

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**NİTRİL GRUPLARI İÇEREN METAKRİLAMİT
POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

İsmail ÖZENTÜRK

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Cengiz SOYKAN**

Yozgat 2011

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**NİTRİL GRUPLARI İÇEREN METAKRİLAMİT
POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

İsmail ÖZENTÜRK

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Cengiz SOYKAN**

**Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimince
I.F.E/2010-25 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

Yozgat 2011

NİTRİL GRUPLARI İÇEREN METAKRİLAMİT POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

İsmail ÖZENTÜRK

**Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

2011; Sayfa: 63

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cengiz SOYKAN

ÖZET

Bu çalışmada, N,N'-dipropiyonitril metakrilamit (DPMAAm) monomeri 0-5 °C'de trietilamin yanında N,N'-iminodipropiyonitril ile metakriloilklorürden sentezlendi. Monomerin yapısı FTIR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri kullanılarak karakterize edildi. DPMAAm'nin stiren (St) ve p-klormetilen stiren (CIM-St) ile değişik oranlardaki kopolimerleri 1,4-dioksan çözeltilisinde %1 oranında AIBN başlatıcısı kullanılarak 70 °C'de %10'un altındaki dönüşümlerde hazırlandı. Kopolimer bileşimleri elementel analiz ile belirlendi. Monomer reaktivite oranları Fineman-Ross (F-R) ve Kelen-Tüdös (K-T) lineer metotlarıyla ve lineer olmayan değişkenlerdeki hata metodu modeli bilgisayar programı RREVM ile hesaplandı. Kopolimerlerin FTIR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları yorumlandı. Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları DSC ile ve termal kararlılıkları TGA ile belirlendi.

Anahtar Kelimeler: N,N'-dipropiyonitril metakrilamit, Stiren, p-Klormetilen Stiren Kopolimerizasyon, Monomer Reaktivite Oranı, Termal Özellikler.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NITRILE GROUP CONTAINING METHACRYLAMIDE POLYMERS

İsmail ÖZENTÜRK

Bozok University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Master of Science Thesis

2011; Pages: 63

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Cengiz SOYKAN

ABSTRACT

In this study, N,N'-dipropionitrile methacrylamide (DPMAAm) monomer was synthesized by the reaction of N,N'-iminodipropionitrile with methacryloyl chloride at 0-5 °C in the presence of triethylamine. The structure of monomer was characterized by, FTIR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopic techniques.

Copolymers having various DPMAAm with styrene (St) and p-chloromethylene styrene (CIM-St) contents were prepared in 1,4-dioxane solvent using %1 AIBN as initiator at 70 °C with the conversions below of %10. The copolymer composition were determined by elemental analysis. Monomer reactivity ratios were calculated both Finemann-Ross (F-R) and Kelen-Tüdös (K-T) linear methods, and a nonlinear error invariable model method with the computer program RREVM. The FTIR, ¹³C-NMR and ¹H-NMR spectra of the copolymers were discussed. The glass transition temperature of polymers were investigated by DSC and also thermal stabilities were studied by TGA.

Keywords : N,N'-dipropionitrile methacrylamide, Styrene, p-Chloromethylene Styrene, Copolymerization, Monomer Reactivity Ratios, Thermal Properties.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım sürecinde benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Cengiz SOYKAN'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sürecinde yakın ilgi ve desteğini gördüğüm Değerli Hocalarım Doç. Dr. Mustafa SAÇMACI'ya, Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN'a , Yrd. Doç. Dr. Ali DELİBAŞ'a ve Kimya Bölümündeki hocalarıma teşekkür ederim.

Analizlerimin yapılmasında destek ve ilgilerini esirgemeyen Değerli Hocalarım Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR'a ve Uzm. Mehmet GÜMÜŞ'e teşekkür ederim.

Bu araştırmayı destekleyen Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi yetkililerine teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan, beni büyük fedakarlıkla büyütüp bugünlere getiren, evlatları olmaktan gurur duyduğum anne ve babama, ayrıca benden destek ve ilgilerini esirgemeyen abim Ahmet'e ve nişanlım Tuğba'ya teşekkür ederim.

İsmail ÖZENTÜRK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	x
1. BÖLÜM	1
GİRİŞ	1
1.1. Polimer, Homopolimer ve Kopolimer	2
1.2. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu.....	4
1.3. Polimer-Polimer Karışımlarında ve Kopolimerde Camsı Geçiş Sıcaklığının Tayini	4
1.4. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Dağılımı ve GPC.....	5
1.5. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	6
1.5.1. Isısal Geçişler	6
1.5.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	6
1.5.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	7
1.5.4. Termogravimetrik Metod (TG)	7
1.5.5. Polimerlerin Degradasyonu	7
1.6. Reaktivlik Oranlarının Bulunması	8
1.6.1. Kopolimerleşme Eşitliği	9
1.6.2. Kelen – Tüdös (K-T) Yöntemi	10
1.6.3. Fineman – Ross (F-R) Yöntemi	10
1.7. Polimerlerin Yapılarının Aydınlatılması	10
1.8. Poli(Met)Akrilat ve Poli(Met)Akrilamit İçerikli Polimer-Polimer Karışımları ve Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi Üzerine Yapılan Çalışmalar	11
2. BÖLÜM	22
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	22

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	22
2.3. Deneylerde Kullanılan Metotlar	23
2.4. Reaksiyonda Kullanılan Başlatıcının Saflaştırılması	23
2.4.1. 2, 2'-azobisizobütironitril (AIBN)'in Temizlenmesi.....	23
2.5. N,N'-dipropiyonitril Metakril Amit (DPMAAm) Monomerinin Sentezi.....	24
2.5.1. DPMAAm Monomerinin Karakterizasyonu	25
2.6. Kopolimer Sentezi	31
2.6.1. DPMAAm – St Kopolimerlerinin Sentezi	31
2.6.1.1. DPMAAm – St Kopolimerlerinin Çöktürülmesi.....	32
2.6.1.2. DPMAAm – St Kopolimer Sisteminin Karakterizasyonu.....	33
2.6.2. DPMAAm – St Kopolimerlerinin Sentezi	35
2.6.2.1. DPMAAm – St Kopolimerlerinin Çöktürülmesi.....	36
2.6.2.2. DPMAAm – St Kopolimer Sisteminin Karakterizasyonu....	37
2.7. DPMAAm – St Kopolimerleri İçin Monomer Besleme Oranları	39
2.8. DPMAAm – St Kopolimer Sistemi İçin Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması	41
2.9. DPMAAm – St Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu ile Hesaplanan % 95 Güvenirlik Bölgesi	43
2.10. DPMAAm – CIMSt Kopolimerleri İçin Monomer Besleme Oranları..	44
2.11. DPMAAm – CIMSt Kopolimer Sistemi İçin Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması	46
2.12. DPMAAm – CIMSt Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu İle Hesaplanan % 95 Güvenirlik Bölgesi	48
2.13. DPMAAm – St Kopolimer Sistemi İçin Termal Analiz Sonuçları	49
2.14. DPMAAm – CIMSt Kopolimer Sistemi İçin Termal Analiz Sonuçları	52
3. BÖLÜM	56
TARTIŞMA VE SONUÇ	56
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	63

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: DPMAAm Monomerinin FT-IR Spektrumu	25
Şekil 2.2: DPMAAm Homopolimerinin FT-IR Spektrumu	26
Şekil 2.3: DPMAAm Monomerinin ¹ H-NMR Spektrumu	27
Şekil 2.4: DPMAAm Homopolimerinin ¹ H-NMR Spektrumu	28
Şekil 2.5: DPMAAm Monomerinin ¹³ C-NMR Spektrumu	29
Şekil 2.6: DPMAAm Homopolimerinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	30
Şekil 2.7: Poli(St-ko-DPMAAm);[0.62:0.38]' nin ¹ H-NMR Spektrumu....	33
Şekil 2.8: Poli(St-ko-DPMAAm); [0.62:0.38]' nin ¹³ C-NMR Spektrumu...	34
Şekil 2.9: Poli(CIMSt-ko-DPMAAm); [0.58:0.42]' nin ¹ H-NMR Spektrumu.....	37
Şekil 2.10: Poli(CIMSt-ko-DPMAAm); [0.58:0.42]' nin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	38
Şekil 2.11: Elementel Analiz sonuçlarından DPMAAm (r_1) ve St (r_2) Kopolimerizasyonu için Monomer Reaktiflik Oranlarını Belirlemek için (a) F-R ve (b) K-T Grafikleri.....	42
Şekil 2.12: DPMAAm - St Kopolimer Sistemi için RREVM Metodu ile Hesaplanan r_1 ve r_2 Değerleri için %95 Güvenirlilik Bölgesi.....	43
Şekil 2.13: Elementel Analiz Sonuçlarından DPMAAm (r_1) ve CIMSt (r_2) Kopolimerizasyonu için Monomer Reaktiflik Oranlarını Belirlemek için (a) F-R ve (b) K-T Grafikleri.....	47
Şekil 2.14: DPMAAm – CIMSt Kopolimer Sistemi için RREVM Metodu ile Hesaplanan r_1 ve r_2 Değerleri için %95 Güvenirlilik Bölgesi	48
Şekil 2.15: Poli(St-ko-DPMAAm) [0.76:0.24]' nin TGA termogramı.....	49
Şekil 2.16: Poli(St-ko-DPMAAm) [0.62:0.38]' nin TGA termogramı.....	49
Şekil 2.17: Poli(St-ko-DPMAAm) [0.53:0.47]' nin TGA termogramı.....	50
Şekil 2.18: Poli(St-ko-DPMAAm) [0.76:0.24]' nin DSC termogramı.....	50
Şekil 2.19: Poli(St-ko-DPMAAm) [0.62:0.38]' nin DSC termogramı.....	51
Şekil 2.20: Poli(St-ko-DPMAAm) [0.53:0.47]' nin DSC termogramı.....	51
Şekil 2.21: Poli(CIMSt-ko-DPMAAm) [0.72:0.28]' nin TGA termogramı...	52

Şekil 2.22:	Poli(CIMSt-ko-DPMAAm) [0.58:0.42]' nin TGA termogramı...	52
Şekil 2.23:	Poli(CIMSt-ko-DPMAAm) [0.40:0.60]' nin TGA termogramı...	53
Şekil 2.24:	Poli(CIMSt-ko-DPMAAm) [0.72:0.28]' nin DSC termogramı...	53
Şekil 2.25:	Poli(CIMSt-ko-DPMAAm) [0.58:0.42]' nin DSC termogramı...	54
Şekil 2.26:	Poli(CIMSt-ko-DPMAAm) [0.40:0.60]'nin DSC termogramı...	54

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: DPMAAm – St Monomerlerinin Başlangıç Bileşimleri	31
Tablo 2.2: DPMAAm – CIMSt Monomerlerinin Başlangıç Bileşimleri...	35
Tablo 2.3: Monomer Bileşimi ve Kopolimer Besleme Oranları.....	39
Tablo 2.4: (DPMAAm / St) Kopolimer Sistemi için F-R ve K-T Parametreleri.....	41
Tablo 2.5: DPMAAm ile St Kopolimerizasyon Sistemi için Serbest..... Radikal Kopolimerizasyonundan Hesaplanan Monomer Reaktivlik Oranı Değeri.....	43
Tablo 2.6: Monomer Bileşimi ve Kopolimer Besleme Oranları.....	44
Tablo 2.7: (DPMAAm / CIMSt) Kopolimer Sistemi için F-R ve K-T Parametreleri.....	46
Tablo 2.8: DPMAAm ile CIMSt Kopolimerizasyon Sistemi için Serbest Radikal Kopolimerizasyonundan Hesaplanan Monomer Reaktivlik Oranı Değeri.....	48
Tablo 2.9: Kopolimerler için bazı TGA ve DSC sonuçları	55

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminden önce insanlar, giyinme veya dokuma amaçlı gereksinimlerini, yün, pamuk, keten gibi doğal liflerden sağlamışlar, günlük hayatta yararlandıkları eşya ve malzemeleri çelik, cam, odun, taş, tuğla gibi maddelerden yapmışlardır.

1930' lardan başlamak üzere özellikle II. Dünya savaşından sonra insanlar tarafından yapılmış ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış gözlenir. Bunun nedeni polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif, elastomer, türlerinin sentetik yöntemlerle üretilmesi ve kullanıma sunulmasıdır [43,3]. Bununla beraber teknolojik ilerlemelere paralel olarak değişik uygulamalar için talepleri karşılamak amacıyla var olan polimerlerin dışında yeni polimerlere de ihtiyaç duyulmuştur. Yeni polimerlerin oluşturulmasında başlıca üç metot kullanılır. Bunlar; yeni monomerler hazırlamak, önceden yapılmış monomerler için yeni polimerizasyon metotları geliştirmek ve var olan polimerlerden birbirinin özelliklerini güçlendirecek şekilde olanlarla polimer - polimer karışımları (blend) hazırlamaktır. Bunlardan yeni ticari polimerlerin hazırlanması kapsamlı ve çok uzun bir işlem olduğundan dolayı pek tercih edilmez. Eski monomerler için yeni polimerizasyon mekanizmalarının başarılı bir şekilde kullanılmasına rağmen kullanım alanları sınırlı kalmıştır [8,3]. Oysaki, polimer- polimer karışımlarıyla istenilen özellikteki yeni materyallerin geliştirilmesi sağlanmış, bundan dolayı da polimer blendlerine olan ilgi artmıştır [60,3].

Son zamanlarda polimer blendlerinin toplam üretimi yaklaşık her yıl 1,5 milyon ton olarak saptanmıştır [25,3].

Radikal polimerizasyonu , plastik, kauçuklar ve elyaf gibi polimerik materyalleri hazırlamak için sanayide kullanılan en yaygın bir metottur [31,22]. İyonik yada koordinasyon polimerizasyonuna göre çok sayıda avantajları vardır: çok sayıda vinil monomerler polimerleştirilmiş yada kopolimerleştirilmiştir. Reaksiyon

şartları sadece oksijensiz bir ortamı gerektirir. Süspansiyon veya emülsiyon polimerizasyonunda olduğu gibi kullanılan su veya diğer safsızlıklar ortam için tehdit edici değildir ve reaksiyon sıcaklığı 0 °C den 130 °C' ye kadar uygun sıcaklık aralığını oluşturur. Geleneksel radikal polimerizasyonunun önemli dezavantajlarından biri polimer yapısı üzerinde kontrolü sağlayamamaktır. Yavaş başlama, hızlı çoğalma, transfer ya da genellikle sonlanmadan dolayı yüksek molekül ağırlıklı ve yüksek polidispersite polimerleri oluşturur. Bu durum hazırlanan polimerlerin fiziksel ve mekaniksel özelliklerini etkiler. Bu özellikleri değiştirmek ya da geliştirmek için random kopolimerizasyon geleneksel olarak kullanılır [22].

1.1. Polimer, Homopolimer ve Kopolimer

Polimer: Monomer denilen bileşiklerin uygun şartlarda birbiriyle reaksiyonu sonucu oluşurlar. Monomerlerin polimer içindeki birimlerine mer denir. Polimer molekülünde yer alan mer sayısı birkaç taneden milyonlara kadar değişebilir. Genellikle bu sayı $10^2 - 10^6$ arasındadır [2,3].

Homopolimer: Tek bir cins monomerin polimerleşmesiyle elde edilen polimerlerdir. Örneğin; polietilen, polipropilen, polistiren gibi polimerler homopolimerdir.

Kopolimer: İki veya daha fazla cinsten olan monomerlerin beraberce polimerleşmeleri sonucu oluşan polimer türleridir [5,3].

A ve B iki aynı cins monomer olmak üzere;

1. İki aynı cins monomerin zincir boyunca dağınık sıralanmasıyla oluşan kopolimerler (gelişigüzel kopolimerler).

A-B-A-A-A-B-B-B-A-A-

2. A ve B monomerlerinin zincir boyunca ardı ardına düzenlenerek oluşturduğu kopolimerler (ardışık kopolimerler).

A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

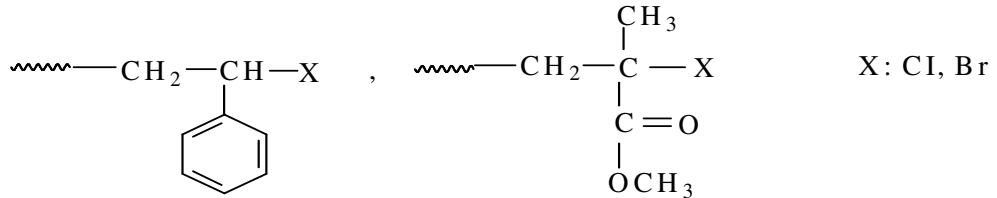
3. Blok Kopolimerler: Yani A monomerinde oluşmuş polimer bloklarının B monomerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlı olarak meydana gelen polimer biçimidir.

A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B- şeklindedir.

Blok kopolimerler anyonik [33,3], grup transfer [62,3], mekanizmalarıyla yapıldığı gibi son zamanlarda yaşayan / kontrollü radikal polimerizasyonuyla (CRP) da yapılabilir [28,3].

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) geniş bir şekilde kullanılan CRP metotlarından birisidir.

Kontrollü radikal polimerizasyon prosesinin kullanımı birbirleriyle uyuşmayan iki polimer biriminin birleştirilmesine ve blok kopolimerlerin sentezlenmesine imkan sağlayan bir yoldur [10,37,3]. ATRP ile hazırlanan bir polimer zincirinin ucu aktif bir halojen yapısındadır. Dolayısıyla böyle bir zincir yine bir ATRP için makro başlatıcı özelliğindedir. Örneğin,



Makro başlatıcılar kullanılarak zincir uzatma çalışmaları aynı monomerle yapılırsa daha büyük molekül ağırlığında bir homopolimer, farklı bir monomerle yapılırsa bir diblok kopolimer elde edilir. CRP, aynı sınıf (iki farklı metakrilat gibi) ya da farklı sınıf (bir akrilat, bir metakrilat gibi) monomerlerin değişik tipteki blok kopolimerlerini hazırlamak için de kullanılabilir. Örneğin; poli(bütülmakrilat)-b-poli(metilmakrilat), poli(metilmakrilat)-b-poli(bütülmakrilat), poli(metilmakrilat) -b- poli(bütülmakrilat)-b-poli(metilmakrilat) ve poli(stiren)-b-poli(bütülmakrilat)-b-poli(metilmakrilat) gibi [29,32,3].

CRP ile blok kopolimerlerin hazırlanmasında bloklaşma, blok sentezinin sırasına bağlıdır. Zaman zaman spesifik bir A bloğunun belirli bir B bloğuna zincir uzatmak mümkündür. Fakat B bloğuna aynı A bloğuna uzatmak mümkün olmayabilir [30,3].

Örneğin; bir metakrilat makro başlatıcısı ikinci bloğun sentezi üzerine bir akrilat monomeriyle iyi bir kontrolle zinciri uzatabilir. Ancak ikinci blok için metakrilat monomeri kullanıldığı zaman akrilat bazlı makrobaşlatıcılar genelde zincir uzatılmasında zayıf kontrol sağlar [29,3].

Blok kopolimerlerin özel bir şekilde aş polimerizasyonu monomerlerinden oluşan makro molekül zincirine B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılmasıdır. Böylece dallı bir kopolimer olan aş kopolimerleri meydana gelir.

1.2. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu

Bileşimi, yapısı ve fonksiyonallitesi iyi tanımlanmış polimerlerin sentezi, polimer kimyasındaki oldukça ilgi görmüştür. Bunun için kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon (CRP) metotlarının gelişimi polimer kimyasında uzun zamanlardan beri amaç edinilmiştir. Kontrollü veya canlı radikal polimerizasyon teknikleri, zincir sonlanma ve zincir sonlanma ve zincir transfer reaksiyonları gibi yan reaksiyonların meydana gelmediği polimerizasyon proseslerinde kullanılmaktadır. Bu polimerizasyon metotları, Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) [40,3], Tersinir İlave Kırılma Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonu [9,3], Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu (SFRP), Nitroksit Ortamlı Polimerizasyonu [50,3] ve Dejeneratif Transfer (DT) Polimerizasyonu gibi polimerizasyon metotlarıdır [3].

1.3. Polimer-Polimer Karışımlarında ve Kopolimerlerde Camsı Geçiş Sıcaklığının Tayini

Homojen blendlerde ve kopolimerlerde bileşimle camsı geçiş sıcaklığının değişimi ile ilgili çeşitli teorik ve deneysel ilişkiler önerilmiştir. Kopolimer ve blendlerin ideal karışımlarında camsı geçiş sıcaklıkları homopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını

birleştiren doğru üzerindedir. İdeallikten sapma halleri için aşağıda bazı eşitlikler verilmiştir. Kopolimer ve blendler için;

Fox eşitliği,

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2}$$

Burada T_g kopolimer veya blendin camsı geçiş sıcaklığı T_{g1} , T_{g2} homopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları W_1 , W_2 kopolimerdeki monomerlerin veya blendlerdeki homopolimerlerin kütle kesridir.

Gordon- Taylor eşitliği,

$$T_g = \frac{(W_1 \cdot T_{g1} + K \cdot W_2 \cdot T_{g2})}{(W_1 + K \cdot W_2)}$$

Gardon- Taylor eşitliğindeki büyüklüklerin anlamı Fox eşitliğindeki gibidir. Yalnız K sabiti aşağıdaki şekilde bulunabilir [44,2].

$$K = (d_1/d_2) / (T_{g1}/T_{g2}) \quad d: 1. \text{ ve } 2. \text{ homopolimerlerin yoğunluğu}$$

1.4. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Dağılımı ve GPC

Polimerlerin hepsi aynı molekül ağırlığına sahip polimer zincirinden oluşmaz. Tersine polimer zincirleri değişik boylarda ve şekillerde oldukları gibi molekül ağırlıkları da birbirinden farklıdır. Bu nedenle polimerlerde tek bir molekül ağırlığı yerine ortalama molekül ağırlığından söz etmek mümkündür. En yaygın kullanılan molekül ağırlıkları; Sayıca ortalama molekül ağırlığı (\overline{Mn}) ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (\overline{Mw}) dir.

Polimerlerde molekül ağırlığı dağılımını ifade etmek için heterojenlik indisi (H.I) kullanılır.

$$H.I = \overline{Mw} / \overline{Mn} \text{ dir.}$$

Molekül ağırlığı dağılımının bulunması için çeşitli yöntemler kullanılır. Bunlardan birisi de jel geçirgenlik kromatografisidir (GPC).

Jel geçirgenlik kromatografisi yönteminde, belli gözenek büyüklüğünde küresel polimerik jellerle doldurulmuş kolonlar kullanılır. Polimerin uygun bir çözeltisi bu

kolonlardan geçirilir. Başlangıçta konsantrasyon farkı nedeniyle polimer molekülleri dolgu maddesinin gözeneklerine difüze olur. Ancak, boyları dolgu maddesinin gözeneklerinden daha büyük olan moleküller gözenek içine giremez. Kolon içerisinde yeteri kadar oyalandıktan sonra kolonu terk ederler. Gözeneklere giren moleküller ise geri difüzyonla tekrar akışa katılır ve bir süre oyalandıktan sonra kolondan çıkarlar. Kolondan değişik zamanlarda çıkan polimer fraksiyonlarının konsantrasyonları uygun bir yöntemle (kırılma indisi, UV spektrometresi v.b) ölçülür [41,2].

1.5. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

1.5.1. Isısal Geçişler

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

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin spesifik hacmin, kırılma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi, camlaşma ve erime sıcaklıklarında keskinlikler ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük bulunmuş olur. Ancak, gerek T_g gerekse T_m 'in belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan (ve ek birtakım bilgilerin edinildiği) termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

1.5.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

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

1.5.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

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

1.5.4. Termogravimetrik Metod (TG)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne “termogravimetri” denir. Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna dinamik termogravimetri; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaybediliyorsa buna izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

1.5.5. Polimerlerin Degradasyonu

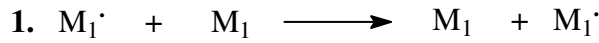
Termal olarak C, H, O ve N gibi elementlerden oluşan küçük molekül ağırlıklı organik moleküller ve polimerler belli sıcaklığa kadar yapı ve özelliğini korurlar. Polimerlerin pek çoğunun güvenilir kullanılabilirliği 100-200 °C'ye kadardır. Sıcaklık çok daha fazla arttırılırsa yapılar bozulur ve nispeten küçük molekül ağırlıklı parçalara bölünür. Polimerlerin çeşitli etkilerle daha küçük moleküllere parçalanmasına ve bozunmasına degradasyon denir. Laboratuvar, araştırma enstitüleri ve üniversitelerde polimer degradasyonu üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır ve hala yapılmaktadır. Degradasyon çeşitleri;

- a) Termal degradasyon: Sıcaklık etkisi ile oluşur.
- b) Foto degradasyon: Işık etkisi ile oluşur.
- c) Radyoaktif degradasyon: Yüksek enerjili radyasyon ile oluşur.
- d) Kimyasal degradasyon: Kimyasal reaksiyonların etkisi ile oluşur.
- e) Biyodegradasyon: Enzim ve bakterilerin etkisi ile oluşan degradasyondur [3].

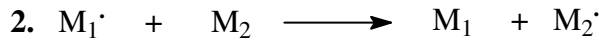
1.6. Reaktiflik Oranlarının Bulunması

Değişik monomer bileşimlerinde, % 10'dan az dönüşümlerde kopolimerler hazırlanarak reaktiflik oranları tayin edilir [4,47]. İki monomer kopolimerize olurken her bir monomerin zincire bağlanma eğilimi farklı olabilir. Bunun nedeni kullanılan monomerlerin aktif oluşlarına bağlıdır. Monomerlerin aktifliklerinin birbirine kıyasla az veya çok oluşu yapılarında bulunan (R) grubunun rezonans, polar ve sterik etkisinden ileri gelir. Genel olarak, iyi bir kopolimerleşme için monomerlerin aktifliklerinin birbirine yakın olması gerekir [1,47].

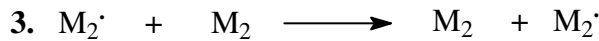
Kopolimerleşmenin en basit olarak şöyle yürüdüğü söylenebilir.



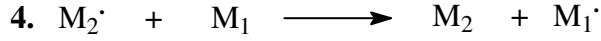
$$V_{11} = - \frac{d [M_1]}{dt} = k_{11} [M_1 \cdot] [M_1]$$



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



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



$$V_{21} = - \frac{d [M_1]}{dt} = k_{21} [M_2 \cdot] [M_1]$$

Burada – M[•] büyüyen zincirleri, k çoğalma sabitini gösterir.

1.6.1. Kopolimerleşme Eşitliği

Yapılan çalışmalar sonucu kopolimerleşme eşitliği şöyle gösterilmiştir.

$$d [M_1] = \frac{d [M_1]}{d [M_2]} = \frac{r_1 [M_1]^2 + [M_2] [M_1]}{r_2 [M_1]^2 + [M_2] [M_1]}$$

Burada; $d [M_1] / d [M_2]$; t anında zincire eklenen farklı monomerlerin zincire bağlanma oranı

$r_1 = k_{11} / k_{12}$; $r_2 = k_{22} / k_{21}$ reaktivlik oranıdır.

Bir kopolimerde her monomerden ne kadar bağlandığı bu r_1 ve r_2 değerleri biliniyorsa yukarıdaki eşitlik yardımıyla kolayca bulunabilir. Eğer M_1 monomeri daha aktif ise kopolimere daha çok eklenecek dolayısıyla çözelti M_1 bakımından fakirleşecektir. M_1 / M_2 değerine bağlı olarak düşük dönüşümlerde gerçekleşen kopolimer bileşimi incelenerek r_1 ve r_2 değerleri deneysel olarak bulunur. r_1 ve r_2 reaktivlik oranları değişik yöntemlerle tayin edilir. Bunlar;

1. Kelen - Tüdös (K-T) yöntemi
2. Moyo – Lewis (M-L) yöntemi
3. Finemann – Ross (F-R) yöntemi
4. Spektroskopik (¹H – NMR) yöntemi
5. RREVM bilgisayar non – lineer metotları

1.6.2. Kelen – Tüdös (K-T) Yöntemi

Değişik monomer bileşimlerinde düşük dönüşümlerde kopolimer hazırlanır. Kopolimerlerin elementel analizleri yapılır. Elementel analizleri yapılan kopolimerlerin bileşimlerindeki monomer oranları belirlenir. Başlangıç monomer oranlarından ve kopolimer monomer oranlarından faydalanarak K-T parametreleri hesaplanır. Hesaplanan bu parametrelerden η ve ξ grafiğe geçirilir.

$$\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \xi - r_2 / \alpha \quad (1.1)$$

Grafik kullanılarak (1.1) eşitliğinde doğrunun eğimi ($r_1 + r_2 / \alpha$) değerini, kayması ise r_2 / α değerini verir. Buradan r_1 ve r_2 değerleri bulunur [23,47].

1.6.3. Fineman – Ross (F-R) Yöntemi

K – T yönteminde kullanıldığı gibi G ve H değerleri hesaplanır. G ve H bağıntısı;

$$G = H r_1 - r_2 \quad \text{şeklindedir.}$$

G – H doğrusunun eğimi r_1 değerini, kayması ise r_2 değerini verir [13,47].

1.7. Polimerlerin Yapılarının Aydınlatılması

Sentezlenen kopolimerlerin yapıları IR, NMR ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatılır. Kopolimerlerin IR spektrumları, uygun bir çözücü kullanılarak NaCl pencere üzerinde ince film halinde veya KBr ile pelet haline getirilerek alınabilir. İnce film haline getirme yönteminde çok az miktarda polimer alınarak uygun bir çözücü yardımıyla NaCl pencere üzerinde çözülerek ince film haline getirilir. Daha sonra çözücünün tamamen uzaklaşmasını sağlamak amacıyla NaCl pencere açık havada kurumaya bırakılır. Çözücü tamamen uzaklaştıktan sonra spektrumlar alınır. KBr ile pelet tekniğinde ise çok az miktarda polimer örneği yaklaşık 100 katı kadar KBr ile agat havanda iyice öğütülür ve pres yardımıyla disk haline getirilerek spektrum alınır. Eğer spektrumlar NaCl pencere ile alınacaksa pencereye zarar verecek su, alkol gibi çözücülerin kullanılmaması gerekir. KBr ile alınacaksa kullanılan KBr'nin susuz olmasına dikkat etmek gerekir. KBr çok kolaylıkla havadan nem kapabilir, bu nedenle havadan gelen nem etkisiyle spektrumda istenmeyen pikler gözlenebilir [47].

1.8. Poli(Met)Akrilat ve Poli(Met)Akrilamit İçerikli Polimer-Polimer Karışımları ve Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi Üzerine Yapılan Çalışmalar

L. Vermeesch ve arkadaşları tarafından değişik oranlarda maleimit içeren kopolimerlerle, poli(metilmetakrilat) 'ın karışabilirlik davranışları DSC ile incelenmiştir. Maleimid içeriği ağırlıkça % 8 ve % 21 arasında olan poli(stiren-ko-N-Maleimid) kopolimerlerinin P(MMA) ile tamamıyla karışabilirliği, ağırlıkça % 45 maleimid içeren kopolimerle PMMA'ın karışamaz olduğu bulunmuştur [52,3].

Takaishi Ohnaga ve arkadaşları metakrilat içerikli kopolimerlerle polikarbonatın eritilerek karıştırılmasıyla şeffaf blendler hazırlanmıştır. Termodinamik olarak karışabilirliği önerilen bu blendlerin DSC ve dinamik mekanik ölçümlerde karışabilirliğini desteklemiştir. Ayrıca blendlerin faz davranışlarını incelemiştir [35,3].

J. H. Kim ve arkadaşları çeşitli metakrilat içerikli polimerlerle polistirenin blendlerinin karışabilirliğini polimerlerin molekül ağırlıklarına bağlı olarak incelemiştir. Poli(stiren) ve poli(siklohekzimetakrilat) blendlerinin yüksek molekül ağırlıklarında karışabilir olduklarını bulmuşlar. Bununla beraber sırasıyla poli(stiren) in molekül ağırlığı 9600 ve 13700'e düşürüldüğü zaman da poli(stiren) / poli(etilmetakrilat) ve poli(stiren) / poli(n-propilmetakrilat) blendleri de karışabilir bulunmuştur. Oysa poli(stiren) ve poli(t-bütilmetakrilat)'ın molekül ağırlığı sırasıyla 800 ve 2100'e düşürüldüğü zaman poli(stiren) ile poli(t-bütilmetakrilat)'ın blendlerinin karışamaz olduklarını tespit etmişlerdir [24,3].

Prinos ve arkadaşları hidrojen bağlı polimer karışımlarındaki camsı geçiş sıcaklıklarının değişimini DSC ile araştırmışlar. Deneysel veriler ile teorik verilerin uyduğunu gözlemlemiştir [42,3].

Said Djadovn ve arkadaşları poli(izo-bütilmetakrilat) ile poli(stiren-ko-akrilikasit) ve poli(izo-bütilmetakrilat-ko-akrilikasit) ile poli(stiren-ko-N,N'- dimetilaminoetil metakrilat) blendlerinin karışabilirliğini DSC ve invers gaz kromatografisi ile araştırmışlardır. Kopolimer içerisindeki akrilik asidin molce yüzdesinin değişimi ile blendlerin karışabilirlik davranışlarının da değiştiğini gözlemlemiştir [12,3].

P.P. Gan ve arkadaşları glisidilmetakrilat-metilmetakrilat kopolimerleri ile stiren-akrilonitril kopolimerlerinin blendlerini ve glisidilmetakrilat-stiren kopolimerleri ile tetrametilpolikarbonat ve poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen oksid) blendlerinin faz davranışlarını incelemişlerdir [14,3].

S.M. Low ve arkadaşları poli(N,N'-dimetilakrilamit) (PDMA) ile yapısında halojen içeren beş farklı poli(metakrilat)'ın karışabilirliğini DSC ve FT-IR spektroskopisi ile çalışmışlar. PDMA'nın poli(klorometilmetakrilat), poli(2-kloroetilmetakrilat), poli(3-kloropropil metakrilat), poli(2-bromometilmetakrilat) ve poli(iodoetil metakrilat)'la karışabilir olduğunu, her blendin tek bir camsı geçiş sıcaklığı gösterdiğini tespit etmişler. FT-IR çalışmalarında blendlerdeki değişik metakrilatların karbonil bandlarında bir değişim gözlememişler ama PDMA'nın karbonil bandlarında gözle görülür değişimler tespit etmişlerdir. Bu sonuçlara göre blendlerde ($>C=O...H...H...C...X$) tipi etkileşimle hidrojen bağının varlığından söz etmişlerdir [27,3].

M.K. Neo ve arkadaşları poli(klorometilmetakrilat) (PCMMA), poli(2-kloroetil metakrilat) (PCEMA) ve poli(2-bromoetilmetakrilat) (PBCMA) ile poli(vinilasetat) (PVAc)'ın karışabilirliğini DSC ile araştırmıştır. PVAc/PCMMA ve PVAc/PCEMA blendlerini karışabilir, PVAc/PBEMA blendlerini ise karışmaz bulmuşlardır [34,3].

P. P. Gan ve arkadaşları glisidilmetakrilat/metilmetakrilat kopolimerleri ile poli(vinilidenflorid)'in blendlerinin karışabilirliğini araştırmışlar. Kopolimer içerisinde glisidilmetakrilat içeriğinin ağırlıkça % 35,7 ya da daha az olduğu zaman blendlerin karışabilir olduklarını tespit etmişlerdir [15,3].

R. Vijayalakshmi Rao ve arkadaşları poli(metilmetakrilat) P(MMA) ile selüloz asetat hidrojen ftalat (CAP) blendinin termal degradesyonunu termogravimetrik analizlerle araştırmışlar. TG/DTG eğrileri saf CAP'ın iki basamaklı bir bozunma verdiğini, P(MMA)'ın ilavesi ile bozunma davranışının değiştiğini belirtmişlerdir. Blend bileşimine bağlı olarak bozunmaların tek ve üç basamak halinde değiştiğini gözleyerek blendde P(MMA) içeriğinin artmasıyla bozunmanın saf P(MMA)'ın bozunma davranışına kaydığını belirtmişlerdir. Ayrıca blendlerde % 50 ağırlık kaybının olduğu sıcaklığın PMMA içeriğinin artmasıyla arttığını bulmuşlardır [53,3].

Chengpei Wu ve arkadaşları poli(metilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerini sentezlemişler ve bu kopolimerlerin fenoksi ile blendlerinin karışabilirliğini DSC ve FT-IR ile araştırmışlar. DSC sonuçları blendde MMA içeriğinin ağırlıkça % 70'ten daha fazla olduğu zaman fenoksi ile bu kopolimerlerin karışabildiğini göstermiştir. Karışabilir kopolimer blendlerinin güçlü hidrojen bağı içerdiği, karışamaz kopolimer/fenoksi blendlerinin ise zayıf etkileşimler sergilediğini FT-IR spektrumlarından belirlemişlerdir [63,3].

Y.T. Yeo ve arkadaşları poli(2-siyanoetilmetakrilat) P(CYEMA) ile değişik metakrilatların karışabilirlik davranışlarını DSC ile çalışmışlar. P(CYEMA)'nın poli(etilmetakrilat), poli(n-propilmetakrilat) ve poli(n-bütilmetakrilat) ile karışamaz ama poli(metilmetakrilat) ve poli(asetonilmetakrilat) ile karışabilir olduğunu tespit etmişlerdir [51,3].

N. Grassie ve arkadaşları poli(akrilonitril) ile poli(metilmetakrilat)'ın termal degradasyonunu çalışmışlar. Blendde degradasyon ürünlerinde bir değişiklik olmadığını tespit etmişler. Degradasyon ürünlerinde monomerin baskın olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda monomer ürünlerinde metanol, CO₂, CO ve zincir kırılmalarının yanında değişik karbonil yapılarının olduğunu tespit etmişlerdir [18,3].

N. Grassie ve arkadaşları poli(2-bromoetilmetakrilat) ile poli(metilakrilat)'ın eşit ağırlıkta blendlerini hazırlamışlar. Blendin termal degradasyon ürünleri ve temel karakteristiklerini termal analiz uygulamaları, IR ve kütle spektroskopisi teknikleriyle tespit etmişler. 2-bromoetilmetakrilat ve metilakrilatın kopolimerlerinin termal degradasyonunun blendlerin termal degradasyonuna benzer davranışlar gösterdiğini bulmuşlardır [17,2].

S. H. Goin bisfenol-A-polikarbonat (PC) / poli(metilmetakrilat) blendlerinin termal stabilitesini termogravimetrik olarak çalışmış. Blendlerin termal stabilitesinin hazırlanma metodlarına ve blend bileşimine bağlı olduğunu tespit etmiştir [16,2].

R. Bednarski ve D. Braun stiren ve metil- α -siyanosinamat'ın serbest radikalik kopolimerizasyonunu çalışmışlardır. Kopolimerleri NMR spektroskopisiyle incelemişlerdir. Hem ¹H ve hem de ¹³C NMR spektrum piklerinden kopolimerdeki metil- α -siyanosinamat monomerik birimlerinin sadece baş-kuyruk değil baş-baş

bağlantılarının da meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Kopolimerlerin oluşum verilerini Kelen-Tüdös metoduyla tanımlamışlardır [6].

S. Hendrana ve arkadaşları metil metakrilat ve alil asetat'ın serbest radikalik yığın kopolimerizasyonunu elektron spin rezonans (ESR) ve FT-near İnfrared (FTNIR) spektroskopisini kullanarak araştırmışlardır. Verileri sabit oranları değerlendirmek için kullanmışlardır. Alil asetatın molar fraksiyonu bu iki monomerin kopolimerizasyonunda önemli bir rol oynadığını görmüşlerdir. Alil asetat sadece Trommsdorff etkileşim alıkonması değil, Trommsdorff bölge başlangıcının toplam dönüşüm yüzdesinde atılmasını artırır. Alil asetat fraksiyonunun 0,5 ve daha üstünde, Trommsdorff etkisini incelemişlerdir. Trommsdorff bölgesindeki veya komonomer beslemesindeki Alil asetat fraksiyonunda meydana gelen başlıca kopolimer yapısının Alil asetat'ın dahil olması baskındır. Bu yayılan radikallerin konsantrasyonunda bir damlayla birleştirilir. Bununla birlikte ESR spektrumları metil metakrilat yayılma radikalinin reaksiyon esnasında daha üstün olduğunu görmüşlerdir. Trommsdorff bölgesindeki farklı monomer karışımında, ek olarak Alil asetat'ın sabit hal bölgesindeki k_p ve k_t 'de herhangi bir önemli değişim göstermediği incelenmiştir. k_p ve k_t deki büyük değişim jel özelliği ve donuk halinden sonra ayrı ayrı incelemişlerdir [19].

G. Roshan Deen ve arkadaşı N- akrilolil-N'-etil piperazin (AcrNEP) ve metil metakrilat (MMA)'ın kopolimerleri serbest radikalik çözelti polimerizasyonunu sentezlemişlerdir. Kopolimerleri ince bir film halinde FTIR spektroskopisiyle analiz etmişlerdir. Monomer reaktivite oranları Fineman-Ross (F-R) ve Kelen-Tüdös (K-T) metodlarıyla belirlemişlerdir ve F-R metoduyla r_1 (AcrNEP) = 0,58 ve r_2 (MMA)=0,91 olarak, K-T metoduyla r_1 (AcrNEP) = 0,72 ve r_2 (MMA) =1,08 olarak hesaplamışlardır. AcrNEP ve MMA'nın çeşitli bileşimlerinin çapraz bağlı kopolimerler hidrojelleri kütle ve serbest radikalik polimerizasyonunu hazırlamışlardır. Jeller pH ve sıcaklık ikilisine duyarlıdır. Jellerin su emilimi gravimetrik olarak araştırmışlardır ve toplu dağılıma katsayısını 50 °C'de 10,25 olarak hesaplamışlardır. Denge su içeriğini sıcaklığa bağlı olarak Gibbs- Helmholtz eşitliği ile incelemişlerdir. Karışımın entalpisini jeldeki hidrofilik içeriğin (AcrNEP) artmasıyla azaldığını görmüşlerdir. Diğer parametreler çapraz bağlayıcının türü ve

miktarı, hazırlık durumu, tampon çeşiti ve tuzlar gibi şişme davranışına etkisini incelemişlerdir [11].

E. Bilbao ve arkadaşları N-vinil karbazol ve bir metakrilik veya akrilik monomerinin birkaç serisinin ısı kararlılığını incelemişlerdir. Kopolimerde, N-vinil karbazol içeriği arttıkça daha kararlı olduğunu görmüşlerdir. Bozulma ürünlerini FTIR ile analiz edildi ve homopolimerler için benzer bir bozulma mekanizması önermişlerdir. Diferansiyel teorik modelle kurulmuş kinetik analizle, bozulma sürecinin aktivasyon enerjisini hesaplamışlardır [7].

Dan Shao ve arkadaşları N-izopropilakrilamid (NIPA), sodyum 2-akrilamid-2-metilpropan sülfanat (AMPS) ve N-tert-bütillakrilamid (NTBA)'in başlatıcı olarak AIBN kullanarak serbest radikalik kopolimerizasyonunda sentezleyerek terpolimerini hazırlamışlardır. Doğrusal polimer sulu çözeltilerinin düşük kritik çözelti sıcaklıkları (LCSTs) farklı sıcaklıkta UV'de geçirgenliğini ölçerek belirlemişlerdir. Doğrusal polimerlerin LCSTs'de polimer konsantrasyon etkisini, polimer bileşimini ve iyonik etki derecesini araştırmışlardır. Hidrofobik monomer NTBA artışında polimer konsantrasyon ve iyonik şiddetinin azalması LCSTs'de incelemişlerdir. Termal duyarlılığın, polimer konsantrasyonu ve iyonik şiddetin artırıldığında geliştiğini görmüşlerdir. Bu arada çapraz bağlı hidrojenlerin doğrusal terpolimerlerini hazırlama formülü ile reaksiyon sistemine çapraz bağlayıcı ekleme haricinde aynı hazırlamışlardır. Hidrojellerin şişme oranlarını çeşitli sıcaklıklarda ve tuzlu çözeltilerde belirlemişlerdir. Hidrojellerin hem yüksek şişme oranına hem de ısı duyarlılığa sahip olduğunu bulmuşlardır [45].

Liting Yang ve arkadaşları metil metakrilat (MMA) ile N-P-tolilmalemit (NPTMI)'in serbest radikalik kopolimerizasyonunu 77 °C'de sikloheksan çözücüsünde, AIBN başlatıcısında yapmışlardır. Kopolimer bileşimi azot içerdiği için Mico-Kijedldahl's metodu ve elementel analiz ile hesaplamışlardır. Reaktivite oranlarını Fineman ve Ross metodlarıyla hesaplamışlardır. Monomer reaktivite oranlarını $r_{NPTMI} = 1,24$ ve $r_{MMA} = 2,1$ olarak bulmuşlardır. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığını (Tg) Torsion Braid Analysis (TBA) ile belirlemişlerdir. Isı kararlılığını

Termogravimetrik Analiz (TGA) ile belirlemişlerdir. NPTMI'nın besleme oranı arttıkça, sonuçlara göre sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının arttığını görmüşlerdir [56].

Sarika Yadav ve arkadaşı α -Terpineol ile N-vinilpirolidin (N-VP)'in radikalik kopolimerizasyonunu 80 °C'de dioksan içinde benzoil peroksit başlatıcısıyla 1 saat sürede yapmışlardır. Reaktivite oranlarını Kelen-Tüdos metoduyla, $r_1(\text{N-VP})= 0,23$ ve $r_2(\alpha\text{-terpineol}) = 0,025$ olarak hesaplamışlardır. Genel aktivasyon enerjisini 28 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Kopolimerin FTIR spektrumunda alkol grubundan dolayı 3507 cm^{-1} ve karbonil grubundan dolayı 1717 cm^{-1} 'de pik olduğunu görmüşlerdir. α -Terpineol için Alfrey-Price parametreleri 0,024 ve -2,66 olarak hesaplamışlardır [55].

Mitesh B. Patel ve arkadaşları 2,4-diklorofenilmetakrilat ve hidrofilik monomer (N-vinilpirolidin)'in kopolimerlerini 70 °C'de başlatıcı olarak AIBN ve çözücü olarak dimetil formamit kullanarak farklı besleme oranlarında sentezlemişlerdir. Kopolimerleri IR spektrofotometreyle karakterize etmişlerdir. Kopolimer bileşimini UV spektrofotometreyle belirlemişlerdir. Monomer reaktivite oranlarını Fineman-Ross metodunu uygulayarak belirlemişlerdir. Jel geçirgenlik kromatografisini molekül ağırlıklarını ve polidispersite indekslerini belirlemek için kullanmışlardır. Polimerlerin termogravimetrik analizlerini azot atmosferinde yapmışlardır. Homo ve kopolimerleri seçilmiş mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal özellikleri açısından test etmişlerdir [36].

Yong-Feng Zhao ve arkadaşları sıvı kristal monomerlerin kopolimerleri; 2,5-bis[(4-metoksifenil)oksikarbonil] stiren (MPCS) ile Stiren (St) ve Metilmetakrilatın (MMA) AIBN başlatıcısı ile klorbenzende düşük dönüşümlerde serbest radikalik polimerizasyonunu hazırlamıştır. Poli(MPCS-ko-St) ve poli(MPCS-ko-MMA) kopolimerlerini ^1H NMR ve jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile karakterize etmişlerdir. Monomer reaktivite oranlarını Extended Kelen-Tüdos metoduyla hesaplamışlardır. Kopolimerlerin yapısal parametreleri olasılığı istatistiğini ve monomer reaktivite oranlarını elde etmişlerdir. Kopolimer camsı geçiş sıcaklığının kopolimerdeki MPCS içeriğinin etkisini DSC ile araştırmışlardır. İki kopolimer

sisteminin ısıl kararlılığı, kopolimerdeki MPCs'nin molar fraksiyonunun artmasıyla arttığını belirlemişlerdir [59].

Chen Hou ve arkadaşları amonyum itakonat'ın ilk kez akrilonitril ile kopolimerizasyonunu kullanmışlardır. Kopolimerizasyonu başlatıcı olarak AIBN ve çözücü olarak dimetilsülfoksit kullanarak elde etmişlerdir. Monomerlerin reaktivite oranları değerlerini Kelen-Tudos metoduyla hesaplamışlardır. Sulu süspansiyon polimerizasyon sistemindeki reaktivite oranları %18 den daha az polimerizasyon dönüşümlerinde çözelti polimerizasyon sistemindekine benzerlik gösterdiğini görmüşlerdir ve bu değerler Akrilonitril için $r_{AN} = 0,47$, Amonyum itakonat için $r_{ATA} = 3,08$ dir. %50'den daha fazlaka dönüşümlerde, monomerlerin reaktivite oranlarındaki değişimin daha az göze çarpar olduğunu görmüşlerdir ve bu değerler $r_{AN} = 0,68$ ve $r_{ATA} = 2,47$ dir. Suca zengin reaksiyon ortamında ($H_2O/DMSO > 80/20$) monomerlerin reaktivite oranlarının sulu süspansiyon polimerizasyon sistemindekine yaklaşık olarak eşit olduğunu görmüşlerdir. DMSO olarak zengin reaksiyon ortamında ($DMSO/H_2O > 80/20$) monomerlerin reaktivite oranlarının çözelti polimerizasyon sistemindekine benzerlik gösterdiğini görmüşlerdir. Çözücü polaritenin artışı ile, belirgin reaksiyon oranları değerlerinde düşüş olduğunu görmüşlerdir. Belirgin reaksiyon oranları değerleri, kopolimerizasyon sıcaklığının yavaş yavaş artmasıyla 1 eğiliminde olduğunu görmüşlerdir [20].

P. Subbaiyan Vijayanand ve arkadaşları, yeni bir monomer olan 3,5-dimetoksifenil metakrilat'ı (DMOPM) 3,5-dimetoksifenol öncüsünden sentezlemişlerdir. Metil metakrilat ile DMOPM'nin serbest radikalik çözelti polimerizasyonu başlatıcı olarak benzoil peroksit ve çözücü olarak etil metil keton kullanarak $70^{\circ}C$ 'de yapmışlardır. Poli(DMOPM-ko-MMA) kopolimerleri 1H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopisiyle karakterize etmişlerdir. Monomer reaktivite oranlarını Fineman-Ross, Kelen-Tudos ve Extended Kelen-Tudos metodlarıyla hesaplamışlardır. Çözünürlüğünü çeşitli polar ve apolar çözücülerle test etmişlerdir. Molekül ağırlığı ve kopolimerlerin polidispersitelerinin indeksleri jel geçirgenlik kromatografisini kullanarak belirlemişlerdir. Polimerlerin termal özelliklerini TGA ve DSC analizleri ile incelemişlerdir [54].

Yangping Zhu ve arkadaşları Hekzametildizilazan'ı, N,N'-bis(hidroksidifenilsilanil)-tetrafenilsiklodizilazan (BHPTPC) sentezi için başlangıç maddesi olarak kullanmışlardır. N,N'-bis(difenilsilil)-tetrafenilsiklodizilazan içeren bir seri kopolimerleri, BHPTPC ile α - ω -bis (dialkilamino) dimetilsiloksan'dan kondensasyon polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. GPC çalışmalarında en büyük molekül ağırlığını (BHPTPC : α - ω -bis(dimetilamino)dimetilsiloksan)'ın 1,005:1 oranından elde etmişlerdir. DSC verilerinden camsı geçiş ve erime noktası sıcaklığının dimetilsiloksan segment birimlerinin artması ile azaldığını görmüşlerdir. Termogravimetrik analiz eğrileri bozulmasını üç aşamalı olarak bulmuşlardır. Kopolimerlerin (2,3 ve 7 nolu) aktivasyon enerjilerini Flynn-Wall-Ozawa metodunu kullanarak hesaplamışlardır. İkinci aşamadaki 2,3 ve 7 no'lu kopolimerlerin aktivasyon enerjilerini sırasıyla 214, 211 ve 184 kJ/mol olarak hesaplamışlardır [61].

Rui Zhang ve arkadaşları, yeni bir monomer olan 4-(2-tiazolilazo)fenilmetakrilat (TPMA)'ı sentezlemişlerdir. Metilmetakrilat (MMA) ile TPMA'nın kopolimerizasyonunu başlatıcı olarak AIBN, çözücü olarak da THF'de serbest radikalik polimerizasyonunu yerine getirmişlerdir. TPMA monomerinin ve poli (TPMA-ko-MMA)'nin analizlerini FTIR, ¹H NMR ve Elementel analiz metotlarıyla karakterize etmişlerdir. Kopolimerdeki polidispersity indeksini GPC'yi kullanarak belirlemişlerdir. Azotta uygulanan Termogravimetrik analize göre kopolimerin 270⁰C için kararlı olduğunu görmüşlerdir. Kopolimerin camsı geçiş sıcaklığının (Tg), PMMA'dan daha yüksek olduğunu görmüşlerdir. Aromatik heterosiklik grupla birlikte kopolimerin organik çözücülerde çözülebilir olduğunu ve iyi bir film oluşturduğunu görmüşlerdir. TPMA ve poli (TPMA-ko-MMA) kopolimerinin sırasıyla turuncu ve sarı parlak renklerine sahip olduğunu görmüşlerdir [58].

Chi Zhang ve arkadaşı N-izopropilakrilamid ve 2-akrilamido-2-metil-1-propan-sülfonik asidin çeşitli monomer oranlarında 70⁰C'de serbest radikalik kopolimerizasyonunu çalışmışlardır. Dönüşüm büyüklüğünü zamanın bir fonksiyonu olarak belirlemişlerdir. Kopolimer bileşimlerini Elementel Analiz ve ¹³C NMR spektroskopisini kullanarak belirlemişlerdir. Düşük dönüşümlerde monomer reaktivite oranlarını Kelen-Tudos ve Fineman-Ross metotlarıyla hesaplamışlardır.

Kopolimerleri ^{13}C ve ^1H NMR spektrumları, FTIR spektroskopisi ve DSC ile karakterize etmişlerdir [57].

S. Thamizharasi ve arkadaşları metilmetakrilat (MMA) ve bütülmetakrilat (BMA)'ın 4-asetil fenilakrilat (APA) ile farklı kopolimer oluşumlarını $65\text{ }^\circ\text{C}$ 'de başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanarak 2-bütanon'da sentezlemişlerdir. Kopolimer sisteminde monomerik birimlerinin birleşimini, ^1H NMR'ında iyi ayrılmış aromatik ve alifatik proton piklerinin integral değerlerini karşılaştırarak hesaplamışlardır. Reaktivite oranlarını Fineman-Ross, Kelen-Tudos ve Extended Kelen-Tudos metodlarını kullanarak hesaplamışlardır. Kelen-Tudos ve Extended Kelen-Tudos metodlarından elde edilen r_1 ve r_2 değerlerinin birbirine yakın olduğunu görmüşlerdir. Örneğin; APA-MMA kopolimerindeki $r_1(\text{APA}) = 0,78$ ve $r_2(\text{MMA}) = 0,575$. APA-BMA kopolimer sistemindeki $r_1(\text{APA})^* = 1,465$ ve $r_2(\text{BMA}) = 0,685$ olarak hesaplamışlardır. Kopolimerleri IR, ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopik teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Jel geçirgenlik kromatografisini kullanarak kütlece ortalama ve sayıca ortalama molekül ağırlığını ve kopolimerdeki polidispersite indeksini belirlemişlerdir. Homo ve Kopolimerin camsı geçiş sıcaklığını DSC ile belirlerken, termal kararlılığını TG'yi kullanarak belirlemişlerdir. Termal olarak kararlılığı kopolimerlerin APA birimlerinin konsantrasyonunun artışı ile yükseldiğini belirlemişlerdir [49].

Lee G. Stanek ve arkadaşları metil metakrilat (MMA) ve reaktif bir monomer olan 2-vinil-4,4'-dimetilazlakton (VDMA)'nın kopolimeri için monomer reaktivite oranını düşük ve yüksek polimer dönüşümlerinde Fineman-Ross, Inverted Fineman-Ross, Kelen-Tudos, Extended Kelen-Tudos ve Tidwell-Mortimer metodlarıyla rapor etmişlerdir. Kopolimerleri etil metil keton çözücüsünde, AIBN başlatıcısıyla radikalik polimerizasyondan elde etmişlerdir ve NMR, Gaz Kromatografisi (GC) ve Jel Geçirgenlik Kromatografisiyle analiz etmişlerdir. ^1H NMR analizi, kopolimerdeki MMA ve VDMA'nın molar fraksiyonunu yüksek ve düşük dönüşümlerde belirlemede kullanmışlardır. Gaz Kromatografi (GC) analizini düşük ve yüksek dönüşümlerde ayrı ayrı % 27'den az ve % 65'den yüksek dönüşümlerde monomerlerin molar fraksiyonlarını belirlemede kullanmışlardır. Düşük ve yüksek dönüşüm kopolimerlerinin her ikisi için, molekül ağırlıkları VDMA'nın molar

fraksiyonunun artmasıyla artmasını ve bu durum (MMA ile karşılaştırdığımızda) VDMA'nın tüketiminin daha hızlı olduğunu kanıtı olduğunu anlamışlardır [46].

Cedric Loubat ve arkadaşları Etil α -asetoksiakrilat (EAA)'ın sentezi ve onun radikal polimerizasyon çalışmalarını yapmışlardır. Etil α -asetoksiakrilat (EAA) ve Akrilik asit (AA)'in kopolimerlerinin monomer reaktivite oranlarını Jaacks, Macret ve Fineman-Ross metodlarını kullanarak hesaplamışlardır. Kopolimerler asetonitril çözücüsünde 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısıyla serbest radikalik polimerizasyonu ile elde etmişler. Kopolimerleri NMR ve HPLC ile analiz etmişlerdir. HPLC analizini EAA ve AA kopolimerinin molar fraksiyonlarını belirlemek için kullanmışlardır. Reaktivite oranlarını her bir monomer için 1'e yakın olduğunu hesaplamışlardır [26].

Pınar Akkaş Kavaklı ve arkadaşları N,N'-Dipropiyonitril akrilamid (DPAAm)'i 3,3'-iminodipropiyonitril ile akriloyl klorür'ün reaksiyonundan sentezlemişlerdir. Bu monomeri 70 °C'de etanol çözücüsünde AIBN başlatıcısını kullanarak polimerleştirilmişler ve % 77 dönüşüm elde etmişlerdir. Polimeri hidroksilaminle tepkimeye girdirerek amidoksimine dönüştürmüşlerdir. Nitril gruplarının amidoksimine dönüşümünü FT-IR spektroskopisiyle takip etmişlerdir. Poli(DPAAm) ve amidoksimli poli(DPAAm)'in yapısı ¹H NMR spektroskopisiyle karakterize edilmiştir [21].

Nursel Pekel ve arkadaşı Akrilonitril (AN) / N-vinilimidazol (VIm) kopolimerik hidrojenlerin ikili karışımlarını ışın saçılmasıyla sentezlenmişlerdir. Kopolimerlerin AN fonksiyonel gruplarını bazik ortamda hidroksilamin hidroklorür kullanılarak amidoksimine dönüştürmüşlerdir. Amidoksimine dönüştürülmüş hidrojenleri bir kompleks işlem ile sulu çözeltilerden uranyum iyonlarını ayırmak için kullanmışlardır. Uranyum iyonu adsorpsiyon çalışmalarını farklı UO₂²⁺ iyon çözeltisi (650-1850 ppm)'de yapmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesi kuru amidoksimli kopolimerde 0.64 g UO₂²⁺ g⁻¹ kadar yüksek bulmuşlardır [38].

Nurettin Şahiner ve arkadaşları N-vinil 2-pirolidin (VP) ve akrilonitril (AN)'in farklı mol oranları karışımından elde edilen çözeltilerini kopolimer elde etmek için bir Co- γ kaynağıyla ışın saçmışlardır. Şişme yüzdesi eğrilerini oluşturmuşlar ve

bir difüzyon üssünü hesaplamışlardır. Uranyum iyon adsorpsiyonu için bu kopolimerler hidroksil amin hidroklorür ile reaksiyona girdirilip nitril grupları amidoksim gruplarına dönüştürmüşlerdir. Optimum amidoksim zamanını uranyum iyon adsorpsiyonu ile belirlemişlerdir. Kopolimerlerin yapısını amidoksimden önce ve sonra spektroskopik ve termal metodlarla analiz etmişlerdir [48].

Nursel Pekel ve arkadaşları N-vinil 2-pirolidin (VP) / Akrilonitril (AN) kopolimerik hidrojelleri γ -ışınlamasıyla sentezlemişler ve uranyum iyonu adsorpsiyonu amacıyla amidoksime dönüştürmüşlerdir. Optimum amidoksim zamanını uranyum iyon UO_2^{2+} adsorpsiyon kapasitesini takip ederek belirlemişlerdir. Amidoksime dönüştürülmüş kopolimerlerin adsorpsiyonunu farklı uranyum iyon çözeltilerinde (1000-1850 ppm) çalışmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesini $0.54 \text{ g } UO_2^{2+} / \text{g}$ kuru amidoksimli kopolimerik hidrojeller olarak bulmuşlardır. Stokiyometrik hesaplamalardan, UO_2^{2+} ve amidoksim gruplarından 1 den 4'e kadar olanlarında arasında bağ bulunduğunu bulmuşlardır [39].

2. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları için 300 MHz (Varian Gemini, Sakarya Üniv..) spektrofotometresi kullanıldı.
- IR spektrumları için Mattson-1000 FTIR (Sakarya Üniv.) Spektrofotometresi kullanıldı.
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SETARAM DSC-131 cihazı.
- Polimerlerin TGA eğrileri için SETARAM TG/DTA-DSC cihazı.
- Kurutma işlemi için desikatör.
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 marka magnetik karıştırıcı.
- Polimerizasyon için su banyosu.
- Çözücüyu buharlaştırmak için Büchi R 110 marka rotavapor.
- Cam malzeme olarak; polimerizasyon tüpleri, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri.

2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kurutucular: Magnezyum Sülfat (MgSO_4).

Durdurucu: Hidrokinon.

Başlatıcı: 2, 2'-azobisisobütironitril (AIBN).

Monomerler: N, N'-dipropiyonitril metakril amit (DPMAAm) (literatüre uygun şekilde laboratuarda hazırlandı), Stiren (St), p-klormetilen stiren (CIMSt).

Çözücüler: Aseton, 1,4- dioksan, kloroform, dietileter, NMR spektrumları için döterolanmış kloroform (d-kloroform).

Çöktürücüler: n-hekzan, saf su.

İnert Gaz: Argon gazı.

2.3. Deneylerde Kullanılan Metotlar

Kimyasal reaksiyonların gidişini belirleyen en önemli parametreler; sıcaklık, zaman, konsantrasyon, çözücünün cinsi, katalizör, kullanılan reaktiflerin yapısı ve aktifliği ve başlatıcının etkinliğidir. Bu parametreler göz önüne alınarak polimerleşme reaksiyonları için en uygun şartlar belirlenmiştir. Deney reaksiyonları yukarıda belirtilen parametreler göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen polimer moleküllerinin yapı aydınlatmasında; TGA/DTA-DSC analiz tekniği, FTIR ve NMR spektrofotometre tekniklerinden faydalanılmıştır. FTIR tekniği ile polimer molekülündeki fonksiyonel grupların yerleri tespit edilmiştir. Polimerlerin IR spektrumları, polimerin NaCl pencere üzerinde ince film haline getirilmesi ve pres altında ince pelet haline getirilmesi ile alınmıştır. Alınan IR spektrumlarının yorumlanmasında IR korelasyon tabloları ve bazı yardımcı kitaplardan faydalanılmıştır. NMR spektroskopisi yardımıyla molekülde bulunan hidrojen ve karbon atomlarının türü, komşu olduğu gruplar ve sayıları hakkında bilgiler edinilmiştir. Polimer moleküllerinin $CDCl_3$ 'te çözümlenerek alınan NMR spektrumlarının yorumlanmasında NMR korelasyon tabloları, bazı yardımcı kitap ve çeşitli literatür bilgilerinden faydalanılmıştır.

Elementel analizler Bozok Üniversitesi Erdoğan Akdağ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde,

TGA / DSC analizleri Bozok Üniversitesi Erdoğan Akdağ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde,

NMR analizleri Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde,

FTIR analizleri Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde yapılmıştır.

2.4. Reaksiyonda Kullanılan Başlatıcının Saflaştırılması

2.4.1. 2, 2'-azobisisobütironitril (AIBN)'in Temizlenmesi

Beyaz, ince toz kristalleri olan sert bir maddedir. Darbe ile patlar. Erime sıcaklığı $103^{\circ}C$ 'dir.

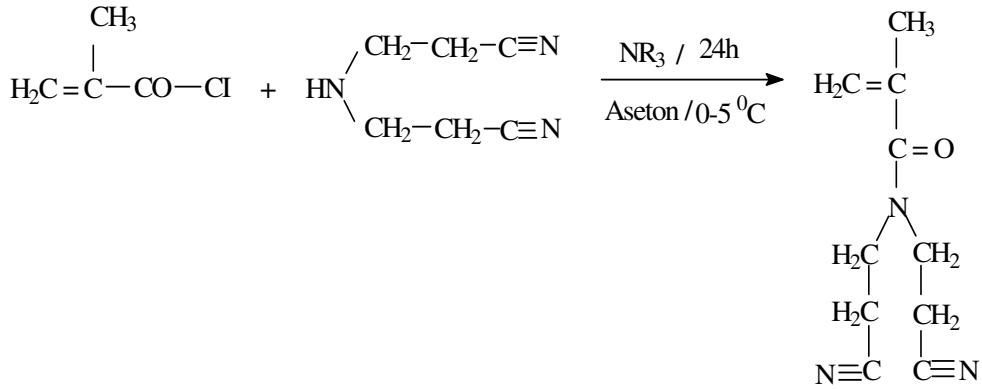
AIBN etil alkolde kristallendirilerek temizlendi. 0.80-1.00 gram AIBN su banyosunda $40-50^{\circ}C$ 'ye ısıtılarak, $40-50\text{ cm}^3$ etil alkolde çözüldü. Çözelti sıcakken

süzüldü. Süzüntü buzlu su banyosunda soğutuldu ve çöken AIBN süzülerek oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu.

2.5. N,N'-dipropiyonitril Metakril Amit (DPMAAm) Monomerinin Sentezi

6.06 ml 3,3'-iminodipropiyonitril (0.10 mol) ve 41.68 ml trietilamin (NR₃, 0.30 mol) 50 ml aseton içerisinde çözüldü. Daha sonra karışım magnetik karıştırıcı üzerindeki buz banyosuna alındı. Buz banyosu üzerindeki karışıma damlatma hunisi yardımıyla 9.68 ml metakriloil klorür (0.10 mol) damla damla damlatıldı. Reaksiyon çeker ocak içerisinde 24 saat devam ettirildi.

Reaksiyon denklemi:



Metakriloil klorür

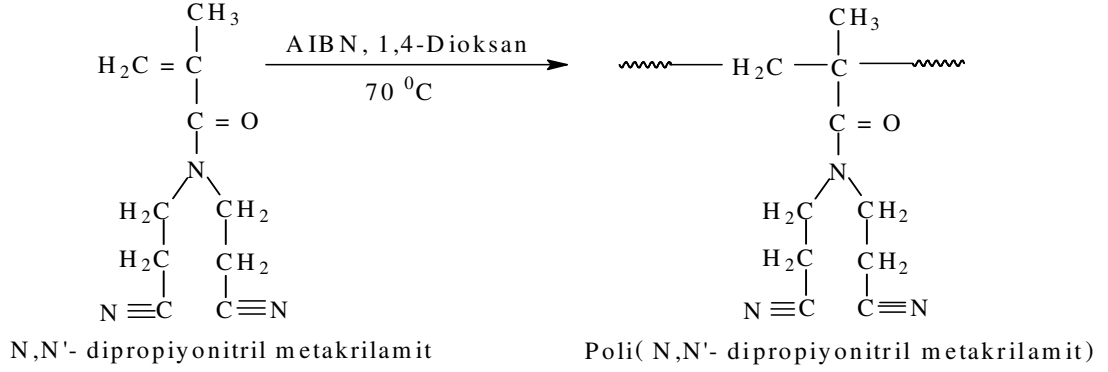
3,3'-iminodipropiyonitril

N,N'-dipropiyonitril metakrilamit

Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortamda oluşan kuvaterner amonyum tuzları destile su ve dietiler (Hacimce 50/150 ml) karışımıyla 3 defa ekstrakte edildi. Su kısmı atıldı. Eter fazındaki ürüne kurutucu olarak susuz MgSO₄ ilave edilerek bir şişe içerisinde 24 saat bekletildi suyun uzaklaşması sağlamak için ve ürün 24 saat sonunda süzgeç kağıdında süzüldü. Daha sonra üründeki eter ve aseton rotavapor yardımıyla uzaklaştırıldı. Monomer yoğun vizkoziteli sıvı fazlı olarak elde edildi. Verim % 80.

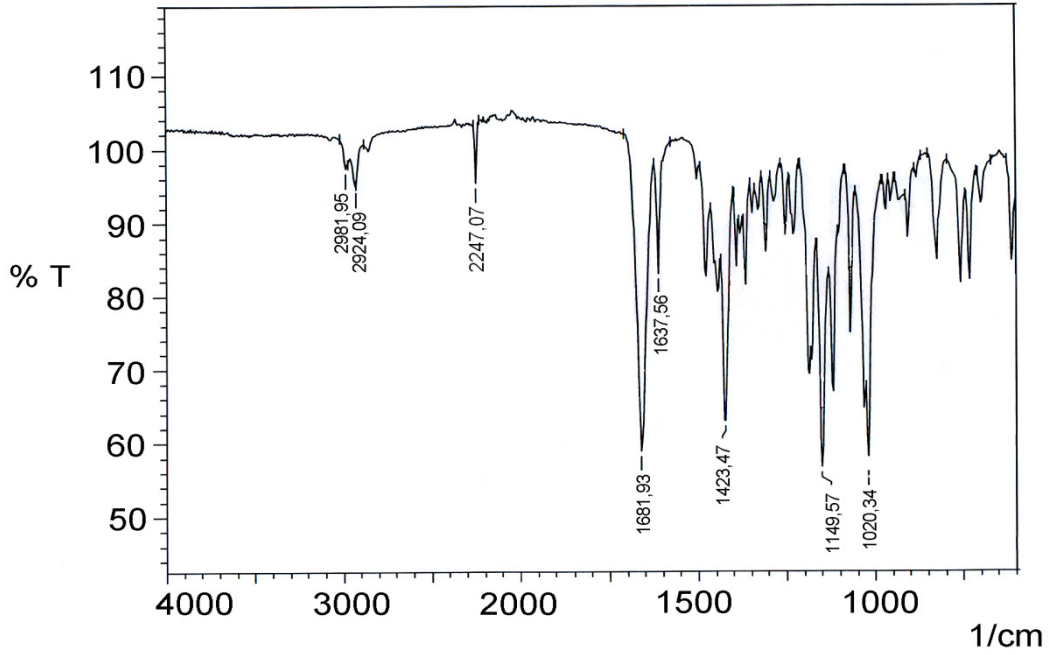
2 gram monomer, 0.02 gram başlatıcı (AIBN) ve 10 ml 1,4- Dioksan polimerizasyon tüpüne eklendi. Argon gazından geçirildi (5 dakika) ve polimerizasyon tüpü kapatılıp, parafilmle sarıldı. Daha sonra polimerizasyonun gerçekleşmesi için 70 °C su banyosunda 2 gün bekletildi. Oluşan polimer n-Hekzan'da çöktürüldü.

Polimerizasyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



2.5.1. DPMAAm Monomerinin Karakterizasyonu

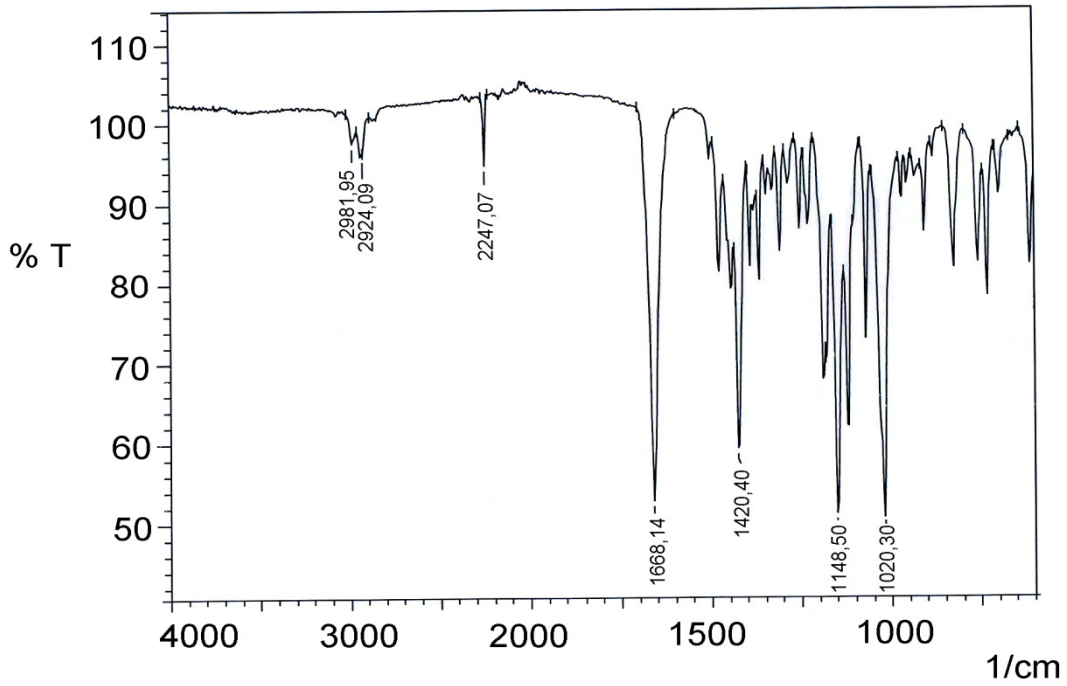
Monomerin IR spektrumu Mattson-1000 FT-IR spektroskopisi yardımıyla alındı. DPMAAm monomerinin FT-IR spektrumu aşağıda Şekil 2.1. de verilmiştir.



Şekil 2.1. DPMAAm Monomerinin FT-IR Spektrumu.

Şekil 2.1. incelendiğinde Alifatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri 2924-2981 cm⁻¹'de, Nitril gruplarından kaynaklanan C≡N gerilme titreşimleri 2247 cm⁻¹'de, Amit karboniline ait C=O piki 1681 cm⁻¹'de, H₂C=C gerilme titreşimi 1637 cm⁻¹'de, C-N eğilme titreşimi 1423 cm⁻¹'de görülmektedir.

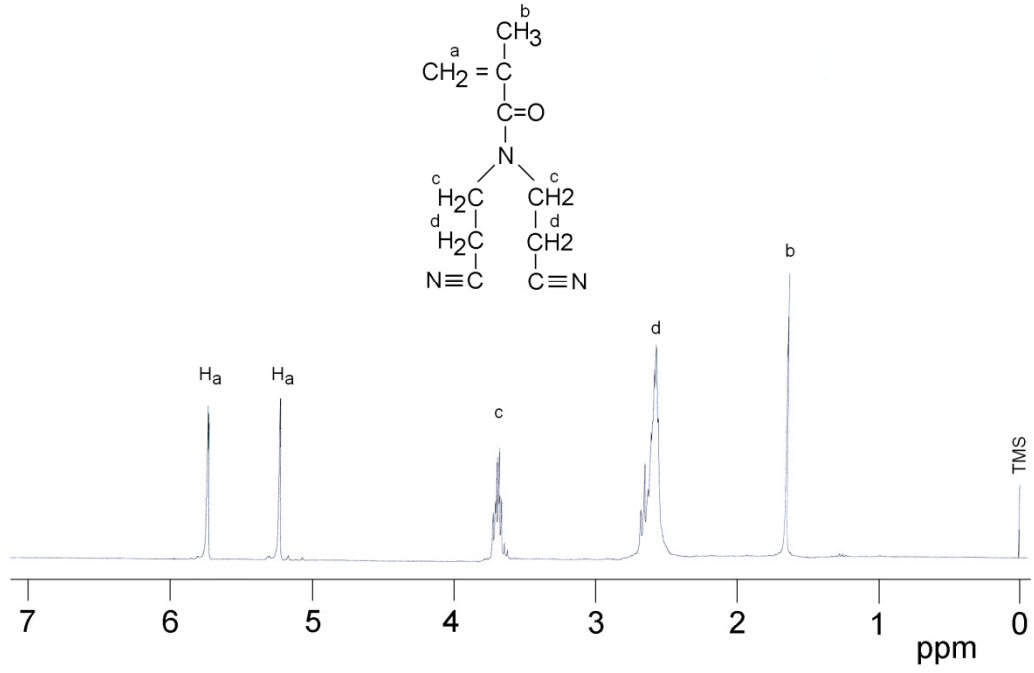
DPMAAm Homopolimerinin IR spektrumu Mattson-1000 FT-IR spektroskopisi yardımıyla alındı. DPMAAm homopolimerinin FT-IR spektrumu aşağıda Şekil 2.2. de verilmiştir.



Şekil 2.2. DPMAAm Homopolimerinin FT-IR Spektrumu.

Şekil 2.2. incelendiğinde Alifatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri 2924-2981 cm^{-1} 'de, Nitril gruplarından kaynaklanan $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimleri 2247 cm^{-1} 'de, Amit karboniline ait $\text{C}=\text{O}$ piki 1668 cm^{-1} 'de, C-N gerilmesi titreşimi 1423 cm^{-1} 'de görülmektedir. Monomer yapısında yer alan ve 1637 cm^{-1} görülen $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ bağı homopolimer yapısında $\text{H}_2\text{C}-\text{C}$ bağına dönüşmüştür.

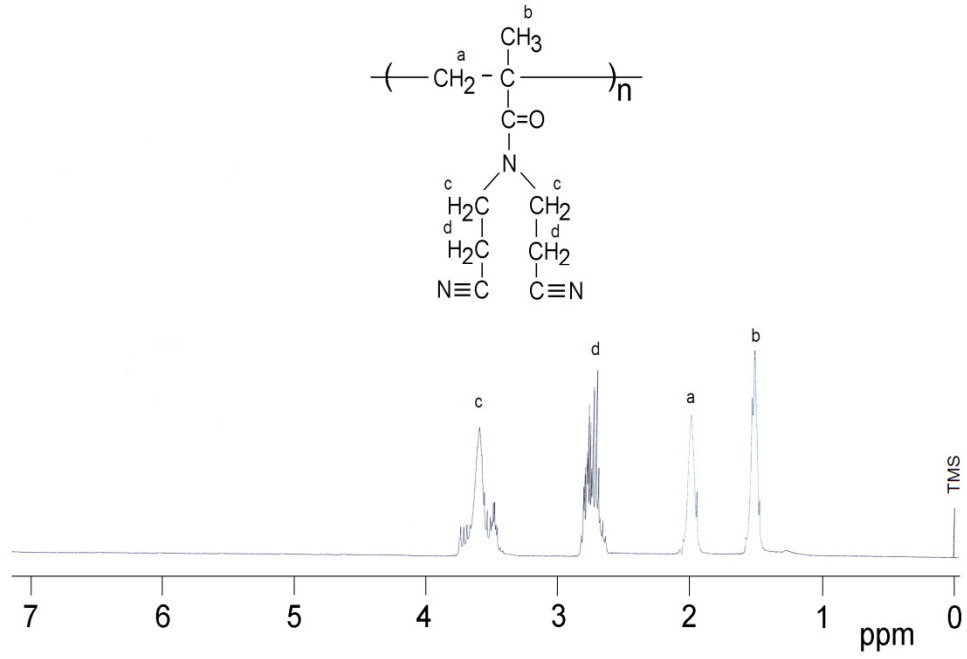
DPMAAm Monomerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu. 300 MHz Varian Gemini spektroskopisi yardımıyla alındı. DPMAAm monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu aşağıda Şekil 2.3. de verilmiştir.



Şekil 2.3. DPMAAm Monomerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

Şekil 2.3. incelendiğinde 5.3 ve 5.8 ppm'de $\text{CH}_2=\text{C}$ protonları, 1.7 ppm' de CH_3 protonları, 2.7 ve 3.7 ppm'de CH_2 protonları görülmektedir.

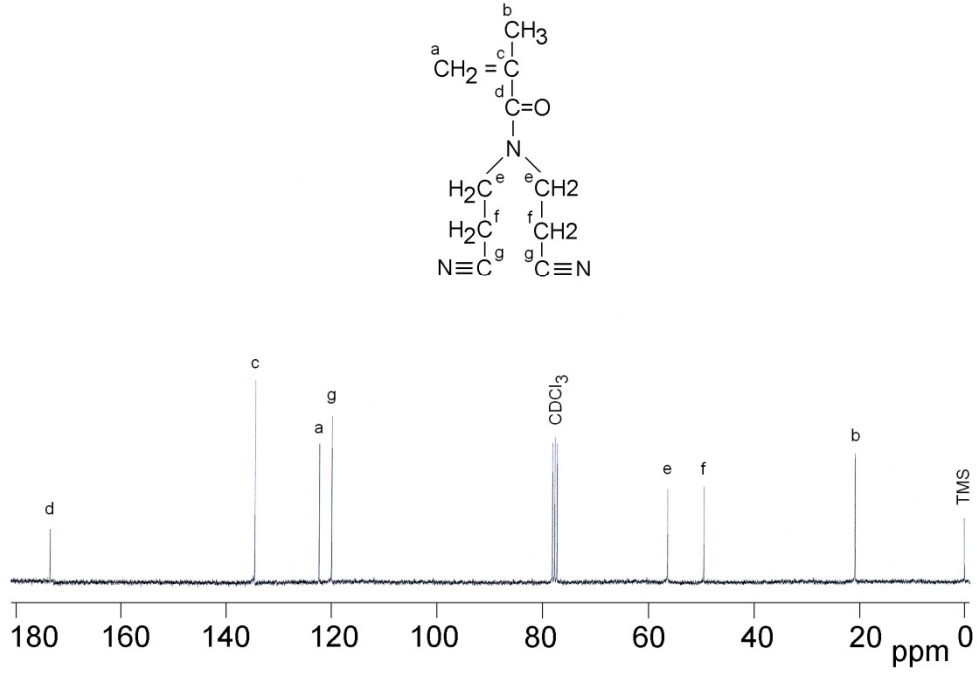
DPMAAm Homopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu. 300 MHz Varian Gemini spektroskopisi yardımıyla alındı. DPMAAm homopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu aşağıda Şekil 2.4. de verilmiştir.



Şekil 2.4. DPMAAm Homopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

Şekil 2.4. incelendiğinde 2 ppm'de $\text{CH}_2\text{-C}$ protonları, 1.7 ppm'de CH_3 protonları, 2.8 ve 3.7 ppm'de CH_2 protonları görülmektedir.

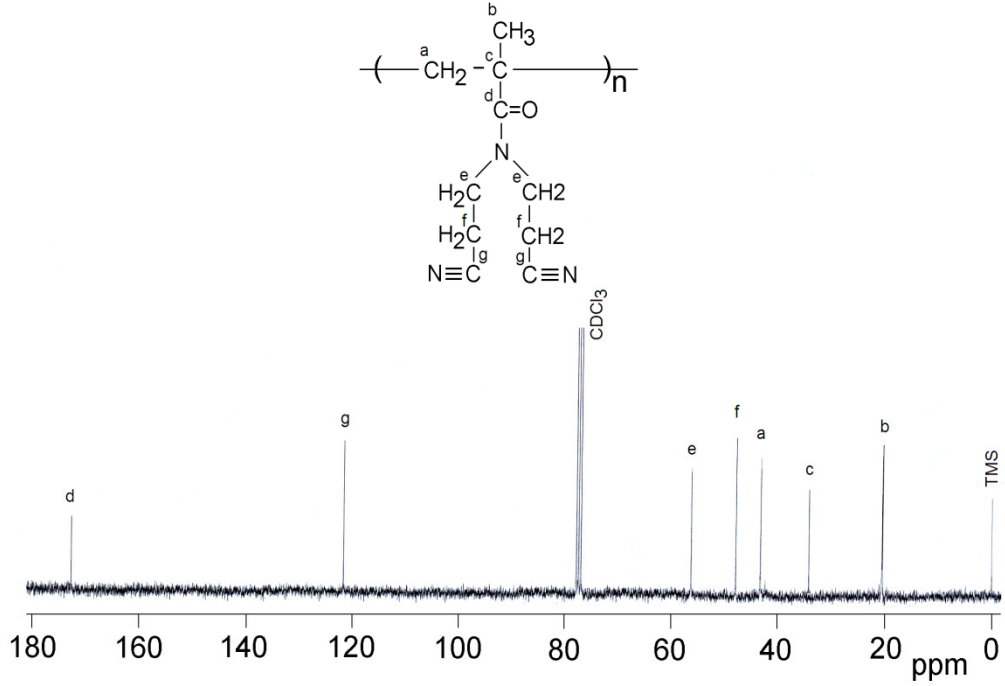
DPMAAm Monomerinin ^{13}C -NMR Spektrumu. 300 MHz Varian Gemini spektroskopisi yardımıyla alındı. DPMAAm monomerinin ^{13}C -NMR spektrumu aşağıda Şekil 2.5. de verilmiştir.



Şekil 2.5. DPMAAm Monomerinin ^{13}C -NMR Spektrumu.

Şekil 2.5. incelendiğinde $\text{CH}_2=$ karbonu 123 ppm'de, CH_3 karbonu 22 ppm'de, $=\text{C}$ karbonu 135 ppm'de, $\text{C}=\text{O}$ karbonu 175 ppm'de, CH_2 karbonları 50-55 ppm'de, $\text{C}\equiv\text{N}$ karbonu 121 ppm'de görülmektedir.

DPMAAm Homopolimerinin ^{13}C -NMR Spektrumu. 300 MHz Varian Gemini spektroskopisi yardımıyla alındı. DPMAAm homopolimerinin ^{13}C -NMR spektrumu aşağıda Şekil 2.6. da verilmiştir.



Şekil 2.6. DPMAAm Homopolimerinin ^{13}C -NMR Spektrumu.

Şekil 2.6. incelendiğinde CH_2 karbonları 44, 49 ve 56 ppm'de, CH_3 karbonu 21 ppm'de, $-\text{C}$ karbonu 34 ppm'de, $\text{C}=\text{O}$ karbonu 175 ppm'de, $\text{C}\equiv\text{N}$ karbonu 122 ppm'de görülmektedir.

2.6. Kopolimer Sentezi

2.6.1. DPMAAm – St Kopolimerlerinin Sentezi

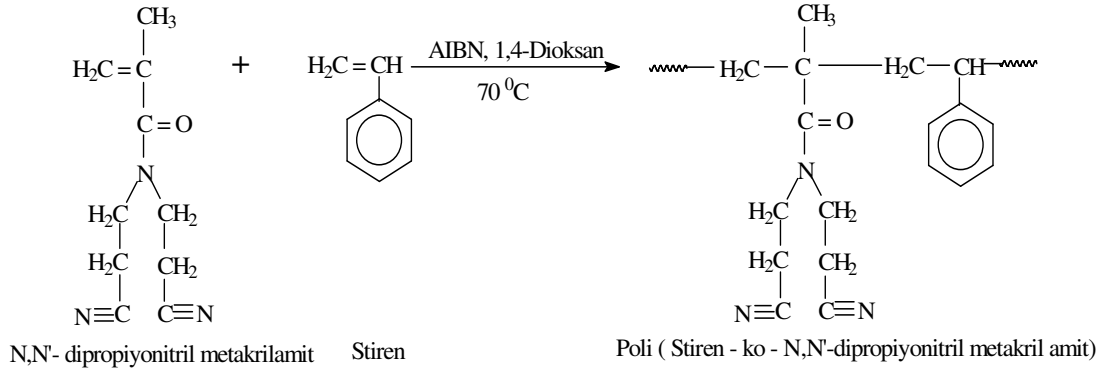
N,N'-dipropiyonitril metakril amit (DPMAAm) ve Stiren (St) monomerlerinden tabloda belirtilen miktarlarda alınarak kopolimerler hazırlanmıştır.

Tablo 2.1. DPMAAm – St Monomerlerinin Başlangıç Bileşimleri.

Örnek	% (DPMAAm) mol	%(St) mol	DPMAAm (g)	St (g)
1	10	90	0.382	1.872
2	25	75	0.955	1.560
3	40	60	1.528	1.248
4	50	50	1.910	1.040
5	60	40	2.292	0.832
6	75	25	2.865	0.520
7	90	10	3.438	0.208

N,N'-dipropiyonitril metakril amit (DPMAAm) ve Stiren (St) monomerlerinden Tablo 2.1.'de belirtilen miktarlarda alınarak kopolimerler hazırlandı. Bunun için 7 adet deney tüpüne tabloda belirtilen miktarlarda monomerler kondu. Toplam monomer miktarının % 1'i oranında (0.0225 -0.0365 gram) AIBN (başlatıcı; Azobisisobütironitril) 12 ml 1,4-Dioksan'da çözüldü ve monomer bulunan polimer tüplerinin her birine ilave edildi. Daha sonra argon gazı geçirilerek ağızları hava almayacak şekilde kapatıldı ve parafilm ile sarıldı. Bu tüpler su banyosuna konularak 70 °C'de 1 gün kadar polimerleşmenin gerçekleşmesi sağlandı. 1 gün sonunda tüpler su banyosundan alındı. Soğutulularak reaksiyon durduruldu. Hazırlanan kopolimerler n-hekzan'da çöktürüldü.

St – ko - DPMAAm polimer sistemi için reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.

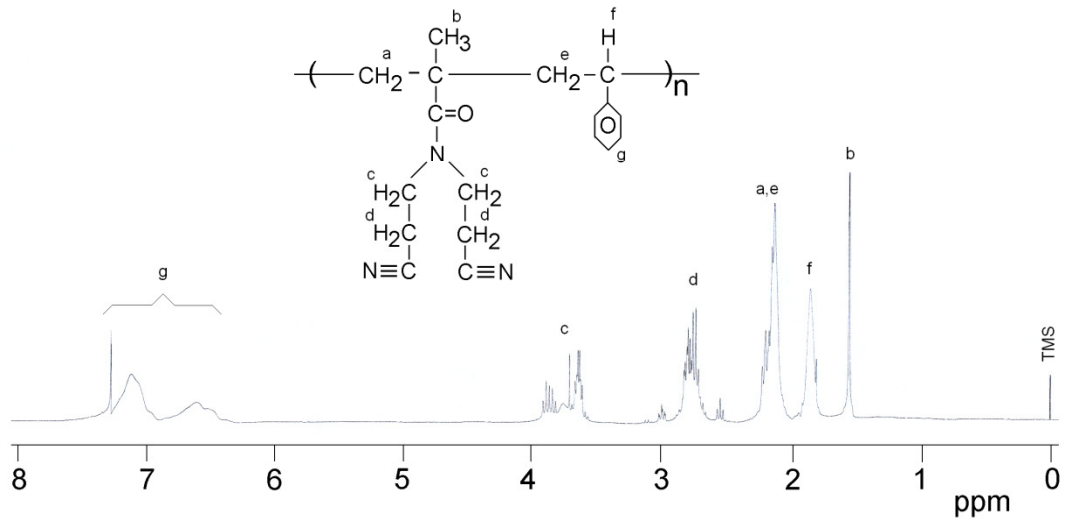


2.6.1.1. DPMAAm- St Kopolimerlerinin Çöktürülmesi

Çöktürme işleminde her kopolimer için 7 adet beher hazırlandı. Bu beherler 1'den 7'ye kadar numaralandırıldı. Bir no' lu behere 150 ml çöktürücü (n-hekzan) konuldu ve manyetik karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılmak suretiyle bir no'lu polimerizasyon tüpünden alınan kopolimerlerden damla damla ilave edildi. Bu işleme tüpteki kopolimer bitinceye kadar devam edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra 5 dakika daha karıştırma işlemine devam edildi ve beher, içindeki kopolimerin tamamen çökmesini sağlamak amacıyla 1-2 saat kadar karıştırılmadan bekletildi. Kopolimer tamamen çöktükten sonra süzgeç kağıdın da süzülerek etüvde kurumaya bırakıldı. Kopolimerlerin içindeki monomerlerin kalıntılarını uzaklaştırmak için tekrar 1,4-Dioksan'da çözüp aynı şekilde çöktürüldü. Kurutulan kopolimerler havanda toz haline getirildikten sonra cam şişelerde saklandı. Bütün kopolimer sistemleri için aynı işlem uygulandı.

2.6.1.2. DPMAAm – St Kopolimer Sisteminin Karakterizasyonu

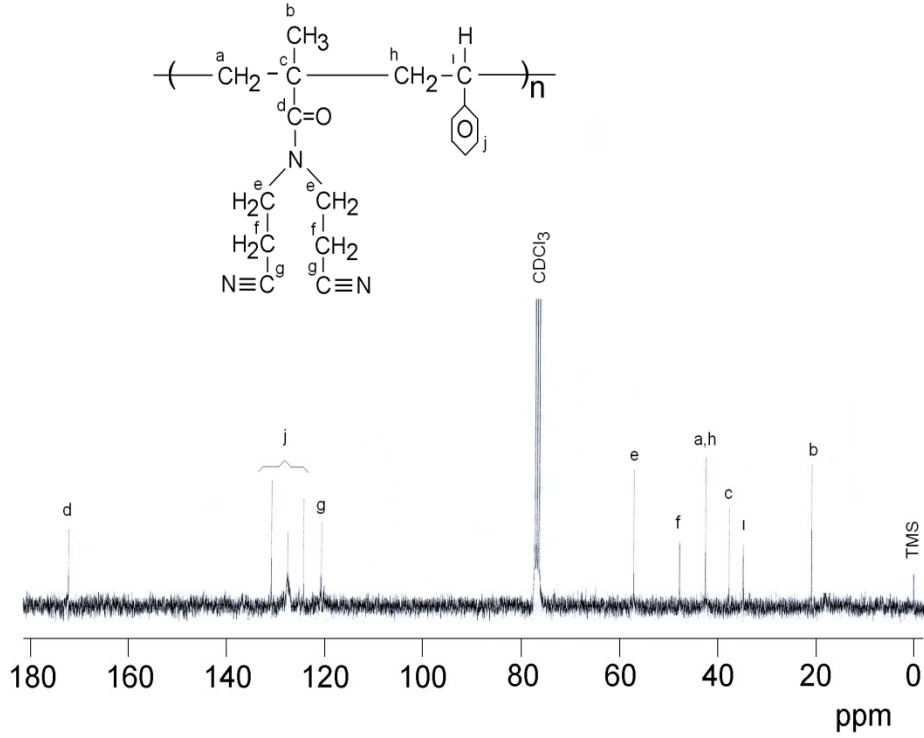
Poli(St-ko-DPMAAm) kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu 300 MHz Varian Gemini spektroskopisi yardımıyla alındı. Poli(St-ko-DPMAAm) kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu aşağıda Şekil 2.7. de verilmiştir.



Şekil 2.7. Poli(St-ko-DPMAAm); [0.62:0.38]' nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

Şekil 2.7. incelendiğinde CH_2 protonları 2.2, 2.7 ve 3.6 ppm'de, CH_3 protonu 1.6 ppm'de, CH protonu 1.9 ppm'de ve 6.5-7.4 ppm'de aromatik CH protonlarının pikleri görülmektedir.

Poli(St-ko-DPMAAm) kopolimerinin ^{13}C -NMR Spektrumu 300 MHz Varian Gemini spektroskopisi yardımıyla alındı. Poli(St-ko-DPMAAm) kopolimerinin ^{13}C -NMR spektrumu aşağıda Şekil 2.8. de verilmiştir.



Şekil 2.8. Poli(St-ko-DPMAAm); [0.62:0.38]' nin ^{13}C -NMR Spektrumu.

Şekil 2.8. incelendiğinde $-\text{CH}_2$ karbonları 44, 49 ve 58 ppm'de, $-\text{CH}_3$ karbonu 21 ppm'de, $-\text{C}$ karbonu 38 ppm'de, $-\text{C}=\text{O}$ karbonu 173 ppm'de, $-\text{C}\equiv\text{N}$ karbonu 120 ppm'de, $-\text{CH}$ karbonu 34 ppm'de ve aromatik $-\text{CH}$ karbonları 124-130 ppm'de görülmektedir.

2.6.2. DPMAAm – CIMSt Kopolimerlerinin Sentezi

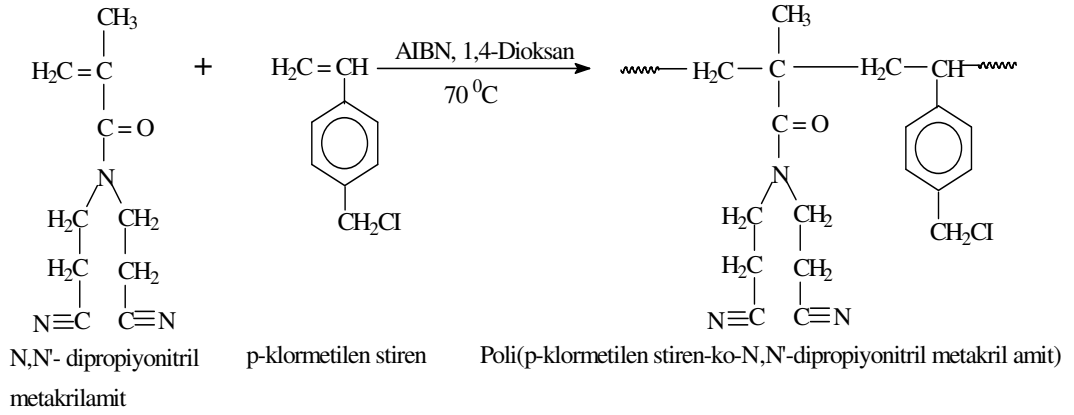
N,N'-dipropiyonitril metakril amit (DPMAAm) ve p-klormetilen stiren (CIMSt) monomerlerinden tabloda belirtilen miktarlarda alınarak kopolimerler hazırlanmıştır.

Tablo 2.2. DPMAAm – CIMSt Monomerlerinin Başlangıç Bileşimleri.

Örnek	% (DPMAAm) mol	%(CIMSt) mol	DPMAAm (g)	CIMSt (g)
1	10	90	0.382	2.745
2	25	75	0.955	2.288
3	40	60	1.528	1.830
4	50	50	1.910	1.525
5	60	40	2.292	1.220
6	75	25	2.865	0.763
7	90	10	3.438	0.305

N,N'-dipropiyonitril metakril amit (DPMAAm) ve p-klormetilen stiren (CIMSt) monomerlerinden Tablo 2.2.'de belirtilen miktarlarda alınarak kopolimerler hazırlandı. Bunun için 7 adet deney tüpüne tabloda belirtilen miktarlarda monomerler kondu. Toplam monomer miktarının % 1- 1,5 oranında (0.047-0.056 gram) AIBN (başlatıcı; Azobisizobütironitril) 12 ml 1,4-Dioksan'da çözüldü ve monomer bulunan polimer tüplerinin her birine ilave edildi. Daha sonra argon gazı geçirilerek ağızları hava almayacak şekilde kapatıldı ve parafilm ile sarıldı. Bu tüpler su banyosuna konularak 70 °C'de 1 gün kadar polimerleşmenin gerçekleşmesi sağlandı. 1 gün sonunda tüpler su banyosundan alındı. Soğutulularak reaksiyon durduruldu. Hazırlanan kopolimerler n-hekzan'da çöktürüldü.

CIMSt – ko – DPMAAm polimer sistemi için reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.

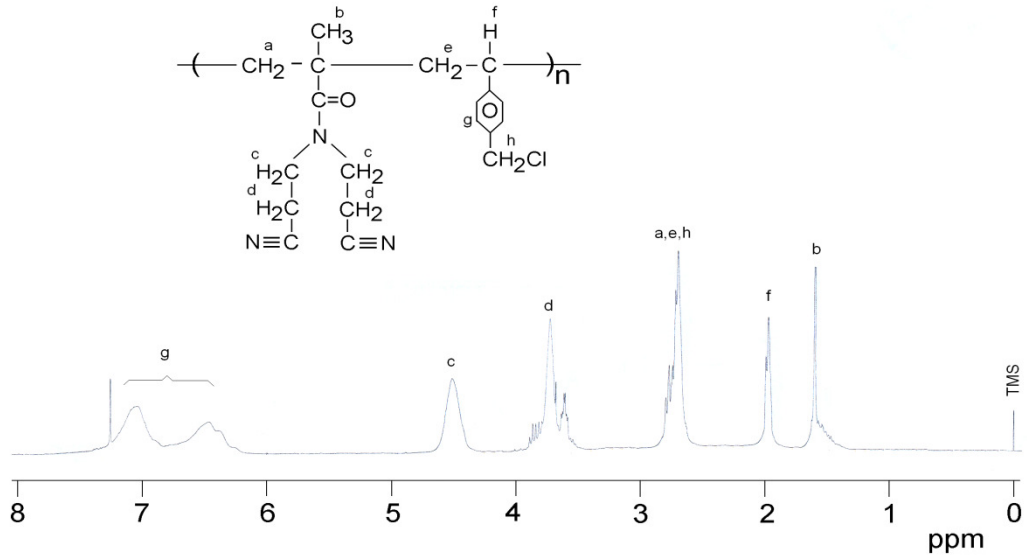


2.6.2.1. DPMAAm – CIMSt Kopolimerlerinin Çöktürülmesi

Çöktürme işleminde her kopolimer için 7 adet beher hazırlandı. Bu beherler 1'den 7'ye kadar numaralandırıldı. Bir no' lu behere 100 ml çöktürücü (n-hekzan) konuldu ve manyetik karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılmak suretiyle bir no'lu polimerizasyon tüpünden alınan kopolimerlerden damla damla ilave edildi. Bu işleme tüpteki kopolimer bitinceye kadar devam edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra 5 dakika daha karıştırma işlemine devam edildi ve beher, içindeki kopolimerin tamamen çökmesini sağlamak amacıyla 1-2 saat kadar karıştırılmadan bekletildi. Kopolimer tamamen çöktükten sonra süzgeç kağıdın da süzülerek etüvde kurumaya bırakıldı. Kopolimerlerin içindeki monomerlerin kalıntılarını uzaklaştırmak için tekrar 1,4-Dioksan'da çözüp aynı şekilde çöktürüldü. Kurutulan kopolimerler havanda toz haline getirildikten sonra cam şişelerde saklandı. Bütün kopolimer sistemleri için aynı işlem uygulandı.

2.6.2.2. DPMAAm – CIMSt Kopolimer Sisteminin Karakterizasyonu

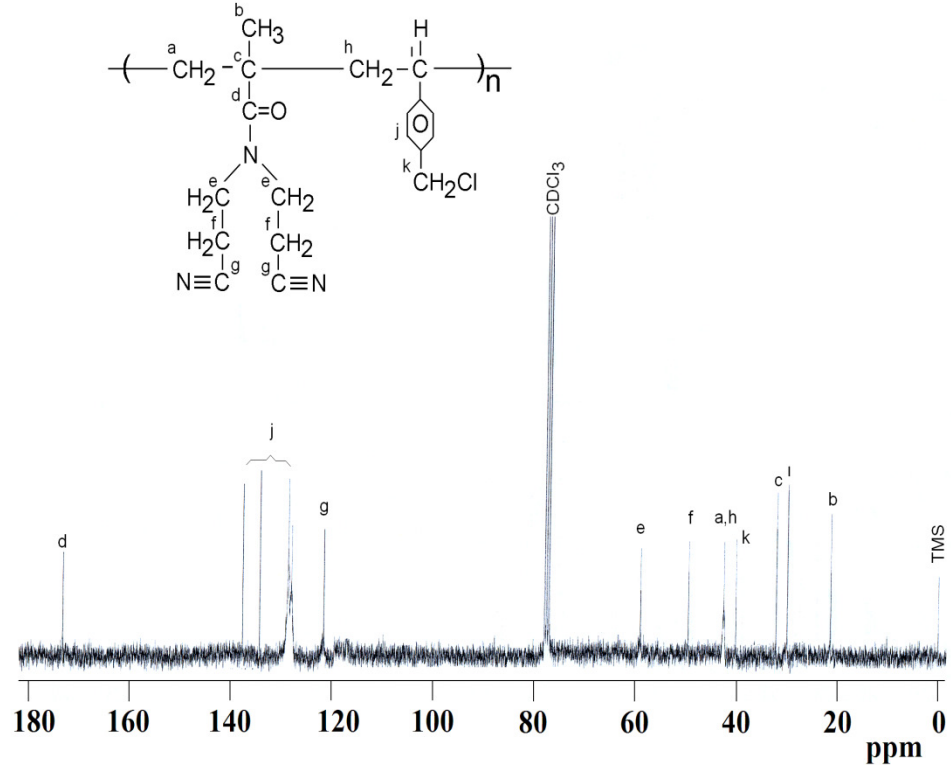
Poli(CIMSt-ko-DPMAAm-ko) kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu 300 MHz Varian Gemini spektroskopisi yardımıyla alındı. Poli(CIMSt-ko-DPMAAm) kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu aşağıda Şekil 2.9. da verilmiştir.



Şekil 2.9. Poli(CIMSt-ko-DPMAAm); [0.58:0.42]' nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

Şekil 2.9. incelendiğinde $-\text{CH}_2$ protonları 2.7, 3.7 ve 4.5 ppm'de, $-\text{CH}_3$ protonu 1.6 ppm'de, $-\text{CH}$ protonu 2.0 ppm'de, aromatik $-\text{CH}$ protonları 6.5-7.3 ppm'de ve $-\text{CH}_2\text{Cl}$ protonları 2.7 ppm'de görülmektedir.

Poli(CIMSt-ko-DPMAAm) kopolimerinin ^{13}C -NMR Spektrumu 300 MHz Varian Gemini spektroskopisi yardımıyla alındı. Poli(CIMSt-ko-DPMAAm) kopolimerinin ^{13}C -NMR spektrumu aşağıda Şekil 2.10. da verilmiştir.



Şekil 2.10. Poli(CIMSt-ko-DPMAAm); [0.42:0.58]' nin ^{13}C -NMR Spektrumu.

Şekil 2.10. incelendiğinde $-\text{CH}_2$ karbonları 40, 43, 50 ve 59 ppm'de, $-\text{CH}_3$ karbonu 21 ppm'de, $-\text{C}$ karbonu 34 ppm'de, $-\text{C}=\text{O}$ karbonu 173 ppm'de, $-\text{C}\equiv\text{N}$ karbonu 122 ppm'de, $-\text{CH}$ karbonu 30 ppm'de ve aromatik $-\text{CH}$ karbonları 124-138 ppm'de görülmektedir.

2.7. DPMAAm – St Kopolimerleri İçin Monomer Besleme Oranları

Tablo 2.3’de N,N’-dipropiyonitril metakrilamit ile Stiren’in çeşitli oranlarda hazırlanmış farklı bileşimlerdeki kopolimer örnekleri için elementel analiz sonuçlarına göre monomerlerin % dönüşüm oranları, kopolimer bileşimleri ve monomer besleme oranları verilmiştir.

Tablo 2.3. Monomer Bileşimi ve Kopolimer Besleme Oranları.

Örnek No	Başlangıç Monomer Bileşimler		Dönüşüm (%)	Elementel Analiz Değeri (%) N	Kopolimer Bileşimleri	
	DPMAAm(M ₁)	St(M ₂)			DPMAAm(m ₁)	St(m ₂)
1	0.10	0.90	7.9	4.065	0.1100	0.8899
2	0.25	0.75	8.1	8.182	0.2439	0.7561
3	0.40	0.60	8.4	10.89	0.3482	0.6518
4	0.50	0.50	8.5	11.59	0.3777	0.6223
5	0.60	0.40	7.6	11.64	0.3797	0.6203
6	0.75	0.25	9.4	13.69	0.4731	0.5269
7	0.90	0.10	9.2	15.38	0.5589	0.4411

Elementel analiz sonuçlarına göre monomerlerin bileşim oranları ve % mol kesirleri hesaplanmış ve Tablo 2.3’deki değerler bulunmuştur. Başlangıç bileşimlerinden yola çıkılarak hesaplamalar şu şekilde yapılmıştır.

DPMAAm (M₁) molekül ağırlığı = 191 g/mol

St (M₂) molekül ağırlığı = 104 g/mol

m₁ = M₁’in mol kesri

m₂ = M₂’nin mol kesri

Örnek-1 için Hesaplama :

$$\% M_1 = \frac{4.065 \times 191}{3 \times 14} = 18.486$$

$$\% M_2 = 100 - 18.486 = 81.514$$

$$m_1 = \frac{18.486}{191} = 0.097$$

$$m_2 = \frac{81.514}{104} = 0.784$$

$$\% m_1 = \frac{0.097}{0.8808} = 0.110$$

mol kesirlerinin toplamı 1'e eşit olacağından m_2 'nin mol kesri

$$\% m_2 = 1 - 0.110 = 0.8899$$

Diğer örnekler içinde elementel analiz sonuçları kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır.

Örnek hesaplama:

Tablo 2.3'deki değerlerle kopolimer bileşiminden Kelen-Tüdös ve Fineman-Ross parametreleri hesaplandı.

$$F = \frac{M_1}{M_2} = \frac{0.1}{0.9} = 0.111$$

$$f = \frac{\% m_1}{\% m_2} = \frac{0.110}{0.8899} = 0.1236$$

$$G = \frac{F(f-1)}{f} = \frac{0.111(0.1236-1)}{0.1236} = -0.787$$

$$H = \frac{F^2}{f} = \frac{(0.111)^2}{0.1236} = 0.09968$$

H_{\max} ve H_{\min} değerlerinden α değeri

$$\alpha = (H_{\max} \times H_{\min})^{1/2}$$

$$\alpha = (63.9254 \times 0.09968)^{1/2} = 2.5243 \text{ olarak bulunur.}$$

$$\eta = \frac{G}{(\alpha + H)} = \frac{-0.787}{(2.5243 + 0.0996)} = -0.2999$$

$$\xi = \frac{H}{(\alpha + H)} = \frac{0.09968}{(2.5243 + 0.0996)} = 0.0379$$

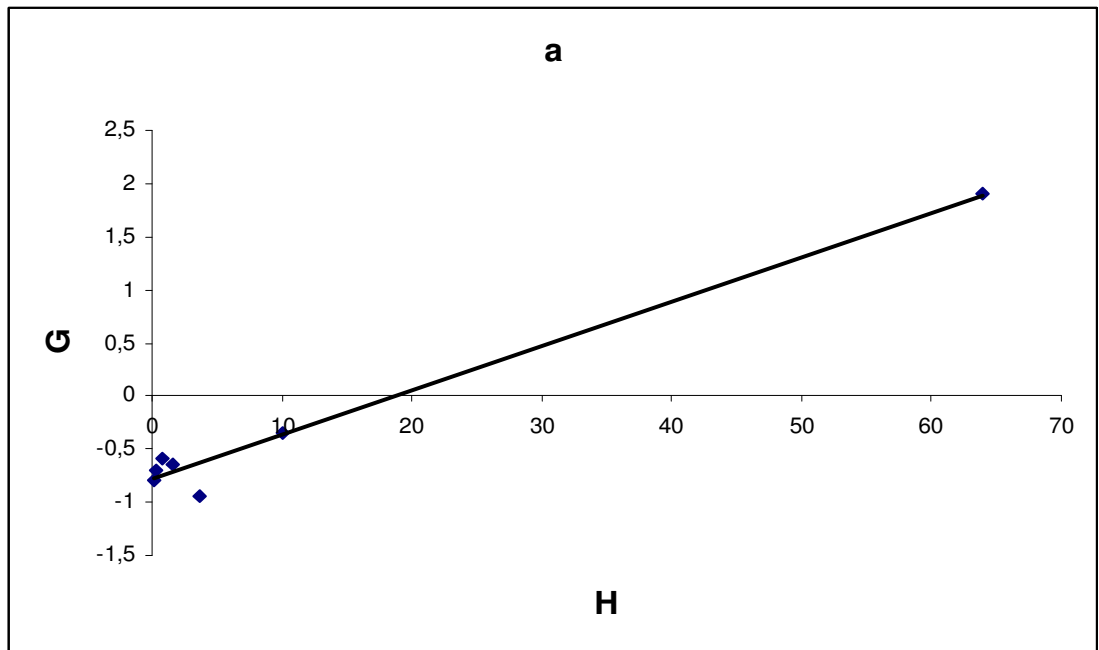
Tablo 2.4. (DPMAAm / St) Kopolimer Sistemi için F-R ve K-T Parametreleri.

$F = M_1/M_2$	$f = m_1/m_2$	$G = F(f-1)/f$	$H = F^2/f$	$\eta = G/(\alpha + H)$	$\xi = H/(\alpha + H)$
0.111	0.1236	-0.7870	0.0997	-0.2999	0.0379
0.333	0.3226	-0.6993	0.3437	-0.2438	0.1198
0.666	0.5342	-0.5807	0.8303	-0.1731	0.2475
1.000	0.6069	-0.6476	1.6477	-0.1552	0.3949
1.500	0.6121	-0.9505	3.6758	-0.1533	0.5929
3.000	0.8979	-0.3412	10.0234	-0.0272	0.7988
9.000	1.2671	1.8969	63.9254	0.0285	0.9620

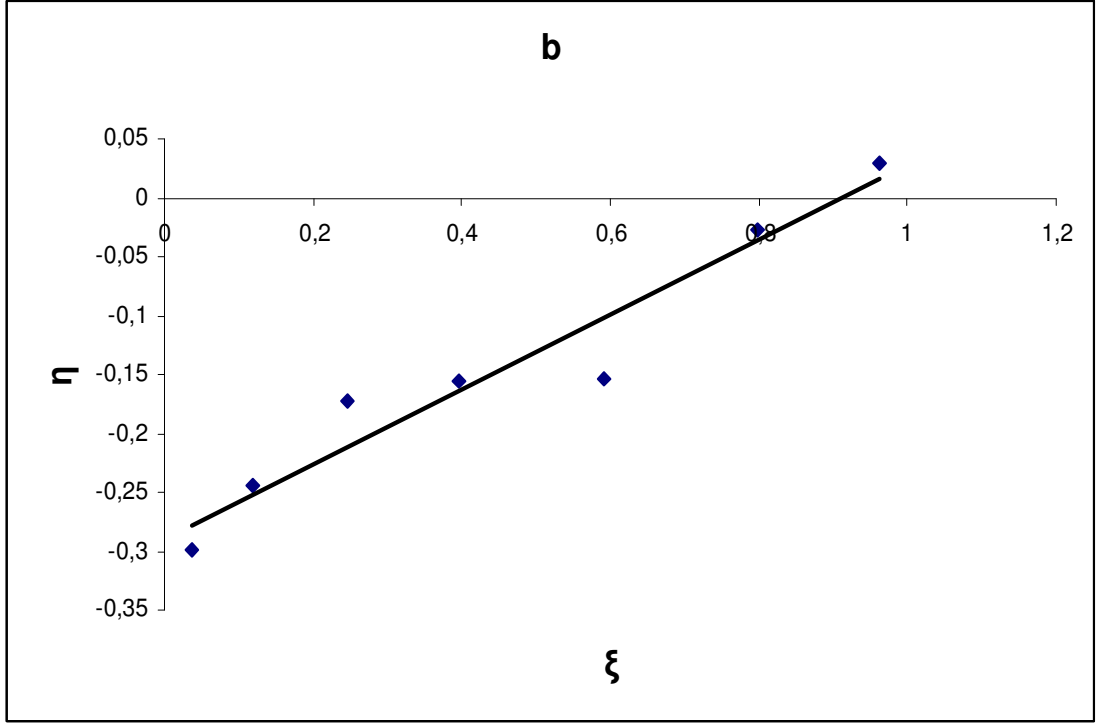
Reaksiyon Şartları : Çözücü: 1,4-Dioksan; Dönüşüm < 10%;
 α (arbitrary constant) = $(H_{\max} \times H_{\min})^{1/2} = 2.5243$

2.8. DPMAAm – St Kopolimer Sistemi İçin Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

Fineman Ross parametrelerinden G'ye karşılık H değerleri grafiğe geçirildi.



Kelen- Tüdös parametrelerinden η' ye karşılık ξ değerleri grafiğe geçirildi.



Şekil 2.11. Elementel Analiz sonuçlarından DPMAAm (r_1) ve St (r_2) Kopolimerizasyonu için Monomer Reaktivlik Oranlarını Belirlemek için (a) F-R ve (b) K-T Grafikleri

(a) grafiği;

$G = H r_1 - r_2$ ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten $y = 0.0417 x - 0.7815$ olarak bulundu ve bu doğrunun eğiminden $r_1 = 0.0417$ ve kesim noktasından $r_2 = 0.7815$ olarak hesaplandı.

(b) grafiği;

$\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \xi - r_2 / \alpha$ ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten $y = 0.3183 x - 0.2897$ olarak bulundu. Denklemden;

$$r_2 / \alpha = 0.2897' \text{ den } (\alpha = 2.5243), \quad r_2 = 0.7313$$

$$(r_1 + r_2 / \alpha) = 0.3183' \text{ den } r_1 = 0.072 \text{ olarak hesaplandı.}$$

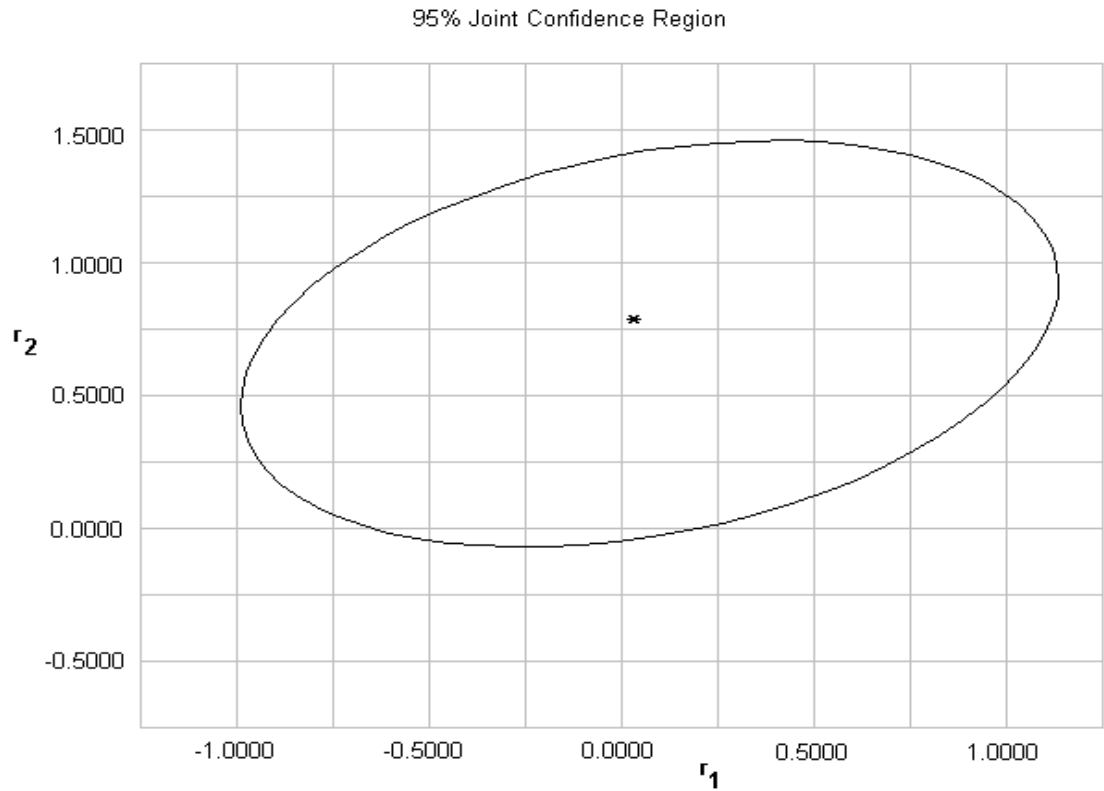
Hesaplanan reaktivite oranları Tablo 2.5'te verilmiştir.

Tablo 2.5. DPMAAm ile St Kopolimerizasyon Sistemi için Serbest Radikal Kopolimerizasyonundan Hesaplanan Monomer Reaktivlik Oranı Değerleri

Metod	r_1^a	r_2^a	r_1, r_2
Fineman-Ross	0.0417	0.7815	0.0326
Kelen-Tüdös	0.0720	0.7313	0.0526
RREVM	0,0580	0,7620	0.0442

r_1^a ve r_2^a DPMAAm ve St'nın Monomer Reaktivite Oranları.

2.9. DPMAAm – St Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu ile Hesaplanan % 95 Güvenirlilik Bölgesi



Şekil 2.12. DPMAAm - St Kopolimer Sistemi için RREVM Metodu ile Hesaplanan r_1 ve r_2 Değerleri için %95 Güvenirlilik Bölgesi

2.10. DPMAAm – CIMSt Kopolimerleri İçin Monomer Besleme Oranları

Tablo 2.6’da N,N’-dipropiyonitril metakrilamit ile p-klormetilen stiren’in çeşitli oranlarda hazırlanmış farklı bileşimlerdeki kopolimer örnekleri için elementel analiz sonuçlarına göre monomerlerin % dönüşüm oranları, kopolimer bileşimleri ve monomer besleme oranları verilmiştir.

Tablo 2.6. Monomer Bileşimi ve Kopolimer Besleme Oranları.

Örnek No	Başlangıç Monomer Bileşimler		Dönüşüm (%)	Elementel Analiz Değeri (%) N	Kopolimer Bileşimleri	
	DPMAAm(M ₁)	CIMSt(M ₂)			DPMAAm(m ₁)	CIMSt(m ₂)
1	0.10	0.90	8.2	2.658	0.0989	0.9011
2	0.25	0.75	8.3	7.188	0.2793	0.7207
3	0.40	0.60	7.8	9.699	0.3865	0.6135
4	0.50	0.50	8.5	10.550	0.4241	0.5759
5	0.60	0.40	9.2	8.660	0.3416	0.6584
6	0.75	0.25	8.6	10.760	0.4334	0.5666
7	0.90	0.10	8.9	14.300	0.5976	0.4024

Elementel analiz sonuçlarına göre monomerlerin bileşim oranları ve % mol kesirleri hesaplanmış ve Tablo 2.6’daki değerler bulunmuştur. Başlangıç bileşimlerinden yola çıkılarak hesaplamalar şu şekilde yapılmıştır.

DPMAAm (M₁) molekül ağırlığı = 191 g/mol

CIMSt (M₂) molekül ağırlığı =152.5 g/mol

m₁ = M₁’in mol kesri

m₂ = M₂’nin mol kesri

Örnek-1 için Hesaplama :

$$\% M_1 = \frac{2.658 \times 191}{3 \times 14} = 12.0876$$

$$\% M_2 = 100 - 12.0876 = 87.9124$$

$$m_1 = \frac{12.0876}{191} = 0.0633$$

$$m_2 = \frac{87.9124}{152.5} = 0.5765$$

$$\% m_1 = \frac{0.0633}{0.6398} = 0.0989$$

mol kesirlerinin toplamı 1'e eşit olacağından m_2 'nin mol kesri

$$\% m_2 = 1 - 0.0989 = 0.9011$$

Diğer örnekler içinde elementel analiz sonuçları kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır.

Örnek hesaplama:

Tablo 2.6'daki değerlerle kopolimer bileşiminden Kelen-Tüdös ve Fineman-Ross parametreleri hesaplandı.

$$F = \frac{M_1}{M_2} = \frac{0.1}{0.9} = 0.111$$

$$f = \frac{\% m_1}{\% m_2} = \frac{0.0989}{0.9011} = 0.1098$$

$$G = \frac{F(f-1)}{f} = \frac{0.111(0.1098-1)}{0.1098} = -0.9008$$

$$H = \frac{F^2}{f} = \frac{(0.111)^2}{0.1098} = 0.1124$$

H_{\max} ve H_{\min} değerlerinden α değeri

$$\alpha = (H_{\max} \times H_{\min})^{1/2}$$

$$\alpha = (54.5419 \times 0.1124)^{1/2} = 2.4760 \text{ olarak bulunur.}$$

$$\eta = \frac{G}{(\alpha + H)} = \frac{-0.9008}{(2.4760 + 0.1124)} = -0.3480$$

$$\xi = \frac{H}{(\alpha + H)} = \frac{0.1124}{(2.4760 + 0.1124)} = 0.0434$$

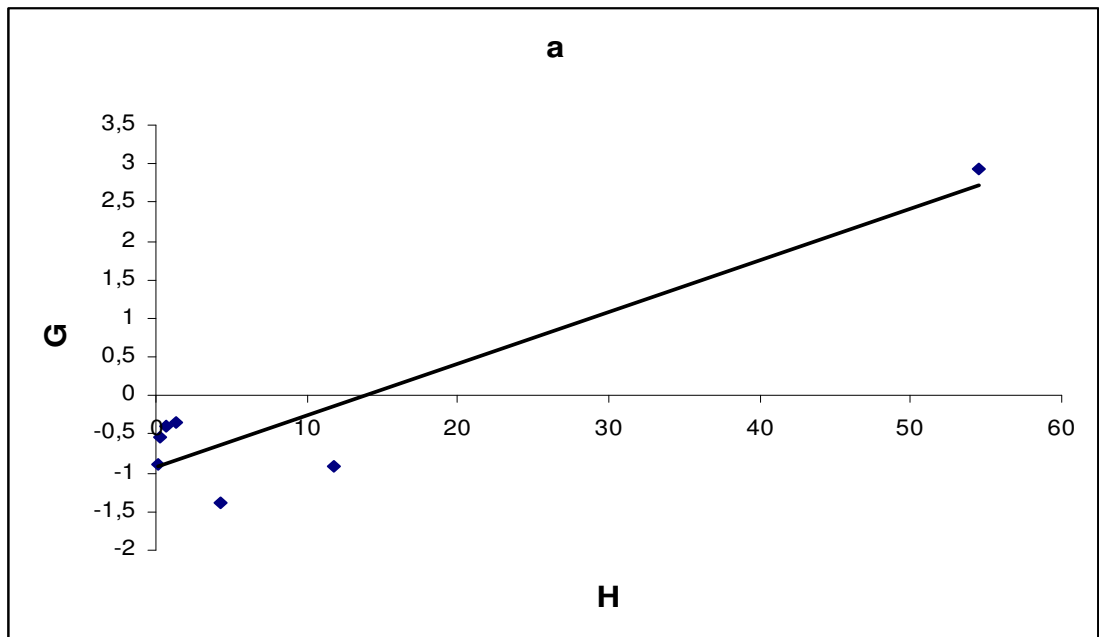
Tablo 2.7. (DPMAAm / CIMSt) Kopolimer Sistemi için F-R ve K-T Parametreleri

$F = M_1/M_2$	$f = m_1/m_2$	$G = F(f-1)/f$	$H = F^2/f$	$\eta = G/(\alpha + H)$	$\xi = H/(\alpha + H)$
0.111	0.1098	-0.9008	0.1124	-0.3480	0.0434
0.333	0.3875	-0.5268	0.2867	-0.1907	0.1038
0.666	0.6299	-0.3917	0.7054	-0.1231	0.2217
1.000	0.7364	-0.3579	1.3579	-0.0934	0.3542
1.500	0.5188	-1.3912	4.3369	-0.2042	0.6366
3.000	0.7649	-0.9220	11.7662	-0.0647	0.8262
9.000	1.4851	2.9397	54.5419	0.0516	0.9566

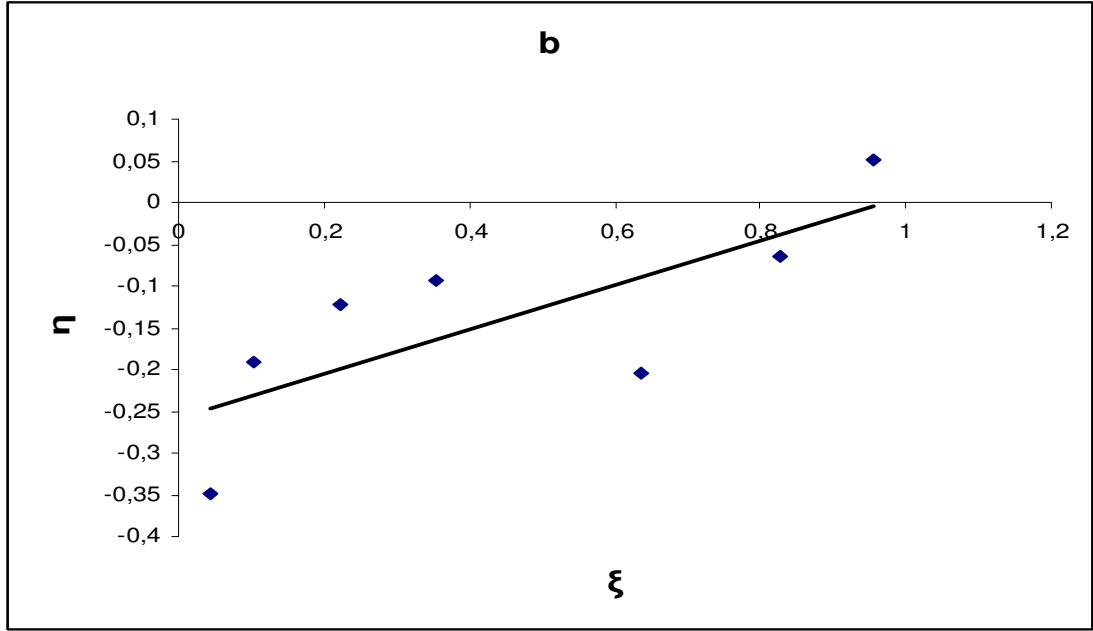
Reaksiyon Şartları : Çözücü: 1,4-Dioksan; Dönüşüm < 10%;
 α (arbitrary constant) = $(H_{\max} \times H_{\min})^{1/2} = 2.4760$

2.11. DPMAAm – CIMSt Kopolimer Sistemi İçin Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

Fineman Ross parametrelerinden G'ye karşılık H değerleri grafiğe geçirildi.



Kelen- Tüdös parametrelerinden η 'ye karşılık ξ değerleri grafiğe geçirildi.



Şekil 2.13. Elementel Analiz Sonuçlarından DPMAAm (r_1) ve CIMSt (r_2) Kopolimerizasyonu için Monomer Reaktiflik Oranlarını Belirlemek için (a) F-R ve (b) K-T Grafikleri

(a) grafiği;

$G = H r_1 - r_2$ ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten $y = 0.0669 x - 0.9203$ olarak bulundu ve bu doğrunun eğiminden $r_1 = 0.0669$ ve kesim noktasından $r_2 = 0.9203$ olarak hesaplandı.

(b) grafiği;

$\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \xi - r_2 / \alpha$ ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten $y = 0.2659 x - 0.2583$ olarak bulundu. Denklemden;

$$r_2 / \alpha = 0.2583' \text{ den } (\alpha = 2.4760), \quad r_2 = 0.6400$$

$$(r_1 + r_2 / \alpha) = 0.2659' \text{ dan } r_1 = 0.0184 \text{ olarak hesaplandı.}$$

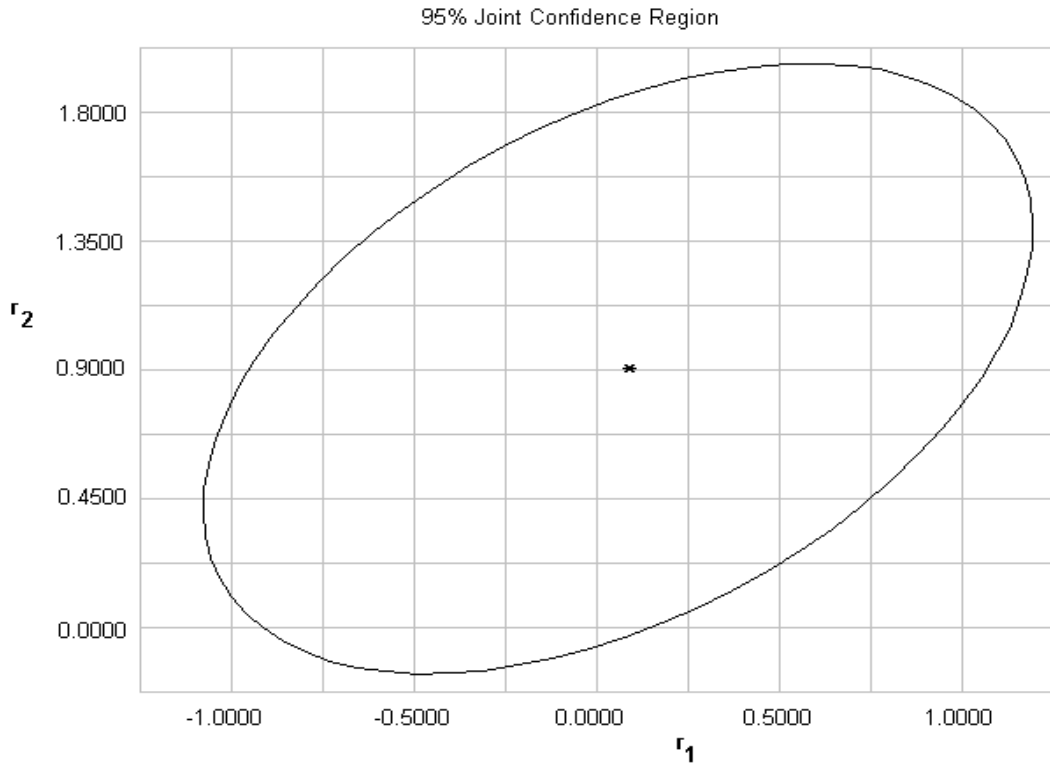
Hesaplanan reaktivite oranları Tablo 2.8'de verilmiştir.

Tablo 2.8. DPMAAm ile CIMSt Kopolimerizasyon Sistemi için Serbest Radikal Kopolimerizasyonundan Hesaplanan Monomer Reaktivlik Oranı Değerleri

Metod	r_1^a	r_2^a	r_1, r_2
Fineman-Ross	0.0669	0.9203	0.0616
Kelen-Tüdös	0.0184	0.6400	0.0118
RREVM	0,0582	0,9028	0.0525

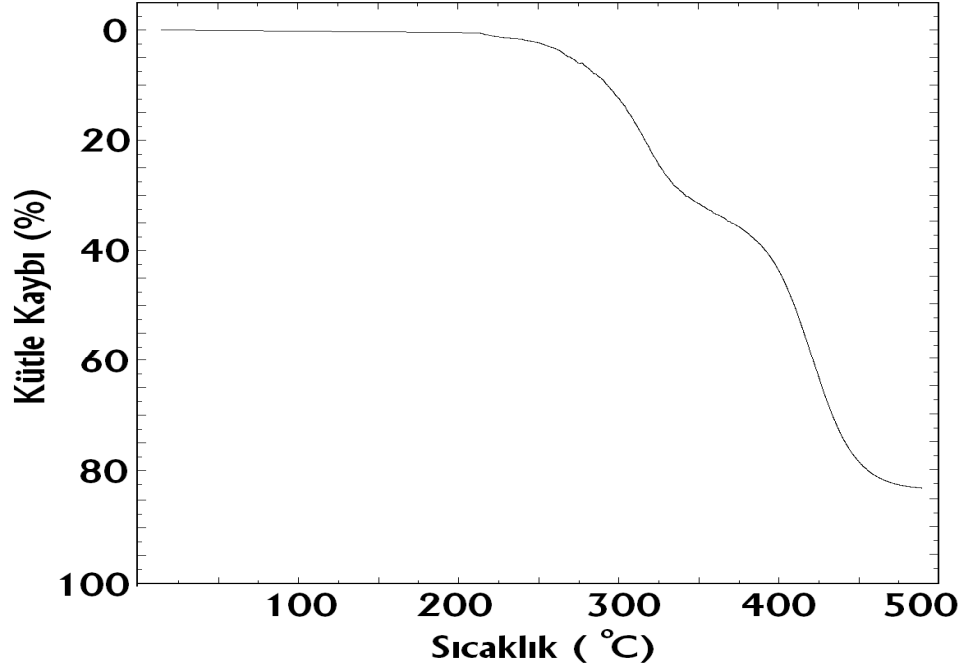
r_1^a ve r_2^a DPMAAm ve CIMSt'nın Monomer Reaktivite Oranları.

2.12. DPMAAm – CIMSt Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu ile Hesaplanan % 95 Güvenirlilik Bölgesi

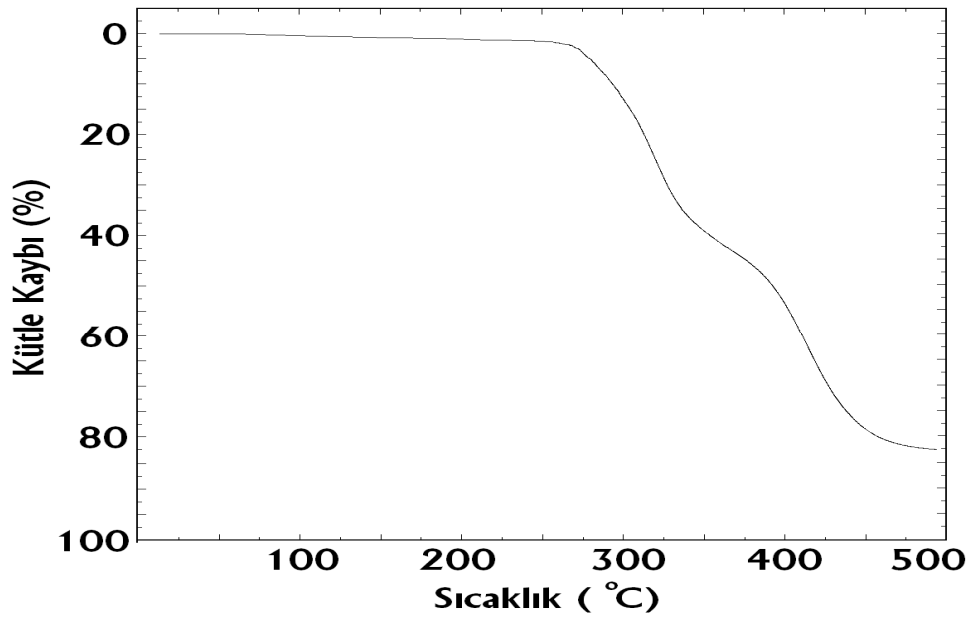


Şekil 2.14. DPMAAm – CIMSt Kopolimer Sistemi için RREVM Metodu ile Hesaplanan r_1 ve r_2 Değerleri için %95 Güvenirlilik Bölgesi

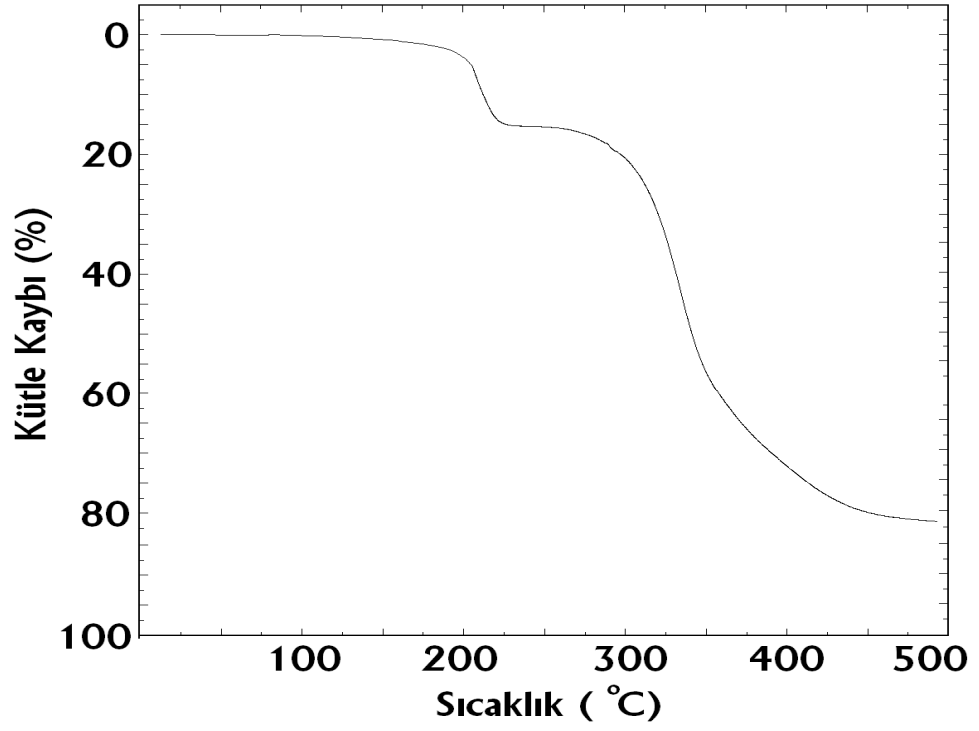
2.13. DPMAAm – St Kopolimer Sistemi İçin Termal Analiz Sonuçları



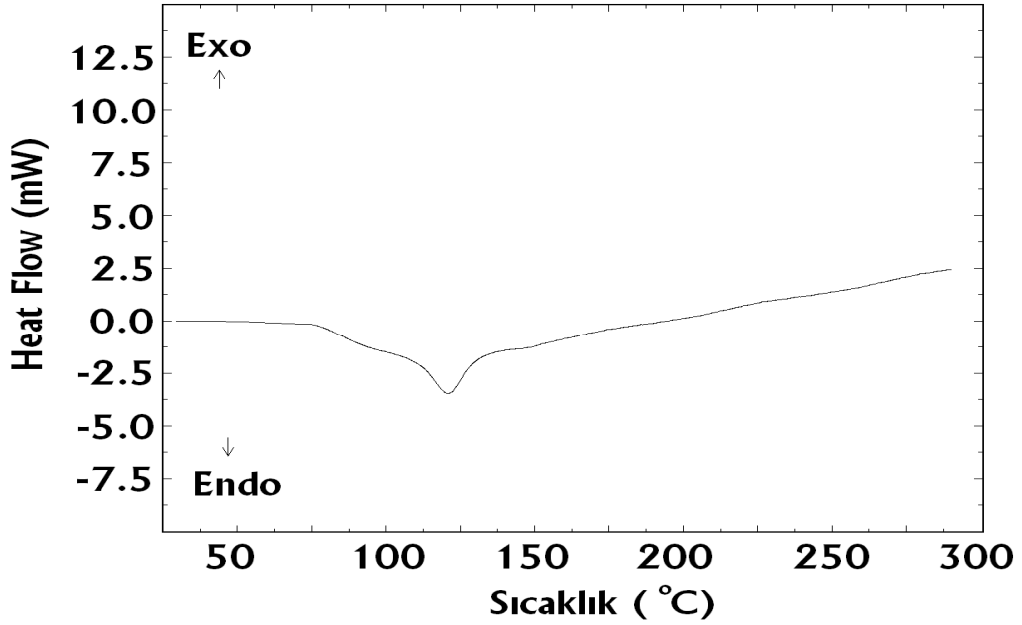
Şekil 2.15. Poli(St-ko-DPMAAm) [0.76:0.24]' nin TGA termogramı.



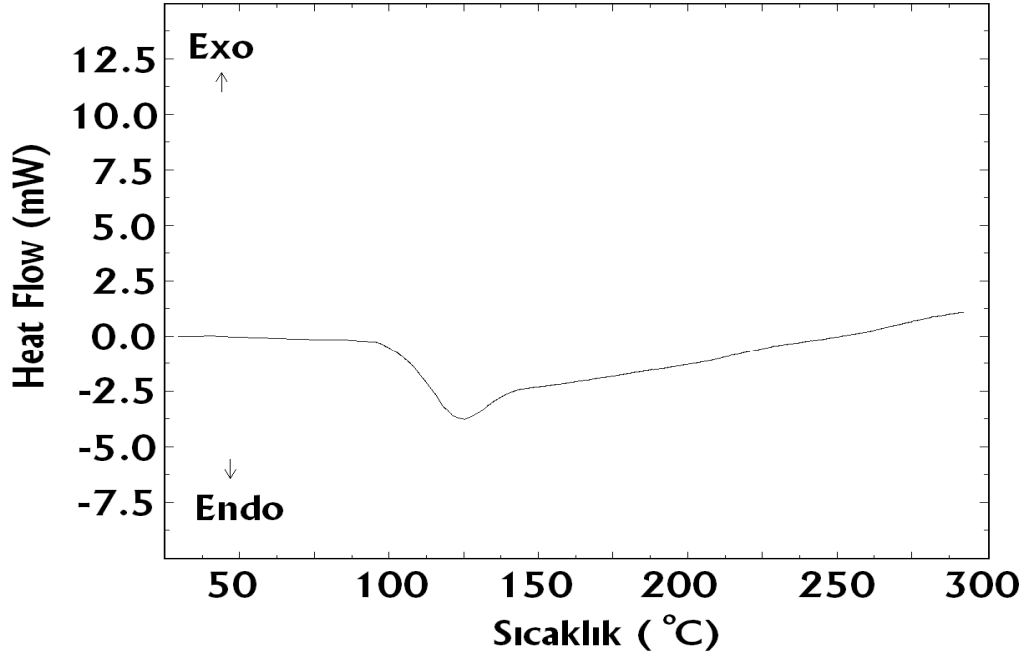
Şekil 2.16. Poli(St-ko-DPMAAm) [0.62:0.38]' nin TGA termogramı



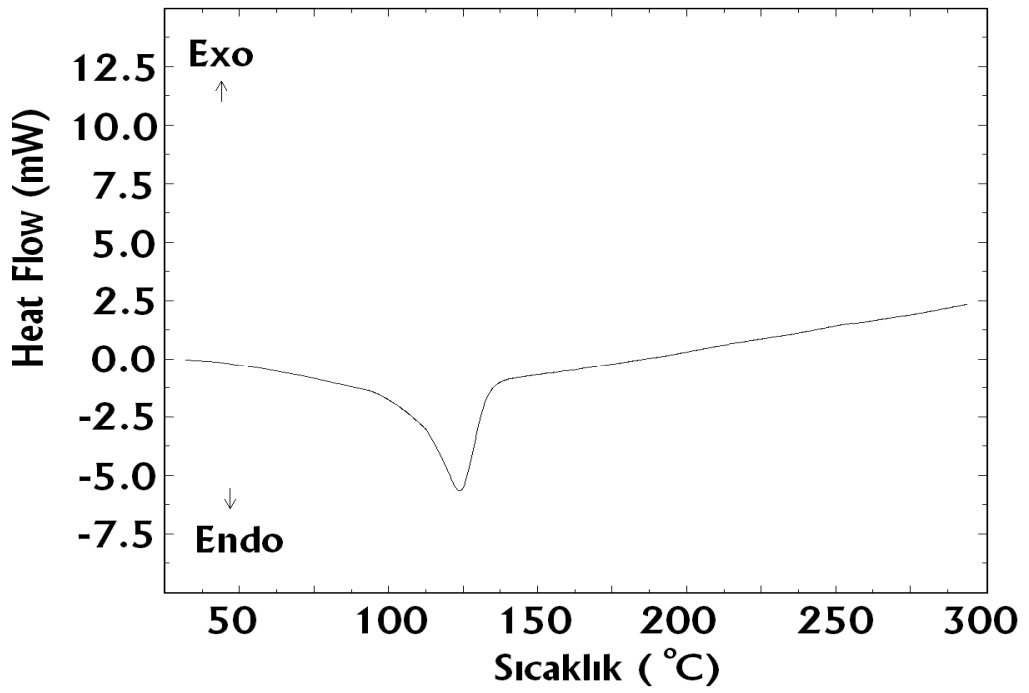
Şekil 2.17. Poli(St-ko-DPMAAm) [0.53:0.47]' nin TGA termogramı.



Şekil 2.18. Poli(St-ko-DPMAAm) [0.76:0.24]' nin DSC termogramı.

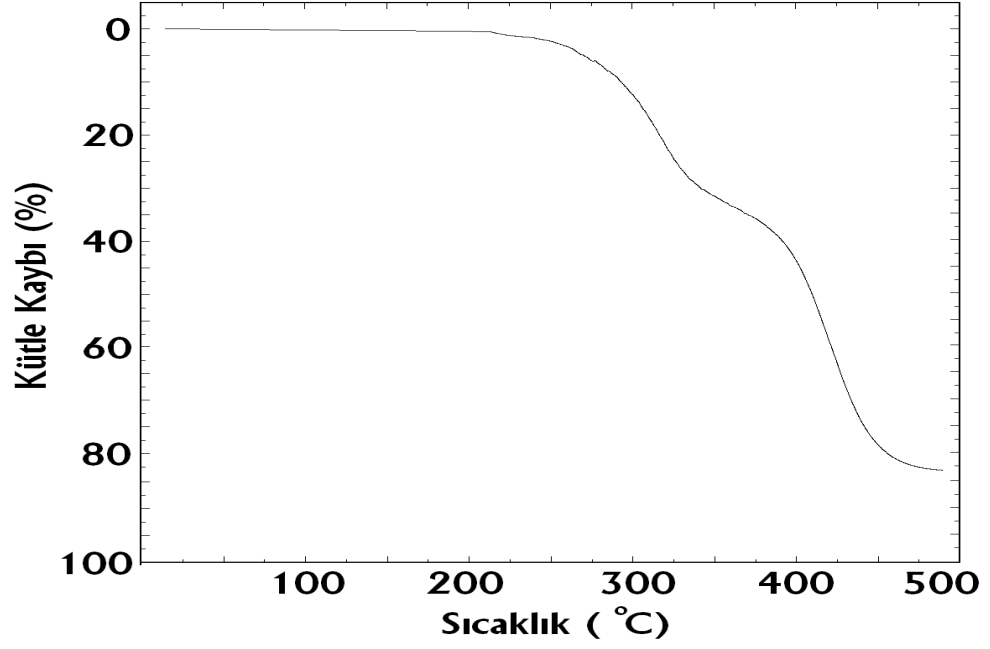


Şekil 2.19. Poli(St-ko-DPMAAm) [0.62:0.38]' nin DSC termogramı.

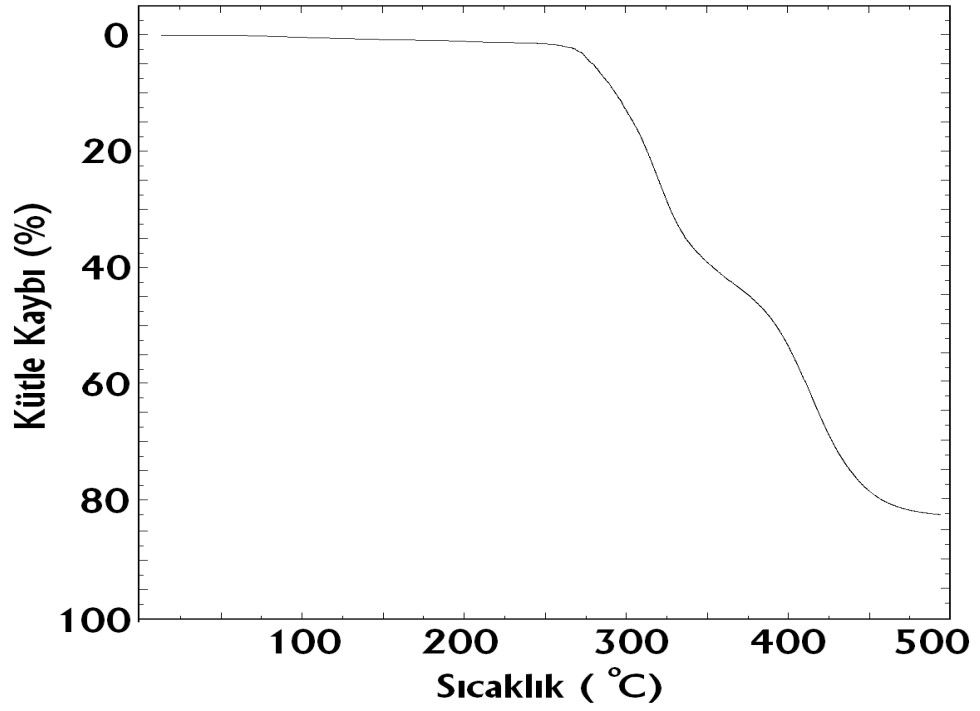


Şekil 2.20. Poli(St-ko-DPMAAm) [0.53:0.47]' nin DSC termogramı

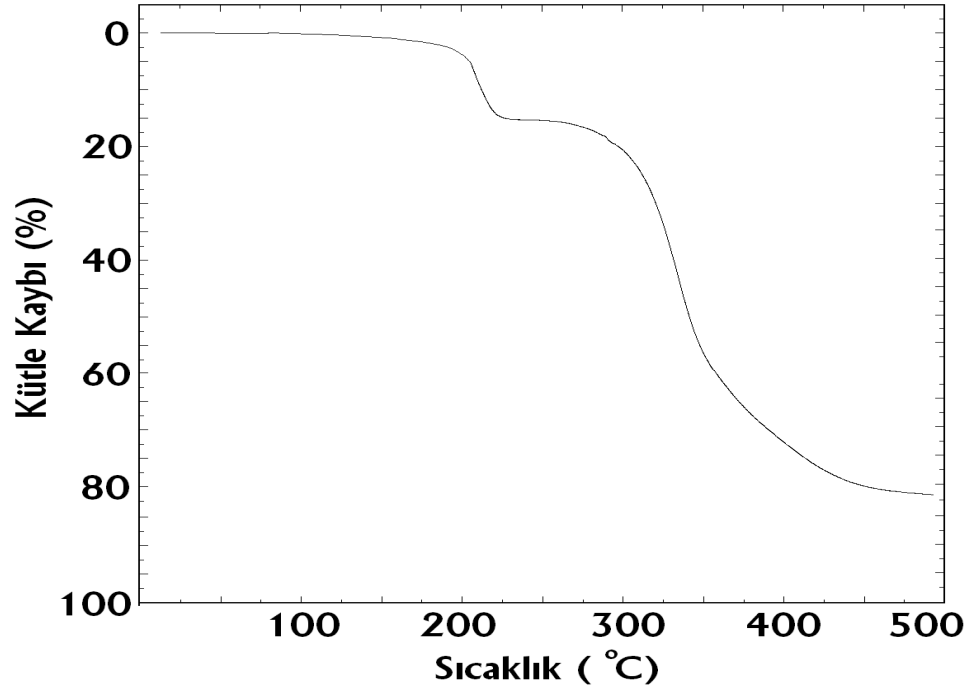
2.14. DPMAAm – CIMSt Kopolimer Sistemi İçin Termal Analiz Sonuçları



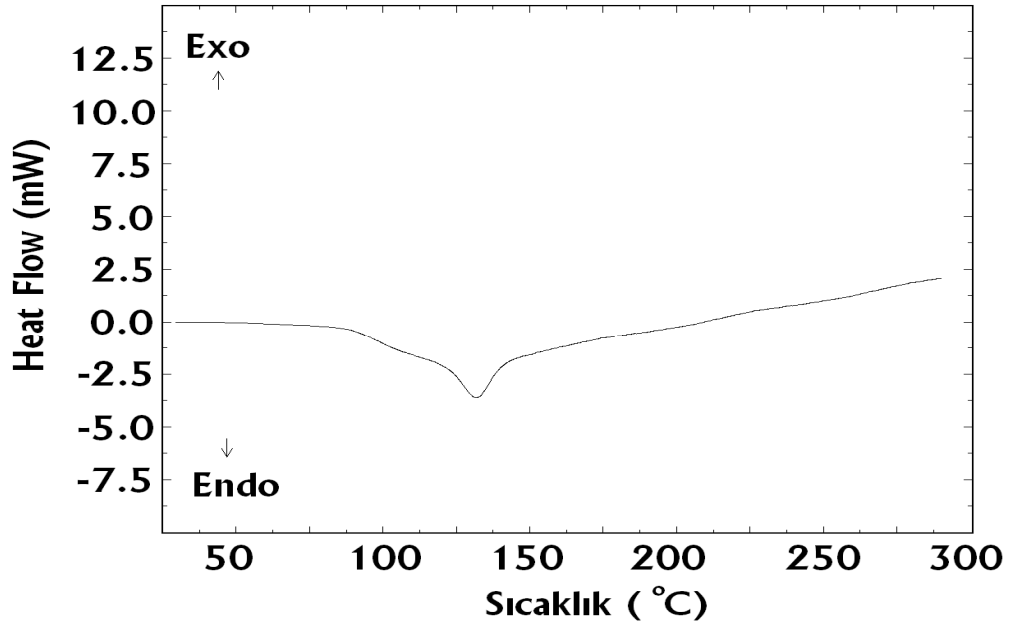
Şekil 2.21. Poli(CIMSt-ko-DPMAAm) [0.72:0.28]' nin TGA termogramı.



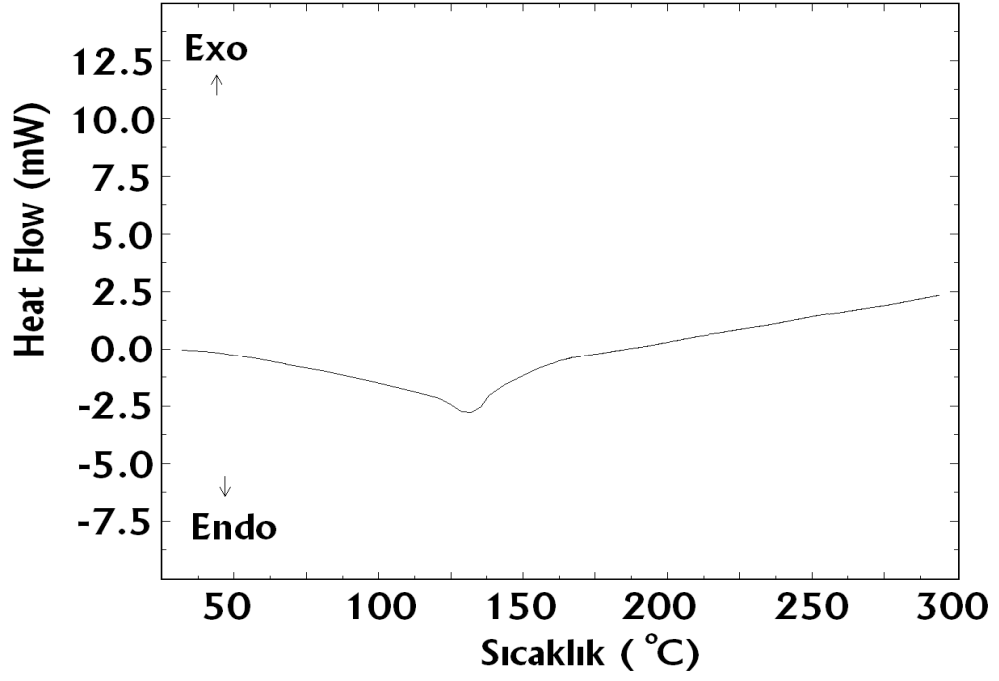
Şekil 2.22. Poli(CIMSt-ko-DPMAAm) [0.58:0.42]' nin TGA termogramı.



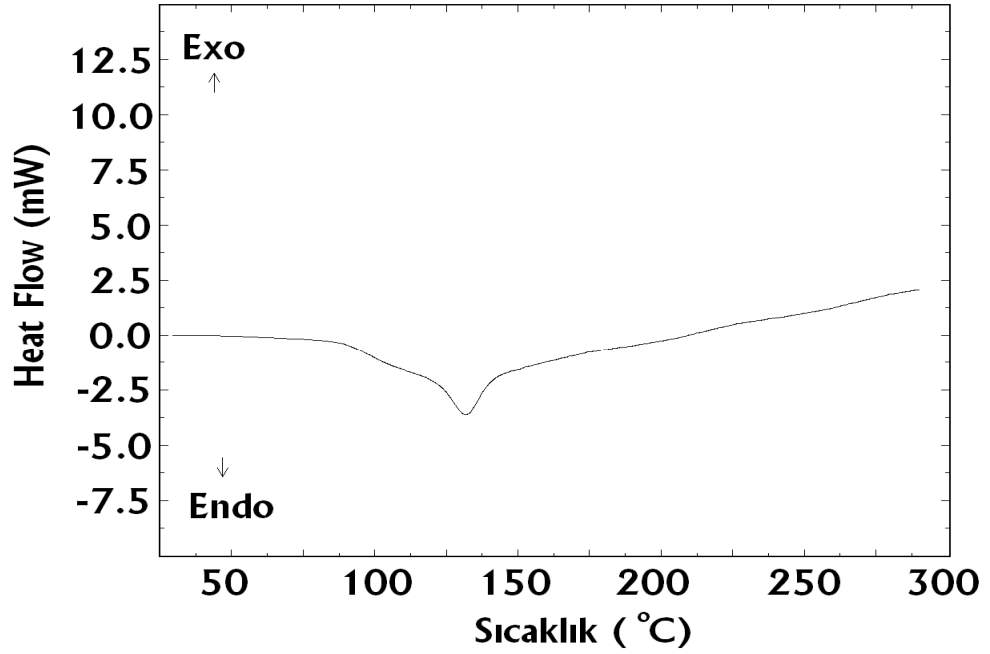
Şekil 2.23. Poli(CIMSt-ko-DPMAAm) [0.40:0.60]' nin TGA termogramı.



Şekil 2.24. Poli(CIMSt-ko-DPMAAm) [0.72:0.28]' nin DSC termogramı



Şekil 2.25. Poli(CIMSt-ko-DPMAAm) [0.58:0.42]' nin DSC termogramı



Şekil 2.26. Poli(CIMSt-ko-DPMAAm) [0.40:0.60]' nin DSC termogramı

Tablo 2.9. Kopolimerler için bazı TGA ve DSC sonuçları

Kopolimer	Bozunmanın Başladığı Sıcaklık (°C)	%50 Kütle Kaybının Olduğu Sıcaklık (°C)	500 °C'deki Kütle Kaybı (%)	Tg (°C)
St-ko-DPMAAm [0.76:0.24]	225	380	83	112
St-ko-DPMAAm [0.62:0.38]	218	360	83	116
St-ko-DPMAAm [0.53:0.47]	200	342	82	125
CIMSt-ko-DPMAAm [0.72:0.28]	212	355	75	116
CIMSt-ko-DPMAAm [0.58:0.42]	180	352	76	120
CIMSt-ko-DPMAAm [0.40:0.60]	174	350	76	126

Polimerlerin termal kararlılıkları TGA ile araştırılmış ve 10 °C/dak ısıtma hızıyla ısıtılarak ölçülmüştür. Termogramlardan kopolimerlerin her üçünün de üç basamakta bozunma gösterdiği görülmektedir. Depolimerizasyon sonucu monomer ve ürün poli(n-alkil-metakrilamit)'lere özgü bir bozunma göstermişlerdir.

Kopolimerin camsı geçiş sıcaklık (Tg) değeri Setaram DSC-131 cihazında ölçülmüştür. Kopolimerdeki DPMAAm'nın miktarı arttıkça kopolimer örneklerinin camsı geçiş sıcaklık değerlerinin giderek arttığı görülmektedir.

3.BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, N,N'-dipropiyonitril metakril amit (DPMAAm) monomeri 0-5 °C'de trietilamin yanında aseton çözeltisinde 3,3'-iminodipropiyonitril ile metakriloiklorürden sentezlendi. DPMAAm monomerinin yapısı FT-IR, ¹H- ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri ile aydınlatıldı. DPMAAm monomerinin ve homopolimerinin FT-IR Spektrumu incelendiğinde Alifatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri 2959 cm⁻¹'de, nitril gruplarından kaynaklanan C≡N yapılarına ait piklerin 2247 cm⁻¹ aralığında, C-H eğilme titreşimlerinin 945-650 cm⁻¹ aralığında olduğu görülmektedir. Amit karboniline ait C=O pikinin 1668 cm⁻¹'de, olduğu görülmektedir. Monomer yapısında yer alan ve 1637 cm⁻¹ görülen C=CH₂ bağı piki polimer yapısında görülmemektedir. Monomer yapısında yer alan C=CH₂ bağı polimer yapısında C-CH₂ bağına dönüştüğü görülmüştür.

DPMAAm'nin Stiren (St) ve p-klormetilen stiren (CIMSt) ile değişik oranlardaki kopolimerleri 1,4-dioksan çözeltisinde %1 oranında AIBN başlatıcısı kullanılarak 70 °C'de %10'un altındaki dönüşümlerde hazırlandı. Kopolimerlerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alındıktan sonra spektrum değerlendirmeleri yapıldı.

¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 1.6, 2.2, 2.7 ve 3.6 ppm'de ana zincirdeki -CH₂ ve -CH₃ protonları, 1.9 ppm'de -CH protonu, 6,5-7,4 ppm'de görülen pikler aromatik halka protonlarına aittir.

¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde 44, 49 ve 58 ppm'de CH₂ karbonları piki, yaklaşık 21 ppm'de CH₃ karbon piki, 34 ppm'de CH karbon piki, 120 ppm'de C≡N karbon piki, 124-130 ppm'de Aromatik halka karbonlarının pikleri ve 173 ppm'de C=O karbon piki görülmektedir.

Kopolimer bileşimleri elementel analiz sonuçlarına göre azot (N) farkından belirlendi. Monomer reaktivite oranları; r_{DPMAAm} ve r_{St} Fineman-Ross(F-R), Kelen-Tüdös(K-T) linear yöntemi ve linear olmayan değişkenlerdeki hata metodu modeli bilgisayar programı RREVM yöntemleriyle hesaplandı. St-ko-DPMAAm kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranı r_{DPMAAm} =0.0600 ve r_{St} =0.7500 olarak

bulundu. $r_{DPMAAm} \ll 1$ ve $r_{St} < 1$ durumu söz konusudur. Bu durumda DPMAAm ve St aktif uçlu polimer zincirleri St monomerini katma eğilimindedir. Polimerizasyonun başlangıcında hızla St monomerleri harcanarak uzun St birimleri arasına serpiştirilmiş DPMAAm monomeri içeren zincirler oluşturmuşlardır.

CIMSt-ko-DPMAAm kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranı $r_{DPMAAm} = 0.0620$ ve $r_{CIMSt} = 0.9000$ olarak bulundu. $r_{DPMAAm} \ll 1$ ve $r_{CIMSt} < 1$ durumu söz konusudur. Bu durumda DPMAAm ve CIMSt aktif uçlu polimer zincirleri CIMSt monomerini katma eğilimindedir. Polimerizasyonun başlangıcında hızla CIMSt monomerleri harcanarak uzun CIMSt birimleri arasına serpiştirilmiş DPMAAm monomeri içeren polimer zincirleri oluşturmuşlardır

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlendi. DSC ölçümleri için 5-20 mg arasında polimer örnekleri alüminyum kroze içerisinde cihaza yerleştirildi ve 20-300 °C sıcaklık aralığında 20 °C/dak ısıtma hızıyla N₂ atmosferi altında yumuşama sıcaklıkları belirlendi. Kopolimerdeki DPMAAm'nın miktarı arttıkça kopolimer örneklerinin camsı geçiş sıcaklık değerlerinin giderek arttığı belirlenmiştir.

Polimerlerin termal kararlılıkları TGA ile araştırılmış ve 10 °C/dak ısıtma hızıyla ısıtılarak ölçülmüştür. Kopolimerlerin termal kararlılığının DPMAAm miktarının artması ile azaldığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Akar, A., Polimer Kimyasına Giriş, İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları., İstanbul, 1981.
2. Akovalı, G., Polimer Ders Notları, 1993.
3. Barım, G., Poli(met)akrilat İçerikli Bazı Polimer-Polimer Karışımlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, 2004.
4. Baysal, B., Polimer Kimyası., Orta Doğu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayın No: 33, 1981.
5. Baysal, B., Polimer Kimyası, 2. Baskı, ODTÜ Yayınları, Ankara, 1994.
6. Bednarski, R., Braun, D., Copolymerization of styrene and methyl- α -Cyanocinnamate, 1 Synthesis, NMR-assignment, reactivity ratios, Macromol. Chem. 191, 773-782, 1990.
7. Bilbao, E., Laza, M., Vilas, J. L., Garay, M. T., Rodriguez, M. and Leon, L.M., Thermal Degradation of Copolymers of N-Vinylcarbazole with Acrylic and Methacrylic Monomers, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 43(7):1029-1041, 2006.
8. Brunswick, A., Cavanaugh, T. J., Mathur, D., Russo, A.P. and Nawman, E.B., Experimental Confirmation of Computer-Aided Polymer Blend Design, Journal of Applied Polymer Science., 68,339-343, 1997.
9. Chiefari, J., Chong, Y. K., Ercole, F., et al., Living Free - Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process, Macromolecules, 31 (16), 5559-5562, 1998.
10. Davis, K. A., Matyjaszewski, K., Statistical, Gradient, Block and Graft Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerizations, Adv. Polym. Sci., 159, 1-169, 2002.
11. Deen, G.R., Gan, L. H., Determining of reactivity ratios and swelling characteristics of “stimuli” responsive copolymers of N-acryloyl-N'-ethyl piperazine and MMA, Polymer 47: 5025-5034, 2006.
12. Djadoun, Said., Karasz, E. Frank., and Sihem. Hadj. Hamou, Assia., Blends of poly (isobutyl methacrylate) with poly(styrene-co-acrylic acid) and of poly(isobutyl methacrylate-co-acrylic acid) with poly(styrene-co-N,N'-dimethyl aminoethyl metacrylate), Thermochemica Acta., 282-283, 399-410, 1996.
13. Finemann M., and Ross S.D., Radical Copolymerization of Styrene and Methy Methacrylate., J. Polym. Sci. 5,259., 1950.

14. Gan, P.P., and Paul D.R., Interaction energies for blends based glycidyl Methacrylate copolymers, *Polymer.*, 35(16), 3513-3524., 1994.
15. Gan, P.P., and Paul R.D., Blends of glycidyl methacrylate/methyl methacrylate copolymers with poly(vinylidene fluoride), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.*, 33(11), 1693-1703, 1995.
16. Goh.,S. H., Thermogravimetric study of the thermal stability of bisphenol-a polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blends, *Thermochimica Acta.*, 153, 423-427, 1989.
17. Grassie, N., Johnston, A., and Scotney., Thermal degradation of bromine-containing polymers. Part 3. Blends of poly(2-bromoethyl methacrylate) and poly(methylacrylate), *Polymer Degradation and Stability*; 3(5), 365-370., 1981.
18. Grassie, N., Mcneill. I.C., and Samsó, N.R., Degradation of polymer mixtures-Part 10: The thermal degradation of blends of polyacrylonitrile and poly(methyl methacrylate), *Polymer Degradation and Stability.*,1(1), 17-35, 1979.
19. Hendrana, S., Hill, D. J. T., Perera, M.C.S., Pomery, P. J., Copolymerization of methyl methacrylate and allyl acetate Part I. Rate of reaction, *Polym. Int.* 50: 597-605, 2001.
20. Hou, C., Ji, C., Ying, L., Monomer Apparent Reactivity Ratios for Acrylonitrile/Ammonium Itaconate Radical Copolymerization Systems, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, 3920-3923, 2007.
21. Kavaklı, P. A., Uzun, C., Güven, O., Synthesis, characterization and amidoximation of a novel polymer: poly(N,N'-dipropionitrile acrylamide), *Reactive-Functional Polymers* 61, 245-254, 2004.
22. Kaya, E. Alkil ve Aril Yan Gruplu Metakrilat Monomerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ve Polimerlerin Bazı Ticari Polimerlerle Karışabilirliklerinin Termal İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, 2004.
23. Kelen Tüdös F., Analysis of Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios I.A. New Improved Linear Graphic Methods *Mocromol Sci. Chem.*, 1975.
24. Kim, J.H., Park, D.S., and Kim, C. K., Characterization of the Interaction Energies for Polystyrene Blends with various Methacrylate Polymers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Phsies.*, 38, 2666-2667, 2000.
25. Koning, Cor., Van Duin, Martin., Pagnouille, Christophe., et al., Strategies for Compatibilization of Polymer Blends, *Prog. Polym. Sci.*, 23,707-757, 1998.
26. Loubat, C., Batt-Coutrot, D., Guyot, B.,Robin, J.J.,Boutevin, B., Synthesis and monomer reactivity ratios of ethyl α -acetoxyacrylate and acrylic acid

- copolymers, *Polymer International*, 0959-8103, 2005.
27. Low, M.S., Lee, Y.S., and Goh, H.S., Miscible blends of poly(N,N'-dimethylacrylamide) with five halogen-containing polymethacrylates., *European Polymer Journal*., 30(2), 139-144., 1994.
 28. Matyjaszewski, K., Patent TE., Xia, J., *J. Am., Chem Soc.*, 119,674, 1997.
 29. Matyjaszewski, K., Shipp D. A., McMurtry, G. P., et al., Simple and effective one-pot synthesis of (meth)acrylic block copolymers through atom transfer radical polymerization, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 38 (11), 2023-231., 1997.
 30. Matyjaszewski, K., Xia, J. H., Atom transfer radical polymerization, *Chem. Rev.*, 101 (9), 2921-2990, 2001.
 31. Moad, G., Solomon, D.H., *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, Oxford: Pergamon, 1995.
 32. Moineau, C., Minet, M., Teyssie, P., et al., Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate) – block -poly(n-butyl acrylate)-block-poly(methyl methacrylate) copolymers by two-step controlled radical polymerization (ATRP) catalyzed by NiBr₂(PPh₃)₂, *Macromolecules*., 32 (25), 8277-8282, 1999.
 33. Morten, M., *Anionic Polymerization: Principles and Practice*, Academic Pres, New York, 1983.
 34. Neo, K. M., and Goh, H. S., Miscibility of poly(vinylacetate) with poly(chloromethyl methacrylate), poly(2-chloroethyl methacrylate) and poly(2-bromoethyl methacrylate), *Polimer.*, 33(9), 2012-2014, 1992.
 35. Ohnaga, Takashi., Sato, Toshiaki., ve Nagata, Shiro., Miscibility and phase Behavior of methyl methacrylate copolymer and polymer and polycarbonate blends, *Polymer.*, 38(5), 1073-1079, 1997.
 36. Patel, M. B., Patel, D. A., Ray, A., Patel, R. M., Microbial screening of copolymers of 2,4-dichlorophenyl methacrylate with N-vinylpyrrolidone: synthesis and characterization, *Polym Int* 52:367-372, 2003.
 37. Patent, T.E., Matyjaszewski, K, *Atom Transfer Radical Polymerization and The Synthesis of Polymeric Materials*, *Adv Mater* 10 (12), 901, 1998.
 38. Pekel, N., Güven, O., Separation of uranyl ions with amidoximated poly(acrylonitrile/N-vinylimidazole) complexing sorbents, *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* 212, 155-161, 2003.
 39. Pekel, N., Şahiner, N., Akkaş, P., Güven, O., Uranyl ion adsorptivity of N-vinyl 2-pyrrolidone/acrylonitrile copolymeric hydrogels containing amidoxime groups, *Polymer Bulletin* 44, 593-600, 2000.

40. Percec, V., Asgarzadeh, F., Metal-Catalyzed Living Radical Graft Copolymerization of Olefins initiated from The Structural Defects of Poly(vinyl Chloride), *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 39 (7), 1120-1135, 2001.
41. Pişkin, E., *Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitabevi, İstanbul, 1987.*
42. Prinos, J., and Panayiotou, C., Glass transition temperature in hydrogen-Bonded polymer mixtures, *Polymer.*, 36(6), 1223-1227, 1995.
43. Saçak, M., *Polimer Kimyası, Gazi Yayınları, Ankara, 2002.*
44. Shafee, E. El., Studies on the miscibility and phase Structure in blends of poly(epichlorohydrin) and poly(vinylacetate), *Polymer.*, 43, 921-927, 2002.
45. Shao, D., Ni, C., Preparations and Properties of Thermosensitive Terpolymers of N-isopropylacrylamide, Sodium 2-Acrylamido-2-methyl-propane suphonate and N-tert-butylacrylamide, *Journal of Applied Polymer Science*, 1-22, 2006.
46. Stanek, L.G., Heilmann, S. M., Gleason, W. B., Synthesis and Monomer Reactivity Ratios of Methyl Methacrylate and 2-Vinyl-4,4'-dimethylazlactone Copolymers, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 41, 3027-3037, 2003.
47. Şahan, A., 2-(4-kloro-1-naftiloksi)-2-oksoetil metakrilat'ın 2-(dimetilamino) etil metakrilat ile Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, 2009.*
48. Şahiner, N., Pekel, N., Akkaş, P., Güven, O., Amidoximation and characterization of new complexing hydrogels prepared from N-vinyl 2-pyrrolidone / acrylonitrile systems, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 37:10,1159-1172, 2000.
49. Thamizharasi, S., Gnanasundaram, P., Reddy, B.S.R., Copolymerization of 4-acetyl phenylacrylate with methacrylate and butyl methacrylate: Synthesis, Characterization and Reactivity Ratios, *European Polymer Journal* Vol. 33. No.9. pp. 1487-1494, 1997.
50. Tsoukatos, T., Pispas, S., Hadjichristidis, N., Star-Branched Polystyrenes by Nitroxide Living Free-Radical Polymerization, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 39 (2), 320-325, 2001.
51. Veo, Y. T., Lee, Y., and Goh, S.H., Miscibility of poly(2-cyanoethyl methacrylate) with various polymethacrylates, *European Polymer Journal.*,30(10), 117-1120, 1994.
52. Vermeesch, I., and Groeninckx, G., Miscibility behaviour of poly(styrene-co- N-maleimide)s with poly(methylmethacrylate), *Polymer.*, 36(5), 1039-1043, 1995.

- 53.** Vijayalakshmi, Rao, R., and Ashokan, V.P., and Shridhar, H. M., Study of cellulose acetate hydrogen phyalate (CAP)-poly methymethacrylate (PMMA) blends by thermogravimetric analysis, *Polymer Degradation and stability.*, 70(1), 11-16, 2000.
- 54.** Vijayanand, P. S., Kato, S., and Kojima, T., Synthesis and Characterization of 3,5-Dimethoxyphenyl Methacrylate and Methyl Methacrylate Copolymers: Determination of Monomer Reactivity Ratios, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 44, 277-283, 2007.
- 55.** Yadav, S., Srivastava, A. K., Kinetics and Monomer Reactivity Ratios of N-Vinylpyrrolidone and α -Terpineol, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, 476-481, 2007.
- 56.** Yang, L., Liu, Y., Li, Y., Gao, J., Zhang, L., Jin, R., Free-Radical Copolymerization and Kinetic Treatment of Methyl Methacrylate with N-P-Tolylmaleimide, *Journal of Applied Polymer Science*, 91,867-870, 2004.
- 57.** Zhang, C., Eastal, A.J., Study of Free-Radical Copolymerization of N-Isopropylacrylamide with 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulphonic Acid, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 88,2563-2569, 2003.
- 58.** Zhang, R., Yang, J., Sun, W., Shen, Z., Synthesis and Characterization of Poly [4-(2-Thiazolylazo) Phenyl Methacrylate]-Co-Poly (Methyl Methacrylate), *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, 2152-2157, 2007.
- 59.** Zhao, Y.F., Yi, Y., Fan, X., Chen, X., Wan, X., Zhou, Q.F., Copolymers of 2,5-bis[(4-methoxyphenyl) oxycarbonyl]styrene with Styrene and Methyl Methacrylate: Synthesis, Monomer Reactivity Ratios, Thermal Properties, and Liquid Crystalline Behavior, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 43, 2666-2674, 2005.
- 60.** Zheng, S., Guo, O. And Mi, Y., Characterization of Blends of Poly(Vinyl chloride) and Poly(N-vinyl pyrrolidone) by FTIR and ^{13}C CP/Mass NMR spectroscopy, *Journal of Polymer Science.*, 37,2412-2419, 1999.
- 61.** Zhu, Y., Guo, L., Zhang, Z., Xie, Z., Synthesis, Characterization, and Thermal Properties of Alternate Copolymers Containing N,N'-Bis(diphenylsilyl) Tetraphenylcyclodisilazane, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, 611-617, 2007
- 62.** Webster, OW., In: Kroschwitz, J., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.*, 7,580, 1986.
- 63.** Wu, Chengpei., Wu, Yiliang., and Zhang, Ruiyun., Miscibility of phenoxy polymer/poly(methylacrylate-co-methyl methacrylate) blends, *European Polymer Journal.*, 34(9), 1261-1263, 1998.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Yozgat-Merkez’de doğan İsmail ÖZENTÜRK, ilk, orta ve lise öğrenimini sırasıyla Yozgat Atatürk İlkokulu, Yozgat İstiklal Lisesi Ortaokul kısmı ve Yozgat Anadolu Lisesinde tamamlamıştır. 2003 yılında kazandığı Diyarbakır Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünü 2008 yılında başarıyla tamamlamıştır.

2008 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başlamıştır. Prof. Dr. Cengiz SOYKAN danışmanlığında hazırladığı “**Nitril Grupları İçeren Metakrilamit Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**” başlıklı teziyle 2011 yılında mezun olmuştur.

2009-2010 yıllarında Yozgat Anadolu Lisesi’nde ve 2010 yılından beri Yozgat Şehitler Fen Lisesi’nde Kimya Öğretmeni olarak çalışmaktadır.

İletişim Bilgileri:

Adres : Tuzkaya Mahallesi Alp Sokak No: 35

66100 YOZGAT

E-posta : ozenturk066@hotmail.com