

T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

3-TETRAHİDROFURFURİLOKSİ-2-HİDROKSİPROPİL METAKRİLAT  
MONOMERİ İLE BUNUN HOMO VE KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU

Mehmet Mürşit TEMÜZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ-1996

50939

T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

3-TETRAHİDROFURFURİLOKSİ-2-HİDROKSİPROPİL METAKRİLAT  
MONOMERİ İLE BUNUN HOMO VE KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU

Mehmet Mürşit TEMÜZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez, ..... Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından  
Oybirliği / Oyçokluğu ile Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

İMZA

İMZA

İMZA

Danışman

Prof.Dr. Mehmet COŞKUN

**ÖZET****Yüksek Lisans Tezi****3-TETRAHİDROFURFURİLOKSİ-2-HİDROKSİPROPİL METAKRİLAT MONOMERİ İLE  
BUNUN HOMO VE KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU****Mehmet Mürşit TEMÜZ****Fırat Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Kimya Anabilim Dalı****1996, Sayfa: 78**

Hidroksi metakrilat polimerleri endüstride ve tıp alanında geniş olarak kullanılırlar.

3-Tetrahidrofurfuriloksi-2-hidroksipropil metakrilat monomeri metakrilik asit, tetrahidrofurfuril alkol ve epiklorhidrinden sentezlendi. Homopolimerizasyon ve N-vinilpirolidon, (2-fenil-1,3-dioksalan-4-il) metil metakrilat monomerleriyle kopolimerizasyon, azobisisobütironitril ve benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak 1,4-dioksan çözücüsünde 60°C'de gerçekleştirildi.

Monomer, homopolimer ve kopolimerin karakterizasyonunda, infrared, proton ve karbon-13 nükleer manyetik rezonans teknikleri kullanıldı. Polimerlerin çözünürlük parametreleri titrasyon yöntemiyle, yoğunlukları piknometre ve yüzdürme yöntemiyle bulundu. Polimerlerin camı geçiş sıcaklıkları DSC ile belirlendi. Polimerlerin termal özellikleri TGA ile belirlendi. Homopolimerin molekül ağırlığı GPC ile belirlendi. Kopolimer bileşenleri elementel analiz ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumundan bulundu. 3-Tetrahidrofurfuriloksi-2-hidroksipropil metakrilat ve (2-fenil-1,3-dioksalan-4-il) metil metakrilat'ın kopolimerizasyonunda reaktivite oranları Kelen-Tudos ve Finemann-Ross metodlarıyla hesaplandı.

**ANAHTAR KELİMELER:** Tetrahidrofurfuriloksi, Metakrilat, Kopolimer, Monomer

**SUMMARY****Master Thesis****SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 3-TETRAHYDROFURFURYL-OXY-2-HYDROXYPROPYL METHACRYLATE MONOMER, AND ITS HOMOPOLYMER AND COPOLYMERS****Mehmet Mürşit TEMÜZ****Fırat University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Department of Chemistry****1996, Page: 78**

Hydroxymethacrylate polymers are extensively used in industrial and biomedical fields.

3-Tetrahydrofurfuryloxy-2-hydroxypropyl methacrylate monomer was prepared from methacrylic acid, tetrahydrofurfuryl alcohol and epichlorhydrin. Homopolymerization and copolymerization with (2-phenyl-1,3-dioxolane-4-yl) methyl methacrylate and N-vinyl pyrrolidone monomers were carried out in 1,4-dioxane solution at 60°C using benzoyl peroxide and azobisisobutyronitrile as initiator.

Infrared, proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance techniques were used in characterizations of the monomer, the homopolymer and the copolymers. The solubility parameters and densities of the polymers were found by titration, and floatation method and also picnometer respectively. The glass transition temperatures of polymers have been determined by DSC. Thermal stabilities of polymers were studied by TGA. The molecular weight of the homopolymer were obtained by GPC measurements. The copolymer compositions were found from elemental analysis and <sup>1</sup>H-NMR spectra. The reactivity ratios in copolymerization of 3-tetrahydrofurfuryloxy-2-hydroxypropyl methacrylate and (2-phenyl-1,3-dioxolane-4-yl) methyl methacrylate were calculated by both Kelen-Tudos and Finemann-Ross methods.

**KEY WORDS :** Tetrahydrofurfuryloxy, Methacrylate, Copolymer, Monomer

**TEŞEKKÜR**

Bu tezin planlanması ve yürütülmesinde benden destek ve ilgilerini esirgemeyen, hayatım boyunca örnek alacağım engin bilgi ve hoşgörü sahibi saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mehmet COŞKUN'a saygı ve Őukranlarımı sunarım.

ÇalıŐmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Misir A. AHMEDOV'a, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım kıymetli hocam Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR'e teşekkür eder saygılar sunarım.

Tezimde yeralan Termal Analiz sonuçlarının alınmasında yardımcı olan ArŐ. Gör. Kadir DEMIRELLİ'ye ve tezin yazılmasında emeği geçen Uzman Abdurrahman ÖKSÜZ'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca beni bugünlere getiren, her zaman destekleyen ve hep yanımda olan mutluluk kaynağım saygıdeğer annem ve babama ömür boyu Őukranlarımı sunarım.

Mehmet Mürşit TEMÜZ

**İÇİNDEKİLER**

	<b><u>Sayfa No</u></b>
ÖZET .....	ii
SUMMARY .....	iii
TEŞEKKÜR .....	iv
İÇİNDEKİLER .....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	ix
TABLolar LİSTESİ .....	x
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Polimerizasyon (Polimerleşme) Prosesleri .....	2
1.1.1. Çözelti polimerizasyonu .....	2
1.2. Polimerleşme Reaksiyonları .....	3
1.2.1. Katılma polimerizasyonu .....	3
1.2.1.1. Serbest radikal polimerizasyonu .....	4
1.2.1.1.1. Başlama basamağı .....	4
1.2.1.1.2. Gelişme basamağı .....	5
1.2.1.1.3. Sonlanma basamağı .....	5
1.3. Monomer Reaktivlik Oranlarının Bulunması .....	6
1.4. Molekül Ağırlığı Dağılımı .....	9
1.5. Polimerlerin Bazı Termal Özellikleri .....	10
1.5.1. Isısal geçişler .....	10
1.5.2. Diferansiyel termal analiz (DTA) .....	11
1.5.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) .....	11
1.5.4. Termogravimetrik metod (TG) .....	11
1.6. Hidroksi Akrilat ve Metakrilat Polimerleri Üzerinde Yapılan Çalışmalar .....	12

2. MATERYAL VE METOT .....	15
2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler .....	15
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	16
2.3. Monomer Sentezi ve Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi.....	16
2.3.1. Monomer sentezi .....	16
2.3.1.1. Klorhidrin sentezi .....	16
2.3.1.2 Oksiran eldesi .....	17
2.3.1.3. 3-Tetrahidrofurfuriloksi-2-Hidroksipropil Metakrilat (THPMA) monomerinin sentezi ...	18
2.3.2. THPMA monomerinin başka yöntemle sentezi .....	19
2.3.3. THPMA monomerinin yoğunluk ve kırma indisi tayini....	20
2.3.3.1. THPMA monomerinin molar kırma indisinin hesaplanması .....	20
2.4. THPMA Homopolimerinin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi.....	21
2.4.1. THPMA homopolimerinin sentezi .....	21
2.4.2. THPMA homopolimerin çözünürlük parametresinin titrasyon yöntemiyle tayini .....	22
2.4.3. THPMA homopolimer yoğunluğunun yüzdürme yöntemiyle tayini .....	23
2.4.4. THPMA homopolimer yoğunluğunun piknometre ile tayini .....	24
2.5. THPMA-(2-fenil-1,3-dioksalan-4-il) Metilmetakrilat Kopolimerinin [Poli (THPMA-co-PDMMMA)] Sentezi ve Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi .....	25
2.5.1. Poli (THPMA-co-PDMMMA) sentezi .....	25
2.5.2. Poli (THPMA-co-PDMMMA)'lerinin çöktürülmesi .....	26

2.5.3. Poli (THPMA-co-PDMMA)'lerin çözünürlük parametrelerinin titrasyon yöntemiyle tayini .....	27
2.5.4. Poli (THPMA-co-PDMMA)'lerin yoğunluklarının yüzdürme yöntemiyle tayini .....	30
2.5.5. Poli (THPMA-co-PDMMA)'lerin yoğunluklarının piknometre ile tayini .....	31
2.5.6. THPMA ve PDMMA monomerlerinin reaktiflik oranlarının, Kelen-Tudos (K-T) ve Finemann-Ross (F-R) yöntemiyle bulunması .....	31
2.6. THPMA ve N-vinil-2-pirolidon (N-VP) Kopolimerinin [Poli (THPMA-co-N-VP)] Sentezi ve Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi .....	34
2.6.1 (THPMA-co-N-VP)] sentezi .....	34
2.6.2. Poli (THPMA-co-N-VP) in çözünürlük parametresinin titrasyon yöntemiyle tayini .....	35
2.6.3 Poli (THPMA-co-N-VP) yoğunluğunun yüzdürme ve piknometre yöntemiyle tayini .....	35
3. SONUÇLAR .....	36
3.1. Klorhidrin Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	36
3.2. Oksiran Bileşiğinin Karakterizasyonu .....	37
3.3. THPMA Monomerinin Karakterizasyonu .....	40
3.4. THPMA Homopolimerinin Yapı Karakterizasyonu .....	43
3.4.1. Homopolimerin çözünürlük parametresinin titrasyon yöntemiyle bulunması .....	46
3.4.2. Homopolimer yoğunluğunun yüzdürme ve piknometre yöntemi ile bulunması .....	46



3.4.3. Homopolimerin molekül ağırlığı dağılımının bulunması .....	46
3.4.4. Homopolimerin camsı geçiş sıcaklığının bulunması .....	47
3.4.5. Homopolimerin termogramı .....	48
3.5. Poli (THPMA-co-PDMMA)'lerinin Yapı Karakterizasyonu .....	49
3.5.1. Poli (THPMA-co-PDMMA)'lerin çözünürlük parametrelerinin titrasyon yöntemiyle bulunması .....	53
3.5.2. Poli (THPMA-co-PDMMA)'lerin yoğunluklarının piknometre ve yüzdürme yöntemiyle bulunması .....	55
3.5.3. Monomer reaktivlik oranlarının bulunması .....	55
3.5.3.1. Monomer reaktivlik oranlarının Kelen-Tudos (K-T) yöntemiyle bulunması .....	59
3.5.3.2. Monomer reaktivlik oranlarının Finemann-Ross (F-R) yöntemiyle bulunması .....	60
3.5.4. Poli (THPMA-co-PDMMA)'lerin camsı geçiş sıcaklıklarının bulunması .....	61
3.5.5. Poli (THPMA-co-PDMMA)'lerin termogramı .....	62
3.6. Poli (THPMA-co-N-VP)'nin Yapı Karakterizasyonu .....	63
3.6.1. Poli (THPMA-co-N-VP)'nin çözünürlük parametresi ve yoğunluğunun bulunması .....	66
3.6.2. Poli (THPMA-co-N-VP)'nin camsı geçiş sıcaklığının bulunması ve termogramı .....	67
4. TARTIŞMA .....	68
5. EKLER .....	73
6. KAYNAKLAR .....	75

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.2.1. (a) Klorhidrin, (b) Oksiran bileşiğinin IR spektrumları .....	38
Şekil 3.2.2. (a) Klorhidrin, (b) Oksiran bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumları .....	39
Şekil 3.3.1. THPMA monomerinin IR spektrumu .....	40
Şekil 3.3.2. THPMA monomerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	41
Şekil 3.3.3. THPMA monomerinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	42
Şekil 3.4.1. THPMA homopolimerinin IR spektrumu.....	43
Şekil 3.4.2. THPMA homopolimerinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	44
Şekil 3.4.3. THPMA homopolimerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	45
Şekil 3.4.3.1. Homopolimerinin GPC kromatogramı (Çözücü THF) ....	47
Şekil 3.4.4.1. THPMA Homopolimerinin DSC eğrisi.....	48
Şekil 3.4.5.1. THPMA Homopolimerinin TG eğrisi .....	48
Şekil 3.5.1. Poli (THPMA-co-PDMMA)'lerinin IR spektrumları.....	50
Şekil 3.5.2. Poli (THPMA-co-PDMMA)'lerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumları.	51
Şekil 3.5.3. Poli (THPMA-co-PDMMA)'lerinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumları.	52
Şekil 3.5.3.1. Başlangıç ve kopolimerdeki THPMA monomer bileşiminin değişimi.....	58
Şekil 3.5.3.1.1. η-e grafiği .....	59
Şekil 3.5.3.2.1. G-H grafiği .....	60
Şekil 3.5.4.1. Poli (THPMA-co-PDMMA)'lerinin DSC eğrileri .....	61
Şekil 3.5.5.1. Poli (THPMA-co-PDMMA)'lerinin TG eğrileri .....	62
Şekil 3.6.1. Poli (THPMA-co-N-VP)'inin IR spektrumu .....	63
Şekil 3.6.2. Poli (THPMA-co-N-VP)'inin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	64
Şekil 3.6.3. Poli (THPMA-co-N-VP)'inin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	66
Şekil 3.6.2.1. Poli (THPMA-co-N-VP)'nin DSC eğrisi .....	67
Şekil 3.6.2.2. Poli (THPMA-co-N-VP)'nin TG eğrisi .....	67

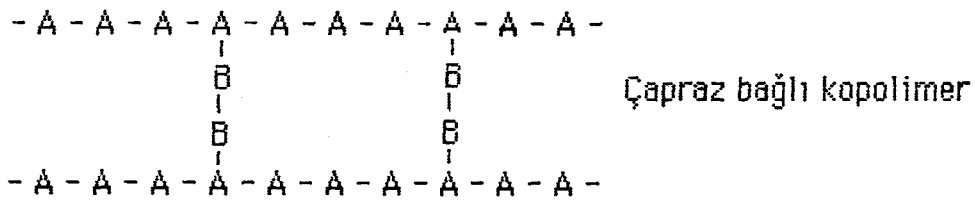
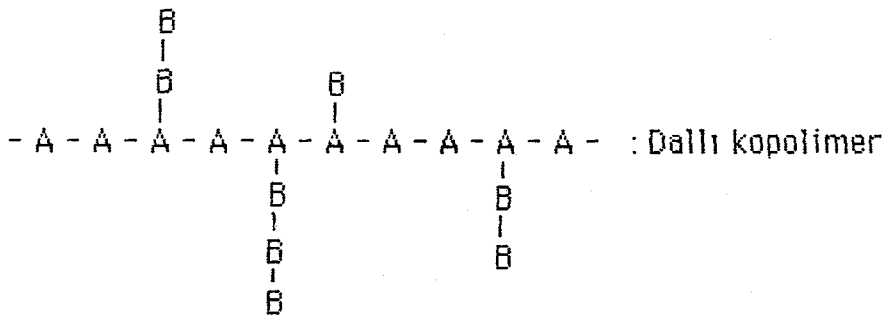
## TABLOLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.5.1.1. Alınan Monomer ve Başlatıcı Miktarları .....	25
Tablo 2.5.2.1. Poli (THPMA-co-PDMMMA) Çöktürücüleri .....	27
Tablo 2.5.3.1. 1,4-Dioksan, n-Heptan ve Saf Suyun Çözünürlük Parametreleri ve Yoğunlukları .....	28
Tablo 2.5.4.1. Yoğunlukları Tayin Edilen Bazı Boncukların Değerleri .....	30
Tablo 3.3.1. THPMA Monomerinin $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR Değerleri .....	42
Tablo 3.4.1. THPMA Homopolimerinin $^1\text{H}$ -NMR ve $^{13}\text{C}$ -NMR Değerleri .....	45
Tablo 3.5.1. Poli(THPMA-co-PDMMMA)'lerinin $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR Değerleri .....	53
Tablo 3.5.1.1. Poli (THPMA-co-PDMMMA)'lerin Çözünürlük Parametreleri .....	54
Tablo 3.5.2.1. Poli (THPMA-co-PDMMMA)'lerin Piknometre ve Yüzdürme Yöntemiyle Yoğunlukları .....	55
Tablo 3.5.3.1. Kopolimerlerdeki [Poli (THPMA-co-PDMMMA)] Monomerlerin Başlangıç Mol Sayıları .....	56
Tablo 3.5.3.2. Poli (THPMA-co-PDMMMA)'lerindeki C, H ve O Elementel Analiz Sonuçları .....	56
Tablo 3.5.3.3. Poli (THPMA-co-PDMMMA)'lerdeki THPMA ve PDMMMA Monomer Bileşimleri .....	57
Tablo 3.5.3.4. F, f, G, H, $\eta$ , $\epsilon$ Parametreleri .....	58
Tablo 3.6.1. Poli (THPMA-co-N-VP)'nin $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR Değerleri .....	65

## 1. GİRİŞ

Polimer molekülü, monomer denilen küçük moleküllerin birbirine kovalent bağ ile bağlanarak oluşturduğu büyük bir moleküldür. Polimer molekülüne, polimer zinciri de denir. Bir bileşiğin monomer olabilmesi için bir veya daha fazla fonksiyonel grup içermesi gerekir. Örneğin;  $\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  iki,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  ise bir fonksiyonel grup ihtiva etmektedir. Eğer bir polimer zincirinin ihtiva ettiği monomerlerin cinsi bir ise homopolimer, iki ise kopolimer ve üç ise terpolimer adını alır. Kopolimerler de kendi aralarında çeşitli sınıflara ayrılırlar.

- A - A - A - A - A - . Homopolimer
- A - B - A - A - B - B - B - : Karışık kopolimer
- A - B - A - B - A - B - : Ardışık kopolimer
- A - A - A - B - B - B - A - A - A - B - B - B - : Blok kopolimer



## 1.1. Polimerizasyon (Polimerleşme) Prosesleri

Polimerleşme için kullanılacak yöntem, monomerin yapısına, üretilen polimerin kullanım alanına ve masraflara bağlı olarak seçilir. Dönüşüm, molekül ağırlığı ve dağılımı, yan tepkimelerin denetimi ve polimerleşme hızının ayarlanmasında göz önünde bulundurulması gereken değişkenlerdir. Genel olarak dört çeşit polimerizasyon yöntemi vardır.

1. Çözelti polimerizasyonu
2. Kütle polimerizasyonu
3. Süspansiyon polimerizasyonu
4. Emülsiyon polimerizasyonu

### 1.1.1. Çözelti polimerizasyonu

Çözücü olarak reaksiyona girmeyen, fakat monomeri ve polimeri çözebilen bir sıvı kullanılır. Çözelti polimerizasyonunda ısı transfer problemi yoktur. Çünkü, polimerizasyon bir çözücü veya seyreltici içinde gerçekleştiği için viskozitede aşırı yükselmeler olmayacağından, polimerizasyon ısısı reaksiyon ortamından kolaylıkla çekilebilir. Ancak çözücü varlığı ile hem polimerizasyon hızı yavaşlar, hem de çözücüye transfer gibi olaylardan dolayı ortalama molekül ağırlığında düşme olur.

Çözücünün bir kısmının daima polimerin içinde kalması nedeni ile, polimerizasyon sonunda çözücüyü, polimerden ayırmak çok güçtür. Bu nedenle özellikle yapıştırıcı maddeler ve plastik boyaların ham maddeleri bu metot ile elde edilir. Monomer konsantrasyonunun oldukça düşük olması ve çözücü molekülleri ile transfer reaksiyonları oluşabileceğinden, elde

edilen makro moleküllerin polimerizasyon dereceleri düşüktür.

Çözelti polimerizasyonlarının diğer özellikleri ise seçilen çözücünün dielektrik katsayısının, oluşan polimerin sterik yapısını etkileyebilmesidir. Ayrıca, her ne kadar çözücü polimerizasyon reaksiyonuna doğrudan girmese de reaksiyon hızını etkileyebilir.

## 1.2. Polimerleşme Reaksiyonları

Monomerlerin polimerlere dönüştürme işlemine polimerleştirme denir. Örneğin; stiren, polimerleştirme ile polistirene dönüştürülür. İki ana bölüme ayrılarak sınıflandırma yapılır.

1. Kondenzasyon polimerizasyonu (Örnek; bir diol ile bir diasitin polimerizasyonu)
2. Katılma polimerizasyonu (Örnek; alkenlerin, alkadienlerin vs. polimerizasyonu)

### 1.2.1. Katılma polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Bu türde, genellikle doymamış bağlar içeren bütadien, etilen, stiren, vinil klorür vb., gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerizasyonu sözkonusudur.

Katılma polimerizasyonu serbest radikaller, iyonlar (katyon veya anyon) veya koordinasyon kompleks sistemleri üzerinden yürüyebilir.

Bütün bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin çok kısa sürede yüksek molekül ağırlığına ulaşmasıdır. Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi artarda çok az

fakat yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer vardır. Zamanın ilerlemesiyle monomerin polimere dönüşümü artar. Ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı genellikle değişmez.

#### 1.2.1.1. Serbest radikal polimerizasyonu

Radikal zincir polimerleşmesinde monomer katan aktif merkezler serbest radikal karakterindedir. Aktif merkezlerin meydana gelişi, monomer katarak büyümesi ve sonlanması temel tepkimeleri yanında transfer tepkimeleri de radikal zincir polimerleşmesi mekanizmasında yer alır.

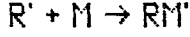
Polimerleşme üç ayrı aşamadan meydana gelir.

1. Başlama (Initiation) basamağı
2. Gelişme (Propagation) basamağı
3. Sonlanma (Termination=Depropagation) basamağı

##### 1.2.1.1.1. Başlama basamağı

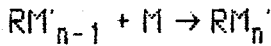
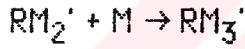
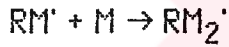
Bu basamakta bir tek monomer taşıyan  $M_1$  radikalleri meydana gelir. Böyle bir radikal oluşturmanın çeşitli yolları vardır. Fotoliz, redoks tepkimeleri, persülfatlar, ışınlama yoluyla radikal üretilebileceği gibi

Radikal başlatıcı, bir monomerle tepkimeye girerek bir aktif merkez oluşturur ve bu merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin doğmasını sağlar.



#### 1.2.1.1.2. Gelişme basamağı

Polimerleşmede büyüme basamağı, başlama basamağında oluşan radikalik monomere, diğer monomerlerin katılmasıyla lineer bir polimer zinciri ortaya çıkar.



#### 1.2.1.1.3. Sonlanma basamağı

Radikaller, bimoleküler tepkime ile sonlanırlar. Çünkü radikallerin, radikal karakterinin giderilmesi, ortaklanmamış elektronlarının başka bir elektronla ortaklanmasıyla sağlanır. Bu bakımdan sonlanma olayına iki aktif merkezin katılması gerekir.



Radikallerin sonlanması genellikle ya "kombinasyonla" ya da "orantısız" olur.



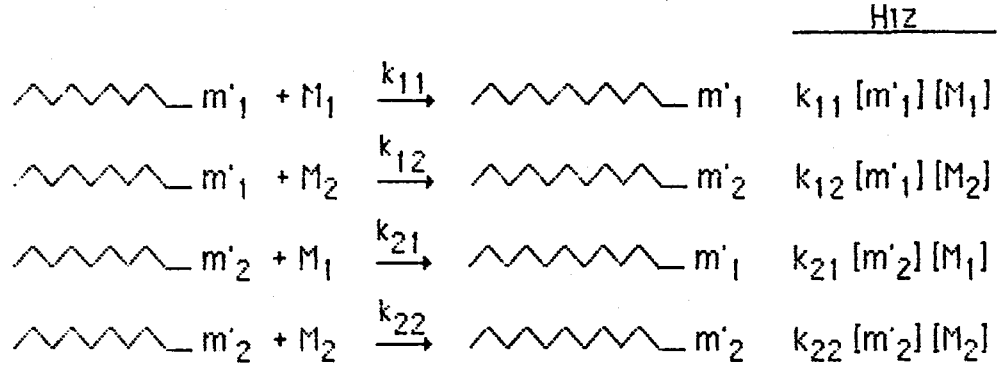
Kombinasyonla sonlanmada oluşan her polimer molekülünün, başlatıcıdan gelen iki tane son grup taşımasına karşı, orantısız sonlanmada, her polimer molekülü başlatıcıdan bir tane son grup bulundurur. Genel olarak bir polimerleşme olayında her iki sonlanmada beraberce cereyan eder. Fakat bunlardan hangisinin daha baskın olduğu, her iki tepkimenin aktifleşme enerjileri ve sıcaklık ile belirlenir.

Sonlanma basamağı, kombinasyonla ve orantısız sonlanma dışında; aktif büyüyen zincirin başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle, zincir transfer reaksiyonuyla (monomere, polimer zincirine, başlatıcıya, çözücüye, ayarlayıcıya transfer) ve safsızlıklarla da sonlanma olabilir.

### 1.3. Monomer Reaktivlik Oranlarının Bulunması

Monomer reaktivlik oranları  $r_1$  ve  $r_2$ , verilen bir radikalın kendi monomerini katma hızı sabitinin öbür monomeri katma hızı sabitine oranını gösterir. Bu nedenle  $r_1 > 1$  verilen  $m'_1$  radikalının  $M_1$  monomerini katmayı yeğlediğini,  $r_1 < 1$  ise  $M_2$  monomerini katmak istediğini gösterir. Reaktivlik oranlarına ( $r_1, r_2$ ), monomerlerin yapısında bulunan (R) grubunun rezonans, polar ve sterik etkisi vardır.

Monomer reaktivlik oranları kopolimerleşme eşitliğinin değişik şekillerde formüle edilmesiyle bulunur. Konolimerleşmenin en basit olarak şöyle yürüdüğü söylenebilir.



Bu konuda yapılan çalışmalar ve kinetik incelemeler sonunda şöyle bir eşitlik bulunmuştur.

$$\frac{f(1-F)}{F} = r_2 - \frac{f^2}{F} \cdot r_1$$

f; ortama konulan iki monomerin mol sayıları oranı,

$$f = \frac{f_1}{f_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

$$F = \frac{F_1}{F_2} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}, \quad t \text{ anında zincire eklenen farklı monomerlerin mol}$$

sayıları oranı

Reaktivlik oranları ise,

$$r_1 = k_{11} / k_{12} \text{ ve } r_2 = k_{22} / k_{21} \text{ olarak verilir.}$$

Kopolimerizasyon denklemlerinde başlama ve sonlanma hız sabitleri bulunmadığından, kopolimerin bileşimi toplu reaksiyon hızına ve başlatıcı konsantrasyonuna bağlı kalmaz. Birçok hallerde, reaktivlik oranlarının sistemde bulunan önleyici zincir transfercisi gibi maddelerden ya da çözücüden etkilenmediği bulunmuştur.

Reaktivlik oranlarının ( $r_1$  ve  $r_2$ ) deneysel olarak belirlenmesi için; monomerlerin çeşitli oranlardaki başlangıç karışımları düşük dönüşümlerde (yaklaşık % 5, ancak çoğu kaynaklarda % 15'e kadar dönüşümler kullanılmaktadır) kopolimerizasyona uğratılır. Bu şartlar altında elde edilen kopolimer örnekleri, elementel analiz, infrared ve nükleer manyetik rezonans gibi yaygın spektroskopik yöntemler uygulanarak analiz edilir.

Kopolimerdeki yüzde bileşimleri bulunan monomerlerin reaktivlik oranları ( $r_1$ ,  $r_2$ ), çeşitli yöntemlerle hesaplanabilir.

#### a. Kelen-Tudos (K-T) yöntemi

Başlangıç monomer oranları ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanılarak K-T parametreleri hesaplanır.  $\epsilon$  ve  $\eta$  değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru denklemi elde edilir.

$$\eta = \left( r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \epsilon - \frac{r_2}{\alpha} \quad , \quad \left( \alpha = \sqrt{H_{\max} \cdot H_{\min}} ; \epsilon = \frac{H}{(\alpha + H)} ; \eta = \frac{G}{(\alpha + H)} \right)$$

$$G = \frac{F(f-1)}{f} ; H = \frac{F^2}{f}$$

K-T formülünde  $r_1 + \frac{r_2}{\alpha}$  eğime,  $-\frac{r_2}{\alpha}$  kayma değerine eşit olduğundan  $r_1$  ve  $r_2$  hesaplanır.

## b. Finemann-Ross (F-R) yöntemi

K-T parametreleri içinde hesaplanmış olan G ve H değerleri grafiğe geçirilir. Grafik bir doğru denklemi verir.

$$G = r_1 \cdot H - r_2$$

F-R formülünde  $r_1$  doğrunun eğimine,  $r_2$  ise, kaymasına eşit olur.

## 1.4. Molekül Ağırlığı Dağılımı

Bir polimer örneğinde molekül ağırlığı dağılımının genişliği, pratikte heterojnlik indisi ile verilir.

$$\text{Heterojenlik İndisi (H.I.)} = \frac{\text{Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı (M}_w\text{)}}{\text{Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı (M}_n\text{)}}$$

Ancak heterojenlik indisinin bilinmesi molekül ağırlığının dağılımı hakkında tam bir fikir vermez. Polimeri tümüyle karakterize edebilmek için molekül ağırlığı dağılımının ayrıntılı olarak bilinmesi gerekir.

Molekül ağırlığının bilinmesi, polimerleşme reaksiyonu mekanizmasını aydınlatıcı bilgiler sağlar. Pratikte polimerin işlenebilirliği, film yapma kabiliyeti, mekanik özellikleri, polimerin molekül ağırlığı dağılımına bağlıdır.

Molekül ağırlığı dağılımını bulmak için fraksiyonlu çöktürme, kolon fraksiyonlandırması, türbüdimetrik titrasyon gibi deneysel yöntemler kullanılır.

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) yöntemi de kalibrasyon gerektirmesine karşın çabuk sonuç veren bir yöntem olarak, molekül ağırlığı dağılımını ve molekül ağırlığı ortalamalarını bulmakta son yıllarda çok kullanılmaktadır.

## 1.5. Polimerlerin Bazı Termal Özellikleri

### 1.5.1. Isısal geçişler

Polimerlerin camlaşma 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 ( $T_m$ )'nin altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, lastik olarak kullanılacaksa daima ( $T_g$ )'nin üzerindeki ( $T_m$ ) altındaki bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı ( $T_m$ )'de bir polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Camlaşma sıcaklığı ( $T_g$ )'de ise katı halden elastik hale geçiş olur. Polimerlerde bunlara ek olarak bazı ısısal geçişler de vardır. Ancak pratikte bu tür geçişlerin fazlaca önemi yoktur.

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek mümkündür. Örneğin spesifik hacmin, kırma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi, camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük bulunmuş olur. Ancak gerek ( $T_g$ ) gerekse ( $T_m$ )'nin belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan (ve ek bir takım bilgilerin edinildiği) termal yöntemler giderek daha çok kullanılır olmuştur. Bu yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

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

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

### **1.5.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)**

Kararlı çevre şartlarında tutulan bir çift mikrokalorimetreden ibarettir. Bunlardan biri incelenen örneğe, diğeri referans maddeye aittir. Örnek ve referans, kalorimetrelerin ısıtıcılarına elektrik güç ilavesi ile yaklaşık aynı programlanmış sıcaklıkta sabit tutulur. İki kalorimetreye sağlanmış güçler arasındaki fark, örnekteki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir.

### **1.5.4. Termogravimetrik metod (TG)**

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 kaybının

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

### **1.6. Hidroksi Akrilat ve Metakrilat Polimerleri Üzerinde Yapılan Çalışmalar**

Hidroksi akrilat ve metakrilat polimerleri endüstride ve tıp alanında en çok kullanılan polimerlerdir. Özellikle 2-hidroksietil metakrilat sentezlendikten sonra (1936) günümüze kadar çeşitli yönlerinin incelendiği 2000'in üzerinde yayın yapılmıştır. 2-hidroksietil metakrilat, oldukça önemli ve kullanışlı bir monomerdur (Montheard, 1992).

1936 yılında bir grup araştırmacı (E.I. du Pont de Nemours Co., US., 1936) metil metakrilat ile etilen glikolu etkileştirerek 2-hidroksietil metakrilatı sentezlediler. Aynı yıl değişik kopolimerleri alındı (E.I. du Pont de Nemours Co., Ind., Chem. Eng., 1936).

P.J. Madec ve ark. (Madec, 1983), dodekanoik asit ile alkillenmiş 2,3-epoksi propanı katalizörsüz 121°C'de ve N,N-dimetil dodesilamin katalizörü ile 86-115°C arasında değişen çeşitli sıcaklıklarda

etkileştirerek ilgili 2-hidroksipropil bileşiğini sentezlediler. Benzer bir çalışmada G. Bouduin ve ark. (Bouduin, 1983), 2,3-epoksi metakrilatı akrilik (metakrilik) asit ile N,N-dimetil dodesilamin katalizörlüğünde THF çözücüsünde 60°C'de 24 saat süreyle etkileştirilerek 2-hidroksipropil metakrilat monomerini sentezlediler.

M. Shimado ve ark. (Shimado, 1983), 2-hidroksietil metakrilatın stirenle blok kopolimerinin proteinleri adsorbe etme özelliğine sahip olduğunu belirttiler. Bu konu üzerinde yapılan başka bir çalışmada da J.P. Montheard ve ark. (Montheard, 1992) 2-hidroksietil metakrilat polimerinin proteinleri adsorbe ettiği, kontak lens yapımında ve optik mercek yapımında kullanıldığını belirttiler.

J. Daly ve ark. (Daly, 1992) 2-hidroksipropil metakrilatın (HPMA) akrilik asit (AA) kopolimerinin reaktiflik oranlarını Mayo-Lewis yöntemiyle  $r_{AA} = 0.27$  ve  $r_{HPMA} = 2.2$  olarak hesapladılar. Aynı konu üzerinde yapılan bir başka çalışmada da S. Soundararajan ve ark. (Soundararajan, 1990) glisidil metakrilat (GMA)-stiren (STY) kopolimerinin reaktiflik oranlarını Kelen-Tudos metoduyla  $r_{GMA} = 0.53 \pm 0.11$  ve  $r_{STY} = 0.45 \pm 0.09$  olarak hesapladılar.

M.S. Choudhary ve ark. (Choudhary, 1985), 2-hidroksietil metakrilat ile alkil metakrilat kopolimerlerinin ortalama molekül ağırlığını osmometre kullanarak, çözünürlük parametresini de farklı solventlerdeki şişme katsayılarını ölçerek hesapladılar.

S. Soundararajan ve ark. (Soundararajan, 1991), glisidil metakrilatla N-vinil prilidon monomerlerinden % 2 AIBN, kloroform (monomer/çözücü : 1/2) kullanarak elde ettiler. Kopolimerlerin yapısını  $^{13}C$ -NMR spektroskopisi ve elementel analiz ile tayin ettiler. Kopolimerlerin reaktiflik oranları ve standart sapmaları, Kelen-Tudos yöntemiyle ve Finemann-Ross yöntemiyle hesapladılar.



M. Coşkun ve ark. (1994), sikloheksiloksi-2-hidroksi propil akrilat ile stiren monomerlerinden 1,4-dioksan çözücüsünde, 60°C'de % 0.2 benzoil peroksit başlatıcısı kullanarak kopolimerler sentezlediler. Polimerlerin yapılarını IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi ile aydınlattılar. Polimerlerin, yoğunluklarını, çözünürlük parametrelerini, GPC ile molekül ağırlıkları, TGA ile termal özellikleri ve DSC ile camı geçiş sıcaklıklarını belirlediler.



## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- \* Cam malzeme olarak; dört ağızlı reaksiyon balonu, pipet, büret, mezür, erlen, beher, ayırma hunisi, termometre, havan, deney tüpü, geri soğutucu, saat camı, claisen destilasyon düzeneği, baget.
- \* Ölçümler için; Mettler 431 AR model ve Chyo JL 180 model elektronik terazi.
- \* Polimerizasyon için tank, sıvı yağ (motor yağı), termostat, polimerizasyon tüpleri.
- \* NMR spektrumlarının alınması için GEMINI-VARIAN 200 MHz<sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>NMR spektrometresi (Atatürk Üniversitesi, Erzurum).  
60 MHz VARIAN Em 360 L Model NMR spektrometresi (İnönü Üniv., Malatya)
- \* Soğutucu olarak; SLT 14 LS-90-V12 model HARRIS marka diffiriz kullanıldı.
- \* Yoğunluk tayini için piknometre ve yoğunlukları belli bir seri cam boncuklar.
- \* Kurutma işlemi için; Elektro-Mag M 50 model etüv, Mağnetik karıştırıcı olarak; Jubbo ET 401 Model ısı ayarlayıcısı, vakum pompası.
- \* IR spektrumlarının alınması için; PY-UNICAM SP3-100 model ve MATTSON 1000 FTIR model spektrometre.
- \* Homo ve kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi için Shimadzu marka (TGA-50) kullanıldı.
- \* Elementel analiz MAM-TÜBİTAK'ta yapıldı (Gebze-Kocaeli).
- \* Molekül ağırlığı tayini için GPC aleti kullanıldı (Gebze-Kocaeli).

## 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Reaktan olarak; Tetrahidrofurfuril alkol, epiklorhidrin ve akrilik asit damıtılarak kullanıldı. Katalizör olarak bortriflor eterat ve piridin olduğu gibi kullanıldı. Potasyum hidroksit havanda öğütülmüş olarak kullanıldı. Çözücü olarak toluen ve eter, kurutucu olarak susuz magnezyum sülfat kullanıldı. Polimerleşmeyi önlemek için hidrokinon kullanıldı.

Kopolimer için (2-fenil-1,3-dioksalan-4-il) metil metakrilat 1,4-dioksan çözücüsünde yeniden kristallendirilerek ve N-Vinilprilidon damıtılarak kullanıldı.

Polimerizasyonda çözücü olarak 1,4-Dioksan (Merck), Kloroform (Merck), Tetrahidrofuran (Merck) olduğu gibi kullanıldı.

Polimerin çöktürülmesi için etanol, metanol, su, petrol eteri ve çözünürlük parametrelerinin tayini için n-heptan kullanıldı.

NMR spektrumları için döterolanmış kloroform kullanıldı.

IR spektrumları için KBr ile disk yöntemi kullanıldı.

Polimerizasyon işleminde argon gazı olduğu gibi kullanıldı.

## 2.3. Monomer Sentezi ve Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi

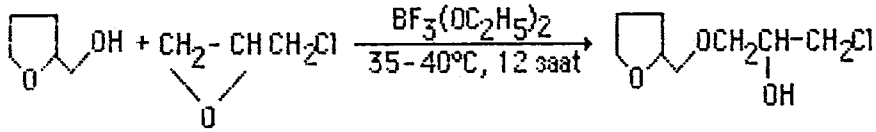
### 2.3.1. Monomer sentezi

#### 2.3.1.1. Klorhidrin sentezi

20 mm-Hg'da 82°C'de damıtılan tetrahidrofurfuril alkol'den 333 gr (3.26 mol), dört ağızlı rodajlı bir reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine katalizör olarak 2-3 damla  $\text{BF}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  eklendi. Nem almaması için rodajlı balonun bir ağzına  $\text{CaCl}_2$  tüpü yerleştirildi. Damlatma hunisine

konulan 92.5 gr (1 mol) epiklorhidrin, mekanik karıştırıcı ile karıştırılan reaksiyon balonuna damla damla ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığını izlemek amacı ile balonunun diğer ağzına bir termometre konuldu.

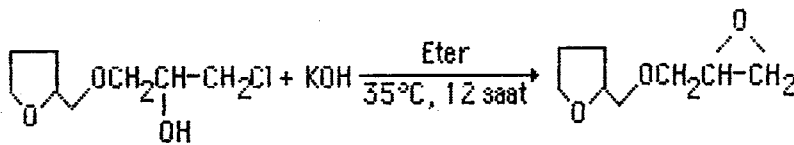
Reaksiyon 35-40°C'de 12 saat sonunda tamamlandı. Reaksiyon karışımının 18-20 mm-Hg'da fraksiyonlu destilasyonla 82°C'de reaksiyona girmemiş tetrahidrofurfuril alkol, 164°C'de klorhidrin damıtıldı (Verim % 80).



1-Tetrahidrofurfuriloksi-3-klor-2-propanol (klorhidrin)

### 2.3.1.2 Oksiran eldesi

Klorhidrin bileşiği 18 mm-Hg'da 164°C'de tekrar damıtıldı. 500 ml'lik dört ağızlı rodajlı reaksiyon balonuna havanda iyice öğütülmüş 40 gr (0.71 mol) potasyum hidroksit ve çözücü olarak 100 ml eter konuldu. Daha sonra 90 gr (0.46 mol) klorhidrin damlatma hunisiyle damla damla eklendi. Reaksiyon balonunun diğer ağızlarına yerleştirilen geri soğutucu, termometre ve mekanik karıştırıcı altında reaksiyon, 35°C'de 12 saatte gerçekleştirildi.



1-Tetrahidrofurfuriloksi-2,3-epoksi propan  
Tetrahidrofurfuriloksimetil oksiran  
glisidil tetrahidrofurfuril eter

Reaksiyon sonunda, reaksiyon karışımı ayırma hunisine alındı. Karışım nötr oluncaya kadar su ile yıkandı. Ayırma hunisinden alınan su fazı başka ayırma hunilerinde üç kez eterle ekstrakte edildi. Ekstraksiyon işlemleri sonucu ele geçen eterli fazlar toplama kabına alınıp  $MgSO_4$  katılarak 24 saat süreyle kurutuldu. Süzükten sonra adi destilasyonla ve su trompu ile eter uzaklaştırıldı. Geriye kalan reaksiyon karışımı 5 mm-Hg'da  $98^\circ C$ 'de destillendi (Oksiran verimi % 75).

### 2.3.1.3. 3-Tetrahidrofurfuriloksi-2-Hidroksipropil Metakrilat (THPMA) monomerinin sentezi

Oksiran bileşiği 5 mm-Hg'da  $98^\circ C$ 'de tekrar damıtıldı. Mekanik karıştırıcı takılı reaksiyon balonuna 32 gr (0.20 mol) oksiran, 28 gr (0.33 mol) metakrilik asit, 150 ml toluen (çözücü), 5 ml piridin (katalizör) ve az miktarda hidrokinon (100 ppm civarında) konuldu. Reaksiyon  $80-85^\circ C$ 'de 24 saat sonunda tamamlandı.

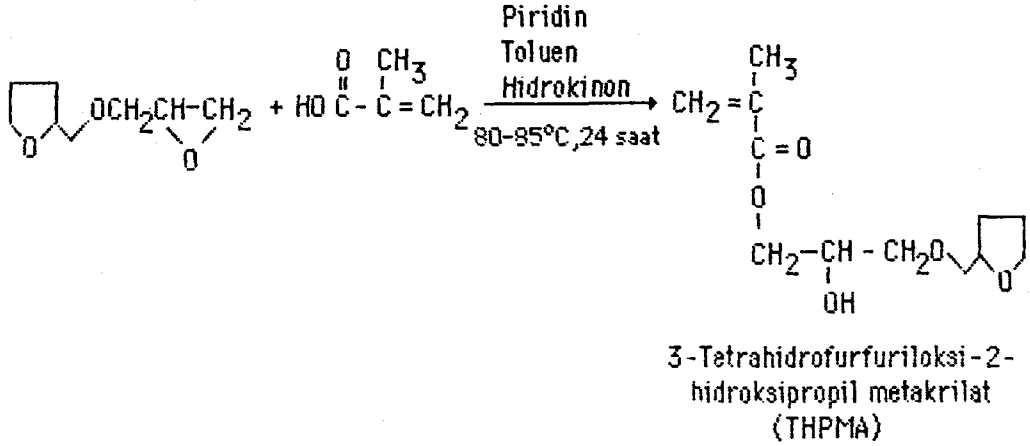
Reaksiyon karışımı, eterli ayırma hunisine alınıp karışım bazik oluncaya kadar içerisine % 10'luk  $Na_2CO_3$  çözeltisi ilave edildi. Ekstraksiyon sonucunda ele geçen bazik sulu faz başka ayırma hunisinde eter ile üç defa ekstrakte edildi.

Toplanan eterli fazlar ayırma hunisine alındı. Su ile nötr oluncaya kadar ekstrakte edildi. Buradan toplanan sulu fazlar tekrar eter ile üç kez ekstrakte edildi.

Eterli fazlar bir toplama kabına alınarak içerisine yeterli miktarda  $MgSO_4$  atılıp 24 saat süreyle kurumaya bırakıldı.

Süzme işlemi sonunda  $MgSO_4$ 'dan ayrılan karışımın su trompu altında eteri ve 60 mm-Hg  $40^\circ C$ 'de tolueni destillendi.

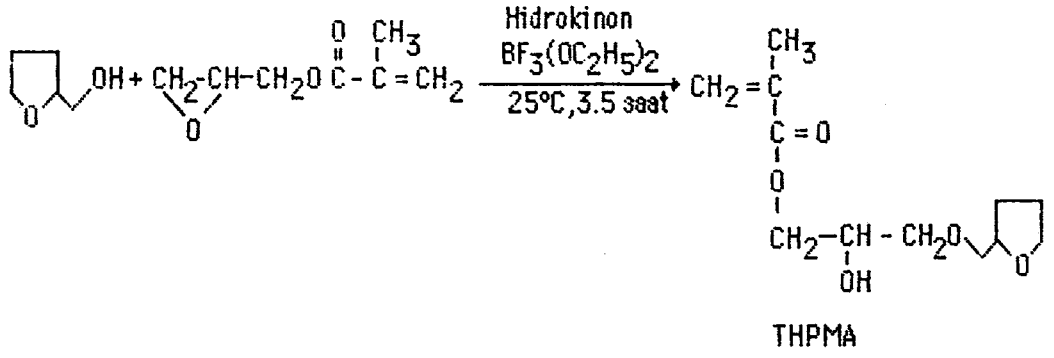
Geriye kalan karışıma az miktarda hidrokinon katılıp vakum destilasyonu ile 2 mm-Hg'da 154°C'de, THPMA monomeri elde edildi. Verim % 65 olarak bulundu.



### 2.3.2. THPMA monomerinin başka yöntemle sentezi

Mekanik karıştırıcı altında rodajlı dört ağızlı reaksiyon balonuna 50 ml THF alkol, katalizör olarak  $\text{BF}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , az miktarda (100 ppm civarında) hidrokinon ve damlatma hunisi ile damla damla 14.2 gr (0.10 mol) glisidilmetakrilat ilave edildi. 25°C'de 3.5 saat sonra reaksiyon tamamlandı. Reaksiyon balonuna  $\text{BF}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 'nin eşdeğer ağırlığı kadar  $\text{K}_2\text{CO}_3$  katıldı ve yarım saat mekanik karıştırıcı altında karıştırıldı. İçerisine hidrokinon atılan karışım vakum destilasyonu yapılarak 20 mm-Hg'da 82°C'de reaksiyona girmemiş THF alkol geri kazanıldı.

II. vakum destilasyonunda 2 mm-Hg'da 154°C'de saf monomer elde edildi. Verim % 58 olarak bulundu. Monomer destilasyonu sırasında önemli ölçüde polimerizasyonun da olduğu görüldü.



### 2.3.3. THPMA monomerinin yoğunluk ve kırma indisi tayini

THPMA monomerinin 20°C'de, yoğunluğu, piknometre yardımıyla 1.1030 gr/cm<sup>3</sup> olarak hesaplanırken, kırma indisi refraktometreden 1.4731 okundu.

#### 2.3.3.1. THPMA monomerinin molar kırma indisinin hesaplanması

##### A. Lorenz-Lorentz formülü ile

$$[R]_D = \frac{(n_D^2 - 1)}{(n_D^2 + 2)} \cdot \frac{M}{d}$$

n = Kırma indisi (20°C'de)

d = Yoğunluk (20°C'de)

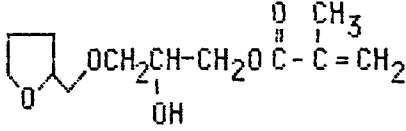
M = Molekül ağırlığı

THPMA için M = 244 gr/mol, d = 1.1030 gr/cm<sup>3</sup> ve n<sub>D</sub> = 1.4731 olarak alındığında,

$$[R]_D = \frac{((1.4731)^2 - 1)}{((1.4731)^2 + 2)} \cdot \frac{244}{1.103}$$

$$[R]_D = 62.057$$

## B. Atom ve yapı sabitleri kullanılarak bağ kırma indisleri yardımıyla



$$[R]_D = 19 (\text{C-H}) + 8 (\text{C-C}) + 7 (\text{C-O}) + 1 (\text{C=C}) + 1 (\text{C=O}) + 1 (\text{O-H})$$

$$[R]_D = 19 (1.676) + 8 (1.296) + 7 (1.54) + 1 (4.17) + 1 (3.32) + 1 (1.66)$$

$$[R]_D = 52.142$$

## 2.4. THPMA Homopolimerinin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi

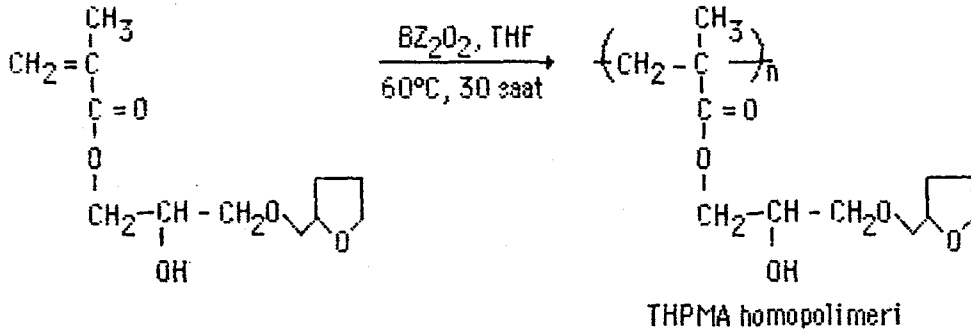
### 2.4.1. THPMA homopolimerinin sentezi

2.5 gr THPMA monomeri bir polimerizasyon tüpüne alındı. Üzerine 5 mgr benzoil peroksit ( $\text{Bz}_2\text{O}_2$ ) (molca monomere göre % 0.2) başlatıcısı ve 11 ml tetrahidrofuran (THF) çözücüsü kondu. Polimerizasyon tüpünün içinden argon gazı geçirilerek ağzı alevle kapatıldı. Polimerleşme,  $60^\circ\text{C}$ 'ye ayarlı bir yağ banyosunda 30 saat süreyle gerçekleştirildi.

Polimerizasyon tüpü soğuduktan sonra ağzı kesilerek viskoz olan karışıma akıcılık kazandırmak için biraz THF ilave edildi. Bu karışım,



yaklaşık 5 katı kadar metanol-su (3:1) içine damla damla ilave edilip sürekli karıştırılarak polimer çöktürüldü. Önce ıslaklığı gidinceye kadar açık havada sonra oda sıcaklığındaki vakumlu etüvde kurutuldu. Safsızlıkların tam olarak giderilmesi amacıyla polimer, THF'de çözüldü, süzüldü ve çözelti petrol eterinde çöktürüldü. Kurutma işleminden sonra dönüşümün yaklaşık % 85 olduğu hesaplandı.



#### 2.4.2. THPMA homopolimerin çözünürlük parametresinin titrasyon yöntemiyle tayini

0.015 gr homopolimer ile 2 ml dioksan çözücüsü bir deney tüpüne konuldu. Deney tüpünün ağzı kapatılarak polimer tamamen çözününceye kadar bekletildi.

Homopolimerin çözünürlük parametresi alt sınırı tayini için homopolimer çözeltisi bulanıklık gözleninceye kadar n-heptan çöktürücüsü ile titre edildi. Titrasyon sonunda 0.6 ml n-heptan harcandı.

$$V = M / d$$

$$V_{\text{Dioksan}} = 88 / 1.0337 = 85.131 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V_{\text{n-heptan}} = 100 / 0.6837 = 146.263 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$X_{\text{Dioksan}} = 0.851$$

$$X_{\text{n-heptan}} = 0.149$$

$$\delta_{\text{Alt sınır}} = \frac{\delta_1 \cdot V_1 \cdot X_1 + \delta_2 \cdot V_2 \cdot X_2}{V_1 \cdot X_1 + V_2 \cdot X_2}$$

$$\delta_{\text{Alt sınır}} = \frac{0.851 \times 10 \times 85.131 + 0.149 \times 7.4 \times 146.263}{0.851 \times 85.131 + 0.149 \times 146.263} = 9.4 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Homopolimerin çözünürlük parametresi üst sınırını bulmak için, alt sınırı tayininde kullanılan homopolimer çözeltisi tekrar hazırlandı. Saf su ile bulanıklılık gözleninceye kadar titre edildi. Titrasyon sonunda 1.7 ml saf su harcandı.

$$X_{\text{Dioksan}} = 0.2$$

$$X_{\text{su}} = 0.8$$

$$\delta_{\text{Üst sınır}} = \frac{\delta_1 \cdot V_1 \cdot X_1 + \delta_2 \cdot V_2 \cdot X_2}{V_1 \cdot X_1 + V_2 \cdot X_2}$$

$$\delta_{\text{Üst sınır}} = \frac{0.2 \times 10 \times 85.131 + 0.8 \times 23.4 \times 18.032}{0.2 \times 85.131 + 0.8 \times 18.032} = 16.15 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Alt ve üst sınır çözünürlük parametrelerinin ortalaması polimerin çözünürlük parametresi olarak alındı.

$$\delta_{\text{Homopolimer}} = \frac{\delta_{\text{Alt sınır}} + \delta_{\text{Üst sınır}}}{2} = \frac{9.4 + 16.15}{2} = 12.78 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

### 2.4.3. THPMA homopolimer yoğunluğunun yüzdürme yöntemiyle tayini

Yüzdürme yöntemiyle homopolimerin yoğunluğu  $1.166 \text{ gr/cm}^3$  olarak hesaplandı. Yöntemin detayları kopolimerin yoğunluklarının bulunması kısmında verilmiştir.

#### 2.4.4. THPMA homopolimer yoğunluğunun piknometre ile tayini

Hacmi belli olan bir piknometrenin içerisine, toz haline getirilmiş 0.0177 gr homopolimer konuldu. Piknometre saf su ile doldurulduktan sonra 20°C olan su banyosu içinde 20 dakika bekletildi. Piknometre hacminin seviyesi kontrol edildi. Dış yüzeyi kurutulan piknometre tartıldı. Aşağıdaki işlemler sonucunda homopolimerin yoğunluğu bulundu.

$$M_{\text{Homopolimer}} = 0.0177 \text{ gr}$$

$$M_{\text{Boş piknometre}} = 3.455 \text{ gr}$$

$$M_{\text{Dolu piknometre}} = 3.8755 \text{ gr}$$

$$V_{\text{piknometre}} = 0.4187 \text{ cm}^3$$

$$M_{\text{Homopolimer}} + M_{\text{Boş piknometre}} + M_{\text{Su}} = M_{\text{Dolu piknometre}}$$

$$0.0177 \text{ gr} + 3.455 \text{ gr} + M_{\text{Su}} = 3.8755 \text{ gr}$$

$$M_{\text{Su}} = 0.4028 \text{ gr}$$

$$V_{\text{su}} = \frac{M_{\text{Su}}}{d_{\text{Su}}^{20^\circ\text{C}}} = \frac{0.4028 \text{ gr}}{0.9982 \text{ gr/cm}^3} = 0.4035 \text{ cm}^3$$

$$\begin{aligned} V_{\text{Homopolimer}} &= V_{\text{Boş piknometre}} - V_{\text{su}} \\ &= 0.4187 \text{ cm}^3 - 0.4035 \text{ cm}^3 \\ &= 0.0152 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

$$d_{\text{Homopolimer}} = \frac{M_{\text{Homopolimer}}}{V_{\text{Homopolimer}}} = \frac{0.0177 \text{ gr}}{0.0152 \text{ cm}^3} = 1.164 \text{ gr/cm}^3$$

## 2.5. THPMA-(2-fenil-1,3-dioksalan-4-il) Metilmetakrilat Kopolimerinin [Poli (THPMA-co-PDMMA)] Sentezi ve Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi

### 2.5.1. Poli (THPMA-co-PDMMA) sentezi

THPMA monomeri ile PDMMA monomerinden farklı miktarlarda alınarak değişik kopolimerler hazırlandı.

Alınan monomerin miktarı ve kullanılan başlatıcı miktarı Tablo 2.5.1.1'de verilmiştir.

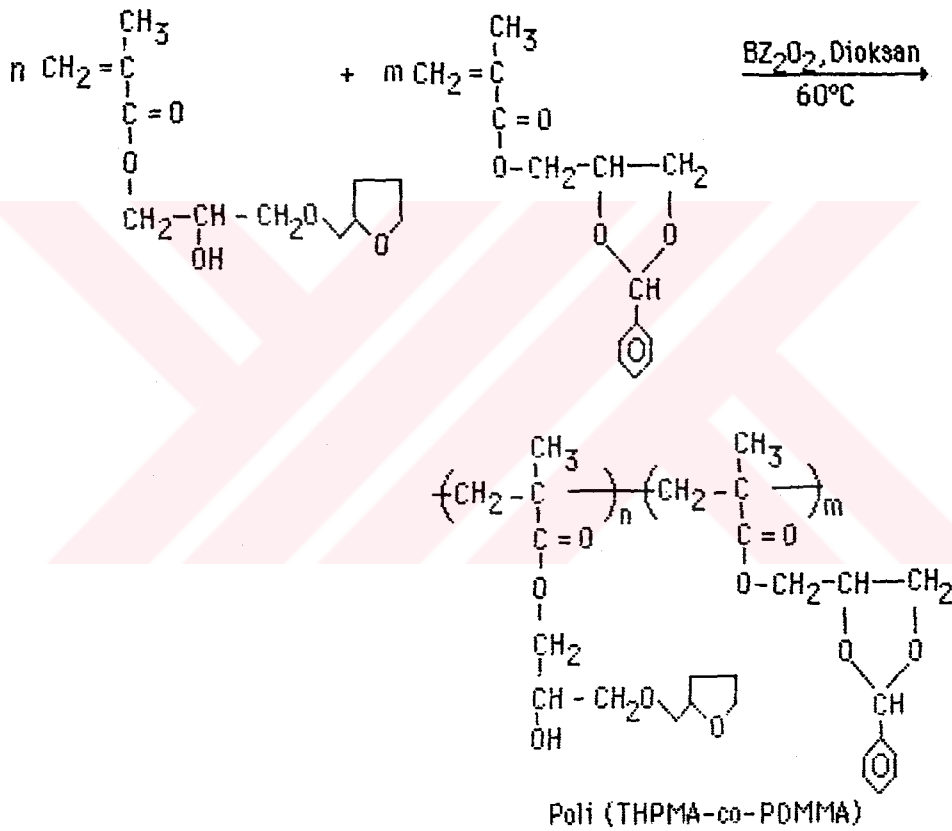
**Tablo 2.5.1.1.** Alınan Monomer ve Başlatıcı Miktarları

Numune No	HPMA % (mol)	Dioksalan % (mol)	HPMA (gr)	Dioksalan (gr)	Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mgr)
1	15	85	0.3	1.72	4
2	30	70	0.6	1.42	4
3	40	60	0.8	1.22	4
4	50	50	1.0	1.02	4
5	60	40	1.2	0.81	4
6	70	30	1.4	0.61	4
7	85	15	1.7	0.31	4

Tabloda verilen miktarlar kullanılarak yedi değişik kopolimer hazırlandı.

Bir polimerizasyon tüpüne, hesaplanan miktarda THPMA monomeri ve PDMMA monomeri konuldu. Üzerine benzoil peroksit başlatıcısı (toplam

monomer miktarının molca % 0.2'si) ve dioksan çözücüsü (5 ml dioksan / 1 gr monomer) eklendi. Polimerizasyon tüpünün içinden argon gazı geçirilerek ağzı alevle kapatıldı. Polimerleşme, 60°C'ye ayarlı bir yağ banyosunda tamamlandı. Polimerizasyon tüpleri sık sık kontrol edilerek akıcılıklarında az artış olan yağ banyosundan alındı. Böylece dönüşümün % 15'in altında kalması sağlandı. Polimerizasyon süreleri 2-3 saat arasında değişti. THPMA miktarı arttıkça polimerleşme süresinin kısaldığı gözlemlendi.



## 2.5.2. Poli (THPMA-co-PDMMMA)'lerinin çöktürülmesi

Her kopolimer örneği için kullanılan çöktürücüler ve oranları Tablo 2.5.2.1.'de gösterilmiştir.

Polimer çözeltisinin 5 katı kadar çöktürücü bir erlene konulup mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak polimer çözeltisi damla damla ilave

edilip çöktürüldü. Polimerler açık havada kurutulduktan sonra tekrar dioksanda çözülüp aynı şekilde çöktürüldü. Çöktürülen kopolimerler önce açık havada, sonra 30-35°C'de vakumlu etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.

**Tablo 2.5.2.1. Poli (THPMA-co-PDMMA) Çöktürücüleri**

Numune No	Kullanılan Çöktürücü
1	Metanol
2	Metanol
3	Metanol
4	Etanol
5	2/3 Etanol + 1/3 Su
6	2/3 Etanol + 1/3 Su
7	2/3 Etanol + 1/3 Su

### 2.5.3. Poli (THPMA-co-PDMMA)'lerin çözünürlük parametrelerinin titrasyon yöntemiyle tayini

Bu amaçla belirli miktar dioksan'da belli miktar polimer çözüldü. Polimerin çözünürlük parametresinin alt sınırını bulmak için, polimer çözeltisi, bulanıklık gözleninceye kadar n-heptan ile, üst sınırını bulmak için ise saf su ile titre edildi.

Tablo 2.5.3.1.'de kullanılan çözücü ve çöktürücülerin çözünürlük parametreleri ve yoğunlukları verilmiştir.

**Tablo 2.5.3.1.** 1,4-Dioksan, n-Heptan ve Saf Suyun Çözünürlük Parametreleri ve Yoğunlukları

Çözücü	Çözünürlük Parametresi $\delta$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	Yoğunluk (20°C) d (gr/cm <sup>3</sup> )
1,4-Dioksan	10.0	1.0337
n-Heptan	7.4	0.6837
Su	23.4	0.9982

Polimerlerin çözünürlük parametresi tayini ile ilgili hesaplamalar için 5 nolu kopolimer örnek olarak alınmıştır.

Bu amaçla 0.015 gr 5 nolu kopolimer örneği 2 ml dioksanda çözüldü. Polimer çözeltisine, bulanıklık gözleninceye kadar damla damla n-Heptan ilave edildi. 0.84 ml n-Heptan harcandı.

$$V = M / d$$

$$V_1 = 88 / 1.0337 = 85.131 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (\text{Dioksan})$$

$$V_2 = 100 / 0.6837 = 146.263 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (\text{n-Heptan})$$

$$X_1 = 0.804 \quad (\text{dioksan})$$

$$X_2 = 0.196 \quad (\text{n-Heptan})$$

$$\delta_{\text{Alt sınıır}} = \frac{\delta_1 \cdot V_1 \cdot X_1 + \delta_2 \cdot V_2 \cdot X_2}{V_1 \cdot X_1 + V_2 \cdot X_2}$$

$$\delta_{\text{Alt sınıır}} = \frac{0.804 \times 10 \times 85.131 + 0.196 \times 7.4 \times 146.263}{0.804 \times 85.131 + 0.196 \times 146.263} = 8.61 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Polimerin çözünürlük parametresi üst sınırının tayini 0.015 gr alınan 5 nolu kopolimer dioksanda çözüldükten sonra polimer çözeltisine, bulanıklık gözleninceye kadar damla damla saf su ilave edildi. 0.63 ml su harcandı.

$$V = M / d$$

$$V_1 = 88 / 1.0337 = 85.131 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (\text{Dioksan})$$

$$V_2 = 18 / 0.9982 = 18.032 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (\text{n-Heptan})$$

$$X_1 = 0.402 \quad (\text{dioksan})$$

$$X_2 = 0.598 \quad (\text{n-Heptan})$$

$$\delta_{\text{Üst sınır}} = \frac{\delta_1 \cdot V_1 \cdot X_1 + \delta_2 \cdot V_2 \cdot X_2}{V_1 \cdot X_1 + V_2 \cdot X_2}$$

$$\delta_{\text{Üst sınır}} = \frac{0.402 \times 10 \times 85.131 + 0.598 \times 23.4 \times 18.032}{0.402 \times 85.131 + 0.598 \times 18.032} = 13.21 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$$

Alt ve üst sınır çözünürlük parametrelerinin ortalaması polimerin çözünürlük parametresini verir.

$$\delta_{\text{Polimer}} = \frac{\delta_{\text{Alt sınır}} + \delta_{\text{Üst sınır}}}{2} = \frac{9.23 + 13.21}{2} = 11.22 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$$

olarak hesaplandı.

Aynı işlemler diğer kopolimerlerin çözünürlük parametresi tayininde de uygulandı.



### 2.5.4. Poli (THPMA-co-PDMMMA)'lerin yoğunluklarının yüzdürme yöntemiyle tayini

Yoğunlukları belli silindir şeklinde bir seri cam boncuklar alındı (Tablo 2.5.4.1.) (Demirelli, 1994).

**Tablo 2.5.4.1.** Yoğunlukları Tayin Edilen Bazı Boncukların Değerleri

Boncuk No	m (gr)	V (cm <sup>3</sup> )	d (gr/cm <sup>3</sup> )
1	0.999	0.925	1.080
2	0.881	0.775	1.136
3	0.861	0.750	1.148
4	0.841	0.725	1.160
5	0.754	0.648	1.164
6	0.786	0.674	1.166
7	0.764	0.650	1.175
8	0.823	0.698	1.179
9	0.695	0.586	1.187
10	0.647	0.537	1.199
11	0.876	0.728	1.204
12	0.854	0.705	1.212
13	0.785	0.636	1.234
14	0.838	0.669	1.253
15	0.931	0.694	1.342
16	0.959	0.609	1.574

Bu cam boncuklar formik asit ( $d=1.22 \text{ gr/cm}^3$ ) ortamına daldırıldı. Bunların bir kısmı dibе çöktü, bir kısmı askıda, bir kısmı ise yüzeyde kaldı. Toz haline getirilen bir miktar 5 nolu kopolimer formik asit ortamına bırakılıp karıştırıldı. Yoğunluğu formik asitten küçük olan metil alkol ( $d=0.7982 \text{ gr/cm}^3$ ), formik asit üzerine damla damla karıştırılarak ilave edildi. Bu arada boncukların karışım içerisinde konumları değişti. 5 nolu kopolimer, yoğunluğu  $1.187 \text{ gr/cm}^3$  olan boncukla karışımın ortasında asılı kaldığı görüldü. Bu boncuğun yoğunluğu polimerin yoğunluğuna eşit alındı. Aynı işlemler diğer kopolimer örnekleri için de yapılarak yoğunlukları tayin edildi.

#### **2.5.5. Poli (THPMA-co-PDMMA)'lerin yoğunluklarının piknometre ile tayini**

Homopolimer yoğunluğunun piknometre ile tayinindeki işlemler, her kopolimer örneği için ayrı ayrı yapıldı.

#### **2.5.6. THPMA ve PDMMA monomerlerinin reaktiflik oranlarının, Kelen-Tudos (K-T) ve Finemann-Ross (F-R) yöntemiyle bulunması**

Düşük dönüşümlerde sentezlenen Poli(THPMA-co-PDMMA)'lerdeki (Tablo 2.5.1.1.) sonuçları herbir monomer miktarını tayin etmek amacıyla elementel analiz ve nükleer manyetik rezonans spektrumları kullanıldı.

TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde (Gebze/Kocaeli) yapılan C, H elementel analiz sonuçlarından kopolimerdeki monomer oranları hesaplandı.

2 nolu kopolimer için; TÜBİTAK'tan gelen elementel analiz sonuçları;

<u>% C</u>	<u>% H</u>	<u>% O (farktan)</u>
64.33	7.13	28.54

THPMA monomeri ağırlıkça % 59.02 C ihtiva ederken PDMMA monomeri ağırlıkça % 67.74 C ihtiva etmektedir. Kopolimerdeki THPMA monomeri miktarını X olarak alırsak PDMMA monomeri miktarı 100-X olacağından

$$\frac{X}{100} \cdot 59.02 + \frac{100-X}{100} \cdot 67.74 = 64.33$$

$$X = 39.11$$

Bu sonuca göre 2 nolu kopolimerde, THPMA monomeri ağırlıkça % 39.11 oranında bulunurken, PDMMA monomeri ağırlıkça % 60.89 oranında bulunmaktadır.

Molca yüzdelerine geçecek olursak;

$$\text{THPMA molca \%} = 39.53$$

$$\text{PDMMA molca \%} = 60.47$$

2 nolu kopolimer örneğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, PDMMA monomerindeki aromatik halka pikinden hareket ederek yapılan hesaplamalarda elementel analiz sonuçlarını doğrulayıcı sonuçlar elde edildi.

Başlangıç monomer miktarını gösteren Tablo 3.5.1.1.'deki değerlerle, kopolimerdeki hesaplanan monomer miktarlarından faydalanılarak K-T parametreleri bulundu.

$M_1$  = Başlangıçtaki THPMA'nın mol sayısı

$M_2$  = Başlangıçtaki PDMMA'nın mol sayısı

$m_1$  = Kopolimerdeki THPMA birimlerinin mol sayısı

$m_2$  = Kopolimerdeki PDMMA birimlerinin mol sayısı

olmak üzere 2 nolu kopolimer için örnek hesaplamalar şöyledir.

$$\alpha = \sqrt{H_{\min} \cdot H_{\max}} = \sqrt{0.0793 \cdot 2.7757} = 0.4692$$

$$F = \frac{M_1}{M_2} = \frac{0.0025}{0.0057} = 0.4386$$

$$f = \frac{m_1}{m_2} = \frac{0.1603}{0.2452} = 0.6538$$

$$G = \frac{F(f-1)}{f} = \frac{0.4386 (0.6538-1)}{0.6538} = -0.2322$$

$$H = \frac{F^2}{f} = \frac{(0.4386)^2}{0.6538} = 0.2942$$

$$\eta = \frac{G}{(\alpha + H)} = \frac{-0.2322}{(0.4692 + 0.2942)} = 0.3042$$

$$\epsilon = \frac{H}{(\alpha + H)} = \frac{0.2942}{(0.4692 + 0.2942)} = 0.3854$$

Diğer kopolimerlerdeki monomer yüzdeleri ve K-T parametreleri aynı yolla hesaplandı.

K-T yöntemiyle reaktivlik oranlarının hesaplanması için  $\eta$  değerlerine karşılık  $\epsilon$  değerleri grafiğe geçirilerek,  $\eta = 2.3497\epsilon - 1.0358$  şeklinde bir doğru denklemi elde edildi.

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha} \text{ Kelen-Tudos eşitliğinden,}$$

$$r_1 + \frac{r_2}{\alpha} = 2.3497 ; - \frac{r_2}{\alpha} = - 1.0358 \text{ olacağından}$$

$$r_2 = 0.486 \text{ ve } r_1 = 1.314 \text{ olarak bulundu.}$$

Finemann-Ross (F-R) yöntemiyle reaktivlik oranlarını hesaplamak için; K-T yöntemindeki parametrelerden G değerlerine karşılık H değerleri grafiğe geçildi. Grafikte elde edilen doğru denklemi  $G = 1.515H - 0.6384$  olarak bulundu.

$$G = r_1 \cdot H - r_2 \text{ Finemann-Ross eşitliğinde,}$$

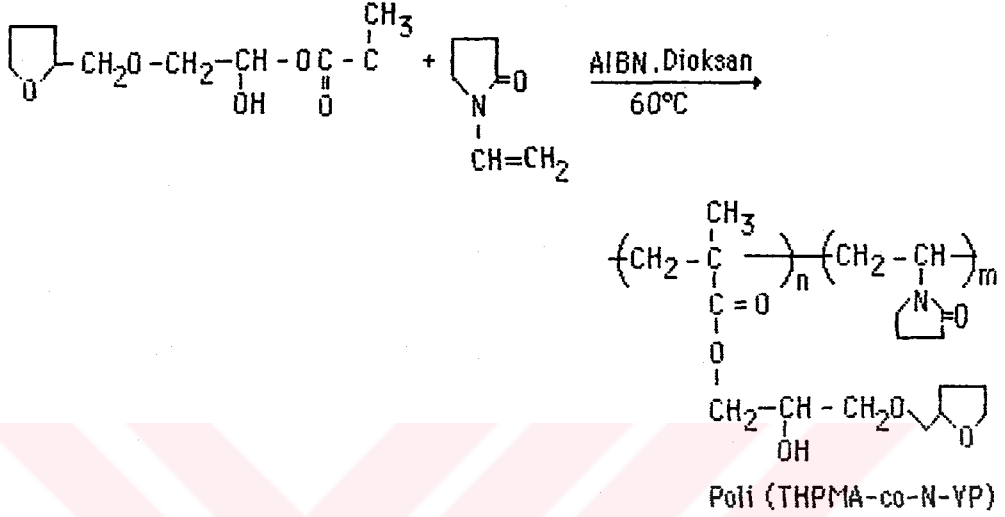
$$r_1 = 1.515 ; r_2 = 0.6384 \text{ bulundu.}$$

## 2.6. THPMA ve N-vinil-2-pirolidon (N-VP) Kopolimerinin [Poli (THPMA-co-N-VP)] Sentezi ve Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi

### 2.6.1 (THPMA-co-N-VP)] sentezi

Damıtıldıktan sonra alınan 0.91 gr N-VP ile 2 gr THPMA polimerizasyon tüpüne kondu. Üzerine başlatıcı olarak (% 2) 79.35 mgr kristal Azo-bis-izobütironitril (AIBN) ve çözücü olarak yaklaşık 6 ml kloroform (2 ml dioksan/1 gr monomer) ilave edildi. Polimerizasyon tüpünün içinden argon gazı geçirilerek ağzı alevle kapatıldı. Polimerleşme, 60°C'ye ayarlanmış termostatlı yağ banyosunda 45 dakikada tamamlandı.

Polimer, petrol eterinde çöktürüldükten sonra kurutuldu. Kuruyan polimer kloroformda çözülüp petrol eterinde tekrar çöktürüldü. Polimer önce açık havada daha sonra vakumlu etüvde kurutuldu. Dönüşüm % 73 olarak bulundu.



### 2.6.2. Poli (THPMA-co-N-VP) in çözünürlük parametresinin titrasyon yöntemiyle tayini

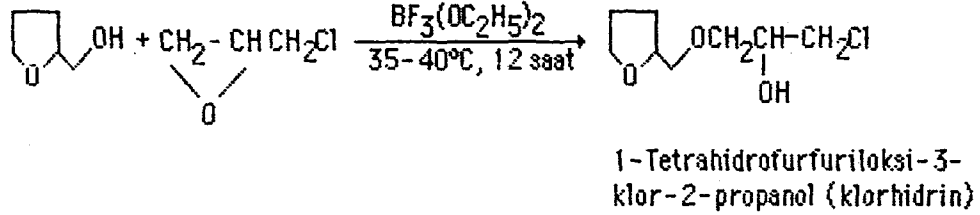
Kopolimerin çözünürlük parametresi, titrasyon yöntemiyle n-heptan ve su kullanılarak  $11.93 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  olarak bulundu

### 2.6.3 Poli (THPMA-co-N-VP) yoğunluğunun yüzdürme ve piknometre yöntemiyle tayini

Kopolimerin yoğunluğu yüzdürme yöntemiyle  $1.160 \text{ gr/cm}^3$ , piknometre ile  $1.158 \text{ gr/cm}^3$  olarak bulundu.

### 3. SONUÇLAR

#### 3.1. Klorhidrin Bileşiğinin Karakterizasyonu

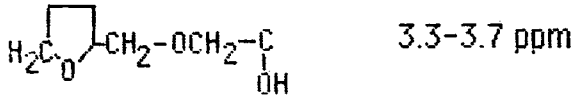
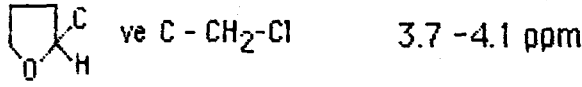
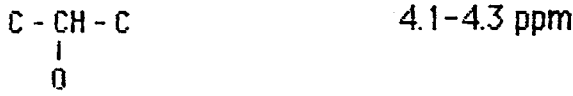


Tetrahydrofurfuril alkolün belirtilen şartlarda epiklorhidrin ile reaksiyonu sonucu oluşan klorhidrin bileşiğinin kaynama noktası 164°C (18 mm-Hg'da)'dir. Klorhidrin bileşiği, IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ile karakterize edildi.

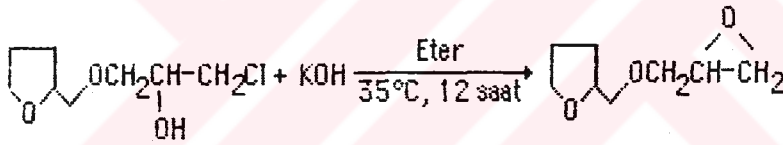
Şekil 3.2.1.a'daki IR spektrumunda görülen başlıca absorpsiyon pikleri şunlardır;

3200-3650	cm <sup>-1</sup> 'de	genişçe dağılmış OH gerilme titreşimi
2960-2800	cm <sup>-1</sup> 'de	alifatik C-H gerilme titreşimi
1500-1250	cm <sup>-1</sup> 'de	alifatik C-H eğilme titreşimi
1070-1050	cm <sup>-1</sup> 'de	C-O gerilme titreşimi
1000- 750	cm <sup>-1</sup> 'de	alifatik C-H eğilme titreşimi
720	cm <sup>-1</sup> 'de	C-Cl gerilme titreşimi

Klorhidrin bileşiğinin Şekil 3.2.2.a'daki <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda görülen protonların kimyasal kayma değerleri şöyledir.



### 3.2. Oksiran Bileşiğinin Karakterizasyonu



1-Tetrahidrofurfuriloksi-2,3-epoksi propan  
Tetrahidrofurfuriloksimetil oksiran  
glisidil tetrahidrofurfuril eter

Klorhidrin bileşiğinin belirtilen şartlarda KOH ile reaksiyonu sonucu oluşan oksiran bileşiğinin kaynama noktası 98°C (5 mm-Hg'da)'dir.

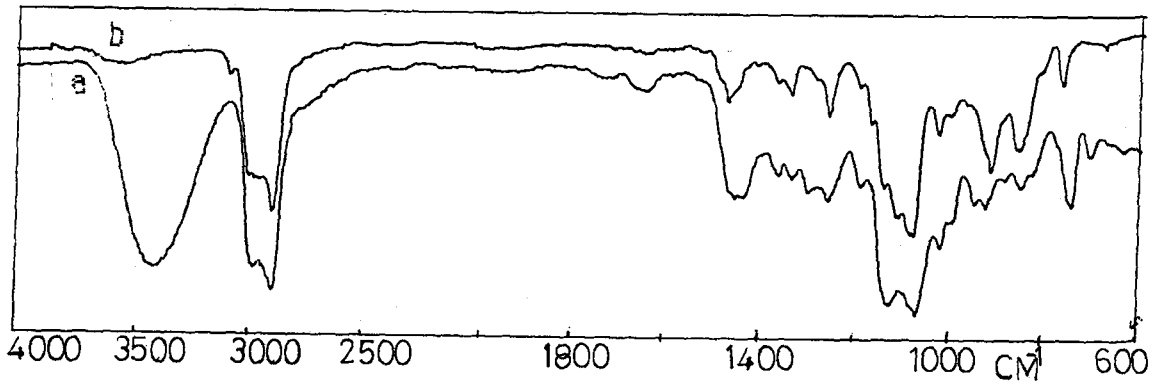
Oksiran bileşiğinin Şekil 3.2.1.b.'da verilen IR spektrumundaki absorpsiyon pikleri;

3040	cm <sup>-1</sup> 'de	epoksitteki C-H gerilme titreşimi
2950-2850	cm <sup>-1</sup> 'de	alifatik C-H gerilme titreşimi
1500-1280	cm <sup>-1</sup> 'de	alifatik C-H eğilme titreşimi

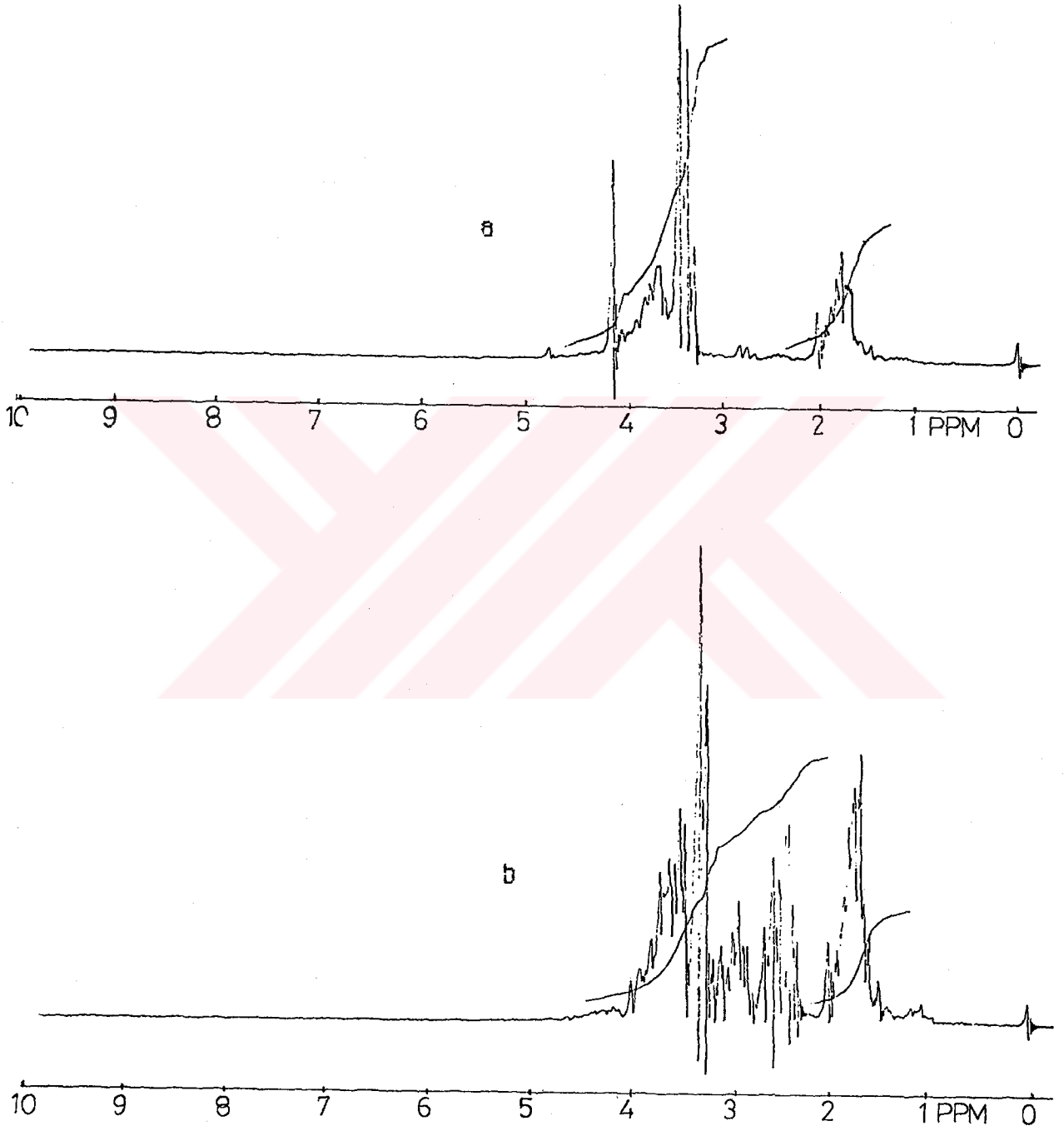


1250	cm <sup>-1</sup> 'de	epoksit halkasındaki titreşim
1250-1100	cm <sup>-1</sup> 'de	C-O gerilme titreşimi
950- 750	cm <sup>-1</sup> 'de	epoksitteki halka eğilmesi ve C-H eğilme titreşimi

Oksiran bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda görülen (Şekil 3.2.2.b.) protonların kimyasal kayma değerleri:

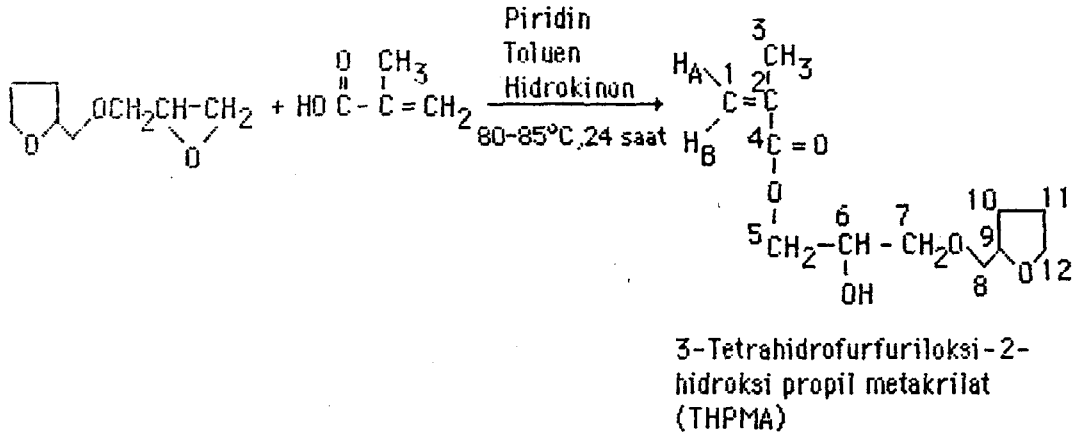


Şekil 3.2.1. (a) Klorhidrin, (b) Oksiran bileşiğinin IR spektrumları



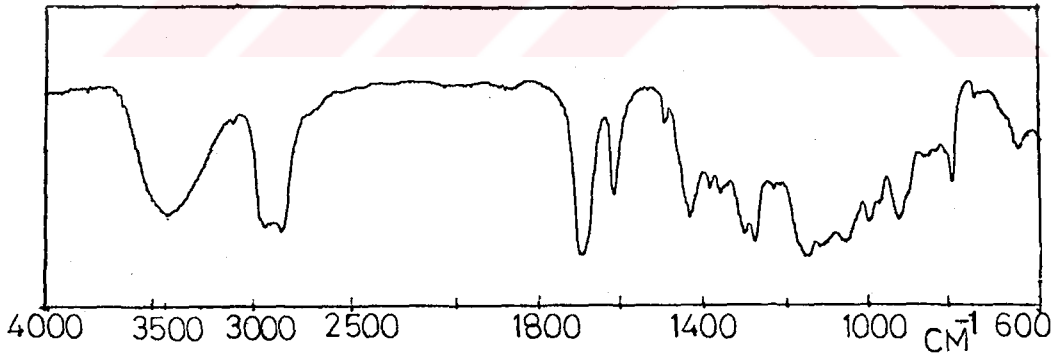
Şekil 3.2.2. (a) Klorhidrin, (b) Oksiran bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları

### 3.3. THPMA Monomerinin Karakterizasyonu



Oksiran bileşiğinin uygun şartlarda metakrilik asit ile reaksiyonunda oluşan THPMA monomerinin kaynama noktası 154°C (2 mm-Hg)'dir.

THPMA monomerinin 20°C'de, yoğunluğu piknometre ile 1.103 gr/cm<sup>3</sup>, kırma indisi reflaktometreden 1.4731 olarak bulundu.

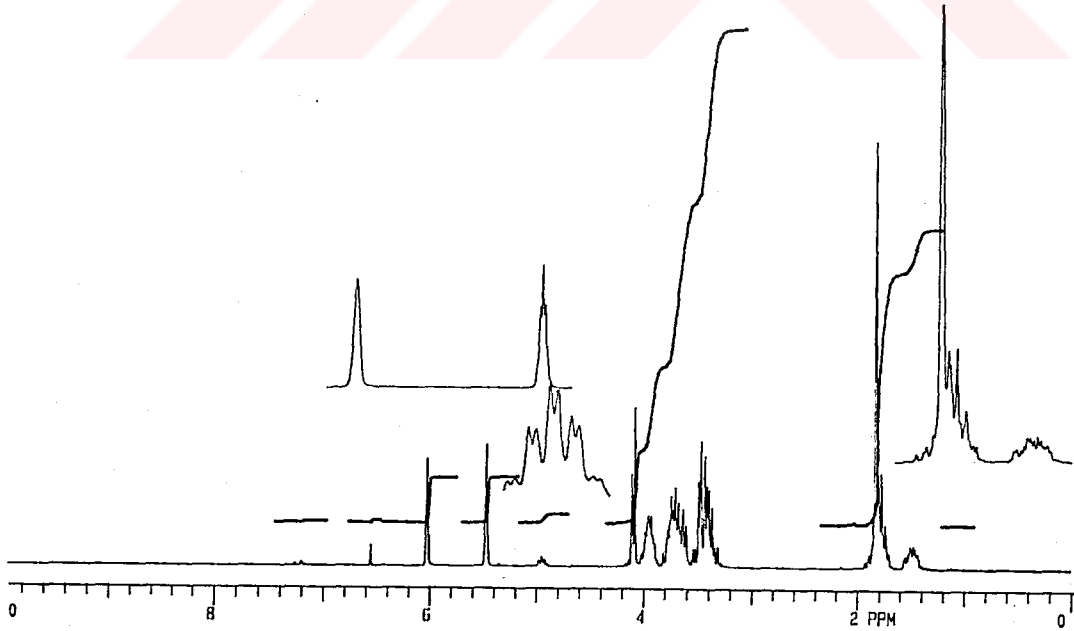


Şekil 3.3.1. THPMA monomerinin IR spektrumu

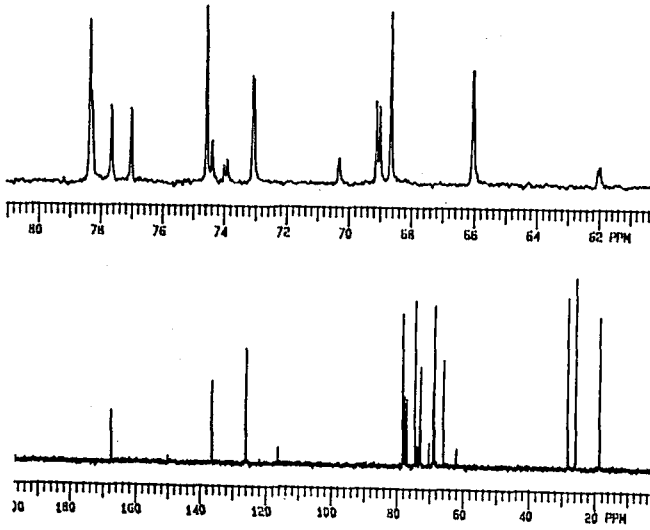
Şekil 3.3.1.'de görülen THPMA monomerinin, IR spekturumudaki absorpsiyon pikleri;

3600-3200	cm <sup>-1</sup> 'de	genişçe dağılmış OH gerilme titreşimi
3080	cm <sup>-1</sup> 'de	alken C-H gerilme titreşimi
2970-2860	cm <sup>-1</sup> 'de	alifatik C-H gerilme titreşimi
1715	cm <sup>-1</sup> 'de	C=O gerilme titreşimi (konjugasyondan dolayı)
1625	cm <sup>-1</sup> 'de	C=C gerilme titreşim (konjugasyondan dolayı)
1450-1300	cm <sup>-1</sup> 'de	alifatik C-H eğilme titreşimi
1200-1050	cm <sup>-1</sup> 'de	C-O gerilme titreşimi

THPMA monomerinin Şekil 3.3.2.'deki <sup>1</sup>H-NMR ve Şekil 3.3.3.'deki <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi Tablo 3.3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.3.2. THPMA monomerinin <sup>1</sup>H-NMR spekturumu

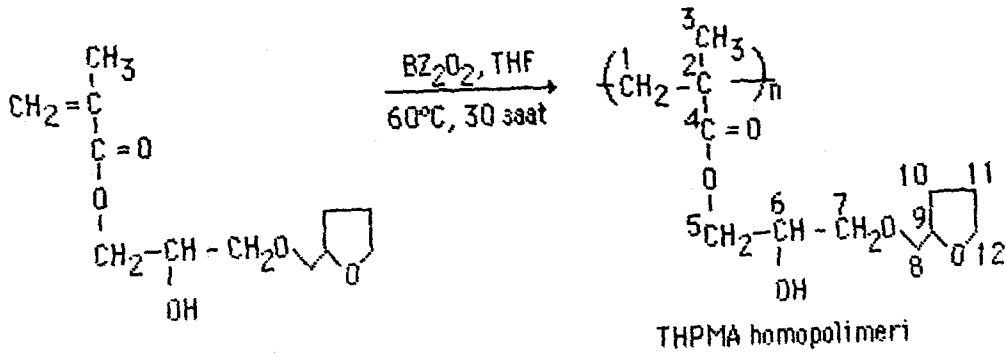


Şekil 3.3.3. THPMA monomerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Tablo 3.3.1. THPMA Monomerinin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR Değerleri

NMR	Karbon veya Proton Numarası	Kimyasal Kayma
$^1\text{H}$ (ppm)	1 ( $\text{H}_\text{B}$ )	6.02
	1 ( $\text{H}_\text{A}$ )	5.47
	3, 10, 11	1.7-1.9
	5	4.15
	6, 9	3.9-4.0
	7, 8, 12 ve OH protonu	3.3-3.8
$^{13}\text{C}$	1	126.2
	2	136.6-136.5
	3	18.7
	4	167.7-167.4
	5	78.4-78.3
	6	74.6-74.4-73.9
	7	73.1-73.0
	8	69.1-69.0
	9	70.3
	10	28.2
	11	26.0
	12	68.7-66.0

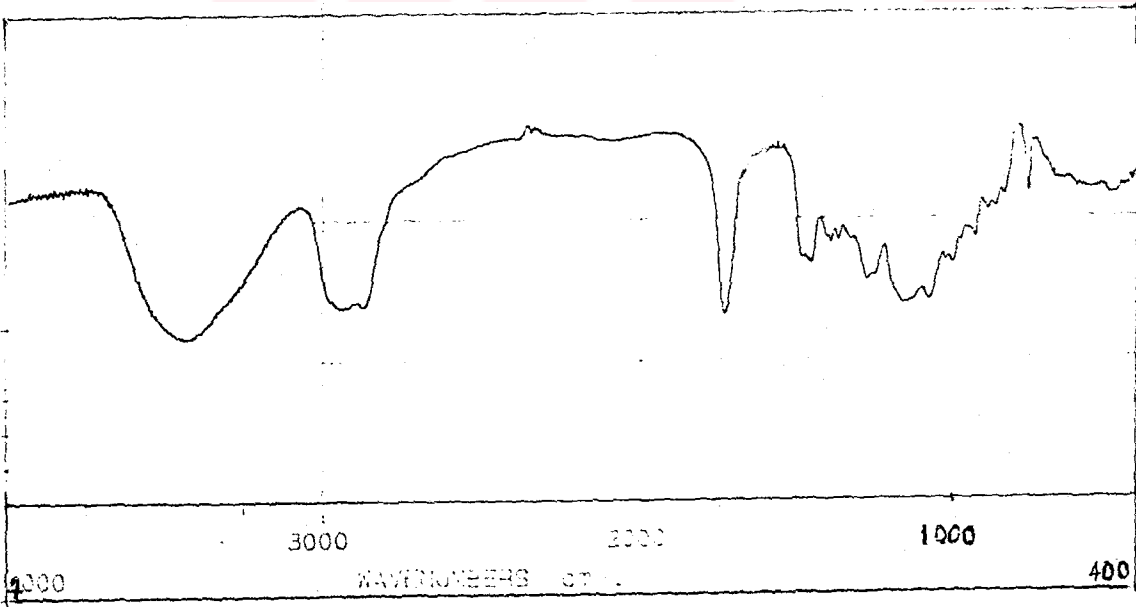
### 3.4. THPMA Homopolimerinin Yapı Karakterizasyonu



Homopolimerin KBr ile disk yapılarak alınan IR spektrumunda (Şekil

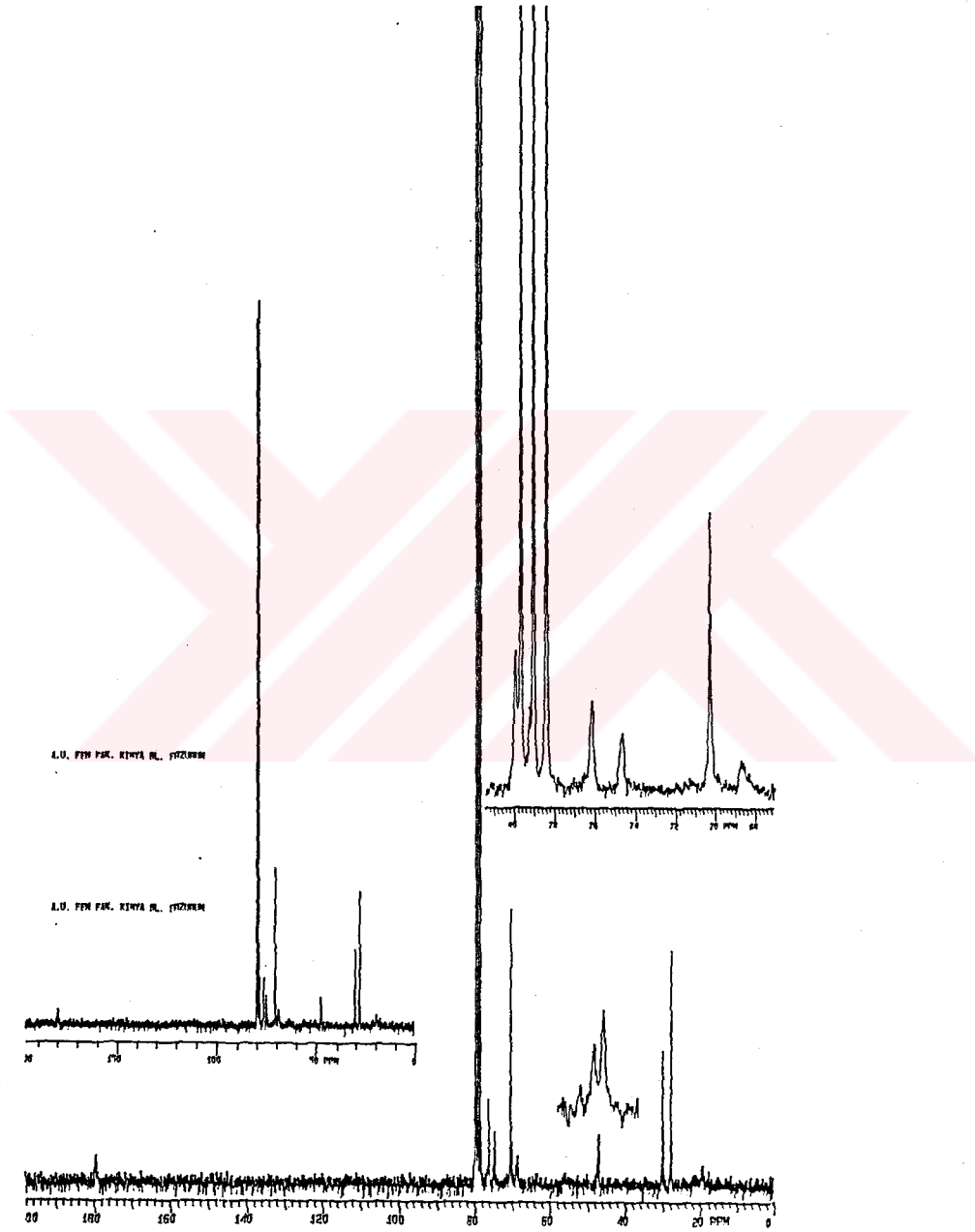
3.4.1.) görülen başlıca absorpsiyon pikleri;

3650-3200	cm <sup>-1</sup> 'de	OH gerilme titreşimi
2950-2850	cm <sup>-1</sup> 'de	alifatik C-H gerilme titreşimi
1735	cm <sup>-1</sup> 'de	C=O gerilme titreşimi
1530-1300	cm <sup>-1</sup> 'de	alifatik C-H eğilme titreşimi
1200-1050	cm <sup>-1</sup> 'de	C-O gerilme titreşimi

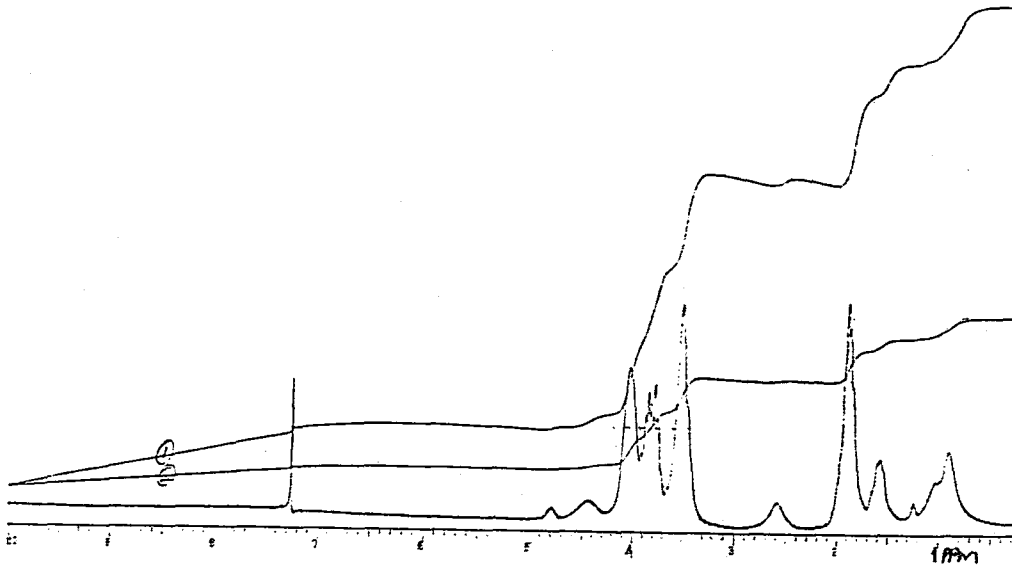


Şekil 3.4.1. THPMA homopolimerinin IR spektrumu

Homopolimerin  $^{13}\text{C}$ -NMR ve  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları (Şekil 3.4.2-3.4.3)  $\text{CDCl}_3$  çözücüsü kullanılarak alındı. Spektrumların değerlendirilmesi Tablo 3.4.1 'de görülmektedir.



Şekil 3.4.2. THPMA homopolimerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 3.4.3. THPMA homopolimerinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

Tablo 3.4.1. THPMA Homopolimerinin  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR Değerleri

NMR	Karbon veya Proton Numarası	Kimyasal Kayma
$^1\text{H}$ (ppm)	1, 3, 10, 11	0.8-2.1
	5, 9	3.9-4.2
	6, 12	3.7-3.9
	7, 8	3.4-3.7
	OH protonu	2.6-4.4
$^{13}\text{C}$	1	47.2-46.9
	2	56.0
	3	19.8-19.6
	4	179.5
	5	79.9-79.2
	6	76.1-76.0
	7	74.6
	8	70.3
	9	70.1
	10	29.9
	11	27.7
	12	68.7



### 3.4.1. Homopolimerin çözünlük parametresinin titrasyon yöntemiyle bulunması

Titrasyon yöntemiyle homopolimerin çözünlük parametresi alt sınırı n-heptan ile  $9.4 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$  ve üst sınırı saf su ile  $16.15 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak hesaplandı. Bu iki değerin ortalaması olan  $12.78 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ , kopolimerin çözünlük parametresi olarak alındı.

### 3.4.2. Homopolimer yoğunluğunun yüzdürme ve piknometre yöntemi ile bulunması

Homopolimerin yoğunluğu, yüzdürme yöntemiyle  $1.166 \text{ gr/cm}^3$ , piknometre ile  $1.164 \text{ gr/cm}^3$  bulundu.

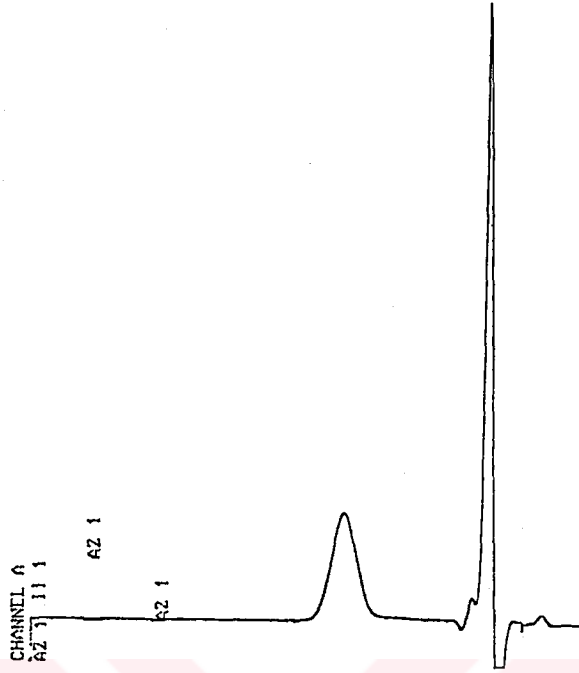
### 3.4.3. Homopolimerin molekül ağırlığı dağılımının bulunması

Homopolimerin ortalama molekül ağırlığı dağılımı, THF çözücüsü kullanılarak jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile bulundu (Şekil 3.4.3.1.). Ortalama molekül ağırlığı değerleri, Universal kalibrasyon yöntemiyle polistiren kullanılıp bilgisayar tarafından hesaplanmıştır.

Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı ( $\bar{M}_w$ ) = 138723

Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı ( $\bar{M}_n$ ) = 35792

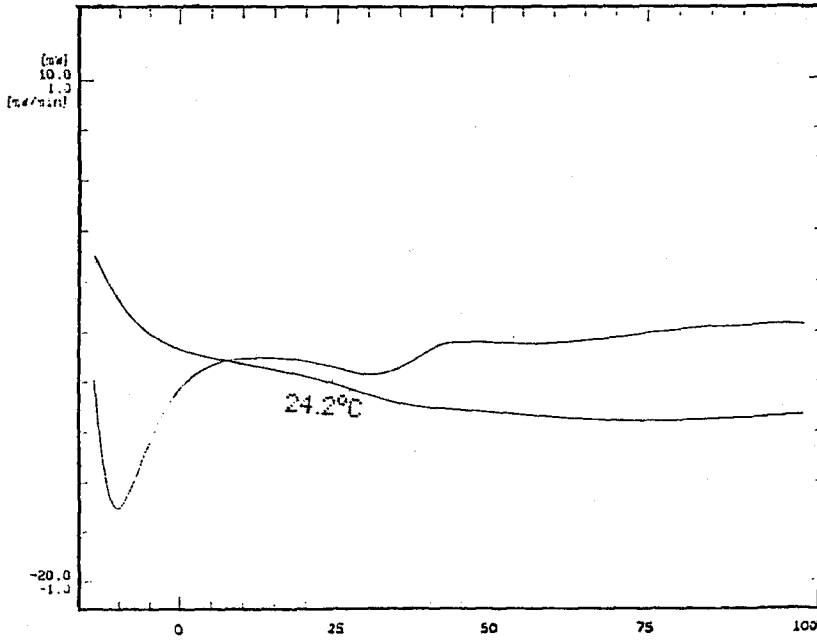
Heterojenlik indis =  $(\bar{M}_w) / (\bar{M}_n) = 138723 / 35792 = 3.88$



Şekil 3.4.3.1. Homopolimerinin GPC kromatogramı (Çözücü THF)

#### 3.4.4. Homopolimerin camsı geçiş sıcaklığının bulunması

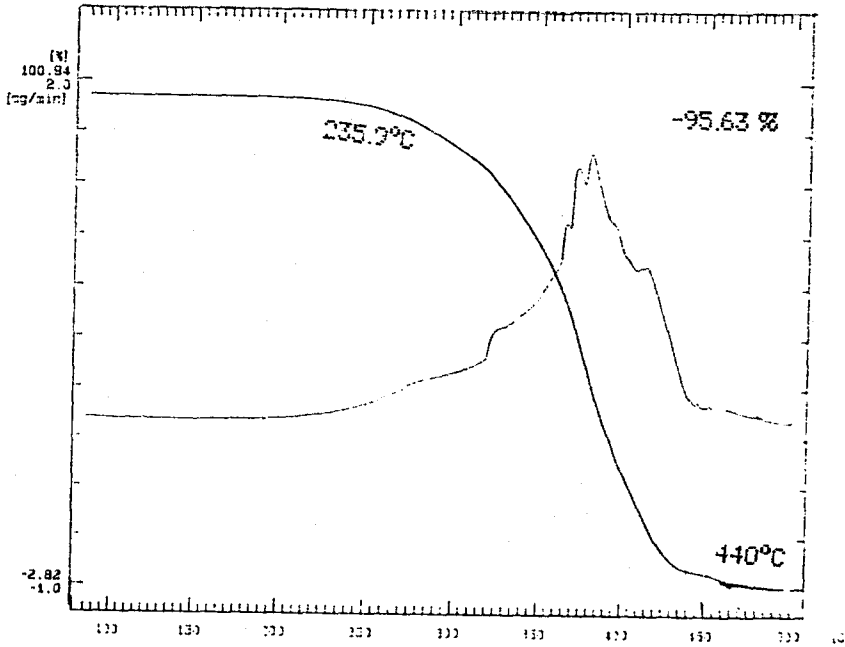
Homopolimerin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) DSC ile belirlendi.  $-15^{\circ}\text{C}$ 'den  $20^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ 'lık hız ile  $150^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılan homopolimerin  $T_g$ 'si  $24.2^{\circ}\text{C}$  olarak bulundu (Şekil 3.4.4.1.)



Şekil 3.4.4.1. THPMA Homopolimerinin DSC eğrisi

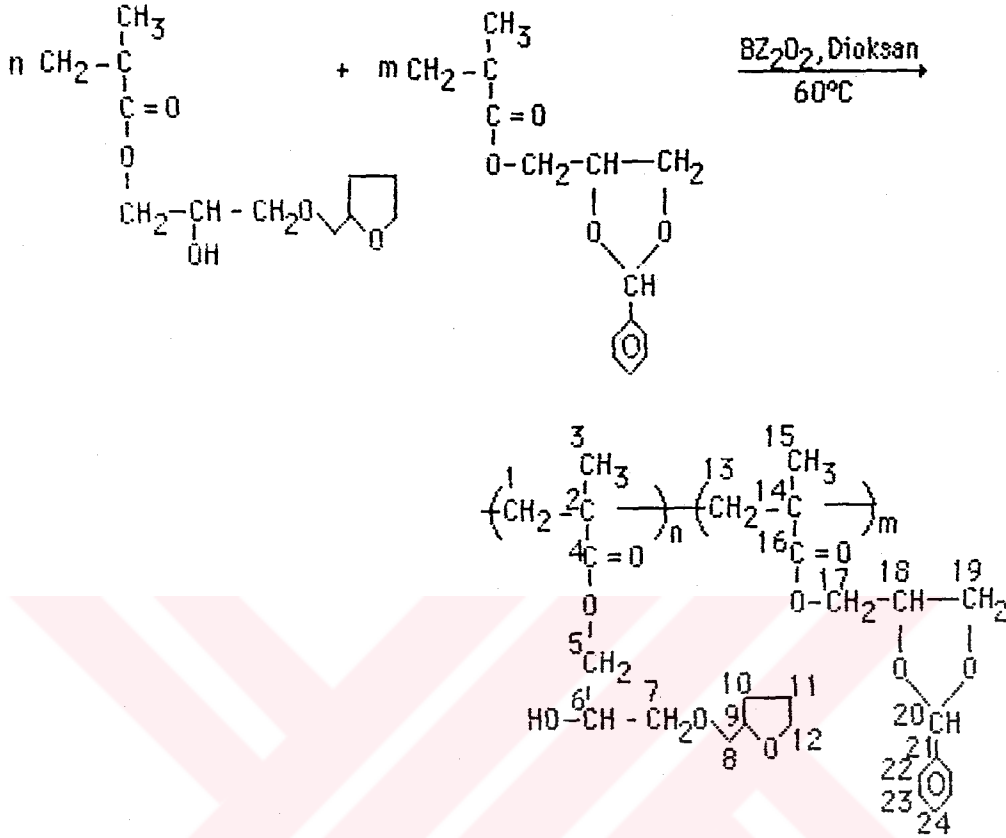
### 3.4.5. Homopolimerin termogramı

Homopolimer ağırlığının sıcaklıkla değişimini gösteren termogram (TG eğrisi), Şekil 3.4.5.1.'de görülmektedir.



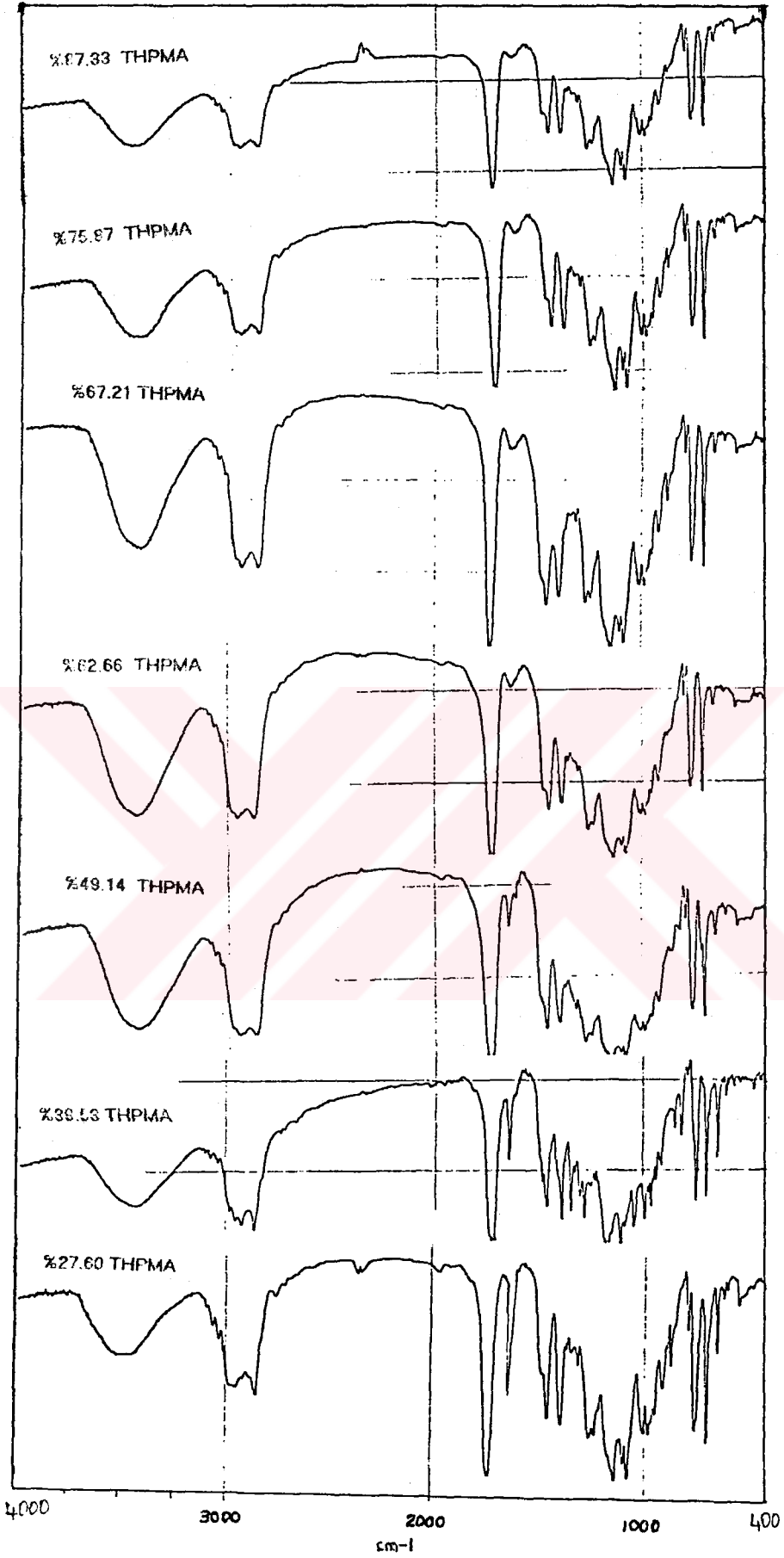
Şekil 3.4.5.1. THPMA Homopolimerinin TG eğrisi

### 3.5. Poli (THPMA-co-PDMMMA)'lerinin Yapı Karakterizasyonu



KBr ile disk yapılarak alınan IR spektrumlarında (Şekil 3.5.1.) görülen başlıca absorpsiyon pikleri şöyledir;

3650-3200	$\text{cm}^{-1}$ 'de	genişçe dağılmış OH gerilme titreşimi
3090-3000	$\text{cm}^{-1}$ 'de	aromatik C-H gerilme titreşimi
2950-2850	$\text{cm}^{-1}$ 'de	alifatik C-H gerilme titreşimi
2820	$\text{cm}^{-1}$ 'de	O-CH-O gerilme titreşimi (asetaller)
1730	$\text{cm}^{-1}$ 'de	C=O gerilme titreşimi
1600	$\text{cm}^{-1}$ 'de	aromatik C=C gerilme titreşim
1500-1250	$\text{cm}^{-1}$ 'de	alifatik C-H düzlem içi eğilme titreşimi
1250-1150	$\text{cm}^{-1}$ 'de	C-O gerilme titreşimi
1115	$\text{cm}^{-1}$ 'de	O-CH-O eğilme titreşimi (asetaller)
960- 670	$\text{cm}^{-1}$ 'de	aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimi

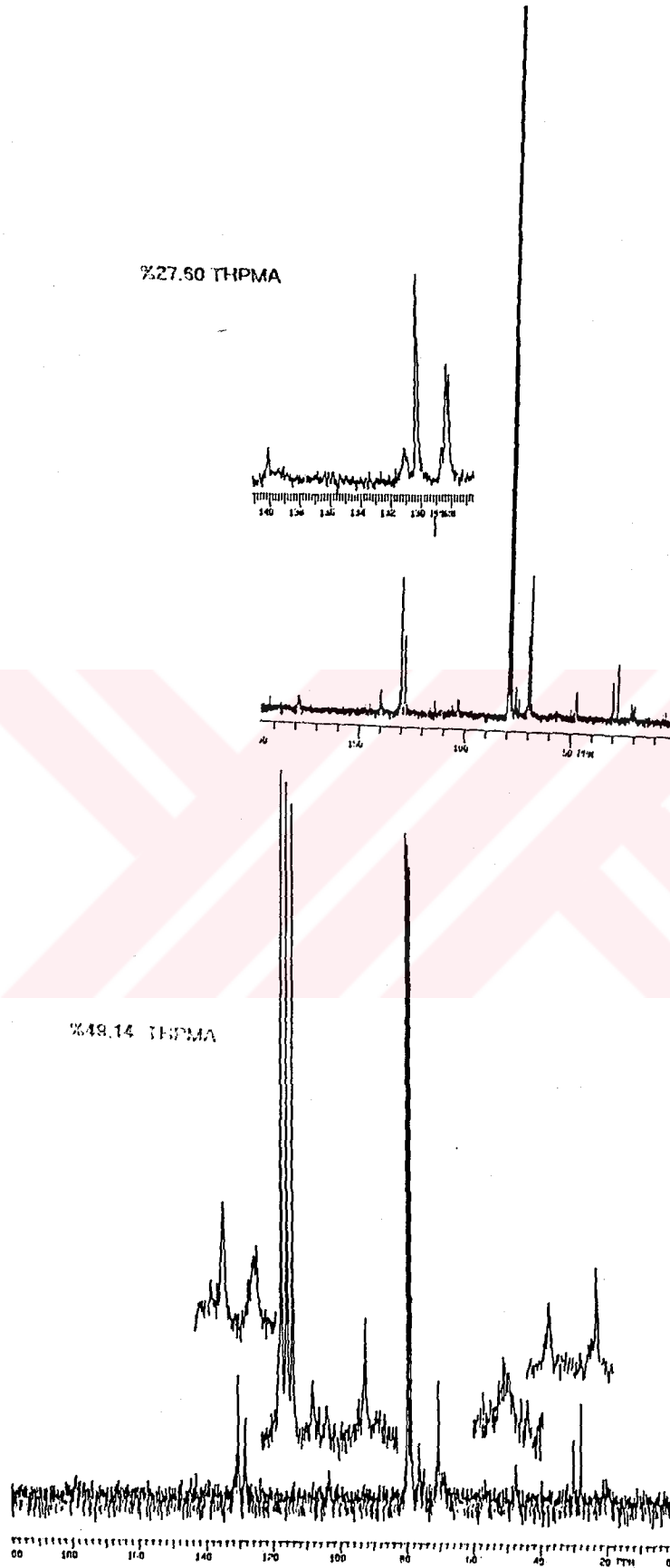


Şekil 3.5.1. Poli (THPMA-co-PDMMMA)'lerinin IR spektrumları

Kopolimerlerin  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarının alınmasında çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  kullanıldı (Şekil 3.5.2.-3.5.3.).



Şekil 3.5.2. Poli (THPMA-co-PDMMMA)'lerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları



Şekil 3.5.3. Poli (THPMA-co-PDMMMA)'lerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları

Kopolimerlerin Şekil 3.5.2.'deki  $^1\text{H}$ -NMR ve Şekil 3.5.3.'deki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının değerlendirilmesi Tablo 3.5.1.'de görülmektedir.

**Tablo 3.5.1.** Poli(THPMA-co-PDMMA)'lerinin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR Değerleri

NMR	Karbon veya Proton Numarası	Kimyasal Kayma
$^1\text{H}$ (ppm)	1, 3, 10, 11, 13, 15	0.8-2.1
	5, 6, 7, 8, 9, 12, 17, 18,	
	19, ve OH protonu	3.2-4.4
	20 ve aromatik protonlar	7.2-7.7
$^{13}\text{C}$	1	47.1-46.8
	2	56.8
	3	19.9-19.6
	4	179.2-173.2
	5	79.9-79.2
	6	76.2-76.0
	7	76.2-75.7
	8	70.6
	9	70.0
	10	29.9
	11	27.0
	12	69.0
	13	47.2
	14	47.0
	15	19.8-19.5
	16	179.2-173.2
	17	78.7-78.0
	18	74.6-74.5
	19	68.6-68.2
	20	103.6-103.1
21	140.1	
22-24	128.1-131.2	



### 3.5.1. Poli (THPMA-co-PDMMMA)'lerin çözünlük parametrelerinin titrasyon yöntemiyle bulunması

Titrasyon yöntemiyle kopolimerlerin çözünlük parametreleri bulunurken çözücü olarak 1,4-dioksan, çöktürücü olarak n-heptan (alt sınır) ve su (üst sınır) kullanıldı. Tablo 3.5.1.1'de görülen değişik yüzdelerdeki kopolimerlerin çözünlük parametreleri, bulunan alt sınır ve üst sınırın ortalaması olarak alındı.

**Tablo 3.5.1.1.** Poli (THPMA-co-PDMMMA)'lerin Çözünlük Parametreleri

Örnek No	THPMA (% mol)	PDMMMA (% mol)	$\delta$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
0	-	100.0	10.20
1	27.6	72.4	10.33
2	39.5	60.5	10.61
3	49.1	50.9	10.78
4	62.7	37.3	10.93
5	67.2	32.8	11.22
6	75.9	24.1	11.47
7	87.3	12.7	11.71
8	100.0	-	12.78

### 3.5.2. Poli (THPMA-co-PDMA)'lerin yoğunluklarının piknometre ve yüzdürme yöntemiyle bulunması

Çeşitli yüzdelerle sahip kopolimerlerin, piknometre ve yüzdürme yöntemiyle bulunan yoğunlukları Tablo 3.5.2.1.'de görülmektedir.

**Tablo 3.5.2.1.** Poli (THPMA-co-PDMA)'lerin Piknometre ve Yüzdürme Yöntemiyle Yoğunlukları

Örnek No	THPMA (% mol)	PDMA (% mol)	Piknometre d (gr/cm <sup>3</sup> )	Yüzdürme Yöntemi d (gr/cm <sup>3</sup> )
0	-	100.0	1.248	1.258
1	27.6	72.4	1.234	1.239
2	39.5	60.5	1.212	1.220
3	49.1	50.9	1.204	1.207
4	62.7	37.3	1.199	1.195
5	67.2	32.8	1.184	1.187
6	75.9	24.1	1.179	1.180
7	87.3	12.7	1.175	1.171
8	100.0	-	1.164	1.166

### 3.5.3. Monomer reaktiflik oranlarının bulunması

Monomer reaktiflik oranlarının bulunması için, monomerlerin başlangıç karışımları (Tablo 3.5.3.1.) düşük dönüşümde (% 15) kopolimerizasyona uğratıldı.

**Tablo 3.5.3.1.** Kopolimerlerdeki [Poli (THPMA-co-PDMMMA)] Monomerlerin Başlangıç Mol Sayıları

Örnek No	THPMA Mol Sayısı ( $M_1$ )	PDMMMA Mol Sayısı ( $M_2$ )	THPMA (%)	PRMMA (%)
1	0.0012	0.0069	15	85
2	0.0025	0.0057	30	70
3	0.0033	0.0049	40	60
4	0.0041	0.0041	50	50
5	0.0049	0.0033	60	40
6	0.0057	0.0026	70	30
7	0.0070	0.0016	85	15

Eide edilen yedi değişik kopolimerin elementel analiz sonuçları Tablo 3.5.3.2.'de verilmektedir.

**Tablo 3.5.3.2.** Poli (THPMA-co-PDMMMA)'lerindeki C, H ve O Elementel Analiz Sonuçları

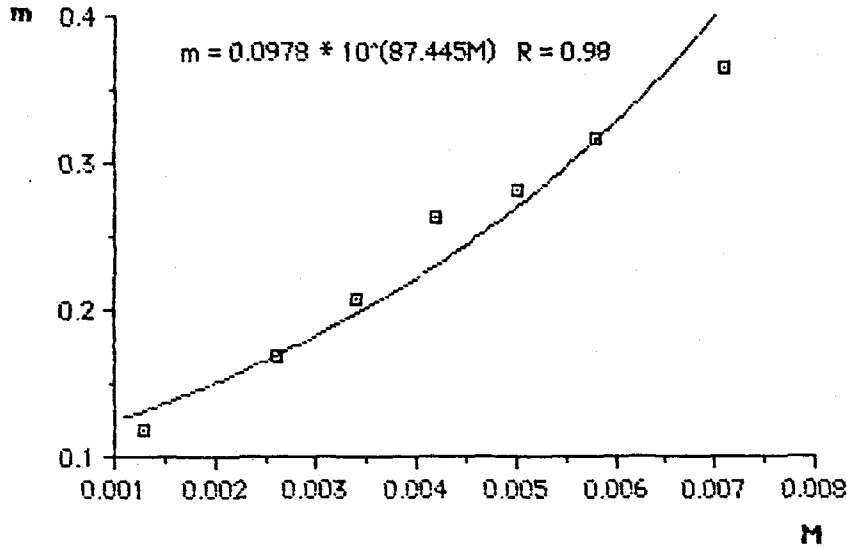
Örnek No	% C	% H	% O (Farktan)
1	65.36	6.93	27.71
2	64.33	7.13	28.54
3	63.49	7.30	29.21
4	62.31	7.54	30.15
5	61.91	7.62	30.47
6	61.15	7.77	31.08
7	60.14	7.98	31.88

Elementel analiz sonuçlarına göre, kopolimerdeki monomer bileşimleri hesaplandı (Tablo 3.5.3.3.). Bu sonuçlar kopolimerlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları ile de desteklendi.

**Tablo 3.5.3.3.** Poli (THPMA-co-PDMMA) 'lerdeki THPMA ve PDMMA Monomer Bileşimleri

Örnek No	THPMA Mol Sayısı ( $m_1$ )	PDMMA Mol Sayısı ( $m_2$ )	Molca % THPMA	Molca % PRMMA
1	0.1118	0.2932	27.60	72.40
2	0.1603	0.2452	39.53	60.47
3	0.1997	0.2067	49.14	50.86
4	0.2552	0.1521	62.66	37.34
5	0.2740	0.1337	67.21	32.79
6	0.3097	0.0985	75.87	24.13
7	0.3572	0.0518	87.33	12.67

Başlangıç THPMA monomer bileşimi ( $M_1$ )'ne karşı kopolimerdeki THPMA monomer bileşimi ( $m_1$ ) grafiğe geçirilir. Bu grafik Şekil 3.5.3.1.'de görülmektedir



Şekil 3.5.3.1. Başlangıç ve kopolimerdeki THPMA monomer bileşiminin değişimi

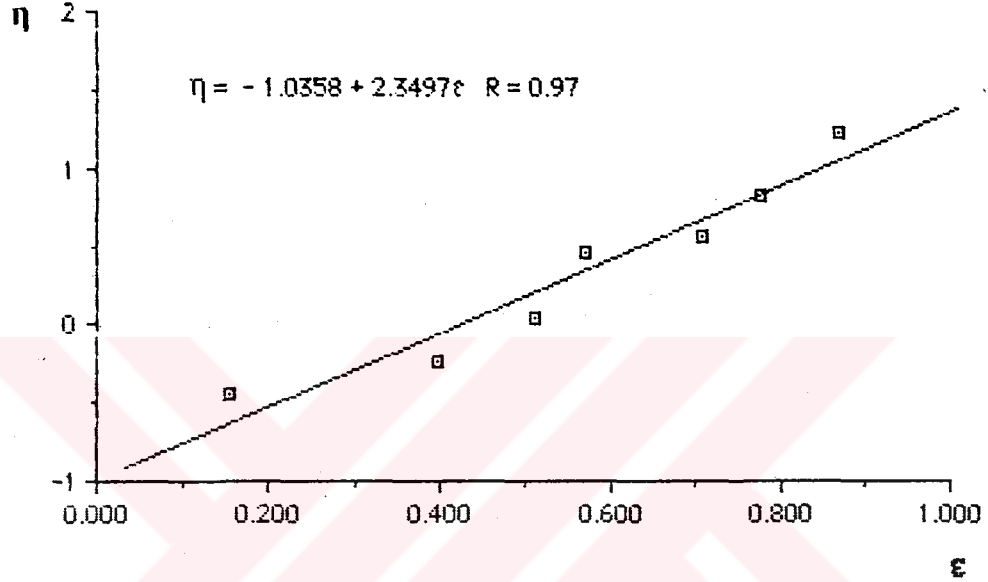
Başlangıç ve kopolimerdeki monomer bileşimlerinden faydalanılarak Tablo 3.5.3.4.'de görülen  $F = M_1/M_2$ ,  $f = m_1/m_2$ ,  $G = F(f-1)/f$ ,  $H = F^2/f$ ,  $\eta = G/(\alpha+H)$ ,  $\varepsilon = H/(\alpha+H)$  değerleri hesaplandı ( $\alpha = \sqrt{H_{\min} \cdot H_{\max}}$ )

Tablo 3.5.3.4. F, f, G, H,  $\eta$ ,  $\varepsilon$  Parametreleri

Örnek No	F	f	G	H	$\eta$	$\varepsilon$
1	0.1739	0.3813	-0.2822	0.0793	-0.5145	0.1446
2	0.4386	0.6538	-0.2322	0.2942	-0.3042	0.3854
3	0.6735	0.9661	-0.0236	0.4695	-0.0251	0.5002
4	1.0000	1.6778	0.4040	0.5960	0.3793	0.5595
5	1.4848	2.0494	0.7603	1.0757	0.4921	0.6963
6	2.1923	3.1442	1.4950	1.5286	0.7483	0.7651
7	4.3750	6.8958	3.7406	2.7757	1.1528	0.8554

### 3.5.3.1. Monomer reaktivlik oranlarının Kelen-Tudos (K-T) yöntemiyle bulunması

Tablo 3.5.3.4'de verilen  $\eta$  değerlerine karşı  $\epsilon$  değerleri bilgisayarda grafiğe geçirildi ve doğru denklemi alındı (Şekil 3.5.3.1.1.).



Şekil 3.5.3.1.1. η-ε grafiği

$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)\epsilon - \frac{r_2}{\alpha}$  Kelen-Tudos (K-T) eşitliğinden η-ε grafiğindeki doğrunun eğimi  $r_1 + \frac{r_2}{\alpha}$ , kayması  $-\frac{r_2}{\alpha}$  'ya eşit olduğu için  $r_1 = 1.314$ ,  $r_2 = 0.486$  bulundu.

Reaktivlik oranlarının ( $r_1, r_2$ ) standart sapması hesaplandı (EK 1).

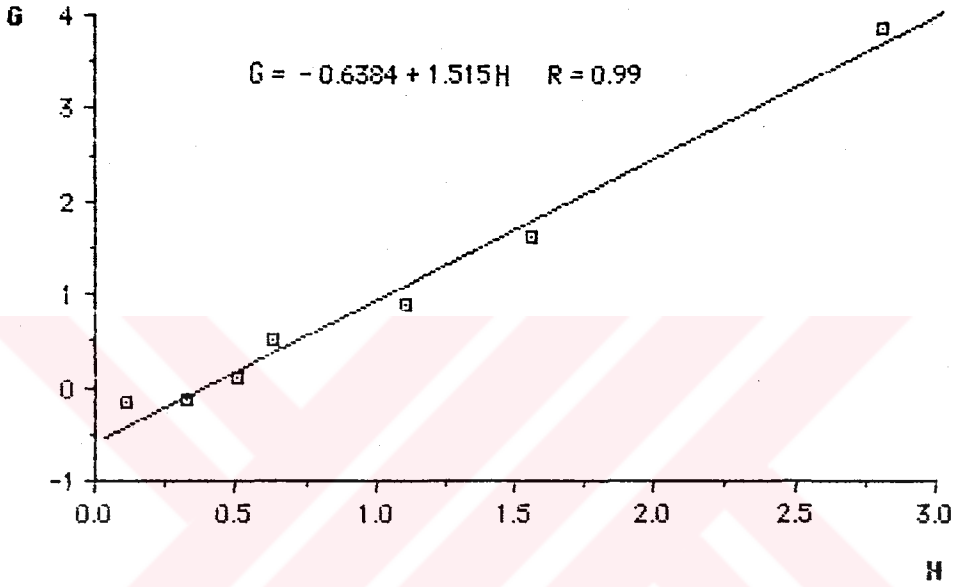
Sonuçta;

$$r_{\text{HPMA}} = 1.314 \pm 0.198$$

$$r_{\text{PDMMA}} = 0.486 \pm 0.035 \quad \text{bulundu.}$$

### 3.5.3.2. Monomer reaktivlik oranlarının Finemann-Ross (F-R) yöntemiyle bulunması

Şekil 3.5.3.2.1.'de görüldüğü gibi G değerlerine karşı H değerleri bilgisayarda grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun denklemi alındı.



Şekil 3.5.3.2.1. G-H grafiği

$G = r_1 \cdot H - r_2$  Finemann-Ross (F-R) eşitliği gereğince G-H grafiğindeki doğrunun eğimi  $r_1$ , kayması  $-r_2$ 'ye eşit olacağından  $r_1=1.515$ ,  $r_2=0.626$  bulundu.

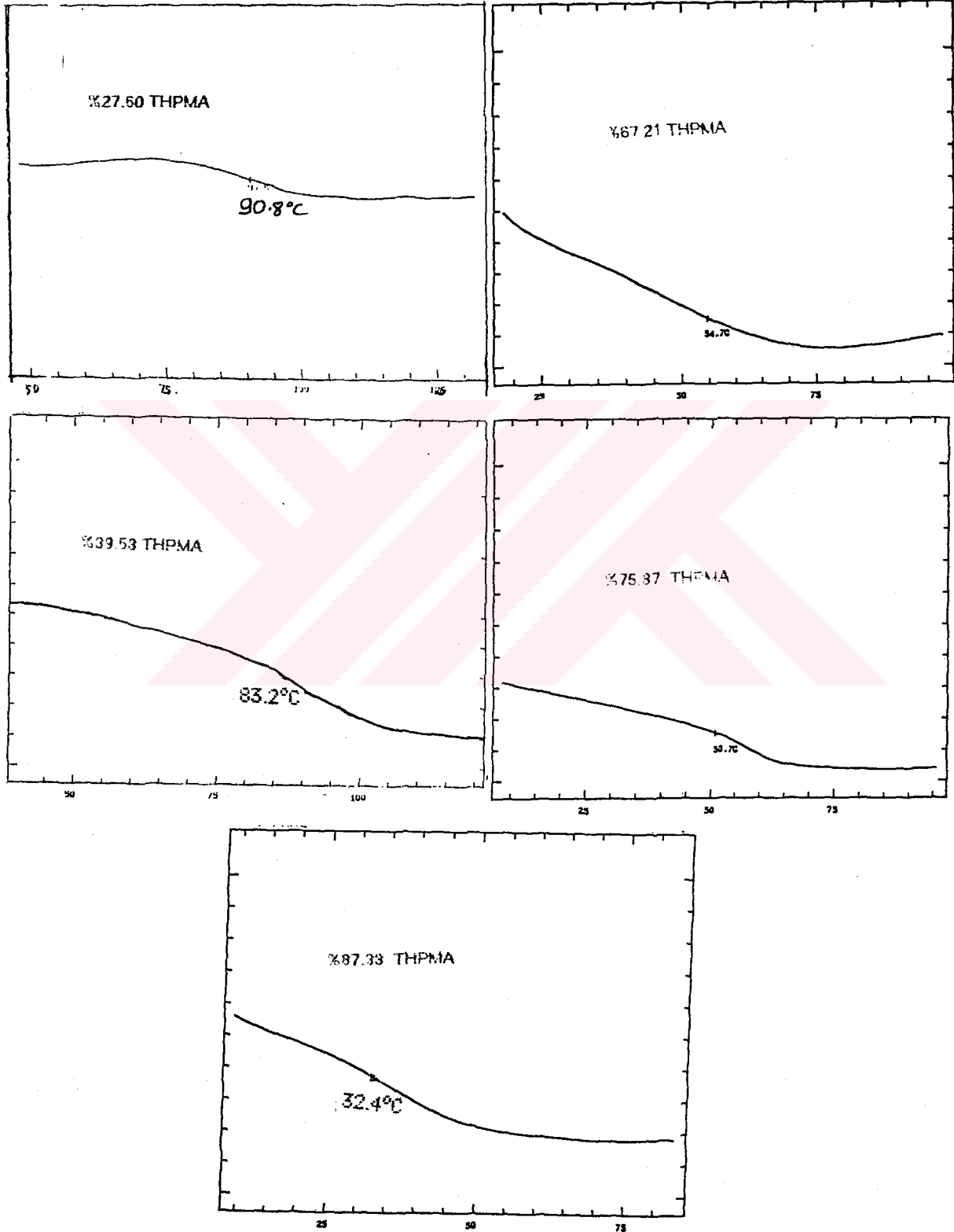
F-R metoduyla elde edilen  $r_1$  ve  $r_2$  değerlerinin standart sapması hesaplandı (EK 2). Sonuçta;

$$\Gamma_{\text{HPMA}} = 1.515 \pm 0.308$$

$$\Gamma_{\text{POMMA}} = 0.638 \pm 0.613 \text{ bulundu.}$$

### 3.5.4. Poli (THPMA-co-PDMMMA)'lerin camsı geçiş sıcaklıklarının bulunması

Kopolimerlerin, DSC ile belirlenen camsı geçiş sıcaklıkları Şekil 3.5.4.1'de görölmektedir.

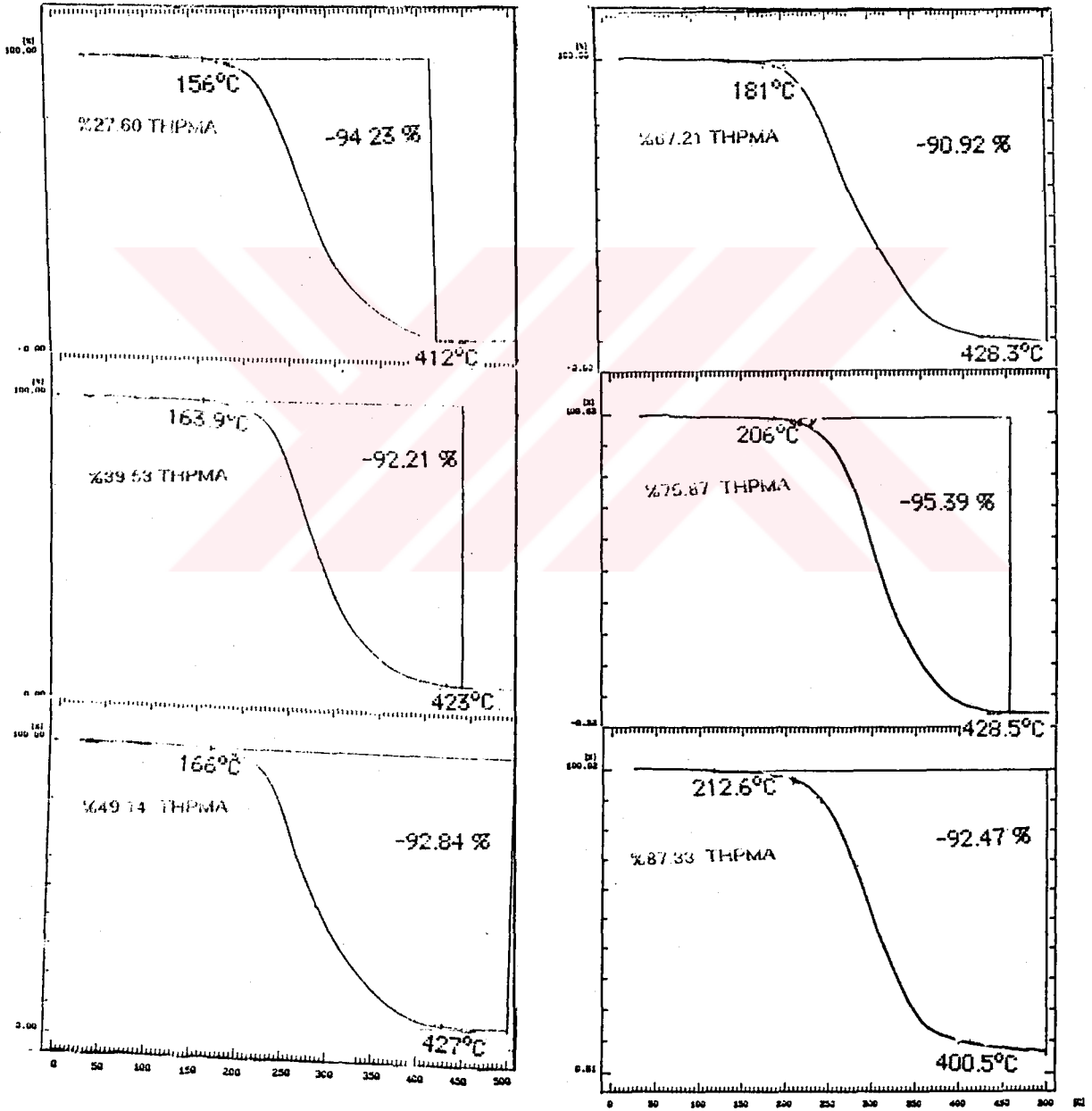


Şekil 3.5.4.1. Poli (THPMA-co-PDMMMA) lerinin DSC eğrileri



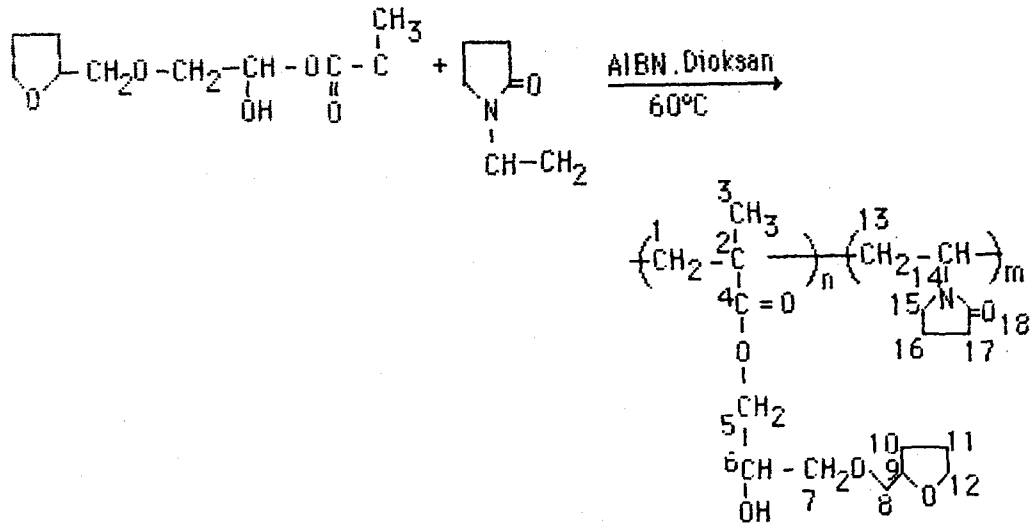
### 3.5.5. Poli (THPMA-co-PDMMA)'lerin termogramı

Kopolimerlerin artan sıcaklıklarla ağırlık azalmalarını gösteren TG eğrileri Şekil 3.5.5.1.'de verilmektedir.

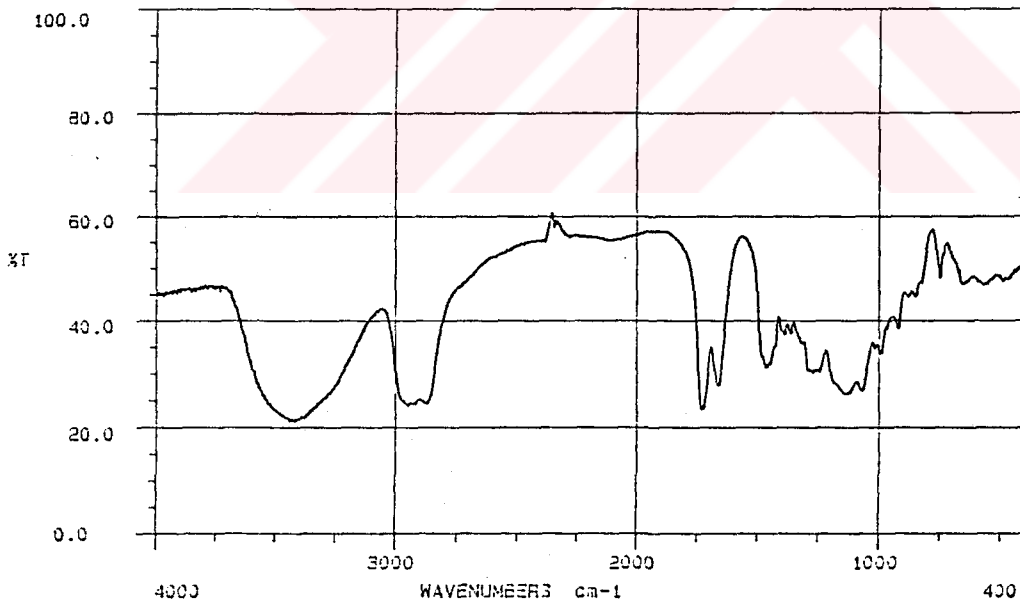


Şekil 3.5.5.1. Poli (THPMA-co-PDMMA)'lerinin TG eğrileri

### 3.6. Poli (THPMA-co-N-VP)'nin Yapı Karakterizasyonu



Kopolimer, KBr ile disk yapılarak IR spektrumu alındı (Şekil 3.6.1.).

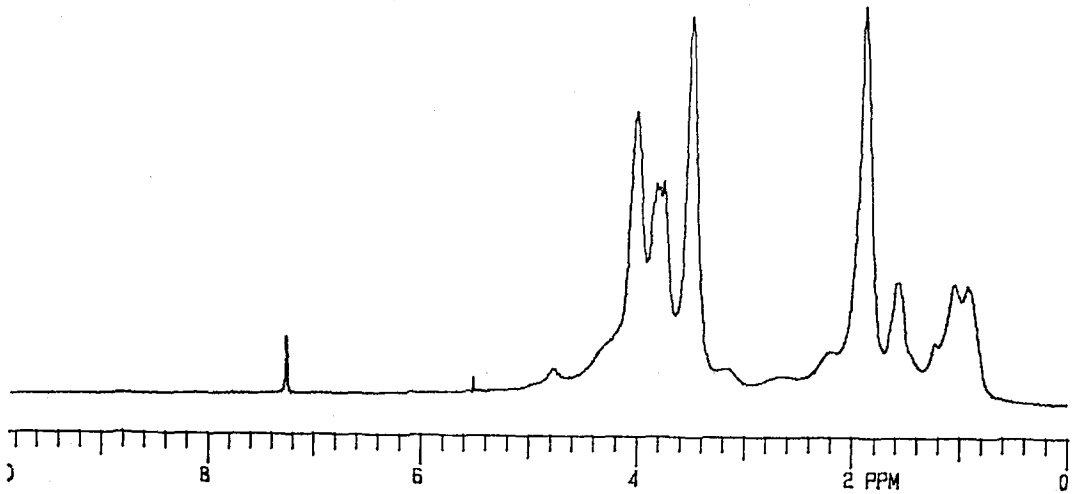


Şekil 3.6.1. Poli (THPMA-co-N-VP)'nin IR spektrumu

Kopolimerin IR spektrumunda (Şekil 3.6.1.) görülen başlıca absorpsiyon pikleri şöyledir:

3650-3200	cm <sup>-1</sup> 'de	geçişçe dağılmış OH gerilme titreşimi
2950-2850	cm <sup>-1</sup> 'de	alifatik C-H gerilme titreşimi
1745	cm <sup>-1</sup> 'de	ester C=O gerilme titreşimi
1680	cm <sup>-1</sup> 'de	amit C=O gerilme titreşim
1500-1300	cm <sup>-1</sup> 'de	alifatik C-H düzlem içi eğilme titreşimi
1300-1000	cm <sup>-1</sup> 'de	C-O, C-N gerilme titreşimi
1000- 750	cm <sup>-1</sup> 'de	alifatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimi

Başlangıç mol sayıları eşit olan monomerlerin, <sup>1</sup>H-NMR spektrumunun (Şekil 3.6.2.) değerlendirilmesi sonucu kopolimerde molca % 78 THPMA ve molca % 22 N-VP monomer bileşimleri hesaplandı. Kopolimerde, yapılan elementel analiz sonucuna göre (% 1.54 N) molca % 78.3 THPMA ve molca % 21.7 N-VP monomer oranları bulundu.

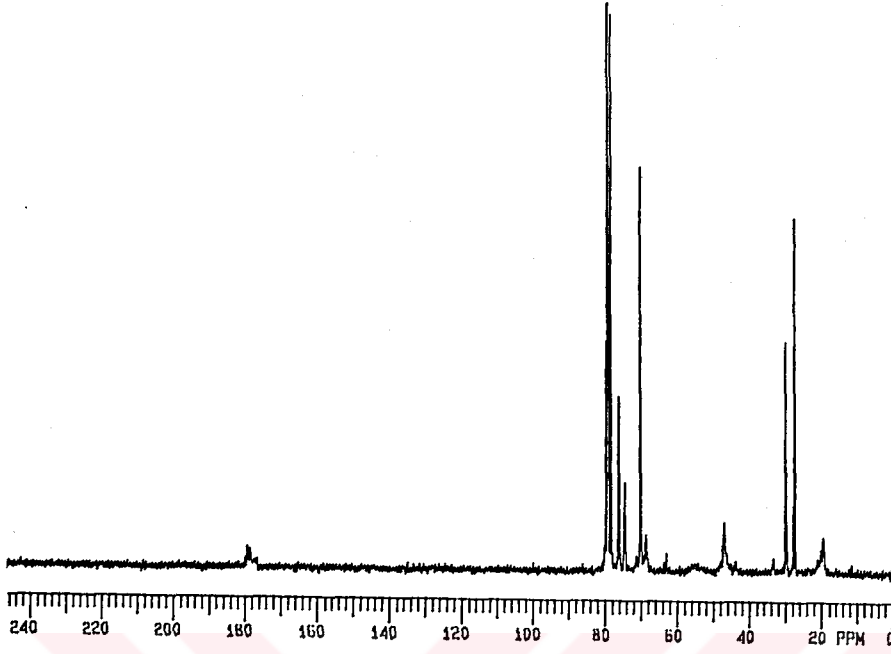


Şekil 3.6.2. Poli (THPMA-co-N-VP)'inin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Kopolimerin Şekil 3.6.2'deki  $^1\text{H}$ -NMR ve Şekil 3.6.3'deki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının değerlendirilmesi Tablo 3.6.1.'de görülmektedir.

**Tablo 3.6.1.** Poli (THPMA-co-N-YP)'nin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR Değerleri

NMR	Karbon veya Proton Numarası	Kimyasal Kayma
$^1\text{H}$ (ppm)	1, 3, 10, 11, 13, 16, 17	0.8-2.4
	5, 6, 7, 8, 9, 12, 14, 15 ve OH protonu	3.0-4.4
$^{13}\text{C}$	1	47.-46.7
	2	55.0
	3	19.9-19.2
	4	179.6-177.0
	5	80.0-78.8
	6	76.8-76.2
	7	74.7-74.3
	8	71.5-71.3
	9	70.2-69.4
	10	29.9
	11	27.6
	12	69.1-68.4
	13	33.5-33.4
	14	46.9-46.3
	15	44.0
	16	21.3-20.0
	17	29.7
	18	179.6-177.0



Şekil 3.6.3. Poli (THPMA-co-N-VP)'inin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

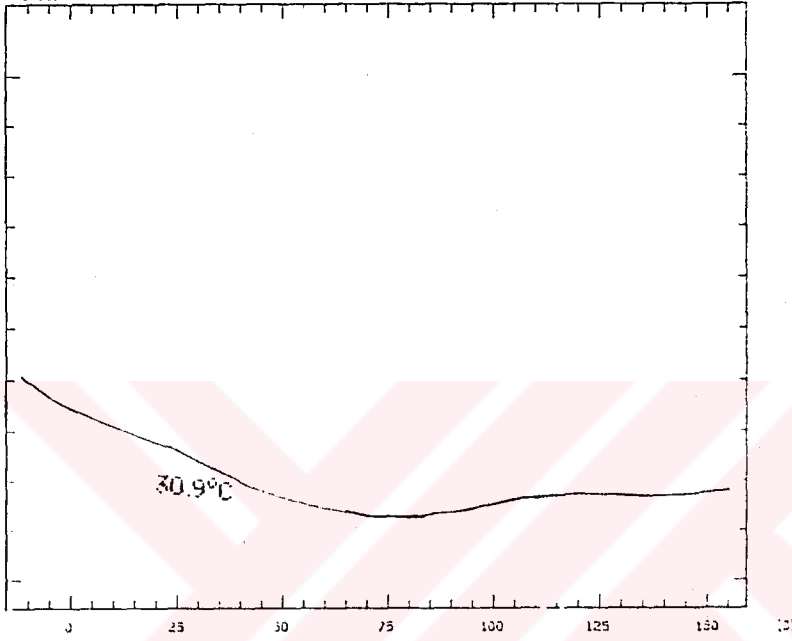
### 3.6.1. Poli (THPMA-co-N-VP)'nin çözünürlük parametresi ve yoğunluğunun bulunması

Kopolimerlerin çözünürlük parametresi, titrasyon yöntemiyle n-heptan ve su kullanılarak  $11.93 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  olarak bulundu.

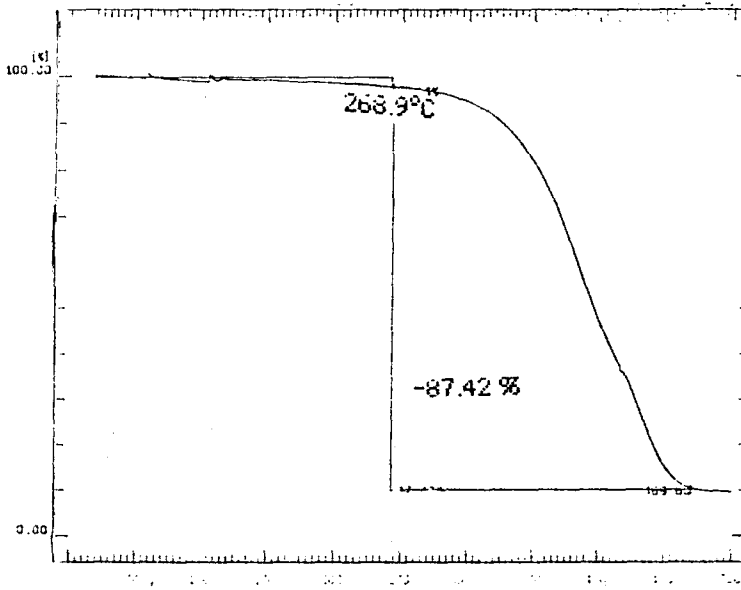
Kopolimerlerin yoğunluğu, yüzdürme yöntemiyle  $1.160 \text{ gr}/\text{cm}^3$  bulunurken, piknometre ile  $1.158 \text{ gr}/\text{cm}^3$  bulundu.

### 3.6.2. Poli (THPMA-co-N-VP)'nin camsı geçiş sıcaklığının bulunması ve termogramı

Kopolimerin DSC ve TG eğrisi, Şekil 3.6.2.1.-3.6.2.2.'de görülmektedir.



Şekil 3.6.2.1. Poli (THPMA-co-N-VP)'nin DSC eğrisi



Şekil 3.6.2.2. Poli (THPMA-co-N-VP)'nin TG eğrisi

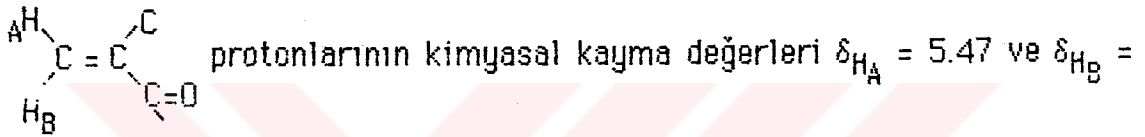
#### 4. TARTIŞMA

Geniş bir uygulama alanı olan metakrilat polimerleri üzerinde son yıllarda oldukça fazla çalışma yapılmaktadır. Metakrilatlar, hem hidrofilik hem de hidrofobik grup içermelerinden dolayı endüstride ve tıpta büyük kullanım alanına sahiptir.

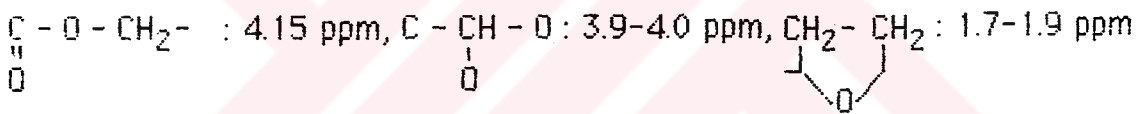
Tetrahidrofurfuril alkol ile epiklorhidrinin bortrifloreterat katalizörlüğündeki reaksiyonundan elde edilen klorhidrinin hidrojen bağlarından dolayı kaynama noktasının oldukça yüksek olması (164°C, 18 mm-Hg) sebebiyle ayırma ve saflaştırma işlemleri vakum destilasyonu yapıldı. Klorhidrinin IR spektrumunda, 3650-3200  $\text{cm}^{-1}$ 'de O-H ve 720  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-Cl gerilme titreşimlerinin,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda ise,  $\text{C} - \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{C} : 4.1-4.3 \text{ ppm}$  ve  $\text{C} - \text{CH}_2 - \text{Cl} : 3.7-4.1 \text{ ppm}$ 'deki pikler klorhidrin bileşiğini karakterize etmektedir (Coşkun ve ark., 1994).

Klorhidrin ile KOH'in etkileştirilmesi sonucu oluşan oksiran bileşiğinin kaynama noktası (98°C, 5 mm-Hg) düşük olduğundan ayırma işlemi için vakum destilasyonu yapıldı. Oksiran bileşiğinin IR spektrumunda epoksitin; 3040  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-H gerilme titreşimi, 1250  $\text{cm}^{-1}$ 'de halka titreşimi, 950  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-H eğilme titreşiminin görülmesi ve O-H gerilme titreşimlerinin olmaması,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda epoksit halkasındaki protonların 2.3-2.8 ppm'de pik vermesi oksiran bileşiğinin elde edildiğini göstermektedir (Coşkun ve ark., 1994).

Oksiran bileşiğinin uygun şartlarda metakrilik asitle tepkimesi sonucu oluşan THPMA monomerinin kaynama noktası 154°C (2 mm-Hg)'dir. THPMA monomerinin IR spektrumunda ester karbonil (C=O) gerilme titreşimi 1715 cm<sup>-1</sup>'de, C-C gerilme titreşimi 1625 ve 3080 cm<sup>-1</sup>'de, C-O gerilme titreşimleri 1200-1050 cm<sup>-1</sup>'de absorpsiyon pikleri literatürde verilen benzer yapılar üzerindeki çalışmalar ile uyum içinde olduğu görülmektedir (Soundararajan, 1991; Coşkun ve ark., 1994). Ester karbonil gerilme titreşimi konjugasyondan dolayı düşük enerjide absorpsiyon yapmıştır. THPMA monomerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumundaki olefinik



6.02 ppm ile diğer önemli protonların kimyasal kayma değerleri



literatürdeki kimyasal kayma değerleri ile uyum içindedir (Boutevin, 1987; Coşkun ve ark., 1994). THPMA monomerinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda olefinik karbonların kimyasal kayma değerleri  $\underline{\text{C}}\text{H}_2 = \text{C} : 126.2$  ppm,  $\text{C}\text{H}_2 = \underline{\text{C}} : 136.6-136.5$  ppm'de görülmektedir. Bu kimyasal kayma değerleri yine literatür ile uyum halindedir (Fernandez, 1992; Coşkun ve ark., 1994). Karbon atomlarının pek çoğu birden fazla pik vermiştir. Bu durumun molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağından ileri geldiği söylenebilir.

THPMA monomerinin yoğunluğu piknometre ile  $d^{20} = 1.1030$  gr/cm<sup>3</sup> olarak hesaplanırken kırma indisi refraktometreden  $n_D^{20} = 1.4731$  olarak bulundu. Monomerin molar kırma indisi Lorenz-Lorentz bağıntısı ile  $[R_L]_D = 62.057$ , atom ve yapı sabitlerinin ise  $[R_L]_D = 62.142$  bulunmuştur. İki yolla



bulunan monomerin molar kırma indisi değerlerinin birbirine çok yakın olması monomer yoğunluğunun doğruluğu göstermektedir.

THPMA monomeri, benzoilperoksit başlatıcısı (Manjeet, 1985) ve 1,4-dioksan çözücüsü (Daly, 1992) kullanılarak 60°C'de radikalik yolla polimerleştirildi. IR spektrumunda çift bağlara ait 1625 ve 3080  $\text{cm}^{-1}$ 'deki piklerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki 6.02-5.47 ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda 126.2-136.6 ppm'deki sinyallerin kaybolması polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. IR spektrumundaki diğer önemli bir gözlem karbonil gerilme titreşiminin 1715  $\text{cm}^{-1}$ 'den 1735  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaymasıdır. Bu da polimerleşmeyle konjugasyonun ortadan kalkmasındandır.

THPMA homopolimerinin çözünürlük parametresi titrasyon yöntemiyle  $\delta = 12.78 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  bulundu. Bu değer biraz yüksek olduğu tahmin edilmektedir. Bu da su gibi, çözünürlük parametresi yüksek ve hidrojen bağı yapmasındandır. Çözücüsü olan 1,4-dioksan ( $\delta = 10.00 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ) içerisinde çok zor çözünmesi, çözünürlük parametreleri arasındaki farkın büyük olmasından ileri geldiği söylenebilir.

THPMA homopolimerinin yoğunluğu, yüzdürme yöntemiyle  $d = 1.166 \text{ gr}/\text{cm}^3$  ve piknometre ile  $1.164 \text{ gr}/\text{cm}^3$  bulundu. Bu değerler birbirleriyle oldukça uyumludur. Monomerin yoğunluğu  $1.1030 \text{ gr}/\text{cm}^3$  idi. Polimerin yoğunluğu kendi monomerinden fazla olması genel bir eğilimdir. Polimerin içinde monomer birimleri serbest monomer haline göre daha sıkı bulunması yoğunluğu artırmaktadır.

THPMA homopolimerinin GPC ile belirlenen ortalama molekül ağırlıklarından elde edilen heterojenlik indisi = 3.88 olarak bulunmuştur. Bu değer literatürdeki değerler ile uyum içindedir (Coşkun ve ark., 1994). Heterojenlik indisinin yüksek olması genel olarak radikalik polimerizasyonda görülen bir durumdur.

THPMA homopolimerinin camısı geçiş sıcaklığı DSC eğrisinden 24.2°C olarak bulundu. Bizim hazırladığımız polimer gibi molekül içi ve/veya moleküller arası hidrojen bağları yapma özelliğine sahip 3-sikloheksiloksi-2-hidroksipropil akrilata göre ( $T_g = 8.3^\circ\text{C}$ ) (Coşkun ve ark., 1994) yüksek çıkması ana zincirde bulunan  $-\text{CH}_3$  gruplarının zincir nareketliliğini azaltmasından ileri geldiği söylenebilir.

THPMA homopolimerinin termogramı 236-440°C arasında % 95.63 ağırlık azalması vermiştir. Genel olarak metakrilat polimerlerinde artık daha az kalmaktadır. Ancak bizim sentezlediğimiz polimerde özellikle  $-\text{OH}$  grubunun olması degradasyon sırasında bir miktar krosslink reaksiyonuna neden olabilir. Bu ise artık miktarını yükseltir.

Poli(THPMA-co-PDMMA)'lerinin IR spektrumunda, THPMA monomeri bileşimi azaldıkça,  $3090\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilme titreşimlerinin ve  $1600\text{ cm}^{-1}$ 'deki aromatik C=C gerilme titreşimlerinin artma göstermesi PDMMA biriminin kopolimerde arttığını gösterir. Yine aynı şekilde  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında, THPMA monomeri bileşimi azaldıkça, aromatik proton ve karbonlara ait piklerin (7.2-7.7 ppm; 128.1-140.1 ppm) integral değerlerinin artma göstermesi, kopolimerin elde edildiğini gösterir.

THPMA-PDMMA kopolimerizasyon reaksiyonlarından monomer reaktiflik oranları K-T yöntemiyle  $r_{\text{THPMA}} = 1.314$ ;  $r_{\text{PDMMA}} = 0.486$ , F-R yöntemiyle  $r_{\text{THPMA}} = 1.515$ ;  $r_{\text{PDMMA}} = 0.638$  olarak bulunmuştur. Her iki yöntemle göre THPMA monomerinin PDMMA monomerine karşı daha aktif olduğu söylenebilir. Böylelikle PDMMA'dan oluşan radikallerin kendi monomerini katma eğilimi THPMA monomerini katma eğiliminden yaklaşık 2 kez daha az olduğu anlaşılır. F-R yöntemiyle hesaplanan  $r_{\text{THPMA}} \times r_{\text{PDMMA}} \cong 0.97$ , K-T yöntemiyle hesaplanan  $r_{\text{THPMA}} \times r_{\text{PDMMA}} \cong 0.64$  olduğundan bu monomer karışımları ideal ( $r_1 \cdot r_2 = 1$ ) ve seçenekli ( $r_1, r_2 < 0$ ) kopolimerizasyon arasında bir davranış göstermiştir.

Poli (THPMA-co-PDMMA)'lerinin çözünürlük parametrelerinin iki homopolimerinkinin arasında ve THPMA yüzdesi arttıkça bir artış eğilimi görülmektedir. Bu da polar grupların ve OH grubunun artmasıyla ilgilidir.

Poli (THPMA-co-PDMMA)'lerin yoğunlukları piknometreyle ve yüzdürme yöntemiyle hesaplandı. Bu iki yöntemle bulunan yoğunluk değerlerinin birbirine çok yakın, iki homopolimerinki arasında ve PDMMA yüzdesi arttıkça yoğunluğun arttığı gözlemlendi.

THPMA birimlerinde yan dal daha uzun ve daha hareketlidir. Bu durum yan dalın çevresinde daha çok boşluk oluşturacağı anlamına gelir. PDMMA birimlerinde yan daldaki dioksalan halkası daha az hareketlidir. Yani, bu yan dal çevresinde daha az serbest hacim oluşturur. Bu özellik camsı geçiş sıcaklığının da, PDMMA birimlerinin artmasıyla yükselmesini gerektirir. Deneysel gözlemler de bu yöndedir. PDMMA birimi en düşük oranda bulunan kopolimerin camsı geçiş sıcaklığı 32.4°C, en yüksek olan kopolimerinki ise 90.8°C'dir.

Poli (THPMA-co-PDMMA)'lerin termogramı, bozunmanın başladığı sıcaklığının THPMA miktarı ile arttığını gösterdi. Bozunmanın yaklaşık 400-440°C arasında son bulmasından sonra % 5-10 civarında artık kalması degradasyon sırasında kross bağların olmaması ihtimaliyetini göstermektedir.

Poli (THPMA-co-N-VP)'inin IR spektrumunda 1745  $\text{cm}^{-1}$  ve 1680  $\text{cm}^{-1}$ 'de ester ve amit gruplarındaki C=O gerilme titreşiminin görülmesi ve olefinik çift bağlara ait titreşimlerin ortadan kalkması kopolimerin elde edildiğini göstermektedir. Yine  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında olefinik çift bağlara ait proton ve karbon sinyallerinin kaybolması kopolimerin elde edildiğini göstermektedir.

## 5. EKLER

## EK 1. Kelen-Tudos Yöntemiyle Hesaplanan Monomerlerin Reaktiflik Oranları Standart Sapmasının Hesaplanması

$$D = \begin{vmatrix} \sum (\epsilon_i^2) & \sum \epsilon_i \eta_i \\ \sum \epsilon_i & n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2.5345 & 1.9092 \\ 3.9065 & 7 \end{vmatrix} = 17.7415 - 7.4583 \\ = 10.2832$$

$$\delta_y = \sqrt{\frac{\sum (\eta_i - m \epsilon_i - b)^2}{n-2}} = 0.1498 \Rightarrow \delta_y^2 = 0.0224$$

m : Doğru denklemindeki eğim değeri

b : Doğru denklemindeki kayım değeri

n :  $\epsilon$  ve  $\eta$  sayısı

$$\delta_m = \frac{\delta_y^2 \cdot n}{D} = 0.1236$$

$$\delta_b = \frac{\delta_y^2 \sum (\epsilon_i^2)}{D} = 0.0744$$

**EK 2. Finemann-Ross Yöntemile Hesaplanan Monomerlerin Reaktiflik Oranları Standart Sapmasının Hesaplanması**

$$\begin{aligned}
 SR &= \sum (f-\bar{f})^2 - b \sum (F-\bar{F})(f-f) && (b : \text{Doğru denkleminin eğimi}) \\
 &= 30.4392 - 1.515 \times 30.2719 \\
 &= 0.8985
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S &= (SR / n-2)^{1/2} && (n = F \text{ veya } f \text{ sayısı}) \\
 &= 0.4239
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 SE(b) &= \frac{S}{\sqrt{\sum (F-\bar{F})^2}} \\
 &= 0.1196
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 SE(b_0) &= S \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{F}^2}{\sum (F-\bar{F})^2}} \\
 &= 0.2386
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta r_1 &= \pm SE(b) \times t_{0.95} \\
 &= \pm 0.308
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta r_2 &= \pm SE(b_0) \times t_{0.95} \\
 &= \pm 0.613
 \end{aligned}$$

**6. KAYNAKLAR**

- AKAR, A., 1981. **Polimer Kimyasına Giriş**, İTÜ. Fen-Edeb. Fak. Yayınları, İstanbul.
- BALCI, M., 1986. **Nükleer Manyetik Rezonans**, Tur Yayınları, İstanbul.
- BARRETT, G.D., BEASLEY, H., LORENZETTI, O.J. and ROSENTHAL, A., 1967. **ibid.**, 13, 621.
- BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H., 1975. Editors with the Collaboration of Mc Dowell, W., **Polymer Handbook**, John Wiley, Canada.
- BUSIN, M. and SPITZNAS, M., 1988. **Ophthalmology**, 95, 796.
- BAYSAL, B., 1981. **Polimer Kimyası**, Cilt 1, Polimerizasyon Reaksiyonları, ODTÜ Fen-Edeb. Fak. Yayın No: 33, Çağlayan Basımevi.
- CHOUDHORY, M.S. and VARMA, I.K., 1917-1929. Copolymers of 2-Hydroxyethyl Methacrylate and Alkyl Methacrylates I. Synthesis and Characterization, **J. Polym. Sci.**, Polym. Chemistry Edition, 23, 1985.
- COŞKUN, M., ERTEN, H., AHMEDOV, M.A. and ÖZDEMİR, E., **J.M.S.-Macromol. Reports**, Revised Paper (Baskıda).
- COŞKUN, M., ERTEN, H., ÖZDEMİR, E., and AHMEDOV, M.A. **J.M.S., Pure and App. Chem.**, in Consideration (Baskıda).
- DALY, J. and LENZ, R.W., 1992. Alkaline Hydrolysis of Homopolymers and Copolymers of 2-Hydroxypropyl Methacrylate, **J. Appl. Polym. Sci.**, 46, 847-858.
- DANIEL, C.H., 1994. **Analitik Kimya**, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.

- DEMİRELLİ, K., 1994. Poli-[P-(2,4-Diklor Benzil) Stiren]'in Hazırlanması ve Termal Degradasyonu, Yüksek Lisans Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- DENG, X.M., CASTILLO, E.J. and ANDERSON, J.M., 1986. **Biomaterials**, 7, 247.
- E.I. du Pont de Nemours Co., 1936. U.S. Patent 2, 028, 012.
- E.I. du Pont de Nemours Co., 1936. Ind. Chem. Eng., 28, 1160.
- Enclopedia of Polymer Sci. and Technology**, In., 1963-1976.
- ERDİK, E., DBALI, M., ÖKDEMİR, A., PEKEL, T., 1987. **Denel Organik Kimya**, Ankara.
- ERDİK, E., 1993. **Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler**, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- ERTEN, H., 1995. Sikloheksil ve Hidroksil Gruplu Akriyat Monomerinin ve Bunun Homo ve Kopolimerlerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- FERNENDEZ-MONREAL M.C., CUERVO, R. and MADRUGA, E.L., 1992. Free-Radical Homopolymerization and Copolymerization of Ethyl  $\alpha$ -Hydroxymethylacrylate in Tetrahydrofuran, **J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry**, 30, 2313-2319.
- FESSENDEN, R.J., FESSENDEN, J.S., 1992. **Organik Kimya**, Çeviri Ed. Tahsin UYAR, Güneş Kitapevi, 1. Baskı, Ankara.
- FINEMAN, M. and ROSS, S.D., 1950. **Polym. J., Sci.**, 5, 259.
- GORBUNOW, B.N., LUKIN, S.L., KHARDIN, A.P. and TSIMMER MANN, I.Z., 1965. **Mater. Nauch. Kanf., Narkhoz Nishe, Wolshogo Eskom Raiona**, 2, 5, Chem. Abstr., 67, 99589.
- GÜNDÜZ, T., 1990. **Instrümental Analiz**, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- HAY, K.L., 1970. **J. Point Technol.**, 42, 76.
- ITO, K., USAMI, N., YAHASHITA, Y., 1980. **Macromolecules**, 13, 216.
- KACTSU, I., KUMAKURA, M. and YASHITA, M., 1979. **Biotechnol. Bioeng.**, 21, 847.

- KELEN, T. and TUDOS, F., 1975. **Macromol. Sci. Chem.**, A 9 (1).
- KUMAKURA, M. and KACTSU, I., 1982. **J. Appl. Biochem.**, 4, 441.
- LEVY, B., 1984. **Am. J. Optam.**, *Physiol. Opt.*, 61, 605.
- MARK, H.F., GAYLARD, N.G. and BIKALES, N.M., 1964. Eds., **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, Vol. 1, Interscience, New York, pp. 299-303.
- MAYO, F.R. and LEWIS, F.M., 1944. **J. Am. Chem.**, 50 C., 66, 1594.
- MADEC, P.J., MARECHAL, E., 1983. **Chem.**, 184, 323 (Part 1).
- MADEC, P.J., MARECHAL, E., 1983. **Chem.**, 184, 335 (Part 2).
- MADEC, P.J., MARECHAL, E., 1983. **Chem.**, 184, 343 (Part 3).
- MADEC, P.J., MARECHAL, E., 1983. Study, of Step-Growth Polymerizations Using Epoxy-Carboxy Reaction, Study of the Epoxy-Carboxy Reaction Carried out in the Melt on High Molecular Weight Models, **Macromol. Chem.**, 184, 357-369.
- MROVEC, D., KALAMAR, J. and FOLTINOVA, M., 1987. **Chem. Prum.**, 28, 297, *Chem. Abstr.*, 75483.
- MONTHEAND, J.P., CATZOPOULOS, M., 1992. Chappard, 2-Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA): Chemical Properties and Applications in Biomedical Fields, **J.M.S.-REV. MACROMOL. CHEM. PLYS.**, C. 32 (1), 1-34.
- NAKAMURA, K., 1976. **Polym. J.**, 8, 267.
- PITCHUMANI, S., REDDY, C.R. and RAJADURA, S., 1982. Reactivity Ratios of Ethyl Acrylate, n-Butyl Methacrylate Copolymer System by <sup>1</sup>H-NMR, **J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Edition**, 20, 277-282.
- PİŞKİN, E., 1987. **Polymer Teknolojisine Giriş**, İnkilap Kitapevi, İstanbul.
- RAGHURAM, C.-REDDY, GEORGE, A. and REDDY, C.R., 1986. *Angew*, **Macromol. Chem.**, 144, 183.



- SHASHIDHAR, G.V.S., RAO, K.R., SATYANARAYANA, N. and SUNDARAM, E.V., 1990. Speetrascopic Methods for the Determination of Composition in Styrene-Methacrylate Copolymers, **J. Polym. Sci.**, 28, 157-161.
- SHIMADO, M., HNAKI, H., INABA, N., TAHARA, H., SHINAHARA, I., OKANO, T., SAKURA, Y. and KATAOKA, K., 1983. Effect of 2-Hydroxyethyl Methacrylate-Styrene Block Copolymer, **Evr. Poly. J.**, 19 (10, 11), 929-933.
- SITARAMAM, B.S. and CHATTERJEE, D.C., 1989. Synthesis, Polymerization and End-Use Evaluation of 3-Pentadecylphenyl Acrylate and Methacrylate, **J. Applie Polym. Sci.**, 37, 33-37.
- SOUNDORARAJAN, S. and REDDY, B.S.R. and RAJADURAI, S., 1990. Synthesis and Characterization of Glycidyl Methacrylate-Styrene Copolymers and Determination of Monomer Reactivityratios, **Polymer**, 31.
- SOUNDORARAJAN, S. and REDDY, B.S.R., 1991. Glycidyl Methacrylate and N-Vinil-2-Pyrrolidone Copolymers: Synthesis, Characterization and Reactivity Ratios, **J. Appl. Polym. Sci.**, 43, 251-258.