

T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ARIL KETOMETAKRİLATLARIN SENTEZİ  
VE KARAKTERİZASYONU

Cengiz SOYKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu (FÜNAF) tarafından desteklenmiştir  
(FÜNAF- Proje No. : 125)

ELAZIĞ - 1995

T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ARIL KETOMETAKRİLATLARIN SENTEZİ  
VE KARAKTERİZASYONU

Cengiz SOYKAN

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. Eyüp ÖZDEMİR

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ARIL KETOMETAKRİLATLARIN SENTEZİ  
VE KARAKTERİZASYONU

Cengiz SOYKAN

Fırat Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

1995, Sayfa: 79

Tez iki kısımdan meydana gelmiştir. Birinci kısımda  $\overset{O}{\parallel}{C}$ - grubu ihtiva eden yeni bir monomer olarak kullanılacak olan fenasilmetakrilat, fenasilklorür ve sodyum metakrilattan elde edildi. Bu amaçla fenasilklorür, benzen ve klorasetiklorür arasındaki bir reaksiyonla elde edildi. Elde edilen monomerin yapısal özellikleri IR,  $^1H$ -NMR ve  $^{13}C$ -NMR ile aydınlatıldı. Ayrıca yoğunluk ve molar kırılma indisi gibi fiziksel özellikler bulundu.

İkinci kısımda fenasilmetakrilattın dioksanda  $Bz_2O_2$  kullanılarak homopolimeri ve stirenle kopolimeri yapıldı. Polimerlerin yapısı IR,  $^1H$ -NMR teknikleri ile aydınlatıldı. Homopolimerin ve kopolimerin yoğunluğu sırasıyla  $d = 1.100$  ve  $1.094 \text{ gr/cm}^3$  olarak bulundu. Ayrıca polimerlerin limit viskozite sayıları, çözünürlük parametreleri ve camı geçiş sıcaklıkları bulundu.

**ANAHTAR KELİMELEER** : Fenasilklorür, Fenasilmetakrilat, Stiren, IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, Yoğunluk, Çözünürlük parametresi, Limit viskozite sayısı, Molar kırılma indisi

## SUMMARY

Master Thesis

SYNTHESIS OF ARYL KETOMETHACRYLATES  
AND THEIR CHARACTERIZATION

Cengiz SOYKAN

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

1995, Page: 79

Two kinds of work have been done in this thesis. In the first part, phenacylmethacrylate which will be used as a new monomer containing  $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ - group was obtained from phenacylchloride and natrium methacrylate. For this reason, phenacylchloride was obtained from the reaction between benzene and chloroacetylchloride. The structure of monomer was characterized by using IR,  $^1\text{H}$ -NMR and  $^{13}\text{C}$ -NMR techniques. Also, several physical properties of this monomer like density and molar refractive index were measured.

In the second part of the work, the homopolymer of phenacylmethacrylate and the copolymer with styrene were prepared in 1,4-dioxane by using benzoyl peroxide as initiator. IR and  $^1\text{H}$ -NMR techniques were used to identify the structure of polymers. The densities of homo and copolymer were found to be 1.100 and 1.094 gr/ml respectively. Also, limit viscosity numbers, solubility parameters and glass transition temperatures of polymers were determined.

**Key Words :** phenacylchloride, Phenacylmethacrylate, Styrene, IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, Density, Solubility parameter, Limit viscosity, Number glass transition temperature, Molar refractive index.

## TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgilerini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR'e hayat boyu saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince yakın ilgi ve desteğini gördüğüm değerli Hocam Prof. Dr. Misir A. ALİBABAĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Yine bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet COŞKUN'a DSC ve TG kromatogramlarının çekilmesinde yardımcı olan Arş. Gör. Kadir DEMİRELLİ'ye ve tezimin yazılmasında emeği geçen Teknisyen Abdurrahman ÖKSÜZ'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Cengiz SOYKAN

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET .....	III
SUMMARY .....	IV
TEŞEKKÜR .....	V
İÇİNDEKİLER .....	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	IX
TABLolar LİSTESİ .....	X
KISALTMALAR .....	XI
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler .....	1
1.2. Kondenzasyon Polimerleri .....	2
1.3. Katılma Polimerleri .....	6
1.3.1. Serbest radikal polimerizasyonu .....	7
1.3.1.1. Başlama Tepkimesi .....	7
1.3.1.2. Büyüme tepkimesi .....	9
1.3.1.3. Sonlanma tepkimesi .....	10
1.3.2. İyonik ve koordinasyon kompleks polimerizasyonu .....	10
1.3.2.1. İyonik polimerizasyon .....	11
1.3.2.1.1. Katyonik polimerizasyon .....	12
1.3.2.1.2. Anyonik polimerizasyon .....	13
1.3.2.2. Koordinasyon kompleks polimerizasyonu .....	15
1.4. Homopolimer ve kopolimerler .....	16
1.4.1. Homopolimerler .....	17
1.4.2. Kopolimerler .....	17
2. POLİMERLERİN BAZI TERMAL ÖZELLİKLERİ .....	23
2.1. Isısal Geçişler .....	23

2.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) .....	24
2.3. Termogravimetrik Metod (TG) .....	24
2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) .....	25
3. AKRİLATLARIN KOPOLİMERLERİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR.	26
4. MATERYAL VE METOD .....	30
4.1. Kullanılan Araç ve Gereçler .....	30
4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Saflaştırılması .....	31
4.3. Kullanılan Kurutucular .....	33
4.4. Klorasetilklorür'ün Sentezlenmesi .....	33
4.5. Aromatik Halkanın (Benzen) Açılma Reaksiyonu .....	34
4.6. Sodyum Metakrilat'ın Hazırlanması .....	36
4.7. Fenasil Metakrilat (PAMA)'ın Sentezlenmesi .....	37
4.8. Fenasil Metakrilat (PAMA)'ın Radikalik Polimerizasyonu....	38
4.9. Fenasil Metakrilat'ın Stiren ile Radikalik Kopolimerizasyonu.	39
4.10. IR Spektrumlarının Alınması .....	40
4.11. <sup>1</sup> H-NMR Spektrumlarının Alınması .....	40
4.12. <sup>13</sup> C-NMR Spektrumlarının Alınması .....	40
5. SONUÇLAR .....	41
5.1. IR, <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları .....	41
5.1.1. IR spektrumları .....	41
5.1.2. <sup>1</sup> H-NMR spektrumları .....	47
5.1.3. <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	51
5.2. DSC ve TG Kromatogramları .....	52
5.3. Fenasil Metakrilat'ın Yoğunluğunun Tayini .....	54
5.4. Fenasil Metakrilat'ın Kıırma İndisinin Hesaplanması .....	54
5.5. Fenasil Metakrilat (PAMA)'ın Molar Kıırma İndisinin Hesaplanması .....	55

5.6. PPAMA ve Poli (PAMA Co St)'nin Yüzdürme Yöntemi İle Yoğunluklarının Tayini .....	56
5.7. Polifenasil Metakrilat (PPAMA) ve Fenasil Metakrilat - Stiren Kopolimeri [Poli (PAMA-Co-St)]'nin Çözünürlük Parametrelerinin Hesaplanması .....	57
5.7.1. Titrasyon yöntemiyle çözünürlük parametrelerinin tayini.	57
5.7.2. Small formülü ile çözünürlük parametrelerinin tayini ....	59
5.8. Polimerlerin Limit Viskozite Sayılarının Bulunması .....	62
5.8.1. Polifenasil Metakrilat (PPAMA)'nın limit viskozite katsayısının bulunması .....	63
5.8.2. Poli (FAMA-Co-St)'nin limit viskozite katsayısının bulunması .....	64
6. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	65
7. EKLER .....	74
8. KAYNAKLAR .....	78



## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Şekil 1.4.2.1. Çeşitli $r_1$ ve $r_2$ değerlerinde kopolimer oranları .....	21
Şekil 5.1.1.1. Fenasilklorür'ün IR spektrumu .....	41
Şekil 5.1.1.2. Fenasilmetakrilat'ın IR spektrumu .....	42
Şekil 5.1.1.3. Polifenasilmetakrilatın IR spektrumu .....	44
Şekil 5.1.1.4. Stiren-fenasilmetakrilat kopolimerinin IR spektrumu.	45
Şekil 5.1.2.1. Fenasilklorür'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	47
Şekil 5.1.2.2. Fenasilmetakrilat'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	48
Şekil 5.1.2.3. Polifenasilmetakrilatın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	49
Şekil 5.1.2.4. Stiren-fenasilmetakrilat kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	50
Şekil 5.1.3.1. Fenasilmetakrilat'ın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu .....	51
Şekil 5.2.1. Polifenasilmetakrilat'ın DSC kromatogramı .....	52
Şekil 5.2.2. Polifenasilmetakrilat'ın TG kromatogramı .....	52
Şekil 5.2.3. Stiren-fenasilmetakrilat kopolimerinin DSC kromatogramı.	53
Şekil 5.2.4. Stiren-fenasilmetakrilat kopolimerinin TG kromatogramı..	53
Şekil 5.8.1.1. PPAMA'ın $\eta_{sp}/C$ ; C grafiği .....	63
Şekil 5.8.2.1. Poli (PAMA Co St)'in $\eta_{sp}/C$ ; C Grafiği .....	64

## TABLOLAR LİSTESİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Tablo 1.4.2.1. Bazı Monomer Çiftleri İçin $r_1$ ve $r_2$ değerleri .....	20
Tablo 5.6.1. PPAMA ve Poli (PAMA Co St)'nin Yoğunlukları .....	57
Tablo 5.7.1.1. Etilalkol, Diklorometan ve n-heptan'ın Çözünürlük parametreleri ve Yoğunlukları .....	59
Tablo 5.8.1.1. PPAMA'nın 25°C'deki $CH_2Cl_2$ 'de Akış Süresinin Değişimle Değişimi.....	63
Tablo 5.8.2.1. Poli (PAMA-Co-St)'nin 25°C'de Dioksanda Akış Süresinin Değişimle Değişimi .....	64

## KISALTMALAR VE SEMBOLLER

$Bz_2O_2$	: Benzoilperoksit
C	: Konsantrasyon
$CDCl_3$	: Döteryumlukloroform
$CH_2Cl_2$	: Diklormetan
d	: Yoğunluk
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ESR	: Elektron Spin Rezonans
PAMA	: Fenasilmetakrilat
IR	: İnfrared Spektrometre
MA	: Molekül ağırlığı
MMA	: Metilmetakrilat
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
PPAMA	: Polifenasilmetakrilat
P (PAMA-Co-St)	: Stiren-Fenasilmetakrilat kopolimeri
$[R_L]_0$	: Molar kırma indisi
t	: Polimer çözeltisinin akış süresi (zaman, sn)
T.E.B.A.K.	: Trietilbenzil Amonyum Klorür
T <sub>g</sub>	: Camı geçiş sıcaklığı
TG	: Termogravimetrik Analiz
T <sub>m</sub>	: Kristal erime sıcaklığı
t <sub>0</sub>	: saf çözücünün akış süresi (zaman, sn)
T <sub>xA</sub>	: 2-Akrilotioksanton
V	: Hacim
δ	: Çözünürlük parametresi
η	: Limit viskozite sayısı
EG	: Molar çekim kuvvetlerin toplamı

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Yaşantımızın hemen her safhasında, geniş ölçüde (polimerlere dayalı) plastik malzeme kullanılmaktadır. Poliüretan kauçuk yataktan polivinilklorür (PVC) yer karolarına ve polistiren dış fırçalarına, akrilik veya polietilen tereftalat (poliester) gömlek ve elbiseye kadar verilebilecek ve sayısı alabildiğince arttırılabilecek bu örnekleri çoğaltmak mümkündür.

Gerek SPE (Society of Plastics Engineers)<sup>1</sup> ve gerekse (The Condensed Chemical Dictionary)<sup>2</sup> (G.G.Hawley, Van Nostrand Reinhold 1977) el kitabının tariflerine göre plastik (Baysal, 1981), "(1) şekillenabilen veya kalıplanabilen malzemeye (2); içinde dolgu maddesi, antioksidan, renklendirici, plastifiyan .... gibi katkıları içeren polimer malzemelerinin kalıplanmış işlenmiş, son kullanımına hazır şekline" denir. Bunlardan, ikincisi, daha genel olması nedeni ile daha yaygın kullanılır. Bazı teknik ilgililerce çok seyrek de olsa "kauçuk-elastomer" ve "cam"ın da plastik olarak tanımlandığını belirtmek gerekir. Resin ise, kullanıma hazır son şekle getirmek için eritilip kalıba dökülmemiş "polimer malzeme" ile yukarıda belirtilen katkı maddelerini içerir. O halde bu karışım, fabrikasyonda son kullanım şekline getirilene kadar "resin"dir. Ancak kullanıma hazır hale geldiğinde adı "plastik" olmaktadır. Plastik malzemenin temel yapı taşı olan polimer ise, yine aynı kaynakların tarifi ile "uygun şartlarda farklı birimlerle birleşerek büyük moleküller oluşturulmasına yatkın fonksiyonlu grupları bulunan basit moleküllerin

oluşturulmasına yatkın fonksiyonlu grupları bulunan basit molekülün reaksiyonu ile oluşan bileşiklerdir". O halde polimer (çok-tanecik anlamında), birbirine kimyasal bağlarla bağlı pekçok basit molekül (tanecik, monomer) içerir, monomer birimlerinden başlayarak polimer molekülünün eldesine yol açan reaksiyonlara ise polimerleştirme reaksiyonları (polimerizasyon) denilir.

Polimer molekülünde yer alan monomer (veya mer-tanecik) sayısı en az (2) en çok da sonsuz olabilir. Genellikle bu sayı  $10^2-10^5$  civarındadır. Bu sayının küçük olduğu alt sınırdaki yer alan (küçük molekül ağırlıklı) polimerlere, özel bir ad verilmiştir: Oligomerler. Bu sayının çok yüksek olduğu üst sınır bölgesinde yer alan polimerler için ise, genellikle makromolekül kelimesi kullanılmaktadır. O halde polimerler, büyüklük düşünüldüğünde, oligomerden makromoleküle kadar olan bölge için genel bir adlandırma şekli olmaktadır (Akovalı, 1986).

Doğal polimerik maddeler günlük ihtiyaçlarımızda çok eski çağlardan beri kullanılmaktadır. Yapay polimerik maddeler ise, ilk kez geçen yüzyılın başlarında elde edilmişlerdir. Sentetik polimerik maddeler ilk önce Carothers'in yaptığı bir sınıflamaya göre kondenzasyon polimerleri ve katılma polimerleri olmak üzere ikiye ayrılırlar (Mark ve Whity, 1940; Caractere, 1929).

## 1.2. Kondenzasyon Polimerleri

Kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerik maddelerdir. Basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denilen bu polimerizasyon tipinde iki veya daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan molekül

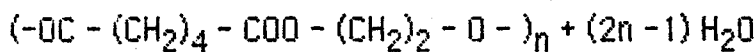
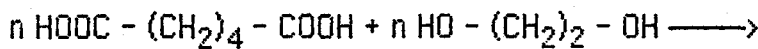
kondenzasyon reaksiyonu ile bağlanarak daha büyük moleküller oluştururlar. Bu tip polimerizasyon reaksiyonunda, H<sub>2</sub>O gibi küçük moleküller ayrılabilir. Reaksiyon süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar. Yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gereklidir.

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin genellikle küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli şart monomerlerin polifonksiyonel oluşudur. "OH", "COOH", NH<sub>2</sub> vb. fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler eşerleşme, amidleşme vb. gibi reaksiyonlarla, genellikle H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, vb. gibi küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Poliüratanların elde edildiği üratan oluşumu ve naylon 6'nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi, küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerizasyon reaksiyonları da genellikle bu grup içinde değerlendirilir (Pişkin, 1987).

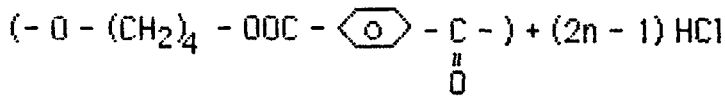
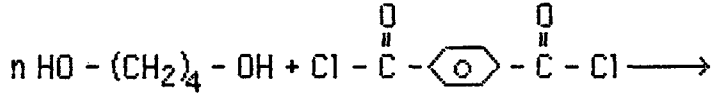
Kondenzasyon polimerlerinden lineer poliester teşekkülü:

- a. Diol ile diasit
- b. Diol ile diasitklorür
- c. Ester değişmesi

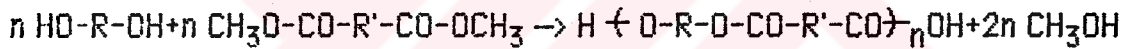
reaksiyonları ile olur. Örneğin etilen glkol ile adipik asit arasındaki kondenzasyon reaksiyonunda polimer teşekkülü şöyle olur.



Diol ile diasit klorür arasındaki kondenzasyon reaksiyonlarında polimer teşekkülü için tetrametilen glikol ile izoftaloil klorürün etkileşmesi gösterilebilir.

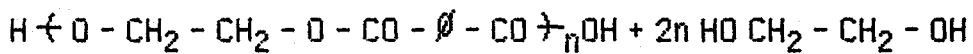
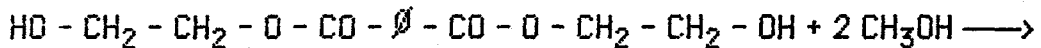
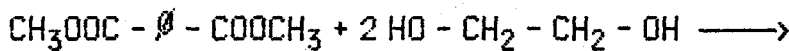


Ester değişimi ile lineer poliester eldesi için aşağıdaki reaksiyon örnek verilebilir.



Bu reaksiyonlarda genellikle dikarbon asitlerinin etil veya metil esterleri kullanılır.

Tereftal asidinin etilen glikol esteri, ester değişmesi reaksiyonuna bir başka örnektir.

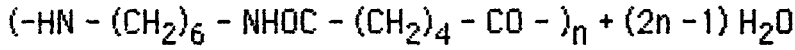


Poliamidler, amino gruplarının karboksilli asitlerle veya asit

klorürleri ile kondenzasyonu sonunda meydana gelirler.

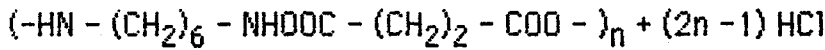
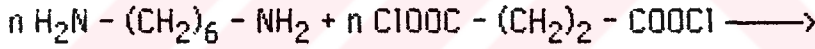
Örneğin, diaminlerle dikarboksilli asitlerin etkileşmesinden Naylon 6.6 elde edilebilir. Buradaki 6.6 sayısı diaminde ve dikarboksilli asitte bulunan karbon atomlarının sayısını göstermektedir.

Diamin olarak heksametilen diamin, dikarboksilik asit olarak da adipik asit alındığında Naylon 6.6'nın eldesi;



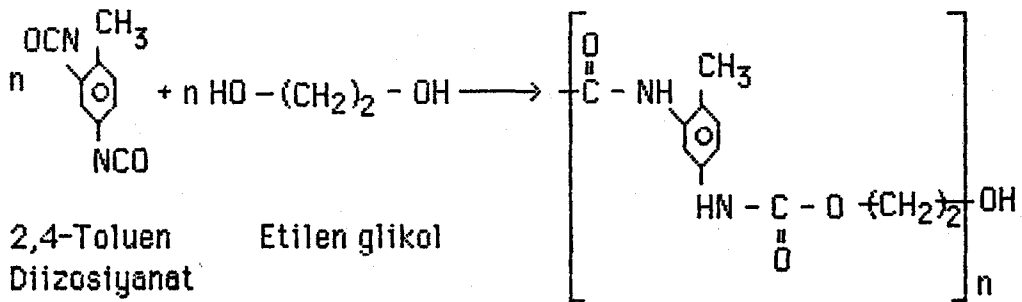
şeklinde gösterilebilir.

Hekzametilen diamin ile etilen bis-kloroformat arasında poliüretan meydana gelişi aşağıdaki şekilde careyan eder:



Poliüretan

Poliüretan eldesine bir başka örnek, aşağıdaki reaksiyon verilebilir:



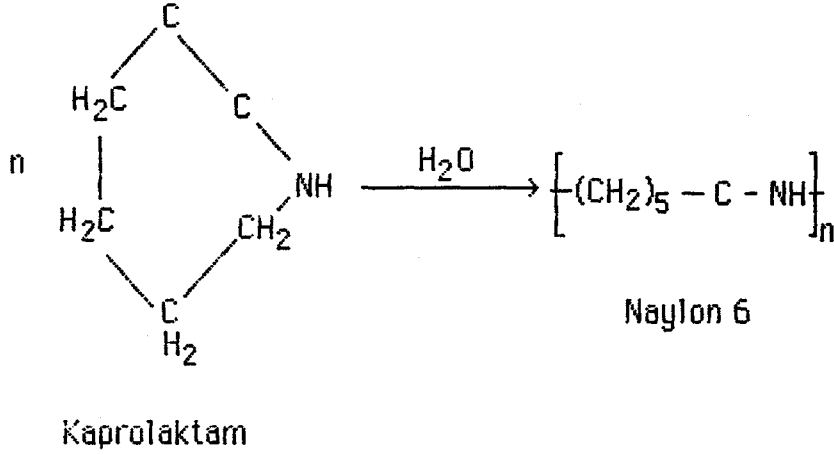
2,4-Toluen  
Diizosiyanat

Etilen glikol

Poliüretan



Halka açılması ile kondenzasyon polimeri eldesine kaprolaktamdan Naylon 6'nın eldesi örnek verilebilir.



### 1.3. Katılma Polimerleri

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

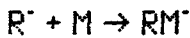
Katılma polimerizasyonu serbest radikaller, iyonlar (katyon veya anyon) veya koordinasyon kompleks sistemleri üzerinden yürüyebilir. Bütün bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin çok kısa sürede (0.1 saniye gibi) yüksek molekül ağırlığına ( $10^5 - 10^7$  gibi) ulaşmasıdır. Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, ortamda çok az fakat çok yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer vardır. Zamanın ilerlemesiyle monomer  $\rightarrow$  polimer dönüşümü artar. Ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı değişmez.

### 1.3.1. 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. Şimdi sırası ile "başlama", "büyüme", "sonlanma" tepkimelerini inceleyelim.

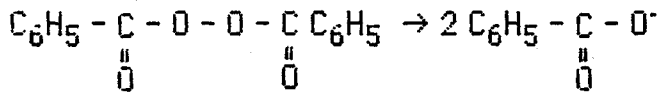
#### 1.3.1.1. Başlama Tepkimesi

Bu tepkimede bir tek monomer taşıyan  $M_1$  radikalleri meydana gelir. Böyle bir radikal oluşturmanın çeşitli yolları vardır. Termal, fotokimyasal yolla radikal üretilebildiği gibi, monomerle birleşebilecek özellikte radikaller veren "başlatıcı" maddelerin monomere katılması ile de olur. [1] bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere, başlama tepkimesi,



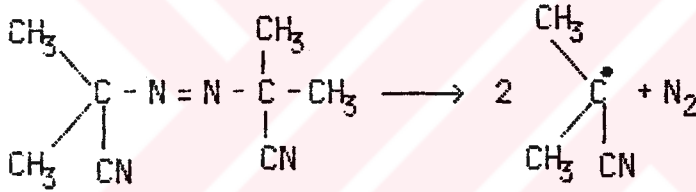
şeklinde iki basamaklı bir tepkimedir.

Ençok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Bunlardan Azo-bis-izobutironitril en çok kullanılanıdır. Peroksitlerden benzoil peroksit oldukça fazla kullanılmaktadır. Bu maddeler kendiliğinden serbest radikallere parçalanırlar. Yaklaşık 50°C ile 140°C arasında bu parçalanma olayı belli bir hızla cereyan eder. Benzoil peroksit 60°C'de, benzen içinde iki radikale ayrılır.



Oluşan benzoil-oksi radikali ya fenil radikali ile CO<sub>2</sub>'ye parçalanır ya da çözücü ile yahut ortamdaki benzoil peroksit molekülleri ile tepkimeye girebilir. Eğer ortamda vinil monomeri varsa, benzoil-oksi radikalının çözücü ve benzoil peroksit molekülü ile tepkime vermesi pek önem taşımaz. Bu duruma göre benzoil oksii veya fenil radikalının büyük bir kısmı monomer ile reaksiyona girer.

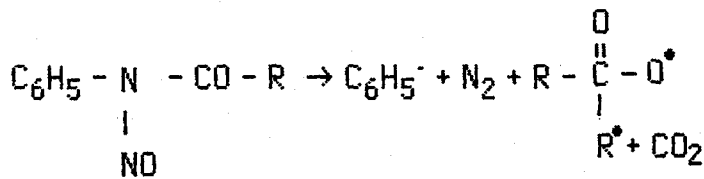
İkinci örnek azo-bis-izobutironitril (AZDN) olsun. Bu organik bileşikten;



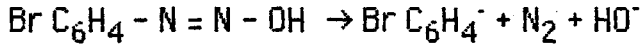
oluşan radikal de monomer ile tepkimeye girer.

Serbest radikal polimerizasyonunda yaygın kullanılan diğer başlatıcılar;

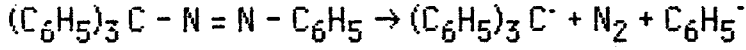
a) N-Nitrosoakrilanilit,



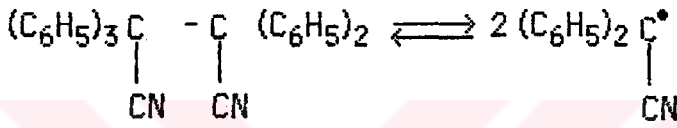
b) P-Brombenzen diazo hidroksit,



c) Trifenilmetil azobenzen,



d) Tetrafenil süksinonitril,

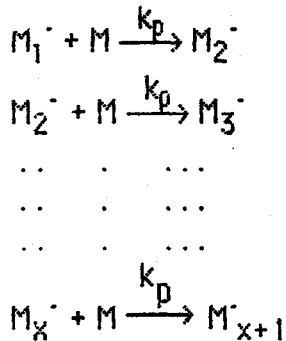


Difenil siyano metil radikali

Başlatıcı için uygun bir parçalanma hızı; ya sıcaklık ayarlaması ya da başlatıcı sistemin ultraviyole ışınlarla tutulması ile sağlanır.

### 1.3.1.2. Büyüme tepkimesi

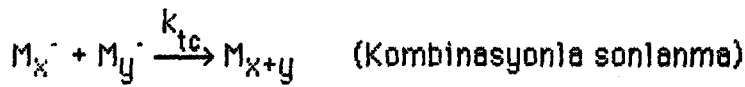
Polimerleşmede büyüme basamağı, başlama basamağında oluşan ilk polimerik  $M_1^{\cdot}$  radikalinin monomer katarak zincirin uzamasıdır.



### 1.3.1.3. Sonlanma tepkimesi

Radikaller, bir molekül 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 ya "kombinasyonla" ya da "disproporsiyonla" olur.



Kombinasyonla sonlanmada oluşan her polimer molekülünün, başlatıcıdan gelen iki tane son grup taşımaya karşı, disproporsiyonasyonla 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 etkinleşme enerjileri farkı ve sıcaklık ile belirlenir.

### 1.3.2. İyonik ve koordinasyon kompleks polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonu serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonik mekanizma ile de oluşur. Monomerin ne zaman iyonik (anyonlar ve katyonlar) veya koordinasyon kompleks yapıcı başlatıcılar üzerinden polimerleştirilebileceği, monomerdeki süstitüye gruba bağlıdır. Örneğin;

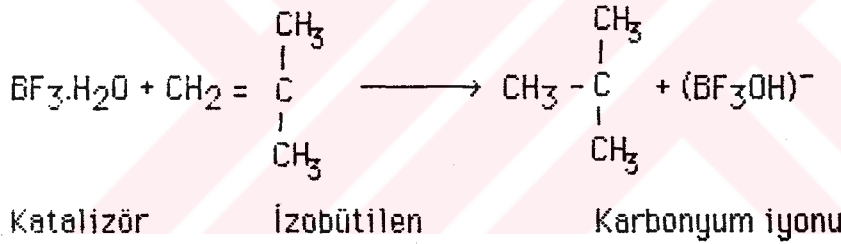
halojenlenmiş viniller (vinilklorür vb. gibi) ve vinil esterler yalnızca radikalik olarak polimerleştirilirler. Eğer, vinil monomerine elektron verici gruplar takılmışsa (izobutilen ve türevleri, alkilvenileterler,  $\alpha$ -metil-stiren ve türevleri vb. gibi) yalnızca katyonik polimerizasyon söz konusudur. Sübstitüye grup elektron çekici (vinilidin siyanür ve türevleri, nitroetilenler vb. gibi) ise polimerizasyon, anyonik mekanizma üzerinden yürür. n-vinilpirolidon ve n-vinilkarbazol, katyonik veya serbest radikal; akrilik ve metakrilik esterler ve akrilanitril türevleri anyonik veya serbest radikal; etilen, bütadien, stiren,  $\alpha$ -metil stiren, metilvinilketon katyonik, anyonik veya serbest radikal mekanizmaları üzerinden yürüyen yöntemlerle polimerleştirilirler. Doğrusal ve stereospesifik polimerler ise koordinasyon polimerizasyonu ile elde edilirler.

### 1.3.2.1. İyonik polimerizasyon

İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Reaksiyonlar radikal polimerizasyonuna göre son derece hızlı ve spesifiktir. Reaksiyon hızlarının kontrol edilmesini ve reaksiyonun polimer tarafına kaydırılması için  $-100^{\circ}\text{C}$  veya daha düşük sıcaklıklarda çalışılır. Örneğin, vinilasetatın serbest radikal polimerizasyonunda zincir büyüme yarı ömrü birkaç saniye iken, izobütülenin  $\text{AlCl}_3$  veya  $\text{BF}_3$  katalizörlerinin kullanıldığı  $-100^{\circ}\text{C}$ 'de yürütülen katyonik polimerizasyonunda aynı süre  $10^{-6}$  saniye civarındadır.

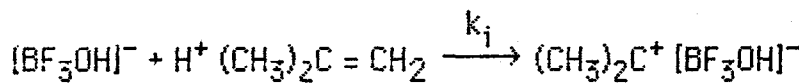
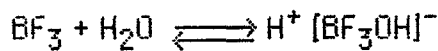
### 1.3.2.1.1. Katyonik polimerizasyon

Bu çeşit iyonik polimerizasyonda büyüyen merkez katyonik karakterdedir. Katyonik polimerik merkez monomer moleküllerini katarak polimerin oluşmasını sağlar. İyonik polimerizasyonda çok çeşitli katalizörler kullanılır. Katyonik polimerizasyonda halojenli asitler (perklorik asit .... vb.), Friedel-Crafts katalizörleri ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_3$ ,  $\text{TiBr}_4$ ) ve diğer Lewis asitleri veya bununla birlikte alkil halojenürler kullanılır. Burada, aşağıdaki örneklendiği gibi, katalizör monomere katılarak karbonyum iyonuna dönüşür ve bu da diğer monomer molekülleri ile etkileşerek polimerizasyonu sağlar.

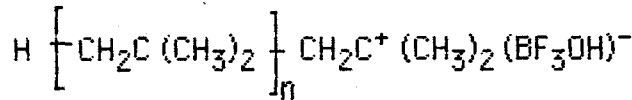
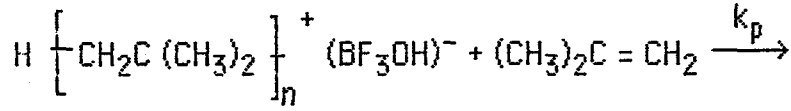


Katyonik polimerizasyon reaksiyonu serbest radikal polimerizasyonunda olduğu gibi başlama, büyüme, transfer ve sonlanma olmak üzere üç kısımda incelenebilir.

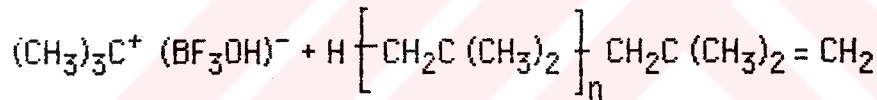
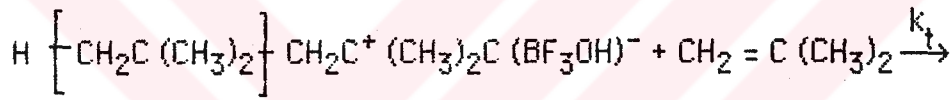
İzobütilen'in (kuru),  $\text{BF}_3$  ile başlama reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Büyüme reaksiyonu,



Transfer ve sonlanma reaksiyonu;



şeklinde yazılabilir.

### 1.3.2.1.2. Anyonik polimerizasyon

Bu polimerizasyonda aktif merkezler anyonik karakterdedir ve anyonik son uca monomer ilavesiyle ilerleyen bir polimerizasyondur.  $CH_2 = CR_1R_2$  şeklindeki bir vinil monomerinin anyonik olarak polimerleşebilmesi için  $R_1$  ve  $R_2$ 'nin veya ikisinden birisinin elektron çekici gruplar olması gerekir, Anyonik olarak polimerleşen monomerler arasında laktamlar, izopren, metil metakrilat ve akrilonitril sayılabilir.

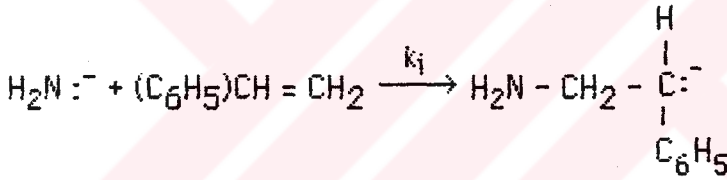
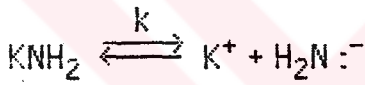


Anyonik polimerizasyonda katyonik polimerizasyon gibi başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç kısımda incelenebilir.

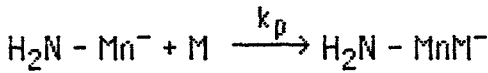
Anyonik polimerizasyonu başlatmak üzere bazik başlatıcılar (katalizörler) kullanılır. Bunlar genellikle metallerin alkileri (butil lityum, vb.), arilleri (sodyumnaftalid, vb.), alkoksitleri, hidroksitleri, siyanürleri, vb.'dir.

Anyonik polimerizasyon, katalizörle monomerin reaksiyonu sonucu oluşan karbonyum iyonuyla başlatılır.

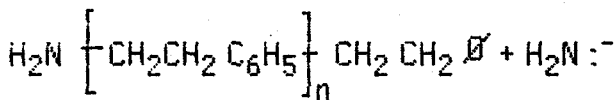
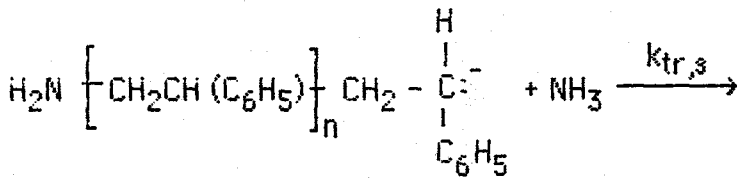
Stiren'in sıvı amonyakta potasyum amide başlatılan polimerleşmesinde başlama reaksiyonu,



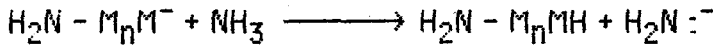
Büyüme reaksiyonu; anyonik son gruba monomer moleküllerinin katılmasıyla sürdürülür.



Sonlanma reaksiyonu; amonyakın zincir transferine girmesi ile olur.



veya,



İyonik polimerizasyonda katalizörler polar çözücüler varlığından aktivite göstermezler. Su, alkol, ketonlar vb. gibi polar çözücüler ya katalizörü bozarlar ya da kuvvetli kompleksler yaparak aktivite göstermesini önlerler. Bu nedenle iyonik polimerizasyon reaksiyonları, su ortamında yürütülen süspansiyon ve emülsiyon prosesleri ile yapılamaz. Metil klarür, etilen diklor, pentan, nitrobenzen gibi apolar çözücülerin kullanıldığı çözücü polimerizasyon prosesleri uygulanır.

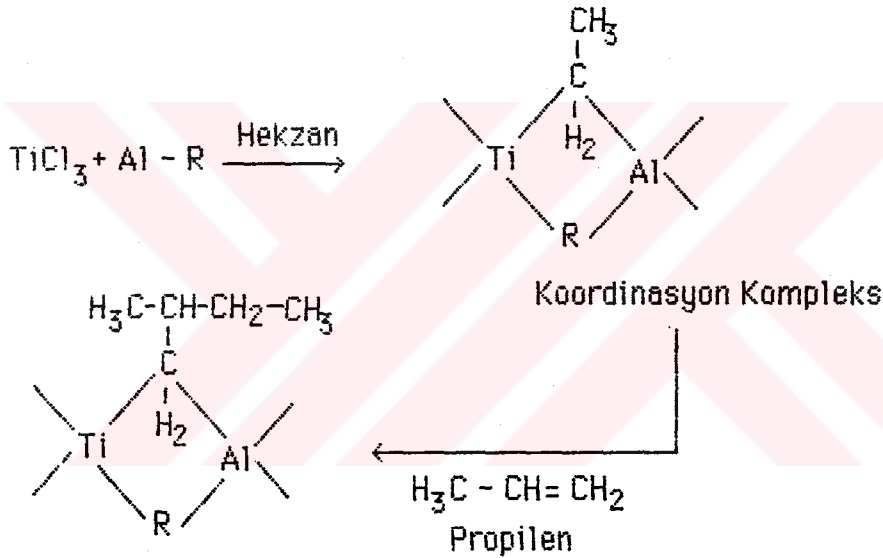
İyonik polimerizasyonun serbest radikal polimerizasyonundan farkı, yukarıda belirtildiği gibi polimerizasyon reaksiyonlarının serbest radikaller yerine karbonyum veya karbonyom iyonları üzerinden yürümesidir. Ancak, katalizörün ayrı fazda olması (heterojenite) ve çok hızlı reaksiyonlar nedeniyle, iyonik polimerizasyon mekanizmasının incelenmesi çok daha zordur ve tam olarak açıklanamamıştır.

### 1.3.2.2. Koordinasyon kompleks polimerizasyonu

Koordinasyon kompleks polimerizasyonu Ziegler ve Natta tarafından geliştirilmiştir. Bu polimerizasyonla, radikal ve iyonik polimerizasyon yöntemleri ile kolay üretilmeyen polimerik yapılar (doğrusal zincirler, cis ve trans stereospesifik izomerler, vb.) çok daha ılımlı koşullarda elde edilebilmektedir. Ziegler katalizörü kullanılarak propilenin polimerleştirildiği bir koordinasyon kompleks polimerizasyon prosesinin başlama basamağı aşağıda örnek olarak verilmiştir. Burada alüminyum

trietyl (Al-R) ve titan tetraklorür'ün etkileştirilmesi ile, hekzanın varlığında koordinasyon kompleks elde edilmektedir. Kompleks, propilen monomerine hızla katılarak polimerleşme sağlanmaktadır. Ziegler ve Natta katalizörleri günümüzde izotaktik polimerlerin eldesinde kullanılmaktadır.

Doğrusal poliolefinlerin eldesinde silika-alumina taşıyıcılarla desteklenmiş başta krom oksit olmak üzere çeşitli metal oksitler (nikel, kobalt veya vanadyum oksitler) kullanılır.

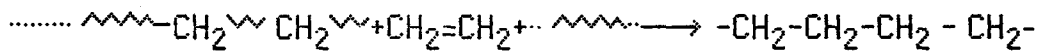


#### 1.4. Homopolimer ve kopolimerler

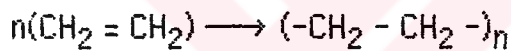
Elde edilen polimerdeki merkezin cinsine göre polimerler homopolimer ve kopolimer olmak üzere iki kısımda incelenebilir.

### 1.4.1. Homopolimerler

Bir cins merden meydana gelen polimerlerdir. - A - ile bir tek mer gösterilirse homopolimerin genel formülü x - (A) - y şeklinde yazılabilir. Buradaki x ve y polimer molekülünün başında ve sonunda bulunan merden farklı atom veya atom gruplarını gösterir. Buralara son grup adı verilir. x ve y birbirine eşit veya farklı olabilir. Örneğin, etilen grubunun tekrarlandığı polietilen bir homopolimerdir.



veya şematik olarak;



şeklinde gösterilebilir. Buradaki "n" polimerdeki mer sayısını gösterir ve polimerizasyon derecesi olarak adlandırılır.

### 1.4.2. Kopolimerler

İçinde birden fazla mer bulunduran maddelere kopolimer denir. İki veya daha çok monomerdan meydana gelen yani tekrarlanan birimi birden fazla olan polimerlere kopolimer denir (Baysal, 1981). Kopolimerler iki çeşit homopolimerlerin bir karışımı olmayıp, her kopolimer molekülünde, farklı monomer birimleri birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanmışlardır. A ve B monomerinden oluşan kopolimer poli (A - ko - B) veya (A - B) kopolimeri olarak adlandırılır.

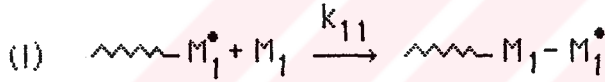
Kopolimerler, birimlerinin tekrarlanma sırasına bağlı olarak sınıflandırılabilirler. A ve B değişik iki meri göstermek şartıyla;

- A - A - A - A - B - B - B - B    Blok kopolimer
- B - A - B - A - B - A - B - A    Değişik kopolimer
- A - B - B - A - A - B - A - B    Random kopolimeri

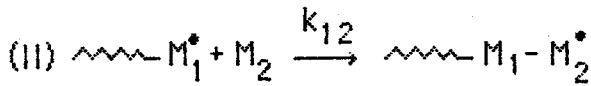
gösterir.

İki monomerin cinsine ve polimerdeki dağılımına bağlı olarak, çok değişik özelliklerde kopolimer hazırlanabilir.

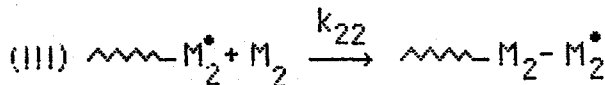
Bir polimerleşme tepkimesine giren monomerleri  $M_1$  ve  $M_2$  ile gösterirsek; bu monomerlerin bulunduğu ortamda 4 çeşit büyüme tepkimesi oluşabilir. Anyonik ve katyonik polimerleşmeyle hazırlanan kopolimerde büyüyen uçlar serbest iyonlardan oluştuğundan, radikaller için verilen mekanizmaya uyarlar;



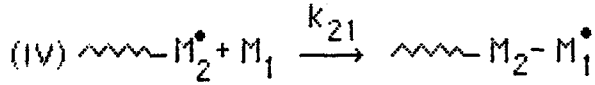
$$V_{11} = -\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1^*] [M_1]$$



$$V_{12} = -\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [M_1^*]$$



$$V_{22} = -\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22} [M_2^*]$$



$$V_{21} = -\frac{d[M_1]}{dt} = k_{21} [M_1^{\bullet}]$$

Burada  $\sim M_2^{\bullet}$ ; büyüyen zincirleri,  $k$  ise, büyüme hız sabitlerini göstermektedir. Reaksiyonlardaki hız sabitlerine bağlı olarak şu türde polimerler oluşabilirler.

1)  $k_{11} \gg k_{12}$  ve  $k_{22} \gg k_{21}$  ise I. ve III. tepkimeler oluşur; "blok kopolimer" elde edilir.

2)  $k_{12} \gg k_{11}$  ve  $k_{21} \gg k_{22}$  ise I. ve III. tepkimeler hemen hemen oluşmaz.  $M_1M_2M_1M_2$  şeklinde değişik kopolimer oluşur.

3)  $k_{11} \cong k_{12}$  ve  $k_{22} \cong k_{21}$  ise, temel monomerlerin tamamen istatistikçe sıralanışı ile bir kopolimer elde edilir. Bunların polimerdeki oranı, başlangıç monomerinin derişimlerinin oranına bağlıdır.

Kopolimerleşme reaksiyonları için yukarıda verilen hız denklemleri göz önüne alındığında;

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

eşitlikleri yazılabilir.  $r_1$  ve  $r_2$ 'ye reaktivite oranları denir.  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri bilindiğinde bir kopolimer zincirine her monomerden ne kadar bağlanacağı bulunabilir. Eğer  $M_1$  monomeri daha aktif ise kopolimere daha çok katılacak dolayısıyla çözelti  $M_1$  bakımından fakirleşecektir.  $M_1/M_2$  değerlerine bağlı olarak düşük dönüşümlerde oluşan kopolimer bileşimi,

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

denkleminde hesaplanarak pekçok polimer için  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri deneysel olarak bulunmuştur.

Bu denklemde,

$f$  : Ortama verilen iki monomerin mol fonksiyon oranı;

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

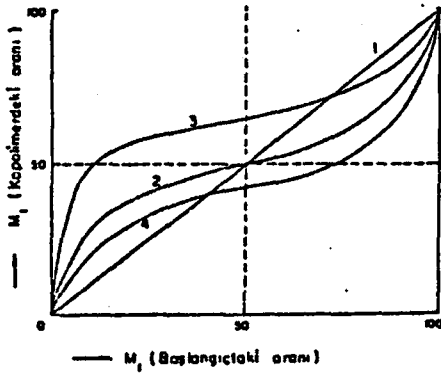
$F$  :  $t$  anında zincire eklenen farklı monomerlerin mol sayıları;

$$F = \frac{F_1}{F_2} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}$$

Bunlardan bazıları Tablo 1.4.2.1.'de görülmektedir.

**Tablo 1.4.2.1.** Bazı Monomer Çiftleri için  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri

$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$
Etilen	Propilen	17.8	0.065	1.17
Stiren	Vinilasetat	55.0	0.01	0.55
Stiren	Bütadien	0.78	1.40	1.1
Stiren	Akrilonitril	0.4	0.01	0.004



Şekil 1.4.2.1. Çeşitli  $r_1$  ve  $r_2$  değerlerinde kopolimer oranları

1)  $r_1 = r_2$

2)  $r_1 = r_2 = 0.1$

3)  $r_1 = 0.5, r_2 = 0.05$

4)  $r_1 = 0.05, r_2 = 0.5$

$r_1$  ve  $r_2$ 'nin sayısal değerleri gözönüne alındığında aşağıdaki kopolimer türleri elde edilmektedir.

1)  $r_1 = r_2$  hali;

$k_{11} = k_{12} = k_{21} = k_{22}$  olduğundan, polimerdeki  $M_1$  ve  $M_2$ 'nin sıralanışı istatikselsel olmakla beraber, oranları bunların başlangıçtaki oranlarına eşittir (Şekil 1.4.2.1.'deki 1. eğrisi). Bu şekilde random veya gelişigüzel kopolimer elde edilir.

2) 1)  $r_1 < r_2$  ve  $r_1 < 1$  hali ( $r_1 = r_2 = 0$ );

$k_{12} > k_{11} = k_{21} > k_{22}$  olduğundan, her büyüyen uç son grubundakinden farklı bir monomerle birleşmeye çalışır. polimerdeki  $r_1$  ve  $r_2$  birden ne kadar küçük ise  $M_1$  ve  $M_2$ 'nin polimerdeki dizilişi o kadar düzenli olur. Çünkü (II) ve (IV) tepkimelerinin hızı artar. Neticede kopolimerler oluşur. Stirenler, maleik anhidrit ve fumaro nitril böyle kopolimerler verir.

( $r_1 = r_2$ ) olduğunda grafik  $M_1 = M_2$  olan yerde bir dönüm noktası gösterir.  $r_1 < r_2$  olduğunda, grafiğin dönüm noktası % 50'nin altında, tersinde ise % 50'nin üzerinde olur.



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

Bu durumda  $k_{11} > k_{12}$  ve  $k_{22} > k_{21}$  olduğundan, aynı monomerlerin birleşmesiyle zincir büyür. (I) ve (III) tepkimelerin hızları daha büyük olup bu tepkimeler sonunda "blok kopolimerler" elde edilir.

4)  $r_1 < 1$  ve  $r_2 \cong 0$  hali;

Burada (III) tepkimesi oluşmadığından, ortamdaki  $M_1$  monomeri bulunduğu sürece kopolimer oluşur.  $M_1$  bitince tepkime durur.

Buraya kadar incelenen tepkimelerde belli bir  $M_1/M_2$  oranında;

$$\frac{d(M_1)}{d(M_2)} = \frac{(M_1)}{(M_2)} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \text{ olur}$$

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.

5)  $r_1 > 1$  ve  $r_2 < 1$  hali;

$r_1$  ve  $r_2$  birden çok farklı ise,  $k_{11} > k_{12}$  ve  $k_{22} < k_{21}$  olduğundan, (II) ve (III) tepkimeleri oluşmaz.  $M_1$  monomeri, makromoleküldeki oranını artırır. Bu halde tepkimenin başında (I), ortasında kısa bir sürede (II) ve (IV) tepkimeleri oluşur.  $M_1$  monomerinin harcanmasıyla tepkime son bulur.

Yukarıdaki eşitlikler polimerleşme mekanizmasına bağlı olmayıp başlatıcı türüne göre farklı değer alabilir. Reaktiflik oranları aynı monomer çiftleri için reaksiyon mekanizmasına da bağlıdır. Bunu stiren-metil metakrilat çiftinde görebiliriz. Stiren ve Metil Metakrilat için radikal polimerleşmesinde,  $r_1 = 0.5$  ve  $r_2 = 0.44$  olup sonuçta gelişigüzel (random) kopolimer oluşur.

## 2. POLİMERLERİN BAZI TERMAL ÖZELLİKLERİ

### 2.1. Isısal Geçişler

Polimerlerin camlaşma sıcaklığı ( $T_g$ ) ve kristal erime sıcaklığı ( $T_m$ ) 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 ve ( $T_m$ ) 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 konuma dönüşme yer alır. Polimerlerde bunlara ek olarak bazı ısısal geçişler 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 saptanmış 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. 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 bir analiz sonucunda 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 etkinleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

## **2.2. 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.

## **2.3. Termogravimetrik Metod (TG)**

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler ağırlık, zaman ve sıcaklıktır.

## 2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Kararlı çevre şartlarında tutulan bir çift mikrokaleorimetreden 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.

Polimerin yüksek sıcaklıktaki degradasyonu (piroliz) oldukça önemlidir. Yanma işlemindeki uçucu piroliz ürünlerinin belirlenmesi için gaz kromatografisi, kütle kromatografisi veya bunların birleşik sistemi kullanılabilir. Serbest radikaller pekçok degradasyon olayında önemli rol oynarlar. Polimer zincirlerinin termal, foto veya mekanik olarak kırılmasında serbest radikaller üretilebilir. Serbest radikaller aynı zamanda oksidasyon içinde aktif merkezleri oluştururlar. Serbest radikaller eşleşmemiş elektron ihtiva eden aktif türlerdir. Onların miktar ve yapılarının çalışma metoduna ESR ve EPR Spektroskopisi denir.

### 3. AKRİLATLARIN KOPOLİMERLERİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Alkil akrilatların homo ve kopolimerleri endüstri ve tıpta geniş uygulama alanlarına sahiptir. Akrilat yanına eklenen monomerlerin özelliğine göre farklı kullanım alanlarına sahip polimerler elde edilmektedir. Bunlardan bazıları doku ve idrarda çözünme özellikleri nedeniyle biyolojik aktif madde olarak kullanılmaktadır.

Bu nedenle polimerler üzerinde oldukça fazla çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarla ilgili bazı örnekler aşağıda verilmiştir.

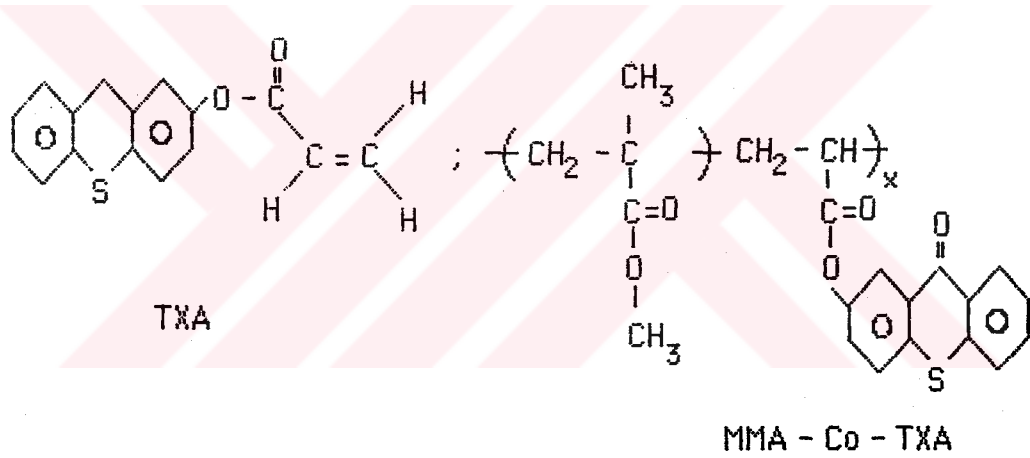
- Metil metakrilatın 60°C'de FTIR ve ESR teknikleri kullanılarak kinetik çalışması incelenmiştir. 6152 cm<sup>-1</sup>'deki absorbanstan faydalanarak çift bağıın  $\left( \text{C} = \text{C} \right)$  konsantrasyonu zamanla ve ESR 'den faydalanarak radikal konsantrasyonun değişimi incelenmiştir. Bu tekniklerin uygulanmasıyla elde edilen  $k_i$ ,  $k_p$  ve  $k_t$  sabitlerinin başka yöntemlerle elde edilen sonuçlarla uyduğu gözlenmiştir (Carswell, Hill and Winzor, 1990).

- Alkil metakrilatlarla, 2-hidroksi metilmetakrilat'ın kopolimeri 70°C'de Benzoi Peroksit başlatıcısıyla yapılmış ve elde edilen kopolimerlerin molekül ağırlıkları osmometre ile tayin edilmiştir. Kopolimerlerin yapıları IR spektrofotometresi ile aydınlatılmış, yoğunlukları ölçülmüştür. Ayrıca farklı çözücülerdeki çözünme davranışlarından faydalanarak polimerlerin çözünürlük parametreleri tayin edilmiştir (Choudhary and Warma, 1983).

- 2-hidroksi propil metakrilat (HPMA)'ın homopolimeri ve akrilik asitle kopolimeri yapılmıştır. Kopolimerdekinin reaktive oranları  $R_{AA} = 0.27 \pm 0.05$  ve  $R_{HPMA} = 2.2 \pm 0.2$  bulunmuştur. HPMA monomeri NaOH

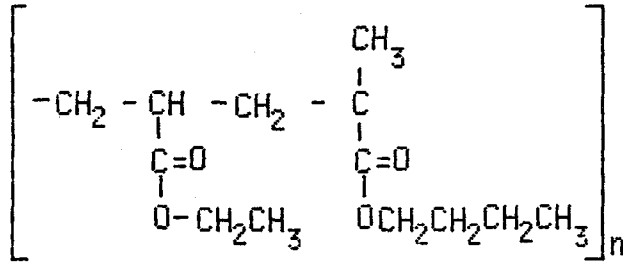
ile kolaylıkla hidroliz olurken homopolimer ve kopolimerlerin çok zor hidroliz olduğu gözlenmiştir. Suyun içinde monomerin alkolle hidrolizinde aktivasyon enerjisi (EA) ve A frekans faktörü için sırasıyla 10.3 kkal/mol ve  $1.5 \times 10^6 \text{ l.mol}^{-1} \text{ dk}^{-1}$  bulunurken kopolimer için bu değerler sırasıyla 24 kkal/mol ve  $4 \times 10^{12} \text{ l.mol}^{-1} \text{ dk}^{-1}$  bulunmuştur (Daly and Lenz, 1991).

- Metilmetakrilat (MMA)'ın 2-Akrilotioksanton (TXA) ile kopolimeri yapılmış, kopolimer içindeki monomerlerin reaktivite oranları tayin edilmiştir. Elde edilen bu kopolimer ışığa karşı duyarlı olup pek çok kullanım alanı vardır. TXA ve kopolimerin bileşimleri aşağıda verilmiştir (Calalina and Mateo, 1989).



- Başka bir çalışmada biyolojik madde olarak kullanılan 2-hidroksi etilmetakrilat'ın radyasyon polimerizasyonu kinetiği incelenmiş, sıcaklığın azalmasıyla polimerizasyon hızı azalmış, oldukça düşük bir sıcaklıkta minimum değere ulaştıktan sonra yükselmeye başlamıştır (Kumakura and Kaetsu, 1983).

- Çözeltide, etilakrilat ile n-bütil akrilat'ın kopolimerlerinin yapısı  $^1\text{H-NMR}$  ile incelenmiş ve bileşenlerin reaktivite oranları tayin edilmiştir. Kopolimer için aşağıdaki yapı verilmiştir (Pitchumani, Ramireddy ve Rajadurai, 1982).



- Farklı metakrilatlarla stirenin kopolimerizasyonu serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile yapılmış ve kopolimerlerin bileşimleri UV, IR ve  $^1\text{H-NMR}$  ile tayin edildikten sonra üç yöntemle elde edilen sonuçlar birbiriyle karşılaştırılmıştır (Shashidhar ve ark., 1989).

- Alkil akrilat monomerlerinin glisidil metakrilat'la kopolimerizasyonu  $60^\circ\text{C}$ 'de radikalik polimerizasyon yöntemiyle yapılmış ve reaksiyonda başlatıcı olarak Benzoilperoksit kullanılmıştır (Dhal ve ark., 1981).

- Templat olarak poli (2-Vinilpridin)'in kullanıldığı ilginç bir çalışmada metakrilik asidin stiren ile kopolimerizasyonu yapılmıştır. Templat'ın varlığı ile kopolimerin molekül ağırlığında, bileşiminde ve camsı geçiş sıcaklığında çok az bir değişiklik olmuş, reaksiyon sonunda blok kopolimer elde edilmiştir (Frisch and Xu, 1992).

- Metil metakrilat ile p-bifenilakrilat'ın kopolimeri, başlatıcı olarak Benzoilperoksit kullanılarak  $60^\circ\text{C}$ 'de metil etil keton içinde yapılmıştır. Elde edilen kopolimerlerin yapısı ve bileşimi IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  ile tayin edilmiş; molekül ağırlıkları ise GPC ile ölçülmüştür. Ayrıca polimerin Termogravimetrik analizleri yapılmış, kopolimerin molekül ağırlığı  $M_w = 2.50 \times 10^4$ , molekül ağırlığı dağılımı da  $M_w / N_n = 1.80$  bulunmuştur (Madheswari ve ark., 1991).

- 4-Asetil fenil akrilat ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COCH}_3$ )'ın glisidil metakrilat ( $\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2$ ) ile kopolimeri 70°C'de

Benzoil peroksit başlatıcı olarak kullanılarak 2-Bütanon'da yapılmış ve diğer çalışmalarda olduğu gibi bunda da yapı analizi için  $^1\text{H-NMR}$  tekniği kullanılmıştır. Termal analiz ile kopolimerlerin aktivasyon enerjisi 336-380°C arasında 137.7 kJoul/mol; 404-468°C arasında 42.3 kJoule/mol bulunmuştur (Narasimhaswamy ve ark., 1990).





## 4. MATERYAL VE METOD

### 4.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak çeşitli hacimlerde dört ağızlı rodajlı balon, reaksiyon balonları, erlenler, beherler, ayırma hunileri, büretler, pipetler, mezürler, termometre, havan, geri soğutucular, deney tüpleri, bağetler.
- Polimerizasyon için tank, sıvı yağ (motor yağı), termostat, dilatometrik polimerizasyon tüpleri, argon gazı.
- METTLER 431 AR model elektronik terazi, CHYD JL 180 model terazi.
- Soğutucu olarak Jubbo FT 401 model Kriyostat.
- Yoğunluk tayini için hazırlanan bir seri cam boncuklar.
- Yoğunluk tayini için Piknometreler.
- Kurutma ve ısıtma işlemleri için, Elektro-Mag M50 model etüv.
- Mekanik ve Mağnetik karıştırıcı olarak Jubbo ET 401 model ısı ayarlayıcısı.
- Antriebstechnic G. Banknecht Ag. model vakum pompası.
- Kromnometre, Ubbelohde viskozimetresi.
- IR spektrumlarının alınması için Py UNICAM SP3-100 model IR spektrofotometresi.
- Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi için Shimadzu marka DSC-50, TG eğrilerinin alınması için Shimadzu marka TGA-50
- $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarının alınması için 60 MHz VARIAN Em 360 L Model NMR spektrometresi (İnönü Üniv., Malatya).
- $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının alınması için GEMINI-VARIAN 200 MHz NMR spektrometresi (Atatürk Üniv., Erzurum).

## 4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Saflaştırılması

- Tiyoniklorür : Klorasetilklorür (Asit klorürü)'ün sentezlenmesinde kullandı. Adi destilasyonla saflaştırma işlemine tabi tutuldu. Kn: 70°C

- Klorasetikasit :Klorasetilklorür (Asit klorürü)'ün sentezlenmesinde kullandı. Herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadı. Kn: 187.8°C (20 mmHg'de 104°C).

- Klorasetilklorür : Tiyoniklorür ve Klorasetikasit'in reaksiyonundan sentezlendi. Adi destilasyonla saflaştırma işlemine tabi tutuldu. Açılleme reaksiyonunda kullanıldı. Kn: 107°C

- Benzol (Benzen) : Kuru (kavrulmuş)  $\text{CaCl}_2$  ile kurutma işlemine tabi tutuldu. Metalik Sodyum parçaları içine atıldı. Adi destilasyonla saflaştırma işlemine tabi tutuldu. Açılleme reaksiyonunda kullanıldı.

- Susuz Alüminyum klorür: Açılleme reaksiyonunda, öğütülmüş ince toz halinde katalizör olarak kullanıldı.

- Mutlak Dietileter : Kuru (kurutulmuş)  $\text{CaCl}_2$  üzerinde kurutuldu. İçerisine metalik Sodyum atıldı. Adi destilasyonla saflaştırma işlemine tabi tutuldu. Sodyum metakrilatın hazırlanmasında kullanıldı.

- Sodyum Metakrilat : Mutlak dietileterli ortamda metakrilik asidin, metalik sodyum ile reaksiyonundan elde edildi. Kurutulup, ince toz haline getirilerek desikatörde saklandı. Fenasil metakrilatın sentezlenmesi reaksiyonunda kullanıldı.

- Asetonitril : Kuru  $\text{CaCl}_2$  üzerinde bir gece kurutulma işlemine tabi tutuldu.  $\text{P}_2\text{O}_5$  ile bir reaksiyon balonunda renk değişimi gözleninceye kadar kaynatıldı ve adi destilasyonla saflaştırma işlemine tabi tutuldu. Destile ürünün içine kalsiyum karbonat atıldı ve bir gün sonra süzülerek ayrıldı. Fenasilmetakrilatın sentezlenmesinde çözelti ortamı olarak kullanıldı. Kn. 81.6°C.

- Trietilbenzilamonyum klorür: Fenasilmetakrilat'ın sentezlenmesi reaksiyonunda katalizör olarak kullanıldı.

- Benzoil peroksit : Polimerizasyon reaksiyonlarında başlatıcı olarak kullanıldı.

- Etilalkol : Adi destilasyonla saflaştırma işlemine tabi tutuldu. Polimerlerin çöktürülmesinde ve polimerlerin çözünürlük parametrelerinin tayininde kullanıldı.

- n-Heptan : Polimerlerin çözünürlük parametrelerinin tayininde kullanıldı.

- Hidrokinon : Fenasilmetakrilat monomerinin sentezinde polimerleşmeyi önlemek için kullanıldı.

- Potasyum hidroksit : Monomerlerin polimerizasyona tabi tutulmadan önce içindeki hidrokinonları gidermede % 5'lik çözeltisi hazırlanarak yıkama işleminde kullanıldı.

- Dioksan : Polimerizasyon reaksiyonlarında ve polimerleri çözmeye çözücü olarak kullanıldı.

- Metilen klorür : Polimerleri çözmeye ve çözünürlük parametrelerinin tayininde kullanıldı.

- Formik asit : Polimerlerin yoğunluklarının tayin edilmesinde kullanıldı.

- Dietileter : Reaksiyonlarda organik fazı elde etmede ekstraksiyon işleminde kullanıldı. Ayrıca cam malzemelerin temizlenmesinde kullanıldı.

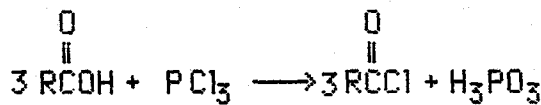
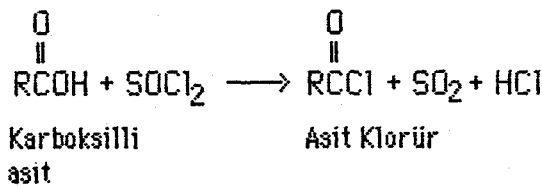
### 4.3. Kullanılan Kurutucular

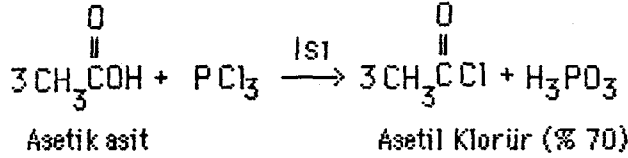
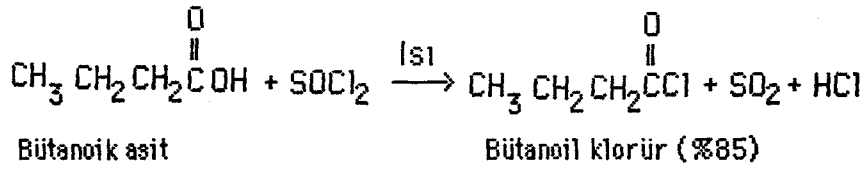
- Magnezyum sülfat : Kavrulmuş şekilde, organik maddeleri ve fazları kurutmada kurutma aracı olarak kullanıldı.
- Kalsiyum klorür : Kavrulmuş şekilde, organik maddeleri ve fazları kurutmada kurutma aracı olarak kullanıldı.
- Fosfor pentaoksit : Asetonitrilli kurutmada kurutma aracı olarak kullanıldı.
- Kalsiyum karbonat : Asetonitrilli kurutmada kurutma aracı olarak kullanıldı.

### 4.4. Klorasetiklorür'ün Sentezlenmesi

Asit klorürlerin elde edilişi:

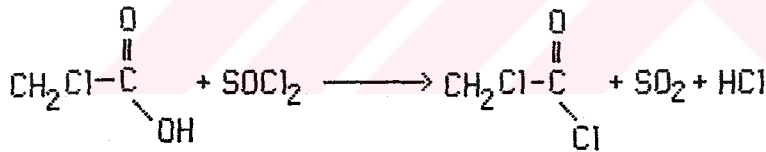
Asit klorürleri doğrudan doğruya karboksilik asitlerin tiyonil klorür ( $\text{SOCl}_2$ ) ya da fosfor triklorür ( $\text{PCl}_3$ ) gibi bazı inorganik asit klorürleri ile reaksiyonundan elde edilirler:





Reaksiyon için tiyoniklorür ( $\text{SOCl}_2$ ) adi destilasyonla saflaştırıldı.

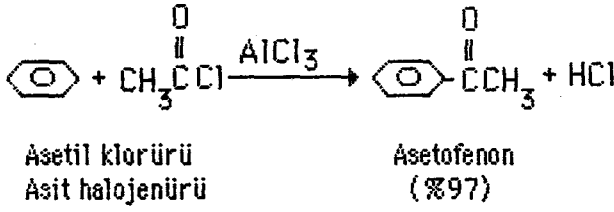
250 ml.'lik bir balona klorasetikasit (47 gr) ve  $\text{SOCl}_2$  (54 ml taze damıtılmış) kondu ve karışım geri soğutucu altında  $80^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtıldı. Yaklaşık 1 saat sonra  $\text{HCl}$  gazı çıkışı sona erdi. Balon soğutularak reaksiyon karışımı bir damıtma balonuna alındı ve  $\text{SOCl}_2$ 'ün fazlası su banyosunda damıtılarak uzaklaştırıldı.



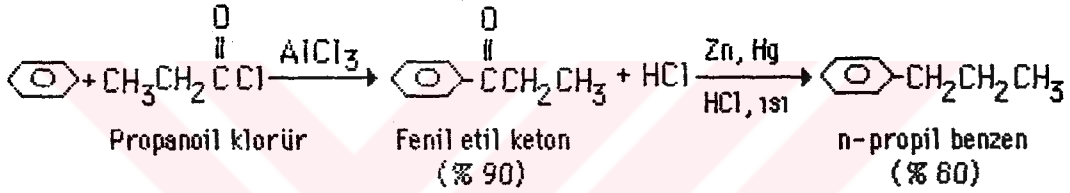
#### 4.5. Aromatik Halkanın (Benzen) Açılme Reaksiyonu

Aromatik Açılme Tepkimesi:

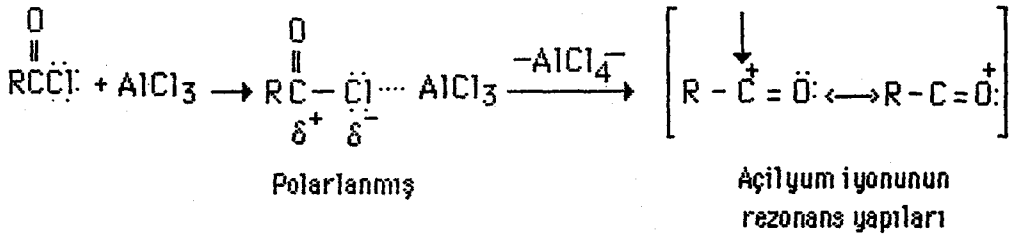
$\overset{\text{O}}{\parallel}\text{RC}-$  ya da  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{ArC}-$  grubu açıl grubu olarak bilinir. Aromatik halkaya açıl grubunun asit klorürleri üzerinden bağlanması aromatik açılme tepkimesi ya da Friedel-Crafts açılmesi olarak adlandırılır.



Bu tepkime aril ketonların elde edilmesinde sık sık başvurulan bir yöntemdir. Aril ketonun karbonil grubu  $\text{CH}_2$  grubuna indirgenebilir. Friedel-Crafts açillemesi ve sonra indirgeme ile alkil grubunda çevrilme içermeyen alkilbenzenler sentezlenebilir.



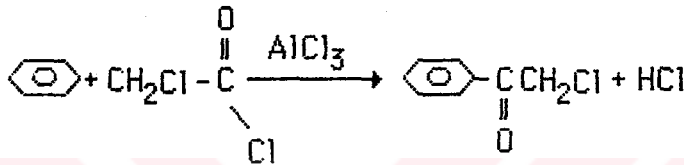
Friedel-Crafts açilleme tepkimesinin mekanizması, diğer elektrofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimelerinin mekanizmasına benzer. Saldıran elektrofili açilyum iyonu ( $\text{R}-\text{C}^+=\text{O}$ )'dur. Açilyum iyonu kararlı olduğu için çevrilme olmaz.



$\text{AlCl}_3$  karbonil grupları ile kompleksler ( $\text{C} = \ddot{\text{O}} \cdots \text{AlCl}_3$ ) oluşturduğundan Friedel-Crafts açilleme tepkimesinde kullanılan  $\text{AlCl}_3$ 'ün miktarı eşdeğerden biraz fazla (örneğin, 1.0 mol  $\text{RCOCl}$ 'ye karşı 1.1 mol

$\text{AlCl}_3$ ) olmalıdır. Oluşan keton da  $\text{AlCl}_3$  ile kompleks verir. Ancak tepkime sonunda ortama su eklendiğinde keton kompleksten kurtulur (açığa çıkar).

Deneyde, 1000 ml'lik bir reaksiyon balonuna benzen (kuru-380 ml) ve öğütülmüş  $\text{AlCl}_3$  (118 gr) kondu. Sonra damlatma hunisi ile klorasetilklorür (80 gr) 15 dakikalık sürede damla damla ilave edildi ve mekanik karıştırıcı ile reaksiyon karışımı karıştırıldı. Reaksiyon  $70^\circ\text{C}$ 'de HCl gazı bitinceye kadar yaklaşık 1 saat süreyle yapıldı.



Reaksiyon karışımı, eterli ortamda ekstrakte edildi. Ekstrakte edilmiş karışıma bir miktar  $\text{CaCl}_2$  (kuru) atılarak bir gün bekletildi. Karışım süzüldü ve içindeki eter adi destilasyonla uzaklaştırılıp elde edilen fenil klormetil keton ( $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ),  $110^\circ\text{C}$ 'de saflaştırıldıktan sonra kristal hale getirildi (Hafif ısıtılınca tekrar sıvı hale geçmektedir).

#### 4.6. Sodyum Metakrilat'ın Hazırlanması

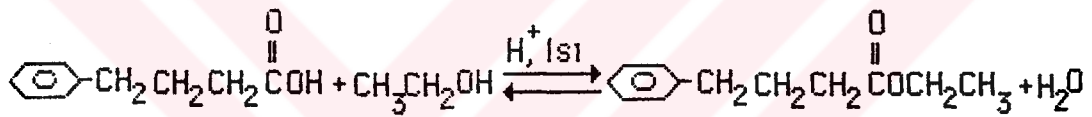
500 ml'lik bir balona 400 ml hazırlanmış mutlak dietil eter kondu. Sonra içerisine 1 mol metalik sodyum ile 1 mol metakrilik asit reaksiyona girecek şekilde soyulmuş, ufak metalik sodyum parçaları aralıklı olarak yaklaşık 3 saatte atıldı. Reaksiyon ortamı mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon, yaklaşık 30 saat devam ettirildi. Oluşan

metakrilik asitin sodyum tuzu süzüldü ve kurutuldu. Reaksiyona girmeyen sodyum parçaları ortamdan alındı. Kurutulan sodyum metakrilat bir desikatörde saklandı.

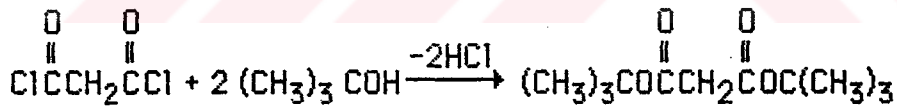
#### 4.7. Fenasil Metakrilat (PAMA)'ın Sentezlenmesi

Esterlerin Elde Edilişi: Esterlerin elde edilmesi için farklı yöntemler vardır. Bunlardan bazıları şunlardır:

1. Karboksilli asitler ve alkollerden ester eldesi:



2. Asit halojenürleri ve alkollerden ester eldesi:



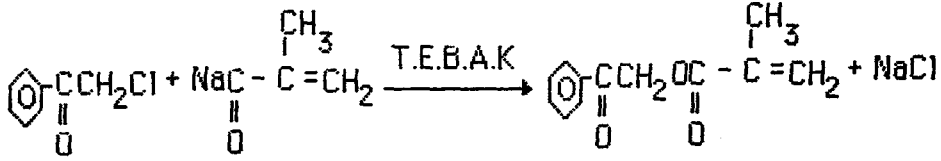
3. Bir karboksilat ve bir alkil halojenürden ester eldesi:



Deney'de 250 ml'lik bir reaksiyon balonuna önceden kurutulan Asetonitril'den 150 ml kondu. Daha sonra fenil klormetil ketondan 16.2 gr/mol, Sodyum metakrilat'tan 17.6 gr/mol; Trietilbenzil amonyumklorür (TEBAK)'den 2.2 gr/mol (katalizör) ve az miktarda polimerleşmeyi



önlemek için hidrokinon kondu. Reaksiyon ortamı mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon, yağ banyosunda 70°C'de yaklaşık 30 saat süreyle devam ettirildi.



Fenasil metakrilat

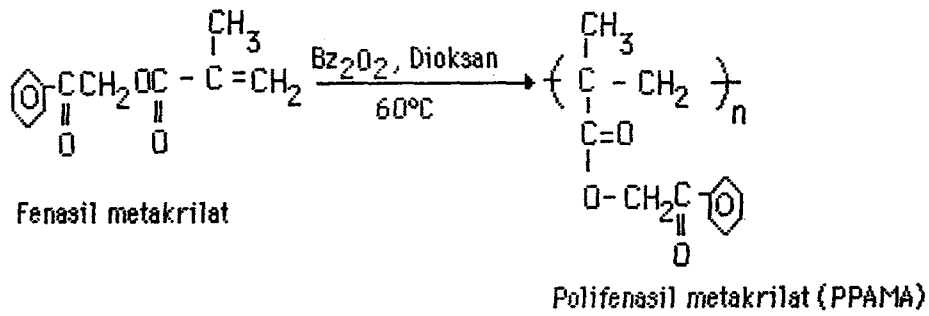
Reaksiyon ürünü, eter ile ekstrakte edildi ve magnezyum sülfat'ta kurutuldu. 1 gün sonra karışımdaki eter adi destilasyonla uzaklaştırıldı. Reaksiyon ürünü vakumda 3 mmHg'de destillendi ve monomer 152°C'de saf bir şekilde elde edildi. Monomerin polimerleşmesini önlemek için içerisine az miktarda hidrokinon atıldı.

#### 4.8. Fenasil Mekatrilat (PAMA)'ın Radikalik Polimerizasyonu

Monomerdeki hidrokinon ve asitlik, % 5'lik KOH çözeltisi ve su ile iyice yıkanarak uzaklaştırıldı ve polimerizasyona hazır hale getirildi.

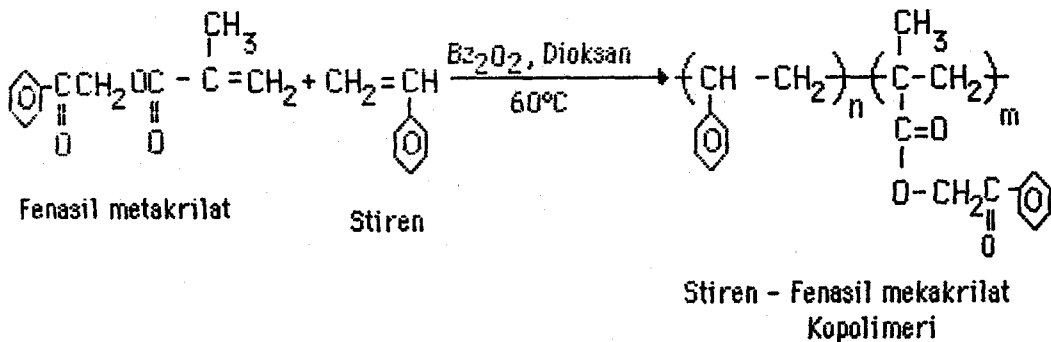
Radikalik polimerizasyon için benzoilperoksit (Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) başlatıcı olarak kullanıldı. Bunun için 0.01 gr benzoilperoksit, 5 ml Dioksan'da çözüldü. Polimerizasyon tüpüne 1 gr monomer kondu, sonra başlatıcı çözeltisinden (0.01 gr behzoil peroksit + 5 ml Dioksan) 1 ml alındı ve monomerin bulunduğu polimerizasyon tüpüne kondu. Karışımın üzerine 4 ml daha Dioksan ilave edildi. Polimerizasyon tüpünün içine argon gazı kondu ve ağzı kapatıldı. Polimerizasyon tüpü sıcaklığı 60°C'ye ayarlı yağ

banyosunda 3 gün süreyle bekletildi ve polimerleşmenin olduğu gözlemlendi. Polimer 2 birim etanol ve 1 birim su karışımında çöktürülüp süzüldü, kurutuldu ve sabit tartıma getirildi. Reaksiyon denklemi aşağıda verilmiştir.



#### 4.9.Fenasil Metakrilat'ın Stiren ile Radikalik Kopolimerizasyonu

Kopolimerizasyon için 0.7 gr ( $0.7 / 204 = 0.00343$  mol, % 54.322'lik) sentezlenen PAMA ve 0.3 gr ( $0.3 / 104 = 0.00288$  mol, % 54.678'lik) Stiren monomeri alındı ve homopolimerizasyonda olduğu gibi benzoil peroksit ile radikalik kopolimerizasyonu gerçekleştirildi. Elde edilen (fenasil metakrilat - stiren) kopolimeri [Poli (PAMA-Co-St)] etanolde çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu ve sabit tartıma getirildi. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



#### 4.10. IR Spektrumlarının Alınması

Sıvı numunelerin IR spektrumları iki NaCl penceresi arasında alınarak numune bırakma yerine dikkatle bırakılıp spektrumları çekildi.

Bunun için herbir polimerden 0.01 gr alınıp, bunlardan homopolimeri  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'de, kopolimeri Dioksan'da çözdükten ve NaCl penceresi üzerinde çözücüler uçurulup film haline getirildikten sonra IR spektrumları alındı.

#### 4.11. $^1\text{H}$ -NMR Spektrumlarının Alınması

Polimer ve sıvı örnekler  $\text{CDCl}_3$ 'de çözülerek  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları alındı.

#### 4.12. $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumlarının Alınması

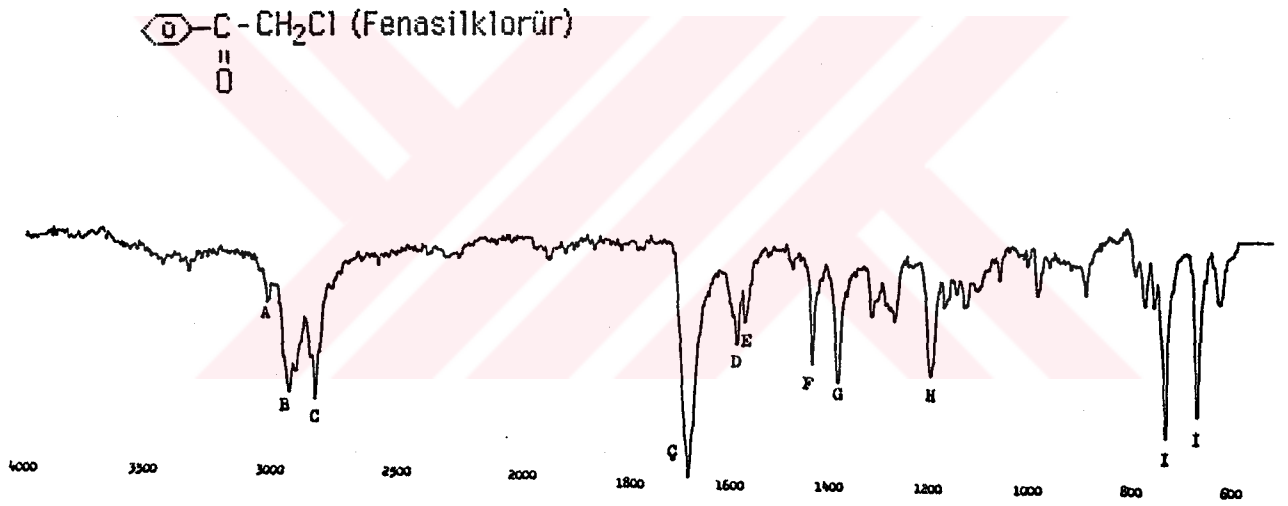
Sadece sıvı örnek (monomer)  $\text{CDCl}_3$ 'de çözülerek  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu alındı.

## 5. SONUÇLAR

### 5.1. IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumları

#### 5.1.1. IR spektrumları

Sentezlenen monomer, homopolimer ve kopolimere ait IR spektrumları Şekil 5.1.1.1.; 5.1.1.2.; 5.1.1.3. ve 5.1.1.4.'de görülmektedir.

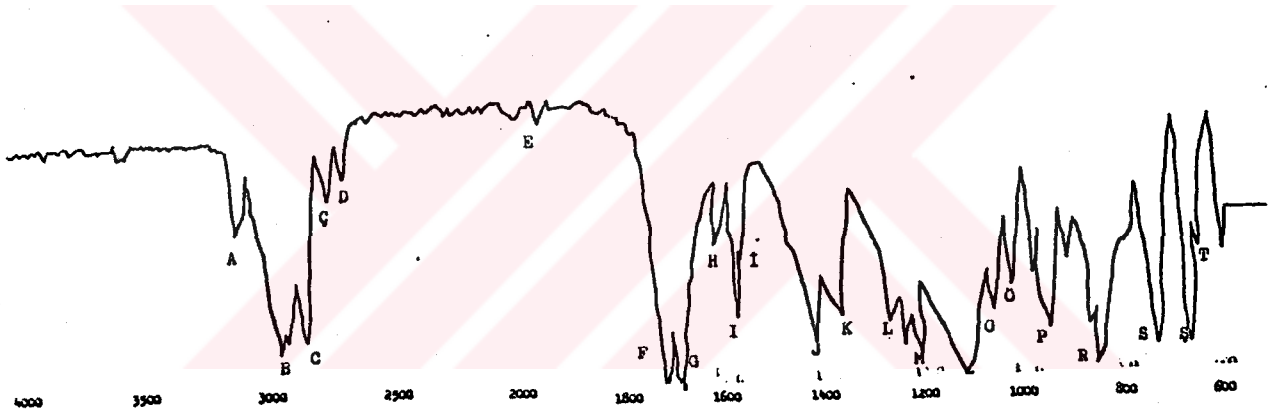
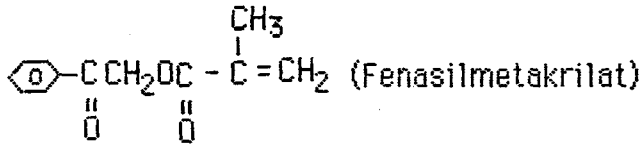


Şekil 5.1.1.1. Fenasilklorür'ün IR spektrumu (Çözücü : Dietileter)

Spektrumda;

A	$3040\text{ cm}^{-1}$	Aromatik C - H gerilme titreşimi
B	$2920\text{ cm}^{-1}$	Alifatik C - H gerilme titreşimi
C	$2800\text{ cm}^{-1}$	Alifatik C - H gerilme titreşimi
Ç	$1680\text{ cm}^{-1}$	Aril C = O gerilme titreşimi

D	1600 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C = C gerilme titreşimi
E	1570 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C = C gerilme titreşimi
F	1430 cm <sup>-1</sup>	Alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi
G	1390 cm <sup>-1</sup>	Alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi
H	1200 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi
I	730 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi
i	660 cm <sup>-1</sup>	C - Cl bağı gerilme titreşimini gösterir.



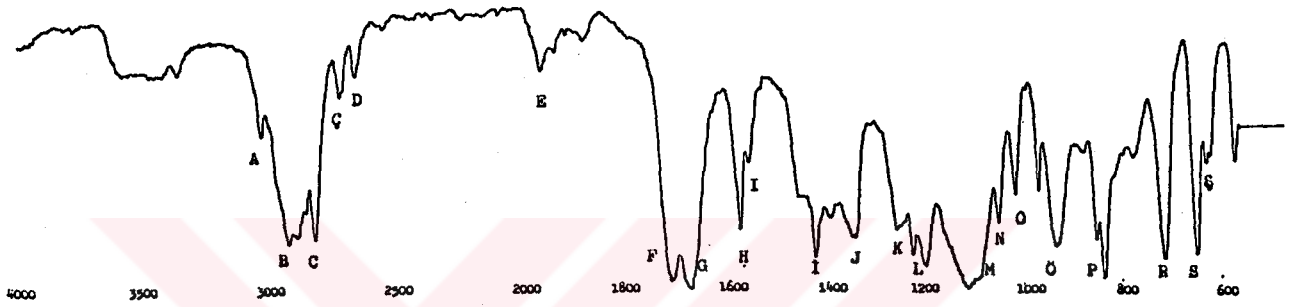
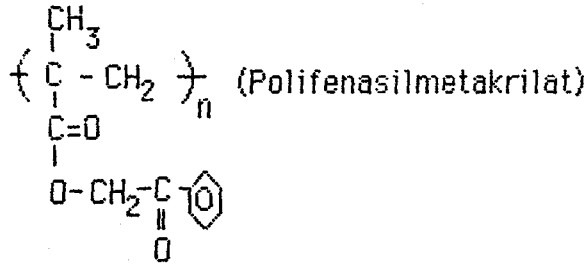
Sekil 5.1.1.2. Fenasilmetakrilat'ın IR spektrumu (Çözücü : CHCl<sub>3</sub>)

Spektrumda;

A	3040 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C - H gerilme titreşimi
B	2930 cm <sup>-1</sup>	Alifatik C - H gerilme titreşimi
C	2840 cm <sup>-1</sup>	Alifatik C - H gerilme titreşimi
Ç	2740 cm <sup>-1</sup>	Alifatik C - H gerilme titreşimi (CH <sub>2</sub> O için)
D	2690 cm <sup>-1</sup>	Alifatik C - H gerilme titreşimi (CH <sub>2</sub> O için)

E	1950 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C - H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonları
F	1730 cm <sup>-1</sup>	Ester grubu C = O gerilme titreşimi
G	1690 cm <sup>-1</sup>	Aril C = O gerilme titreşimi
H	1630 cm <sup>-1</sup>	Olefinik $\begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} = \text{CH}_2 \end{pmatrix}$ çift bağ gerilme titreşimi
I	1600 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C = C gerilme titreşimi
İ	1580 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C = C gerilme titreşimi
J	1430 cm <sup>-1</sup>	Alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi (CH <sub>2</sub> )
K	1360 cm <sup>-1</sup>	Alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi (CH <sub>2</sub> )
L	1250 cm <sup>-1</sup>	Alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi (CH <sub>3</sub> )
M	1170 cm <sup>-1</sup>	C-O-C asimetric gerilme titreşimi
N	1110 cm <sup>-1</sup>	C-O-C simetric gerilme titreşimi
O	1080 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi
Ö	1030 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi
P	960 cm <sup>-1</sup>	Alifatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi
R	840 cm <sup>-1</sup>	Alifatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi
S	740 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi
Ş	680 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi
T	620 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimini

gösterir.



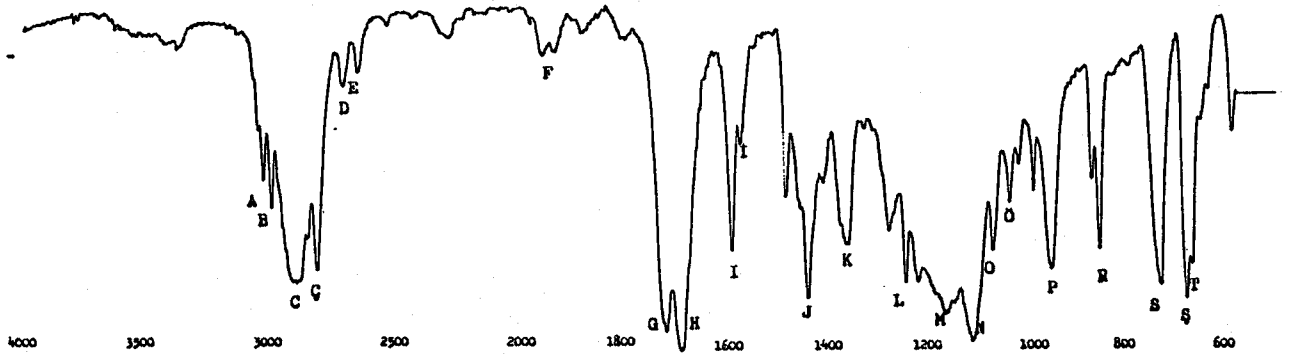
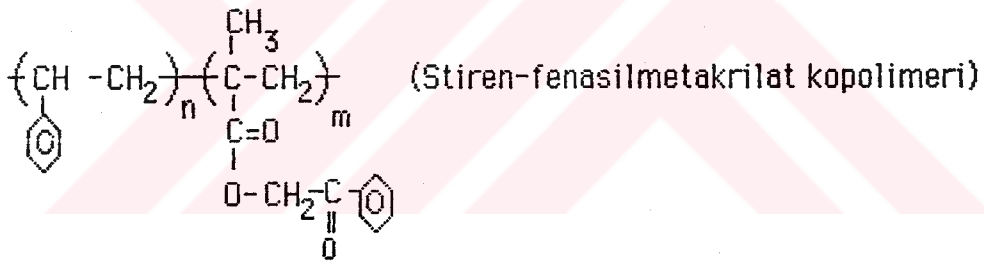
**Sekil 5.1.1.3.** Polifenasilmetakrilatın IR spektrumu (Çözücü : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Spektrumda;

A	3040 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C - H gerilme titreşimi
B	2940 cm <sup>-1</sup>	Alifatik C - H gerilme titreşimi
C	2810 cm <sup>-1</sup>	Alifatik C - H gerilme titreşimi
Ç	2740 cm <sup>-1</sup>	Alifatik C - H gerilme titreşimi (CH <sub>2</sub> O için)
D	2690 cm <sup>-1</sup>	Alifatik C - H gerilme titreşimi (CH <sub>2</sub> O için)
E	1960 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C - H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonları
F	1720 cm <sup>-1</sup>	Ester grubu C = O gerilme titreşimi
G	1690 cm <sup>-1</sup>	Aril C = O gerilme titreşimi
H	1600 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C = C gerilme titreşimi
I	1580 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C = C gerilme titreşimi

İ	1420 cm <sup>-1</sup>	Alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi (CH <sub>2</sub> )
J	1350 cm <sup>-1</sup>	Alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi (CH <sub>2</sub> )
K	1280 cm <sup>-1</sup>	Alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi (CH <sub>3</sub> )
L	1210 cm <sup>-1</sup>	C-O-C asimetrik gerilme titreşimi
M	1120 cm <sup>-1</sup>	C-O-C simetrik gerilme titreşimi
N	1070 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi
O	1030 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi
Ö	950 cm <sup>-1</sup>	Alifatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi
P	840 cm <sup>-1</sup>	Alifatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi
R	730 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi
S	650 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi
Ş	620 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimini

gösterir.



Şekil 5.1.1.4. Stiren-fenasilmetakrilat kopolimerinin IR spektrumu (Çözücü: Dioksan)



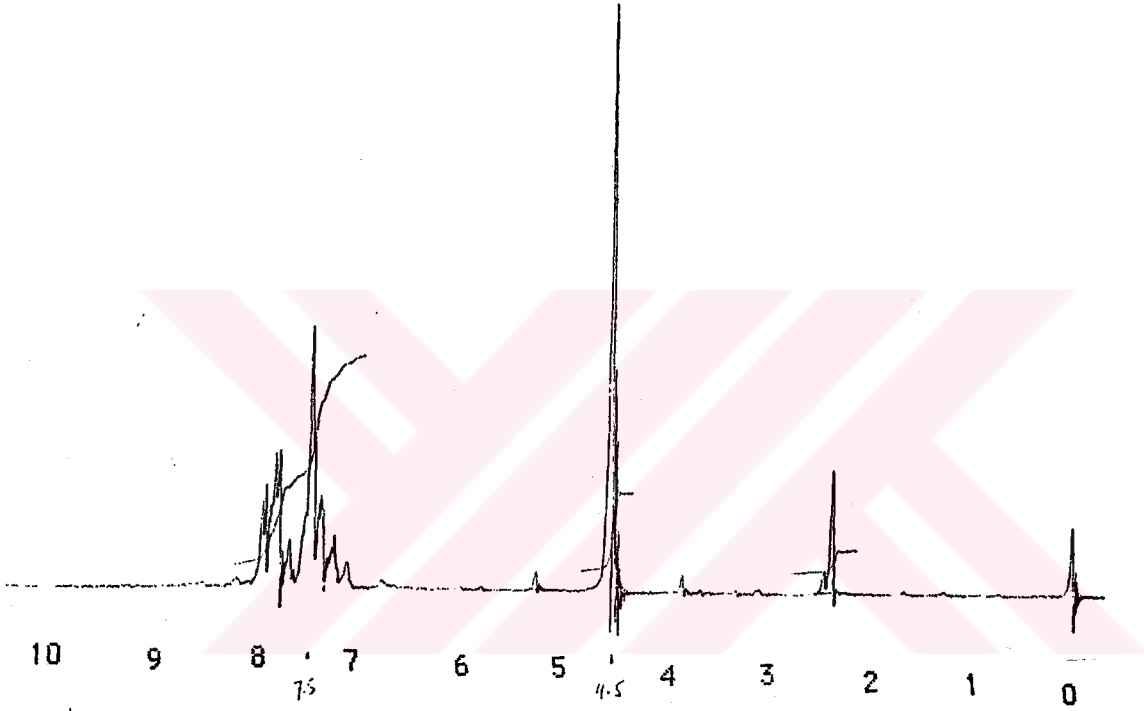
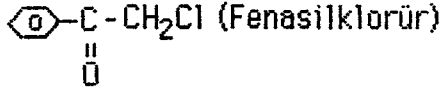
Spektrumda;

A	3000 $\text{cm}^{-1}$	Aromatik C - H gerilme titreşimi
B	3030 $\text{cm}^{-1}$	Aromatik C - H gerilme titreşimi
C	2880 $\text{cm}^{-1}$	Alifatik C - H gerilme titreşimi
Ç	2790 $\text{cm}^{-1}$	Alifatik C - H gerilme titreşimi
D	2730 $\text{cm}^{-1}$	Alifatik C - H gerilme titreşimi ( $\text{CH}_2\text{D}$ için)
E	2680 $\text{cm}^{-1}$	Alifatik C - H gerilme titreşimi ( $\text{CH}_2\text{D}$ için)
F	1950 $\text{cm}^{-1}$	Aromatik C - H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonları
G	1720 $\text{cm}^{-1}$	Ester grubu C = O gerilme titreşimi
H	1680 $\text{cm}^{-1}$	Aril C = O gerilme titreşimi
I	1600 $\text{cm}^{-1}$	Aromatik C = C gerilme titreşimi
İ	1570 $\text{cm}^{-1}$	Aromatik C = C gerilme titreşimi
J	1430 $\text{cm}^{-1}$	Alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi ( $\text{CH}_2$ )
K	1350 $\text{cm}^{-1}$	Alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi ( $\text{CH}_2$ )
L	1250 $\text{cm}^{-1}$	Alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi ( $\text{CH}_3$ )
M	1160 $\text{cm}^{-1}$	C-O-C asimetric gerilme titreşimi
N	1110 $\text{cm}^{-1}$	C-O-C simetric gerilme titreşimi
D	1080 $\text{cm}^{-1}$	Aromatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi
Ö	1030 $\text{cm}^{-1}$	Aromatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi
P	960 $\text{cm}^{-1}$	Alifatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi
R	830 $\text{cm}^{-1}$	Alifatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi
S	730 $\text{cm}^{-1}$	Aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi
Ş	660 $\text{cm}^{-1}$	Aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi
T	620 $\text{cm}^{-1}$	Aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimini

gösterir.

### 5.1.2. $^1\text{H}$ -NMR spektrumları

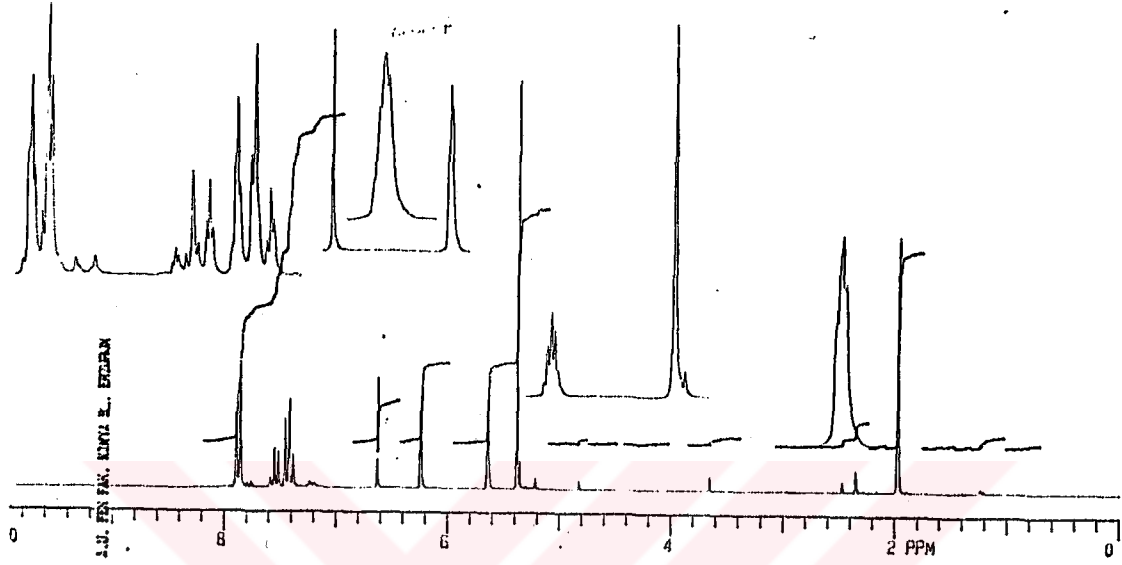
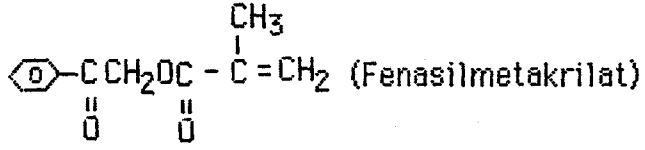
$^1\text{H}$ -NMR spektrumları Şekil 5.1.2.1.; 5.1.2.2.; 5.1.2.3. ve 5.1.2.4.'de görülmektedir.



Şekil 5.1.2.1. Fenasilklorür'ün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (Çözücü :  $\text{CDCl}_3$ )

Spektrumda;

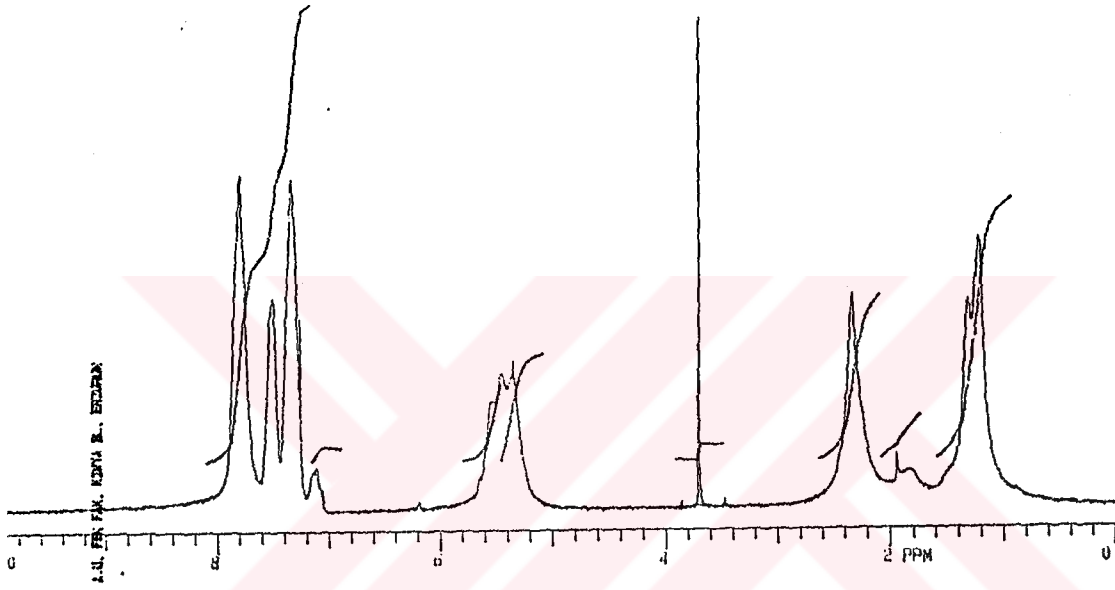
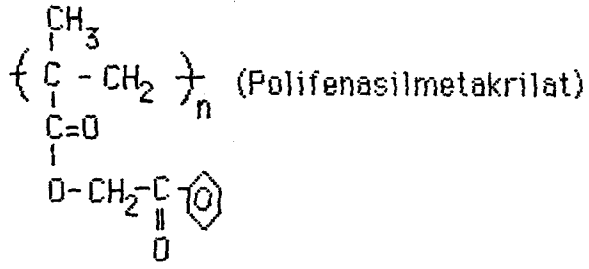
<u>Fonksiyonel grup</u>	<u>Kimyasal kayma değeri (<math>\delta</math>, ppm)</u>
- $\text{CH}_2$ -	4.6
Aromatik -meta, -para	7.2-7.6
Aromatik -orto	7.6-7.9



Şekil 5.1.2.2. Fenasilmetakrilat'ın  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (Çözücü :  $\text{CDCl}_3$ )

Spektrumda;

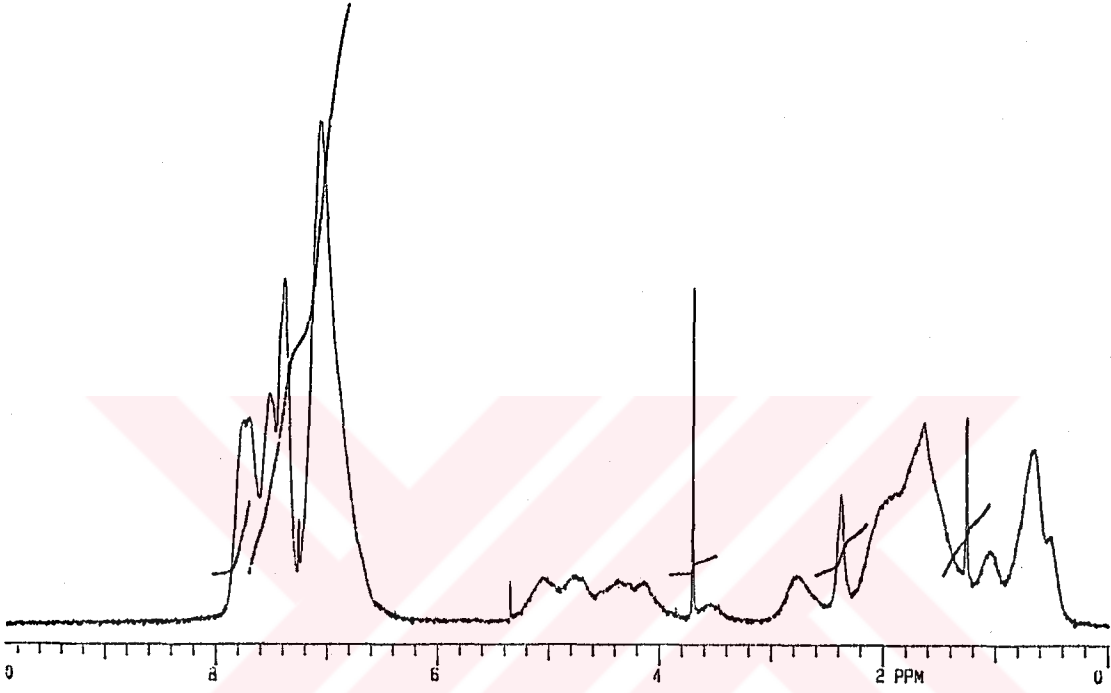
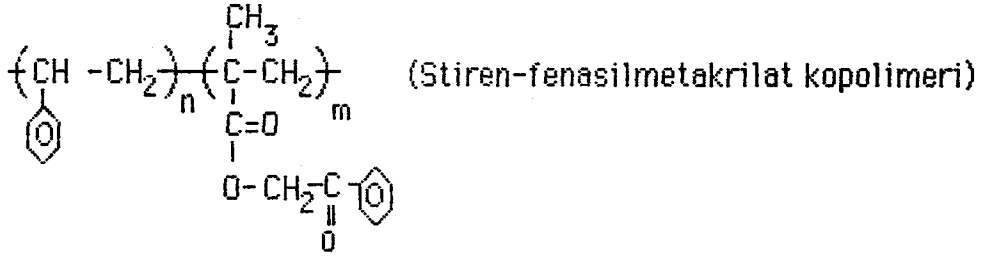
<u>Fonksiyonel grup</u>	<u>Kimyasal kayma değeri (<math>\delta</math>, ppm)</u>
- $\text{CH}_3$	1.9
- $\text{CH}_2\text{O}$ -	5.4
= $\text{CH}_2$	5.6 ve 6.2
Aromatik -meta, -para	7.4-7.6
Aromatik -orto	7.6-7.9



**Şekil 5.1.2.3.** Polifenasilmetakrilatın  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (Çözücü :  $\text{CDCl}_3$ )

Spektrumda;

<u>Fonksiyonel grup</u>	<u>Kimyasal kayma değeri (<math>\delta</math>, ppm)</u>
- $\text{CH}_3$	1.0-1.4
- $\text{CH}_2\text{O}$ -	5.2-5.7
- $\text{CH}_2$ -	1.8-2.4
Aromatik	7.2-8.0
$\text{CDCl}_3$	3.7



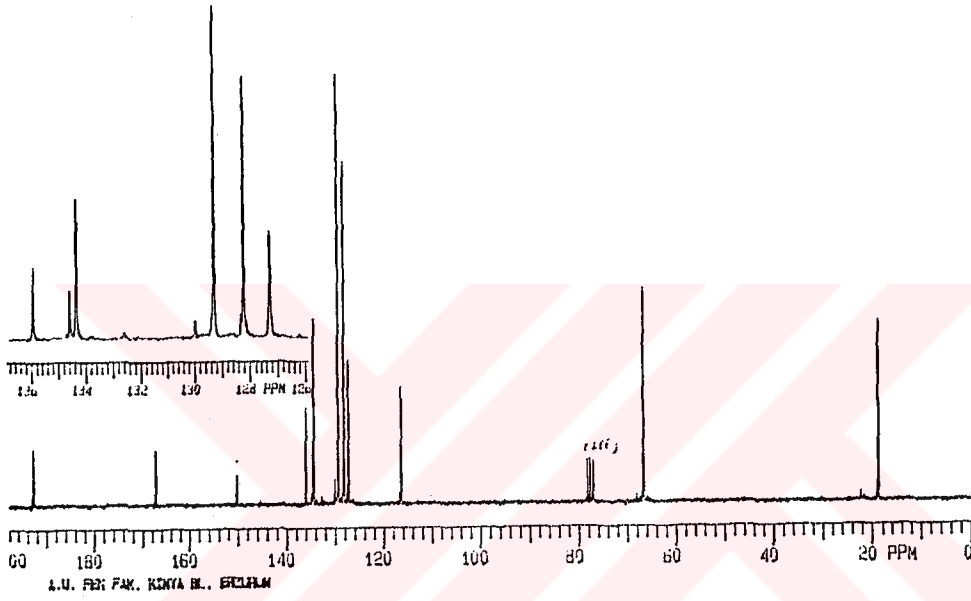
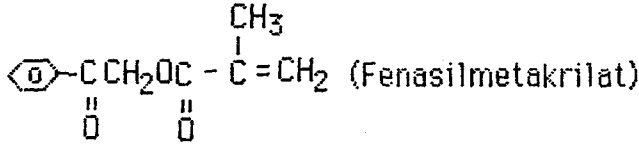
**Şekil 5.1.2.4.** Stiren-fenasilmetakrilat kopolimerinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu  
(Çözücü :  $\text{CDCl}_3$ )

Spektrumda;

<u>Fonksiyonel grup</u>	<u>Kimyasal kayma değeri (<math>\delta</math>, ppm)</u>
- $\text{CH}_3$	0.4-0.9
- $\underset{ }{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \overset{ }{\text{C}} - \text{CH}_2$	1.6-3.0
- $\text{CH}_2\text{O} -$	4.0-5.2
Aromatik	6.6-8.0
$\text{CDCl}_3$	3.7

### 5.1.3. $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Monomere ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 5.1.3.1.'de görülmektedir.



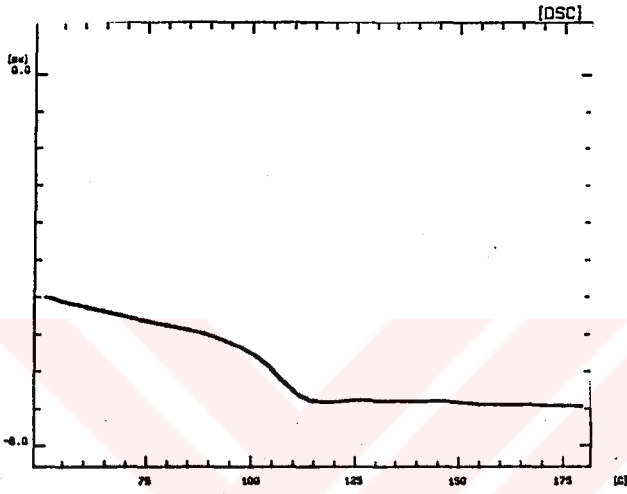
Şekil 5.1.3.1. Fenasilmetakrilat'ın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (Çözücü :  $\text{CDCl}_3$ )

Spektrumda;

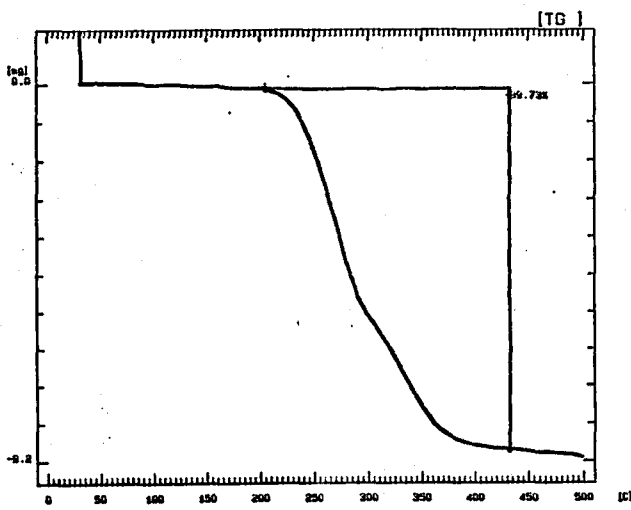
Fonksiyonel grup	Kimyasal kayma değeri ( $\delta$ , ppm)
- $\text{CH}_3$	19
- $\text{CH}_2\text{O}$ -	66
$\text{OC}$ -    O	168
-C-    O	193
Aromatik ve alifatik karbonlar	126-13

## 5.2. DSC ve TG Kromatogramları

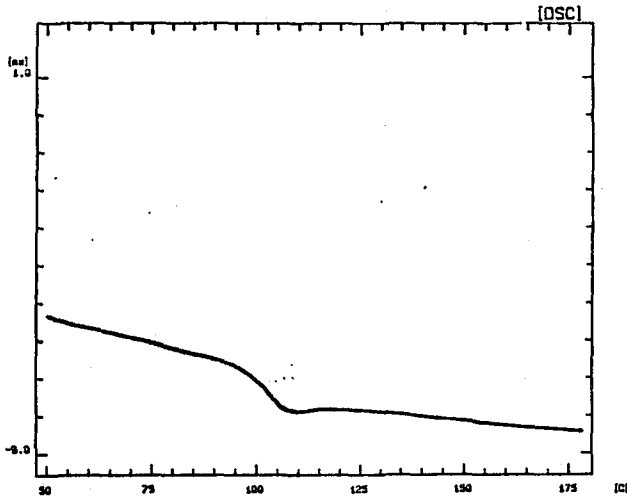
Sentezlenen homopolimer ve kopolimere ait DSC ve TG kromatogramları Şekil 5.2.1; 5.2.2; 5.2.3 ve 5.2.4'de görülmektedir.



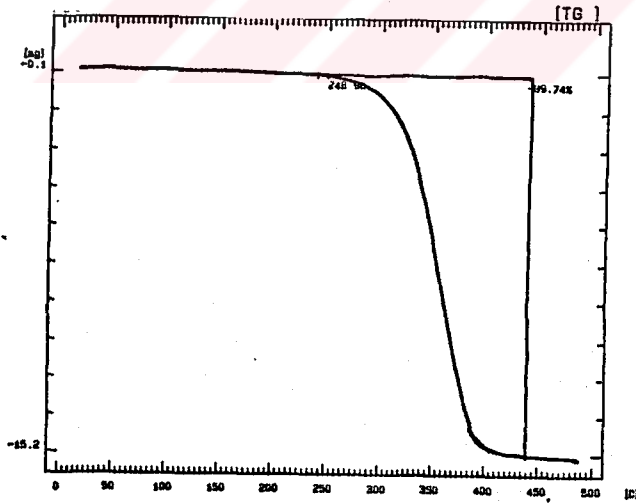
Şekil 5.2.1. Polifenasilmetakrilat'ın DSC kromatogramı



Şekil 5.2.2. Polifenasilmetakrilat'ın TG kromatogramı



Şekil 5.2.3. Stiren-fenasilmetakrilat kopolimerinin DSC kromatogramı



Şekil 5.2.4. Stiren-fenasilmetakrilat kopolimerinin TG kromatogramı



### 5.3. Fenasil Metakrilat'ın Yoğunluğunun Tayini

Hacmi belli olan bir piknometrenin içerisine vakum destilasyonu ile elde edilen monomer konuldu. Sıcaklığı 20°C olan su banyosu içinde 20 dakika bekletildi. Daha sonra piknometrenin hacminin seviyesi kontrol edildi ve tartıldı. Aşağıdaki eşitlik yardımı ile monomerin yoğunluğu hesaplandı.

$$\text{Yoğunluk} = \left( d_{20^{\circ}}^{20^{\circ}} \right) = \frac{\text{Sıvının } 20^{\circ}\text{C'deki ağırlığı}}{\text{Aynı hacimdeki suyun } 20^{\circ}\text{C'deki ağırlığı}} = \frac{w_{\text{Sıvı}}^{20^{\circ}}}{w_{\text{Su}}^{20^{\circ}}}$$

Daha sonra bulunan yoğunluk suyun 20°C'deki yoğunluğu olan 0.9982 gr/cm<sup>3</sup> değeri ile çarpıldı. Buna göre;

$$\text{Boş piknometrenin hacmi (V, ml)} = 0.579 \text{ (Aynı hacimdeki suyun } 20^{\circ}\text{C'deki ağırlığı)}$$

$$\text{Monomer ile dolu piknometrenin ağırlığı (m, gr)} = 0.655$$

$$d \text{ (gr/ml)} = 1.1313 \text{ gr/cm}^3$$

$$d \text{ (gr/ml)} = 1.1313 \times 0.9982 = 1.1293 \text{ gr/cm}^3$$

### 5.4. Fenasil Metakrilat'ın Kırma İndisinin Hesaplanması

Sentezlenen fenasil metakrilat (PAMA)'ın kırma indisi refraktometreden  $n_D^{20^{\circ}} = 1.5060$  olarak okundu.

## 5.5. Fenasil Metakrilat (PAMA)'ın Molar Kırma İndisinin Hesaplanması

Lorenz ve Lorentz formülöyle molar kırma indisi bulundu.

A. Lorenz ve Lorentz formülü:

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

olarak verilir. Burada;

$n$  = Kırma indisi

$d$  = Yoğunluk (aynı sıcaklıkta)

$M$  = Molekül ağırlığı'dır.

Fenasilmetakrilat için  $M = 204$  gr/mol ve  $n_D = 1.5060$  olarak alındığında;

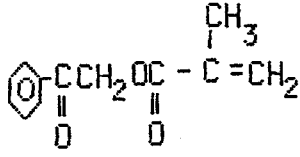
$$[R_L]_D = \frac{(n_D^2 - 1)}{(n_D^2 + 2)} \cdot \frac{M}{d}$$

$$[R_L]_D = \frac{((1.5060)^2 - 1)}{((1.5060)^2 + 2)} \cdot \frac{204}{1.1293}$$

$$[R_L]_D = \frac{2.268 - 1}{2.268 + 2} \cdot \frac{204}{1.1293} = \frac{1.268}{4.268} \cdot \frac{204}{1.1293} = \frac{258.672}{4.820} = 53.666$$

bulunur.

B. Molar kırma indisi, atom ve yapı sabitlerinin ve bağ kırıcılıklarının toplamı ile bulunabilir. Hesaplanan ve gözlenen (yani ölçülen yoğunluk ve kırma indisinden bulunan) molar kırma indisi değerlerinin uyuşması, molar kırma indisinin hesaplandığı yapı formülünün doğruluğunu gösterir.



$$[R_L]_D = \text{Benzen} + 2 (\text{C} = \text{O}) + 7 (\text{C} - \text{H}) + 1 (\text{C} - \text{O} - \text{C}) + 1 (\text{C} = \text{C})$$

$$[R_L]_D = 25.36 + 2 (4.60) + 7 (1.676) + 1 (1.54) + 1 (5.87)$$

$$[R_L]_D = 25.36 + 9.20 + 11.732 + 1.54 + 5.87$$

$$[R_L]_D = 53.7020$$

Molar kırma indisi, Lorenz ve Lorentz formülü ile  $[R_L]_D = 53.666$ , Atom ve yapı sabitleri ile bağ kırma indisleri kullanıldığında hesapla  $[R_L]_D = 53.7020$  bulundu.

## 5.6. PPAMA ve Poli (PAMA-Co-St)'nin Yüzdürme Yöntemi İle Yoğunluklarının Tayini

Farklı yoğunluklardaki cam boncuklar formik asit ortamına ( $d = 1.22 \text{ gr/cm}^3$ ) daldırıldı. Bunların bir kısmı dipte çöktü bir kısmı da yüzeyde kaldı. Toz haline getirilen bir miktar polimer, formik asit ortamına bırakılıp karıştırıldı. Polimerin formik asitte yüzdüğü görüldü. Yoğunluğu formik asitten daha küçük olan etil alkolden ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $d = 0.7982 \text{ gr/cm}^3$ ), formik asit üzerine bir büret vasıtasıyla damla damla ilave edildi ve bir yandan da karıştırıldı. Bu arada boncukların karışım içerisindeki konumları da değişti. Boncukların bir kısmı yüzeyde, bir kısmı ortalarda ve bir kısmının da dipte kaldığı gözlemlendi. PPAMA tanecikleri  $d = 1.099 \text{ gr/cm}^3$  yoğunluklu cam boncukla ortalarda asılı kaldığı görüldü. Polimerin yoğunluğu bu boncuğun yoğunluğuna eşit alındı.

Aynı yöntemle kopolimerin yoğunluğu da bulundu. Sonuçlar Tablo 5.6.1.'de verildi. Hesaplamalar Ek 1'de gösterilmiştir.

**Tablo 5.6.1.** PPAMA ve Poli (PAMA -Co-St)'nin Yoğunlukları

Polimer	d (gr/cm <sup>3</sup> )
PPAMA	1.100
Poli (PAMA Co St)	1.094

## 5.7. Polifenasil Metakrilat (PPAMA) ve Fenasil Metakrilat - Stiren Kopolimeri [Poli (PAMA-Co-St)]'nin Çözünürlük Parametrelerinin Hesaplanması

### 5.7.1. Titrasyon yöntemiyle çözünürlük parametrelerinin tayini

Polimerin çözünürlük parametresi tayin edilirken, çözünürlük parametrelerinden biri büyük, diğeri küçük olan çöktürücüler kullanıldı. Çözücü olarak homopolimer için CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Diklormetan), kopolimer için Dioksan ve çöktürücü olarak (n-Heptan) n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> ile C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (Etil alkol) kullanıldı.

Polimerin çözünürlük parametresinin alt ve üst sınırları bulunurken aşağıdaki formülden yararlanıldı.

$$\delta_{\text{Karışım}} = \frac{\delta_{\text{çözücü}} \cdot V_1 \cdot X_1 + \delta_{\text{çöktürücü}} \cdot V_2 \cdot X_2}{V_1 \cdot X_1 + V_2 \cdot X_2} \quad (\text{Allen ald Wilson, 1960; Beret and Parasnitz, 1975})$$

Burada;

$\delta_{\text{karışım}}$  = Karışımın çözünürlük parametresi

$\delta_{\text{çözücü}}$  = Çözücünün çözünürlük parametresi

$\delta_{\text{çöktürücü}}$  = Çöktürücünün çözünürlük parametresi

$V_1, V_2$  = Sırasıyla çözücü ve çöktürücünün molar hacimleri

$X_1, X_2$  = Sırasıyla çözücü ve çöktürücünün mol kesirleri

Çözünürlük parametresinin üst sınırlarını bulmak için çöktürücü olarak etil alkol ( $C_2H_5OH$ ,  $\delta = 12.7 \text{ (Cal/cm}^3)^{1/2}$ ), alt sınırını bulmak için n-Heptan ( $n-C_7H_{16}$ ,  $\delta = 7.4 \text{ (Cal/cm}^3)^{1/2}$ ) kullanıldı.

Polimerin çözünürlük parametresi;

$$\delta_{\text{polimer}} = \frac{\delta_{\text{Karışım alt sınır polimer}} + \delta_{\text{Karışım üst sınır polimer}}}{2}$$

formülü yardımıyla hesaplandı (Mc Caffery, 1970).

Bu amaçla 0.0013 gr. PPAMA 1.9395 gr  $CH_2Cl_2$ 'de çözüldü ve bulanıklık gözleninceye kadar karıştırılarak damla damla etilalkol ilave edildi. Bulanıklık görüldüğünde 0.7447 gr. etil alkolün ilave edildiği anlaşıldı. Aynı şekilde 0.0020 gr. PPAMA 2.0848 gr  $CH_2Cl_2$ 'de çözüldü ve bulanıklık gözleninceye kadar karıştırılarak damla damla n-Heptan ilavesine devam edildi. Bulanıklık görüldüğünde 0.5234 gr n-heptan ilave edildiği anlaşıldı. Yukarıdaki denklem ve Tablo 5.7.1.'deki verilerden  $\delta_{\text{Karışım alt sınır}} = 8.95 \text{ (Cal/cm}^3)^{1/2}$  ve  $\delta_{\text{Karışım üst sınır}} = 10.87 \text{ (Cal/cm}^3)^{1/2}$  olarak bulundu. Bulunan bu değerlerin ortalaması PPAMA'nın çözünürlük parametresi olarak alındı, yani  $\delta_{\text{Polimer}} = 9.9 \text{ (Cal/cm}^3)^{1/2}$ . Detaylı hesaplamalar Ek 2'dedir.

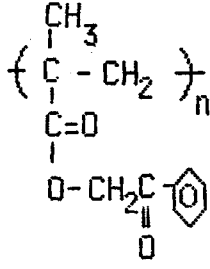
**Tablo 5.7.1.1.** Etilalkol, Diklorometan ve n-heptan'ın Çözünürlük parametreleri ve Yoğunlukları

Madde	$\delta$ (Cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	d (gr/cm <sup>3</sup> )
Etil Alkol	12.7	0.7893
Diklormetan	9.7	1.3200
n-Heptan	7.4	0.6837
Dioksan	10.0	1.0337

Yine aynı şekilde 0.0024 gr Poli (PAMA-Co-St) 1.0818 gr dioksanda çözüldü ve bulanıklık gözleninceye kadar karıştırılarak damla damla etilalkol ilave edildi. Bulanıklık gözleninceye kadar 0.7553 gr etilalkol ilave edildiği görüldü. Aynı şekilde 0.0039 gr Poli (PAMA-Co-St) 1.2870 gr Dioksan'da çözüldü ve bulanıklık gözleninceye kadar karıştırılarak damla damla n-heptan ilave edildi. Bulanıklık gözleninceye kadar 0.4243 gr n-Heptan ilave edildiği görüldü. Yukarıdaki denklem ve Tablodaki verilerden yararlanılarak  $\delta_{\text{Karışım alt sınıır}} = 9.14$  (Cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> ve  $\delta_{\text{Karışım üst sınıır}} = 11.3$  (Cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> bulundu. Bulunan bu değerlerin ortalaması Poli (PAMA-Co-St)'nin çözünürlük parametresi olarak alındı.  $\delta_{\text{Polimer}} = 10.2$  (Cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>.

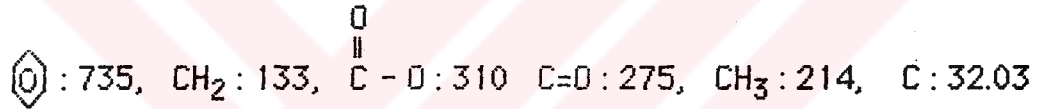
### 5.7.2. Small formülü ile çözünürlük parametrelerinin tayini

Yapıyı meydana getiren atom, grup ve yapısal değerlerin molar çekim sabitleri kullanılarak Polifenasil Metakrilat'ın çözünürlük parametresi hesaplandı:



Yapısal formülü yukarıda verilen polimerde,

1 tane fenil grubu, 2 tane CH<sub>2</sub> grubu, 1 tane  $\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O}$  grubu, 1 tane C=O grubu, 1 tane CH<sub>3</sub> grubu ve 1 tane C atomu vardır. Bu değerlere ait çekim kuvvetleri aşağıda verilmiştir:



Molar çekim kuvvetleri toplamı  $\Sigma G$ , maddenin yoğunluğu  $d$  ve molekül ağırlığı  $M$  göz önüne alındığında polimerin çözünürlük parametresi  $\delta$ ,

$\delta = d.\Sigma G / M$  şeklindeki Small bağıntısından hesaplanabilir.

$$\Sigma G = 735 + 2.(133) + 310 + 275 + 214 + 32.03 = 1832.03$$

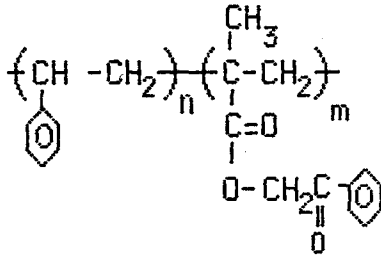
$$d = 1.10 \text{ gr/cm}^3$$

$$M = 204 \text{ gr/mol}$$

olarak alındığında Polifenasil Metakrilat'ın çözünürlük parametresi;

$$\delta = d.\Sigma G / M = 1.100 * 1832.03 / 204 = 9.878 \text{ (Cal/cm}^3\text{)}^{1/2} \text{ bulunur.}$$

Fenasil metakrilat - Stiren kopolimerinin çözünürlük parametresi aynı şekilde hesaplandı.



Yapısal formülü yukarıda verilen polimerde,

2 tane fenil grubu, 3 tane CH<sub>2</sub> grubu, 1 tane  $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O}$  grubu, 1 tane C=O grubu, 1 tane CH<sub>3</sub> grubu, 1 tane CH grubu ve 1 tane C atomu vardır.

Daha önceki çekim kuvvetleri yanında CH : 85 alındığında;

$$\Sigma G = 2 (735) + 3 (133) + 310 + 275 + 214 + 85 + 32.03 = 2785.03$$

bulunur.

$$d = 1.094 \text{ gr/cm}^3$$

$$M = 308 \text{ gr/mol}$$

olarak alındığında Fenasil Metakrilat - Stiren kopolimerinin çözünürlük parametresi;

$$\delta = d \cdot \Sigma G / M = 1.094 * 2785.03 / 308 = 9.892 (\text{Cal/cm}^3)^{1/2}$$

bulunur.



### 5.8. Polimerlerin Limit Viskozite Sayılarının Bulunması

Polimerlerin limit viskozite sayılarının bulunmasında aşağıdaki işlemler yapıldı.

a. Ubbelohde viskozimetresi, sıcaklığı termostatla 25°C'ye ayarlanmış su banyosu içine yerleştirildi.

b. Homo ve kopolimer için çözücü olarak kullanılan saf metilenklorür ve Dioksan'ın viskozimetrede akış süreleri ( $t_0$ ) kronometreyle tespit edildi.

c. Limit viskozite sayısı tayin edilecek polimerler konsantrasyonları en fazla 1 gr/100 ml (deneylerde 0.017 gr polimer + 20 ml çözücü şeklinde) olacak şekilde çözücülerde çözüldü.

d. Polimer çözeltileri viskozimetreye konarak kronometreden akış süreleri ( $t$ ) tespit edildi.

e. Viskozimetrede bulunan polimer çözeltisi üzerine çözücülerini ilave edilerek dört ayrı konsantrasyonda daha polimer çözeltilerinin akış süreleri tespit edildi.

f.  $(t - t_0) / t_0$  değerleri hesaplanarak spesifik viskozite ( $\eta_{sp}$ ) ve ( $\eta_{sp}/C$ ) değerleri bulundu.

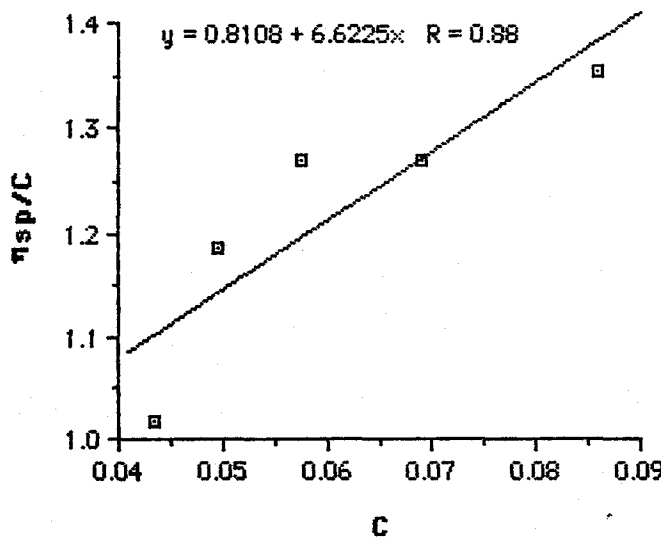
g.  $(C; \eta_{sp}/C)$  değerleri grafiğe alınıp sıfır konsantrasyonuna ekstrapole edilerek doğrunun ordinatı kestiği noktadan  $[\eta]$  değerleri okundu.

### 5.8.1. Polifenasil Metakrilat (PPAMA)'nın limit viskozite sayısının bulunması

Yukarıda anlatıldığı şekilde homopolimer için farklı polimer konsantrasyonlarında gözlenen  $t_0$ ,  $\eta_{sp}/C$  ve  $C$  değerleri Tablo 5.8.1.1.'de görülmüyor. Bu değerlerden ( $C$ ;  $\eta_{sp}/C$ ) grafiği çizilerek (Şekil 5.8.1.1.)'de elde edilen doğrunun ordinatı kestiği noktadan limit viskozite sayısı  $[\eta] = 0.8108$  olarak bulundu.

**Tablo 5.8.1.1.** PPAMA'nın 25°C'deki  $CH_2Cl_2$ 'de Akış Süresinin Derişimle Değişimi.

Polimer Çözeltisi Hacmi, V (ml)	C (gr/desilitre)	$t_{ort}$ (sn)	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}/C$	$\eta$
20	0.0850	78	1.1430	1.3440	
25	0.0680	76	0.8570	1.2600	
30	0.0567	75	0.7140	1.2590	0.8108
35	0.0486	74	0.5710	1.1750	
40	0.0425	73	0.4280	1.0080	



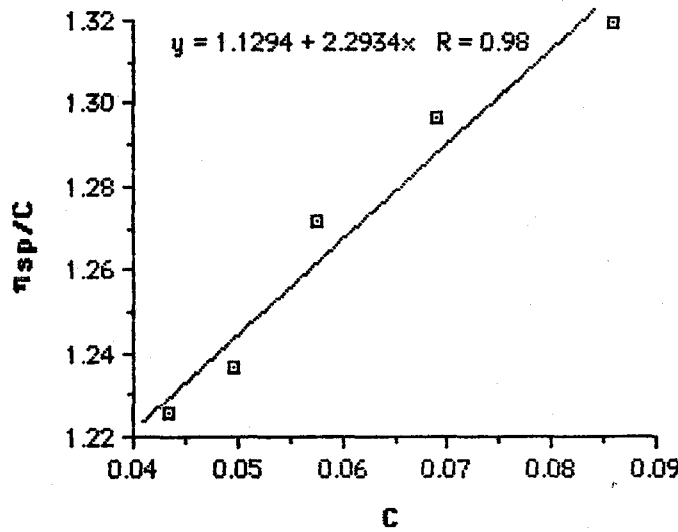
**Şekil 5.8.1.1.** PPAMA'nın  $\eta_{sp}/C$ ; C grafiği

### 5.8.2. Poli (PAMA-Co-St)'nin limit viskozite sayısının bulunması

Homopolimer için yapılan işlemler kopolimer için tekrar edildiğinden farklı polimer derişimleri için gözlenen akma süreleri Tablo 5.8.2.1.'de görülmektedir. Limit viskozite sayısının tayini için ( $C; \eta_{sp}/C$ ) grafiğı çizildiğinde (Şekil 5.8.2.1.) limit viskozite sayısı  $[\eta] = 1.1294$  bulundu.

**Tablo 5.8.2.1.** Poli (PAMA-Co-St)'nin 25°C'de Dioksanda Akış Süresinin Derişimle Değişimi

Polimer Çözeltisi Hacmi, V (ml)	C (gr/desilitre)	$t_{ort}$ (sn)	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}/C$	$\eta$
20	0.0850	278	1.1200	1.3170	
25	0.0680	272	0.8800	1.2940	
30	0.0567	268	0.7200	1.2690	1.1294
35	0.0486	265	0.6000	1.2340	
40	0.0425	263	0.5200	1.2230	

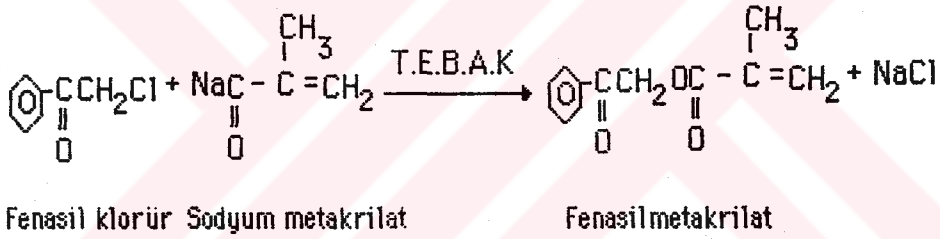


**Şekil 5.8.2.1.** Poli (PAMA Co St)'nin  $\eta_{sp}/C; C$  Grafiğı

## 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

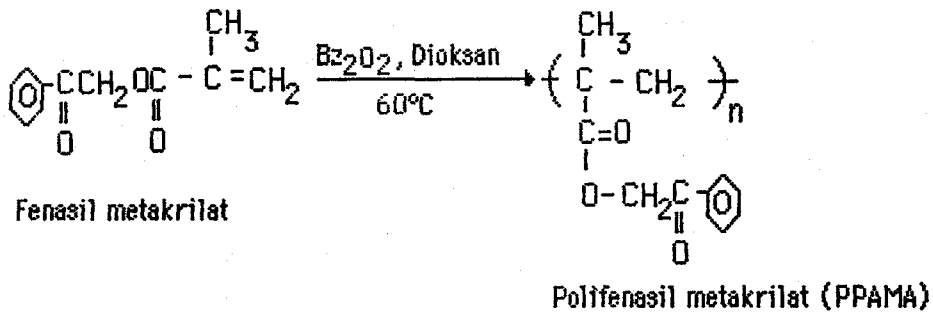
Geniş bir uygulama alanı olan akrilatların homo ve kopolimerleri üzerinde son yıllarda oldukça fazla çalışma yapılmaktadır. Monomerlerin üzerlerine yeni fonksiyonel grup bağlanarak polimerlerin uygulama alanları değiştirilmektedir. Bu nedenle biz bu çalışmada keton grubuna sahip olan yeni bir monomer ve bu monomerin homo ve kopolimerlerini elde etmeye çalıştık. Monomer ve polimerlerin elde edilmesine ait reaksiyon mekanizmaları toplu olarak aşağıdaki şekilde görülebilir.

Monomerin eldesi:

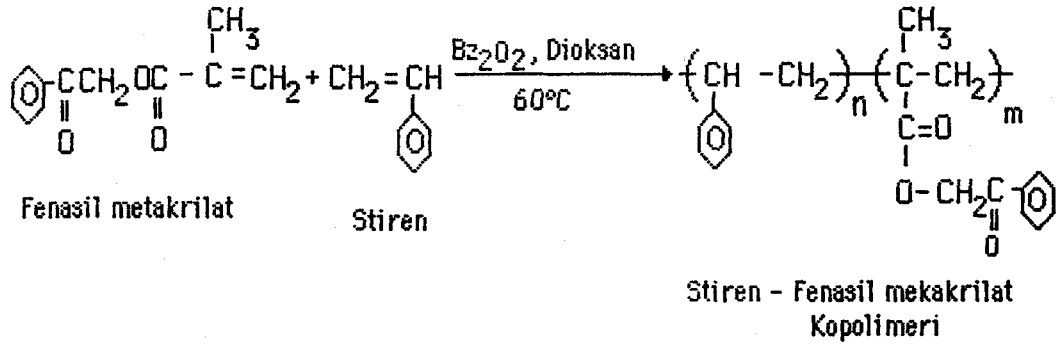


T.E.B.A.K. : Trietilbenzil amonyum klorür

Homopolimerin eldesi:



Kopolimer eldesi:



Materyal ve metod kısmında görüldüğü gibi benzen, bir Lewis asidi olan susuz  $\text{AlCl}_3$  katalizörlüğünde klorasetilklorür ile açillenerek fenasilklorür elde edildi. Metakrilik asidin sodyum tuzu hazırlanarak, fenasilklorürün bu sodyum metakrilat tuzu ile trietilbezilamonyum klorür katalizörlüğünde tepkimeye girmesiyle fenasil metakrilat elde edildi. Elde edilen fenasilklorür, monomer, homo ve kopolimerlerin yapılarını aydınlatmak için IR ve  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları alındı. Bu spektrumlara ilave olarak ayrıca fenasilmetakrilat'ın  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu da alındı.

Fenasilklorür ( $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C} \\ || \\ \text{O} \end{array} \text{CCH}_2\text{Cl}$ )'ün IR spektrumunda;  $3040 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik aromatik C - H gerilme titreşimini,  $2920$  ve  $2800 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen iki pik ise alifatik C - H gerilme titreşimini göstermektedir.  $1680 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik aril C = O'e ait gerilme titreşimi olup,  $1600$  ve  $1570 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen iki pik ise aromatik C = C gerilme titreşimine aittir.  $1430$  ve  $1390 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimini,  $1200 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik aromatik C - H düzlem içi eğilme titreşimini,  $730 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik ise aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimini göstermektedir.  $660 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik C - Cl bağı gerilme titreşimidir.

Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 4.6 ppm (2H, S)'deki pik klormetil ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ) protonları; 7.2-7.9 ppm'deki multipler pikler fenil grubuna ait beş protonun rezonans piklerini göstermektedir (7.2-7.6 ppm arasında fenil grubunun meta ve para protonları multipler rezonans pikleri, 7.6-7.9 ppm arasında fenil grubunun orto protonları, dubletin dubleti pikini vermiştir. Orto etkileşme 8 Hz, meta etkileşme 2 Hz'dir).

Fenasilmetakrilat ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(=O)-CH}_2\text{-C(=O)-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ )'nin IR spektrumunda; 3040

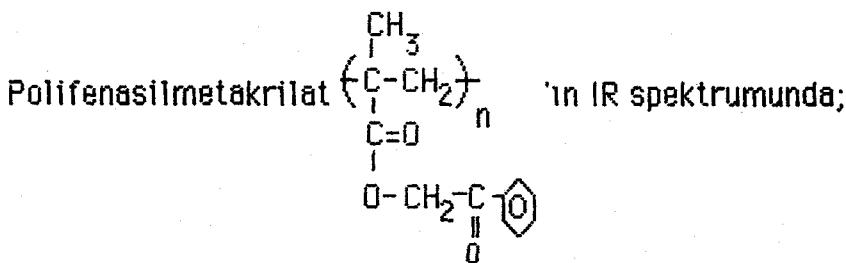
$\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik aromatik C - H gerilme titreşimini, 2930 ve 2840  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler ise alifatik C - H gerilme titreşimini göstermektedir. 2740 ve 2960  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler alifatik C - H gerilmesine ( $\text{CH}_2$  için), 1950  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise aromatik C - H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve bileşik tonlarına aittir. 1730  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik çift karbonil pikinden biri olup, ester grubu C = O gerilmesini, 1690  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise aromatik halkaya komşu C=O gerilmesini göstermektedir. 1630  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik olefinik ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ) çift bağ gerilme titreşimine aittir.

1600 ve 1580  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler aromatik C = C gerilme titreşimidir. 1430 ve 1360  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimini ( $\text{CH}_2$  için), 1250  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise ( $\text{CH}_3$  için) alifatik C - H eğilme titreşimini göstermektedir. 1170  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik C - O - C asimetrik gerilme titreşimine, 1110  $\text{cm}^{-1}$ 'deki ise C - O - C simetrik gerilme titreşimine aittir. 1080 ve 1030  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler aromatik C - H düzlem içi eğilme titreşimini, 960 ve 840  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler alifatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimini, 740, 680 ve 620  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler ise aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimini göstermektedir. Bu bilgiler bileşikteki fonksiyonel grupların yerini ve yapısını doğrulamaktadır.

Fenasilmetakrilat'ın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 1.9 ppm'de kimyasal kayma değerini gördüğümüz pik çift bağa bağlı metil protonları singlet pik; 5.4 ppm'de  $\text{CH}_2\text{O}$  grubunun protonları (metilen protonları)'na ait singlet pik;  $=\text{CH}_2$  olefin protonları 5.6 ve 6.2 ppm'de iki singlet pik vermiştir. Bu band, olefinik eşdeğer protonların magnet-ekivalent olmadığını göstermektedir. 7.2-7.6 ppm arasında fenil grubunun meta ve para protonları multipllet pik; 7.6-7.9 ppm arasında ise orto protonları dublet pik vermiştir.

Fenasilmetakrilat'ın  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda 19 ppm'de metil grubu karbonunun piki; 66 ppm'de  $\text{CH}_2\text{O}$  grubuna ait karbonun piki; 126-136 ppm'de ise olefinik ( $=\text{CH}_2$ ) karbonu ve fenil grubunun karbonlarının pikleri görülmektedir. 168 ppm'de ester grubunun karbonunun piki, 193 ppm'de fenil halkasına bitişik olan keton grubuna ait olan karbonun piki görülmektedir. 118 ve 150 ppm'deki pikler, monomerin polimerizasyonunu ölçmek için ortama konan hidrokinona ait olup, 118 ppm'deki pik hidrokinonun orto ve para karbonlarına ait, 150 ppm'deki pik ise diğer dört karbona aittir.

Monomerden polimerin elde edilip edilmediğini anlamak için homo ve kopolimerlerin ayrı ayrı IR ve  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları alınıp değerlendirildi.



$3040\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik aromatik C - H gerilme titreşimini,  $2940$  ve  $2810\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik ise alifatik C - H gerilme titreşimini göstermektedir.  $2740$  ve  $2690\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik alifatik C - H gerilmesi

(CH<sub>2</sub> için)'dir. 1960 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik aromatik C - H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve bileşik tonlarına aittir. 1720 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik ester grubuna ait C = O gerilme titreşimini, 1690 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik ise aromatik halkaya bitişik C = O gerilme titreşimini göstermektedir. 1600 ve 1580 cm<sup>-1</sup>'de görülen iki pik aromatik C = C gerilme titreşimidir. 1420 ve 1350 cm<sup>-1</sup>'deki pikler alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimini (CH<sub>2</sub> için), 1280 cm<sup>-1</sup>'deki pik ise (CH<sub>3</sub> için) alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimini göstermektedir. 1210 cm<sup>-1</sup>'deki pik C-O-C asimetric gerilme titreşimine, 1120 cm<sup>-1</sup>'deki ise C - O - C simetric gerilme titreşimine aittir. 1070 ve 1030 cm<sup>-1</sup>'deki pikler aromatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi, 950 ve 840 cm<sup>-1</sup>'deki pikler alifatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi, 730, 650 ve 620 cm<sup>-1</sup>'deki pikler ise aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimleridir.

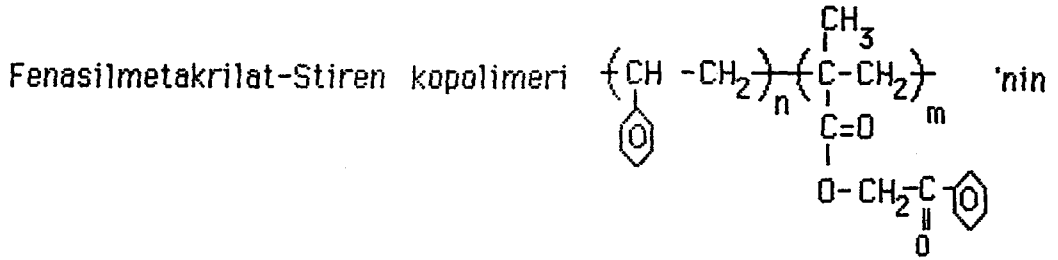
Polimerin IR spektrumunda monomerinin IR spektrumunda bulunan

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$$

1630 cm<sup>-1</sup>'deki çift bağına ait pikin kaybolduğu görülmektedir. Bu da polimerleşmenin olduğunun açık bir göstergesidir.

Polifenasilmetakrilat'ın <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda; 1.0-1.4 ppm'de metil grubuna ait protonların piki, 1.8-2.4 ppm'de zincirdeki metilen grubuna ait protonların pikleri görülmektedir. 5.2-5.7 ppm'deki pikler yan zincirdeki metilen protonlarının, 7.2-8.0 ppm'deki pikler ise aromatik protonların pikleridir.





IR spektrumunda; 3000 ve 3030  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler aromatik C - H gerilme titreşimini göstermektedir. Bu değerler yapıda bulunan iki fenil grubuna aittir. Homopolimerde bir fenil grubu vardır ve bir piki görülmektedir. Kopolimerde iki fenil grubuna ait farklılık görülmektedir. 2880 ve 2790  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikler alifatik C - H gerilme titreşimlerine, 2730 ve 2680  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikler ise alifatik C - H gerilme titreşimlerine ( $\text{CH}_2\text{O}$  için) aittir. 1950  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşiminin katlı ve birleşik tonlarını göstermektedir. 1720  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ester grubu C = O gerilmesine, 1680  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise aril C = O gerilmesine ait çift karbonil pikleridir. 1600 ve 1570  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikler aromatik C = C gerilme titreşimine aittir. 1430 ve 1350  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi ( $\text{CH}_2$  için) 1250  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi ( $\text{CH}_3$  için)'dir. 1160  $\text{cm}^{-1}$ 'de C - O - C asimetrik gerilme titreşimi, 1110  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise C - O - C simetrik gerilme titreşimine ait pikler görülmektedir. 1080 ve 1030  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler aromatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi, 960 ve 830  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler alifatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimini, 730, 660 ve 620  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler ise aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimleridir.

Fenasilmetakrilat-Stiren kopolimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 0.4-0.9 ppm'de metil grubu protonlarının piki, 1.6-3.0 ppm'de ana zincirdeki metilen ve metin grubu protonlarının pikleri, 4.0-8.0 ppm'de yan

zincirdeki  $\text{CH}_2\text{O}$  grubu protonlarının piki; 6.6-8.0 ppm'de ise aromatik protonların pikleri görülmektedir. Bu bilgiler hem homo hem de kopolimerin oluştuğunu göstermektedir.

Elde edilen homo ve kopolimerlerin yoğunlukları ( $d$ ), çözünürlük parametreleri ( $\delta$ ), limit viskozite  $[\eta]$ , camı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) ve bozunma sıcaklıkları gibi bazı fiziksel özellikleri tayin edildi.

Monomer olarak sentezlenen fenasilmetakrilat'ın yoğunluğu piknometre ile  $d = 1.1293 \text{ gr/cm}^3$  olarak bulundu. Bu monomerdan hazırlanan polifenasilmetakrilat'ın yoğunluğu yüzdürme yöntemiyle  $d=1.1000 \text{ gr/cm}^3$ ; monomerin stiren ile hazırlanan kopolimerinin ise  $d=1.0940 \text{ gr/cm}^3$  olarak bulundu.

Fenasilmetakrilat monomerinin kırma indisi reflaktometreden  $n_D^{20}=1.5060$  olarak okundu. Monomerin molar kırma indisi Lorentz ve Lorentz bağıntısından  $[R_L]_D = 53.6660$ , atom ve yapı sabitlerinden ise  $[R_L]_D = 53.7020$  olarak bulunmuştur. Lorentz ve Lorentz bağıntısında  $d$  yerine kullanılan yoğunluk değeri, monomerin deneysel olarak bulunan yoğunluk değeridir. Her iki molar kırma değeri birbirine çok yakın olduğundan monomer için bulunan yoğunluk değerinin doğru olduğunu göstermektedir. Bu monomerdan elde edilen homopolimerin yoğunluğu beklenenden düşük çıkmıştır. Polimerin yoğunluğunun, monomerinin yoğunluğundan büyük olması beklenir. Bunun nedeni ya yanlış ölçüm veya yoğunluk tayininde kullanılan yöntemlerin farklı olmasında aranabilir. Elimizde fazla miktarda polimer kalmadığından deneyi tekrar etme imkanı olmamıştır.

Çözücü-çöktürücü çiftleri kullanılarak hem homopolimerin hem de kopolimerin çözünürlük parametreleri  $\delta$  bulundu. Bulunan  $\delta$  değerleri

homopolimer için  $9.91 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$  ve kopolimer için  $10.20 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ 'dir. Bu değerlerin doğruluğu polimeri meydana getiren atom, grup ve yapısal değerlerin molar çekim sabitleri kullanılarak bulunan değerlerle karşılaştırılarak yapılabilir (Small, 1953). Bir bileşik için atom, grup ve yapısal değerlerin molar çekim kuvvetleri toplamı ( $\Sigma G$ ), yoğunluk ( $d$ ) ve molekül ağırlığı ( $M$ ) gözönüne alındığında çözünürlük parametresi  $\delta = \frac{d \cdot \Sigma G}{M}$  bağıntısı yardımıyla bulunabilir. Molar çekim kuvvetleri, yoğunluk ve molekül ağırlığı değerleri gözönüne alındığında polifenasilmetakrilat için çözünürlük parametresi  $\delta = 9.88 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$  ve Poli (PAMA-Co-St) için  $\delta = 9.89 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$  olarak bulunmuştur ki deneysel ve teorik değerlerin birbirleriyle uyum halinde olduğu görülmektedir. Polimeri çözen çözücüler gözönüne alındığında polifenasil metakrilat diklormetanda, Fenasilmetakrilat-Stiren kopolimeri ise Dioksan'da iyi çözünmektedir. Dioksan ve Dioksan'ın çözünürlük parametreleri sırasıyla 9.7 ve 9.9  $\text{(cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$  'dir. Polimeri çözen çözücülerin çözünürlük parametreleri gözönüne alındığında bulunan çözünürlük parametrelerinin doğruluğu bir kez daha anlaşılabilir.

Elde edilen homo ve kopolimerlerin limit viskozite sayıları sırasıyla 0.8108 dl/gr ve 1.1294 dl/gr olarak bulundu.

Polifenasil metakrilat ve fenasil metakrilat-stiren kopolimerinin camı geçiş sıcaklıkları DSC eğrilerinden sırasıyla  $105.5^\circ\text{C}$  ve  $104^\circ\text{C}$  olarak bulundu. Bu değerlerin doğru olup olmadığını araştırmak için elde edilen polimerin yapısına benzer diğer polimerleri gözönüne aldığımızda

homopolimer için polimetilmetakrilat (PMMA),  $\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right)_n$  ve kopolimer

durumunda da PMMA yanında polistiren (PS),  $\left( \text{CH}_2 = \underset{\text{O}}{\text{C}_6\text{H}_4} \text{CH} \right)_n$  düşünülebilir.

PMMA'ın camısı geçiş sıcaklığı 105°C, PS için ise 103°C'dir. Ayrıca

$-\text{CH}_2 = \underset{\text{R}}{\text{CH}}-$  yapısına sahip olan polimerlerde - R grubunun temel

molekülünün oluşturduğu polimerin - R grubuna göre Tg'ye katkısı 100°C civarındadır (Bağda, 1974). Bu bilgilerin ışığında polifenasilmetakrilat ve poli (PAMA-Co-St)'nin camısı geçiş sıcaklıklarının birbirine yakın olması beklenebilir. Sonuçlar da bu doğrultudadır.

Polimerlerin ısıya karşı dirençlerinin bir ölçüsü olarak termal bozunma sıcaklığı gözönüne alınabilir. Termal bozunma ile polimer özelliklerini kaybeder. Örneğin polimer izolasyon maddesi olarak kullanıldığında izolasyon etkisi azalabilir. Genel olarak polimerin üst kullanma sıcaklığı olarak bozunma sıcaklığı alınır. Bu sıcaklık polimerin içinde bulunduğu çevre ile de değişir. Bu amaçla termal gravimetrik analiz deneyleri yapılır.

Polifenasil metakrilat'ın TG eğrisinden ısıtılmakla bozunmanın 207°C'de başlayıp 433°C'de son bulduğunu; bu arada % 99.73 oranında kütle kaybının olduğu görülmektedir. Poli (PAMA-Co-St)'in TG eğrisinden bozunma sıcaklığının 248.9°C'de başlayıp 440°C'de son bulduğunu, yapısında meydana gelen kütle kaybının da % 99.74 oranında olduğunu görmekteyiz. Buradan, kopolimerin daha yüksek sıcaklıkta bozunmaya başladığını fakat bozunmanın sona erdiği sıcaklıkların her ikisinde de birbirine yakın olduğunu ve kütle kaybı oranlarının da aynı olduğunu söyleyebiliriz.

## 7. EKLER

EK 1. PPAMA'nın yoğunluğunun yüzdürme yöntemiyle tayininde kullanılan organik maddeler ve harcanan miktarlar ve yoğunlukları aşağıda verilmiştir.

Organik Madde	Harcanan Hacim (V, ml)	d (gr/cm <sup>3</sup> )
Formik Asit	7.0	1.22
Etil Alkol	2.7	0.79

$$d_{\text{Karışım}} = \frac{d_{\text{Formik asit}} \cdot V_{\text{Formik asit}} + d_{\text{Etil Alkol}} \cdot V_{\text{Etil Alkol}}}{V_{\text{Formik asit}} + V_{\text{Etil Alkol}}}$$

$$d_{\text{Karışım}} = \frac{1.22 \times 7 + 0.79 \times 2.7}{7 + 2.7} = \frac{8.54 + 2.133}{9.7} = \frac{10.673}{9.7} = 1.100$$

$$d_{\text{Karışım}} = d_{\text{PPAMA}} = 1.100 \text{ gr/cm}^3$$

Poli (PAMA Co St)'in yoğunluğunun yüzdürme yöntemiyle tayininde kullanılan organik maddeler, harcanan miktarlar ve yoğunlukları aşağıda verilmiştir.

Organik Madde	Harcanan Hacim (V, ml)	d (gr/cm <sup>3</sup> )
Formik Asit	7.0	1.22
Etil Alkol	2.9	0.79

$$d_{\text{Karışım}} = \frac{1.22 \times 7 + 0.79 \times 2.9}{7 + 2.9} = \frac{8.54 + 2.291}{9.9} = \frac{10.831}{9.9} = 1.094$$

$$d_{\text{Karışım}} = d_{\text{Poli (PAMA-Co-St)}} = 1.094 \text{ gr/cm}^3$$

## EK 2. PPAMA'ın çözünürlük parametresi alt sınırının tayin edilmesi

Diklormetan ve n-Heptan'ın molar hacimleri ve mol kesirlerinin hesaplanması:

$$n_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 2.0848 / 85 = 0.02453 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Heptan}} = 0.5234 / 100 = 0.005234 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Toplam}} = 0.02979 \text{ mol}$$

$$V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 85 / 1.3200 = 64.3939 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{Heptan}} = 100 / 0.6837 = 146.262 \text{ cm}^3$$

$$X_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = n_1 / n_T = 0.02453 / 0.02976 = 0.8243$$

$$X_{\text{Heptan}} = n_2 / n_T = 0.005234 / 0.02976 = 0.1757$$

$$\delta_{\text{Karışım alt sınır}} = \frac{\delta_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} \cdot X_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} \cdot V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + \delta_{\text{Heptan}} \cdot X_{\text{Heptan}} \cdot V_{\text{Heptan}}}{X_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} \cdot V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + X_{\text{Heptan}} \cdot V_{\text{Heptan}}}$$

$$\delta_{\text{Karışım alt sınır}} = \frac{9.7 \times 0.8243 \times 64.3939 + 7.4 \times 0.1757 \times 146.262}{0.8243 \times 64.3939 + 0.1757 \times 146.262}$$

$$\delta_{\text{Karışım alt sınır}} = 8.95 \text{ (Cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

PPAMA'ın çözünürlük parametresi üst sınırının tayin edilmesi:

Diklormetan ve Etilalkol'ün molar hacimleri ve mol kesirlerinin hesaplanması;

$$n_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 1.9395 / 85 = 0.02281 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Heptan}} = 0.7447 / 46 = 0.01619 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Toplam}} = 0.0390 \text{ mol}$$

$$V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 46 / 0.7893 = 58.279 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 85 / 1.3200 = 64.3939 \text{ cm}^3$$

$$X_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 0.02281 / 0.0390 = 0.5849$$

$$X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0.01619 / 0.0390 = 0.4151$$

$$\delta_{\text{Karışım üst sınır}} = \frac{9.7 \times 0.5849 \times 64.3939 + 0.4151 \times 12.7 \times 58.279}{0.5849 \times 64.3939 + 0.4151 \times 58.279}$$

$$\delta_{\text{Karışım üst sınır}} = 10.873 \text{ (Cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_{\text{Karışım polimer}} = \frac{\delta_{\text{Karışım alt sınır}} + \delta_{\text{Karışım üst sınır}}}{2} = \frac{8.95 + 10.87}{2}$$

$$\delta_{\text{Karışım polimer}} = 9.9 \text{ (Cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Poli (PAMA-Co-St)'in çözünürlük parametresinin alt sınırının tayin edilmesi:

Dioksan ve n-Heptan'ın molar hacimleri ve mol kesirlerinin hesaplanması:

$$n_{\text{Dioksan}} = 1.287 / 88 = 0.0146 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Heptan}} = 0.4243 / 100 = 0.0042 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Toplam}} = 0.00188 \text{ mol}$$

$$X_{\text{Dioksan}} = 0.0146 / 0.0188 = 0.7766$$

$$X_{\text{Heptan}} = 0.0042 / 0.0188 = 0.2234$$

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

$$V_{\text{Heptan}} = 100 / 0.6837 = 146.262 \text{ cm}^3$$

$$\delta_{\text{Karışım alt sınır}} = \frac{\delta_{\text{Dioksan}} \cdot X_{\text{Dioksan}} \cdot V_{\text{Dioksan}} + \delta_{\text{Heptan}} \cdot X_{\text{Heptan}} \cdot V_{\text{Heptan}}}{X_{\text{Dioksan}} \cdot V_{\text{Dioksan}} + X_{\text{Heptan}} \cdot V_{\text{Heptan}}}$$

$$\delta_{\text{Karışım alt sınır}} = \frac{10 \times 0.7766 \times 85.131 + 7.4 \times 0.2234 \times 146.262}{0.7766 \times 85.131 + 0.2234 \times 146.262}$$

$$\delta_{\text{Karışım alt sınır}} = 9.14 \text{ (Cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Poli (PAMA-Co-St)'in çözünürlük parametresinin üst sınırının tayin edilmesi:

Dioksan ve Etilalkol'ün molar hacimleri ve mol kesirlerinin hesaplanması;

$$n_{\text{Dioksan}} = 1.0818 / 88 = 0.0122 \text{ mol}$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0.7553 / 46 = 0.0164 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Toplam}} = 0.0286 \text{ mol}$$

$$V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 46 / 0.7893 = 58.279 \text{ cm}^3$$

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

$$X_{\text{Dioksan}} = 0.0122 / 0.0286 = 0.4266$$

$$X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0.0164 / 0.0286 = 0.5734$$

$$\delta_{\text{Karışım üst sınır}} = \frac{10 \times 85.131 \times 0.4266 + 12.7 \times 0.5734 \times 58.279}{0.4266 \times 85.131 + 0.5734 \times 58.279}$$

$$\delta_{\text{Karışım üst sınır}} = 11.3 \text{ (Cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_{\text{Karışım polimer}} = \frac{\delta_{\text{Karışım alt sınır}} + \delta_{\text{Karışım üst sınır}}}{2} = \frac{9.1 + 11.3}{2}$$

$$\delta_{\text{Karışım polimer}} = 10.2 \text{ (Cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$



**B. KAYNAKLAR**

- BAGDA, E., 1976. **Polimer Kimyası**.
- BAYSAL, B., 1981. **Polimer Kimyası**, Cilt 1, Polimerizasyon Reaksiyonları, ODTÜ Fen-Edeb. Fak. Yayın No: 33, Çağlayan Basımevi.
- CATALINA, F., PEINADO, C., MADRUGA, E.L., SASTRE, R. and MATEO, J.L., 1990. "Radical Copolymerization of 2-Acryloyl Thioxanthone With Methyl Metacrylate", **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, Vol. 28, 967-972.
- CARSWELL, T.G., HILL, D.J.T., LONDERO, D.I., O'DONNELL, J.H., POMERY, P.J. and WINZOR, C.L., 1991. "Kinetic Parameters for Polymerization of Methyl Metacrylate at 60°C", **Polymer** 1992, Vol. 33, Number 137-140.
- DHAL PRADEEP, K., RAMAKRISHNA, M.S. and BABY G.N., 1982. "Copolymerization of Glicidyl Metacrylate With Alkyl Acrylate Monomers", **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, Vol. 19, 1581-1585.
- DALY, J. and LENZ, R.W., 1992. Alkaline Hydrolysis of Homopolymers and Copolymers of 2-Hydroxypropyl Methacrylate, **J. Appl. Polym. Sci.**, 46, 847-858.
- DEMIRELLİ, K., ve COŞKUN, M., 1994. "[Poli (2,4-Diklor Benzil) Stiren]'in Hazırlanması ve Termal Degradasyonu" Yüksek Lisans Tezi, **F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Elazığ.
- FRISCH, H.L. and QIHUA, Xu., 1992. "Copolymerization of Styrene and Methacrylic Acid in the Presence of Poly (2-Vinylpyridine) as the Template" **American Chemical Society**.
- FESSENDEN, RALPH, J., FESSENDEN, JOAN, S., 1992. **Organik Kimya**, Çeviri Ed. Tahsin UYAR, Güneş Kitapevi, 1. Baskı, Ankara.
- GÜNDÜZ, T., 1988. "IR Spektroskopisi ve NMR Spektroskopisi", **Instrumental Analiz**, A.Ü. Yayınları, No. 147-6, Ankara.

- HAWLEY, G.G. and REINHOLD, V.N., 1977. **The Society of Plastics Engineers and The Condensed Chemical Dictionary**, ABD.
- MADHESWARI, D., NANZUNDAN, S. and VENKAIA RAMI REDDY, A., 1992. "Copolymers of p-Diphenyl Acrylate With Methyl Methacrylate : Synthesis, Characterization and Monomer Reactivity Rations", Department of Chemistry, College of Engineering, Anna University Madras, India, **Eur. Polym. J.** Vol. 28, No: 9, pp. 1123-1126.
- MANJEET S.C. and VARMA INARA, K., 1985. "Copolymers of 2-Hydroxyethyl Methacrylate and Alkyl Methacrylates I. Synthesis and Characterization" **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, Vol. 23, 1917-1929.
- MINDRU, K. and ISAO, K., 1983. "Radiation Polimerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate in the Presence of Biological Substances", **Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition**, vol. 21, 609-613.
- NARASIMHASWAMY, T., SUMATHI, S.C. and REDDY, B.S.R., 1991. "4-Acetylphenyl Acrylate-Glicidyl Methacrylate Copolymers : Synthesis, Characterization and Reactivity Rations", **Eur. Polym. J.**, Vol. 27, No: 3, pp. 255-261.
- PITCHUMANI, S., RAMI REDDY, C. and RAJADURAI, S., 1982. "Reaktivty Ratios of Ethyl Acrilate, n-Buthyl Methacrylate Copolymer System by  $^1\text{H-NMR}$ ", **Journal of Polymer Science : Polym. Chem. Edition**, 20, 277-282.
- PIŞKİN, E., 1987. **Polimer Teknolojisine Giriş**, H.Ü., Kimya Müh. Böl., İnkilap Yayını.
- SHASHIDHAR, G.V.S., RANGA RAO, K., SATYANARAYANA, N. and SUNDARAM, E.V., 1990. "Spectroscopic Methods for the Determination of Compositon in Styrene-Methacrylate Copolymers", **Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters** Vol. 28, 157-161.