

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROKSİ ALKİL YAN GRUBU İÇEREN
POLİMETAKRİLATLARIN TERMAL
DEGRADASYONU

Esin KAYA

T.C. FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DEGRADASYON MERKEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

96342

ELAZIĞ – 2000

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROKSİ ALKİL YAN GRUBU İÇEREN
POLİMETAKRİLATLARIN TERMAL
DEGRADASYONU**

Esin KAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

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

(İmza)

(İmza)

(İmza)

Danışman

Prof. Dr..Mehmet COŞKUN

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

**HİDROKSİALKİL YAN GRUBU İÇEREN
POLİMETAKRİLATLARIN TERMAL
DEGRADASYONU**

Esin KAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Bu çalışma Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu (FÜNAF)
tarafından desteklenmiştir.
(FÜNAF – Proje No: 302)**

ELAZIĞ - 2000

HİDROKSİALKİL YAN GRUBU İÇEREN POLİALKİLMETAKRİLATLARIN TERMAL DEGRADASYONU

ÖZET

Bu çalışmada, 2-hidroksietilmetakrilat (HEMA) ve 2-hidroksipropilmetakrilat monomerleri önce AIBN başlatıcısı kullanarak metilalkol çözeltisinde 60 °C'de polimerleştirildi. Monomerler ve polimerler infrared ve NMR teknikleri ile karakterize edildi.

Poli(HEMA) ve poli(PHEMA) ve poli(D-EMA)'nın termal degradasyonu TGA, FT-IR, NMR ve GC-MS teknikleriyle çalışıldı. Programlı ısıtma 10 °C/dk ısıtma hızı ile 500 °C'ye kadar yapıldı. Kısmi degrade olan polimerler FT-IR , ¹H ve ¹³C NMR teknikleri ile açıklandı.

Ürün belirleme çalışmaları oda sıcaklığından 340 °C'ye 340 °C'den 500 °C'ye kadar iki fraksiyon olarak incelendi.. Degradasyon ürünleri FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR teknikleri kullanılarak belirlendi. Depolimerizasyon her üç polimerin degradasyonunda ana reaksiyondur. Poli(HEMA)'nın degradasyonunda, HEMA'nın yanısıra vinilmetakrilat, su, etilenglikol 2-izopropeniloksietilmetakrilat ve metakrilik asit önemli ürünlerdir.

Anahtar Kelimeler : Sentez, termal degradasyon

THE THERMAL DEGRADATION OF POLYMETHACRYLATES HAVING THE HYDROXY ALKYL GROUPS IN THE SIDE-CHAIN

SUMMARY

In this work, 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) and 2-hydroxypropyl methacrylate (PHEMA) were polymerized in methylalcohol solution using AIBN as initiator at 60 °C. The monomers and polymers were characterized by FT-IR and ^1H and ^{13}C NMR techniques.

The thermal degradation of poly(HEMA), poly(PHEMA) and poly(D-EMA) were studied by thermogravimetry (TG), FT-IR, ^1H and ^{13}C NMR and GC-MS. Programmed heating was carried out at 10 °C.min⁻¹ from ambient room temperature 500 °C. The partially degraded polymer was examined by FT-IR spectroscopy technique.

Product identification studies were carried out from ambient temperature to 340 °C and from 340 °C to 500 °C. The degradation products were identified by using FT-IR, ^1H and ^{13}C NMR and GC-MS techniques. Depolymerization is the main degradation of the poly(HEMA) and poly(PHEMA). In thermal degradation of poly(HEMA), besides HEMA, the dominating compounds were methacrylic acid, vinylmethacrylate, allylmethacrylate, water, ethyleneglycol and 2-izopropenylenoxyethylmethacrylate.

Key Words : Synthesis, thermal degradation

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi hoşgörülerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet COŞKUN'a ve Yrd. Doç. Dr. Kadir DEMİRELLİ'ye en içten saygı ve şükranlarımı sunarım.

Laboratuarda bazı araç ve gereç ihtiyaçlarında yardım aldığım Sayın Hocam Prof. Dr. Misir AHMETZADE'ye ve yine yardımlarından dolayı Arş. Görevlileri Orhan GÖRGÜLÜ, Erdal CANPOLAT'a, bütün hocalarıma ve diğer arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tezimin yazılmasında emeği geçen kardeşim İlkay KAYA'ya yardım ve sabrı için teşekkürler.

Esin KAYA

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

1. GİRİŞ.....	1
1.1. Polimer Terimleri.....	1
1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	2
1.3. Polimerizasyon Sistemleri.....	3
1.3.1. Kütle (Blok) Polimerizasyonu.....	3
1.3.2. Çözelti Polimerizasyonu.....	3
1.3.3. Süspansiyon Polimerizasyonu	4
1.3.4. Emülsiyon Polimerizasyonu.....	4
1.4. Polimerleşme Reaksiyonları	4
1.4.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	4
1.4.2. Katılma Polimerizasyonu	4
1.4.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu	5
1.4.3.1. Başlama Tepkimesi	5
1.4.3.1.1. En Çok Kullanılan Başlatıcılar.....	5
1.4.4. Büyüme Basamağı	5
1.4.5. Sonlanma Basamağı	6
1.5. Polimerlerin Bazı Termal Özellikleri.....	7
1.5.1. Isısal Geçişler	7
1.5.2. Diferansiyel Termal Analiz	8
1.5.3. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi.....	8
1.5.4. Termogravimetrik Metot.....	8
1.6. Termal Bozunma Tepkimeleri ve Mekanizmaları.....	9

VIII

1.6.1. Gaz – Kütle Birleşik Sistemi.....	9
1.7. Kütle Spektrometresi.....	10
1.8. Hidroksi Metakrilat Monomer ve Polimerleri Üzerinde Yapılan Çalışmalar.....	10
2. MATERYAL VE METOT.....	13
2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	13
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	13
2.3. HEMA'nın Saflaştırılması.....	14
2.4. Poli(HEMA)'nın Hazırlanması.....	15
2.5. 2-Hidroksi Propil Metakrilatın (PHEMA) Polimerizasyonu.....	15
2.6. HEMA'nın OH Fonksiyonelinin Döteryumlanması.....	16
2.7. Poli (HEMA) ve Poli(PHEMA)'nın Termal Degradasyonu.....	16
3. SONUÇLAR.....	17
3.1. 2-Hidroksi Metakrilatın (HEMA)'nın Karakterizasyonu.....	17
3.2. PHEMA'nın Karakterizasyonu.....	19
3.3. HEMA'nın OH Fonksiyonelinin Döteryumlanması.....	20
3.4. Poli(HEMA)'nın Karakterizasyonu.....	21
3.5. Poli(PHEMA)'nın Karakterizasyonu.....	22
3.6. Polimerlerin TGA Eğrileri.....	24
3.7. MHRK Yöntemiyle ,Poli(HEMA)'nın Termal Bozunmasının Aktivasyon Enerjisi.....	25
3.8. Termal Degradasyon Ürünlerinin Belirlenmesi.....	27
3.9. Poli(HEMA)'nın Degradasyonunda Oda Sıcaklığından 340°C'ye Kadar Tutulan CRF'nin Karakterizasyonu.....	27
3.10. Poli(HEMA)'nın Degradasyonunda 340°C – 500°C Arasında Tutulan Fraksiyonun (CRF) Karakterizasyonu.....	30

IX

3.11. Poli(PHEMA)'nın Degradasyonunda 340oC'ye Kadar Tutulan Fraksiyonun (CRF) İncelenmesi.....	32
3.13. Poli(PHEMA)'nın Degradasyonunda 340oC-500oC Arasında Tutulan Fraksiyonun (CRF) İncelenmesi.....	34
3.14. Poli(HEMA), Poli(PHEMA) ve Poli(D-EMA)'nın Degradasyonunda Gaz Fazı çalışmaları.....	35
3.15. GC-MS ile Degradasyon Ürünlerinin Analizi	38
3.16. Polimerlerin ,Kısmi Degradasyonu.....	44
4. TARTIŞMA.....	46
EK-1	53
EK-2	54
5. KAYNAKLAR.....	55

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.7.1. Termal degradasyonun gerçekleştirildiği düzenek.....	16
Şekil 3.1.1. HEMA'nın IR spektrumu.....	17
Şekil 3.1.2. HEMA'nın ^1H -NMR spektrumu.....	18
Şekil 3.1.3. HEMA'nın ^{13}C -NMR spektrumu.....	18
Şekil 3.2.1. PHEMA'nın ^1H -NMR spektrumu.....	19
Şekil 3.2.2. PHEMA'nın ^{13}C -NMR spektrumu.....	20
Şekil 3.3.1. D-EMA'nın ^1H -NMR spektrumu.....	21
Şekil 3.4.1. Poli(HEMA)'nin IR spektrumu.....	21
Şekil 3.4.2. Poli(HEMA)'nin ^1H -NMR spektrumu	22
Şekil 3.4.3. Poli(HEMA)'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	22
Şekil 3.5.1. Poli(PHEMA)'nin IR spektrumu.....	23
Şekil 3.5.2. Poli(PHEMA)'nin ^1H -NMR spektrumu.....	23
Şekil 3.6.1. Poli(D-EMA), Poli(HEMA), Poli(PHEMA)'nin TGA eğrileri.....	24
Şekil 3.6.2. Poli(HEMA)- Al_2O_3 karışımlarının TGA eğrileri	25
Şekil 3.7.1. Poli(HEMA)'nin değişik ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri.....	26
Şekil 3.7.2. Poli(HEMA)'nin değişik ağırlık kayıplarındaki $1/T$ 'ye karşılık $\log(\text{ısıtma hızı})$ grafiği.....	27
Şekil 3.9.1. Poli(HEMA)'nin degradasyonunda oda sıcaklığında 340°C 'ye kadar tutulan fraksiyonunun IR spektrumu.....	28
Şekil 3.9.2. Poli(HEMA)'nin degradasyonunda oda sıcaklığında 340°C 'ye kadar tutulan fraksiyonunun ^1H -NMR spektrumu.....	29
Şekil 3.9.3. Poli(HEMA)'nin degradasyonunda oda sıcaklığında 340°C 'ye kadar tutulan fraksiyonunun ^{13}C -NMR spektrumu.....	29

Şekil 3.10.1. Poli(HEMA)'nin degradasyonunda 340-500°C arasında tutulan fraksiyonunun IR spektrumu.....	30
Şekil 3.10.2. Poli(HEMA)'nin degradasyonunda oda sıcaklığında 340°C'ye kadar tutulan fraksiyonunun ¹ H-NMR spektrumu.....	31
Şekil 3.10.3. Poli(HEMA)'nin degradasyonunda oda sıcaklığında 340°C'ye kadar tutulan fraksiyonunun ¹³ C-NMR spektrumu.....	31
Şekil 3.11.1. Poli(PHEMA)'nin degradasyonunda oda sıcaklığında 340°C'ye kadar tutulan (CRF)fraksiyonunun IR spektrumu.....	32
Şekil 3.11.2. Poli(PHEMA)'nin degradasyonunda oda sıcaklığında 340°C'ye kadar tutulan (CRF)fraksiyonunun ¹ H-NMR spektrumu.....	33
Şekil 3.11.3. Poli(PHEMA)'nin degradasyonunda oda sıcaklığında 340°C'ye kadar tutulan (CRF)fraksiyonunun ¹³ C-NMR spektrumu.....	33
Şekil 3.13.1. Poli(PHEMA)'nin degradasyonunda 340-500°C arasında tutulan fraksiyonunun IR spektrumu.....	34
Şekil 3.13.2. Poli(PHEMA)'nin degradasyonunda 340-500°C arasında tutulan fraksiyonunun ¹ H-NMR spektrumu.....	35
Şekil 3.14.1. Poli(HEMA)'nin degradasyonunda 340-500°C aralığında –196 °C'de tutulan fazın IR spektrumu.....	36
Şekil 3.14.2. Poli(PHEMA)'nin degradasyonunda 340-500°C aralığında –196 °C'de tutulan fazın IR spektrumu.....	36
Şekil 3.14.3. Poli(HEMA)'nin termal degradasyonunda 340-500°C aralığında –196 °C'de tutulan sıvı fraksiyonun IR spektrumu.....	37
Şekil 3.14.4. Poli(PHEMA)'nin termal degradasyonunda 340-500°C aralığında –196 °C'de tutulan sıvı fraksiyonun IR spektrumu.....	37
Şekil 3.14.5. Poli(HEMA)'nin termal degradasyonunda 340-500°C aralığında –196 °C'de tutulan sıvı fraksiyonun ¹ H-NMR spektrumu.....	38

Şekil 3.15.1. Poli(HEMA)'nın oda sıcaklığından 340oC'ye kadar ısıtılan halka fraksiyonunun GC-MS spektrumu.....	43
Şekil 3.15.2. Poli(D-EMA)'nın oda sıcaklığından 340oC'ye kadar ısıtılan halka fraksiyonunun GC-MS spektrumu.....	43
Şekil 3.16.1. Kısmi degrade edilen Poli(HEMA)'nın IR spektrumları.....	44
Şekil 3.16.2. Kısmi degrade edilen Poli(PHEMA)'nın IR spektrumları.....	45



TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.6.1. Polimerlerin bazı TGA eğrileri.....	25
Tablo 3.7.1. Poli(HEMA)'nın termal bozunmasına ilişkin aktivasyon enerjileri.....	26
Tablo 3.15.1. Poli(HEMA)'nın oda sıcaklığından 340°C'ye kadar ısıtılan halka fraksiyonunun GC-MS analiz sonuçları.....	38
Tablo 3.15.2. Poli(HEMA)'nın 340-500°C'ye kadar ısıtılan halka fraksiyonunun GC-MS analiz sonuçları.....	39
Tablo 3.15.3. Poli(PHEMA)'nın oda sıcaklığından 340°C'ye kadar ısıtılan halka fraksiyonunun GC-MS analiz sonuçları.....	40
Tablo 3.15.4. Poli(PHEMA)'nın 340-500°C'ye kadar ısıtılan halka fraksiyonunun GC-MS analiz sonuçları.....	41

1- GİRİŞ

Polimerler büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbiri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir. Polimerin yapı birimleri monomere eşit yada hemen hemen eşittir. Makromolekül denilen bir polimer molekülünde bu yapı birimlerinden yüzlerce, binlerce, bazen daha fazlası birbirine bağlanır. Ancak gerek laboratuvarlarda, gerekse pratik uygulamalar için hazırlanan polimerlerin çoğu genellikle 5.000 – 250.000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur. (Baysal, B., 1994)

1.1. Polimer Terimleri

En basit polimer türü, tek tür monomerden oluşan homopolimerlerdir:



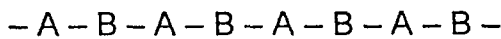
Formülü ile verilen bu polimerlerde A ile yinelenen birimi, X ve Y zincirin başında ve sonunda bulunan grupları, i birim sayısını gösterir. Bir homopolimer, doğrusal (lineer) olabileceği gibi dallanabilir, yada üç boyutlu bir ağ (şebeke) yapısı gösterebilir. Üç boyutlu yapının oluşması için monomerin ikiden fazla fonksiyonlu grubu bulunması gerekir.

Doğrusal homopolimerlere örnek olmak üzere polimetilen zinciri verebilir:

Elmasın üç boyutlu ağ örgülü yapısı doğrusal olmayan homopolimerler için karakteristik bir örnek sağlar.

En önemli polimerlerden bazıları birden fazla monomerden oluşur. Bu tür polimerlere kopolimer denir. Çeşitli kopolimerler yapılabilir.

(1) Ardarda (alternatif) kopolimer,



Örneğin; uzun stiren zincirlerinin üzerine çeşitli noktalardan metil metakrilatın bağlanması gibi.

Çapraz bağlı polimerler doğrusal olmayan bir türler için başka örnek oluşturur.

1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler çeşitli özelliklere sahip oldukları için sınıflandırma farklı şekillerde yapılabilir. Bunlardan en önemlileri aşağıda verilmiştir. (Kurbanova, R., 1995)

I. Kaynağına Göre Polimerler

Polimerler elde edildiği yere göre sentetik ve doğal olmak üzere ikiye ayrılırlar:

- a) Doğal Polimerler
- b) Sentetik Polimerler

II. Yapılarına Göre Polimerler

Kimyasal yapılarına göre polimerler organik ve inorganik olarak ikiye ayrılırlar.

a) Organik Polimerler:

Organik moleküllerden oluşmuş polimerlerdir. Organik polimerler zincirin yapısına göre karbon zincirli ve heterozincirli olmak üzere ikiye ayrılır.

b) İnorganik Polimerler:

Bunlar metal ve ametallerden oluşmuş polimerlerdir. Organik – inorganik ve tamamen inorganik polimerler diye ikiye ayrılır.

Organik-Inorganik Polimerler: Bu polimerler hem organik hem inorganik kısımlar içerir. Örneğin; silikon polimerleri.

İnorganik Polimerler: Periyodik sistemde IV – VIIA grubunda olan elementler inorganik polimerler meydana getirebilirler. Örneğin; polisilan, poligerman, vb.

III. Makromolekül Zincirinin Şekline Göre Polimerler:

Bu polimerler, doğrusal zincirli (lineer), dallanmış ve çapraz bağlı (ağ örgülü) olabilir.

IV. Isısal Davranışlarına Göre Polimerler:

Termoplastik ve termoset (termoaktiv) olarak ikiye ayrılır. Termoplastikler düz zincirli polimerlerdir. Isıtıldıklarında önce yumuşarlar, sonra erirler. Termosetler çapraz bağlı polimerlerdir. Isıtıldıklarında şekil değiştirmezler, yumuşamazlar, kalıplanmazlar. Daha fazla ısıtıldıklarında parçalanırlar.

V. Uzaydaki yapılarına göre polimerler (stereospesifik polimerler)

Polimer zincirindeki yan grubun uzaydaki yönlenişine göre polimerler; İzotaktik, Sindiyotaktik ve Ataktik olmak üzere üçe ayrılırlar.

VI. Makromoleküldeki Mer Bileşimine Göre Polimerler

Polimerler meydana geldikleri monomere göre poliolefinler, poliakrilatlar, poliesterler, poliamitler vb. şeklinde sınıflandırılırlar.

VII. Sentez Yöntemine Göre Polimerler

Polimerler sentez yöntemlerine göre Kondenzasyon (kademeli) ve katılma polimerleri olmak üzere ikiye ayrılırlar. Kondenzasyon polimerleri en az iki fonksiyonlu grup içeren monomerlerden küçük bir molekülün, (HCl, NH₃, H₂O gibi) ayrılmasıyla oluşur.

VIII. Monomer Çeşitlerine Göre Polimerler

Polimerler tek bir monomerden veya birkaç monomerden meydana gelişlerine göre homopolimer ve kopolimer olarak ikiye ayrılırlar. (Akar, A., 1989)

1.3. Polimerizasyon Sistemleri

Monomerlerden, polimer molekülleri elde edilmesi reaksiyonlarına polimerizasyon reaksiyonları denir. Polimerlerin elde edilişlerinde çeşitli prosesler kullanılır. Bu prosesler başlıca dört grupta incelenebilir. (Pişkin, 1987)

1.3.1. Kütle (Blok) Polimerizasyonu

Blok yada kütle polimerizasyonu monomerlerin doğrudan doğruya veya pek az katkı maddeleri ile polimerizasyonuna dayanır. Radikal polimerizasyonlarında blok polimerizasyonu denetlemek güçtür. Çünkü bu tür polimerizasyonlar da ekzotermik ısının uzaklaştırılması zamanla artan viskoziteden dolayı zordur . (Smith, W.M., 1964)

1.3.2. Çözelti Polimerizasyonu

Polimerizasyona uğrayan monomer, reaksiyonlara katılmayan (inert) bir çözücü içinde polimerleştirilirse blok polimerizasyonun birçok sakıncaları önlenmiş olur. Çözücü, polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır

ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir. Çözücüye zincir transferi en önemli sorundur. Ayrıca, saf polimerin elde edilmesinde çözücünün arıtılması güçlükle sağlanır. Çözücü olarak zincir transfer sabiti k     maddeler seçilmelidir. (Eastmond, G.C., 1967)

1.3.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Polar olmayan birçok monomerin polimerizasyonunda, sulu bir dispersiyonda yapılan polimerizasyon, blok ve çözelti polimerizasyonlarının önemli sakıncalarını önler. Monomer, sulu fazda 0.01 – 0.5 cm çapında damlacıklar halinde dağıtılır. Stabilizör katılır ve mekanik karıştırma ile damlaların birleşmesi önlenir. (Farber, E., 1970)

1.3.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu radikal zincir polimerizasyonları için önemli bir yöntem sağlar. Bunun için, suda     nmeyen bir monomerin önce emülsiyon halinde dağılması gerekir. Bu tür polimerizasyon daha önce açıklanan süspansiyon polimerizasyonundan farklıdır. Dağılan monomer tanecikleri çok daha k     olduğu gibi, polimerizasyon mekanizması da büsbütün değişiktir.

1.4. Polimerleşme Reaksiyonları

Monomerlerin polimerlere dönüştürülmesi iki yolla yapılır.

1.4.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu reaksiyonlarda iki yada daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondensasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha b y   molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında çoğu kez su molekülü gibi k     bir molekülün ayrıldığı görülür. Poli (Etilen adipat) poliesterinin oluşması bu tür reaksiyonlar için bir örnektir.

1.4.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu iki şekilde yapılır:

- a) Serbest radikal katılma polimerizasyonu
- b) İyonik (Katyonik ve anyonik) polimerizasyon

1.4.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu

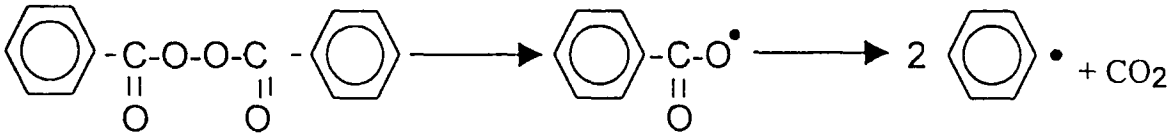
Radikal zincir polimerleşmesinde monomer katan aktif merkezler serbest radikal karakterindedir. Aktif merkezlerin meydana gelişi, monomer katarak büyümesi ve sonlanması temel tepkimeleri yanında transfer tepkimeleri de radikal zincir polimerleşmesi mekanizmasında yer alır. Şimdi sırası ile "başlama ", " büyüme ", "sonlanma " tepkimelerini ele alarak inceleyelim.

1.4.3.1. Başlama Tepkimesi

Bu tepkimede bir tek monomer taşıyan M_1 radikalleri meydana gelir. böyle bir radikal oluşturmanın çeşitli yolları vardır. Termal, Fotokimyasal yolla radikal üretilbildiği gibi monomer ile birleşebilecek özellikte radikaller veren " başlatıcı " maddelerin monomere katılması ile de olur.

1.4.3.1.1. En Çok Kullanılan Başlatıcılar

Yaygın olarak kullanılan başlatıcılar, organik peroksitler ile Azo bileşiklerdir. Bunlardan Azo bis izobutironitril en çok kullanılanıdır. Peroksitlerden de benzoil peroksit oldukça fazla kullanılmaktadır. Bu maddeler kendiliğinden serbest radikallere parçalanırlar. Yaklaşık 50 °C ile 140 °C arasında bu parçalanma olayı belli bir hızla



cerceyan eder. Benzoil peroksit 60 °C, benzen içinde iki radikale ayrılır.

Serbest radikal polimerizasyonda kullanılan diğer başlatıcıları özetlersek:

- a) N – Nitrosoakrilanilit
- b) P – Brombenzen diazo hidroksit
- c) Trifenilmetil azobenzen
- d) Tetrafenil süksinonitril
- e) Persülfatlar
- f) Dikümil peroksit

1.4.4. Büyüme Basamağı

Polimerleşmede büyüme basamağı, başlama basamağında oluşan ilk polimerik M_1 radikalının monomer katarak zincirin uzamasıdır.

1.4.5. Sonlanma Basamağı

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalmasa bir noktada durur. Çünkü radikallerin birbirleri ile reaksiyon vererek elektron çiftli bir kovalent bağ oluşturmaları ve böylece radikal aktifliğini yitirmeleri yönünde büyük eğilim vardır. Böyle olmasaydı, ortamdaki bütün monomer tükeninceye kadar çoğalma sürüp giderdi. Sonlanma, radikaller arasındaki bimoleküler bir reaksiyonla radikal merkezlerin birbirlerini yok etmesi biçiminde belirir.

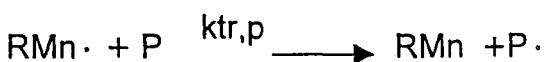
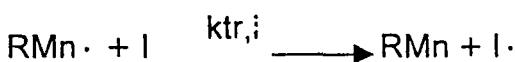
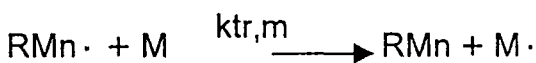
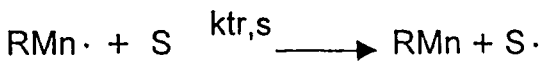
Sonlanma basamağı, birleşme ile sonlanma ve orantısız sonlanma olmak üzere ik türlü olabilir. Burada hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir. Görüldüğü gibi bu moleküllerden birinde doymuş ötekinde ise doymamış son grupları bulunmaktadır. Sonlanma reaksiyonları genel olarak; reaksiyon denklemleri ile gösterilir.

Ölü polimer terimi, çoğalan radikalde büyümenin sona erdiğini belirtir. Sonlanma hız sabitlerinin değerleri $10^6 - 10^8$ litre / mol – san. mertebesinde olup çoğalma reaksiyonlarından çok daha büyüktür. k_t değerleri, k_p 'lere kıyasla çok büyük olmakla beraber polimer zincirin büyümesi önlenemez. Çünkü sistemde bulunan radikal türlerinin konsantrasyonu çok düşüktür, ayrıca polimerizasyon hızı k_t 'nin kare kökü ile orantılıdır. (Bevington, J. C. ve diğerleri, 1954)

Bir zincir radikalindeki aktif merkezin bir başka polimer zincirine transferi ile bu polimer zinciri üzerinde yeni bir aktif merkezin oluşması mümkündür. Bu halde bir dallanma noktası meydana gelmiş olacaktır

Büyümekte olan zincirin geriye doğru dönerek kendi zincirindeki bir atomu kapabilir ve yeni bir aktif merkez meydana getirebilir. Zincir sonu ile dallanma noktası arasındaki uzaklık zincirin büyüklüğüne kıyasla oldukça küçük olduğundan, bu yolla kısa-zincirli dallanma yapılır.

Zincir transferi ile ilgili reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir:



Bu denklemlerde S, M, I ve P çözücü, monomer, başlatıcı ve polimer moleküllerini gösterir. (Flory, P.J., 1937)

Bir çözücü molekülünün büyümekte olan bir zincir radikali ile reaksiyona girmesi ile oluşan çözücü radikalleri, monomer molekülleri ile çok hızlı reaksiyona girerek yeni bir polimer molekülünün büyümesine yol açarsa, bu çözücü ideal bir çözücüdür. Polimerizasyon sisteminde böyle bir çözücü bulunursa, elde edilen polimerin molekül ağırlığı, kullanılan çözücünün yapısına bağlı olarak önemli ölçüde değişir. Polimerizasyon hızı ise sadece monomer konsantrasyonundaki değişiklikten etkilenecektir. Bu sebeple, polimerizasyon hızı, monomerin molar konsantrasyonu sabit tutulursa, kullanılan çözücü ile bir değişikliğe uğramaz. Bunun tersine, büyümekte olan polimer zincirleri ile çözücünün reaksiyona girmeyip, birbirleri ile birleşme gibi yararsız reaksiyonlar verirlerse, bu durumda çözücü bir önleyici veya geciktiriciden farksız olur. Stirenin toluen içinde polimerleşmesinde, zincir transferi ile oluşan benzil radikalleri, monomer molekülleri katarak reaksiyon vermeye oldukça yatkındır. Benzil radikallerinin birleşerek dibenzil vermeleri (polimerizasyon sisteminde) daha güçtür. Bu sebeple, stiren polimerizasyonu için toluen bir "ideal" çözücü olup, önleyici yada geciktirici olarak düşünülemez. Transfer reaksiyonlarına yatkın olmayan bir çözücü ise "yansız" bir çözücüdür.

Polimerizasyon reaksiyonlarında bir maddenin etkin bir önleyici yada geciktirici olarak kabul edilebilmesi için çok küçük konsantrasyonlarda bu fonksiyonu yerine getirebilmesi gereklidir. Bunun için bu gibi maddelerin yukarıda değinilen özellik dışında, büyümekte olan polimer zincirine (veya katalizörden meydana gelen radikallere) karşı çok yüksek bir reaksiyon verme yatkınlığı göstermeleri beklenir.

1.5. Polimerlerin Bazı Termal Özellikleri

1.5.1. Isısal Geçişler

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hem de T_m 'nin altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, lastik olarak kullanılacaksa daima T_g 'nin üzerindeki, T_m 'nin altındaki bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı T_m 'de bu polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı T_g 'de ise katı camsı

halden elastik hale geçiş olur. Polimerlerde bunlara ek olarak bazı ısısal geçişler vardır. Ancak pratikte bu tür geçişlerin fazlaca önemi yoktur.

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

1.5.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

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

1.5.3. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)

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

1.5.4. Termogravimetrik Metot (TG)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı inceleniyorsa buna dinamik

termogravimetri; sabit bir sıcaklıkta zamanın fonksiyonu olarak ağırlık kaybediliyorsa buna izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonucunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca uygun değerlendirme tekniklerinden yararlanılarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklüklerde hesaplanabilir.

1.6. Termal Bozunma Tepkimeleri ve Mekanizmaları

Termal bozunma tepkimeleri esnasında polimer ana zincirinin gelişigüzel koptuğu ve yan dalların kesilmelere uğradığı bozunmuş polimerin molekül ağırlığındaki azalmadan ve küçük molekül ağırlıklı gaz ürünlerinin çıkışından anlaşılır. Molekül içi tepkimelere örnek olarak halkalaşma ve küçük molekül ağırlıklı madde çıkışı sayılabilir. Bazı doğrusal zincir yapısına sahip polimerler ise zincirler arası bağlanmalar sonucu giderek daha büyük molekül ağırlığına sahip bir yapıya dönüşürler. Bazı poliolefinler ise termal bozunmaları sırasında büyük oranda monomerlerine dönüşme eğilimi gösterirler. Bu tür tepkimeye " Depolimerizasyon Tepkimesi " denir.

Termal bozunma tepkimeleri söz konusu olduğunda bilinmesi veya incelenmesi gereken en önemli husus, bozunmanın " başlama " basamağıdır. Bir polimerin içinde bulunduğu ortamın sıcaklığı artırılınca yapısındaki her türlü bağın kopma olasılığı da artar. Ancak zincir bünyesindeki çeşitli bağların ayrışma enerjileri birbirlerinden oldukça farklıdır. Bu nedenle polimerlerin pek çoğunda nispeten kuvvetli bağların yanında zayıf bağlarda mevcuttur. Tamamen özdeş tekrarlanan birimler içeren ve aynı güçte bağlara sahip dorusal bir polimerde zincir kesilme olasılıkları rastgele bir dağılım gösterir.

1.6.1. Gaz-Kütle Birleşik Sistemi

Birbirinden bağımsız olarak, gaz kromatografisi ile organik bileşiklerin ayrılması; kütle spektrometresi ise nitel tayini için kullanılan iki ayrı yöntemdir. Bunların birleşmesi ile ortaya çıkan sistemde, bir karışımın bileşenlerini kolayca bulma olanağını kazanmış oluruz. Bu iki yöntemin birleştirilmesi, iki aletinde kullanılmasına yeni boyutlar kazandırmıştır. Kütle spektrometresine verilecek bileşiklerin gaz fazında olması gerekmektedir, gaz kromatografisinde de bileşikler kolonu taşıyıcı gazla birlikte gaz

fazında terk ederler. Bu nedenle iki yöntem tek bir sistem olarak birleştirilebilir, ancak birleştirmede karşımıza iki zorluk çıkar; birincisi, gaz kromatografisinden bileşikler beraber çıkan taşıyıcı gazın miktarının fazlalığı, ikincisi bileşiğin gaz kromatografisi kolonundan çıkma süresinin kısıtlılığıdır. Sistem esas olarak üç bölümden oluşmaktadır; gaz kromatografisi kısmı, kromatografiyi spektrometreye bağlayan ara kısmı ve kütle spektrometresi kısmı. (Erdik, E., 1993)

1.7. Kütle Spektrometresi

Kütle spektrometresi, organik moleküllerin buharlaştırılması, iyonlaştırılması ve oluşan iyonların kütle / yük değerlerine göre ayrılarak kaydedilmesi işlemleri için geliştirilmiş bir cihazdır. Kütle spektrometresinde çeşitli iyonlaştırma teknikleri vardır. Bunlar;

- EI (Elektron impact)
- CI (Kimyasal iyonlaştırma)
- FI (Alan iyonlaştırma)
- FD (Alan desorpsiyonu)
- FAD (Hızlı atom bombardmanı)
- SIMS (Sekonder iyon kütle spektrometresi) ve diğer iyon analizi teknikleri-uçuş zamanlı, kuadropol ve iyon-siklotron kütle spektrometreleri mevcuttur.

Kütle spektrometresinde organik molekülün buharlaştırılması ve iyonlaştırılması işlemleri, kısaca iyonlaşma, gaz fazında moleküllerin yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilerek (elektron çarpması, el yöntemi) molekül iyonları oluşturulmasına dayanır. Molekül iyonu, moleküldeki bir elektron çiftinden (ortaklanmış veya ortaklanmamış) elektron çarpması sonucu bir elektronun ayrılması ile oluşur.

1.8. Hidroksi Metakrilat Monomer ve Polimerleri Üzerinde Yapılan Çalışmalar

2-Hidroksietilmetakrilat (HEMA) çok sayıda uygulamaları olan bir monomerdur. Poli(HEMA) deri yada doku ile temas sağlaması ve hidrofilik özelliklerinden dolayı biyotıp alanında geniş bir uygulama alanı bulmasına neden olmuştur (Wichterle, O., 1971). 1967'den beri 1500'den fazla yayın bu ürünle ilgilidir. 2000 yayın veya patent

bu monomerin oluşturduğu polimerden bahsetmektedir. Çok sayıda çalışmalar bu monomerinde yer aldığı polimerleri içermektedir.

2-hidroksietilmetakrilat'ın ilk sentezi (E.I. Du Pont Nemours CO, 1936) ve polimeri 1936'da yapılmıştır. Polimerin hidrojel olarak ilk uygulaması 1960'da, polimerin daha temel çalışmaları ise 1965'de başlamıştır. (Refojo ve Yasuda, 1965)

P.J. Madec ve arkadaşları (Madec, 1983) dodekonoik asit ile alkilenmiş 2,3 epoksi propanı katalizörsüz 121°C'de ve N,N-dimetil dodesilamin katalizörü ile 86-115 °C arasında değişen sıcaklıklarda etkileştirerek, ilgili 2-hidroksipropil bileşiğini sentezlediler. Benzer bir çalışma da 6-Bouduin ve arkadaşları (Bouduin, 1983) 2,3 epoksi metakrilatı akrilik (metakrilik) asit ile N,M dimetil dodesilamin katalizörlüğünde 60°C'de 24 saat süreyle etkileştirerek 2-hidroksipropil metakrilat monomerini sentezlediler.

M.Shimado ve arkadaşları (Shimado, 1983) 2-hidroksietilmetakrilatın stirenle blok kopolimerin proteinleri adsorbe etme özelliğine sahip olduğunu belirttiler. Bu konu üzerinde de yapılan başka bir çalışmada J.P. Montheard ve arkadaşları (Montheard, 1992) 2-hidroksietilmetakrilat polimerinin proteinleri adsorbe ettiği, kontak lens yapımında ve optik mercek yapımında kullanıldığını belirttiler.

J. Dalyoe ve arkadaşları (Daly, 1992) 2-hidroksipropil metakrilatın (PHEMA) akrilik asit (AA) kopolimerinin reaktif oranlarını Mayo-Levis yöntemiyle $r_{AA} = 0,27$ ve $r_{HEMA} = 2,2$ olarak hesapladı. Aynı konu üzerinde yapılan başka bir çalışmada S Soundararajan ve arkadaşları (Soundararajan, 1990) glisidil metakrilat (GMA) –stiren (STU) kopolimerlerinin reaktiflik oranlarını Kelen-Tudos metoduyla $r_{GMA} = 0,53 \pm 0,11$ ve $r_{STU} = 0,45 \pm 0,09$ olarak hesapladılar.

M-S Choudhary ve arkadaşları (Choudhary, 1985) 2-hidroksietilmetakrilat ile alkilmetakrilat kopolimerlerinin ortalama molekül ağırlığını ozmometre kullanarak çözünürlük parametresinde farklı çözücülerdeki şişme katsayılarını ölçerek hesapladılar.

Hidroksi alkil yan zincirli poli metakrilatların termal degradasyonu ile ilgili çalışmalar ilk kez M. Coşkun ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. (Coşkun- 1997 ; Coşkun, 1998; Demirelli, 1998) hidroksialkil yan zincirli polimetakrilatların bazılarında termal degradasyon sırasında zincirde ahhidrit yapıların oluştuğu belirtilmiştir. (Coşkun, 1997; Coşkun, 1998; Braun, 1980)

2-hidroketilmetakrilatın makromoleküler kimyada önemli olduğu için polimerin yayınlanan makale ve patentlerden yararlanarak ana özelliklerinin tekrar gözden geçirilmesi uygun olacaktır.



2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- IR spektrumları için MATSON 1000 FT-IR,
- ^1H ve ^{13}C spektrumlarının alınması için JEOL FX 90QNMNR,
- Polimerlerin TGA eğrilerinin alınmasında SHIMADZU marka TGA-50 kullanıldı.
- Tartımlar için elektronik terazi,
- Polimer degradasyonu için programlı fırın,
- Degradasyon ürünlerini belirlemek amacıyla MD800 GC-MS sistemi (TÜBİTAK-GEBZE),
- Vakumlu distilasyon için vakum pompası ile donatılan damıtma düzeneği,
- Döner buharlaştırıcı,
- Mekanik karıştırıcılar,
- Polimerizasyon için termostat ,sıvı yağ, polimerizasyon tüpleri,
- Cam malzeme olarak deney balonları, claisen damıtma balonları, ayırma hunisi, geri soğutucu, mezur, erlen, beher, saat camı, baget.

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çözücüler: Dietil eter, metil alkol, kloroform, dimetil sülfoksit

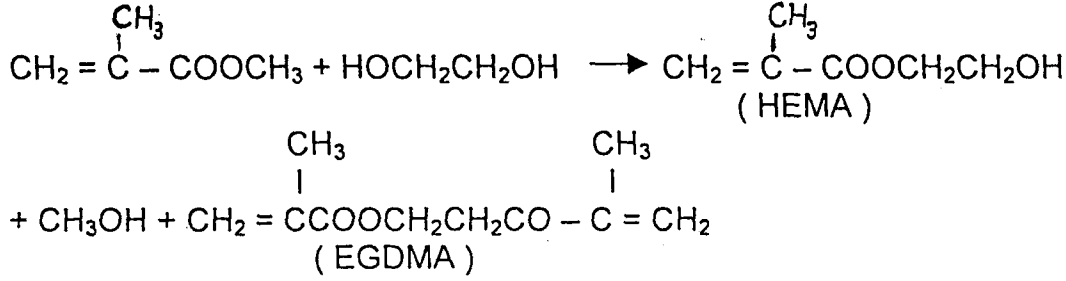
Monomer: 2-Hidroksietilmetakrilat (HEMA) ve hidroksipropilmetakrilat (PHEMA) kullanıldı. Polimerizasyonları için monomerdeki inhibitör %5'lik NaOH çözeltisi ile yıkanarak uzaklaştırıldı ve susuz MgSO_4 üzerinde kurutuldu. Kurutulan monomerler vakum altında distillenerek kullanıldı.

Inert Gazlar: Polimerizasyona başlamadan önce hazırlanan monomer çözeltisi Argon gazı ile surküle edildi. NaCl pencere üzerinde hazırlanan filmin kısmi olarak degradasyonu sırasında azot gazı kullanıldı.

Sıvı Azot: Polimer degradasyonunda çok uçucu olan gazları tutmak için sıvı azot tuzağı kullanıldı.

2.3. HEMA'nın Saflaştırılması

HEMA'nın hazırlanmasında 1. metot etilen glikol reaksiyonuna ihtiyaç duyar (Kopecek ve diğerleri, 1968; Nemec, J.W. ve diğerleri, 1988). 2. metot metakrilik asit ve etil alkolün reaksiyonudur (Gorbunow, B.N. ve diğerleri, 1965; Mravec, D. ve diğerleri, 1978). Bu iki metotla hazırlanan HEMA değişken yüzdelerle safsızlık içerir.



1. Reaksiyon

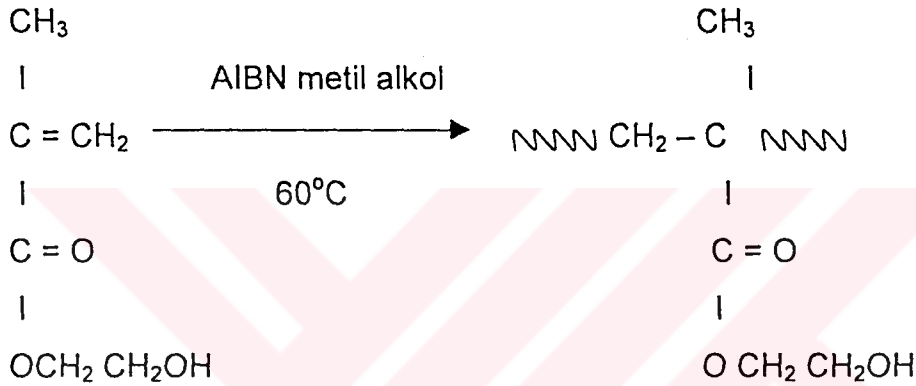


2. Reaksiyon

Ticari bir ürün olan (HEMA) monomeri, EDGMA ve metakrilik asit içerir. HEMA'nın sudaki ve dietil eterdeki çözünürlüğü ve hekzandaki çözünmezliği dikkate alınarak monomer safsızlıklardan kurtarıldı (Wichterle, O. Ve Chromecek, R., 1969). Bu amaçla, EDGMA n-hekzanda çözündüğünden dolayı HEMA, 1:4 katı suya alındı ve EDGMA n-hekzanla ekstrakte edildi. HEMA'nın sulu çözeltisindeki metakrilik asit Na_2CO_3 ile tuzu oluşturuldu. HEMA dietil eterle ekstrakte edildi. Çözelti MgSO_4 'da 1 gece kurutularak evaporatörden eter uzaklaştırıldı ve 10 mm-Hg'da 105 °C'de vakumda distile edildi (Huglin, M.B., Sloan, D.J., 1984).

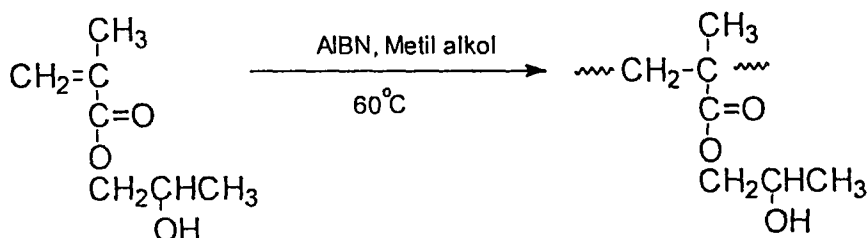
2.4. Poli(HEMA)'nın hazırlanması

Çözücü olarak metil alkol ve başlatıcı olarak ağırlıkça %0,1 AIBN alınarak bir polimerizasyon tüpüne konuldu. Karışımdan argon gazı geçirildi. Polimer tüpü 60 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna bırakılarak çözeltinin kıvamlılığı gözlemlendi. Dönüşüm IR ile takip edildi. 3.5 saat sürede polimerizasyon tamamlandıktan sonra karışım soğuk dietil etere damla damla ilave edilerek poli(HEMA) çöktürüldü. Polimer metil alkolde iki defa çözülüp saflaştırıldı. Polimer 40 °C'de 24 saat vakum altında kurutuldu. Polimerin yapısı FT-IR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR teknikleri ile karakterize edildi.



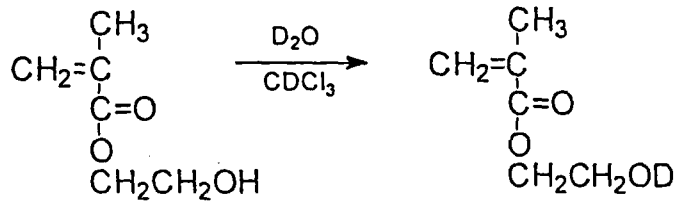
2.5. 2-Hidroksi propil metakrilat'ın (PHEMA) polimerizasyonu

Monomer öncelikle seyreltik KOH çözeltisi ile yıkanarak inhibitörden uzaklaştırıldı. Monomer dietileterle ekstrakte edilerek susuz MgSO₄ üzerinde bir gece bekletildi. Evaporatörde eteri uzaklaştırılan monomer 10 mmHg civarında 118°C'de vakumda distile edildi. Saflaştırılan monomer metil alkol çözücüsü ve % 0,1'lik AIBN başlatıcısı ile polimerizasyon tüpüne konuldu. Argon gazından geçirilen polimerizasyon tüpü 60°C'ye ayarlanmış yağ banyosuna bırakılarak çözeltinin kıvamlılığı gözlemlendi. Bu arada monomerin tüketimi IR ile takip edildi. Yaklaşık 4 saat süren polimerizasyon işleminden sonra karışım dietileter çöktürücüsüne damla damla ilave edilip hızlıca karıştırılarak polimer çöktürüldü. Çöktürülen polimer açık havada kurutuldu. Polimerin yapısı FT-IR, ¹³C-NMR ve ¹H-NMR teknikleri ile karakterize edildi.



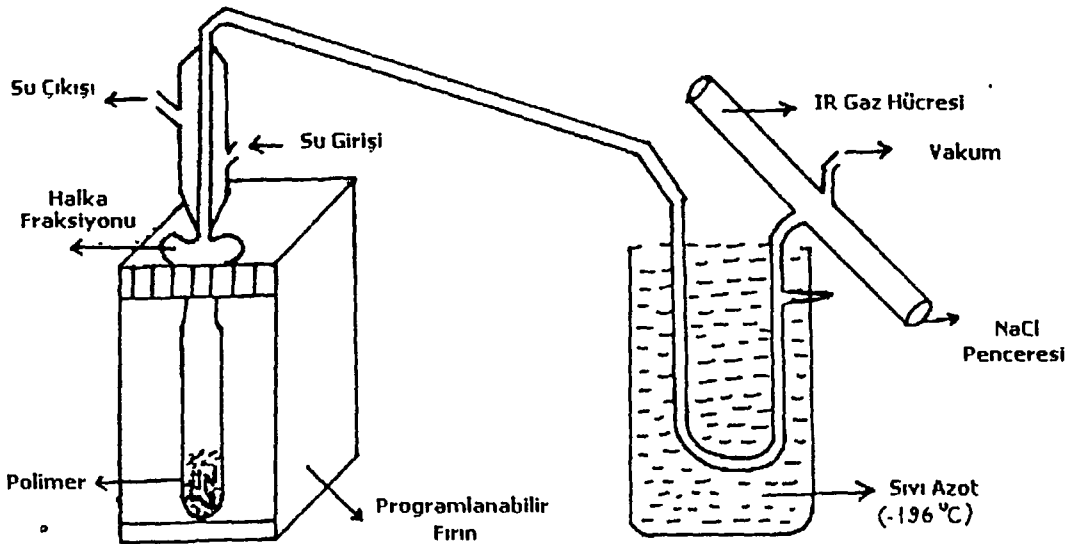
2.6. HEMA'nın OH fonksiyonelinin Döteryumlanması

Monomerin D-CCl₃ çözeltisi hazırlandı ve D₂O ilave edilerek iyice karıştırıldı. İki faz oluştu organik artakalan D₂O fazından kurtarıldı. DEMA'nın ¹H-NMR spektrumu çekildi HEMA'ninki ile karşılaştırıldı D-EMA'nın polimerleştirilmesi HEMA'nın polimerizasyon işlemi gibi yapıldı.



2.7. Poli(HEMA) ve PoliPHEMA'nın Termal Degradasyonu

Polimerlerin termal degradasyon işlemi için Şekil 'deki düzenek kullanıldı. Bu düzenekte istenen sıcaklığa kadar ısıtılan polimerlerin parçalanması ile oluşan degradasyon ürünleri; halka fraksiyonu CRF(coldring fraction) ve sıvı azotta toplanan kısım olmak üzere iki temel fraksiyondur. (CRF terimi polimer literatüründe Mc Neill tarafından kullanılmıştır.)



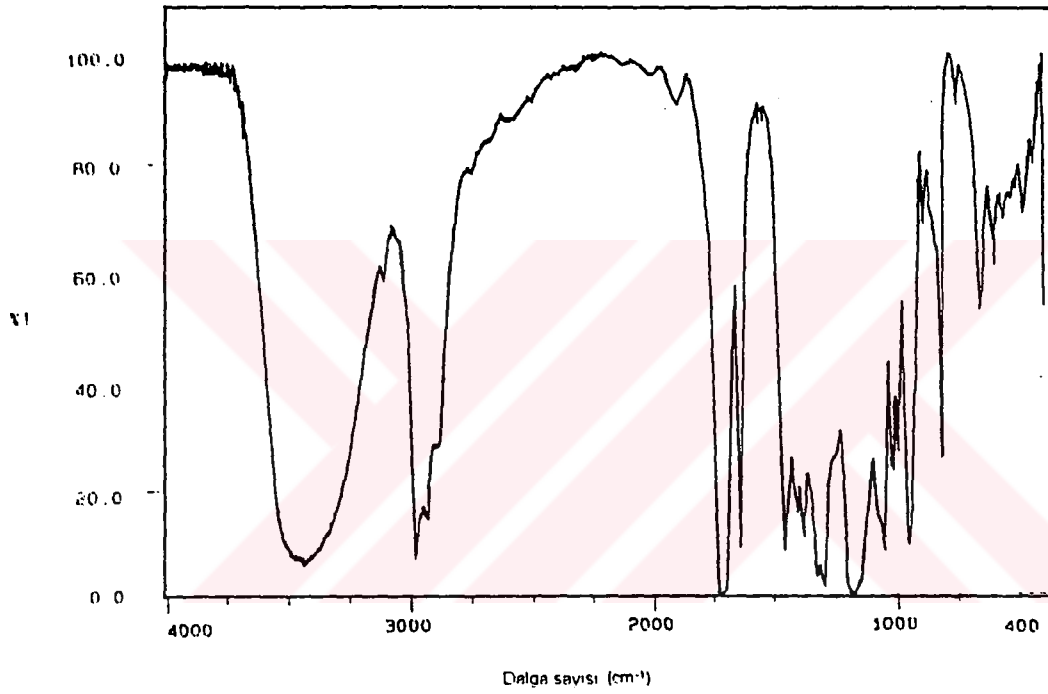
Şekil 2.7.1. Termal degradasyonun gerçekleştirildiği düzenek

3. SONUÇLAR

3.1. 2-Hidroksietil metakrilat'ın (HEMA)'nın karakterizasyonu

HEMA'nın IR spektrumu Şekil 3.1.1., ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.1.2. ve ^{13}C NMR spektrumu Şekil 3.1.3 'de verilmiştir.

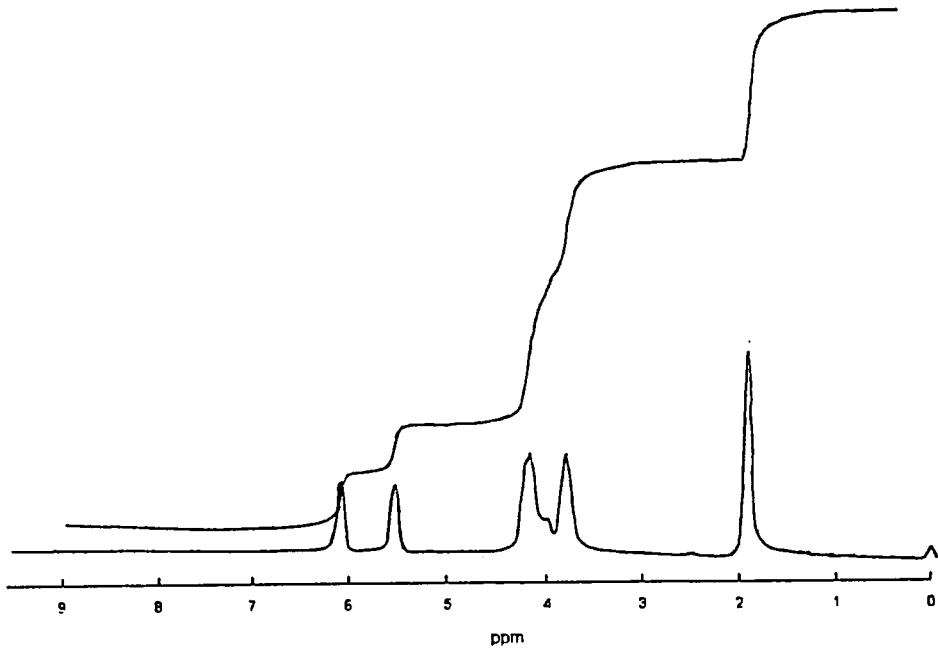
IR spektrumu 3450 cm^{-1} deki O-H gerilmesi $3000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ deki =C-H gerilmesi, 1638 cm^{-1} 'deki C=C gerilmesi, 1738 cm^{-1} deki C=O ve 1150 cm^{-1} 'deki C-O gerilme titreşimleri monomeri karakterize eden en karakteristik bandlardır.



Şekil 3.1.1. HEMA'nın IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde alındı)

<u>Kimyasal Kayma(ppm)</u>	<u>Proton türü*</u>
1.91	=C-CH ₃
3.8	-CH ₂ -OH
3.9	-OCH ₂ CH ₂ OH
4.25	-OCH ₂ CH ₂ OH
5.6-6.2	=CH ₂

* Burada ve bundan sonraki çalışmalarda verilen kimyasal kayma değerleri bold edilmiş fonksiyonellere aittir

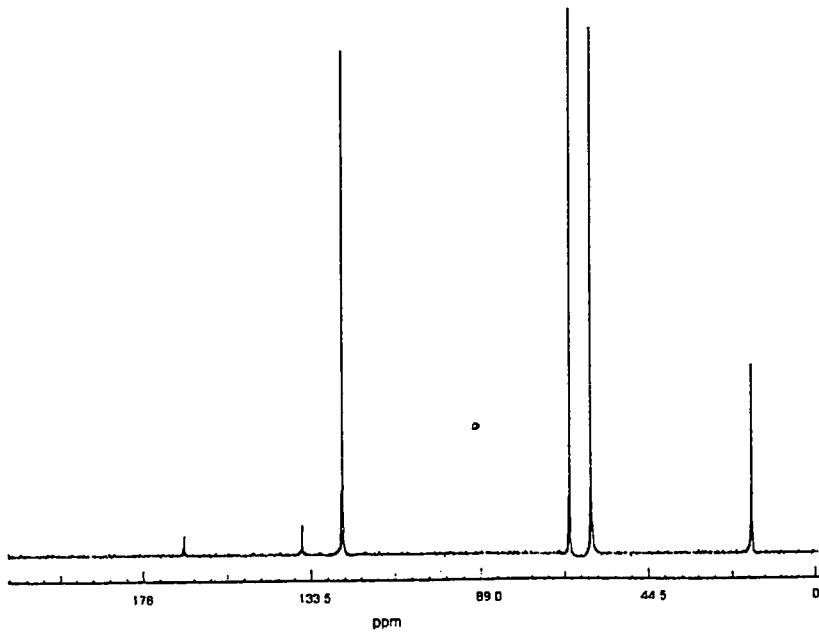


Şekil 3.1.2. HEMA'nın ^1H -NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

Kimyasal Kayma

Karbon türü

17	$=\text{C}-\text{CH}_3$
59.5	$-\text{CH}_2$
65	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
125	$=\text{CH}_2$
135	$=\text{C}-\text{CH}_3$
166.7	$-\text{C}=\text{O}$



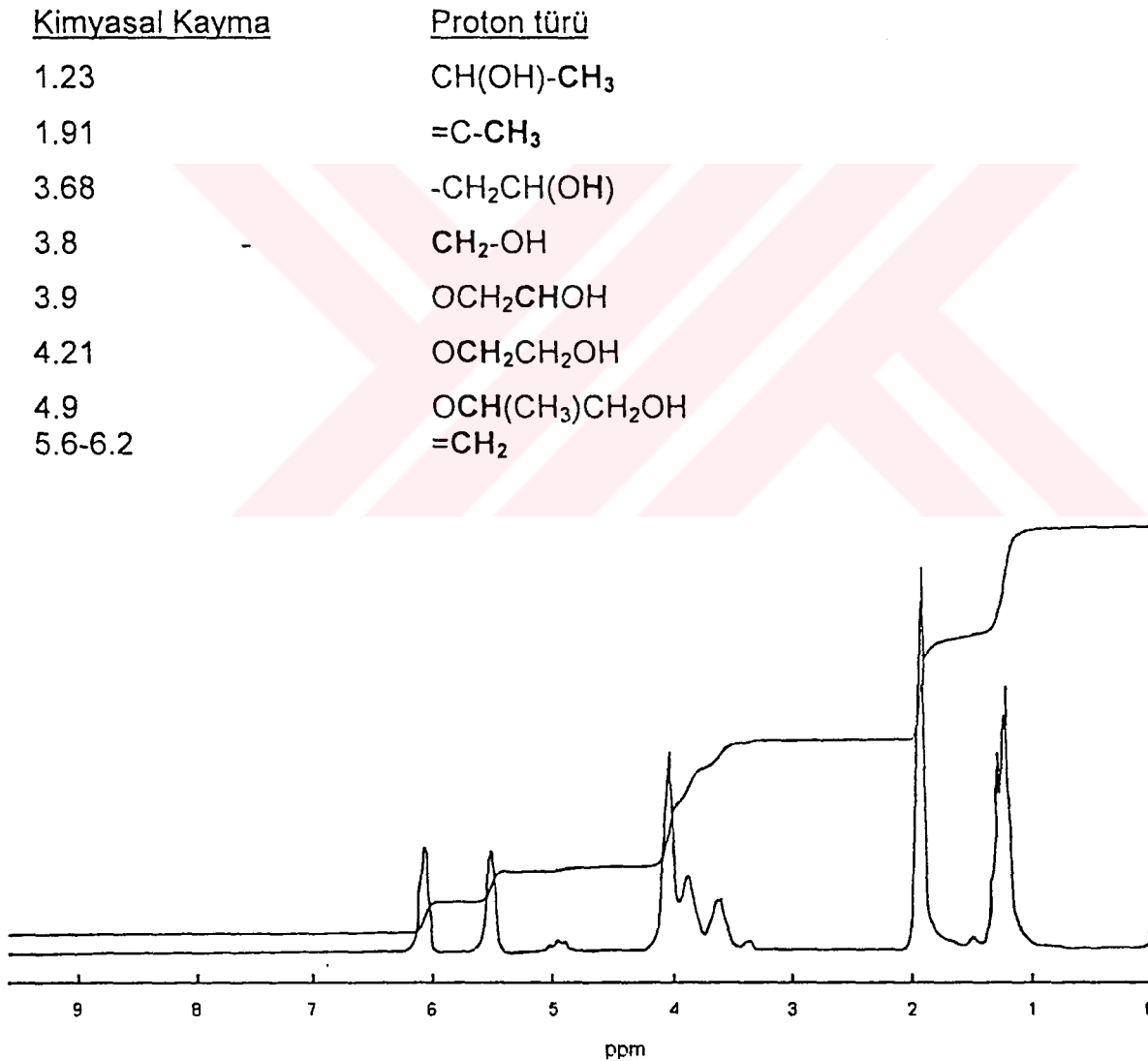
Şekil 3.1.3. HEMA'nın ^{13}C -NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

3.2. PHEMA'nın Karakterizasyonu

PHEMA'nın ^1H NMR spektrumu Şekil 3.2.1.,ve ^{13}C NMR spektrumu

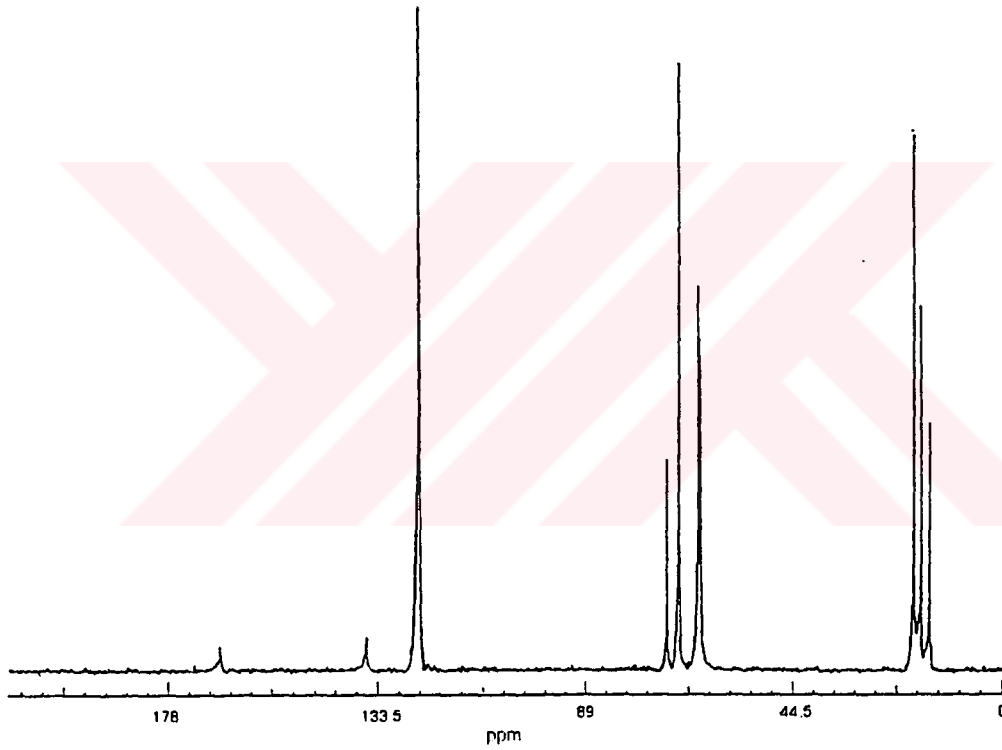
Şekil 3.2.2'de verilmiştir

PHEMA'nın IR spekturumu HEMA'ninki ile tamamen benzerdir. IR spektrumu 3450 cm^{-1} deki O-H gerilmesi $3000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ deki =C-H gerilmesi, $285\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ 'deki C-H gerilmesi, 1638 cm^{-1} 'deki C=C gerilmesi, 1738 cm^{-1} deki C=O ve 1150 cm^{-1} 'deki C-O gerilme titreşimleri monomeri karakterize eden en karakteristik bandlardır.



Şekil 3.2.1. PHEMA'nın ^1H -NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

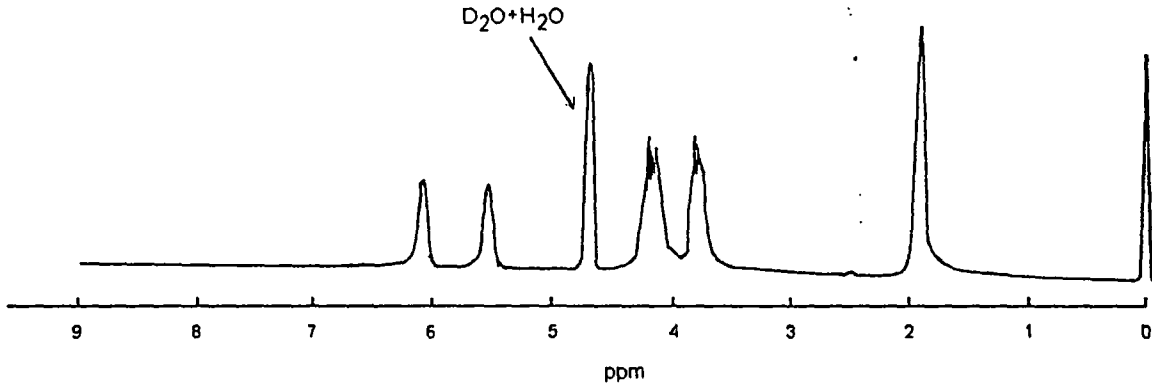
<u>Kimyasal Kayma</u>	<u>Karbon türü</u>
15-17	=C-CH ₃
18	-CH ₂
64-64.1	-OCH ₂ CH(OH)CH ₃
72	-OCH(CH ₃)-CH ₂ -OH
125	=CH ₂
135	=C-CH ₃
166.7	-C=O



Şekil 3.2.2 PHEMA'nın ¹³C-NMR spektrumu

3.3. HEMA'nın OH fonksiyonelinin döteryumlanması

HEMA monomerinin, önce D-kloroform çözeltisi hazırlandı D₂O ilave edilerek iyice çalkalandı. İki faz oluştu, organik faz ayrıldı. Bu fazın ¹H-NMR spektrumu alındı ve orjinal monomer spektrumu (Şekil 3.1.2.) ile karşılaştırıldı. D-EMA'nın ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.3.1. de verilmiştir.

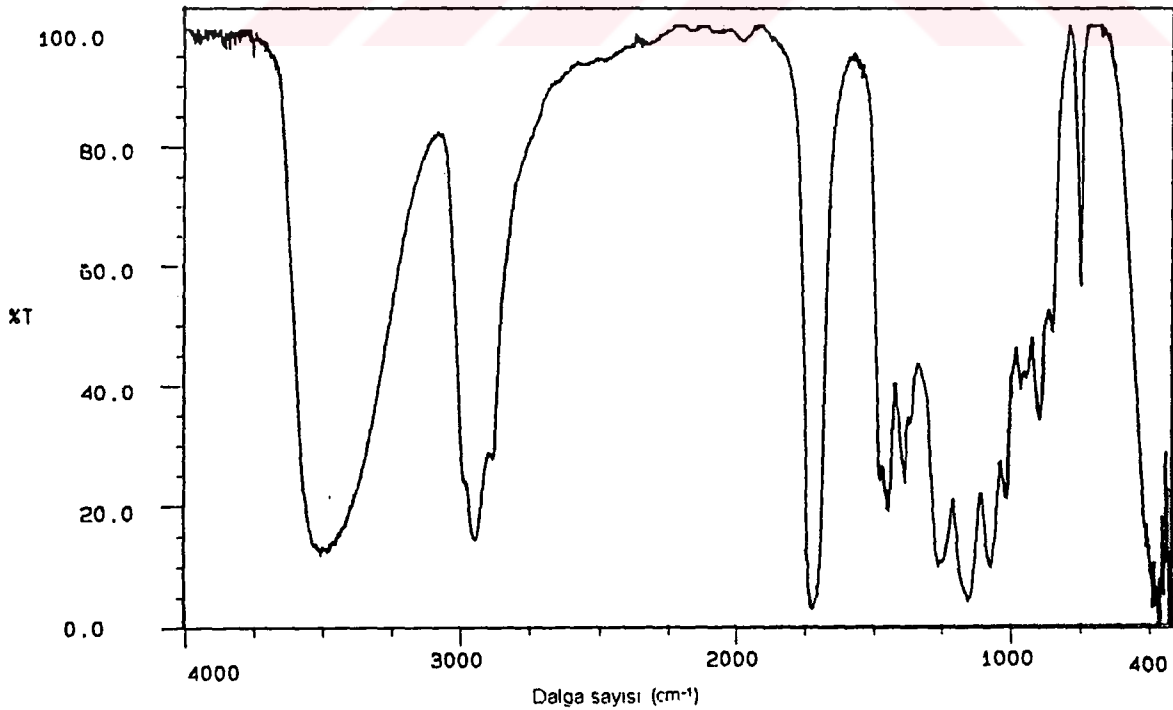


Şekil 3.3.1. D-EMA'nın ^1H -NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

3.4. Poli(HEMA)'nın karakterizasyonu

Poli(HEMA)'nın IR spektrumu Şekil 3.4.1 ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.4.2 ve ^{13}C -NMRspektrumu ise Şekil 3.4.3'de gösterilmiştir.

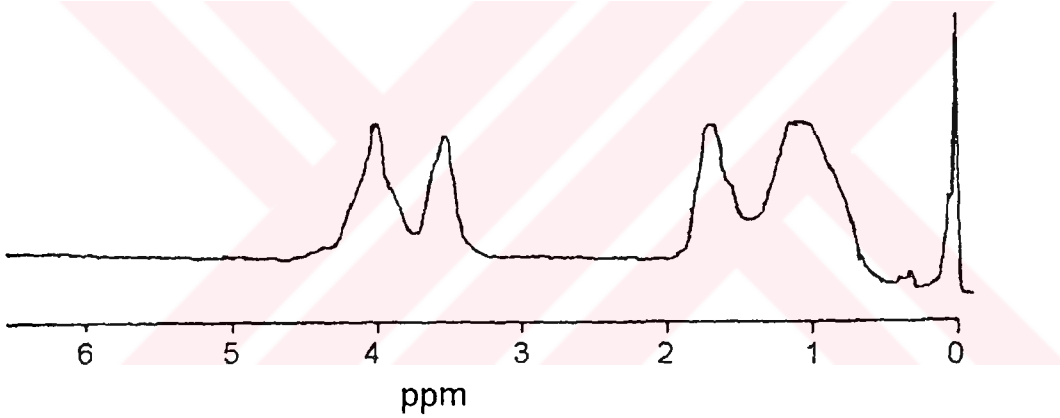
IR spektrumundaki 3450 cm^{-1} deki O-H gerilmesi ve 1730 cm^{-1} deki C=O gerilmesi karakteristiktir.



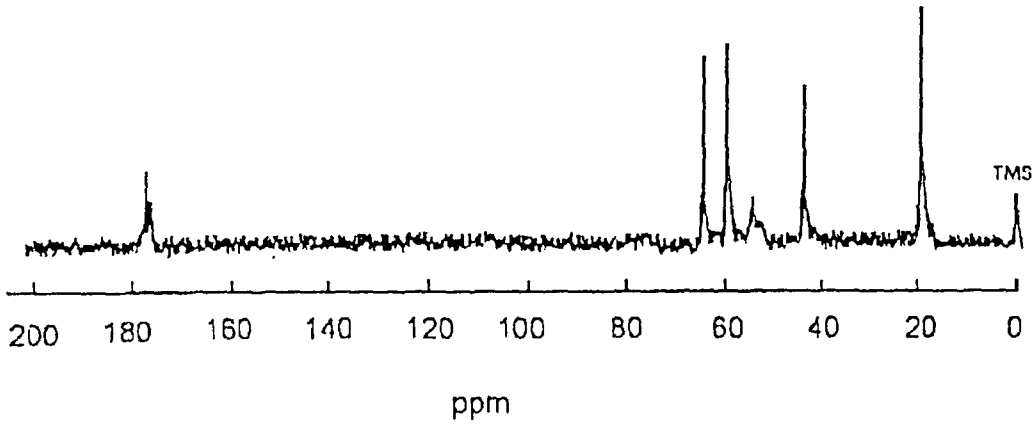
Şekil 3.4.1. Poli(HEMA)'nın IR spektrumu (Filmden çekildi)

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumu yapı ilişkileri aşağıdaki gibidir:

^1H -NMR Kimyasal kayma (ppm)	Proton türü*	Karbon türü
0.9 – 1.7	$\text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{-}$ (ana zincirdeki)	-
3.4-4.2	$\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-
17.8	-	$\text{CH}_3\text{-}$
43.4	-	$\text{-CH}_2\text{C}$
53.7	-	$\text{-CH}_2\text{C}$
59.2	-	$\text{-CH}_2\text{-OH}$
63.4	-	$\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
178	-	-C=O



Şekil 3.4.2. Poli(HEMA)'nın ^1H -NMR spektrumu (Çözücü:DMSO)

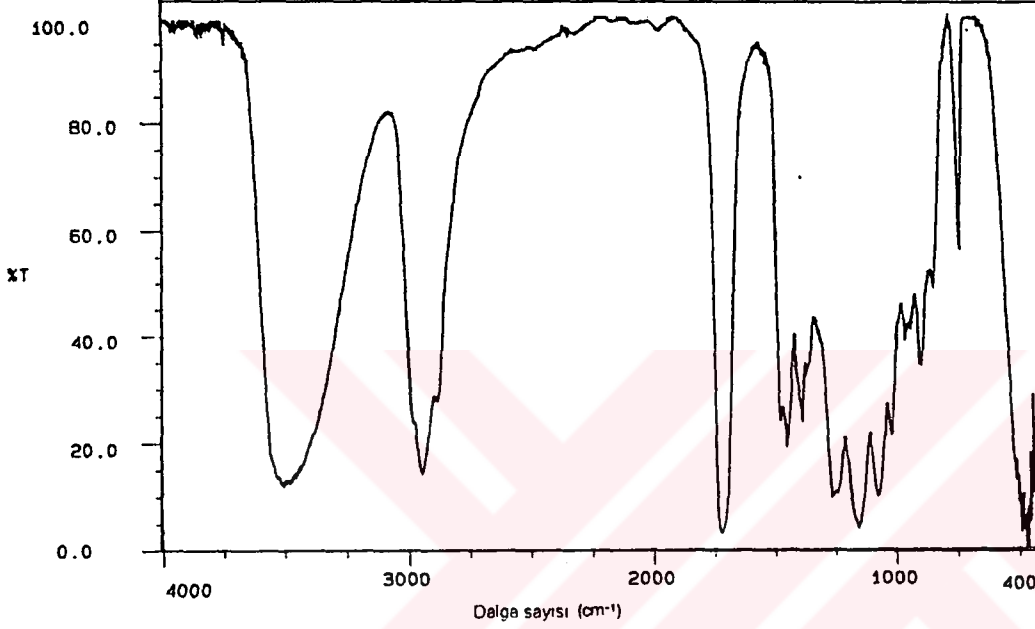


Şekil 3.4.3. Poli(HEMA)'nın ^{13}C -NMR spektrumu (Çözücü:DMSO)

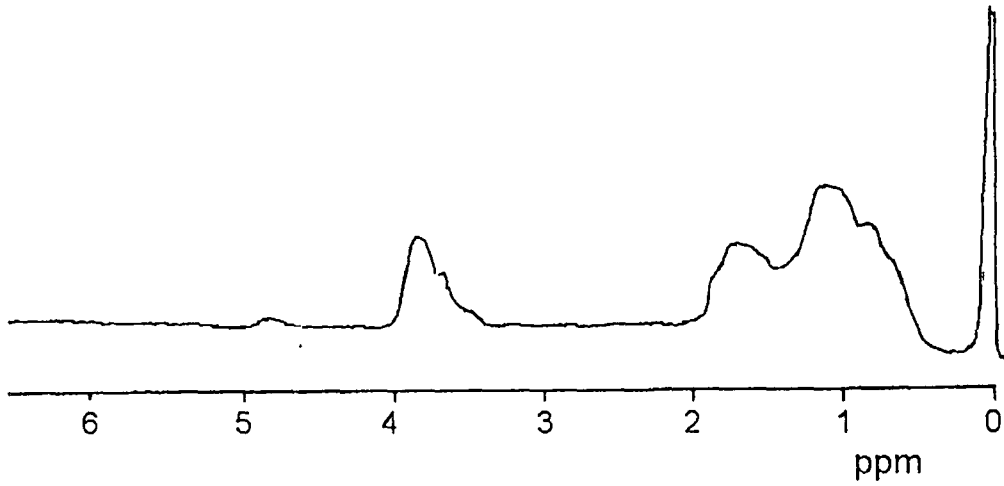
3.5. Poli(PHEMA)'nın karakterizasyonu

Poli(PHEMA)'nın IR spektrumu Şekil 3.5.1, IR spektrumu, Şekil 3.5.2. 'de ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.5.2. de gösterilmiştir.

IR spektrumunda 3450 cm^{-1} deki O-H gerilmesi ve 1730 cm^{-1} deki C=O gerilmesi, 1150 cm^{-1} 'de C-O gerilmesi karakteristiktir.



Şekil 3.5.1. Poli(PHEMA)'nın IR spektrumu (Filmden çekildi)

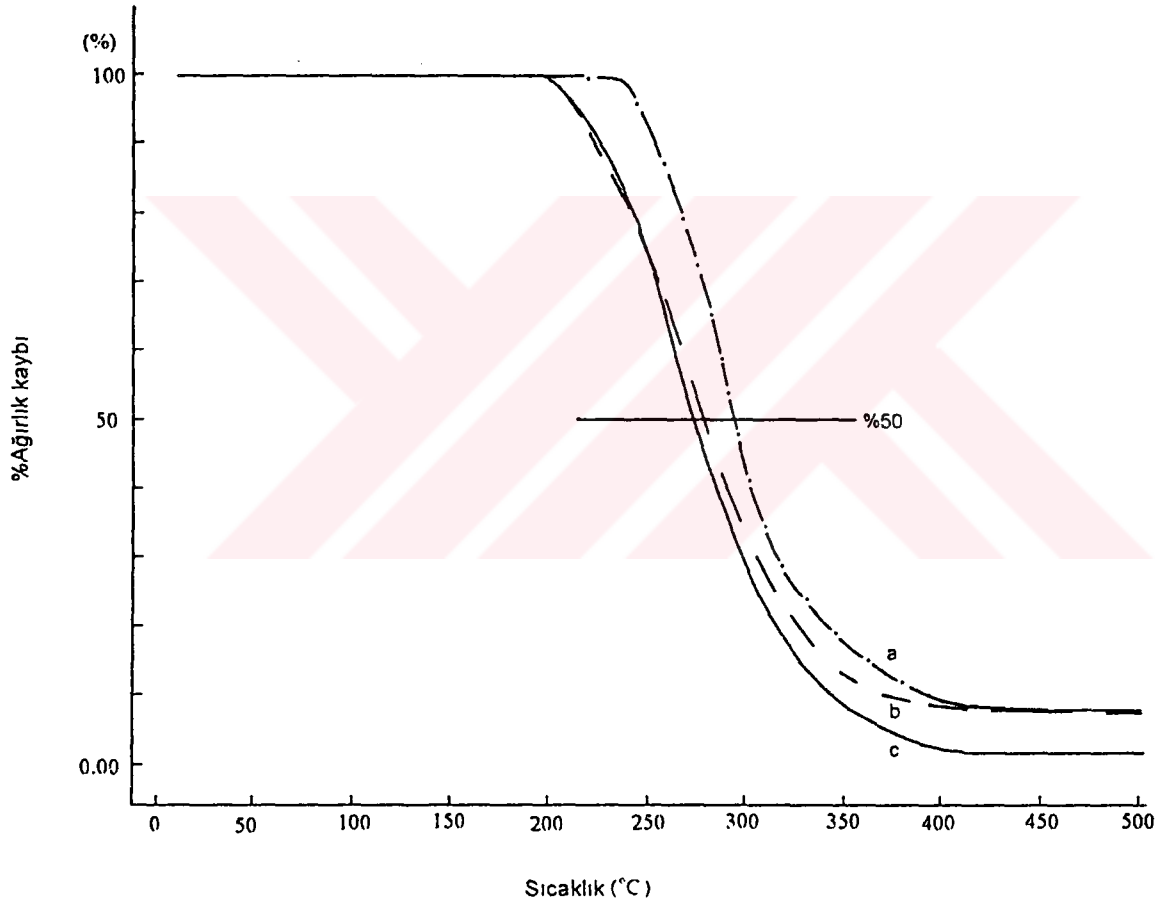


Şekil 3.5.2. Poli(PHEMA)'nın ^1H -NMR spektrumu (Çözücü:DMSO)

3.6. Polimerlerin TGA Eğrileri

Artan sıcaklıkla ağırlık azalmalarını gösteren poli(HEMA), poli(PHEMA) ve poli(DEMA)'nın TGA eğrileri Şekil 3.6.1.'de, Poli(HEMA) ve Al_2O_3 karışımlarına ait TGA eğrileri Şekil 3.6.2'de gösterilmiştir.

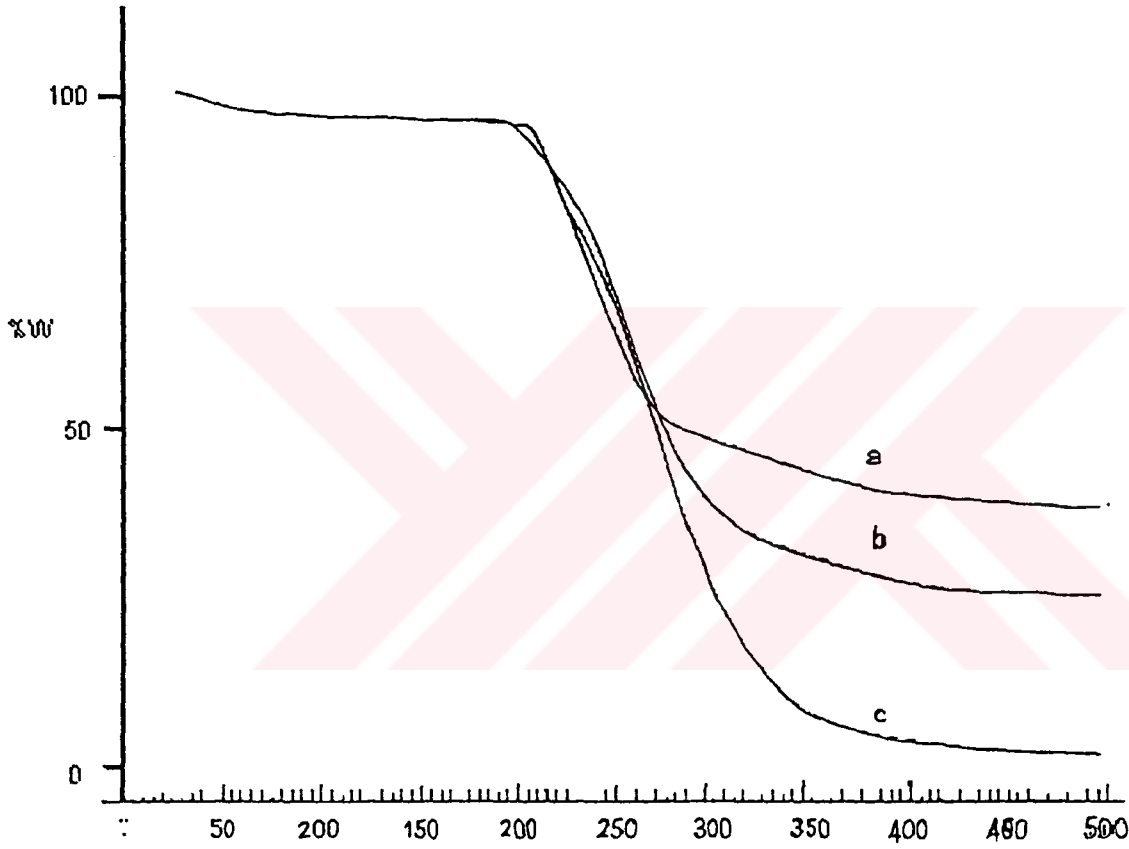
Polimerler oda sıcaklığından $500^{\circ}C$ 'ye kadar azot atmosferinde $10^{\circ}C/dk$ ısıtma hızıyla ısıtıldı. Uçucu madde veren degradasyonun başlama sıcaklığı (T_b), %50 ağırlık azalmasının olduğu sıcaklık ($T_{\%50}$), $340^{\circ}C$ 'deki artık ve $500^{\circ}C$ 'deki artık her üç polimer için karşılaştırmalı olarak Tablo 3.6.1. de verilmiştir.



Şekil 3.6.1. a) Poli(D-EMA), b) Poli(PHEMA) c) poli(HEMA)'nın TGA eğrileri
($10^{\circ}C/dk$ ısıtma hızı ile ısıtıldı)

Tablo 3.6.1. Polimerlerin bazı TGA verileri

Polimer	T _b (°C)	T _{%50}	340 °C'deki artık	500 °C'deki artık
Poli(HEMA)	195	272	10%	2%
Poli(PHEMA)	196	275	15%	7%
Poli(D-EMA)	229	295	16%	8%



Şekil 3.6.2. Poli(HEMA) - Al₂O₃ karışımlarının TGA eğrileri (a: %50 Al₂O₃, %50 HEMA, b: %30 Al₂O₃, %70 HEMA)

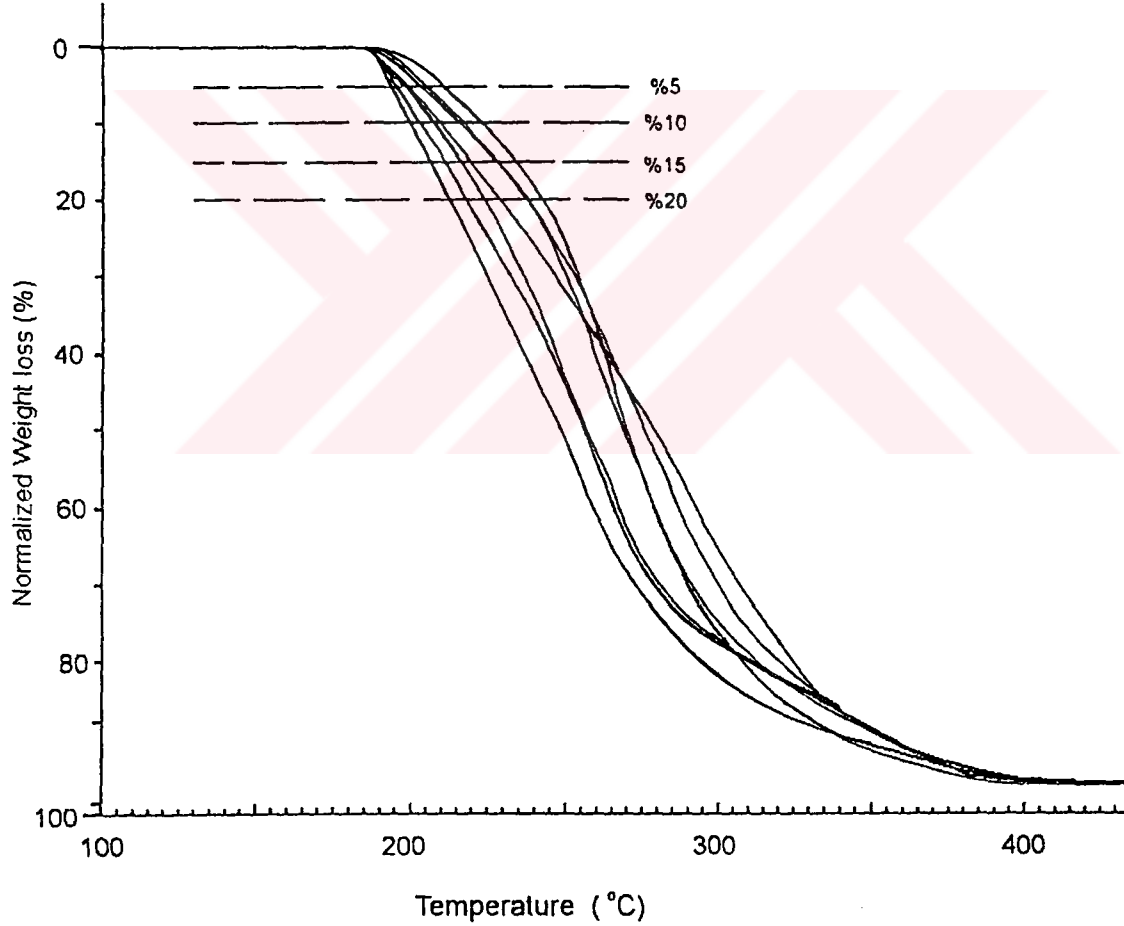
3.7. MHRK yöntemiyle Poli(HEMA)'nın termal bozunmasının aktivasyon enerjisi

Şekil 3.7.1 farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrilerini göstermektedir. TGA poli(HEMA)'nın %20'ye kadar tek kademede bozunduğunu göstermektedir. Farklı ısıtma hızlarında çalışılan deneylerde 1/T'ye karşı log(ısıtma hızı) değerleri çizilerek elde edilen doğruların eğiminden aktivasyon enerjileri

hesaplandı. Sonuçlar Tablo 3.7.1 de verilmiştir.

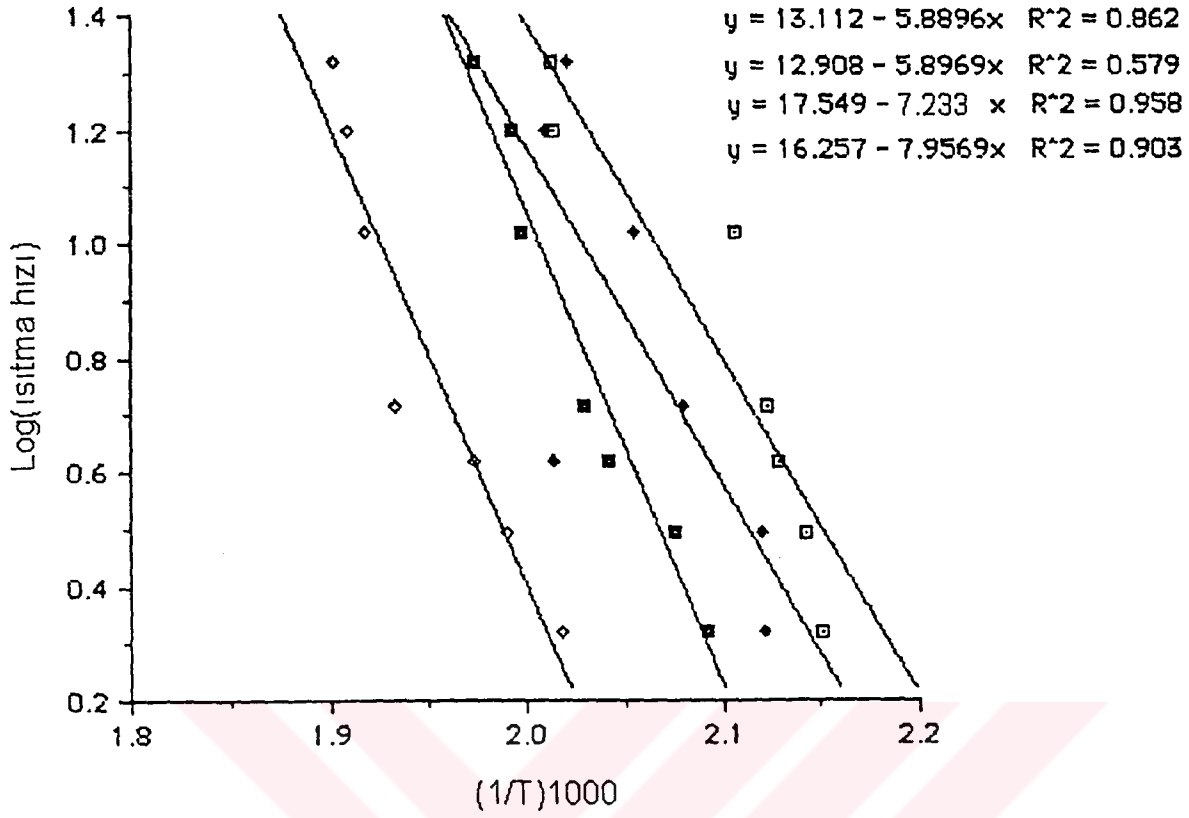
Tablo 3.7.1. Poli(HEMA)'nın termal bozunmasına ilişkin aktivasyon enerjileri....

Ağırlık kaybı%	Aktivasyon enerjisi (Kj/mol)
5	112.7
10	113.0
15	138.5
20	155.0
Ortalama	129.8



Şekil 3.7.1 Poli(HEMA)'nın değişik ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri

Poli(HEMA)'nın farklı ağırlık azalmalarındaki $1/T$ 'ye karşı $\log(\text{ısıtma hızı})$ grafiği çizildi ve Şekil 3.7.2.' de gösterildi.



Şekil 3.7.2. Poli(HEMA)'nın değişik ağırlık kayıplarındaki 1/T'ye karşı log(ısıtma hızı) grafiği

3.8. Termal Degradasyon Ürünlerinin Belirlenmesi

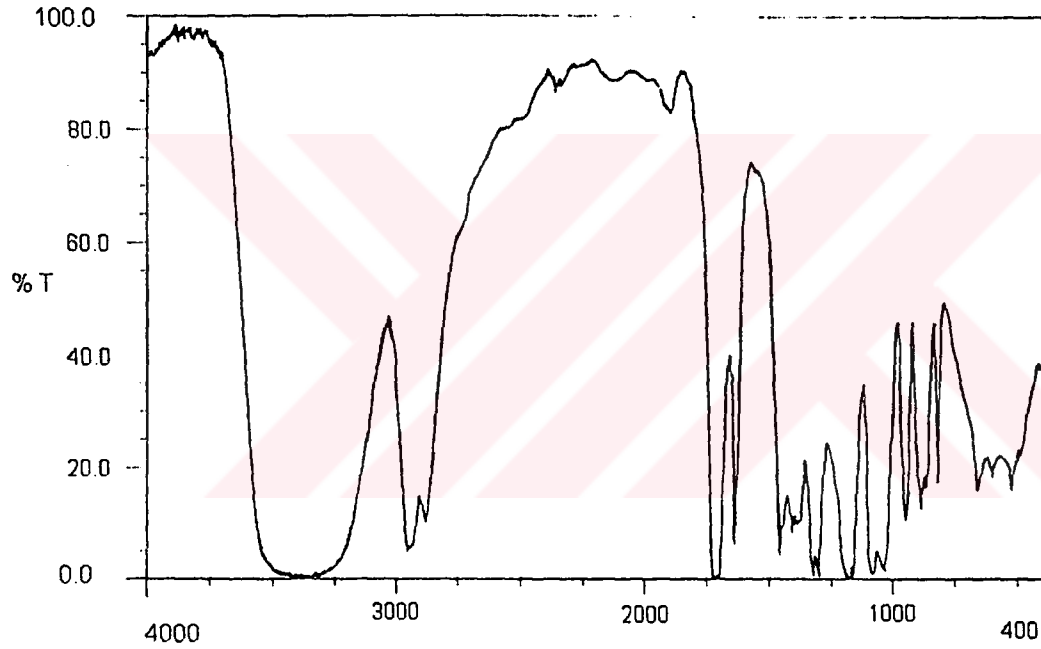
Şekil 2.7.1'de gösterilen bir sistemde oda sıcaklığından 340°C'ye kadar, 340°C'den 500°C'ye kadar ısıtılan polimerlerinin degradasyonundan elde edilen soğuk halka fraksiyonlarının IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR spektrumları ile gaz kromatogramları alındı ve ürün belirleme çalışmaları yapıldı. Ayrıca -196°C'de tutulan uçucu fraksiyonların da IR ve ^1H -NMR spektrumları alındı.

3.9. Poli(HEMA)'nın degradasyonunda oda sıcaklığından 340 °C'ye kadar tutulan CRF'nin karakterizasyonu

Poli(HEMA)'nın degradasyonunda, oda sıcaklığından 340 °C'ye kadar tutulan fraksiyon (CRF) IR (Şekil 3.9.1), ^1H (Şekil 3.9.2) ve ^{13}C NMR (Şekil 3.9.3) spektrumları ile karakterize edildi.

Poli(HEMA)'nın degradasyonunda oda sıcaklığından 340 °C'ye kadar tutulan fraksiyonun IR spektrum değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir:

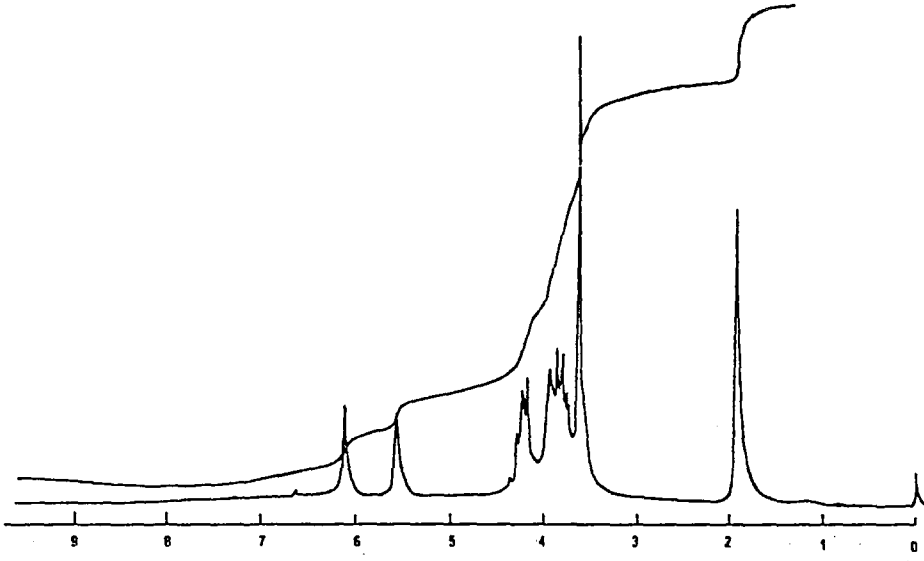
<u>Dalga sayısı (cm⁻¹)</u>	<u>Titreşim türü</u>
3450	OH gerilme titreşimi
2850-3000	alifatik C-H gerilme titreşimi
1740	ester C=O gerilme titreşimi
1638	C=C gerilme titreşimi
1175	C-O gerilme titreşimi



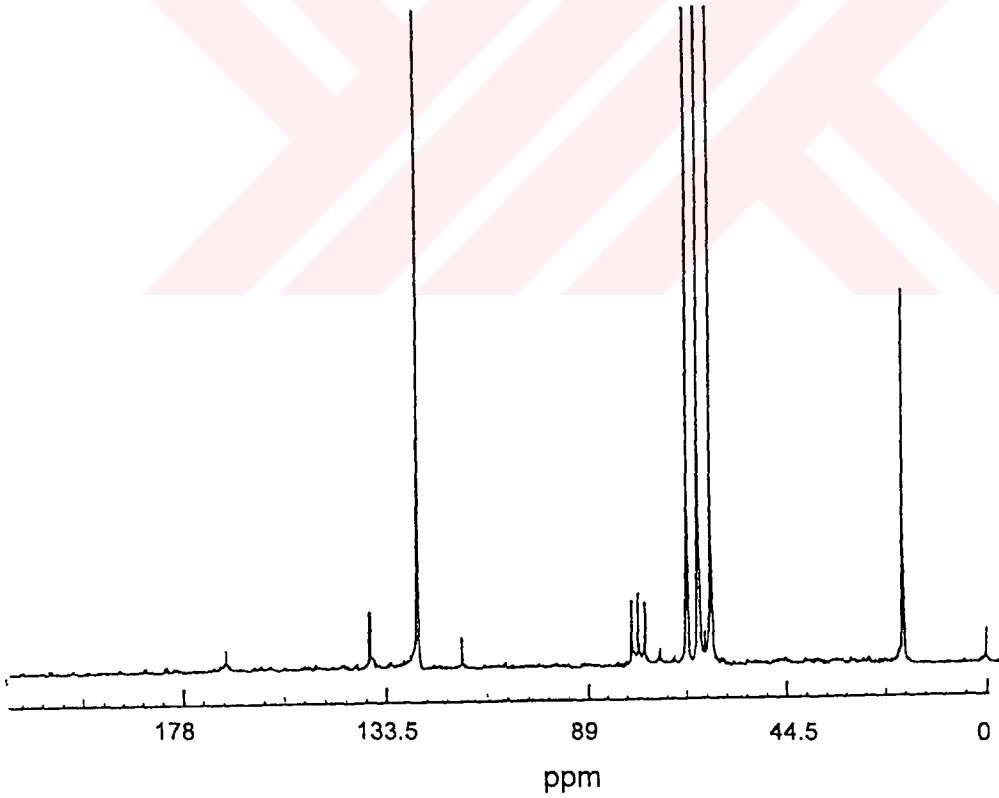
Şekil 3.9.1. Poli(HEMA)'nın degradasyonunda oda sıcaklığından 340 °C'ye kadar tutulan fraksiyon IR spektrumu (Çözücü kullanılmadan NaCl pencere üzerindeki spektrumdan alındı)

Poli(HEMA)'nın degradasyonunda oda sıcaklığından 340 °C'ye kadar tutulan fraksiyonun ¹H NMR spektrum değerlendirilmesi:

<u>Kimyasal Kayma</u>	<u>Proton türü</u>
1.91	=C-CH ₃
3.6	O-CH ₃
3.8-4.3	OCH ₂ CH ₂ OH
5.6 ve 6.2	=CH ₂



Şekil 3.9.2. Poli(HEMA)'nın degradasyonunda oda sıcaklığından 340 °C'ye kadar tutulan fraksiyon ^1H -NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)

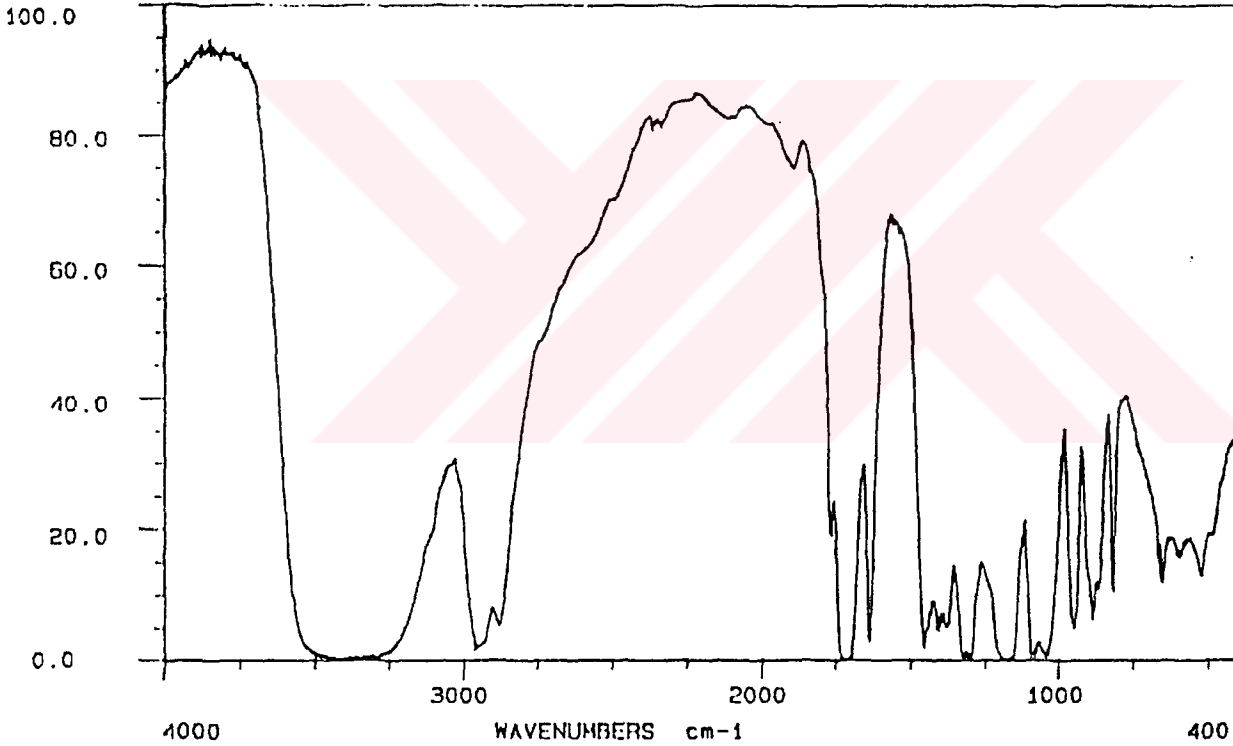


Şekil 3.9.3. Poli(HEMA)'nın degradasyonunda oda sıcaklığından 340 °C'ye kadar tutulan fraksiyonun ^{13}C -NMR spektrumu

3.10. Poli(HEMA)'nın degradasyonunda 340 °C- 500 °C arasında tutulan fraksiyonun (CRF) karakterizasyonu

Poli(HEMA)'nın degradasyonunda 340°C - 500°C arasında tutulan fraksiyonun (CRF) IR (Şekil 3.10.1), ^1H -NMR (Şekil 3.10.2) ve ^{13}C -NMR (Şekil 3.10.3) spektrumları ile karakterize edildi.

Bu fraksiyonun IR spektrumunda 3550-3200 cm^{-1} aralığında yayvan bir O-H absorpsiyonu, 1800 cm^{-1} ve 1760 cm^{-1} deki absorpsiyonlar muhtemelen bir anhidrit yapısını 1740 cm^{-1} deki absorpsiyon bir ester yapısını, 1640 cm^{-1} 'deki absorpsiyon karbon-karbon çift bağ yapısını önerir



Şekil 3.10.1. Poli(HEMA)'nın degradasyonu ile 340 °C'den 500 °C'ye kadar tutulan fraksiyonun IR spektrumu (Çözücü kullanılmadı)

Kimyasal kayma(ppm)

Proton türü

0.9-1.1

-CH₃

1.7

=C-CH₃

3.0-3.8

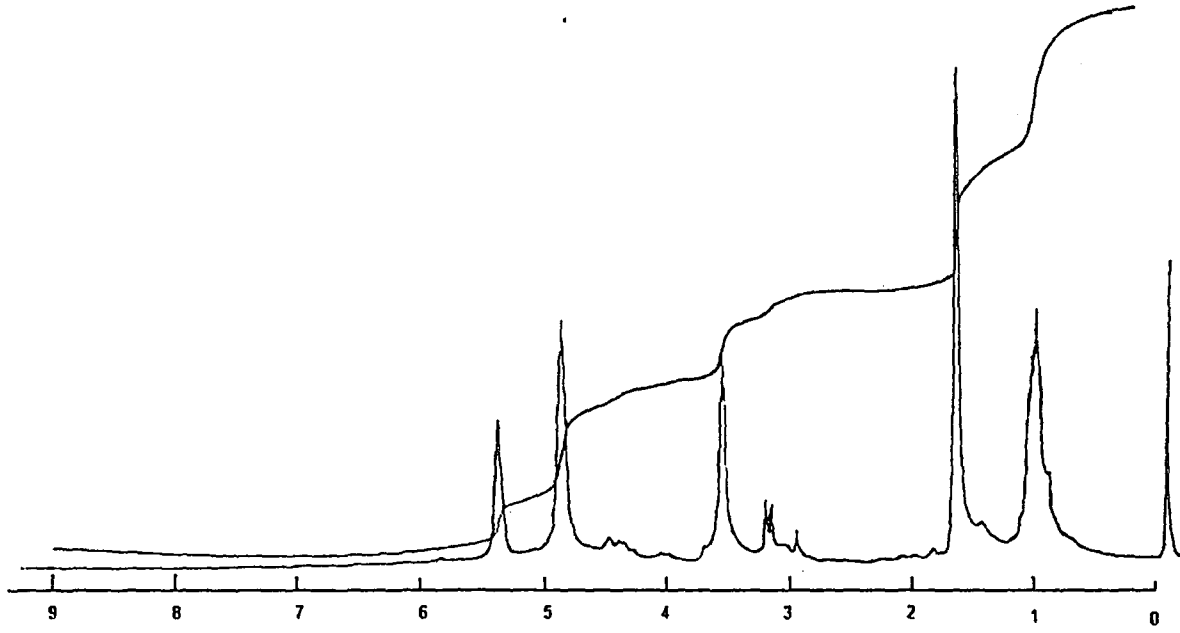
-OCH₃, -OCH₂-, OCH-(eterik)

4.0-4.8

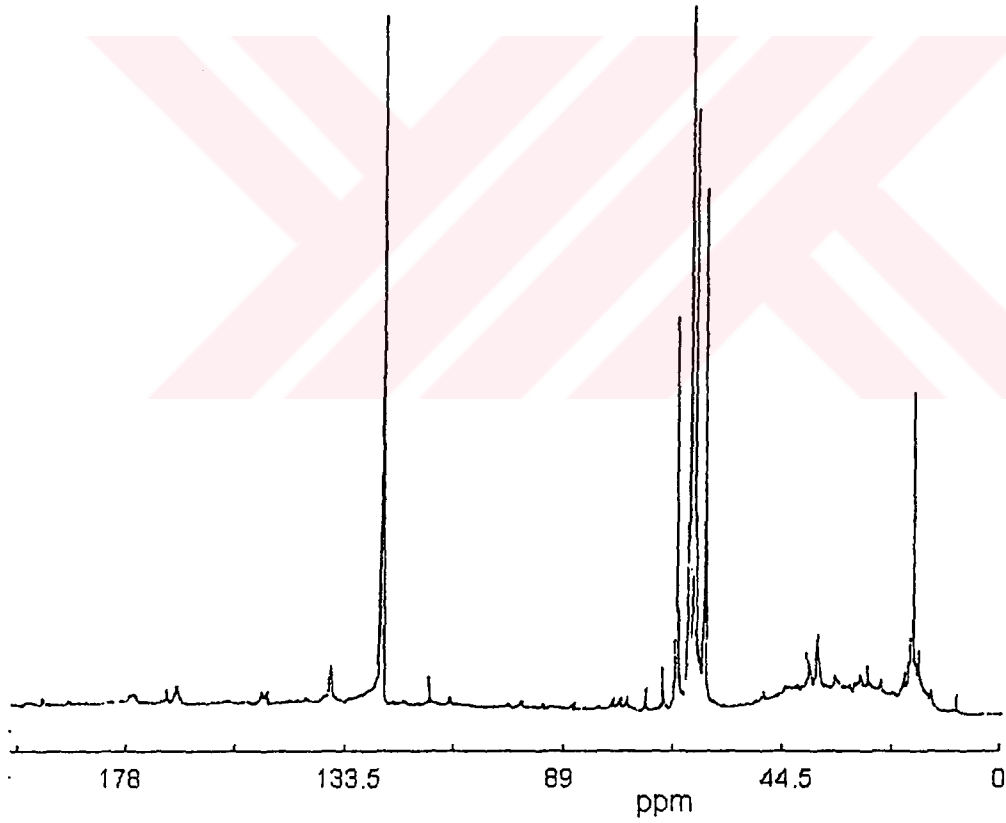
O=COCH₃, O=COCH₂-, O=COCH-

5.3

=CH



Şekil 3.10.2. Poli(HEMA)'nın degradasyonunda 340 °C- 500 °C arasında



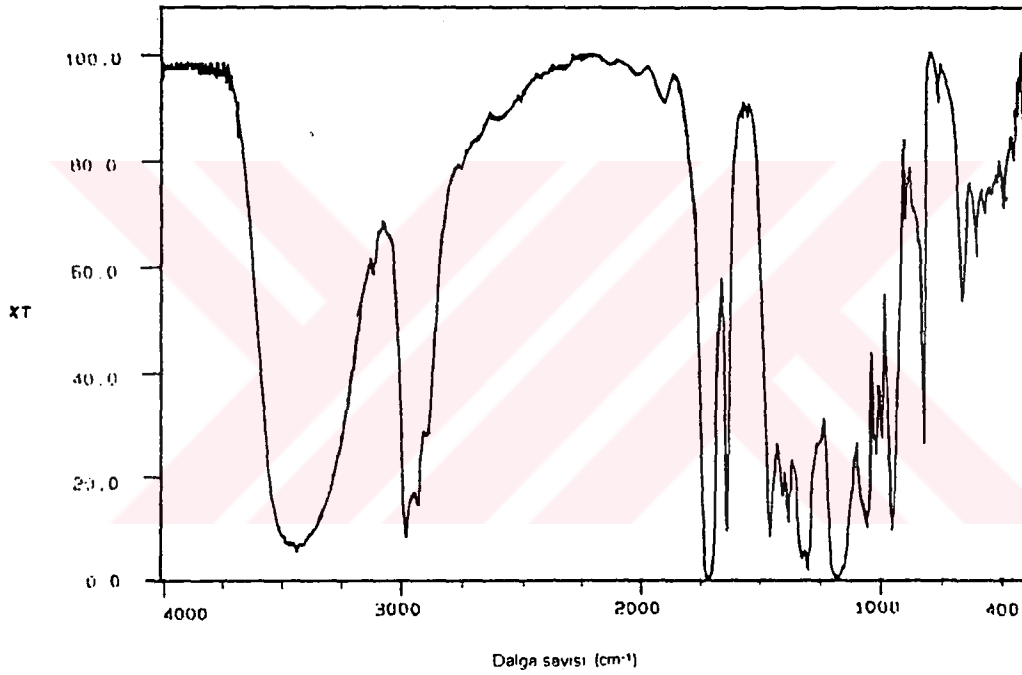
tutulan fraksiyonun ^1H -NMR spektrumu

Şekil 3.10.3 . Poli(HEMA)'nın degradasyonunda 340 °C -500 °C arasında
tutulan fraksiyonun ^{13}C -NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

3.11. Poli(PHEMA)'nin degradasyonunda 340 °C'ye kadar tutulan fraksiyonun (CRF) incelenmesi

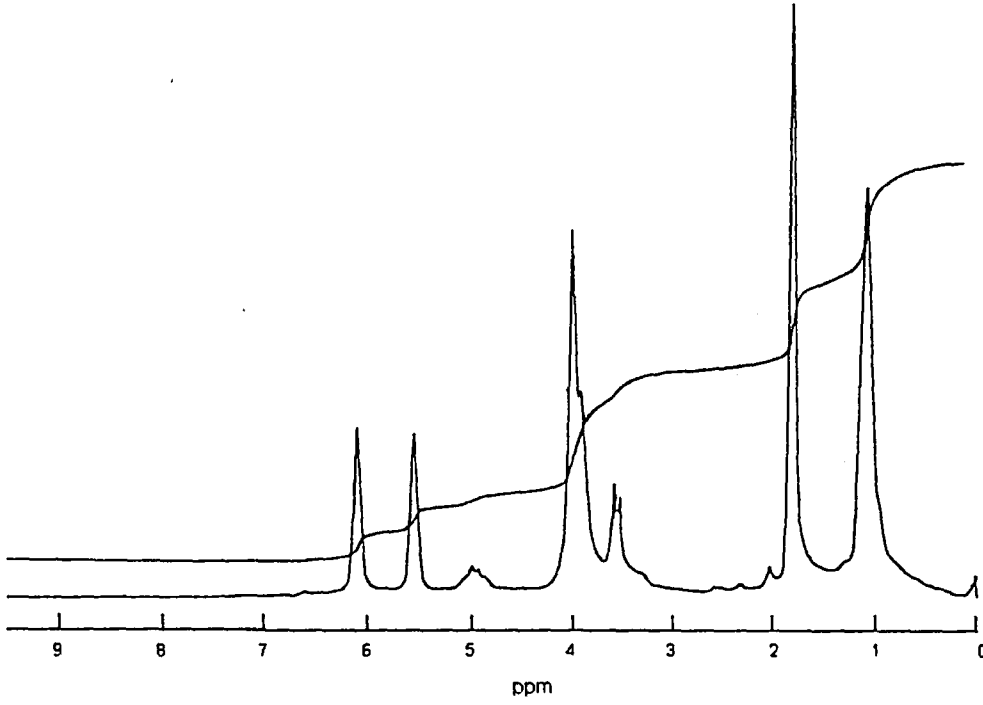
Poli(PHEMA)'nin degradasyonunda oda sıcaklığından 340 °C'ye kadar tutulan fraksiyon (CRF) IR (Şekil 3.11.1.), ^1H -NMR (Şekil 3.11.2) ve ^{13}C -NMR (Şekil 3.11.2) spektrumları ile karakterize edildi

Bu fraksiyonun IR spektrumunda görülen en karakteristik bandlar 3450 cm^{-1} deki O-H gerilmesi $3000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ deki $=\text{C-H}$ gerilmesi, $285\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ 'deki C-H gerilmesi, 1638 cm^{-1} 'deki C=C gerilmesi, 1738 cm^{-1} deki C=O ve 1150 cm^{-1} 'deki C-O gerilmesiyle ilgili titreşimleri bandlarıdır.

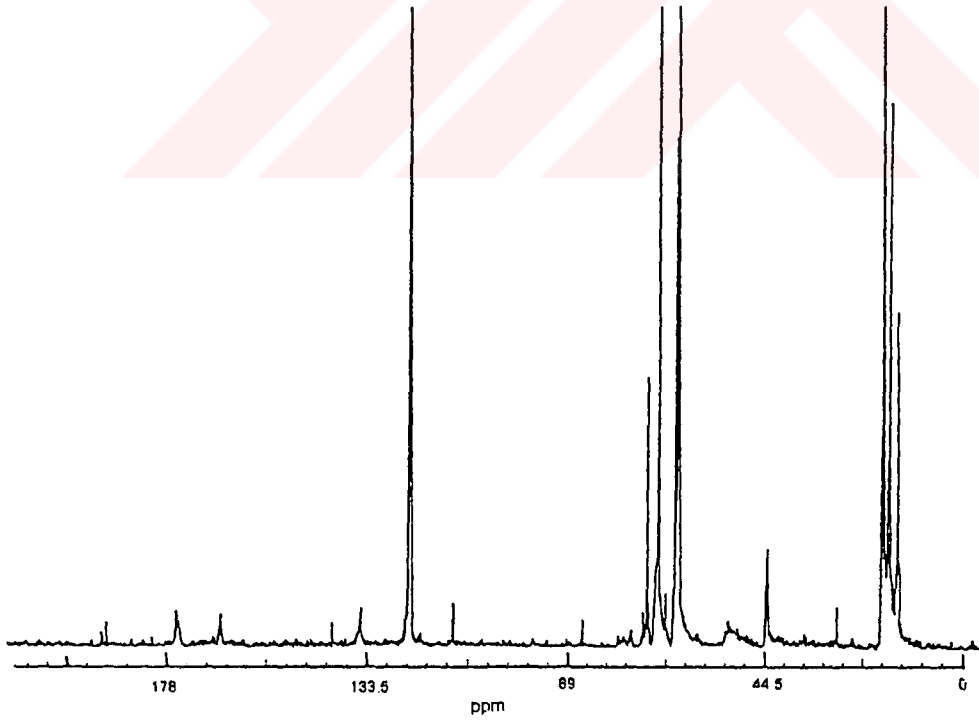


Şekil 3.11.1. Poli(PHEMA)'nin oda sıcaklığından 340 °C'ye kadar tutulan (CRF) fraksiyonun IR spektrumu (Çözücü kullanılmadan çekildi)

<u>Muhtemel yapılar</u>	<u>^1H-NMR</u>	<u>^{13}C-NMR</u>
-C=CH ₂	5.7 ve 6.2-	136
-COO	-	168
-CH(OH)CH ₃	1.1	17
=C-CH ₃	1.9	19
=C-C=O	-	143, 68 (sıra ile)
OCH	5.1	71
OCH ₂	4.2	67



Şekil 3.11.2. Poli(PHEMA)'nın oda sıcaklığından 340 °C'ye kadar tutulan (CRF) fraksiyonun ^1H NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

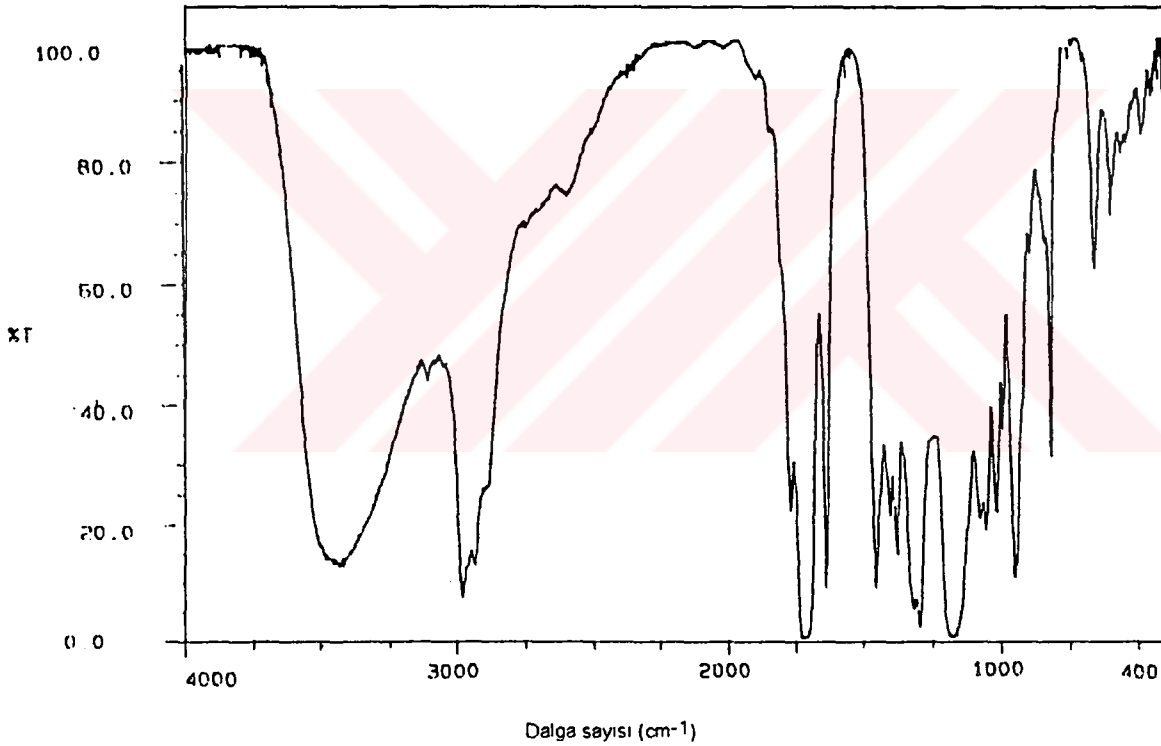


Şekil 3.11.3 Poli(PHEMA)'nın oda sıcaklığından 340 °C'ye kadar tutulan (CRF) fraksiyonun ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

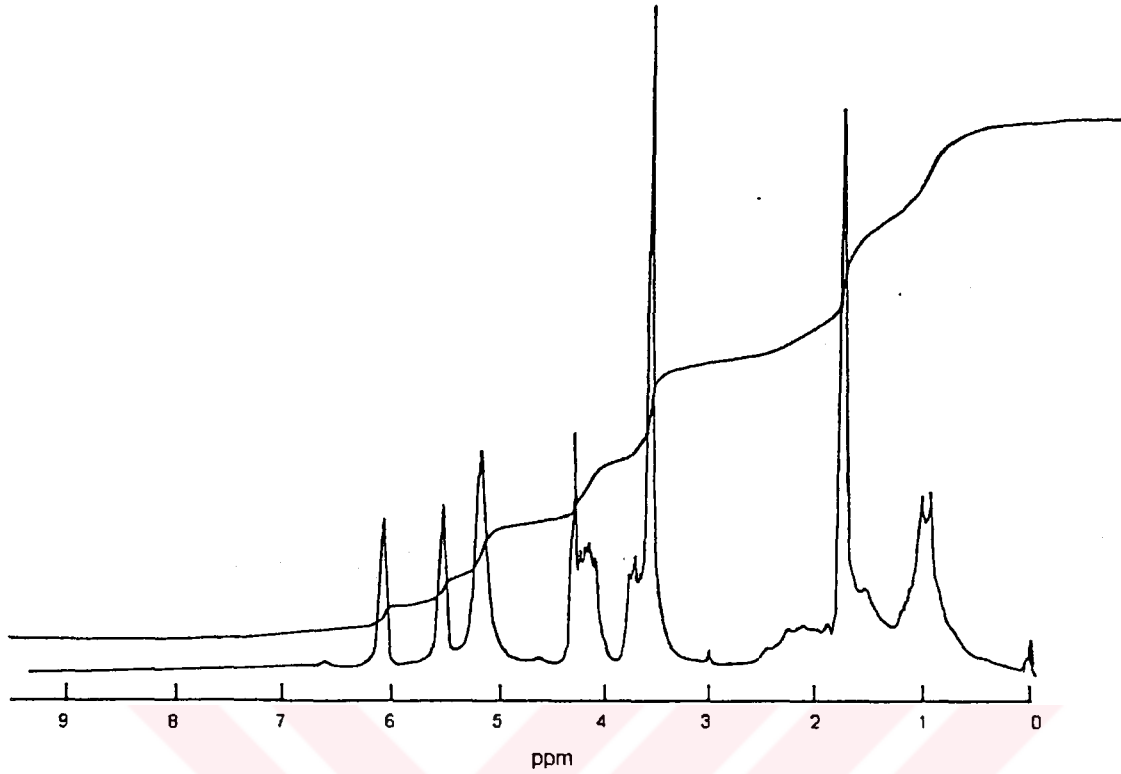
3.13. Poli(PHEMA)'nın degradasyonunda 340°C–500°C arasında tutulan fraksiyonun (CRF) incelenmesi

Poli(PHEMA)'nın degradasyonunda 340 °C'ye kadar tutulan fraksiyon (CRF) IR (Şekil 3.13.1.), ¹H-NMR (Şekil 3.13.2) spektrumları ile karakterize edildi.

Bu fraksiyonun IR spektrumunda 3550-3200 cm⁻¹ aralığında yayvan bir O-H absorpsiyonu, 1800 cm⁻¹ ve 1760 cm⁻¹ deki absorpsiyonlar muhtemelen bir anhidrit yapısını 1740 cm⁻¹ deki absorpsiyon bir ester yapısını, 1640 cm⁻¹ 'deki absorpsiyon karbon-karbon çift bağ yapısını, 3000-3000 cm⁻¹ deki =C-H gerilmesi, 285-3000 cm⁻¹ 'deki C-H gerilmesi, 1638 cm⁻¹ 'deki C=C gerilmesi, 1738 cm⁻¹ deki C=O ve 1150 cm⁻¹ 'deki C-O gerilmesiyle ilgili titreşimleri bandlarını önerir.



Şekil 3.13.1. Poli(PHEMA)'nın degradasyonunda 340°C– 500°C arasında tutulan fraksiyonun IR spektrumu (Çözücü kullanılmadı)



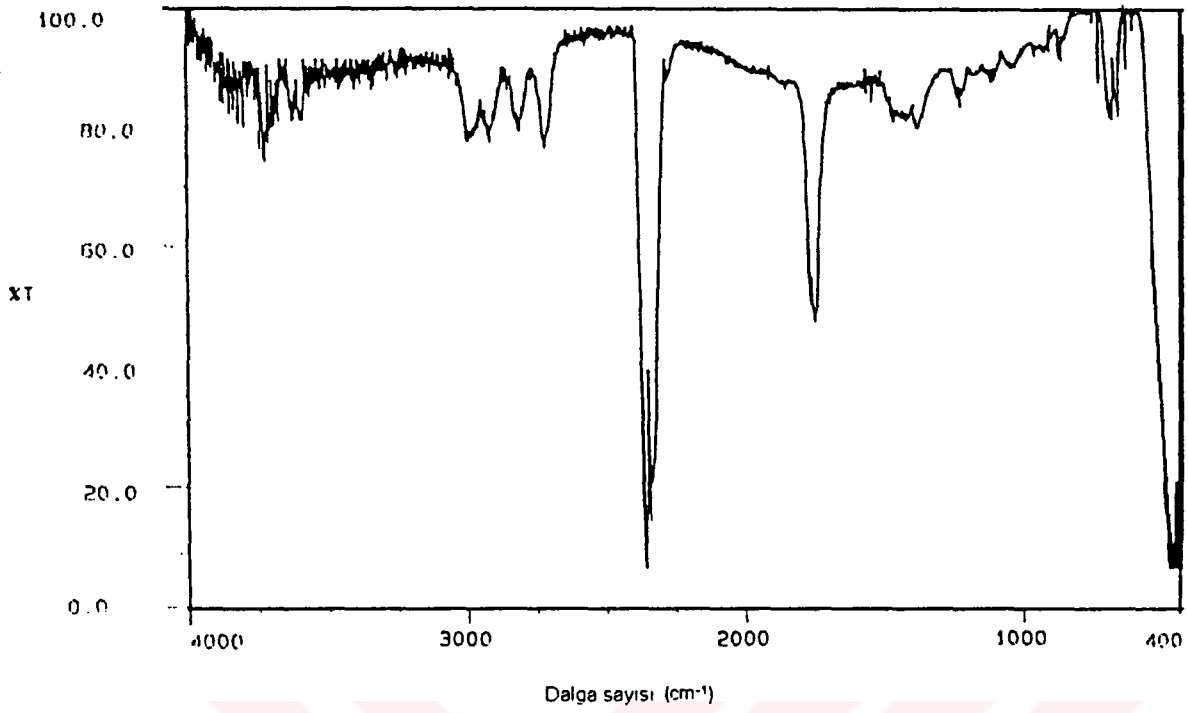
Şekil 3.13.2. Poli(PHEMA)'nın degradasyonunda 340°C– 500°C arasında tutulan fraksiyonun ^1H -NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

3.14. Poli(HEMA), Poli(PHEMA) ve Poli(D-EMA)'nın degradasyonunda Gaz fazı çalışmaları

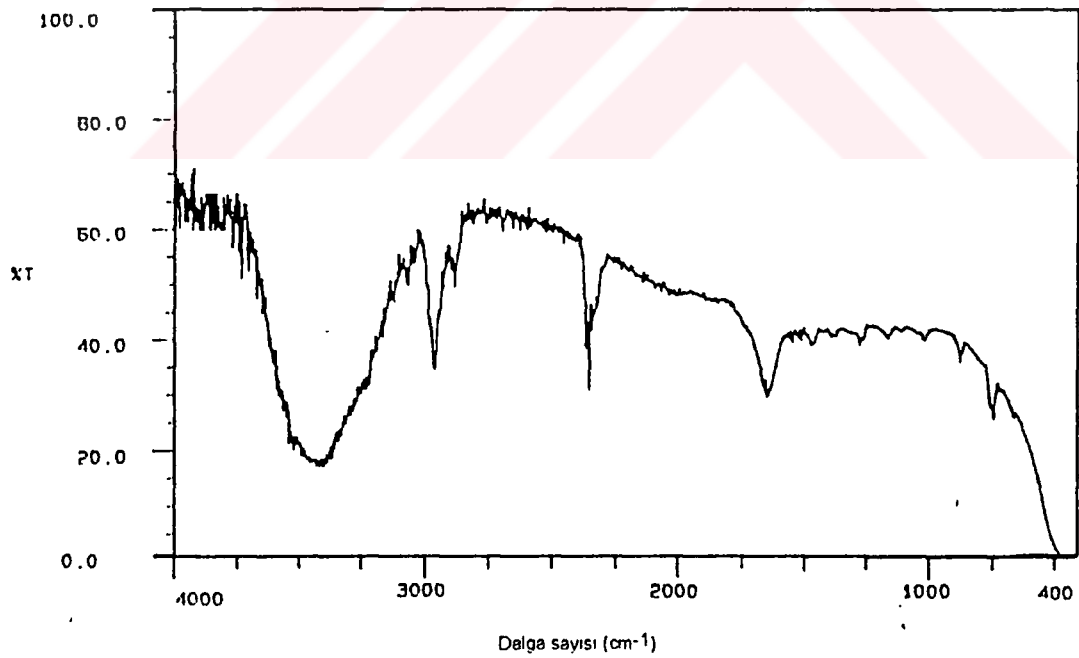
Şekil 2.7.1. deki düzenek kullanılarak -196°C 'da tutulan fazın IR spektrumları alındı. Spektrumlar Şekil 3.14.1 ve Şekil 3.14.2'de verilmiştir. Ayrıca bu fazda tutulan fraksiyonlar oda sıcaklığında sıvı faza geçen karışımların da IR ve ^1H -NMR spektrumları alındı Şekil 3.14.3, Şekil 3.14.4, Şekil 3.14.5'de verilmiştir.

Gaz fazı IR spektrumları 2238 cm^{-1} CO_2 , $1690\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$ aralığında $\text{C}=\text{O}$ bandlarını, $2750\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında çeşitli C-H gerilmesini ve 1150 cm^{-1} 'de C-O gerilmesini göstermiştir

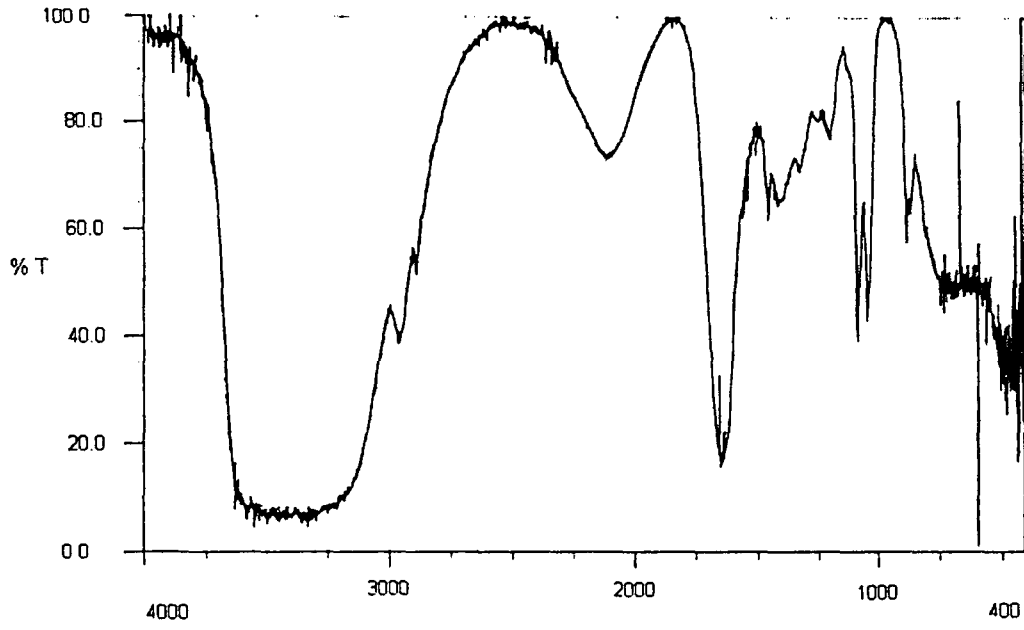
Bu fraksiyonun oda sıcaklığında sıvı fazda bulunan IR spektrumları özellikle $3700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında çok şiddetli O-H gerilme titreşimlerini göstermiştir.



Şekil 3.14.1. Poli(HEMA)'nın 340-500 °C aralığında -196 °C'da tutulan fazın IR spektrumları

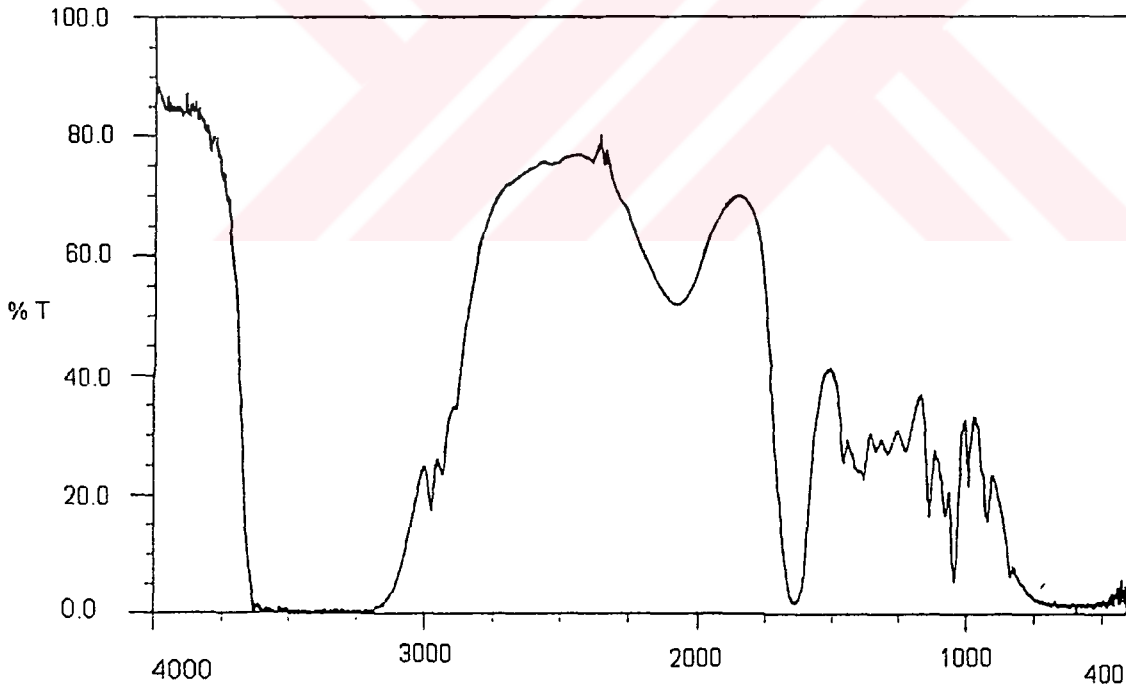


Şekil 3.14.2. Poli(PHEMA)'nın degradasyonunda 340-500 °C aralığında -196 °C'de tutulan gazı IR spektrumu

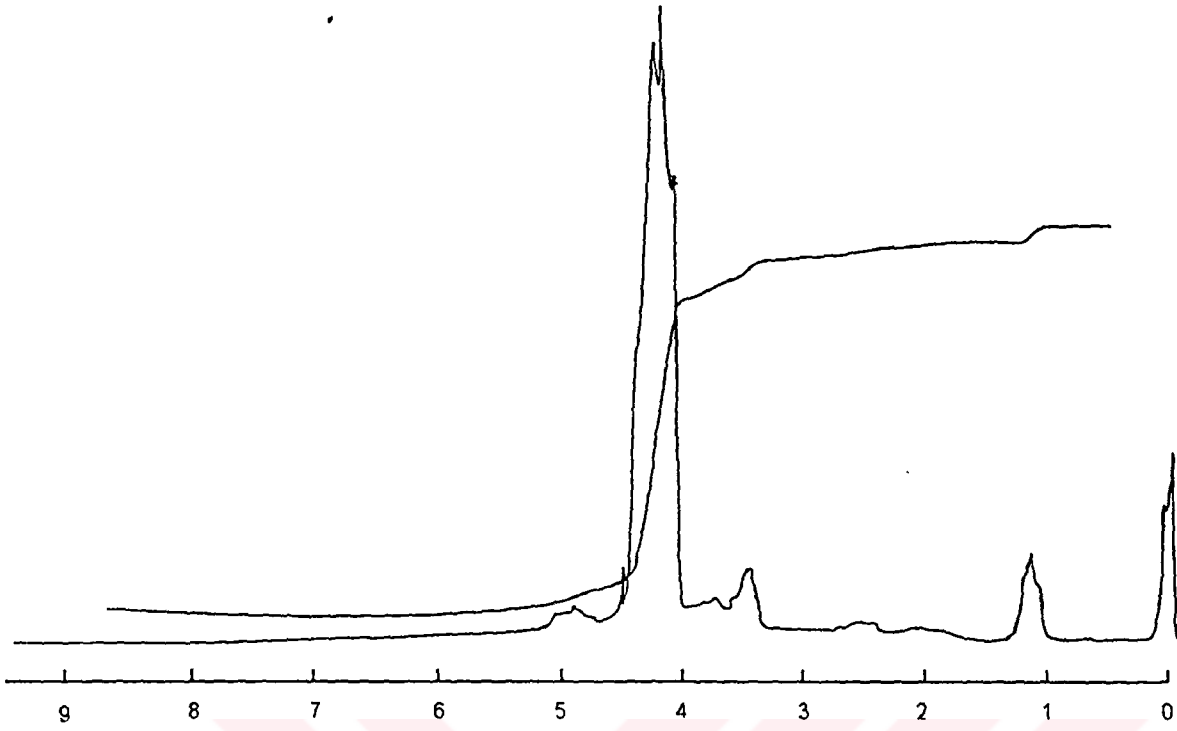


Şekil

3.14.3. Poli(HEMA)'nın termal degradasyonu ile $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tutulan sıvı fraksiyonun IR spektrumu



Şekil 3.14.4. Poli(PHEMA)'nın termal degradasyonu ile $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tutulan sıvı fraksiyonun IR spektrumu



Şekil 3.14.5. Poli(PHEMA)'nin termal degradasyonu ile $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tutulan sıvı fraksiyonun $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

3.15. GC-MS ile degradasyon ürünlerinin analizi

Poli(HEMA) ve poli(PHEMA) oda sıcaklığından $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar iki kademeli ısıtma yapılarak elde edilen sıvı ürünler GC-MS birleşik sistemiyle incelendi. Bu fraksiyondaki muhtemel degradasyon ürünleri Tablo 3.15. 1,2,3 ve 4'te önerilmiştir.

Tablo 3.15.1. Poli(HEMA)'nin oda sıcaklığından $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar halka fraksiyonun GC-MS analiz sonuçları

No	Önerilen formül	m/e'nin önemli pikleri
1.	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	62(M^+), 43(b.p.)
2.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	86($\text{M}+1$), 73, 62, 43(b.p.)
3.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	112(M^+), 110(b.p.), 81, 69, 53

4	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	132(M ⁺ , unobserved), 100, 87, 69(b.p.), 59, 41
---	--	---

Tablo 3.15.2. Poli(HEMA)'nın 340 °C'den 500 °Cye kadar halka fraksiyonun GC-MS analizi

No	Önerilen formül	m/e'nin önemli pikleri
5	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HCOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	90(M ⁺), 73(b.p.), 57, 47, 43.
6		154(M ⁺), 139, 126, 111, 81, 67(b.p.), 65, 41
7	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{CH}_2 \end{array} $	Molekül iyon piki gözlenmedi
8	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \end{array} $	170(M ⁺), 155, 113, 99, 69(b.p.), 41
9.	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} $	100(M ⁺), 87, 69(b.p.), 59, 41
10	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} $	113, 99, 86, (M ⁺), 69(b.p.), 57, 41

11	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	132(M+, gözlenmedi), 100, 87, 69(b.p.), 59, 41
12	CH ₃ OCH ₂ OH	62(M+), 45, 43(b.p.)
13	Bilinmiyor	135(M+), 89, 71, 43

Tablo 3.15.3. Poli(PHEMA)'nin oda sıcaklığından 340 °Cye kadar halka fraksiyonunun GC-MS analiz sonuçları

No	Önerilen formül	m/e'nin önemli pikleri
1	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} $	61(m+), 57, 45(b.p.), 43
2	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array} $	86(M+), 69, 58, 45, 41
3	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	76(M+), 63, 8, 45(b.p.), 43
4	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} $	126(M+), 105, 91, 69(b.p.), 57, 41
5	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} $	184(M+), 113, 100, 84, 69, 59, 43(b.p.), 41

6	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} $	142(M+), 113, 100, 84, 69, 59, 43(b.p.), 41
7	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{C} \quad \quad \text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{C}=\text{O} \end{array} $	155(M+), 126, 110, 97, 82, 67(b.p.), 53, 40

Tablo 3.15.4. Poli(PHEMA)'nın oda sıcaklığından 340 °C'den 500 °Cye kadar halka fraksiyonun GC-MS analiz sonuçları

No	Önerilen formül	m/e'nin önemli pikleri
----	-----------------	------------------------

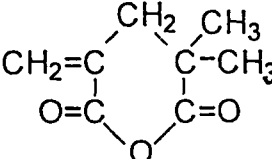
1	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHOC}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_3 \text{CH}_3 \end{array} $	184(M+), 140, 126, 113, 98, 69, 41.
---	---	-------------------------------------

2	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array} $	114(M+), 99, 71, 57, 43(b.p.)
---	---	-------------------------------

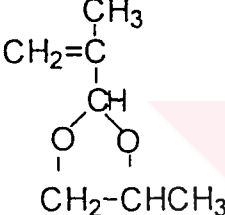
3	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} $	127(M+), 113, 100, 85, 69(b.p.), 58, 41
---	---	---

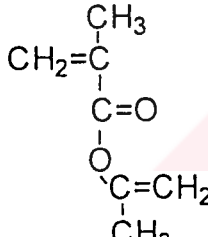
4	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} $	142(M+), 113, 100, 84, 69, 59, 43(b.p.), 41
---	---	---

5 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{OH}$ 89(M+), 74, 73(b.p.), 59, 55, 43,41

6  155(M+), 126, 110, 97, 82, 67(b.p.), 53, 40

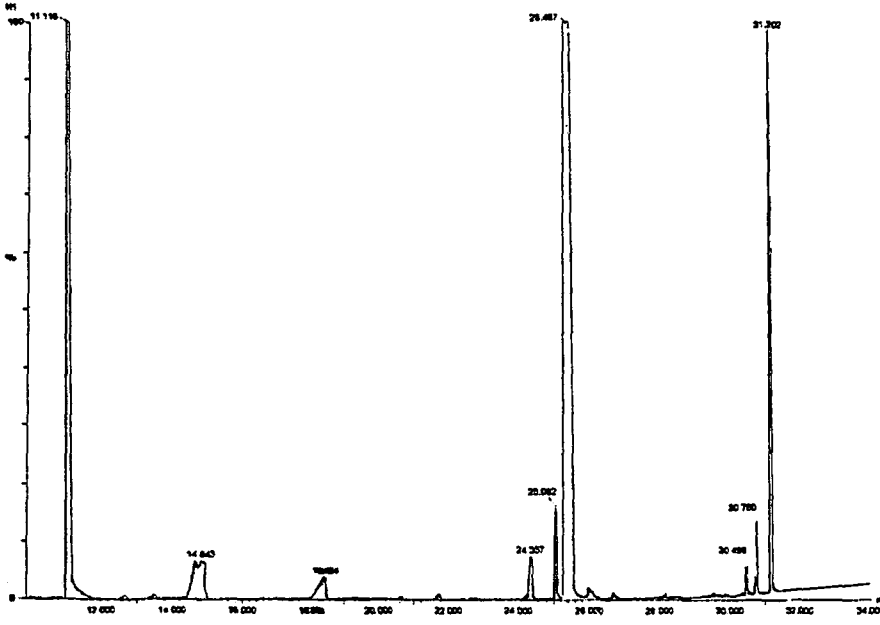
7 Bilinmiyor 149(M+), 136, 105, 101, 87, 77, 58, 45, 41

8  127(M+), 113, 100, 68(b.p.), 58, 41

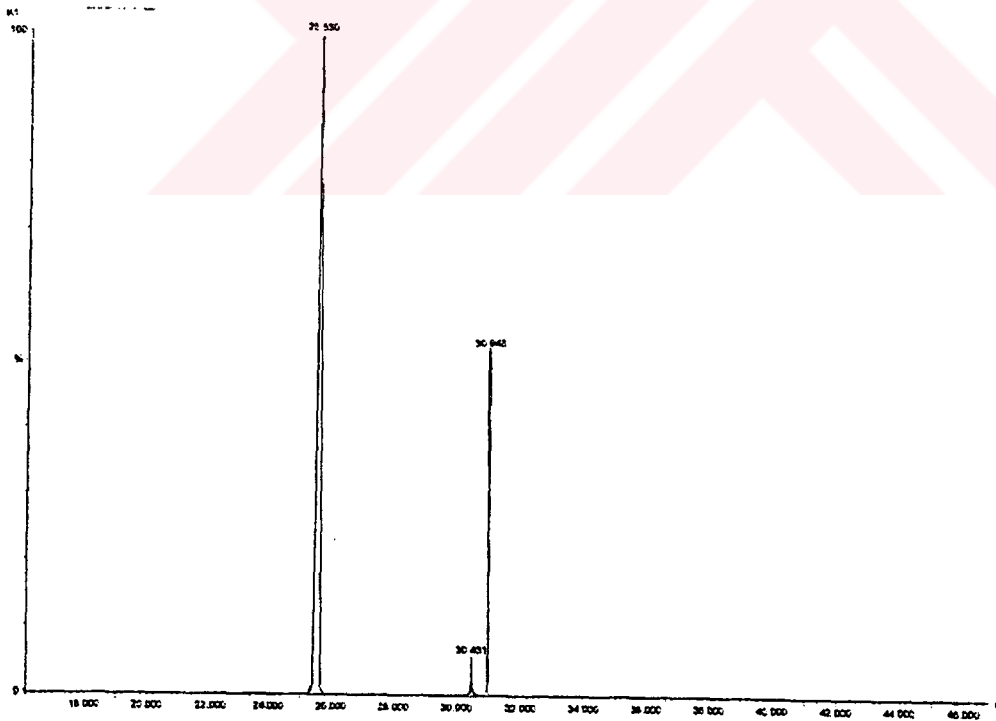
9  126(M+), 113, 100, 69(b.p.), 58, 41

10 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 87(M+), 62, 61, 44, 43(b.p.)

11 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{OH}$ 88(M+), 73,59,57(b.p.),45



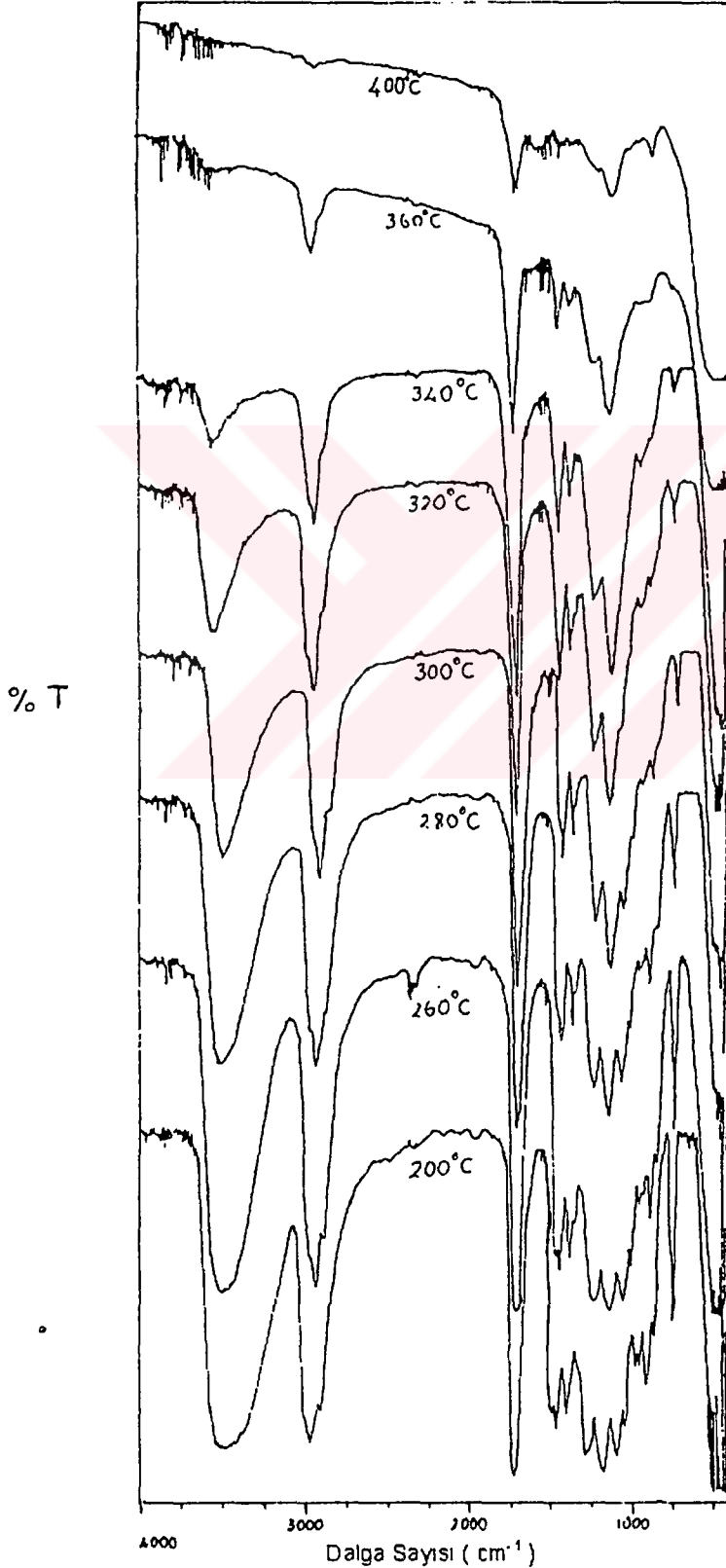
Şekil 3.15.1. Poli(HEMA)'nın oda sıcaklığından 340 °C'ye kadar ısıtılan halka fraksiyonun GC-MS spektrumu



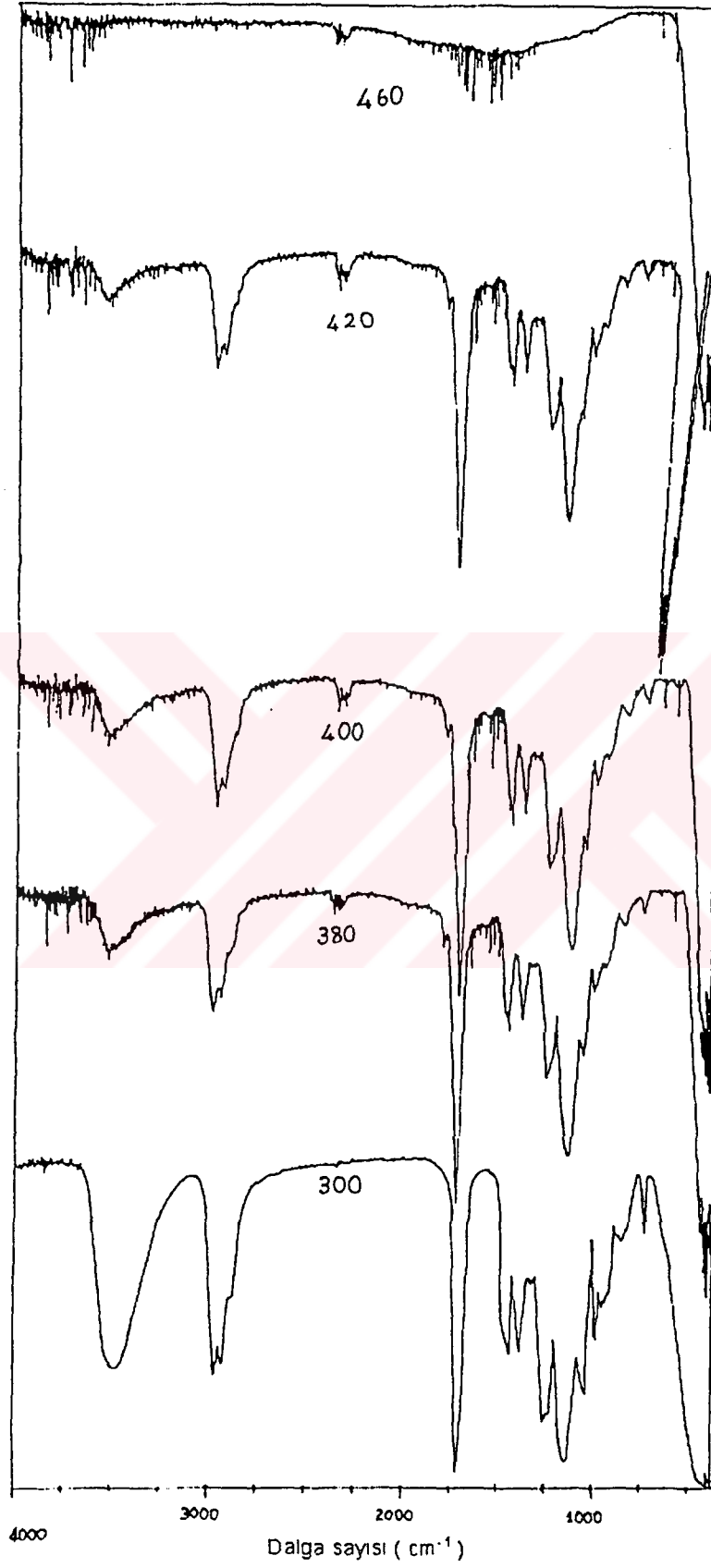
Şekil 3.15.2. Poli(D-EMA) 'nın oda sıcaklığından 340 °C'ye kadar ısıtılan halka fraksiyonun GC-MS spektrumu

3.16. Polimerlerin kısmi degradasyonu

Kısmi degrade olan poli(HEMA) ve poli(PHEMA)'nın IR spektrumları azot atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılarak IR spektrumları kaydedildi ve Şekil 3.16.1 ve 3.16.2. 'de gösterildi.



Şekil 3.16.1. Kısmi degrade edilen Poli(HEMA) 'nın IR Spektrumları



Şekil 3.16.2. Kısmi degrade edilen poli(PHEMA)'nın IR spektrumları

4.TARTIŞMA

2-Hidroksietilmetakrilat (HEMA) çok sayıda uygulama alanı olan bir monomerdur. Poli(HEMA) deri ya da doku ile temas sağlaması ve hidrofilik özelliklerinden dolayı biyotıp alanında geniş bir uygulama alanı bulmasına neden olmuştur. HEMA, poli(HEMA) ve kopolimerlerindeki OH grubu üzerinde yapılan kimyasal modifikasyonlar farklı fonksiyonel metakrilat esterlerin hazırlanmasında yeni bir yol açmıştır(Fisher, 1988, Feld,1982, Ishihara, 1982)

Poli-n-alkilmetakrilatların termal degradasyonu üzerinde birçok çalışmalar yapılmıştır [Razga, 1975]. Bu polimerlerin termal degradasyonu sırasında monomer ana ürün olmuştur

Bu çalışmada, önce HEMA içindeki EDGMA ve metakrilik asit uzaklaştırıldı. HEMA'nın sudaki ve dietil eterdeki çözünürlüğü ile n-hekzandaki çözünmezliği dikkate alınarak önce 1:4 oranında sulu çözeltisi hazırlandı. EDGMA n-hekzanla ekstrakte edildi. HEMA'nın sulu çözeltisindeki metakrilik asit Na_2CO_3 ile tuzu oluşturuldu HEMA dietil eterle ekstrakte edildi. HEMA ve 2-Hidroksipropilmetakrilat (PHEMA) monomerleri vakum altında damıtıldıktan sonra metilalkol çözücüsü ve AIBN başlatıcı yanında 60 °C'ye ayarlı yağ banyosunda polimerleştirildi.

Poli(HEMA)'nın termal degradasyonu detaylı bir şekilde çalışıldı. Önce azot atmosferinde poli(HEMA) ve poli(PHEMA)'nın degradasyonu süresince IR spektrumundaki değişiklikler gözlemlendi. Bu amaçla NaCl pencere üzerinde hazırlanan filmler 10 °C/dk ısıtma hızı ile azot akışı altında poli(HEMA) için (Şekil 3.16.1.) 260 °C, 300 °C, 340 °C, 360 °C, 400 °C 'de poli(PHEMA) için (Şekil 3.16.2.) 300 °C, 380 °C, 400 °C, 420 °C ve 460 °C'ye kadar kısmi olarak degrade edildi ve her bir basamak için IR spektrumu kaydedildi. Her iki polimerde 300 °C'ye kadar IR spektrumlarında hiçbir değişiklik gözlenmedi. 320 °C'den sonra ısıtılan polimerlerin 3490 cm^{-1} deki yayvan piklerinde (-OH) bozulma oldu. Karbonil bölgesinde belirgin bir değişme meydana gelmedi. Bu da yapıdan H_2O 'un ayrılması ile Poli(HEMA) dan vinilik ve poli(PHEMA)'dan allilik yapıların oluştuğu söylenebilir. Benzer bir ayrılma poli -2-metoksietilmetakrilat 'ın termal bozunmasında da görülmüştür (Razga, 1975). Böyle bir yapıda metilalkol ayrılarak vinilmetakrilat'ın oluştuğu belirtilmiştir.

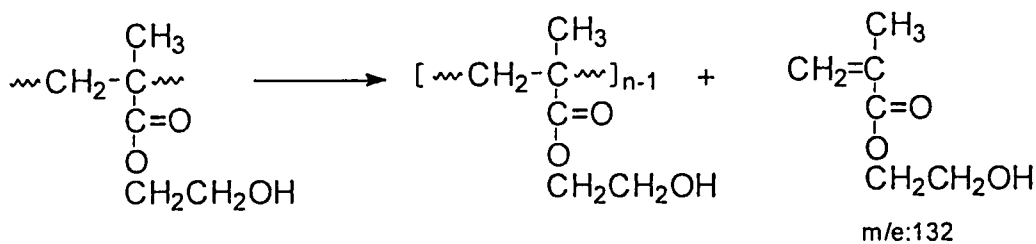
Poli(HEMA)'nın degradasyonu ile halkada toplanan fraksiyonun (cold ring fraction, CRF) (340°C - 500°C) IR spektrumu (Şekil 3.10.1) HEMA' (monomer)

ninkinden farklı olarak 1804 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} de yeni pikler gösterdi. Bazı araştırmacılar tarafından poli(metakrilat ester) ve poli(metakrilik asitin) degradasyonunda CRF fraksiyonu altı üyeli anhidrit halka yapısını karakterize eden $1020, 1760$ ve 1803 cm^{-1} de ortaya çıktığını belirtmişlerdi (Zulfiqar, 1987).

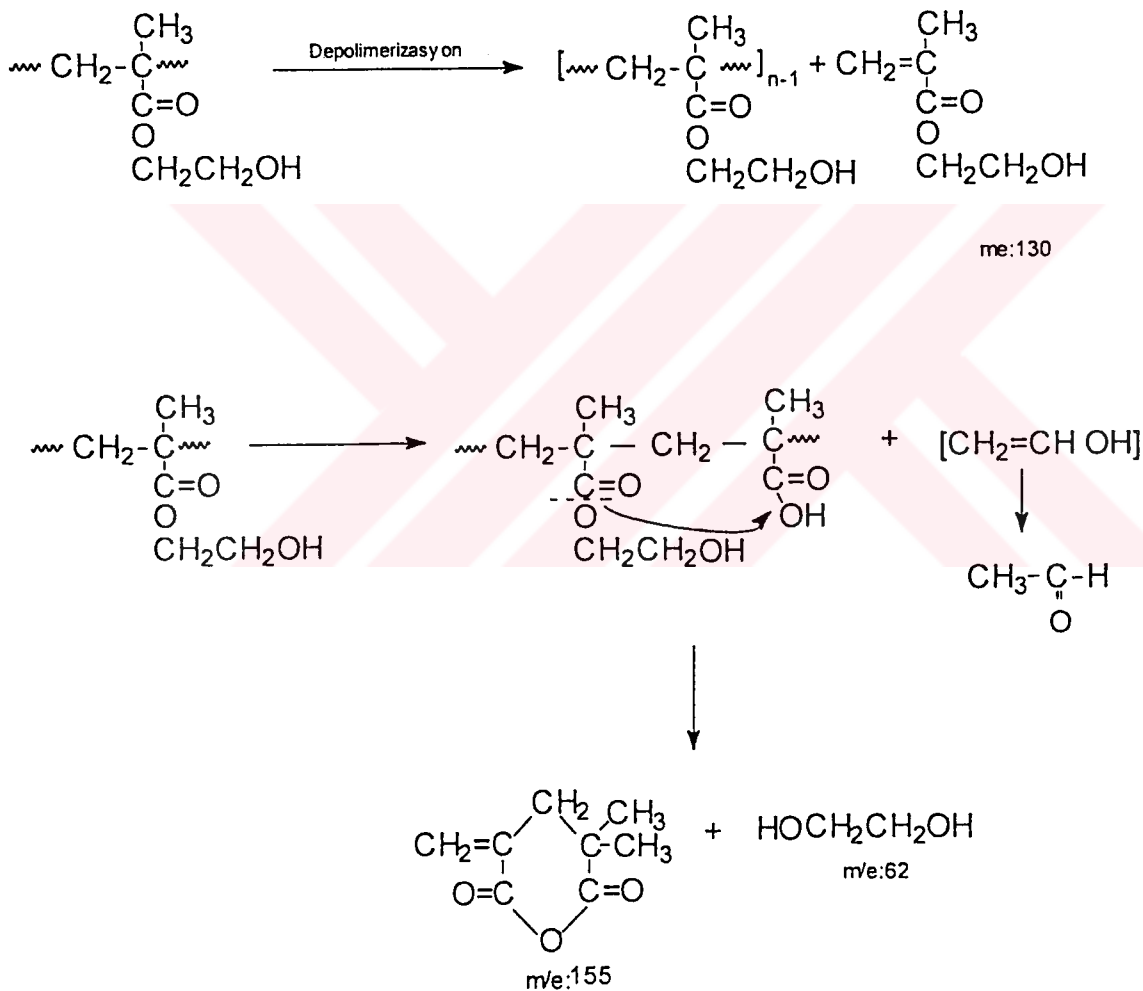
Poli(HEMA) ya da poli(PHEMA)'nın degradasyonu monomer oluşumu ana reaksiyondur. Ancak poli-n-metakrilatlarla karşılaştırıldığında genellikle daha düşük olması polimerin yan zincirindeki hidroksil grubunun varlığından kaynaklanır (Razga, 1975). Yan zincirin bu yapısı degradasyon sırasında crosslink oluşumuna neden olur. Oysa $-\text{OH}$ grubunun döteryumlanması ile monomer oluşumunda artma gözlenmiştir. Bu da poli-D-EMA'nın degradasyonu sırasında crosslink oluşumunun önemli ölçüde azaldığını göstermiştir.

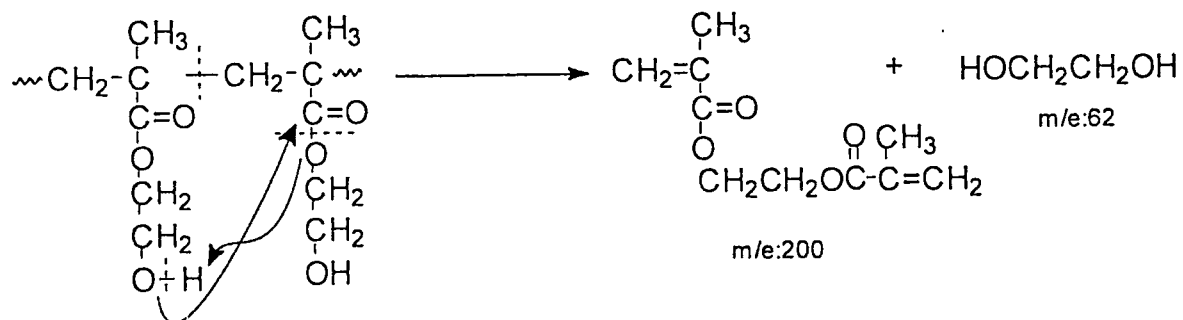
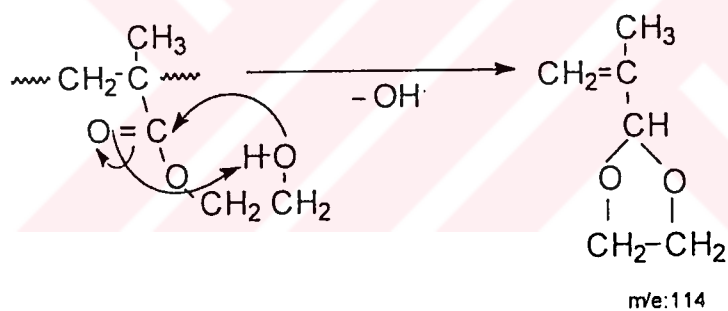
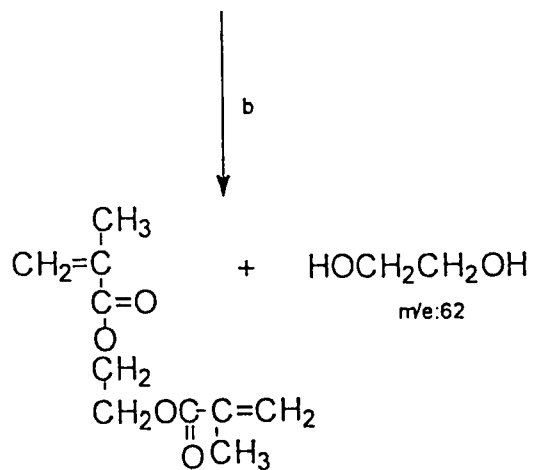
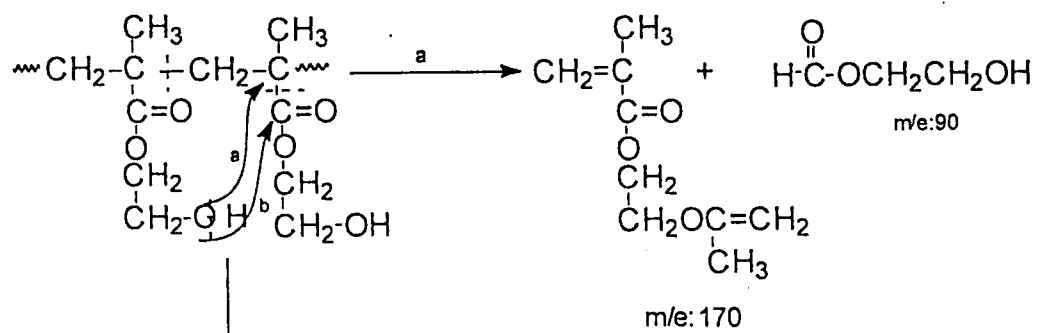
$340\text{ }^{\circ}\text{C}$ den $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye kadar ısıtılan poli(HEMA)'nın degradasyonundan oluşan uçucu ürünler, vakum altında sıvı azot tuzağında ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) tutuldu. Tuzak $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den oda sıcaklığına kadar ısıtıldı ve toplanan maddelerin IR spektrumları CHO , $\text{C}=\text{O}$, CO_2 alifatik C-H ve C-O gibi grupların varlığını gösterdi. Ayrıca $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den oda sıcaklığına kadar ısıtılan tuzaktaki renksiz sıvımsı maddenin IR (Şekil 3.14.3) ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (Şekil 3.14.5) da alındı. IR spektrumu (Şekil 3.14.3) 1715 cm^{-1} de şiddetli $\text{C}=\text{O}$ bandını, $2775\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ de C-H gerilme titreşimlerini, 3450 cm^{-1} 'de yayvan OH gerilme titreşimlerini gösterdi. Burada görülen çok şiddetli ve yayvan band poli(HEMA)'nın yan zincirinden ayrılan H_2O dan kaynaklanabilir. $^1\text{H-NMR}$ da 4.25 ppm deki güçlü sinyal bunu desteklenmektedir.

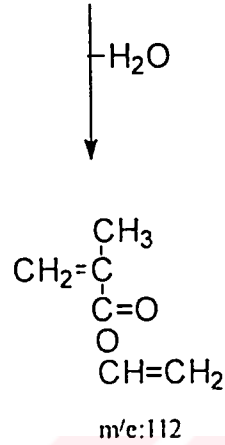
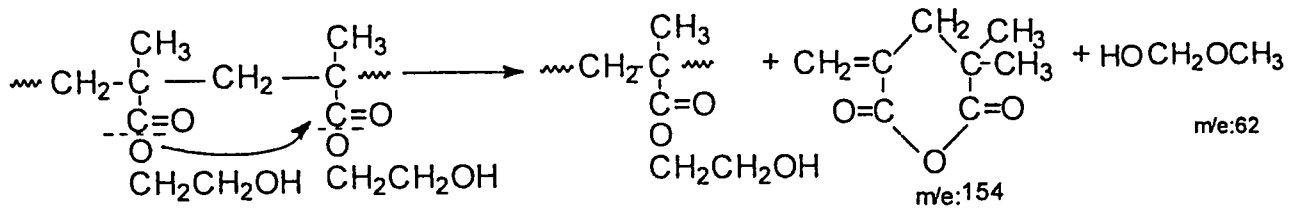
Poli(HEMA)'nın termal bozunma mekanizması şema 1 de özetlenmiştir.



Poli(HEMA)'nın depolimerizasyonu sonucu oluşan halka fraksiyonundaki 2-hidroksietilmetakrilat kütle spektrumunda molekül iyon piki ($m/e:130$) gözlenmemiştir. Ancak saf haldeki HEMA'nın kütle spektrumu da alınarak karşılaştırılmıştır. (HEMA ile vinilmetakrilat'ın orijinal spektrumların EK-1 de verilmiştir) Spektrumların tamamen aynı olduğu görülerek oda sıcaklığından $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılan poli(HEMA)'dan %64 HEMA'nın oluştuğu anlaşılmıştır.

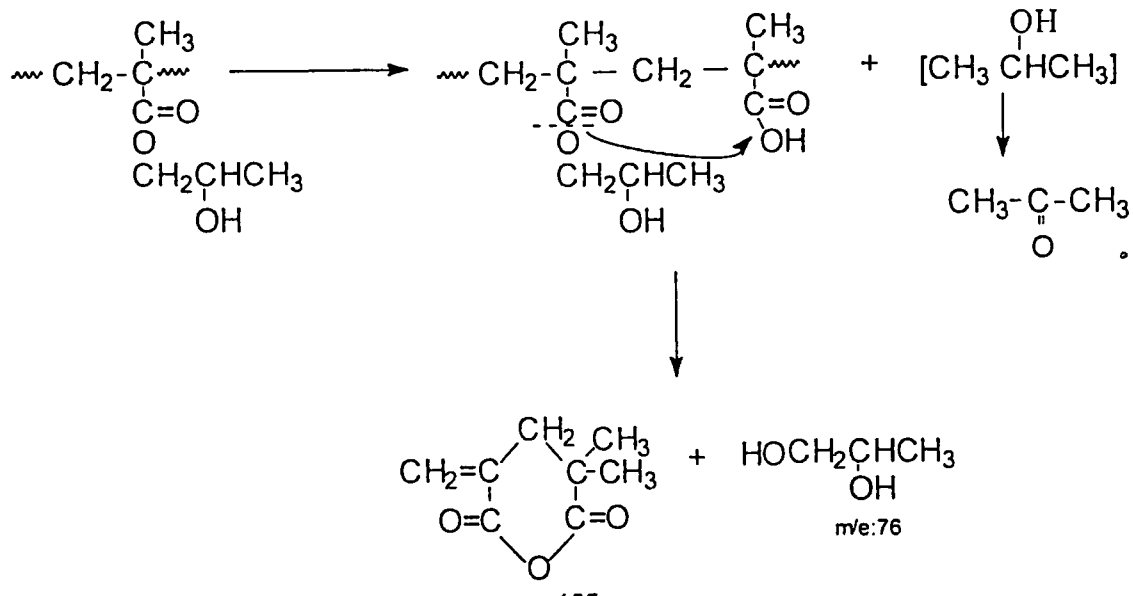
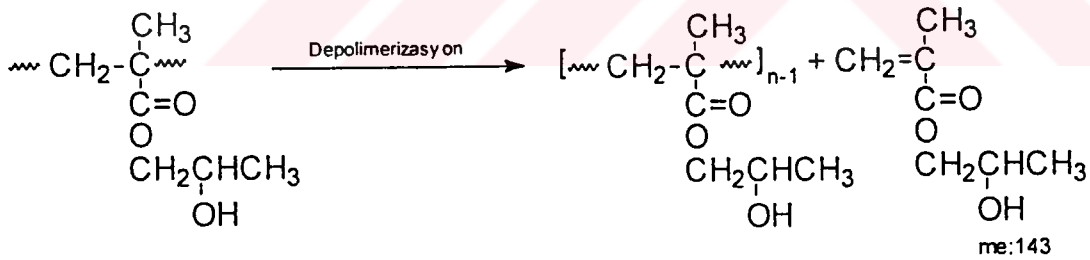


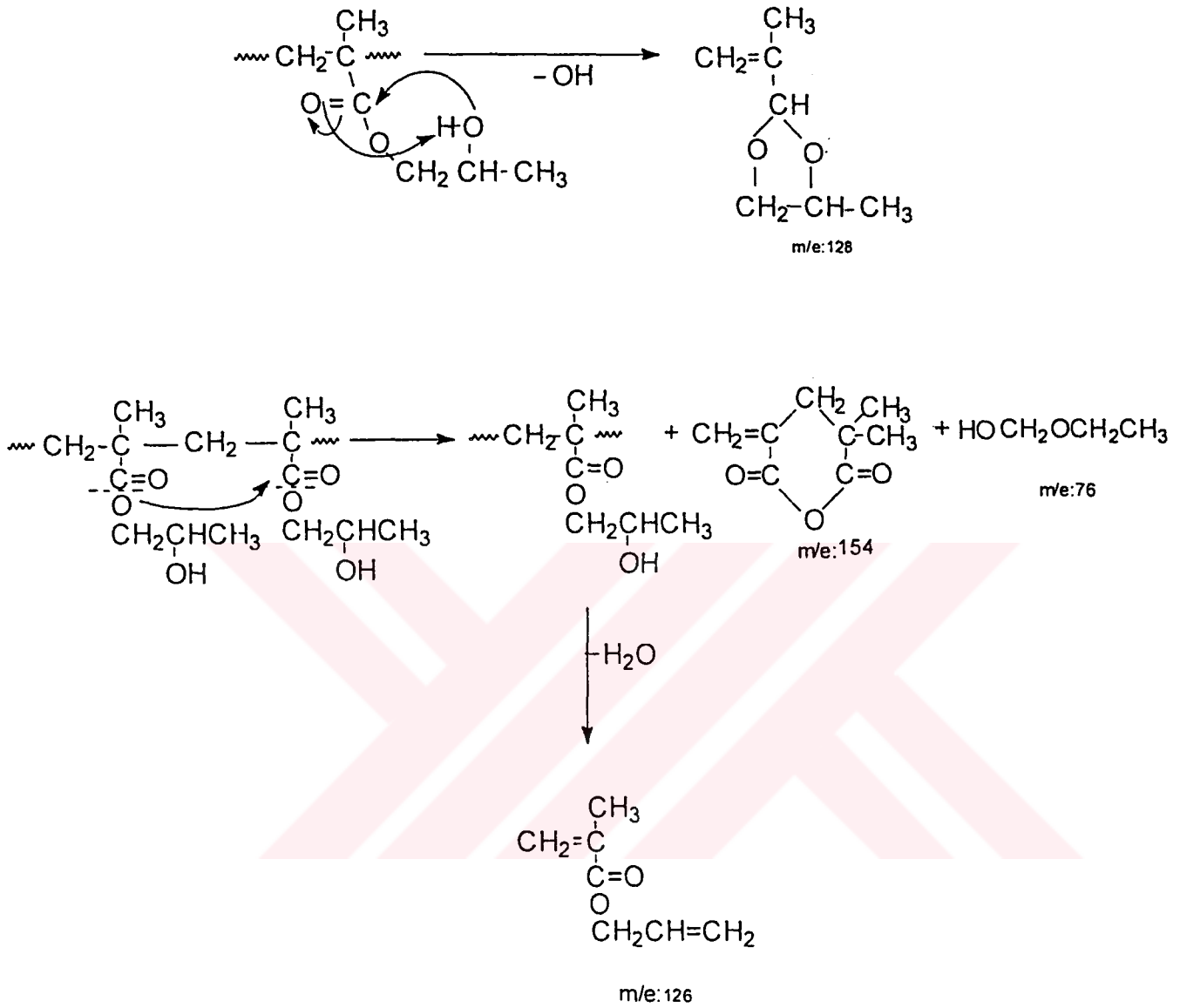




Şema 1

Poli(PHEMA)'nın termal bozurma mekanizması poli(HEMA)'ninki ile benzer olup Şema 2 de özetlenmiştir.





Şema 2

Poli(HEMA)'nın termal bozunmasına ilişkin aktivasyon enerjisi termogravimetrik analizle belirlendi. Poli(HEMA)'nın çeşitli ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri Şekil 3.7.1'de gösterildi. Bu eğrilerden faydalanılarak parçalanmanın aktivasyon enerjisi "Multiple heating rate kinetic" (MHRK) metoduyla hesaplandı. Poli(HEMA) tek basamaklı bir bozunma eğrisine sahiptir. ΔE hesaplamak için değişik ısıtma hızlarında (2°C/dk , 3°C/dk , 5°C/dk , 7.5°C/dk , 10°C/dk , 12.5°C/dk , 15°C/dk , 20°C/dk) TG eğrileri alındı. Bu eğrilerinden %5, %10, %15; %20 ağırlık kayıplarındaki T değerleri belirlendi. Şekil 3.7.1 poli(HEMA) için sıcaklığa karşı

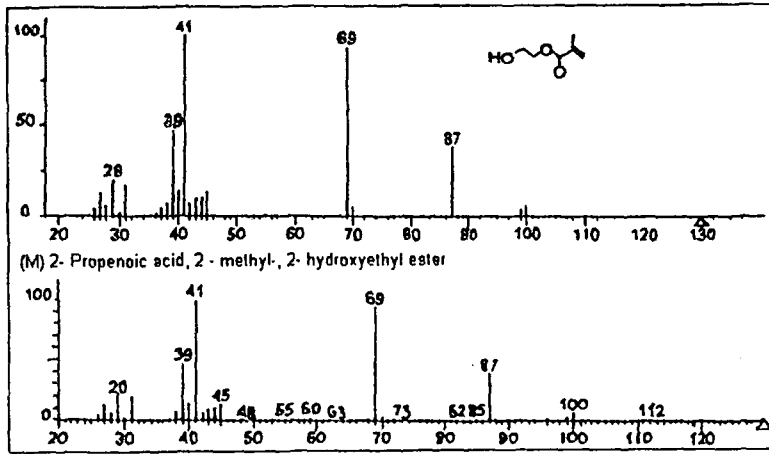
düzeltilmiş (kütle kaybı %100) ağırlık kaybını göstermektedir. Düzeltilmiş ağırlık kaybı aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$\text{Normalized weight loss} = \% = [W_{375} - W / W_{375}] \times 100$$

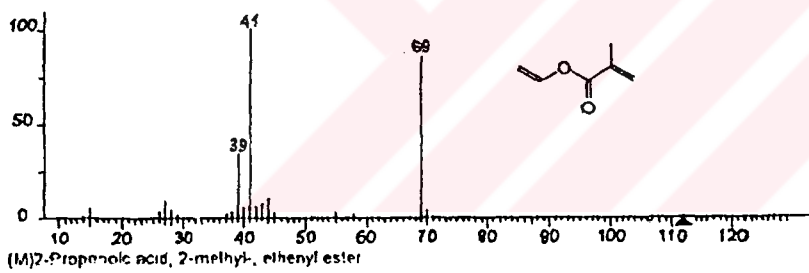
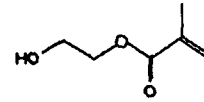
Burada W_{375} poli(HEMA)'nın toplam ağırlık kaybı, W_T T sıcaklığındaki ağırlık kaybıdır ($195^\circ\text{C} < T < 375$).

$1/T$ değerlerine karşı Log(ısıtma hızı) grafiğe alınarak elde edilen doğruların eğimlerinden aktivasyon enerjileri hesaplandı (Şekil 3.7.2). Poli(HEMA)'nın termal bozunmaya ilişkin aktivasyon enerjisi ortalama 129.8 kJ/mol olarak bulundu. TG eğrilerinden bulunan aktivasyon enerjileri degradasyon sırasında oluşan bireysel ürünlere ait olmayıp ağırlık kaybına ilişkindir. Bulunan aktivasyon enerjileri Tablo 3.6.1 de verilmiştir.

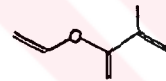
EK-1 2-Hidroksietilmetakrilat ve Vinil metakrilat'ın kütle spektrumları



2-Hydroxyethyl methacrylate
 2-Hydroxyethyl methacrylate
 2-Hydroxyethyl methyl ether
 2-Hydroxyethyl methyl sulfide
 2-Hydroxyethyl n-butyl ether

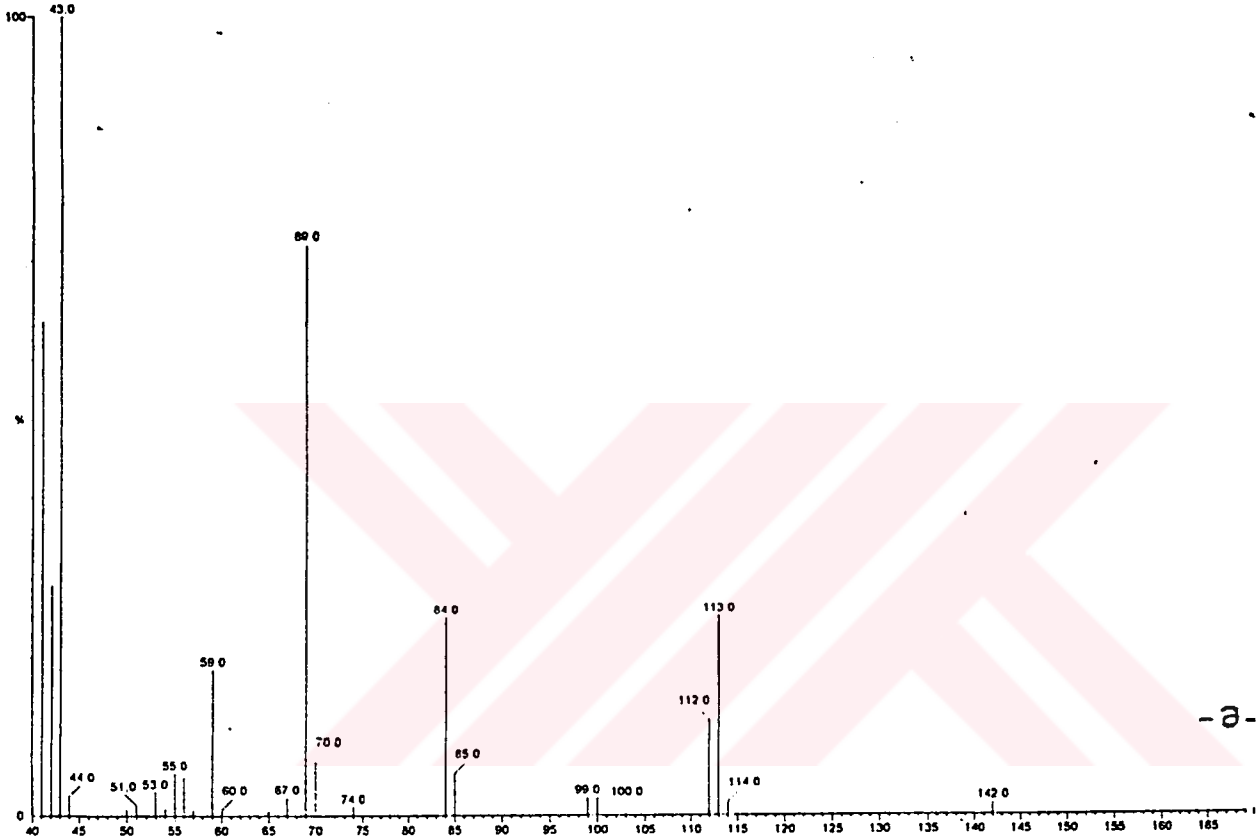


Vinylmethylsilane
 Vinyl methacrylate
 Vinyl methacrylate
 Vinyl methacrylate
 Vinylmethyl(1-naphthyl)silane
 Vinylmethyl(1-naphthyl)silane

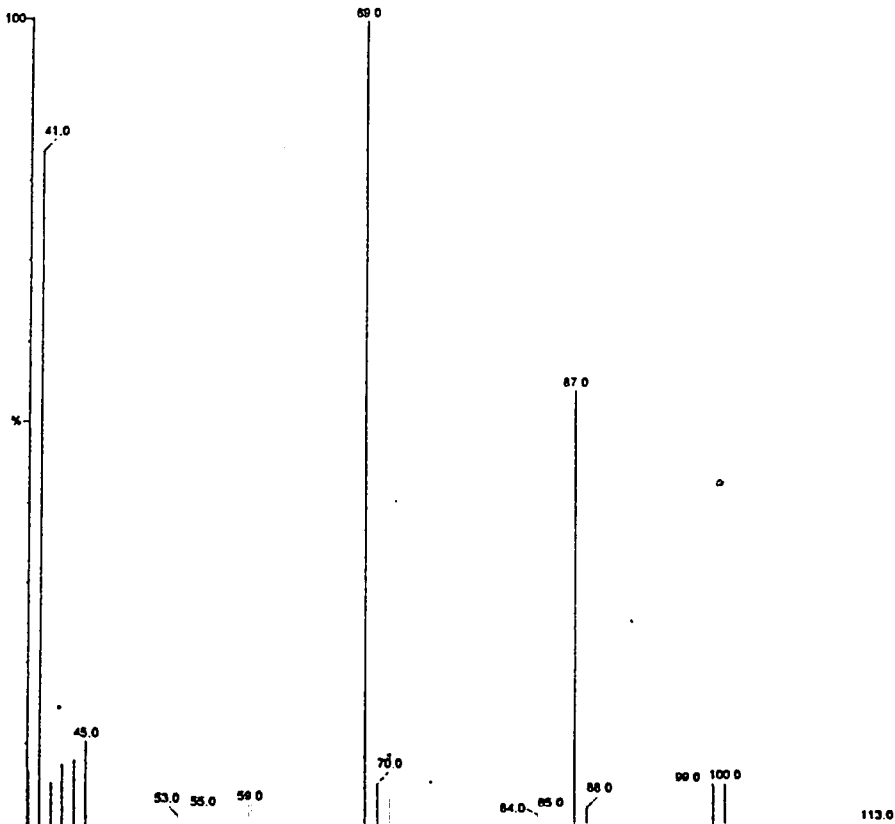


EK-2

Poli(HEMA) ve poli(PHEMA)'nindegradasyonunda oluşan 2-hidroksietilmetakrilat (a) ve 2-hidroksipropilmetakrilat (b) ların kütle spektrumları



-a-



-b-

5. KAYNAKLAR

BAYSAL, B., 1994, *Polimer Kimyası*, ODTÜ Yayınları Ankara.

BEVINGTON, J.C., MELVILLE, H.W. and TAYLOR, R.P., *J. Polymer Sci.*, 12, 449, (1954); 14, 463 (1954).

BRAUN, D. and STEFFAN, R., 1980, *Polym. Bull.* 3, 111.

CHOUDHORY, M.S., and VARMA, I.K., 1985. Copolymers of 2-Hydroxyethyl Methacrylate and Alkyl Methacrylates I. Synthesis and Characterization, *J. Polym. Sci., Polym. Chemistry Edition*, 23, 1917-1929.

COŞKUN, M., DEMİRELLİ, K., EROL, İ., AHMEDZADE, M., 1997, *J. Polym.*

DALY, J. And LENZ, R.W., 1992. Alkaline Hydrolysis of Homopolymers and Copolymers of 2-Hydroxypropyl Methacrylate, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46, 847-858.

E. I. du Pont de Nemours Co., U.S. Patent 2, 028, 012 (1936).

E.I. du Pont de Nemours Co., *Ind. Chem. Eng.*, 28, 1160 (1936).

EASTMOND, "Free Radical Polymerization", *Kay. 11*, Vol. 13, S. 552-571, 1970.

ERDİK, E., 1993, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.

FISHER, K., EISENBACH, C.D., 1988, *Rapid Commun.*, 9, 503, Ed.

FLORY, P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 241, 1937.

GORBUNOW, B.N., LUKIN, S.L., Khardin, A.P. and

HUGLİN, M.B. and SLOAN, D.J., *Angew. Makromol. Chem.*, 118, 197 (1983).

ISHIHARE, K., MURAMATO, N., LIDA, T., SHINESHARA, I., 1982, *Polym. Bull.*, 7, 457.

KOPECEK, J., JOKL, J. And LİM, D., *J. Polym. Sci.*, 9, 24 (1968).

KURBANOVA, R. Ve diğerleri, 1995. *Polimer Kimyası*, S.Ü. Fen- Ed. Fak. Ders Kitabı, No: 15, Konya.

MADEC, P.J., MARECHOL, E., 1983, Study of Step Growth Polymerization Using Epoxy- Carboxy Reaction, 1, *Macromolekul Chem.*, 184, 323, 334.

McNEILL, I.C. and SADEGHI, S.M.T., 1990, *Poly. Degrad. Stab.*, 29, 233.

McNEILL, I.C. and COŞKUN, M., 1987, *Polymer Degrad. Satb.* 18, 213.

McNEILL, I.C., 1970, *Eur. Polym.J.*, 6, 373.

McNEILL, I.C., 1977, *in Developments in Polymer Degradation, Vol. 1, ed. "N. Grassie, Applied Science"*, London, p, 171.

MRAVEC, D., KALAMAR, J. And FOLTÍNOVA, M., *Chem. Prum.*, 28, 297 (1978); *Chem. Abstr.*, 75483 (1978).

NEMEC, J.W., WOLFE, E.L. and LEWIS, S.N., U.S. Patent, 3,214, 988.

PIŞKİN, E., 1987, Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitapevi, İstanbul.

RAZGA, J. and PETRANEK, J., 1975, *Eure. Polym. J.*, 11, 805.

REFOJO, M.F., and YASUDA, H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 24, (1965)

SHIMADO, M. ve diğerleri, 1983. Effect of 2-Hydroxyethyl Methacrylate- Styrene Block Copolymer, *Evr. Poly. J.*, 19 (10,11) 929-933.

SMITH, W.M., *Manufacture of Plastics*, Vol.1, Reinhold Book Carp. New York, 1964.

SOUNDORARAJAN, S., REDDY, B.S.R. and RAJADURAI, S. 1990. Synthesis and Characterization of Glycidyl Methacrylate-Styrene Copolymers and Determination of Monomer Reactivity Ratios, *Polymer*, 31.

STAUDİNGER, H, Ber. 53B, 1073 (1920); *Helv. Chem. Acta.*, 8,67, (1925); *Ber.* 61B, 2427 (1928)

WICHTERLE, o., *in Encyclopedia of Polymer Tecnology*, Vol. 15. Wiley, New York, 1971, p. 275.

WICHTERLE, o and R. CHROMECEK, *J.Polym.Sci.*, Part C, 16, 1677 (1969).

WICHTERLE, O., and LIM, D., *Nature*, 185, 117, (1960).

ZULFIQAR, Z., ZULFIQAR, M. KAUSAR, T. and MCNEILL, I.C., 1987, *Polym. Degrad. Stab.* 17, 327.