

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

KİMYA ANABİLİM DALI

**TİYAZOL GRUBU İÇEREN YENİ METAKRİLAMİT KOPOLİMERLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ECE ERGÜL

EYLÜL 2016

UŞAK

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

KİMYA ANABİLİM DALI

**TİYAZOL GRUBU İÇEREN YENİ METAKRİLAMİT KOPOLİMERLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ECE ERGÜL

UŞAK 2016

Ece ERGÜL tarafından hazırlanan ‘**Tiyazol Grubu İçeren Yeni Metakrilamit Kopolimerlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu**’ adlı bu tezin Yüksek Lisans olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Cengiz SOYKAN

Tez Danışmanı, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Cengiz SOYKAN

Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Uşak Üniversitesi

Prof. Dr. İbrahim EROL

Kimya Anabilim Dalı, Afyon Kocatepe Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Senem ŞANLI

Kimya Anabilim Dalı, Uşak Üniversitesi

01/09/2016

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.

Ece ERGÜL

**TİYAZOL GRUBU İÇEREN YENİ METAKRİLAMİT KOPOLİMERLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)**

Ece ERGÜL

**UŞAK ÜNİVERSİTESİ,
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Eylül 2016**

ÖZET

Bu çalışmada, 2-Tiyozil Metakrilamit (TMAAm) monomeri 0°C’de 2-Aminotiyazol ile Metakriloilklorür’den trietilamin yanında asetonitril çözeltisinde sentezlendi. Monomerin yapısı FTIR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

TMAAm’nin Glisidil Metakrilat (GMA) ve Stiren (ST) monomerleri ile değişik oranlardaki kopolimerleri 1,4-dioksan çözeltisinde %1 oranında AIBN başlatıcısı kullanılarak 70°C’de %10’un altındaki dönüşümlerde hazırlandı. Kopolimer bileşimleri elementel analiz ile belirlendi. Monomer reaktivite oranları Fineman-Ross (F-R) ve Kelen Tüdös (K-T) metodlarıyla ve lineer olmayan değişkenlerdeki hata metodu modeli bilgisayar programı RREVM ile hesaplandı. Kopolimerlerin FTIR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları yorumlandı, yumuşama sıcaklıkları DTA ile termal kararlılıkları TGA ile belirlendi.

Anahtar Kelimeler : 2-Tiyozil Metakrilamit, Kopolimerizasyon, Monomer Reaktivite Oranı, Termal Özellikler.

Sayfa Adedi: 95

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Cengiz SOYKAN

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW METHACRYLAMIDE
COPOLYMERS INCLUDING THIAZOLE GROUP**

(M. Sc. Thesis)

Ece ERGÜL

**UŞAK UNIVERSITY,
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
September 2016**

ABSTRACT

In this study, 2-Thiozyl Methacrylamide (TMAAm) monomer was synthesized from 2-Amino Thiazole and Methacryloylchloride in acetonitrille solvent at 70°C in the presence of triethylamine. The structure of monomer was characterized by, FTIR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopic techniques.

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

Keywords : 2-Thiozyl Methacrylamide, Copolymerization, Monomer Reactivity Ratios, Thermal Properties.

Page Number: 95

Adviser : Prof. Dr Cengiz SOYKAN

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın planlanması ve yürütülmesinde, çalıőmalarım süresince benden ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve hoőgörülerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Cengiz SOYKAN'a teőekkürlerimi borç bilirim. Çalıőmalarım süresince yakın ilgi ve desteğini gördüğüm Değerli arkadaőım Mehmet AKBAY'a teőekkürlerimi sunarım.

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

Son olarak çalıőmalarım süresince bana destek olan ve her koőulda yanımda olan sevgili arkadaőlarıma teşekkür ederim.

Ece ERGÜL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KABUL VE ONAY	iii
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
ÇİZELGELER LİSTESİ	xii
GİRİŞ	1
1. POLİMERLERİN TARİHİ.....	2
1.1. Polimer Teriminin Kökeni	2
1.2. Vinil Polimerleri Üzerindeki İlk Çalışmalar	2
2. RADİKAL POLİMERİZASYONU.....	3
2.1. Monomerler.....	5
2.2. Reaksiyonlar.....	7
2.3. İdeal Polimerizasyon Mekanizması	11
3. KOPOLİMERİZASYON.....	13
3.1. Kopolimerizasyon Kinetiği	14
3.1.1. Kopolimer Denklemi.....	14
3.1.2. Monomer Reaktivlik Oranları.....	16
3.2. Kopolimerizasyon Çeşitleri.....	17
3.3. Monomer Reaktivlik Oranlarının Bulunması	20
3.4. Kopolimer Bileşimi.....	22
3.5. Kopolimerleşme Eşitliği	23
3.5.1. Kelen–Tüdös (K-T) Yöntemi.....	24
3.5.2. Fineman–Ross (F-R) Yöntemi	24
4. POLİMERLERİN TERMAL ANALİZLERİ	25

4.1. Polimerlerin Isıl (Termal) Analizleri	25
4.1.1. Diferansiyal Scanning (Taramalı) Kalorimetre (DSC)	25
4.1.2. Diferensiyal Termal Analiz (DTA)	26
4.1.3. Termogravimetrik Analizler (TGA)	27
4.1.4. Termomekanik Analizler (TMA)	27
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	28
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	50
6.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	50
6.1.1. Monomerler	50
6.1.2. Diğer Kimyasallar	50
6.1.3. Başlatıcı	50
6.1.4. Kurutucular	50
6.1.5. Durdurucu	50
6.1.6. Çözücüler	50
6.1.7. Çöktürücüler	50
6.1.8. İnert Gaz	50
6.2. Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	50
6.3. Deneylerde Kullanılan Yöntemler	51
6.4. Reaksiyonda Kullanılan Monomerin ve Başlatıcının Saflaştırılması	52
6.4.1. Ticari Monomerlerin Saflaştırılması	52
6.4.2. Başlatıcının Saflaştırılması	52
6.5. 2-Tiyozil Metakrilamit (TMAAm) Monomerinin Sentezi	52
6.5.1. 2-Tiyozil Metakrilamit (TMAAm) Monomerinin Spektroskopik Karakterizasyonu	53
6.5.2. 2-Tiyozil Metakrilamit (TMAAm) Monomerinin ¹ H-NMR ve ¹³ C- NMR Spektrumları	53
6.6. 2-Tiyozil Metakrilamit (TMAAm) Monomerinin Stiren(ST) Monomeri ile Kopolimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması	55
6.6.1. Poli(TMAAm-ko-ST Kopolimerlerin Sentezi	55
6.6.2. Poli(TMAAm-ko-ST) Kopolimerlerin Çöktürülmesi	56
6.6.3. TMAAm/ST Kopolimer Sisteminin Karakterizasyonu	56

6.6.4. TMAAm/ST Kopolimer Sistemi İçin Monomer Besleme Oranları.....	59
6.6.5. TMAAm - ST Kopolimer Sistemi için Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması	60
6.6.6. TMAAm/ST Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu İle Hesaplanan %95 Güvenirlik Bölgesi.....	62
6.6.7. TMAAm – ST Kopolimer Sistemi İçin Termal Analiz Sonuçları	63
6.7. 2-Tiyozil Metakrilamit (TMAAm) Monomerinin Glisidil Metakrilat (GMA) Monomeri ile Kopolimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması.....	65
6.7.1. Poli(TMAAm-ko-GMA) Kopolimerlerin Sentezi	65
6.7.2. Poli(TMAAm-ko-GMA) Kopolimerlerin Çöktürülmesi	66
6.7.3. TMAAm/GMA Kopolimer Sistemlerin Karakterizasyonu.....	66
6.7.4. TMAAm/GMA Kopolimer Sistemi İçin Monomer Besleme Oranları.....	69
6.7.5. TMAAm - GMA Kopolimer Sistemi için Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması.....	70
6.7.6. TMAAm/GMA Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu İle Hesaplanan %95 Güvenirlik Bölgesi	72
6.7.7. TMAAm – GMA Kopolimer Sistemi İçin Termal Analiz Sonuçları	73
SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	75
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	82

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. İdeal kopolimerizasyonda ($r_1 r_2 = 1$), çeşitli r değerleri için kopolimerin F_1 bileşiminin (bir an için, mol kesri) monomerin f_1 bileşimi (başlangıçtaki mol kesri) ile değişmesi.....	18
Şekil 3.2. İdeal olmayan kopolimerizasyonda r_1/r_2 değerleri için, kopolimerin F_1 bileşiminin monomerin f_1 bileşimi ile değişmesi.....	19
Şekil 3.3. Monomer reaktivlik oranlarının kopolimer denkleminin grafik çözümü ile bulunması.....	21
Şekil 4.1. Amorf poli(etilen tereftalat)ın ısıtıldığında artan sıcaklık-özısı eğrileri.....	26
Şekil 4.2. Amorf poli(etilen tereftalat)ın diferensiyel termal analiz eğrisi.....	27
Şekil 6.1. TMAAm monomerinin sentezi reaksiyonu.....	52
Şekil 6.2. TMAAm monomerinin FT-IR spektrumu.....	53
Şekil 6.3. TMAAm monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	54
Şekil 6.4. TMAAm monomerinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	54
Şekil 6.5. Poli(TMAAm-ko-ST) kopolimerinin sentezi reaksiyonu.....	56
Şekil 6.6. Farklı bileşimlerdeki Poli(TMAAm-ko-ST)'lerin FT-IR spektrumları..	57
Şekil 6.7. Poli(TMAAm-ko-ST) : [0.59:0.41]'nin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları.....	58
Şekil 6.8. Elementel analiz sonuçlarından TMAAm(r_1) ve ST(r_2) kopolimerizasyonu için monomer reaktivlik oranlarını belirlemek için (a) F-R ve (b) K-T Grafikleri.....	61

Şekil 6.9.	TMAAm/ST kopolimer sistemi için RREVM metodu ile hesaplanan r_1 ve r_2 değerleri için %95 güvenirlilik bölgesi.....	62
Şekil 6.10.	Farklı bileşimlerdeki poli(TMAAm-ko-ST)'lerin TG eğrileri.....	63
Şekil 6.11.	Poli(TMAAm-ko-St) = [30.0 - 70.0]'nin TG-DTG-DTA eğrileri.....	64
Şekil 6.12.	Poli(TMAAm-ko-St) = [53.0 - 47.0]'nin TG-DTG-DTA eğrileri.....	64
Şekil 6.13.	Poli(TMAAm-ko-GMA) kopolimerinin sentezi reaksiyonu.....	66
Şekil 6.14.	Farklı bileşimlerdeki Poli(TMAAm-ko-GMA)'lerin FT-IR spektrumları.....	67
Şekil 6.15.	Poli(TMAAm-ko-GMA): [0.47:0.53]'nin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları.....	68
Şekil 6.16.	Elementel Analiz Sonuçlarından TMAAm(r_1) ve GMA(r_2) Kopolimerizasyonu için Monomer Reaktivlik Oranlarını Belirlemek için (a) F-R ve (b) K-T Grafikleri.....	71
Şekil 6.17.	TMAAm/GMA kopolimer sistemi için RREVM metodu ile hesaplanan r_1 ve r_2 değerleri için %95 güvenirlilik bölgesi.....	72
Şekil 6.18.	Farklı bileşimlerdeki poli(TMAAm-ko-GMA)'lerin TG eğrileri.....	73
Şekil 6.19.	Poli(TMAAm-ko-GMA) = [29.0 - 71.0]'nin TG-DTG-DTA eğrileri..	74
Şekil 6.20.	Poli(TMAAm-ko-GMA) = [68.0 - 32.0]'nin TG-DTG-DTA eğrileri..	74

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Çeşitli doymamış monomerlerin zincir-reaksiyonu polimerizasyon tipleri	4
Çizelge 6.1. Monomer Bileşimi ve Kopolimer Besleme Oranları.....	55
Çizelge 6.2. (TMAAm/ST) Kopolimer Sistemi için F-R ve K-T Parametreleri....	60
Çizelge 6.3. TMAAm ile ST Kopolimerizasyon Sistemi için Serbest Radikal Kopolimerizasyonundan Hesaplanan Monomer Reaktivlik Oranı Değerleri.....	62
Çizelge 6.4. Monomer Bileşimi ve Kopolimer Besleme Oranları.....	65
Çizelge 6.5. (TMAAm/GMA) Kopolimer Sistemi için F-R ve K-T Parametreleri.....	70
Çizelge 6.6. TMAAm ile GMA Kopolimerizasyon Sistemi için Serbest Radikal Kopolimerizasyonundan Hesaplanan Monomer Reaktivlik Oranı Değerleri.....	72

GİRİŞ

Fonksiyonel (met)akrilamitler ve (met)akrilatlar yanına eklenen monomerlerin özelliğine göre farklı kullanım alanlarına sahip polimerler elde edilmektedir. Metakrilat grubu monomerlerin en önemli özelliği optik berraklığıdır. Işık geçirgenliği yüksek, mekanik ve termal dayanıklılıklarından dolayı oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptirler.

Bu çalışmada, 2-Tiyozil metakrilamit (TMAAm) monomeri 2-aminotiyazol ile metakriloil klorürden sentezlendi. TMAAm monomerinin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatıldı. TMAAm monomerinin sırasıyla stiren (St) ve glisidil metakrilat (GMA) ile değişik monomer besleme oranlarında iki seri kopolimerleri hazırlandı. Kopolimerlerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatıldı. Kopolimerlerin bileşimleri elementel analiz sonuçlarına göre azot (N) farkından belirlendi. Monomer reaktivite oranları; r_{TMAAm} , r_{St} , ve r_{GMA} Fineman-Ross (F-R), Kelen-Tüdös (K-T) metodlarıyla ve lineer olmayan değişkenlerdeki hata metodu modeli bilgisayar programı RREVM ile hesaplandı. Kopolimerlerin termal kararlılığı (TG) ile belirlendi.

1. POLİMERLERİN TARİHİ

1.1. Polimer Teriminin Kökeni

Polimer teriminin kökenini araştırmak için yapay polimerlerin geçmişine bakmak yararlı olacaktır. 1826 yılında Faraday'ın yaptığı çalışmada, etilen gazına basınç altında ışın enerjisi verilmiş ve gazın bir kısmının sıvılaştığı saptanmıştır. Ayrılan sıvı fazın çok uçucu, elementel etilen bileşiminde, fakat etilenin iki katı molekül ağırlığında bir bileşik olduğu görülmüştür. Bu durum, bir maddenin elementel bileşimi ile tanımlandığına inanıldığından, şaşırtıcı olmuştur. Berzelius, elde edilen yeni maddeye, etilenin bir izomeri olan bütan adını vermiştir. Daha sonra da, elementel bileşimi bir diğer madde ile aynı, fakat molekül ağırlığı o maddenin molekül ağırlığının katları olan bir maddenin "polimer" terimiyle tanımlanabileceğini belirtmiştir.

Polimer terimi literatürde, önceleri kimyasal yapıyı dikkate almadan kullanıldı; örneğin, C_8H_8 , asetilenin (C_2H_2) bir polimeri olarak tarif edilmiştir. Daha sonra, gerçek kovalent bileşikler ve zayıf moleküler kümeler arasındaki farkı belirtemediği için, bu tanıma şüphe ile bakıldı. Çünkü Staudinger'in polimer olarak adlandırdığı polikondensasyon ürünleri, elementel bileşim yönünden, başlangıç monomerlerinden farklıdır. Nihayet, Carothers'in polimer tanımı kabul edildi. Buna göre: bir polimer $-R-R-R-R-R-$ şeklinde tarif edilen bir yapıdır, R'ler bağımsız olarak var olmayan radikalleri gösterir [1].

1.2. Vinil Polimerleri Üzerindeki İlk Çalışmalar

Uçucu olmayan ilk polimerik madde 1839 yılında stirenden elde edildi. Berthelot 1863'te Paris'te polimerizasyonla ilgili ilk konferansı verdi. Çalışma pentenin dimer, trimer ve tetramerinin ayrılması, yanma veriminden dimerizasyon ve tetramerizasyon ısılarının bulunması hakkında idi. Berthelot bu çalışma ile BF_3 'ün bir polimerizasyon katalizörü olduğunu da keşfetti.

1990 yılına kadar viniliden klorür, viniliden bromür, vinil bromür, vinil klorür, akrolein, vinil metil eter, metakrilik asit, akrilamid ve isobütenein bulunduğu vinil monomerlerin polimerizasyonu üzerinde çalışıldı. İzoprenin polimerizasyonu büyük heyecan yarattı. 2,3-dimetilbütadien ve bütadien de polimerleştirilerek yapay olarak kauçuk gibi bir maddenin elde edilebileceği görüldü [1].

2. RADİKAL POLİMERİZASYONU

Serbest radikal zincir reaksiyonu, 1930'lu yıllardan beri bilinmekte olup hala, özel polimerler üretimine olanak veren sayısız endüstriyel ve kimyasal araştırmalara devam edilmektedir. Dünyadaki plastik üretiminin hemen hemen yarısı, bu mekanizma ile yapılan polimerlerden elde edilmektedir.

Zincir polimerizasyonu ile üretilen önemli ürünler arasında polietilen, polipropilen, polistiren, poli(metil metakrilat), poli(vinil klorür) ve politetrafluoroetilen gibi plastikler; poliizopren, polikloropren, polibütadien, stiren ve akrilonitrille polibütadien kopolimerleri gibi elastomerler; viniliden klorür ve akrilonitril kopolimerlerine dayanan fiberler sayılabilir.

Zincir büyüme polimerizasyonunda tek monomer molekülleri, büyüyen zincirlere sırayla ve hızla reaksiyona girerler. Çok düşük monomer konsantrasyonlarında bile reaksiyon hızlıdır.

Doymamış moleküllerin zincir büyüme reaksiyonları radikaller veya iyonlarla başlatılır. Başlatıcı bir monomer birimine etki ederek diğer bir monomerle bağlanabilecek aktif merkezli bir ara bileşik oluşturur; bu ara bileşiğe yeni bir monomerin katılmasıyla daha büyük bir aktif merkezli bileşik meydana gelir ve böyle devam ederek zincir hızla büyür.

Büyüyen zincirdeki serbest radikal bir monomer molekülüne, bir zincir transercisine veya bir polimer molekülüne geçebilir. Zincir büyümesi reaktif merkezin kaybolmasıyla sonlanacağından, transfer edilen reaktif merkez diğer bir polimer zincirinin veya bir polimer zincirindeki bir dalın büyümesini başlatır. Bir polimerizasyonda transerci maddeler kullanılarak molekül ağırlığında istenilen kontroller sağlanabilir. Büyüyen serbest-radikal zincirler birleşmeyle veya orantısız olarak sonlanabilirler.

Büyüyen tanecikler bir iyon ise sonlanma (orantısız ve birleşme) reaksiyonları, aynı yüklü iyonlar arasındaki itme kuvvetleri nedeniyle, gerçekleşemez. Geçiş-metalleri katalizörleri ile yapılan anyonik, katyonik, grup transferi ve koordinasyon veya eklenme (Zeigler-tip) polimerizasyonlarına iyonik-başlatıcılı polimerizasyonlar denir. Çok saflaştırılmış bir sistemde gerçekleştirilen bir iyonik polimerizasyonda gerçek bir sonlanma kademesi

bulunmaz, yine de transfer reaksiyonu olabilir. Sonlanma ve zincir transferinin olmadığı durumda, "yaşayan" bir polimer vardır. Katyonik reaktif merkezlerin olduğu büyüyen zincirler, proton çıkarma ve polimerin ucunda bir çift bağ oluşmasıyla sonlanabilirler. Zincir-büyüme polimerizasyonları, zincir taşıyıcılara etki edebilen safsızlıklara karşı çok hassastır; bu tip safsızlıklar polimer zincirlerine eklenerek polimeri sonlandırır.

Doymamış monomerler çeşitli şekillerde polimerleşebilirler, çünkü monomerin polimere dönüşme ΔG 'si negatiftir. ΔG 'nin negatif olması, her durumdaki reaksiyon koşullarında önemli seviyede bir reaksiyon hızını garanti etmez. Zincir-reaksiyonu polimerizasyonlarında kullanılan radikal, anyonik ve katyonik başlatıcılar rastgele değil, monomere göre seçilir. Başlatıcıların monomere göre farklı davranışları Çizelge 2.1'de gösterilmiştir. Karbon-karbon ve karbon-oksijen çift bağları, zincir polimerizasyonuna uğrayan iki termal bağ tipidir. Endüstriyel yönden C=C monomerlerinin polimerizasyonu C=O monomerlerinden daha önemlidir.

Çizelge 2.1. Çeşitli doymamış monomerlerin zincir-reaksiyonu polimerizasyon tipleri

Monomer	Başlama Tipi: ^(a)	Radikal	Katyonik	Anyonik
etilen		+	-	+
1-dialkil olefinler (α -olefinler)		-	+	-
1,1-alkil-olefinler		-	+	-
1,3-dienler		+	+	+
stiren, α -metil stirenler		+	+	+
halojenli olefinler		+	-	-
vinil esterler RCOOCH=CH ₂		+	-	-
akrilatlar, metakrilatlar		+	-	+
akrilonitril, metakrilonitril		+	-	+
akrilamid, metakrilamid		+	-	+
vinil eterler		-	+	-
N-vinil karbazol		+	+	-
N-vinil prolidinon		+	+	-
aldehitler, ketonlar		-	+	+

^(a) + ve -, yüksek molekül ağırlıklı ürünün oluştuğunu veya oluşmadığını gösterir.

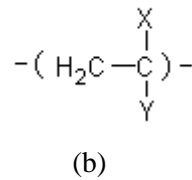
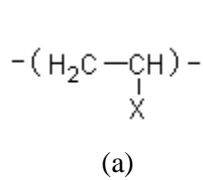
Karbonil grubu radikal başlatıcılarla polimerleşmeye yatkın değildir. Karbonil bağının yüksek polaritede olması bir radikal taneciğin katılmasını engeller. Aldehitler anyonik ve

katyonik başlatıcılarla polimerleşirler. Ketonlar, bazı özel haller dışında, sterik nedenlerle reaktif değildir.

Karbon-karbon çift bağı hem iyonik, hem de radikal başlatıcılarla polimerleşebilir. Çizelge 2.1'de alkil, alkilen, aril, halojenli olefinler, alkoksi, ester, amid, nitril ve heteroksilik sübstitüentli monomerler görülmektedir. α -alkil-etilenler, α,α -dialkilenler ve vinil eterler dışındaki tüm monomerler radikal başlatıcılarla polimerleşebilir. İyonik zincir polimerizasyonları radikal zincir polimerizasyonlarından daha seçicidir. Katyonik başlama monomerleri sınırlıdır. Bunların, alkoksi, alkil, α,α -dialkil, fenil ve vinil gibi elektron itme özelliği olan sübstitüentler içermesi gerekir; böylece oluşan çoğalan karbonyum iyonu kararlı halde tutulur. Anyonik başlama ise sadece çoğalan karbonyum iyonunu CN, COOR, COR, C_6H_5 ve $CH=CH_2$ gibi elektron çekici gruplarla kararlı hale getirilebilecek monomerlerle gerçekleşir. Her iki tip monomer de radikal başlatıcılarla polimerleşebilir, çünkü elektron-çekme ve elektron-itme bir radikal çoğalma merkezini kararlı kılar. Stiren ve konjuge dienler hem radikal hem de iyonik başlatıcılarla polimerleşir, çünkü fenil ve vinil sübstitüentler radikal ve iyonik çoğalma merkezlerini kararlı hale getirirler. Etilen ve α -alkiletilenler, Ziegler-Natta katalizörleri gibi bazı organometalik başlatıcılarla da polimerleşebilirler. α,β -disübstitüe etilenler sterik engellenme nedeniyle hiç bir başlatıcıyla polimerleşemezler, ancak kopolimerleşebilirler [1].

2.1. Monomerler

Serbest-radikal polimerizasyondaki monomerler çoğunlukla monosübstitüe veya asimetrik 1,1-disübstitüe etilenlerdir; $CH_2=CHX$ veya $CH_2=CXY$. Polimerizasyon, serbest-radikalin tekrar tekrar monomer çift bağlarına katılmasıyla ilerler. Böylece:



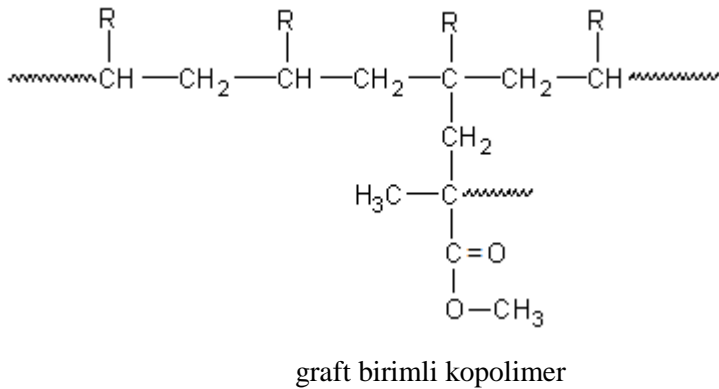
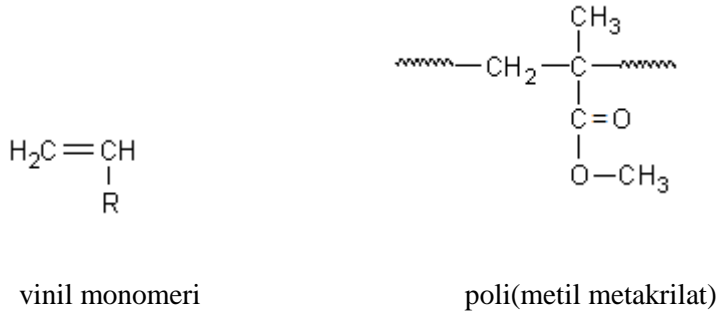
yukarıda (a) ve (b) de görülen birimlerden oluşan karbon atomları zincirleri meydana gelir.

Etilen monomeri yüksek basınç altında radikal mekanizmasıyla polimerleştirilerek alçak yoğunluklu polietilen elde edilir. Fakat bu koşullarda, propen, 1-büten ve izobüten gibi

basit olefinler, yüksek polimerler vermezler. Asetilen serbest radikal polimerizasyonuna karşı hassas değildir. Simetrik disüstitue 1,2-etilenlerden, kural olarak homopolimerler üretilmez. Ancak viniliden flüörür, tetraflüoro etilen ve klorotriflüoro etilen, maleik anhidrid, melamin ve türevleri, viniliden karbonat ve dialkil fumaratlar kurala uymayan monomerlerdir.

Bir olefinik monomerdeki X, Y süstitüentleri, polimerin esas zincirine bağı yan zincirler oluştururlar. Süstitüentlerin yapısı ile ilgili bazı sınırlamalar vardır. Bu gruplar çoğalan radikallerin ve monomerlerin reaktivitesini saptar, dolayısıyla elde edilen polimerlerin özelliklerini etkiler. En basit ifadeyle, süstitüentler çoğalan radikallerle reaksiyon vermemelidir; aksi halde elde edilen polimerlerde, dallanma ve çapraz-bağlanma gibi yapısal bozukluklar oluşur ve kinetik çalışmalarda karışıklıklar doğar.

Süstitüentlerin kendileri de polimer zincirleri olabilir; bunlar polimerizasyondan sonra ana zincirler üzerinde "graftlar (gruplar)" şeklinde yer alır. Bu kavram ilk defa 1958 yılında kabul edildi; orantısız sonlanma ile elde edilen poli(metil metakrilat) zincirlerinin vinil monomerleriyle kopolimerizasyonu sonunda ana polimer zincirlerinde graft birimleri bulunan bir kopolimer elde edildiği gözlemlendi.



Bu oluşumun açıklanması ve geliştirilmesi yirmi yıl kadar sürdü. Poli(metil metakrilat)da görüldüğü gibi, polimerleşebilen bir çift bağ içeren polimer molekülüne "makromer" adı verilmektedir. Makromerler graft kopolimer sentezlerinde önemli gruplardır.

Serbest-radikal polimerizasyonları sıvı fazda, kütle monomerde veya çözeltide yapılmasına göre normal olarak etkilenir. Sanayi üretimlerinde çözelti, süspansiyon veya emülsiyon polimerizasyonlarının bazı avantajları vardır (etkin ısı dağılımı gibi).

Bazı monomerlerin serbest-radikal polimerizasyonu katı halde veya kalıplar üzerinde adsorblattırılarak (veya tabakalaştırılarak) yapılabilir. Birinci halde katı-hal polimerizasyonu, ikincide kalıp polimerizasyonu yöntemi uygulanır.

Çok yönlülüğü ve basitliği nedeniyle serbest-radikal polimerizasyonu, sayısız homo ve kopolimerin üretiminde kullanılmaktadır [1].

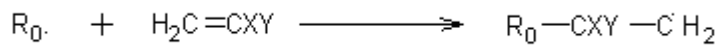
2.2. Reaksiyonlar

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

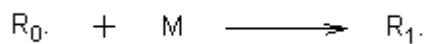
Başlama: Bir başlatıcıdan "birincil radikal" denilen bir serbest radikal (R_0) çıkarılır ve bir monomere eklenir; böylece oluşan monomer bir "aktif merkez", devamlı olarak çoğalabilen bir serbest radikaldir.



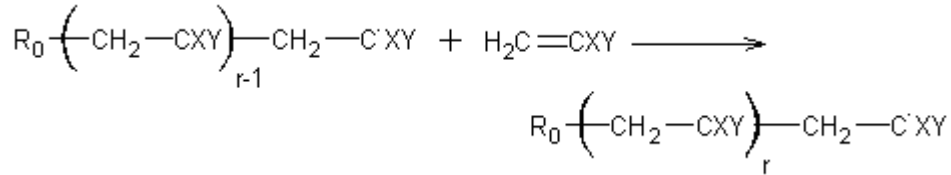
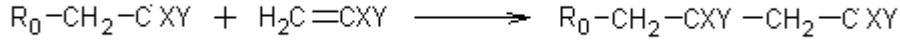
veya birincil radikal monomerin diğer ucuna girebilir:



Çoğalan radikaller R_n ile gösterilecektir; buradaki alt, başlangıç radikali R_0 'a eklenen monomer birimlerinin sayısını gösterir. Buna göre, monomer M ile tanımlandığında (1) ve (2) denklemleri aşağıdaki şekilde basitleşir.

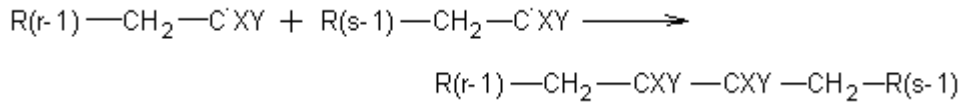


Çoğalma: Çoğalma veya büyüme reaksiyonu monomer moleküllerinin radikal taneciklere hızla katılmasıdır. Olay, yukarıdaki denklemde görüldüğü gibi çoğunlukla baş-kuyruk katılması şeklinde olur.

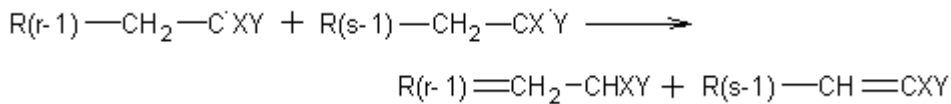


Değişik bağlanmalar da olabilir; nadiren de olsa, baş-baş, kuyruk-baş ve kuyruk-kuyruk şeklinde bağlanmalar yapılabilir.

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.



birleşmeyle sonlanma veya,

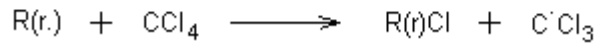


orantısız sonlanma

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 Y veya X 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 (fluor hariç) transfer edilebilirler. Monomere ve karbon tetraklorüre transfer aşağıdaki denklemlerde gösterilmiştir.



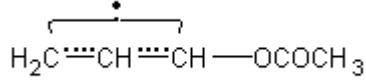
Genel olarak, zincir transferinin tüm polimerizasyon işlemine etkisini, meydana gelen transfer radikalının reaktivitesi belirler. Transfer radikali monomere karşı çok reaktif ise hızla oluşur ve çoğalmaya başlar.



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 "modifer (düzenleyici)" olarak adlandırılırlar. Alkil merkaptanlar, S-H bağı zayıf olduğundan aktif transfercilerdir ve bu amaçla çok kullanılan maddelerdir:

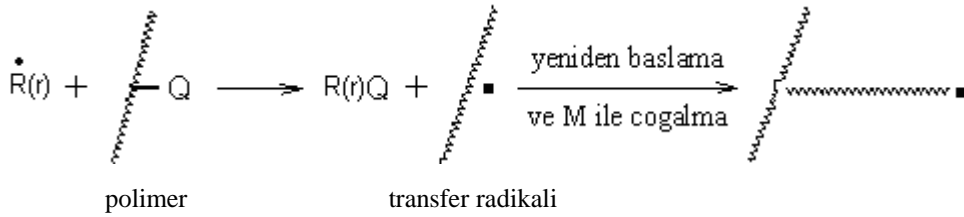


Transfer radikali reaktif değilse, çoğalma için gerekli olan başlama kademesi ya hiç olmaz veya çok yavaştır. Bu durumda transfer maddesi bir geciktirici gibi davranır ve çoğalan radikalleri reaktif olmayan gruplara dönüştürerek polimerizasyon hızını düşürür. Örneğin, alkil asetatın α -H atomu çıkarılarak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

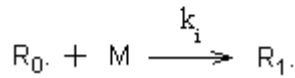
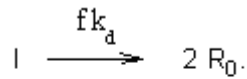
değiştirmez; çünkü her bir transfer işlemi bir molekülü aktiflendirirken büyüyen bir zincirin aktifliğini de yok eder. Sonuç olarak, polimerik ürünün molar kütle sayısı-ortalaması etkilenmez, molar kütle-ağırlık ortalaması artar [1].

2.3. İdeal Polimerizasyon Mekanizması

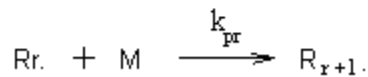
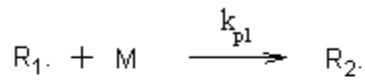
Serbest-radikal polimerizasyonundaki reaksiyon kademelerini kısaltılmış denklemlerle inceleyelim.

Bu denklemlerde 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 sonlanmayı gösterir. M=monomer, S=solvent (veya diğer madde), P_r , r tane monomer birimi içeren ölü bir polimeri tanımlar; f verim faktörüdür [1].

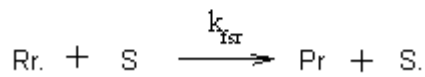
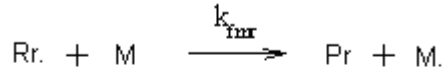
Başlama (initiation):



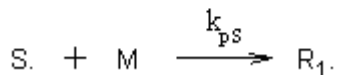
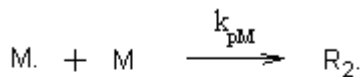
Çoğalma (propagation):



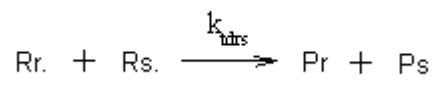
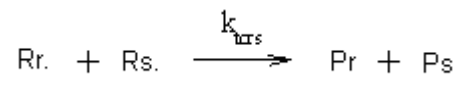
Monomere veya maddeye transfer:



Transfer radikalleri ile tekrar başlama:



Sonlanma (termination):



3. KOPOLİMERİZASYON

İki ya da daha çok monomer birimlerinin bir yüksek polimer içinde bağlanması olayına kopolimerizasyon, böyle bir reaksiyonla elde edilen ürüne ise kopolimer denir. Çeşitli kopolimer moleküllerinde ve hatta bir tek kopolimer molekülünün değişik kısımlarında farklı monomer birimlerinin sayılarının birbirlerine göre hep aynı oranda olması zorunlu değildir. Ancak kopolimerler, iki çeşit homopolimerin bir karışımı değildir ve her kopolimer molekülünde farklı monomer birimleri birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanmışlardır.

Basamaklı polimerizasyon reaksiyonları elde edilen polimerlerin çoğunda, örneğin poli(hekzametilen adipat) veya poli(etilen tereftalat) sentezlerinde, iki farklı monomer kullanılır; elde edilen polimer, zincir boyunca iki farklı yapı gösterir. Zincir reaksiyonu polimerizasyonlarında ise sadece bir monomerin reaksiyona girmesiyle polimer elde edilir; iki monomerin karışımı ile yapılırsa bu birimler kopolimerizasyona uğrar ve bir kopolimer elde edilir.

Polimer kimyasının geniş bir bilim dalı olarak kurulduğu 1950 yıllarından sonra, makromoleküller üzerindeki bilimsel ve endüstriyel ilgi giderek kopolimerizasyon reaksiyonlarına kaymıştır. Bunun çeşitli nedenleri bulunmaktadır. Zincir polimerizasyonlarında monomerlerin, radikallerin, karbonyum iyonlarının ve karbanyonların reaktifliği üzerindeki bilgilerin çoğu kopolimerizasyon reaksiyonlarının incelenmesine dayanır. Özellikle kimyasal yapının reaktivlik üzerindeki etkisini anlamak için monomerlerin kopolimerizasyondaki davranışlarının bilinmesi yararlı olmaktadır.

Kopolimerizasyon teknolojik bakımdan büyük önem taşır. Polimer kimyacı, bu işlemde yararlanarak, istenilen özelliklerdeki bir polimerik ürünü daha geniş bir hareket serbestliği içinde tasarlayıp hazırlayabilir. Çünkü kopolimere giren monomerlerin çeşitleri ile göreceli miktarlarının değiştirilmesi, hemen hemen sınırsız sayıda farklı polimerlerin yapılması olanağını getirmektedir. Kopolimerizasyon işleminin uygulamada getirdiği çeşitlendirmeleri görmek için polistirenin incelenmesi klasik bir örnek olarak bilinmektedir. Polistiren kırılan, darbe direnci düşük, çözücülere dayanıksız bir plastik olup oldukça sınırlı yerlerde kullanılır. Stirenin kopolimerizasyonu ile elde edilen polimerik ürünler ise polistirenin kullanım alanlarını genişletmekte ve bu polimerin bildiğimiz en faydalı maddelerden biri

olmasını sağlamaktadır. Yıllık üretimin 5 milyon ton dolaylarında oluşu bu görüşü açıkça kanıtlar. Stirenin kopolimerleri (ve terpolimerleri) sadece plastik olarak değil, fakat elastomer olarak da kullanılır. Stirenin akrilonitril ile kopolimerizasyonu ile darbe direnci yüksek, çözücülere dayanıklı polimerler elde edilir. Bütadien ile verdiği kopolimerler ise elastomerik özelliklere yok açar. Stirenin akrilonitril ve bütadien ile verdiği terpolimerde ise her üç özellik aynı zamanda geliştirilebilir. Etilen-propilen kopolimerlerinde, ikinci bileşenin miktarını değiştirmekle plastik özelliklerinden elastomer özelliklerine geçen polimerler yapılmıştır.

Organik bileşiklerden polimerik maddelerin yapılması yüz yıl kadar geriye gider. İlk kopolimerler, olefin ve diolefinlerden elde edilen (1911) ve kauçuksu özellikler gösteren maddelerdir. Kopolimerlerin uygulama alanı genişlediği halde kopolimerizasyon kinetiği uzun zaman aydınlatılamadı. 1930'lu yıllarda, monomerlerin kopolimere girmekte çeşitli eğilimler gösterdikleri bulundu.

Zincir-reaksiyonu kopolimerizasyonunun kinetiği önce radikal reaksiyonları için geliştirilmiş olmasına karşın yöntem iyonik sistemlere de doğrudan uygulanabilir [1].

3.1. Kopolimerizasyon Kinetiği

3.1.1. Kopolimer Denklemi

Kopolimerizasyon reaksiyonu mekanizması üzerindeki ilk çalışmalar kuramsal olarak 1936'da Dostal tarafından yapıldı. Bir kopolimerin bileşimi, monomerlerin homopolimerizasyon hızlarından hesaplanamaz. Kopolimerizasyon reaksiyonlarının kinetiğini 1944'de Alfrey, Mayo, Simha, Wall bulmuştur.

Kopolimerizasyon reaksiyonunda, büyümekte olan kopolimer zincirinin kimyasal reaktifliği (bu zincir bir serbest radikal, bir karbonyum iyonu ya da bir karbanyon olabilir) sadece zincirin ucundaki monomer birimine bağlıdır. M_1 ve M_2 monomerlerinin kopolimerizasyonunu ele alalım. Reaksiyon süresince büyümekte olan iki tür radikal bulunacaktır. Bunlardan birinin son birimi M_1 öbürünün ise M_2 olur. Bu zincir radikallerini M_1^* ve M_2^* ile gösterebiliriz. Bu radikallere yeni monomer moleküllerinin katılma hızının sadece radikal zincirinin sonundaki gruba bağlı olduğunu kabul edersek, dört türlü çoğalma reaksiyonu olabileceğini görürüz.

Reaksiyon	Hız
$M_1^* + M_1 \rightarrow M_1^*$	$k_{11} [M_1^*] [M_1]$
$M_1^* + M_2 \rightarrow M_2^*$	$k_{12} [M_1^*] [M_2]$
$M_2^* + M_1 \rightarrow M_1^*$	$k_{21} [M_2^*] [M_1]$
$M_2^* + M_2 \rightarrow M_2^*$	$k_{22} [M_2^*] [M_2]$

Burada k_{11} , son grubu M_1 olan polimerik zincir radikalinin M_1 monomeri ile reaksiyon vererek çoğalma hızı sabitini, k_{12} ise son grubu yine M_1 olan polimerik zincir radikalinin M_2 monomeri ile reaksiyon vererek çoğalma hızı sabitini gösterir.

M_1^* türündeki radikaller yukarıdaki dizide üçüncü reaksiyonla (hız sabiti k_{12}) ve ayrıca başlama reaksiyonu ile oluşur. İkinci reaksiyonla (hız sabiti k_{12}) ve radikal sonlanma reaksiyonları ile yok olur. Kararlı-halde bu tür radikallerin meydana gelme ve yok olma hızları eşit olacaktır. Zincirler uzun ise, başlama ve sonlanma olayları dizideki denklemlere kıyasla önemini yitireceği için, kararlı-hal koşulu,

$$k_{12} [M_2^*] [M_1] = k_{12} [M_1^*] [M_2] \quad (3.1)$$

bağıntısıyla verilebilir. Aynı eşitlik kararlı-hal koşulunun M_2^* radikallerine uygulanmasıyla da elde edilebilir. M_1 ve M_2 monomerlerinin harcanma hızları için,

$$-d [M_1] / dt = k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{21} [M_2^*] [M_1] \quad (3.2)$$

$$-d [M_2] / dt = k_{12} [M_1^*] [M_2] + k_{22} [M_2^*] [M_2] \quad (3.3)$$

yazılabilir. Eş. 3.2 ile Eş. 3.3'ü bölmek ve radikal konsantrasyonlarından birini Eş. 3.1 ile götürmekle,

$$d [M_1] / d [M_2] = [M_1] / [M_2] \times (r_1 [M_1] + [M_2]) / (r_2 [M_2] + [M_1]) \quad (3.4)$$

eşitliği elde edilir. Burada, r_1 ve r_2 monomer reaktivite oranlarını gösterdiğine göre:

$$r_1 = k_{11} / k_{12} \quad \text{ve} \quad r_2 = k_{22} / k_{21} \quad (3.5)$$

Eş. 3.4'e "kopolimerizasyon denklemi ya da kopolimer bileşimi denklemi" denir. Bu eşitliğin çıkartılmasında kararlı-hal koşulundan yararlanılmış olmakla beraber, bu koşula dayanmadan istatistik yöntemlerle de aynı bağıntının elde edilebileceği gösterilmiştir. Kopolimerizasyon eşitliğin sol tarafındaki $d[M_1]/d[M_2]$ terimi, reaksiyona girmemiş bulunan monomerlerin oranı $[M_1]/[M_2]$ olduğunda, meydana gelen polimere giren iki monomerin oranını gösterir. Genel olarak bu iki oranın farklı olmaları kolayca söylenebilir. Bu nedenle polimerizasyonun ilerlemesi ile reaksiyona girmeyen monomerlerin oranı değişir ve sonuç olarak da meydana gelen kopolimerin bileşimi sürekli bir değişme gösterir.

Kopolimerizasyon denklemi konsantrasyonlarla belirtilebileceği gibi mol kesirleri ile de verilebilir. f_1 ve f_2 sıvı fazdaki M_1 ve M_2 monomerlerinin mol kesirlerini, F_1 ve F_2 ise bu monomerlerin kopolimer içindeki mol kesirlerini gösterebilir. Burada,

$$f_1 = 1 - f_2 = [M_1] / ([M_1] + [M_2]) \quad (3.6)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = d [M_1] / (d [M_1] + d [M_2]) \quad (3.7)$$

bağıntıları yazılabilir. Bu bağıntıları Eş. 3.4 ile birleştirerek,

$$F_1 = (r_1 f_1^2 + f_1 f_2) / (r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2) \quad (3.8)$$

eşitliği elde edilir. Bu bağıntıda kopolimer bileşimi, kopolimer içindeki M_1 monomerinin mol kesri cinsinden verilmiş olup Eş. 3.4 ile verilen kopolimerizasyon denkleminden çoğu kez daha kullanışlıdır. Monomer bileşimi $f_1=(1-f_2)$ olduğunda, eğer r_1 ve r_2 monomer reaktivlik oranları bilinirse, bir an için polimere giren maddelerin bileşimi Eş. 3.8'den hesaplanabilir. Kolayca görüleceği gibi, burada da F_1 mol kesri genellikle f_1 'den farklıdır. Bu nedenle polimerizasyonun ilerlemesi ile hem f_1 ve hem de F_1 değişecektir [1].

3.1.2. Monomer Reaktivlik Oranları

Monomer reaktivlik oranlarını tanımlayan r_1 ve r_2 parametreleri, verilen bir radikalın kendi monomerini katma hızı sabitinin öbür monomeri katma hızı sabitine oranını gösterir. Bu nedenle $r_1 > 1$ ise, verilen M_1^* radikalının M_1 monomerini katmayı yeğlediğini, $r_1 < 1$ ise M_2 monomerini katmak istediğini gösterir. Stiren (M_1) ve metil metakrilat (M_2) monomerlerinin karışımından oluşan bir kopolimerizasyon sisteminde 60°C 'de, $r_1=0,52$ ve

$r_2=0,46$ olarak bulunmuştur. Bu halde her bir radikalin öbür monomeri kendi monomerine göre iki kat hızlı katacağı anlaşılır.

Yukarıda verilen Eş. 3.4 ve Eş. 3.8 kopolimerizasyon denklemlerinde başlama ve sonlanma hız sabitleri bulunmadığından, kopolimerin bileşimi toplu reaksiyon hızına ve başlatıcı konsantrasyonuna bağlı kalmaz. Birçok hallerde reaktivlik oranlarının, sistemde bulunan önleyici, zincir transfercisi gibi maddelerden ya da çözücünden etkilenmediği bulunmuştur [1].

3.2. Kopolimerizasyon Çeşitleri

İdeal Kopolimerizasyon: Bir kopolimerizasyon sisteminde, büyümekte olan M_1^* ve M_2^* radikal türlerinin iki monomerden birini veya öbürünü katmak için aynı ilgiyi göstermeleri halinde ideal kopolimerler elde edilir. Kolayca görüleceği gibi, bu durumun gerçekleşmesi için,

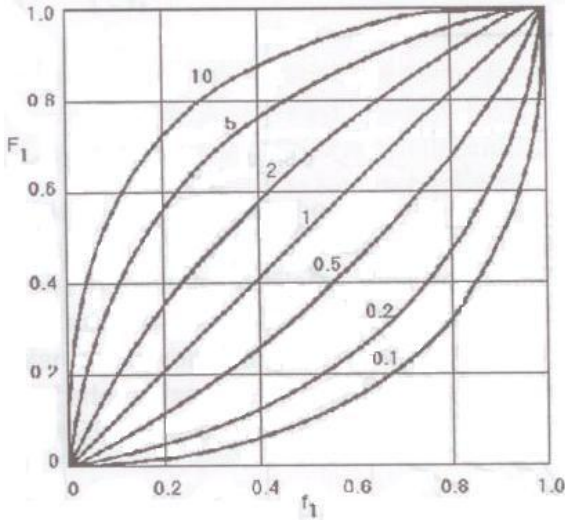
$$k_{11} / k_{12} = k_{21} / k_{22} , \quad r_1 = 1 / r_2 , \quad r_1 r_2 = 1 \quad (3.9)$$

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 olmak üzere rastgele sıralanırlar. İdeal kopolimerizasyonda, Eş. 3.4 ve Eş. 3.8 denklemleri, aşağıdaki bağıntılarına indirgenirler. İyonik kopolimerizasyonların çoğu (anyonik ve katyonik) ideal sistemlerin davranışlarını gösterir.

$$d [M_1] / d [M_2] = r_1 ([M_1] / [M_2]) \quad (3.10)$$

$$F_1 = (r_1 f_1) / (r_1 f_1 + f_2) \quad (3.11)$$

İdeal bir kopolimerizasyonda kopolimer bileşiminin başlangıçtaki monomer karışımının bileşimi ile değişmesi, çeşitli r_1 değerleri için Eş. 3.11'den hesaplanarak Şekil 3.1'de çizilmiştir.



Şekil 3.1. İdeal kopolimerizasyonda ($r_1r_2=1$), çeşitli r değerleri için kopolimerin F_1 bileşiminin (bir an için, mol kesri) monomerin f_1 bileşimi (başlangıçtaki mol kesri) ile değişmesi

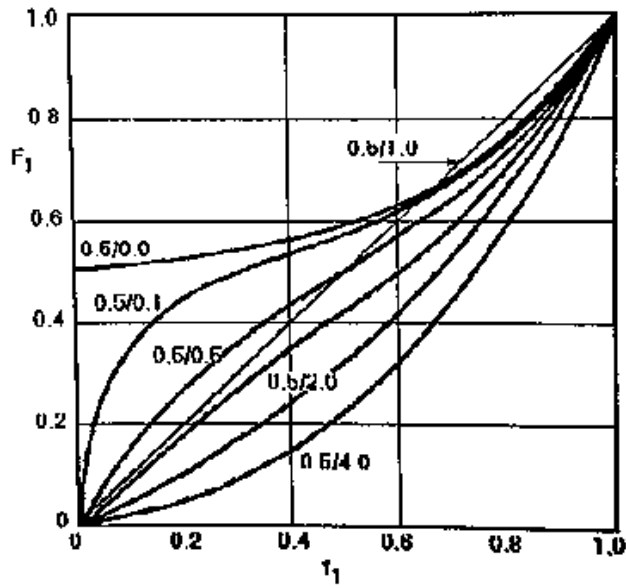
İdeal kopolimerizasyon terimi, Şekil 3.1'deki eğrilerle, ideal sıvıların karışımları için elde edilen buhar-sıvı dengelerini gösteren eğriler arasındaki benzerlikten ötürü kullanılmıştır. Belirli bir monomer karışımı için $r_1 > 1$ olduğunda kopolimer M_1 bakımından daha zengin, $r_1 < 1$ olduğunda ise daha fakirdir. Bu tür kopolimerizasyonda, iki monomerin reaktiflikleri arasındaki fark büyüdükçe, her iki monomerden de önemli miktarda madde içeren kopolimerlerin sentezinin güçleşeceği görülmektedir. İyonik kopolimerizasyon sistemlerinde r_1 ve r_2 değerleri genellikle birbirlerinden çok farklı olduklarından bu tür kopolimerizasyon reaksiyonları uygulamada pek önemli bir yer tutmaz.

Seçenekli (Ardarda, Alternatif) Kopolimerizasyon: Bu halde, büyümekte olan her radikal özellikle öbür monomerle reaksiyon vermek ister: $r_1=r_2=0$ ($r_1r_2=0$) yazılabilir. Monomer moleküllerinin kopolimer zincirine girmesi, başlangıç bileşimine bağlı değildir. Kopolimer içinde monomerler düzgün bir biçimde seçenekli olarak sıralanırlar. Kopolimerizasyon denklemi,

$$d[M_1] / d[M_2] = 1 \quad (3.12)$$

bağıntısına indirgenir ve $F_1=0,5$ değerini alır. Birçok kopolimerizasyonun bu tür ürün verdiği görülmüştür.

Monomer karışımlarının çoğu ideal ve seçenekli kopolimerizasyon arasında değişen bir davranış gösterirler. Bir başka deyişle reaktiflik parametreleri arasındaki bağıntı $0 < r_1 r_2 < 1$ olur. $r_1 r_2$ çarpımını birden sıfıra doğru küçüldükçe seçenekli kopolimer oluşturma eğilimi artar. Şekil 3.2’de ideal-olmayan hallerde çeşitli r_1/r_2 değerleri için hesaplanan kopolimer bileşimleri çizilmiştir. $r_1 r_2$ çarpımının küçülmesi ile seçenekli kopolimerlere yaklaşıldığı ve bunun sonucu olarak da monomer karışımının giderek daha fazlasının her iki bileşeni de içeren kopolimerler verdiği görülür. Birçok önemli kopolimerlerin hazırlanmasında bu eğilimden yararlanılır.



Şekil 3.2. İdeal olmayan kopolimerizasyonda r_1/r_2 değerleri için, kopolimerin F_1 bileşiminin monomerin f_1 bileşimi ile değişmesi

Monomerlerden 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. Stiren ve vinil asetat böyle bir sistem oluşturur.

r_1 ve r_2 parametrelerinin her ikisi de birden küçükse, eğriler $F_1=f_1$ durumunu belirten çizgiyi keser. Kesim noktasında, monomer karışımının veya polimerin bileşimi değişmeksizin polimerizasyon sürüp gider. Böyle bir kopolimerizasyona "azeotropik kopolimerizasyon" denir. Kopolimerizasyon denklemini, $d[M_1]/d[M_2]=[M_1]/[M_2]$ bağıntısı

ile birleştirmekle azeotropik kopolimerizasyon koşulu bulunur. Burada $(f_1)_k$ kritik azeotropik bileşimi gösterir.

$$\begin{aligned} [M_1] / [M_2] &= (1 - r_2) / (1 - r_1) \\ (f_1)_k &= (1 - r_2) / (2 - r_1 - r_2) \end{aligned} \quad (3.13)$$

Blok Kopolimerizasyon: r_1 ve r_2 reaktivlik parametrelerinin her ikisi de birden büyükse ($r_1 r_2 > 1$) bir blok kopolimer oluşması eğilimi belirir. Kopolimer zincirinde herbir monomerden oluşan parçalar birbirlerine bağlanır. Blok kopolimer verme eğilimi sınırlı sayıdaki kopolimerizasyon sistemlerinde gözlenmiş olup koordinasyon katalizörleri ile başlatılan reaksiyonlarla elde edilmiştir. r_1 ve r_2 'nin her ikisi de birden çok büyük değerler alırsa, her iki monomer, aynı zamanda, homopolimerler vererek polimerleşir. Bu aşırı durum sadece iki-üç sistemde gözlenmiştir [1].

3.3. Monomer Reaktivlik Oranlarının Bulunması

Reaktivlik parametrelerinin (r_1 ve r_2) deneysel olarak belirlenmesi için, monomerlerin çeşitli oranlardaki başlangıç karışımları düşük dönüşümlerde (yaklaşık $< 5\%$) kopolimerizasyona uğrattılır. Bu koşullarda elde edilen kopolimer örnekleri analiz edilir. Elementel analiz, reaktif grupların belirlenmesini kapsayan kimyasal analiz, radyoaktif izleme tekniği, fiziksel ölçmeler (bileşenlerden biri stiren ise kırma indisi), ultraviyole, infrared ve nükleer manyetik rezonans gibi spektroskopik yöntemler uygulanır.

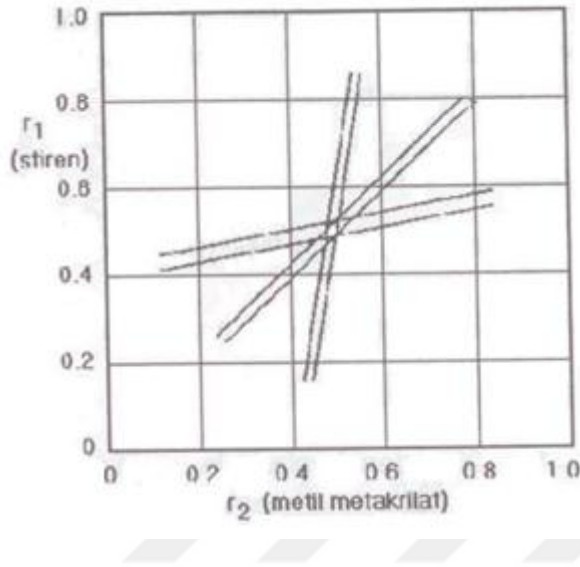
Deneysel verilerden reaktivlik parametrelerinin elde edilmesinde çeşitli yollar izlenebilir:

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 işlemler sağlıklı sonuçların elde edilmesi güçtür.

2. Bir başka yöntem, Eş. 3.4 denkleminin reaktivlik oranlarından biri için çözümlenmesine dayanır:

$$r_2 = ([M_1] / [M_2]) \times [(d [M_2] / d [M_1]) \times (1 + (r_1 [M_1] / [M_2])) - 1] \quad (3.14)$$

Monomer karışımının ve elde edilen kopolimerin deneysel olarak bulunan bileşimleri Eş. 3.14'de yerlerine konulur; r_1 değerleri r_2 'ye karşı çizilir. Belirli bir komonomer karışımı için her deneyden bir doğru elde edilir. Çeşitli monomer karışımları için elde edilen doğruların kesişme noktası r_1 ve r_2 'yi verir (Şekil 3.3). Deneysel hatalar nedeniyle bütün çizgiler aynı noktada kesişmeyebilir. Kesişme bölgesi, deneysel olarak bulunan bileşim verilerinin duyarlılığı üzerinde bilgi sağlar.



Şekil 3.3. Monomer reaktivlik oranlarının kopolimer denkleminin grafik çözümü ile bulunması

3. Eş. 3.8 yeniden düzenlenerek,

$$(f_1(1-2F_1)) / ((1-f_1)F_1) = r_2 + [(f_1^2(F_1-1)) / ((1-f_1)^2 F_1)] r_1 \quad (3.15)$$

yazılabilir. Bu bağıntı, eğimi r_1 ve kesim noktası r_2 olan bir doğrunun denklemdir. Her deney, bu doğru üzerinde bir nokta verir. En küçük kareler işlemi ile r_1 ve r_2 için en uygun değerler elde edilir.

R_1 ve r_2 parametreleri, kopolimer bileşimini dönüşmenin fonksiyonu olarak belirten bağıntıdan hesaplanabilir (Eş. 3.18) [1].

3.4. Kopolimer Bileşimi

Eş. 3.4 ve Eş. 3.8'de verilen kopolimer bileşimi bağıntıları, polimerizasyon süresince herhangi bir anda oluşan polimerin bileşimini bildirirler. Başlangıç bileşimi değişeceği için belirli bir zaman aralığında oluşan kopolimerin bileşimi de değişmektedir. Herhangi bir başlangıç bileşimi için kopolimer analizi %5'ten daha küçük dönüşümler için yapılır. Azeotropik kopolimerizasyon dışındaki bütün kopolimerizasyonlarda başlangıç bileşimi ile kopolimer bileşimi farklıdır. Çünkü monomerlerden biri, kopolimere daha kolay girer.

Komonomerlerin verilen bir başlangıç bileşimi için, kopolimerin bileşimini, dönüşmenin fonksiyonu olarak hesaplamak istersek kopolimer denklemini integre etmek gerekir. Bu amaçla çeşitli yollar denenmiş olmakla beraber en uygun yöntemin Eş. 3.8 denklemini kullanmak olduğu gösterilmiştir. Bir kopolimer karışımında, başlangıçta her iki monomerden toplam olarak M mol bulunduğunu düşünelim. Kopolimerdeki M₁ monomeri daha çok bulunsun (F₁>f₁). Monomerlerden dM mol'ü polimerleşirse, M₁ monomerinin polimerdeki miktarı F₁dM₁, reaksiyona girmemiş karışımdaki miktarı (f₁-df₁)(M-dM) olur. M₁ monomeri için madde dengesi ile,

$$Mf_1 - (M-dM)(f_1-df_1) = F_1dM \quad (3.16)$$

bağıntısı elde edilir. Buradan, küçük olan df₁dM terimini atarak,

$$dM / M = df_1 / (F_1-f_1) \quad (3.17)$$

bulunur. İntegral biçimde,

$$\int_{M_0}^M \frac{dM}{M} = \ln \frac{M}{M_0} = \int_{(f_1)_0}^{f_1} \frac{df_1}{F_1 - f_1} \quad (3.18)$$

yazılabilir. Burada M ve f₁'in başlangıç değerleri M₀ ve (f₁)₀ ile gösterilmiştir.

Bir kopolimer sistemi için r₁ ve r₂ değerleri bilinirse Eş. 3.8'den F₁ değerleri f₁'in fonksiyonu olarak hesaplanabilir. Bu sonuçlar (F₁-f₁) olarak Eş. 3.18'de kullanılarak, grafiksel ve sayısal yöntemlerle Eş. 3.18 denklemini (f₁)₀ ve f₁ sınırları arasında integre edilir. Bu yaklaşımla, monomer karışımında ve kopolimer bileşiminde belirecek

değişmelerin $(1-M/M_0)$ ile tanımlanan yüzde-dönüşme miktarı ile nasıl değiştiği bulunabilir. Sonuçta aşağıdaki eşitlik yazılır.

$$\log M/M_0 = (r_2/1-r_2)\log(f_1/(f_1)_0) + (r_1/1-r_1)\log(f_2/(f_2)_0) + [(1-r_1r_2)/((1-r_1)(1-r_2))]\log((f_1)_0 - \epsilon)/(f_1 - \epsilon), \quad \epsilon = (1-r_2) / (2-r_1 + r_2) \quad (3.19)$$

Bu denklem kullanılarak, kopolimer sisteminde yüzde-dönüşme ile ortaya çıkan değişmeler, uygun bir bilgisayar programı ile doğrudan doğruya bir grafiksel sonuç olarak elde edilebilir [1].

3.5. Kopolimerleşme Eşitliği

Yapılan çalışmalar sonucu kopolimerleşme eşitliği şöyle gösterilmiştir;

$$d[M_1] = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[M_1]^2 + [M_2][M_1]}{r_2[M_1]^2 + [M_2][M_1]} \quad (3.20)$$

Burada $d[M_1]/d[M_2]$; t anında zincire eklenen farklı monomerlerin zincire bağlanma oranı, $r_1 = k_{11}/k_{12}$; $r_2 = k_{22}/k_{21}$ reaktivlik oranıdır.

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

1. Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi
2. Moyo-Lewis (M-L) yöntemi
3. Finemann-Ross (F-R) yöntemi
4. Alfrey-Price (Q-e eşitliği) yöntemi
5. Spektroskopik yöntemi
6. RREVM bilgisayar non-lineer metotları

3.5.1. Kelen–Tüdös (K-T) Yöntemi

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

$$\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \xi - r_2 / \alpha \quad (3.21)$$

Grafik kullanılarak Eş. 3.21’de doğrunun eğimi (r_1+r_2/α) değerini, kayması ise r_2/α değerini verir. Buradan r_1 ve r_2 değerleri bulunur [2].

3.5.2. Fineman–Ross (F-R) Yöntemi

K–T yönteminde kullanıldığı gibi G ve H değerleri hesaplanır. G ve H bağıntısı; $G=Hr_1-r_2$ şeklindedir.

G–H doğrusunun eğimi r_1 değerini, kayması ise r_2 değerini verir [3].

4. POLİMERLERİN TERMAL ANALİZLERİ

4.1. Polimerlerin Isıl (Termal) Analizleri

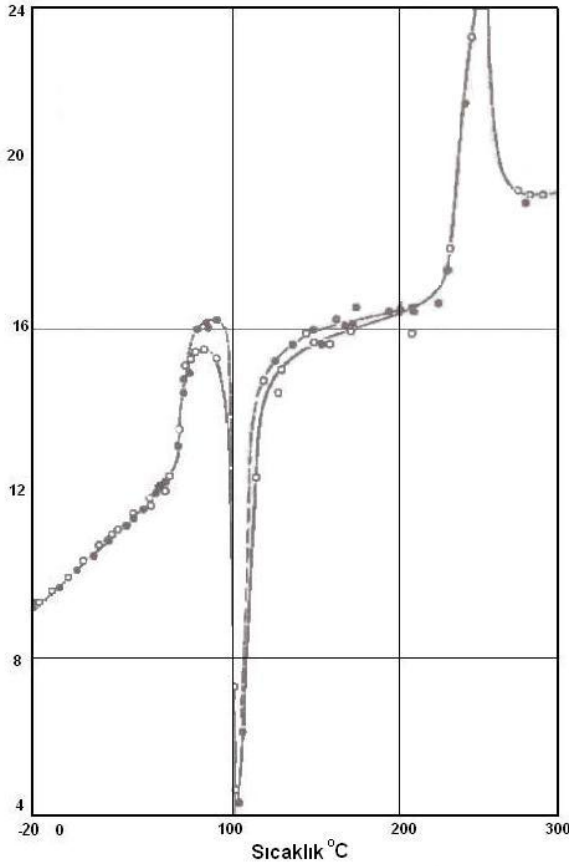
Polimerlerin ısıl analizleri, basit cihazların hızla geliştirilmesiyle çok çalışılan bir konu olmuştur. Kalorimetrik ve diferansiyal termal analizlerin yanında, termogravimetrik, termomekanik, elektriksel termal ve akışkan gaz analizleri de uygulanmaktadır. Bu yöntemlerle ısıtma, tavlama, kristallenme sırasındaki entalpi değişikliklerinden başka, sistemin ısıya karşı tepkileri de incelenebilmektedir [1].

4.1.1. Diferansiyal Scanning (Taramalı) Kalorimetre (DSC)

Deneysel Yöntemler: Öz (spesifik) ısı veya geçiş entalpilerinin ölçülmesinde kullanılan büyük ve pahalı adyabatik kalorimetrelerinin yerini, artık çok az miktarlardaki örneklerle çalışabilen diferansiyal scanning kalorimetreler (DSC) almıştır. DSC’de, önceden belirlenen bir zaman-sıcaklık programını gerçekleştirmek için örnek ve referans tutucuların sıcaklıklarını kontrol eden bir ortalama-sıcaklık devresi bulunur. Bu sıcaklık bir X-Y kaydedicinin bir ekseninde kaydedilir. Aynı zamanda bir sıcaklık-fark devresi ile örnek ve referansın sıcaklıkları kıyaslanarak her bir tutucudaki ısıtıcıların gücü, sıcaklıklar aynı olacak şekilde ayarlanır. Örnekte bir ısıl geçiş olduğunda iki ısıtıcının gücü, aynı sıcaklıkları verecek şekilde düzenleneceğinden güçler arasındaki farkla orantılı bir sinyal oluşur; bu sinyal, kaydedicinin ikinci eksenine kaydedilir. Elde edilen eğrinin altındaki alan geçiş ısısının bir ölçüsüdür.

DSC, iyi bir adyabatik kalorimetreden daha az doğru bir cihazdır; hassasiyeti %1-2 dir (diğerinin %0,1); ancak, bu doğruluk sınırı pek çok uygulama için yeterlidir [1].

Polimerlere Uygulama: Isıtılan amorf poli(etilen tereftalat) örneklerinin adyabatik kalorimetre ile elde edilen öz ısı-sıcaklık eğrileri Şekil 4.1’de verilmiştir. Düşük sıcaklıklarda her eğri sıcaklıkla doğrusal bir yükselme gösterir ve camsı geçişte, 60-80°C’de, daha hızlı bir sıçrama yapar. Bu geçişin üstünde moleküler zincir hareketlerinin başlamasıyla kristallenme meydana gelir ve öz ısı eğrisi hızla düşer. Daha yüksek sıcaklıklarda, 220-270°C’de, kristaller erir ve öz ısı eğrisi de yükselir.



Şekil 4.1. Amorf poli(etilen tereftalat)ın ısıtıldığında artan sıcaklık-özısı eğrileri

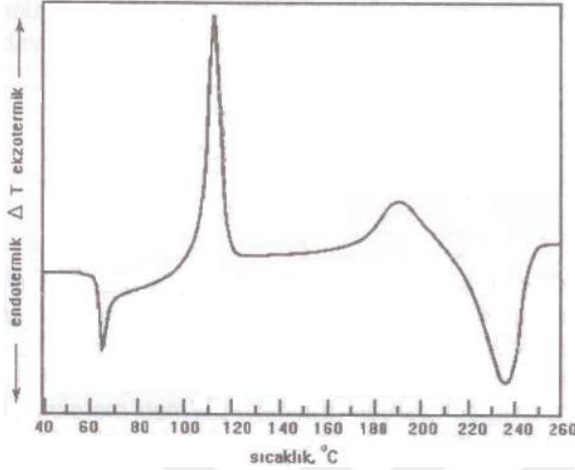
4.1.2. Diferensiyel Termal Analiz (DTA)

Deneysel Yöntemler: Diferensiyel termal analizde (DTA), örnek ve inert referans madde, çalışılan sıcaklık aralığında herhangi bir ısıl geçişe uğramaz ve aynı hızla ısıtılırlar. Örnek ve referansın sıcaklıkları arasındaki fark ölçülür ve örnek sıcaklığının fonksiyonu olarak grafiğe alınır. Sıcaklık farkı sadece, örnekteki ekzotermik veya endotermik olaylar nedeniyle ısı çıkışı veya tutulmasından veya örneğin ısı kapasitesinin aniden değişmesiyle sonlanabilir. Sıcaklık farkı ısı kapasitesi ile orantılı olduğundan, elde edilen ısılar öz ısı eğrilerine benzer, fakat ters dönmüş şekillerdedir. Çünkü ısı çıkışı yukarı doğru, ısı tutulması ise aşağı doğru pikler verir.

Polimerlere Uygulaması: Şekil 4.2’de görülen poli(etilen tereftalat)ın diferensiyel termal analiz eğrisi tipik bir DTA sonucudur. Şekildeki düşük kristalin erime aralığı polimerdeki safsızlıklardan ileri gelir [1].

4.1.3. Termogravimetrik Analizler (TGA)

Termogravimetrik analizlerde, örneğin sıcaklığın etkisiyle uğradığı ağırlık kayıplarını ölçen hassas bir terazi kullanılır.



Şekil 4.2. Amorf poli(etilen tereftalat)ın diferensiyel termal analiz eğrisi

Tipik uygulamalar; ısıl kararlılık ve bozunma sıcaklığının saptanması, kondensasyon polimerlerindeki safsızlıkların tayini, kopolimerlerdeki dizi dağılımları ve bileşimin belirlenmesi, dolgulu polimerlerin bileşimlerinin saptanmasıdır [1].

4.1.4. Termomekanik Analizler (TMA)

Termomekanik analiz, sıcaklığın değişmesiyle bir polimer sisteminde oluşan mekanik tepkileri ölçer. Tipik ölçümler dilatometre, penetrasyon, burma modülleri ve gerilme-gevşeme davranışlarıdır [1].

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Pazhanisamy ve arkadaşları; serbest radikal başlatıcı olarak azobisisobütironitril (AIBN) kullanarak α -metilstiren ve N-sikloheksilakrilamidin kopolimerizasyonunu $60\pm 1^\circ\text{C}$ 'de toluen içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Komonomerlerin çözücü içerisindeki toplam konsantrasyonu $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ 'dir. Kopolimerler $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi ile karakterize edilmiştir ve kopolimer bileşimleri $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından belirlenmiştir. Reaktivite oranları Fineman-Ross yöntemi ile $r_1=0,08\pm 0,01$ ve $r_2=2,45\pm 0,08$ olarak bulunmuştur [4].

Urzua ve arkadaşları; 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 sentezlemişlerdir ve karakterize etmişlerdir. Kopolimer bileşimi, elde edilen kopolimerlerdeki azot içeriğinden element analizi ile belirlenmiştir. Farklı kopolimerlerin monomer reaktivite oranları r_1 ve r_2 , Fineman-Ross (F-R) ve Kelen-Tüdös (K-T) gibi doğrusal yöntemler kullanılarak ve reaktivite oranları hata değişkenleri modeline (RREVM) göre doğrusal olmayan bir yöntem ile hesaplanmıştır. Belirlenen r_1 ve r_2 için aralarında oldukça uyumlu uygulamalar bulunmuştur. Stirene bağlı N-1-alkilitakonamik asitlerin reaktivitelerinde farklılıklar bulunmuştur. Yani etil ve propilin kendisiyle olan türevi; bütilin, heksilin, oktilin ve dekilin kendileriyle olan türevlerinden daha az aktiftir. Bazı küçük blok dizilişe karşı eğilimli kopolimerler bulunmuştur [5].

Gatica ve arkadaşları; farklı kimyasal yapıları komonomerler ile vinil trimetil silanın kopolimerizasyon yöntemi hakkında bilgi edinmek amacıyla, farklı bileşimlerde vinil trimetil silan ve metil metakrilat içeren kopolimerler sentezlemişlerdir 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 (MRR), klasik lineer bağlantı yöntemleri kullanılarak ve ayrıca önceki yöntemlerden elde edilen r_1 ve r_2 değerlerinden başlanarak, nonlinear minimizasyon algoritmasına dayanan bir bilgisayar programı aracılığıyla tahmin edilmiştir [6].

Thamizharasi ve arkadaşları; metil metakrilat (MMA) ile 4-nitrofenil metakrilatın (NPMA) serbest radikal kopolimerizasyonunu, NPMA ve MMA'nın farklı mol oranlarında 2-bütanon içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen kopolimerler spektral çalışmalar ile karakterize edilmiştir. Kopolimerlerin molekül ağırlıkları, jel geçirgenlik kromatografisi ile belirlenmiştir ve hem sayıca ortalama (M_n) hem de ağırlıkça ortalama (M_w) molekül ağırlıkları sırasıyla $1,7-1,9 \times 10^4$ ve $3,2-3,6 \times 10^4$ aralığında belirlenmiştir. Kopolimer bileşimi $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi tekniği ile belirlenmiştir. Kopolimerdeki monomerlerin reaktivite oranları; Fineman-Ross, Kelen-Tudos ve genişletilmiş Kelen-Tudos yöntemleriyle hesaplanmıştır. Bu değerlerin sonucu birbirine oldukça yakındır (0,73-0,80) ve bu değerlerden kopolimer zincirindeki monomerlerin rastgele düzenlendiği görülmüştür. Bu sistemlerin termal özellikleri, tüm kopolimerlerin $175^\circ\text{C} - 535^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında bozunmaya uğradığını kaydeden TG ve DSC ölçümleri ile incelenmiştir [7].

Vijayaraghavan ve Reddy; farklı kopolimer bileşimlerine sahip 4-klorofenil akrilat (CPA) ve glisidil metakrilat (GMA) kopolimerlerini, başlatıcı olarak benzoil peroksiti kullanarak $70 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de 1,4-dioksan içerisinde sentezlemişlerdir. $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi kullanılarak kopolimerlerdeki iki monomerin bileşimi, aromatik ve alifatik proton piklerinin integral değerleri karşılaştırılarak hesaplanmıştır. Reaktivite oranları (ortalama olarak $r_1=0,03 \pm 0,04$ ve $r_2=2,27 \pm 0,55$) Fineman-Ross, Kelen-Tudos ve genişletilmiş Kelen-Tudos yöntemleriyle hesaplanmıştır. Kopolimerler $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. Jel geçirgenlik kromatografisi, homopolimerlerin ve kopolimerlerin M_w , M_n ve M_w/M_n tahmini için kullanılmıştır. Termal analiz sonuçları, 50°C 'de kopolimer (CPA-GMA) (49:51) (345°C)'ın poli(CPA) (417°C)'dan daha az kararlı olduğunu göstermiştir. 49:51 oranındaki kopolimerler, kloroform içinde dietanolamin ile kurutularak yapıştırıcılar yapmak için seçilmiştir. Kurutulmuş reçineler, 50°C ve 90°C 'de deri-deri yapıştırma işlemi üzerinde adezyon özellikleri için test edilmiştir. 90°C 'de kurutulan reçinenin 1,1 N/mm maksimum soyulma mukavemeti sergilediği bulunmuştur, iyi bir yapıştırıcı davranışı gösterdiği açığa çıkmıştır [8].

Balaji ve arkadaşları; 2-N-ftalimido-2-metil propan-1-ol'ü, 2-amino-2-metil propan-1-ol ile dimetil formamid içerisinde çözülmüş katılaştırılmış ftalik anhidrit tarafından hazırlamışlardır. 2-N-ftalimido-2-metil propil metakrilat monomeri, trietilamin varlığında metakriloil klorür ile etil asetat içerisinde çözülmüş 2-N-ftalimido-2-metil propan-1-ol

tepkimesi sonucunda sentezlemiştir. 70°C’de radikal başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılarak etil asetat çözeltilisinde 2-N-ftalimido-2-metil propil metakrilat ve metil metakrilatın farklı oranlardaki bileşiminin homopolimer ve kopolimerlerini sentezlemek üzere serbest radikal polimerizasyon tekniği kullanılmıştır. Polimerlerin karakterizasyonu için IR ve ¹H-NMR spektroskopi yöntemleri kullanılmıştır. Kopolimerlerin bileşimi, ¹H-NMR analizi ile belirlenmiştir. Komonomerlerin reaktivite oranları, Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös yöntemlerine göre değerlendirilmiştir. Polimerlerin termal analizi, TGA-DTG yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin molekül ağırlıklarını (M_w ve M_n) ve polidispersite indeksini belirlemek için jel geçirgenlik kromatografisi kullanılmıştır. Homopolimer ve kopolimerlerin çözünürlükleri ve intrinsik viskoziteleri tespit edilmiştir [9].

Selvamalar ve arkadaşları; metil metakrilat (MMA) ile 4-benziloksikarbonilfenilin (BCPM) kopolimerlerini, 70±1°C’de serbest radikal başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO) kullanarak metil etil keton (MEK) içindeki monomerlerin farklı besleme oranlarından sentezlemişlerdir. Kopolimerler FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopi teknikleri ile karakterize edilmiştir. Polimerlerin molekül ağırlıkları (M_w ve M_n) ve polidispersite indeksleri jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak belirlenmiştir. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), diferansiyel taramalı kalorimetre ile belirlenmiştir ve kopolimerdeki MMA içeriğinin artması ile T_g değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Açık havada gerçekleştirilen polimerlerin termogravimetrik analizi, kopolimerdeki BCPM artışı ile kopolimerlerin kararlılığının arttığını göstermiştir. Polimerlerin çözünürlüğü, çeşitli polar ve apolar çözücüler içinde test edilmiştir. Monomer reaktivite oranları Fineman-Ross (r₁=1,4671; r₂=0,4367), Kelen-Tüdös (r₁=1,5338; r₂=0,5333), genişletilmiş Kelen-Tüdös (r₁=1,5543; r₂=0,5160) gibi lineer yöntemlerin uygulamalarıyla ve bir bilgisayar programı kullanılarak nonlinear hata değişkenleri modeli (EVM) yöntemi, RREVM (r₁=1,3944; r₂=0,4943) ile belirlenmiştir [10].

Vijayanand ve arkadaşları; 3,5-dimetilfenil metakrilat akrilik monomerini, trietilamin varlığında metakrioloil klorürün etil metil keton (EMK) içerisinde çözülmüş 3,5-dimetilfenol ile tepkimesi sonucunda sentezlemişlerdir. 3,5-dimetilfenil metakrilat ve metil metakrilatın altı farklı besleme bileşimleri alınarak kopolimerler, 70±1°C’de başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılarak EMK çözeltilisinde sentezlenmiştir. Kopolimerler FT-

IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{12}\text{C-NMR}$ spektroskopi teknikleri ile karakterize edilmiştir. Polimerlerin çözünürlükleri, çeşitli polar ve apolar çözücüler içinde test edilmiştir. Kopolimer bileşimi, Perkin-Elmer C-H elementel analizörü ile belirlenmiştir. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları, diferansiyel taramalı kalorimetre ile belirlenmiştir. Polimerlerin termogravimetrik analizleri hava atmosferinde yapılmıştır. Kopolimer bileşimleri, $^1\text{H-NMR}$ spektrumları kullanılarak belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları Fineman-Ross, Kelen-Tüdös, genişletilmiş Kelen-Tüdös gibi lineer yöntemlerin uygulamalarıyla ve bir bilgisayar programı kullanılarak nonlinear hata değişkenleri modeli yöntemi (RREVM) ile belirlenmiştir [11].

Vijayanand ve arkadaşları; yeni bir monomer olan 3,5-dimetoksifenil metakrilatı (DMOPM), 3,5-dimetoksifenol ile metakriloil klorürden sentezlemişlerdir. DMOPM ile metil metakrilatın (MMA) kopolimerizasyonu, $70\pm 1^\circ\text{C}$ 'de başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO) kullanılarak serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile etil metil keton (EMK) içerisinde yapılmıştır. Poli(DMOPM-ko-MMA) kopolimerleri $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ile karakterize edilmiştir ve kopolimer bileşimleri $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisiyle belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları Fineman-Ross, Kelen-Tudos ve genişletilmiş Kelen-Tudos yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Çeşitli polar ve apolar çözücülerde çözünürlük testleri yapılmıştır. Kopolimerlerin molekül ağırlığı ve polidispersite indeksleri, jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak belirlenmiştir. TGA ve DSC analizleriyle, polimerlerin termal özellikleri çalışılmıştır [12].

Erbil ve arkadaşları; N-izopropilakrilamid (NIPAAm) ile itakonik asitin (IA) kopolimerlerini, başlatıcı olarak α,α' -azobisisobütironitril (AIBN) ile 50°C 'de 1,4-dioksan içerisinde serbest radikal çözelti polimerizasyonunu kullanarak sentezlemişlerdir. Kopolimerlerin yapıları fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektroskopi tekniği ile doğrulanmıştır. Kopolimer bileşimleri, asit-baz titrasyon eğrilerindeki dönüm noktalarından kondüktometrik ve potansiyometrik yöntemlerle ve sırasıyla NIPAAm (ikincil amitlerin C=O gerilme hareketi için 1620 cm^{-1}) ve IA (C=O gerilme hareketi için 1704 cm^{-1}) birimleri için FTIR spektroskopisi aracılığıyla kaydedilen analitik absorpsiyon bantları ile belirlenmiştir. IA(F_1)-NIPAAm(F_2) çiftinin monomer reaktivite oranları; Finemann-Ross, ters Finemann-Ross, Kelen-Tüdös ve genişletilmiş Kelen-Tüdös grafiksel yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Monomer reaktivite oranlarını hesaplama

yöntemleri ve kopolimer bileşimlerini belirleme yöntemlerine bağlı olarak dönüşüm yüzdesi değerlerinin r_1 için 0,40-0,60 ve r_2 için 1,20-1,90 arasında değiştiği belirlenmiştir. Her durumda sırasıyla $r_1 r_2 < 1$ ve $r_1 < r_2$, kopolimerdeki NIPAAm birimlerinin başlangıç monomer oranlarından yüksek miktarda olduğu ve son kopolimerlerdeki monomerlerin rastgele dağıldığı tespit edilmiştir [13].

Vijayanand ve arkadaşları; yeni geliştirilen metakrilik monomer 4-nitro-3-metilfenil metakrilatı (NMPM), katalizör olarak trietilamin kullanılan ortamda metakriloil klorür ile etil metil keton (EMK) içerisinde çözünmüş 4-nitro-3-metilfenolün reaksiyonu ile sentezlemişlerdir. Farklı bileşimlerde glisidil metakrilat ile NMPM içeren homopolimer ve kopolimerler, $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de EMK çözeltisi içerisinde serbest radikal başlatıcı olarak benzoil peroksitin kullanıldığı serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Homopolimer ve kopolimerler; FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopi teknikleriyle karakterize edilmiştir. Çözünürlük testleri, çeşitli polar ve apolar çözücüler içinde yapılmıştır. Kopolimerlerin molekül ağırlığı ve polidispersite indeksleri jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak belirlenmiştir. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığının, NMPM içeriğinin artışı ile arttığı gözlenmiştir. Hava atmosferinde yapılan polimerin termogravimetrik analizi, NMPM içeriği ile kopolimerin ısıl kararlılığının arttığını göstermiştir. Kopolimer bileşimleri, $^1\text{H-NMR}$ spektrumları kullanılarak belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları Fineman-Ross ($r_1=1,862$, $r_2=0,881$), Kelen-Tudos ($r_1=1,712$, $r_2=0,893$) ve genişletilmiş Kelen-Tudos ($r_1=1,889$, $r_2=0,884$) yöntemleri gibi lineer yöntemlerin uygulamalarıyla belirlenmiştir [14].

Ydens ve arkadaşları; 2-hidroksietil metakrilata (HEMA) bağlı metil metakrilatın (MMA) aşırısının kopolimerizasyonunu, hem geleneksel hem de kontrollü Ni-aracılıklı radikal polimerizasyonlarına göre 80°C 'de toluen içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Reaktivite oranları, MMA için Jaacks yöntemi ve HEMA ($r_{\text{MMA}}=0,62 \pm 0,04$; $r_{\text{HEMA}}=2,03 \pm 0,74$) için entegre dönüşüm denklemi kullanılarak kopolimerleşme kinetiklerinden elde edilmiştir. HEMA yerine poli(etilen glikol) α -metil eter, w-metakrilat (PEGMA, $M_n=475 \text{ g.mol}^{-1}$) kullanılarak reaktivite oranları da belirlenmiştir ($r_{\text{MMA}}=0,75 \pm 0,07$; $r_{\text{PEGMA}} \sim 1,33$). Her iki fonksiyonalteli komonomerler, hidrofilik (makro) monomerlerden oluşan kıllar ile heterojen şişe-fırçası kopolimer yapılarının tercih edilen oluşumunu gösteren MMA'dan çok daha hızlı bir şekilde tükendiği belirlenmiştir. Nikel-aracılıklı canlı radikal

polimerizasyonu için reaktivite oranları, geleneksel serbest radikal kopolimerizasyonu ile elde edilenlerle karşılaştırılmıştır. Fonksiyonel monomerler ve katalizör ($\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$) arasındaki etkileşimler, $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile gözlenmiştir [15].

Driva ve arkadaşları; iki farklı molekül ağırlığı olan (300 g/mol (OEGMA_{300}) ve 1100 g/mol (OEGMA_{1100})) oligo(etilen glikol) metil eter metakrilatlar ile 2-vinilpiridin (VP) istatistiksel kopolimerlerini, serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlamışlardır. Fineman-Ross, ters Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös grafiksel yöntemleri kullanılarak monomerlerin bu iki takım için reaktivite oranları tahmin edilmiştir. Kopolimerlerin istatistiksel parametreleri, iki değerli olan bir atomdan oluşan monomer dizisi fraksiyonları ve ortalama sıra uzunluğu hesaplanarak elde edilmiştir. Kopolimer yapısındaki oligo(etilen glikol) grubunun uzunluğunun etkisi tartışılmıştır. OEGMA_{300} ile VP kopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri ölçülmüştür ve bu T_g değerlerinin tahminin sağlayan çeşitli teorik denklemlerin çerçevesinde incelenmiştir. Metakrilat dizilerinin kristallliği ve PVP dizilerine dayandırılan camsı geçiş sıcaklıkları nedeniyle OEGMA_{1100} ile VP'in kopolimerleri, karakteristik erime eğrileri göstermiştir [16].

Rajendrakumar ve Dhamodharan; heterosiklik bir monomer olan tetrahidrofurfuril metakrilatı (THFMA), CuX/PMDETA/EBiB sistemini kullanarak Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (AT ATRP) ile polimerleştirmişlerdir. THFMA'nın tamamının çok hızlı polimerizasyona uğradığı bulunmuştur. Hedeflenen $\text{DP}>200$ için, $(\text{CH}_2)_{n,\text{wag}}$ (IR spektroskopisi) piklerinde gösterildiği gibi çapraz-bağlamada yığın polimerizasyonu ile sonuçlandığı belirlenmiştir. MMA ile THFMA'nın Atom Transfer Radikal Kopolimerizasyonu (ATRCp) yapılmıştır ve $^1\text{H-NMR}$ ile kopolimer bileşimi belirlenmiştir. Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös yöntemleriyle reaktivite oranları belirlenmiştir. ATRP için belirlenen reaktivite oranlarının, geleneksel serbest radikal polimerizasyonu (CFRP) ile belirlenen literatür değerlerinden önemli ölçüde farklı olduğu bulunmuştur. Bu reaktivite oranlarındaki farklılığın, tetrahidrofurfuril grubunun oksijen atomu ile bakır katalitik sistemin koordinasyonu nedeniyle olabileceği söylenmiştir [17].

Chikhaoui-Grioune, Benaboura ve Jerome; N-vinilftalimidin (NVPh), başlatıcı olarak 2,2'-azo-bis-izobütironitril aracılığıyla 60°C 'de p-metilstiren (PMS), p-metoksistiren (PMOS) ve p-klorostiren (PCIS) ile kopolimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Kopolimer bileşimi, N-vinilftalimid ve p-metilstiren komonomer çifti olduğu durumlarda element analizi ile

belirlenmiştir; diğer iki kopolimerin analizi için proton nükleer manyetik rezonans kullanılmıştır. Her bir komonomer çifti için reaktivite oranları, klasik Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös lineer yöntemleriyle tahmin edilmiştir. Bu veriler; N-vinilftalimidin her durumda daha az aktif olduğunu ve üçüncü poli(N-vinilftalimid-ko-p-metoksistiren) kopolimerindeki alternatifin aksine, poli(N-vinilftalimid-ko-p-metilstiren) ve poli(N-vinilftalimid-ko-p-klorostiren) kopolimerlerinin rastgele komonomer dağılımına sahip olduğunu göstermiştir. Reaktivite oranlarında gözlenen farklılığın, komonomer ünitelerinden ve ana radikallerin yapısından ileri geldiği söylenmiştir. Kopolimerlerin ve model homopolimerlerin termal özellikleri, diferansiyel taramalı kalorimetri ve termogravimetrik analiz ile incelenmiştir [18].

Vijayaraghavan ve MacFarlane; çeşitli bileşimlerde hidrokinon (HQ) ile daha iyi bir pozisyona getirilen stiren ve metil metakrilatın yük transfer kopolimerizasyonunu (CP), ilk defa hidrofobik iyonik sıvı içerisinde elde etmişlerdir. 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 CT polimerizasyonu ile karşılaştırılmıştır. Sty-MMA'nın reaktivite oranları, kopolimerizasyonunun alternatifine ve kopolimerdeki daha yüksek stiren içeriğini üretmeye yönelik eğiliminin olduğunu göstermiştir. r_1 ve r_2 'nin tersinin sayısal değerleri, her iki monomer radikalının de farklı bir çapraz yayılma eğiliminde olduğunu göstermiştir [19].

Devasia ve arkadaşları; dimetilformamid (DMF) içerisindeki akrilonitrilin (AN) kopolimerizasyonunu, itakonik asit (IA) komonomerinin varlığı ile yavaşlatmışlardır. Trietilamin (TEA) ilavesi, ilerleyen IA'nın gelişmiş konsantrasyonlarda negatif katalizör engelini aşılmasına yardımcı olmuştur. Monomer reaktivite oranları, TEA varlığından pratikte etkilenmeyen genel monomer reaktivitelerinin ortaya çıkardığı son ve sondan bir önceki modellerin her ikisiyle de belirlenmiştir. AN'de sonlandırılmış radikaller için sondan bir önceki birim etkisi, TEA varlığında geliştirilmiştir. Yüksek TEA konsantrasyonlarının, saf DMF içerisindeki duruma göre AN-radikaline karşı AN ve IA'nın reaktifliğini geri kazanmasına yardımcı olduğu sonucuna varılmıştır. Düzenli olarak IA'nın DMF'deki tüm konsantrasyon düzeninde polimerizasyon hızı yavaşlarken, DMF/TEA sistemindeki yüksek IA konsantrasyonunda hız artmıştır. TEA içerisinde zenginleştirilmiş

çözücü olarak belirli bir IA konsantrasyonu için polimerizasyon hızı azalmıştır. TEA varlığında sentezlenen kopolimerler, halka kapanması reaksiyonundaki –COOH grubunun katalitik etkisini kısmen kamufle eden IA ile tuz oluşumu nedeniyle polimerdeki TEA'nın birleşmesine bağlanan daha yüksek halka kapanma sıcaklığı ve dolayısıyla daha düşük karbonlaşma çökeltisi ortaya çıkmıştır. ¹³C-NMR çalışmaları, polimer zincirindeki TEA moleküllerinin birleşmesini doğrulamıştır [20].

Paris ve arkadaşları; alil metakrilat (AMA) ve glisidil metakrilata (GMA) dayanan çift-fonksiyonlu istatikselsel kopolimerleri, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yoluyla sentezlemişlerdir. Polimerleşme reaksiyonları, başlatıcı olarak etil 2-boromoizobütirat (EBriB) ve katalizör olarak da N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriaminin (PMDETA) kullanıldığı 50°C'deki düşük sıcaklıkta difenil eter çözeltilinde yapılmıştır. Kopolimerizasyonun farklı yönleri, mesela çapraz bağ yoğunluğu ve jel fraksiyonu gibi kinetik davranışı incelenmiştir. Çözelti fraksiyonlarıyla sentezlenen kopolimerler, boyut eleme kromatografisi (SEC) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Reaktivite oranları, genişletilmiş Kelen-Tüdös yöntemi kullanılarak ve ¹H-NMR ile belirlenen kopolimer bileşiminden hesaplanmıştır. 0,82±0,04 ve 1,22±0,03 değerleri, sırasıyla AMA ve GMA için elde edilmiştir. Başlangıçtaki farklı monomer mol kesirleri için çevrilme derecesinin bir fonksiyonu olarak kopolimer bileşimi, Mayo-Lewis uç modelinden (MLTM) hesaplanan teorik değerler ile kabul edilmiştir [21].

Pardal ve arkadaşları; 2-merkaptetanol varlığında 3-(trimetoksisilil) propil metakrilatın (TMSPMA) telomerizasyonunu, akrilonitril içerisinde 80°C'de incelemişlerdir. Telojen etkin maddesi olarak 2-merkaptetanol ile TMSPMA'nın verimi ve transfer sabiti (C_T) belirlenmiştir. Buna ek olarak, çeşitli PFDA içeriği kullanılarak perflorodesilakrilat (PFDA) ile TMSPMA'nın kotelomerizasyonu, trimetoksisilil ve perfloro asılı zincirler taşıyan istatikselsel kopolimer-tipi ana zincirler ile α-hidroksi oligomerler elde etmek için incelenmiştir. %10 mol PFDA'a kadar faz ayrımı oluşmamıştır. Bu bileşimde, kopolimerdeki monomer birimlerinin istatikselsel bir dağılıma eğilim gösteren r_{TMSPMA} ve r_{PFDA} reaktivite oranları hesaplanmıştır [22].

Gibon ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada; N-bağlı iyonik AMPS (2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) ve non-iyonik HEAm (2-hidroksietilakrilamid) monomerlerinin serbest-radikal kopolimerizasyonunu göstermişlerdir. Benzer şekilde polimerleşebilen

fonksiyonallikleri taşımaya rağmen suda HEAm, serbest-radikal ilavesine karşı AMPS'den daha reaktiftir. Karışık bir sulu çözücü içeren tuz (0,5 M LiNO₃, ağırlıkça %50) ve etanol (ağırlıkça %50) içerisinde sülfonik ve hidroksi fonksiyonalliklerin rastgele dağılımı ile hazırlanabilen kopolimerlerin reaktivite oranları $r_{AMPS}=0,53$ ve $r_{HEAm}=1,06$ olarak bulunmuştur [23].

Brar ve Goyal; stiren (S) ve glisidil metakrilat (GMA) kopolimerlerini, farklı koşullar altında atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile sentezlemişlerdir. Kütle polimerizasyonu için başlatıcıların, ligandların, çözücülerin ve sıcaklığın doğrusal birinci dereceden kinetiklere ve polidispersite indeksine (PDI) olan etkileri araştırılmıştır. Başlatıcı olarak etil 2-brom izobütirat (EBiB) ve katalizör olarak da N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamin (PMDETA)/CuBr kullanılarak elde edilen düşük molekül ağırlığı dağılımları (PDI) ve dönüşüme karşı doğrusal artan molekül ağırlığı arasında birinci dereceden kinetikler gözlenmiştir. Farklı bileşimlerle beraber kopolimerler, monomerlerin farklı beslemeli oranları kullanılarak sentezlenmiştir. Kopolimerlerin bileşimi, ¹H-NMR spektrumlarından hesaplanmıştır. Monomer reaktivite oranları, genetik algoritma yöntemi kullanılarak Mayo-Lewis denklemi yardımıyla elde edilmiştir. Glisidil metakrilat ve stiren monomerleri için reaktivite oranlarının değerleri sırasıyla; $r_G=0,73$ ve $r_S=0,42$ şeklinde bulunmuştur [24].

Mormann ve Ferbitz çalışmalarında; tert-bütül metakrilat (1) ve itakonik anhidritin (2) serbest radikal kopolimerizasyonunu incelemişler ve reaktivite oranlarını $r_1=0,272\pm 0,08$ ve $r_2=0,301\pm 0,09$ olarak elde etmişlerdir. Endotermik pik sıcaklığının ve tert-bütül esterinin cis-ayrılma entalpisinin, kopolimerdeki anhidrit içeriği ile doğrusal bir ilişki gösterdiği bulunmuştur. Metanol ile anhidritin alkolizasyonu monometil itakonatin tam oluşumuyla sonuçlanmıştır, halbuki N,N-dimetil-aminopiridin katalizörlüğündeki izopropil ile reaksiyonunun daha düşük dönüşümde sonlandığı gözlenmiştir. Anhidrit reformasyonunun, monometil ester için 120°C'de ve monoizopropil itakonate durumunda 100°C civarında gerçekleştiği bulunmuştur. Bu durumun, örneğin camsı geçiş sıcaklıkları ve kontrollü polimer analog reaksiyonu ile çözünürlük gibi polimer özelliklerini belirlemede imkan sağladığı sonucuna varılmıştır [25].

Shah ve arkadaşları; metil metakrilat (MMA) ve N-vinilkaprolaktam (VCL) kopolimerik nanopartiküllerini, sodyum dodesil sülfat (SDS) içeren yağlı su mikroemülsiyon içerisinde

redoks başlatıcısı olarak hidrojen peroksit ve L-askorbik asit kullanarak serbest radikal polimerizasyonu aracılığıyla hazırlamışlardır. Kopolimer, FTIR ve jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile karakterize edilmiştir ve kopolimer bileşimi, ¹H-NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Reaktivite oranı, lineer en küçük kareler ve non-lineer en küçük kareler yöntemleriyle belirlenmiştir. Kopolimer latekslerinin morfolojisi ve tanecik boyutu dağılımı, transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) ve dinamik ışık saçılması (DLS) aracılığıyla belirlenmiştir. Kopolimerler, boyutu 50 nm'den daha az olan küresel görüntüsü ve lateksler nedeniyle 6 aydan fazla süreyle dayanıklıdır. Sentezlenmiş kopolimerler için UV-vis spektrometresi ile ölçülen faz geçiş sıcaklığı, biyosensörler ve hedeflenen ilaç dağıtım sistemi içindeki potansiyel kullanımına işaret etmektedir. Nanopartiküllerin sitotoksitesisi, B16F10 melanom (tümör) hücre çizgilerinde MTT analizi ile belirlenmiştir. Hücre canlılığı verileri, kopolimerik nanopartiküllerin IC₅₀ değerlerinin 0,01-0,1 mg/mL aralığında olduğunu göstermiştir [26].

Eberhardt ve arkadaşları; pentaflorofenil akrilatı ve pentaflorofenil metakrilatı, termal başlatıcı olarak AIBN kullanarak 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. Her iki poli(aktif ester) yeteri kadar alifatik birincil ve ikincil aminler ile reaksiyona girmiştir, ancak düşük dönüşüm sadece aromatik aminlerin olması durumunda bulunmuştur. Poli(pentaflorofenilakrilat), baz katalizörlüğünde alkolün bir eşdeğeri ile muamele edildiğinde yalnızca %30 dönüşümlere ulaşılmıştır. FT-IR çalışmalarıyla zaman içinde çözülen polimerleşme reaksiyonlarının hız sabitleri belirlenmiştir [27].

Kyeremateng ve arkadaşları; poli[(2,2-dimetil-1,3-dioksolan-4-il) metil metakrilat][poli(solketal metakrilat) (PSMA)] polimerini, serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. 2,3-dihidroksipropil metakrilat (DHPMA) ile SMA'nın rastgele kopolimerleri, molekülün tam ayrışmasıyla poli(2,3-dihidroksipropil metakrilat)'a (PDHPMA) neden olduğu için asetal grubunun kısmi hidrolizi ile sentezlenmiştir. Kopolimer bileşimi ¹H-NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir. OH titreşim bantlarının kayması ile ölçülen hidrojen bağının farklı derecesi ile rastgele kopolimerlerin sentezinin

olduğu FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir. Rastgele kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, Fox denklemindeki pozitif bir sapmadan dolayı artan DHPMA içeriği ile doğrusal olarak arttığı incelenmiştir. Hem homopolimerlerin hem de bunların rastgele kopolimerlerinin termal bozunması üzerinde çalışılmıştır. Sonuç olarak, PDHPMA ve kopolimerlerin suda çözünme davranışı, polimer zincirlerinin 15-62 nm boyut aralığında kümeler oluşturmaya güçlü bir eğilim gösterdiği dinamik ışık saçılması ile incelenmiştir. Kümeler içindeki etkileşimlerin türünün ve boyutunun kesinlikle kopolimer bileşimine bağlı olduğu sonucu çıkarılmıştır [28].

Brown ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada; mono-hidroksi ve mono-metoksi gruplu oligo(etilen glikol) metakrilatların (sırasıyla, HOEGMA ve MeOEGMA) atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yolu ile ve kontrollü polimerizasyon yolu ile polimerleşme fonksiyonallikleri ve düzlemsel yüzey özellikleri incelenmiştir. Bu polimerizasyonlar için; başlatıcı yapısı, başlatıcı yoğunluğu, sıcaklık ve monomer oranlarının etkileri incelenmiştir. Üretilen fira polimer yapılarının, doğal koşullarda saf protein adsorpsiyonuna yatkın temel inorganik substratlara karşı koyan taşıyıcı protein bulunduran yapılara sahip oldukları gözlenmiştir [29].

O'Leary ve Paul bu çalışmalarında; poli(n-alkil akrilat) kopolimer reaktivite oranlarını, çeşitli yan-zincir uzunluklarında (6 ile 22 arasında) değişen n-alkil akrilat monomerleri için belirlemişlerdir. İki grup kopolimer, %0-100 mol arasında değişen %25 mol aralıklarındaki monomer karışımlarından oluşmuştur. Her bir kopolimer sistemindeki monomerlerin belirlenen reaktivite oranlarına karşı düşük dönüşümlü kopolimerler ve homopolimerler üzerinde ¹³C-NMR alışmaları yapılmıştır. Burada incelenen tüm monomerler için reaktivite oranlarının yaklaşık olarak birbirine eşit olduğu tespit edilmiştir. Kopolimerlerin fiziksel özellikleri, düşük dönüşümlü polimerlerin erime noktası, birleşme ısısı ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak geçirgenliği de dahil olmak üzere, polimerizasyon sırasında herhangi bir bileşimin oluşturduğu kayma nedeniyle dönüşümün bu özelliklerden bağımsız olduğunu göstermek için %100 dönüşümde oluşan kopolimerlerle karşılaştırılmıştır [30].

Abdollahi ve Sharifpour; başlatıcı olarak benzoil peroksitin (BPO) kullanıldığı benzen-d₆ çözeltilisinde vinil asetat (VA) ve metil akrilatın (MA) serbest radikal kopolimerizasyon reaksiyonunu, on-line ¹H-NMR kinetik deneyleri ile 60°C'de çalışmışlardır. Komonomer

karışımındaki bileşim kaymalarının, reaksiyonun ilerlemesiyle önemli olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla VA/MA sisteminin monomer reaktivite oranları, orta tam monomer dönüşümlerine göre farklı reaksiyon zaman aralıklarında kopolimer bileşimleri ve komonomer karışımı sonrasında elektronik işlem yoluyla sadece bir örnekten toplanan verilere göre hesaplanabilmiştir. Sonuçlar, bu sistem için bildirilen literatür verileri ile uyum içerisindedir. Burada sunulan yeni bir işlem ile hesaplanan monomer reaktivite oranlarının doğruluğunu gösteren reaksiyonun bir fonksiyonu olarak komonomer karışımı bileşimlerindeki teorik ve deneysel değişiklikler arasında iyi bir uyum geliştiği gözlenmiştir [31].

Touchal ve arkadaşları; saf polivinilpirolidon (PVP) ile karşılaştırıldığında film özelliğini ve polar çözeltilere karşı dayanıklılığını arttırmak amacıyla, amonyum grupları ile oldukça büyük PVP sıraları birleştiren suda çözünür kopolimerler elde etmişlerdir. 3-(dimetilamino)propil-metakrilamit (DMA) ve 3-(metakrilamido)propil trimetilamonyum metilsülfat (TMA) ile 1-vinil-2-pirolidonun (NVP) serbest radikal kopolimerizasyonu, suda çözünür bir başlatıcı olarak 4,4'-azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) kullanılarak 68°C'de suda incelenmiştir. Düşük dönüşüm düzeylerinde (<%10) elde edilen kopolimer örnekleri, bu özel kopolimerler için kantitatif olarak elde edilememiştir. Dolayısıyla, orta dereceli dönüşümlerde elde edilen deneysel verilerden uygun reaktivite oranlarını belirlemek için, dönüşüm ile kopolimer bileşimindeki değişim için hesaplanan bir sayısal integrasyon modeli tercih edilmiştir. Reaktivite oranları (TMA-NVP sistemi: $r_{TMA}=4,47$, $r_{NVP}=0,038$, DMA-NVP sistemi: $r_{DMA}=5,67$, $r_{NVP}=0,37$), metakrilamit monomerlerinin öncelikle birleşmesinin kuvvetli olduğunu kanıtlamıştır. Daha sonra reaktivite oranları, kopolimer sıra dağılımlarını tahmin etmek için kullanılmıştır. Oldukça büyük NVP sıralarının, orta dereceli dönüşümlerde düşük TMA veya DMA başlangıç içerikleri ile elde edilebileceği gösterilmiştir. Dahası, bu kopolimerler kolaylıkla polar çözücülere dayanıklı ve ısı kütleme ile hemen çapraz bağlanabilen filmler meydana getirmiştir [32].

Zhou ve arkadaşları; C ve B grubu arasındaki reaktivitelerin farkını dikkate alarak, A_2 ve CB_2 monomerlerinin kondensasyonundan oluşan çeşitli yapısal birimlerin ve monomerlerin değişimini kinetik mekanizma ile araştırmışlardır. Eğer C ve B gruplarının reaktivite oranı 200 ise, hesaplanan sonuçları teorik olarak açıklayan bir önceki çalışmalarda gözlenen deneysel veriler oldukça iyi sonuçlar vermiştir. A_2+CB_2 tipi

polimerizasyon için jelleşme kritik dönüşümü, reaktivite oranına bağlıdır. Düşük oran, daha önceki jelleşmede ortaya çıkmaktadır. A_2+B_3 tip polimerizasyon ile karşılaştırıldığında A_2+CB_2 tip polimerizasyon için jelleşmenin kaybolması, C grubunun B'ninkinden daha yüksek reaktiviteye sahip olmasına bağlıdır. Dallanma derecesinin analitik ifadesi de elde edilebilmektedir. Eğer C grubunun reaktivitesi B grubundan daha yüksek ve yerdeğiştirme etkisi ihmal edilirse, elde edilen hiperdallanmış polimerler için dallanma derecesinin değeri B gruplarının dönüşüm değerine eşittir ve 1'den 3/2'ye kadar değişen monomerlerin besleme oranları ile birlikte 0,5 sınırını aşabilir [33].

Lateulade ve arkadaşları; N-vinilkarbazol (A)/p-bromostiren (B) kopolimerlerini radikal kopolimerizasyon ile hazırlamışlardır. Bir refraktometre ve UV-vis spektrofotometre ile donatılmış boyut eleme kromatografisinin (SEC); kopolimerizasyonları takip eden ve monomer dönüşümlerini, kopolimer bileşimlerini, ortalama molekül ağırlıklarını, zamana bağlı polidispersite indekslerini belirleyen çok uygun bir teknik olduğu bulunmuştur. Monomer reaktivite oranları r_A (N-vinilkarbazol) ve r_B (p-bromostiren), Finemann-Ross (FR), ters Finemann-Ross (IFR), Kelen-Tüdös (KT) ve uygun eğri grafik yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Dört yöntem iyi bir uyum içindeydi ve kopolimer yapısında B'nin dahil edilmesi için bir tercihe neden olan r_A (0,55) ve r_B (12,3) için çok farklı değerlere yol açmıştır. Sonuçta, bu sonuçlar ile kopolimerin mikroyapısı üzerine başlangıç besleme etkisi tahmin edilmiştir [34].

Semsarzadeh ve Abdollahi; stiren (St) ve metil metakrilatın (MMA) atom transfer radikal yığın kopolimerizasyonunu, 90°C 'de makrobaşlatıcı olarak triklorometil-sonlanmış poli(vinil asetat) telomeri ve katalizör sistemi olarak da CuCl/PMDETA varlığında gerçekleştirmişlerdir. Gravimetrik olarak izlenen toplam monomer dönüşümü ve orta derecedeki yüksek dönüşümde toplanmış ortalama kopolimer bileşimi, $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile belirlenmiştir. St ve MMA'nın reaktivite oranları; St ve MMA'nın geleneksel serbest radikal kopolimerizasyonu için literatür bilgileriyle iyi bir uyum içinde olan sırasıyla $r_{St}=0,605\pm0,058$, $r_{MMA}=0,429\pm0,042$ olan Kelen-Tüdös (KT) ve $r_{St}=0,602\pm0,043$, $r_{MMA}=0,430\pm0,032$ olan Mao-Huglin (MH) yöntemleriyle hesaplanmıştır. %95 ortak güven sınırı, tahmin edilen reaktivite oranlarının doğruluğunu değerlendirmek için kullanılmıştır. Sonuçlar, orta derecedeki yüksek dönüşümdeki kopolimer bileşimi kullanıldığında ATRP gibi kontrollü/canlı radikal polimerizasyon sisteminde elde edilen

reaktivite oranlarının daha güvenilir olduğunu göstermiştir. Orta dereceli yüksek dönüşümdeki kopolimer bileşimiyle hesaplanan reaktivite oranlarının doğruluğunu gösteren toplam monomer dönüşümünün bir fonksiyonu olarak kopolimerdeki ve komonomer karışımındaki sapmalar, teorik ve deneysel bileşim arasında iyi bir uyum göstermiştir. Kopolimerdeki anlık kopolimer bileşim eğrisi ve komonomerlerin sayıca-ortalama sıra uzunluğu, kopolimerizasyon sisteminin bir rastgele kopolimer oluşturmaya meyilli olduğunu göstermiştir [35].

Larraz ve arkadaşları bu çalışmalarında; akrilik asit ile birlikte radikal kopolimerizasyon reaksiyonunda Triton X-100 (MT)'den türetilen ampifilik karakter ile yeni bir metakrilik makromonomerinin reaktivitesinin tahmini ile uğraşmışlardır. Makromonomerin reaktivite oranını tahmin etmek için iki yöntem tarif edilmiştir. Birincisi, komonomerlerden birinin çok fazla aşırı miktarı ile sistemler için de geçerli Jaacks denkleminin kullanımını içerir ve $r_{AA}=0,31$ sonucuna yol açmaktadır. İkinci yöntem, makromonomerin kimyasal yapısını üreten düşük molekül ağırlıklı bir model monomeri kullanılmıştır. Mayo ve Lewis tarafından öne sürülen terminal modelin açıkladığı kopolimerizasyon denkleminin entegre bir formuna MTm-AA sisteminin deneysel verilerinin bir doğrusal olmayan bağlantıdan reaktivite oranı değerleri $r_{MTm}=2,5$ ve $r_{AA}=0,30$ olarak verilmiştir. Metakrilik çift bağ reaktivitesinin, iki tahminden elde edilen sonuçlara göre poli(oksietilen oksit) zincir uzunluğu tarafından etkilenmediği gösterilmiştir. Yerinde monomer tüketimini izlemek için dolayısıyla her iki yaklaşımda da kopolimerizasyon reaksiyonu sürecini takip etmek için kantitatif $^1\text{H-NMR}$ analizi kullanılmıştır [36].

Kavaklı ve arkadaşları; N,N'-dipropiyonitril akrilamid (DPAAm) monomerini, akrilolil klorür ile 3,3'-iminodipropiyonitrilin reaksiyonuyla sentezlemişlerdir. Bu monomer, 70°C 'de etanol çözeltisi içerisinde başlatıcı olarak AIBN'in kullanıldığı ve elde edilen %77'lik bir dönüşüm ile polimerleştirilmiştir. Polimer, her bir monomer biriminde iki asılı amidoksim grubu içeren yeni bir polimer verecek şekilde hidroksilamin ile reaksiyona girmiştir. Nitril gruplarının amidoksim grubuna dönüşümü, FT-IR spektroskopisi ile takip edilmiştir. Poli(DPAAm) ve amidoksimlenen poli(DPAAm)'nin yapısı, amidoksimlemeyi daha fazla doğrulayan proton nükleer manyetik rezonans ($^1\text{H-NMR}$) ile karakterize edilmiştir [37].

Patel ve arkadaşları; 2,4-diklorofenil metakrilat (2,4-DMA) monomerine dayalı metakrilatı, etanol içerisinde metakriloil klorür ile 2,4-diklorofenolün (2,4-DP) reaksiyonundan sentezlemişlerdir. Serbest radikalle başlatılan metil akrilat (MA) ile 2,4-DMA'nın kopolimerizasyonu, 70°C'de toluen çözeltisi içerisinde başlatıcı olarak 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN) kullanıldığı farklı monomer besleme oranları ile gerçekleştirilmiştir. 2,4-DMA monomeri, FT-IR ve ¹H-NMR spektral çalışmalarıyla karakterize edilmiştir. Kopolimerler IR-spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. UV spektrumları ile belirlenen kopolimer bileşimi, Finemann-Ross ve Kelen-Tudos lineerizasyon yöntemlerini kullanan reaktivite oranlarının belirlenmesine yol açmıştır. Polimerlerin molekül ağırlıklarının (M_w ve M_n) ve polidispersite indeksinin belirlenmesinde, Jel Geçirgenlik Kromatografisi kullanılmıştır. Polimerlerin termogravimetrik analizi, kopolimerlerdeki 2,4-DMA'nın mol kesrinin artmasıyla kopolimerlerin termal kararlılığının arttığını ortaya çıkarmıştır. Hazırlanan homo ve kopolimerler; bakterilere, mantarlara ve mayalara karşı antimikrobiyal etkinlikleri nedeniyle test edilmiştir [38].

Vijayanand ve arkadaşları; yeni metakrilik monomer olan 3,5-dimetoksifenil metakrilat (DMOPM), katalizör olarak trietilamin varlığında metakriloil klorür ile etil metil keton (EMK) içerisinde çözülmüş 3,5-dimetoksifenolün reaksiyonundan sentezlemişlerdir. Glisidil metakrilat (GMA) ile DMOPM'nin homopolimer ve kopolimerleri, serbest radikal başlatıcı olarak benzoil peroksitin kullanıldığı 70±1°C'de EMK çözeltisi içerisinde serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Kopolimerizasyon davranışı, beslemede 0,15-0,9 arasında değişen DMOPM'nin mol kesirleri ile geniş bir bileşim aralığında çalışılmıştır. Homopolimer ve kopolimerler; FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopi teknikleriyle karakterize edilmiştir. Çözünürlüğü, çeşitli polar ve apolar çözücülerde test edilmiştir. Polimerlerin molekül ağırlığı ve polidispersite indeksleri, jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak belirlenmiştir. Camısı geçiş sıcaklığı DMOPM içeriğindeki artış ile artmıştır. Polimerlerin termogravimetrik analizi, kopolimerin termal kararlılığının DMOPM içeriği ile arttığını göstermiştir. Kopolimer bileşimi, ¹H-NMR spektrumları kullanılarak belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları; Fineman-Ross ($r_1=0,520$, $r_2=2,521$), Kelen-Tudos ($r_1=0,629$, $r_2=2,554$) ve genişletilmiş Kelen-Tudos ($r_1=0,600$, $r_2=2,502$) yöntemleri gibi lineer yöntemlerin uygulamalarıyla belirlenmiştir [39].

Selvamalar ve arkadaşları; yeni fonksiyonel metakrilik monomer olan 4-benziloksikarbonilfenil metakrilatı (BCPM), trietilamin varlığında metakrilol klorür ile etil metil keton (EMK) içerisinde çözünmüş benzil-4-hidroksibenzoat'ın reaksiyonu ile sentezlemişlerdir. BCPM ve glisidil metakrilatın (GMA) farklı ilerleme bileşimlerinden, başlatıcı olarak benzoil peroksitin kullanıldığı $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de EMK çözeltisinde serbest radikal polimerizasyonu ile kopolimerler sentezlenmiştir. Kopolimerler FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik teknikleriyle karakterize edilmiştir. Polimerlerin polidispersite indeksleri, disproporsiyonlaşma ile zincir sonlanması için güçlü bir eğilim gösteren jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak belirlenmiştir. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığının, kopolimerde BCPM'in mol kesrindeki artış ile arttığı bulunmuştur. Hava atmosferinde yapılan kopolimerlerin termogravimetrik analizi, kopolimerde BCPM içeriğindeki artış ile termal kararlılığın arttığını ortaya çıkarmıştır. Polimerlerin çözünürlüğü, çeşitli polar ve apolar çözücülerde test edilmiştir. Kopolimer bileşimleri, $^1\text{H-NMR}$ spektrumları kullanılarak belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları; Fineman-Ross, Kelen-Tüdös, genişletilmiş Kelen-Tüdös ve bir bilgisayar programı RREVM kullanılarak doğrusal olmayan bir sabit hata modeli yöntemi gibi lineer yöntemlerin uygulamalarıyla belirlenmiştir. Poli(BCPM-ko-GMA)'a dayalı yapıştırıcılar deri üzerine uygulanmak için hazırlanmıştır ve bunların 50 ve 70°C 'de soyulma gücü belirlenmiştir [40].

Neugebauer yaptığı bu çalışmada; poli(etilen oksit) (PEO) yan zincirleri ile aşı kopolimerleri, metakrilat grubuyla fonksiyonlandırılan PEO makromonomeri ile N,N'-dimetil akrilamin (DMAA) atom transfer radikal kopolimerizasyonu (ATRP) ile hazırlanmıştır. Reaksiyonlar, 70°C ile 30°C 'de organik çözücülerde CuBr/HMTETA veya CuCl/Me₆TREN katalizör/ligant komplekslerinin varlığında alkil halojenürler tarafından başlatılmıştır. 1,1-1,4 aralığındaki molekül ağırlığı dağılımı ve omurgada 100'e kadar tekrarlanan birimleri oluşturan polimerizasyon derecesi ile iyi tanımlanmış aşı kopolimerler elde edilmiştir. PEO metakrilatın reaktivite oranı, anlık eğimi ile verimli DMAA kopolimerlerine göre daha yüksektir. Kristal özellikleri oluşturan PEO'nin ($n_{\text{EO}}=23$) uzun zincire sahip makromonomerinin başlangıcı iken, kısa PEO zincirleri ($n_{\text{EO}}=5$) ile DMAA/PEO kopolimerleri için amorf yapı gözlenmiştir [41].

Jerca ve arkadaşları; poli(oksazolin) ve poli(oksazolin-ko-metil metakrilat)'larda bir yan zincire azo-parçası bağlayarak yeni polimerik yapılar sentezlemişlerdir. Polimer benzeri dönüşüm için, oksazolin halkasına karboksil grubunun ilavesiyle yüksek halka açılma etkisinin avantajı görülmüştür. Komonomerlerin besleme oranı, 70°C'de asetonitrilde metil metakrilat ile 2-izopropenil-2-oksazolinin bir istatistiksel kopolimerizasyon eğilimi ortaya koyarken; bir integral yöntemi kullanan kinetik işlem, ürünlerin bileşimini kontrol etmeye olanak sağlamıştır. Elementel analiz ve ¹H-NMR spektroskopisi, yan zincir kopolimerleri ve her iki yüzey için neredeyse aynı bileşim verisi sağlamaktadır. UV spektroskopisi, oksazolin halkasına 4-(4-hidroksi-3,5-dimetilfenilazo) benzoik asitin kantitatif katılmasıyla sürdürülmüştür. Değiştirilmemiş kopolimerler 371°C'ye kadar, renkli olanları ise 302°C'ye kadar iyi bir termal kararlılık göstermiştir. Camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla yüzeyler için 141,5-177,5°C ve modifiye edilmiş kopolimerler için 153,8-200,9°C arasında değişmektedir. Ön incelemeler, azo-parçaları taşıyan tüm kopolimerler için floresans özelliği taşıdığını göstermiştir [42].

Nanjundan ve arkadaşları; metakrilik monomer olan 4-benzoilfenil metakrilatı (BPM), trietilamin varlığında metakrilolil klorür ile metil etil keton (MEK) içerisinde çözünmüş 4-hidroksi benzofenonun reaksiyonuyla sentezlemişlerdir. Glisidil metakrilat ile BPM'in homopolimer ve çeşitli kopolimerleri, başlatıcı olarak benzoil peroksitin kullanıldığı 70±1°C'de MEK çözeltisi içerisinde serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Homopolimer ve kopolimerler; FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopi teknikleriyle karakterize edilmiştir. Jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak belirlenen kopolimerlerin molekül ağırlığı (M_w ve M_n) ve polidispersite indeksleri, beslemede GMA'nın mol kesri yüksek olduğunda radikal rekombinasyonu ile zincir sonlanmasının baskın olduğu gözlenmiştir. Kopolimerin camsı geçiş sıcaklığının, BPM içeriğindeki artış ile arttığı gözlenmiştir. Kopolimerlerin termal kararlılığının, BPM içeriğindeki artış ile arttığı gözlenmiştir. Kopolimer bileşimi ¹H-NMR spektrumları kullanılarak belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları; Fineman-Ross ($r_1=1,490$; $r_2=0,824$), Kelen-Tudos ($r_1=1,411$; $r_2=0,712$), genişletilmiş Kelen-Tudos ($r_1=1,437$; $r_2=0,707$) gibi lineer yöntemlerin uygulamalarıyla ve bunun yanı sıra bir bilgisayar programı RREVM ($r_1=1,364$; $r_2=0,69$) kullanılan doğrusal olmayan bir sabit hata modeli (EVM) yöntemiyle belirlenmiştir. GMA içeriği %56, %41 ve %28 olan kopolimerler, kloroformda dietanolamin ile kürlenerek yapıştırıcılar yapmak için seçilmiştir. İşlenen reçineler, 50°C ve 90°C'de deri-deri bağı

üzerinde yapışma özellikleri için test edilmiştir. 50°C'de işlendiğinde iyi bir yapıştırıcı davranışı sergileyen reçinenin, sırasıyla 0,73, 0,58 ve 0,30 N/mm maksimum soyulma gücü gösterdiği bulunmuştur [43].

Taghizadeh ve arkadaşları; N-vinilpirolidon (VP) ve vinil asetatın (VA) berrak sulu çözeltisi biçimindeki homojen kopolimerlerini, başlatıcı olarak 2,2'-azobisisobütironitril kullanarak izopropanol çözeltisinde serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlamışlardır. Kopolimerler FTIR, ¹H-NMR ve element analizi çalışmalarıyla karakterize edilmiştir. Monomerlerin reaktivite oranları; yüksek dönüşümlerdeki genişletilmiş Kelen-Tudos yöntemiyle, ¹H-NMR ve element analizi çalışmalarından elde edilen veriler kullanılarak hesaplanmıştır. Homojen kopolimerdeki VP ve VA'nın reaktivite oranlarının, heterojen kopolimerdekinden çok farklı olduğu gözlenmiştir. Daha fazla bilgi, kopolimerler için sıralı uzunluk dağılımı bulunarak elde edilmiştir [44].

Erbil ve arkadaşları; N-izopropilakrilamid (NIPAAm) ve çeşitli bileşimlere sahip itakonik asitin (IA) kopolimerlerini, başlatıcı olarak α,α' -azobisisobütironitril (AIBN) ile 50 derecede 1,4-dioksan içerisinde serbest radikal çözelti polimerizasyonunu kullanarak sentezlemişlerdir. Kopolimerlerin yapıları, Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektroskopisi yöntemiyle doğrulanmıştır. Kopolimer bileşimleri; asit-baz titrasyon eğrilerindeki dönüm noktalarından kondüktometrik ve potansiyometrik yöntemlerle ve sırasıyla NIPAAm için kaydedilen analitik soğurma bantları (ikincil amitlerin C=O esneme hareketi için 1620 cm⁻¹) ve IA birimleri için kaydedilen analitik soğurma bantları (C=O esneme hareketi için 1704 cm⁻¹) aracılığıyla FTIR spektroskopisi ile belirlenmiştir. IA (F(1))-NIPAAm (F(2)) çiftinin monomer reaktivite oranları; Fineman-Ross, ters Fineman-Ross, Kelen-Tudos ve genişletilmiş Kelen-Tudos grafiksel yöntemleri kullanılarak tahmin edilmiştir. Monomer reaktivite oranlarını hesaplama yöntemleri ve kopolimer bileşimlerini belirleme yöntemleri dönüşüm yüzdelerine bağlı olarak değerler; r(1) 0,40 ile 0,60 ve r(2) için 1,20 ile 1,90 arasında değişmektedir. Her durumda r(1)r(2)<1 ve r(1)<r(2) sırasıyla, son kopolimerdeki monomerlerin ve yüksek miktardaki NIPAAm birimlerinin varlığında beslenen kopolimerdekilerin rastgele dağılımını belirtmektedir [45].

Fernandez-Monreal ve arkadaşları; 3 mol.L⁻¹ N,N'-dimetilformamid (DMF) çözeltisinde 2-hidroksietil metakrilat ve tert-bütül akrilatın 50°C'de radikal kopolimerizasyonunu, geniş bir dönüşüm aralığında molekül içi ve moleküller arası yapıların değişimini tahmin etmek

amacıyla monomer besleme bileşimlerini analiz etmişlerdir. Bunu gerçekleştirmek için, koizotaktik ve istatistiksel parametrelerle birlikte daha önce elde edilen monomer reaktivite oranlarını kullanmışlardır. Tam dönüşümde her monomer için genel kopolimerizasyon hız katsayıları ve bireysel monomer dönüşümleri de elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, Mayo-Lewis uç modelinin (MLTM) tüm komonomer besleme bileşimleri için tam dönüşüm aralığı boyunca kusursuz bir tahmin sağladığı sonucuna varılmıştır [46].

Harwood, tam eşitlikleri ve çeşitli bilgisayar programlarını, monomerlerden birinin konsantrasyonu sabit kaldığında yüksek dönüşüme kayan kopolimerizasyonlarda kullanılan çalışmalar için geliştirmiştir. Basit ACSL (R) ve DESIRE (R) programları, böyle kopolimerizasyonların simülasyonu için tanımlanmıştır ve çıktıları, böyle kopolimerizasyon sistemleri için monomer reaktivite oranlarının değerlendirilmesiyle geliştirilen programları ve prosedürleri test etmek için kullanılmıştır. Kopolimer denkleminin entegre bir formuna dayalı Excel (R) ve Fortran programları; başlangıç monomer bileşimleri, kopolimer bileşimleri ve (B) reaksiyonunda ikinci monomerin kesirleri hakkındaki bilgiden monomer reaktivite oranlarını değerlendirmek için geliştirilmiştir. Bu verilerden monomer reaktivite oranlarını değerlendirmek için bir grafiksel prosedür de geliştirilmiştir. Bir monomer konsantrasyonu sabit kaldığında yüksek dönüşümdeki kopolimerizasyonun geçerli olacağı kopolimerlerdeki monomer sıralı dağılımları ile ilgili bilgileri hesaplamak için geliştirilen bir önceki program böylece değiştirilmiştir [47].

Braun ve Meyer, yüksek dönüşümde serbest radikal kopolimerizasyonu sırasında rastgele kopolimerlerin faz ayrılmasını incelemişlerdir. Kopolimerizasyon işlemi sırasında yüksek etkili termoplastikleri yerinde hazırlamak amacıyla dikkatler; elastomerik homopolimerlerin formundaki bileşenler daha az reaktif iken, daha reaktif termoplastiklerin bir formu olan komonomerlerde odaklanmıştır. (A,B), (AN,EA), (AN,VA), (CHMA,MA) ve (S,BA) çalışılan sistemlerdir. (AN: akrilonitril, EA: etilakrilat, VA: vinilasetat, CHMA: sikloheksil metakrilat, MA: metilakrilat, S: stiren, BA: bütillakrilat.) Bu kopolimerler, farklı radikal reaktivite oranlarına ve kullanılan besleme bileşimine bağlı olarak değişen bileşimde heterojenlik göstermektedir. Kesirli dönüşüme bağlı anlık kopolimer bileşimi eğrileri ve kimyasal bileşim dağılım fonksiyonları, çeşitli sistemler için hesaplanmıştır. Aynı monomer çiftinden (A,B) fakat farklı bileşimde elde

edilen düşük dönüşümlü $A(x)B(1-x)$ ve $A(y)B(1-y)$ kopolimerlerine karşılık gelen karışabilirlik diyagramları yüksek sıcaklıklarda kaydedilmiştir. Faz ayrımı, ışık mikroskopisi ve dökme filmler kullanılarak diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile tespit edilmiştir. Kopolimerizasyonun asıl aşamasına bağlı olarak bir faz ayrımı başlangıcı kaydedilmiştir. Faz ayrımı başlangıcında kopolimerlerin bileşimi, düşük dönüşümlü kopolimer karışımlarının karışabilirliği ile karşılaştırılmıştır. Kopolimerizasyon sırasında faz ayrımı başlangıcının tatmin edici bir tahmini sunulmuştur [48].

Ziaee ve Nekoomanesh; azaltılmış basınç altında toluen çözeltilisinde 80°C 'de stiren ve bütül akrilat monomerlerinin serbest radikal kopolimerizasyonunda düşük ve yüksek dönüşümler için monomer reaktivite oranlarını belirlemişlerdir. Bu makalede düşük dönüşüm için Mayo-Lewis, Finemann-Ross, ters Finemann-Ross, Kelen-Tudos, genişletilmiş Kelen-Tudos, Tidwell-Mortimer ve Mao-Huglin yöntemleri; yüksek dönüşüm için genişletilmiş Kelen-Tudos ve Mao-Huglin yöntemleri $r(S)$ ve $r(B)$ hesaplanmasında kullanılmıştır. %15'in altındaki dönüşümler için kullanılan Mao-Huglin yönteminde stiren ve bütül akrilat için monomer reaktivite oranları değerleri sırasıyla 0,887 ve 0,216 olarak hesaplanmıştır. %15'ten büyük dönüşümler için bu değerler sırasıyla 1,006 ve 0,232 olarak bulunmuştur. Buna ek olarak; ikinci-mertebe Markov reaksiyonundan hesaplanan reaktivite oranları, birinci-mertebe Markov reaksiyonu kullanılarak hesaplanan reaktivite oranları ile karşılaştırılmıştır [49].

Smirnova ve arkadaşları; orta ve yüksek dönüşümlerde vinil asetat ile birlikte akrilonitril ve vinilpirolidon ile stirenin kopolimerizasyonunda, monomer tükenme oranları arasındaki oranı başlatıcı konsantrasyonu ile kontrol etmişlerdir. Bazı durumlarda, düşük dönüşümlerde belirlenen $r(1)$ ve $r(2)$ reaktivite oranlarının etkisi bakımından dönüşüme karşı mevcut monomer besleme bileşiminin grafikleri açıklanabilmiştir. %30, %50 ve %70 dönüşümlerde stiren-metakrilik asit kopolimeri için bileşimin dağılımı, kopolimer heterojenliğine yol açan tek faktörün dönüşüm olduğu varsayılarak beklenenden önemli oranda daha geniştir. %15 ve %50 dönüşümlerdeki kopolimer kesirlerinin molekül ağırlıkları ve bileşimi hakkındaki verilerin, düşük dönüşümlerde elde edilen kopolimer için benzer şekilde daha önce oluşturulan genel bir ilişki ile ilgili olduğu gözlenmiştir. Keşfedilen etkiler monomerlerin öncelikli emilimi ile açıklanmıştır. Yüksek

dönüşümlerdeki kopolimerizasyonda bir model işlemi olarak öncelikli emilim tartışılmıştır [50].

Czerwinski, sayısal integrasyon yöntemini, basitleştirilmiş sondan bir önceki modele göre ($r_2=0$ ile sistemler) göreceli reaktivite oranlarını belirlemek için geliştirmiştir. Bu yöntem, sıfır dönüşüm düzeyi için kopolimer bileşiminin hesaplanmasını sağlamıştır. Bu prosedür, Walling-Briggs yöntemini doğrulamak için kullanılmıştır. Bu amaçla stiren/metil α -siyanosinnamat monomer sistemi için literatür verisi, her iki yöntem açısından değerlendirilmiştir. Beslemede ($[M-2]>0.60$) artan M-2 mol kesri ile sayısal prosedürden Walling-Briggs yönteminin, düşük dönüşüm seviyelerinde bile %1-%3'e ulaşan, sapmaları artmıştır. Bu, teorik değerlendirmeler ile kabul edilmiştir. Sayısal integrasyon yönteminden elde edilen sıfır dönüşüm için hesaplanan kopolimer bileşimi bundan başka, doğrusal bir Kelen-Tudos yöntemi vasıtası ile göreceli reaktivite oranlarını belirlemek için kullanılmıştır. Ağırlıkça %23 dönüşüme kadar, her iki integrasyon yöntemi bakımından belirlenen kopolimer bileşimleri kullanılarak elde edilen parametreler arasında hiçbir önemli fark bulunmamıştır [51].

Catalgılız ve Gız, kopolimerizasyon reaksiyonlarında doğrusallaştırılmış reaktivite oranlarını belirleme yöntemlerinin doğruluğu üzerine bileşim kaymasının etkisini hesaplamışlardır. Reaktivite oranları büyük ölçüde farklı olduğunda, %5 kaymanın bile çok düşük bir dönüşümde bu yöntemlerle bulunan oranlarda büyük hatalara neden olduğu gösterilmiştir. Bununla birlikte başlangıç ve son monomer oranlarının uygun bir ortalamasının kullanılmasıyla bileşim kaymasının neden olduğu hatalar önemli ölçüde azaltılabilmektedir, böylece ortalama ile bu doğrusallaştırılmış yöntemler orta dereceli (%30-50) dönüşümlerde güvenle kullanılabilmiştir [52].

Yılmaz ve Kucukyavuz; stiren ve 4-vinilpiridin monomerlerinin 80°C'de toluen çözeltisinde serbest-radikal kopolimerizasyonundaki monomer reaktivite oranlarını, azaltılmış basınç altında düşük ve yüksek dönüşümler için belirlemiştir. Bu amaçla; Finemann-Ross, Kelen-Tudos, genişletilmiş Kelen-Tudos ve Mayo-Lewis yöntemleri kullanılmıştır. Genişletilmiş Kelen-Tudos yöntemi, en güvenilir yöntem olarak bulunmuştur. Bu yöntemin kullanılmasıyla, %20'nin altındaki dönüşümlerde 4-vinilpiridin ve stiren için sırasıyla monomer reaktivite değerleri $0,700\pm 0,005$ ve $0,335\pm 0,001$ olarak

hesaplanmıştır. %20'nin üzerindeki dönüşümlerde bu değerlerin sırasıyla $0,538\pm 0,004$ ve $0,277\pm 0,001$ 'e kadar azaldığı bulunmuştur [53].

Zaldıvar ve arkadaşları; 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN) tarafından başlatılan N-vinil pirolidon ile furfuril metakrilatın serbest radikal kopolimerizasyonu üzerine reaksiyon koşullarının ve sıcaklığın etkisini incelemiştir. N,N'-dimetilformamit (DMF) çözeltilisinde AIBN moleküllerinin 50°C 'de termal ayrışmasıyla veya yığın halinde 0 ve 40°C 'de fotokimyasal yollarla başlama adımı aşılmıştır. Monomer karışımının iki farklı bileşimi için dönüşüm ile kopolimer zincirlerinin ortalama bileşim değişimi ($f(F)_0=0,02$ ve $0,50$), klasik bir entegre kopolimerizasyon denkleminde analiz edilmiş, Reaktivite oranları ($r(F)=3,92$ ve $r(P)=0,004$) çok farklı olduğundan, basitleştirilmiş bir yaklaşım olarak entegre Skeist denklemi önerilmiştir. Farklı deneysel verilere uygun olan yeterli derecede teorik tahminlerin, reaksiyon ortamı veya başlama tekniği, farklı dönüşümlerdeki kopolimer zincirlerinin ortalama bileşimini etkilediği görülmüştür. Kopolimer zincirlerinin toplam bileşiminin değişiminin, dönüşüm derecesiyle monomer karışımının başlangıç bileşimine karşı hassas olduğu gözlenmiştir. Kopolimerizasyonun ortalama hızının aynı zamanda besleme bileşimine bağlı olduğu görülmüştür [54].

Erol ve arkadaşları; 2-metil-N-1,3-tiyazol-2-akrilamit (TMA) ile glisidilmetakrilat (GMA)'nın serbest radikal kopolimerizasyonunu 1,4-dioksan çözeltilisinde azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısı ile 65°C 'de çalışmışlardır. Düşük dönüşüm düzeylerinde ($<10\%$) elde edilen kopolimer örneklerini FTIR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik teknikleri ile karakterize etmişler, Monomer Reaktivite Oranları FR ve KT metotlarından $r_{\text{TMA}}=0,34$, $r_{\text{GMA}}=0,30$ olarak belirlenmiş, istatistiksel kopolimer elde edilmiştir [55].

Azab, 2-Tiyozil Metakrilamit (TMA) ile alkil metakrilatların[metil akrilat (MA), etil akrilat (EA), n-bütillakrilat (BA) ve tersiyer bütillakrilat (t.BA) kopolimerlerinin dimetilformamit çözeltilisi içerisinde %1 mol oranında azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısı kullanarak sentezlemiştir. Kopolimer karakterizasyonunu FTIR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik teknikleri ile yapmıştır. Reaktivite Oranları FR ve KT metotlarından hesaplanmıştır. TMA-MA, TMA-EA, TMA-BA ve TMA-tBA kopolimer sistemleri için $r_1=0,128$, $r_2=0,740$; $r_1=0,235$, $r_2=0,420$; $r_1=0,420$, $r_2=0,330$; $r_1=1,690$, $r_2=0,027$ olarak bulunmuştur [56].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

6.1.1. Monomerler

2-Tiyozil Metakrilamit (TMAAm) (Literatür bilgilerine göre laboratuarda hazırlanmıştır), Stiren (ST) (Merck), Glisidil Metakrilat (GMA) (Merck).

6.1.2. Diğer Kimyasallar

2-Amino tiyazol (Merck), Metakriloil klorür (Fluka), Trietilamin (Merck).

6.1.3. Başlatıcı

2,2'-azobisisobütironitril (AIBN) (Merck).

6.1.4. Kurutucular

Magnezyum sülfat ($MgSO_4$) (Acros), Kalsiyum klorür ($CaCl_2$).

6.1.5. Durdurucu

Hidrokinon.

6.1.6. Çözücüler

1,4-dioksan (Merck), Aseton (Merck), Dietileter (Merck), %5'lik NaOH (Merck) ve KOH (Merck) çözeltileri, NMR spektrumları için döterolanmış kloroform (d-kloroform).

6.1.7. Çöktürücüler

n-hekzan (Merck), Destile su, Etanol (Merck), Metanol (Merck).

6.1.8. İnert Gaz

Argon gazı.

6.2. Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Cam malzeme olarak; polimerizasyon tüpleri, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri kullanılmıştır. Kullanılan cihazlar ise şunlardır:

- Varian Gemini 300 MHz ^1H ve ^{13}C -NMR spektrofotometresi (Sakarya Üniversitesi)
- PerkinElmer Spektrum two FT-IR spektrofotometresi (Uşak Üniversitesi-UBATAM)
- Hitachi 7000 TG/DTA simultane sistem (Uşak Üniversitesi)
- LECO-932 CHNS-O elementel analiz cihazı (Bozok Üniversitesi)
- Büchi R 110 Rotary Evaporator
- Elektro-mag su banyosu
- Elektro-mag etüv
- Heidolph MR Hei-Standard Isıtıcıli Manyetik Karıştırıcı
- Desikatör

6.3. Deneylerde Kullanılan Yöntemler

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

Sentezlenen bileşiklerin karakterize edilme basamaklarında; elementel analiz, FT-IR, NMR ve termal analiz (TGA/DTA) cihazlarından faydalanılmıştır. FTIR tekniği ile polimer molekülündeki fonksiyonel grupların yerleri tespit edilmiştir. Polimerlerin IR spektrumları, polimerin katı-toz haline getirilmesi ile alınmıştır. Alınan IR spektrumlarının yorumlanmasında IR korelasyon çizelgelari ve bazı yardımcı kitaplardan faydalanılmıştır. NMR spektroskopisi yardımıyla molekülde bulunan hidrojen ve karbon atomlarının türü, komşu olduğu gruplar ve sayıları hakkında bilgiler edinilmiştir. Polimer moleküllerinin CDCl_3 'te çözümlenerek alınan NMR spektrumlarının yorumlanmasında NMR korelasyon çizelgelari, bazı yardımcı kitap ve çeşitli literatür bilgilerinden faydalanılmıştır.

6.4. Reaksiyonda Kullanılan Monomerin ve Başlatıcının Saflaştırılması

6.4.1. Ticari Monomerlerin Saflaştırılması

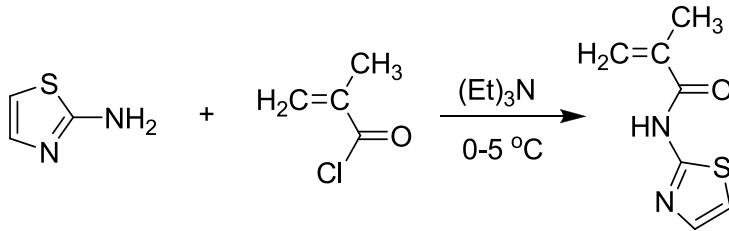
%5'lik baz çözeltisi (NaOH veya KOH) ile yeteri kadar stiren ve glisidil metakrilat monomerleri yıkandı. Hidrokinonu uzaklaştırılan monomerler üzerine susuz MgSO₄ dökülerek kurutuldu. Kurutulan monomerler süzüldü ve kullanıldı.

6.4.2. Başlatıcının Saflaştırılması

8-10 gram AIBN su banyosunda 40-50°'de ısıtılarak 40-50 ml etil alkol içerisinde çözüldü ve çözelti sıcakken süzüldü. Süzüntü buzlu su banyosunda soğutuldu ve çöken AIBN kristalleri süzülerek oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu (Verim %74).

6.5. 2-Tiyozil Metakrilamit (TMAAm) Monomerinin Sentezi

0,1 mol (10 gr) 2-Amino Tiyazol üzerine 150 ml diklorometan alınarak bir erlende çözüldü. Üzerine 25 ml Trietilamin eklendi. Damlatma hunisine 0,1 mol (8,6 ml) Metakriloil klorür alındı. Erlen içine bir karıştırıcı konularak buz banyosunda bir karıştırıcıya alındı. Damlatma hunisindeki metakriloil klorür damla damla sıcaklığın artmasına izin vermeyecek şekilde karışıma eklendi. Çözelti buz banyosundan alınarak oda sıcaklığında 8 saat karıştırmaya devam edildi. Elde edilen karışım süzüldü ve çökelek olan trietilamin-amonyum tuzu atıldı. Geriye kalan çözelti Rotary Evaporatörde 40°C de ayrıştırıldı. Çözeltide kalan monomer olan 2-Tiyozil Metakrilamit dondurucuya alınarak 1 gün boyunca kristallendirildi. Elde edilen kristaller süzülerek alındı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Yapılan işlemin kimyasal reaksiyonu aşağıda verilmiştir.

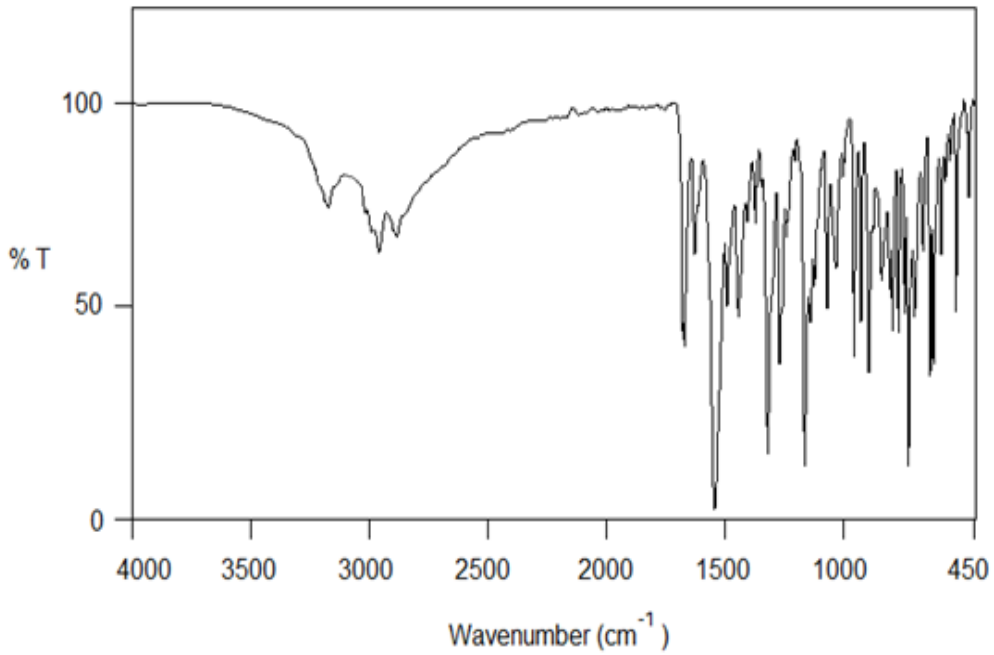


Şekil 6.1. TMAAm monomerinin sentezi reaksiyonu

6.5.1. 2-Tiyozil Metakrilamit (TMAAm) Monomerinin Spektroskopik Karakterizasyonu

Elde edilen monomerin yapısı FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopileri ile karakterize edildi.

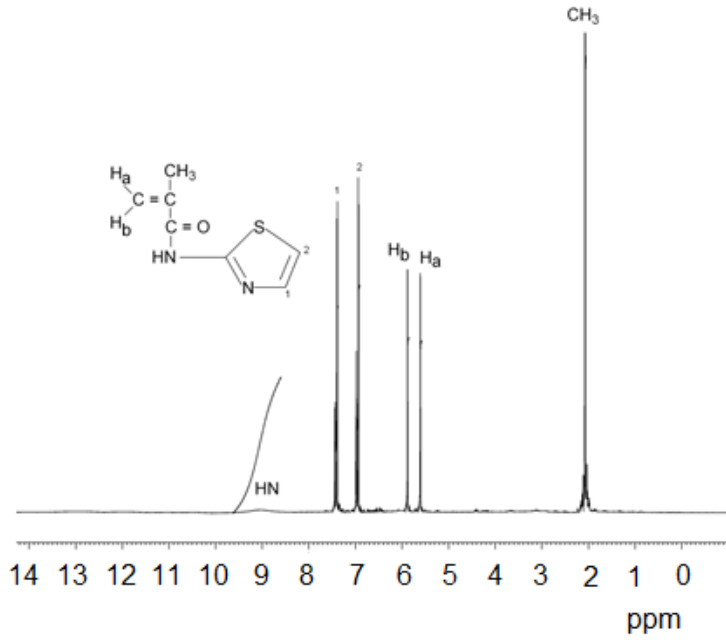
TMAAm monomerinin FT-IR spektrumu Şekil 6.2’te verildi. Şekil 6.2’deki spektrum incelendiğinde moleküldeki NH bandının 3200 cm^{-1} ’de, alifatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri $\sim 2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ’de, C-H eğilme titreşimleri $\sim 1400\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ ’de, amit karboniline ait C=O piki $\sim 1670\text{ cm}^{-1}$ ’de, C-N gerilme titreşimi $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ ’de, alken yapısından kaynaklanan C=C titreşimi $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenmiştir.



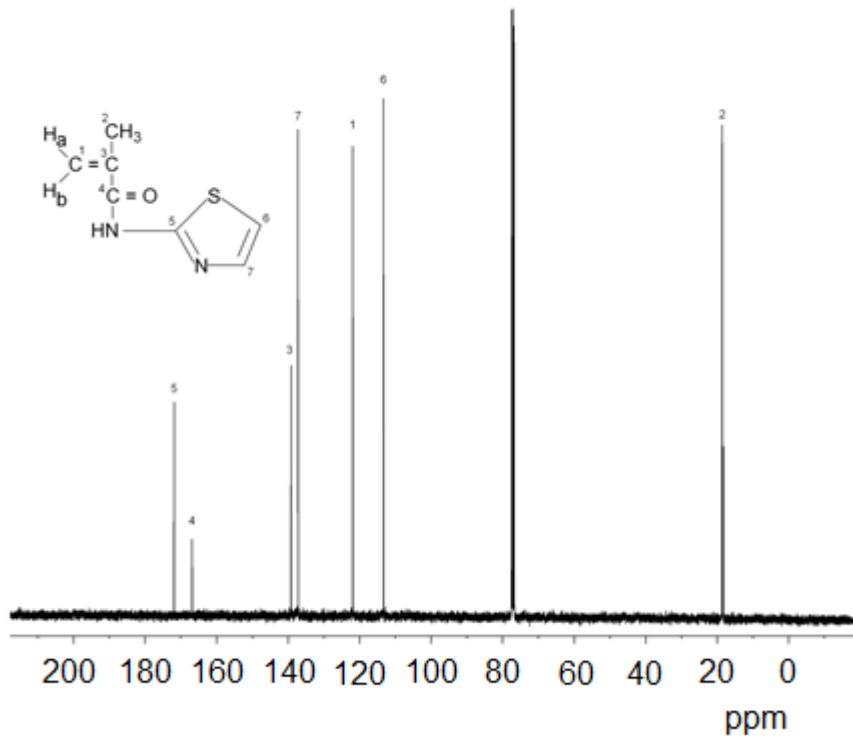
Şekil 6.2. TMAAm monomerinin FT-IR spektrumu

6.5.2. 2-Tiyozil Metakrilamit (TMAAm) Monomerinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumları

TMAAm monomerine ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları ve moleküllere ait yapı karakterizasyonları şekil 6.3 ve 6.4’de verilmiştir.



Şekil 6.3. TMAAm monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 6.4. TMAAm monomerinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

6.6. 2-Tiyozil Metakrilamit (TMAAm) Monomerinin Stiren(ST) Monomeri ile Kopolimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

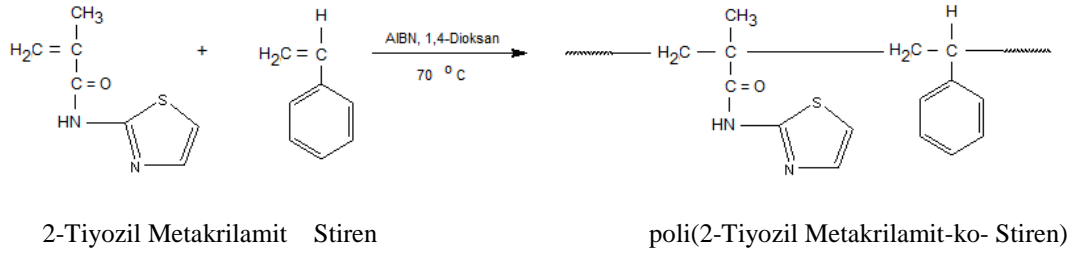
6.6.1. Poli(TMAAm-ko-ST) Kopolimerlerin Sentezi

2-Tiyozil Metakrilamit (TMAAm) ve Stiren (ST) monomerlerinden toplam mol sayısı $n_T=0,02$ mol olacak şekilde Çizelge 6.1’de belirtilen miktarlarda alınarak kopolimerler hazırlanmıştır.

Çizelge 6.1. Monomer bileşimi ve kopolimer besleme oranları

Örnek No	Başlangıç Monomer Bileşimleri		Dönüşüm (%)	Elementel Analiz Değeri (%) N		Kopolimer Bileşimleri	
	TMAAm(M_1)	ST(M_2)		(%) N	TMAAm(m_1)	ST(m_2)	
1	0,10	0,90	8,8	3,260	0,13	0,87	
2	0,25	0,75	8,1	6,849	0,30	0,70	
3	0,40	0,60	8,4	8,190	0,37	0,63	
4	0,50	0,50	8,5	10,800	0,53	0,47	
5	0,60	0,40	7,6	11,640	0,59	0,41	
6	0,75	0,25	10,4	13,340	0,71	0,29	
7	0,90	0,10	10,2	15,040	0,85	0,15	

Kopolimerizasyon işlemi için 7 tane polimerizasyon tüpüne çizelgede verilen miktarlarda monomer eklendi. Her bir polimerizasyon tüpüne 10 ml çözücü (1,4-dioksan) eklenerek monomerler çözüldü. Toplam monomer miktarının %1’i kadar başlatıcı (AIBN) alındı ve 10 ml çözücüde (1,4-dioksan) çözüldü. Bu karışımdan polimerizasyon tüplerine eşit miktarda eklendi. Sırasıyla polimerizasyon tüpleri 2 dakika argon gazından geçirilerek ağızları hava almayacak şekilde kapatıldı ve parafilm ile sarıldı. Bu tüpler 70°C’deki su banyosuna yerleştirildi ve 6 saat sonra tüpler su banyosundan alındı. Oluşan kopolimerler n-hekzan içerisinde çöktürüldü.



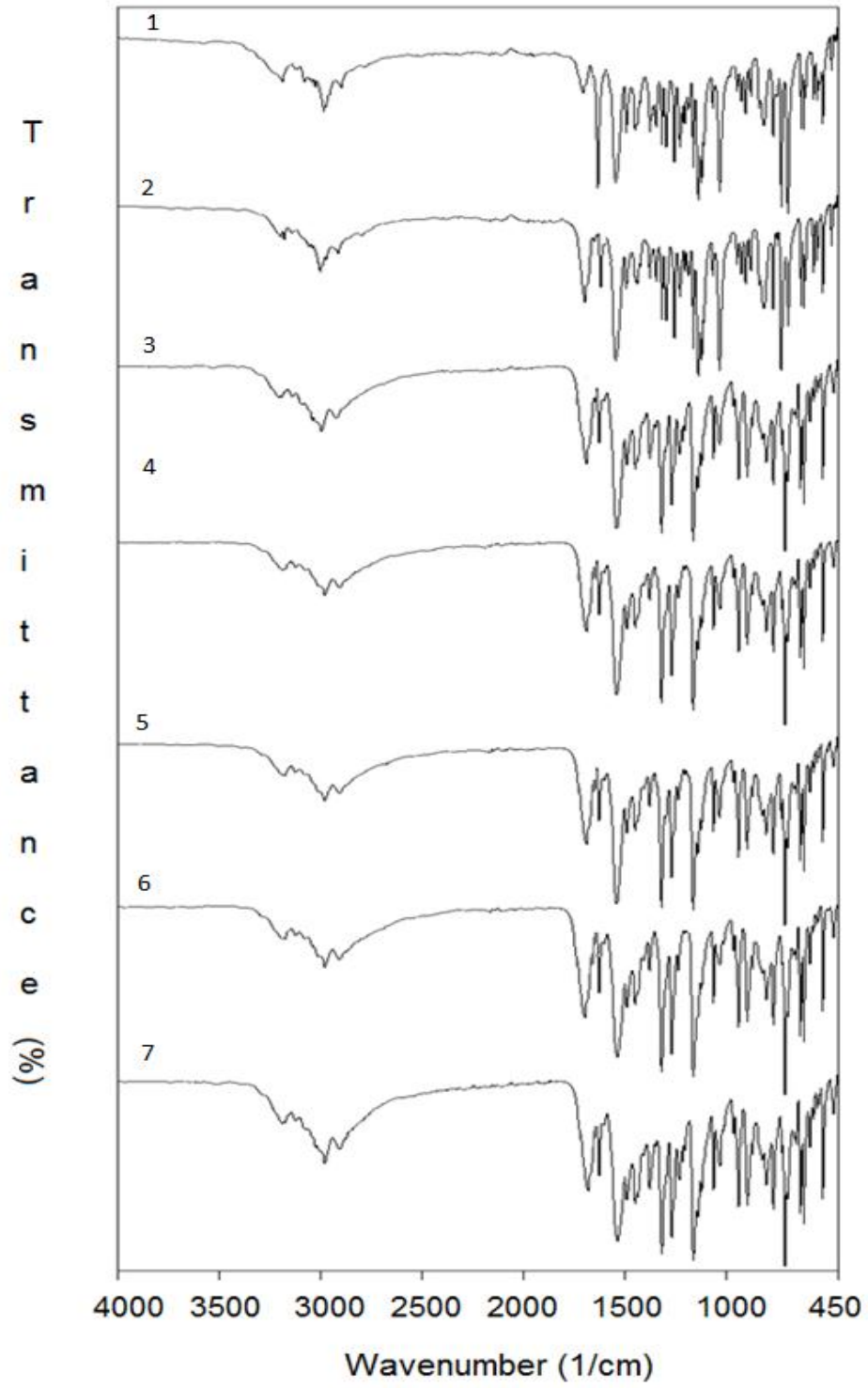
Şekil 6.5. Poli(TMAAm-ko-ST) kopolimerinin sentezi reaksiyonu

6.6.2. Poli(TMAAm-ko-ST) Kopolimerlerin Çöktürülmesi

Her bir kopolimer için 7 adet beher hazırlanarak 1'den 7'ye kadar numaralandırıldı. 1 numaralı behere 100 ml çöktürücü (n-hekzan) koyularak içine magnet atıldı ve manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Beher içindeki karışan çöktürücüye 1 numaralı polimerizasyon tüpünden alınan kopolimerin tamamı damlalık yardımıyla damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra beher içindeki çözelti, kopolimerin tamamen çökmesini sağlamak amacıyla yaklaşık 1-2 saat karıştırılmadan soğuk ortamda bekletildi. Çöken kopolimer süzgeç kağıdı yardımıyla süzülerek açık havada kurumaya bırakıldı. Aynı şekilde diğer kopolimerlerde çöktürüldü ve kurutuldu. Sonra her bir kopolimer tamamen safsızlıklardan ve monomerlerden arınsın diye tekrar 1,4-dioksan çözücüsünde çözülerek tekrar aynı şekilde n-hekzanda çöktürüldü ve kurumaya bırakıldı. Kuruyan kopolimer toz haline getirilerek numaralandırılan cam şişelerde saklandı.

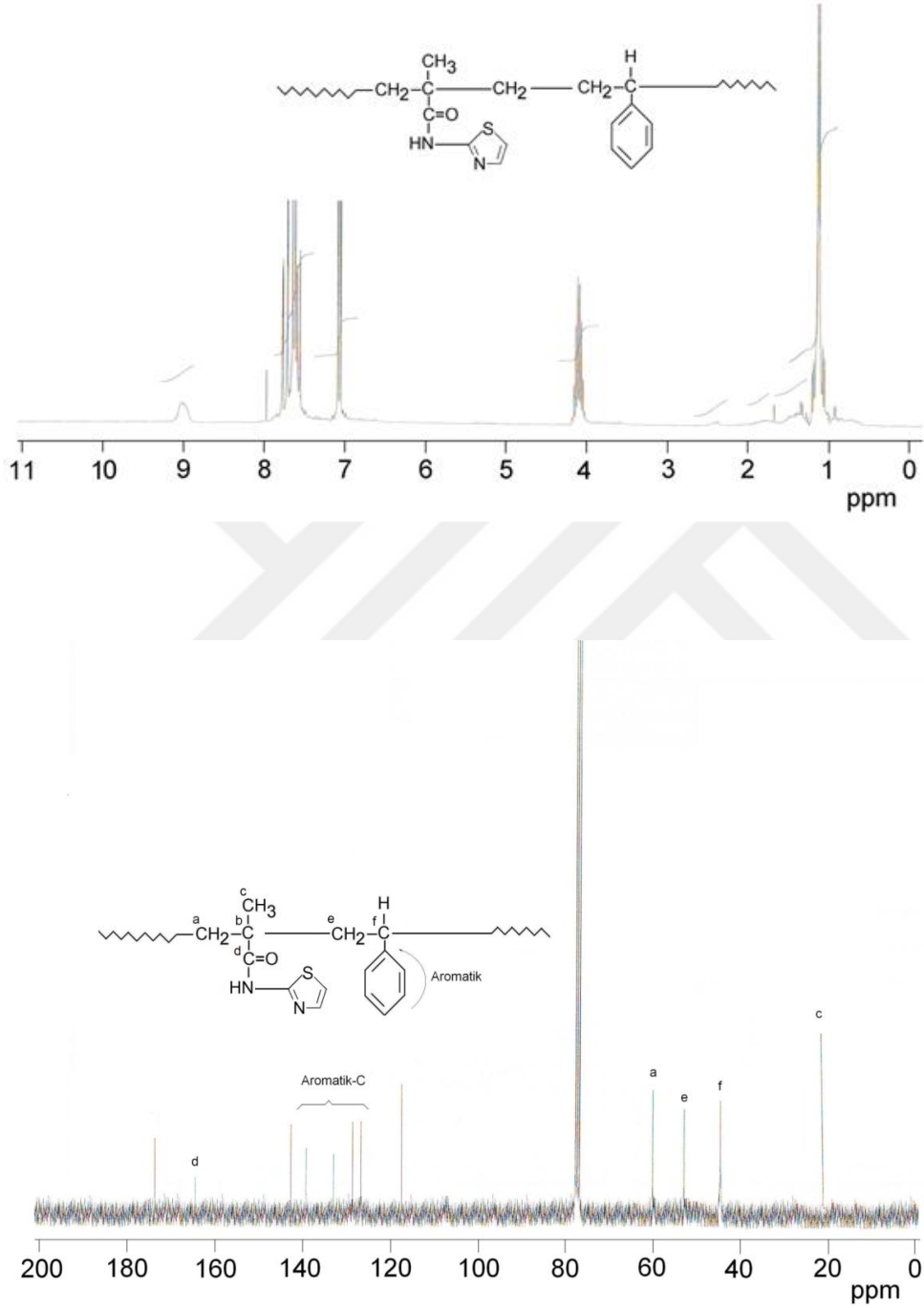
6.6.3. TMAAm/ST Kopolimer Sisteminin Karakterizasyonu

Şekil 6.6'da TMAAm ve ST monomerleri ile sentezlenen kopolimerin FT-IR spektrumları verilmiştir. Şekil 6.6 incelendiğinde, moleküldeki NH gerilme titreşiminin 3200 cm^{-1} 'de, alifatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri $\sim 2900\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C-H eğilme titreşimleri $\sim 1400\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C-N gerilme titreşimleri $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 'de, amit karboniline ait C=O piki $\sim 1670\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.



Şekil 6.6. Farklı bileşimlerdeki Poli(TMAAm-ko-ST)'lerin FT-IR spektrumları

Şekil 6.7’de TMAAm ve ST monomerleri ile sentezlenen kopolimer örneği [0.59:0.41] için $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları verilmiştir.



Şekil 6.7. Poli(TMAAm-ko-ST) : [0.59:0.41]’nin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları

6.6.4. TMAAm/ST Kopolimer Sistemi İçin Monomer Besleme Oranları

Çizelge 6.1’de 2-Tiyozil metakrilamit (TMAAm) ile Stiren (ST) çeşitli oranlarda hazırlanmış farklı bileşimlerdeki kopolimer örnekleri için elementel analiz sonuçlarına göre monomerlerin % dönüşüm oranları, kopolimer bileşimleri ve monomer besleme oranları verilmiştir.

Elementel analiz sonuçlarına göre monomerlerin bileşim oranları ve % mol kesirleri hesaplanmış ve Çizelge 6.1’deki değerler bulunmuştur. Başlangıç bileşimlerinden yola çıkılarak hesaplamalar şu şekilde yapılmıştır.

TMAAm (M_1) molekül ağırlığı = 168 g/mol

ST (M_2) molekül ağırlığı = 104 g/mol

$m_1 = M_1$ ’in mol kesri

$m_2 = M_2$ ’nin mol kesri

Örnek-2 için hesaplama:

$$\% \text{TMAAm} = (6,848 \times 168) / (14 \times 2) = 41,094$$

$$\% \text{ST} = 100 - 41,094 = 58,906$$

$$m\text{TMAAm} = 41,094 / 168 = 0,2446$$

$$m\text{ST} = 58,906 / 104 = 0,5664$$

$$\% m\text{TMAAm} = (0,2446) / (0,2446 + 0,5664) = 0,302$$

$$\% m\text{ST} = 1 - 0,302 = 0,698$$

Diğer örnekler için de elementel analiz sonuçları kullanılarak aynı şekilde hesaplamalar yapıldı.

Çizelge 6.1’deki değerler kullanılarak Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös parametreleri hesaplanmıştır ve Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Örnek hesaplama:

$$F = m\text{TMAAm} / m\text{ST} = 0,25 / 0,75 = 0,333$$

$$f = (\% m\text{TMAAm}) / (\% m\text{ST}) = 0,30 / 0,70 = 0,432$$

$$G = F(f-1) / f = [0,333(0,432-1)] / (0,432) = -0,438$$

$$H = F^2 / f = (0,333)^2 / 0,432 = 0,257$$

H_{\max} ve H_{\min} değerlerinden α (arbitrary constant) değeri;

$$\alpha = (14,161 \times 0,082)^{1/2} = 1,078 \text{ olarak bulunur.}$$

$$\eta = G / (\alpha + H) = (-0,438) / (1,078 + 0,257) = -0,328$$

$$\xi = H / (\alpha + H) = (0,257) / (1,078 + 0,257) = 0,192$$

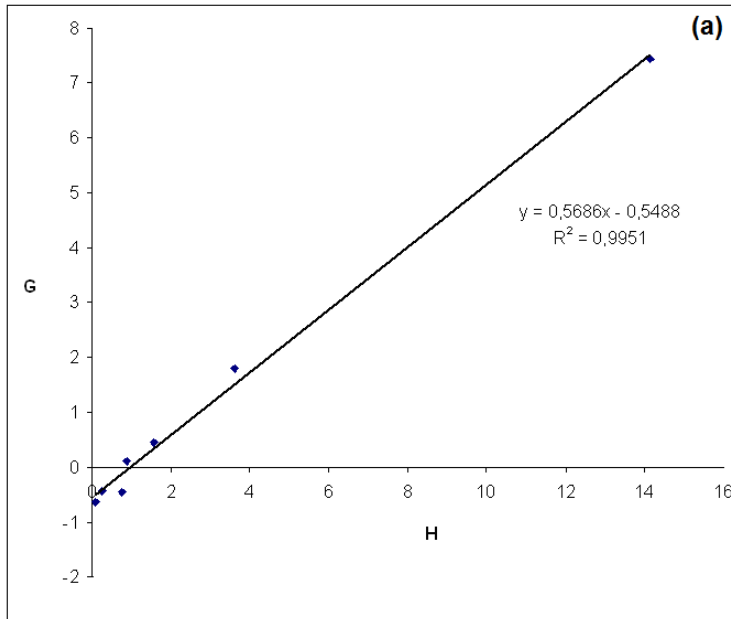
Çizelge 6.2. TMAAm/ST Kopolimer sistemi için F-R ve K-T parametreleri

$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta=G/(\alpha+H)$	$\xi=H/(\alpha+H)$
0.111	0.150	-0.629	0.082	-0.542	0.070
0.333	0.432	-0.438	0.257	-0.328	0.192
0.666	0.598	-0.448	0.742	-0.246	0.408
1.000	1.139	0.122	0.878	0.062	0.449
1.500	1.433	0.453	1.570	0.171	0.593
3.000	2.482	1.791	3.626	0.381	0.771
9.000	5.720	7.427	14.161	0.487	0.929

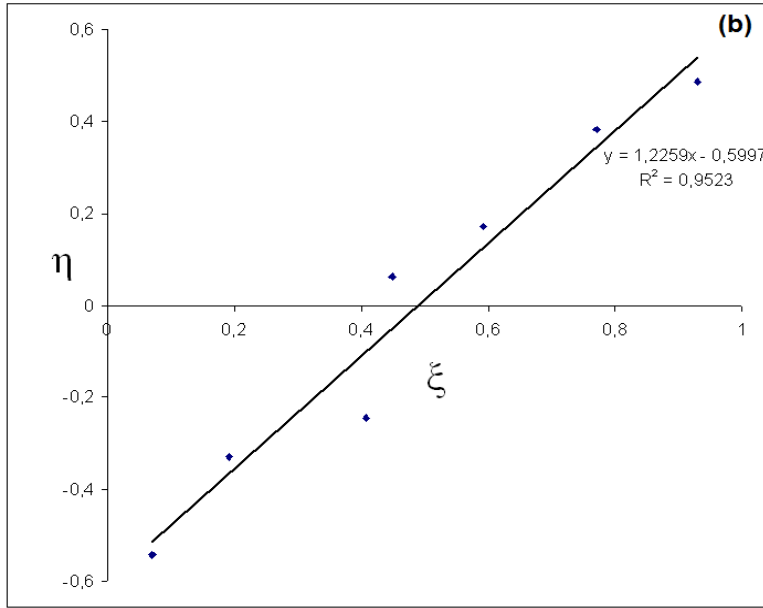
Reaksiyon Şartları : Çözücü : 1,4-dioxan ; dönüşüm < 10% ; α (arbitrary constant) = $(H_{\max} \cdot H_{\min})^{1/2} = 1,078$

6.6.5. TMAAm - ST Kopolimer Sistemi için Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

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



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



Şekil 6.8. Elementel analiz sonuçlarından TMAAm(r_1) ve ST(r_2) kopolimerizasyonu için monomer reaktivite oranlarını belirlemek için (a) F-R ve (b) K-T Grafikleri

(a) grafiği;

$G = H r_1 - r_2$ ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten $y = 0,5686x - 0,5488$ olarak bulundu ve bu doğrunun eğiminden $r_1 = 0,569$ ve kesim noktasından $r_2 = 0,549$ olarak hesaplandı.

(b) grafiği;

$\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \xi - r_2 / \alpha$ ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten $y = 1,2259 x - 0,5997$ olarak bulundu. Denklemden;

$$r_2 / \alpha = 0,5997 \text{ dan } (\alpha = 1,078), r_2 = 0,646$$

$$(r_1 + r_2 / \alpha) = 1,2259 \text{ dan } r_1 = 0,626 \text{ olarak hesaplandı.}$$

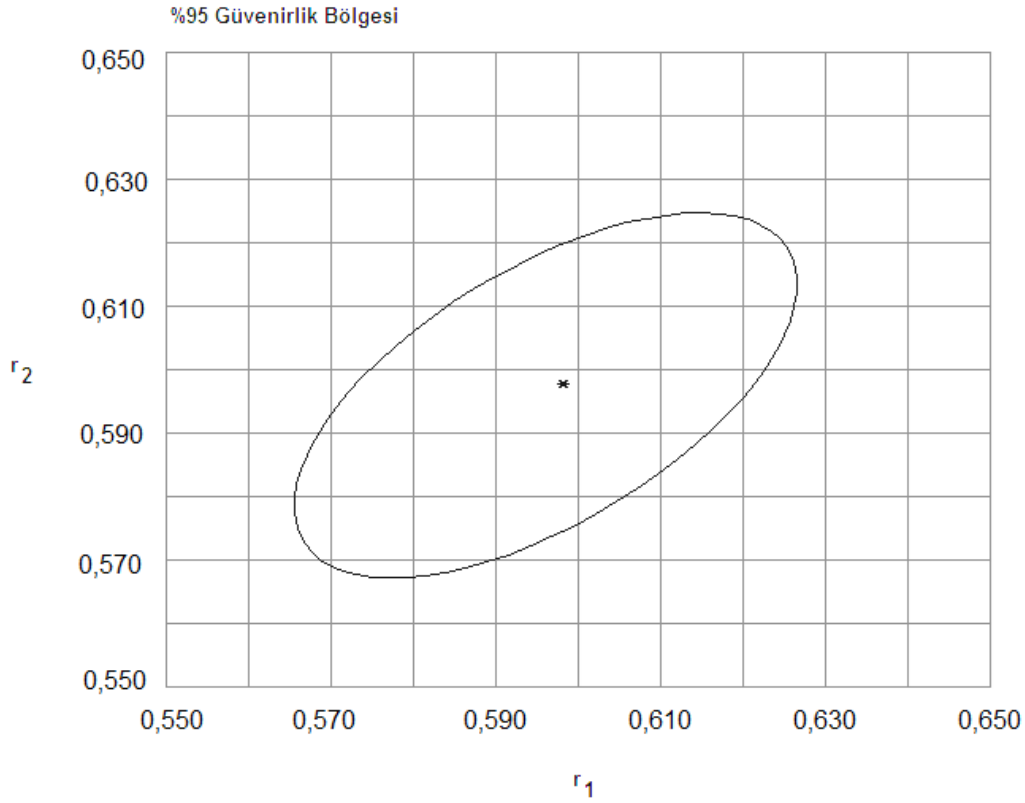
Hesaplanan reaktivite oranları Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6.3. TMAAm ile ST Kopolimerizasyon sistemi için serbest radikal kopolimerizasyonundan hesaplanan monomer reaktivite oranı değerleri

Metod	r_1^a	r_2^a	$r_1 r_2$
Fineman-Ross	0,569	0,549	0,312
Kelen-Tüdös	0,626	0,646	0,404
RREVM	0,597	0,598	0,357

r_1^a ve r_2^a TMAAm ve ST'in monomer reaktivite oranları

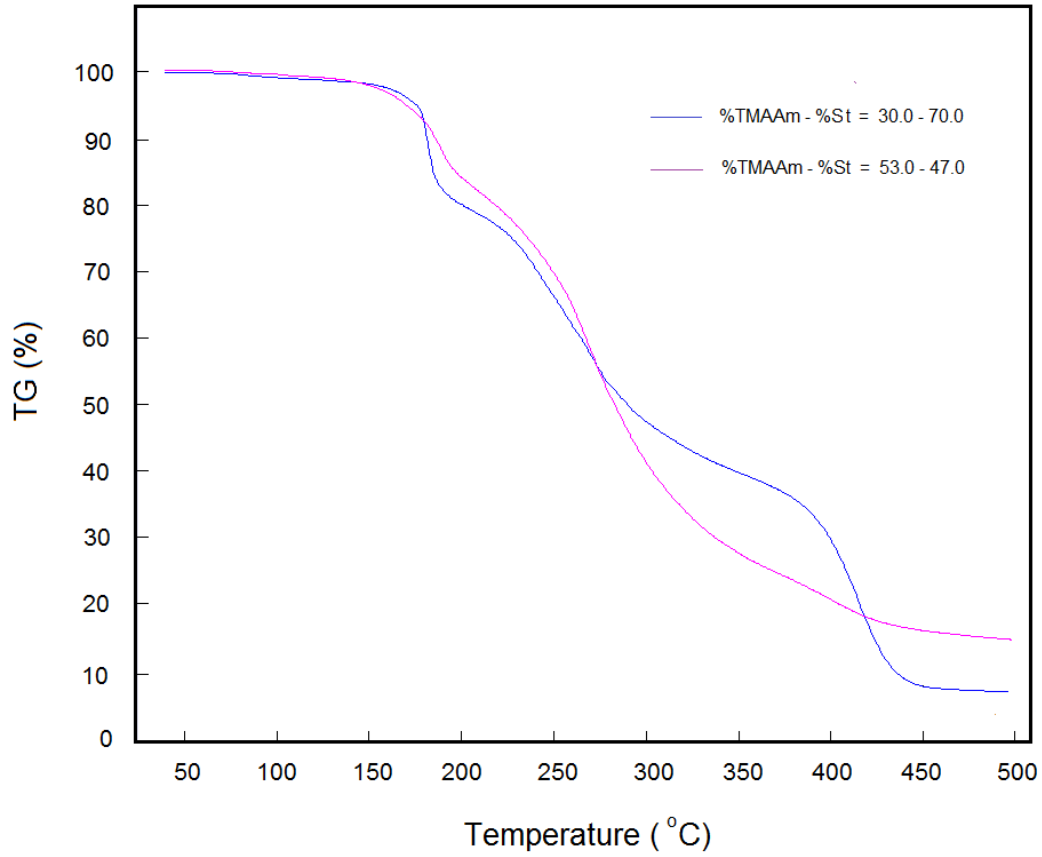
6.6.6. TMAAm/ST Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu İle Hesaplanan %95 Güvenirlilik Bölgesi



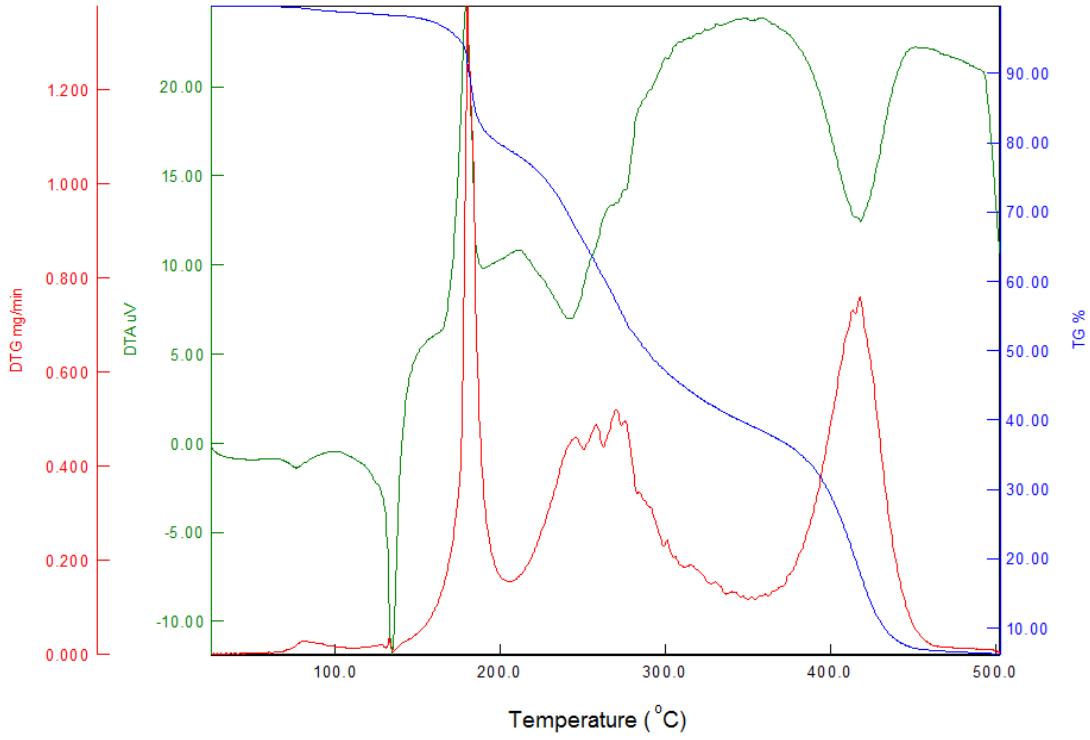
Şekil 6.9. TMAAm/ST kopolimer sistemi için RREVM metodu ile hesaplanan r_1 ve r_2 değerleri için %95 güvenirlilik bölgesi

6.6.7. TMAAm – ST Kopolimer Sistemi İçin Termal Analiz Sonuçları

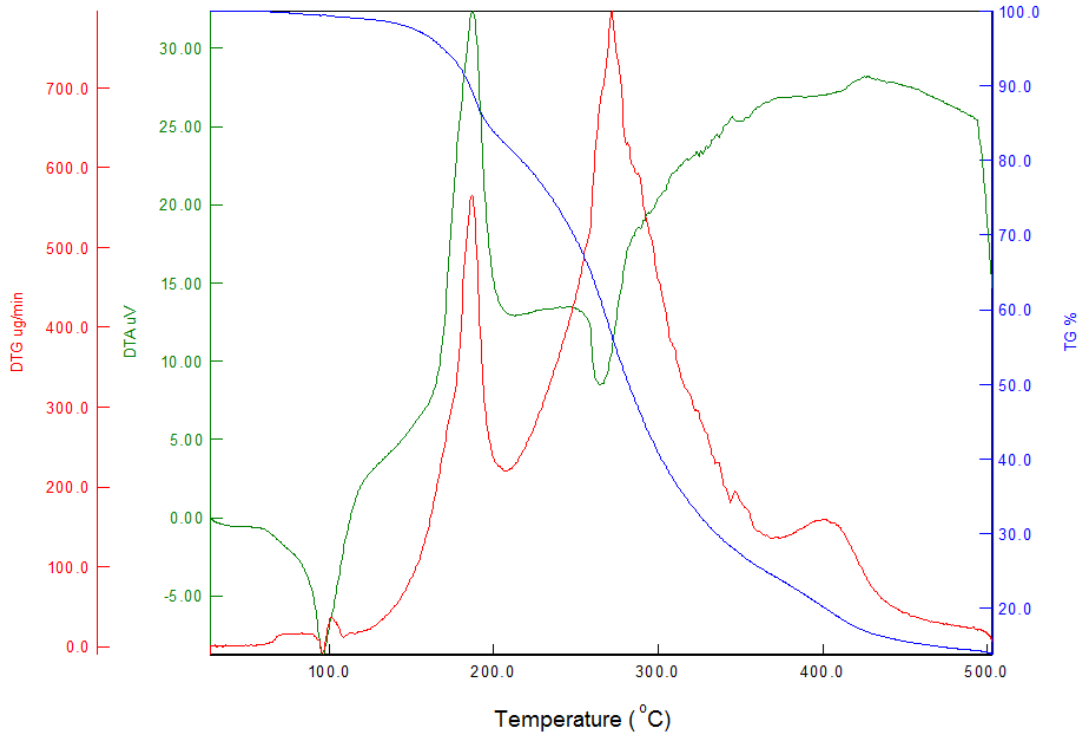
Polimerlerin termal kararlılıkları TGA ile araştırılmış ve 10°C/dak ısıtma hızıyla ısıtılarak ölçülmüştür. Termogramlardan kopolimerlerdeki ST oranının artması ile termal kararlılığının arttığı ve bozunma adımlarının birbirine benzediği ve üç basamakta bozunmanın gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 6.10. Farklı bileşimlerdeki poli(TMAAm-ko-ST)'lerin TG eğrileri



Şekil 6.11. Poli(TMAAm-ko-St) = [30.0 - 70.0]'nin TG-DTG-DTA eğrileri



Şekil 6.12. Poli(TMAAm-ko-St) = [53.0 - 47.0]'nin TG-DTG-DTA eğrileri

6.7. 2-Tiyozil Metakrilamit (TMAAm) Monomerinin Glisidil Metakrilat (GMA) Monomeri ile Kopolimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

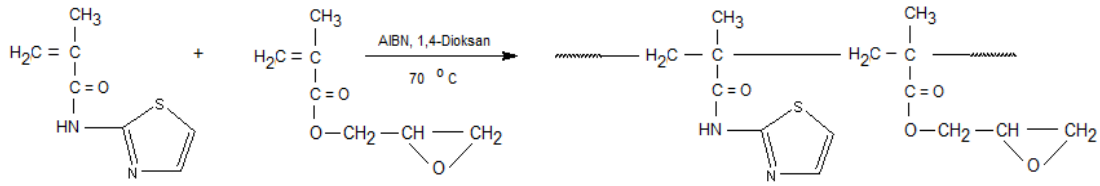
6.7.1. Poli(TMAAm-ko-GMA) Kopolimerlerin Sentezi

2-Tiyozil Metakrilamit (TMAAm) ve Stiren (ST) monomerlerinden toplam mol sayısı $n_T=0,02$ mol olacak şekilde Çizelge 6.4'de belirtilen miktarlarda alınarak kopolimerler hazırlandı.

Çizelge 6.4. Monomer bileşimi ve kopolimer besleme oranları

Örnek No	Başlangıç Monomer Bileşimleri		Dönüşüm (%)	Elementel Analiz Değeri (%) N	Kopolimer Bileşimleri	
	TMAAm(M_1)	GMA(M_2)			TMAAm(m_1)	GMA(m_2)
1	0,10	0,90	9,2	2,191	0,11	0,89
2	0,25	0,75	8,6	5,414	0,29	0,71
3	0,40	0,60	8,8	7,653	0,42	0,58
4	0,50	0,50	9,4	8,540	0,47	0,53
5	0,60	0,40	9,0	9,487	0,53	0,47
6	0,75	0,25	10,1	11,840	0,68	0,32
7	0,90	0,10	9,0	13,560	0,79	0,21

Kopolimerizasyon işlemi için 7 tane polimerizasyon tüpüne çizelgede verilen miktarlarda monomer eklendi. Her bir polimerizasyon tüpüne 10 ml çözücü (1,4-dioksan) eklenerek monomerler çözüldü. Toplam monomer miktarının %1'i kadar başlatıcı (AIBN) alındı ve 10 ml çözücüde (1,4-dioksan) çözüldü. Bu karışımdan polimerizasyon tüplerine eşit miktarda eklendi. Sırasıyla polimerizasyon tüpleri 2 dakika argon gazından geçirilerek ağızları hava almayacak şekilde kapatıldı ve parafilm ile sarıldı. Bu tüpler 70°C'deki su banyosuna yerleştirildi ve 6 saat sonra tüpler su banyosundan alındı. Oluşan kopolimerler n-hekzan içerisinde çöktürüldü.



2-Tiyozil Metakrilamit Glisidil Metakrilat poli(2-Tiyozil Metakrilamit-ko- Glisidil Metakrilat)

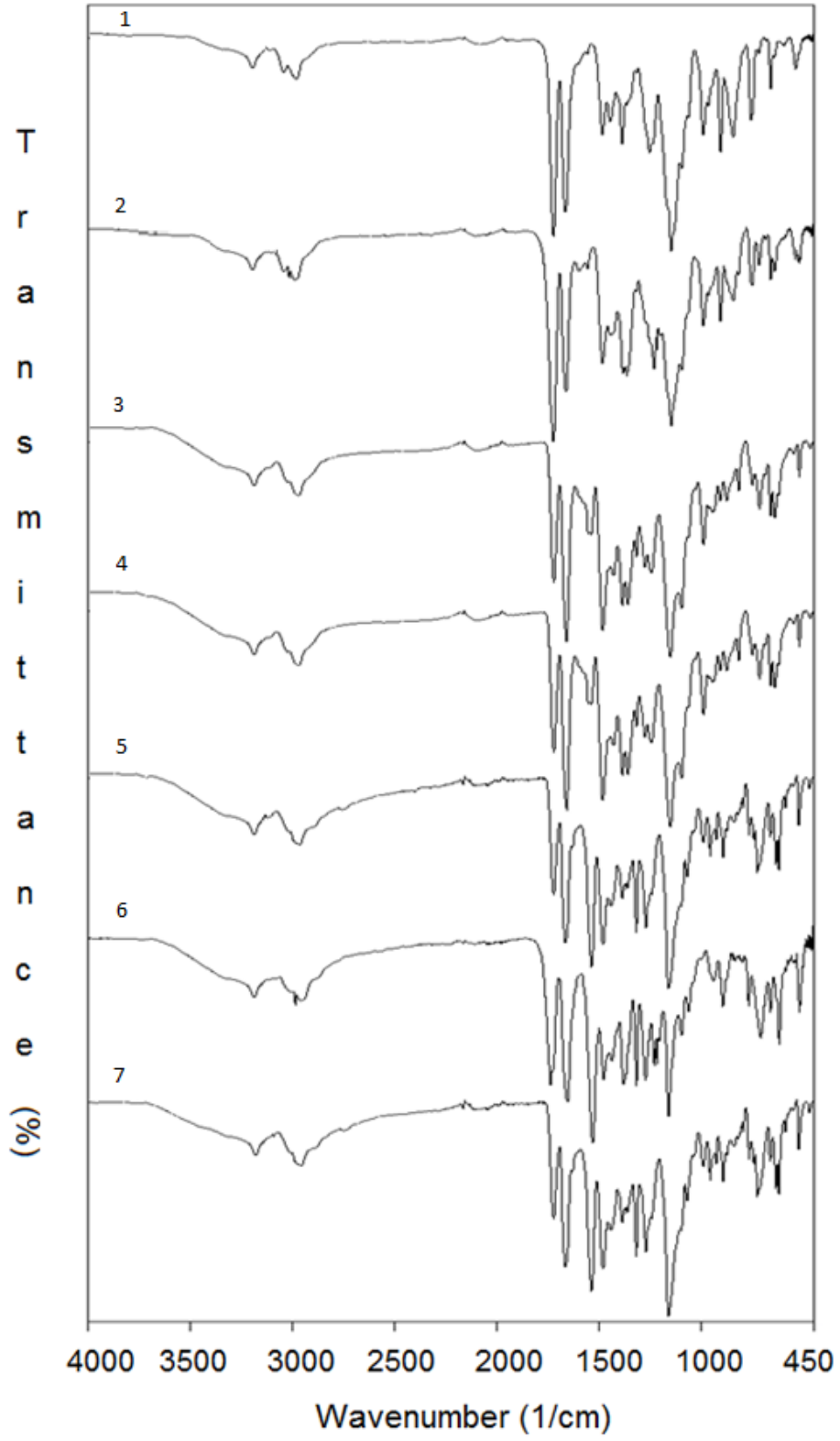
Şekil 6.13. Poli(TMAAm-ko-GMA) kopolimerinin sentezi reaksiyonu

6.7.2. Poli(TMAAm-ko-GMA) Kopolimerlerin Çöktürülmesi

Her bir kopolimer için 7 adet beher hazırlanarak 1'den 7'ye kadar numaralandırıldı. 1 numaralı behere 100 ml çöktürücü (n-hekzan) koyularak içine magnet atıldı ve manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Beher içindeki karışan çöktürücüye 1 numaralı polimerizasyon tüpünden alınan kopolimerin tamamı damlalık yardımıyla damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra beher içindeki çözelti, kopolimerin tamamen çökmesini sağlamak amacıyla yaklaşık 1-2 saat karıştırılmadan soğuk ortamda bekletildi. Çöken kopolimer süzgeç kağıdı yardımıyla süzülerek açık havada kurumaya bırakıldı. Aynı şekilde diğer kopolimerlerde çöktürüldü ve kurutuldu. Sonra her bir kopolimer tamamen safsızlıklardan ve monomerlerden arınsın diye tekrar 1,4-dioksan çözücüsünde çözülerek tekrar aynı şekilde n-hekzanda çöktürüldü ve kurumaya bırakıldı. Kuruyan kopolimer toz haline getirilerek numaralandırılan cam şişelerde saklandı.

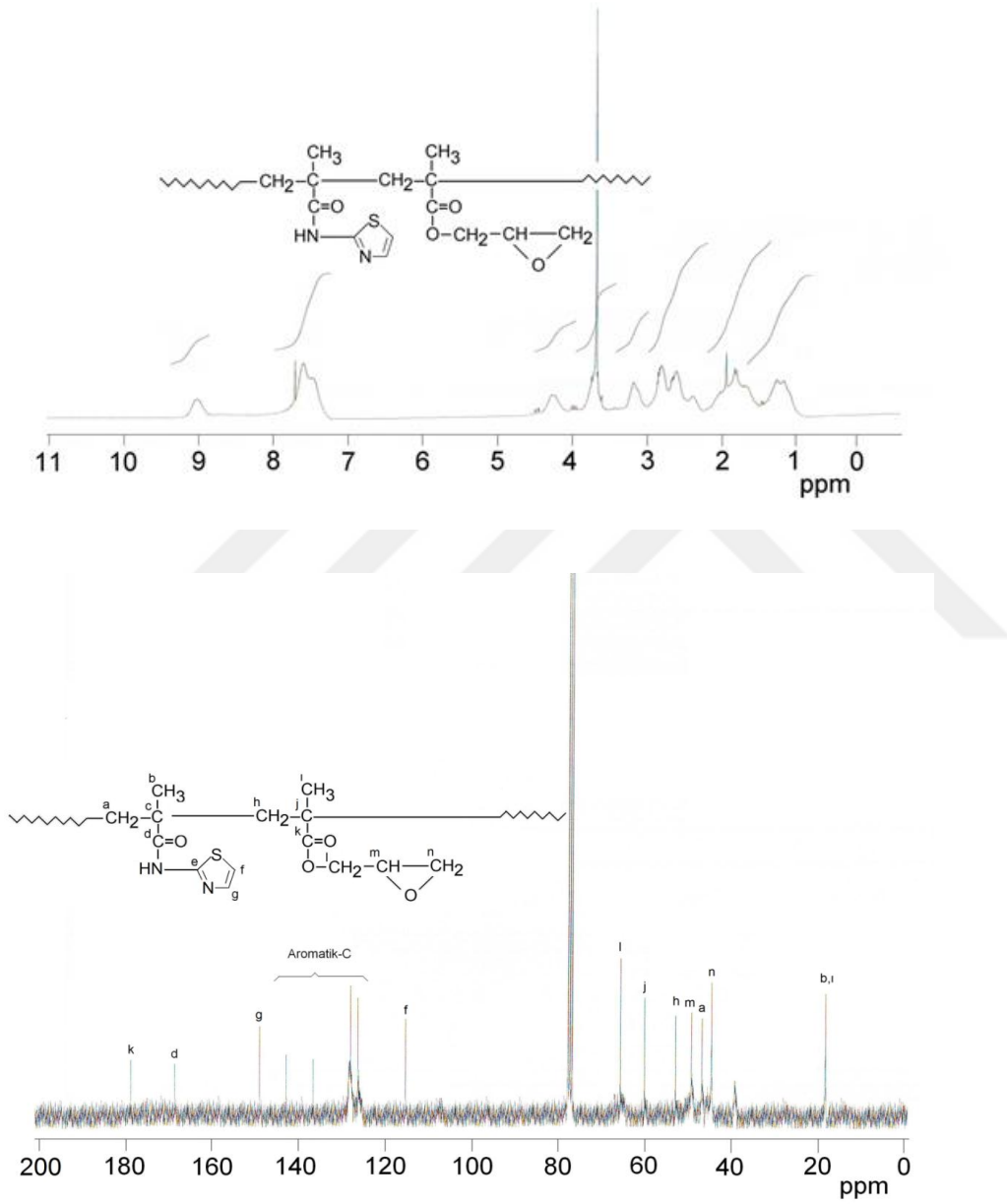
6.7.3. TMAAm/GMA Kopolimer Sisteminin Karakterizasyonu

Şekil 6.14'de TMAAm ve GMA monomerleri ile sentezlenen kopolimerin FT-IR spektrumları verilmiştir. Şekil 6.14 incelendiğinde, moleküldeki NH gerilme titreşiminin 3200 cm^{-1} 'de, alifatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri $\sim 2900\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C-H eğilme titreşimleri $\sim 1400\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C-N gerilme titreşimleri $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 'de, amit karboniline ait C=O piki $\sim 1670\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Ester karboniline ait C=O titreşimi $\sim 1725\text{ cm}^{-1}$ 'de, ester grubundan kaynaklanan ve karbonil bağı gibi davranarak karbonille yarışmalı sinyaller veren C-O-C titreşimi $\sim 1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.



Şekil 6.14. Farklı bileşimlerdeki Poli(TMAAm-ko-GMA)'lerin FT-IR spektrumları

Şekil 6.15’de TMAAm ve GMA monomerleri ile sentezlenen kopolimer örneği [0.47:0.53] için $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları verilmiştir.



Şekil 6.15. Poli(TMAAm-ko-GMA): [0.47:0.53]’nın $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları

6.7.4. TMAAm/GMA Kopolimer Sistemi İçin Monomer Besleme Oranları

Elementel analiz sonuçlarına göre monomerlerin bileşim oranları ve %mol kesirleri hesaplanmış ve Çizelge 6.4'deki değerler bulunmuştur. Başlangıç bileşimlerinden yola çıkılarak hesaplamalar şu şekilde yapılmıştır.

TMAAm (M_1) molekül ağırlığı = 168 g/mol

GMA (M_2)molekül ağırlığı = 142 g/mol

$m_1 = M_1$ 'in mol kesri

$m_2 = M_2$ 'nin mol kesri

Örnek-2 için hesaplama:

$$\% \text{ TMAAm} = (5,414 \times 168) / (14 \times 2) = 32,484$$

$$\% \text{ GMA} = 100 - 32,484 = 67,516$$

$$m\text{TMAAm} = 32,484 / 168 = 0,1934$$

$$m\text{GMA} = 67,516 / 142 = 0,4755$$

$$\% m\text{TMAAm} = (0,1934) / (0,1934 + 0,4755) = 0,289$$

$$\% m\text{ST} = 1 - 0,289 = 0,711$$

Diğer örnekler için de elementel analiz sonuçları kullanılarak aynı şekilde hesaplamalar yapıldı.

Çizelge 6.4'deki değerler kullanılarak Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös parametreleri hesaplandı.

Örnek-2 için hesaplama:

$$F = m\text{TMAAm} / m\text{GMA} = 0,25 / 0,75 = 0,333$$

$$f = (\% m\text{TMAAm}) / (\% m\text{GMA}) = 0,29 / 0,71 = 0,407$$

$$G = F(f-1) / f = [0,333(0,407-1)] / (0,407) = -0,485$$

$$H = F^2 / f = (0,333)^2 / 0,407 = 0,272$$

H_{\max} ve H_{\min} değerlerinden α (arbitrary constant) değeri;

$$\alpha = (21,963 \times 0,096)^{1/2} = 1,452 \text{ olarak bulunur.}$$

$$\eta = G / (\alpha + H) = (-0,485) / (1,452 + 0,272) = -0,281$$

$$\xi = H / (\alpha + H) = (0,272) / (1,452 + 0,272) = 0,158$$

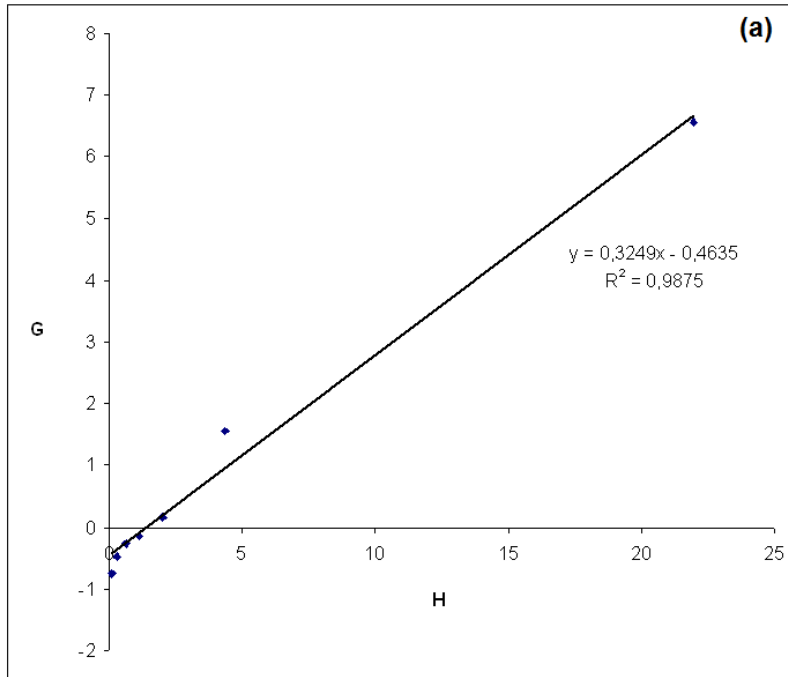
Çizelge 6.5. TMAAm/GMA Kopolimer sistemi için F-R ve K-T parametreleri

$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta =G/(\alpha +H)$	$\xi = H/(\alpha +H)$
0.111	0.128	-0.756	0.096	-0.488	0.062
0.333	0.407	-0.485	0.272	-0.281	0.158
0.666	0.718	-0.262	0.618	-0.127	0.298
1.000	0.888	-0.126	1.126	-0.049	0.437
1.500	1.117	0.157	2.014	0.045	0.581
3.000	2.074	1.554	4.339	0.268	0.749
9.000	3.688	6.560	21.963	0.280	0.938

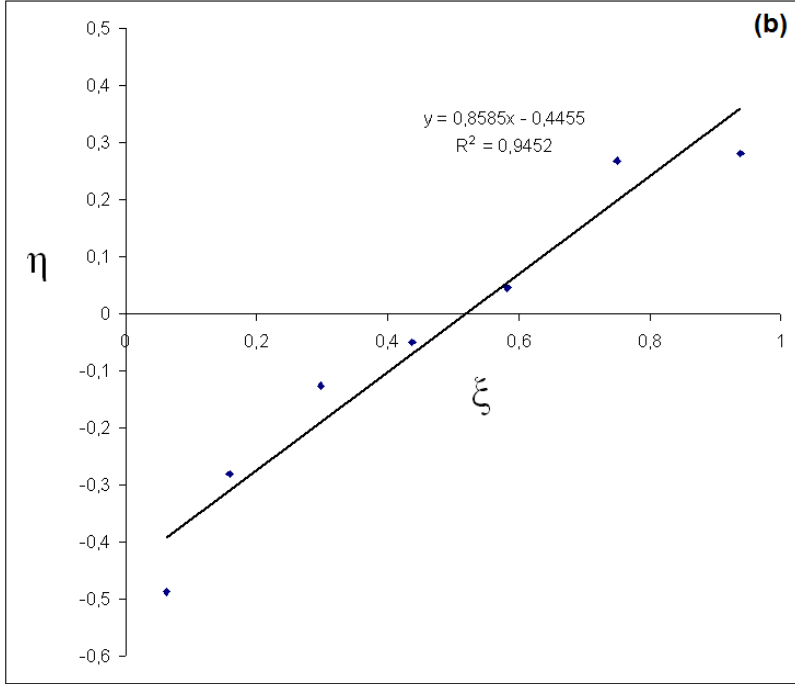
Reaksiyon Şartları : Çözücü : 1,4-dioxan ; dönüşüm < 10% ; α (arbitrary constant) = $(H_{\max} \cdot H_{\min})^{1/2} = 1,452$

6.7.5. TMAAm - GMA Kopolimer Sistemi için Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

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



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



Şekil 6.16. Elementel Analiz Sonuçlarından TMAAm(r_1) ve GMA(r_2) Kopolimerizasyonu için Monomer Reaktivlik Oranlarını Belirlemek için (a) F-R ve (b) K-T Grafikleri

(a) grafiği;

$G = H r_1 - r_2$ ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten $y = 0,3249x - 0,4635$ olarak bulundu ve bu doğrunun eğiminden $r_1 = 0,325$ ve kesim noktasından $r_2 = 0,464$ olarak hesaplandı.

(b) grafiği;

$\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \xi - r_2 / \alpha$ ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten $y = 0,8585 x - 0,4455$ olarak bulundu. Denklemden ;

$$r_2 / \alpha = 0,4455 \text{ 'dan } (\alpha = 1,452), r_2 = 0,647$$

$$(r_1 + r_2 / \alpha) = 0,8585 \text{ 'dan } r_1 = 0,233 \text{ olarak hesaplandı.}$$

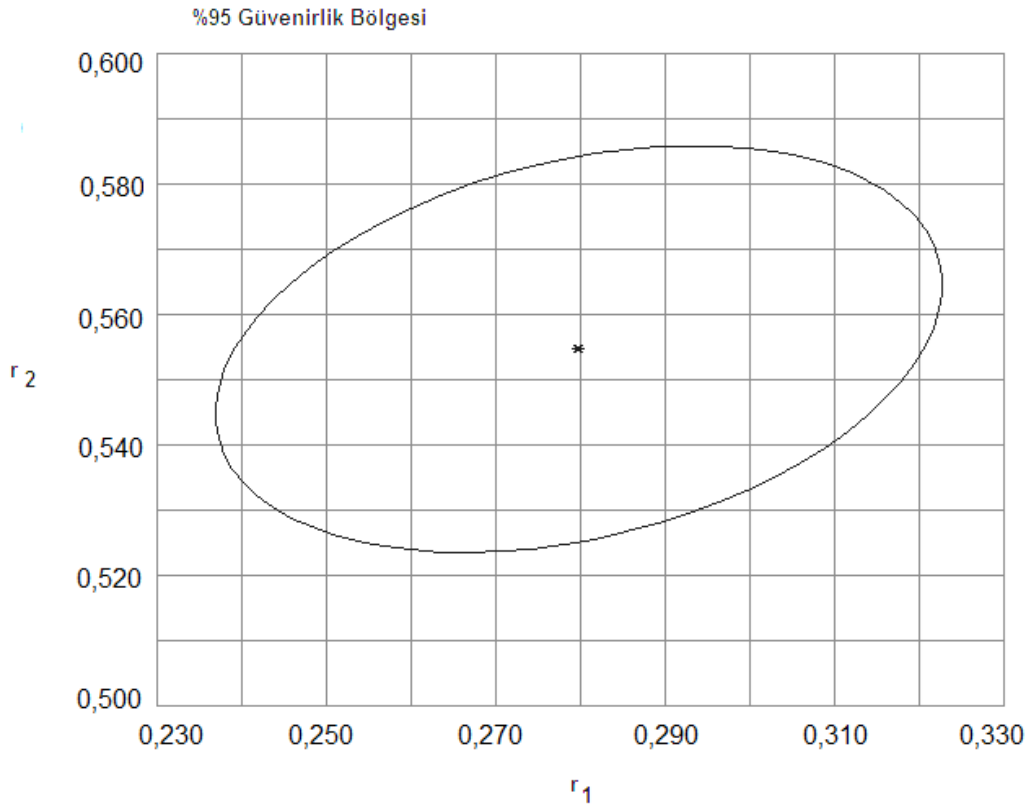
Hesaplanan reaktivite oranları Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.6. TMAAm ile GMA Kopolimerizasyon sistemi için serbest radikal kopolimerizasyonundan hesaplanan monomer reaktivite oranı değerleri

Metod	r_1^a	r_2^a	$r_1 r_2$
Fineman-Ross	0,325	0,464	0,151
Kelen-Tüdös	0,233	0,647	0,151
RREVM	0,276	0,557	0,153

r_1^a ve r_2^a TMAAm ve GMA'in monomer reaktivite oranları.

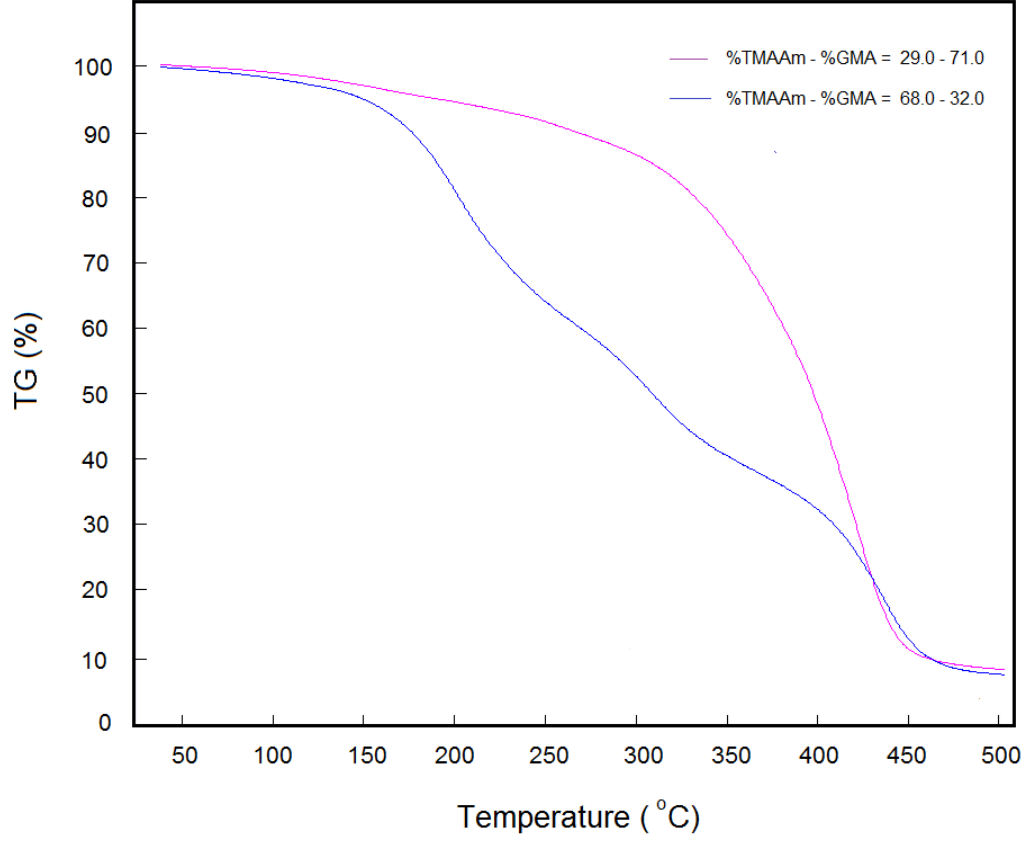
6.7.6. TMAAm/GMA Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu İle Hesaplanan %95 Güvenirlik Bölgesi



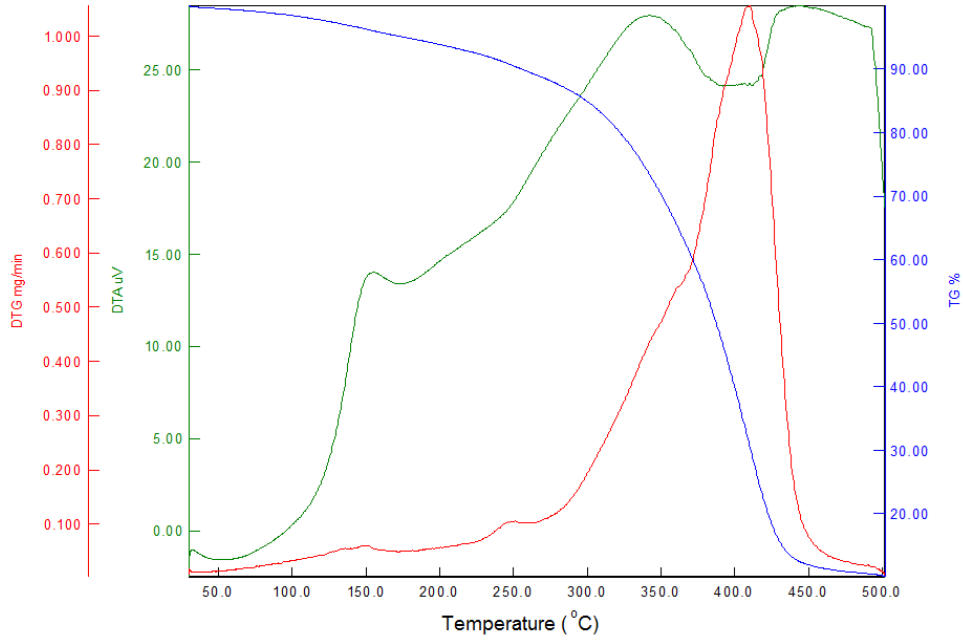
Şekil 6.17. TMAAm/GMA kopolimer sistemi için RREVM metodu ile hesaplanan r_1 ve r_2 değerleri için %95 güvenirlik bölgesi

6.7.7. TMAAm – GMA Kopolimer Sistemi İçin Termal Analiz Sonuçları

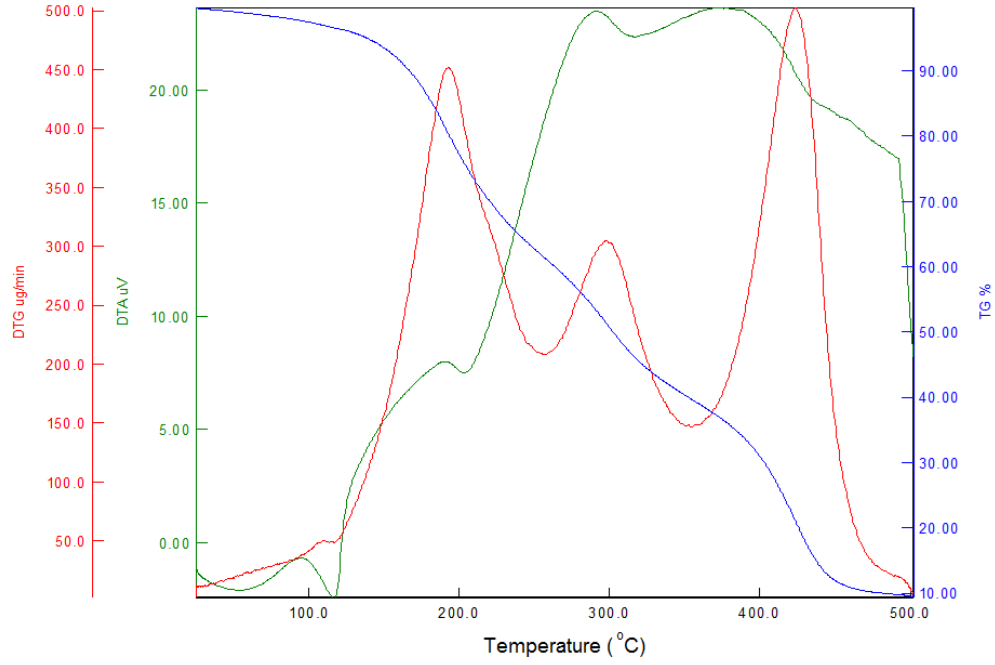
Polimerlerin termal kararlılıkları TGA ile araştırılmış ve 10°C/dak ısıtma hızıyla ısıtılarak ölçülmüştür. Termogramlardan kopolimerlerdeki GMA oranının artması ile termal kararlılığının arttığı ve bozunma adımlarının tek basamağa düştüğü görülmektedir.



Şekil 6.18. Farklı bileşimlerdeki poli(TMAAm-ko-GMA)'lerin TG eğrileri



Şekil 6.19. Poli(TMAAm-ko-GMA) = [29.0 - 71.0]'nin TG-DTG-DTA eğrileri



Şekil 6.20. Poli(TMAAm-ko-GMA) = [68.0 - 32.0]'nin TG-DTG-DTA eğrileri

SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada 2-Tiyozil metakrilamit (TMAAm) monomeri, 0-5°C'de faz transfer maddesi trietilamin (TEA) varlığında dikolorometan içerisinde 2-aminotiyazol ile metakriloil klorürden sentezlenmiştir. TMAAm monomerinin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleriyle aydınlatılmıştır.

TMAAm monomerinin FT-IR spektrumu incelendiğinde; monomer yapısında yer alan ve ~1630 cm⁻¹'de gözlenen C=CH₂ titreşimleri monomerin sentezlendiğini göstermektedir. Monomer yapısındaki C=CH₂ bağı, kopolimer yapısında -C-CH₂- bağına dönüşmüştür. Benzer şekilde ¹³C-NMR spektrumları da incelendiğinde; monomer yapısında alken yapıdan kaynaklanan tersiyer C atomu 130-140 ppm arasında bir pik verirken, kopolimer yapısında bu C atomu alkan yapısına dönüşerek 50-60 ppm arasında bir pik vermektedir. ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde; monomerdeki CH₂=C yapısından kaynaklanan 5-6 ppm arasındaki pik, kopolimer yapısında bu bağı -C-CH₂- yapısına dönüşmesinden dolayı yüksek manyetik alan kayarak 2-3 ppm arasında gözlenmektedir.

TMAAm monomerinin glisidilmetakrilat (GMA) ve stiren (ST) ile farklı oranlardaki kopolimerleri, 1,4-dioksan (monomer bu çözücüde çözüldüğünden dolayı kullanılmıştır) çözeltilisinde toplam monomer miktarının %1'i kadar AIBN başlatıcısı kullanılarak 70°C'de ~%15'in altındaki dönüşümlerde hazırlanmıştır. Oluşan kopolimerlerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları değerlendirilerek aydınlatılmıştır. Sistemin FT-IR spektrumları incelendiğinde; monomer oranlarıyla doğru orantılı olarak TMAAm oranı arttıkça amit yapısından kaynaklanan karbonil piki giderek daha belirginleşmiştir ve ester yapısından kaynaklanan karbonil pikinin şiddeti GMA oranındaki azalmaya bağlı olarak azalmıştır.

Kopolimer bileşimleri elementel analiz sonuçlarına göre azot (N) farkından belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları r_{TMAAm} , r_{St} ve r_{GMA} ; Fineman-Ross (F-R) lineer yöntemi, Kelen-Tüdös (K-T) lineer yöntemi ve bilgisayar programı olarak RREVM doğrusal olmayan bir sabit hata modeli yöntemi ile hesaplanmıştır. TMAAm/ST kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranları $r_{TMAAm}=0,64$ ve $r_{St}=0,56$ olarak bulundu. TMAAm/GMA kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranları $r_{TMAAm}=0,64$ ve $r_{GMA}=0,34$ olarak bulundu. Oluşturulan iki kopolimer sistemi için de $r_1 (r_{TMAAm}) < 1$ ve $r_2 (r_{St}, r_{GMA}) < 1$

durumu söz konusudur. Bu koşullarda bir seçenekli kopolimer oluşması eğilimi vardır [1]. Kopolimer zincirinde her bir monomerden rastgele birimler kopolimer oluşumuna bağlanarak seçenekli kopolimer meydana gelmiştir.

Poimerlerin termal kararlılıkları termogravimetri (TG) ile belirlenmiştir. TMAAm/GMA sisteminde; TMAAm monomerinin mol kesri arttıķa kopolimer örneklerinin termal kararlılığının azaldığı belirlenmiştir. TMAAm/ST sisteminde ise; TMAAm monomerinin mol kesri arttıķa kopolimer örneklerinin termal kararlılığının arttığı belirlenmiştir.



KAYNAKLAR

1. Beşergil, B., Polimer Kimyası, Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Gazi Kitabevi Tic.Ltd.Şti., 2003.
2. Kelen Tüdös F., Analysis of Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios I.A. New Improved Linear Graphic Methods *Macromol Sci. Chem.*, 1975.
3. Finemann M., and Ross S.D., Radical Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate., *J. Polym. Sci.* 5,259., 1950.
4. Pazhanisamy, P., Ariff, M., Anwaruddin, Q., Copolymers of α -Methylstyrene with N-Cyclohexylacrylamide: Synthesis, Monomer Reactivity Ratios and Mean Sequence Length, *J. of Macromol. Sci. Part A*, 34:6, 1045-1054, 1997.
5. Urzua, M., et al., N-1-Alkylitaconamic Acids-co-Styrene Copolymers. 1. Synthesis, Characterization and Monomer Reactivity Ratios, *J. of Macromol. Sci. Part A*, 37:1-2, 37-47, 2000.
6. Gatica, N., et al., Vinyltrimethylsilane-co-Methylmethacrylate Copolymers. Synthesis and Reactivity Ratios, *J. of Macromol. Sci. Part A*, 37:12, 1677-1683, 2000.
7. Thamizharasi, S., Gnanasundaram, P., Balasubramanian, S., Copolymers Derived from 4-Nitrophenyl Methacrylate (Npma) and Methyl-Methacrylate (MMA)-Synthesis, Characterization and Reactivity Ratios, *J. of Macromol. Sci. Part A*, 35:11, 1835-1852, 1998.
8. Vijayaraghavan, P., Reddy, B., 4-Chlorophenyl Acrylate and Glycidyl Methacrylate Copolymers: Synthesis, Characterization, Reactivity Ratios and Application, *J. of Macromol. Sci. Part A*, 36:9, 1181-1195, 1999.
9. Balaji, R., et al., Synthesis and Characterization of Copolymers of 2-N-Phthalimido-2-Methyl Propyl Methacrylate with Methyl Methacrylate and Determination of Copolymer Reactivity Ratios, *J. of Macromol. Sci. Part A*, 36:10, 1401-1414, 1999.
10. Selvamalar, C., Penlidis, A., Nanjundan, S., Copolymers of 4-Benzoyloxycarbonylphenyl Methacrylate with Methyl Methacrylate: Synthesis, Characterization and Reactivity Ratios, *J. of Macromol. Sci. Part A*, 40:10, 1019-1033, 2003.
11. Vijayanand, P., et al., 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, 2002.
12. Vijayanand, P., Kato, S., Kojima, T., Synthesis and Characterization of 3,5-Dimethoxyphenyl Methacrylate and Methyl Methacrylate Copolymers: Determination of Monomer Reactivity Ratios, *J. of Macromol. Sci. Part A*, 44:3, 277-283, 2007.

13. Erbil, C., et al., Monomer Reactivity Ratios of N-isopropylacrylamide-itaconic acid Copolymer at Low and High Conversions, *Eur.Polym.J.* 45, 1728-1737, 2009.
14. Vijayanand, P., et al., Homopolymer and Copolymer of 4-nitro-3-methylphenyl methacrylate with Glycidyl Methacrylate: Synthesis, Characterization, Monomer Reactivity Ratios and Thermal Properties, *Eur.Polym.J.* 43, 2046-2056, 2007.
15. Ydens, I., et al., Reactivity Ratios in Conventional and Nickel-Mediated Radical Copolymerization of Methyl Methacrylate and Functionalized Methacrylate Monomers, *Eur.Polym.J.* 41, 2255-2263, 2005.
16. Driva, P., Bexis, P., Pitsikalis, M., Radical Copolymerization of 2-vinyl pyridine and oligo(ethylene glycol) methyl ether methacrylates: Monomer Reactivity Ratios and Thermal Properties, *Eur.Polym.J.* 47, 762-771, 2011.
17. Rajendrakumar, K., Dhamodharan, R., Ambient Temperature Atom Transfer Radical Copolymerization of Tetrahydrofurfuryl Methacrylate and Methyl Methacrylate: Reactivity Ratio Determination, *Eur.Polym.J.* 45, 2685-2694, 2009.
18. Chikhaoui-Grioune, D., Benaboura, A., Jerome, R., Synthesis and Characterization of Novel Vinyl Copolymers Containing N-vinylphthalimide: Comonomers Reactivity Ratios and Thermal Stability, *Eur.Polym.J.* 43, 3849-3855, 2007.
19. Vijayaraghavan, R., MacFarlane, D., Synthesis, Reactivity Ratios and Characterization of Hydroquinone Promoted CT co-polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate in a Room Temperature Ionic Liquid, *Eur.Polym.J.* 42, 2736-2742, 2006.
20. Devasia, R., Nair, C., Ninan, K., Copolymerization of Acrylonitrile with Itaconic Acid in Dimethylformamide: Effect of Triethylamine, *Eur.Polym.J.* 39, 537-544, 2003.
21. Paris, R., Mosquera, B., Fuente, J., Atom Transfer Radical Copolymerization of Glycidyl Methacrylate and Allyl Methacrylate, Two Functional Monomers, *Eur.Polym.J.* 44, 2920-2926, 2008.
22. Pardal, F., Lapinte, V., Robin, J., Kinetics of Copolymerization of 3-(trimethoxysilyl)propyl Methacrylate and Perfluorodecylacrylate, *Eur.Polym.J.* 45, 1198-1207, 2009.
23. Gibon, C., et al., Solvent Effects on the Copolymerization Kinetics of Ionic (AMPS) and Non-ionic (HEAm) Acrylamide Derivatives, *Eur.Polym.J.* 44, 1843-1848, 2008.
24. Brar, A., Goyal, A., Characterization and Optimization of Poly(glycidyl methacrylate-co-styrene) Synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization, *Eur.Polym.J.* 44, 4082-4091, 2008.
25. Mormann, W., Ferbitz, J., Copolymer from tert-butyl Methacrylate and Itaconic Anhydride- Reactivity Ratios and Polymer Analogous Reactions, *Eur.Polym.J.* 39, 489-496, 2003.

26. Shah, S., et al., Synthesis and Characterization of Thermo-responsive Copolymeric Nanoparticles of Poly(methyl Methacrylate-co-N-vinylcaprolactam), *Eur.Polym.J.* 46, 958-967, 2010.
27. Eberhardt, M., et al., Synthesis of Pentafluorophenyl(meth)acrylate Polymers: New Precursor Polymers for the Synthesis of Multifunctional Materials, *Eur.Polym.J.* 41, 1569-1575, 2005.
28. Kyeremateng, S., Amado, E., Kressler, J., Synthesis and Characterization of Random Copolymers of (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl Methacrylate and 2,3-dihydroxypropyl Methacrylate, *Eur.Polym.J.* 43, 3380-3391, 2007.
29. Brown, A., et al., Synthesis of oligo(ethylene glycol) Methacrylate Polymer Brushes, *Eur.Polym.J.* 41, 1757-1765, 2005.
30. O'Leary, K., Paul, D., Copolymers of Poly(n-alkyl acrylates): Synthesis, Characterization and Monomer Reactivity Ratios, *Polym.* 45, 6575-6585, 2004.
31. Abdollahi, M., Sharifpour, M., A New Simple Procedure to Calculate Monomer Reactivity Ratios by Using on-line ¹H-NMR Kinetics Experiments: Copolymerization System with Greater Difference Between the Monomer Reactivity Ratios, *Polym.* 48, 25-30, 2007.
32. Touchal, S., et al., Copolymerization of 1-vinylpyrrolidone with N-substituted Methacrylamides: Monomer Reactivity Ratios and Copolymer Sequence Distribution, *Polym.* 45, 8311-8322, 2004.
33. Zhou, Z., Jia, Z., Yan, D., Theoretical Investigation on the Polyaddition of A₂ and CB₂ Monomers with Non-equal Reactivity, *Polym.* 50, 5608-5612, 2009.
34. Lateulade, A., et al., Radical Copolymerization of N-vinylcarbazole and p-bromostyrene: Determination of Monomer Reactivity Ratios by SEC-multidetector, *Polym.* 47, 2280-2288, 2006.
35. Semsarzadeh, M., Abdollahi, M., Kinetic Study of Atom Transfer Radical Homo- and Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Initiated with Trichloromethyl-terminated Poly(vinyl acetate) Macroinitiator, *Polym.* 49, 3060-3069, 2008.
36. Larraz, E., et al., Radical Copolymerization Studies of an Amphiphilic Macromonomer Derived from Triton X-100. Reactivity Ratios Determination by in Situ Quantitative ¹H-NMR Monitoring, *Polym.* 46, 2040-2046, 2005.
37. Kavaklı, P., Uzun, C., Güven, O., Synthesis, Characterization and Amidoximation of a Novel Polymer: Poly(N,N'-dipropionitrile acrylamide), *React. and Func. Polym.* 61, 245-254, 2004.
38. Patel, M., et al., Synthesis and Characterization of Novel Acrylic Copolymers: Determination of Monomer Reactivity Ratios and Biological Activity, *React. and Func. Polym.* 65, 195-204, 2005.

39. Vijayanand, P., et al., 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, 2009.
40. Selvamalar, C., et al., Copolymerization of 4-benzyloxycarbonylphenyl Methacrylate with Glycidyl Methacrylate: Synthesis, Characterization, Reactivity Ratios and Application as Adhesives, *React. and Func. Polym.* 56, 89-101, 2003.
41. Neugebauer, D., Atom Transfer Radical Copolymerization of N,N'-dimethylacrylamide with Methacrylate-functionalized Poly(ethylene oxide), *React. and Func. Polym.* 68, 535-543, 2008.
42. Jerca, V., et al., Synthesis and Characterization of Side-chain Oxazoline-methyl Methacrylate Copolymers Bearing Azo-dye, *React. and Func. Polym.* 70, 827-835, 2010.
43. Nanjundan, S., et al., Homopolymer of 4-benzoylphenyl Methacrylate and its Copolymers with Glycidyl Methacrylate: Synthesis, Characterization, Monomer Reactivity Ratios and Application as Adhesives, *React. and Func. Polym.* 62, 11-24, 2005.
44. Taghizadeh, M., Foroutan, M., Water-soluble Copolymers of N-vinylpyrrolidone and Vinyl Acetate: Synthesis, Characterization and Monomer Reactivity at High Conversions, *J.of Polym. Research* 11, 203-209, 2004.
45. Erbil, C., et al., Monomer Reactivity Ratios of N-isopropylacrylamide-itaconic Acid Copolymers at Low and High Conversions, *Eur.Polym.J.* 45, 1728-1737, 2009.
46. Fernandez-Monreal, C., et al., Inter and Intramolecular Structure Predictions in 2-hydroxyethyl Methacrylate-tert-butyl Acrylate Copolymers Obtained at High Conversion, *Polym.* 41, 8155-8159, 2000.
47. Harwood, H., Copolymerization at High Conversion When the Concentration of One Monomer does not Change, *J.of Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.* 38, 1118-1128, 2000.
48. Braun, D., Meyer, M., Phase Separation in Random Copolymers from High Conversion Free Radical Copolymerization, *Macromol.Chem. and Phys.* 199, 735-744, 1998.
49. Ziaee, F., Nekoomanesh, M., Monomer Reactivity Ratios of Styrene-butyl Acrylate Copolymers at Low and High Conversions, *Polym.* 39, 203-207, 1998.
50. Smirnova, L., et al., Effects due to Preferential Sorption of Monomers in Copolymerization to High Conversions, *Vysokomolekul Yarnye Soedineniya Seriya A and Seriya B* 38, 1503-1507, 1996.
51. Czerwinski, W., Copolymerization at Moderate to High Conversion Levels. 2. Estimation of Relative Reactivity Ratios in Terms of the Penultimate Model for Systems $r(2)=0$, *Polym.* 39, 189-192, 1998.

52. Catalgilgız, H., Gız, A., Compensating the Composition Drift in Reactivity Ratio Calculations for Copolymerizations Carried to High Conversions, *Macromol.Chem. and Phys.* 195, 855-864, 1004.
53. Yılmaz, E., Kucukyavuz, Z., Monomer Reactivity Ratios of Styrene-4-vinylpyridine Copolymers at Low and High Conversions, *Polym.* 34, 145-149, 1993.
54. Zaldivar, D., et al., High Conversion Copolymerization of Furfuryl Methacrylate and N-vinyl-pyrrolidone-a Kinetic Approach to Skeists Treatment for Free-radical Copolymerization in Different Reaction Media, *Polym.* 35, 2390-2396, 1994.
55. Erol, İ.; Poyraz, B.; Köroğlu, M.A.; Çifci, C.; “Copolymerization of 2-methyl-N-1,3-thiazole-2-yl acrylamidewithglycidylmethacrylate: synthesis, characterization, reactivityratiosandbiologicalactivity” *J.Polym.Res.*, 16:19-28, 2009.
56. Azab, M.M.; “Study of theCopolymerizationParameters of 2-Thiozyl MethacrylamidewithDifferentAlkylAcrylates”, *J.Polym.Res.*, 12:9-15, 2005.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ERGÜL, Ece
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 25.05.1989 / Uşak
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0536 5267 99 84
e-mail : ecergul@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	:Uşak Üniversitesi/ Kimya Bölümü	
Lisans	:Selçuk Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2012
Lisans	:Selçuk Üniversitesi/ Kimya Öğretmenliği	2012
Lisans	:Selçuk Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2013
Lise	:Uşak Lisesi	2007

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2014-	İş Sağlık Ortak Sağlık Güvenlik Birimi	İş Güvenliği Uzmanı