

T.C.
UŞAK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

METOKSİ GRUBU İÇEREN YENİ (MET)AKRİLAT KOPOLİMERLERİN
SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÖZDE BECİ

HAZİRAN 2016

UŞAK

**T.C.
UŞAK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜŐÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**METOKSİ GRUBU İÇEREN YENİ (MET)AKRİLAT KOPOLİMERLERİN
SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÖZDE BESCİ

UŞAK 2016

T.C.
UŞAK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ ONAYI

Gözde BESCİ tarafından hazırlanan “Metoksi Grubu İçeren Yeni (Met)akrilat Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Nevin ÇANKAYA
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

.....

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Cengiz SOYKAN
Kimya Anabilim Dalı, Uşak Üniversitesi

.....

Yrd. Doç. Dr. Nevin ÇANKAYA
Kimya Anabilim Dalı, Uşak Üniversitesi

.....

Yrd. Doç. Dr. Selahattin BOZKURT
Kimya Anabilim Dalı, Uşak Üniversitesi

.....

Tarih
28/06/2016

Bu tez ile U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Lütfullah TÜRKMEN

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Gözde BESCİ

**METOKSİ GRUBU İÇEREN YENİ (MET)AKRİLAT KOPOLİMERLERİN
SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU**

(Yüksek Lisans Tezi)

Gözde BESCİ

**UŞAK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Haziran 2016

ÖZET

Bu çalışmada, 2-(4-metoksifenilamino)2-oksoetilmetakrilat (MPAEMA) monomeri, 2-klor-N-(4-metoksifenil)asetamid ile sodyummetakrilattan sentezlendi. Monomerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri ile karakterize edildi. MPAEMA monomerinin homopolimeri ve metilmetakrilat (MMA) ile kopolimerleri 1,4-dioksan çözelti ortamında azot atmosferi altında, 70 °C'de benzoilperoksit başlatıcısı ile hazırlandı. MPAEMA monomerinin MMA ile değişik oranlardaki kopolimerleri aynı yöntemle %15 dönüşümle sentezlendi. Poli(MPAEMA) homopolimeri; FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve TGA-DTA termal analiz yöntemleriyle karakterize edildi. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimeri FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri ve TGA termal analiz yöntemiyle karakterize edildi. Düşük dönüşümle sentezlenen poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimer serilerinin karakterizasyonu FT-IR ve TGA termal analiz ile yapıldı. Kopolimer bileşimleri Elementel Analiz sonuçlarına göre belirlendi. Kopolimer sistemleri için monomer reaktivite oranları Fineman Ross (FR), Kelen Tüdös (KT) lineer metotları lineer metotları ve RREVM nonlineer metoduyla hesaplandı ve sonuçlar tartışıldı.

Bilim Kodu : Kimya Anabilim Dalı

Anahtar Kelimeler: 2-(4-metoksifenilamino)2-oksometilakrilat (MPAEMA),
Homopolimer, Kopolimer, Monomer Reaktivite Oranı

Sayfa Adedi : 57

Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Nevin ÇANKAYA

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW (MET)ACRYLATE
COPOLYMERS INCLUDING METHOXY GROUP**

(M. Sc. Thesis)

Gözde BESCİ

UŞAK UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

June 2016

ABSTRACT

In this study, the monomer 2-(4-methoxyphenylamino)2-oxoethylmethacrylate (MPAEMA) was synthesized from sodium methacrylate and 2-chloro-N-(4-methoxyphenyl)acetamide. The structure of monomer FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR was characterized by using spectroscopic techniques. The homopolymer and copolymers of MPAEMA with its different percentages with methylmethacrylate (MMA) were prepared by using benzoyl peroxide initiator at 70 °C in 1,4-dioxane solution under nitrogen atmosphere. Copolymers of MPAEMA monomer with MMA at various ratios were synthesized with 15% conversion with the same method. MPAEMA monomer and poly(MPAEMA) homopolymer, FT-IR, gel permeation chromatography were characterized through thermal analysis methods. Characterization of poly(MPAEMA-co-MMA) copolymer series synthesized by low conversion were done by FT-IR and TGA thermal analysis. Copolymer compositions were determined by elemental analysis. Monomer reactivity ratios for copolymerization systems were determined and discussed by linear methods of Finemann Ross (FR), Kelen Tüdös (KT) and RREVM non-linear method.

Science Code : Department of Chemistry

Keywords : 2-(4-methoxyphenylamino)2-oxomethylmethacrylate (MPAEMA),
Homopolymer, Copolymerization, Monomer Reactivity Ratios.

Page : 57

Adviser : Asst. Prof. Dr. Nevin ÇANKAYA

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, öncelikle hoşgörüsünden ve bilgisinden yararlandığım, çalışmalarım süresince her türlü desteğini benden esirgemeyen tez danışmanım Saygıdeğer Hocam Yrd. Doç. Dr. Nevin ÇANKAYA' ya teşekkür ederim.

Benden yaşamım süresince maddi ve manevi ilgisini esirgemeyen, beni ben yapan sevgili aileme teşekkür ederim.

Bu tez çalışması **2014/TP006** numaralı proje kapsamında yapılmıştır. Katkılarından dolayı Uşak Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

Son olarak çalışmalarım süresince bana destek veren ve her koşulda yanımda olan sevgili arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Gözde BESCİ

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI.....	i
TEZ BİLDİRİMİ.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
KISALTMALAR LİSTESİ.....	xii

BİRİNCİ BÖLÜM

1. GİRİŞ	1
1.1. POLİMERLER.....	1
1.1.1. POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI.....	1
1.1.2. POLİMERİZASYON PROSESLERİ.....	2
1.1.2.1. Çözelti Polimerizasyonu	2
1.1.2.2. Kütle (Bulk) Polimerizasyonu	3
1.1.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu	3
1.1.2.4. Emülsiyon Polimerizasyonu	4
1.1.2.5. Çökelti Polimerizasyonu	4
1.1.2.6. Gaz-Fazı Polimerizasyonu	4
1.1.2.7. Katı Hal Polimerizasyonu	4
1.1.3. POLİMERLEŞME REAKSİYONLARI.....	5
1.1.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	5
1.1.3.2. Katılma Polimerizasyonu	6
1.1.3.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	6
1.1.3.2.1.1. Başlatıcılar	6
1.1.3.2.1.2. Monomerler	7
1.1.3.2.1.3. Reaksiyonlar	8
1.1.3.2.1.4. İdeal Polimerizasyon Mekanizması	12

1.1.4. POLİMERLERİN TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	13
1.1.4.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	14
1.1.4.2. Termogravimetrik Metot (TGA)	14
1.1.4.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	14
1.2. KOPOLİMERİZASYON.....	15
1.2.1. KOPOLİMERİZASYON ÇEŞİTLERİ.....	16
1.2.1.1. İdeal Kopolimerizasyon	16
1.2.1.2. Seçenekli Kopolimerizasyon.....	16
1.2.1.3. Blok Kopolimerizasyon	17
1.3. KOPOLİMERLERDE REAKTİVİTE ORANLARININ BULUNMASI.....	18
1.3.1. Kelen Tüdos (KT) Yöntemi İle Monomer Reaktivite Oranının Belirlenmesi	19
1.3.2. Fineman Ross (FR) Yöntemi İle Monomer Reaktivite Oranının Belirlenmesi	20
1.3.3. Inverted Fineman-Ross (I-FR) Yöntemi İle Monomer Reaktivite Oranının Belirlenmesi.....	20
1.3.4. Extended Kelen Tüdos (E-KT) Yöntemi İle Monomer Reaktivite Oranının Belirlenmesi.....	20
1.3.5. Yezrielev, Brokhina, Roskin (YBR) Yöntemi İle Monomer Reaktivite Oranının Belirlenmesi.....	21
1.4. LİTERATÜR TARAMASI.....	21

İKİNCİ BÖLÜM

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	26
2.1. Deneylede Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	26
2.2. Deneylede Kullanılan Malzeme ve Cihazlar	26
2.3. Deneylede Kullanılan Yöntemler.....	27
2.4. Reaksiyonda Kullanılan Monomerlerin Saflaştırılması.....	27
2.5. 2-(4-Metoksifenil amino)2-Oksoetilmetakrilat (MPAEMA) Monomerinin Sentezi.....	28
2.6. MPAEMA Monomerinin Homopolimerizasyonu.....	29
2.7. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimerlerinin Sentezi	30

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

3. SONUÇLAR.....	32
3.1.2-(4-metoksifenilamino)-2-oksoetil metakrilat (MPAEMA) Monomerinin Karakterizasyonu.....	32
3.2. Poli(MPAEMA) Homopolimerinin Karakterizasyonu	34
3.2.1. Poli(MPAEMA) Homopolimerinin FT-IR Spektrumu.....	34
3.2.2. Poli(MPAEMA) Homopolimerinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları ...	36
3.2.3. Poli(MPAEMA) Homopolimerinin Termal Analiz Sonuçları	38
3.2.4. Poli(MPAEMA) Homopolimerinin Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) Ölçümleri	39
3.3. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimerinin Karakterizasyonu	40
3.3.1. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimerinin FT-IR Spektrumu	40
3.3.2. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumu	41
3.3.3. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimerinin Termal Analiz Sonucu	42
3.3.4. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimer Serilerinin FT-IR spektrumu	43
3.3.5. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimer Serilerinin Termal Analiz Sonuçları	44
3.4. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimer Sistemleri İçin Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması.....	45
3.4.1. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimer Sistemi İçin Monomer Besleme Oranları.....	45
3.4.2. MPAEMA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Kelen Tüdos (KT) Yöntemi ile Bulunması	48
3.4.3. MPAEMA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Finemann Ross (FR) Yöntemi İle Bulunması	48
3.4.4. MPAEMA/MMA Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu İle Hesaplanan %95 Güvenirlik Bölgesi.....	49
4. TARTIŞMA ve SONUÇ	50
KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	57

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Benzoilperoksit ve Bisfenilperoksit'in Kimyasal Formülü	7
Şekil 1.2. Benzoilperoksit (BPO) Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu	7
Şekil 1.3. Azobisisobütironitril (AIBN) Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu.....	7
Şekil 1.4. Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler	8
Şekil 2.1. 2-klor-N-(4-metoksifenil) Asetamid'in Sentezi.....	28
Şekil 2.2. MPAEMA Monomerinin Sentezi	29
Şekil 2.3.MPAEMA Monomerinin Homopolimerizasyonu	29
Şekil 2.4. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimerinin Sentezi	30
Şekil 3.1. MPAEMA Monomerinin FT-IR Spektrumu	32
Şekil 3.2. MPAEMA Monomerinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	33
Şekil3.3. MPAEMA Monomerinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	33
Şekil 3.4. Poli(MPAEMA) Homopolimerinin FT-IR Spektrumu	35
Şekil 3.5. MPAEMA Monomeri ile poli(MPAEMA) Homopolimerinin Karşılaştırmalı FT-IR Spektrumu	35
Şekil 3.6. Poli(MPAEMA) Homopolimerinin ¹ H-NMR Spekturumu.....	36
Şekil 3.7. Poli(MPAEMA) Homopolimerinin ¹³ c-NMR Spektrumu	37
Şekil 3.8. Poli(MPAEMA) Homopolimerinin TGA ve DTA Eğrileri.....	38
Şekil 3.9. Poli(MPAEMA) Homopolimerinin GPC Eğrileri	39
Şekil 3.10. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimerinin FT-IR Spekturumu	40
Şekil 3.11. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimerinin ¹ H-NMR Spekturumu.....	41
Şekil 3.12. Poli(MPAEMA-ko-MMA)Kopolimerinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	41
Şekil 3.13. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimerinin TGA Eğrisi.....	42
Şekil 3.14. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimerlerinin FT-IR Spektrumu	43
Şekil 3.15. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimer Serilerinin TGA Eğrileri.....	44
Şekil 3.16. Başlangıç ve Kopolimerdeki MPAEMA Monomer Bileşimin Değişimi	46
Şekil 3.17. KT Yöntemi İçin η-ξ Grafiği	48
Şekil 3.18. FR Yöntemini İçin G-H Grafiği	48
Şekil 3.19. MPAEMA/MMA kopolimer sistemi için RREVM metodu ile hesaplanan r ₁ ve r ₂ değerleri için %95 güvenilirlik bölgesi.....	49

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1. MPAEMA ve MMA Monomerlerinin Başlangıç Bileşimleri	30
Çizelge 3.1. MPAEMA Monomerinin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	34
Çizelge 3.2. Poli(MPAEMA) Homopolimerinin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	37
Çizelge 3.3. Poli(MPAEMA) Homopolimeri için TGA ve DTA sonuçları.....	38
Çizelge 3.4. Poli(MPAEMA) Homopolimerinin GPC sonuçları	40
Çizelge 3.5. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimerinin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	42
Çizelge 3.6. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Komopolimeri İçin TGA Sonuçları	43
Çizelge 3.7. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimerleri İçin TGA Sonuçları.....	45
Çizelge 3.8. MPAEMA-ko-MMA Kopolimer Serilerinin Elementel Analiz Sonuçları ve Monomer Serilerinin Başlangıç ve Kopolimerdeki Bileşimleri	45
Çizelge 3.9. MPAEMA-ko-MMA Kopolimer Sistemi İçin KT, FR ve I-FR Parametreleri.....	47
Çizelge 3.10. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimer Sistemi İçin Monomer Reaktivite Oranları.....	49

KISALTMALAR LİSTESİ

Kısaltmalar	Açıklama
AIBN	: Azobisizobütironitril
BPO	: Benzoil Peroksit
DSC	: Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
E-KT	:Extended Kelen Tüdos
FR	:Fineman Ross
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
I-FR	:Inverted Fineman-Ross
KT	:Kelen Tüdos
MMA	: Metil metakrilat
MPAEMA	: 2-(4-metoksifenilamino)2-oksoetilmetakrilat
RI	: Refraktif-indeks
THF	:Tetrahidrofuran
TGA	: Termogravimetrik Metot
YBR	: Yezrielev, Brokhina ve Roskin

1. GİRİŞ

Çok çeşitli kullanım alanlarına sahip olan polimerler, günlük yaşantımızın önemli bir parçası olmuştur. Naylon, plastik, polyester gibi isimlerle kullanılan polimerler, son yarım yüzyıldan beri günlük yaşantımızda önemli bir yer tutmuştur. Yaşantımızda sıkça karşılaştığımız pencere, diş fırçası, yatak süngeri, teflon tencere, gömlek ve plastik torba gibi örneklerini çoğaltabileceğimiz bu sentetik polimerler; ülke ekonomisinde büyük değer kazanmıştır. Sentetik polimerlerden başka tabiatta oluşmakta olan doğal polimerler de mevcuttur. Selüloz, nişasta, protein, nükleik asitler, doğal kauçuk gibi doğal polimerler insanların giyim, barınma ve yiyecek gibi ihtiyaçlarını çok eskiden beri karşılamışlardır.

Yüksek molekül ağırlığına sahip oluşlarından ileri gelen yüksek viskozite, elastik (sünebilme) ve plastik (şekil verilebilme, kalıplanabilme) gibi özelliklerinin yanı sıra elektriksel, optik, termal ve biyokimyasal özellikleri, polimerlerin aynı zamanda malzeme olarak kullanılabilmelerine de imkân sağlar. Burada çok sayıda molekülün, kovalent bağlarla birbirine bağlanması polimer maddenin malzeme olarak kullanılmasının ilk sebebidir. Yüksek viskozite, elastik ve plastik özellikler moleküllerin birbirine kovalent bağlarla bağlanmasının bir sonucu olarak ortaya çıkar.

1.1. POLİMERLER

Polimer moleküllerini oluşturan küçük birimlere monomer denir. Monomer olarak nitelendirilen temel birimlerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan yüksek molekül ağırlıklı moleküllere polimer denir. Polimerler makromoleküller olarak da adlandırılır [1].

Polimerler hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan çoğunlukla inert ve genellikle korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarında ilgisini çeken materyallerdir [2].

1.1.1. POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI

Polimerleri inceleyebilmek için sınıflandırılmaları gerekir. Amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır.

- a. Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makromolekül)
- b. Doğada bulunup bulunmamasına göre (doğal, yapay)
- c. Organik ya da anorganik olmalarına göre (organik, anorganik)
- d. Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre (termoplastik, termosetting)
- e. Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (düz, dallanmış, çapraz bağlı)
- f. Zincir yapısına göre (homopolimer, kopolimer)
- g. Sentezlenme şekillerine göre (kondenzasyon, katılma) [3].

1.1.2. POLİMERİZASYON PROSESLERİ

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

1. Çözelti Polimerizasyonu
2. Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu
3. Süspansiyon Polimerizasyonu
4. Emülsiyon Polimerizasyonu
5. Çökelti Polimerizasyonu
6. Gaz fazı Polimerizasyonu
7. Katı hal Polimerizasyonu

1.1.2.1. Çözelti Polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı vardır. Kullanılan çözücü hem monomeri hemde başlatıcıyı çözdüğü için, başlangıçta sistem homojendir. Çözücünün polimerizasyon sırasında polimeride çözmesi halinde, polimerizasyon homojen ortamda başlar, ilerler ve sonlanır (Homojen çözelti polimerizasyonu). Stiren monomerinin toluen veya benzen içerisindeki, N-vinil karbazol monomerinin diklormetan içerisindeki, akrilamit monomerinin su içerisindeki polimerizasyonları homojen çözelti polimerizasyonlarına örnektir.

Çözücünün monomeri çözmesi, polimeri çözmemesi durumunda; ortamda oluşan polimer toz veya tanecikler halinde çökerek ayrılır. Bu tür çözelti polimerizasyon sistemlerine ayrıca heterojen çözelti polimerizasyonu veya çökelti polimerizasyonu adı

verilir. Akrilonitrilin su içerisindeki ve N-vinil karbazolün asetonitril içerisindeki polimerizasyonları heterojen ortamda ilerler.

Çözelti polimerizasyonunda kullanılacak çözücünün seçimi önemlidir. Çözücüler, pahalı ve sağlık açısından zararlı olmamalıdır. Çözücülerden ayrıca; polimerizasyon koşullarına uygun erime veya kaynama noktası, polimerden kolay uzaklaştırılma, düşük alevlenme noktası, transfer tepkimelerine girmeme gibi özellikler beklenir. Bu koşulları daha çok alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, alkoller ve eterler karşılarlar [3].

1.1.2.2. Kütle (Bulk) Polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonu, blok polimerizasyon olarak da adlandırılmaktadır. Bu polimerizasyonda monomer, doğrudan doğruya ya da çok az katkı maddeleri ile birlikte belli sıcaklıkta ve basınçta polimerleştirilir. Bu polimerizasyonda, yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı çok azdır. Bu nedenle oldukça saf polimerler kütle polimerizasyonu ile sentezlenmektedir.

Kütle polimerizasyonu genellikle kondenzasyon polimerizasyonuna uğratılan monomerin polimerizasyonu için uygun bir yöntemdir. Çünkü bu tür polimerizasyon reaksiyonunda, polimerizasyon süresince zincirlerin boyu adım adım yavaş bir şekilde artmakta ve yüksek molekül ağırlıklı polimer zincirleri reaksiyonun son aşamalarında oluşmaktadır. Böylece reaksiyon ortamının viskozitesi ani olarak yükselmeyerek, düşük kalarak, reaktantların karıştırılmasına olanak sağlamaktadır.

1.1.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon ortamı sudur. Çoğu monomer suda çözünmediği için, su ile karıştırıldıklarında su ve monomer ayrı fazlar halinde ayrılır (su-zeytinyağı karışımı gibi). Süspansiyon polimerizasyonunda iyi bir karıştırma yapılarak monomer su içerisinde damlalar halinde dağıtılır ve faz ayrılmasının önüne geçilir. Su içerisinde dağılan monomer damlalarının çapı 0,1-5 mm arasında değişir ve ortama ayrıca monomer damlalarının birleşmesini önleyen ve stabilizör denilen kimyasallar katılır. Stabilizatörler, organik karakterdeki monomer damlaları ile polar su moleküllerinin temas yüzeylerini azaltan maddelerdir.

1.1.2.4.Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu gibi su ortamında gerçekleştirilen bir polimerizasyon tekniğidir. Süspansiyon polimerizasyonundan ayrıldığı temel nokta, emülsiyon polimerizasyonunda organik değil su fazında çözünen bir başlatıcı kullanılmasıdır. Emülsiyon polimerizasyonunun diğer polimerizasyon tekniklerinden üstün olduğu önemli iki nokta, polimerizasyon hızının yüksekliği ve yüksek mol kütleli polimer eldesidir [1].

1.1.2.5. Çökelti Polimerizasyonu

Blok veya çözelti polimerizasyonunda bir polimerin kendi monomerinde yada herhangi bir monomer-çözücü karışımında çözünmediğini durumlarda polimer oluşmakta iken çöker. Bu tür polimerizasyona çökelti polimerizasyonu denir. Stirenin alkollü çözücülerde, Metilmetakrilat'ın suda, Vinilklorür ve Viniliden Klorür'ün kendi monomerlerindeki (blok) polimerizasyonlarında bu tür çökelti polimerizasyonu oluşur [4].

1.1.2.6.Gaz-Fazı Polimerizasyonu

Birçok monomer normal atmosfer şartlarında gaz halindedir. Gaz halindeki monomerler ışık yardımıyla ya da gaz ortamında başlatıcılar yardımı ile polimerleştirilebilirler. Gaz fazında polimerleşme başlar başlamaz, polimer taneleri katı zerrelere halinde çökerler. Polimerizasyonun ilerlemesi ve sonlanması bu katı taneler üzerinde olur. Polietilen ve polipropilen polimerleri gaz fazı polimerizasyonu ile üretilmektedir. Etilenin yüksek basınç polimerizasyonu ile üretiminde uzun süredir izlenen bir prosesdir. Ancak doğrusal polietilen sentezinde geliştirilen düşük basınç (1–150 atm) prosesi daha büyük önem kazanmıştır. Etilenin düşük basınç polimerizasyonunda çözelti polimerizasyonu yönteminden yararlanır [4].

1.1.2.7. Katı Hal Polimerizasyonu

Katı haldeki polimerizasyon reaksiyonları genellikle iyonlaştırıcı ışınlarla başlatılır. Işınlandırma kaynağı olarak X-ışınları, gama-ışınları, hızlandırılmış elektronlar, çekirdek reaktörü ışınları kullanılabilir. Katı-halde başlatılan polimerizasyon reaksiyonları serbest radikal ya da iyonik bir mekanizma izleyebilir. Katı halde en ayrıntılı incelenen polimerizasyonlar akrilamid ve akrilik asidi tuzları ile yapılmıştır[4].

1.1.3. POLİMERLEŞME REAKSİYONLARI

Monomerlerin polimerlere dönüşmesi iki yolla yapılır. Bunlar;

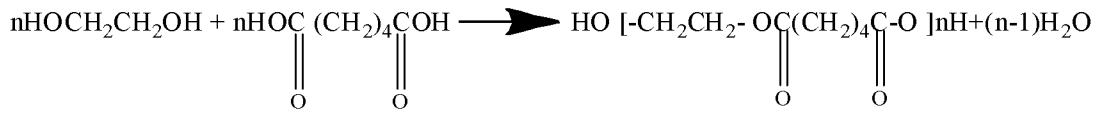
- 1- Kondenzasyon polimerizasyonu
- 2- Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu farklı iki mekanizma üzerinden yürür. Bunlar;

- A) Serbest radikal polimerizasyonu
- B) İyonik (anyonik ve katyonik) katılma polimerizasyonu [3].

1.1.3.1.Kondenzasyon Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu tür reaksiyonlarda iki yada daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller birbirlerine kondenzasyon reaksiyonu ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında, çoğu kez, su molekülü gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Poli(etilen adipat) poliesterinin oluşması bu tür reaksiyonlara bir örnektir.



Bu reaksiyonda etilen glikol ve adipik asit monomerleri polikondenzasyona uğramıştır. Polyester formülünde köşeli parantez içindeki birim polimer zincirinde tekrarlanmaktadır. Buna **tekrarlanan birim** denir. Tekrarlanan birimin bileşimi reaksiyona giren iki monomerinkinden biraz farklıdır. Yukarıda gösterilen reaksiyon bütün fonksiyonlu gruplar tükeninceye kadar sürer. Bu reaksiyon bir denge reaksiyonu olup, yüksek sıcaklıklarda reaksiyona giren maddelerin ve reaksiyon ürünlerinin miktarlarını denetlemekle istenilen yöne kaydırılabilir [5].

1.1.3.2.Katılma Polimerizasyonu

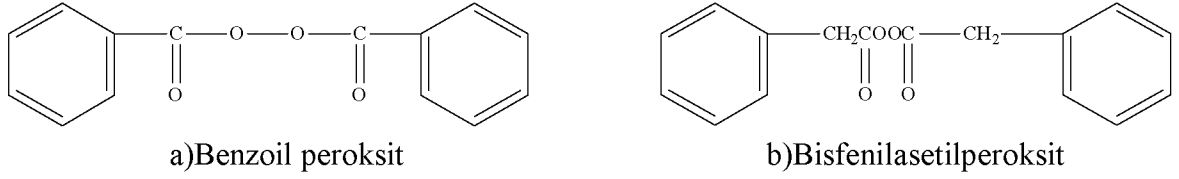
1.1.3.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluştururlar. Serbest radikal, bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron içeren atom yada atom gruplarına denir. Radikaller, pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamışelektron ve tamamlanmayan oktetten dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir. Bu proste her bir makromolekülün meydana gelmesi birkaç basamakta olur. Önce polimerleşme reaksiyonu için kullanılan katalizör uygun bir şartta (ısı veya ışık yardımıyla) serbest radikallere ayrılır. Sonra bunlar monomer molekülleri ile birleşerek onları aktifleştirir. Aktifleşmiş monomer molekülleri, yeni monomer molekülleriyle birleşip, polimer zincirinin büyümesine sebep olur. Makromoleküllerin büyümesinin herhangi bir kademesinde zincirin sonunda serbest radikal uç meydana gelir. Böylece, yüksek moleküllü birleşmelerin meydana gelmesinde son basamak büyümekte olan polimer zincirinin tamamlanmasıdır [1].

1.1.3.2.1.1. Başlatıcılar

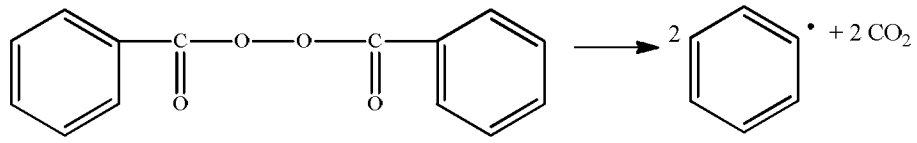
Başlangıçta monomer molekülleri çeşitli yöntemler kullanılarak radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu, ısı, fotokimyasal, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar tarafından sağlanır. Bu amaçla ortamda radikal oluşturmak için en yaygın yöntem ortama dışarıdan bir başlatıcı eklemektir. Başlatıcı, radikal oluşturarak vinil grubundaki çift bağa atak yaparak polimerizasyon işlemini başlatmış olur. En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir.

1) Peroksit Bileşikleri: Gerek endüstriyel gerekse temel araştırmalarda üstün kimyasal başlatıcılar arasında peroksit bileşikleri yer alırlar. Benzer bileşikler olan benzoil peroksit ve bisfenilasetil peroksit peroksitlere birer örnektir. Bisfenilasetilperoksit bileşiği 0°C'de parçalanırken benzoilperoksit 70°C'de parçalanır.



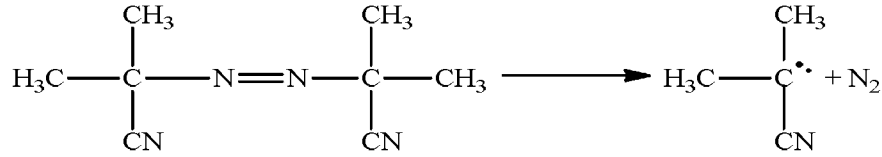
Şekil 1.1. Benzoilperoksit ve Bisfenilperoksit'in kimyasal formülü

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



Şekil 1.2. Benzoilperoksit (BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu

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

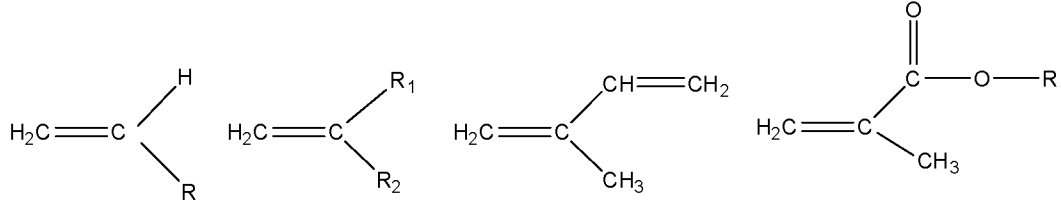


Şekil 1.3. Azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu

- 3) Dikünil peroksit
- 4) N-Nitrosoakrilanilit
- 5) p-Brombenzen diazo hidroksit
- 6) Trifenilmetil azobenzen
- 7) Tetrafenil süksinonitril
- 8) Persülfatlar[6].

1.1.3.2.1.2. Monomerler

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



R: Cl, H, Metil, Fenil, Piridin vb.

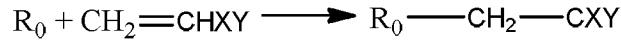
Şekil1.4. Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler

Monomerdeki (C=C) bağındaki karbon atomunun bir s ve iki p orbitalleri hibritleşerek üç trigonal orbital verir. Bu orbitaller komşu atomların ters spinli orbitalleri ile bağ oluştururlar. Trigonal orbitaller de bağlar aynı düzlemde bulunur. Çift bağlardan biri pi (π), diğeri sigma (σ) bağıdır. π bağları, σ bağlarından yaklaşık %30 daha zayıftır. Radikal polimerizasyonlarında, monomer molekülüne yaklaşan bir serbest radikaldeki tek elektron, çift bağın π elektronunu (spini radikaldeki tek elektronun spinine ters olan elektronu) çekerek, normal bir elektron çifti bağı oluşturur. Bu sırada, aynı spine sahip olan elektron monomerin öbür ucuna itilir ve böylece yeni bir radikal meydana gelmiş olur [1].

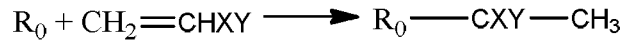
1.1.3.2.1.3.Reaksiyonlar

Serbest-radikal polimerizasyonu dört temel kademedен oluşur; başlama, çoğalma, sonlanma ve zincir transferi.

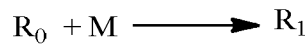
Başlama: Bir başlatıcıdan "birincil radikal" denilen bir serbest radikal (R_0) çıkarılır ve bir monomere eklenir; böylece oluşan monomer bir "aktif merkez", devamlı olarak çoğalabilen bir serbest radikaldir.



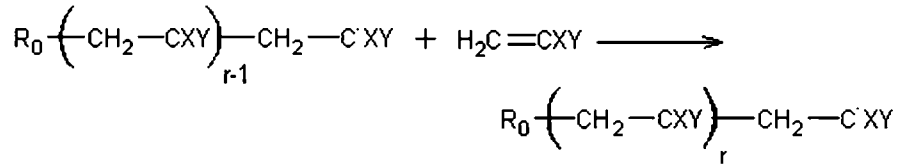
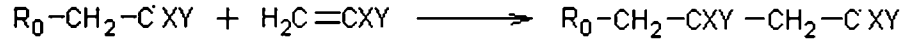
Ya da, birincil radikal monomerin diğеr ucuna girebilir:



Çoğalan radikaller R_r ile gösterilecektir; buradaki alt, başlangıç radikali R_0 'a eklenen monomer birimlerinin sayısını gösterir. Buna göre, monomer M ile tanımlandığında yukarıdaki denklemler aşağıdaki şekilde basitleşir.



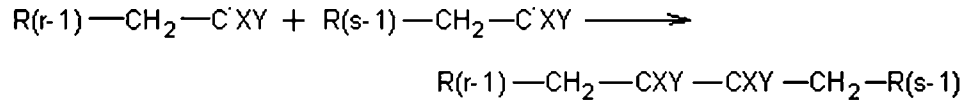
Çoğalma: Çoğalma veya büyüme reaksiyonu monomer moleküllerinin radikal taneciklere hızla katılmasıdır. Olay, aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi çoğunlukla baş-kuyruk katılması şeklinde olur.



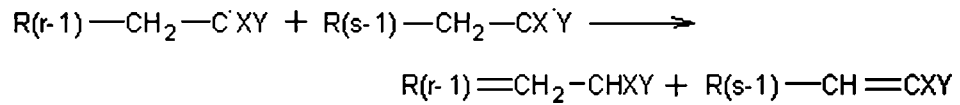
Değişik bağlanmalar da olabilir; nadiren de olsa, baş-baş, kuyruk-baş ve kuyruk-kuyruk şeklinde bağlanmalar yapılabilir.

Sonlanma: Sonlanmada polimer zincirlerinin büyümesi, çoğalan radikallerin yok edilmesiyle engellenir. Sonlanma, engelleyici maddelerin bulunmaması durumunda bimoleküler radikallerin birbirleriyle etkileşimi sonucunda gerçekleşir. Bu işlemler radikal birleşmesi veya orantısızlaşma reaksiyonlarıdır.

1. Birleşmeyle Sonlanma



2. Orantısız Sonlanma

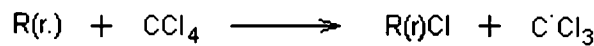
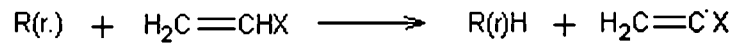


Bu denklemlerde R (veya R.)'deki monomer birimlerinin sayısı bir alt (r ve s gibi) ile gösterilmiştir. Orantısız sonlanmada biri doymuş diğeri bir uçta çift bağ içeren iki polimer molekülü oluşur; transfer edilen hidrojen atomunun orantısız sonlanma denkleminde olduğu gibi bir metilen grubundan alınması zorunluluğu yoktur, bir X veya Y süstitüentinden de alınabilir. Monomerlerin çoğu her iki tip sonlanmayı da gösterir; metil metakrilatta orantısız sonlanma, birleşme ile sonlanmaya göre oda sıcaklığında yaklaşık iki

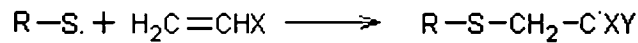
kat daha hızlıdır ve sıcaklığın yükselmesi ile daha da artar. Diğer yandan, stiren ve akrilonitril radikalleri daha çok birleşmeyle sonlanırlar.

Zincir polimerizasyonları için başlama, çoğalma ve sonlanma reaksiyon kademelerinin gerekli ve yeterli olmasına karşın polimerizasyon sırasında başka reaksiyonlar da oluşur. Bunlardan bir radikal ve bir monomer arasında meydana gelen reaksiyonlar zincir transferi, önleme ve geciktirme reaksiyonları adı altında sınıflandırılabilir.

Zincir Transferi: Doygun molekülerden atom (çoğunlukla hidrojen) çıkarma serbest radikallerde çok karşılaşılan bir reaksiyondur ve dolayısıyla serbest-radikal polimerizasyonu için de geçerlidir. Bu özelliğin zincir-transferi işlemine neden olacağı ilk defa 1937 yılında Flory tarafından açıklanmıştır; çoğalan bir radikalın büyümesinin durması, çoğalabilecek özellikte yeni küçük bir radikalın oluşmasına yol açar. Zincir transferi yapabilen çok değişik tanecikler vardır; bunlara **zincir transferciler** denir. Zincir transferi reaksiyonu büyüyen zincirlerin monomerle, solventle, diğer katkı maddeleriyle ve başlatıcılarla reaksiyona girmesidir. Hidrojen atomundan başka, özellikle halojenler (flor hariç) transfer edilebilirler. Monomere ve çözücü olarak karbon tetraklorüre transfer aşağıdaki denklemlerde gösterilmiştir.

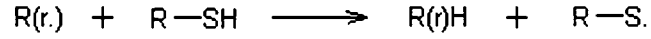


Genel olarak, zincir transferinin tüm polimerizasyon işlemine etkisini, meydana gelen transfer radikalının reaktivitesi belirler. Transfer radikali monomere karşı çok reaktif ise hızla oluşur ve çoğalmaya başlar.

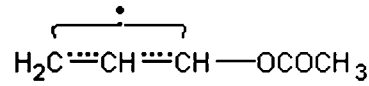


Böyle durumlarda transfer, reaktif radikallerin sistemdeki konsantrasyonunu değiştirmez, dolayısıyla bütündeki polimerizasyon hızı etkilenmez. Ortalama kinetik zincir uzunluğu (tek bir başlama ile oluşan monomer moleküllerinin sayısı) da etkilenmez. Ancak polimer zincir uzunluğu (maddenin zincir uzunluğu) transferle azalarak küçük bir moleküle dönüşeceğinden polimerik ürünün molar kütlesi düşer. Transferci maddeler endüstride

molar kütleleri kontrol etmek için kullanılırlar ve **modifier (düzenleyici)** olarak adlandırılırlar. Alkil merkaptanlar, S-H bağı zayıf olduğundan aktif transfercilerdir ve bu amaçla çok kullanılan maddelerdir:

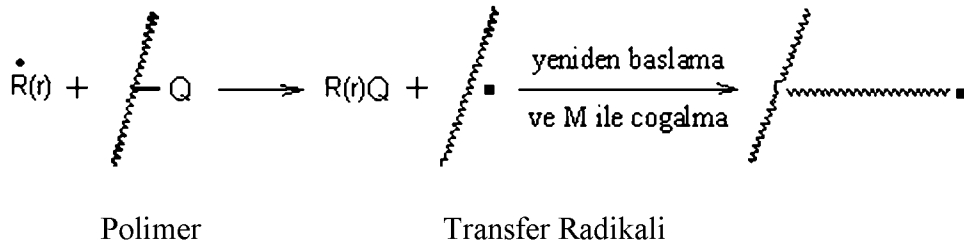


Transfer radikali reaktif değilse, çoğalma için gerekli olan başlama kademesi ya hiç olmaz veya çok yavaştır. Bu durumda transfer maddesi bir geciktirici gibi davranır ve çoğalan radikalleri reaktif olmayan gruplara dönüştürerek polimerizasyon hızını düşürür. Örneğin, alkil asetatın α -H atomu çıkarılarak kararlı allil radikali oluşur.



Bu radikal, çoğalmayı başlatıcı radikalleri üretmeye yatkın değildir, ikinci zincir transferiyle allil radikalleri verir, bu nedenle de polimerizasyon kendi kendini geciktirir. Monomere transfer geciktirme ile sonuçlanıyorsa, reaksiyona yok edici zincir transferi denir. Polimerizasyona yatkın olmayan bazı uç monoolefinlerde de benzer reaksiyonlar olur.

Polimer zincir transferi normal olarak dallanmış veya çapraz-bağlı molekülleri artırır. Metilen hidrojeni gibi kararsız bir Q atomu içeren bir polimere zincir transferi reaksiyonu aşağıdaki denklemde gösterilmiştir. Üretilen transfer radikali çoğalmayı yeniden başlatır ve büyüyen zincir sonlanır veya ikinci bir zincir transferine uğrar.



Birleşmeyle sonlanmadan çapraz bağli ürünler, orantısız sonlanmadan graft (aşı) kopolimerler meydana gelir.

Polimere ve küçük moleküllere transferlerin kinetikleri benzer olmasına karşın, ürünlerin yapılarına ve molar kütlelerine etkileri oldukça farklıdır. Yukarıdaki denklemde şekillendirilmiş olan reaksiyonlar ortamdaki ölü polimer moleküllerinin sayısını değiştirmez; çünkü her bir transfer işlemi bir molekülü aktiflendirirken büyüyen bir zincirin aktifliğini de yok eder. Sonuç olarak, polimerik ürünün molar kütle sayısı-ortalaması etkilenmez, molar kütle-ağırlık ortalaması artar [7].

1.1.3.2.1.4. İdeal Polimerizasyon Mekanizması

Serbest-radikal polimerizasyonundaki reaksiyon kademelerini kısaltılmış denklemlerinde I=başlatıcıyı belirtmektedir. Alt indislerine göre hız sabitleri:

k_d =başlatıcının bozunması,

k_i =başlama,

k_p =çoğalma,

k_m =monomere transfer,

k_s =solvente veya başka bir maddeye transfer,

k_{tc} =birleşmeyle sonlanma,

k_{td} =orantısız sonlanma,

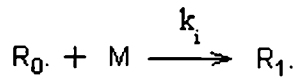
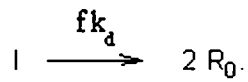
M=monomer,

S=solvent (veya diğer madde),

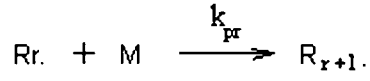
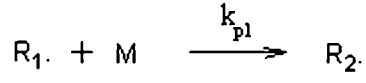
P_r = r tane monomer birimi içeren ölü bir polimeri tanımlar,

f= verim faktörüdür [8].

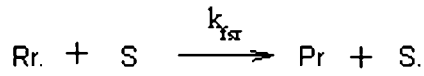
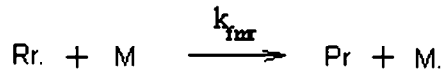
Başlama (initiation):



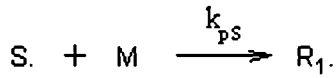
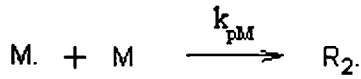
Çoğalma (propagation):



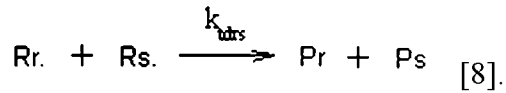
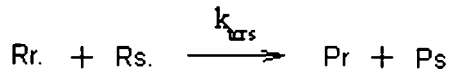
Monomere veya Maddeye Transfer:



Transfer Radikalleri ile Tekrar Başlama:



Sonlanma (termination):



1.1.4. POLİMERLERİN TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

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 'nin altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima T_g 'nin üzerinde T_m 'nin altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı T_m 'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı T_g 'de ise katı halden elastik hale geçiş olur.

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

1.1.4.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Kararlı çevre şartlarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden ibarettir. Bunlardan biri incelenen örneğe, diğeri referans maddeye aittir. Örnek ve referans kalorimetrelerinin 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.

1.1.4.2. Termogravimetrik Metot (TGA)

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

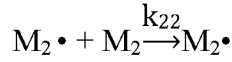
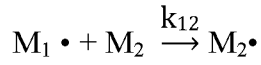
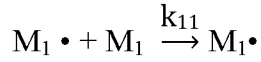
1.1.4.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu metotta kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay gerçekleşirse, 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[6].

1.2.KOPOLİMERİZASYON

İki veya daha fazla monomer birlikte polimerleştğinde kompleks bir polimer oluşur. Kopolimerlerin fiziksel özellikleri homopolimerlerden farklıdır ve bu farkın ölçüsü kopolimerin bileşimine bağlıdır. Kopolimerizasyon teknolojik bakımdan büyük önem taşır. Polimer kimyacı, istenilen özelliklerdeki bir polimerik ürünü daha geniş bir hareket serbestliği içinde tasarlayıp hazırlayabilir. Çünkü kopolimere giren monomerlerin çeşitleri ile göreceli miktarlarının değiştirilebilmesi, hemen hemen sınırsız sayıda farklı özellikteki polimerlerin yapılması olanağını getirmektedir [8].

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



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

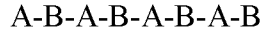
Genel olarak bu iki oranın farklı olacağını söylenebilir. Çünkü kullanılan monomerler reaktiflikleri farklıdır. r_1 ve r_2 terimleri monomer reaktiflik oranları olarak adlandırılır ve göreceli olarak monomerlerin homopolimerize veya kopolimerize olma eğilimlerini verir. Eğer $r_1 > 1$ ise M_1 homopolimerize olma eğiliminde, $r_1 < 1$ ise kopolimerize olmayı tercih eder.

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

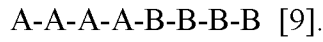
1) Rastgele Kopolimer:İki ayrı cins monomerin zincir boyunca dağınık sıralanmasıyla oluşmuş kopolimer:



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



3) Blok Kopolimer:A monomerinden oluşmuş polimer bloklarının B monomerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlanmasıyla meydana gelen blok polimerler:



1.2.1. KOPOLİMERİZASYON ÇEŞİTLERİ

1.2.1.1. İdeal Kopolimerizasyon

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

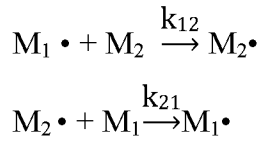
$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}} \quad r_1 = \frac{1}{r_2}, r_1 \cdot r_2 = 1 \quad \text{olmalıdır.}$$

Bu sistemde, büyümekte olan zincirin sonundaki grubun katma hızına bir etkisi bulunmaz. Bu nedenle, farklı monomer birimleri kopolimer zinciri boyunca, başlangıç bileşimine ve iki monomerin göreceli reaktivliğine bağlı olarak rastgele sıralanırlar. İdeal kopolimerizasyona örnek olarak; stiren(1) ve 2-viniltiofen(2) monomerlerinden oluşan bir kopolimerizasyon karışımı hemen hemen ideal bir sistemdir ($r_1=0.35$ ve $r_2=3.10$, $r_1 \cdot r_2=1.09$).

1.2.1.2. Seçenekli Kopolimerizasyon

Seçenekli kopolimerizasyonda, büyümekte olan her radikal özellikle öbür monomerle reaksiyon vermek ister. Kopolimer içinde monomerler düzgün bir biçimde seçenekli olarak sıralanırlar. Seçenekli kopolimerizasyondaki monomerlerin reaktivlik oranları arasında

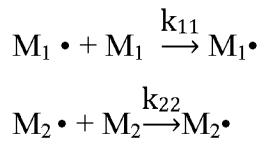
$r_1=r_2=0$, $r_1.r_2=0$ ilişkisi vardır. Çoğu kopolimerlerde reaktiflik parametreleri $0<r_1.r_2<1$ arasında yer alır. $r_1.r_2$ çarpımı sifra yaklaştıkça *seçenekli*, bire yaklaştıkça *ideal* polimer oluşturma eğilimini gösterir. $r_1.r_2$ çarpımının küçülmesi ile seçenekli kopolimere yaklaşıldığı ve bunun sonucu olarak da monomer bileşiminin giderek daha fazlasının her iki bileşiminide içeren kopolimer verdiği görülmüştür. Monomerden birinin reaktifliği öbüründen çok daha büyükse, ilk önce oluşan kopolimer başlıca reaktifliği büyük monomeri içerir. Polimerizasyon ilerledikçe bu monomer harcanacağı için daha sonra, oluşan kopolimerde reaktifliği düşük olan monomerin fazlası bulunur.



Burada reaksiyon hız sabitleri arasında $k_{12} \gg k_{11}$, $k_{21} \gg k_{22}$ ilişkisi vardır. Böylece M_1 ve M_2 temel moleküllerinin arka arkaya sıralandığı, bir makromolekül oluşur. Seçenekli kopolimerizasyona örnek olarak stiren(1) ve dietilfumarat(2) monomerlerinin karışımı için hesaplanan monomer reaktivite oranları ($r_1=0.30$ ve $r_2=0.07$, $r_1.r_2 = 0.021$).

1.2.1.3. Blok Kopolimerizasyon

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



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

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

1) $r_1 = r_2$ hali

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

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

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

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

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

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

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

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$$

Bu noktada kopolimerdeki monomerlerin oranı, başlangıçtaki monomerlerin oranına eşit olur. Buna **azeotropik bileşim** denir. Bunun dışındaki noktalarda bir monomer diğerine kıyasla daha çabuk azaldığından, ortamdaki monomer derişimleri devamlı değişir. Bu nedenle polimerdeki monomerlerin oranları ve sıralanışı da değişir[10].

1.3.KOPOLİMERLERDE REAKTİVİTE ORANLARININ BULUNMASI

Değişik monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlü (%15'den az) kopolimerler hazırlanarak reaktivite oranları saptanabilir. Bunun için değişik analitik yöntemler kullanılır. Kopolimerin bileşimi saptandıktan sonra, kopolimerizasyon eşitliği değişik

şekillerde formüle edilerek r_1 ve r_2 bulunur. Deneysel verilerden reaktivite oranlarının elde edilmesinde çeşitli yollar izlenebilir.

1. Bu yöntem, polimer-monomer bileşim eğrisini deneysel olarak elde ettikten sonra bu eğrinin hangi kuramsal eğri ile çakıştığını doğrudan doğruya bulmaya dayanır. Bileşim eğrisi r_1 ve r_2 değerlerindeki küçük değişimlerden pek fazla etkilenmediği için bu işlemle sağlıklı sonuçların elde edilmesi güçtür.

2. Bir başka yöntem ise,

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \left[\frac{d[M_1]}{d[M_2]} \left(1 + r_1 \frac{[M_2]}{[M_1]} \right) - 1 \right]$$

denkleminin reaktivite oranlarından biri için çözümlenmesine dayanır. Monomer karışımının ve elde edilen kopolimerin deneysel olarak bulunan bileşimleri yukarıdaki denklemde yerlerine konulur. r_1 değerleri r_2 'ye karşı çizilir. Belirli bir monomer karışımı için her deneyden bir doğru çizgi elde edilir. Çeşitli monomer karışımları için elde edilen doğruların kesişme noktası r_1 ve r_2 'yi verir [11].

1.3.1. Kelen Tüdos (KT) Yöntemi İle Monomer Reaktivite Oranının Belirlenmesi

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

M_1 : Başlangıç monomer karışımı içindeki birinci monomerin mol sayısı.

M_2 : Başlangıç monomer karışımı içindeki ikinci monomerin mol sayısı.

m_1 : Kopolimer bileşimindeki birinci monomerin mol sayısı

m_2 : Kopolimer bileşimindeki ikinci monomerin mol sayısı olmak üzere.

Monomer reaktivite oranları Kelen Tüdos yönteminde şu formüller yardımıyla hesaplanır.

$$f = \frac{m_1}{m_2}, F = \frac{M_1}{M_2}, H = \frac{F^2}{f}, G = \frac{F(f-1)}{f}$$

$$\alpha = \sqrt{H_{\max}} \cdot H_{\min}, \quad \varepsilon = \frac{H}{H+\alpha}, \quad \eta = \frac{G}{H+\alpha}$$

η değerine karşı ε değeri grafiğe geçirilirse aşağıdaki ifadeye göre bir doğru elde edilir.

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

Bu doğrunun eğimi $\left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right)$ ve koordinat eksenleri kesen nokta $-\frac{r_2}{\alpha}$ olacaktır. Bu veriler kullanılarak r_1 ve r_2 değerleri hesaplanır.

1.3.2. Fineman Ross (FR) Yöntemi İle Monomer Reaktivite Oranının Belirlenmesi

Kelen-Tüdos parametreleri için hesaplanan G ve H değerlerinin grafiğe geçirilirse aşağıdaki ifadeye göre bir doğru denklemi elde edilir. Bu doğrunun eğimi r_1 'i, koordinat eksenleri kesen nokta ise r_2 'yi verir [11].

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

1.3.3. Inverted Fineman-Ross (I-FR) Yöntemi İle Monomer Reaktivite Oranının Belirlenmesi

Kelen-Tüdos parametreleri kullanılarak, $(1/H)$ değerlerine karşı, (G/H) değerleri grafiği çizilirse bir doğru denklemi elde edilir. Bu grafiğin eğimi $-r_2$ 'yi koordinat eksenlerini kesen nokta r_1 'i verir [13].

$$\frac{G}{H} = -r_2(1/H) + r_1$$

1.3.4. Extended Kelen Tüdos (E-KT) Yöntemi İle Monomer Reaktivite Oranının Belirlenmesi

Kelen ve Tüdos monomerlerinin kopolimere dönüşüm yüzdelerini göz önüne alarak metotlarını bir adım daha geliştirmişlerdir. Bunun için de Kelen-Tüdos metodundaki H ve G parametreleri yeniden tanımlanmıştır. Walling ve Briggs Z sabitini kullanmıştır şu şekilde ifade edilir:

$$z = \log(1 - \zeta_1) / \log(1 - \zeta_2)$$

ζ_1 ve ζ_2 kısmi molar dönüşümdür ve şu şekilde ifade edilir;

$$\zeta_2 = w(\mu + F)/(\mu + f)/100 \quad \zeta_1 = \zeta_2 \cdot f/F$$

w= Kopolimerin ağırlıkça dönüşümü

μ = İkinci monomerin molekül ağırlığının birinci monomerin molekül ağırlığına oranı

$$F = f/z H = F^2/f \text{ ve } G = F(f - 1)/f$$

F için z'nin yer değiştirmesiyle

$$H = f/z^2 \text{ ve } G = (f - 1)/z \text{ olur.}$$

Hesaplamanın geriye kalan kısmında KT parametleri kullanılarak devam edilir.

1.3.5. Yezrielev, Brokhina, Roskin (YBR) Yöntemi İle Monomer Reaktivite Oranının Belirlenmesi

Yezrielev, Brokhina ve Roskin tarafından önerilen aşağıdaki doğru denklemine göre $H^{3/2}$, ye karşı G değerlerinin grafikteki eğimi r_1 'i, kayması ise $-r_2$ 'yi verir[2].

$$G/H^{1/2} = r_1 \cdot H - r_2 (1/H^{1/2})$$

1.4. LİTERATÜR TARAMASI

Urzua ve arkadaşları (2000); N-1-etilitakonamik asit, N-1-propilitakonamik asit, N-1-bütilitakonamik asit, N-1-heksilitakonamik asit, N-1-oktilitakonamik asit ve N-1-desilitakonamik asit ile stirenin farklı komonomer bileşimlerini içeren kopolimerler sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir. Farklı kopolimerlerin monomer reaktivite oranları r_1 ve r_2 , Fineman Ross (FR) ve Kelen Tüdos (KT) gibi doğrusal yöntemler kullanarak hesaplamışlardır. Stirene bağlı N-1-alkilitakonamik asitlerin reaktivitelerinde farklılıklar bulmuşlardır. Yani etil ve propilinin kendisiyle olan türevinin; bütilin, heksilin, oktilin ve dekilinin kendileriyle olan türevlerinden daha az aktif olduğu görülmüştür[14].

Gupta K.C. ve Sahoo S. (2000); selüloz üzerine akrilonitril ve metilakrilat [15], akrilonitril ve etil metakrilat [16], akrilonitril ve metilmetakrilat [17] karışımlarının aşırı kopolimerlerini, 25-30°C'de asidik ortamda Ce(IV) iyonlarının varlığında

sentezlemişlerdir. Aşı kopolimerizasyonunun, reaksiyon zamanı ve komonomerlerin molaritesinin artışıyla arttığı görülmüştür. Farklı bileşimlerle aşılınmış selülozun, ayrı ayrı bileşimlerle aşılınmış selüloze göre daha çok aşılama girdiği görülmüş, bunun sebebinin de komonomerlerin sinerjik etkisinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Aşılama üzerine reaksiyon zamanının, monomer ve Ce(IV) iyon başlatıcısının konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen aşı kopolimerler FT-IR ve elementel analizle karakterize edilmiş, Mayo-Lewis yöntemi ile reaktivite oranlarına bakılmıştır. Sırasıyla $r_{\text{akrilonitril}} : 1.45$ ve $r_{\text{metilakrilat}} : 0.45$ [15], $r_{\text{akrilonitril}} : 0.68$ ve $r_{\text{etilmetakrilat}} : 1.15$ [16] ve $r_{\text{akrilonitril}} : 0.74$ ve $r_{\text{metilmetakrilat}} : 1.03$ [17] olarak bulunmuştur.

Gatica ve arkadaşları (2000); farklı kimyasal yapıları komonomerler ile vinil trimetilsilanın kopolimerizasyon yöntemi hakkında bilgi edinmek amacıyla, farklı bileşimlerde vinil trimetilsilan ve metil metakrilat içeren kopolimerler sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir. N-vinil-2-pirrolidon ve 2-vinilpiridin içeren bu kopolimerlerin reaktivite oranları karşılaştırıldığında, daha önce rapor edilen ve farklı kimyasal yapısı ile ilgili diğer komonomerler, bazı reaktivite-yapı ilişkisinin kurulmasına ve bu sistemler için bir genelleme yapılmasını sağlamıştır. Monomer reaktivite oranları r_1 ve r_2 , klasik lineer bağlantı yöntemleri kullanılarak ve nonlineer minimizasyon algoritmasına dayanan bilgisayar programı aracılığıyla bulunmuşlardır[18].

Vijayaraghavan ve arkadaşları (2001), 4-klorofenil akrilat monomerini glisidil metakrilat ile kopolimerleştirmişlerdir. Kopolimer bileşimlerini $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile reaktivite oranlarını; KT, FR ve E-KT metotlarıyla belirlemişlerdir. Elde edilen kopolimerlerin deriler üzerine bağlayıcı özelliklerini incelemişler ve ticari olarak kullanılanlardan daha iyi özelliklere sahip olduklarını belirtmişlerdir[19].

Vijayanand ve arkadaşları (2002); 3,5-dimetilfenil metakrilatakrilik monomerini, trietilamin varlığında metakriloil klorür ile 3,5- dimetilfenol tepkimesi sonucunda sentezlemişlerdir. Kopolimerleri FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopi teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Monomer reaktivite oranlarını, FR, KT ve E-KT gibi lineer yöntemlerin uygulamalarıyla belirtmişlerdir[20].

Mormann ve Ferbitz (2003); tert-bütül metakrilat (1) ve itakonik anhidritin (2) serbest radikal kopolimerizasyonunu incelemişler ve reaktivite oranların $r_1=0.272\pm 0.08$ ve

$r_2=0.301\pm 0.09$ olarak elde etmişlerdir. Endoterm pik sıcaklığının ve tert-bütül esterinin cis-ayrılma entalpisinin, kopolimerdeki anhidrit içeriği ile doğrusal bir ilişki gösterdiğini bulmuşlardır[21].

Taghizadeh ve arkadaşları (2004); N-vinilpirolidon (VP) ve vinilasetatın (VA) berrak sulu çözeltisi biçimindeki homojen kopolimerlerini hazırlamışlardır. Kopolimerler FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ çalışmalarıyla karakterize edilmiştir. Monomerlerin reaktivite oranları; $^1\text{H-NMR}$ ve element analizi çalışmalarından elde edilen veriler kullanılarak KT yöntemiyle hesaplanmıştır. Homojen kopolimerdeki VP ve VA'nın reaktivite oranlarının, heterojen kopolimerdekinden çok farklı olduğunu bulmuşlardır[22].

P. Patel ve arkadaşları (2004), 2,4-diklorofenil metakrilat ve 8-kinolinil metakrilat monomerlerini ve bu iki monomerin kopolimerlerini sentezleyerek monomer reaktivite oranlarını, termal ve antimikrobiyal özellikleri ile metal tutma kapasitelerini araştırmışlardır. Monomer reaktivite oranlarını FR metoduyla $r_{\text{DMA}}=0.65$, $r_{\text{QMA}}=0.79$ bulmuşlar; bozunmanın 190°C 'de başladığını ve bozunma aktivasyon enerjisinin 148-170 kJ/mol aralığında olduğunu; bakteri, mantar ve mayalara karşı 30-50% arasında büyümeye gözlemlendiğini bildirmişlerdir[23].

Eberhardt ve arkadaşları(2005); pentaflorofenilakrilatı ve pentaflorofenilmetakrilatı polimerleştirmişlerdir. Elde edilen polimerler, çok fonksiyonlu polimerlerin hazırlanması için kullanılabilen çözünebilir polimerik aktif esterlerdir. Alkollerde olduğu gibi birincil ve ikincil aminlere karşı poli(pentaflorofenilakrilat) ve poli(pentaflorofenilmetakrilat) reaktiviteleri, kantitatif bir yol kullanılarak araştırılmıştır. FT-IR çalışmalarıyla polimerleşme reaksiyonlarının hız sabitleri belirlenmiştir[24].

Lateulade ve arkadaşları (2006); N-vinilkarbazol (1) ile p-bromostirenin (2) kopolimerlerini radikal kopolimerizasyon ile hazırlamışlardır. Monomer reaktivite oranları r_1 ve r_2 , KT, FR, I-FR ve uygun eğri grafik yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Bu yöntemlerin uyum içinde olduğu görülmüştür. Sonuçta, bu değerler ile kopolimerin mikroyapısı üzerine başlangıç besleme etkisi tahmin edilmiştir[25].

Vijayaraghavan ve arkadaşları(2006); hidrofobik iyonik sıvı içerisinde çeşitli bileşimlerde stiren ve metil metakrilatın yük transfer kopolimerizasyonunu hazırlamışlardır. Kopolimerler, termal ve molekül ağırlığı özellikleri belirlenerek

karakterize edilmiştir. İyonik sıvıda üretilmiş kopolimerler için elde edilen molekül ağırlığının, geleneksel çözücüde sentezlenen benzer polimerlerden biraz daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Kopolimerlerin reaktivite oranları hesaplanmış ve geleneksel yük transfer polimerizasyonu ile karşılaştırılmıştır[26].

Vijayanand ve arkadaşları (2009); yeni metakrilik monomer olan 3,5-dimetoksifenilmetakrilatı (DMOPM) sentezlemişlerdir ve serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle de kopolimerini elde etmişlerdir. Homopolimer ve kopolimerler; FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopisi teknikleriyle karakterize edilmiştir. Çözünürlüğü, çeşitli polar ve apolar çözücülerde test edilmiş ve polimerlerin molekül ağırlığı ve polidispersite indeksleri, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanılarak belirlenmiştir. Polimerlerin termogravimetrik analizi, kopolimerin termal kararlılığının DMOPM içeriği ile arttığını göstermiştir. Monomer reaktivite oranları; FR, KT ve E-KT yöntemleri gibi lineer yöntemlerin uygulamalarıyla belirlenmiştir [27].

Talu ve arkadaşları (2010), yeni antimikrobiyal suda-çözünebilen terpolimerleri sentezlemişlerdir. Bu terpolimerlerin α,ω -hydroxy-methoxy-poli(etilen oksit) (PEO) ile makro dallanmış türevleri hazırlanmıştır. Sentezlenen bu bileşiklerin yapısı ve monomer reaktivite oranları FT-IR, ¹H ve ¹³C-NMR, TGA, DTA ve DSC teknikleriyle karakterize edilmiştir. Hesaplanan monomer reaktivite oranlarından ardışık terpolimerlerin oluştuğu düşünülmüştür. Yapılan hücre çalışmaları sonucu polimer yapısındaki -C=O, amit ve -OH gruplarının artmasıyla bakteri ve maya hücrelerinin çoğalmasının durduğu ve parçalandığı (bakterisit ve fungusit etki) gözlemlenmiştir[28].

Shah ve arkadaşları (2010); metil metakrilat (MMA) ve N-vinilkaprolaktam (VCL)kopolimerik nanopartiküllerini, sodyum dodesil sülfat içeren yağlı su mikroemülsiyon içerisinde serbest radikal polimerizasyonu aracılığıyla hazırlamışlardır. Kopolimer, FT-IR ve jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile karakterize edilmiş ve kopolimer bileşimi, ¹H-NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Reaktivite oranı, lineer en küçük kareler ve non-lineer en küçük kareler yöntemleriyle belirlenmiştir [29].

Çankaya ve Demirelli (2011); fenoksikarbonilmetilmetakrilat (PCMMA) ile metil metakrilat (MMA)'ın homo ve kopolimerizasyonu etil 2-bromoasetat, bakır(I)bromür ve ligand olarak 2,2'-bipiridin varlığında kütle ortamında 110°C'de yapmışlardır. Homo ve

kopolimerler FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR teknikleriyle karakterize edilmiştir. Kopolimerbileşimleri ^1H -NMR spektrumlarından hesaplanmış ve kopolimerizasyon sisteminde monomerreaktiviteoranları KT ve FR eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) diferensiyal termal analiz (DTA) tekniği ile homo ve kopolimerin termal bozunma sıcaklıkları TGA ile belirlendikten sonra; kopolimer sisteminde MMA miktarı arttıkça termal kararlılığın arttığı sonucuna varılmıştır [30].

Çankaya ve Temüz (2012); Poli[Cell-g-(4NPA-ko-MMA)]'nın CuCl/2,2'-bipiridin varlığında aşı kopolimerlerini hazırlamışlardır. Aşı kopolimerizasyonunda monomer reaktivite oranları KT, E-KT, FR, I-FR, ve YBR yöntemleriyle hesaplamışlardır. Aşı kopolimerleri; elementel analiz, FT-IR, TGA yöntemlerini kullanılarak karakterize etmişlerdir. Cell-g-(4NPA-ko-MMA) aşı kopolimerleri için hesaplanan reaktiflik oranlarında $r_1 \ll 1$ ve $r_2 > 1$ olduğunu bulmuşlardır, $r_1, r_2 \cong 0$ (seçenekli) ardışık kopolimer davranışı gösterdiği sonucuna varmışlardır[31].

Barım ve arkadaşları (2015); yeni bir N-süstitüe metakrilamit monomeri sentezleyerek, bu monomerin homopolimerinin ve metil metakrilat ile kopolimeri üzerine çalışmışlardır. N-(2-asetilbenzofuran-3-il)metakrilamit (NABM) monomerinin homo ve kopolimerizasyonu serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik metotlarla karakterize edilmiştir. Kopolimerlerdeki NABM ve MMA'nın molar oranları, ^1H -NMR analizinden ve monomer reaktivite oranları, KT ve FR metotlarında kullanılan genel kopolimerizasyon eşitliğine göre hesaplanmıştır[32].

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Monomerler:MPAEMA [2-(4-metoksifenilamino)2-oksoetilmetakrilat] (Literatür bilgilerine göre laboratuvarda hazırlanmıştır.), MMA (Metil metakrilat) (Merck)

Başlatıcı: BPO (Benzoilperoksit), AIBN (Azobisisobütironitril) (Merck)

Durdurucu: Hidrokinon

Çözücü ve Çöktürücüler: 1,4-Dioksan,aseton, etil alkol, metil alkol

İnert gaz: Argon gazı

2.2. Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Cam malzeme olarak; polimerizasyon tüpleri, balon joje, geri soğutucu, mezür, huni, ayırma hunisi, erlen, beher, baget, pipet, piset, spatül, damlalık, süzgeç kâğıdı ve küçük numune şişeleri kullanılmıştır.

Kullanılan cihazlar ise şunlardır:

- IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum Two (UATR) IR Spektrometresi (Uşak Üniversitesi, Uşak)
- Termal analizler için; Hitachi 7000 TG/DTA simultane sistem (Uşak Üniversitesi, Uşak)
- Polimerlerin ortalama molekül ağırlığının tayini için; Agilent 1100 series, Gel Permeation Chromatography (GPC) cihazı (Fırat Üniversitesi, Elazığ)
- Elementel Analiz için; LECO-932 CHNS-O spektrometre (Erciyes Üniversitesi, Kayseri)
- Çözücüleri uzaklaştırmak için; Büchi R 110 Rotary Evaporatör cihazı
- Polimerizasyon için; Elektro-mag su banyosu
- Isıtma ve karıştırma işlemleri için; Heidolph MR Hei-Standard Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı

2.3. DeneYlerde Kullanılan Yöntemler

Kimyasal reaksiyonların gidişini belirleyen en önemli parametreler; sıcaklık, zaman, konsantrasyon, çözücünün cinsi, kullanılan reaktiflerin yapısı, reaktiflerin 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 bileşiklerin karakterize edilme basamaklarında; FT-IR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR, elementel analiz, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve termal analiz (TGA-DTA) cihazlarından faydalanılmıştır.

FT-IR tekniği ile polimer molekülündeki fonksiyonel grupların pik verdiği yerler tespit edilmiştir. Alınan IR spektrumlarının yorumlanmasında IR korelasyon çizelgeleri ve bazı yardımcı kitaplardan faydalanılmıştır.

¹H ve ¹³C-NMR spektroskopisi yardımıyla molekülde bulunan hidrojen ve karbon atomlarının türü, komşu olduğu gruplar ve sayıları hakkında bilgiler edinilmiştir. Polimer moleküllerinin DMSO-d₆'da çözülen ölçümü alınmıştır. NMR spektrumlarının yorumlanmasında; NMR korelasyon çizelgeleri, bazı yardımcı kitap ve çeşitli literatür bilgilerinden faydalanılmıştır.

Kopolimer bileşimleri elementel analiz sonuçlarına göre azot (N) farkından belirlenmiştir.

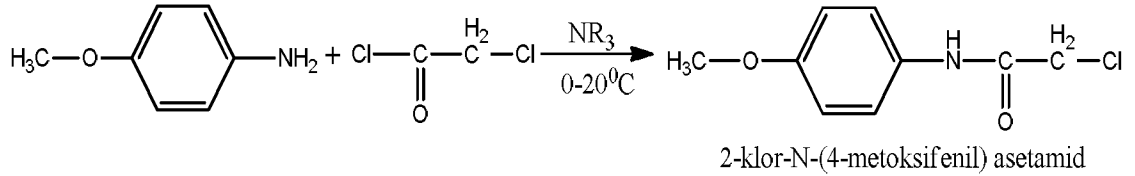
2.4. Reaksiyonda Kullanılan Monomerlerin Saflaştırılması

%5'lik baz çözeltisi (NaOH) ile yeteri kadar metil metakrilat monomeri yıkandı. Hidrokinonu uzaklaştırılan monomer üzerine susuz MgSO₄ dökülerek kurutuldu. Kurutulan monomer süzöldü ve çözücüsü vakumlu evaporatörden geçirilerek kullanıldı.

2.5. 2-(4-Metoksifenil amino)2-Oksietilmetakrilat (MPAEMA) Monomerinin Sentezi

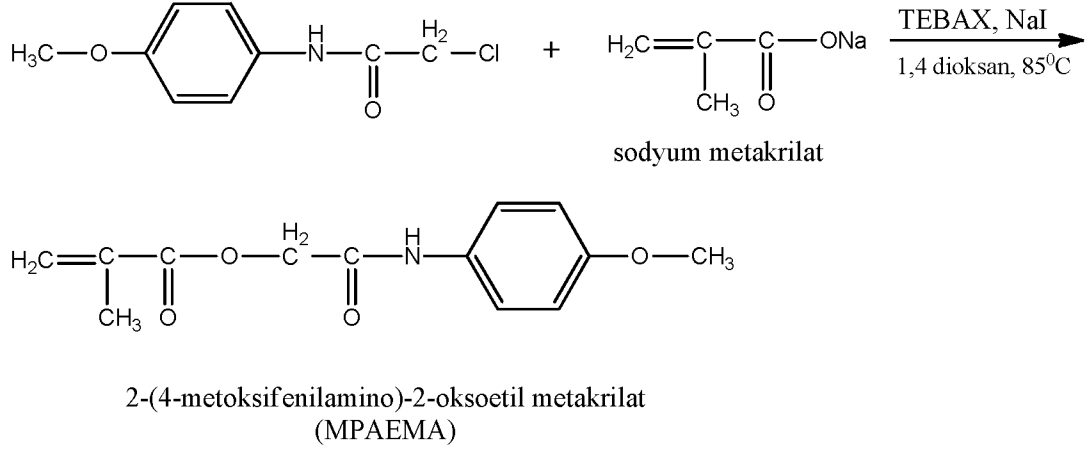
14,5 gram (0,017 mol) para-metoksianilin aseton içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye 48ml (0,17 mol) trietilamin eklendi. Daha sonra karışım mekanik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş buz banyosuna (0-5°C) alındı. Buz banyosu üzerindeki karışıma damlalık yardımıyla 14 mL (0,175 mol) klorasetilklorür damla damla eklendi. Reaksiyon çeker ocak içerisinde 24 saat devam ettirildi[34].

Reaksiyon süresi sonundakahaverengi kıvamlı bir çözelti elde edildi ve bu çözelti süzüldü. Süzüntü aseton ile yıkandı ve vakumlu evaporatör ile çözücü miktarı yeteri kadar uzaklaştırıldıktan sonra buzlu su içinde çöktürüldü. Parlak koyu eflatun renkli kristaller elde edildive etüvde kurutuldu. Şekil 2.1'de2-klor-N-(4-metoksifenil) asetamid'in sentezi gösterilmiştir.



Şekil 2.1. 2-klor-N-(4-metoksifenil) asetamid'in sentezi

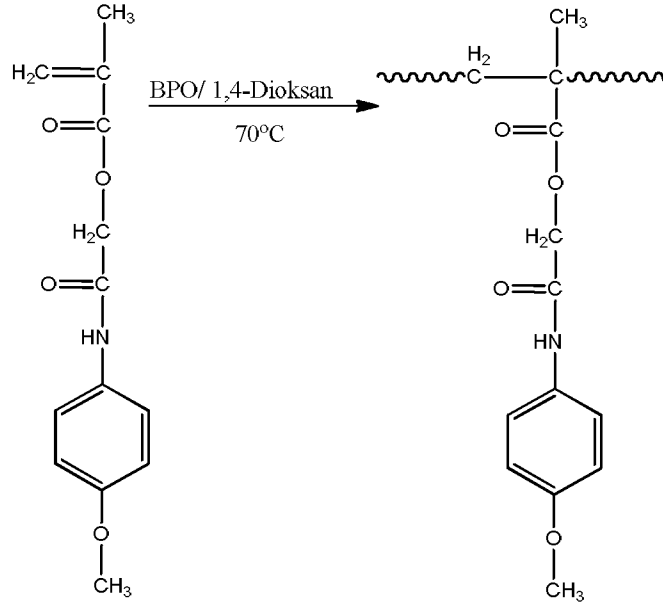
Sentezlenen 2-klor-N-(4-metoksifenil) asetamidbileşiğinden 5 gram tartıldı ve balon jøjeye konuldu. Balon jøjeye 4 gram sodyum metakrilat, 0,3 gram faz transfer maddesi TEBOX, 0,3 gram NaI eklendi. Reaksiyon oluştuğunda ürünün polimerleşmemesi için spatül ucu ile hidrokinon eklendi. Çözücü olarak 1,4- dioksankullanıldı ve maddenin geri soğutucu altında 150°C'de 6 gece boyunca reflax olması sağlandı. 6 gün sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve madde süzüldü. Çözücü evaporatörle uzaklaştırıldıktan sonra, %5'lik NaOH baz çözeltisi ile 3 kere yıkanarak, hidrokinondan uzaklaştırıldı. Sonuçta katı açık kahverengi renkli katı monomerimiz elde edildi. Şekil 2.2deki reaksiyonda2-(4-metoksifenilamino)-2-oksoetil metakrilat (MPAEMA) monomerinin sentezi gösterilmiştir.



Şekil 2.2. MPAEMA monomerinin sentezi

2.6. MPAEMA Monomerinin Homopolimerizasyonu

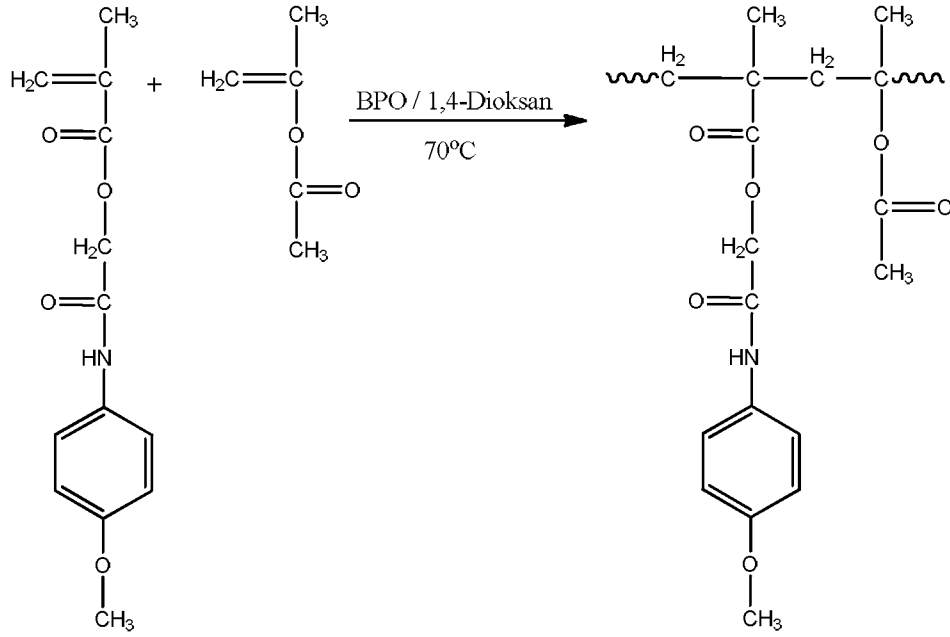
Polimerizasyon tüpüne 1 gram monomer, 0.01 gram başlatıcı (BPO) ve 5 mL çözücü (1,4-dioksan) eklendi. Polimerizasyon tüpü, 5 dakika argon gazından geçirildikten sonra kapağı parafilm ile sıkıca sarılarak kapatıldı. Ardından polimerizasyon tüpü, polimerizasyon işlemi için 70°C’de kuru banyosuna yerleştirilerek 24 saat bekletildi. Oluşan homopolimer etil alkol ile safsızlıklardan uzaklaştırmak amacıyla 3 kere çöktürüldü, süzüldü ve etüvde kurutuldu. Homopolimerin sentezi Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. MPAEMA monomerinin homopolimerizasyonu

2.7.Poli(MPAEMA-ko-MMA)Kopolimerlerinin Sentezi

Sentezlenen 2-(4-metoksifenilamino)2-oksometilakrilat (MPAEMA) ve ticari metilmetakrilat (MMA) monomerlerindenmolce yarı yarıya alınarak başlatıcı olarak BPO ile 1,4- Dioksanda, argon gazından geçirilerek, 70 °C’de 24 saatte kopolimerizasyon gerçekleştirildi. Sentezlenen kopolimer etanolde 3 kere çöktürülerek saflaştırıldı. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin reaksiyonu Şekil 2.4’te verilmiştir.



Şekil 2.4.Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin sentezi

MPAEMA ve MMA monomerlerinden Çizelge2.1’de belirtilen miktarlarda alınarak %15 seri dönüşümle seri kopolimerler hazırlanmıştır.

Çizelge2.1. MPAEMA ve MMA monomerlerinin başlangıç bileşimleri

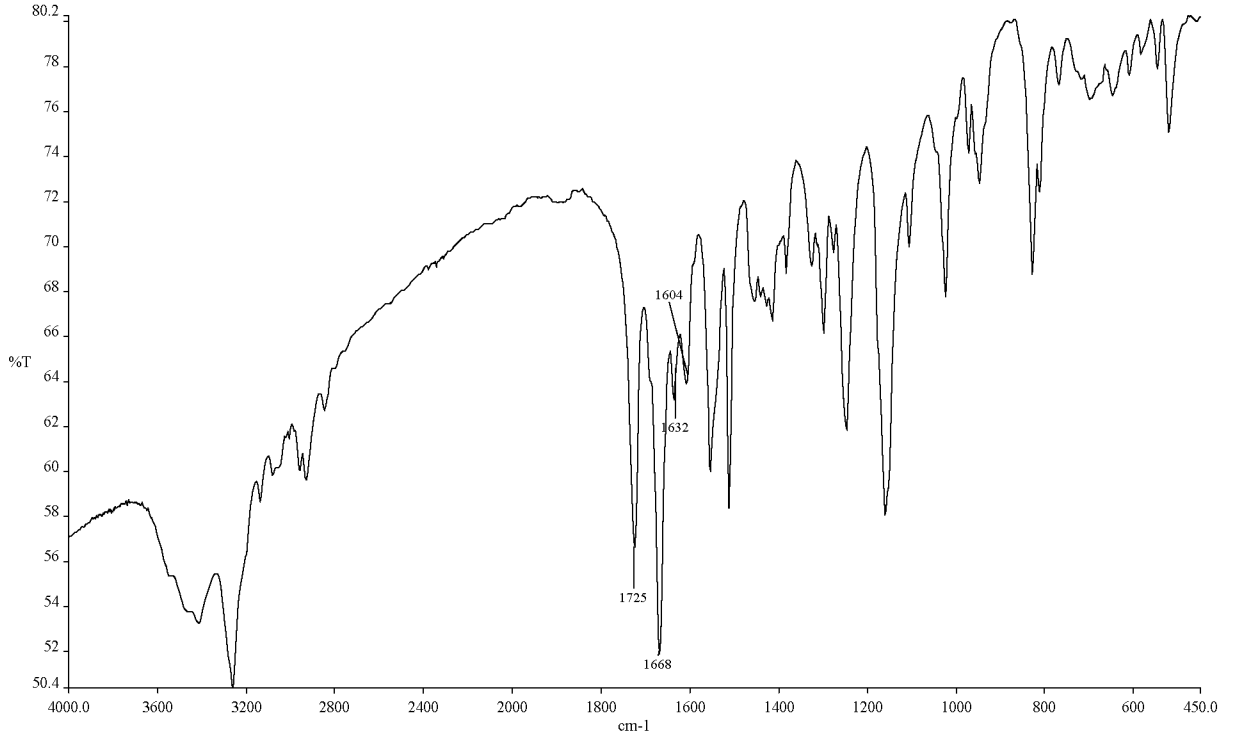
Örnek	%(mol) MPAEMA	%(mol) MMA	MPAEMA (gr)	MMA (ml)
1	15	85	0,560	1,275
2	30	70	1,205	1,050
3	50	50	1,867	0,750
4	75	25	2,801	0,375
5	85	15	3,174	0,225

Kopolimerleri hazırlamak için 5 tane deney tüpü 1'den 5'e kadar numaralandırıldı ve polimerizasyon tüplerine konuldu. Tüpler toplam monomer miktarının kütlece %1'i kadar başlatıcı (BPO) ve toplam monomer miktarının kütlece 3 katı kadar da çözücü (1,4-dioksan) eklendi ve her bir tüp 5 dk. argon gazından geçirilerek ağzı hava almayacak şekilde sıkıca kapatıldı. Tüpler 70 °C su banyosunda %15 dönüşüm için yaklaşık 3 saat bekletilerek polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Süre sonunda tüpler su banyosundan çıkartılıp soğutuldu. Elde edilen kopolimerler etil alkolde çöktürüldü.

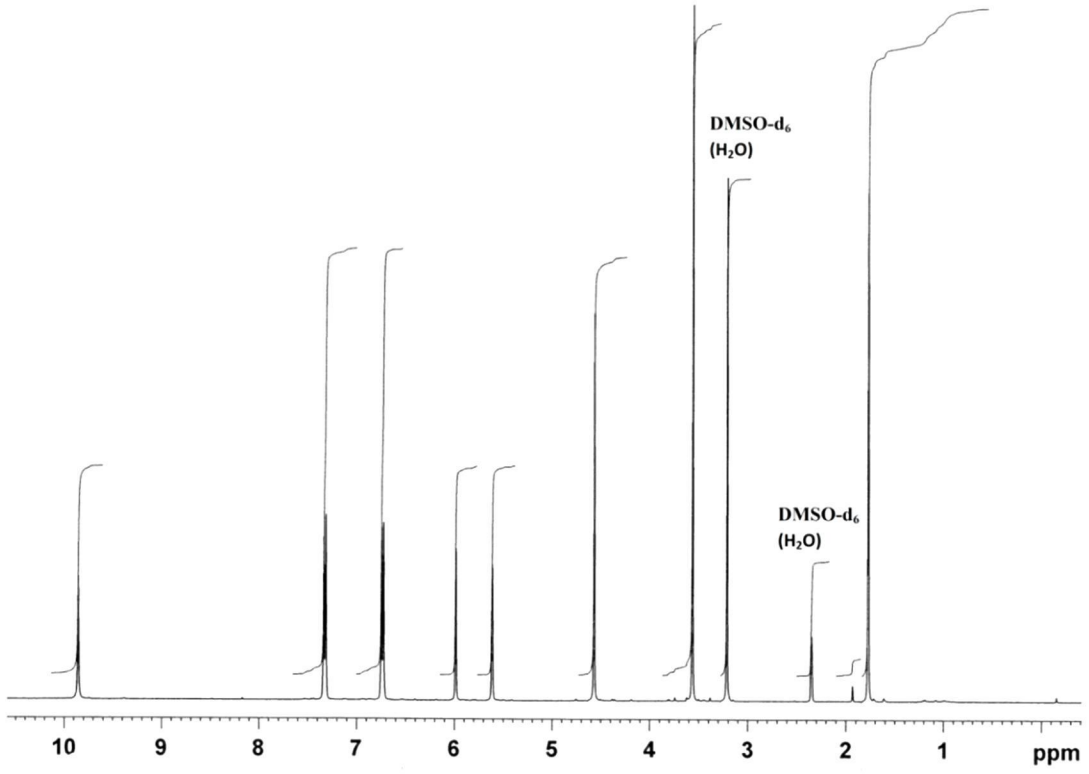
3. SONUÇLAR

3.1.2-(4-metoksifenilamino)-2-oksoetil metakrilat (MPAEMA) Monomerinin Karakterizasyonu

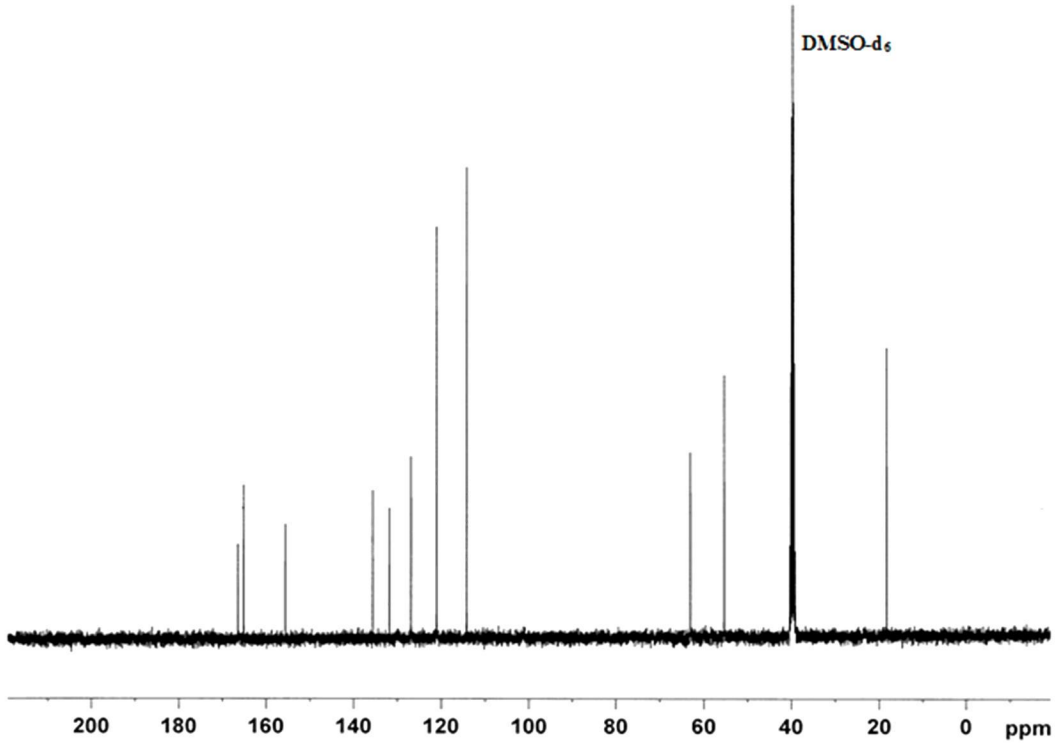
Şekil 3.1'de MPAEMA monomerinin FT-IR, Şekil 3.2'de $^1\text{H-NMR}$ ve Şekil 3.3'de $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları ile Çizelge 3.1'de spektrumların değerlendirilmesi görülmektedir.



Şekil 3.1. MPAEMA monomerinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.2. MPAEMA monomerinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil3.3. MPAEMA monomerinin ^{13}C -NMR spektrumu

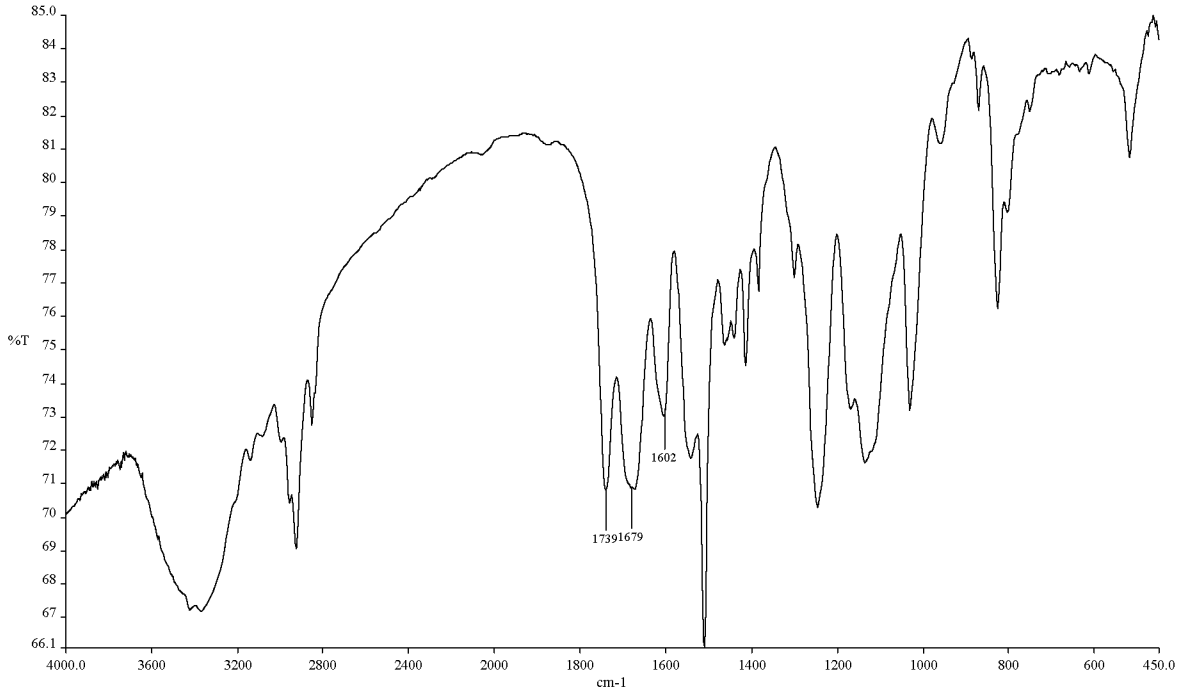
Çizelge 3.1. MPAEMA monomerinin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi

FT-IR		¹ H-NMR		¹³ C-NMR	
Titreşim Türü	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Türü	δ (ppm)	Türü	δ (ppm)
C=O amit	1668	N-H	9,9	O=C-NH amit	165
C=C gerilmesi (olefinik)	1632	Halka protonlar	7,3-6,7	Halka karbonları	155-132-121-114
C=O ester gerilmesi	1725			C=O	166
N-Hgerilmesi	3300	O-CH ₂	4,6	O=C-CH ₂ -O	63
C-Halifatik	2900	O-CH ₃	3,6	O-CH ₃ ve C-CH ₃	55 ve 18
C-C aromatik	1604	C-CH ₃	1,8	CH ₃ -C=	135
		=CH (olefinik)	5,9-5,6	=CH (olefinik)	127

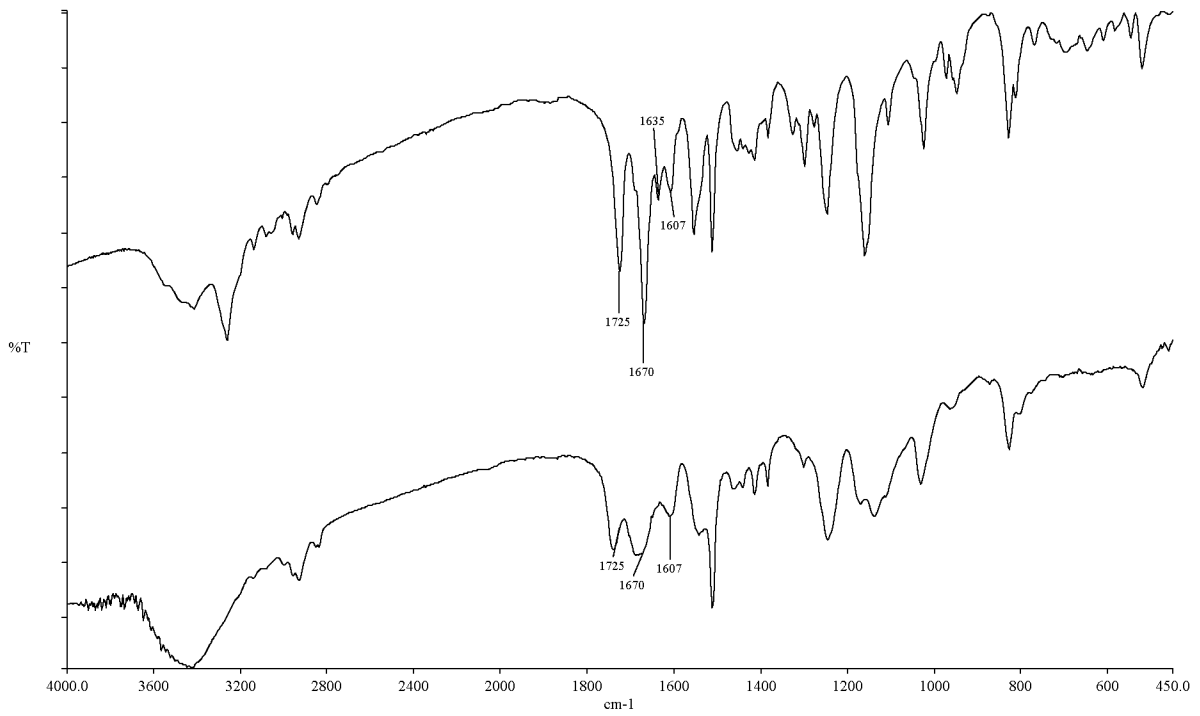
3.2. Poli(MPAEMA) Homopolimerinin Karakterizasyonu

3.2.1. Poli(MPAEMA) Homopolimerinin FT-IRSpektrumu

Poli(MPAEMA) homopolimerinin FT-IR spektrumu Şekil3.4'de, MPAEMA monomeri ile homopolimerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları da Şekil 3.5'de verilmiştir. Monomerden farklı olarak homopolimerde C=C 1632 cm⁻¹ olefinik gerilmesinin kaybolduğu gözlemlenmiştir.Çizelge3.2'de poli(MPAEMA) homopolimerinin FT-IR, ¹³C ve ¹H-NMR spektrumlarının değerlendirmesi verilmiştir.



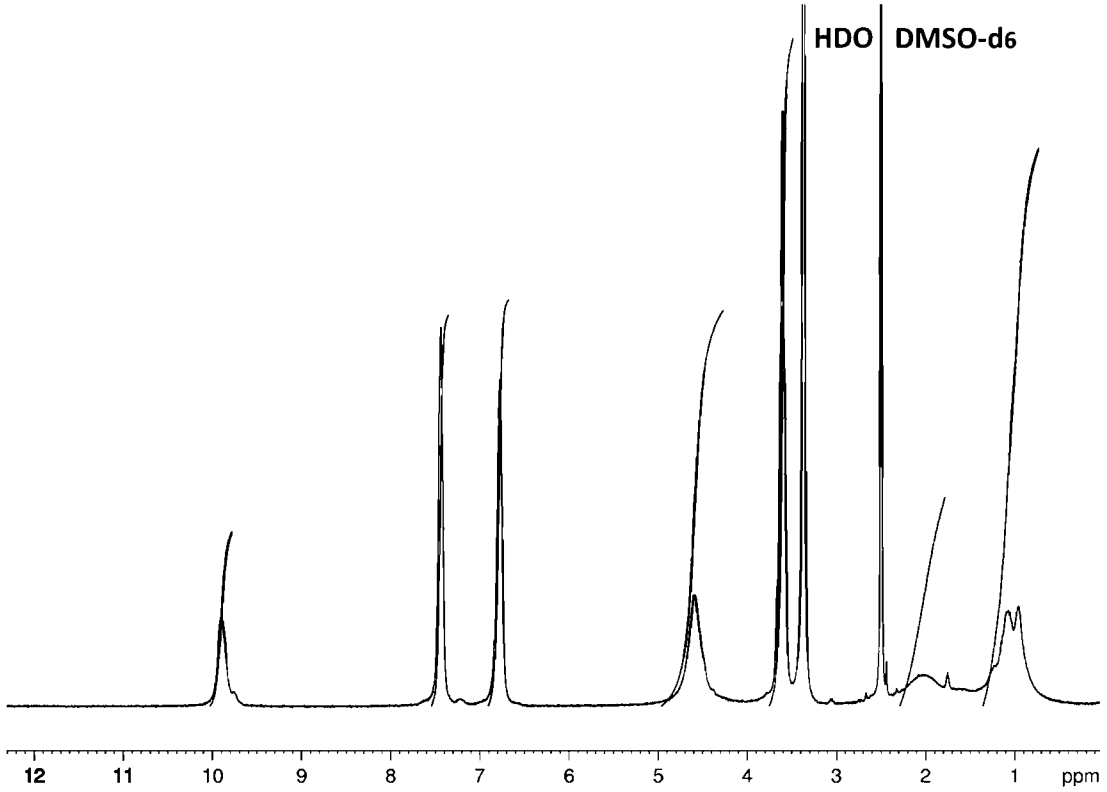
Şekil3.4. Poli(MPAEMA) Homopolimerinin FT-IR Spektrumu



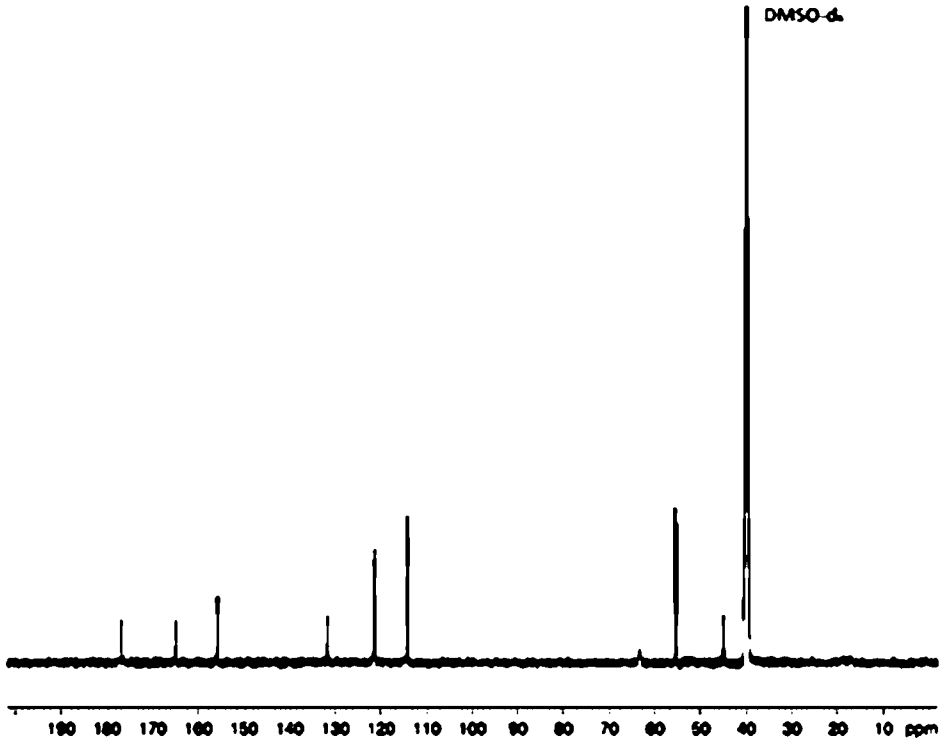
Şekil 3.5. MPAEMA monomeri ile poli(MPAEMA) homopolimerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

3.2.2. Poli(MPAEMA) Homopolimerinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları

Poli(MPAEMA) homopolimerinin ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.6'da ve ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Monomeren farklı olarak homopolimerin ^1H -NMR spektrumunda 5,5-6 ve ^{13}C -NMR spektrumunda 127-135 ppmlerde gözlenecek olan $=\text{CH}_2$ pikinin kaybolması, homopolimerin oluştuğuna dair delil olduğu düşünülebilir. Çizelge 3.2'de poli(MPAEMA) homopolimerinin FT-IR, ^{13}C ve ^1H -NMR spektrumlarının değerlendirilmesi verilmiştir.



Şekil 3.6. Poli(MPAEMA) homopolimerinin ^1H -NMR spektrumu



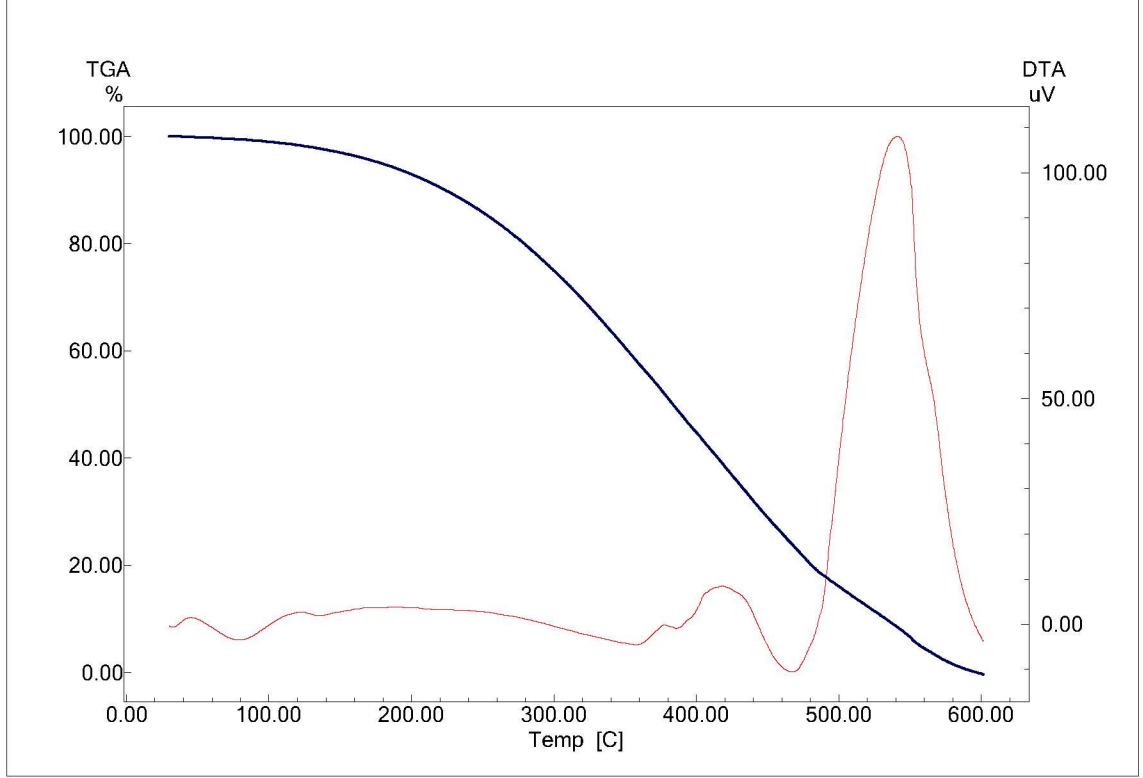
Şekil 3.7. Poli(MPAEMA) homopolimerinin ^{13}C -NMR spektrumu

Çizelge 3.2. Poli(MPAEMA) homopolimerinin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR spektrumlarının değerlendirilmesi

FT-IR		^1H -NMR		^{13}C -NMR	
Titreşim Türü	Dalga Sayısı (cm^{-1})	Türü	δ (ppm)	Türü	δ (ppm)
C=O amit gerilmesi	1679	N-H	9,9	O=C-NH	177
Aromatik C=C ve C-H gerilmesi	1602 ve 3400	Halka protonları	7,4-6,8	Halka karbonları	156-132-121-114
C=O ester	1739			C=O	165
N-H gerilmesi	3300	O-CH ₂	4,6	O=C-CH ₂ -O	55
C-O-C simetrik ve asimetrik gerilmesi	1250 ve 1500	O-CH ₃	3,6	O-CH ₃	45
C-Halifatik gerilmesi	2900	C-CH ₃	1,06	C-CH ₃	25

3.2.3. Poli(MPAEMA) Homopolimerinin Termal Analiz Sonuçları

Poli(MPAEMA) homopolimerinin geleneksel radikalik yöntemle elde edilen TGA ve DTA eğrileri Şekil 3.8’de gösterilmiştir. TGA ve DTA eğrilerinden elde edilen değerler ise Çizelge3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.8. Poli(MPAEMA) homopolimerinin TGA ve DTA eğrileri

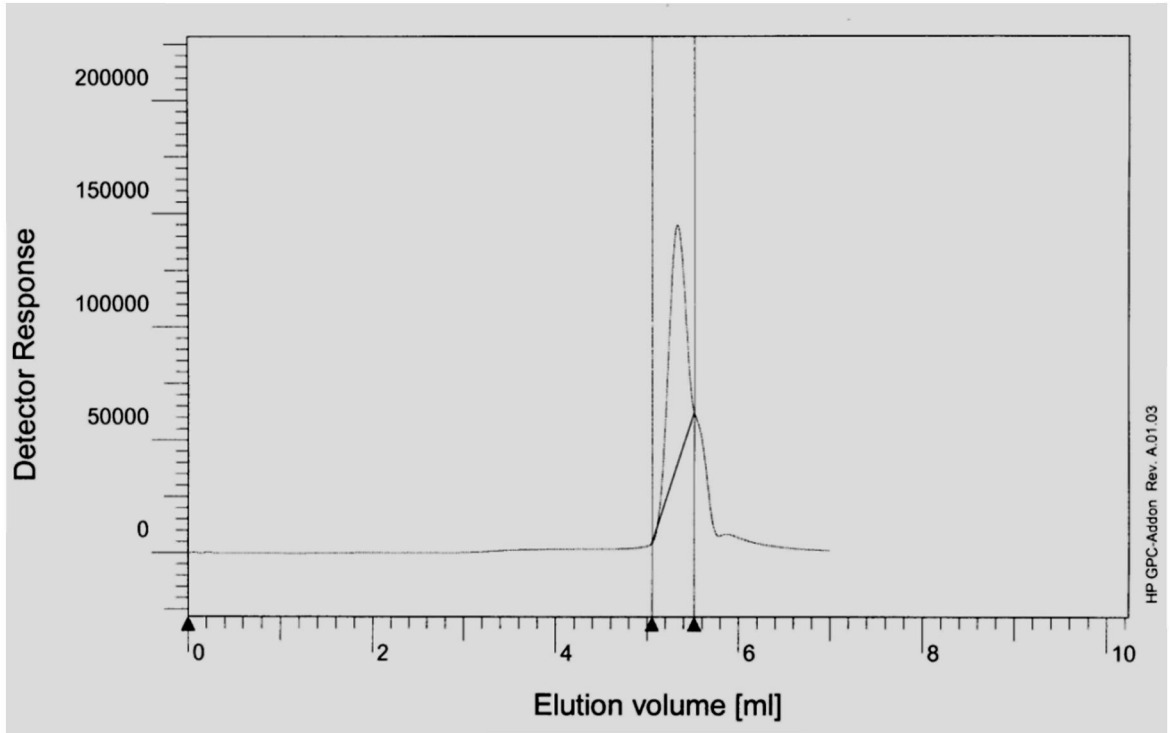
Çizelge3.3. Poli(MPAEMA) homopolimeri için TGA veDTA sonuçları

Homopolimer	Bozunmanın Başladığı Sıcaklık (°C)	%50 Kütle Kaybının Olduğu Sıcaklık (°C)	500 °C'deki % Artık	600 °C'deki % Artık	T _g	T _k
Poli(MPAEMA)	115	383	17	0	130	540

3.2.4. Poli(MPAEMA) Homopolimerinin Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) Ölçümleri

Homopolimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ile molekül ağırlık dağılımlarının tayini jelgeçirgenlikkromatografisi (GPC) cihazı ile 25°C’de, refraktif-indeks (RI) dedektörkullanılarak, 1ml/dk. çözücü akış hızında ölçüldü. Standart madde olarak polistiren,çözücü olarak da tetrahidrofur (THF) kullanıldı. Elde edilen GPC eğrisinden alikonma hacmine (ml) karşı dedektör cevabı grafiğe geçirildiğinde sayıca ortalama, ağırlıkça ortalama, viskozite ortalama, Z ortalama ve molekül ağırlık değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüş; heterojenlik indisinin (polidispersite) 1’e yakın olduğu sonucuna varılmıştır.

Poli(MPAEMA) homopolimerinin jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) eğrileri Şekil 3.9’da, elde edilen GPC ölçümleri ise Çizelge 3.4’de gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Poli(MPAEMA) homopolimerinin GPC eğrileri

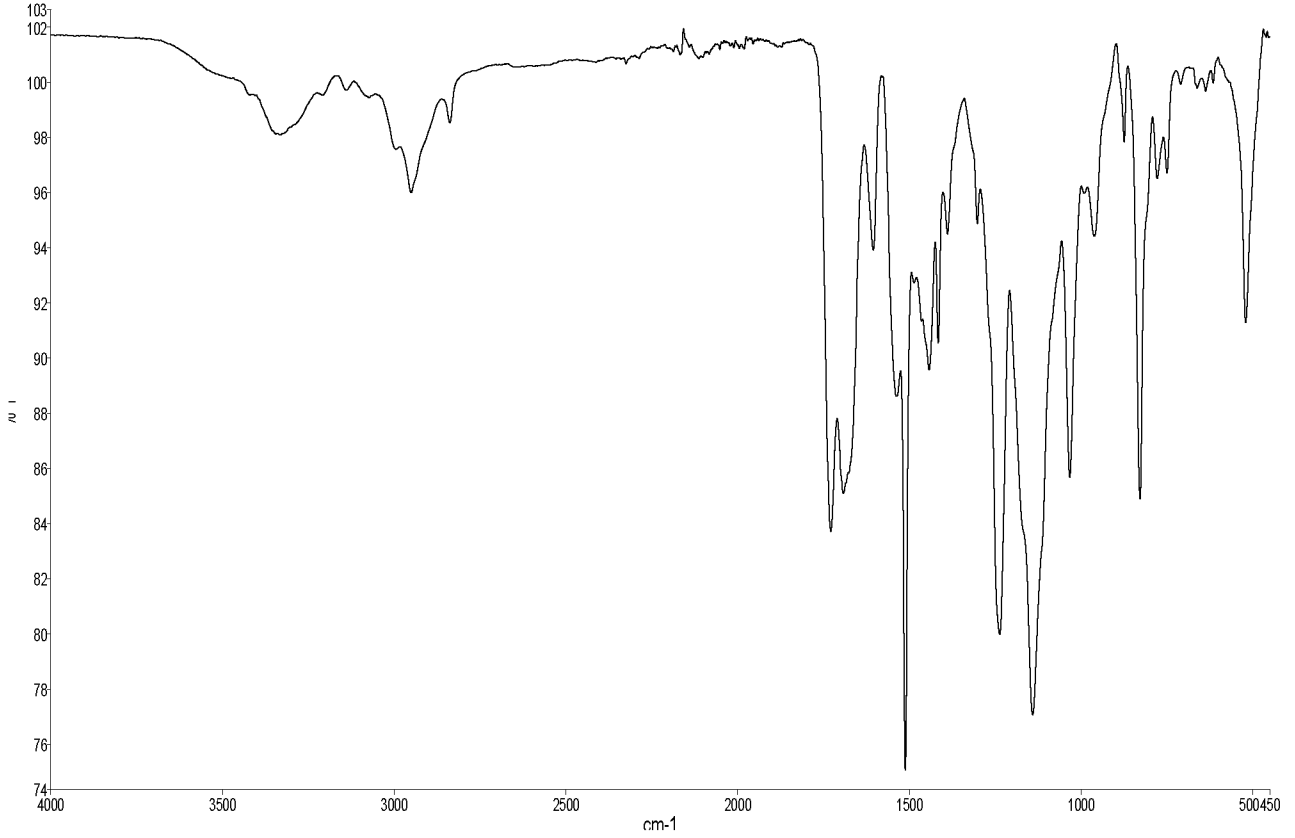
Çizelge3.4. Poli(MPAEMA) homopolimerinin GPC sonuçları

Homopolimer	M_n	M_w	M_z	M_v	HI
Poli(MPAEMA)	25009	28453	32287	28453	1,1377

3.3.Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimerinin Karakterizasyonu

3.3.1. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimerinin FT-IR Spektrumu

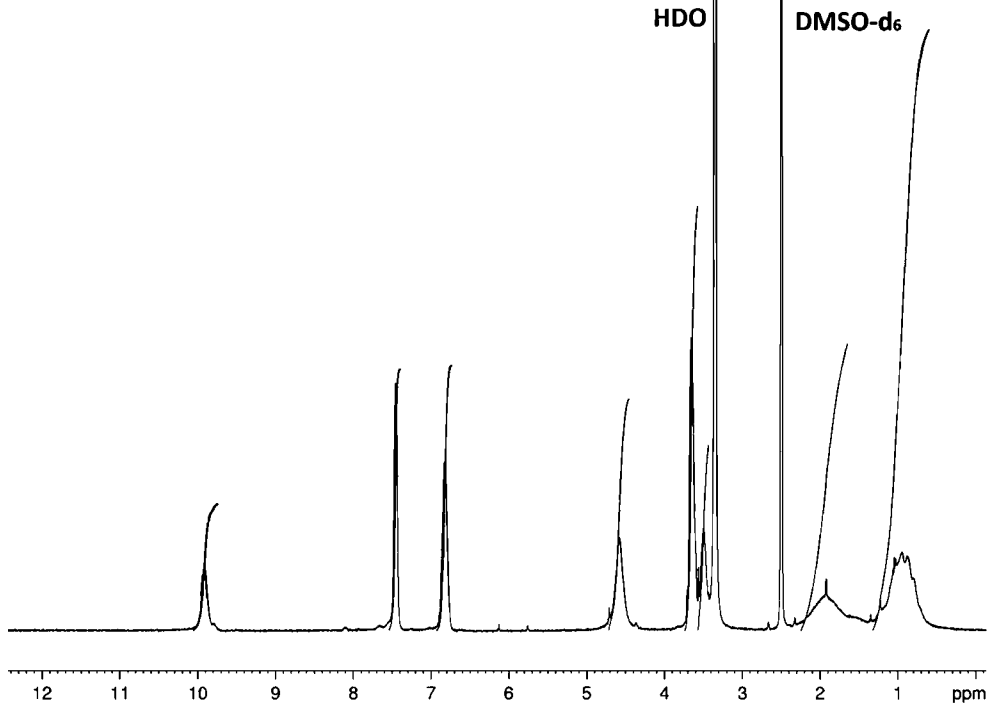
Poli(MPAEMA-ko-MMA)kopolimerinin FT-IR spekturumu Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Kopolimerinin FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarının değerlendirilmesi Çizelge3.5'de gösterilmiştir.



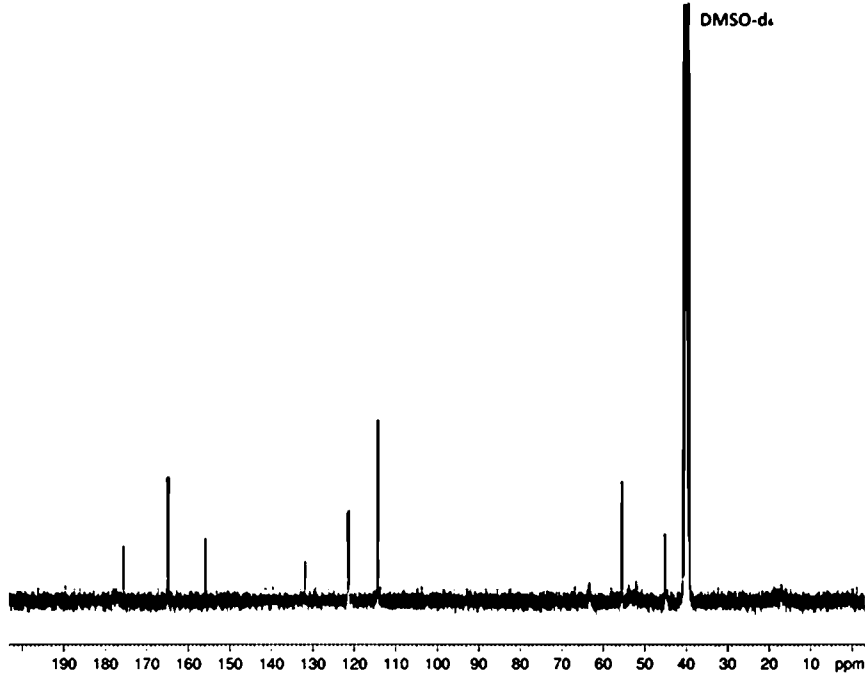
Şekil 3.10. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin FT-IR spekturumu

3.3.2. Poli(MPAEMA-ko-MMA)kopolimerinin ^1H ve ^{13}C -NMR spekturumu

Poli(MPAEMA-ko-MMA)kopolimerinin ^1H -NMR spekturumu Şekil 3.11'de ve ^{13}C -NMR spekturumu Şekil 3.12'de gösterilmiştir.



Şekil 3.11. Poli(MPAEMA-ko-MMA)kopolimerinin ^1H -NMR spekturumu



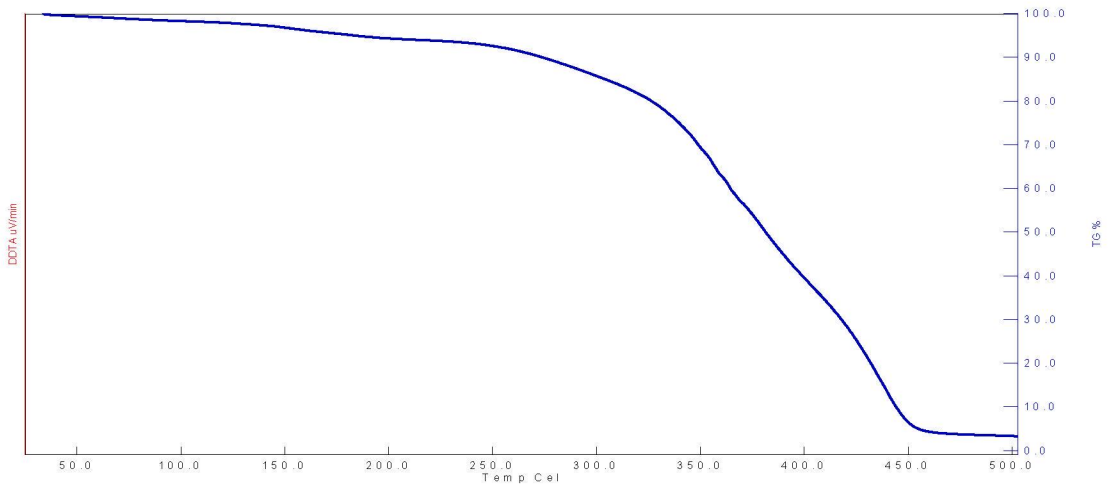
Şekil 3.12. Poli(MPAEMA-ko-MMA)kopolimerinin ^{13}C -NMR spekturumu

Çizelge3.5. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerininFT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi

FT-IR		¹ H-NMR		¹³ C-NMR	
Titreşim Türü	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Türü	δ (ppm)	Türü	δ (ppm)
C=O amit gerilmesi	1688	N-H	9,9	C=O Amit	177
Aromatik C=C ve C-H gerilmesi	1605 ve 3365	Halka protonları	7,5-6,8	Halka karbonları	156-132-121-114
C=O ester gerilmesi	1730			C=O	165
N-H gerilmesi	3100	O-CH ₂	4,6	O=C- <u>CH₂</u> -O	55
C-O-C simetrik ve asimetrik gerilmesi	1240 ve 1512	O-CH ₃	3,6	O-CH ₃	45
C-H alifatik gerilmesi	3100	C-CH ₃	1,05	C- <u>CH₃</u>	25

3.3.3. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimerinin Termal Analiz Sonucu

Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin TGA ölçümlerinde oda sıcaklığından 10 °C/dak ısıtma hızıyla 500 °C sıcaklığa kadar çıkılarak elde edilmiş ve termogramdan bozunmanın iki kademedede gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Kopolimerin TGA eğrisi Şekil 3.13’de, bu eğriden elde edilen değerler ise Çizelge3.6’da verilmiştir.



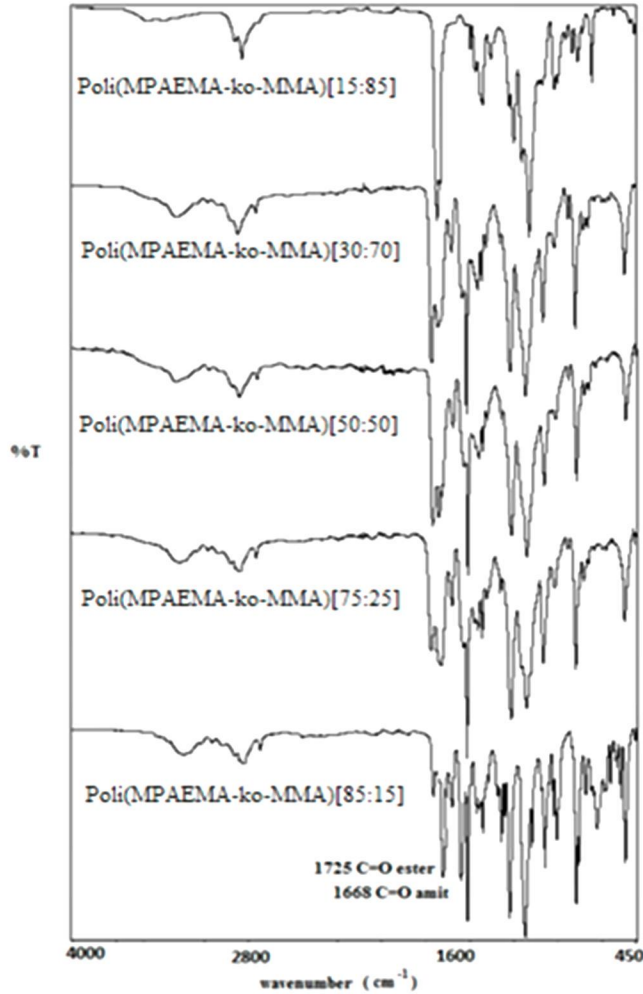
Şekil 3.13. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin TGA eğrisi

Çizelge3.6. Poli(MPAEMA-ko-MMA) komopolimeri için TGA sonuçları

Kopolimer	Bozunmanın Başladığı Sıcaklık (°C)	%50 Kütle Kaybının Olduğu Sıcaklık (°C)	500°C'deki % Artık
Poli(MPAEMA-ko-MMA)	160	382	4

3.3.4. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimer Serilerinin FT-IR spektrumu

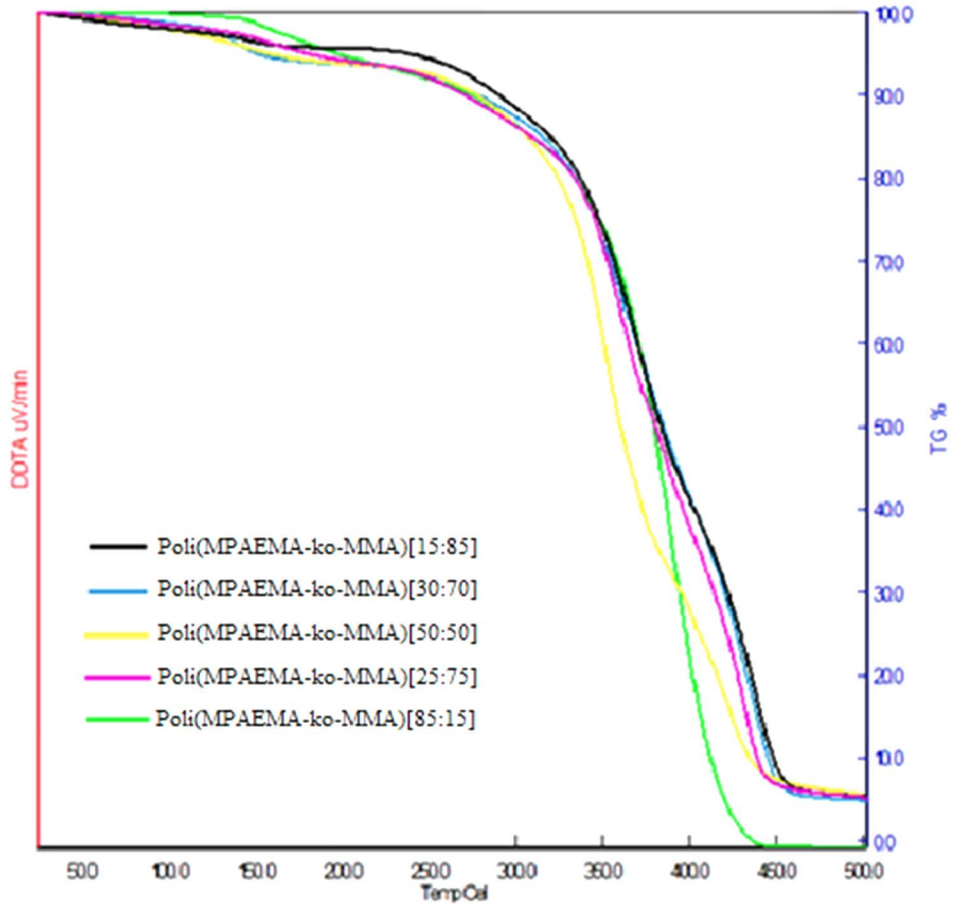
Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerlerinin FT-IR spektrumunda; MMA miktarının azalmasıyla 1725 cm^{-1} C=O ester pikinin azaldığı, MPAEMA miktarının artmasıyla 1668 cm^{-1} C=O amit pikinin arttığı gözlemlenmiştir. Şekil 3.14'de poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerlerinin FT-IR spektrumunu gösterilmektedir.



Şekil 3.14. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerlerinin FT-IR spektrumu

3.3.5. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimer Serilerinin Termal Analiz Sonuçları

Polimerlerin termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) ile 10 °C/dk ısıtma hızında, azot atmosferinde araştırılmıştır. TGA sonuçları, kopolimerlerin kararlılığının kopolimer bileşimine bağlı olduğunu göstermektedir. Poli(MPAEMA-ko-MMA) serilerinin termogramlarında, bozunma sıcaklığının 163 °C civarında başlayıp, 223 °C’de son bulduğu görülmekte ve bozunmanın iki kademe gerçekleştiği gözlemlenmektedir. Birinci bozunma basamağının zayıf bağların kopması ve düşük molekül ağırlıklı kısımların buharlaşmasından kaynaklandığı; yüksek sıcaklıkta meydana gelen ikinci bozunmanın ise ana zincirdeki fonksiyonel grupların parçalanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, kopolimerdeki MMA bileşimi arttıkça termal kararlılığın da arttığını görülmektedir. Sonuçlar Şekil 3.15 ve Çizelge 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.15. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimer serilerinin TGA eğrileri

Çizelge3.7. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerleri için TGA sonuçları

Kopolimer Serileri	Bozunmanın Başladığı Sıcaklık (°C)	%50 Kütle Kaybının Olduğu Sıcaklık (°C)	500°C'deki % Artık
Poli(MPAEMA-ko-MMA)[15:85]	223	384	7,7
Poli(MPAEMA-ko-MMA)[30:70]	203	386	7,3
Poli(MPAEMA-ko-MMA)[50:50]	202	361	8,8
Poli(MPAEMA-ko-MMA)[75:25]	200	381	8,1
Poli(MPAEMA-ko-MMA)[85:15]	163	380	0

3.4.Poli(MPAEMA-ko-MMA)Kopolimer Sistemleri İçin Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

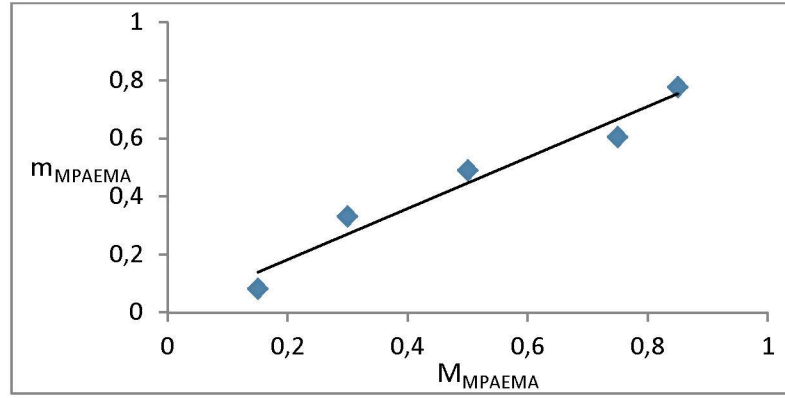
3.4.1. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimer Sistemi İçin Monomer Besleme Oranları

Çizelge3.8'de2-(4-metoksifenilamino)2-oksometilakrilat (MPAEMA) ile metil metakrilatın (MMA) çeşitli oranlarda hazırlanmış farklı bileşimlerdeki kopolimer örnekleri için elementel analiz sonuçlarına göre monomerlerin kopolimer bileşimleri ve monomer besleme oranları verilmiştir.

Çizelge3.8. MPAEMA-ko-MMA kopolimer serilerinin elementel analiz sonuçları ve monomer serilerinin başlangıç ve kopolimerdeki bileşimleri

Örnek No	Başlangıç Monomer Bileşimleri		Elementel Analiz değeri (%)N	Kopolimer Bileşimleri (%)	
	M_{MPAEMA}	M_{MMA}		m_{MPAEMA}	m_{MMA}
1	0,15	0,85	1,01	0,0807	0,9193
2	0,30	0,70	3,11	0,3320	0,6680
3	0,50	0,50	3,96	0,4889	0,5111
4	0,75	0,25	4,45	0,6039	0,3961
5	0,85	0,15	5,04	0,7765	0,2235

Başlangıç MPAEMA monomer bileşimi (M_{MPAEMA})'ya karşı kopolimerdeki MPAEMA monomer bileşimi (m_{MPAEMA}) Şekil 3.16'da verilmektedir.



Şekil 3.16. Başlangıç ve kopolimerdeki MPAEMA monomer bileşiminin değişimi

Elementel analiz sonuçlarına göre monomerlerin bileşim oranları ve % mol kesirleri hesaplandı ve Çizelge3.8'deki değerler bulundu. Başlangıç bileşimlerinden yola çıkılarak hesaplamalar aşağıdaki şekilde yapıldı. Çizelge3.8'deki değerler kullanılarak FR, KT, I-FR parametreleri hesaplandı. Bu parametreler Çizelge3.9'da gösterilmiştir.

M_{MPAEMA} molekül ağırlığı = 249 g/mol

M_{MMA} molekül ağırlığı = 100 g/mol

$m_{MPAEMA} = M_{MPAEMA}$ 'nın mol kesri

$m_{MMA} = M_{MMA}$ 'ın mol kesri

Örnek Hesaplama: 1 Nolu numune için;

$$1.01 \text{ gr N} \cdot \left(\frac{1 \text{ atom gr N}}{14 \text{ gr N}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ mol MPAEMA}}{1 \text{ atom gr N}} \right) = 0,0721 \text{ mol MPAEMA monomeri}$$

MPAEMA monomerinin gram miktarı = $0,0721 \times 249 = 17,9640 \text{ g}$.

MMA monomerinin gram miktarı = $100 - 17,964 = 82,0360 \text{ g}$.

MMA mol sayısı = $82,036 / 100 = 0,8204 \text{ mol}$.

%MPAEMA monomeri = $0,0721 / (0,0721 + 0,8204) \times 100 = 8,0784$

%MMA monomeri = $0,8204 / (0,0721 + 0,8204) \times 100 = 91,9216$

$$f = \frac{m_1}{m_2} = \frac{0,0808}{0,9192} = 0,0878$$

$$F = \frac{M_1}{M_2} = \frac{0,15}{0,85} = 0,1765$$

$$H = \frac{F^2}{f} = \frac{0,1765^2}{0,0878} = 0,3548$$

$$G = \frac{F(f-1)}{f} = \frac{0,1765(0,0878 - 1)}{0,0878} = -1,8338$$

$$\alpha = \sqrt{H_{\max} \cdot H_{\min}} = \sqrt{9,2426 \cdot 0,3548} = 1,8109$$

$$\varepsilon = \frac{H}{H+\alpha} = \frac{0,3548}{(0,3548 + 1,8109)} = 0,1638$$

$$\eta = \frac{G}{H+\alpha} = \frac{-1,8338}{0,3548 + 1,8109} = -0,8467$$

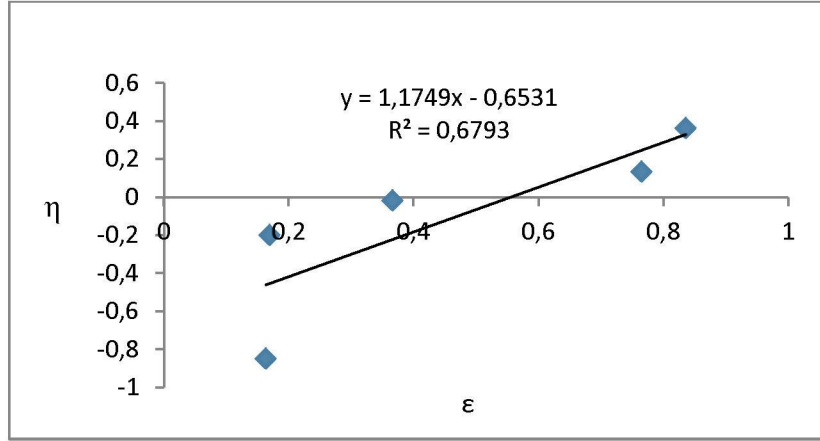
Çizelge3.9. MPAEMA-ko-MMA kopolimer sistemi için KT, FR ve I-FR parametreleri

Kopolimer	$F = \frac{M_1}{M_2}$	$f = \frac{m_1}{m_2}$	$G = \frac{F(f-1)}{f}$	$H = \frac{F^2}{f}$	$\eta = \frac{G}{\alpha+H}$	$\xi = \frac{H}{\alpha+H}$	G/H	1/H
1	0,1765	0,0878	-1,8338	0,3548	-0,8467	0,1638	-5,1685	2,8185
2	0,4286	0,4970	-0,4338	0,3696	-0,1989	0,1695	-1,1737	2,7056
3	1	0,9566	-0,0454	1,0454	-0,0159	0,3660	-0,0434	0,9566
4	3	1,5246	1,0323	5,9032	0,1338	0,7652	0,1749	0,1694
5	5,6667	3,4743	4,0357	9,2426	0,3651	0,8362	0,4366	0,1082

$$\alpha = 1,8109$$

3.4.2. MPAEMA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Kelen Tüdos (KT) Yöntemi ile Bulunması

Çizelge3.9’da verilen η ve ξ değerleri Şekil3.17’de görüldüğü gibi grafiğe geçirilip doğru denklemi alındı.

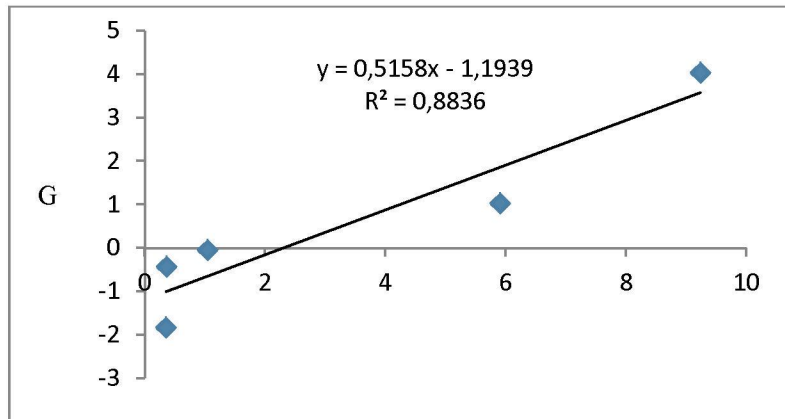


Şekil 3.17. KT yöntemi için η - ξ grafiği

$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha}$ KT eşitliğinden; doğrunun eğimi $r_1 + \frac{r_2}{\alpha}$ ’ya, kayma ise $-\frac{r_2}{\alpha}$ ’ya eşit olacağından, $r_1=0,521$ ve $r_2=1,183$ olarak bulundu.

3.4.3. MPAEMA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Finemann Ross (FR) Yöntemi İle Bulunması

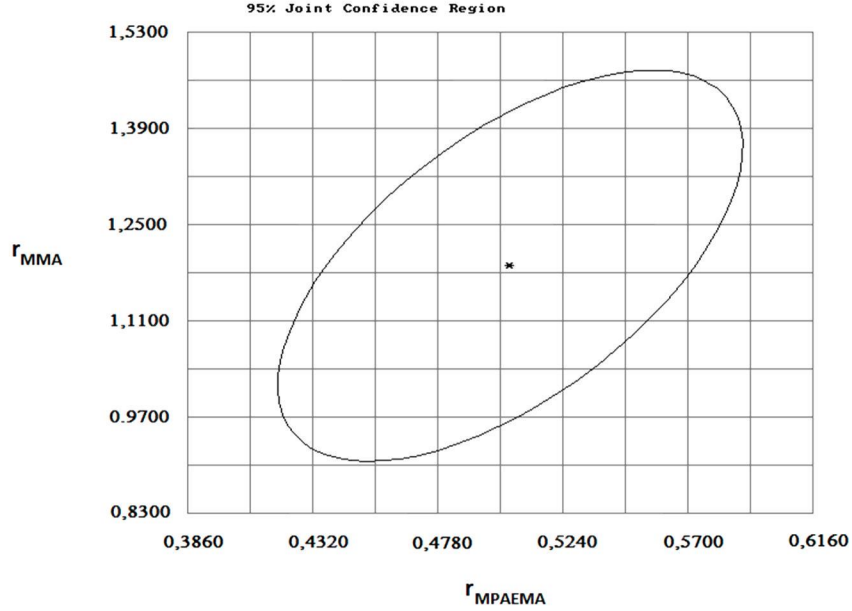
Çizelge3.9’da verilen H ve G değerleri Şekil 3.18’de görüldüğü gibi grafiğe geçirilip doğru denklemi alındı.



Şekil 3.18. FR yöntemini için G-H grafiği

$G=r_1H - r_2$ FR eşitliğinden; $r_1=0,515$ ve $r_2=1,193$ olarak bulundu.

3.4.4. MPAEMA/MMA Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu İle Hesaplanan %95 Güvenirlik Bölgesi



Şekil 3.19. MPAEMA/MMA kopolimer sistemi için RREVM metodu ile hesaplanan r_1 ve r_2 değerleri için %95 güvenirlik bölgesi

Hesaplanan reaktivite oranları Çizelge 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.10. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranları

Yöntem	r_{MPAEMA}	r_{MMA}	$r_1.r_2$
KT	0,521	1,183	0,6163
FR	0,515	1,193	0,6144
RREVM	0,510	1,188	0,6059

$r_1: r_{MPAEMA} r_2: r_{MMA}$

Monomer reaktivite oranları değerlerinin her iki monomer içinde $r_{MPAEMA}<1$, $r_{MMA}>1$ ve $r_1.r_2 \approx 0,7$ olduğundan, elde edilen kopolimerin ideal kopolimer davranış gösterdiği söylenebilir.

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu tez çalışmasında metoksifenil yan dallı yeni metakrilat monomeri sentezlenerek, bu monomerin homopolimeri ve ticari monomer metil metakrilat ile kopolimerleri hazırlanmıştır. Elde edilen kopolimerlerin bileşimleri elementel analiz sonuçlarına göre hesaplanarak monomer reaktivite oranları hesaplanmıştır. Elde edilen monomer, homo ve kopolimerlerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopi metotlarıyla aydınlatılmış ve termal özellikleri incelenmiştir.

2-(4-metoksifenilamino)2-oksoetilmetakrilat (MPAEMA) monomeri 70°C'de faz transfer maddesi trietilbenzil amonyumklorür(TEBAC) yanında saf aseton çözeltisinde 2-klor-N-(4-metoksifenil)asetamit ile sodyum metakrilattan sentezlenmiştir. Monomerin yapısı FT-IR, ¹H ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

MPAEMA monomerinin FT-IR spektrumunda C-C aromatik gerilmesinin 1604, C=C olefinik gerilmesinin 1632, C=O amit gerilmesinin 1668, C=O amit gerilmesinin 1668, C=O gerilmesinin 1725, N-H aromatik gerilmesinin 3300 ve C-H alifatik gerilmesinin ise 2900 cm⁻¹'de pik verdiği görülmüştür.

MPAEMA monomerinin ¹H-NMR spekturumunda; N-H yapısının 9.9 ppm'de, halka protonlarının 7.3, 6.7 ppm'de, O-CH₂ protonlarının 4.6 ppm'de, =CH olefinik protonlarının 5.9, 5.6 ppm'de, O-CH₃ protonunun 3.6 ppm'de, C-CH₃ protonunun 1.8 ppm'de pik verdiği görülmüştür.

MPAEMA monomerinin ¹³C-NMRspektrumunda; monomer yapısındaki C=O amit karbonunun 166 ppm'de, C=O ester karbonunun 165 ppm'de, halka karbonlarının 155, 132, 121, 114 ppm'de, CH₃-C= yapısının 135 ppm'de, =CH olefinik karbonunun 127 ppm'de, O=C-CH₂-O yapısının 63 ppm'de, O-CH₃ yapısının 55 ppm'de ve C-CH₃ yapısının ise 18 ppm'de pik verdiği görülmüştür.

MPAEMA monomerinden sentezlenen poli(MPAEMA) homopolimeri serbest radikalik polimerizasyon başlatıcısı benzoil peroksit(BPO)ile 1,4-dioksanda70°C sıcaklıkta 24 saatesentezlenmiştir. Homopolimerin yapısı FT-IR, ¹H ve ¹³C-NMRve GPC ile karakterize edilmiş ve termal özellikleri TGA ve DTA eğrilerinden okunmuştur.

Poli(MPAEMA) homopolimerinin FT-IR spektrumunda monomerden farklı olarak C=C 1632 cm⁻¹ çift bağ gerilmesinin kaybolduğu gözlemlenmiştir. Monomer yapısındaki C=CH₂ bağı, polimer yapısında -C-CH₂- bağına dönüşmüştür. C=C aromatik gerilmesinin 1602, N-H gerilmesinin 3300, C-H alifatik gerilmesinin 2900, C-O-C asimetrik gerilmesinin 1500 ve C-O-C simetrik gerilmesinin 1250 cm⁻¹'de pik verdiği görülmüştür.

Poli(MPAEMA) homopolimerinin ¹H-NMR spekturumunda N-H yapısının 9.9 ppm'de, halka protonlarının 7.4, 6.7 ppm'de, O-CH₂ protonlarının 4.6 ppm'de, O-CH₃ protonunun 3.6 ppm'de, C-CH₃ protonunun 1,06 ppm'de pik verdiği görülmüştür.

Poli(MPAEMA) homopolimerinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde; yapısındaki C=O amit karbonunun 177 ppm'de, C=O ester karbonunun 165 ppm'de, halka karbonlarının 155, 132, 121, 114 ppm'de, O=C-CH₂-O yapısının 55 ppm'de, O-CH₃ yapısının 45 ppm'de ve C-CH₃ yapısının ise 25 ppm'de pik verdiği görülmüştür.

Poli(MPAEMA) homopolimerinin ortalama molekül ağırlığı ile molekül ağırlık dağılımının tayini jelgeçirgenlikromotografisi (GPC) cihazı ile 25°C'de, refraktif-İndeks (RI) dedektör kullanılarak, 1ml/dk çözücü akış hızında ölçülmüştür. Standart madde olarak polistiren, çözücü olarak da tetrahidrofuran kullanılmıştır. Elde edilen GPC eğrisinden alıkonma hacmine (ml) karşı dedektör cevabı grafiğe geçirildiğinde sayıca ortalama molekül ağırlığının (\overline{M}_n) 25009, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının (\overline{M}_w) 28453, viskozite ortalama molekül ağırlığının (\overline{M}_v) 28453, Z ortalama molekül ağırlığının (\overline{M}_z) 32287 olduğu ve bu değerlerin birbirine yakın olduğu görülmüş; heterojenlik indisininin (polidispersite) 1'e yakın olduğu ve literatüre uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Poli(MPAEMA) homopolimerinin TGA eğrisinden elde edilen verilere göre homopolimerin başlangıç bozunma sıcaklığı 115°C, %50 kütle kaybının olduğu sıcaklık 383°C, 500 °C'de bıraktığı atığın %17 ve 600°C' de bıraktığı atığın %0 olduğu gözlemlenmiştir. DTA eğrisinden ise T_g=130 °C ve T_k=540 °C olduğu görülmüştür.

MPAEMA ve MMA monomerlerinden sentezlenen poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimeri serbest radikalik polimerizasyon başlatıcısı BPO ile 1,4-dioksanda 70 °C sıcaklıkta 24 saatte elde edilmiştir. Kopolimerin yapısı FT-IR, ¹H ve ¹³C-NMR ile karakterize edilmiş ve termal özellikleri TGA ve DTA eğrilerinden okunmuştur.

Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin FT-IR spektrumu incelendiğinde; C=O amit gerilmesinin 1688 cm^{-1} , Aromatik C=C ve C-H gerilmesinin 1605 ve 3365 cm^{-1} , C=O ester gerilmesinin 1730 cm^{-1} , N-H gerilmesinin 3100 cm^{-1} , C-O-C simetrik ve asimetric gerilmesinin 1240 ve 1512 cm^{-1} ve C-H alifatik gerilmesinin 2800 cm^{-1} 'de pik verdiği görülmüştür.

Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spekturumunda N-H yapısının 9.9 ppm 'de, halka protonlarının 7.4 , 6.8 ppm 'de, O-CH₂ protonlarının 4.6 ppm 'de, O-CH₃ protonunun 2.5 ppm 'de, C-CH₃ protonunun $1,05\text{ ppm}$ 'de pik verdiği görülmüştür.

Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; yapısındaki C=O amit karbonunun 177 ppm 'de, C=O ester karbonunun 165 ppm 'de, halka karbonlarının 155 , 132 , 121 , 114 ppm 'de, O=C-CH₂-O yapısının 55 ppm 'de, O-CH₃ yapısının 45 ppm 'de pik verdiği görülmüştür.

Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin TGA eğrisinden elde edilen verilere göre kopolimerin başlangıç bozunma sıcaklığı $160\text{ }^\circ\text{C}$, %50 kütle kaybının olduğu sıcaklık $382\text{ }^\circ\text{C}$ ve $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bıraktığı atığın %4 olduğu ve kopolimerin 2 kademe bozunduğu gözlemlenmiştir.

MPAEMA monomerinin metil metakrilat (MMA) ile farklı oranlardaki kopolimerleri, 1,4-dioksan çözüsünde toplam monomer miktarının %1'i kadar BPO başlatıcısı kullanılarak $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, ~%15 dönüşümlerde hazırlanmıştır. Oluşan kopolimerlerin yapısı FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ile karakterize edilmiş ve termal kararlılıkları TGA eğrisinden okunmuştur.

Kopolimer serilerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde; MPAEMA monomerinde gözlemlenen C=O amit karbonil pikinin MPAEMA miktarının artmasıyla giderek arttığı ve MMA monomerinde gözlemlenen C=O ester pikinin MMA miktarının azalmasıyla giderek azaldığı gözlemlenmiştir.

Kopolimer serilerinin termal kararlılıkları termogravimetrik analiz ile $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızlarında, azot atmosferinde araştırılmıştır. Bunun sonucunda kopolimerlerin 2 kademe bozunduğu ve kopolimerdeki MMA miktarının artmasıyla termal kararlılığın arttığı gözlemlenmiştir.

Kopolimer bileşimleri elementel analiz sonuçlarına göre azot (N) farkından belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları r_{MPAEMA} ve r_{MMA} ; KelenTüdos (KT), Fineman Ross (FR) lineer yöntemleri ve non-lineer RREVM metodu ile hesaplanmıştır. MPAEMA/MMA kopolimer sistemi için KT yöntemiyle $r_{\text{MPAEMA}}=0,521$ $r_{\text{MMA}}=1,183$, FR yöntemiyle $r_{\text{MPAEMA}}=0,515$ $r_{\text{MMA}}=1,193$ ve RREVM metoduyla $r_{\text{MPAEMA}}=0,510$ $r_{\text{MMA}}=1,188$ olarak bulunmuştur. Hesaplanan reaktivite oranları, $r_{\text{MPAEMA}} < 1, r_{\text{MMA}} > 1$ ve $r_1 \cdot r_2 \approx 0,7$ olduğundan, elde edilen kopolimerin *ideal kopolimer* davranışı gösterdiği söylenebilir.

16. Gupta K.C., Sahoo S., 2000, "Cerium Ion Initiated Grafting On Cellulose From Binary Mixture Of Acrylonitrile And Methacrylate", *Journal Of Macromolecular Science, Part A Pure Appl. Chem.*, A37(5), 447–468.
17. Gupta K.C., Sahoo S., 2001, "Graft Copolymerization of Acrylonitrile and Ethyl Methacrylate Comonomers On Cellulose Using Cerium Ions", *Biomacromolecules*, 2, 239-247.
18. Gupta K.C., Sahoo S., 2001, "Grafting of Acrylonitrile And Methyl Methacrylate From Their Binary Mixtures On Cellulose Using Cerium Ions", *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 767–778.
19. Gatica, N., 2000, "Vinyltrimethylsilane-co-Methylmethacrylate Copolymers. Synthesis and Reactivity Ratios", *J.of Macromol. Sci. Part A*, 37:12, 1677- 1683, 2000
20. Vijayaraghavan P.G., 2001, "Reddy B.S.R., 4-Chlorophenyl Acrylate and Glycidyl Methacrylate Copolymers: Synthesis, Characterization, Reactivity Ratios, and Application", *J.M.S.-Pure Appl.Chem.*, A36(9), 1181-1195
21. [Vijayanand, P., 2002., "Copolymers of 3,5-Dimethylphenyl Methacrylate and Methylmethacrylate: Synthesis, Characterization and Determination of Reactivity Ratios", *J.of Macromol. Sci. Part A*, 39:6, 591-608
22. Mormann, W., Ferbitz, 2003, "J., Copolymer from tert-butyl Methacrylate and Itaconic Anhydride-Reactivity Ratios and Polymer Analogous Reactions", *Eur.Polym.J.* 39, 489-496
23. Taghizadeh, M., Foroutan, M., 2004, "Water-soluble Copolymers of N-vinylpyrrolidone and Vinyl Acetate: Synthesis, Characterization and Monomer Reactivity at High Conversions", *J.of Polym. Research*, 11, 203-209
24. Patel, P., 2004, "Acrylic Homo- And Co-polymers Based on 2,4-dichlorophenyl Methacrylate and 8-quinolinyl Methacrylate", *Journal of Polymer Research*, 11, 6573
25. Eberhardt, M., 2005., "Synthesis of Pentafluorophenyl(meth)acrylate Polymers: New Precursor Polymers for the Synthesis of Multifunctional Materials", *Eur.Polym.J.* 41, 1569-1575
26. Lateulade, A., 2006, "Radical Copolymerization of N-vinylcarbazole and pbromostyrene: Determination of Monomer Reactivity Ratios by SECmultidetector", *Polym.* 47, 2280-2288
27. Vijayaraghavan, R., MacFarlane, D., 2006, "Synthesis, Reactivity Ratios and Characterization of Hydroquinone Promoted CT co-polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate in Room Temperature Ionic Liquid", *Eur.Polym.J.* 42, 2736-2742
28. Vijayanand, P., 2009., "Synthesis, Characterization and Thermal Properties of Homo and Copolymers of 3,5-dimethoxyphenyl Methacrylate with Glycidyl Methacrylate: Determination of Monomer Reactivity Ratios", *React. and Func. Polym.* 69, 333-340
29. Talu, M., Uzluk, E., Yüksel, B. *Macromol. Symp.*, 297(1), 188-199, 2010.

30. Shah, S., 2010., "Synthesis and Characterization of Thermo-responsive Copolymeric Nanoparticles of Poly(methyl Methacrylate-co-Nvinylcaprolactam)", *Eur. Polym. J.* 46, 958-967
31. Çankaya, N., Demirelli, K., 2011, "Atom Transfer Radical Copolymerization of Phenoxy carbonyl methyl Methacrylate with Methyl methacrylate: Their Monomer Reactivity Ratios and Thermal Stabilities", *Chem. Soc. Pak., Vol. 33*, No. 6, 884-892
32. Çankaya, N., Temüz, M., 2012, "Characterization and Monomer Reactivity Ratios of Grafted Cellulose With N-(4-Nitrophenyl) Acrylamide and Methyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization", *Cellulose Chem. Technol.*, 46 (9-10), 551-558
33. Barım, E., 2015, "Benzofuran İçeren Yeni Bir N-sübstitüe Metakrilamit Monomeri: Sentezi, Karakterizasyonu, Homo ve Kopolimerizasyonda Kullanılması" *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi* 5(1), 143-55

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BESCİ, Gözde
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 01.07.1987 / Uşak
Medeni hali : Bekâr
Telefon : 0-530-7215687
e-mail : gozdebesci@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	:Uşak Üniversitesi/ Kimya Bölümü	
Lisans	:Dokuz Eylül Üniversitesi/ Kimya Öğretmenliği	2012
Lise	:U.Ş.A.K. Anadolu Öğretmen Lisesi	2005

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2013-	Uşak Üçyıldız Tekstil Boya Sanayi	Laboratuvar Sorumlusu