

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BENZOFURAN HALKASINDA METOKSİ GRUBU İÇEREN METAKRİLAT
MONOMER VE POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

ADNAN SOLMAZ

Tez Yöneticisi:

Y. Doç. Dr. Zülfiye İLTER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ - 2008

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BENZOFURAN HALKASINDA METOKSİ GRUBU İÇEREN METAKRİLAT
MONOMER VE POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Adnan SOLMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, Tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile başarılı/başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Y. Doç.. Dr. Zülfiye İLTER

Üye: Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ

Üye: Doç. Dr. Filiz ŞENKAL

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... Tarih ve Sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım hocalarım Yrd. Doç. Dr. Zülfiye İLTER'e, Prof. Dr. Misir AHMEDZADE'ye, Prof. Dr. Mehmet COŞKUN'a, Doç Dr. Kadir DEMİRELLİ'ye ve Doç. Dr. Filiz ŞENKAL'e ve Y. Doç. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımda, FÜBAP–1352 nolu proje kapsamında finansal destek sağlayan FÜBAP'a, GPC ölçümler için Arş. Gör. Dr. M.Fatih COŞKUN'a, ve yardımlarından dolayı Arş. Gör. Adnan KURT'a Dr. Murat GENÇ'e ve Pınar SEVEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca sabır ve her türlü desteklerinden dolayı annem Nezahet SOLMAZ , babam Mehmet SOLMAZ a , kardeşlerim Emrah SOLMAZ ve Çiğdem SOLMAZ'a sonsuz teşekkür ederim.

Adnan SOLMAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	III
TABLolar LİSTESİ	V
ÖZET	VI
ABSTRACT	VII
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	1
1.2. Polimerizasyon Prosesleri	3
1.2.1. Çözelti Polimerizasyonu	3
1.2.2. Yığın (Kütle veya Blok) Polimerizasyonu	3
1.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu.....	4
1.2.4. Emülsiyon Polimerizasyonu	4
1.3. Polimerizasyon Reaksiyonları.....	5
1.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	5
1.3.2. Katılma Polimerizasyonu.....	6
1.3.2.1. Serbest Radikalik Polimerizasyon	6
1.3.2.2. İyonik Polimerizasyon	9
1.4. Radikalik Polimerizasyondan Elde Edilen Belirli Sonuçlar	11
1.5. Kopolimerizasyon	11
1.6. Kopolimerlerde Reaktivite Oranlarının Bulunması.....	12
1.6.1. Kelen-Tüdös Yötemi ile Reaktivite Oranlarının Bulunması.....	12
1.6.2. Finemann-Ross (F-R) Yötemi.....	13
1.7. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Gel Permeation Chromatography (GPC)	13
1.8. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	15
1.8.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	16
1.8.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	16
1.8.3. Termogravimetrik Metod (TG).....	16
1.9. Polimerlerin Degradasyonu.....	16
1.10. Metakrilat ve Benzofuran Yapısını içeren Polimerlerle Yapılan Çalışmalar:.....	17
2. MATERYAL ve METOD	21
2.1. Kullanılan Cihazlar	21
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	21
2.3. 7-Metoksi-2-Asetil Benzofuran Sentezi:.....	22

2.4.	7-Metoksi-2-Brom Asetil Benzofuranın Sentezi:.....	22
2.5.	7-Metoksi-2-Asetil Benzofuril Metil Metakrilatın Sentezi	23
2.6.	7-Metoksi-2-Asetil Benzofuril Metil Metakrilat Homopolimerinin Sentezi	23
2.7.	7-Metoksi-2-Asetil Benzofuril Metil Metakrilat Monomerleri ile Stiren Kopolimerlerinin Sentezi	24
2.8.	7-Metoksi-2-Asetil Benzofuril Metil Metakrilat Monomerleri ile Akrilonitril Kopolimerlerinin Sentezi	25
3.	SONUÇLAR	26
3.1.	7-Metoksi-2-Asetil Benzofuranın Karakterizasyonu:	26
3.2.	7-Metoksi-2- Brom Asetil Benzofuranın Karakterizasyonu:	27
3.3.	7-Metoksi-2-Asetil Benzofuril Metil Metakrilat'ın Karakterizasyonu:.....	29
3.4.	Poli(MABMM)'nin Karakterizasyonu:.....	32
3.5.	Kopolimerin Karakterizasyonu:.....	33
3.6.	Polimerin GPC Değerlendirmesi:	35
3.7.	Polimerin DSC Eğrileri	37
3.8.	Polimerin Termal Analizleri:	41
3.9.	Kopolimerlerin Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması	45
3.9.1.	Poli (MABMM – ko –St) için Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması	45
4.	TARTIŞMA	48
5.	KAYNAKLAR	51

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. GPC Kromatografisinin sistematik gösterimi.....	13
Şekil 1.2. GPC kromatogramı.....	15
Şekil 3.1. 7-Metoksi-2-asetil benzofuranın'ın IR spektrumu.....	26
Şekil 3.2. 7-Metoksi-2-asetil benzofuranın'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	27
Şekil 3.3. 7-Metoksi-2-brom asetil benzofuran'ın IR spektrumu.....	28
Şekil 3.4. 7-Metoksi-2-brom asetil benzofuran'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	28
Şekil 3.5. Monomerin IR spektrumu.....	29
Şekil 3.6. Monomerin ¹ H-NMR spektrumu.....	30
Şekil 3.7. Monomerin ¹³ C-NMR spektrumu.....	31
Şekil 3.8. Poli(MABMM)'in IR spektrumu.....	32
Şekil 3.9. Poli(MABMM)'in ¹ H-NMR spektrumu.....	33
Şekil 3.10. Poli(MABMM-ko-St)'nin IR spektrumu.....	34
Şekil 3.11. Poli(MABMM-ko-St)'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	34
Şekil 3.12. Poli(MABMM-ko-AN)'nin IR spektrumu.....	35
Şekil 3.13. Poli(MABMM 0.33-ko-St)'nin GPC eğrisi.....	35
Şekil 3.14. Poli(MABMM 0.43-ko-St)'nin GPC eğrisi.....	35
Şekil 3.15. Poli(MABMM 0.61-ko-St)'nin GPC eğrisi.....	36
Şekil 3.16. Poli(MABMM 0.82-ko-St)'nin GPC eğrisi.....	36
Şekil 3.17. Poli(MABMM)'nin DSC eğrisi.....	37
Şekil 3.18. Poli(MABMM 0.33-ko-St)'nin DSC eğrisi.....	37
Şekil 3.19. Poli(MABMM 0.43-ko-St)'nin DSC eğrisi.....	38
Şekil 3.20. Poli(MABMM 0.61-ko-St)'nin DSC eğrisi.....	38
Şekil 3.21. Poli(MABMM 0.92-ko-St)'nin DSC eğrisi.....	38
Şekil 3.22. Poli(MABMM 0.20-ko-AN)'nin DSC eğrisi.....	39
Şekil 3.23. Poli(MABMM 0.30-ko-AN)'nin DSC eğrisi.....	39
Şekil 3.24. Poli(MABMM 0.50-ko-AN)'nin DSC eğrisi.....	39
Şekil 3.25. Poli(MABMM 0.70-ko-AN)'nin DSC eğrisi.....	40
Şekil 3.26. Poli(MABMM-ko-St) sisteminde MABMM bileşiminin bir fonksiyonu olarak Tg değişimini gösteren grafik.....	40
Şekil 3.27. Poli(MABMM)'nin TGA eğrisi.....	41
Şekil 3.28. Poli(MABMM 0.43-ko-St)'nin TGA eğrisi.....	41
Şekil 3.29. Poli(MABMM 0.61-ko-St)'nin TGA eğrisi.....	42
Şekil 3.30. Poli(MABMM 0.82-ko-St)'nin TGA eğrisi.....	42

Şekil 3.31. Poli(MABMM 0.92-ko-St)'nin TGA eğrisi.....	42
Şekil 3.32. Poli(MABMM 0.20-ko-AN)'nin TGA eğrisi.	43
Şekil 3.33. Poli(MABMM 0.30-ko-AN)'nin TGA eğrisi.	43
Şekil 3.34. Poli(MABMM 0.50-ko-AN)'nin TGA eğrisi.	43
Şekil 3.35. Poli(MABMM 0.70-ko-AN)'nin TGA eğrisi.	44
Şekil 3.36. Poli(MABMM 0.80-ko-AN)'nin TGA eğrisi.	44
Şekil 3.37. Poli(MABMM- ko- AN) sistemi için K-T parametreleri hesaplanan $\eta - \epsilon$ grafiği....	47
Şekil 3.38. Poli(MABMM- ko- St) sistemi için F-R parametrelerinden hesaplanan G – H grafiği.....	47

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. 7-Metoksi-2-asetil benzofuranın ^1H -NMR sonuçları	27
Tablo 3.2. 7-Metoksi-2-brom asetil benzofuran'ın ^1H -NMR sonuçları.....	29
Tablo 3.3. MABMM IR sonuçları.....	30
Tablo 3.4 MABMM ^1H -NMR sonuçları	31
Tablo 3.5. MABMM ^{13}C -NMR sonuçları.	32
Tablo 3.6. Poli(MABMM)'ın IR Sonuçları.....	33
Tablo 3.7. Polimerin GPC değerleri.	36
Tablo 3.8. Homopolimer ve kopolimerlerin Tg değerleri.	40
Tablo 3.9. Polimerin TGA eğrilerinden hesaplanan sonuçlar.	45
Tablo 3.10. Poli (MABMM – ko –St)' nin element analizi sonuçları.....	45
Tablo 3.11. MABMM ve St'nin mol fraksiyonları	46
Tablo 3.12. Poli(MABMM –ko- St) sistemlerinin Kelen-Tüdös ve Finemann- Ross parametreleri	46

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BENZOFURAN HALKASINDA METOKSİ GRUBU İÇEREN METAKRİLAT MONOMER VE POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Adnan SOLMAZ

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

2008, Sayfa: 52

Bu çalışmada 7-Metoksi-2-asetil benzofuril metil metakrilat monomeri (MABMM) sentezlendi. Sentezlenen 7-Metoksi-2-asetil benzofuril metil metakrilat (MABMM) serbest radikalik yoldan polimerleştirildi. Sentezlenen monomerin akrilonitril (AN) ve sitiren(ST) ile kopolimerleri serbest radikalik yoldan elde edildi. Poli(MABMM), poli (MABMM –ko-AN) ve poli (MABMM-ko-ST) polimerleri IR, ¹H-NMR ve elementel analiz teknikleriyle karakterize edildi. Homopolimer ve kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC ile ölçüldü. Kopolimerdeki monomer reaktivite oranları Kelen Tüdös ve Fineman Ross metotlarıyla tayin edildi. Polidispersite ve ortalama molekül ağırlıkları Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile belirlendi. Homopolimer ve kopolimerlerin termal davranışları TGA ile hesaplandı.

Anahtar kelimeler: 7-Metoksi-2-asetil benzofuril metil metakrilat, reaktivite oranları

ABSTRACT

MASTER THESIS

INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES AND SYNTHESIS OF POLYMERS AND METHYL METHACRYLATE MONOMER HAVING METHOXY GROUP ON BENZOFURAN RING

Adnan SOLMAZ

Firat University
Graduate School of Natural And Applied Sciences,
Department of Chemistry
2008, Page: 52

In this work 7-Methoxy-2-acetyl benzofuryl methyl methacrylate (MABMM) was synthesized. 7-Methoxy -2-acetyl benzofuryl methyl methacrylate (MABMM) was polymerized by the free radicalic polymerization method. Also, copolymers of MABMM with acrylonitrile (AN) and styrene (ST) was prepared by the free radicalic polymerization method. The structures of poly (MABMM), poly(MABMM-co-AN) and poly(MABMM-co-ST) were characterized by IR, ¹H-NMR and elemental analysis techniques. The monomer reactivity ratios of copolymerization were calculated by the Kelen-Tudos and Fineman Ross methods. Polydispersity and average molecular weight of the polymers were determined using Gel Permeation Chromatography (GPC). The glass transition temperature of homopolymer and copolymers were measured by DSC. Thermal behavior of homo and copolymers were measured by TGA.

Keywords: 7-Methoxy-2-acetyl benzofuryl methyl methacrylate (MABMM), monomer reactivity ratios

1. GİRİŞ

Polimer konusundaki ilk çalışmalar 19. yy'ın ortalarında rastlar. Kükürt ile vulkanize edilmiş kauçuk olan ebonit, 1839 yılında Goodyear tarafından yapıldı ve patentı alındı. 1910 yılında Belçikalı Baeckelend, bakalit diye bilinen bileşiğı keşfetti ve üretime geçildi. Fakat polimer kavramı henüz ortaya atılmamıştı. Örneğın doğal kauçuğın, iki izopren molekülünden oluşan bir halka yapısında olduğuna inanılıyordu. 1920–30 yılları arasına Alman kimyacı H. Staudinger “Makromolekül” hipotezini ortaya attı ve deneysel olarak ispatladı. Son 35 yılı içinde ise çok büyük gelişmeler oldu. 1978 yılında, dünya yapay polimer üretimi yaklaşık olarak altmış milyon tona çıktı. 1950’li yıllarda yıllık ortalama üretim 140 milyon ton civarında olmuştur [1].

Polimer, monomer denen maddelerin uygun şartlarda birbiri ile reaksiyonu sonucu oluşurlar. Monomerin polimer içindeki haline de “mer” denir. Polimer molekülünde yer alan mer sayısı en az 2, en çokta sonsuz olabilir. Genellikle bu sayı(1000–10.000.000) civarındadır. Bu sayının küçük olduğu alt sınırında yer alan (küçük molekül ağırlıklı) polimerlere oligomer denir. O halde polimerler, büyük düşünüldüğünde, oligomerden makro moleküle kadar olan bölge için genel adlandırma şekli olmaktadır.

1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerik maddeler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir:

I-Polimer molekülünün yapı iskeletine göre

- a) Lineer zincir polimeri
- b) Dallanmış zincir polimeri
- c) Ağ yapılı (Network) polimerler

II- Bünyesinde bulunan merlere göre:

- a) Homopolimerler
- b) Kopolimerler

III- Isıya karşı dayanıklılıklarına göre:

- a) Termosetting polimerler
- b) Termoplastik polimerler

IV- Elde edilişlerine göre

- a) Kondenzasyon polimerleri
- b) Katılma polimerleri

Lineer polimerler iki valanslı merlerden oluşur. Yani –A- tipindeki bir merden –A-A-A- tipindeki lineer bir polimer oluşur.

Dallanmış polimerlerde en uzun zincir ana polimer zinciri, ötekiler yan zincir olarak adlandırılır. Eğer ana zinciri meydana getiren merlerden farklı bir mer yan zincir meydana gelmiyorsa bu tip dallanmış polimerlere aşı (graft) kopolimerler denir [2]. İki'den fazla valanslı merlerden üç boyutlu ağ yapıda (network) polimerler meydana gelir.

Homopolimer: Bir cins polimerlerden meydana gelen polimerlerdir. –A- ile bir tek meri gösterecek olursak homopolimerin genel formülü $X-(A)_n-Y$ şeklinde gösterilir. Buradaki X ve Y polimer molekülünün başında ve sonunda bulunan merden farklı atom veya atom gruplarını gösterir. Bunlara son grup adı verilir. X ve Y birimleri eşit veya farklı olabilir.

Kopolimerler: İçinde birden fazla farklı merler bulunduran maddelere kopolimer denir. Kopolimerler değişik şekillerde bulunabilir. A ve B değişik iki meri göstermek şartıyla;

-A-A-A-A-B-B-B-B- blok kopolimeri

-A-B-A-B-A-B-A-B- ardışık kopolimeri

-A-B-B-A-A-B-A-B- random kopolimeri gösterir.

Homo ve kopolimerler lineer, dallanmış ve ağ yapılı olabilir. Birden fazla monomer molekülü polimer vermek üzere bir araya geldiğinde, bir grup veya küçük bir molekül ayrılmasıyla yürüyen polimerizasyon reaksiyonlarından elde edilen polimerlere kondenzasyon polimeri denir.

Ayrılan grup veya molekül su, amonyak veya hidrojen klorür v.b. olabilir. Kondenzasyon polimerine poliestерler, poliamitler ve poliüretanlar örnek verilebilir.

Doymamış monomerlerin yapısındaki çift bağın bir başlatıcıdan oluşan radikal veya iyon yardımıyla açılmasıyla yürüyen polimerizasyon reaksiyonlarından elde edilen polimerler katılma polimerleridir.

Polimerler ısıya karşı davranışlarına göre termoplastik ve termosetting polimerler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Termoplastik polimerler defalarca ısıtılıp soğutmakla özelliklerini kaybetmezler. Ağ yapılı olmayan polimerler bu sınıfa girerler.

Termosetting polimerlerde ilk ısıtmada eriyip ağ yapıya yol açan bir kros- bağlanma olur. Bu işlem polimerin sertleşmesi olarak bilinir. Madde tekrar ısıtıldığında erimez ve degradasyona uğrar [3].

1.2. Polimerizasyon Prosesleri

Monomerlerden polimer molekülleri elde edilmesi reaksiyonlarına polimerizasyon reaksiyonları denir. Polimerlerin elde edilişlerinde çeşitli prosesler kullanılır. Bu prosesler başlıca dört grupta incelenebilir:

1. Çözelti Polimerizasyonu,
2. Yığın (Kütle veya Blok) Polimerizasyonu,
3. Süspansiyon Polimerizasyonu,
4. Emülsiyon Polimerizasyonu,

1.2.1. Çözelti Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon uygun bir çözücü veya seyreltici faz içinde yürütülür. Çözelti polimerizasyonunda kontrol kolay olduğu gibi çözücünün hareketi nedeniyle ısı transferi de kolaydır ve polimerleşme ısısı ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılarak sıcaklık yükselmesi önlenmiş olur. Kullanılan çözücü polimerin radikal ile transfere giriyorsa ortalama molekül ağırlığı küçüleceğinden bu yönden bir sakınca ortaya çıkar. Çözücüyü seçerken transfer sabitinin küçük olmasına dikkat edilmesi gerekir. Çözelti polimerizasyonunda, çözücünün varlığı nedeniyle ölü polimere radikal transferi ile oluşabilecek çapraz bağlanma ve dolayısıyla jelleşme önlenebilmektedir.

1.2.2. Yığın (Kütle veya Blok) Polimerizasyonu

Bu proseste reaksiyon kabında saf monomer ve başlatıcı bulunur. Başlatıcı etkin hale getirilerek, monomer polimerleştirilir.

Kütle polimerleşme reaksiyonları ekzotermik olduğundan ortamın devamlı karıştırılması gerekir. Bu sistemde polimerleşme ile beraber ortamın viskozitesi artar ve karıştırma imkânsız hale gelir. Bu yüzden homojen bir ısı yayılımı sağlanamaz ve sıcaklık kontrolü zorlaşır. Reaksiyon ortamının sıcaklığının değişmesi, elde edilen polimerin molekül ağırlığının azalmasına sebep olur. Onun için kütle polimerleşmesi, önce % 30–35 dönüşüme kadar düşük sıcaklıkta, sonra sıcaklık arttırılarak % 98–100 dönüşüme kadar olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir.

1.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda monomer uygun bir dağıtma ortamında süspansiyon haline getirilir. Akrilik, metakrilik asitler, stiren ve kopolimerleri ve daha birçok doymamış monomer bu proseste polimerleştirilir.

Dağıtma ortamları olarak genellikle su kullanılır. Başlatıcı, suda dağılmış halde bulunan monomer damlacıklarının içinde çözünür. Ortam sürekli karıştırılarak monomer süspansiyonun devamlılığı sağlanır. Dağıtma ortamında çözünen süspansiyon stabilizörleri ve emülsüfiye edicilerle, süspansiyon kararlılığı desteklenir. Sisteme uygun bir ısıtma programı uygulanarak monomer damlacıklarının küresel polimer tanecikleri haline dönüşmesi sağlanır. Bu proseste, sistem parametrelerinin ayarlanmasıyla 10 µ'dan 10 mm'ye kadar istenilen boyutta polimer tanecikleri gerçekleştirilebilmektedir Süspansiyon polimerizasyonunda en önemli husus polimer yığılmasının önlenmesidir.

Polimerleştirme sırasında karıştırma hızı önemlidir. Karıştırma hızı yavaşladıkça tanecik büyür. Kürecikler büyüdükçe içinde az da olsa polimerleşmeden kalan monomer bulunur. Bu istenmeyen bir durumdur.

1.2.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Bazı bitkilerin, özellikle kauçuk bitkilerinin öz suyu (lateks) doğal bir emülsiyon sistemine örnektir. Kauçuk özsuyunda, poliizopren tanecikleri, su içinde süt gibi kolloidal bir dispersiyon halinde dağılmıştır. Emülsiyon polimerizasyonunda, emülsiyon ortamı (dispersiyon fazı) olarak, genellikle, su kullanılır. Monomer, emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile bu ortamda dağılır. Başlatıcısı olarak suda çözünen bir madde kullanılır. Emülsiyon yapıcı yüzey aktif bir madde olup, molekül yapısında hidrofil ve hidrofob gruplar içerir. Emülsiyon yapıcı maddenin moleküllerinin büyük bir kısmı, misel denilen küçük kolloidal tanecikler oluşturmak üzere toplanır. Küçük bir kesri ise, suda moleküler halde çözünür. Çözeltideki emülsiyon yapıcı moleküller ile miseller arasında dinamik bir denge bulunur. Emülsiyon yapıcının miktarı monomere göre arttırılırsa, daha küçük boyutlarda, ama çok daha büyük sayıda misel tanecikleri oluşur.

1.3. Polimerizasyon Reaksiyonları

Monomerlerin polimerlere dönüştürülmesi iki yolla yapılır.

1) Kondenzasyon Polimerizasyonu

2) Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu da iki şekilde yapılır.

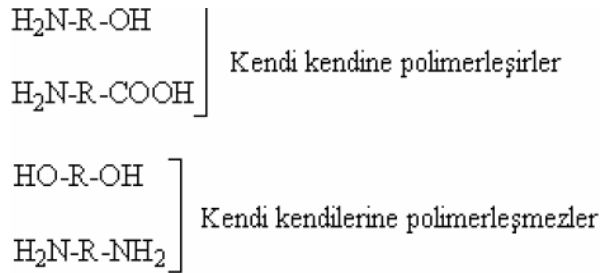
a) Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

b) İyonik (Anyonik ve Katyonik) Katılma Polimerizasyonu

1.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

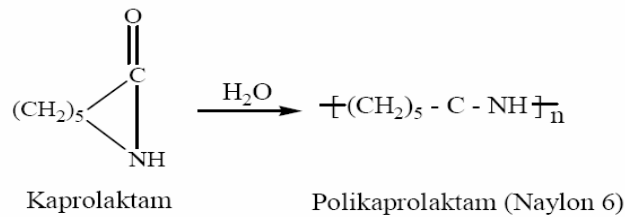
İki büyük molekül bağlanırken aradan küçük bir polar bir molekül ayrılıyorsa reaksiyon kondenzasyon polimerizasyonudur.

Kondenzasyon yoluyla polimerleşen monomerlerde en az iki fonksiyonel grup vardır. Birbirinin aynı olan fonksiyonel gruplar varsa başka bir fonksiyonel gruba ihtiyaç vardır.



Polimerizasyonunda iki madde uygun şartlarda bir araya getirilir ve ısıtılır. İlave başlatıcı kullanılmaz, özellikle halka açılması polimerizasyonunda başlatıcı olarak su, alkol kullanılır.

Mesela,



Polimerizasyonda zincirler adım adım büyür. Yani zamanla polimerin moleköl ağırlığı büyür. Polimerizasyonun sonuna doğru zincir boyları son şeklini alır.

Kondenzasyon polimerizasyonunda reaksiyonlar tersinirdir. Ürünlerin ortamdan uzaklaştırılmasıyla reaksiyon polimer yönüne kayar. Fonksiyonel gruplar bire bir kullanılmalıdır. Bu yöntemle polimerleşen monomerler yaklaşık 20.000–50.000 arası moleköl ağırlığına sahip polimerler verirler.

Reaksiyonun soğutma işlemiyle veya belli bir zamandan sonra eşdeğerliği bozarak monomerden biraz fazla ilave etmek suretiyle kontrollü olarak durdurulması mümkündür.

$$\overline{DP} = \frac{1}{1 - P}$$

P: Polimerleşme oranıdır. Herhangi bir anda polimerleşmiş fonksiyonel grupların mol sayısının, ortamda bulunan fonksiyonel grupların mol sayısına oranıdır. P değeri titrasyon ve spektrofotometrik yoldan belirlenir. $\overline{DP}$ = Ortalama polimerizasyon derecesi.

1.3.2. Katılma Polimerizasyonu

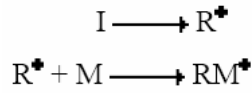
1.3.2.1. Serbest Radikalik Polimerizasyon

Serbest radikal ya da radikal, bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron ihtiva eden atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetten dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir. Radikal Zincir polimerleşmesinde monomer katan aktif merkezler serbest radikal karakterdedir. Radikalik başlatıcılarla oluşturulan bu aktif merkezler, birbirine kovalent bağlarla bağlanarak polimer zincirlerine dönüşürler. Polimerleşme üç aşamada meydana gelir.

1. Başlama (Initiation) Basamağı
2. Gelişme (Propagation) Basamağı
3. Sonlanma (Depropagation = Termination) Basamağı

1) Başlama Basamağı

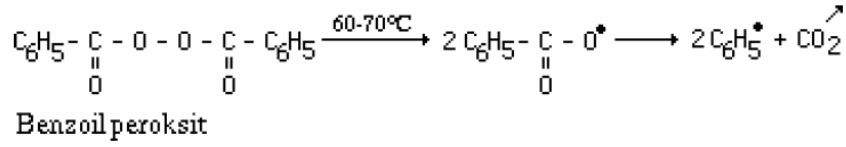
Radikal başlatıcı, bir monomerle reaksiyona girerek bir aktif merkez oluşturur ve bu merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlar. Böyle radikaller; termal, fotokimyasal yolla radikal üretilebildiği gibi, monomer ile birleşebilecek özellikte radikaller veren "başlatıcı" maddelerin monomere katılması ile de olur. (I) bir başlatıcı molekölünü göstermek üzere, başlama tepkimesi;



• Başlatıcılar

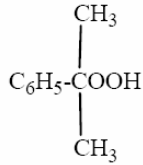
En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar şunlardır.

a) Benzoil peroksit: Benzoil peroksit 60°C'de ısıtılınca iki radikal verir.

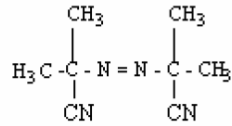


b) Di tersiyer bütıl peroksit peroksit : (CH₃)₃COOC(CH₃)₃

c) Kümen hidroperoksit



d) Azo-bis-izobutironitril: Bu organik bileşikten,



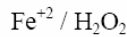
e) Tetrafenil süksinonitril

f) p-Brombenzen diazohidroksit

g) N-Nitrosoakrilanilit

h) Trifenilmetil azobenzen

Sulu ortamdaki radikal başlatıcılar da vardır. Mesela;



• Başlatıcının Etkinliği

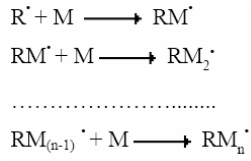
Başlatıcıların parçalanması % 100 gerçekleşmesine rağmen polimer zinciri başlatma etkisi daha az olur. Bunun nedeni, oluşan radikallerin bir kısmı çözücünün etkisiyle bulunduğu

yerden daha uzaklara yeterince çabuk diffüze olamayıp birbirleri ile tepkimeye girişindendir. Bu olaya kafes etkisi denir.

Başlatıcıların parçalanma yüzdesi çözücünün cinsine ve ortamdaki aktif merkezler tarafından parçalanarak zarara uğratılmasına bağlıdır.

2) Gelişme Basamağı

Bir serbest radikalın bir monomer molekülü ile tepkimeye girmesinden aktif merkez oluşur. Monomerin hızlı bir şekilde aktif merkeze katılmasıyla lineer bir polimer zinciri ortaya çıkar.



Büyüyen bir aktif zincirin ortalama ömrü çok kısadır.

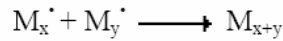
Stiren 373°K'de sıcaklığın etkisiyle kendi kendine polimerleşir. 1650 monomerli bir zincirin 1.24 saniyede oluştuğu hesaplanmıştır.

3) Sonlanma Basamağı

Radikaller çok aktif bileşiklerdir. Radikal konsantrasyonu fazla olduğu zaman, radikallerin karşılıklı reaksiyona girme ihtimali artacağından, kısa zincirler oluşur. Uzun zincirler elde etmek için, radikal konsantrasyonu düşük tutulmalıdır. Polimerleşmenin durması birkaç yolla gerçekleşir.

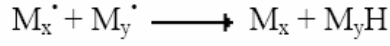
1. İki aktif zincirin birbirine etkisi ile:

İki aktif uç birbirine bağlanarak yeni daha uzun bir zincir oluşturur ve aktif merkezler ortadan kalkmış olur (kombinasyonla sonlanma).



2. Orantısız Sonlanma:

Eğer bir hidrojen atomu bir radikalden ötekine geçer ve iki polimer Zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağı, ötekinde de doymuş bir bağ meydana gelirse bu tip sonlanma olayına orantısız (disproporsiyonasyon) sonlanma denir. Bu tür sonlanma ile iki polimer molekülü meydana gelir.



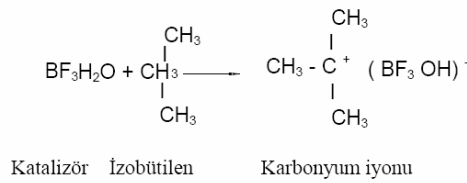
3. Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle,
4. Zincir transfer reaksiyonlarıyla.
 - a) Monomere transfer
 - b) Polimer zincirine transfer
 - c) Başlatıcıya transfer
 - d) Çözücüye transfer
5. Safsızlıklarla durma

1.3.2.2. İyonik Polimerizasyon

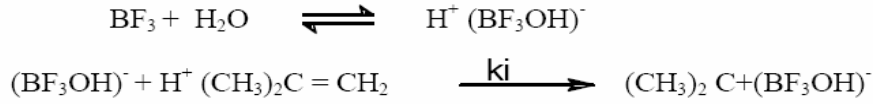
Büyüyen aktif merkezin özelliklerine bağlı olarak iyonik polimerizasyon anyonik veya katyonik polimerizasyon şeklinde gerçekleşebilir. Polimerizasyonun türü monomerin yapısına bağlıdır.

A) Katyonik Polimerizasyon:

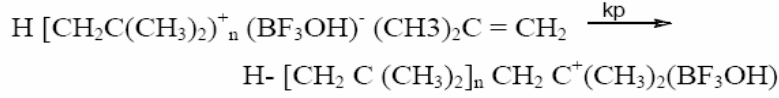
Bu tür iyonik polimerizasyonda büyüyen merkez katyonik karakterdir. Yapısında çift bağa elektron veren fonksiyonlu gruba sahip monomerler bu tür polimerizasyona uğrarlar. Katyonik polimerik merkez monomer moleküllerini katarak polimerlerin oluşmasını sağlar. İyonik polimerizasyonda çok çeşitli katalizörler kullanılır. Katyonik polimerizasyonda halojenli asitler, Friedel-Crafts katalizörleri ($AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_3$, $TiBr_4$) ve diğer Lewis asitleri veya bununla birlikte alkil halojenürler kullanılır. Burada aşağıda örneklendiği gibi, katalizör monomere katılarak karbonyum iyonuna dönüşür ve buda diğer monomer molekülleri ile etkileşerek polimerizasyonu sağlar.



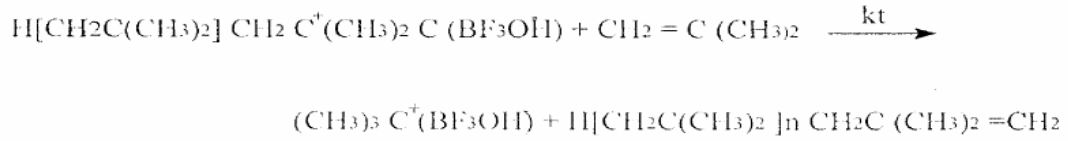
Katyonik polimerizasyon reaksiyonu serbest radikalik polimerizasyonunda olduğu gibi başlama, büyüme, transfer ve sonlanma olmak üzere üç kısımda incelenebilir. İzobütilenin, BF_3 ile başlama reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Büyüme reaksiyonu:



Transfer sonlanma reaksiyonu:



B) Anyonik Polimerizasyon

Anyonik polimerizasyonda büyüyen aktif merkez anyonik karakterdedir. Bu tür polimerizasyona uğrayan monomerler, çift bağdan elektron çeken fonksiyonel gruba sahip olan monomerlerdir. Polimerizasyon reaksiyonunun başlayabilmesi için K, KNH₂ ve metal alkolat gibi başlatıcılar kullanılır. Genellikle anyonik polimerizasyonda sonlanma reaksiyonu bulunmaz. Polimerleşme monomerin tamamı tükeninceye kadar sürer. Çözeltiden bir proton veya başka bir pozitif iyon transferi söz konusu olmadığı için, monomer katmakta olan iyonik merkezler değişime uğramazlar. Bu tür sonlanmayan polimerik anyonlara “canlı polimerler” denir. Canlı polimerler, THF, dioksan gibi büyümekte olan anyona zincir transferi yapmayan çözeltiler için de hazırlanabilir. Bu tür polimerizasyonlarda sonlanma reaksiyonunun bulunmadığı çeşitli yollarla anlaşılabilir. Büyüyen karbanyonların çoğu renklidir. Safsızlıkların büyük bir titizlikle giderildiği bir sistemde, karbanyonların gözlenen rengi %100 dönüşümde bile değişmeden kalmaktadır. Bundan başka, ilk önce kullanılan monomerin bütünü harcadıktan (%100 dönüşümden) sonra, canlı polimer sistemine yeniden monomer katılırsa, polimerizasyonun tekrar başladığı ve katılan monomerin nicel olarak polimerleştiği görülür. Ortamdaki polimer moleküllerinin sayısı değişmediği için, canlı polimerin molekül ağırlığı büyür [4].

1.4. Radikalik Polimerizasyondan Elde Edilen Belirli Sonuçlar

1. Radikal konsantrasyonu 3-5 saniye gibi bir sürede maksimum değere ulaşır.
2. Reaksiyon başlar başlamaz yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler oluşur, bundan sonra ortalama zincir uzunluğu pek değişmez.
3. Reaksiyon süresince monomer konsantrasyonu sürekli azalır.
4. Sadece aktif merkezler monomer moleküllerini zincire arka arkaya katarak polimer oluştururlar.
5. Zamanla polimerin verimi artar ancak ortalama molekül ağırlığı değişmez.
6. Sıcaklığın artması polimerleşme hızını arttırır, fakat ortalama molekül ağırlığını azaltır.

1.5. Kopolimerizasyon

Polimerizasyon ortamında Birden fazla monomer bulunduğu zaman homopolimer yanında kopolimer de meydana gelir

Reaksiyon ortamına serbest radikal oluşturan başlatıcı ilave edildiği zaman her monomer kendine özgü ilk polimerik radikali meydana getirir. Meydana gelen bu radikaller ya kendi monomerleri ile veya öteki monomer ile reaksiyona girerler. Monomerlerin diziliş sırasına göre dört tür kopolimer elde edilir. Reaksiyon ortamında A ve B iki ayrı cins monomer olsun;

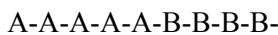
1. İki ayrı cins monomerin zincir boyunca dağınık sıralanması ile oluşmuş polimerler:



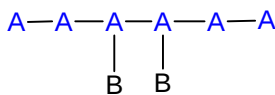
2. A ve B monomerlerinin, polimer zinciri boyunca art arda sıralanarak oluşturduğu polimerler: Böyle polimerler genellikle poliadişyon(katılma) ve polikondenzasyon reaksiyonlarında oluşur.



3. A monomerinden oluşmuş polimer bloklarının b monomerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlanması ile meydana gelen blok polimerler:



4. A monomerlerinden oluşan makromolekül zincirine, B moleküllerinden oluşmuş oligomerlerin aşılanmasıyla elde edilen dallı kopolimerler.



1.6. Kopolimerlerde Reaktiflik Oranlarının Bulunması

Değişik monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlü (%15'den az) kopolimerler hazırlanarak reaktiflik oranları saptanabilir. Bunun için değişik analitik yöntemler kullanılır. Kopolimerin bileşimi saptandıktan sonra, kopolimerizasyon eşitliği değişik şekillerde formüle edilerek r_1 ve r_2 bulunur.

Deneysel verilerden reaktiflik oranlarının elde edilmesinde çeşitli yollar izlenebilir.

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

2. Bir başka yöntem;

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

Denkleminin reaktiflik oranlarından biri için çözümlenmesine dayanır. Monomer karışımının ve elde edilen kopolimerlerin deneysel olarak bulunan bileşimleri yukarıdaki denklemde yerlerine konulur. r_1 değerleri r_2 ye karşılık çizilir. Belirli bir monomer karışımı için her deneyden bir doğru çizgi elde edilir. Çeşitli monomer karışımları için elde edilen doğruların kesişme noktaları r_1 ve r_2 yi verir.

1.6.1. Kelen-Tüdös Yöntemi ile Reaktivite Oranlarının Bulunması

Farklı monomer bileşimlerinde düşük dönüşümle polimerler hazırlanır. Kopolimerlerin elementel analizi veya $^1\text{H-NMR}$ spektrumu IR ve Ultraviole gibi spektroskopik tekniklerle kopolimerlerin bileşimindeki monomer oranları belirlenir. Başlangıç monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanan K-T parametreleri hesaplanır. Hesaplanan bu parametrelerden η ve ϵ değerleri ve $\epsilon = 0$ için de η değeri bulunur. Bu değerler yukarıdaki formülde yerine konarak r_1 ve r_2 değerleri hesaplanır.

$$\alpha = \sqrt{H_{\max} \times H_{\min}}$$

$$\eta = (r_1 + r_2/\alpha) \varepsilon - r_2/\alpha$$

$$\varepsilon = H/(\alpha+H)$$

$$\eta = G/(\alpha+H)$$

$$G = F(f-1)/f$$

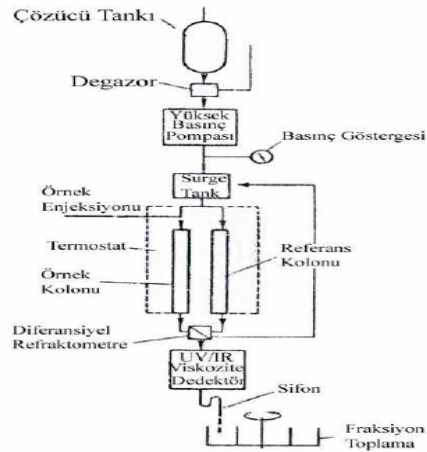
$$H = F^2/f$$

1.6.2. Finemann-Ross (F-R) Yöntemi

Kelen-Tüdös yönteminde olduğu gibi, değişik monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlü kopolimerler hazırlanır. Yukarıda bahsedilen yöntemlerden biri veya birkaçı kopolimer bileşimindeki monomer oranları belirlenir. K-T yönteminde tanımlandığı şekilde G ve F değerleri hesaplanır. F-R bağıntısı $G = Fr_1 - r_2$ 'dir. G-F doğrusunun eğimi r_1 'i kayması ise r_2 'yi verir.

1.7. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Gel Permeation Chromatography (GPC))

GPC (Gel Permeation Chromatography) [5, 6] daha çok yaygın olarak heterojenlik indisini tayin etmek için kullanılan bir metottur. Bir kolon kromatografisi tekniği olan GPC dar molekül ağırlıklı fraksiyonları elde etmek için hazırlanarak kullanılabilir. Ayırma yüksek gözenekli bir materyalle doldurulan bir kolon üzerinden yapılır. Polimer molekülleri büyüklüklerine göre ayrılır. Moleküler eleme olarak da söylenebilir. Ayırmada moleküllerin hidrodinamik hacimleri esas alınır[7]. Küçük moleküller kolonun gözenekleri içerisine difüzlenir ve kolonda daha yavaş yol alırlar. Yüksek molekül ağırlıklı fraksiyonlar böylece öncelikli olarak ayrılmış olur.



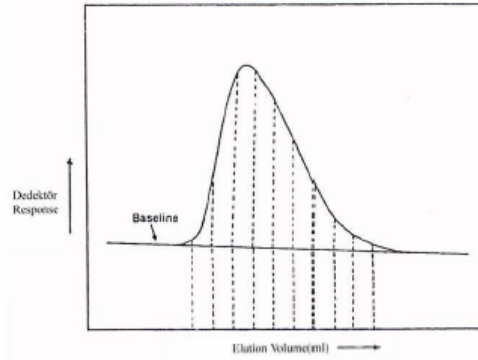
Şekil 1.1. GPC Kromatografisinin sistematik gösterimi

Kolon dolgu materyalleri çeşitli şekillerde oluşturulabilir. Fakat en iyi oluşum çözücü ile şişirilmiş ve divinilbenzenle krosslink ettirilmiş polistirenin kısmen katı tanecikleri veya cam, silika gibi değişik gözeneklere sahip katı taneciklerdir. Eluantdaki polimer fraksiyonların belirlenmesi refraktif indeks veya spektroskopik dedektörlerle (UV veya IR) yapılır. GPC ile yakından ilişkili olan jel filtrasyon kromatografisi (GFC) sulu çözücülerdeki doğal polimerlerin karakterizasyonu için kullanılan bir tekniktir. GFC kolonları genellikle krosslink yapıları dekstranlar yada poliakrilamitler gibi hidrofilik jellerle doldurulur. GPC de olduğu gibi GFC kolonlarında ayırma işlemi moleküler eleme ile gerçekleşir. Ancak adsorpsiyon, iyon değiştirmede önemli rol oynar.

GPC kromatogramlarında kolondan geçen seyreltik polimer çözeltisine karşı (elution volume) GPC sinyali grafiğe geçirilir. Verilen bir alıkonma hacmindeki molekül ağırlıklarını belirlemek için kromatogram aynı sıcaklık ve çözücüde ortalama molekül ağırlıkları bilinen bir referans kromatogram ile karşılaştırılır. Kalibrasyon yöntemlerinin en yaygın olarak kullanılanları; (a) birincil yöntem olarak bilinen monodispers standart polimerlerin kullanıldığı yöntem ve (b) ikincil kalibrasyon olarak adlandırılan evrensel kalibrasyon yöntemleridir. Monodispers standart yöntemde, heterojenlik indeksi 1,1 ve daha küçük olan, değişik molekül ağırlıktaki standart polimerlerin çözeltileri kullanılır. Bu çözeltiler kromatografi kolonundan geçerek alıkonulma hacimleri ölçülür ve V_r –logM kalibrasyon grafiği hazırlanır.

İncelenen örnek için aynı koşullarda elde edilmiş kromatogramlar ve kalibrasyon eğrisi kullanılarak molekül ağırlığı dağılımı bulunur. Bu yöntemin en önemli dezavantajı standart olarak kullanılabilecek çok az sayıda monodispers polimer bulunmasıdır. Günümüzde polistiren, polietilenglikol ve polimetilmetakrilat standart monodispers polimer kullanılmaktadır.

Evrensel kalibrasyon yönteminde tüm polimerler için kullanılabilecek bir kalibrasyon eğrisi tanımlar. Bu yöntem, polimer moleküllerinin çözeltide basit yumaklar şeklinde bulunduğu, dolgu maddesiyle polimer arasında bir etkileşme olmadığı ve dolayısı ile ayırmanın yalnızca moleküllerin boyutlarına göre olduğu varsayımları üzerine kurulmuştur. Evrensel kalibrasyon yönteminde kalibrasyon eğrisi, V_r ye karşılık $\log[\eta]$. M grafiğe geçirilerek elde edilir. Herhangi standart polimer kullanılarak hazırlanabilecek bu grafik evrenseldir. Viskozite sayıları $[\eta]$, bilinen tüm polimer çözeltilerine uygulanarak ilgili molekül ağırlığı dağılımlarının bulunmasında kullanılır.



Şekil 1.2. GPC kromatogramı

Klasik kromatografi kolonlarında şişmiş, gözenekli ve çapraz bağlı hidrofilik dekstran, hidrofobik polistiren, gözenekli cam, vb. gibi küre şeklinde dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Ancak bu klasik dolgu maddeleri basınca dayanıklı değildir ve istenilen ayırma için uzun kolonlar ve uzun zaman gerektirirler. Oysa günümüzde çok kısa sürede analize olanak sağlayan yüksek basınca dayanıklı, yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip polistiren-divinil benzen ve silika temelli benzeri dolgu maddeleriyle doldurulmuş kolonlar kullanılmaktadır.

1.8. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

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

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

1.8.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

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

1.8.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

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

1.8.3. Termogravimetrik Metod (TG)

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

1.9. Polimerlerin Degradasyonu

Temel olarak C, H, O ve N gibi elementlerden oluşan küçük molekül ağırlıklı organik moleküller ve polimerler belli sıcaklığa kadar yapı ve özelliğini korurlar. Polimerlerin pek çoğunun güvenilir kullanılabilirliği 100–200°C' ye kadardır. Sıcaklık çok daha fazla arttırılırsa yapılar bozulur ve nispeten küçük molekül ağırlıklı parçalara bölünür. Polimerlerin çeşitli etkilerle daha küçük moleküllere parçalanmasına ve bozunmasına “Degradasyon” denir.

Laboratuvar, araştırma enstitüleri ve üniversitelerde polimer degradasyonu üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır ve hala yapılmaktadır. Degradasyon çeşitleri;

- a) Termal degradasyona: Sıcaklık etkisi ile oluşur.
- b) Foto degradasyon: Işık etkisi ile oluşur.
- c) Radyoaktif degradasyon: Yüksek enerjili radyasyon ile oluşur.
- d) Mekanik degradasyon: Farklı yüksek mekanik güçlerin etkisi ile oluşur.
- e) Kimyasal degradasyon: Kimyasal reaksiyonların etkisi ile oluşur.
- f) Biyodegradasyon: Enzim ve bakterilerin etkisi ile oluşan degradasyondur

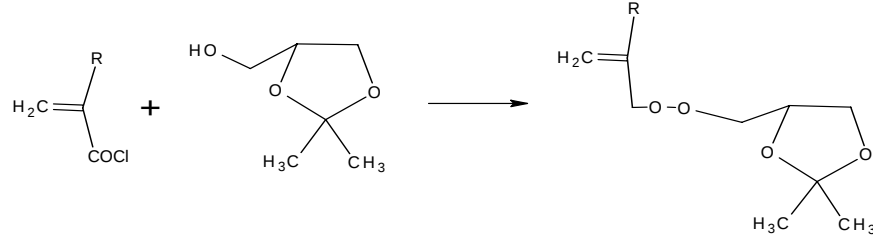
1.10. Metakrilat ve Benzofuran Yapısını İçeren Polimerlerle Yapılan Çalışmalar:

Akrilik ve metakrilik polimerler optik özelliklere sahip olmaları ile bilinirler. Endüstride saydam levha, çubuk boru gibi materyallerin yapımında ve tıpta geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Son yıllarda da biyolojik aktif madde olarak kullanılabilen metakrilik polimerler de sentezlenmiştir [8].

Değişik türden metakrilat polimerleri gerek bölümümüzde gerekse dünyanın değişik yerlerindeki bilim adamları tarafından incelenmektedir. A.Kumar ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Poliüretan/Polimetilmetakrilat polimerlerinin termal, fiziksel, mekanik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada yarı geçirgen polimerik ağı poliüretan ve polimetilmetakrilatın 90/10, 70/30, 60/40 ve 50/50 yüzde oranlarında kopolimerleri sentezlenmiştir. Yarı geçirgen ve geçirgen ağı polimerlerin kinetik ve termal özellikleri incelenmiştir. Yarı geçirgen poliüretan ve poliMMA polimerlerinin TGA'ları üç basamaklı ve bozunmaları 251–400, 378–508 ve 445-645°C aralığında olduğu gözlenmiştir. Geçirgen ağı polimerlerin daha düşük sıcaklıklar da bozunduğu bozunmanın iki basamaklı olduğu gözlenmiştir [9].

4-metilen–2-stiril-1,3-dioksalanın regioselektif katyonik zincir başlama polimerizasyonu Jaekyeung Park tarafından çalışılmıştır [10].

1,3-dioksalan grubu içeren polimerlerin elektron seçiciliği de kimyasal yapısını Kiyoshi Oguchi ve arkadaşları incelemiştir [11].



2,2-Dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metilmetakrilatın anyonik polimerizasyonunu Hide Horn Mori incelemiştir [12].

Tabiatta benzofuran ve türevleri biyolojik olarak aktif heterosiklik bileşiklerdir [13–16]. Bu bileşikler genellikle geleneksel tıpta kullanılan önemli bitki ekstraksiyonu ile elde edilen ilaç terkipleridir. Bu bileşikler hidroksillenmiş benzofuranlar Euparin [17], Coumestrol [18], dehydrotremetone [19] veya Cicerfuran sübstitüe benzofuranlar, dibenzenfuranlar ve izomerleri faydalı biyolojik aktiviteleri, ilaç ve doğal ürünlerde bulunmalarından dolayı yıllardan beri organik kimyacıların ilgisini çekmektedir [20].

Dibenzenfuranlardan bazıları örneğin cannabifuranlar [21] ve ruscodibenzofuranlar [22] bitkilerden izole edilerek diüretik ve anti-inflamator etkiler göstermektedir.

Diğer önemli bileşikler ise kaliksarenlerdir. Bu maddeler özellikle katalizör amacı ile kullanılmaktadır. Literatürde yer alan bir çalışmada 3-sübstitüe 4,6-dimetoksibenzofuranlar ile formaldehit ve aril aldehitlerin asetik asit ve fosfor klorür ortamındaki reaksiyonu sonucu yeni makrosiklik calix(3) benzofuranlar sentezlenmiştir [23].

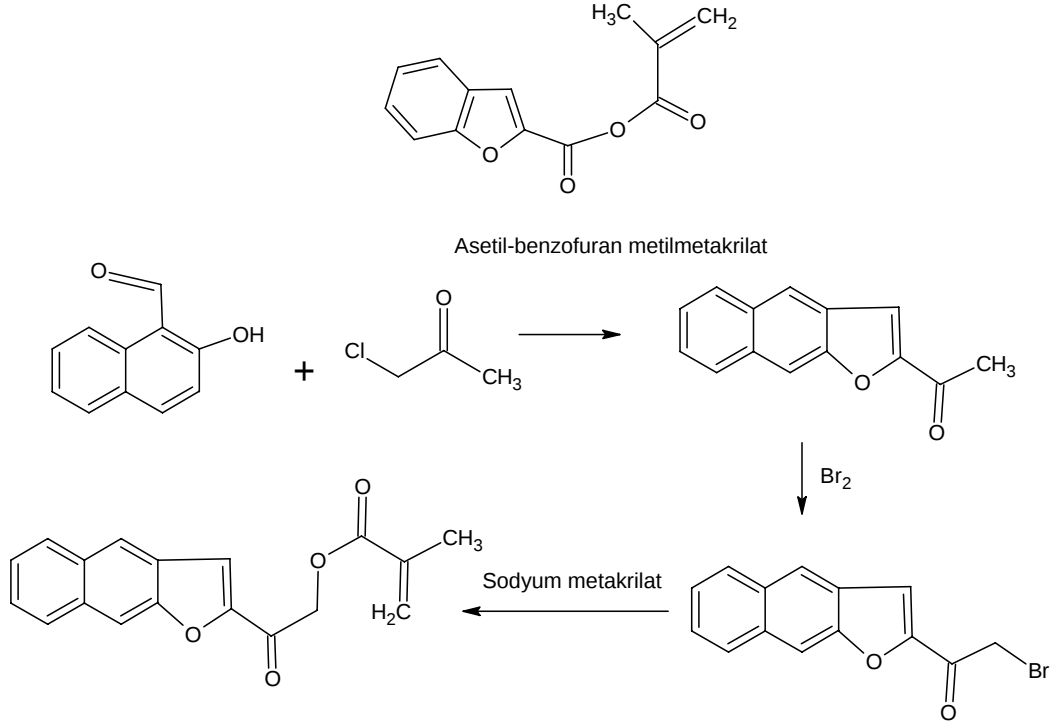
Benzofuran içeren akrilat ve metakrilat türevli monomerlere literatürde rastlanmamıştır. Yalnız yapısında benzofuran halkası bulunduran kondenzasyon polimerleri hazırlanmıştır.

Gliksal ve p-sübstitüe fenoller arasında ilk defa Dischendorfer tarafından gerçekleştirilen reaksiyonu kullanılarak benzo-florobenzofuran olarak adlandırılan değişik kondenzasyon polimerleri sentezlenmiştir [24]. Literatürde bulunan bir çalışmada dianhidrit benzofuranlar ile diaminlerin kondenzasyon polimerizasyonu ile ester-amid kopolimerleri hazırlanmıştır [25].

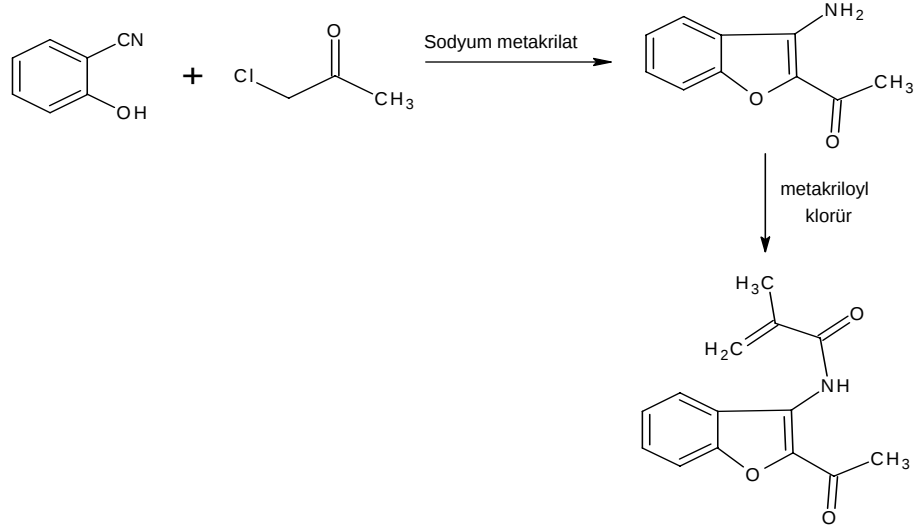
Furan halkası içeren üç yeni benzofuro[2,3-b]benzofuran-2,9-dikarboksil-bis-fenil ester-4,10-dikarboksilik asit, benzofuro[2,3-b]-2,9-dikarboksil-bis-fenilester-3,30-dikarboksilik asit ve benzofuro[2,3-b]benzofuran-2,9-dikarboksil-bis-naftil ester-2,20-dikarboksilik asit bileşikleri sentezlenerek bu bileşiklerin aromatik diaminlerle reaksiyonu sonucu aromatik ester-amid kopolimerleri hazırlanmıştır[26].

Son zamanlarda Fırat Üniversitesi laboratuvarlarında Misir Ahmetzade ve arkadaşları tarafından değişik bazı benzofuran metakrilat polimerleri sentezlenmiş ve fiziksel özellikleri incelenmiştir.

1- Değişik aldehitler salisil aldehit, 2-hidroksi naftil aldehit gibi aldehit türevleri ile klorasetonun reaksiyonu sonucu oluşan asetil benzofuran türevinin bromlanması ve sodyum metakrilat ile reaksiyon sonucu yeni metakrilat türevleri sentezlendi [27–28].



2- Diğer bir yöntem ise siyanofenolden elde edilen benzofuran türevinin metakroil klorür ile reaksiyonu sonucu amid benzofuran yapılı metakrilat türevleri sentezlendi [29].



2004 yılında yapılan bir çalışmada Banihashemi ve arkadaşları Benzofuro-2,3,8,9-tetrakarboksilik dianhidrit (BBTDA) monomeri kullanılarak yüksek termal kararlılığa sahip polimerler sentezlemişlerdir [30]

2. MATERYAL ve METOD

2.1. Kullanılan Cihazlar

- Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L. 180 model
- ^1H -NMR spektrumlarının alınması için ^1H -NMR, BRUKER 300 MHz Ultrashield ^1H -NMR (İnönü Üniversitesi) spektroskopileri kullanıldı.
- IR spektrumları için Perkin Elmes Spectrum one FT-IR spektroskopisi
- Polimerlerin TGA, DSC eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50 ve DSC-50 ve SHIMADZU marka TG-60 ve DSC-60 kullanıldı.
- Kurutma işlemleri için Elektro-Mag M50 model etüv
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 marka magnetik karıştırıcı
- Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (motor yağı) ve termostat
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı, süzgeç kâğıdı ve küçük numune şişeleri.

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kurutucular: Susuz Magnezyum sülfat (MgSO_4), kalsiyum klorür (CaCl_2)

Kullanılan Kimyasallar: 3-metoksi-2-hidroksibenzaldehit(vanilin), Potasyum karbonat, Metakroil klorür, Brom

Durdurucu: Hidrokinon

Başlatıcılar: Bz_2O_2 , AIBN

Monomerler: Asetil benzofuran metilmetakrilat, akrilonitril, stiren

Çöktürücüler: Etil alkol, hekzan

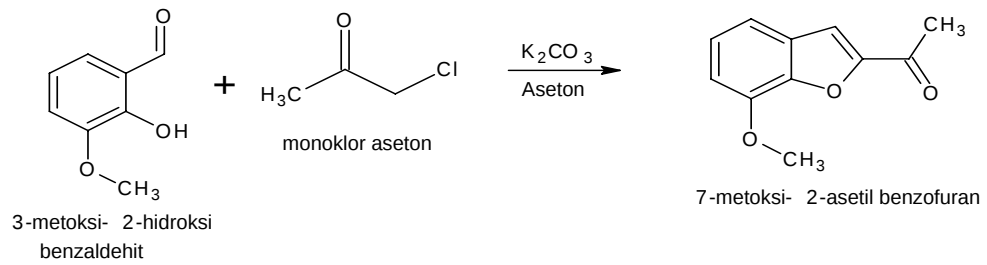
İnert gaz: Argon gazı

Çözücüler: 1,4-dioksan, aseton, etil alkol, kloroform, diklorometan, dietileter ve NMR Spektrumları için döterolanmış kloroform (d-kloroform)

2.3. 7-Metoksi-2-Asetil Benzofuran Sentezi:

Reaksiyon balonuna konulan 1 mol 3-metoksi-2-hidroksibenzaldehit asetonda çözüldü. Üzerine 1 mol potasyum karbonat ilave edilerek karıştırıldı. Sonra karışımın üzerine 1 mol monokloraseton 10°C’de damla damla ilave edildi. Daha sonra 7 saat boyunca reflaks edildi. Reaksiyon balonundaki karışım 10 katı kadar su bulunan kaba boşaltıldı. Suda çöken kısım süzülüp kurutuldu. Etil alkolde 2 kez kristallendirildi. Erime noktası 94.8 °C olarak ölçüldü

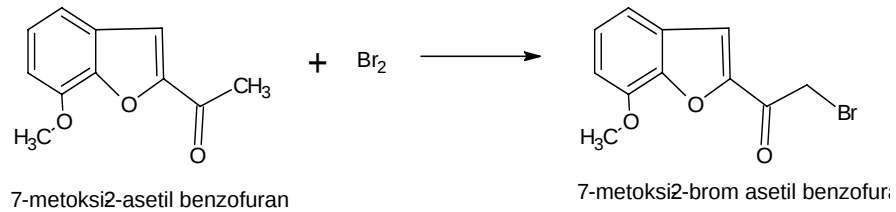
Reaksiyon sentezi aşağıdaki gibidir.



2.4. 7-Metoksi-2-Brom Asetil Benzofuranın Sentezi:

Elde edilen 7-metoksi-2-asetil benzofuran 500 ml’lik reaksiyon balonuna konulup asetik asit içerisinde çözüldü. Ardından bu çözelti üzerine 1 saat süreyle 25°C’de brom damla damla ilave edildi. Bromlama işlemi tamamlandıktan sonra karışım buzlu suda çöktürüldü. Suda çöken kısım süzülüp kurutuldu. Etil alkolde 2 kez kristallendirildi. Verim: % 80. Erime noktası 95.7 °C olarak ölçüldü.

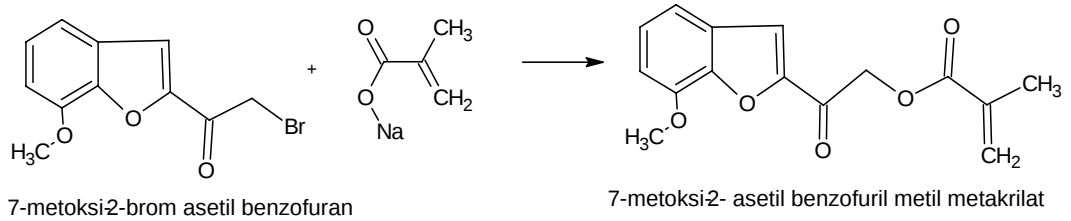
Reaksiyon sentezi aşağıdaki gibidir.



2.5. 7-Metoksi-2-Asetil Benzofuril Metil Metakrilatın Sentezi

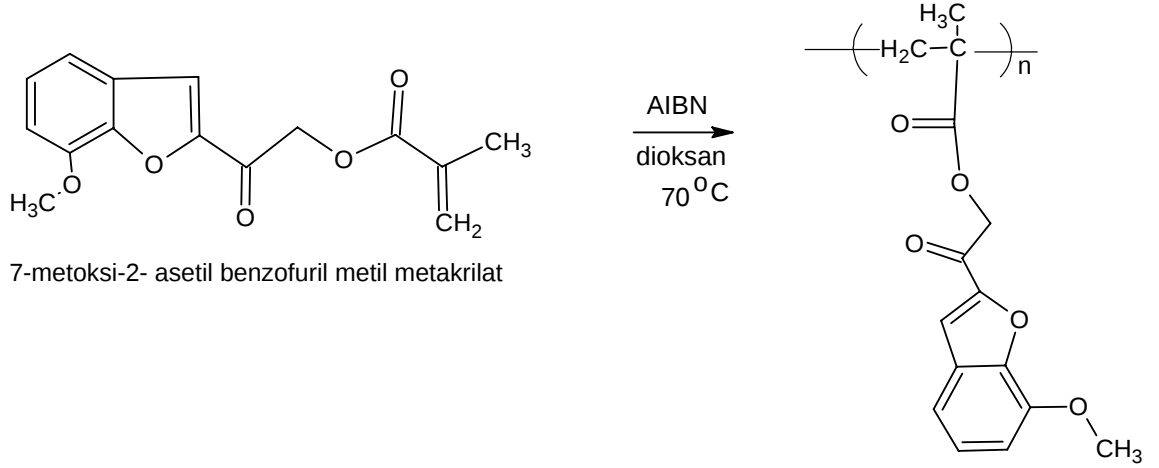
Reaksiyon balonuna 2,74 g.(0,02 mol) sodyum metakrilat, 5 g. (0.019 mol) 7-metoksi-2-brom asetil benzofuran, 0.1 g. TEBAK(Tri Etil Benzil Amonyum Klorür), hidrokinon ve 0.6 g. NaI, asetonitril çözücüsünde çözündürülüp 6 saat süreyle 70°C’de karıştırıldı. Ardından karışım 1 L’lik su kabına boşaltıldı. %5’lik NaOH çözeltisi ilave edilip süzüldü. 15 kez su ile yıkanarak nötürleştirildi. Monomer alkolde kristallendirildi. Erime noktası 77.4 °C olarak ölçüldü

Monomer; IR ve ¹H-NMR yöntemleriyle karakterize edildi. Reaksiyon sentezi aşağıdaki gibidir.



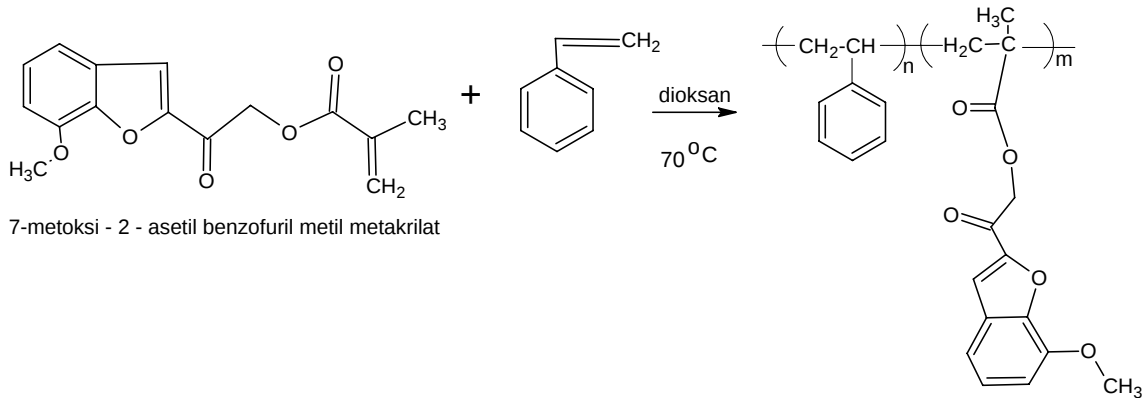
2.6. 7-Metoksi-2-Asetil Benzofuril Metil Metakrilat Homopolimerinin Sentezi

Bu yöntemde; önce polimerizasyon tüpü vakum edildi ve argon gazından geçirildi. Monomer beş katı kadar dioksanda çözüldü. %1 kadar AIBN eklendi. Tekrar argondan geçirilerek 5 saat süreyle 70°C’de yağ banyosunda bekletildi. Daha sonra hegzanda çöktürüldü. Ardından diklormetanda çözüp hegzanda çöktürme işlemi 3 kez tekrar edildi. Daha sonra vakumlu etüvde 45°C’de kurutuldu. Elde edilen homopolimerin karakterizasyonu ¹H-NMR, FT-IR, DSC ve TGA gibi yöntemlerle yapıldı. Reaksiyon sentezi aşağıdaki gibidir.



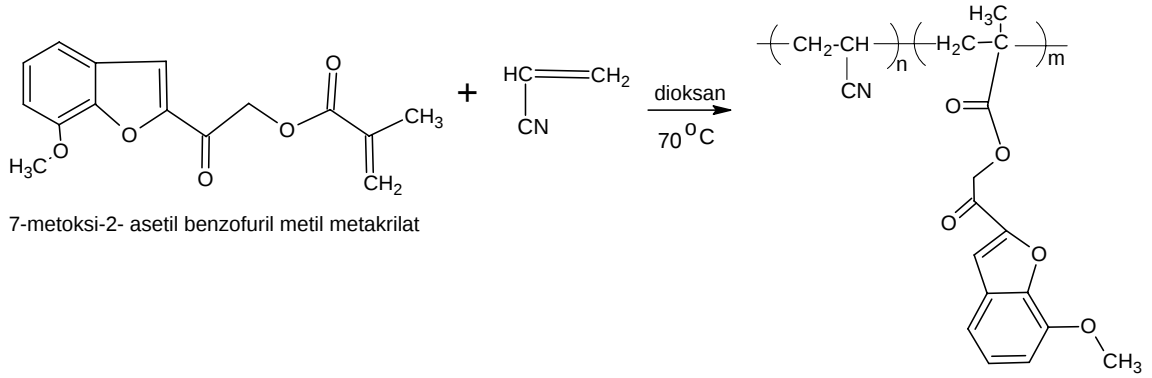
2.7. 7-Metoksi-2-Asetil Benzofuril Metil Metakrilat Monomerleri ile Stiren Kopolimerlerinin Sentezi

Beş ayrı tüp içerisine; stirene göre molce %20, %30, %50, %70, %80 oranlarında Monomer ve toplam monomerin %1'i kadar AIBN başlatıcısı ve beş katı kadar dioksan eklendi. Tüpler argon gazından geçirilip ağzı sıkıca kapatılarak 70°C'de yağ banyosunda polimerleşmeye bırakıldı. 6 saat sonra kopolimerler hegzanda çöktürüldü. Ardından diklor metanda çözüp hegzanda çöktürme işlemi 3 kez daha tekrar edildi. Daha sonra elde edilen ürünler vakumlu etüvünde 40°C'de 1 gün süreyle kurutmaya bırakıldı. Kopolimerin karakterizasyonu ¹H-NMR, FT-IR, DSC ve TGA gibi yöntemlerle yapıldı. Element analiz yöntemiyle kopolimerdeki monomer yüzdeleri hesaplandı ve hesaplanan değerler kullanıldı. Reaksiyon sentezi aşağıdaki gibidir.



2.8. 7-Metoksi-2-Asetil Benzofuril Metil Metakrilat Monomerleri ile Akrilonitril Kopolimerlerinin Sentezi

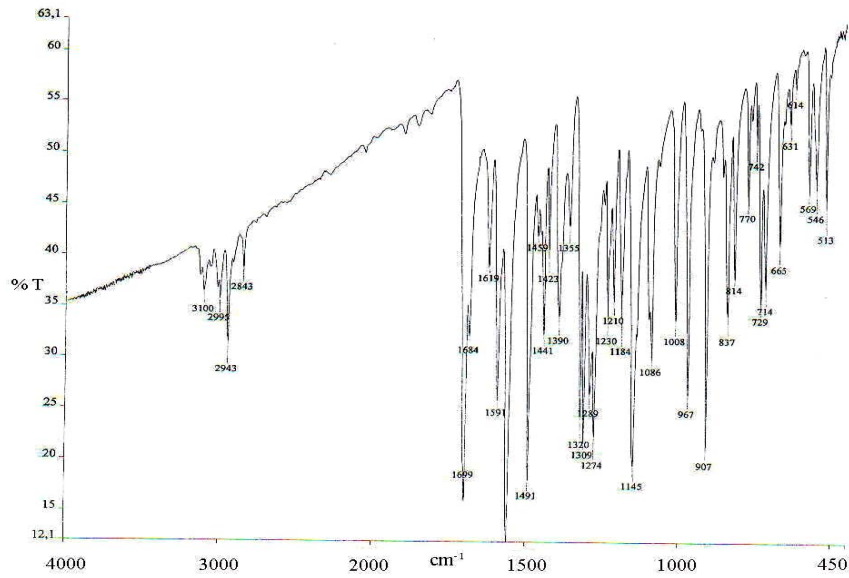
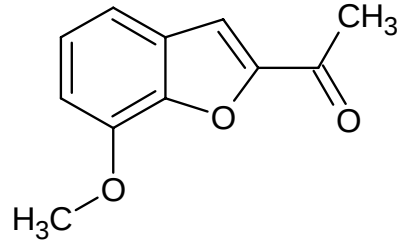
Beş ayrı tüp içerisine; stirene göre molce %20, %30, %50, %70, %80 oranlarında Monomer ve toplam monomerin %1' i kadar AIBN başlatıcısı ve beş katı kadar dioksan eklendi. Tüpler argon gazından geçirilip ağzı sıkıca kapatılarak 70°C'de yağ banyosunda polimerleşmeye bırakıldı. 5 saat sonra kopolimerler hegzanda çöktürüldü. Ardından diklor metanda çözüp hegzanda çöktürme işlemi 4 kez daha tekrar edildi. Daha sonra vakumlu etüvde 40°C'de 1 gün süreyle kurutmaya bırakıldı. Kopolimerin karakterizasyonu ¹H-NMR, FT-IR, DSC ve TGA gibi yöntemlerle yapıldı. Poli(MABMM-ko-AN) kopolimerleri için başlangıç mol yüzdeleri kullanıldı. Reaksiyon sentezi aşağıdaki gibidir.



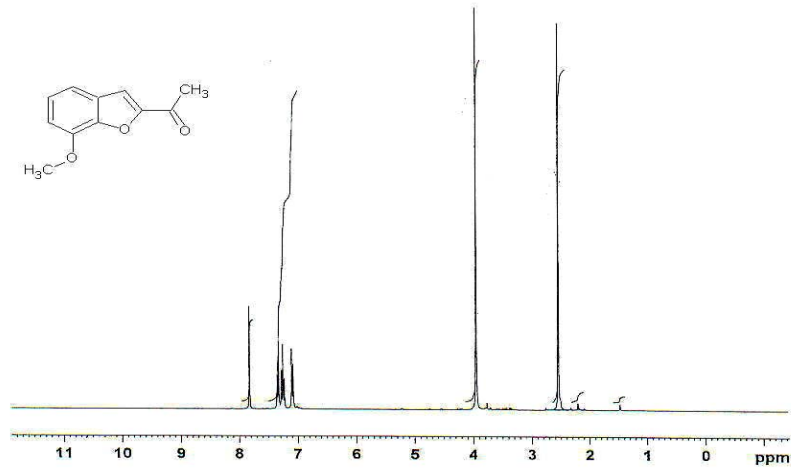
3. SONUÇLAR

3.1. 7-Metoksi-2-Asetil Benzofuranın Karakterizasyonu:

7-metoksi-2-asetil benzofuran bileşiği IR ve ¹H-NMR yöntemleriyle karakterize edildi. Spektrumlar Şekil 3.1 ve Şekil 3.2 'de ppm değerleri ise Tablo 3.1'de verildi.



Şekil 3.1. 7-Metoksi-2-asetil benzofuran'ın IR spektrumu (KBr disk).



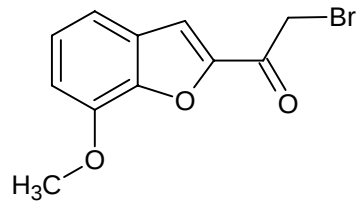
Şekil 3.2. 7-Metoksi–2-asetil benzofuran’ın ^1H -NMR spektrumu (ppm) DMSO

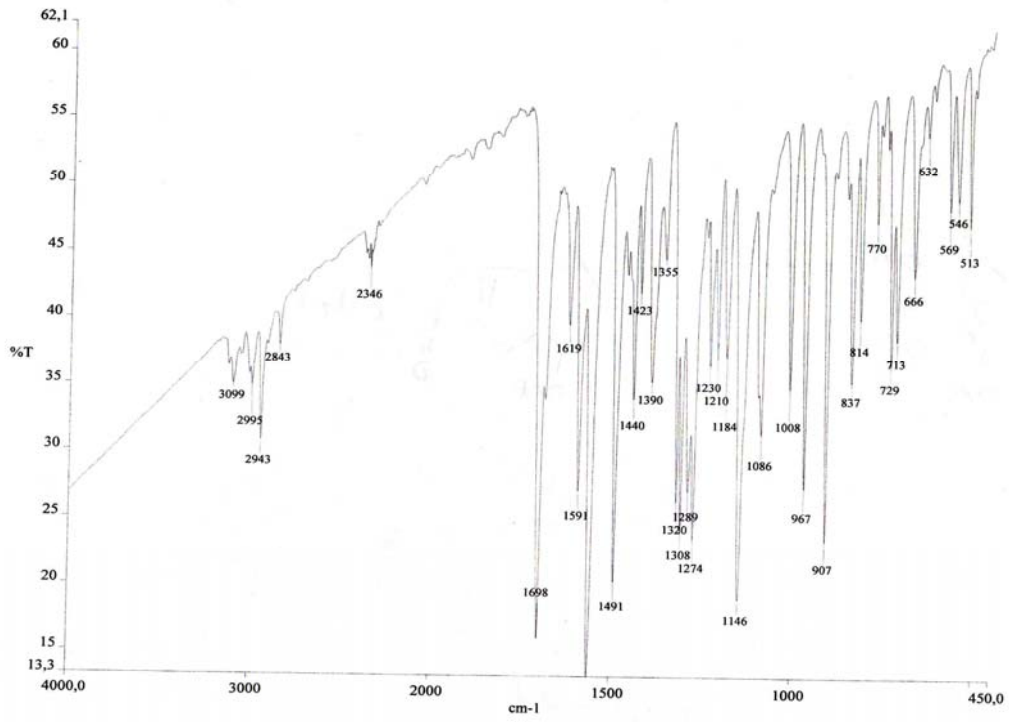
Tablo 3.1. 7-Metoksi–2-asetil benzofuranın ^1H -NMR sonuçları (ppm) DMSO

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
7.80	Furan halkasında H
7.40	Aromatik halka(multiplet, 5H)
3.95	OCH_3 ’deki 3H
2.55	CH_3 (singlet, 3H)

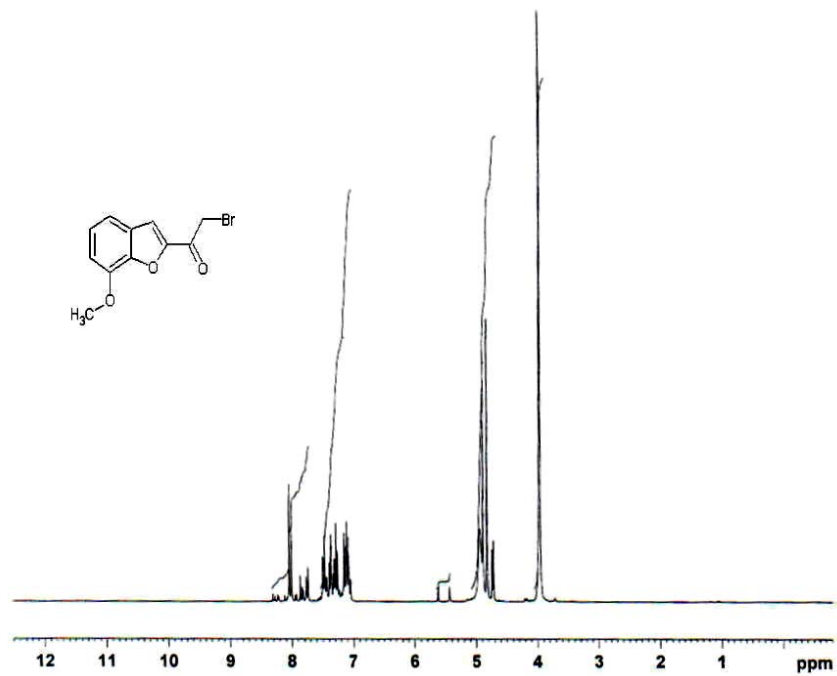
3.2. 7-Metoksi–2- Brom Asetil Benzofuranın Karakterizasyonu:

7-metoksi–2-brom asetil benzofuran bileşiği IR ve ^1H -NMR yöntemleriyle karakterize edildi. Spektrumlar Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’de değerlendirmesi ise Tablo 3.2.’de verildi.





Şekil 3.3. 7-Metoksi-2-brom asetil benzofuran'ın IR spektrumu (KBr disk).



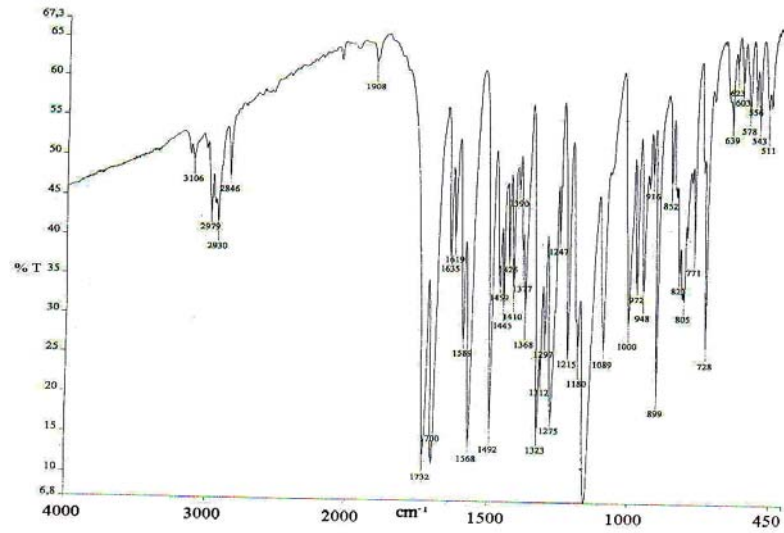
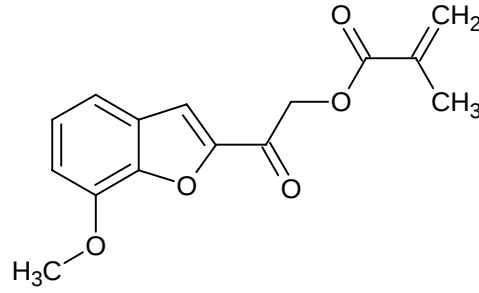
Şekil 3.4: 7-Metoksi-2-brom asetil benzofuran'ın ¹H-NMR spektrumu (ppm) DMSO

Tablo 3.2. 7-Metoksi-2-brom asetil benzofuran'ın $^1\text{H-NMR}$ sonuçları (ppm) DMSO

Kimyasal Kayma(ppm)	Proton Türü
8.00	H (singlet, 1H)
7.35–7.89	H (singlet 3H)
4.90	H (singlet 2H)Bromlu
3.90	OCH_3 'deki 3H

3.3. 7-Metoksi-2-Asetil Benzofuril Metil Metakrilat'ın Karakterizasyonu:

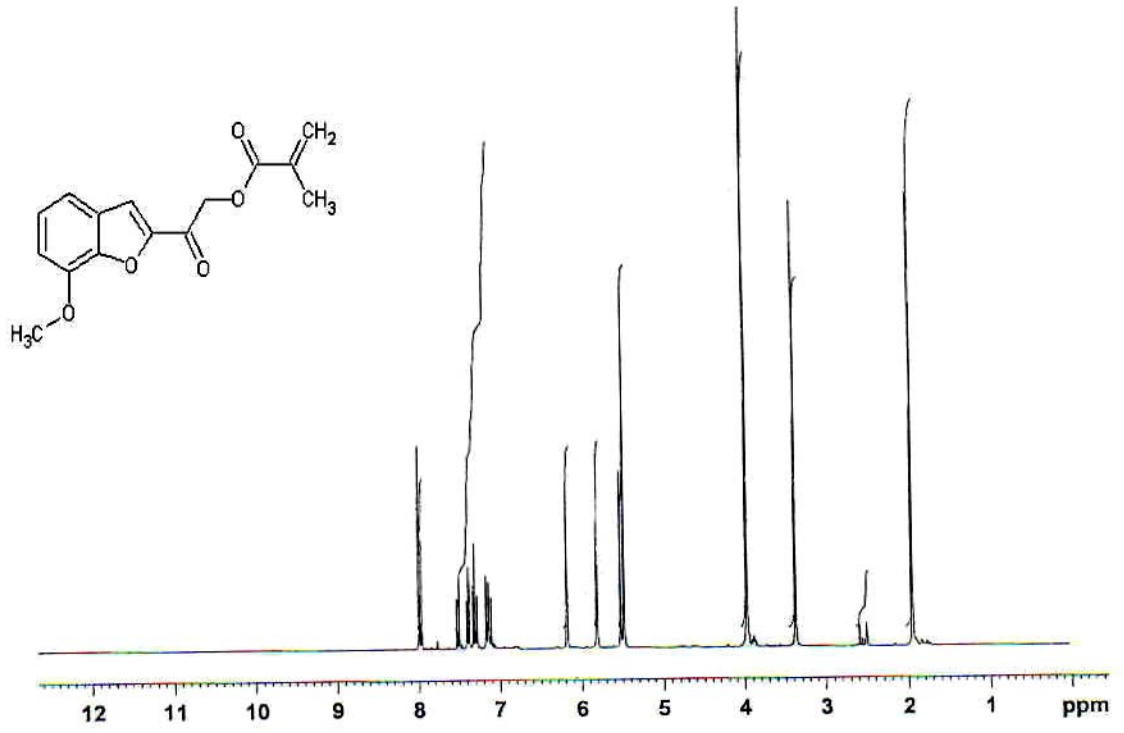
MABMM IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ teknikleri ile karakterize edildi. Spektrumlar Şekil 3.5, Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de; diğerleri ise Tablo 3.3, Tablo 3.4 ve Tablo 3.5'da verildi.



Şekil 3.5. MABMM'nin IR spektrumu (KBr disk).

Tablo 3.3. MABMM'nin IR sonuçları

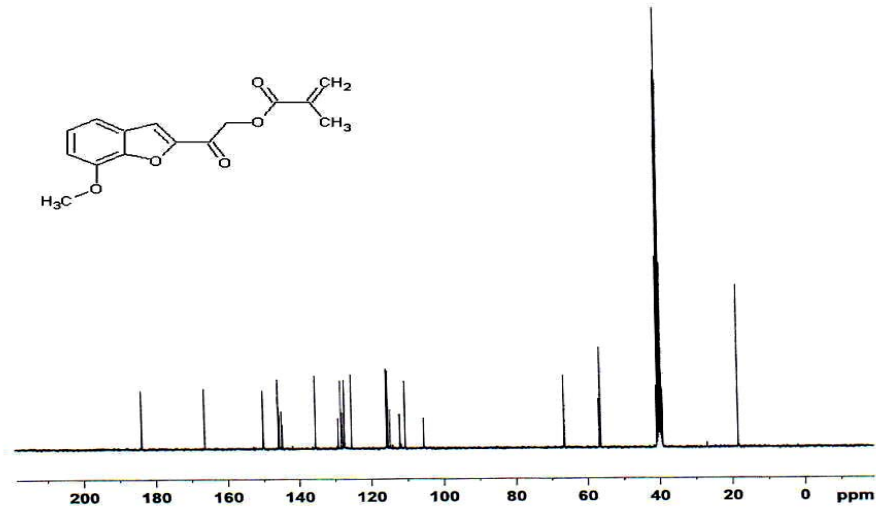
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3106	Aromatik C-H gerilmeleri
2846	Alifatik C-H gerilmesi
1732	Ester C=O gerilmesi
1700	Keton C=O gerilmesi
1635	Alifatik C=C gerilmesi



Şekil 3.6. MABMM'nin ¹H-NMR spektrumu (ppm) DMSO

Tablo 3.4 MABMM'nin ^1H -NMR sonuçları (ppm) DMSO

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
8.00	C-H tek protona ait
7.50	Aromatik halka protonları
6.20	(=CH ₂)-a
5.75	(=CH ₂)-b
5.53	-CH ₂ O
4.00	-OCH ₃
3.4	DMSO H ₂ O piki
1.98	-CH ₃



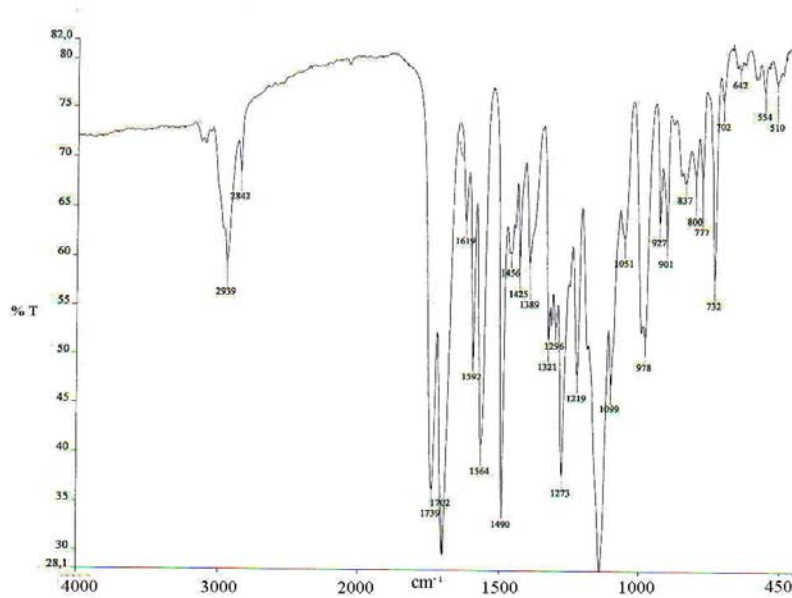
Şekil 3.7. MABMM'nin ^{13}C -NMR spektrumu (ppm) DMSO

Tablo 3.5. MABMM'nin ^{13}C -NMR sonuçları (ppm) DMSO

Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
20	$-\text{CH}_3$
40	DMSO C
58	$-\text{OCH}_3$
64	$-\text{CH}_2\text{O}$
108-130	Benzenin karbonları
126	$=\text{CH}_2$
136	$=\text{C}$
168	$\text{O}-\text{C}=\text{O}$
184	$\text{C}=\text{O}$

3.4. Poli(MABMM)'nin Karakterizasyonu:

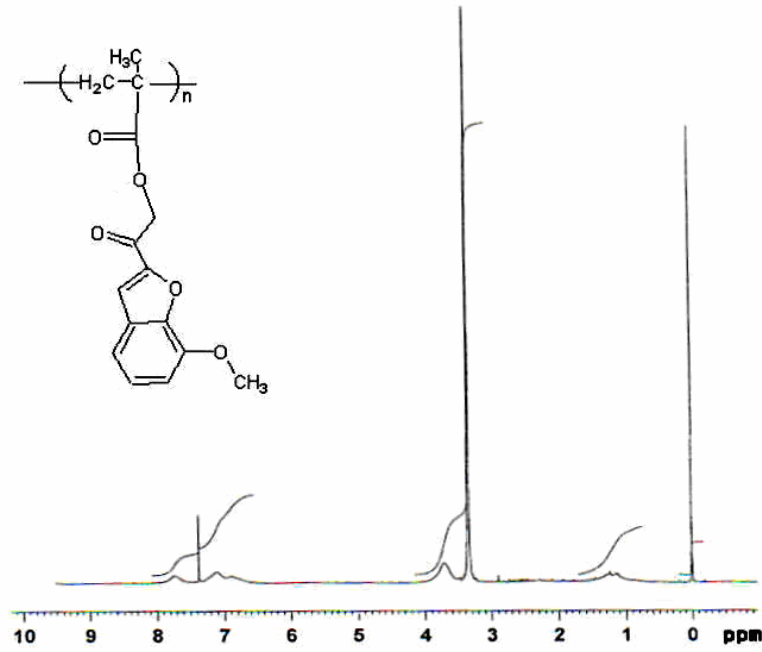
Poli(MABMM) serbest radikalik yolla elde edildi. IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR teknikleri ile karakterize edildi. Spektrumlar Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da; değerleri ise Tablo 3.6'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Poli(MABMM)'in IR spektrumu (KBr disk).

Tablo 3.6. Poli(MABMM)'ın IR Sonuçları

Dalga sayısı(cm^{-1})	Titreşim Türü
3120	Aromatik C-H gerilmeleri
2842	Alifatik C-H gerilmesi
1739	Ester C=O gerilmesi
1702	Keton C=O gerilmesi

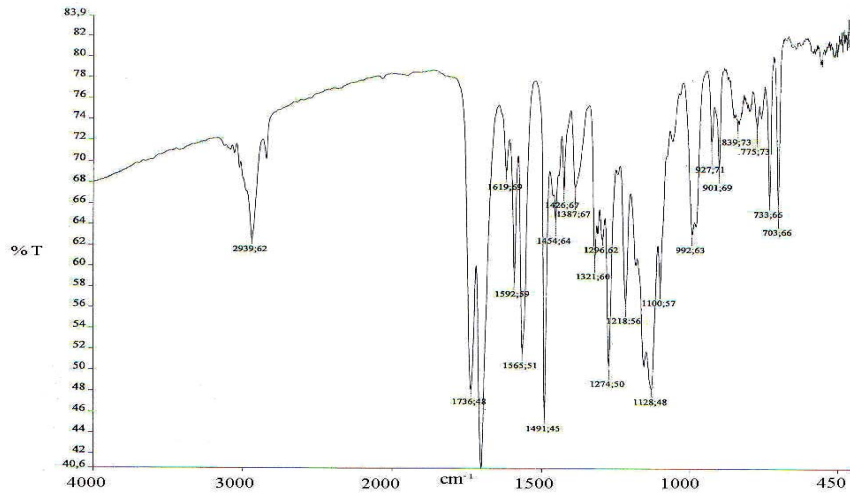


Şekil 3.9. Poli(MABMM)'ın ^1H -NMR spektrumu (ppm) DMSO

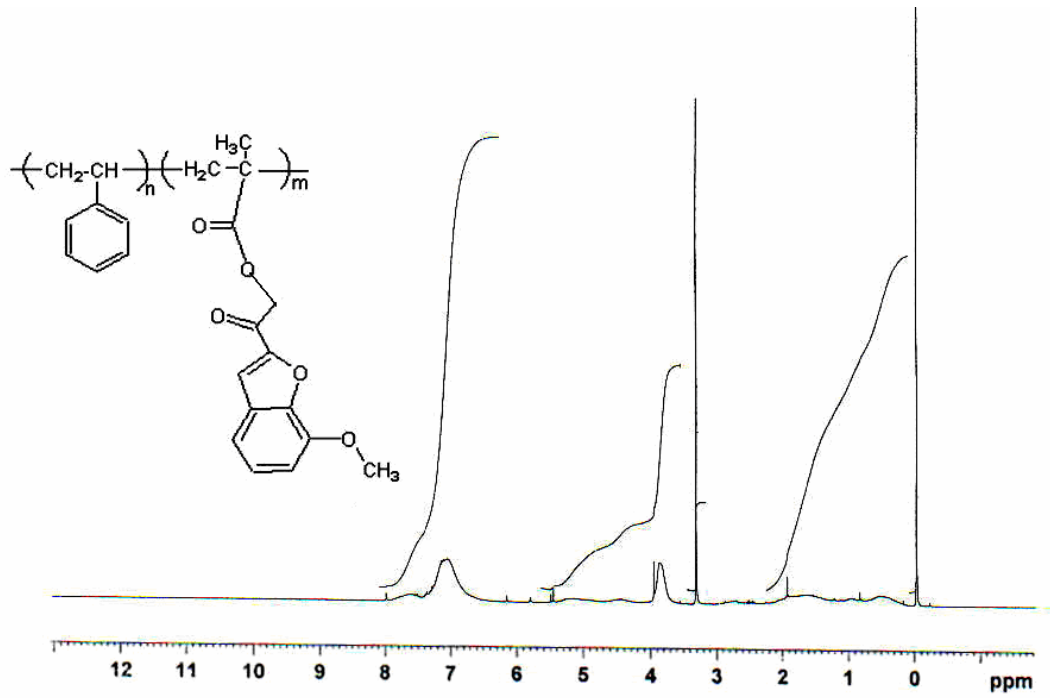
5.75–6.20 arasındaki pikin kaybolması polimerleşmenin olduğunu gösterir.

3.5. Kopolimerin Karakterizasyonu:

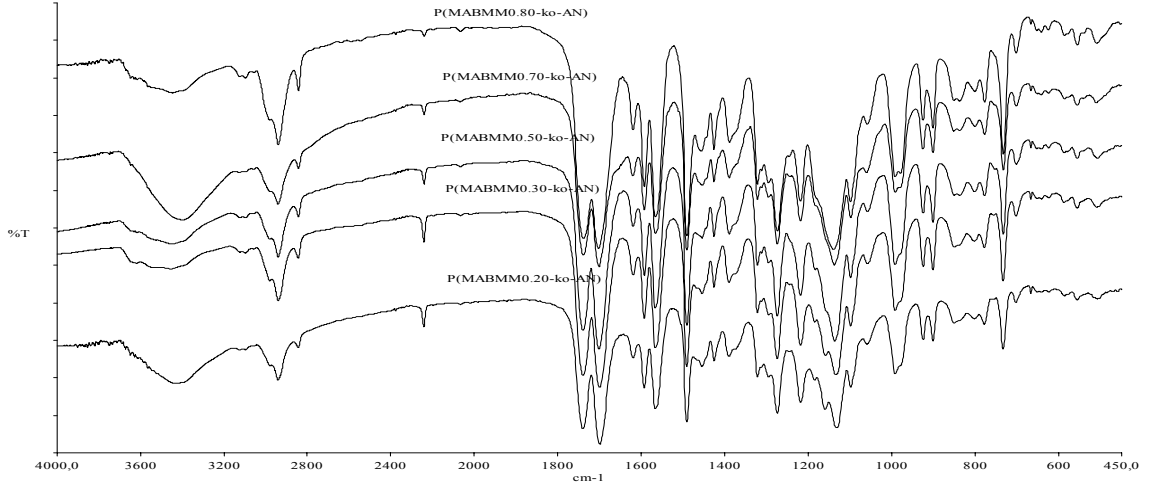
Poli(MABMM-ko-St) ve poli (MABMM-ko-AN) kopolimerleri serbest radikalik yolla elde edildi. FT-IR ve ^1H -NMR teknikleri ile karakterize edildi.



Şekil 3.10. Poli(MABMM-ko-St)'nin IR spektrumu (KBr disk).



Şekil 3.11. Poli(MABMM-ko-St)'nin ¹H-NMR spektrumu (ppm) DMSO

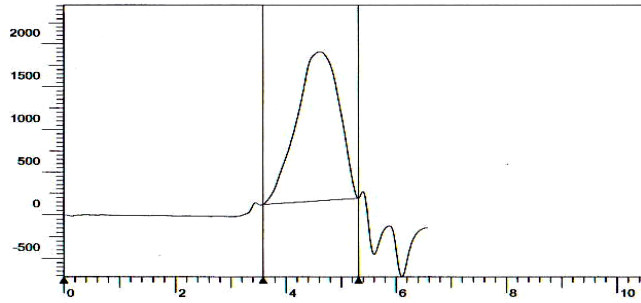


Şekil 3.12. Poli(MABMM-ko-AN)'nin IR spektrumu (KBr disk).

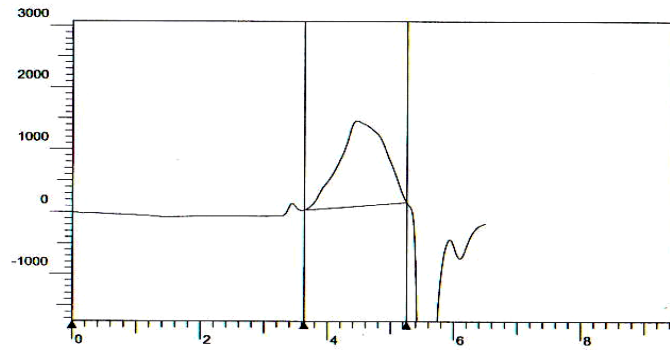
%AN oranı arttıkça 2240'daki CN pikinin şiddeti artmaktadır.

3.6. Polimerin GPC Değerlendirmesi:

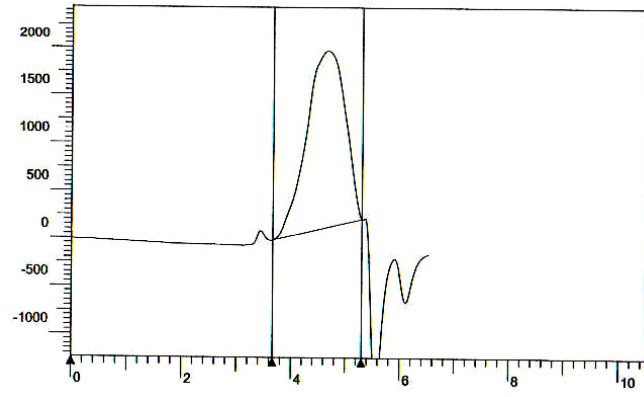
Serbest radikalik yolla hazırlanan Poli(MABMM-ko-St)'nin GPC değerleri Tablo 3,7'de Poli(MABMM-ko-St)'nin GPC eğrileri Şekil 3.13, Şekil 3.14, Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da verilmiştir.



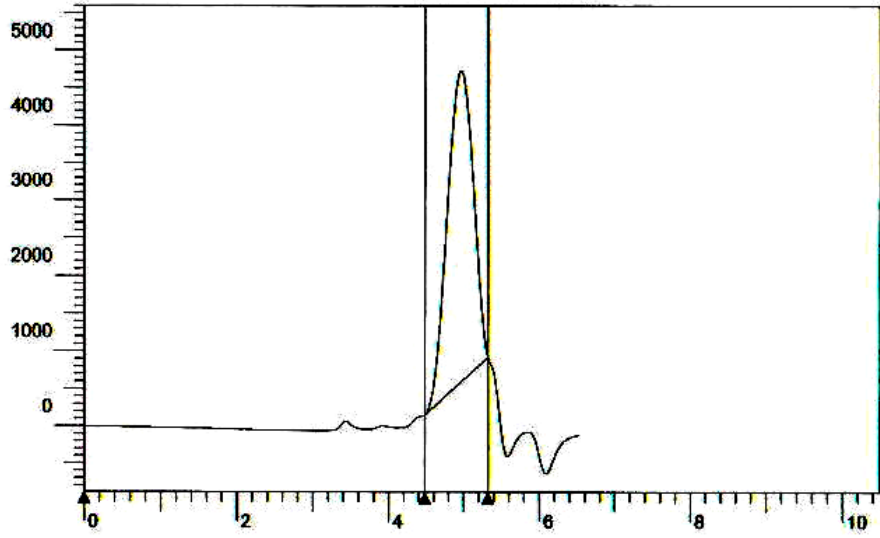
Şekil 3.13. Poli(MABMM 0.33-ko-St)'nin GPC eğrisi.



Şekil 3.14. Poli(MABMM 0.43-ko-St)'nin GPC eğrisi.



Şekil 3.15. Poli(MABMM 0.61-ko-St)'nin GPC eğrisi.



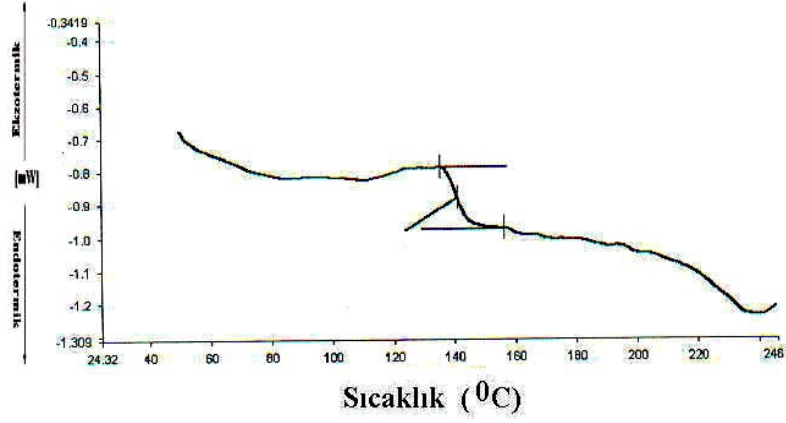
Şekil 3.16. Poli(MABMM 0.82-ko-St)'nin GPC eğrisi.

Tablo 3.7. Polimerin GPC değerleri.

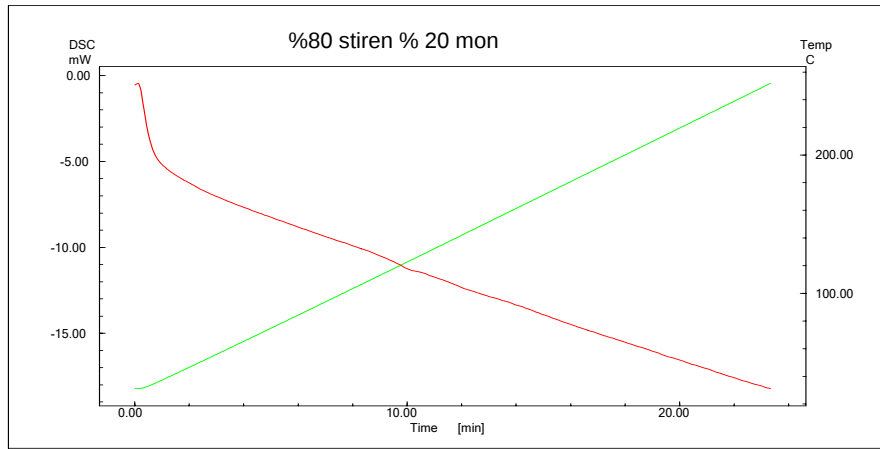
	$M_n(\text{g/mol})$	$M_w(\text{g/mol})$	$M_v(\text{g/mol})$	M_w/M_n
Poli(MABMM 0.33-ko-St)	14500	25000	25000	1.70
Poli(MABMM 0.43-ko-St)	15600	25800	25800	1.66
Poli(MABMM 0.61-ko-St)	13300	21900	21900	1.63
Poli(MABMM 0.82-ko-St)	66200	80000	80000	1.21

3.7. Polimerin DSC Eğrileri

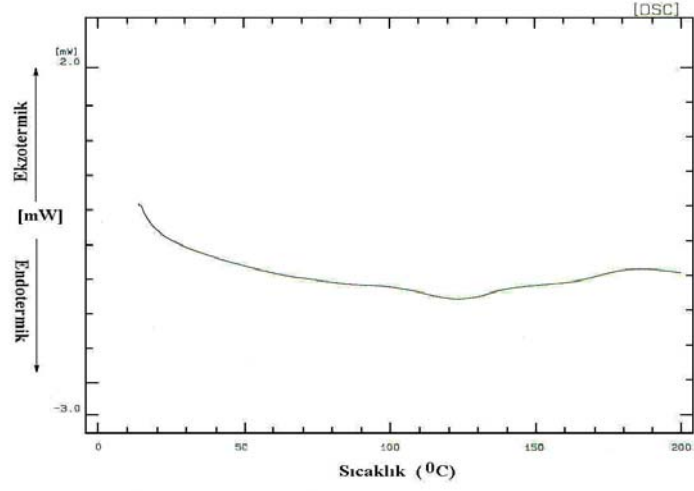
Homopolimer ve kopolimerin camsı geçiş sıcakları DSC eğrilerinden bulundu. Örnekler 10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde 250°C'ye kadar ısıtılarak eğriler kaydedildi. Sonuçlar aşağıda verilmiştir.



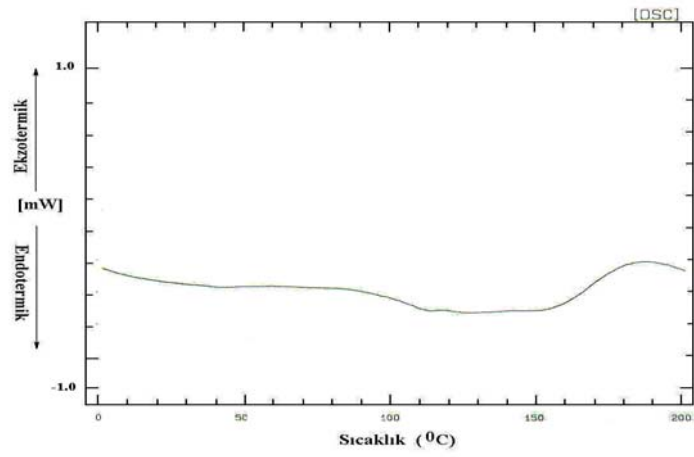
Şekil 3.17. Poli(MABMM)'nin DSC eğrisi.



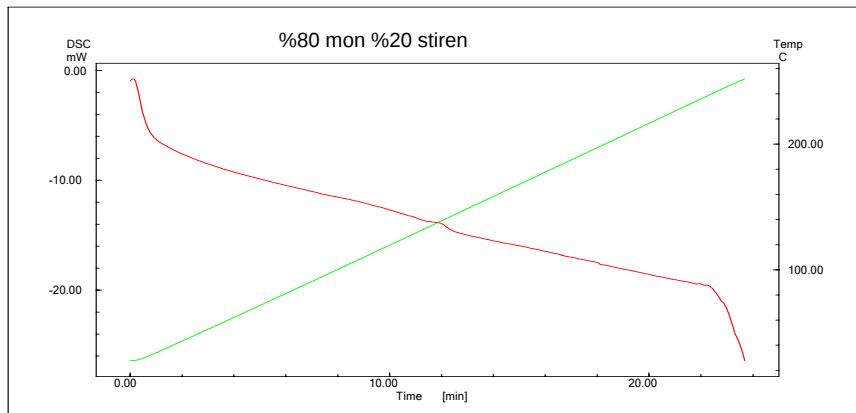
Şekil 3.18. Poli(MABMM 0.33-ko-St)'nin DSC eğrisi.



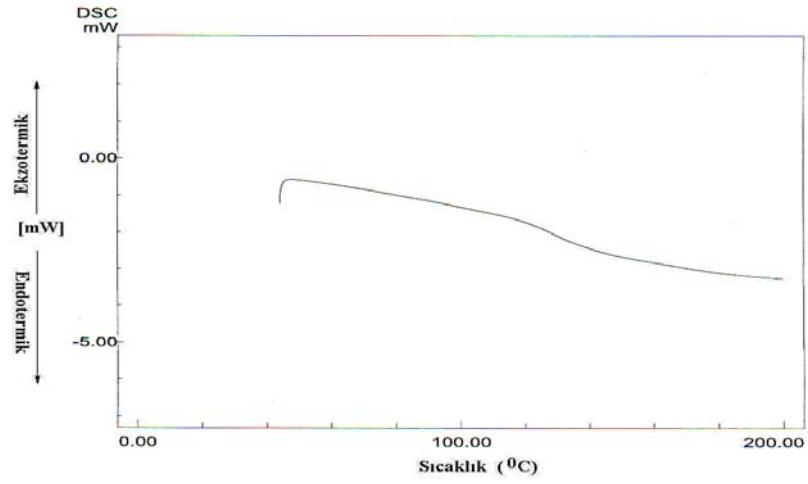
Şekil 3.19. Poli(MABMM 0.43-ko-St)'nin DSC eğrisi.



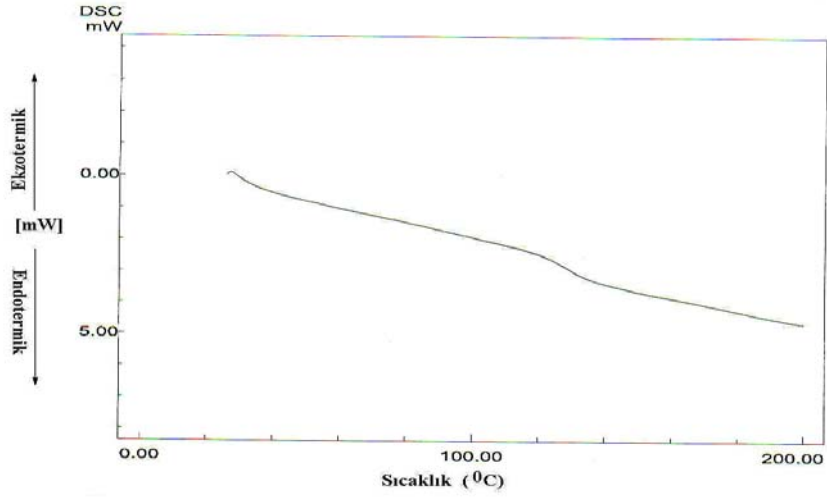
Şekil 3.20. Poli(MABMM 0.61-ko-St)'nin DSC eğrisi.



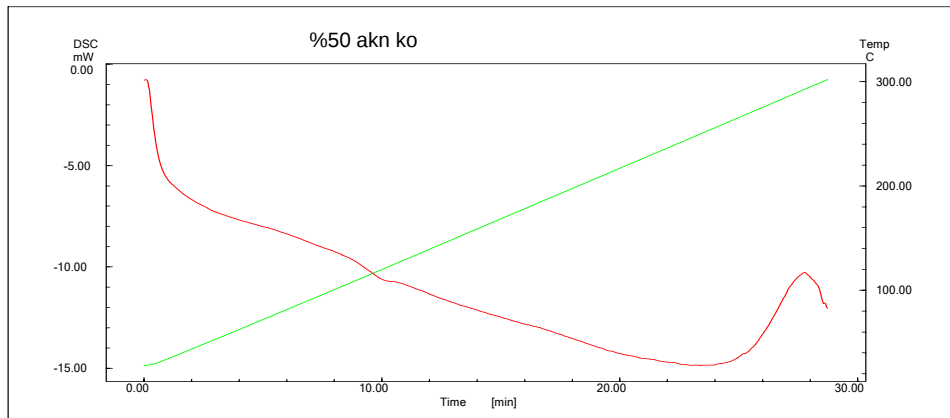
Şekil 3.21. Poli(MABMM 0.92-ko-St)'nin DSC eğrisi.



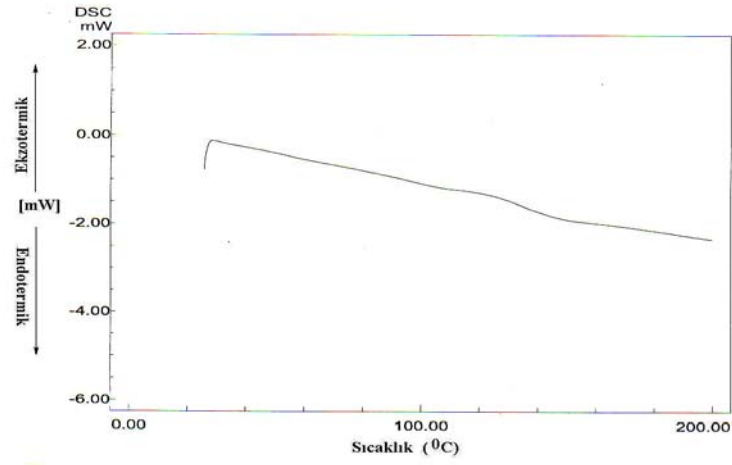
Şekil 3.22. Poli(MABMM 0.20-ko-AN)'nin DSC eğrisi.



Şekil 3.23. Poli(MABMM 0.30-ko-AN)'nin DSC eğrisi.



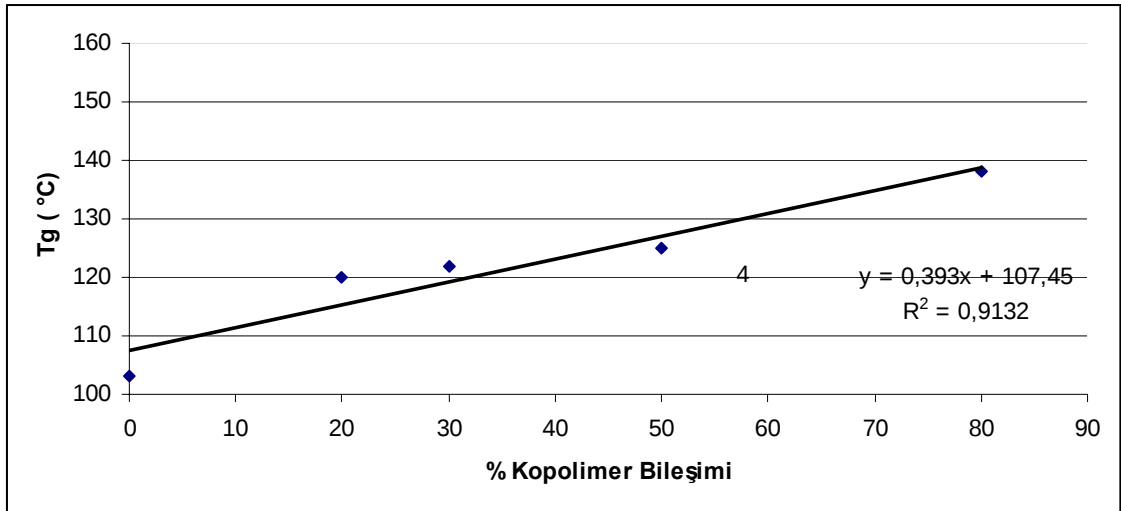
Şekil 3.24. Poli(MABMM 0.50-ko-AN)'nin DSC eğrisi.



Şekil 3.25. Poli(MABMM 0.70-ko-AN)'nin DSC eğrisi.

Tablo 3.8. Homopolimer ve kopolimerlerin Tg değerleri.

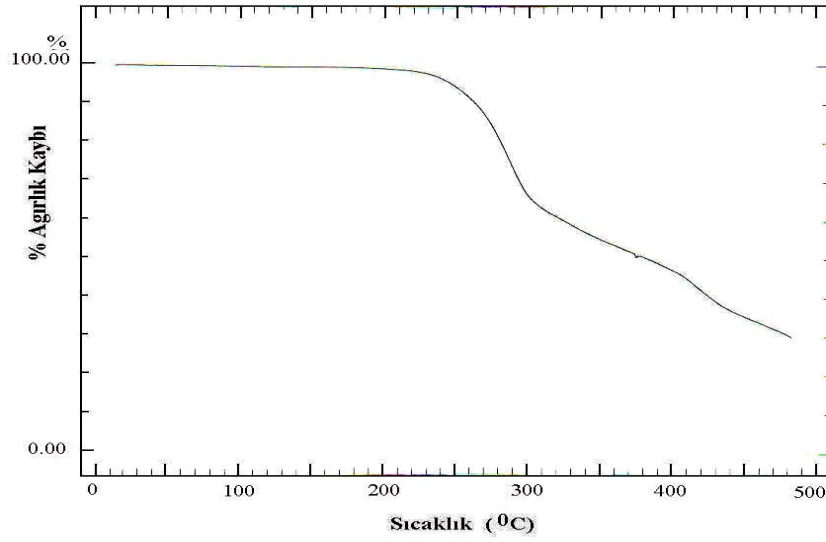
Örnek No	P(MABMM)	Poli(MABMM-ko-St) için % MABMM					Poli(MABMM-ko-AN) için % MABMM				
		PS	%33	%43	%61	%92	PAN	%20	%30	%50	%70
Tg (°C)	141	103	120	122	125	138	85	118	123	130	137



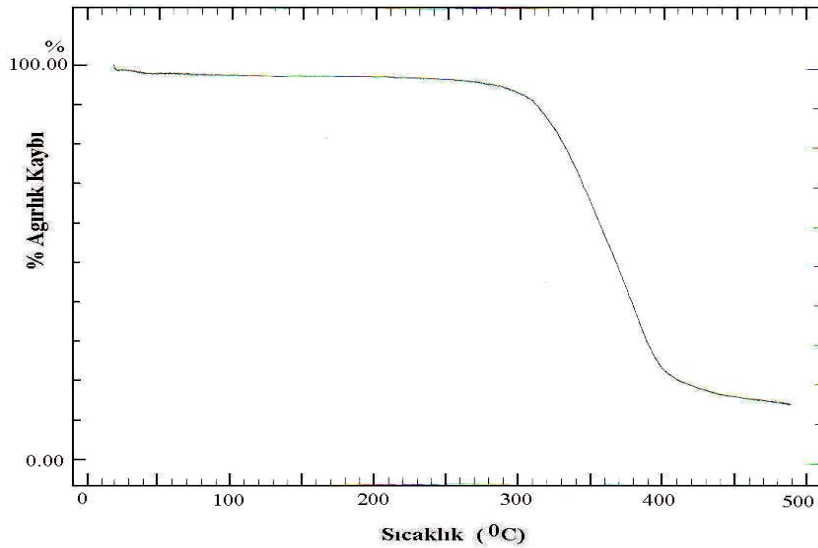
Şekil 3.26. Poli(MABMM-ko-St) sisteminde MABMM bileşiminin bir fonksiyonu olarak Tg değişimini gösteren grafik.

3.8. Polimerin Termal Analizleri:

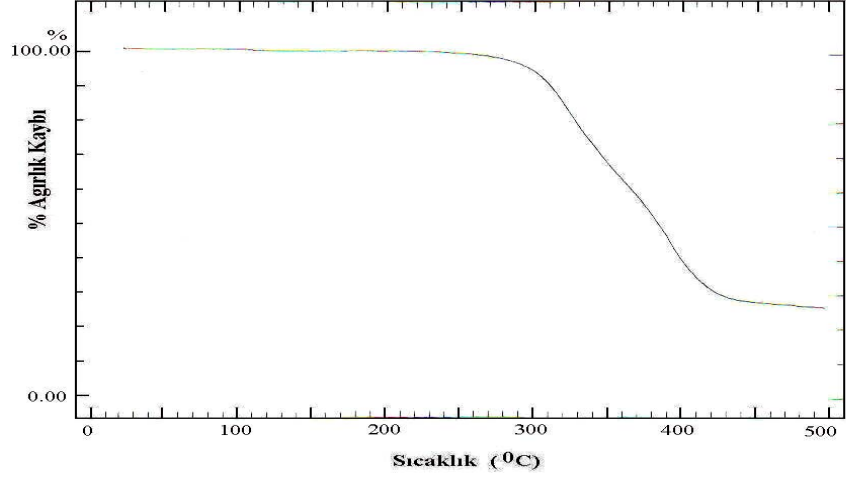
Oda sıcaklığından 500°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde homopolimer ve kopolimerin termogravimetrik eğrileri alındı. Bunlara ait şekiller aşağıda gösterilmiştir.



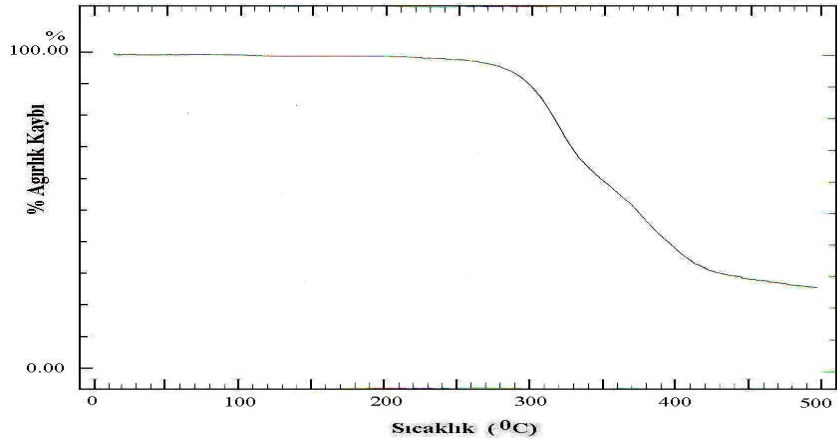
Şekil 3.27. Poli(MABMM)'nin TGA eğrisi.



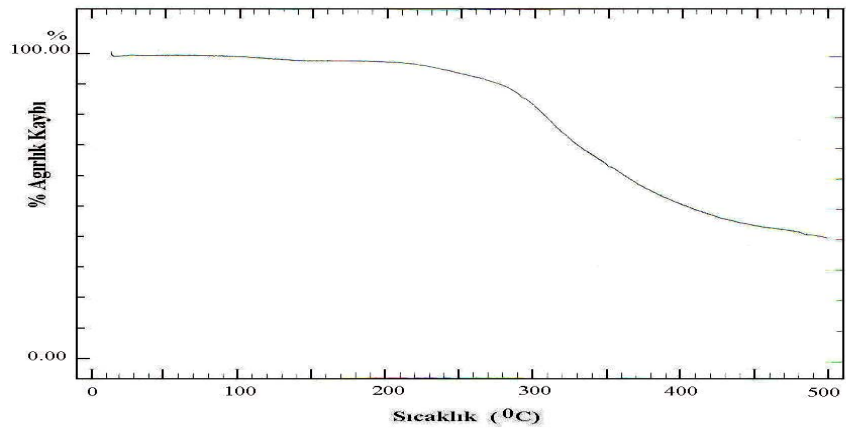
Şekil 3.28. Poli(MABMM 0.43-ko-St)'nin TGA eğrisi.



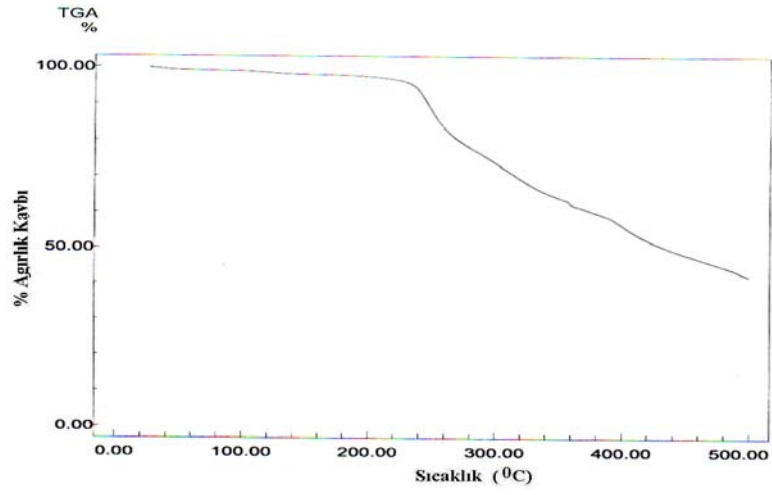
Şekil 3.29. Poli(MABMM 0.61-ko-St)'nin TGA eğrisi.



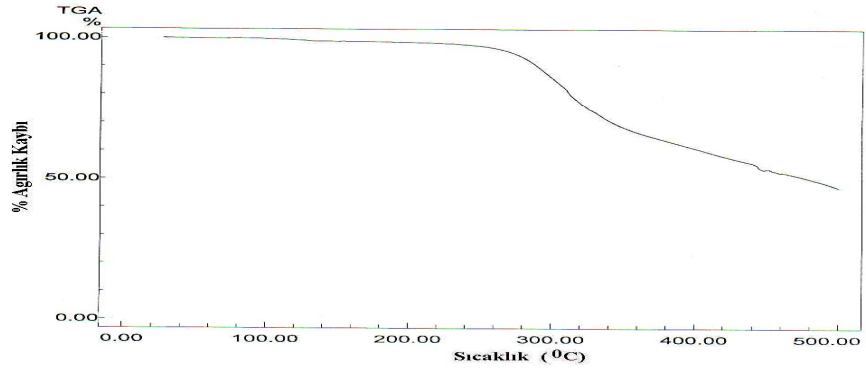
Şekil 3.30. Poli(MABMM 0.82-ko-St)'nin TGA eğrisi.



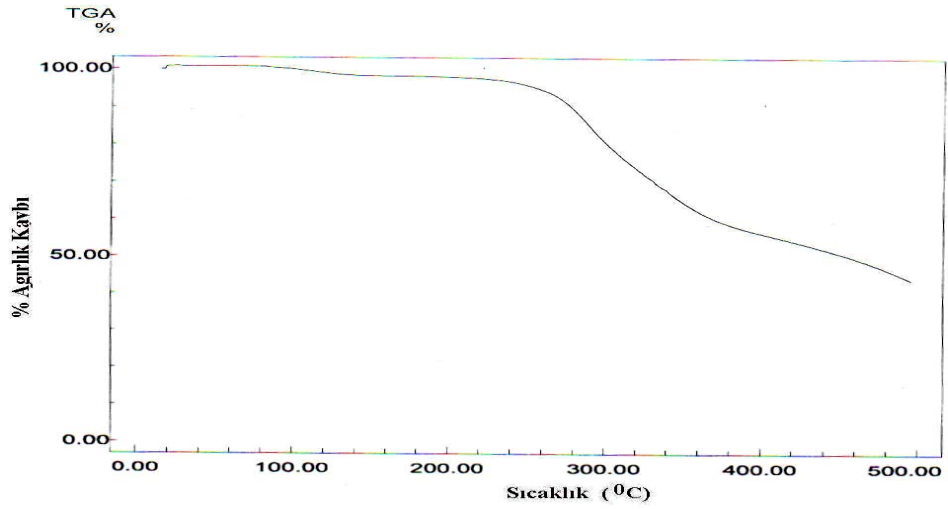
Şekil 3.31. Poli(MABMM 0.92-ko-St)'nin TGA eğrisi.



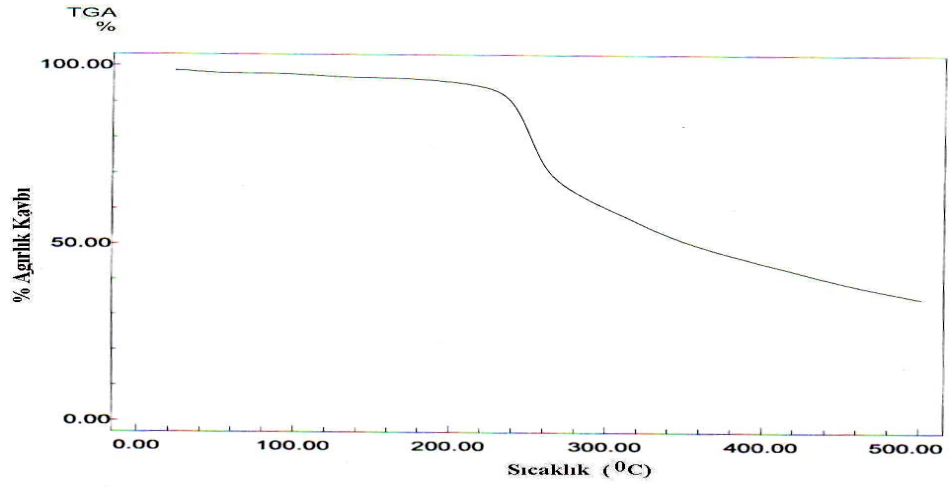
Şekil 3.32. Poli(MABMM 0.20-ko-AN)'nin TGA eğrisi.



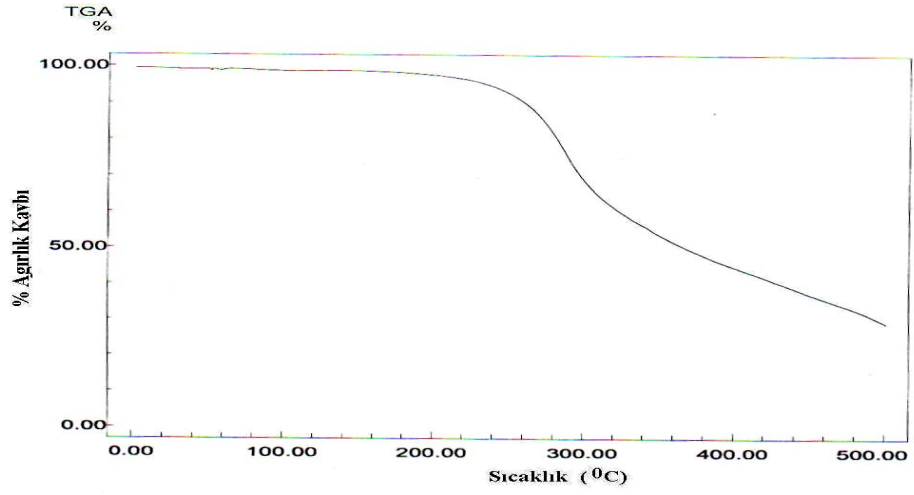
Şekil 3.33. Poli(MABMM 0.30-ko-AN)'nin TGA eğrisi.



Şekil 3.34. Poli(MABMM 0.50-ko-AN)'nin TGA eğrisi.



Şekil 3.35. Poli(MABMM 0.70-ko-AN)'nin TGA eğrisi.



Şekil 3.36. Poli(MABMM 0.80-ko-AN)'nin TGA eğrisi.

Tablo 3.9. Polimerin TGA eğrilerinden hesaplanan sonuçlar.

Polimer	% Ağırlık Kaybına Gelen Sıcaklıklar °C					
	Boz. Baş. Sıc.(°C)	%20	%30	%40	%50	% Artık Madde
Homopolimer	245	300	312	348	408	32
Poli(MABMM 0.43-ko-St)	303	332	347	358	372	14
Poli(MABMM 0.61-ko-St)	298	330	349	363	380	27
Poli(MABMM 0.82-ko-St)	283	318	332	351	363	31
Poli(MABMM 0.92-ko-St)	260	307	328	358	391	38
Poli(MABMM 0.20-ko-AN)	240	270	310	368	421	43
Poli(MABMM 0.30-ko-AN)	273	305	348	417	485	47
Poli(MABMM 0.50-ko-AN)	270	309	340	383	444	42
Poli(MABMM 0.70-ko-AN)	238	258	273	316	366	37
Poli(MABMM 0.80-ko-AN)	220	298	315	343	387	39

3.9. Kopolimerlerin Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

3.9.1. Poli (MABMM – ko –St) için Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

Farklı yüzde oranlarında, düşük dönüşümlerde hazırlanan kopolimerlere ait element analizlerinden hesaplanan sonuçlar Tablo 3.10, Tablo 3.11., Tablo 3.12, ile Şekil 3.36 ve Şekil 3.37’ de verilmiştir.

Tablo 3.10. Poli (MABMM – ko –St)’ nin element analizi sonuçları

Örnek	% C	% H	% O
1	77,40	5,90	16.70
2	75,04	5,46	19.50
3	71,44	4,78	23.78
4	68,53	4,07	27.40
5	68,14	3,16	28.70

Tablo 3.11. MABMM ve St'nin mol fraksiyonları

Kopolimerler	M ₁	M ₂	m ₁	m ₂	%MBAMM	%St
1	0.200	0.800	0.209	0.420	33	67
2	0.300	0.700	0.244	0,329	43	57
3	0.500	0.500	0.297	0.190	61	39
4	0.700	0.300	0.343	0.07	82	18
5	0.800	0.200	0.359	0.03	92	8

M₁ =MABMM'nin başlangıçta alınan mol fraksiyonu,

M₂= St'nin başlangıçta alınan mol fraksiyonu

m₁= MABMM'in mol sayısı,

m₂=St'in mol sayısı

Tablo 3.12. Poli(MABMM –ko- St) sistemlerinin Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross parametreleri

Numune	F=M ₁ /M ₂	f=m ₁ /m ₂	G=F(f-1)/f	H=F ₂ /f	η=G/(α+H)	ε=H/(α+H)
% 33 MABMM	0.250	0.497	-0.253	0.125	-0.473	0.234
% 43 MABMM	0.428	0.741	-0.149	0.247	-0.227	0.376
% 61 MABMM	1.000	1.563	0.360	0.639	0.343	0.609
% 82 MABMM	2.333	4.900	1.856	1.110	1.222	0.731
% 92 MABMM	4.000	11.966	3.665	1.337	2.100	0.766

$$\alpha=(H_{\max} \cdot H_{\min})^{1/2} = 0,0409$$

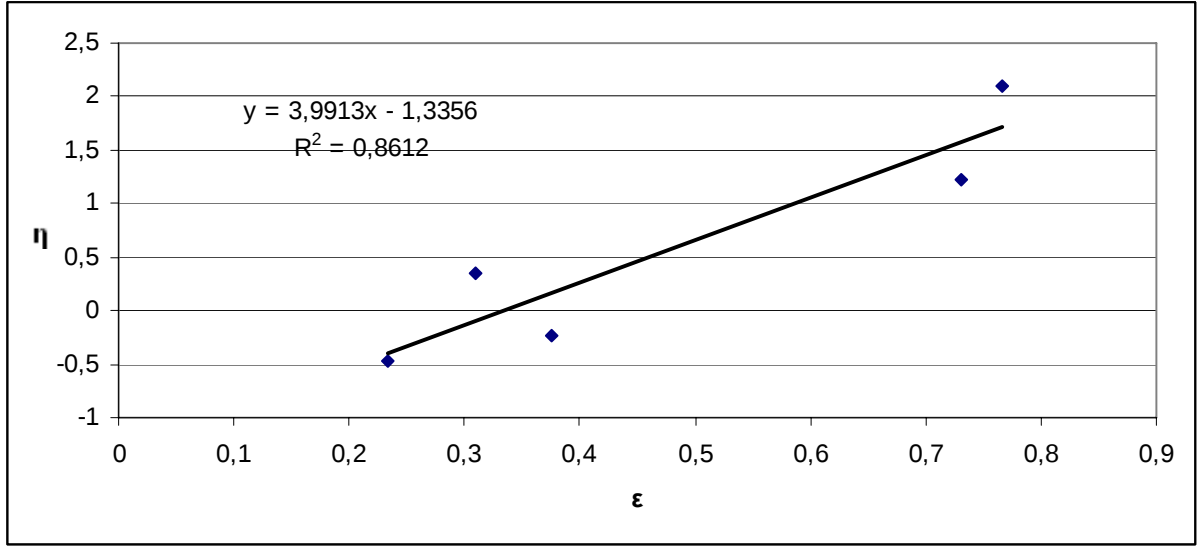
Kelen-Tüdös Yöntemi ile monomer reaktivite oranları bulunurken başlangıç monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanarak K-T parametreleri hesaplanır. Hesaplanan bu parametrelerden η ve ε değerleri ve ξ=0 için de η değeri bulunur. Bu değerler yukarıdaki formülde yerine konarak r₁ ve r₂ değerleri hesaplanır.

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

Kelen-Tüdös parametrelerinden η'ye karşı ε grafiğe geçirildi. (Şekil 3.37) Bu grafik yukarıdaki eşitliğe göre bir doğrudur. Bu grafiğin eğimi r₁ + r₂/α, x ekseninin kestiği nokta -r₂ /α değerini verir. Bu sonuçlardan r₁ ve r₂ değerleri bulundu.

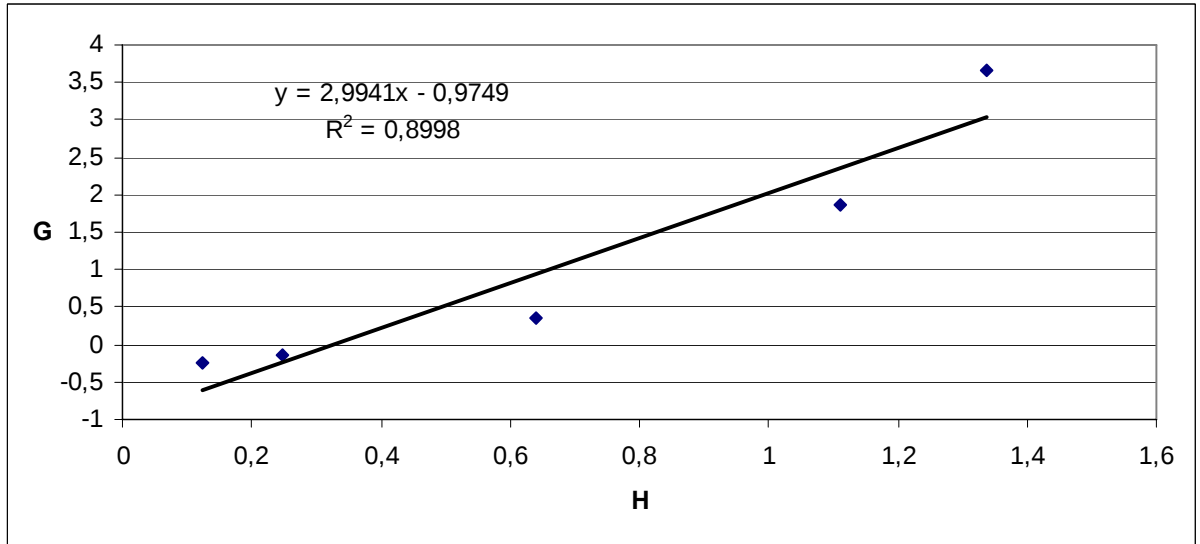
Fineman- Ross parametrelerinden G 'ye karşı H grafiğe geçirildi. (Şekil 3.38) Bu grafik aşağıdaki eşitliğe göre bir doğrudur. Bu grafiğin eğimi r_1 , x ekseninin kestiği nokta $-r_2$ değerini verir. Bu sonuçlardan r_1 ve r_2 değerleri bulundu.

$$G = r_1 H - r_2$$



Şekil 3.37. Poli(MABMM- ko- AN) sistemi için K-T parametreleri hesaplanan $\eta - \varepsilon$ grafiği

Bu grafikten $r_{\text{MBMM}} = 2.656$, $r_{\text{St}} = 0.546$ değerleri bulundu.



Şekil 3.38. Poli(MABMM- ko- St) sistemi için F-R parametrelerinden hesaplanan $G - H$ grafiği

Bu grafikten $r_{\text{MBMM}} = 2.90$, $r_{\text{St}} = 0.90$ değerleri bulundu.

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada 7-metoksi-2-asetil benzofuril metil metakrilat monomeri sentezlendi. Bunun için birinci aşamada 3-metoksi-2-hidroksi benzaldehit (vanilin) monoklor aseton ile etkileştirilip 7-metoksi-2-asetil benzofuran elde edildi.. Daha sonra 7-metoksi-2-asetil benzofuran brom ile etkileştirilerek 7-metoksi-2-brom asetil benzofuran sentezlendi. 7-metoksi-2-brom asetil benzofuran sodyum metakrilat ile etkileştirilerek 7-metoksi-2-asetil benzofuril metil metakrilat monomeri sentezlendi. Sentezlenen monomerin homopolimeri, stiren ve akrilonitril ile farklı %oranlarında kopolimeri serbest radikalik olarak sentezlendi. Homopolimer ve kopolimerlerin yapıları IR, ¹H-ve ¹³C-NMR ile karakterize edildi.

7-metoksi-2-asetil benzofuril metil metakrilat monomerinin IR spektrumunda 1635 cm⁻¹ alifatik C=C gerilme titreşimlerine ait pik ve 1732 cm⁻¹ ve 1700 cm⁻¹ deki pikler sırasıyla ester karbonili ve keton karboniline ait olup monomer oluşumunu gösterir.

¹H-NMR spektrumunda 5.5–6.5 ppm aralığındaki sinyaller =CH₂ ye ait olup monomer için karakteristiktir. Ayrıca 4.00 ppm de görülen sinyal –OCH₃ e aittir.

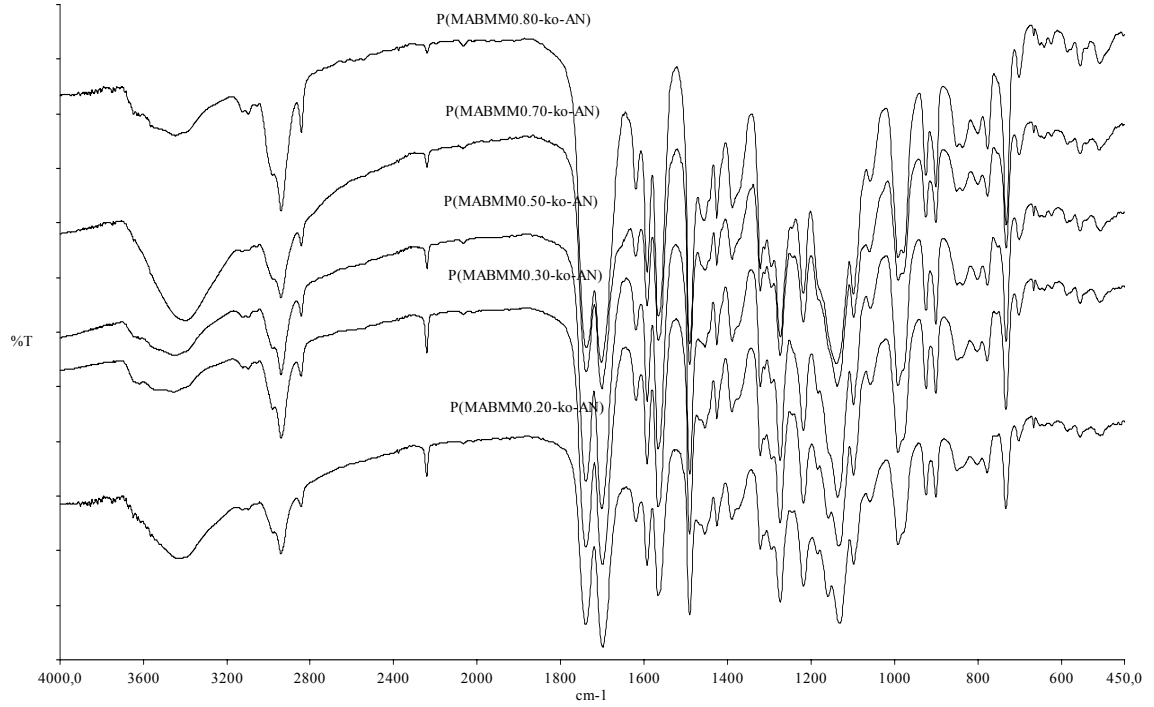
Monomerin ¹³C-NMR spektrumundaki 58 ppm deki sinyal –OCH₃ aittir. 16-127ppm deki sinyal =CH₂, 136–140 ppm'deki (=C[|]—), 168 ppm'deki C=O, 184 ppm'deki –COO ester karbonuna ait olup monomerin oluştuğunu göstermektedir.

7-metoksi-2-asetil benzofuril metil metakrilat monomerinin homopolimerinin yapısı da IR, ¹H-NMR ile karakterize edildi. Poli(MABMM) oluşumuna ait pikler şunlardır.

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
7.50	Aromatik halka protonları
5.53	-CH ₂ O
4.00	-OCH ₃

IR spektrumunda 2939 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. C=C gerilme titreşimine ait 1635 cm⁻¹ deki pikin yok olması diğer taraftan ¹H-NMR spektrumundaki 5.75-6.20 ppm'deki =CH₂ sinyallerine ait piklerin ortadan kalkması homopolimer oluşumunu desteklemektedir.

MABMM'nin stiren ve akrilonitril ile farklı %oranlarında kopolimerleri sentezlendi. IR ve $^1\text{H-NMR}$ ile karakterize edildi. Poli(MABMM-ko-AN)'nin IR spektrumunda 2240 cm^{-1} deki $-\text{CN}$ bandı kopolimer oluşumunu kanıtlamaktadır. Farklı % oranlarında çekilen Poli(MABMM-ko-AN) kopolimerlerinin her birinin IR spektrumları çekildi. IR sonuçlarında 2240 cm^{-1} deki pik şiddeti AN monomerinin % miktarı arttıkça pik şiddetinin arttığı görüldü.



Polimerlerin ısıya karşı dirençlerinin bir ölçüsü olarak termal bozunma sıcaklığı göz önüne alınabilir. Genel olarak polimerin üst kullanım sıcaklığı olarak bozunma sıcaklığı alınır. Homopolimerin TGA'daki bozunma sıcaklığı 245°C olarak ölçüldü.

Poli(MABMM-ko-St) ve Poli(MABMM-ko-AN) kopolimer serilerinde MABMM oranı arttıkça bozunma sıcaklığının düştüğü gözlenmiştir. TGA eğrilerinde % ağırlık kaybı miktarları arttıkça sıcaklıkların arttığı görülmüştür. Kopolimerlerin bozunma sıcaklığı ile homopolimerin bozunma sıcaklıkları arasındaki değişim TGA eğrilerinde gözlenmiştir.

Poli(MABMM), Poli(MABMM-ko-St) ve Poli(MABMM-ko-AN) polimerlerine ait TGA sonuçları Tablo 3.9'da verilmiştir.

	% Ağırlık Kaybına Gelen Sıcaklıklar °C					
Polimer	Boz. Baş. Sıc.(°C)	%20	%30	%40	%50	%Artık Madde
Homopolimer	245	300	312	348	408	32
Poli(MABMM 0.43-ko-St)	303	332	347	358	372	14
Poli(MABMM 0.61-ko-St)	298	330	349	363	380	27
Poli(MABMM 0.82-ko-St)	283	318	332	351	363	31
Poli(MABMM 0.92-ko-St)	260	307	328	358	391	38
Poli(MABMM 0.20-ko-AN)	240	270	310	368	421	43
Poli(MABMM 0.30-ko-AN)	273	305	348	417	485	47
Poli(MABMM 0.50-ko-AN)	270	309	340	383	444	42
Poli(MABMM 0.70-ko-AN)	238	258	273	316	366	37
Poli(MABMM 0.80-ko-AN)	220	298	315	343	387	39

Poli(MABMM-ko-AN) serisinde AN birimleri arttıkça artık yüzdesi artmıştır. AN birimlerinin artması ile birlikte kararlılığın artmasının sebebi polimerin yapısındaki siyanür gruplarının ısının etkisi ile halkalaşarak poliimin yapısına dönüşmesidir [31].

Homopolimer ve kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları 10 °C/dk hızla azot atmosferinde ölçüldü. Homopolimerin camsı geçiş sıcaklığı 141 °C olarak ölçüldü. Kopolimerlerde MABMM birimi arttıkça camsı geçiş sıcaklıklarının arttığı gözlenmiştir. MABMM birimlerinde yan daldaki benzofuran halkası daha az hareketlidir. Bundan dolayı yan dal çevresinde daha az serbest hacim oluştururlar. Bu özellik camsı geçiş sıcaklığının artışı gösterir.

Polimerlerin molekül ağırlıkları küçük molekülden farklıdır. Poli(MABMM-ko-St) farklı % oranlarındaki kopolimerlerin molekül ağırlıkları GPC yöntemi ile hesaplandı. Poli(MABMM0.5-ko-St)'nin GPC ile belirlenen ortalama molekül ağırlığı (M_w):2.1931 E⁴ (M_n):1.3389 E⁴ ve heterojenlik indisi (M_w)/(M_n):1.6379 bulundu. Stiren kopolimerlerindeki heterojenlik indisi 1 ile 2 arasında değişti.

Kelen-Tüdös yöntemleri ile Kelen-Tüdös 2.656; r_{St} =0.546, Fineman- Ross yöntemleri ile r_{MBMM} = 2.90, r_{St} =0.90 değerleri bulundu. Her iki yöntemde de $r_1.r_2$ değerleri 1'den büyük bulunmuştur. Bu kopolimerlerde blok kopolimer eğilimi gözlenmiştir. Yani monomerin kendisini kendine katma eğilimi, stireni katma eğiliminden daha büyüktür. Kelen-Tüdös metoduna göre Poli(MABMM-ko-St) sisteminde

$$r_{MBMM}=k_{11}/k_{12}=2.656 \text{ bulunmuştur.}$$

KAYNAKLAR

- [1]. Kurbanova, R., 1996, Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya.
- [2]. Pişkin,E., 1987, Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitab Evi, İstanbul
- [3]. Saçak,M., 2005, Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi, Ankara
- [4]. Karaçorlu, Z., 2006 Fırat Ü. Fen Bilimleri Enst. Y.Lisans Tezi, Elazığ.
- [5]. Fukuda, T.,Goto, A., 1997, Gel Permeation Chromatographic Determination of Activation Rate Constant in Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization. 2.Analysis if Evolution of Polidispersities, Macromol. Rapid. Comm. 18 (8), 683-688.
- [6]. Altgelt, K.H., Segal, L.E., 1971 , Gel Permeation Chromatography, Marcel Dekker, NewYork.
- [7]. Tung, L.H.,1977,Fractionation of Synthetic Polymers, Marcel Dekker,New York
- [8]. Ho B.C., Lee Y.D., and Chin W.K., J. Poly Part A: Poym. Chem., 1992, 30, 2389.
- [9]. Kumar, H., Et All., 2006, Polymer Degradation And Stability 90:1097-1104.
- [10]. Regioselactive Cationic Ring-Opening Polymerization Of 4-Methylene-2-Styryl-1,3-Dioxalane, Park, J., Journal Of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, Vol 32, 983-985(1994).
- [11]. Oguch, K., Sanu, K. And Ogata N., Polymer Engineering And Science April 1990, Vol 30, No 8.
- [12]. Mori, H., Hirao, A. And Nakahama, S. Macromolecular 1994, 27, (35-39).
- [13]. Keay, B.A. In Comprehensive Heterocyclic Chemistry II, Vol. 2.; Katritzky, A.R.; Rees, C.W. And Scriven, E.E.V., Eds.; Pergamon Pres, Oxford, 1996, 395.
- [14]. Schneiders, G.E.; Stevenson, R.J. Org. Chem. 1979, 44, 4710.
- [15]. Yang, Z. Et All Tetrahedron Lett. 1991, 32, 2061.
- [16]. Murae, T., Tanahashi, Y., Takahashi, T. Tetrahedron 1968, 24, 2177.
- [17]. Kamthong, B., Robertson, A.J. Chem Soc. 1939, 925.
- [18]. Emenson, O.H, Bickoff, E.M.J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 4381.
- [19]. De Graw, J., Bonner, W.A.J. Org. Chem. 1962, 27, 3917.
- [20]. **A)** Sargent, M.V., Dean, F.M. In Comprehensive Heterocyclic Chemistry; Katrizky, A.R., C.W., Eds.; Pergamon: Oxford, 1984; Vol. 4, P 643; **B)** Sargent, M.V., Stransky, P.O. Dibenzofurans, In Advances in Heterocyclic Chemistry; Katrizky, A.R., Ed.; Academic: London, 1984; Vol. Pp 2-81.
- [21]. **A)** Friedrich-Fiechtl, J., Spitteller, G. Tetrahedron 1975, 31, 479; **B)** Novak, J, Saleminck, C.A. Tetrahedron 1983, 24, 101-102.

- [22]. El Solhy, M.A., Slatkin, D.J., Knapp, J.E., Doorenbos, N.J, Quimby, M.W., Schiff, P.L., Jr. Tetrahedron 1977, 33, 1711–1715.
- [23]. Black, D.St.C., Craig, D.C., Kumar, N. And Rezaie, R. Tetrahedron 1999, 55: 4803.
- [24]. Pourabas, B. And Banihashemi, A. Polymer Internal, 2002, 51: 1086.
- [25]. Banihashemi, A. and Abdolmaleki, A., European Polym. J. 2004, 40:1629.
- [26]. Banihashemi, A. and Toiserkani, H., European Polym. J. 2004, 40:2783.
- [27]. XX. Ulusal kimya kongresi, Erciyes Üniversitesi, 2006, FKP–17 ve FKP–50.
- [28]. Şenkal, B.F., İltar, Z., Coşkun, M.F, Demirelli, K., Çakmak, İ., Macromolecules an indian journal, 2007, Vol. 3, Issue 3.
- [29]. XXI. Ulusal kimya kongresi, İnönü Üniversitesi, 2007
- [30]. Banihashemi, A., Abdolmaleki, A., European Polym.J. 2004, 40:1629-1635.
- [31]. Xue, J.T., Michael, A., Polym. Deg. And Stability, 1997, 58, 193–2002.

ÖZGEÇMİŞ

ADNAN SOLMAZ

Fırat Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü
ELAZIĞ

Tel: (424) 2370000
e-posta:
adnansolmaz23@hotmail.com

Kişisel Bilgiler:

Doğum Tarihi : 01.11.1978
Doğum Yeri : Elazığ
Uyruğu : T.C.
Medeni Hali : Bekar

Eğitim:

İlköğretim:

1984-1992 Baskil Yatılı İlköğretim Bölge Okulu

Lise:

1992-1996 Malatya Akçadağ Anadolu Öğretmen Lisesi

Lisans:

1997-2001 Balıkesir Üniversitesi, Necatibey Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği
Bölümü, Balıkesir.