen PUA kopolimerlerinin molekül ağırlıkları, GPC ile belirlenmiştir. PEG-400/TDI ve PEG-400/HMDI ile hazırlanan PUMAI4T ve PUMAI4H kullanılarak n-BMA ile hazırlanan PUA1 ve PUA2 blok kopolimerlerinin molekül ağırlığı değerleri ($\overline{M}_n=10100$ ve 11700 g/mol), PEG-1500/TDI ve PEG-1500/HMDI ile hazırlanan PUMAI15T ve PUMAI15H kullanılarak hazırlanan PUA3 ve PUA4'ün molekül ağırlığı değerlerinden ($\overline{M}_n=13850$ ve 14600 g/mol) biraz daha büyük olduğu görülmektedir (Çizelge 3, Deney No: 2-5). PUA kopolimerlerinin molekül ağırlığında gözlenen bu az miktardaki yükselme, PUMAI yapısında bulunan yumuşak kısım (PEG) molekül ağırlığının artmasının sonucu olarak açıklanabilir.

n-BMA ile elde edilen PUA blok kopolimerlerinin (PUA1,2,3,4) sayısal ortalama molekül ağırlığı değerlerinin ($\overline{M}_n=10100-14800$ g/mol), PUMAI kullanılmadan hazırlanan PBMA homopolimerinden ($\overline{M}_n=106000$ g/mol) büyük ölçüde düşük olduğu görülmektedir. Elde

edilen bu sonucun, kopolimerizasyonda hem başlatıcı hem de blok segmenti olarak kopolimer yapısında yer alan PUMAI'lerin polimerizasyonlarda % 25 (ağ.) oranında kullanılmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Bu durum, PUMAI ana zincirinde bulunan -N=N- bağının ısı parçalanmasıyla oluşan makroradikaller ile başlatılan n-BMA'nın polimerizasyonunda, ortamda bulunan çok sayıdaki makroradikalin reaksiyon boyunca büyüyen kopolimer zincirlerinin molekül ağırlığının artmasını önlediği şeklinde açıklanabilir. Bunun sonucu olarak, sentezlenen PUA kopolimerlerinin molekül ağırlığı, homopolimere oranla oldukça düşük değerlerde belirlenmiştir. Şekil 5 ve 6'da PUMAI4T ile n-BMA'nın (PUA1) ve PUMAI15T ile HEMA'nın (PUA7) blok kopolimerlerinin gösterilen FTIR spektrumlarında, PUMAI'den kaynaklanan karbonil bandı piki 1650 cm^{-1} ve 1110 cm^{-1} 'de; üretan grubunun karbonil bandı piki 1542 cm^{-1} 'de ve -NH gerilme piki 3340 cm^{-1} 'de görülmektedir. PBMA'nın karakteristik pikleri, 2961 cm^{-1} , 2875 cm^{-1} ve 1181 cm^{-1} 'de ve PHEMA'nın 2986 cm^{-1} , 2887 cm^{-1} ve 1077 cm^{-1} 'de görülebilmektedir. Şekil 8'de PUA4 blok kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu gösterilmiştir. Spektrumda; δ (ppm) = 3.6 ve 3.4 (n-BMA'nın bütoksi protonları, -O-(CH₂)₃-CH₃, ve PUMAI15H'da yer alan PEG ünitesinin -O-CH₂-CH₂ protonları), 2.9-2.7 (n-BMA'nın metilen protonları), 1.1-1.3 (n-BMA'nın -CH₃ protonları) ve 7.9-8.1 (üretan ünitelerindeki -NH protonları) aralıklarında karakteristik sinyaller elde edilmiştir. FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ analizlerinden elde edilen spektrumlardan, PUMAI'lerin n-BMA'nın polimerizasyonunu başlattığı ve PUA kopolimerlerinin yapısında blok segmenti olarak yer aldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 8. PUA4'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

4. SONUÇ

Poli(üretan-b-akrilat) (PUA) blok kopolimerleri, poliüretan esaslı makroazo başlatıcılar (PUMAI) ile n-BMA ve HEMA akrilik vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. PUMAI'ler, farklı molekül ağırlığında yumuşak kısım (PEG) içeren hidroksil-sonlu APEG'lerin iki farklı sert kısım (TDI ve HMDI) ile reaksiyonlarından elde edilmiştir. Hidroksil-sonlu APEG poliazoesterleri, iki farklı molekül ağırlığında PEG ($M_n = 400$ ve 1500 g/mol) ile ısı olarak parçalanabilen azo grubu bulunan ACPC'nin polikondenzasyonu ile sentezlenmiştir. ACPC asit klorürü, ACPA ve SOCl_2 'nin reaksiyonundan hazırlanmıştır. PUMAI'ler ile başlatılan n-BMA ve HEMA'nın polimerizasyonları sonunda elde edilen PUA blok kopolimerlerinin FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları, PUMAI'lerin polimerizasyonları başlattığını ve üretan gruplarının kopolimer yapısında yer aldığını göstermiştir. PUA blok kopolimerlerinin yapılarının AB tipine uygun olduğu ve n-BMA ile sentezlenen PUA blok kopolimerlerinin \overline{M}_n değerlerinin ise PBMA homopolimerinin \overline{M}_n değerinden beklenildiği gibi

Synthesis and Characterization of Poly...

düşük olduğu görülmüştür. Bu çalışmanın sonucunda, daha önce yapılan çalışmalarda [18-20] sentezlenen makroazobaslatıcılardan farklı sert ve yumuşak kısım içeriği ile hazırlanan PUMAI'lerin, BMA ve HEMA'nın polimerizasyonlarını başlatarak poli(üretan-b-akrilat) yapısında blok kopolimerlerin hazırlanabildiği ve akrilik esaslı vinil monomerlerinden radikal polimerizasyonu ile blok kopolimer sentezinde kullanılabildiği belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Doktora tezimin konusunu öneren, her aşamada beni sürekli destekleyerek yardımını esirgmeden çalışmalarımı yönlendirirken vefat eden değerli Hocam Prof. Dr. Abdülkadir Kuyulu'yu rahmetle anarım. Doktora tez çalışmalarımı destekleyen, değerli tavsiye ve deneyimlerini esirgemeyen, tez danışmanım olarak ve proje çalışmalarında büyük yardım ve katkılar sağlayan değerli Hocam Prof. Dr. Salih Dinçer'e teşekkürlerimi sunarım.

KAYNAKLAR

- [1] Cheikhald, T., Massardier, V., Tighzert, L., Pascault, J. P., Block copolymers derived from 2,2'-azobis(2-cyanopropanol). I. Synthesis of poly(urethane-b-methyl methacrylate) and poly(urethane-b-styrene), *J. Appl. Polym. Sci.*, 70, 613-627, 1998.
- [2] Mishra, M. K., *Macromolecular Design Concept and Practice*, 1. Ed., Polymer Frontiers International, Inc., New York, 1994, pg.230-342.
- [3] Walz, R., Heitz, W., Preparation of (AB)_n-type block copolymers by use of polyazoesters, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 16, 1807-1814, 1978.
- [4] Ueda, A., Nagai, S., Block copolymers derived from azobiscyanopentanoic acid. IV. synthesis of a polyamide-polystyrene block copolymer, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 22, 1611-1621, 1984.
- [5] Ueda, A., Nagai, S., Block copolymers derived from azobiscyanopentanoic acid (III) synthesis of a copolyamide containing scissile azo linkages in its main chain, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 22, 1783-1791, 1984.
- [6] Hazer, B., Erdem, B. ve Lenz, R. W., Styrene polymerization with some new macro or macromonomeric azoinitiators having Peg units, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 32, 1739-1746, 1994.
- [7] Matsukawa, K., Ueda, A., Inoue, H., Nagai, S., Direct polycondensation of 4,4'-azobis-4-cyanopentanoic acid with diols and diamines using 1-methyl-2-chloropyridinium iodide, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 28, 2107-2114, 1990.
- [8] Tunca, U., Yagci, Y., Synthesis, decomposition, and initiator properties of macroazobitriles for the preparation of polymers with crown ether units, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 28, 1721-1730, 1990.
- [9] Ueda, A., Nagai, S., Block copolymers derived from azobiscyanopentanoic acid. IV. synthesis of a polyethylene glycol-polystyrene block copolymer, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 24, 405-418, 1986.
- [10] Walz, R., Bömer, B., Heitz, W., Monomeric and polymeric azoinitiators, *Macromol. Chem.*, 178, 2527-2537, 1977.
- [11] Simionescu, C.I., David, G., Ioanid, A., Paraschiv, V., Reiss, G., Simionescu, B.C., Solution polymerization of vinyl monomers in the presence of poly(*N*-acetylminoethylene) macroazoinitiators, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 32, 3123-3132, 1994.
- [12] Qiu, X.Y., Ruland, W., Heitz, W., Synthesis and characterization of poly((styrene-co-butadiene)-block-(styrene-co-acrylonitrile)), *Angew. Macromol. Chem.*, 125, 69-85, 1984.

- [13] Takahashi, H., Ueda, A., Nagai, S., Synthesis of new macro-azo-initiators having two kinds of azo linkages in repeating unit and block copolymerization by two-step radical polymerization initiated with them, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 35, 69-76, 1997.
- [14] Morales, G., Castro, E., Kaluyzhnaya, E., Guerrero-Santos, R., Synthesis of graft copolymers. Part I. Synthesis of macroinitiators, *J. Appl. Polym. Sci.*, 57, 997-1004, 1995.
- [15] Hamurcu, E. E., Hazer, B., Mısırlı, Z., Baysal, B. M., Preparation and characterization of block and graft copolymers using macroazoinitiators having siloxane units, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 1415-1426, 1996.
- [16] Cheikhald, T., Tighzert, L., Pascault, J. P., Polyurethane macroazoinitiators based on 2,2'-azobis(2-cyanopropanol) kinetic studies, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 2365-2375, 1996.
- [17] Shimura, Y. ve Chen, D., Thermodegradable polyurethanes having azo groups in the main chains. 1. Synthesis and thermal properties, *Macromolecules*, 26, 5004-5008, 1993.
- [18] Kinoshita, H., Tanaka, N., Arakai, T. ve Ooka, M., Telechelic polystyrene obtained by degradation of polyurethane-polystyrene block copolymers, *Macromol., Chem. Phys.*, 195, 413-425, 1994.
- [19] Kinoshita, H., Tanaka, N., Araki, T., Preparation and characterization of polyurethane-type macroazo initiators for block copolymerization, *Macromol. Chem.*, 194, 829-839, 1993.
- [20] Kinoshita, H., Tanaka, N., Araki, T. ve Ooka, M., Preparation of poly(urethane/vinyl) block copolymers initiated by polyurethane-type macroazo initiators, *Macromol., Chem.*, 194, 2335-2347, 1993.
- [21] Dicke, H. R., Heitz, W., Synthesis and characterization of surface-active azogroup-containing polyacrylamides, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 2, 83-91, 1981.
- [22] Nagamune, T., Ueda, A., Nagai, S., Synthesis of (AB)_n-Type Block Copolymers Employing Surface-Active Macro-Azo Initiators, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 359-365, 1996.
- [23] Laverty, J. J. ve Gardlund, Z. G., Poly(vinyl chloride)-Poly(ethylene oxide) block copolymers: Synthesis and characterization, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 15, 2001-2011, 1977.
- [24] Yağcı, Y., ve Serhatlı, E., Synthesis of block copolymers by combination of an activated monomer and free radical polymerization mechanism, *Macromolecules*, 26, 2397-2406, 1993.