

## 1. GİRİŞ

Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminin başlamasından önce insanlar; giyinme ve dokunma amaçlı gereksinimlerini yün, pamuk, keten türü doğal liflerden sağlamışlar, günlük hayatta yararlandıkları eşya ve malzemelerin yapımında çelik, cam, odun, taş, tuğla, çimento gibi maddeleri kullanmışlardır.

İnsanoğlu varoluşundan beri polimer türü maddelerle ilgilenmiştir. Öyle ki, ağacın temelini teşkil eden selüloz, buğdayın ve patatesin yapısındaki nişasta v.b. polimer maddelerdir. Yine bugün yatak süngerinden diş fırçasına, gömlekten yapıştırıcıya, plastik torbadan otomobillerin iç aksamına kadar yaşantımıza giren bu sentetik polimerler, ülke ekonomisinde büyük yer tutarlar.

1930' lardan başlamak üzere, özellikle II. Dünya Savaşı' dan sonra, insanlar tarafından yapılmış ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış gözlenir. Bunun nedeni, polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif, elastomer türlerin sentetik yöntemlerle üretilmesi ve kullanıma sunulmasıdır. Temel yapıları polimer olan malzemelerin insanların yaşamlarını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de hızla sürmektedir. Örneğin, kevlar ve nomex karışımından kurşun geçirmez yelekler yapılmakta, optik özellikleri camdan daha iyi olan poli(metil metakrilat)' tan yeterli ışık geçirgenliğine sahip 33 cm kalınlığına kadar levhalar hazırlanabilmektedir.

Polimer konusundaki ilk çalışmalar 19. yy'ın ortalarına rastlar. Kükürtle vulkanize edilmiş kauçuk olan ebonit, 1839 yılında Goodyear tarafından yapıldı ve patenti alındı. 1910 yılında Belçika'lı Baekeland, bakalit diye bilinen bileşiği keşfetti ve üretime geçildi. Fakat polimer kavramı henüz ortaya atılmamıştı. Örneğin doğal kauçuğun, iki izopren molekülünden oluşan bir halka yapısında olduğuna inanılıyordu. 1920-30 yılları arasında Alman kimyacı H. Staudinger "Makromolekül" hipotezini ortaya attı ve deneysel olarak ispatladı. Son 35 yıl içinde ise çok büyük gelişmeler oldu. 1978 yılında, dünya yapay polimer üretimi yaklaşık 60 milyon tona çıktı. 1990'lı yıllarda yıllık ortalama üretim 140 milyon ton civarında olmuştur.

Polimerler, monomer denen maddelerin uygun şartlarda birbirleriyle reaksiyonu sonucu oluşurlar. Monomerin polimer içindeki haline de mer denir. Polimer molekülünde yer alan mer sayısı en az 2, en çok da sonsuz olabilir. Genellikle bu sayı  $10^2-10^6$  civarındadır. Bu sayının küçük olduğu alt sınırdaki yer alan (Küçük molekül ağırlıklı) polimerlere oligomer denir. Bu sayının çok yüksek olduğu üst sınır bölgesinde yer alan polimerler için ise, genellikle makromolekül kelimesi kullanılmaktadır. O halde polimerler, büyüklük düşünöldüğünde, oligomerden makro moleküle kadar olan bölge için genel bir adlandırma şekli olmaktadır. Başlıca sentetik (yapay) polimerik maddeler, plastikler, fiberler, elastomerler, reçineler, yapıştırıcılar v.b. polimerleri kapsar.

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makina, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanlarında ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Polimerizasyon Prosesleri

Monomerlerden polimer molekülleri elde edilmesi için değişik prosesler kullanılır. Bu prosesler başlıca dört grupta incelenebilir:

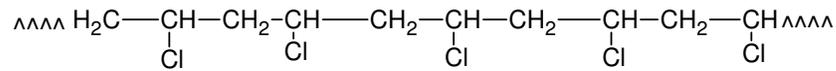
1. Çözelti polimerizasyonu.
2. Kütle (Yığın veya Blok) polimerizasyonu.
3. Süspansiyon polimerizasyonu.
4. Emülsiyon polimerizasyonu.

#### 2.1.1. Çözelti polimerizasyonu

Ortamda bir çözücü, monomer ve başlatıcının bulunduğu polimerleşme şeklidir. Bu polimerleştirme sisteminde seçilen çözücüde hem monomer hem de polimer iyice çözünebilmelidir. Bu prosesin en önemli avantajı, çözücü veya seyreltici etkisi ile ortam viskozitesinin düşük kalması, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün kolaylıkla yapılabilmesidir. Ayrıca bu yaklaşımda ölü polimerlere radikal polimeri transferi ile oluşabilecek çapraz bağlanma ve dolayısıyla jelleşme önlenmektedir. Ancak çözücünün varlığı nedeniyle hem polimerizasyon hızı yavaşlar, hem de çözücüye zincir transfer reaksiyonları sonucu molekül ağırlığında önemli bir oranda düşme gözlenir. Ayrıca çözücünün ürünlerden ayrılması için uygulanacak yardımcı işlemler proses işletme ve yatırım maliyetlerini artırır. Akrilonitril, vinilasetat, etilen, vb. bu metoda göre polimerleştirilebilir.

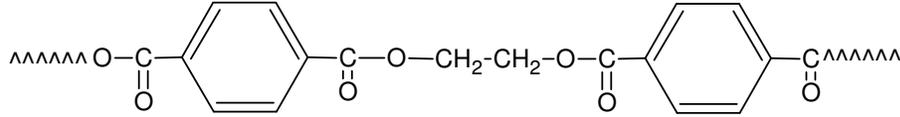
### 2.2. Homopolimer ve Kopolimer

Aynı monomer birimlerinin birbirlerine bağlanması ile oluşan polimere homopolimer adı verilir. Örneğin polietilen, polistiren, polivinilklorür(PVC), polimerleri birer homopolimerdirler.



Şekil 2.1. Polivinilklorür(PVC) homopolimeri

İki veya daha çok monomerden meydana gelen yani yinelenen birimi birden fazla olan polimere kopolimer denir. Kopolimer iki çeşit homopolimerin bir karışımı olmayıp her kopolimer molekülünde, farklı monomer birimleri kimyasal bağlarla bağlanmışlardır. Üç farklı monomerin birbirine bağlanmasıyla oluşan polimere ise terpolimer denir. Etilen glikol ve tereftalik asit reaksiyonunda oluşan poli(etilenglikol tereftalat) polimeri bir kopolimeridir (Baysal, 1994).



Şekil 2.2. Poli(etilenglikoltereftalat) kopolimeri

### 2.3. Polimerleşme Reaksiyonları

Monomerlerin polimerlere dönüşmesi iki yolla yapılır. Bunlar;

1- Kondenzasyon polimerizasyonu.

2- Katılma polimerizasyonu.

Katılma polimerizasyonu farklı iki mekanizma üzerinden yürür. Bunlar;

A) Serbest radikal polimerizasyonu.

B) İyonik (anyonik ve katyonik ) katılma polimerizasyonu.

#### 2.3.1. Serbest radikal polimerizasyonu

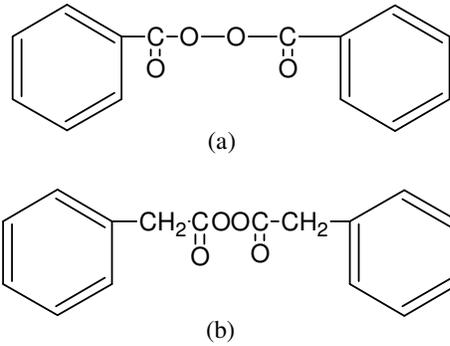
Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluştururlar. Serbest radikal, bir yada daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron içeren atom yada atom gruplarına denir. Radikaller, pozitif yada negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktet'den dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin kısa ömürlü, izole edilmeyen ara ürünlerdir (Fessenden ve Fessenden, 1992). Bu prosesde her bir makromolekülün meydana gelmesi birkaç basamakta olur. Önce polimerleşme reaksiyonu için kullanılan katalizör uygun bir şartta (ısı veya ışık yardımıyla) serbest radikallere ayrılır. Sonra bunlar monomer molekülleri ile birleşerek onları aktifleştirir. Aktifleşmiş monomer molekülleri, yeni monomer molekülleriyle birleşip, polimer zincirinin büyümesine sebep olur.

Makromoleküllerin büyümesinin herhangi bir kademesinde zincirin sonunda serbest radikal uç meydana gelir. Böylece, yüksek moleküllü birleşmelerin meydana gelmesinde son basamak büyümekte olan polimer zincirinin tamamlanmasıdır (Baysal, 1994).

### 2.3.1.1. Başlatıcılar

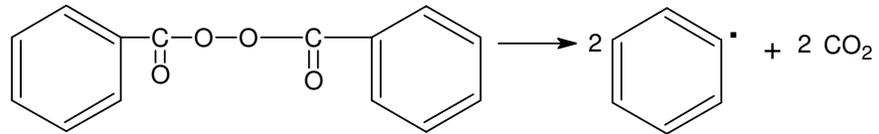
En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar;

A) Peroksit Bileşikleri: Gerek endüstriyel, gerekse temel araştırmalarda üstün kimyasal başlatıcılar arasında peroksi bileşikleri yer alırlar. Benzer bileşikler olan benzoilperoksit ve bisfenilasetilperoksit peroksitlere birer örnektir. Bisfenilasetilperoksit bileşiği 0°C de parçalanırken, benzoilperoksit 70°C de parçalanır.



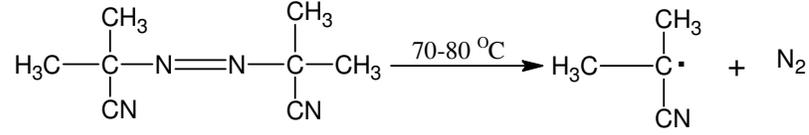
Şekil 2.3. Benzoilperoksit(a) ve Bisfenilasetilperoksit(b) başlatıcıları

Benzoilperoksit yağda çözünebilir başlatıcılarla çalışılırken kullanılır. Benzoilperoksit en basit diarilperoksit olup, 60-70 °C sıcaklıkta ısıtıldığında, fenil radikallerini oluşturarak parçalanır.



Şekil 2.4. Benzoilperoksit(BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu

B) Azobisisobütironitril (AIBN); 60-70°C arasında ısıtılınca iki eşdeğer radikal verir.

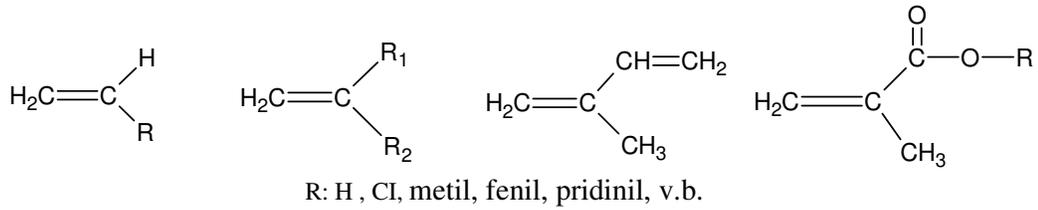


Şekil 2.5. Azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu

- C) Dikünil peroksit.
- D) N – Nitrosoakrilanilit.
- E) p-Brombenzen diazo hidroksit.
- F) Trifenilmetil azobenzen.
- G) Tetrafenil süksinonitril.
- H) Persülfatlar.

### 2.3.1.2. Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler

Genel olarak monomerlerin yapıları aşağıdaki gibi olabilir. Olefinik yapıdakiler, monosüstitüe alkenler, 1,1-disüstitüe alkenler veya konjuge alkenler (alkadienler) şeklinde olabilirler.



Şekil 2.6. Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler

Monomerdeki (C=C) bağındaki karbon atomunun bir s ve iki p orbitalleri hibritleşerek üç trigonal orbital verir. Bu orbitaller komşu atomların ters spinli orbitalleri ile bağ oluştururlar. Trigonal orbitaller de bağlar aynı düzlemde bulunur. Çift bağlardan biri pi, diğeri sigma bağıdır. Pi bağları, sigma bağlarından %30 kadar daha zayıftır (Fessenden ve Fessenden, 1992). Radikal polimerizasyonlarında, monomer molekülüne yaklaşan bir serbest radikaldeki tek

elektron, çift bağıın pi elektronunu (spini radikaldeki tek elektronun spinine ters olan elektronu) çekerek, normal bir elektron çifti bağı oluşturur. Bu sırada, aynı spine sahip olan elektron monomerin öbür ucuna itilir ve böylece yeni bir radikal meydana gelmiş olur.

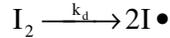
### 2.3.2. Radikalik polimerizasyon kinetiği

#### 2.3.2.1. Başlama basamağı

Radikalik polimerizasyonun başlaması için gerekli olan radikaller termal olarak ortaya çıkabildikleri gibi radyasyon etkisi veya kimyasal olarak da oluşturulabilir.

Radikal başlatıcı, bir monomerle reaksiyona girerek aktif bir merkez oluşturur. Bu merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlarlar. Serbest radikal üreten maddelerle başlatılan polimerizasyonlar termal polimerizasyonlardan daima çok daha hızlıdır. Serbest radikaller, çift bağıdaki elektronlarından biri ile monomere bağlanırken, diğer elektronun çiftleşmemiş olarak ayrıldığı kabul edilmiştir.

I<sub>2</sub> şeklindeki bir başlatıcı, ısı, ışık ya da bulunduğu ortamın doğasına bağlı olarak, aşağıdaki şekilde parçalanabilir.



Başlatıcının parçalanması ile radikal üreme hızı (r<sub>d</sub>);

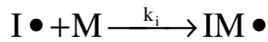
$$r_d = 2k_d f [I_2] \quad (2.1)$$

k<sub>d</sub>: Başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabiti.

f: Başlatıcının etkinlik faktörü.

[I<sub>2</sub>]: Başlatıcı konsantrasyonu.

Oluşan başlatıcı radikallerinin monomerlerle tepkimesi;



Monomer radikallerin çoğalma hızına (r<sub>i</sub>) ait kinetik eşitlik;

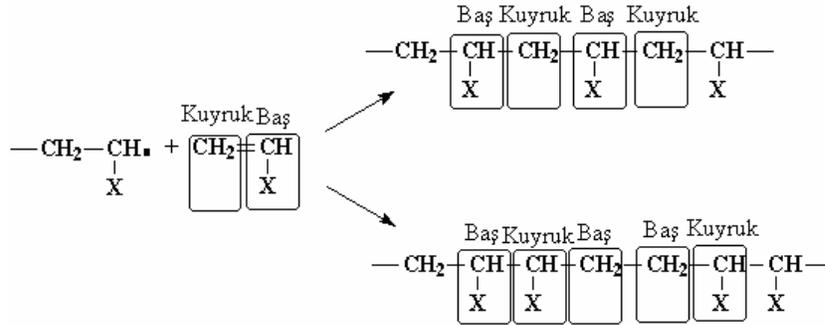
$$r_i = k_i \cdot [I\bullet][M] \quad (2.2)$$

Eğer sıcaklığın polimerizasyon hızına katkısınıda dikkate alacak olursa,

$$r_i = r_d = 2k_d f[I_2] + r_{i, \text{Termal}} \quad (2.3)$$

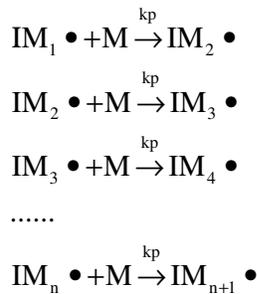
### 2.3.2.2. Çoğalma basamağı

Reaksiyonun ilerlemesi sırasında monomer zinciri aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi Baş-Kuyruk, Baş-Baş veya Kuyruk-Kuyruk birleşmesiyle ilerleyebilir. Her iki tip zincir içerisinde rastlantısal olarak tekrarlanabilir.



Şekil 2.7. Radikallerin monomere katılma katılma reaksiyonu

Monomer radikaline diğer monomerlerin katılması aşamasıdır. Bu reaksiyonlardaki hız sabitinin değeri, pek çok kimyasal reaksiyon hız sabitine göre oldukça fazladır.



Büyüyen bir aktif zincirin ortalama ömrü çok kısadır. Bin monomer içeren bir zincir  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  saniyede oluşur (Akar, 1981). Çoğalma basamağına ait kinetik eşitlik;

$$r_p = k_p[M][R\bullet] \quad (2.4)$$

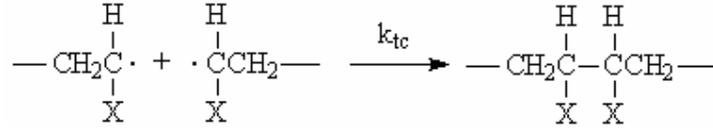
Buradaki  $[R\bullet]$  terimi ortamdaki her tür radikalin konsantrasyonudur.

### 2.3.2.3. Sonlanma basamağı

Radikallerin ortadan kalkma aşaması ise, sonlanma basamağı olarak adlandırılır. Sonlanma için iki olası yol söz konusu olabilir (Baysal, 1994).

#### a) Birleşme ile sonlanma

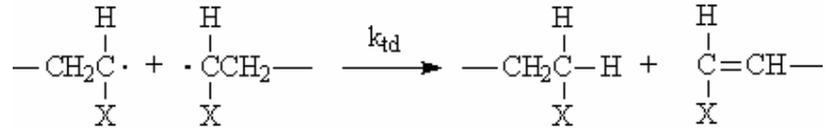
Bu sonlanmada iki zincir birleşerek sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2.8. Birleşme ile sonlanma reaksiyonu

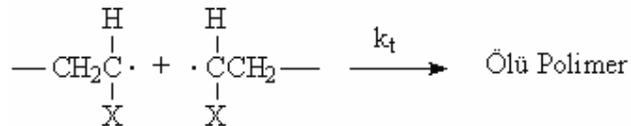
#### b) Orantısız sonlanma

Hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Şekil 2.9. Orantısız sonlanma reaksiyonu

Sonlanma nasıl olursa olsun, sonuçta ölü polimerler meydana gelir.



Şekil 2.10. Radikalik sonlanma reaksiyonu

Sonlanma hızına ( $r_t$ ) ait kinetik eşitlik;

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (2.5)$$

$$r_t = 2k_t[\mathbf{R}\bullet]^2 \quad (2.6)$$

Ortamdaki radikal konsantrasyonu ne kadar fazla olursa, radikal moleküllerin sonlanma hızları o derece fazla olacaktır. Böylece bu oluşacak polimerin mol tartısı radikal konsantrasyonunun artması ile azalır. Kararlı hal koşulu nedenle radikallerin oluşumu ile tükenme hızının değişmeyeceğinden.

$$r_t = r_d = 2k_t[\mathbf{R}\bullet]^2 \quad (2.7)$$

$$r_d = 2k_d f[I_2] \quad (2.8)$$

Reaksiyon ortamındaki radikal konsantrasyonu için;

$$[\mathbf{R}\bullet] = \sqrt{\frac{2k_d f[I_2]}{2k_t}} \quad (2.9)$$

$$r_p = k_p[M][\mathbf{R}\bullet] \quad (2.10)$$

$$r_p = k_p \sqrt{\frac{k_d f}{k_t}} [I_2]^{1/2} [M] \quad (2.11)$$

Polimerizasyon hız sabiti K;

$$K = k_p \sqrt{\frac{k_d f}{k_t}} \quad (2.12)$$

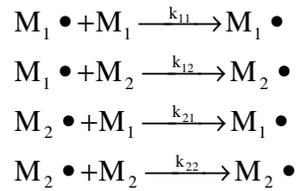
Çoğalma basamağına ait hız ifadesi;

$$r_p = K[I_2]^2[M] \quad (2.13)$$

#### 2.4. Kopolimerizasyon

İki veya daha fazla monomer birlikte polimerleştiğinde kompleks bir polimer oluşur. Kopolimerlerin fiziksel özellikleri homopolimerlerden farklıdır ve bu farkın ölçüsü kopolimerin bileşimine bağlıdır. Kopolimerizasyon teknolojik bakımdan büyük önem taşır. Polimer kimyacı, istenilen özelliklerdeki bir polimerik ürünü daha geniş bir hareket serbestliği içinde tasarlayıp hazırlayabilir. Çünkü kopolimere giren monomerlerin çeşitleri ile göreceli miktarlarının değiştirilebilmesi, hemen hemen sınırsız sayıda farklı özellikteki polimerlerin yapılması olanağını getirmektedir (Baysal, 1994).

Polimerizasyon ortamında birden fazla monomer bulunduğu zaman homopolimer yanında kopolimerde meydana gelir. Kopolimerizasyonun mekanizması homopolimerizasyonunkine benzer fakat çeşitli monomerlerin reaktifliklerinin monomerden, monomere göre çok değiştiği hesaba katılmalıdır.  $M_1 \bullet$  ve  $M_2 \bullet$  radikalleri aşağıdaki şekillerde reaksiyon verebilir.



$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ ve } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Genel olarak bu iki oranın farklı olacağını söylenebilir. Çünkü kullanılan monomerler reaktiflikleri farklıdır.  $r_1$  ve  $r_2$  terimleri monomer reaktiflik oranları olarak adlandırılır ve göreceli olarak monomerlerin homopolimerize veya

kopolimerize olma eğilimlerini verir. Eğer  $r_1 > 1$  ise  $M_1$  homopolimerize olma eğiliminde,  $r_1 < 1$  ise kopolimerize olmayı tercih eder.

Monomerlerin diziliş sırasına göre dört tür kopolimer elde edilebilir. Reaksiyon ortamında A ve B iki ayrı cins monomer olsun.

1) İki ayrı cins monomerin zincir boyunca dağınık sıralanmasıyla oluşmuş kopolimer



2) A ve B monomerlerin, polimer zinciri boyunca ardarda sıralanarak oluşturduğu polimerler:



3) A monomerinden oluşmuş polimer bloklarının B monomerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlanmasıyla meydana gelen blok polimerler.



4) A monomerlerinden oluşan makromolekül zincirine, B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılmasıyla elde edilen dallı kopolimerler.



### 2.4.1. Kopolimerizasyon çeşitleri

#### 2.4.1.1. İdeal kopolimerizasyon

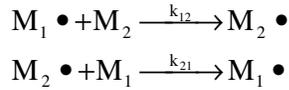
Bir kopolimerizasyon sisteminde, büyümekte olan  $M_1 \bullet$  ve  $M_2 \bullet$  radikal türlerinin iki monomerden birini veya öbürünü katmak için aynı ilgiyi göstermeleri halinde ideal kopolimerler elde edilir. Burada

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}}, \quad r_1 = \frac{1}{r_2}$$

Bu sistemde, büyümekte olan zincirin sonundaki grubun katma hızına bir etkisi bulunmaz. Bu nedenle, farklı monomer birimleri kopolimer zinciri boyunca, başlangıç bileşimine ve iki monomerin göreceli reaktifliğine bağlı olarak rastgele sıralanırlar. İdeal kopolimerizasyona örnek olarak stiren ve 2-viniltiofen monomerlerinden oluşan bir kopolimerizasyon karışımı hemen hemen ideal bir sistemdir ( $r_1=0.35$  ve  $r_2=3.10$ ,  $r_1.r_2=1.09$ ).

#### 2.4.1.2. Seçenekli kopolimerizasyon

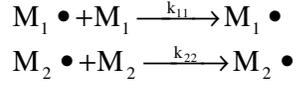
Seçenekli kopolimerizasyonda, büyümekte olan her radikal özellikle öbür monomerle reaksiyon vermek ister. Kopolimer içinde monomerler düzgün bir biçimde seçenekli olarak sıralanırlar. Seçenekli kopolimerizasyondaki monomerlerin reaktiflik oranları arasında  $r_1=r_2=0$ ,  $r_1.r_2=0$  ilişkisi vardır. Çoğu kopolimerlerde reaktiflik parametreleri  $0 < r_1.r_2 < 1$  arasında yer alır.  $r_1.r_2$  çarpımı sifıra yaklaştıkça seçenekli, bire yaklaştıkça ideal polimer oluşturma eğilimini gösterir.  $r_1.r_2$  çarpımının küçülmesi ile seçenekli kopolimere yaklaşıldığı ve bunun sonucu olarakta monomer bileşiminin giderek daha fazlasının her iki bileşiminide içeren kopolimer verdiği görülmüştür. Monomerden birinin reaktifliği öbüründen çok daha büyükse, ilk önce oluşan kopolimer başlıca reaktifliği büyük monomeri içerir. Polimerizasyon ilerledikçe bu monomer harcanacağı için daha sonra, oluşan kopolimerde reaktifliği düşük olan monomerin fazlası bulunur.



Burada reaksiyon hız sabitleri arasında  $k_{12} \gg k_{11}$ ,  $k_{21} \gg k_{22}$  ilişkisi vardır. Böylece  $M_1$  ve  $M_2$  temel moleküllerinin arka arkaya sıralandığı, bir makromolekül oluşur. Seçenekli kopolimerizasyona örnek olarak stiren ve dietil fumarat monomerlerinin karışımı için hesaplanan monomer reaktivite oranları ( $r_1=0.30$  ve  $r_2=0.07$ ,  $r_1.r_2 = 0.021$ ).

### 2.4.1.3. Blok kopolimerizasyonu

Bu kopolimerizasyonda monomer reaktivite oranları arasında  $r_1 r_2 > 1$  bağıntısı vardır. Blok kopolimerizasyonuna ender rastlanır. Eğer  $r_1$  ve  $r_2$  birden çok büyükse her iki monomer, aynı zamanda homopolimer vererek polimerleşir.



Buna göre  $M_1$  monomeri  $M_1 \bullet$  radikali ile  $M_2$  monomeri  $M_2 \bullet$  radikali ile birleşerek, yalnız  $M_1$  ve  $M_2$  temel moleküllerinden oluşan bir blok kopolimeri elde edilir. Blok kopolimerde reaksiyon hız sabitleri arasında  $k_{11} \gg k_{12}$  ve  $k_{22} \gg k_{21}$  ilişkisi vardır.

Reaktivite oranlarının hesaplanması sonucu bulunan  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri şu şekilde kıyaslanır.

1)  $r_1 = r_2$  hali

$k_{11} = k_{12} = k_{22} = k_{21}$  olduğundan, polimerdeki  $M_1$  ve  $M_2$ 'nin sıralanışı istatistiksel olmakla beraber, oranları bunların başlangıçtaki oranlarına eşittir. Bu şekilde ideal veya gelişigüzel kopolimer elde edilir.

2)  $r_1 < 1$  ve  $r_2 < 1$  hali

$k_{11} < k_{12}$  ve  $k_{22} < k_{21}$  olduğundan, her büyüyen uç son grubundakinden farklı bir monomerle birleşmeye çalışır.  $r_1$  ve  $r_2$  birden ne kadar küçük ise  $M_1$  ve  $M_2$ 'nin polimerdeki dizilişi o kadar düzenli olur. Böylece "alternatif" kopolimerler oluşur.

3)  $r_1 > 1$  ve  $r_2 > 1$  hali

Bu durumda  $k_{11} > k_{12}$  ve  $k_{22} > k_{21}$  olduğundan, aynı monomerlerin ardarda katılmasıyla zincir büyür. Bunun sonucu "blok kopolimerler" elde edilir.

4)  $r_1 < 1$  ve  $r_2 = 0$  hali

Bu durumda  $M_1$  monomeri bulunduğu sürece kopolimer oluşur.  $M_1$  bitince tepkime durur. Bu hal için kopolimer eşitliği:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad (2.14)$$

Bu noktada kopolimerdeki monomerlerin oranı, başlangıçtaki monomerlerin oranına eşit olur. Buna "azeotropik bileşim" denir. Bunun dışındaki noktalarda bir monomer diğerine kıyasla daha çabuk azaldığından, ortamdaki monomer derişimleri devamlı değişir. Bu nedenle polimerdeki monomerlerin oranları ve sıralanışı da değişir.

## 2.5. Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplama Yöntemleri

Değişik monomer bileşimlerinden düşük dönüşümlü (pratikte %15 kadar dönüşümlü kabul edilmektedir) kopolimerler hazırlanarak reaktiflik oranları tayin edilebilir (Erol, 1997). İki monomer kopolimerize olurken her bir monomerin zincire bağlanma eğilimi farklı olabilir. Bunun nedeni kullanılan monomerlerin farklı aktivitelere sahip olmalarındandır. Genel olarak iyi kopolimerleşme olması için monomerlerin aktiflikleri birbirine yakın olmalıdır (Akar, 1981).

Reaktiflik parametrelerinin ( $r_1$  ve  $r_2$ ) deneysel olarak belirlenebilmesi için monomerlerin çeşitli oranlardaki başlangıç karışımları hazırlanarak düşük dönüşümlü kopolimerizasyona uğrattılır. Elde edilen kopolimerler analiz edilir. Elementel analiz reaktif grupların belirlenmesini kapsayan kimyasal analiz, radyoaktif izleme tekniği, fiziksel ölçmeler, UV, IR ve NMR gibi spektroskopik yöntemlerle kopolimer içindeki monomerlerin bileşim oranı tespit edilir. Reaktiflik oranları değişik yöntemlerle tayin edilir.

### 2.5.1. Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi

Değişik monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlü (%15) kopolimerler hazırlanır. Kopolimer bileşimindeki monomer oranları belirlenir. Burada Kelen-Tüdös parametreleri;

$M_1$ : Başlangıç monomer karışımı içindeki birinci monomerin mol sayısı.

$M_2$ : Başlangıç monomer karışımı içindeki ikinci monomerin mol sayısı.

$m_1$ : Kopolimer bileşimindeki birinci monomerin mol sayısı

$m_2$ : Kopolimer bileşimindeki ikinci monomerin mol sayısı olmak üzere.

Monomer reaktivlik oranları Kelen-Tüdos yönteminde şu formüller yardımıyla hesaplanır.

$$\left. \begin{aligned} f &= \frac{m_1}{m_2}, & F &= \frac{M_1}{M_2}, & H &= \frac{F^2}{f}, & G &= \frac{F(f-1)}{f} \\ \alpha &= \sqrt{H_{MAX} \cdot H_{MIN}}, & \varepsilon &= \frac{H}{H+\alpha}, & \eta &= \frac{G}{H+\alpha} \end{aligned} \right\} \quad (2.15)$$

$\eta$  değerine karşı  $\varepsilon$  değeri grafiğe geçirilirse (2.16) ifadesine göre bir doğru elde edilir.

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \cdot \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha} \quad (2.16)$$

Bu doğrunun eğimi  $\left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)$  ve koordinat eksenleri kesen nokta  $\left(-\frac{r_2}{\alpha}\right)$  verecektir.

Bu veriler kullanılarak  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri hesaplanır.

### 2.5.2. Fineman-Ross(F-R) yöntemi

Kelen-Tüdos parametreleri için hesaplanan G ve H değerlerinin grafiğe geçirilirse (2.17) ifadesine göre bir doğru denklemi elde edilir. Bu doğrunun eğimi  $r_1$ , koordinat eksenleri kesen nokta ise  $r_2$ 'yi verir.

$$G = H \cdot r_1 - r_2 \quad (2.17)$$

### 2.5.3. Inverted Fineman-Ross yöntemi

Kelen-Tüdos parametreleri kullanılarak,  $(G/F)$  değerlerine karşı,  $(1/F)$  değerleri grafiği çizilirse (2.18) ifadesine bir doğru denklemi elde edilir. Bu grafiğin eğimi  $-r_2$  koordinat eksenlerini kesen nokta  $r_1$  verir (Baysal,1994).

$$\frac{G}{F} = -r_2 \left( \frac{1}{F} \right) + r_1 \quad (2.18)$$

## 2.6. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı

Küçük moleküllü maddeler ve monomerlerin molekül ağırlıkları, tam ve kesin olarak bilinir. Aynı bir maddenin bütün molekülleri aynı molekül ağırlığına sahiptir. Örneğin, bir stiren şişesi içindeki bütün stiren moleküllerinin ağırlığı 104 g/mol dür. Fakat stiren polimerleştiğinde polistiren moleküllerinin ağırlıkları birbirine eşit değildir. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlıkları ortalama olarak verilir. Molekül ağırlığı tayininde temel alınan özelliğe göre ortalama molekül ağırlıkları vardır (Baysal, 1994; Akar, 1981). Bunlardan başlıcaları şunlardır:

Sayıcı ortalama molekül ağırlığı ( $\overline{M}_n$ ), son grup analizleri ve seyreltik çözelti özelliklerinden faydalanılarak bulunur.  $N_x$ : Ağırlığı  $M_x$  olan moleküllerin sayısı,  $M_x$ ; herbir molekülün molekül ağırlığı olmak üzere sayıcı ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_x \cdot M_x}{\sum N_x} \quad (2.19)$$

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $\overline{M}_w$ ), ışık saçılması yöntemi ile bulunan molekül ağırlığıdır. Sayıcı ortalama molekül ağırlığına benzer şekilde ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_x \cdot M_x^2}{\sum N_x \cdot M_x} \quad (2.20)$$

Viskozite ortalama molekül ağırlığı ( $\overline{M}_v$ ), viskozite ölçümü ile bulunan molekül ağırlığıdır.  $a$ : sıcaklık, polimer ve çözücüye bağlı olarak değişen bir sabit olmak üzere viskozite ortalama molekül ağırlığı, aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\overline{M}_v = \left[ \frac{\sum N_x \cdot M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (2.21)$$

## 2.7. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları  $T_g$  ve kristal erime sıcaklıkları  $T_m$  bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem  $T_g$  hem de  $T_m$ ' in altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima  $T_g$ 'nin üzerinde  $T_m$ 'in altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı  $T_m$ 'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı  $T_g$ 'de ise katı halden elastik hale geçiş olur.

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Gerek  $T_g$  gerekse  $T_m$ 'in belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

### 2.7.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Kararlı çevre şartlarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden ibarettir. Bunlardan biri incelenen örneğe, diğeri referans maddeye aittir. Örnek ve referans kalorimetrelerin ısıtıcıları elektrik güç ilavesi ile yaklaşık aynı programlanmış sıcaklıkta sabit tutulur. İki kalorimetreye bağlanmış güçler arasındaki fark, örnekdeki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder.

### 2.7.2. Termogravimetrik metod (TGA)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır.

Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna dinamik termogravimetri; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

### **2.7.3. Diferansiyel termal analiz (DTA)**

Bu metotta, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. DTA ölçümlerinde katı ve sıvı örnekler kullanılabilir.

### 3. OKSİM ESTERLERİ VE METARİLAT POLİMERLERİ

#### 3.1. OKSİMLER

Oksimler, oksi ve imin kelimelerinin türetilmesiyle meydana gelmiş olan bir gruptur. Oksim grubu OH grupları nedeniyle zayıf asidik, C=N grupları nedeniyle ise zayıf bazik karaktere sahip amfoter maddelerdir. Oksimlerde -OH grubunun C=N etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır. C=N grubu etrafında dönme zorluğu nedeniyle de bu izomerlerin ayrı ayrı izolasyonu mümkün olmaktadır. Bu amfoter özellikteki maddeler mineral asitlerde ve kuvvetli bazların seyreltik çözeltilerinde çözünürler. Genellikle oksimler renksiz, orta derecelerde eriyen maddelerdir. Sudaki çözünürlükleri çok azdır ve oldukça kararlı maddelerdir. Ancak uzun süre ışık ve havadan korunmadıkları zaman bazı bozulmalar sonucu ana karbonil bileşiği ve azotlu organik maddeler meydana gelebilir. Ayrıca kuvvetli ısıtılarda da bozunmaya uğrar. Örneğin benzofenon oksim, ısı ile bozunduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır.

Vic-dioksimler, yumuşak asidik hidroksi grupları ve hafif bazik azometin (imin) gruplarının varlığından dolayı amfoterik liganlar olup, merkezlerinde Kobalt (II), Kobalt (III), Paladyum (II), Bakır (II) ve Nikel (II) gibi geçiş metalleri olan atomlar kare düzlem, kare piramit ve oktahedral geometrik yapıdaki bileşikler meydana getirirler. Molekül içi hidrojen bağları ile kararlı hale gelmiş olan bu bileşiklerin yarı iletken özelliklerinden faydalanılabilir. Son zamanlarda manyetik etkileşimleri incelemek amacıyla, iki hidrojen köprüsüyle süstitue olmuş metal komplekslerin çok çekirdekli bileşikler elde edilmiştir.

Vic-dioksimler ve bunların türevlerinin meydana getirdiği ligandlar çok önemli bir sınıf olup, geçiş metalleri ile kompleksler oluştururlar. Bazı oksimlerden organik, analitik, inorganik, biyokimya ve endüstri kimyasında değişik amaçlar için genişçe yararlanılmaktadır. Geçiş metaller ile oksimlerin meydana getirmiş olduğu bileşikler ilk olarak Tschugaev tarafından 1907 yılında hazırlanmış olup, günümüze kadar bir çok bileşik yapılmıştır.

Dioksim ligandları ile geçiş metal komplekslerinin kimyası iyi çalışılmakta ve bir çok incelemenin de konusu olmaktadır. Visinal dioksimler örneğin; B<sub>12</sub> vitaminin indirgenme bio işlevini gören bir model bileşik olarak epeyce ilgi çekmektedir. MN<sub>4</sub> şeklinde bir çekirdek yapıda olan koordinasyon bileşiklerinin öneminden dolayı vic-dioksim kompleksleri fazlaca incelenmektedir. Diamino glioksimlerin kristal yapıları 1889 yılında bilinmesine rağmen ancak 1963 yılında tanımlanabilmiştir. Geçiş metalleriyle kombine olan polimerik maddelere ilginin arttığı apaçıktır. Polimerik metal kompleksleri ilginç ve önemli karakteristik özellikler gösterir. Özellikle kataliz, yarı-iletkenler, ısıya dayanıklı maddeler ve gaz ayırıcıları alanlarında çok çalışılmaktadır.

Vic-dioksimlerle günümüze kadar simetrik iki substitüentli ve tek substitüentli glioksimler üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Özellikle tek substitüentli glioksimler üzerinde bir çok çalışma başarıyla gerçekleşmiştir. Vic-dioksimlerin bu yer değiştirme şekli bileşiklerin ve onların komplekslerinin çözünürlüğünü, yapısını ve kararlılığını etkiler.

Birçok visinal dioksim; anti-kloroglioksim, anti-klorofenilglioksim ve anti-dikloroglioksim ile bunlara karşılık gelen aminlerin reaksiyonu ile N,N veya N,O yerlerinden koordine olarak sentezlenebilir. Oksimler genellikle heterosikliklerin bir türü için çok yönlü bileşikler olarak bilinirler. Pek çok halkalı yapıları içeren oksimler literatürde çokça rastlanılır.

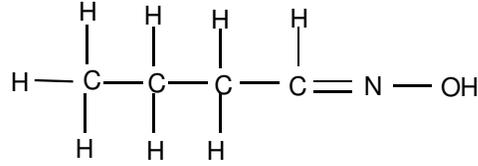
Oksim liganlarının değişik geometrileri ve substituentlerindeki düzen nedeniyle bu ligandlar üzerinde genişçe çalışılmaktadır. Ayrıca oksimler analitiksel belirteç görevi ile birlikte, kimyasal işlemlerde de katalizör olarak da kullanılır. Bununla birlikte dioksim ligandları geçiş metal ve başka iyonlar için başarılı bir sıralayıcı madde özelliğine de sahiptir.

Visinal dioksim metal kompleksleri, koordinasyon kimyasının ilk çalışma alanı olup, geçmiş yüzyıl boyunca geniş bir şekilde üzerinde araştırmalar yapılmıştır. O zamandan günümüze bir çok makrosiklik ve BF<sub>2</sub><sup>+</sup>-köprü oksimler

sentezlenmiştir. Son zamanlarda metal içeren oksim kompleksleri tıpta kullanılmasıyla birlikte, Teknesyum(V) ve Bakır(II)'nin oksimlerle oluşturduğu kompleksler yaygın olarak beyinsel ve iç kalp zarını görüntüleyen madde olarak da kullanılır.

### 3.1.1. Oksimlerin Adlandırılması

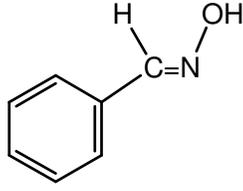
“Oksim” ismi, oksi-imin isminin kısaltılmasıyla elde edilir. Eskiden kolaylık sağlamak amacıyla bazı aldehit ve ketonlardan meydana gelen oksimler bu aldehit ve ketonların isimlerinin sonuna “oksım” kelimesi eklenerek isimlendiriliyordu. Örneğin n-bütüldoksım Şekil 3.1.'de gösterilmektedir.



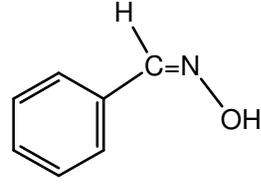
Şekil 3.1. n-bütüldoksım

Oksimler, aldehit veya keton gruplarındaki oksijenin yer değiştirmesi ile aldehit veya ketonlardan oluşur. Oksim grubu doğada amfiprotik karakterde bulunur. Oksimlerde -OH grubunun C=N etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır. C=N grubu etrafında dönme zorluğu nedeniyle de bu izomerlerin ayrı ayrı izolasyonu mümkün olmaktadır. Organik kimyada geometrik izomeri terimolojisinde kullanılan *cis* ve *trans* terimleri mono oksimlerde *sin* ve *anti* olarak verilmektedir.

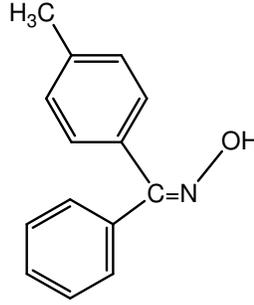
Bu durumda aldoksimlerde *syn*- formunda, H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurlar. Bu iki grup, ters taraflarda bulunduğu konfigurasyon *anti* formundadır. Şekil 3.2.'de *syn*-, Şekil 3.3.'de *anti*-benzaldoksım gösterilmektedir. Keton türevleri ve ketoksım grupları bulunan maddelerde ise bu ekler, referans olarak kullanılan süstitüentlerin yerine göre seçilir. Şekil 3.4.'de *syn*-p-tolilfenil ketoksım veya *anti*-fenil-p-tolil ketoksımı belirtmektedir.



Şekil 3.2. *Syn*-benzaldoksım

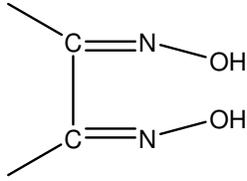


Şekil 3.3. *Anti*-benzaldoksım

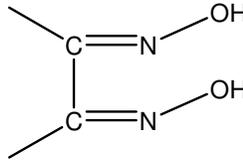


Şekil 3.4. *syn*-*p*-tolilfenil ketoksım veya *anti*-fenil-*p*-tolil ketoksım

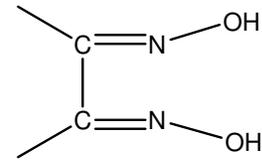
$\alpha$ -dioksımlerde ise bu ekler, OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak değişmektedir (Şekil 3.5., Şekil 3.6. ve Şekil 3.7.).



Şekil 3.5. *Syn*-



Şekil 3.6. *Amphi*-



Şekil 3.7. *Anti*-

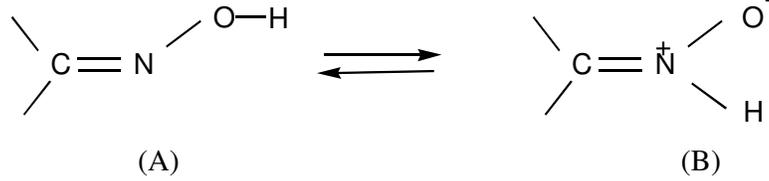
Genellikle oksım konfigürasyonlarında *anti*-formu, *amfi*-formuna nazaran daha düşük enerjili, yani daha kararlıdır. Aromatik aldehit ve ketoksımlerin geometrik izomerleri izole edildiğinde birbirine dönüşebildikleri görölür. Oksım stereoizomerlerinin birbirine dönüşümü tuz teşkilinden sonra olur. *Amphi* ve *syn* formları HCl ile reaksiyona girerek hidroklorür oluşumunu takiben *anti*-formuna dönüşebilmektedirler.

Çeşitli makrosiklik halka içeren çok sayıdaki *vic*-dioksım bileşiklerinde genellikle en kararlı form olan *anti*-formu izole edilebilmiştir. *Anti*-formlarda erime noktaları, *amphi*- ve *syn*- formlarına göre daha yüksektir. Örneğin;

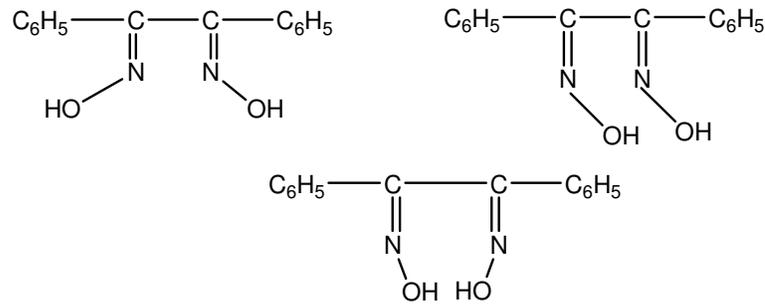
benzildioksimin erime noktaları incelendiğinde *anti*-benzildioksim için 273 °C, *syn*-benzildioksim için 206 °C ve *amphi*-benzildioksim için 166 °C olarak bulunmuştur. Karbon atomuna asimetrik grubların bağlanması ile oluşan geometrik izomerizasyon oksimlerin farklı asidik karakter göstermelerine de neden olur. Örneğin; *anti*-formlar, *amphi*-formlara göre daha asidiktir.

### 3.1.2. Oksimlerin Geometrik İzomerleri

Oksimler, şekilde görüldüğü gibi A ve B ile gösterilen iki yapı arasında denge oluşturan bileşiklerdir.



O-H bağı varlığında dimetilglioksim üzerinde yapılan X-ray difraksiyon çalışması Şekil B'nin lehine gerçekleşmiştir. Oksimler katı halde hidrojen bağları ile bir arada tutulurlar. Oksimlerdeki izomeri ilk defa Werner tarafından tanımlanmıştır. Monooksimlerde iki izomeri, dioksimlerde üç izomeri vardır. Benzil dioksimin stereoizomeri için bu özellik Şekil 3.8'da gösterilmiştir.



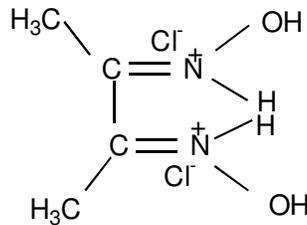
Şekil 3.8. Benzildioksimin Stereoizomerleri

İzomerler kromatografik veya spektroskopik yöntemlerle belirlenebilirler. Toul, Soules ve arkadaşları tarafından benzil- $\alpha$ -monoksim, furilmonoksim, furildioksim ve bunların izomerlerinin DMG içindeki dimetilmonoksimin ayrılmasında ve bu yapıların aydınlatılmasında TLC (ince tabaka kromatografisi) başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Böylece 2,2-di-pridiloksimlerin'in çeşitli izomerlerini ayırmış ve aydınlatmışlardır. Stereo izomerlerinin birbirine dönüşümü ile ilgili literatürde rastlanan en önemli husus, farklı geometrik izomerizasyonun tuz oluşumundan sonra meydana geldiğidir. *Syn*- ve *amphi*-izomerleri HCl ile reaksiyona girerek *anti*- izomerlerinin hidroklorürlerini oluştururlar.

### 3.1.3. Oksimlerin Özellikleri

Oksimler çoğunlukla renksiz olup, orta derecede eriyen katı maddelerdir. Suda bir dereceye kadar çözünürler. Oksimler içerisinde sadece molekül ağırlıkları küçük olanlar uçucudur.

Zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH'de çözünürler ve H<sub>2</sub>O ile çökerler.  $\alpha$ -Dioksimler sulu çözeltilerinde asidik özellik gösterirler. Glioksimde pKa = 10,7 olup, sulu çözeltide asidik özellik gösterirler. Amid oksimlerde, molekülün bazikliği hafifçe artmasına rağmen, bu oksimler de amfoterdir. Oksimler, çift bağdan dolayı çok zayıf bazik özellik gösterirler. Hidroksil grubu amin grubundan 10 kat daha az baziktir. Oksimlerin çoğu konsantre mineral asit çözeltilerinde çözünürler. Fakat çoğu durumlarda su ile seyreltilmekle çökerler ve böylece kristal halde hidroklorür tuzları izole edilebilir. Şekil 3.9'de DMG'nin HCl ile oluşturduğu "dimetilglioksim hidroklorür tuzu" gösterilmektedir.



Şekil 3.9. Dimetilglioksimin Hidroklorür Tuzu

Oksimlerin IR spektrumlarında; 3600-3400  $\text{cm}^{-1}$ 'de O-H gerilimi, 1600-1665  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=N gerilme absorpsiyonu, 940-885  $\text{cm}^{-1}$ 'de N-O gerilme absorpsiyon bandları görülür.

Vic-dioksimlerde O-H gruplarının birbirlerine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. O-H gerilme titreşimleri, *anti*- formundaki oksimlerde *amphi*- formundaki oksimlere nazaran daha yüksek frekansta bulunur. Klorogliksim, diklorogliksimler ve *p*-tolilklorogliksim ve metal kompleksleri, yüzyıla yaklaşan bir süredir ilgi odağı olmuştur. Gerek bazı komplekslerin biyolojik sistemlerle olan ilişkisi, gerekse anti-dioksimlerin analitik amaçla kullanılabilirliği ilginin canlı kalışının sebepleridir.

Dimetilgliksimin B<sub>12</sub> vitamini için bir model bileşik olarak kullanılabilceği anlaşıldıktan sonra vic-dioksimlere olan ilgi önemli ölçüde artmıştır. Bu oksimin Co(III) kompleksi ilk defa 1907 yılında Tschugaev tarafından izole edilmiş, daha sonra yapılan çalışmalarda oktahedral yapıdaki bu komplekslerin dimetilgliksim molekülündeki dört azot ile birlikte eksenel doğrultuda bir ligand (piridin, trifenil, fosfin vs.) ve bir halojen ile koordinasyon bağı oluşturduğu anlaşılmıştır.

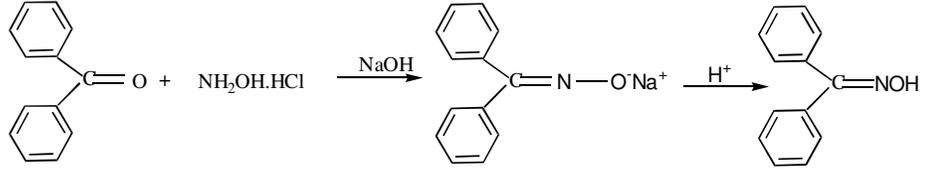
Farklı donör grupların monoksim, *vic*-dioksim, amino gliksim, *p*-tolilgliksim ve fenil gliksimler üzerindeki etkileri incelemek amacıyla değişik ligandlar sentezlenmiş ve bunların metal kompleksleri izole edilmiştir.

### 3.1.4. Oksimlerin Eldesi

#### 3.1.4.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

Eskiden beri oksimler, bu yolla elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü şekilde gerçekleştirilir. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Oksim

oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği büyük önem taşır. Reaksiyon hızının çözelti pH'ına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, nötral noktaya yakın bir yerde hızın maksimum olduğu gözlenir. Hidroksilamin hidroklorüre uygun bir bazın ilavesi tampon etkisi yaratır.



Şekil 3.10. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonları

### 3.1.4.2. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

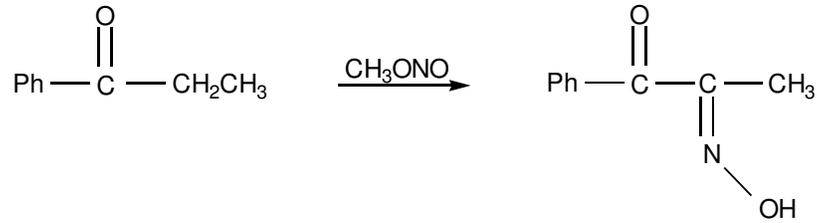
Oksimler, ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler.



Şekil 3.11. Ketiminlerden Oksim Eldesi

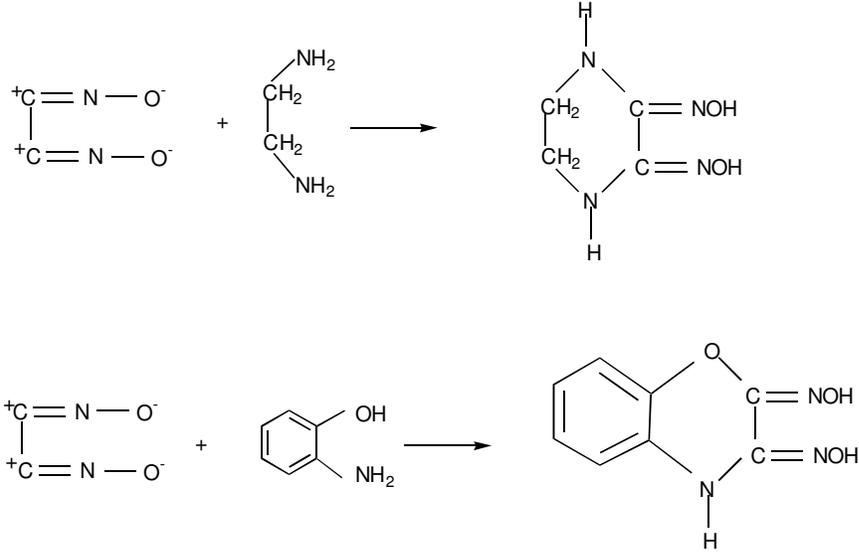
### 3.1.4.3. Nitrolama Yöntemiyle

Şekil 3.12.'de gösterilen bu yolla ketonlardan  $\alpha$ -ketoksim'lerin hazırlanması mümkündür. Reaksiyonda aktif metilen gruplarına ihtiyaç duyulur.



Şekil 3.12. Nitrolama yöntemiyle oksim eldesi





Şekil 3.14. Siyanojen-di-N-oksit ile oksim eldesi

Bu reaksiyonlar diklorglioksimin metilen klorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonunun 0 °C'nin altında 1 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ile reaksiyonundan elde edilen disiyan-di-N-oksit çözeltisinin -10 °C'de söz konusu maddelere katılması ile gerçekleştirilmektedir.

### 3.1.5. Oksimlerin Kullanım Yerleri

Oksimler, aldehit ve ketonlar ile hidroksilaminlerin kondenzasyon ürünleridir. Tarımda, eczacılıkta, yakıt sanayinde ve birçok alanlarda hem son ürün, hem de ara ürün olarak kullanılmaktadır.

Oksim bileşikleri, şelat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özellikleri yanında fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda gösterdikleri olağanüstü etkileri sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen teknolojiye bağlı olarak yeni kullanım alanları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; anti-oksidant ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, boyar maddelerde ara ürün olarak, değerli metallerin geri kazanılmasında, deri ve dokuma sanayinde yumuşaklığı, su geçirmeme özelliğini sağlamada, böcek ilaçlarında, bazı antibiyotik ilaçlarda

(Örneğin, Sefalos Porinler), hormonlarda, fotoğrafçılıkta katkı maddeleri olarak, UV-stabilizatörlerinde, tatlandırıcılarda, parfümlerde vs. kullanılmalarıdır.

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılardaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında anti-tümör etkilerinin vic-dioksim kompleksleri üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın bir çok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerinin vs. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Laboratuvarlardaki kullanımının yanında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılır.

### 3.1.6. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Spektroskopik tekniklerin gelişmesi ile oksimlerin yapısı hakkında daha fazla bilgi sahibi olunmuş, izomerlerin birbirlerine dönüşümleri geniş ölçüde incelenmiştir. X-ışını difraksiyon (kırınım) çalışmaları ile birçok oksimin ve metal komplekslerinin yapıları kesin olarak belirlenmiştir. Ayrıca oksimlerin yapılarını aydınlatmada IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları da geniş ölçüde yardımcı olurlar.

Aldoksimler ve ketoksimler için IR spektroskopisindeki karakteristik bandlar 3300-3130 cm<sup>-1</sup> de  $\nu(\text{OH})$ , 1660-1600 cm<sup>-1</sup> de  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1000-930 cm<sup>-1</sup> de  $\nu(\text{N}-\text{O})$  titreşimlerine aittir. Seyreltik çözelti halinde IR spektrumu alındığında oksimin (O-H) grubuna ait gerilme titreşimleri O-H grubunun serbest olması sebebiyle 3600-3500 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenir. Vic-dioksimlerde (O-H) gruplarının birbirlerine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür (Şekil 3.5, 3.6, 3.7). Örneğin; *anti*-dioksimlerde (OH) grupları birbirlerine zıt doğrultularda yönelmişlerdir ve *amphi*-formundakilere nazaran daha yüksek frekansta bulunmaktadırlar.

Doymuş, konjuge olmayan oksimlerde  $\nu(\text{C}=\text{N})$  bandı 1685-1650  $\text{cm}^{-1}$  de görülürse de vic-dioksimlerde söz konusu band 1600  $\text{cm}^{-1}$  yakınlara kadar kayabilir. *Anti*-glioksimlerde  $\nu(\text{C}=\text{N})$  titreşiminin 1620  $\text{cm}^{-1}$  civarında zayıf bir band olarak görülmesi, merkez simetrik bir yapıya sahip olmalarından ileri gelmektedir.

Vic-dioksimlerde  $\nu(\text{N}-\text{O})$  bandı 970-925  $\text{cm}^{-1}$  arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir. N-O frekansı konjugasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı substitüentlerin niteliğine göre değişir. Örneğin; dimetilglioksimlerde 952  $\text{cm}^{-1}$ , *anti*-klorglioksimlerde 978  $\text{cm}^{-1}$ , *anti*-diklorglioksimlerde 1000  $\text{cm}^{-1}$  dir.

$^1\text{H}$ -NMR spektrumlarında oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymalar, oksim grubuna bağlı substitüentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tespit edilen (OH) kimyasal kaymaları 11.0-10.0 ppm arasında değerler olarak ölçülmüştür.

Vic-dioksimlerde stereoizomerlerin tanınmasında  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. *Anti*-dioksimlerde (O-H) piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amphi*-dioksimlerde (O-H $\cdot$ N) oluşumu nedeniyle protonlardan bir tanesi daha zayıf alana kaymakta, diğeri ise normal yerinde çıkmakta ve böylece iki singlet olarak görülmektedir. Ayrıca simetrik olarak substitue olmamış vic-dioksimlerde (O-H) protonları iki ayrı singlet halinde görülmektedir.

Glioksimler alkol, su gibi çözücülerde 230 nm civarında tek geniş bir band verirler. Bu band çözeltinin pH'ına bağlıdır. Eğer pH=7 den büyükse 230 nm'deki molar absorptivite azalır ve 280 nm'de yeni bir maksimum pik ortaya çıkar. Bu yeni band sulu tampon çözeltilerde glioksim anyonundan ileri gelebilir şeklinde yorumlanmaktadır. Ayrıca *amfi*-kloroglioksim asitle muamele edilirse *anti*-formuna dönüşmektedir.

Oksimlerin *s-cis* formları genellikle aynı dalga boyunda *s-trans* formuna göre daha az intensite gösterirler. Yalnızca metil glioksimler, glioksimlere nazaran daha düşük dalga boylarında absorpsiyon yaparlar.

Alkil sübstitue glioksimler 0,1 N NaOH çözeltisinde oda sıcaklığında dayanıklıdır, fakat bu durum zamana bağlı olarak değişir. *Anti*-kloroglioksim durumunda bu değişiklik küçük bir değişiklikle kendini gösterir. Fakat *amphi* izomer halinde tüm spektrum hemen hemen bütünüyle değişir. 2,5 saat sonunda *anti*-kloroglioksim spektrumuyla aynı hale gelir. 0,1 N NaOH çözeltisindeki *anti*-kloroglioksim zamana bağlı olarak yavaşça azalan bir spektrum verir.

### 3.1.7. Oksimlerin Reaksiyonları

Oksimler, kararlı maddeler olmalarına rağmen ısı ve ışıpta bekletildiklerinde bozunurlar. Işık ve havadan korunsalar bile bozunmalar sonucunda esas karbonil bileşiği ve azotlu inorganik karışım maddeleri meydana gelir.

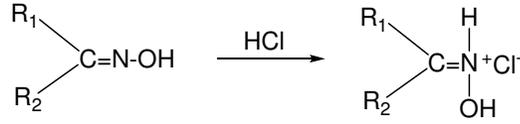
Oksimlerin en bilinen reaksiyonlarından biri Beckman dönüşümüdür. Burada ketoksimler asitler ile etkileştirilerek amide dönüşürler. Beckman çevrilmesinde en çok sülfürik asit, polifosforik asit ve fosfor pentaklorür gibi maddeler reaktif olarak kullanılırlar.

Oksimlerin diğer önemli reaksiyonları ketonlara hidroliz olabilmeleri, amin ve hidroksilamin türevlerine indirgenebilmeleri ile nitro bileşiklerine yükseltgenebilmeleridir. Oksimler çoğu kez heterosiklik bileşiklerin sentezi için başlangıç maddeleri olarak kullanılırlar ve burada oluşan reaksiyonlar doğrudan doğruya çift bağa katılma reaksiyonlarıdır. Oksimlerin diğer bir ilginç reaksiyonu da aminlerle kondenzasyona girerek hidroksilamin eliminasyonu ile bir Schiff bazı oluşturmalarıdır. Bu reaksiyon özellikle aynı molekül üzerinde bulunan bir oksim ve bir amin arasında meydana geldiğinde yeni halka yapıları ortaya

çıkmaktadır. Kuvvetli mineral asitlerle tuz oluştururlar ve bunun sonucunda farklı geometrik izomerleşme gösterirler. Oksimlerin birçok reaksiyonları vardır. Önemli reaksiyonları:

### 3.1.7.1. Oksimlerin mineral asitlerle reaksiyonları

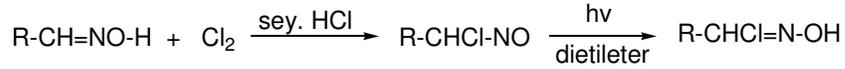
Oksimler kuvvetli mineral asitlerle, tuzlarına dönüşürler. Aynı zamanda izomerik dönüşüm yaparlar, *syn*- ve *amphi*- izomerleri HCl ile *anti*- izomerlerine dönüşür.



Şekil.3.15. Oksimlerin kuvvetli asitlerle tuzlarına dönüşüm reaksiyonu

### 3.1.7.2. Oksimlerin klorlanma reaksiyonları

Aldoksimlerin normal klorlanmasından kloronitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda hidroksamik asit türevleri elde edilir.

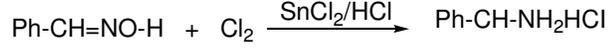


Şekil.3.16. Oksimlerin klorlanma reaksiyonu

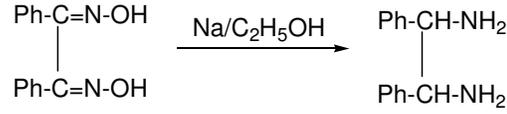
### 3.1.7.3. Oksimlerin farklı reaktiflerle amin, daimin ve ketimlere dönüşü

Oksimler, çeşitli reaktiflerle, imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilirler. *Vic*-dioksimlerde kolayca diaminlere indirgenebilir.

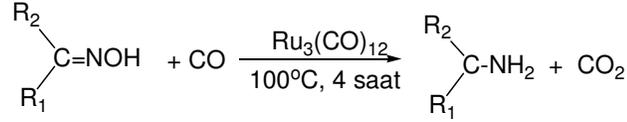
Ayrıca Rutenyum komplekslerinin katalizörlüğünde ketoksim, ketiminlere indirgenir.



Şekil 3.17. Oksimlerin primer amine dönüş reaksiyonu



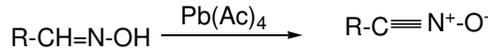
Şekil 3.18. Dioksimlerin diaminlere dönüşüm reaksiyonu



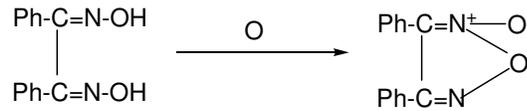
Şekil 3.19. Ketoksimlerin ketiminlere dönüşüm reaksiyonu

#### 3.1.7.4. Oksimlerin oksitlenme reaksiyonları

Aldoksimlerde, C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı, değişik ürünler oluşur. Aldoksimler  $-78^\circ\text{C}$ 'de oksitlendiğinde nitril oksitleri verir. *Vic*-dioksimler ise oksitlendiklerinde furoksanları verirler.



Şekil 3.20. Aldoksimlerin nitriloksitlere dönüşüm reaksiyonu



Şekil 3.21. *Vic*-dioksimlerin oksitlenme reaksiyonu

### 3.1.8. Oksim Bileşikleri üzerine yapılmış olan bazı çalışmalar

Gök; dört aza veya diaza-ditiyo gruplarını içeren bazı liganlar sentezlemiş ve bunların üç çekirdekli komplekslerinin formunu göstermiştir. Gök ve diğer bilim adamları ayrıca dioksim gruplarına bağlı aza bileşiklerine daha az benzeyen bileşikler sentezlemişlerdir. Vic-dioksimlerle geçiş metallerin meydana getirdiği komplekslerin olağanüstü kararlılıkları ve eşsiz elektronik özelliklerinden dolayı yapının düzlemsel olmasına katkı yapar ve buda hidrojen bağları tarafından kararlı kılınmıştır.

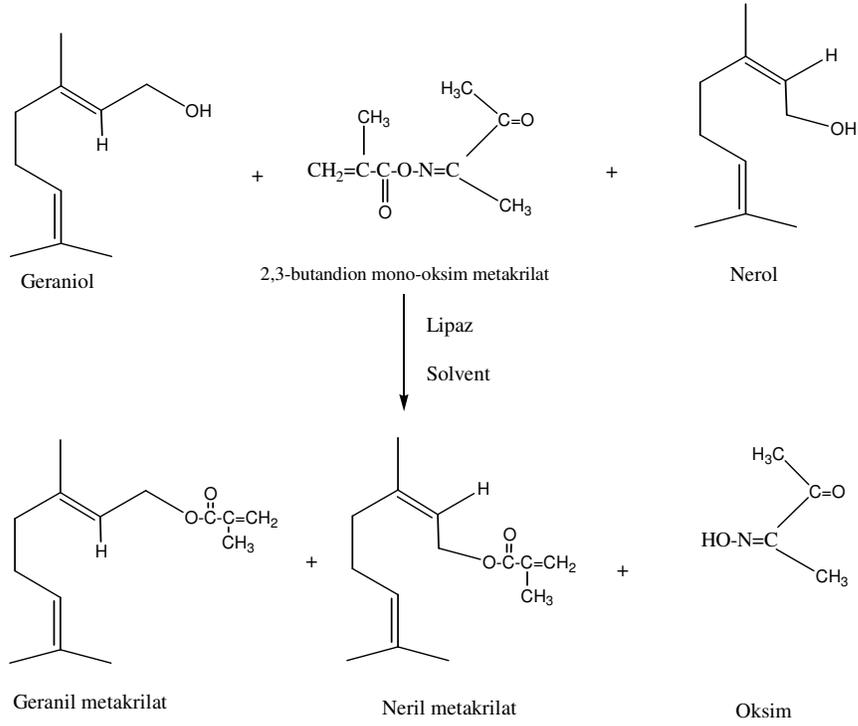
Lees ve arkadaşları, Ni(II) ile mono oksimler olarak koordine olan kinolin-2-aldoksim ve izo-kinolin-3-aldoksimin sentezini ve kompleksleşme karakteristiğini açıklamışlardır. Onlar Infrared (IR) ve yansıma spektra yoluyla bu bileşikler incelemiştir. Mohan ve arkadaşları, bazı başka Ni(II) tuzları ile mono oksim kompleksleri üzerinde çalışmalar yapmışlar ve bu kompleksleri karakterize etmişler. Bouet, üç yeni  $\beta$ -furfuraldoksimler ve bunların Cd(II) ile olan kompleksleri hazırlamış ve bunları da IR ve NMR cihazları ile incelemiştir.

Riggle ve arkadaşları, 1-(2-*pridinil*) etanone oksim ile Ni(II) kompleksinin sentezini ve X-ışınlarının yapıları üzerinde inceleme yapmış ve ayrıca bu komplekslerin Pt(II) kompleksleriyle kıyaslamaları üzerinde çalışmışlardır. Lopez-Garzon ve arkadaşları, Z-2-benziltiyo-4-hidroksiiminometil-1-*p*-metoksifenilimidazol metal komplekslerinin yapıları ve sentezi üzerinde çalışmışlardır.

Dioksim ligandları, bir oksim protununun ayrılması yoluyla nötral dioksimler yada mono anyonik dioksimler metal iyonlara koordine olarak meydana gelirler. Dioksim ligandlarının koordinasyon kimyası, genellikle 3d orbitallerine sahip metal iyonlar üzerinde çalışırken, Rutenyum'un dioksim kimyası üzerinde pek fazla çalışılmamıştır.

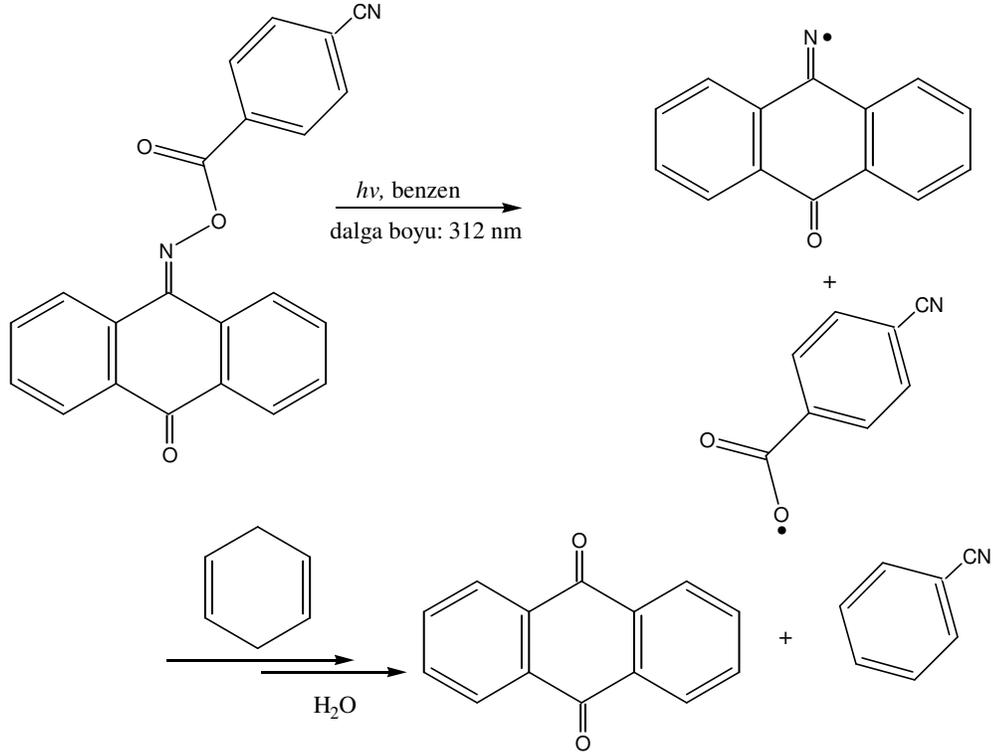
Athawale ve çalışma grubu(2002), oksim ester grubu taşıyan bileşiklerin açıl transfer maddesi olarak kullanılabilirliğini belirlemiştir. Athawale ve

Manjrekar açıl transfer ajanı olarak 2,3-butandion mono-oksım metakrilat bileşimini kullanarak geranil metakrilat ve neril metakrilat maddelerini sentezlemişlerdir.



Şekil 3.22. Geranil ve Neril Metakrilatın sentezinde Oksım esterlerinin açıl transfer maddesi olarak kullanılması

Jih Ru Hwu ve arkadaşları(2003) oksım esteri ihtiva eden bileşik üzerine belirli dalga boyunda(312 nm) Uv ışığı göndererek C=N-O bağının parçalandığı gözlenmiş ve radikal oluşumu sağlanmıştır. Oluşan bu radikallerin DNA çift sarmal yapısında yarıklar oluşturduğu ve DNA yapısını bozduğu tespit edilmiştir.



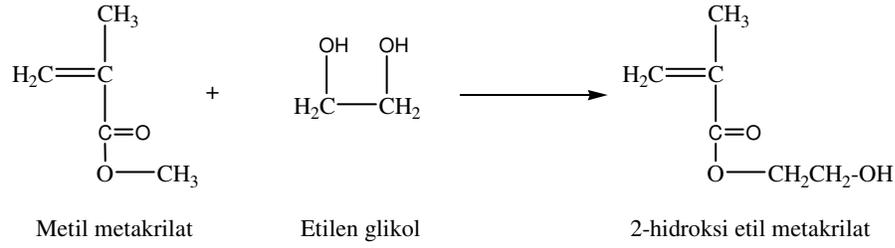
Şekil 3.23. *p*-siyanobenzoil oksim antraquinon bileşiğinin Uv ışığı altında parçalanma reaksiyonu

### 3.2.METAKRİLAT POLİMERLERİ

Metakrilat polimerleri endüstride ve tıp alanında en çok kullanılan polimerlerdir. Özellikle 2-hidroksi etil metakrilat 1936 yılında sentezlendikten sonra günümüze kadar çeşitli özelliklerini içeren 2500' ün üzerinde çalışma yapılmıştır. Bu açıdan sodyum metakrilat, 2-hidroksi etil metakrilat ve türevleri çok önemli ve kullanışlı polimerlerdir.

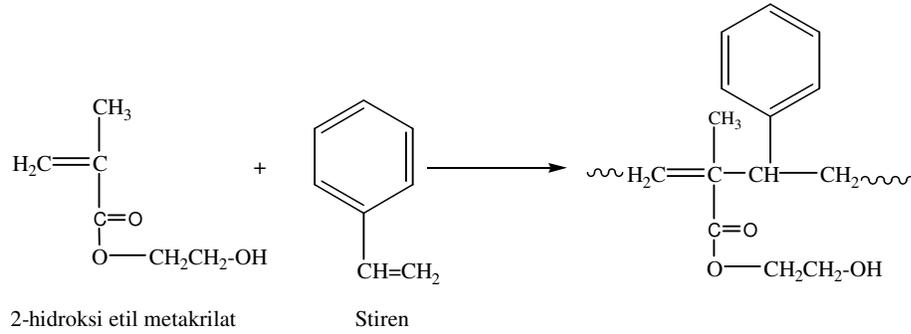
#### 3.2.1. Metakrilat Polimerleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

1936 yılında bir araştırma grubu metil metakrilat ile etilen glikölü etkileştirerek 2-hidroksi etil metakrilatı sentezlediler. Aynı yıl 2-hidroksi etil metakrilat ile bilinen monomerlerin kopolimerleri elde edildi.



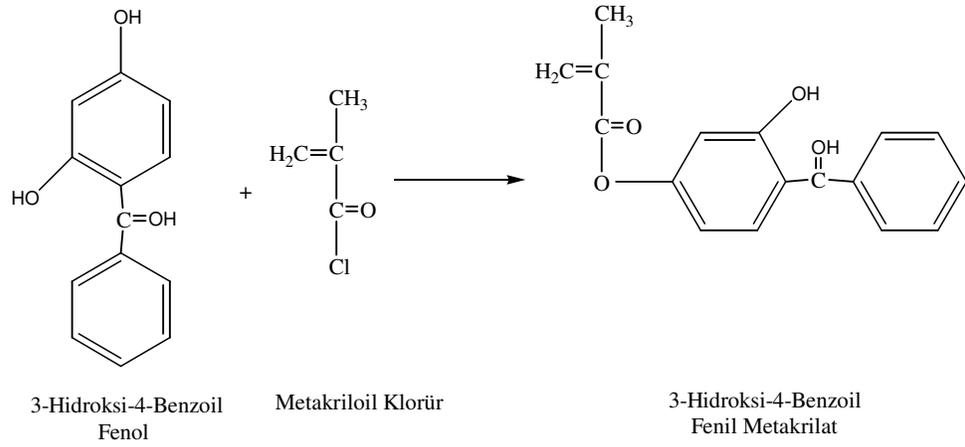
Şekil 3.24. 2-hidroksi etil metakrilat monomerinin sentezi

1964 yılında polimer kimyasında özellikle kopolimerler üzerine yoğun çalışmalar deva etmiştir. Özellikle metakrilatların stiren ve akrilonitril ile kopolimerlerinin değişik yöntemlerle sentezi üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır.

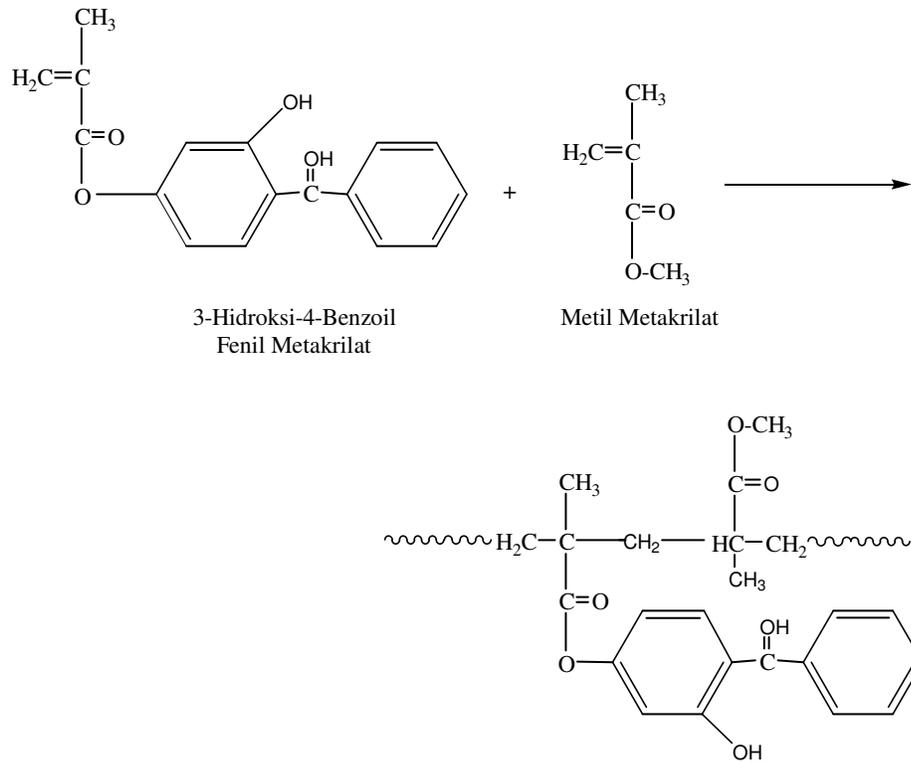


Şekil 3.25. 2-hidroksi etil metakrilatın stirenle kopolimerleşme reaksiyonu

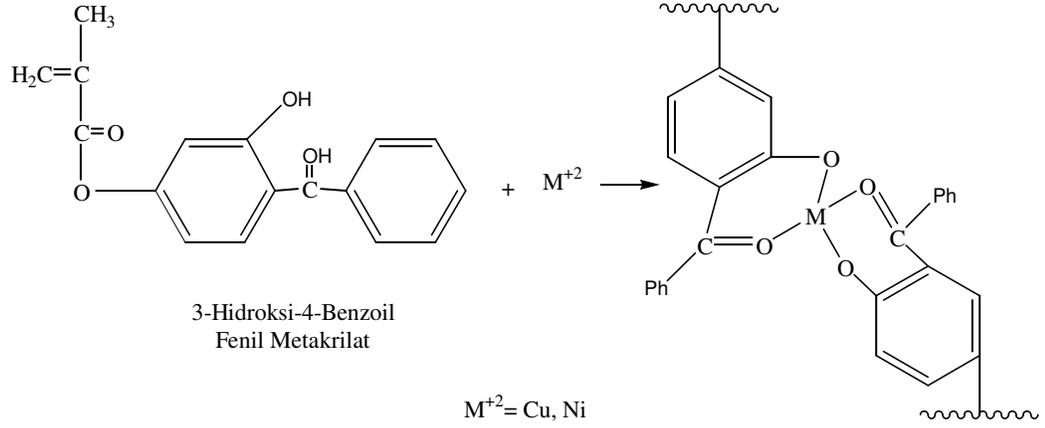
Reddy ve arkadaşları(1999) 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilat monomerini sentezlemişlerdir. Bu amaçla 3-hidroksi-4-benzoilfenol ile metakriloyl klorürü trietil amin beraberinde etkileştirmişlerdir. Oluşan monomerin metil metakrilatla kopolimerinide elde etmişlerdir. Ayrıca bu monomer yan dalda kompleks oluşumuna imkan sağlayan elektron donör gruplar taşımaktadır. Bu nedenle bu monomerin Cu(II) ve Ni(II) kompleksleride sentezlenmiştir.



Şekil 3.26. 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilat monomerinin sentezi



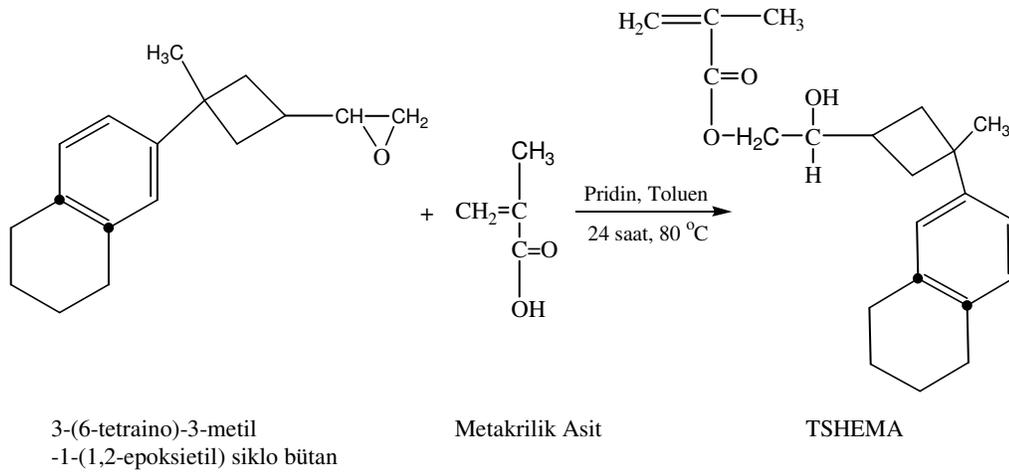
Şekil 3.27. 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilatın metil metakrilat ile kopolimerleşme reaksiyonu



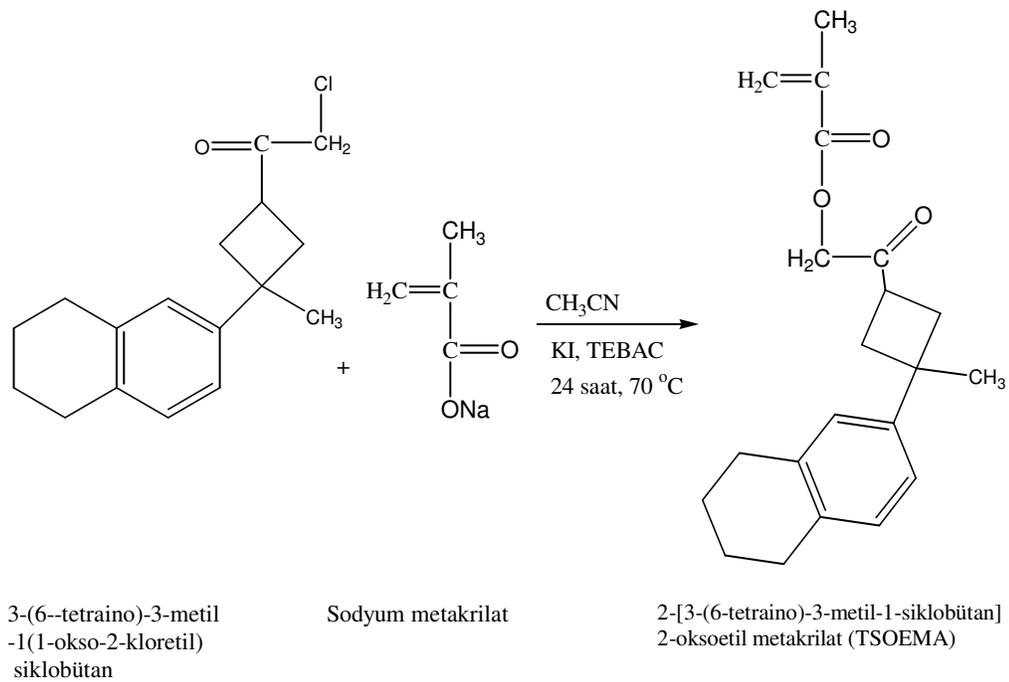
Şekil 3.28. 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilatın bakır ve nikel metalleri ile reaksiyonu

Erol(2002) tarafından 2-(3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütil)-2-hidroksi etil metakrilat (TSHEMA), 2-(3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütil)-2-okso etil metakrilat (TSOEMA) ve 2-(3-mesitil-3-metil-1-siklobütil)-2-oksoetil metakrilat (MSOEMA) monomerleri sentezlemiştir. TSOEMA ve MSOEMA'nın stiren (ST) ve akrilonitril (AN) ile kopolimerleri AIBN başlatıcısı kullanılarak 1,4-dioksan çözücüsünde 65 °C' de kopolimerlerini gerçekleştirmiştir.

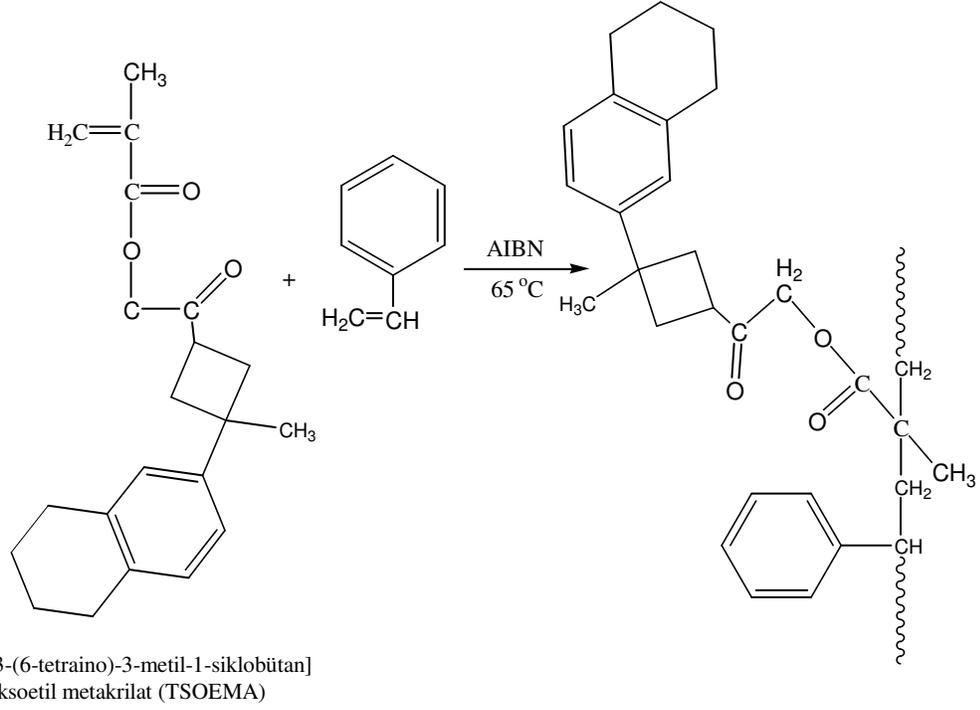
Poli(TSOEMA-co-ST) kopolimer sistemi için monomer raktivite oranlarını hesaplamıştır.  $r_{ST}=1.11$  ve  $r_{TSOEMA}=0.24$  değerini bulmuştur. TSOEMA ve TSHEMA homopolimerinin yumuşama sıcaklıkları ( $T_g$ ) sırasıyla 86 °C, 110 °C olarak bulunmuştur.



Şekil 3.29 2-[3-(6-tetrahydro-3-metil-1-siklobütan]-2-hidroksi etil metakrilat(TSHEMA) monomerinin sentezi

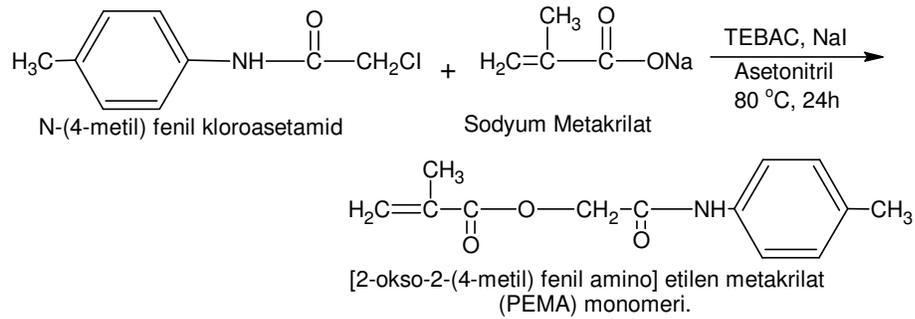


Şekil 3.30. 2-[3-(6-tetrahydro-3-metil-1-siklobütan]-2-okso etil metakrilat(TSOEMA) monomerinin sentezi

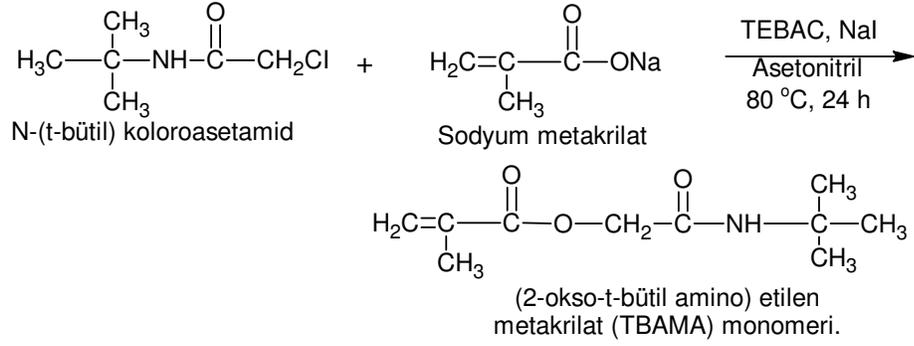


Şekil 3.31. 2-[3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütan]-2-okso etil metakrilat(TSOEMA) monomerinin stiren ile kopolimerizasyonu

Yavuz (2005) tarafından, [2-okso-2-(4-metil) fenil amino] etilen metakrilat (PEMA) ve (2-okso-2-t-bütül amino) etilen metakrilat (TBAMA) monomerleri sentezlenmiştir.



Şekil 3.32. [2-okso-2-(4 metil) fenil amino] etil metakrilat(PEMA) monomerinin sentezi



Şekil 3.33. [2-okso-2-t-bütül amino] etilen metakrilat(TBAMA) monomerinin sentezi

Yapmış olduğumuz çalışmada asıl amaç yan dalda oksim ester taşıyan yeni metakrilat ester ve onun polimerlerinin sentezlenmesidir. Yapılan literatür çalışmasında yan grup olarak oksim ester taşıyan metakrilat polimerlerine rastlanmamıştır. Oksim esterleri UV ışığa karşı oldukça hassas bileşiklerdir. 312 nm de C=N-O bağının radikal olarak parçalandığı ve oldukça kararlı yeni radikallerin oluştuğu tespit edilmiştir. Bu tür bir yapının polimerik bir molekülde olması UV ışığa altında parçalanarak çapraz bağlar oluşturabileceği anlamına gelmektedir. Gerçekte yapılan spektroskopik çalışmalar bu tür bir eğilimin olduğunu göstermektedir. Ayrıca oksim esterleri ihtiva eden moleküllerin iyi biyolojik aktivite gösterdikleri bilinmektedir.

## 4. MATERYAL ve METOD

### 4.1. Materyal

#### 4.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam Malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, değişik soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, huniler, erlenmayerler, beherler, büretler, kılcal borular, geri soğutucular.
- Mağnetik ve mekanik karıştırıcılar, mağnetik balıklar.
- Soğutucu olarak su-buz banyosu, buz dolabı.
- Sıcaklık ölçümleri için -10 ile 200°C arasını gösteren termometre.
- Isıtma için; su banyoları, ısıtıcılı mantolar, termostat ve yağ banyosu.

#### 4.1.2. Kullanılan kimyasallar

- **Sodyum metakrilat:** 2-[[[(difenilmetilen) amino] oksî]-2-okso etil metakrilat(DPOMA) ve 2-[[[(1-feniletilden) amino] oksî]-2-okso etil metakrilat(MMOMA) monomerlerinin sentezinde kullanılan madde, Aldrich firmasında temin edildi.
- **Stiren:** Kopolimerlerin sentezinde monomer olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Benzofenon:** 2-[[[(difenil metilen) amino] oksî]-2-okso etil metakrilat(DPOMA) monomerinin sentezinde kullanılan madde Merck firmasından temin edildi.
- **Asetofenon:** 2-[[[(1-feniletilden) amino] oksî]-2-okso etil metakrilat(MMOMA) monomerinin sentezinde kullanılan madde Merck firmasından temin edildi.
- **Kloroasetil klorür:** DPOMA ve MMOMA monomerlerinin hazırlanmasında kullanılan madde, Merck firmasından temin edilmiştir.
- **Hidroksilamin hidroklorür(NH<sub>2</sub>OH.HCl):** Oksim bileşiklerinin sentezinde kullanılan madde Merck firmasından temin edildi.
- **Sodyum Hidroksit(NaOH):** Oksim bileşiklerinin sentezinde kullanılan madde Merck firmasından temin edildi.

- **1,4-dioksan:** Homopolimer ve kopolimerlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Potasyum Karbonat(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>):** Açıl bileşiklerinin sentezinde kullanılan madde Aldrich firmasından temin edildi.
- **Asetonitril(CH<sub>3</sub>CN):** Monomerlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Mağnezyum sülfat (MgSO<sub>4</sub>):** Stiren monomerinin saflaştırılmasında kurutucu olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edilmiştir.
- **Azobisizobütironitril(AIBN):** Homopolimerlerin ve kopolimerlerin hazırlanmasında başlatıcı olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Etil alkol:** Polimerlerin çöktürülmesinde ve cam malzemelerinin temizlenmesinde kullanıldı (yerli).
- **n-hekzan:** Polimerlerin çöktürülmesinde kullanıldı (yerli).
- **Diklormetan:** Polimerlerin saflaştırılmasında çözücü olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Dietil eter:** Stiren monomerinin saflaştırma işleminde çözücü olarak kullanılan madde, Fluka firmasından temin edilmiştir.
- **Azot Gazı:** Polimerizasyon işleminde ortamdaki havayı uzaklaştırmak için kullanıldı.

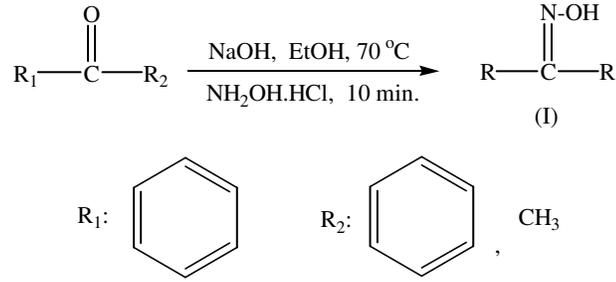
#### 4.1.3. Kullanılan cihazlar

- **<sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR:** BRUKER GmbH DPX-400, 400 Mhz yüksek performanslı FT-NMR spektrometre TÜBİTAK Laboratuvarı (Ankara).
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum BXI FT-IR spektrometre Kocatepe Üniversitesi (Afyonkarahisar).
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 LECO TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarı (Ankara).
- **TGA-DSC:** PERKIN EMLER PYRİS 1. TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Laboratuvarı(GEBZE)
- **UV:** SHİMADZU UV (600), Anadolu Üniversitesi(Eskişehir)

## 4.2. Yöntem

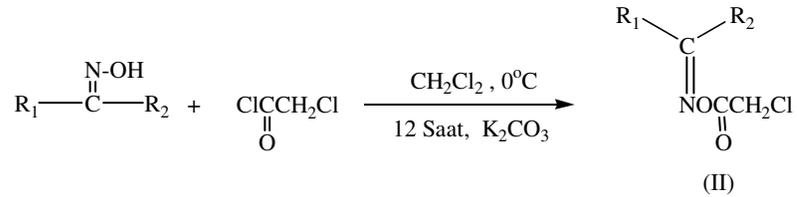
Karbonil bileşiklerinin amonyak ve türevleri ile katılma-ayrılma tepkimeleri sonucunda imin bileşikleri elde edilir. (Solomons G., Fryhle C., 2002). Ketonların bu türden olan hidroksil amin hidroklorürle tepkimeleri sonucunda oksimler elde edilir. Monomer sentezinin birinci basamağında iki değişik keton bileşiği, hidroksil amin hidroklorür ile tepkimeye sokularak oksim bileşikleri elde edilmiştir. Bu bileşikler klorasetil klorür ile açillenerek yeni oksim esterleri oluşturulmuştur. Oluşan oksim esterlerindeki aktif klor sonraki basamakta bir asit tuzu olan sodyum metakrilatla bir nükleofilik yer değiştirme tepkimesi vererek yeni metakrilatlara dönüşmüştür. Yukarıdaki üç basamaklı sentez sonucunda yeni metakrilat esterleri elde edilmeye çalışılmıştır.

Birinci aşamada keton bileşiği hidroksilamin hidroklorür ile etkileştirilerek oksim bileşiği(I) sentezlendi.



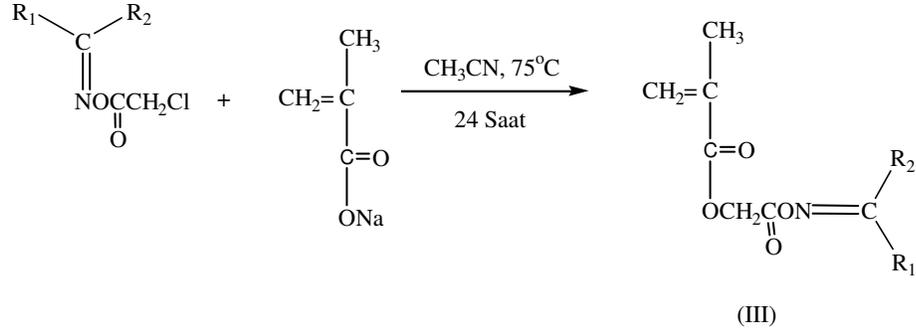
Şekil 4.1. Oksim sentezi

Daha sonra (I) bileşiği, kloroasetil klorür ile potasyum karbonat katalizörlüğünde diklormetan çözücüsünde etkileştirilerek oksim esterleri (II) sentezlendi.



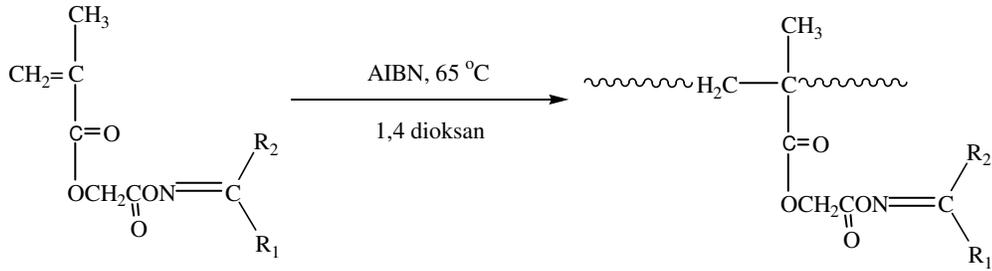
Şekil 4.2. Oksim esterleri sentezi

Üçüncü ve son basamakta, oksim esterleri(II) asetonitril çözücüsü içerisinde sodyum metakrilat ile etkileştirilerek metakrilat esterleri(III) elde edilmiştir.



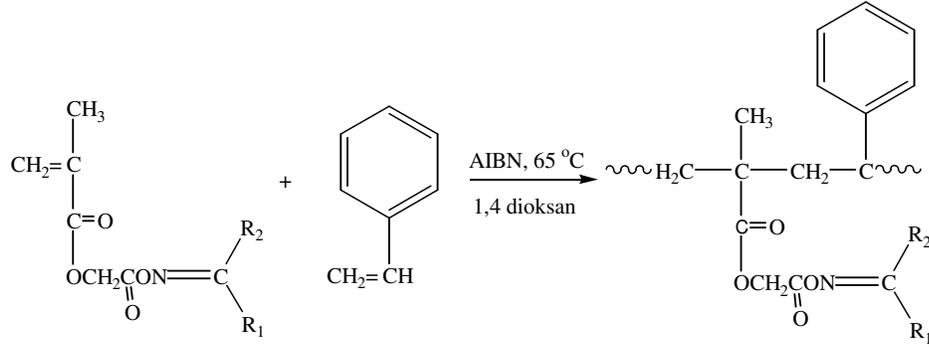
Şekil 4.3. Ester sentezi

Daha sonra elde edilen monomerler, radikalik çözelti polimerizasyonu yoluyla polimerleştirilerek homopolimerleri sentezlenmiştir. Burada başlatıcı olarak aozbisizobütironitril(AIBN) ve çözücü olarak 1,4-dioksan kullanılmıştır.



Şekil 4.4. Homopolimer Sentezi

Oluşan polimerler etil alkolde çöktürülüp, üç kez diklormetanda çözülüp tekrar çöktürüçülerde çöktürmek suretiyle saflaştırma işlemi yapılmıştır. Ayrıca etüvde 24 saat süreyle 45°C sıcaklıkta kurutma işlemi yapıldı. Elde edilen monomerlerin (II) stirenle değişik oranlarda farklı kopolimerleri, radikalik çözelti polimerizasyonu yoluyla sentezlendi.

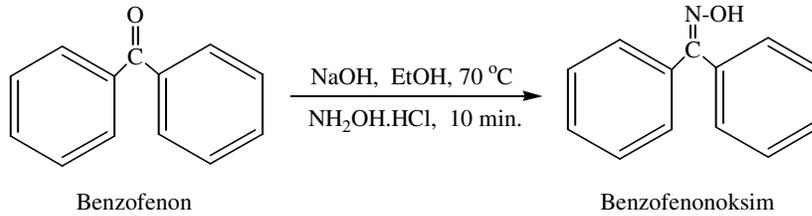


Şekil 4.5. Kopolimer Sentezi

### 4.3. Sentez

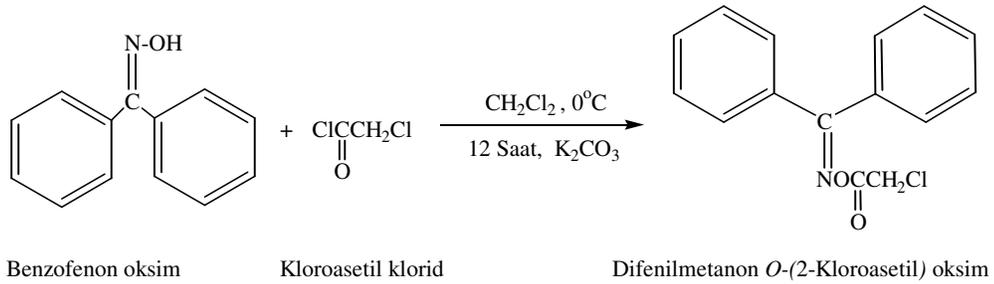
#### 4.3.1. 2-[[difenil metilen] amino] oksim]-2-okso etil metakrilat(DPOMA) monomerinin sentezi

250 ml' lik bir reaksiyon balonuna(0,055 mol, 10 gr) benzofenon, hidroksilamin hidroklorid(0.086 mol, 6 gr), 10 ml su ve 25 ml etil alkol çözücüsü ilave edildi. Daha sona kademeli olarak sodyum hidroksit(0.275 mol, 11 gr) ilave edildi. Karışım 70 °C' de 5 dk süre ile kaynatıldı. Kaynama ile birlikte karışım renginde sararma gözlemlendi. Kaynaması sonlanan karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve üzerine (30 ml HCl + 170 ml Su) 200 ml'lik çözelti kademeli olarak ilave edildi. Renkte beyazlaşma görüldü ve çökelti oluşumu sağlandı. Çökelti süzme işlemi ile ayrıldı ve 40 ml etil alkol kullanılarak kristallendirme işlemi yapılarak ürün saflaştırıldı. Ürün suda çözünmez. Ürün kütlesi: 9 gr, verim: % 90.



Şekil 4.6. Benzofenon oksim bileşiğinin sentezi

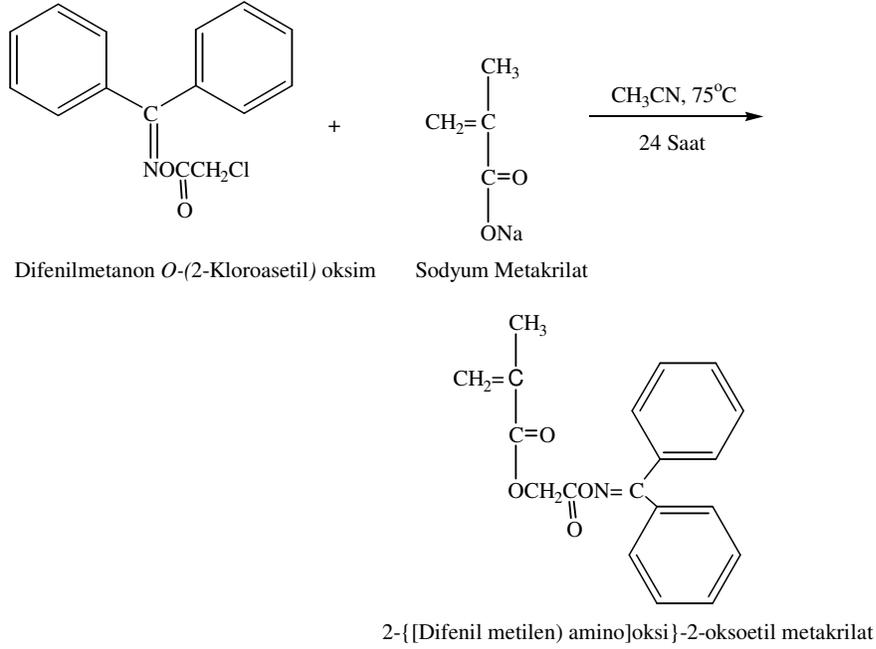
250 ml'lik bir reaksiyon balonuna (0.0456 mol, 9 gr) benzofenon oksim ve potasyum karbonat(0.0456 mol, 6.29 gr), 100 ml diklor metan çözücüsü bırakıldı ve balona bağlı damlalığa kloroasetil klorid(0.050 mol, 4 ml) konuldu. Reaksiyon ekzotermik bir reaksiyon olduğu için bu reaksiyon 0°C deki buz-su banyosunda yapıldı. Klorasetil klorid ilavesi bittikten 30 dk sonra buz-su banyosu kaldırıldı ve reaksiyon 12 saat süre ile oda koşullarında(25°C) devam etti. Çöken tuz süzme ile ayrıldı ve çözücü evaporatörde 35 °C'de buharlaştırılarak üründen ayrıldı. Ürün etüvde 45 °C sıcaklıkta 24 saat süre ile kurutuldu. Ürün suda çözünmez. Ürün kütlesi: 7.67 gr, verim: % 85,2.



Şekil 4.7. Difenilmetanon *O*-(2-Kloroasetil) oksim bileşiğinin sentezi

DPOMA monomerinin sentezinde kullanılacak olan difenil metanon-*o*-(2-kloroasetil)oksim bileşiği asetonitril çözücüsünde sodyum metakrilatla 80 °C sıcaklıkta reaksiyona bırakıldı.

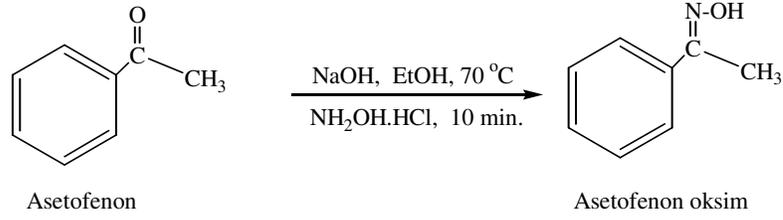
250 ml'lik bir reaksiyon balonuna (0.028 mol, 7.67 gr) Difenilmetanon *O*-(2-Kloroasetil) oksim, sodyum metakrilat(0.0308 mol, 3.33 gr) ve 100 ml asetonitril çözücüsü ekleyerek 80 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 24 saat süre ile reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon sırasında yan ürün olan sodyum klorür tuzunun çöktüğü gözlemlendi. Reaksiyon bitiminde sodyum klorür tuzu süzülerek alındı. Asetonitril çözücüsü 50°C' de evaporatörde buharlaştırıldı. Elde edilen katı madde alkolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün vakumlu etüvde 45 °C' de kurutuldu. Ürün kütlesi: 5.40 gr, verim: % 70,4.



Şekil 4.8. 2-[[Difenil metilen]amino]oksi]-2-oksoetil metakrilat (DPOMA) monomerinin sentezi

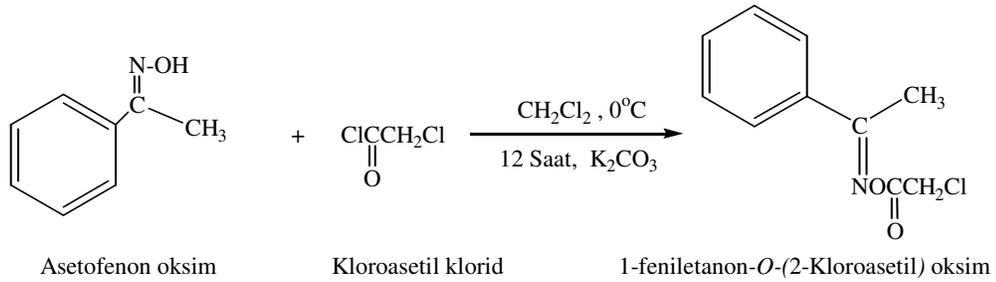
#### 4.3.2. 2-[[1-feniletilden] amino]oksi]-2-okso etil metakrilat(MMOMA) monomerinin sentezi

250 ml' lik bir reaksiyon balonuna(0,083 mol, 10 gr) asetofenon, hidroksilamin hidroklorid(0.124 mol, 8.68 gr), 10 mlt su ve 25 mlt etil alkol çözücüsü ilave edildi. Daha sona kademeli olarak sodyum hidroksit(0.417 mol, 16.6 gr) ilave edildi. Karışım 70 °C' de 5 dk süre ile kaynatıldı. Kaynama ile birlikte karışım renginde sararma gözlemlendi. Kaynaması sonlanan karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve üzerine (30 ml HCl + 170 ml Su) 200 ml'lik çözelti kademeli olarak ilave edildi. Renkte beyazlaşma görüldü ve çökelti oluşumu sağlandı. Çökelti süzme işlemi ile ayrıldı ve 40 ml etil alkol kullanılarak kristallendirme işlemi yapılarak ürün saflaştırıldı. Ürün suda çözünmez. Ürün kütlesi: 8.5 gr, verim: % 85.



Şekil 4.9. Asetofenon oksim bileşiğinin sentezi

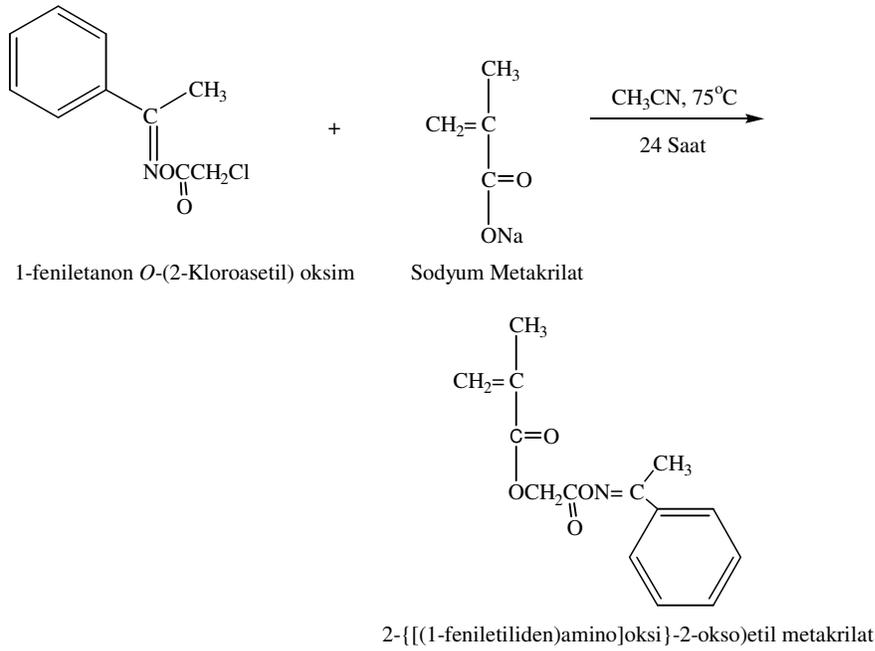
250 ml'lik bir reaksiyon balonuna (0.0645 mol, 8.5 gr) asetofenon oksim ve potasyum karbonat(0.071 mol, 5.64 gr), 100 ml diklor metan çözücüsü bırakıldı ve balona bağlı damlalığa kloroasetil klorid(0.07 mol, 16.11 ml) konuldu. Reaksiyon ekzotermik bir reaksiyon olduğu için bu reaksiyon 0°C deki buz-su banyosunda yapıldı. Kloroasetil klorid ilavesi bittikten 30 dk sonra buz-su banyosu kaldırıldı ve reaksiyon 12 saat süre ile oda koşullarında (25 °C) devam etti. Yan ürün olarak oluşan tuzlar çöktü ve reaksiyon sonunda çöken tuz süzme ile ayrıldı. Çözücü evaporatörde 35 °C'de buharlaştırılarak üründen ayrıldı. Ürün etüvde 45 °C sıcaklıkta 24 saat süre ile kurutuldu. Ürün suda çözünmez. Ürün kütlesi: 5.78 gr, verim: % 68.



Şekil 4.10. 1-feniletanon *O*-(2-Kloroasetil) oksim bileşiğinin sentezi

MMOMA monomerinin sentezinde kullanılacak olan 1-feniletanon *O*-(2-Kloroasetil) oksim bileşiği asetonitril çözücüsünde sodyum metakrilatla 80 °C sıcaklıkta reaksiyona bırakıldı.

250 ml'lik bir reaksiyon balonuna (0.027 mol, 5.78 gr) 1-feniletanon *O*-(2-Kloroasetil) oksim, sodyum metakrilat(0.029 mol, 3.21 gr) ve 100 ml asetonitril çözücüsü ekleyerek 80 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 24 saat süre ile reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon sırasında yan ürün olan sodyum klorür tuzunun çöktüğü gözlemlendi. Reaksiyon bitiminde sodyum klorür tuzu süzülerek alındı. Asetonitril çözücüsü 50°C' de evaporatörde buharlaştırıldı. Elde edilen katı madde alkolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün vakumlu etüvde 45 °C' de kurutuldu. Ürün kütlesi: 4.05 gr, verim: % 70,1.

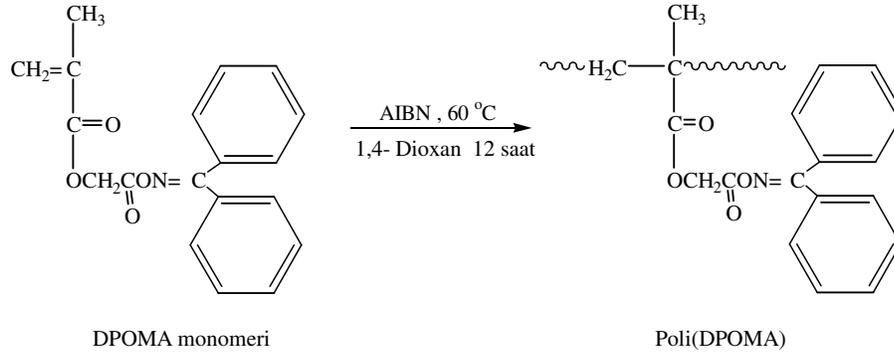


Şekil 4.11. 2-[[1-(1-feniletiliden)amino]oksi]-2-oksoetil metakrilat (MMOMA) monomerinin sentezi

#### 4.3.3. Poli(DPOMA) homopolimerinin sentezi

Bir polimerizasyon tüpüne (1.46 gr, 0.0045 mol) DPOMA monomeri, 6 ml 1,4-dioksan çözücüsü eklenerek monomerin çözünmesi sağlandı. Polimerizasyon başlatıcısı olarak, kullanılan monomerin % 0.2' si oranında 0.0029 gr azobisisobütironitril(AIBN) başlatıcısı kullanıldı. Polimerizasyon tüpündeki

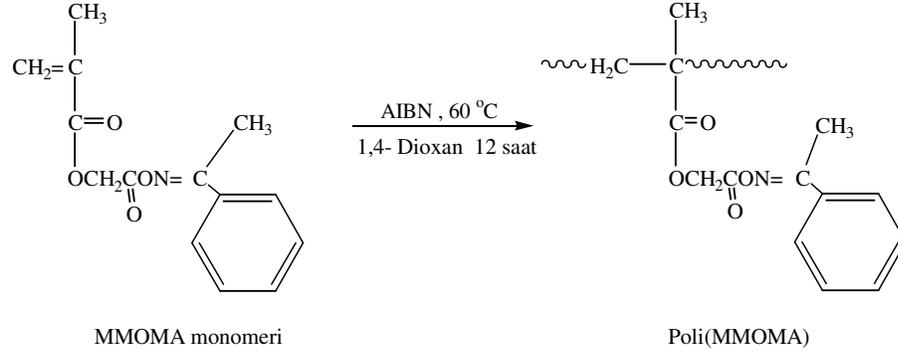
oksijeni ve diğer gazları uzaklaştırmak için çözeltiye 15 dk süre ile azot gazı gönderildi. Daha önceden hazırlanan  $65 \pm 1$  °C sıcaklıktaki yağ banyosunda 12 saat süre ile polimerizasyon gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda çözeltinin viskozitesinde artış görüldü. Oluşan ürün etil alkolde çöktürüldü ve süzme işlemi ile etil alkolden ayrıldı. Ürün diklor metanda çözülerek tekrar etil alkolde çöktürülerek saflaşması sağlandı. Ürün 24 saat süre ile 45 °C sıcaklıkta vakumlu etüvde kurutuldu. Ürün kütlesi:0.44 gr, verim: % 80,1.



Şekil 4.12. Poli(DPOMA) homopolimerinin sentezi

#### 4.3.4. Poli(MMOMA) homopolimerinin sentezi

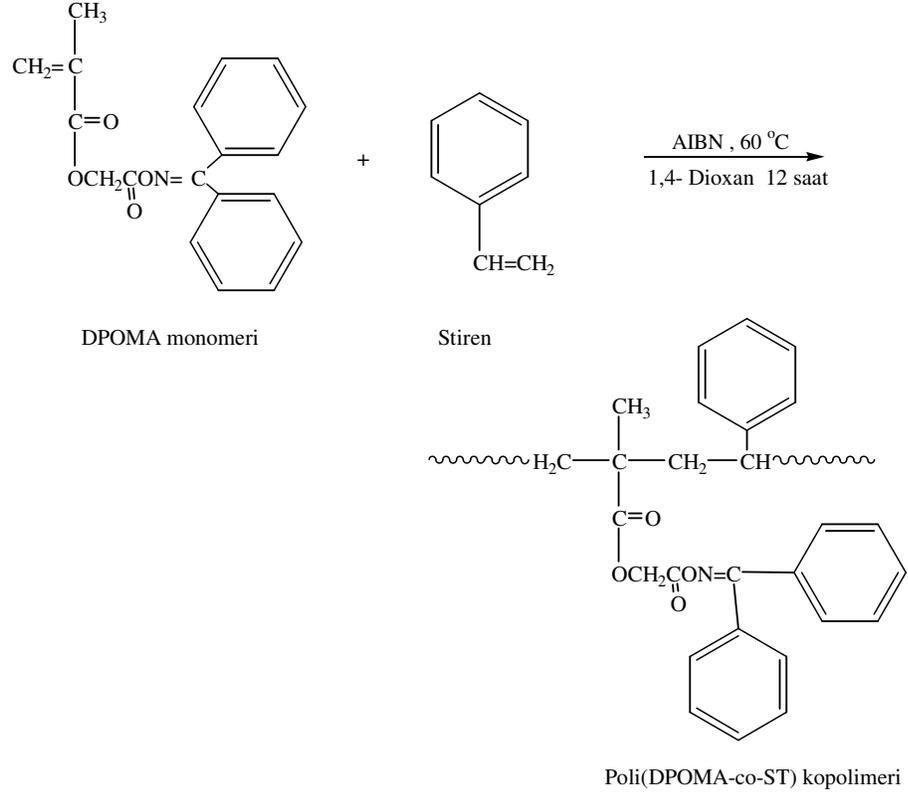
Bir polimerizasyon tüpüne (1gr, 0.0038 mol) MMOMA monomeri, 4 ml 1,4-dioksan çözücüsü eklenerek monomerin çözünmesi sağlandı. Polimerizasyon başlatıcısı olarak, kullanılan monomerin % 0.2' si oranında 0.002 gr azobisisobütironitril(AIBN) başlatıcısı kullanıldı. Polimerizasyon tüpündeki oksijeni ve diğer gazları uzaklaştırmak için çözeltiye 15 dk süre ile azot gazı gönderildi. Daha önceden hazırlanan  $65 \pm 1$  °C sıcaklıktaki yağ banyosunda 12 saat süre ile polimerizasyon gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda çözeltinin viskozitesinde artış görüldü. Oluşan ürün etil alkolde çöktürüldü ve süzme işlemi ile etil alkolden ayrıldı. Ürün diklor metanda çözülerek tekrar etil alkolde çöktürülerek saflaşması sağlandı. Ürün 24 saat süre ile 45 °C sıcaklıkta vakumlu etüvde kurutuldu. Ürün kütlesi:0.56 gr, verim: % 86.



Şekil 4.13. Poli(MMOMA) homopolimerinin sentezi

#### 4.3.5. Poli(DPOMA-co-ST) kopolimerlerinin sentezi

DPOMA ve stiren monomerlerinden farklı miktarlarda alınarak değişik kopolimerler hazırlandı. Alınan monomer, başlatıcı ve çözücü miktarları çizelge 4.1.' de verilmiştir. Çizelge 4.1.' de verilen miktarlar kullanılarak 6 değişik kopolimer hazırlandı. DPOMA ve stiren monomerleri polimerizasyon tüplerine konuldu ve daha sonra toplam monomer miktarının molce % 2 si kadar AIBN başlatıcısı ve ortamdaki monomer miktarının 3 katı kadar 1,4-dioksan çözücüsü ilave edildi. Polimerizasyon tüplerinden 10 dk süre ile azot gazı geçirilip ağızları kapatıldı ve 65 °C sıcaklığa ayarlı yağ banyosunda polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Stiren miktarı arttıkça reaksiyon süresi uzatıldı. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra kopolimerlerin hepsi etil alkolde çöktürüldü. Çöken ürün süzülüp açık havada kurutulduktan sonra diklormetanda çözülüp tekrar etil alkolde çöktürüldü. Açık havada kurutulduktan sonra vakumlu etüvde 45 °C' de sabit tartıma gelene kadar kurutuldu.



Şekil 4.14. Poli(DPOMA-co-ST) kopolimerinin Sentezi

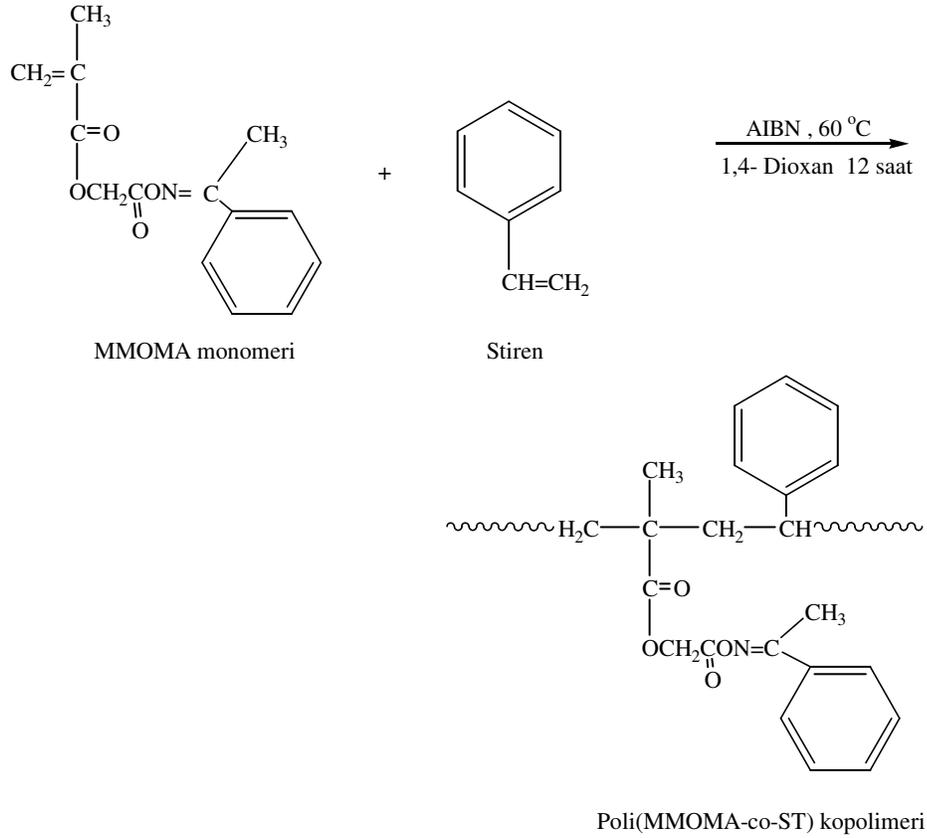
Çizelge 4.1. Sentezlenen poli(DPOMA-co-ST) kopolimerlerinin Başlangıç monomer, başlatıcı, ve çözücü bileşimleri

Örnek	DPOMA(%) (mol)	ST(%) (mol)	DPOMA (gr)	ST (ml)	AIBN (mg)	1,4- dioksan (ml)
1	10	90	0,20	0,64	20,30	2,34
2	20	80	0,20	0,28	10,15	1,37
3	35	65	0,35	0,23	10,15	1,67
4	50	50	0,50	0,18	10,15	1,98
5	65	35	0,35	0,13	10,15	2,28
6	80	20	0,20	0,08	10,15	2,60

#### 4.3.6. Poli(MMOMA-co-ST) kopolimerlerinin sentezi

MMOMA ve stiren monomerlerinden farklı miktarlarda alınarak değişik kopolimerler hazırlandı. Alınan monomer, başlatıcı ve çözücü miktarları çizelge 4.2.' de verilmiştir.

Çizelge 4.2.' de verilen miktarlar kullanılarak 6 değişik kopolimer hazırlandı. MMOMA ve stiren monomerleri polimerizasyon tüplerine konuldu ve daha sonra toplam monomer miktarının molce % 2 si kadar AIBN başlatıcısı ve ortamdaki monomer miktarının 3 katı kadar 1,4-dioksan çözücüsü ilave edildi. Polimerizasyon tüplerinden 10 dk süre ile azot gazı geçirilip ağızları kapatıldı ve 65 °C sıcaklığa ayarlı yağ banyosunda polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Stiren miktarı arttıkça reaksiyon süresi uzatıldı. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra kopolimerlerin hepsi etil alkolde çöktürüldü. Çöken ürün süzülüp açık havada kurutulduktan sonra diklormetanda çözülüp tekrar etil alkolde çöktürüldü. Aynı işlem her bir kopolimer için 3 kez tekrarlandı. Elde edilen kopolimerler önce açık havada kurutulduktan sonra vakumlu etüvde 45 °C' de sabit tartıma gelene kadar kurutuldu.



Şekil 4.15. Poli(MMOMA-co-ST) kopolimerinin Sentezi

Çizelge 4.2. Sentezlenen poli(MMOMA-co-ST) kopolimerlerinin başlangıç monomer, başlatıcı, ve çözücü bileşimleri

Örnek	MMOMA(%) (mol)	ST(%) (mol)	MMOMA (gr)	ST (ml)	AIBN (mg)	1,4-dioksan (ml)
1	10	90	0,20	0,79	25,00	2,80
2	20	80	0,20	0,35	12,50	1,56
3	35	65	0,35	0,29	12,50	1,83
4	50	50	0,50	0,22	12,50	2,10
5	65	35	0,35	0,15	12,50	2,37
6	80	20	0,20	0,09	12,50	2,64

#### 4.4. Homopolimer ve Kopolimerlerin Çözünürlük Parametrelerinin Araştırılması

Hopolimer ve kopolimerlerin çözünürlük parametrelerinin araştırılmasında alt sınır tayininde çöktürücü olarak n-Heksan kullanılmıştır. Üst sınır tayininde ise çöktürücü olarak Etil alkol kullanılmıştır. Her iki sistemde de çözücü olarak diklor metan kullanılmış ve elde edilen sonuçlar çizelge 5.10 ' verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 X_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} &= 0.7234 & \delta_{\text{Diklormetan}} &= 9.7 & V_{\text{n-Hekzan}} &= 130.30 \text{ cm}^3 \\
 X_{\text{n-Hekzan}} &= 0.2604 & \delta_{\text{Hekzan}} &= 7.4 & V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} &= 63.90 \text{ cm}^3 \\
 X_{\text{etil alkol}} &= 0.5592 & \delta_{\text{etil alkol}} &= 12.7 & V_{\text{etil alkol}} &= 58.22 \text{ cm}^3
 \end{aligned}$$

$$\delta_{\text{karışım alt sınır}} = \frac{\delta_{(\text{CH}_2\text{Cl}_2)} X_{(\text{CH}_2\text{Cl}_2)} V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + \delta_{\text{Hekzan}} X_{\text{n-Hekzan}} V_{\text{n-Hekzan}}}{X_{(\text{CH}_2\text{Cl}_2)} V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + X_{\text{n-Hekzan}} V_{\text{n-Hekzan}}}$$

$$\delta_{\text{karışım üst sınır}} = \frac{\delta_{(\text{CH}_2\text{Cl}_2)} X_{(\text{CH}_2\text{Cl}_2)} V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + \delta_{\text{EtOH}} X_{\text{EtOH}} V_{\text{EtOH}}}{X_{(\text{CH}_2\text{Cl}_2)} V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + X_{\text{EtOH}} V_{\text{EtOH}}}$$

Çözünürlük parametrelerinin araştırılmasında öncelikle polimer örneğinin uygun olan çözücüde çözünmesi sağlanmış sonrasında titrasyon yöntemi ile çöktürücü üzerine damlatılmış ve bulanıklık olduğu noktada titrasyon tamamlanarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen veriler çizelge 5.10. ' da verilmiştir.

## 5. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 5.1. Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu

#### 5.1.1. 2-[[**(difenilmetilen) amino**] oks]-2-okso etil metakrilat (DPOMA) monomerinin karakterizasyonu

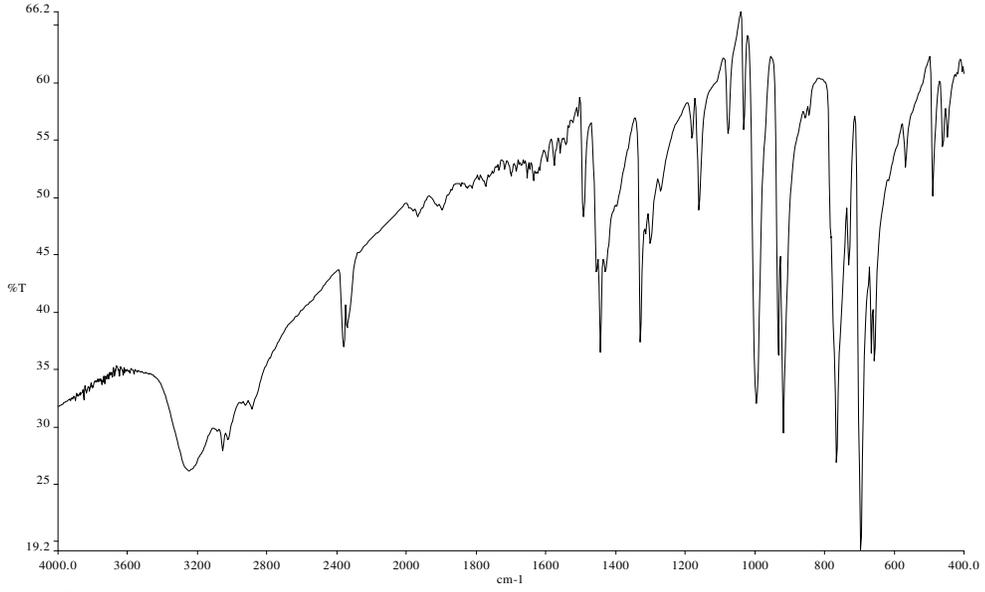
Bu bileşiğin IR spektrumu KBr disk ile alınmış olup IR spektrumu şekil 5.3.'de verilmiştir. DPOMA monomerinin IR spektrumunda görülen başlıca pikler ve değerlendirilmesi; 1780  $\text{cm}^{-1}$  ve 1724  $\text{cm}^{-1}$  (oksim C=O, ve metakrilik C=O gerilme titreşimi), 1630  $\text{cm}^{-1}$  (C=C gerilme titreşimi), 1600  $\text{cm}^{-1}$  (C=CH gerilme titreşimi), 1565  $\text{cm}^{-1}$  (C=N gerilme titreşimi).

DPOMA monomerinin IR spektrumunda 1724  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pik sodyum metakrilattan gelen ester karboniline ait olan piktir. 1780  $\text{cm}^{-1}$  'daki pik ise oksim ester pikidir. Yine monomerin oluştuğuna dair en önemli piklerden birisi de 1630  $\text{cm}^{-1}$ , de çıkan alifatik (C=C) çift bağına ait olan piktir.

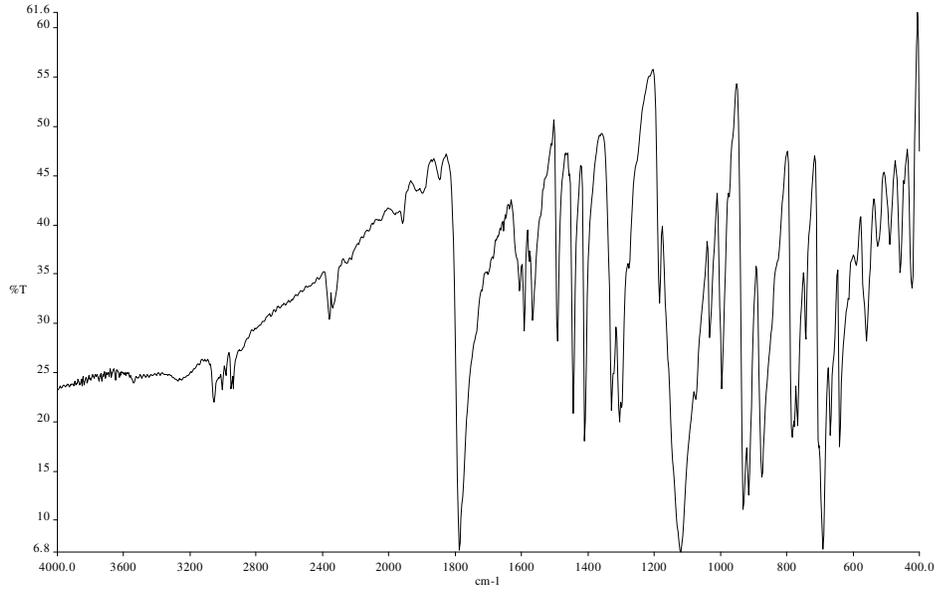
DPOMA monomerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu, DMSO- $d_6$  çözücüsünde alındı ve Şekil 5.4.'de verilmiştir. DPOMA monomerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda görülen başlıca pikler, bu piklerin kimyasal kayma değerleri ve değerlendirilmesi; 7.2-7.7 ppm (10 H, aromatik protonlar), 5.6 ppm (1H, CH<sub>2</sub>=), 6.2 ppm (1H, CH<sub>2</sub>=), 4.8 ppm (2H, -OCH<sub>2</sub>-), 2.1 ppm (3H, CH<sub>3</sub>).

$^1\text{H-NMR}$ ' da çift bağ protonlarına ait sinyaller iki farklı bölgede (5.6-6.2 ppm) ortaya çıkmıştır. Düşük alanda çıkan sinyaller ester grubu ile aynı yöndeki protonuna aittir.

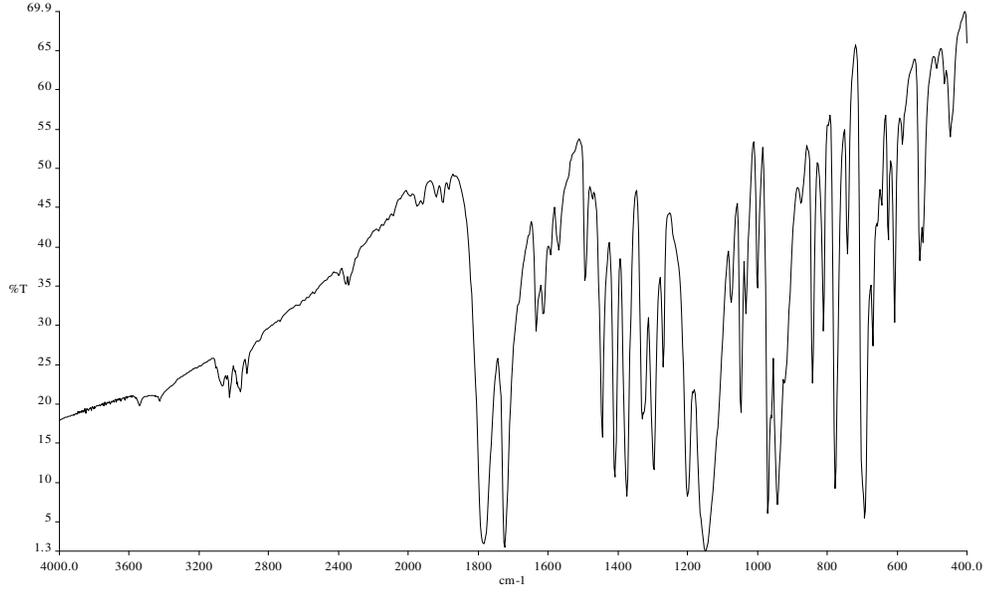
$^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda görülen piklerin kimyasal kayma değerleri ve değerlendirilmesi; 169 ppm ve 172 ppm (C=O, ester), 133 ppm (=C), 124.1 ppm (CH<sub>2</sub>=), 122.1-137.8 ppm (aromatik karbonlar), 65 ppm(-OCH<sub>2</sub>), 21.5 ppm(CH<sub>3</sub>).



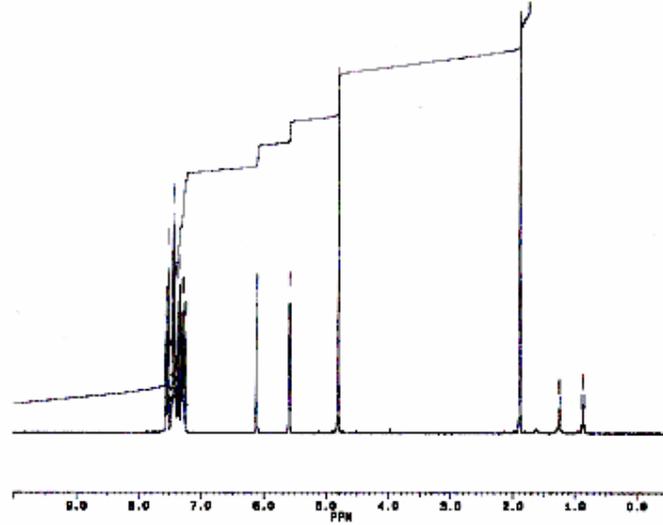
Şekil 5.1. Benzofenonoksim bileşğinin KBr disk ile hazırlanmış IR spektrumu



Şekil 5.2. Diphenilmetanon *O*-(2-Kloroasetil) oksim bileşğinin KBr disk ile hazırlanmış IR spektrumu



Şekil 5.3. 2-[[Difenil metilen)amino]oksi]-2-oksoetil matakrlat (DPOMA) monomerinin KBr disk ile hazırlanmış IR spektrumu



Şekil 5.4. 2-[[Difenil metilen)amino]oksi]-2-oksoetil matakrlat (DPOMA) monomerinin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

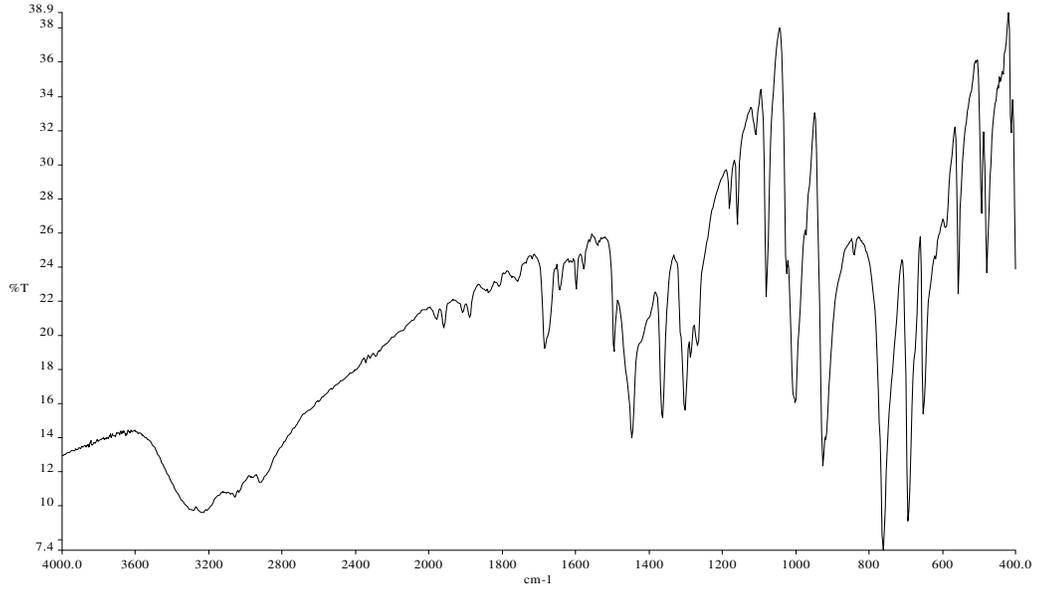
### 5.1.2. 2-[[1-feniletilden) amino]-2-okso etil metakrilat(MMOMA) monomerinin karakterizasyonu

Bu bileşğin IR spektrumu KBr disk ile alınmış ve IR spektrumu şekil 5.7.'de verilmiştir. MMOMA monomerinin IR spektrumunda görülen başlıca pikler ve değerlendirilmesi; 1790  $\text{cm}^{-1}$  ve 1724  $\text{cm}^{-1}$  (oksim C=O, ve metakrilik ester gerilme titreşimi), 1630  $\text{cm}^{-1}$  (C=C- Alifatik gerilme titreşimi), 1600  $\text{cm}^{-1}$  (C=C Aromatik gerilme titreşimi), 1565  $\text{cm}^{-1}$ (C=N gerilme titreşimi).

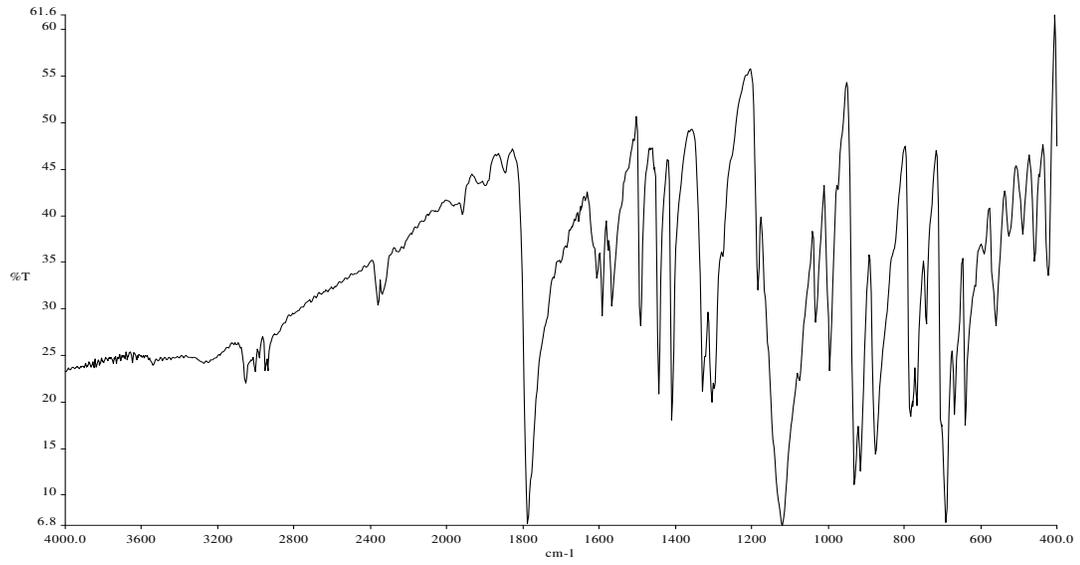
MMOMA monomerinin IR spektrumunda 1724  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pik sodyum metakrilattan gelen ester karboniline ait olan piktir. 1790  $\text{cm}^{-1}$  'daki pik ise oksim esterine ait olan piktir. Yine monomerin oluştuğuna dair en önemli piklerden birisi de 1630  $\text{cm}^{-1}$ ' de çıkan alifatik ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ) çift bağına ait olan piktir.

MMOMA monomerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu, DMSO- $\text{d}_6$  çözücüsünde alınmış olup şekil 5.8.'de verilmiştir. MMOMA monomerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda görülen başlıca pikler, bu piklerin kimyasal kayma değerleri ve değerlendirilmesi; 7.2-7.8 ppm (5 H, fenil halka protonları), 5.6 ppm (1H,  $\text{CH}_2=$ ), 6.3 ppm (1H,  $\text{CH}_2=$ ), 5 ppm (2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 2.3 ppm (3H,  $-\text{N}=\text{CCH}_3$ ), 1.9 ppm(3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^1\text{H}$  NMR daki özellikle 5.6 ve 6.2 ppm deki sinyaller monomerini oluştuğunu göstermektedir.

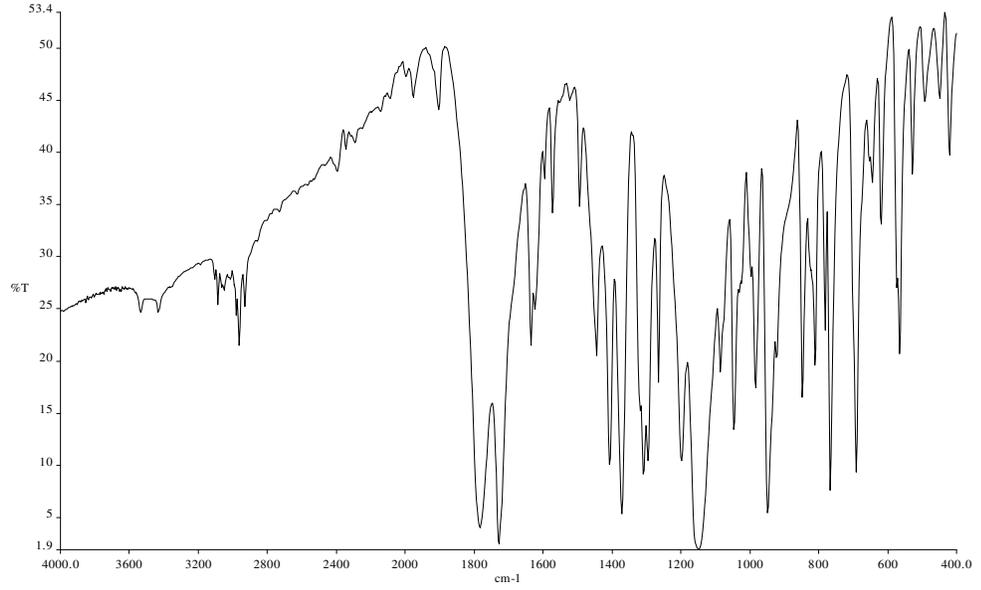
MMOMA monomerinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu DMSO- $\text{d}_6$  çözücüsünde alınmış olup şekil 5.9.' verilmiştir.  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda görülen piklerin kimyasal kayma değerleri ve değerlendirilmesi; 164 ppm ve 167 ppm (  $\underline{\text{C}}=\text{O}$ , ester), 133 ppm ( $=\underline{\text{C}}$ ), 124.1 ppm (  $\underline{\text{C}}\text{H}_2=$ ), 127-138 ppm (fenil karbonları), 66 ppm( $-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ ), 16 ppm( $-\text{N}=\underline{\text{C}}\text{CH}_3$ ), 13 ppm( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).



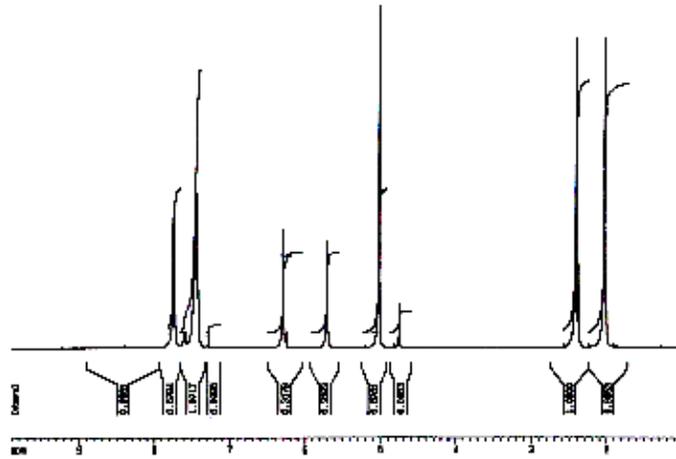
Şekil 5.5. Asetofenonoksim bileşiğinin KBr disk ile hazırlanmış IR spektrumu



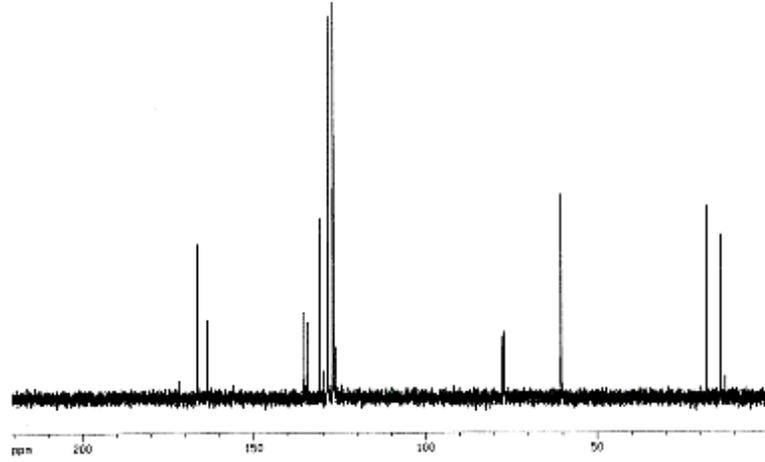
Şekil 5.6. 1-feniletanon *O*-(2-Kloroasetil) oksim bileşiğinin KBr disk ile hazırlanmış IR spektrumu



Şekil 5.7. 2-[[1-feniletiliden) amino] oksi}-2-okso etil metakrilat(MMOMA) monomerinin KBr disk ile hazırlanmış IR spektrumu



Şekil 5.8. 2-[[1-feniletiliden) amino] oksi}-2-okso etil metakrilat(MMOMA) monomerinin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

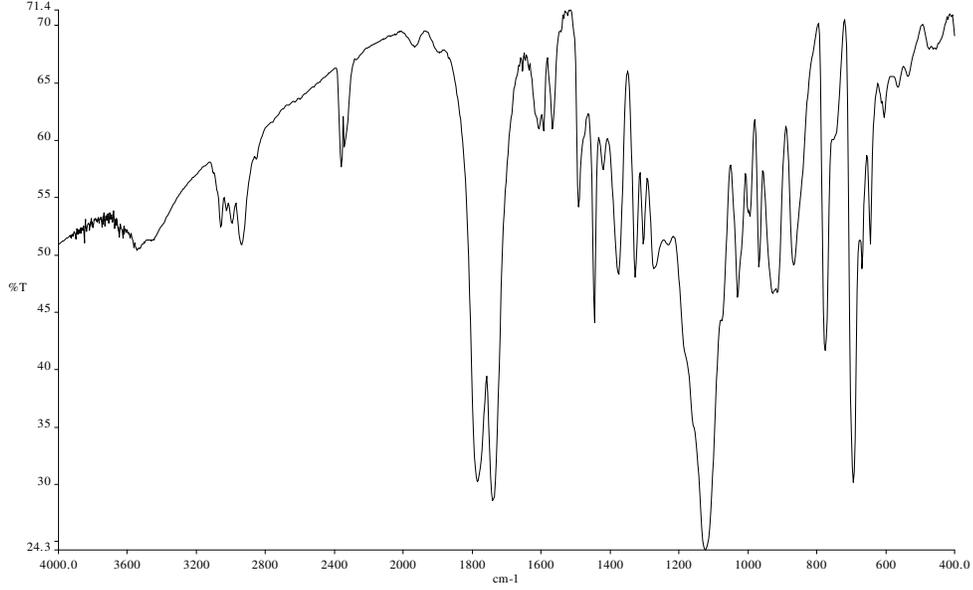


Şekil 5.9. 2-[[1-feniletilden) amino] oksi]-2-okso etil metakrilat(MMOMA) monomerinin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsündeki <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

### 5.1.3. Poli(DPOMA) homopolimerinin karakterizasyonu

Bu bileşiğin IR spektrumu KBr disk ile alınmış olup IR sepkrumu şekil 5.10.'de verilmiştir. DPOMA homopolimerinin IR spektrumunda görülen başlıca pikler ve değerlendirilmesi; 1781 cm<sup>-1</sup> (C=O, oksim ester karbonili gerilme titreşimi), 1741 cm<sup>-1</sup> (C=O, ester karbonili gerilme titreşimi), 1600 cm<sup>-1</sup> (aromatik C=C gerilme titreşimi), 1565 cm<sup>-1</sup> (C=N gerilme titreşimi).

DPOMA monomeri 1,4-dioksan çözücüsünde, 65 °C sıcaklıkta, AIBN başlatıcısı ile yaklaşık 24 saat süre ile polimerleştirilmiştir. Poli(DPOMA) homopolimerinin IR spektrumunda konjugasyonun kalkmasında dolayı ester pikleri 1741 cm<sup>-1</sup> de ortaya çıkmıştır. Ayrıca <sup>1</sup>H NMR spektrumlarında çift bağlara ait sinyaller kaybolmuştur.



Şekil 5.10. Poli(DPOMA) homopolimerinin KBr disk ile hazırlanmış IR spektrumu

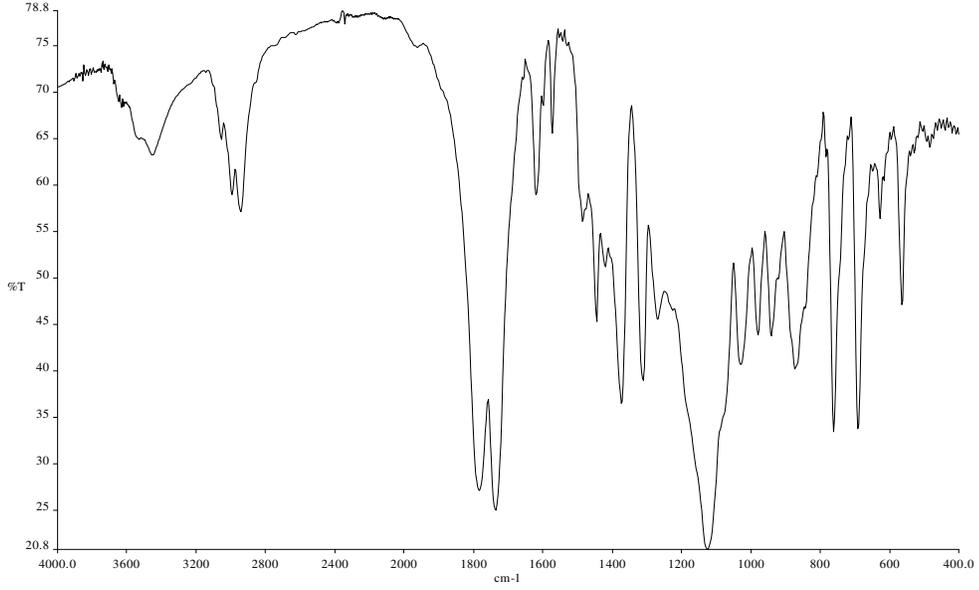
### 5.1.3. Poli(MMOMA) homopolimerinin karakterizasyonu

Bu bileşiğin IR spektrumu KBr disk ile alınmış olup IR spektrumu şekil 5.11.'de verilmiştir. MMOMA homopolimerinin IR spektrumunda görülen başlıca pikler ve değerlendirilmesi;  $1790\text{ cm}^{-1}$  (C=O, oksim ester karbonili gerilme titreşimi),  $1741\text{ cm}^{-1}$  (C=O, ester karbonili gerilme titreşimi),  $1621\text{ cm}^{-1}$  (aromatik C=C gerilme titreşimi),  $1565\text{ cm}^{-1}$  (C=N gerilme titreşimi),  $923\text{ cm}^{-1}$  (C-H gerilme titreşimi).

Poli(MMOMA) homopolimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu, DMSO- $d_6$  çözücüsünde alındı ve Şekil 5.12.'de verilmiştir. Poli(DPOMA) homopolimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda görülen başlıca pikler, bu piklerin kimyasal kayma değerleri ve değerlendirilmesi; 7.4 ppm (aromatik halka protonları), 4.8 ppm (OCH<sub>2</sub>), 1.5-2.2 ppm (alifatik CH<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub> protonları).

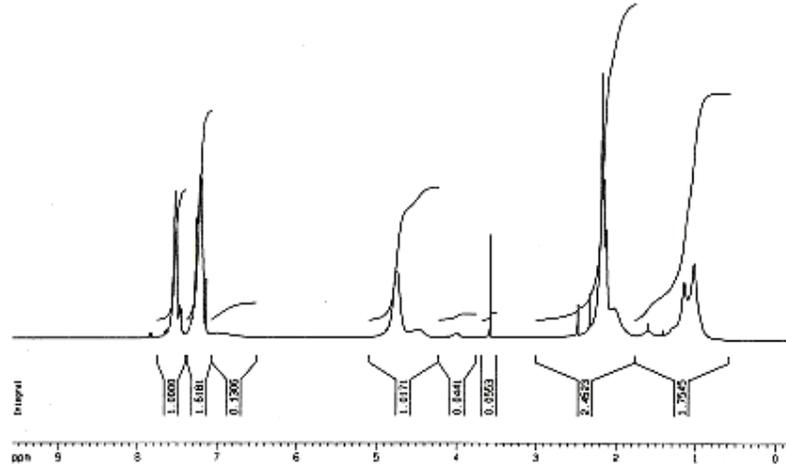
Poli(MMOMA) homopolimerinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu, DMSO- $d_6$  çözücüsünde alındı ve Şekil 5.13.'de verilmiştir. Poli(MMOMA) homopolimerinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda görülen başlıca pikler, bu piklerin

kimyasal kayma değerleri ve değerlendirilmesi; 165 ve 167 ppm ( $C=O$ , ester), 137 ppm ( $C=N$ ), 125-135 ppm (aromatik karbonlar), 60 ppm ( $O-CH_2$ ), 14 ppm ( $CH_3$ ).

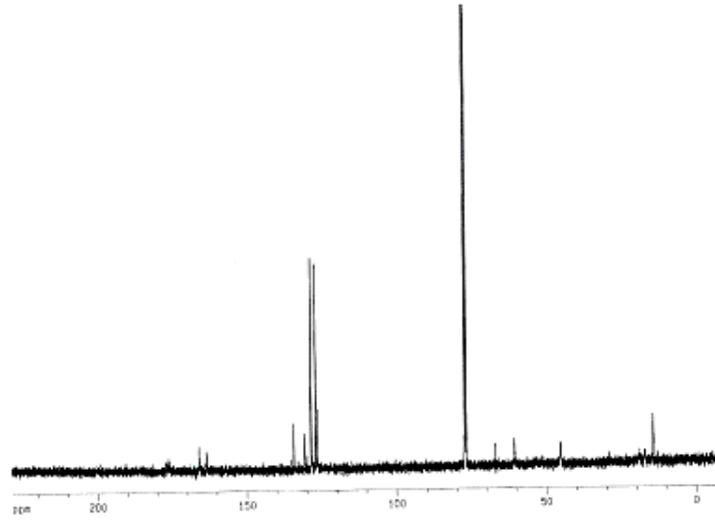


Şekil 5.11. Poli(MMOMA) homopolimerinin KBr disk ile hazırlanmış IR spektrumu

MMOMA monomeri 1,4-dioksan çözücüsünde, 65 °C sıcaklıkta, AIBN başlatıcısı ile yaklaşık 24 saat süre ile polimerleştirilmiştir. Poli(MMOMA) homopolimerinin IR ve NMR spektrumlarında sırasıyla 1630  $cm^{-1}$  ve 124 ppm 'deki çift bağlara ait pik ve sinyal kaybolmuştur. IR' de konjugasyonun kalkmasında dolayı ester piki yüksek enerji bölgesinde gözlenmiştir. Yine  $^{13}C$ -NMR' da 125-150 ppm aralığındaki sinyal sayısında azalma görülmüştür. Bu veriler bize MMOMA monomerinin polimerleştiğini göstermektedir.



Şekil 5.12. Poli(MMOMA) homopolimerinin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



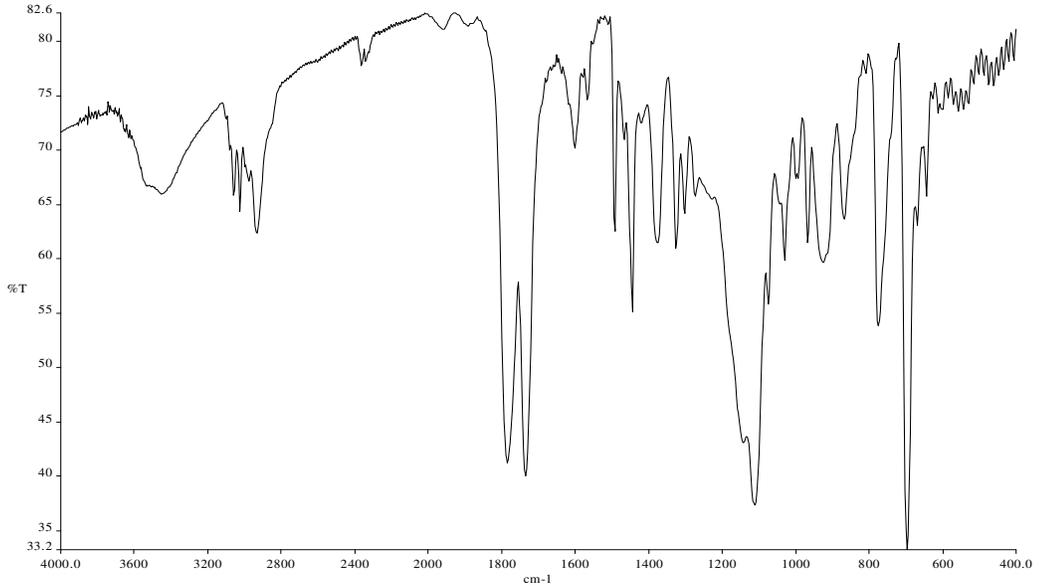
Şekil 5.13. Poli(MMOMA) homopolimerinin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsündeki <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

### 5.1.5. Poli(DPOMA-co-ST) kopolimerinin karakterizasyonu

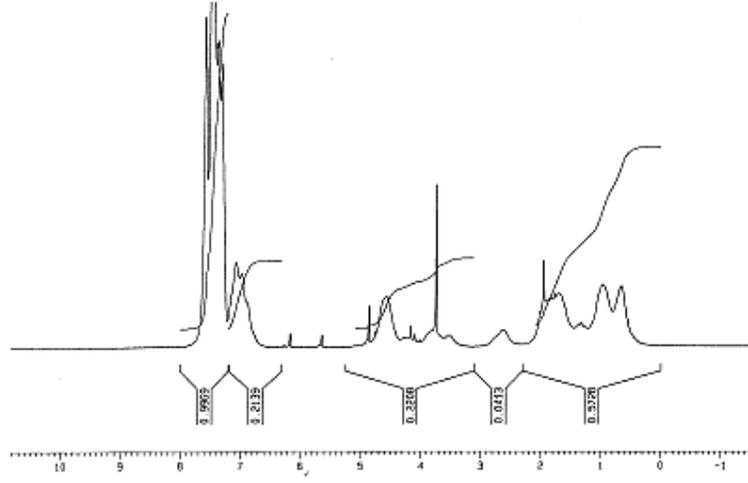
Poli(DPOMA-co-ST) kopolimerinin IR spektrumu şekil 5.14.' de verilmiştir. IR spektrumunda DPOMA birimlerinden kaynaklanan  $1785\text{ cm}^{-1}$  (oksim ester karbonili gerilme titreşimi),  $1740\text{ cm}^{-1}$  (metakrilik ester karbonili gerilme titreşimi),  $1567\text{ cm}^{-1}$  'de ( $\text{-C=N}$  gerilme titreşimi),  $3100\text{-}3300$  ve  $1608\text{ cm}^{-1}$  ' de DPOMA ve ST birimlerine ait aromatik halkalardaki C-H ve C=C bağlarına ait pikler gözlenmiştir.

Poli(DPOMA-co-ST) kopolimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu,  $\text{DMSO-d}_6$  çözücüsünde alındı ve Şekil 5.15.'da verilmiştir. Kopolimere ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda görülen başlıca pikler, bu piklerin kimyasal kayma değerleri ve değerlendirilmesi;  $7.0\text{-}7.9$  ppm (fenil protonları),  $4.6$  ppm ( $\text{-OCH}_2$  protonları),  $0.6\text{-}2.2$  ppm (diğer alifatik protonları) görülmüştür.

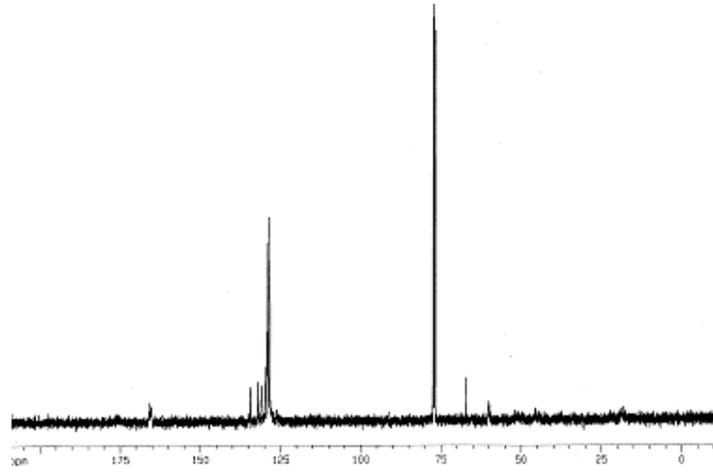
Poli(DPOMA-co-ST) kopolimerinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu şekil 5.16.' de verilmiştir. Görülen piklerin Kimyasal kayma değerleri  $63$  ppm ( $\text{-OCH}_2$ ),  $124\text{-}135$  ppm (aromatik halka karbonları),  $165\text{-}167$  ppm (oksim ve metakrilik ester karbonları,  $\text{C=O}$ )



Şekil 5.14. Poli(DPOMA-co-ST) kopolimerinin KBr disk ile hazırlanmış IR spektrumu



Şekil 5.15. Poli(DPOMA-co-ST) kopolimerinin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



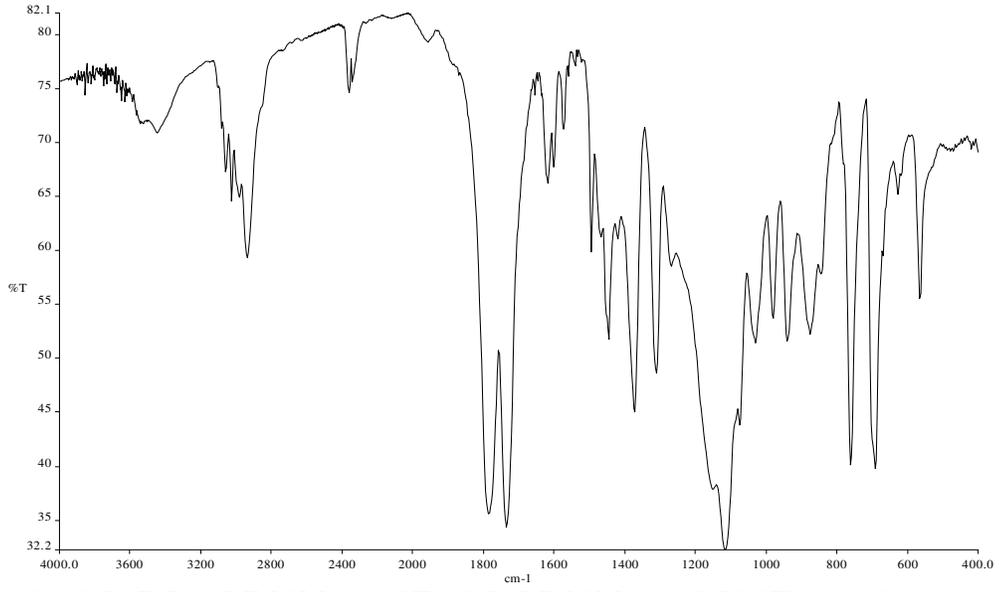
Şekil 5.16. Poli(DPOMA-co-ST) (%50 DPOMA-co-%50 ST) kopolimerinin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsündeki <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

### 5.1.6. Poli(MMOMA-co-ST) kopolimerinin karakterizasyonu

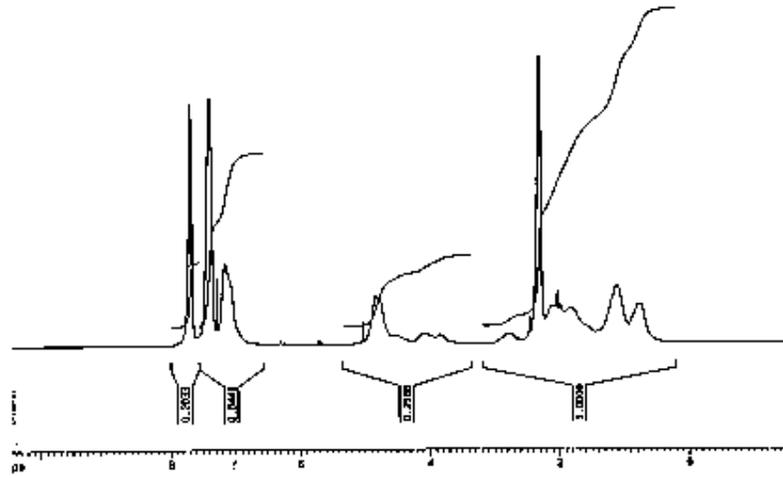
Poli(MMOMA-co-ST) kopolimerinin IR spektrumu şekil 5.17.' de verilmiştir. Poli(MMOMA-co-ST) kopolimerine ait IR spektrumunda görülen başlıca piklerin değerlendirilmesi; 1783  $\text{cm}^{-1}$  (oksim ester karbonili gerilme titreşimi), 1739  $\text{cm}^{-1}$  (metakrilik ester karbonili gerilme titreşimi), 1573  $\text{cm}^{-1}$  'de (-C=N gerilme titreşimi), 3100-3300 ve 1610  $\text{cm}^{-1}$  ' ( aromatik C-H ve C=C gerilme titreşimi).

Poli(MMOMA-co-ST) kopolimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu, DMSO- $\text{d}_6$  çözücüsünde alındı ve Şekil 5.18.'da verilmiştir. Kopolimere ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda görülen başlıca pikler, bu piklerin kimyasal kayma değerleri ve değerlendirilmesi; 7.0-7.9 ppm (MMOMA ve St birimlerine ait olan aromatik protonlar), 4.8 ppm (-OCH<sub>2</sub> protonları), 1.8-2.2 ppm (polimer zincirindeki metil ve metilen protonları).

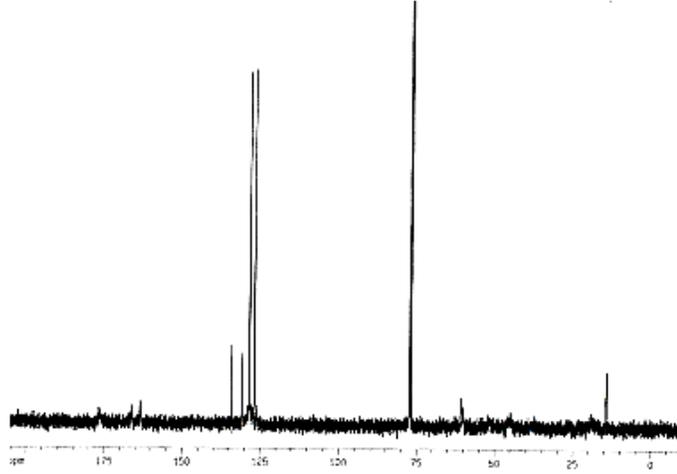
Poli(MMOMA-co-ST) kopolimerinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu şekil 5.19.' de verilmiştir. Görülen piklerin kimyasal kayma değerleri 67 ppm (-OCH<sub>2</sub>), 127-135 ppm (aromatik halka karbonları), 165 ppm (oksim ester, C=O ), 167 ppm (metakrilik ester karbonları, C=O), 47 ppm (iki monomer birimine ait metilen karbonları), 18 ppm (MMOMA monomerine ait  $\alpha$ -metil karbonu).



Şekil 5.17. Poli(MMOMA-co-ST) (%50 MMOMA-co-%50 ST) kopolimerinin KBr disk ile hazırlanmış IR spektrumu



Şekil 5.18. Poli(MMOMA-co-ST) (%50 MMOMA-co-%50 ST) kopolimerinin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 5.19. Poli(MMOMA-co-ST) (%50 MMOMA-co-%50 ST) kopolimerinin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsündeki <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

## 5.2. Homopolimer ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri

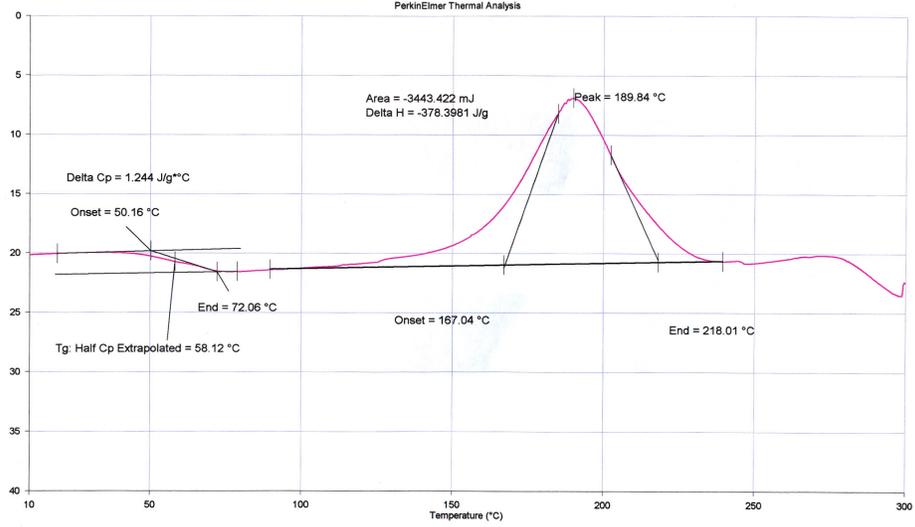
### 5.2.1. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları

Poli(DPOMA), poli(MMOMA) homopolimerleri ve poli(DPOMA-co-ST), poli(MMOMA-co-ST) kopolimerlerinin yumuşama sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre(DSC) ile belirlendi. Bu eğriler şekil 5.20., 5.21., 5.22., 5.23., de' verilmiştir. Bu eğrilerden bulunan camsı geçiş sıcaklık değerleri çizelge 5.1.' de verilmiştir.

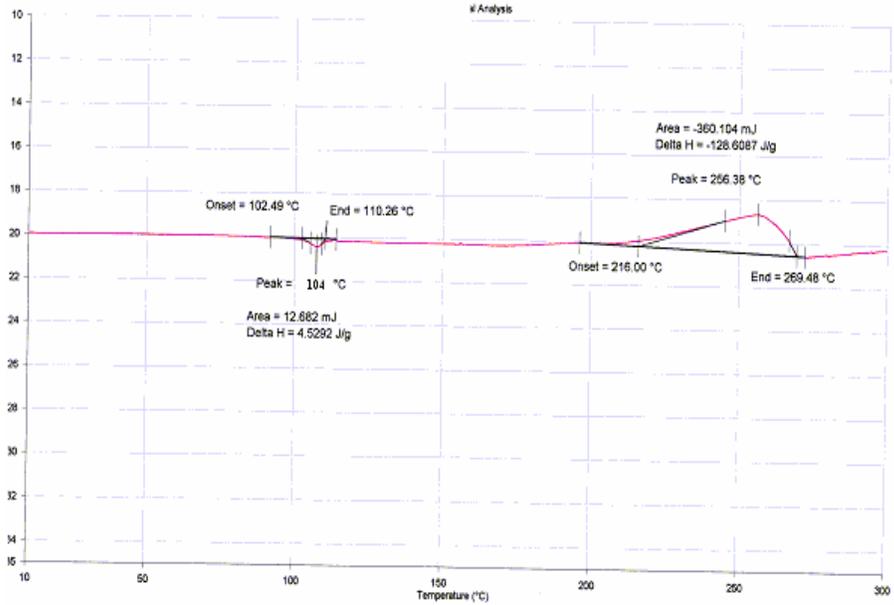
Çizelge 5.1. Sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları

Polimerler		Tg(°C)
Poli(Stiren) Homopolimer		105.0
Poli(DPOMA) Homopolimer		58.12
%10 DPOMA	%90 ST	104.0
%50 DPOMA	%50 ST	91.40
%80 DPOMA	%20 ST	61.00
Poli(MMOMA) Homopolimer		57.94
%10 MMOMA	%90 ST	102.0
%50 MMOMA	%50 ST	95.00
%80 MMOMA	%20 ST	62.00

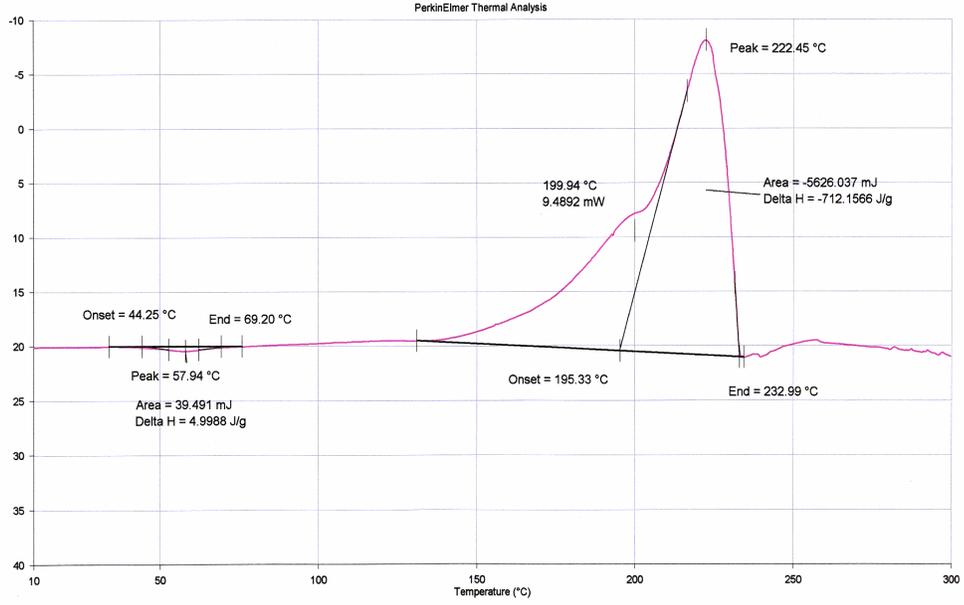
Tg değerleri poli(DPOMA) homopolimeri için 58.92 °C, poli(MMOMA) homopolimeri için 57.94 °C olarak bulunmuştur. Çizelge 5.1.' de de görüleceği üzere kopolimer bileşiminde Stiren miktarındaki artış ile birlikte Tg değerlerinde artma kendini göstermektedir.



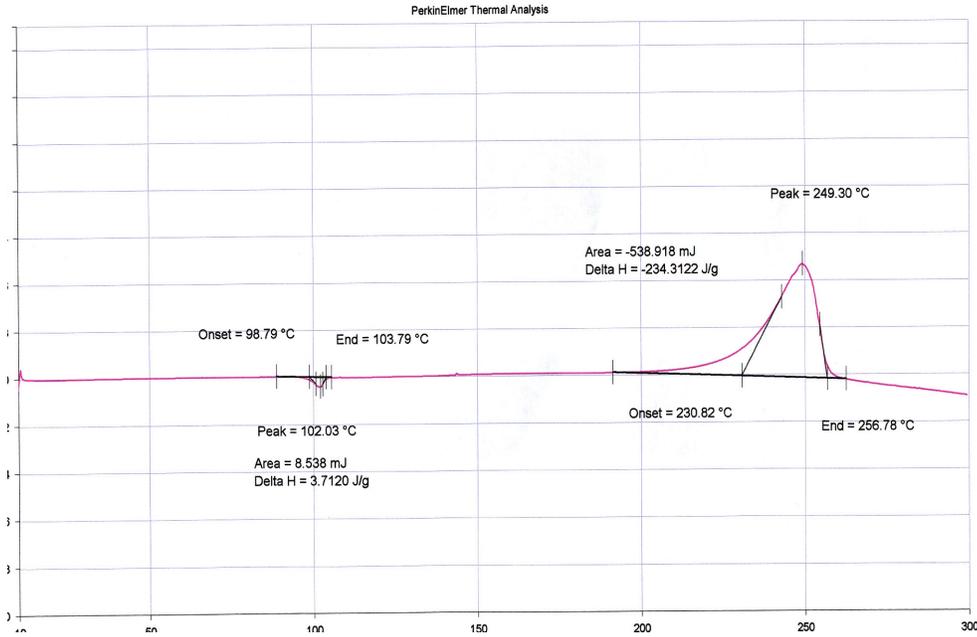
Şekil 5.20. Poli(DPOMA) homopolimerine ait Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) eğrisi



Şekil 5.21. Poli(DPOMA-co-ST) (% 10 DPOMA-% 90 ST) kopolimerine ait Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) eğrisi



Şekil 5.22. Poli(MMOMA) homopolimerine ait Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) eğrisi



Şekil 5.23. Poli(MMOMA-co-ST) (% 10 MMOMA-% 90 ST) kopolimerine ait Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) eğrisi

Homopolimerlerin yumuşama sıcaklık değerleri bilinen metakrilatlardan oldukça düşük çıkmıştır. Örneğin MMA Tg 105 °C dir. Buna esnek oksim ester gruplarının sebep olduğu söylenebilir. C=N-O bağlarındaki esneklik polimer molekülleri arasındaki serbest hacmi artırmakta ve buda yumuşama sıcaklığını düşürmektedir. Kopolimerlerin Tg değerleri ise stiren birimlerinin kopolimer içerisindeki artışıyla birlikte artmaktadır. Stiren birimleri kopolimer yapısına girmekle moleküller arasındaki serbest hacim azalmakta ve buda Tg değerlerini artırmaktadır. Tüm kopolimerlerin Tg değerleri kendilerini oluşturan homopolimerin Tg değerleri arasındadır.

### 5.2.2. Poli(DPOMA) ve Poli(DPOMA-co-ST) polimerlerinin termogramları

Poli(DPOMA) ve poli(DPOMA-co-ST) polimerlerinin termal kararlılıkları termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlendi. Homopolimerlerin ve kopolimerlerin Şekil 5.24., 5.25’ de verilen TGA eğrilerinden hesaplanan başlangıç bozunma sıcaklıkları ve belirli sıcaklıklardaki kütle kayıpları çizelge 5.2.’ de verilmiştir.

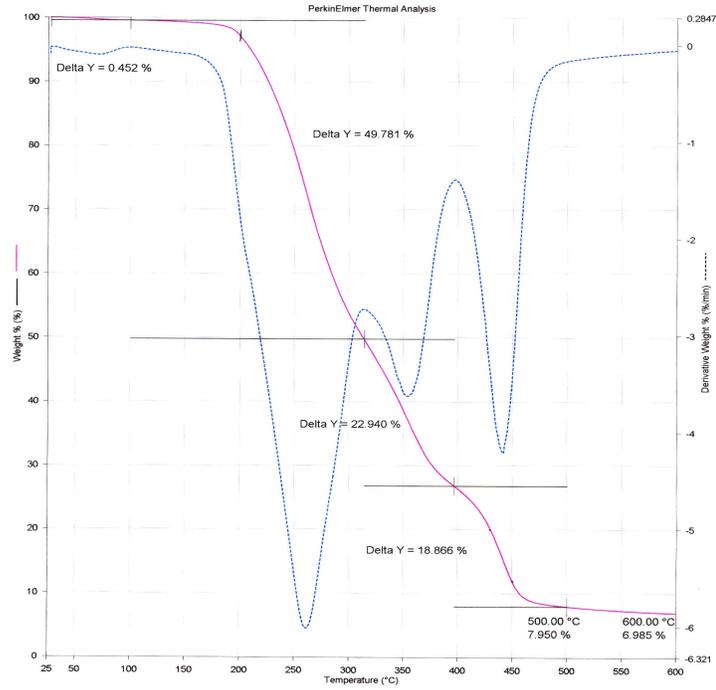
Çizelge 5.2. Poli(DPOMA-co-ST) kopolimerlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları(BBS) termal davranışları

Polimerler	Farklı Sıcaklıklarda(°C) Kütle Kayıpları(%)				450 °C’deki Artık Kütle Mik.(%)
	BBS(°C)	20	50	70	
Poli(DPOMA)	195	428	313	265	12
Poli(ST)	325	380	400	450	2
Poli(DPOMA-co-ST)					
18/82	315	415	388	354	3
52/48	305	405	347	297	6
74/26	220	410	322	282	9

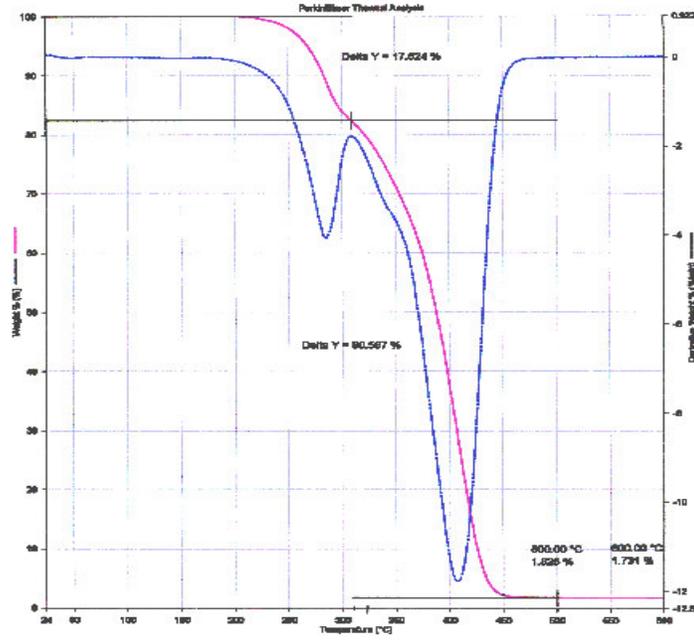
Poli(DPOMA) homopolimerinin termal bozunma sıcaklığı 195 °C olarak tespit edilmiştir. Polistiren (ST) homopolimerinin başlangıç bozunma sıcaklığı ise 325 °C’ dir. Çizelge 5.2.’de de görüleceği üzere kopolimer bileşiminde DPOMA

miktarı artış gösterdikçe kopolimerin başlangıç termal bozunma sıcaklığı azalma eğilimi göstermektedir.

Poli(DPOMA) homopolimeri ve poli(DPOMA-co-ST) kopolimerlerinin TGA eğrileri Şekil 5.24., 5.25.' de verilmiştir. Poli(DPOMA) homopolimerinin üç basamakta bozunduğunu görüyoruz. Birinci bozunma 195-300 °C de , ikinci bozunma 310-395 °C üçüncü bozunma basamağı ise 405-500 °C de ortaya çıkmaktadır. % 50 kütle kaybının olduğu sıcaklık ise 313 °C dir. DPOMA-ST kopolimerleri ise genelde iki basamakta bozunmuştur. Kopolimerlerin termal kararlılığı stiren birimlerinin artışı ile birlikte artmaktadır.



Şekil 5.24. Poli(DPOMA) homopolimerine ait termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi



Şekil 5.25. Poli(DPOMA-co-ST) (%18 / %82) kopolimerine ait termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi

### 5.2.3. Poli(MMOMA) ve Poli(MMOMA-co-ST) polimerlerinin termogramları

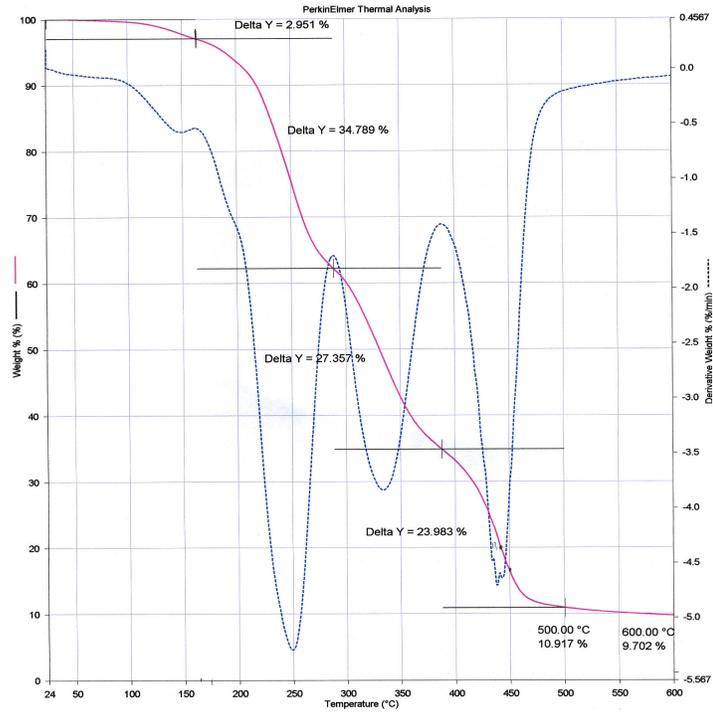
Poli(MMOMA) ve poli(MMOMA-co-ST) polimerlerinin termogravimetrik analizleri (TGA) yapıldı. Homopolimerlerin ve kopolimerlerin Şekil 5.26., 5.27. ' de verilen TGA eğrilerinden hesaplanan başlangıç bozunma sıcaklıkları ve belirli sıcaklıklardaki kütle kayıpları çizelge 5.3.' de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Poli(MMOMA-co-ST) kopolimerlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları(BBS) ve termal davranışları

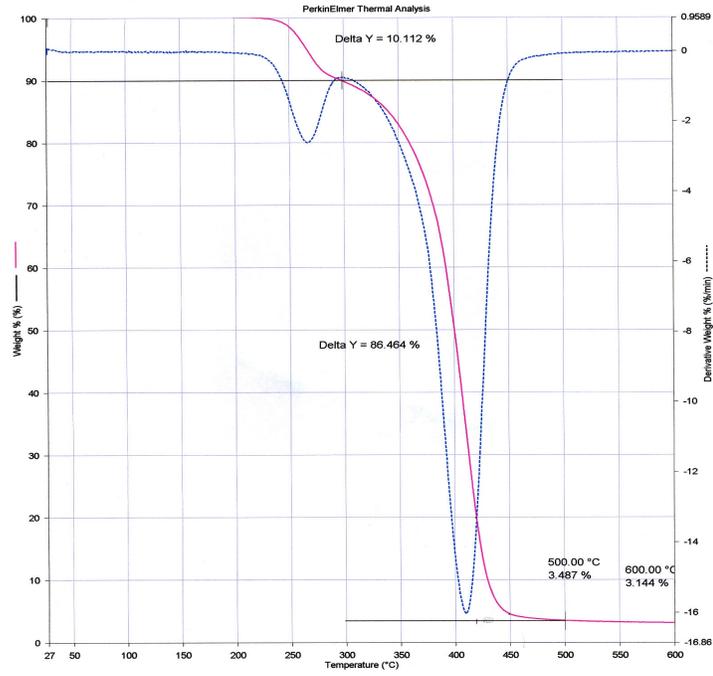
Polimerler	Farklı Sıcaklıklarda(°C) Kütle Kayıpları(%)				450 °C'deki Artık Kütle Mik.(%)
	BBS(°C)	20	50	70	
Poli(MMOMA)	170	440	328	260	6
Poli(ST)	325	380	400	450	2
Poli(MMOMA-co-ST)					
21/79	300	416	400	372	5
52/48	285	420	384	347	11
72/28	175	430	382	318	13

Poli(MMOMA) homopolimerinin termal bozunma sıcaklığı 170 °C olarak tespit edilmiştir. Polistiren (ST) homopolimerinin başlangıç bozunma sıcaklığı ise 325 °C' dir. Çizelge 5.3.'de de görüleceği üzere kopolimer bileşiminde MMOMA miktarı artış gösterdikçe kopolimerin başlangıç termal bozunma sıcaklığı azalma eğilimi göstermektedir.

Poli(MMOMA) homopolimeri ve poli(MMOMA-co-ST) kopolimerlerinin TGA eğrileri Şekil 5.26., 5.27.' de verilmiştir. Poly(MMOMA) homopolimeride yine üç basamakta bozunmaktadır. Birinci bozunma aralığı 170-275 °C, ikinci bozunma basamağı 295-375 °C son bozunma aralığı ise 390-500 °C de ortaya çıkmaktadır.



Şekil 5.26. Poli(MMOMA) homopolimerine ait termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi



Şekil 5.27. Poli(MMOMA-co-ST) (%21 / % 79) kopolimerine ait termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi

### 5.3. Kopolimerlerdeki Monomer Bileşimlerinin ve Monomer Reaktiflik Oranlarını Hesaplanması

#### 5.3.1. Poli(DPOMA-co-ST) kopolimerlerinin bileşiminin belirlenmesi ve monomer reaktiflik oranlarının hesaplanması

Hazırlanan kopolimer örneklerinin elementel analizleri TÜBİTAK araştırma merkezinde (ANKARA) yapıldı. Poli(DPOMA-co-ST) kopolimerlerinin elementel analiz sonuçları Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Poli(DPOMA-co-ST) kopolimerlerindeki C, H, N elementel analiz sonuçları

Örnek no.	DPOMA (M <sub>1</sub> )	ST (M <sub>2</sub> )	%C	%N	%H
1	0.10	0.90	83.72	1.74	5.97
2	0.20	0.80	79.58	2.51	6.00
3	0.35	0.65	76.93	2.95	5.59
4	0.50	0.50	76.17	3.36	5.83
5	0.65	0.35	74.16	3.43	5.89
6	0.80	0.20	74.11	3.89	6.45

Elementel analiz sonuçlarındaki azot yüzdelerinden faydalanarak kopolimer bileşimindeki DPOMA ve stiren birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı. Azot sadece DPOMA monomerinin yapısında bulunduğundan kopolimerdeki azot miktarı ölçülerek DPOMA monomerinin kopolimerdeki miktarı bulunabilir. Bu değerler çizelge 5.4'deki birinci kopolimer örneği için aşağıda görüldüğü gibi hesaplandı.

$$1.74 \text{ gr N} \left( \frac{1 \text{ atom-gr N}}{14 \text{ gr N}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol DPOMA}}{1 \text{ atom gr N}} \right) = 0.124 \text{ mol DPOMA monomeri}$$

DPOMA monomerin gram miktarı = 0.124 x 323=40.05 g.

Stirenin monomerinin gram miktarı = 100-40.05 =59.95 g.

Stirenin mol sayısı = 59.95/105 = 0.571 mol.

%DPOMA monomeri = (0.124/0.695)x100 = 17.8

%Stiren monomeri = (0.571/0.695)x100 = 82.2

Diğer kopolimer örnekleri içinde aynı hesaplama yöntemi kullanılarak kopolimerdeki DPOMA ve stiren birimlerinin miktarları hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Kopolimerdeki DPOMA ve ST birimlerinin yüzde bileşimi ve dönüşümleri

Örnek no.	DPOMA (M <sub>1</sub> )	ST (M <sub>2</sub> )	Dönüşüm (%)	Element Analizi %N	DPOMA (m <sub>1</sub> )	ST (m <sub>2</sub> )
1	0.100	0.900	8.500	1.740	0.178	0.822
2	0.200	0.800	6.800	2.510	0.308	0.691
3	0.350	0.650	7.420	2.950	0.410	0.590
4	0.500	0.500	9.600	3.360	0.526	0.474
5	0.650	0.350	7.690	3.430	0.549	0.451
6	0.800	0.200	7.500	3.890	0.741	0.258

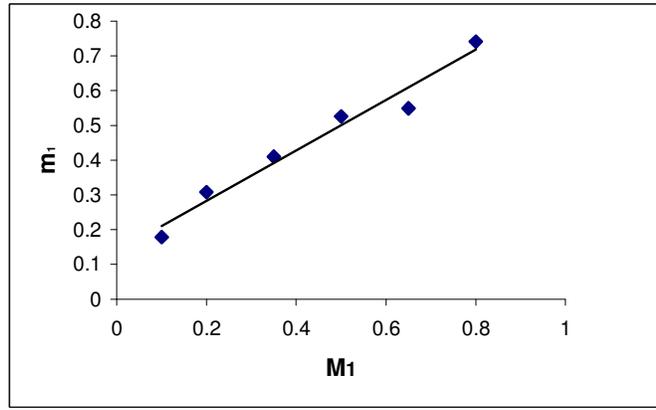
$M_1$ : Başlangıç monomer karışımındaki DPOMA monomerinin mol sayısı.

$M_2$ : Başlangıç monomer karışımındaki stirenin mol sayısı.

$m_1$ : Kopolimerdeki DPOMA birimlerinin mol sayısıdır.

$m_2$ : Kopolimerdeki stiren birimlerinin mol sayısıdır.

Başlangıç DPOMA monomer bileşimine ( $M_1$ ) karşı Poli(DPOMA-co-ST) kopolimerdeki DPOMA monomer bileşimi ( $m_1$ ) grafiği Şekil 5.28.'de verilmiştir.



Şekil 5.28. Başlangıç DPOMA ( $M_1$ ) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki DPOMA ( $m_1$ ) monomer bileşimi

Çizelge 5.5'deki 1 nolu Poli(DPOMA-co-ST) kopolimer örneği için Kelen-Tüdos parametreleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$\alpha = \sqrt{H_{\max} \cdot H_{\min}} = 0.564$$

$$F = \frac{M_1}{M_2} = 0.111$$

$$f = \frac{m_1}{m_2} = 0.217$$

$$G = \frac{F(f-1)}{f} = -0.401$$

$$H = \frac{F^2}{f} = 0.057$$

$$\eta = \frac{G}{(\alpha + H)} = -0.645$$

$$\varepsilon = \frac{H}{(\alpha + H)} = 0.092$$

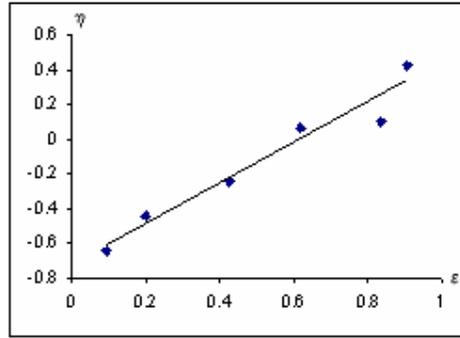
Diğer Poli(DPOMA-co-ST) kopolimer örnekleri için aynı hesaplamalar yapılarak elde edilen sonuçlar Çizelge 5.6'de verilmiştir.

Çizelge 5.6. Poli(DPOMA-co-ST) sistemi için Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös parametreleri

Örnek no.	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta=G/(\alpha+H)$	$\varepsilon=H/(\alpha+H)$
1	0.111	0.217	-0.401	0.057	-0.645	0.092
2	0.250	0.446	-0.311	0.140	-0.442	0.199
3	0.538	0.695	-0.236	0.416	-0.241	0.424
4	1.000	1.109	0.098	0.902	0.067	0.615
5	1.857	1.217	0.331	2.834	0.097	0.834
6	4.000	2.872	2.607	5.571	0.425	0.908

Poli(MMOMA-co-ST) sistemi için  $\alpha = 0.564$

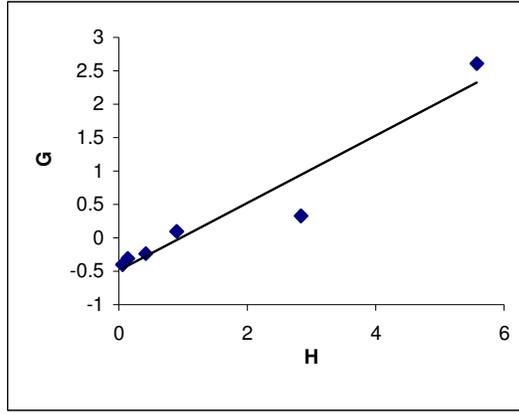
Kelen-Tüdös parametrelerinden ( $\eta$ )'ye karşılık ( $\varepsilon$ ) grafiği çizildiğinde eşitlik (2.16)'ye göre bir doğru denklemi elde edilir. Doğru denklemden yararlanarak monomer reaktivlik oranları hesaplandı.



Şekil 5.29. Poli(DPOMA-co-ST) kopolimer sistemi için (K-T) parametrelerinden ( $\eta$ -  $\varepsilon$ ) grafiği

Kelen-Tüdös yöntemi ile hesaplanan monomer reaktivlik oranları; DPOMA monomeri için  $r_{DPOMA}=0.50$ , stiren monomeri için  $r_{ST}=0.48$  olarak bulunmuştur.

Finemann-Ross(F-R) parametrelerinden (G) değerine karşı (H) değerleri grafiği çizildiğinde, Kelen-Tüdös yöntemi ile monomerlerin reativlik oranları hesaplandı. Finemann-Ross(F-R) parametrelerinden G-H grafiği şekil 5.30'da verilmiştir.



Şekil 5.30. Poli(DPOMA-co-ST) sistemi için (K-T) parametrelerinden (G-H) grafiği

Kelen-Tüdös parametrelerinden hesaplanan G değerleri ile H değerleri grafiğe geçirilirse  $G=Hr_1-r_2$  ifadesine göre bir doğru elde edilir. Bu doğru denkleminde yararlanarak  $r_{DPOMA}$  ve  $r_{ST}$  hesaplandı. F-R metoduyla hesaplanan DPOMA monomerinin reaktivlik oranı  $r_{DPOMA}=0.44$ , stiren monomeri için  $r_{ST}=0.40$  olarak bulunmuştur.

Her iki yöntemle belirlenen reaktivlik oranı değerleri birbirine oldukça yakındır. Bu duruma göre her iki monomerinde aktivitelerinin hemen hemen aynı olduğu söylenebilir. Kopolimerler DPOMA açısından daha zengindir.  $r_1.r_2$  değerinin (0.176) sıfıra olması bu kopolimerizasyon türünün daha çok alternatif eğilimli olduğunu göstermektedir.

### 5.3.2. Poli(MMOMA-co-ST) kopolimerlerinin bileşiminin belirlenmesi ve monomer reaktivlik oranlarının hesaplanması

Hazırlanan kopolimer örneklerinin elementel analizleri Tübitak laboratuvarlarında (ANKARA) yapıldı. Poli(MMOMA-co-ST) kopolimerlerinin elementel analiz sonuçları Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7. Poli(MMOMA-co-ST) kopolimerlerindeki C, H, N elementel analiz sonuçları

Örnek no.	MMOMA (M <sub>1</sub> )	ST (M <sub>2</sub> )	%C	%N	%H
1	0.10	0.90	82.20	2.14	5.59
2	0.20	0.80	77.73	2.86	5.69
3	0.35	0.65	74.04	3.63	5.27
4	0.50	0.50	72.12	3.92	5.27
5	0.65	0.35	70.53	4.21	5.35
6	0.80	0.20	68.24	4.65	5.19

Elementel analiz sonuçlarındaki azot yüzdelerinden faydalanarak kopolimer bileşimindeki MMOMA ve stiren birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı. Azot sadece MMOMA monomerinin yapısında bulunduğundan kopolimerdeki azot miktarı ölçülerek MMOMA monomerinin kopolimerdeki miktarı bulunabilir. Bu değerler çizelge 5.7'deki birinci kopolimer örneği için aşağıda görüldüğü gibi hesaplandı.

$$2.14 \text{ gr N} \left( \frac{1 \text{ atom-gr N}}{14 \text{ gr N}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol MMOMA}}{1 \text{ atom gr N}} \right) = 0.153 \text{ mol MMOMA monomeri}$$

MMOMA monomerin gram miktarı = 0.153 x 261=39.93 g.

Stirenin monomerinin gram miktarı = 100-39.93 =60.07 g.

Stirenin mol sayısı = 60.07/105 = 0.572 mol.

%MMOMA monomeri = (0.153/0.0.725)x100 = 21.10

%Stiren monomeri = (0.572/0.725)x100 = 78.89

Diğer kopolimer örnekleri içinde aynı hesaplama yöntemi kullanılarak kopolimerdeki MMOMA ve stiren birimlerinin miktarları hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 5.8’de verilmiştir.

Çizelge 5.8. Kopolimerdeki MMOMA ve ST birimlerinin yüzde bileşimi ve % dönüşümleri

Örnek no.	MMOMA ( $M_1$ )	ST ( $M_2$ )	Dönüşüm (%)	Element Analizi %N	MMOMA ( $m_1$ )	ST ( $m_2$ )
1	0.100	0.900	9.500	2.140	0.211	0.789
2	0.200	0.800	9.600	2.860	0.314	0.686
3	0.350	0.650	8.650	3.630	0.456	0.544
4	0.500	0.500	8.000	3.920	0.522	0.478
5	0.650	0.350	8.500	4.210	0.595	0.405
6	0.800	0.200	9.400	4.650	0.723	0.277

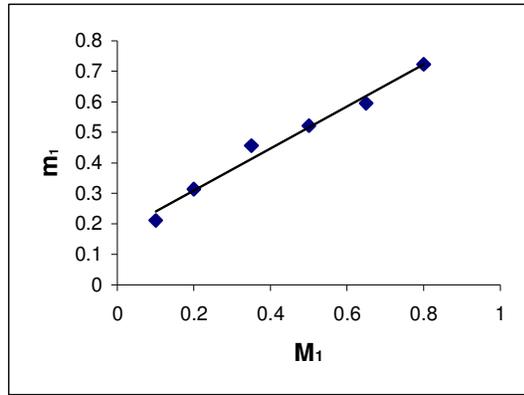
$M_1$ : Başlangıç monomer karışımındaki MMOMA monomerinin mol sayısı.

$M_2$ : Başlangıç monomer karışımındaki stirenin mol sayısı.

$m_1$ : Kopolimerdeki MMOMA birimlerinin mol sayısıdır.

$m_2$ : Kopolimerdeki stiren birimlerinin mol sayısıdır.

Başlangıç DPOMA monomer bileşimine ( $M_1$ ) karşı Poli(DPOMA-co-ST) kopolimerdeki DPOMA monomer bileşimi ( $m_1$ ) grafiği Şekil 5.31.’de verilmiştir.



Şekil 5.31. Başlangıç MMOMA ( $M_2$ ) monomer bileşimine karşın kopolimerdeki MMOMA ( $m_2$ ) monomer bileşimi

Çizelge 5.8'deki 1 nolu Poli(MMOMA-co-ST) kopolimer örneği için Kelen-Tüdos parametreleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$\alpha = \sqrt{H_{\max} \cdot H_{\min}} = 0.531$$

$$F = \frac{M_1}{M_2} = 0.111$$

$$f = \frac{m_1}{m_2} = 0.267$$

$$G = \frac{F(f-1)}{f} = -0.305$$

$$H = \frac{F^2}{f} = 0.046$$

$$\eta = \frac{G}{(\alpha + H)} = -0.528$$

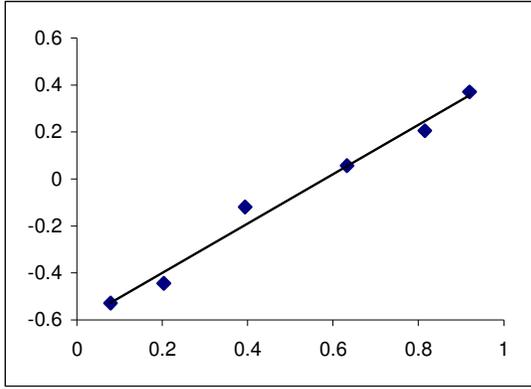
$$\varepsilon = \frac{H}{(\alpha + H)} = 0.079$$

Diğer Poli(MMOMA-co-ST) kopolimer örnekleri için aynı hesaplamalar yapılarak elde edilen sonuçlar Çizelge 5.9'de verilmiştir.

Çizelge 5.9. Poli(MMOMA-co-ST) sistemi için (F-R) ve (K-T) parametreleri

Örnek no.	F=M <sub>1</sub> /M <sub>2</sub>	f=m <sub>1</sub> /m <sub>2</sub>	G=F(f-1)/f	H=F <sup>2</sup> /f	η=G/(α+H)	ε=H/(α+H)
1	0.111	0.267	-0.305	0.046	-0.528	0.079
2	0.250	0.458	-0.296	0.136	-0.444	0.204
3	0.538	0.838	-0.104	0.345	-0.119	0.394
4	1.000	1.090	0.083	0.917	0.057	0.633
5	1.857	1.469	0.593	2.347	0.206	0.815
6	4.000	2.610	2.467	6.130	0.370	0.920
Poli(MMOMA-co-ST) sistemi için α = 0.531						

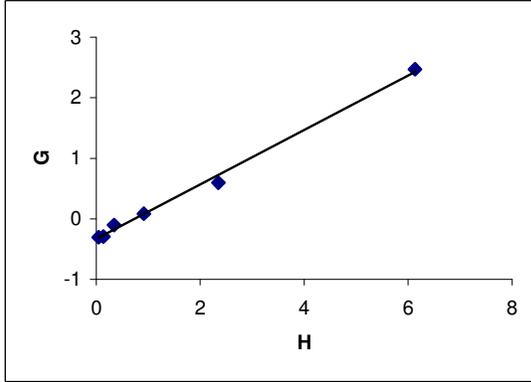
Poli(MMOMA-co-ST) kopolimerleri için Kelen-Tüdos parametrelerinden (η-ε) grafiği çizilerek şekil 5.32'de verilmiştir.



Şekil 5.32. Poli (MMOMA-co-ST) kopolimer sistemi için (K-T) parametrelerinden ( $\eta$ - $\epsilon$ ) grafiği

Kelen-Tüdös yöntemi ile hesaplanan monomer reaktivlik oranları; MMOMA monomeri için  $r_{\text{MMOMA}}=0.44$ , stiren monomeri için  $r_{\text{ST}}=0.32$  olarak bulunmuştur.

Finemann-Ross(F-R) parametrelerinden (G) değerine karşı (H) değerleri grafiği çizildiğinde, Kelen-Tüdös(K-T) yöntemi ile monomer reaktivlik oranları hesaplandı. Finemann-Ross(F-R) parametrelerinden G-H grafiği şekil 5.33'de verilmiştir.



Şekil 5.33 Poli (MMOMA-co-ST) kopolimer sistemi için (K-T) parametrelerinden (G-H) grafiği

Fineman-Ross yöntemi ile hesaplanan monomer reaktivite oranları: MMOMA monomer için  $r_{MMOMA}=0.44$ , stiren monomeri için  $r_{ST}=0.30$  olarak bulunmuştur.

Her iki yöntemlede bulunan  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri 1 den küçüktür. Bu durumda her iki monomerde türeyen radikallerin daha çok diğer monomeri katma eğilimli olduğu görülmektedir. Ayrıca  $r_1, r_2$  değerinin sıfıra yakın olması (0.15) bu kopolimerizasyon türünün daha çok alternatif eğilimli olduğunu göstermektedir. Oluşan kopolimerler MMOMA bakımından daha zengindir. Stirenden türeyen radikaller daha çok MMOMA monomerini katma eğilimindedirler.(yaklaşık 2.5 kat). Bu durum stirende bulunan hacimli fenil grubuna bağlanabilir. Stirenden türeyen radikaller kendi monomerini sterik etkiden dolayı katamaz ve daha çok MMOMA monomerini katmayı yeğler. Bu durumda MMOMA monomeri kopolimer birimleri içerisinde daha çok yer alır ve daha reaktif gözükür.

#### **5.4. Homopolimer ve Kopolimerlerin Hesaplanan Çözünürlük Parametrelerinin İncelenmesi**

Bölüm 4.4' de verilen işlemler tüm Poli(DPOMA-co-ST) ve Poli(MMOMA-co-ST) kopolimerleri içinde tekrarlanarak kopolimerlerin çözünürlük parametreleri tespit edilmiş ve bu değerler çizelge 5.10.' da verilmiştir. Çizelge 5.10.' da görüldüğü gibi Poli(DPOMA) homopolimeri için bu değer  $10.017 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ , Poli(Stiren) için  $9.10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ , ve Poli(MMOMA) için ise  $9.841 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  olarak tespit edilmiştir. Her iki farklı tür kopolimer sisteminde de tespit edilen değerler, kopolimer sistemini oluşturan homopolimerin çözünürlük parametreleri arasında düzenli bir değişim göstermektedir.

Çizelge 5.10. Homopolimer ve Kopolimerlerin hesaplanan çözünürlük parametreleri

Kopolimerler(%)		Kopolimer Bileşimi (%)		( $\delta$ ) Üst sınır (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	( $\delta$ ) Alt Sınır (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	( $\delta$ ) Ortalama (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Poli(DPOMA)				11.309	8.726	10.017
Poli(Stiren)				-	-	9.100
DPOMA	ST	DPOMA	ST			
10	90	17.8	82.2	11.375	8.281	9.823
20	80	30.9	69.1	11.498	8.192	9.845
35	65	41	59	11.242	8.451	9.846
50	50	55.2	44.8	11.425	8.278	9.850
65	35	52.9	47.1	11.404	8.346	9.875
80	20	74.1	25.9	11.504	8.295	9.899
Poli(MMOMA)				10.962	8.721	9.841
Poli(Stiren)				-	-	9.100
10	90	21.1	78.9	11.680	8.154	9.917
20	80	30.9	68.6	11.398	8.197	9.790
50	50	55.2	47.8	11.483	8.261	9.872
65	35	59.5	40.5	11.270	8.495	9.882
80	20	72.3	27.7	11.078	8.451	9.864

Homo- ve kopolimerler polar protik çözücülerde kolaylıkla çözünebilmektedirler. Özellikle DPOMA ve MMOMA monomerleri içerisindeki ester gruplarında bulunan oksijenler üzerindeki elektronlar hidrojen bağları üzerinden çözünmeyi kolaylaştırırlar.

### 5.5.Homopolimer ve Kopolimerlerin Antibakteriyel Özellikleri

Monomer, homopolimer ve kopolimerlerin biyolojik aktiviteleri Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Biyoteknoloji laboratuvarlarında farklı organizmalar kullanılarak araştırılmıştır. Örnek konsantrasyonu 100 µgr olacak şekilde, DMSO çözücüsü kullanılarak incelenmiş, standart olarak çeşitli

antibiyotiklerle karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.11. da verilmiştir.

Çizelge 5.11. Homopolimer ve kopolimerlerin Antibakteriyal etkileri

Bileşikler	Pseudomonas aeruginasa	Escherichia coli	Candida albicans	Staphylococcus aureus
MMOMA	-	-	8	15
DPOMA	7	10	8	-
Poli(MMOMA)	-	11	-	-
Poli(DPOMA)	-	10	-	9
Poli(MMOMA-co-ST)				
(21/79)	9	-	-	-
(52/48)	7	22	-	-
(72/28)	10	-	-	-
Poli(DPOMA-co-ST)				
18/82)	7	12	-	-
(52/48)	-	10	13	11
(74/26)	-	9	10	-
Moxiploxacin	15	-	-	35
Penicilin G	-	6	-	35
Levofloxacin	20	-	9	30
Amikacin	20	6	18	20
Ciprofloxacın	15	6	-	30
Teicoplanin	-	6	12	15
DMSO	-	-	-	-

Çizelge 5.11’de görüldüğü gibi 3 tane bakteri ve 1 tane maya hücresi üzerinde polimerlerin antibakteriyel ve antifungal etkileri araştırılmıştır. Enzimlerin serbest hidroksil grupları ile polimerlerin yapısında bulunan N, O gibi donor atomların eşleşmemiş elektronlarının etkileşimi bu tür etkiye sebep olmaktadır. Özellikle bazı kopolimerlerin escherichia coli üzerinde daha etkili olduğu görülmektedir. Şekil 5.34.’ de homopolimer ve kopolimerlerin Escherichia coli üzerinde yürüdüğü zone seviyeleri gösterilmiştir.



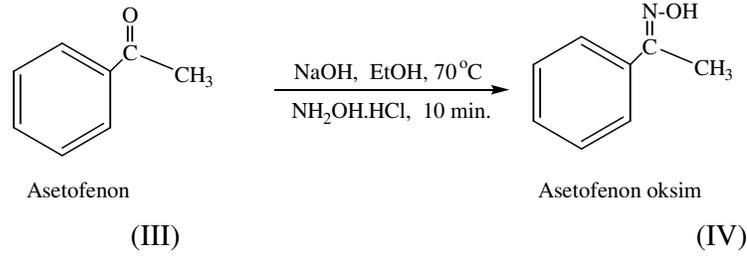
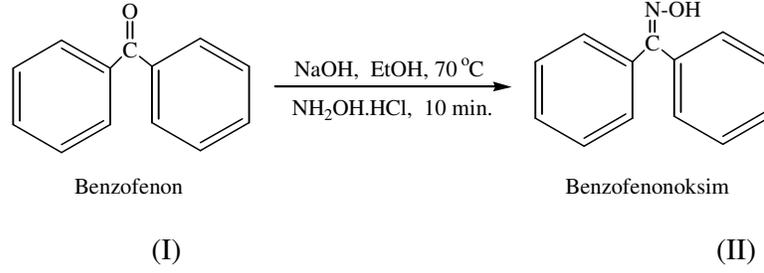
Şekil 5.34. Polimerlerin Escherichia Coli üzerindeki zone miktarları

## 6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Polimerik malzemelerin üretimi günden güne artmaktadır. Otomobil parçalarından, uzay araçlarına, oyuncaklardan atık su borularına, çok yumuşağından çok sert malzemeye kadar ve pek çok ürünün yapımında polimerler kullanılmaktadır. Mühendislik plastikleri, elastomerler, yapıştırıcılar, köpükler ve pek çok ambalaj malzemesinin temel maddesi polimerlerdir. Yapısında fonksiyonel grup ihtiva eden polimerler üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Metakrilat monomer ve polimerleride endüstri bakımından çok önemli bir polimerik malzeme sınıfını oluştururlar. Özellikle saydam levha, çubuk ve boru yapımı cam elyaf ile desteklenecek plastik yapımında kullanılırlar. Ayrıca tıp ve dişçilikte de ana malzeme olarak kullanılmaktadırlar. Polistiren önemli bir ticari monomer olup, kaplanmış plastik eşya, sinema filmleri, elektrik yalıtıcısı, sentetik kauçuk yapımında kullanılırlar.

Bu tez çalışmasında sentezlenen monomerler birer metakrilat türevidir. Literatürde metakrilat monomerlerinin modifikasyonu üzerine bir çok çalışma mevcuttur. Erol ve Soykan tarafından bu anlamda yapılan çalışmalarda yan dalda ester grubu taşıyan yeni metakrilatlar sentezlenmiş ve yayınlanmıştır. Bu çalışmada da yan oksim esteri taşıyan yeni metakrilatlar sentezlenmiş ve bunların ticari bir monomer olan stirenle kopolimerleri hazırlanmıştır.

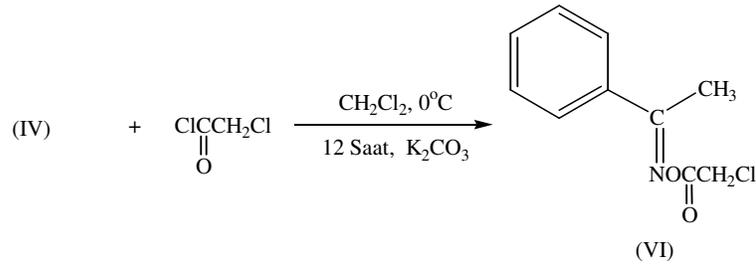
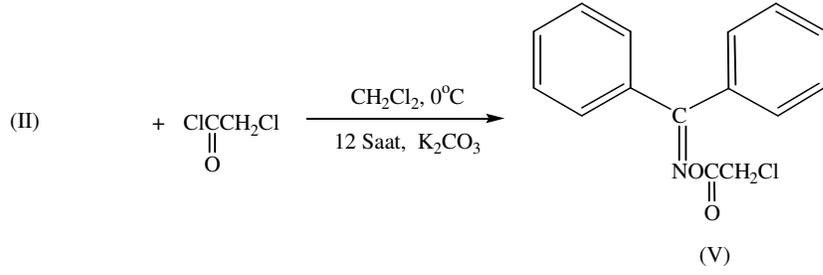
Monomer sentezinde çıkış maddesi olarak asetofenon ve benzofenon bileşikleri kullanılmış ve sentez 3 basamakta gerçekleştirilmiştir. Birinci basamakta benzofenon ve asetofenon bileşikleri etil alkol(EtOH) çözücüsü içerisinde Sodyum hidroksit(NaOH) beraberinde Hidroksilamin hidroklorürle(NH<sub>2</sub>OH.HCl) etkileştirilerek Benzofenon oksim ve Asetofenon oksim bileşikleri sentezlenmiştir.



Burada (II) bileşiğinin sentezinde bir keton bileşiği olan (I)’ den yola çıkılmıştır. (II) bileşiğinin oluştuğunun en büyük kanıtı IR spektrumunda  $1680\text{ cm}^{-1}$ ’ deki (C=O) keton gerilme titreşiminin kaybolması ve  $1565\text{ cm}^{-1}$ ’ deki (C=N) gerilme titreşiminin gözlenmesidir. Bu şekilde (II) bileşiği sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığına kadar ve optimum PH ’larda % 90 verimle sentezlenmiştir.

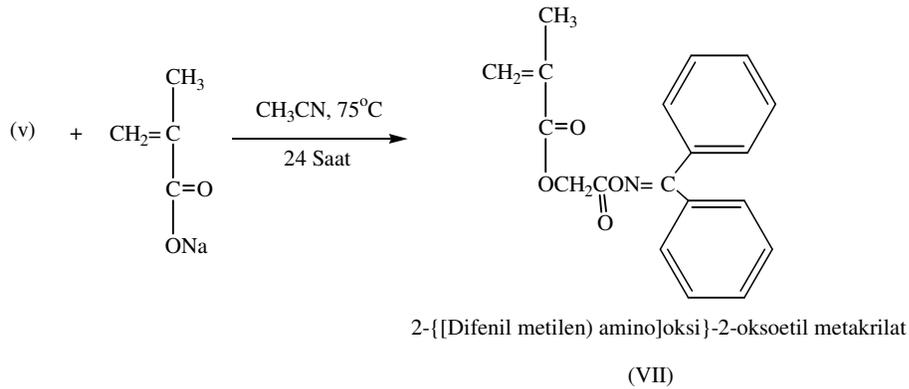
Aynı şekilde ((IV)) bileşiğinin sentezinde bir keton bileşiği olan (III)’ den yola çıkılmıştır. (IV) bileşiğinin oluştuğunun en büyük kanıtı IR spektrumunda  $1683\text{ cm}^{-1}$ ’ deki (C=O) keton gerilme titreşiminin kaybolması ve  $1565\text{ cm}^{-1}$ ’ deki (C=N) gerilme titreşiminin gözlenmesidir. Bu şekilde (II) bileşiği sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığına kadar ve optimum PH ’larda % 85 verimle sentezlenmiştir.

DPOMA ve MMOMA monomerlerinin sentezinin ikinci basamağında (II) ve (IV) ‘ deki oksim bileşikleri potasyum karbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) varlığında Kloroasetil klorür bileşiği ile  $0^\circ\text{C}$ ’ den oda sıcaklığına kadar sıcaklık aralığında açılma tepkimesi vererek (V) ve (VI) nolu bileşikler sırasıyla % 85.2 ve % 68 verimle sentezlenmiştir.



Bu iki reaksiyonda sırasıyla  $3250 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3260 \text{ cm}^{-1}$  deki' deki N-OH titreşimleri kaybolmuş ve yeni oluşan (V) ve (VI) nolu bileşiklerde sırasıyla  $1784 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1793 \text{ cm}^{-1}$ , de görülen (C=O) ester gerilim titreşimleri açıl oksim bileşiklerinin oluştuğunu göstermektedir.

Üçüncü aşamada ise sentezlenen (V) ve (VI) nolu bileşikler, asetonitril çözücüsü( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) içerisinde  $80^\circ\text{C}$  sıcaklıkta asit tuzu olan sodyum metakrilat ile etkileştirilerek, bir yer değiştirme tepkimesi sonucunda (VII) ve (VIII) nolu DPOMA ve MMOMA monomerleri oluştu ve bu şekilde monomer sentezi tamamlanmış oldu.





$^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında ise 169 ve 172 ppm' de (C=O) ester gruplarına ait olan pikler gözlenmiştir. 112.1 ppm ve 137.8 ppm' de ise aromatik karbonlara ait olan sinyaller kendini göstermiştir. Ayrıca monomerlerin oluştuğunu gösteren (CH<sub>2</sub>=) metakrilattan gelen karbon-karbon arası çift bağ sinyali 124.1 ppm' de kendini göstermiştir.

DPOMA ve MMOMA monomerleri 1,4-dioksan çözücüsü içerisinde 60 °C sıcaklıkta AIBN başlatıcısı ile yaklaşık 24 saatte polimerleştirilmiştir. Poli(DPOMA) ve Poli(MMOMA)' nın IR ve NMR spektrumlarında çift bağlara ait olan sinyaller kaybolmuştur. Yani IR' de (C=C) çift bağlarına ait olan 1630 cm<sup>-1</sup> civarındaki sinyaller ve  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarındaki 5.6-6.2 ppm sinyalleri ortadan kaybolmuştur. Özellikle IR spektrumunda polimerizasyon sonucu ortadan kalkan konjugasyon nedeni ile ester sinyalleri daha yüksek enerji bölgesinde ortaya çıkmıştır.

Poli(DPOMA)' nın termal bozunma sıcaklığı 195 °C iken bu değer poli(MMOMA) için 170 °C olarak tespit edilmiştir. Poli(ST) için ise bu değer 325 °C ' dir. Tg değerlerine bakıldığında bu değer poli(DPOMA) için 58.92 °C, poli(MMOMA) için ise 57.94 °C ' dir. Bu değerler literatürde yer alan metakrilat polimerleri için verilen Tg değerlerinden daha düşüktür. Bu değer Poli(Stiren) için ise 105 °C ' dir. Kopolimer sistemlerine bakıldığında monomer bileşiminde stiren miktarı arttıkça polimerlerin termal dayanıklılıkları ve yumuşama sıcaklıkları artmaktadır.

DPOMA monomerinin stirenle yapmış olduğu kopolimerlerde F-R ve K-T yöntemlerine göre hesaplanan monomer reaktivite oranları  $r_{\text{DPOMA}}= 0.44$  ,  $r_{\text{ST}}=0.40$  (Kelen-Tüdös);  $r_{\text{DPOMA}}= 0.50$ ,  $r_{\text{ST}}=0.48$  (Fineman-Ross) olarak bulunmuştur. Monomerler yaklaşık olarak aynı aktifliğe sahiptirler ve her iki monomerde kendi monomeri kadar diğer monomeri katma eğilimindedir. Bu yüzden her iki monomerin kopolimer içerisindeki dağılımı istatistiksel olup, alternatif kopolimer eğilimindedir.

MMOMA monomerinin stirenle yapmış olduğu kopolimerlerde F-R ve K-T yöntemlerine göre hesaplanan monomer reaktivite oranları  $r_{MMOMA} = 0.44$  ,  $r_{ST} = 0.32$  (Kelen-Tüdös);  $r_{MMOMA} = 0.44$ ,  $r_{ST} = 0.30$  (Fineman-Ross) olarak bulunmuştur. Monomer reaktivite oranlarına bakıldığında MMOMA monomerinin reaktivite oranının daha yüksek olduğu görülmektedir. Yani MMOMA monomeri stiren monomerine göre daha aktiftir. Bu şekilde MMOMA monomeri kendi monomerlerini daha fazla katma eğilimi gösterecektir.

## KAYNAKLAR

- AKAR, A., 1981. Polimer Kimyasına Giriş. İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, 400s, İstanbul.
- AKOVALI, G., 1993, Polimer Ders Notları, Ankara.
- ATHAWALE, V., MANJREKAR, N., ATHAWALE, M., 2002. Lipase-catalyzed synthesis of geranyl methacrylate by transesterification: study of reaction parameters. Tetrahedron Letters 43(2002) 4797-4800.
- BALASUBRAMANIAN, S., and REDDY, S. R., 1995. 5-indanyl Acrylate Monomer; Synthesis, Characterization and Copolymerization with Glycidyl Methacrylate. European Polymer Journal, 32(9): 1073-1077.
- BAYSAL, B. 1994. Polimer Kimyası. ODTÜ. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, 442s, Ankara.
- BENGOUGH, W. I., HENDERSON, N. K, and PATSAVOUDİS, D., 1996. Polymerization of Methylmethacrylate, Styrene, Vinyl Chloride and Vinylacetate, Initiated by Bromobenzene. European Polymer Journal, 5(4):463-470.
- COŞKUN, M., and DEMİRELİ, K., 1997. Thermal Degradation of Poly[2-(3-chloro-3-methylcyclobutyl)-2-hydroxyethyl] methacrylate. Polymer Degradation on Stability, 58(1):187-192.
- COŞKUN. M., DEMİRELİ. K., EROL. İ., and AHMEDZADE. M., 1997. Thermal Degradation of Poly[2-(3-cloril-3-methylcyclobutyl)-2-hydroxyethyl methacrylate. Polymer Degradation on Stability, 61(3):493-497.
- DEĞİRMENCİ, M., 1998. Yan Dalda Keton içeren 2-(3-tolil-3-metil siklobütül)-2-oksietil Metakrilat Monomeri ve Polimerlerinin Sentezi Karakterizasyonu. Fırat üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, 85s.
- EROL İ., 2002.1,2,3,4-Tetrahidronaftalin, Mesitilen Halkaları içeren 1,3,3-Trisüstitüe Siklobütan Ketoetil Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi Karakterizasyonu. Fırat üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ, 102s.
- EROL, İ., 1997. Siklobütan Halkası ve Mezitil İçeren 2-hidroksietilen Metakrilat Monomeri ile Bunun Plomopolimer ve Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Fırat üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, 47s.
- FESSENDEN, R.J. and FESSENDEN, J.S. 1992. Organik Kimya, Çev.Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, I. Baskı, 1226s, Ankara.

- HTLL, D.J.T., MOSS, N. G., POMERY, P. J., and WHITAKER, A. K., 2000. Copolymer Hydrates of 2-hydroxyethyl methacrylate; Synthesis, Characterization and Uptake of water. *Polymer*, 41 (4): 1287-1296.
- HWU, J.R., TSAY, SHWU-CHEN., HONG, S.C., LEU, YI-JING., LIU, CHIH-FEN., CHOU, SHANG-SHING P.(2003). Oxime esters of anthraquinone as photo-induced DNA-cleaving agents for single- and double-strand scissions. *Tetrahedron Letters*, 44(2003) 2957-2960.
- McNEILL, I.C., GUYOT, A., BERT, M., MICHEL, A., and NEIL, D., 1971. Thermal Degradation of Graft Copolymers of PVC Prepared by Mastication with Styrene and Methyl Methacrylate, and of Further PVC Mixtures and vinyl Chloride Copolymers. *European Polymer Journal*, 7(5): 453-469.
- REDDY, R.V.A., REDDY, S.P., REDDY, G.H., 1999. Synthesis and Characterization of Copolymers of 3-hydroxy-4-benzoylphenyl Methylmethacrylate with Methyl Methacrylate and Their Metal Chelate. *European Polymer Journal*, 35(5): 965-971.
- SAÇAK, M., *Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi Yayınları, 524s, Ankara.*
- SOLOMONS, G., FRYHLE, C., 2002. *Organik Kimya. Çev. Gürol Okay, Yılmaz Yıldırım, Literatür Yayıncılık, 7. Baskı, 1258 s, İstanbul.*
- SOYKAN, C, COŞKUN, M., and AHMEDZADE, M., 2000. Synthesis and Characterization of Phenacyl Methacrylate-acrylonitrile Copolymers and Determination of Monomer Reactivity Ratios. *Polymer International*. 49: 479-484.
- TAŞ, E., *Aminooksim Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Metallerle Komplekslerinin İncelenmesi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ, 1997, 101s.*
- YAVUZ, F., *Yan Dalda T-Bütül Amin ve P-Toluidin Tabanlı Amid Grubu Taşıyan Yeni Metakrilat Monomerleri ve Polimerlerinin Sentezi ve Stirenle Kopolimerizasyonu, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 2005, 73s.*

## TEŐEKKÜR

Bu alıŐma Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Doç.Dr. İbrahim EROL yönetiminde hazırlanarak Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuŐtur.

Yüksek lisans çalıŐmamın seçimi, planlanması ve yürütölmesi sırasında ilgi ve alakasını esirgemeyen, bilgi ve hoşđürülerinden yararlandığım Sayın Hocam Kimya Bölüm Başkanı Doç.Dr. İbrahim EROL' a sonsuz sayđı ve Őükranlarımı sunarım.

ÇalıŐmalarımız sırasında ilgilerini esirgemeyen Fen Edebiyat Fakóltesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Muhsin KONUK'a teŐekkürler ederim.

ÇalıŐmalarım sırasında maddi manevi desteğini esirgemeyen Sayın Dr. Birol KONUK' a teŐekkürlerimi sunarım.

Tez çalıŐmam ve öğrenim hayatım boyunca maddi manevi destekleri ile her zaman yanımda olan aileme sonsuz teŐekkür ederim.

## ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Ordu İli Ulubey İlçesinde doğan Arif Muhammed KÖROĞLU ilk öğrenimini Giresun Mehmet Akif Ersoy İlkokulunda, orta öğrenimini Eskişehir Battalgazi İlköğretim Okulunda, Lise öğrenimi Ordu Atatürk Lisesinde tamamladı. 1999 yılında başladığı Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümündeki yüksek öğrenimini 2003 yılında derece ile tamamladı. Sağra Special A.Ş. ve Çamsan A.Ş.'de kısa süreli iş tecrübelerinden sonra 2004 yılında İzmir Mevki Asker Hastanesinde askerlik görevini tamamladı. Aynı yıl Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı' nın açmış olduğu Yüksek Lisans sınavını kazanarak yüksek Lisans eğitimine başladı. Aynı yıl içerisinde özel bir Catering firmasında Sorumlu Teknik Müdür olarak çalışma hayatına devam etmiştir.