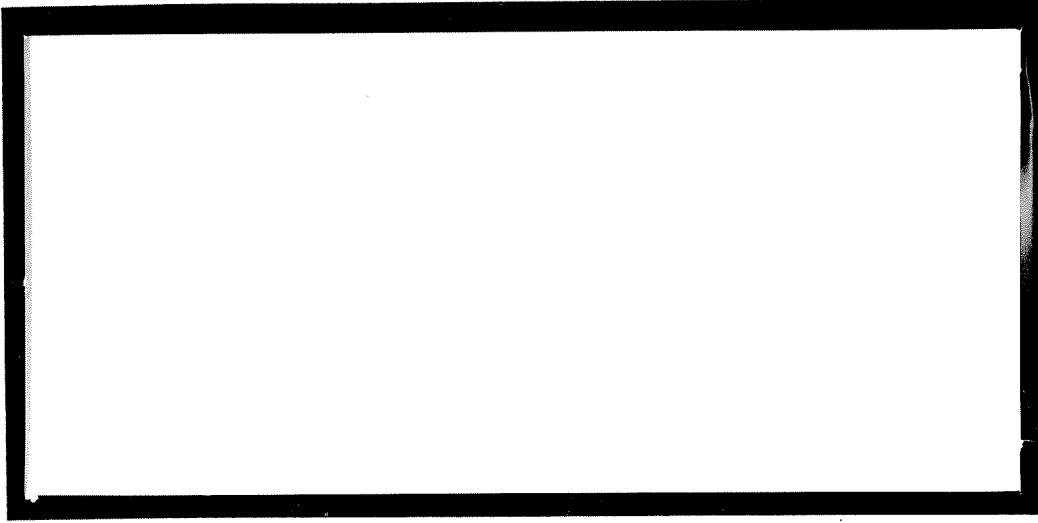


1997-474



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



Temel Bilimler Araştırma Grubu

Basic Sciences Research Grant Committee

*DEĞİŞİK HALOJENLENMİŞ FENOLLER,
AKRİLAT, ETİLEN VE PROPİLEN GEÇİŞ ELEMENTLERİ
KOMPLEKSLERİNDEN YANMAZ VE DAYANIKLI
KOPOLİMER SENTEZLERİ VE
KARAKTERİZASYONU*

PROJE NO : TBAG-Ü-15-5

*Prof. Dr. Duygu KISAKÜREK
Prof. Dr. Hüseyin İŐŐİ
Meray BAŞTÜRKMEN*

*OCAK 1996
ANKARA*

ÖNSÖZ

“Değişik halojenlenmiş fenoller, akrilat, etilen ve propilen geçiş elementleri komplekslerinden yanmaz ve dayanıklı kopolimer sentezleri ve karakterizasyonu” adlı proje teklifi 15.2.1993 tarihinde TÜBİTAK Temel Bilimler Grubu’na verilmiştir. TÜBİTAK’tan bu araştırma için 100 milyon T.L. ve 2 yıl süre istenmiştir. Bu meblağ, 50 milyon T.L. teçhizat, 40 milyon T.L. sarf malzeme ve 2 milyon T.L. kırtasiyeyi kapsamaktadır. TÜBİTAK’tan bu projeye, 65 milyon T.L.’si telif ve 14985000 T.L.’si yardımcı personel ücreti olmak üzere toplam 105085000 T.L. verilmiştir.

Proje’ye, 1.10.1993 tarihinde başlanmış ve tahsis edilen para ile gerekli kimyasallar ve malzemeler ısmarlanmıştır. Ancak gerekli kimyasallardan akrilik asitin çok gecikmesi sonunda, deneylere öncelikle elde olan kimyasallarla başlanmış olup, projenin seyri buna göre belirlenmiştir.

Bu projede, değişik halojenlenmiş fenoller, akrilat, etilen ve propilen geçiş elementleri komplekslerinden yanmaz ve dayanıklı kopolimer sentezleri ve karakterizasyonu amaçlanmış, ancak, çalışmalar esas olarak akril türü monomerlerle, özellikle de akril amid ile sürdürülebilmektedir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ŞEKİLLER.....	iv
KISALTMALAR	v
ÖZ.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Poli(diklorofenilen oksitler).....	1
1.2. Poliakrilamid.....	2
1.3. Projenin Amacı.....	2
2. DENEY TEKNİKLERİ.....	3
2.1. KİMYASAL MADDELER.....	3
2.1.1. Triklorofenol.....	3
2.1.2. Akrilamid.....	3
2.1.3. Akrilonitrile.....	3
2.1.4. Pridin.....	3
2.1.5. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3
2.1.6. $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4
2.1.7. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4
2.1.8. $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4
2.1.9. Etil Alkol.....	4
2.1.10. Metil Alkol.....	4
2.1.11. HCl.....	5
2.1.12. Toluen.....	5
2.1.13. KBr.....	5
2.1.14. NaOH.....	5
2.1.15. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5

	Sayfa
2.2. ALETLER.....	6
2.2.1. Fırın.....	6
2.2.2. Vakum Fırını.....	6
2.2.3. Karbon-Hidrojen-Nitrojen Tayin Cihazı (CHN tayin Cihazı).....	6
2.2.4. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC).....	6
2.2.5. FTIR Spektrometresi.....	7
2.3. KİMYASAL İŞLEMLER.....	7
2.3.1. M(TCP) ₂ Kompleks Sentezleri.....	7
2.3.1.1. Py ₂ M(TCP) ₂	7
2.3.1.2. Cu(TCP) ₂	8
2.3.1.3. (AN) ₂ Cu(TCP) ₂	8
2.3.2. PAA-M Sentezleri.....	8
2.3.2.1. Poliakrilamid.....	8
2.3.2.2. PAA-M.....	8
2.3.3. Termal Polimerleşme.....	9
2.4. ANALİZLER.....	9
2.4.1. IR.....	9
2.4.2. DSC.....	9
2.4.3. CHN Analizi.....	10
3. BULGU VE TARTIŞMALAR.....	10
3.1. AA VE Cu(TCP) ₂ 'NİN TERMAL POLİMERLEŞMESİ.....	10
3.1.1. Cu(TCP) ₂	10
3.1.2. AA.....	10
3.1.3. AA ve Cu(TCP) ₂ 'nin Polimerleşmesi.....	13
3.2. DSC.....	13
3.2.1. AA ve Cu(TCP) ₂ 'nin DSC ile Termal Davranışlarının İncelenmesi.....	13
3.2.1.1. AA.....	13
3.2.1.2. Cu(TCP) ₂	17
3.2.1.3. AA ve Cu(TCP) ₂	17

	Sayfa
3.2.2. AA ve $\text{Py}_2\text{Cu}(\text{TCP})_2$ 'nin DSC ile Termal Davranışlarının İncelenmesi.....	21
3.2.2.1. AA.....	21
3.2.2.2. $\text{Py}_2\text{Cu}(\text{TCP})_2$	21
3.2.2.3. AA ve $\text{Py}_2\text{Cu}(\text{TCP})_2$	21
3.2.3. AA ve $\text{Py}_2\text{Co}(\text{TCP})_2$ 'nin DSC ile Termal Davranışlarının İncelenmesi.....	24
3.2.3.1. AA.....	24
3.2.3.2. $\text{Py}_2\text{Co}(\text{TCP})_2$	24
3.2.3.3. AA ve $\text{Py}_2\text{Co}(\text{TCP})_2$	24
3.3. AA-Cu-TCP VE PAA-M SENTEZLERİ.....	27
3.3.1. AA-Cu-TCP.....	27
3.3.2. PAA-M Sentezleri.....	27
3.3.2.1. PAA.....	27
3.3.2.2. PAA-M	27
3.4. Cu-AN KOMPLEKS SENTEZİ.....	28
4. SONUÇLAR.....	36
KAYNAKLAR.....	37

ŞEKİLLER

	Sayfa
Şekil 1. Cu(TCP) ₂ 'nin FTIR Spektrumu.....	11
Şekil 2. PAA'nın FTIR Spektrumu.....	12
Şekil 3. 110°C'de 3 saat Tutulan AA-Cu(TCP) ₂ karışımının FTIR Spektrumu.....	14
Şekil 4. PPO'nun FTIR Spektrumu.....	15
Şekil 5. AA'nın DSC Termogramı.....	16
Şekil 6. Cu(TCP) ₂ 'nin DSC Termogramı.....	18
Şekil 7. AA ve Cu(TCP) ₂ Karışımının (AA:Cu(TCP) ₂ = 4:1) DSC Termogramı.....	19
Şekil 8. AA ve Cu(TCP) ₂ Karışımının (AA:Cu(TCP) ₂ = 16:1) DSC Termogramı.....	20
Şekil 9. Py ₂ Cu(TCP) ₂ 'nin DSC Termogramı.....	22
Şekil 10. AA ve Py ₂ Cu(TCP) ₂ Karışımının (AA: Py ₂ Cu(TCP) ₂ = 4:1) DSC Termogramı.....	23
Şekil 11. Py ₂ Co(TCP) ₂ 'nin DSC Termogramı.....	25
Şekil 12. AA ve Py ₂ Co(TCP) ₂ Karışımının (AA: Py ₂ Co(TCP) ₂ = 4:1) DSC Termogramı.....	26
Şekil 13. PAA'nın DSC Termogramı.....	29
Şekil 14. PAA-Cu'nun FTIR Spektrumu.....	30
Şekil 15. PAA-Co'nun FTIR Spektrumu.....	31
Şekil 16. PAA-Cu'nun DSC Termogramı.....	32
Şekil 17. PAA-Co'nun DSC Termogramı.....	33
Şekil 18. PAA-Ni'in DSC Termogramı.....	34
Şekil 19. PAA-Fe'nin DSC Termogramı.....	35

KISALTMALAR

TCP = 2,4,6-triklorofenol

$\text{Cu}(\text{TCP})_2$ = bis(triklorofenol)Cu(II) kompleksi

$\text{Py}_2\text{Cu}(\text{TCP})_2$ = bis(piridin)bis(triklorofenol)Cu(II) kompleksi

$\text{Py}_2\text{Co}(\text{TCP})_2$ = bis(piridin)bis(triklorofenol)Co(II) kompleksi

Py = piridin

AA = akril amid

AN = akrilonitril

M = Geçiş metali

PAA = poliakrilamid

PPO = poli(diklorofenilen oksit)

DSC = diferansiyel tarama kalorimetresi

ÖZ

Geçiş metallerinin (M), triklorofenol (TCP) ve akril tipi monomerlerle ve poliakrilamid (PAA) ile komplekslerinin hazırlanması ve bu iki tip monomerin polimerleştirilmesi çalışılmıştır. Monomer olarak, TCP'nin yanısıra, akril türü monomer olarak, esas olarak akrilamid (AA) kullanılmıştır. AA'nın (sıvı halde) ve bis(triklorofenokso)Cu(II) kompleksi ($\text{Cu}(\text{TCP})_2$)'nin (katı halde) 110°C 'de polimerleşmeleri çalışılmıştır. Monomerler bu koşulda ayrı ayrı polimerleşirlerken, iki monomerin karışımında $\text{Cu}(\text{TCP})_2$ 'nin poli(diklorofenilen oksit) (PPO) vermek üzere bozunduğu, ancak, AA'nın polimerleşmeden kaldığı gözlenmiştir. Bundanlardan farklı olarak, PAA'nın değişik M ile reaksiyonu incelenmiş ve M'e bağlı olarak değişik renklerde polimerler elde edilmiştir. Bu polimerlerin DSC ile termal davranışları incelenmiş ve T_g değerlerinin PAA'nın T_g değerinden farklı olduğu görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Akrilamid, Polyakrilamid, Poli(diklorofenilen oksit), Geçiş Metalleri Kompleksleri

ABSTRACT

Synthesis of the complexes of transition metals (M) with trichlorophenol and acryl-type monomers and polyacrylamide-M were studied. Polymerization of TCP and acryl-type monomers was also examined. Besides TCP, mainly acrylamide (AA) was used as the acryl-type monomer. Polymerization of AA (in bulk) and bis(trichlorophenoxy)Cu(II) ($\text{Cu}(\text{TCP})_2$) was performed at 110°C. Both monomers polymerize at this temperature separately, however, when they are mixed, $\text{Cu}(\text{TCP})_2$ decomposes to give poly(dichlorophenylene oxide) (PPO) whereas AA does not polymerize. Reaction of PAA with M was also studied and polymers with different colors were obtained depending on M. DSC results of this polymers show that their T_g values are different than that of PAA.

Keywords: Acrylamide, Polyacrylamide, Poly(dichlorophenylene oxide), Transition Metal Complexes

1. GİRİŞ

1.1. Poli(diklorofenilen oksitler)

Polimerler, uygun şartlarda farklı birimlerle birleşerek büyük birimler oluşturmaya yatkın fonksiyonel grupları bulunan basit moleküllerin reaksiyonu ile oluşan moleküllerdir. Polimerler yapılarında yer alan mer türlerine göre homopolimer veya kopolimer olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Değişik halojenlenmiş fenollerin polimerleştikleri zaman, yüksek molekül ağırlıklı ve lineer bir yapıya sahip olduklarında çok iyi derece de kimyasal, elektriksel ve termal özellikleri olduğu bilinmektedir. Bu polimerler, ayrıca ateşe dayanıklı, yani, yanmaz bir özelliğe sahiptir. Camsı geçiş sıcaklıkları yüksek olmasına karşın, darbeye dayanıklılıkları düşüktür.

Poli(dihalofenilen oksit) polimer sentezi 1917 yılında Hunter ve grubu tarafından başlatılmıştır. Gümüş halojenolatların çözeltide ısısal bozunması yöntemiyle elde edilen polimerlerin çok dallanmış yapıda ve düşük molekül ağırlıklı olduğu gözlenmiştir¹. 1962 yılında Blanchard ve grubu², 1969 ve 1973 yıllarında Harrod ve grubu^{3,4} değişik amin ligandlı trihalofenokso bakır(II) komplekslerinin çözeltide ısısal bozunmasıyla poli(dihalofenilen oksit) sentez ve karakterizasyonunu çalışmışlardır. 1981'den itibaren Kısakürek ve grubu⁵⁻¹⁰ değişik halojenlenmiş (F, Cl, Br ve I) fenollerin geçiş elementleri (Cu, vs.) ve çeşitli ligandlar (piridin etilendiamin, vs.) kullanılarak elde edilen komplekslerinin çözeltide veya katı halde (ısısal veya elektrokimyasal) polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir.

Yapılan karakterizasyon çalışmaları polimerin, halojen tipine, pozisyonuna, ligandın çeşidine ve kullanılan polimerizasyon metoduna bağımlı olarak lineer veya dallanmış yapıda ve düşük veya yüksek molekül ağırlıklı ($2 \times 10^3 - 4 \times 10^5$) olabileceğini göstermiştir.

Camsı geçiş sıcaklık değerleri (T_g) bu polimerlerin çok sert bir yapıya sahip olduklarını göstermiştir. Çok fazla sert oldukları için preslendikten sonra soğutulurken bile

kırılmaya başlamaktadırlar. Ancak, düşük molekül ağırlıklı olanları şu anda ABD'de yanmaz elyaf yapımında % 20 civarında kullanılmaktadır.

1.2. Poliakrilamid

Akriamid (AA), serbest radikal polimerleşmesi ile yüksek molekül ağırlıklı polimerler vermek üzere kolayca polimerleşir¹¹. Genel olarak, peroksitler, azo bileşikleri, redoks çiftleri, fotokimyasal sistemler ve X-ışınları bu polimerleşmede başlatıcı olarak kullanılırlar. Su ortamında polimerleşme genellikle tercih edilen methodur. Monomer için çözücü olan organik maddeler de polimerleşmede çözücü olarak kullanılabilir.

(AA) ve türevlerinin polimerleşmesinde geçiş elementleri (M) komplekslerinin ya da polimerin M ile olan reaksiyonundan bahsedilebilir¹²⁻¹⁴.

Bakır(II) aminoasit kompleksleri, akrilamid polimerleşmesini başlatabilmektedir. Burada, vinil polimerleşmesini $Cu(I)NH_2CH-$ ve $LCu(I)NH_2CH-$ (L = aminoasit) başlatmaktadır.

Çinko-halojenürler N-tert-bütillakrilamid kompleksleri katı halde polimerleştirebilmekte ve çapraz bağlı olmayan polimerler elde edilmektedir.

Poliakrilamid türevlerinin M (CuII, NiII, CoII, CdII) ile kompleksleri hazırlanmıştır. Elde edilen polimer komplekslerin hepsi de renkli, havada dayanıklı ve genel organik çözücülerde çözünmemektedir.

1.3. Projenin Amacı

Projenin amacı M'nin TCP ve akril tipi monomerlerle komplekslerinin hazırlanması ve karakterizasyonu ile triklorofenol ve akril tipi monomerlerin kopolimerleştirilmesi ve karakterizasyonudur. Ayrıca PAA ve M kompleksi sentezi ve özelliklerinin incelenmesidir.

2. DENEY TEKNİKLERİ

2.1. KİMYASAL MADDELER

2.1.1. Triklorofenol:

2,4,6-triklorofenol, Merck'den temin edilip, saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

2.1.2. Akrilamid

AA, Aldrich Chemical Co'dan temin edilmiştir.

2.1.3. Akrilonitrile

Akrilonitrile Merck'ten temin edilmiştir.

2.1.4. Piridin

Merck Co'dan temin edilen piridin TCP-M komplekslerinin sentezinde ligand olarak kullanılmıştır.

2.1.5. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ fenol komplekslerinin sentezinde ve PAA- kompleks sentezinde kullanılmıştır.

2.1.6. CoSO₄.7H₂O

CoSO₄.7H₂O (Riedel de Haen), TCP kompleksi sentezinde ve PAA-Co sentezinde kullanılmıştır.

2.1.7. FeSO₄.7H₂O

PAA-Fe sentezinde kullanılmıştır.

2.1.8. NiSO₄.6H₂O

NiSO₄.6H₂O, PAA-Ni sentezinde kullanılmıştır.

2.1.9. Etil Alkol

Tekel'den temin edilen etanol, elde edilen polimerlerin çöktürülmesinde kullanılmıştır.

2.1.10. Metil Alkol

Merck'ten alınan metanol polimerlerin çöktürülmesinde kullanılmıştır.

2.1.11. HCl

Polimerleri çöktürme işleminde reaksiyonda ortaya çıkan yan ürünlerin çözülmesi için kullanıldı.

2.1.12. Toluen

Merck'ten temin edildi ve PPO için çözücü olarak kullanıldı.

2.1.13. KBr

Kompleksleri ve polimerleri IR ile karakterize etmek için hazırlanan disklerde kullanıldı.

2.1.14. NaOH

Merck'ten temin edilen NaOH, kompleks sentezinde kullanıldı.

2.1.15. Cu(NO₃)₂·3H₂O

Riedel de Haen'den temin edildi ve Cu-AN kompleks sentezinde kullanıldı.

2.2. ALETLER

2.2.1. Fırın

Sıcaklık aralığı 50-250°C olan Dedeoğlu marka fırın termal polimerleşme işleminde kullanıldı.

2.2.2. Vakum Fırını

Şimşek Laborteknik marka vakum fırını sentezlenen maddelerin kurutulmasında kullanıldı.

2.2.3. Karbon-Hidrojen-Nitrojen Tayin Cihazı (CHN Tayin Cihazı)

Hewlett Packard firmasına ait Model 185 CHN tayin cihazı, komplekslerin karakterizasyonunda kullanıldı. Yükseltgeme fırınının sıcaklığı 950°C, indirgeme fırınının sıcaklığı 500°C, fırın kolon sıcaklığı 80°C ve fırın raf sıcaklığı 60°C idi. Helyum gazının akış hızı 10 cc/dak. idi.

2.2.4. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)

TA Instruments DSC 910S Differential Scanning Calorimeter, komplekslerin ve polimerlerin termal davranışlarının incelenmesinde kullanılmıştır.

2.2.5. FTIR Spektrofotometresi

Nicolet 510 tipi FTIR spektrofotometre kompleks ve polimerlerin karakterizasyonunda kullanılmıştır.

2.3. KİMYASAL İŞLEMLER

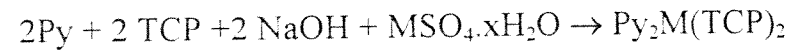
2.3.1. M(TCP)₂ Kompleks Sentezleri

TCP-M komplekslerinin hepsi sulu çözeltilerinden elde edilmişlerdir. TCP'nin bakır ile piridinli ve piridinsiz olmak üzere iki tip kompleksi ve Co ile piridinli kompleksleri hazırlanmıştır.

2.3.1.1. Py₂M(TCP)₂

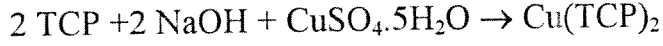
Py₂M(TCP)₂ kompleksleri aşağıdaki gibi sentezlenmiştir:

0.04 mol NaOH ve 0.04 mol TCP, 100 ml saf su içinde çözünerek (çözelti I) manyetik karıştırıcı ile karıştırılmakta olan, 0.02 mol metal tuzu (CuSO₄.5H₂O ve CoSO₄.7H₂O) ve 0.04 mol piridin içeren 100 ml saf suya (çözelti II) damla damla eklendi. Çöken kompleks süzülerek, saf su ile yıkanıp, vakum fırında kurutuldu. Bakır kompleksi kahverengi, kobalt ise gül kurusu renkte.



2.3.1.2. Cu(TCP)₂

Cu(TCP)₂ ise 2.3.1.1.'de anlatıldığı şekilde, ancak, çözelti II'ye piridin eklenmeden hazırlandı. Kompleksin rengi kahverengi.



2.3.1.3. (AN)₂Cu(TCP)₂

2.3.1.1.'de anlatılan işlemle aynı, yalnız piridin yerine AN kondu, çözücü ise saf su yerine metanol. Kompleksin rengi kahverengi.

2.3.2. PAA-M Sentezleri

2.3.2.1. Poliakrilamid

AA, literatürde verilen işlemle¹¹ H₂O₂ başlatıcı kullanılarak suda polimerleştirildi. Çözelti, metanole dökülerek çöktürüldü ve süzülüp kurutuldu.

2.3.2.2. PAA-M

Bu aşamada M olarak FeSO₄·7H₂O, CuSO₄·5H₂O, CoSO₄·7H₂O ve NiSO₄·6H₂O kullanılmıştır. Hepsi için aşağıdaki işlem uygulanmıştır:

2.3.2.1.'de anlatıldığı şekilde elde edilen PAA suda çözüldü (çözelti I). Bir başka kaptaki su içinde çözülen metal tuzu karıştırılırken çözelti I bunun üstüne eklendi. Elde edilen

renkli çözelti metanole eklenerek çöken renkli polimer süzülerek kurutuldu. Elde edilen polimerlerin renkleri sarı (Fe), pembe (Co), mavi(Cu) ve yeşil (Ni) dir.

2.3.3. Termal Polimerleşme

Katı halde polimerleştirme işlemleri fırında 110°C'de 3 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada esas olarak, AA ve Cu(TCP)₂ komplekslerinin ayrı ayrı ve AA:Cu(TCP)₂ oranı 4:1 ve 16:1 olan karışımlarının polimerleşmesi incelenmiştir.

2.4. ANALİZLER

2.4.1. IR

Monomerler, sentezlenen kompleksler ve polimerlerin KBr diskler içerisinde IR spektrumu çekildi.

2.4.2. DSC

DSC ile termal davranışı incelenecek örneklerden 10 mg alınarak alüminyum kapsüller içinde analiz edildi. Sıcaklık aralığı 60-300°C, ısıtma hızı ise 10°C/dakika olarak çalışılmıştır.

2.4.3. CHN Analizi

Hazırlanan komplekslerin stokiyometrisinin belirlenmesinde esas olarak CHN analizinden faydalanıldı. Monomerik kompleksler sentezlendikten sonra IR spektrumunun yanısıra CHN analizi ile de yapısı bulunmaya çalışıldı.

3. BULGU VE TARTIŞMALAR

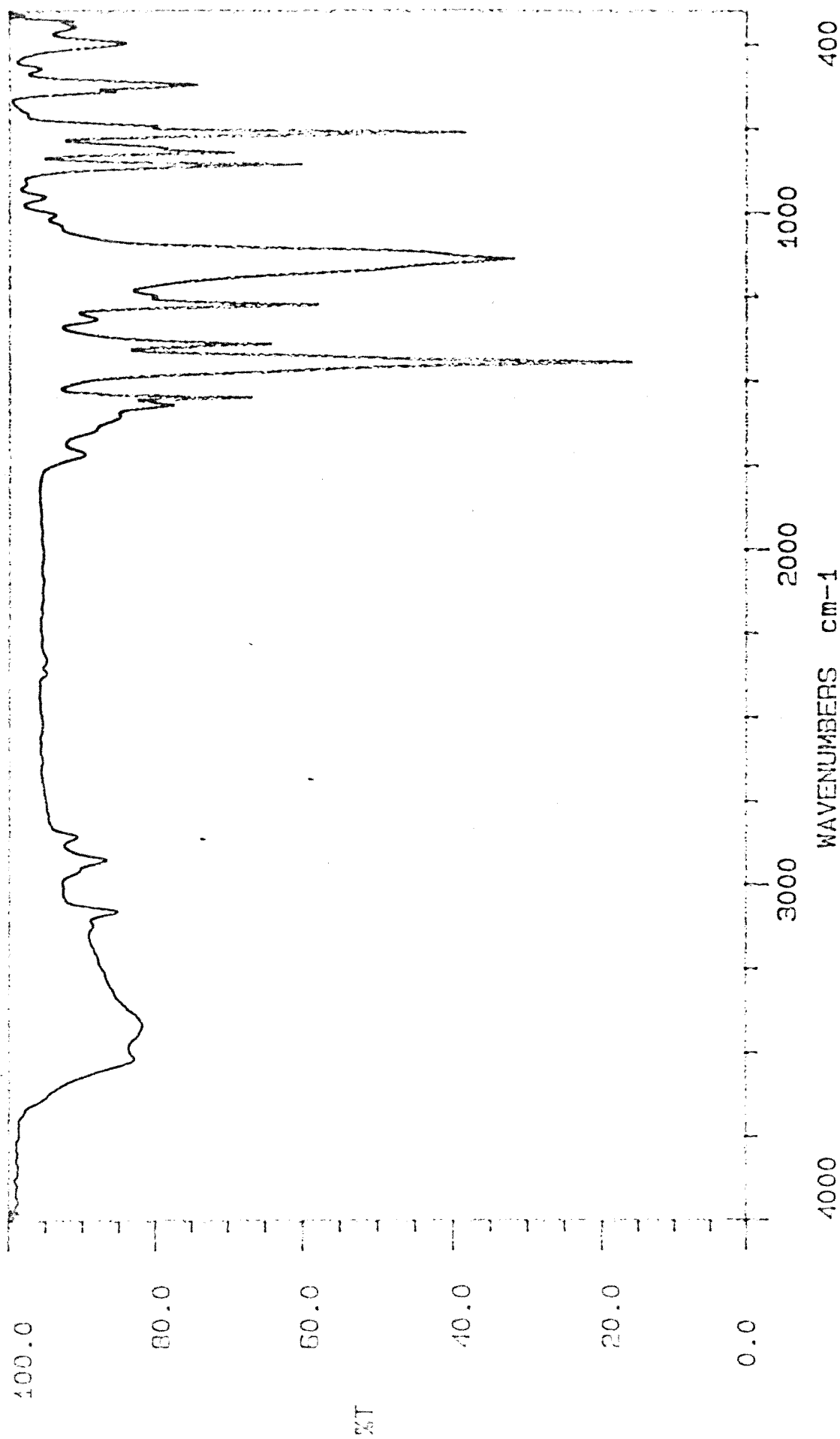
3.1. AA VE $\text{Cu}(\text{TCP})_2$ 'NİN TERMAL POLİMERLEŞMESİ

3.1.1. $\text{Cu}(\text{TCP})_2$

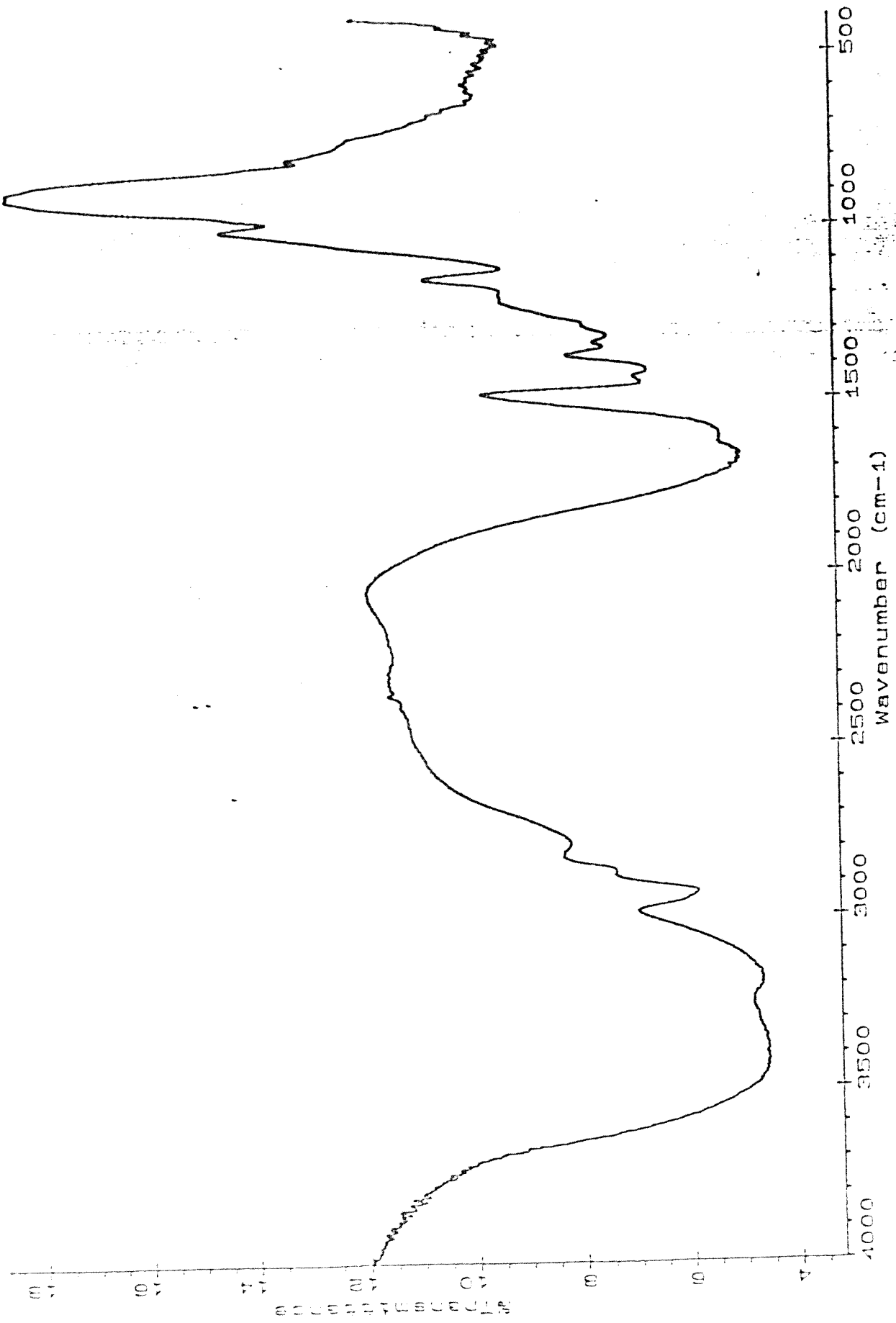
$\text{Cu}(\text{TCP})_2$ 'den bir miktar alınarak 110°C 'de 3 saat süreyle tutulduktan sonra çıkarıldığında kompleks toluende çözülüp etanol eklenerek, oluşan PPO çöktürülmüştür. Elde edilen kompleksin FTIR spektrumu şekil 1'de verilmiştir.

3.1.2. AA

AA'dan bir miktar alınarak 110°C 'de 3 saat tutulduğunda erime noktası 85°C olduğu için, monomer bu sıcaklıkta başlangıçta sıvı halde bulunuyordu. 3 saat sonunda çıkarıldığında ise polimerleşmiş ve katı halde idi. Elde edilen polimerin FTIR spektrumu çekildi (şekil 2). Bu koşullarda AA sıvı halde polimerleşmiştir.



Şekil 1. Cu(TCP)₂'nin FTIR Spektrumu



Şekil 2. PAA'nın FTIR Spektrumu

3.1.3. AA ve Cu(TCP)₂'nin Polimerleşmesi

a) AA ve Cu(TCP)₂, AA: Cu(TCP)₂ 4:1 olacak şekilde katı halde karıştırıldıktan sonra 3 saat süreyle 110°C'de tutuldu. Karışım fırından çıkarıldığında, başlangıçta kahverengi olan kompleksin sarı-yeşile dönmüş olduğu gözlemlendi. Sıcaklığa tabi tutulan bu karışımın IR spektrumu çekildiğinde PPO'ya ait pikler gözlenirken, PAA pikleri dikkat çekmemiştir (şekil 3). Oluşan polimerik yapıların ne olduğunu anlamak için toluen ve su fraksiyonları metanole dökülerek elde edilen ürünlerin analizine gidildi. Bunun için öncelikle bozunmuş olan kompleks iki kısma ayrılarak birinci kısım toluende çözülerek metil alkol üzerine eklendi. Çöken beyaz maddenin FTIR spektrumu çekildiğinde bu maddenin PPO olduğu gözlemlendi. Spektrumda PPO'ya ait piklerin dışında hiçbir pike rastlanmadı (Şekil 4).

İkinci kısım ise, suda çözüldükten sonra metanole eklendiğinde hiçbir çökeltme gözlenmedi. Buradan bu koşulda AA'nın polimerleşmediği anlaşılıyor.

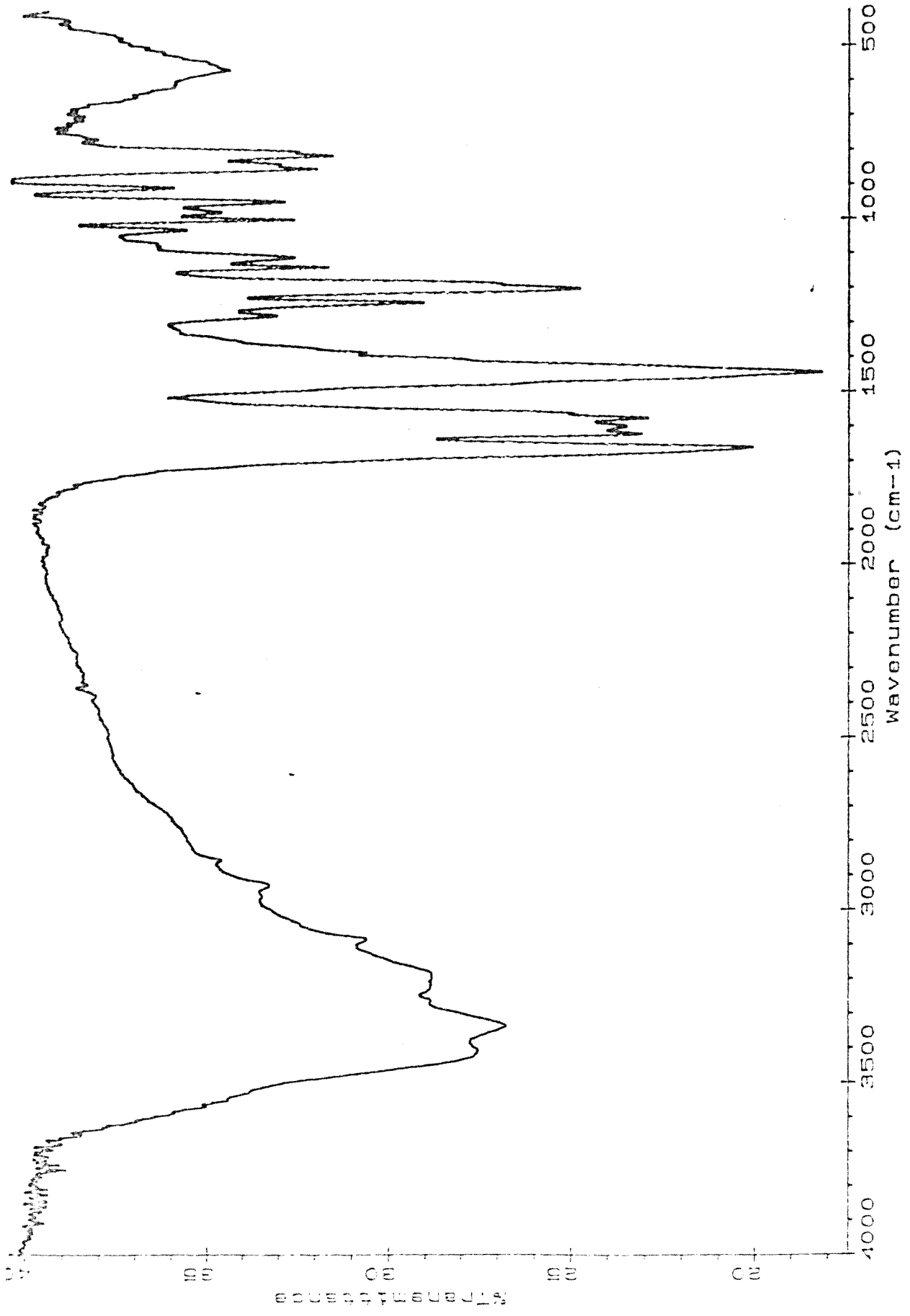
b) a) bölümünde anlatılan işlem, AA:Cu(TCP)₂ oranı 16:1 olacak şekilde tekrarlandığında elde edilen sonuç yine aynı olmuştur.

3.2. DSC

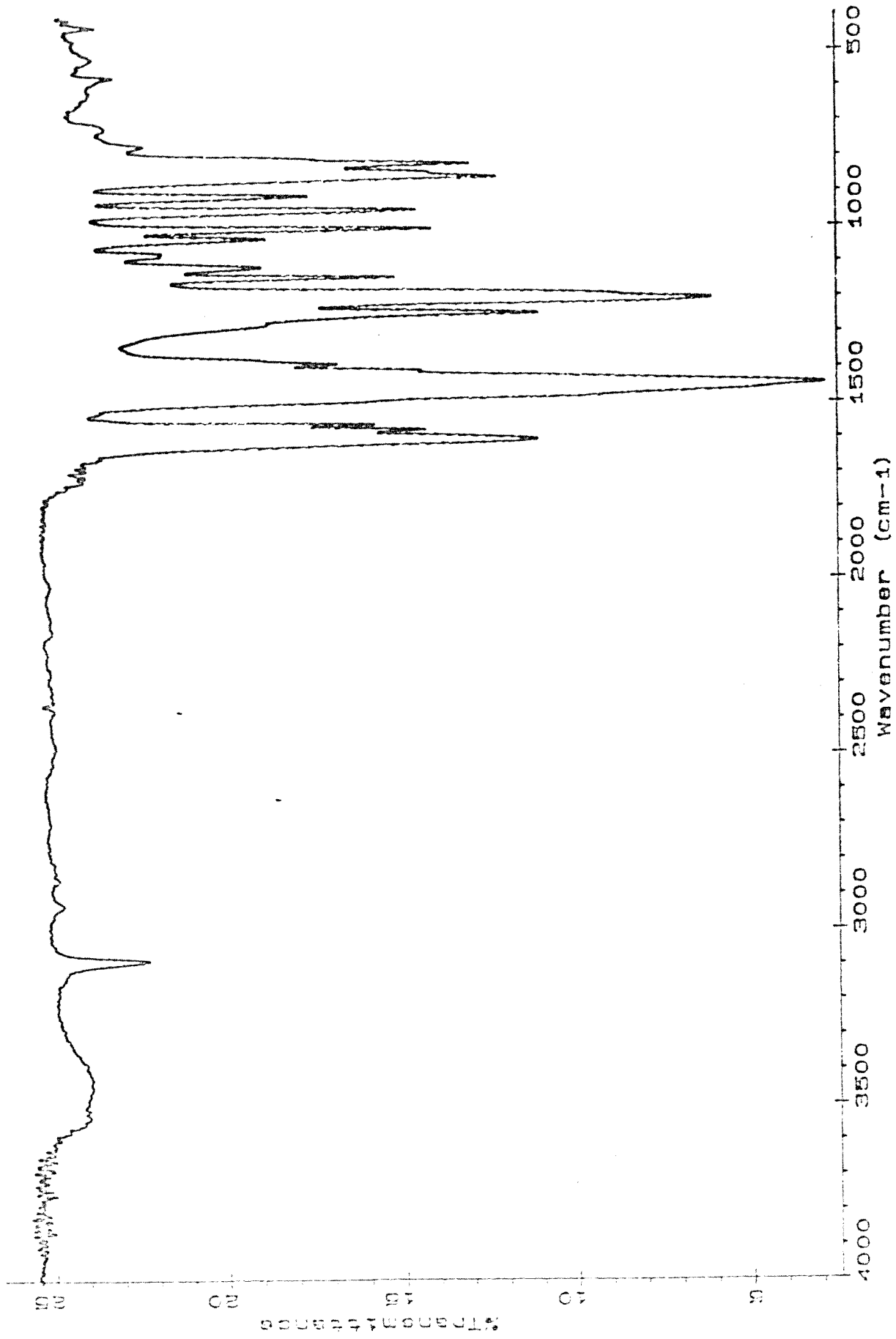
3.2.1. AA ve Cu(TCP)₂'nin DSC ile Termal Davranışlarının İncelenmesi

3.2.1.1. AA

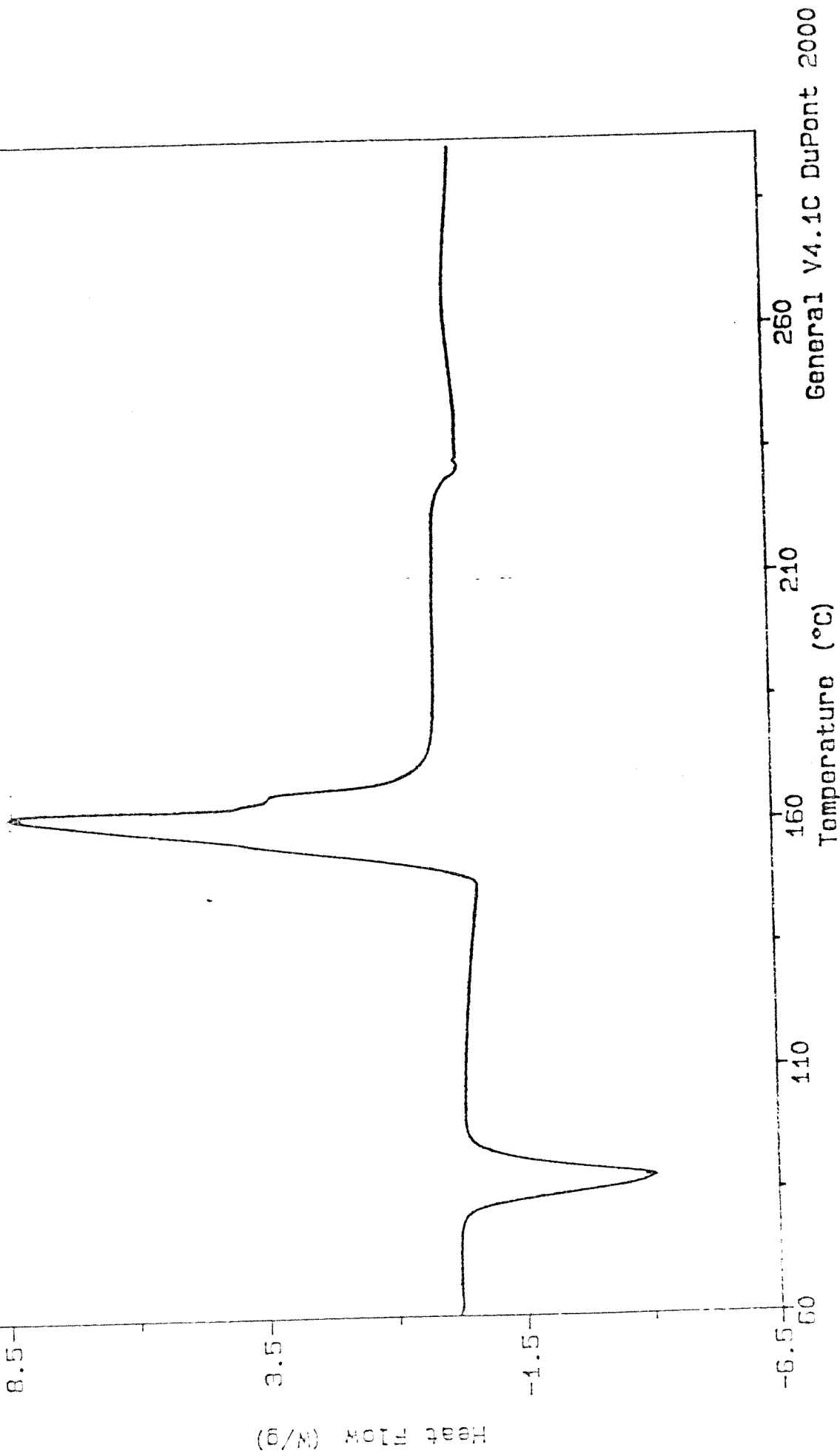
10 mg AA alınarak hazırlanan örnek, 60-300°C arasında 10°C/dak. hızla ısıtıldığında elde edilen termogram şekil 5'de gösterilmiştir. 88°C'de görülen endotermik pik AA'nın erimesi, 162°C'deki ekzotermik pik ise polimerleşmesidir.



Şekil 3. 110°C'de 3 saat Tutulan AA-Cu(TCP)₂ karışımının FTIR Spektrumu



Şekil 4. PPO'nun FTIR Spektrumu



Şekil 5. AA'nın DSC Termogramı

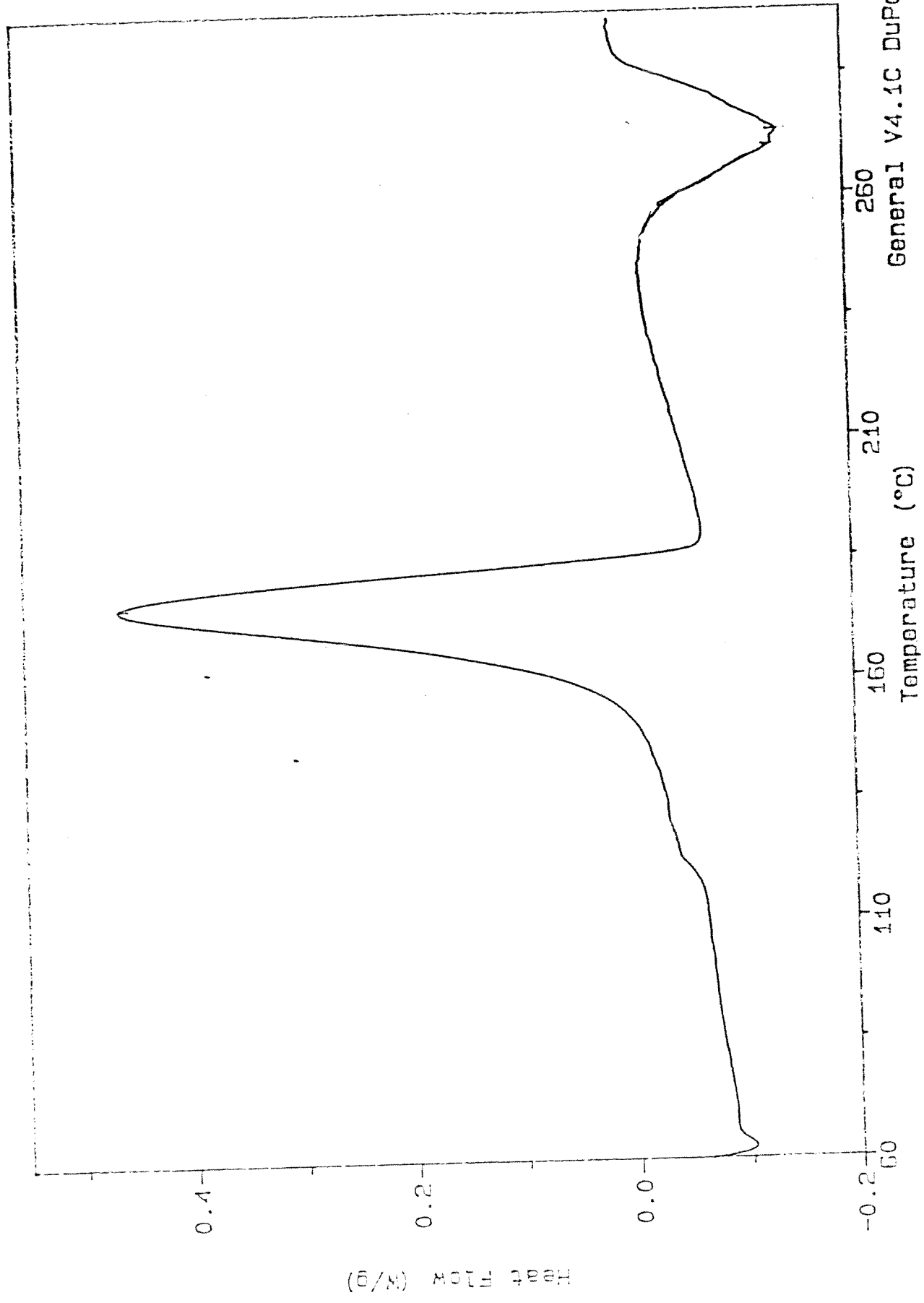
3.2.1.2. Cu(TCP)₂

10 mg Cu(TCP)₂ 60-300°C arasında 10°C/dak. hızla ısıtılmıştır (Şekil 6). 176°C'de gözlenen ekzotermik pik PPO oluşumundan, 273°C'deki pik ise bozunmadan dolayıdır.

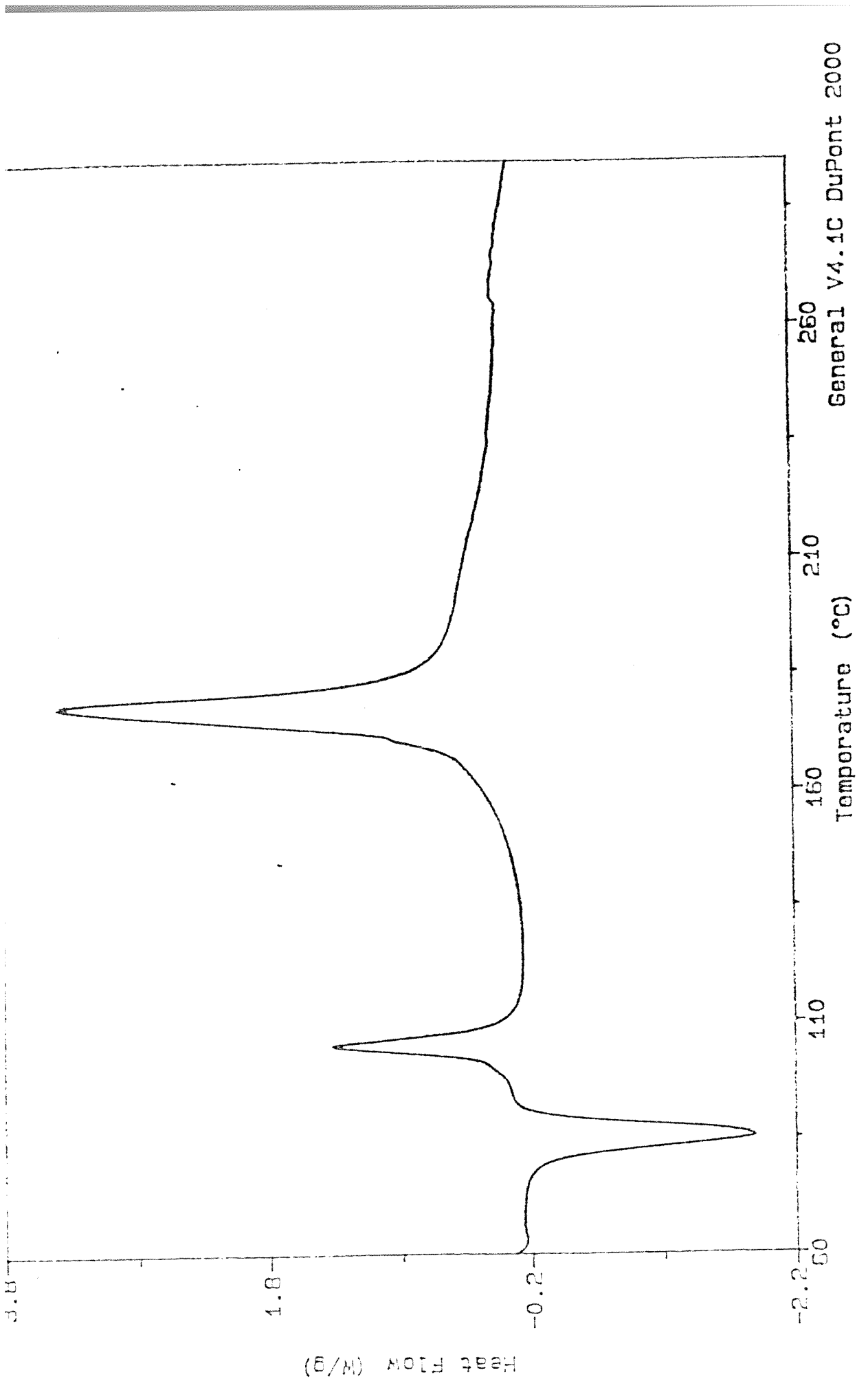
3.2.1.3. AA ve Cu(TCP)₂

a) AA: Cu(TCP)₂ 4:1 olacak şekilde hazırlanmış karışımdan 10 mg alınarak 10°C/dak. ile 60-300°C arasında ısıtıldığında elde edilen termogram Şekil 7'de gösterilmiştir. Burada, 85°C'deki ekzotermik pik AA'nın erimesi, 178°C'deki pik ise PPO oluşumu olarak yorumlanmıştır. Bu termogramda, her iki monomerin ayrı ayrı termogramlarından farklı olarak 105°C'de bir ekzotermik pik oluştuğu, buna karşılık AA polimerleşmesine ait 162°C'deki pikin ise kaybolduğu gözlenmektedir. Bu karışım içerisinde AA polimerleşmesinin engellendiği, fakat PPO oluşumunun devam ettiği gözlenmektedir. 105°C'deki ekzoterm ise ortamda yeni bir yapılanma olduğu şeklinde yorumlanabilir.

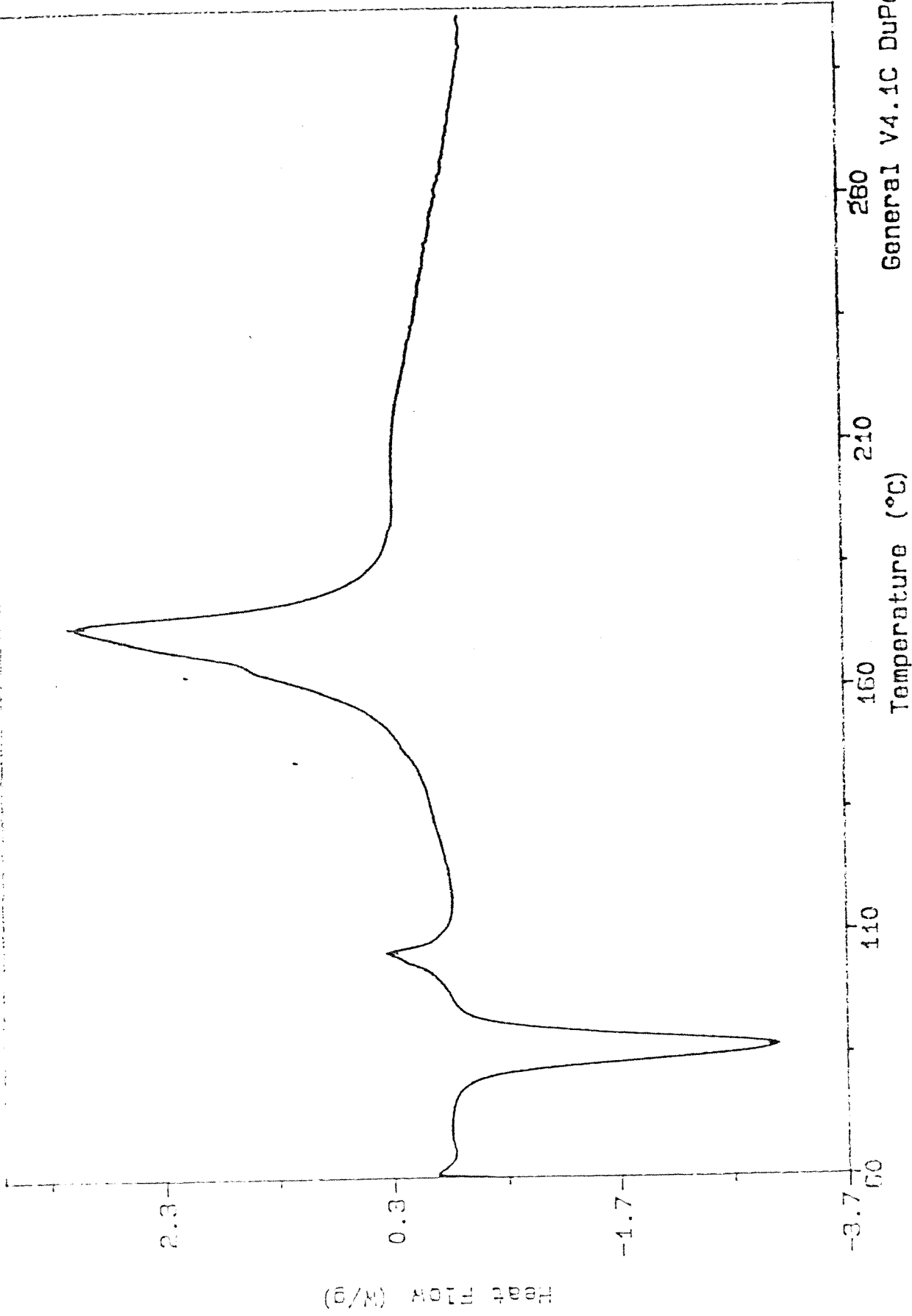
b) a)'daki işlem, AA:Cu(TCP)₂ 16:1 olan karışımla tekrarladığında (Şekil 8), aynı sonuç elde edilmiştir.



Şekil 6. Cu(TCP)₂'nin DSC Termogramı



Şekil 7. AA ve Cu(TCP)₂ Karışımının (AA:Cu(TCP)₂ = 4:1) DSC Termogramı



Şekil 8. AA ve Cu(TCP)₂ Karışımının (AA:Cu(TCP)₂ = 16:1) DSC Termogramı

3.2.2. AA ve $\text{Py}_2\text{Cu}(\text{TCP})_2$ 'nin DSC ile Termal Davranışlarının İncelenmesi

3.2.2.1. AA

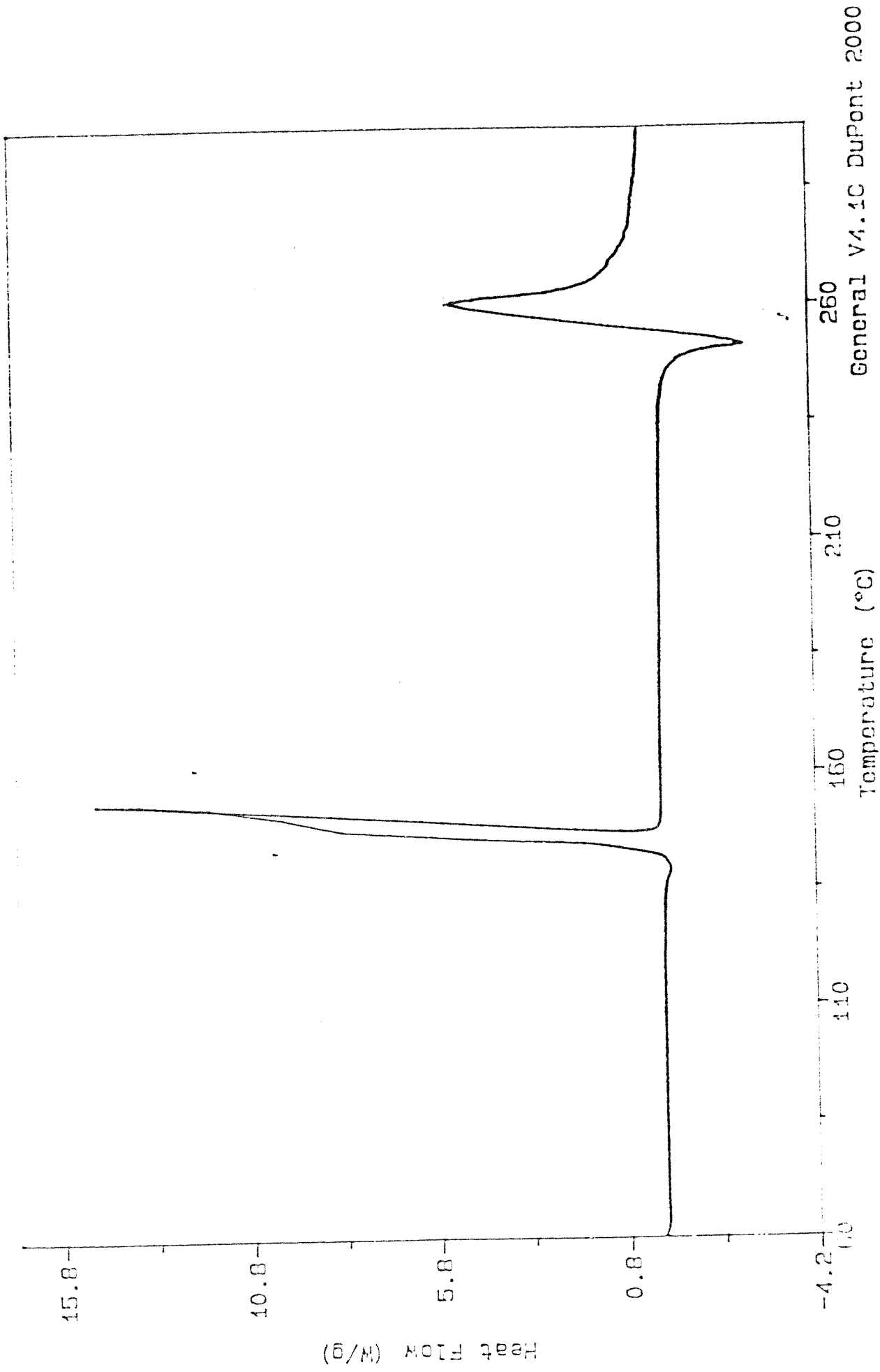
AA'nın DSC sonucundan 3.3.1.1.'de bahsedilmiştir.

3.2.2.2. $\text{Py}_2\text{Cu}(\text{TCP})_2$

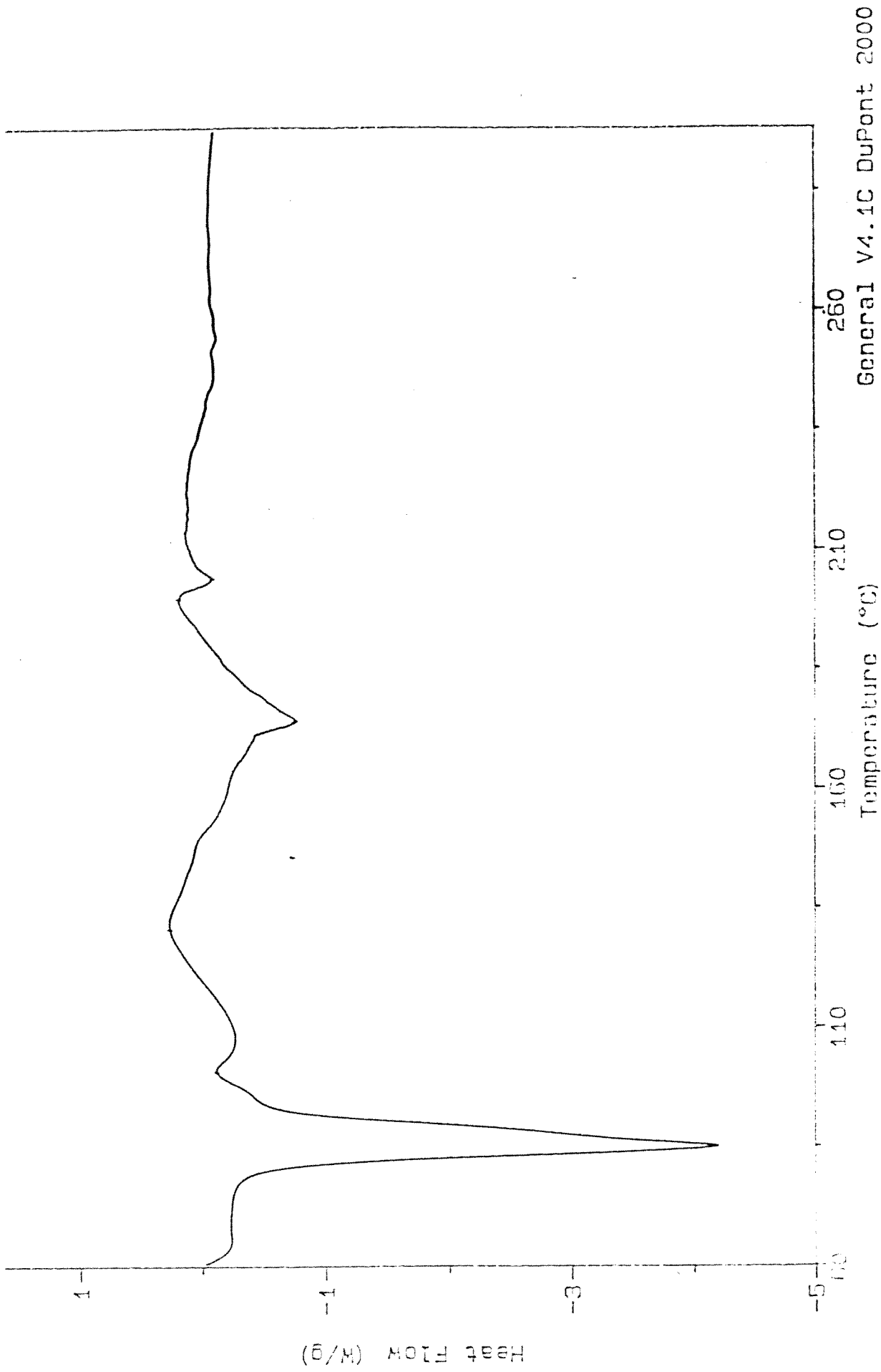
10mg örnek alınarak $10^\circ\text{C}/\text{dak.}$ ile $60\text{-}300^\circ\text{C}$ arasında ısıtıldığında elde edilen termogram şekil 9'da görülmektedir. 154°C 'deki ekzotermik pik polimerleşme pikinden başka, 260°C 'de yine bir ekzotermik ve 251°C 'de de endotermik bir pik gözlenmiştir.

3.2.2.3. AA ve $\text{Py}_2\text{Cu}(\text{TCP})_2$

AA: $\text{Py}_2\text{Cu}(\text{TCP})_2$ 4:1 olacak şekilde hazırlanan örnekten 10 mg alınarak çekilen DSC termogramı şekil 10'da gösterilmiştir. Burada yine, AA'ya ait erime piki görülmektedir. PPO oluşumu bu ortamda daha düşük sıcaklıkta başlayıp daha geniş bir sıcaklık aralığını kapsamaktadır.



Şekil 9. $\text{Py}_2\text{Cu}(\text{TCP})_2$ 'nin DSC Termogramı



General V4.1C DuPont 2000

Şekil 10. AA ve $\text{Py}_2\text{Cu}(\text{TCP})_2$ Karışımının (AA: $\text{Py}_2\text{Cu}(\text{TCP})_2 = 4:1$) DSC Termogramı

3.2.3. AA ve $\text{Py}_2\text{Co}(\text{TCP})_2$ 'nin DSC ile Termal Davranışlarının İncelenmesi

3.2.3.1. AA

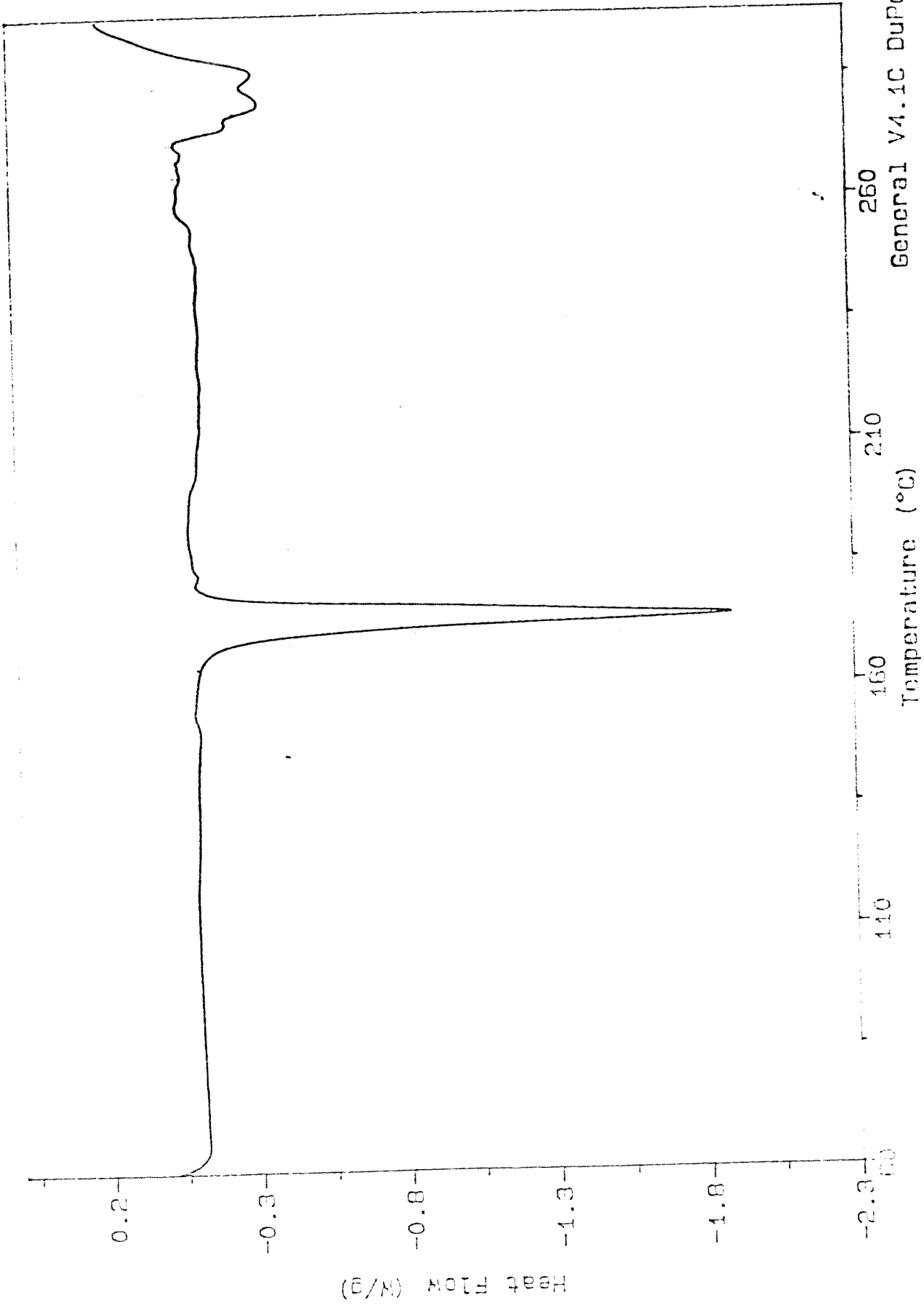
AA'nın DSC termogramı 3.3.1.1.'de verilmiştir.

3.2.3.2. $\text{Py}_2\text{Co}(\text{TCP})_2$

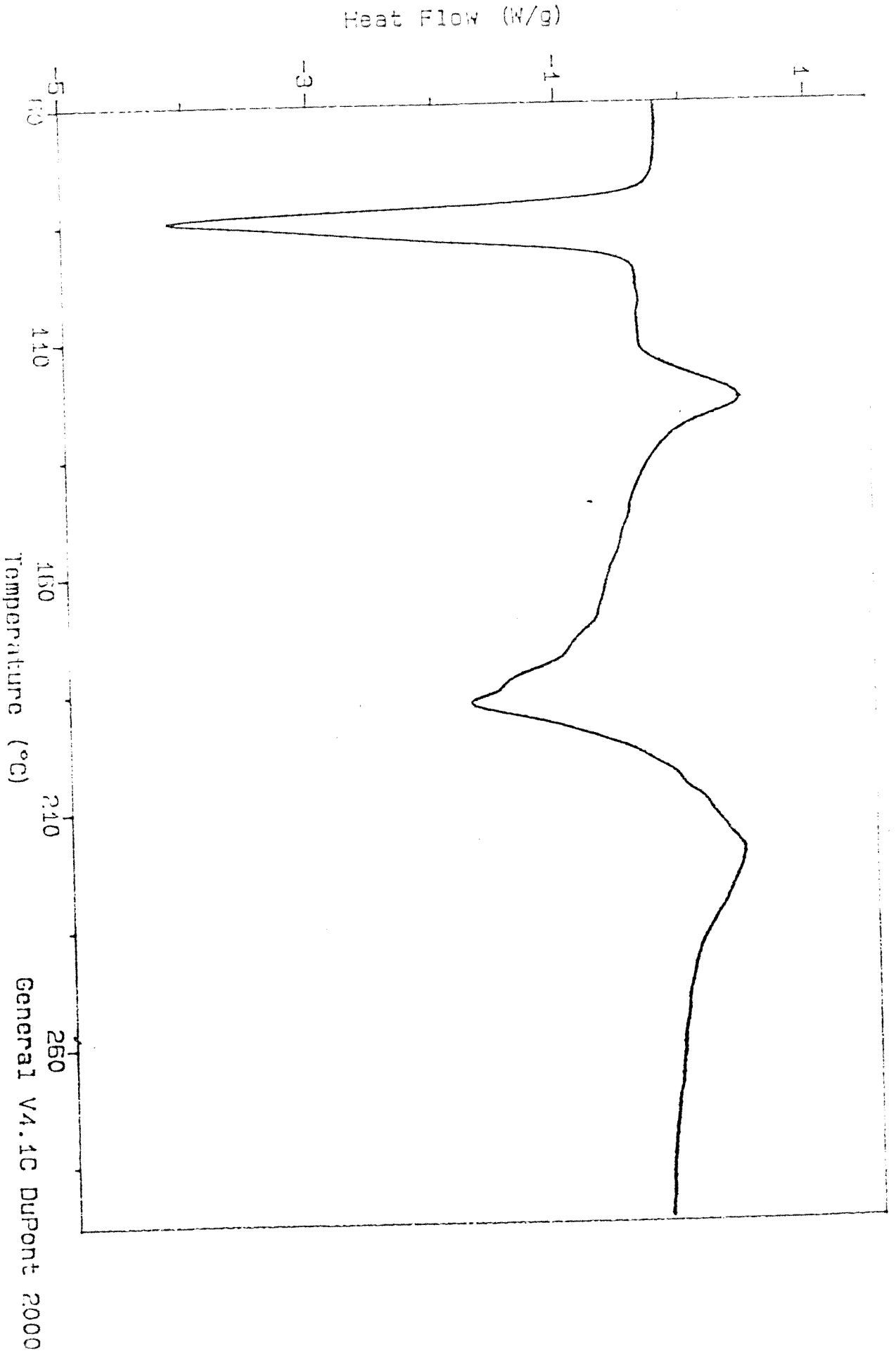
Bu kompleksin 60-300°C arasında 10°C/dak. ile çekilen termogram şekil 11'de verilmiştir. Termogramda 174°C'deki endoterm kompleksin erimesidir. Daha düşük sıcaklıkta uzun süre tutulduğunda polimerleştiği bilinen maddenin termogramında bu koşulda bu tür bir davranış gözlenmemiştir.

3.2.3.3. AA ve $\text{Py}_2\text{Co}(\text{TCP})_2$

AA: $\text{Py}_2\text{Co}(\text{TCP})_2$ 4:1 olacak şekilde hazırlanan örneğin DSC termogramı şekil 12'de verilmiştir. Yine 85°C'de AA erime piki gözlenmektedir. AA'nın polimerleşmesine ait ekzotermik pik burada da gözlenmemiştir. $\text{Py}_2\text{Co}(\text{TCP})_2$ 'ye ait endotermik pik ise 187°C'ye kaymıştır. Bunun yanısıra 123°C'de yeni bir pik oluşmuştur.



Şekil 11. $\text{Py}_2\text{Co}(\text{TCP})_2$ 'nin DSC Termogramı



Şekil 12. AA ve $\text{Py}_2\text{Co(TCP)}_2$ Karışımının (AA: $\text{Py}_2\text{Co(TCP)}_2 = 4:1$) DSC Termogramı

3.3. AA-Cu-TCP VE PAA-M SENTEZLERİ

3.3.1. AA-Cu-TCP

Bu bölümde AA'nın Cu-TCP ile kompleks sentezi amaçlanmış, ancak, istenen sonuç elde edilememiştir. Sentez sonunda elde edilen ürünün elementel analiz ve IR spektrumu sonuçları kompleksin yapısında AA olmadığını göstermiştir.

3.3.2. PAA-M Sentezleri

3.3.2.1. PAA

PAA, 2.3.2.1.'de anlatıldığı şekilde sentezlenmiştir. Ürünün IR spektrumu şekil 2'de verilmiştir.

PAA'nın 60-300°C arasında 10°C/dak. ile çekilen DSC termogramı şekil 13'de gösterilmektedir. Buradan polimerin T_g değeri 135°C olarak tespit edilmiştir ve polimer 235°C'nin üstünde bozunmaktadır.

3.3.2.2. PAA-M

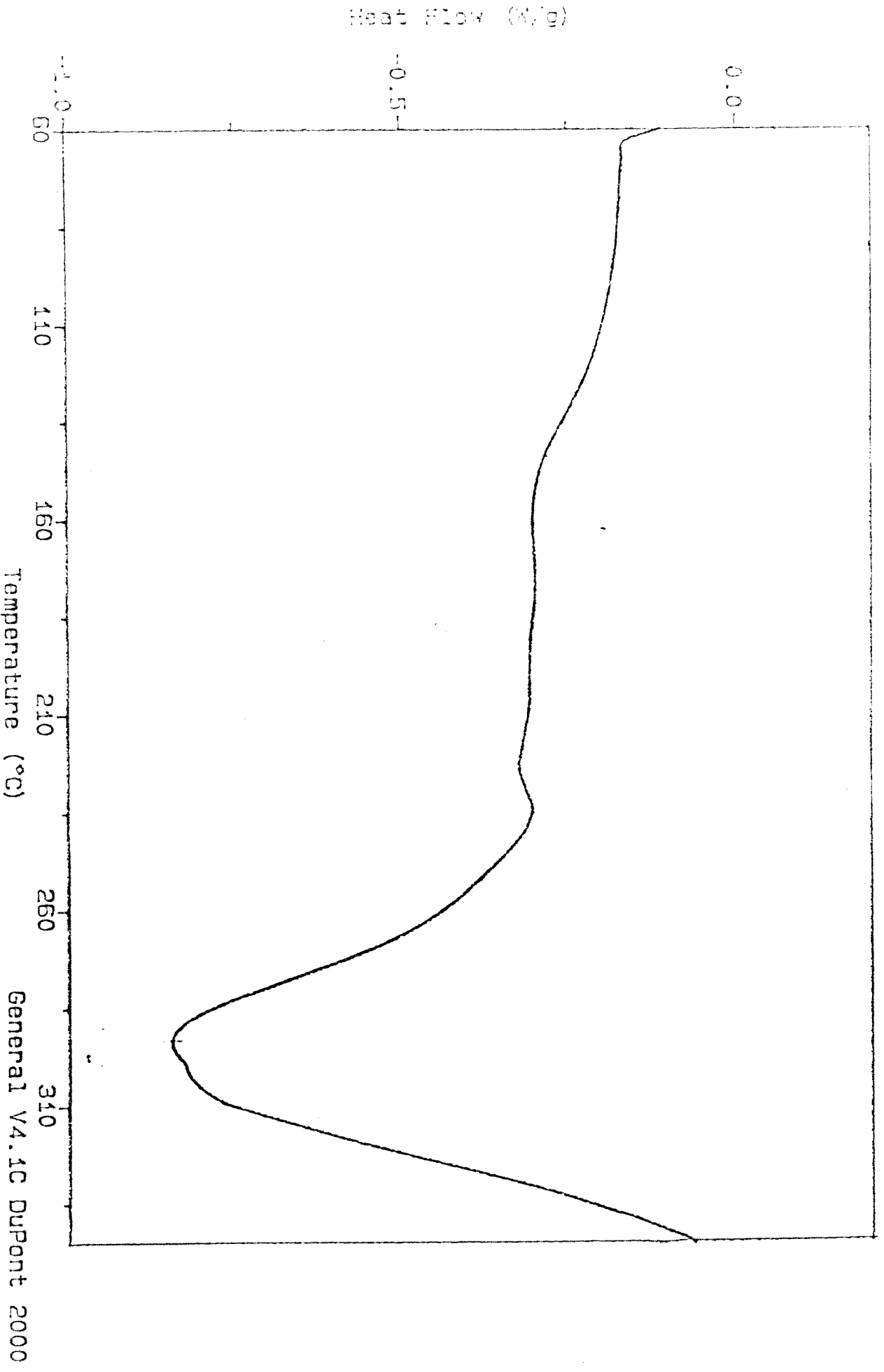
2.3.2.2.'de anlatıldığı gibi sentezlenen polimerler, kullanılan metale göre değişik renklerde olmuştur. Her birinde polimer-metal bağının niteliğini anlamak için IR spektrumları ve DSC'leri çekilmiştir. PAA-Cu ve PAA-Co için IR spektrumları şekil 14-15'de verilmiştir. Bunlar, PAA'nın IR spektrumu ile karşılaştırıldığında (şekil 2) aralarında çok fazla bir fark gözlenmemektedir.

Bu polimerlere ait DSC termogramları şekil 16-19'da verilmiştir. M-PAA'nın T_g değerleri PAA'nın değeri ile karşılaştırıldığında, PAA-Co T_g 'sinin PAA'dan yaklaşık

10°C, PAA-Cu ve PAA-Fe T_g 'sinin 5°C fazla olduğu, PAA-Ni T_g 'sinin ise PAA'nın T_g 'si ile aynı olduğu gözlenmiştir.

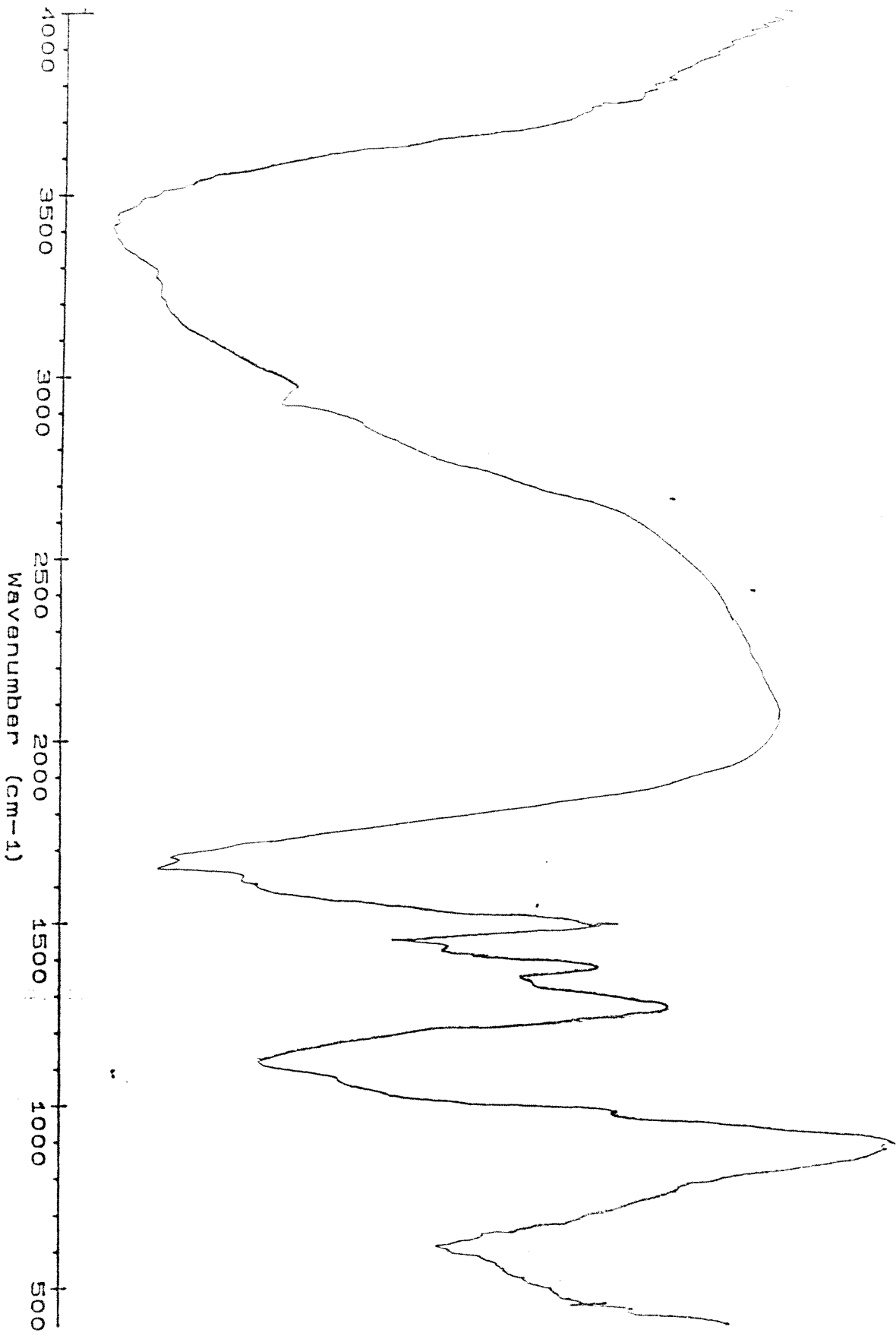
3.4. Cu-AN KOMPLEKS SENTEZİ

Cu-AN kompleksi diğer Cu kompleksleri sentezlendiği şekilde sentezlenmiş, ancak, karakterizasyon çalışmaları tamamlanmamıştır.

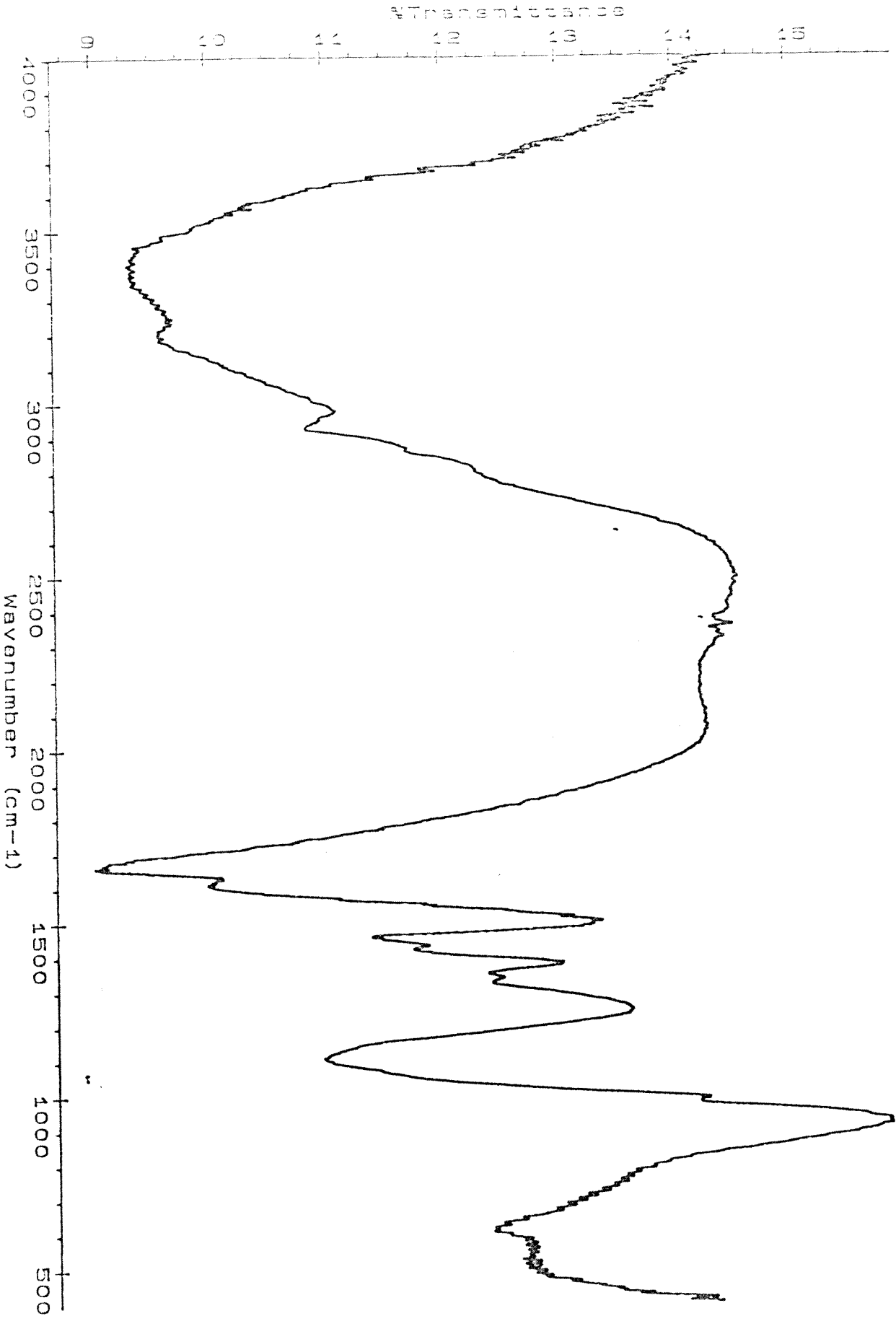


Şekil 13. PAA'nın DSC Termogramı

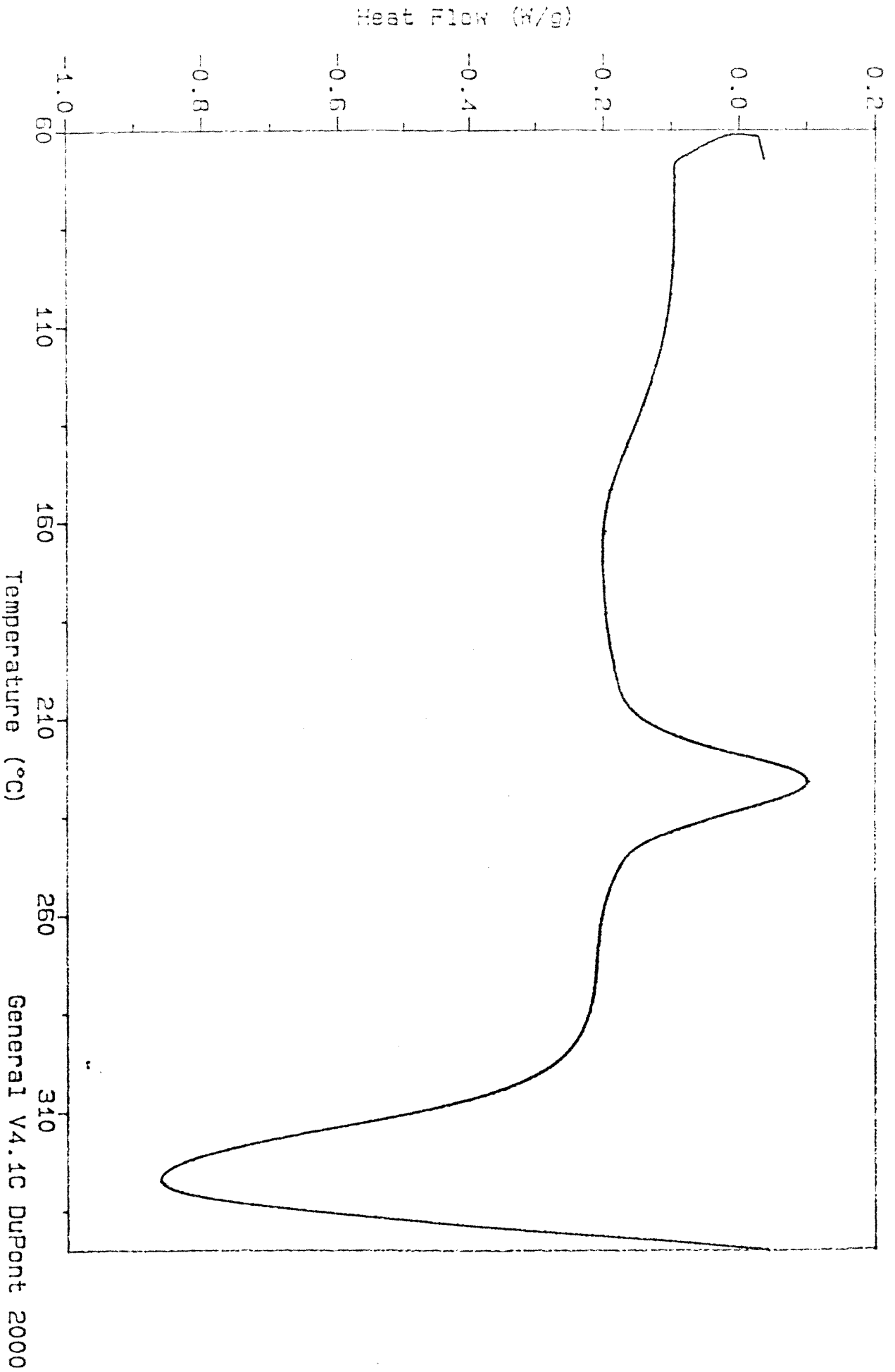
General V4.1C DuPont 2000



Şekil 14. PAA-Cu'nun FTIR Spektrumu



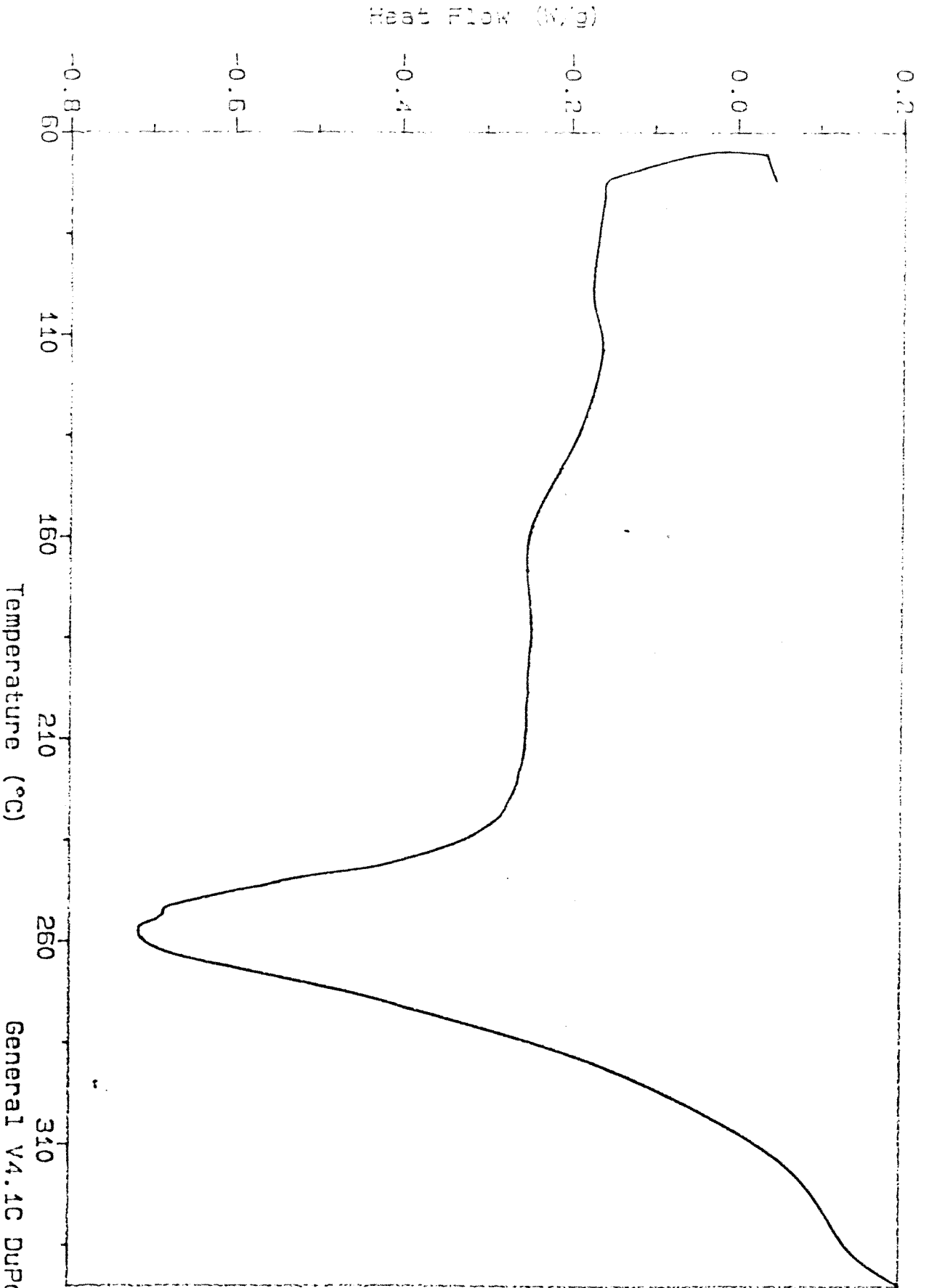
Şekil 15. PAA-Co'num FTIR Spektrumu



Şekil 16. PAA-Cu'num DSC Termogramı

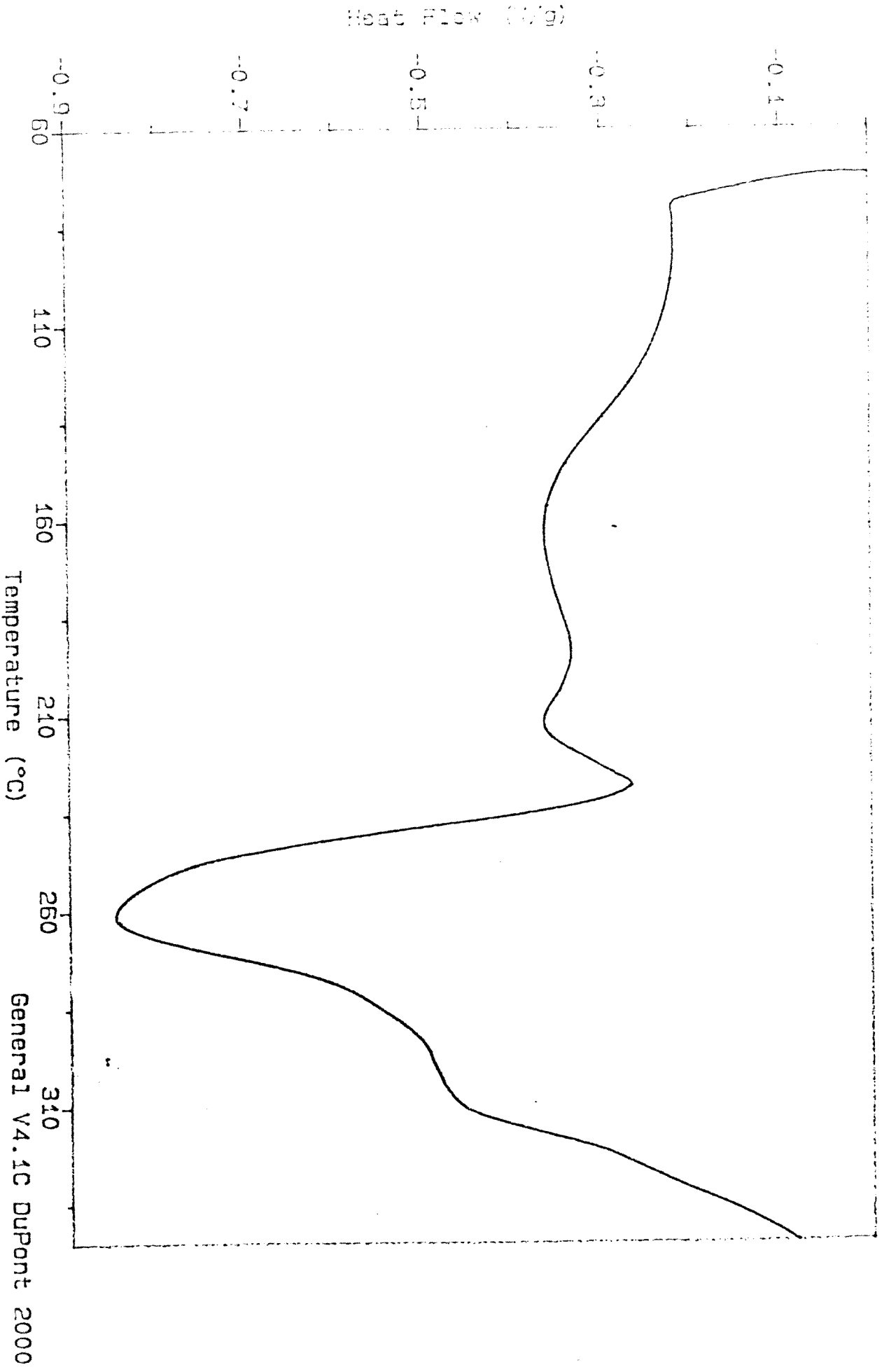
Temperature (°C)

General V4.1C DuPont 2000

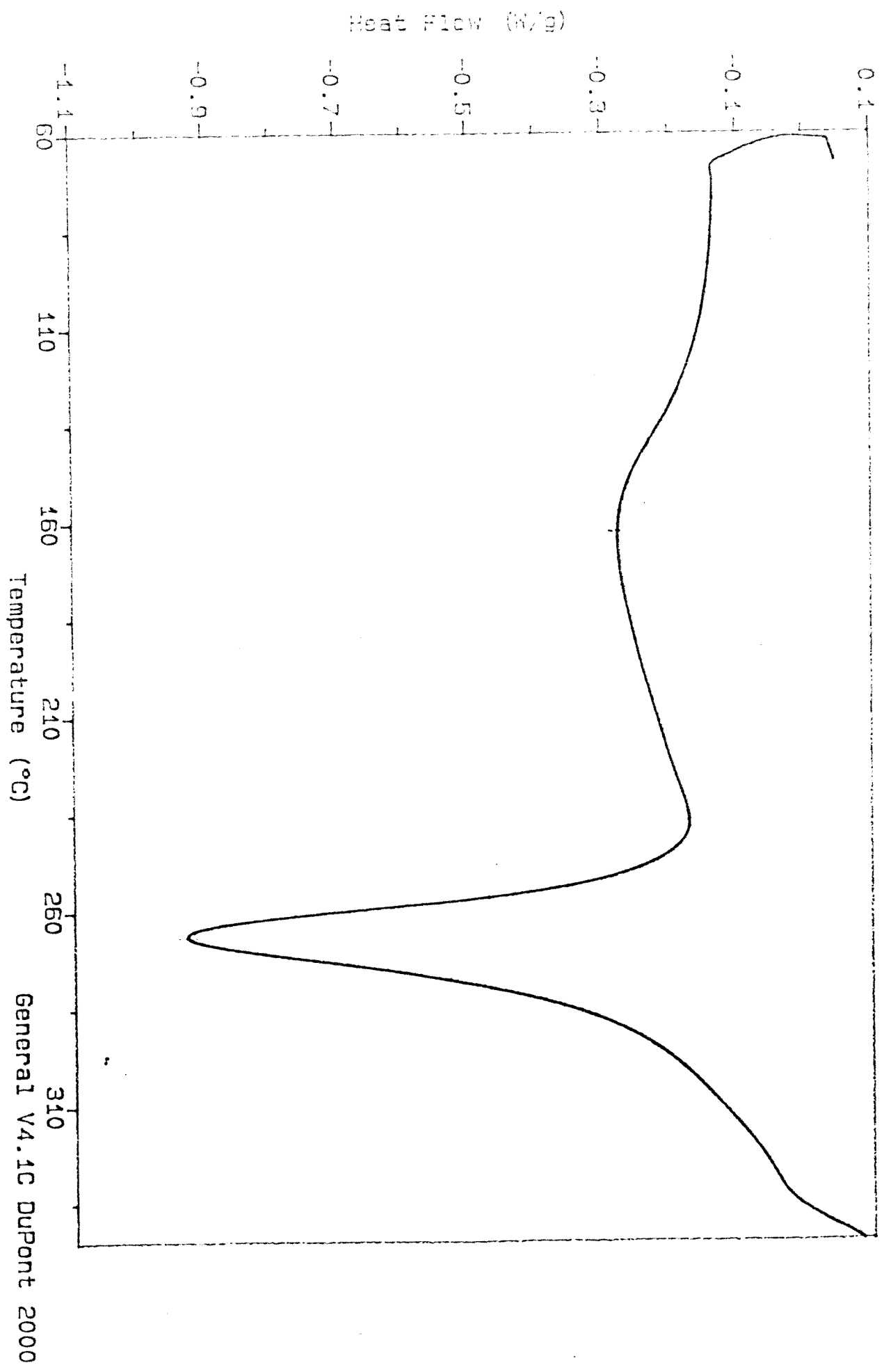


Şekil 17. PAA-Co'nun DSC Termogramı

General V4.1C DuPont 2000



Şekil 18. PAA-Ni'in DSC Termogramı



Şekil 19. PAA-Fe³⁺'nin DSC Termogramı

General V4.1C DuPont 2000

4. SONUÇLAR

Projeye değişik halojenlenmiş fenollerin akrilat, etilen ve propilen geçiş elementleri komplekslerinden kopolimer sentezlenmesi amacıyla başlanmış olmasına karşın, bu aşamaya kadar monomer olarak özellikle AA-TCP ile Cu kompleksleri ağırlıklı olarak çalışılmış olup, kopolimerleşme açısından henüz olumlu sonuç alınamamıştır. Proje süresi içinde tamamlanan çalışmalardan aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

1. AA, 110°C'de 3 saat tutulduğunda polimerleşmektedir. Cu(TCP)₂ de 110°C'de 3 saatte polimerleşmektedir. Ancak, bu iki monomerin karışımı bu koşulda PPO oluşumu ile sonuçlanırken AA polimerleşmemektedir.

2. Bilinen yöntemlerle çözültide sentezlenen PAA, geçiş elementleri ile etkileşimi sonucunda değişik renkte polimerler elde edilmiştir.

3. Elde edilen renkli polimerlerin termal davranışı M'ye bağlı olarak PAA'dan biraz fark göstermektedir.

Çalışma halen sürdürülmekte olup, bundan sonraki safhalarında özellikle M(TCP)₂ ve AA karışımının termal davranışlarının incelenmesi, ürünlerin belirlenmesi ve kopolimer sentezlemesi çalışmaları devam edecektir.

KAYNAKLAR:

1. Hunter W.H., Joyce F.E., A Catalytic Decomposition of Certain Phenol Silver Salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 2640, (1917).
2. Blanchard H. S., Finkbeiner H. L., Russel G. A., Polymerization by Oxidative Coupling. IV. Polymerization of 4-Bromo and 4-Chloro-2,6-dimethylphenol and Preperation and Decomposition of Silver and Copper Salts of Certain Other Phenols, *J. Polym. Sci.* 58, 469, (1962).
3. Harrod J. F., Phenoxo Complexes of Copper (II), *Canadian J. Chem.*, 47, 637 (1969).
4. Carr B. G., Harrod J. F., van Gheluwe P., Chemistry of Phenoxo Complexes. II. Synthesis of High Molecular Weight Poly(2,6-dichlorophenylene oxides), *Macromolecules*, 6, 498 (1973).
5. Şen Ş., *Synthesis and Characterization of Poly(dihalophenylene oxide)s From the Decomposition of Bis(pyridine)bis(trichlorophenoxo)Copper(II) Complexes*, (Doktora Tezi), ODTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, (1989).
6. Yiğit S., *Electroinitiated Polymerization of Bis(trihaloxo)ethylenediammine Copper(II) Complexes*, (Yüksek Lisans Tezi), ODTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, (1988).
7. Akbaş M., *Polymerization of Bis(pyridine)bis(trihalophenoxo)Copper(II) Complexes in Solid State*, (Yüksek Lisans Tezi), ODTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, (1992).

8. Bilir N., *Polymerization of Bis(pyridine)bis(trihalophenoxy)Copper(II) Complexes in Solution*, (Yüksek Lisans Tezi), ODTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, (1992).
9. Baştürkmen M., Kısakürek D., Synthesis and Characterization of Poly(dichlorophenylene oxide)s Through Solid State Thermal Decomposition of Bis(pyridine)bis(trichlorophenoxy)Copper(II) Complexes, *Polymer*, 34(3), 625, (1993).
10. Baştürkmen M., İşçi H., Kısakürek D., Solid State Polymerization of Bis(pyridine)bis(trichlorophenoxy)Cobalt(II) to Give Poly(dichlorophenylene oxide), *Polymer International*, 30, 387, (1993).
11. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, *Acrylamide Polymers*, ed: Mark F. H., Gaylord N. G., Bikales N. M., VI, Interscience Publishers, New York (1964) p: 181.
12. Namasivayam C., Natarajan P., Kinetics of Polymerization of Acrylamide Initiated by Copper(II) Bis(amino Acid) Chelates in Aqueous Solution. II., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 21, 1385 (1983).
13. Diab M. A., El-Sonbati A. Z., El-Sanabari A. A., Taha F. I., Polymers Complexes: Part VI-Thermal Stability of Poly(2-acrylamidophenol) Homopolymer and Complexes of Poly (2-Acrylamidophenol) With Some Transition Metal Salts, *Polymer Degredation and Stability*, 23, 83, (1988).
14. Zurakowska-Orszagh J., Mirowski K., Chajewski A., Solid State Polymerization of Acrylamide and Its Derivatives Complexed With Some Lewis Acids. II. Radiation Induced In-Source Polymerization, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 20, 1775 (1982)

BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU

1- Proje No: TBAG-Ü-15-5

2- Rapor Tarihi: 29.1.1996

3- Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1.10.1993-1.10.1995

4- Projenin Adı: Değişik Halojenlenmiş Fenoller, Akrilat, Etilen ve Propilen Geçiş Elementleri Komplekslerinden Yanmaz ve Dayanıkları Kopolimer Sentezleri ve Karakterizasyonu

5- Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Prof. Dr. Duygu Kısakürek
Prof. Dr. Hüseyin İşçi
Meray Baştürkmen6- Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: O.D.T.Ü. F.E.F. Kimya Bölümü
06531 ANKARA7- Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK Temel Bilimler Grubu
Atatürk Bulvarı 128
ANKARA8- Öz (Abstract): Geçiş Metallerinin (M), triklorofenol (TCP) ve akril tipi monomerlerle ve poliakrilamid (PAA) ile komplekslerinin hazırlanması ve bu iki tip monomerin polimerleştirilmesi çalışılmıştır. Monomer olarak, TCP'nin yanısıra, akril türü monomer olarak, esas olarak akrilamid (AA) kullanılmıştır. AA'nın (sıvı halde) ve bis(triklorofenokso)Cu(II) kompleksi (Cu(TCP)₂)'nin (katı halde) 110 C'de polimerleşmeleri çalışılmıştır. Monomerler bu koşulda ayrı ayrı polimerleşirlerken, iki monomerin karışımında Cu(TCP)₂'nin poli(diklorofenilen oksit) (PPO) vermek üzere bozunduğu, ancak, AA'nın polimerleşmeden kaldığı gözlenmiştir. Bunlardan farklı olarak, PAA'nın değişik M ile reaksiyonu incelenmiş ve M'e bağlı olarak değişik renklerde polimerler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler:

9- Proje ile ilgili Yayın/Tebliğlerle ilgili Bilgiler

10- Bilim Dalı:

Doçentlik B. Dalı Kodu: 4050401

ISIC Kodu:

Uzmanlık Alanı Kodu: 4050402

11- Dağıtım (*): Sınırlı Sınırsız

12- Raporun Gizlilik Durumu :

 Gizli Gizli Değil

(*) Projenizin Sonuç Raporunun ulaştırılmasını istediğiniz kurum ve kuruluşları ayrıca belirtiniz