

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ASETİL BENZOFURAN METAKRİLAT, HOMO VE
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Zehra KARAÇORLU

Tez Yöneticisi:
Yrd. Doç. Dr. Zülfiye İLTER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2006

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
YÖNETİM BİRİMİ (FÜBAP)
FÜBAP-Proje No :1103

Zehra KARAÇORLU

Tez Yöneticisi:
Yrd. Doç. Dr. Zülfiye İLTER

F.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (FÜBAP)
tarafından desteklenmiştir (FÜBAP-Proje No 1103)

ELAĞIĞ, 2006

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. Turgay SEÇKİN' e, Prof. Dr. Mehmet COŞKUN' a, Doç Dr. Kadir DEMİRELLİ' ye ve Doç. Dr. Filiz ŞENKAL' e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımda, FÜBAP-1103 nolu proje kapsamında finansal destek sağlayan FÜBAP'a, GPC ölçümler için Arş.Görv. M.Fatih COŞKUN'a, ve yardımlarından dolayı Arş.Görv. Adnan KURT'a , Süleyman KÖYTEPE' ye ve Akın MUMCU' ya teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca sabır ve her türlü desteklerinden dolayı annem Şadiye KARAÇORLU ve babam Mehmet KARAÇORLU ile eşim Akın ERGEN' e sonsuz teşekkürler.

Zehra KARAÇORLU ERGEN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	IX
ŞEMALAR LİSTESİ	XI
SİMGELER LİSTESİ	XII
ÖZET	XIII
ABSTRACT	XIV
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması	1
1.2. Polimerizasyon Prosesleri	2
1.2.1. Çözelti Polimerizasyonu	2
1.2.2. Yığın (Kütle veya Blok) Polimerizasyonu	2
1.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu	3
1.2.4. Emülsiyon Polimerizasyonu	3
1.3. Polimerizasyon Reaksiyonları	4
1.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	4
1.3.2. Katılma Polimerizasyonu	5
1.3.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu	5
1.3.2.1.1. Başlama Basamağı	5
1.3.2.1.1.1. Başlatıcılar	6
1.3.2.1.1.2. Başlatıcının Etkinliği	7
1.3.2.1.2. Gelişme Basamağı	7
1.3.2.1.3. Sonlanma Basamağı	7
1.3.2.2. İyonik Polimerizasyon	8
1.3.2.2.1. Katyonik Polimerizasyon	8
1.3.2.2.2. Anyonik Polimerizasyon	9
1.4. Radikalik Polimerizasyondan Elde Edilen Belirli Sonuçlar	10
1.5. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu	10
1.5.1 ATRP'nin Temeli	10
1.6 . Kopolimerizasyon	11
1.7. Kopolimerlerde Reaktiflik Oranlarının Bulunması	12
1.7.1 Kelen-Tüdös Yöntemi ile Reaktivite Oranlarının Bulunması	12
1.7.2 Finemann-Ross (F-R) Yöntemi	13

1.8 Gaz Kütle Birleşik Sistemi	13
1.8.1 Kütle Spektrometresi	13
1.9. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Gel Permeation Chromatography, GPC)	14
1.10. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	16
1.10.1. Isısal Geçişler	16
1.10.1.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	16
1.10.1.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	17
1.10.1.3. Termogravimetrik Metod (TG)	17
1.11. Polimerlerin Degradasyonu	17
1.12. Metakrilat ve Benzofuran Yapısı İçeren Polimerlerle Yapılan Çalışmalar	18
2. MATERYAL VE METOT	20
2.1 Kullanılan Cihazlar	20
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	20
2.3. Asetil-Benzofuran-Metakrilat Sentezi	21
2.3.1. Asetil-Benzofuran Sentezi	21
2.3.2. 2-Bromo-Asetil-Benzofuran Sentezi	21
2.3.3. 2-Asetil-Benzofuran-Metakrilat Sentezi:	22
2.4. Asetil-Benzofuran-Metakrilat Homopolimerinin Sentezi:	22
2.5. ABM Monomerinin Kopolimerlerinin Sentezi	23
2.5.1. ABM Monomeri ile Stiren Kopolimerinin Sentezlenmesi	23
2.5.2. ABM Monemri ile Akrilonitril Kopolimerinin Sentezlenmesi	24
3. SONUÇLAR	25
3.1. 2- Asetil-Benzofuran’ının Karakterizasyonu	25
3.2. 2-Bromoasetil-Benzofuran’ nın Karakterizasyonu	26
3.3. 2- Asetil-benzofuran-metakrilat Monomerinin Karakterizasyonu	26
3.4. Polimerlerin Karakterizasyonu	28
3.4.1. Poli(ABM)’ nin Karakterizasyonu	28
3.5. Kopolimerlerin Karakterizasyonu	29
3.6. Polimerlerin GPC Değerlendirilmesi	32
3.7. Kopolimerlerin Reaktivite Oranlarının Hesaplanması	33
3.7.1. Poli (ABM – ko –St)’ nin Reaktiflik Oranlarının Hesaplanması	33
3.7.2. Poli (ABM – ko – AN)’ nin Reaktiflik Oranlarının Hesaplanması	35
3.8. Polimerlerin Termal Analizleri	37
3.8.1. Polimerlerin TGA Ölçümleri	37
3.8.2. Polimerlerin DSC Eğrileri	42

3.9. Poli(ABM) ve Pli (ABM-co St)’nin Farklı Isıtma Hızında Çekilmiş	46
DTA ve TGA ‘ ları ve Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması	
3.9.1. Polimerlerin Farklı Isıtma Hızlarındaki DTA ve TGA Eğrileri	46
3.9.2. Poli(ABM) ve Poli(ABM0,64-co-St)’ nin Ea ‘ larının hesaplanması	49
3.9.2.1. Aktivaston Enerjisi Hesaplamalarındaki Veriler	55
4. TARTIŞMA	60
5. KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	65

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa NO</u>
Şekil 1.1. GPC Kromatografisinin sistematik gösterimi	14
Şekil 1.2. GPC Kromatogramı	15
Şekil 3.1. 2-Asetil-benzofuran bileşiğinin ¹ H- NMR spektrumu	25
Şekil 3.2. 2-Bromo-asetil-benzofuran bileşiğinin ¹ H- NMR spektrumu	26
Şekil 3.3. 2- Asetil-benzofuran-metakrilat' ¹ H- NMR spektrumu	26
Şekil 3.4. 2- Asetil-benzofuran-metakrilat'ın FT-IR spektrumu	27
Şekil 3.5. Poli(ABM)' nin ¹ H- NMR spektrumu	28
Şekil 3.6. Poli(ABM)' nin FT-IR spektrumu	29
Şekil 3.7. Poli(ABM _{0,64} -ko-St)'nin NMR spektrumu	30
Şekil 3.8. Poli(ABM _{0,64} -ko-St)' nin FT-IR spektrumu	30
Şekil 3.9. Poli(0,84 ABM-ko-AN)'in NMR spektrumu	31
Şekil 3.10. Poli(ABM)'nin GPC eğrisi	32
Şekil 3.11. Poli(ABM-ko-AN)' nin GPC eğrisi	32
Şekil 3.12. Poli(ABM- ko- St) sistemi için K-T parametreleri hesaplanan $\eta - \epsilon$ grafiği	34
Şekil 3.13. Poli(ABM- ko- AN) sistemi için K-T parametreleri hesaplanan $\eta - \epsilon$ grafiği	36
Şekil 3.14. Poli(ABM _{0,41} -ko-St)' nin TGA eğrisi	37
Şekil 3.15. Poli(ABM _{0,71} -ko-St)' nin TGA eğrisi	38
Şekil 3.16. Poli(ABM _{0,84} -ko-AN)' nin TGA eğrisi	38
Şekil 3.17. Poli(ABM _{0,94} -ko-AN)' nin TGA eğrisi	39
Şekil 3.18. Poli(ABM _{0,16} -ko-St)' nin TGA eğrisi	39
Şekil 3.19. Poli(ABM _{0,47} -ko-St)' nin TGA eğrisi	40
Şekil 3.20. Poli(ABM _{0,64} -ko-St)' nin TGA eğrisi	40
Şekil 3.21. Poli(ABM _{0,87} -ko-St)' nin TGA eğrisi	41
Şekil 3.22. Poli(ABM _{0,84} -ko-AN)'nin DSC eğrisi	42
Şekil 3.23. Poli(ABM _{0,71} -ko-AN)'nin DSC eğrisi	42
Şekil 3.24. Poli(ABM _{0,41} -ko-AN)'nin DSC eğrisi	43
Şekil 3.25. Poli(ABM _{0,16} -ko-St)'nin DSC eğrisi	43
Şekil 3.26. Poli(ABM _{0,47} -ko-St)'nin DSC eğrisi	44
Şekil 3.27. Poli(ABM _{0,64} -ko-St)'nin DSC eğrisi	44
Şekil 3.28. Poli(ABM-ko-St) sisteminde ABM bileşiminin bir fonksiyonu olarak Tg değişimini gösteren grafik.	45
Şekil 3.29. Poli(ABM _{0,64} -ko-St)' nin farklı ısıtma hızlarındaki DTA grafiği	46

Şekil 3.30. Poli(ABM)' nin farklı ısıtma hızlarındaki TGA grafiği	46
Şekil 3.31. Poli(ABM0,64-ko-St)' nin farklı ısıtma hızlarındaki TGA grafiği	47
Şekil 3.32. Isıtma hızının bir fonksiyonu olarak Poli(ABM) %30 Küt. Kay. Grf	48
Şekil 3.33. Isıtma hızının bir fonksiyonu olarak Poli(ABM0,64-ko-St)'nin %50 Küt.l.Kay. grafiği	49
Şekil 3.34. Poli(ABM)' nin 5 °C/dak ısıtma hızındaki Arrhenius Grafiği	50
Şekil 3.35. Poli(ABM)' nin 10 °C/dak ısıtma hızındaki Arrhenius Grafiği	50
Şekil 3.36. Poli(ABM)' nin 15 °C/dak ısıtma hızındaki Arrhenius Grafiği	51
Şekil 3.37. Poli(ABM)' nin 25 °C/dak ısıtma hızındaki Arrhenius Grafiği	51
Şekil 3.38. Homopolimerin ısıtma hızının bir fonksiyonu olarak aktivasyon enerjisinin değişim grafiği	52
Şekil 3.39. Poli(ABM0,64-ko-St)' nin 5 °C /dak ısıtma hızındaki Arrh. grf	53
Şekil 3.40. Poli(ABM0,64-ko-St)' nin 10 °C/dak ısıtma hızındaki Arrhenius grf.	53
Şekil 3.41. Poli(ABM0,64-ko-St)' nin 15 °C/dak ısıtma hızındaki Arrhenius grf.	54
Şekil 3.42. Poli(ABM0,64-ko-St)' nin 25 °C/ dak ısıtma hızındaki Arrhenius grf.	54
Şekil 3.43. Poli(ABM0,64-ko-St)' nin ısıtma hızının bir fonksiyonu olarak aktivasyon enerjisinin değişim grafiği	55

TABLÖLER LİSTESİ**Sayfa No**

Tablo 3.1. 2-ABM bileşiğinin ¹ H NMR sonuçları	25
Tablo 3.2. 2-bromo-asetil-benzofuran bileşiğinin ¹ H NMR sonuçları	26
Tablo 3.3. ABM 'nin ¹ H NMR sonuçları	27
Tablo 3.4. 2- Asetil-benzofuran-metakrilat'ın FT-IR sonuçları	27
Tablo 3.5. Poli(ABM)' nin ¹ H NMR sonuçları (ppm) CDCl ₃	28
Tablo 3.6. Poli(ABM)' nin FT-IR sonuçları	29
Tablo 3.7. Poli(ABM _{0,64} -ko-St)' in ¹ H NMR sonuçları	30
Tablo 3.8. Poli(ABM _{0,64} -ko-St)' nin FT-IR sonuçları	31
Tablo 3.9. Poli(ABM _{0,84} -ko-AN)' in ¹ H NMR sonuçları	31
Tablo 3.10. Polimerlerin GPC değerlendirmesi	32
Tablo 3.11. Poli (ABM-ko-St)' nin element analizi sonuçları	33
Tablo 3.12. ABM ve St'nin mol fraksiyonları	33
Tablo 3.13. Poli(ABM-ko-St) Sistemlerinin Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross Parametreleri	34
Tablo 3.14. Poli(ABM- ko- St) İçin monomer reaktivlik oranları	35
Tablo 3.15. Poli (ABM-ko-AN)' nin element analizi sonuçlar	35
Tablo 3.16. ABM ve AN'in mol fraksiyonları	35
Tablo 3.17. Poli(ABM-ko-AN) sistemlerinin Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross parametreleri	36
Tablo 3.18. Poli(ABM- ko- AN İçin monomer reaktivlik oranları	37
Tablo 3.19. Polimerlerin TGA eğrisinden hesaplanan sonuçlar	41
Tablo 3.20. Homopolimer ve kopolimerlerin Tg değerleri	45
Tablo 3.21. Poli(ABM)' nin farklı ısıtma hızlarındaki bozunma verileri	47
Tablo 3.22. Poli(ABM)' nin ısıtma hızına karşılık gelen % 30 kütle kaybı değerleri	48
Tablo 3.23. Poli(ABM _{0,64} -ko-St)) farklı ısıtma hızlarındaki bozunma verileri	48
Tablo 3.24. Poli(ABM _{0,64} -ko-St)) farklı ısıtma hızlarındaki bozunma verileri	49
Tablo 3.25. Homopolimerin ısıtma hızlarına karşılık gelen E _a değerleri	52
Tablo 3.26. Poli (ABM _{0,64} -ko-St)' nin ısıtma hızlarına karşılık gelen E _a değerleri	55
Tablo 3.27. Poli(ABM)' nin 10 °C/dak ısıtma hızındaki verileri	55
Tablo 4.1. Poli(ABM)' nin ¹ H NMR sonuçları	60
Tablo 4.2. Polimerlerin TGA eğrisinden hesaplanan sonuçlar	61

Tablo 4.3. Homopolimerin ısıtma hızlarına karşılık gelen Ea değerleri	62
Tablo 4.4. Poli (ABM _{0,64} -ko -St)' nin ısıtma hızlarına karşılık gelen Ea değerleri	62
Tablo 4.5. Poli(ABM- ko- St) için monomer reaktiflik oranları	62

ŞEMALAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şema 2.1. 2-Asetil-benzofuran sentezi	21
Şema 2.2. 2-Bromo-asetilbenzofuran sentezi	21
Şema 2.3. 2- Asetil-benzofuran-metakrilat sentezi	22
Şema 2.4. Poli(ABM) sentezi	22
Şema 2.5. Poli(ABM- ko- St) sentezi	23
Şema 2.6. Poli (ABM- ko- AN) sentezi	24

SİMGELER LİSTESİ

<u>Simge</u>	<u>Birim</u>
Mn : Sayıca ortalama molekül ağırlığı	(g/mol)
Mw : Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı	(g/mol)
Mv : Viskozite ortalama molekül ağırlığı	(g/mol)
Tg : Camı geçiş sıcaklığı	(°C)
Ea : Aktivasyon enerjisi	(J/mol)
w : Kütle	(g)
t : Zaman	(s)
Mw/Mn: Heterojenlik indisi	

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ASETİL BENZOFURAN METAKRİLAT, HOMO VE KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Zehra KARAÇORLU

**Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
2006, Sayfa: 79**

Bu çalışmada, önce 2-Asetil Benzofuran Metakrilat(ABM) sentezlendi. Sentezlenen 2-Asetil Benzofuran Metakrilat(ABM) serbest radikalik yoldan polimerleştirildi. Daha sonra Akrilonitril(AN) ve Stiren(St) ile aynı metodla kopolimerleri elde edildi. Poli(ABM), Poli(ABM-ko-AN) ve Poil(ABM-ko-St) polimerleri IR, ¹H-NMR ve element analiz teknikleri ile karakterize edildi.

Homopolimer ve kopolimerlerin camısı geçiş sıcaklıkları sırasıyla DSC ile ölçüldü. Kopolimerdeki monomer reaktivite oranları Kelen Tüdös metoduyla tayin edildi. Mw/Mn ve ortalama molekül ağırlıkları Gel Permeation Chromatography(GPC) ile belirlendi. Homopolimer ve kopolimerlerin termal davranışları ve bozunmaya ait aktivasyon enerjisi(Ea), TGA ile hesaplandı .

Anahtar Kelimeler: 2-Asetil Benzofuran Metakrilat, Termal analiz, Reaktivite Oranları

ABSTRACT
MASTER THESIS

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ACETYL-BENZOFURAN-
METHACRYLATE HOMO AND COPOLYMERS**

Zehra KARAÇORLU

Firat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences,
Department of Chemistry

2006, Page: 79

In this work, first 2-Asetil Benzofuran Methacrylate(ABM) was synthesized. 2-Asetil Benzofuran Methacrylate(ABM) was polymerized by the free radicalic polymerization method. Then, it was prepared by the same method mentioned above with acrylonitrile(AN) and styrene(St) of ABM . The structures of Poly(ABM), Poly(ABM-co-AN) and Poly(ABM-co-St) were characterized by IR, ¹H-NMR and Elemental Analysis Techniques.

The glass transition temperature and decomposition temperature of homopolymers and copolymers were measured by DSC and TGA. The monomer reactivity ratios of copolymerization were calculated by the Kelen-Tudos methods. Mw/Mn and average molecular weight of the polymers were determined using Gel Permeation Chromatography(GPC). Thermal behavior of homo and copolymers were measured by TGA and activation energies of thermal decomposition were calculated.

Keywords: 2-Asetil Benzofuran Methacrylate, Thermal Analysis, Reactivity Ratios

1.GİRİŞ

Polimer kimyası kimya biliminin en gelişmiş alanlarından biridir.Bitki hücrelerinde bulunan ve doğal bir polimerik madde olan selüloz keşfinden dünyanın uzaydan yönetilmesine izin veren elektronik sistemlerin yapısına kadar uzanan çok geniş ve çok yönlü bir bilim dalıdır. Günümüzde, plastik sanayi, ilaç sanayisi, iletişim teknolojileri, uzay teknolojisi gibi alanlarda önemli gelişmelerin elde edilmesine olanak sağlamıştır.

Polimer kimyasındaki ilk çalışmalar 19.yy.' ın ortalarına rastlar. 1839 yılında Goodyear firması kauçuğu kükürtle vulkanize ederek eboniti elde etmiş ve patentini almıştır. 1846 yılında Schönbein nitroselülozu, 1862 yılında Cross rayonu, 1865 yılında Schutzenberger selüloz asetatı bulmuşlardır. 1907 yılında Belçikalı Baeckelend fenol formaldehitten % 100 sentetik olan bakaliti elde etmiştir. Ancak bu yıllarda polimer kavramı henüz ortaya atılmamıştı. 1926 yılında Alman kimyacı H. Staudinger selüloz ve proteinlerin birer makromolekül olduğunu ispatlamış , 1929'da polistireni elde etmiştir [1].

Polimerler, monomer denenen maddelerin uygun şartlarda birbirleriyle reaksiyonu sonucu oluşurlar. Bir polimer, küçük birimlerin binlerce kez tekrarlanmasından oluşur. Polimerlerde tekrar eden bu birimlere “mer”, “segment” gibi isimler verilir.Polimer molekülünde yer alan mer sayısı en az iki, en çok da sonsuz olabilir. Genellikle bu sayı 10^2 - 10^6 civarındadır.

Aynı monomer birimlerinin birbirlerine bağlanmasıyla oluşan polimerlere homopolimer denir. İki veya daha çok monomerden meydana gelmiş olan yani yinelenen birimi birden fazla olan polimerlere kopolimer denir.

1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür.

1. Molekül ağırlığına göre (oligomer, makromolekül)
2. Doğada bulunup bulunmamasına ve sentez biçimine göre (doğal - yapay)
3. Organik ve inorganik olmalarına göre (organik - inorganik polimerler)
4. Sentezleme tepkimesine göre (basamaklı - zincir)
5. Zincir kimyasal ve fiziksel yapısına göre (lineer, dallanmış, çapraz bağlı, kristal-amorf polimerler)
6. Isıya karşı gösterdiği davranışa göre (termoplastik - termosetting)
7. Zincir yapısına göre (homopolimer - kopolimer)

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 ısı ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılarak sıcaklık yükselmesi önlenmiş olur. Kullanılan çözücü polimerik 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 imkansız 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.

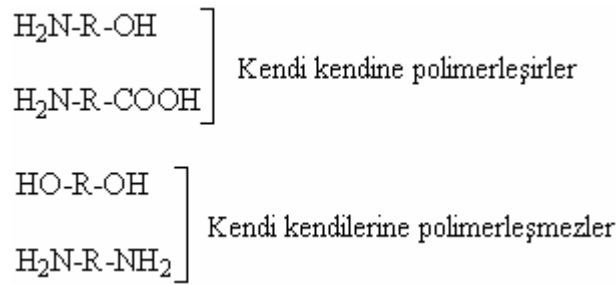
a) Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

b) iyonik (Anyonik ve Katyonik) Katılma Polimerizasyonu

1.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

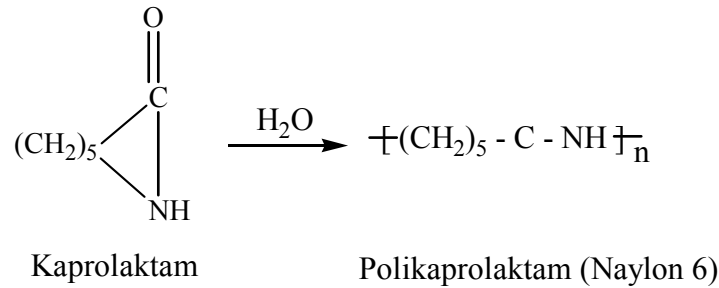
İki büyük molekül bağlanırken aradan küçük bir polar bir molekül ayrılıyorsa reaksiyon kondenzasyon polimerizasyonudur.

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



Kondenzasyon 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 molekül 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 molekül 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 Radikal Polimerizasyonu

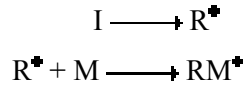
Serbest radikal ya da radikal, bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron ihtiva eden atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetten dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, 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 (İnitiation) Basamağı
2. Gelişme (Propagation) Basamağı
3. Sonlanma (Depropagation = Termination) Basamağı

1.3.2.1.1. Başlama Basamağı

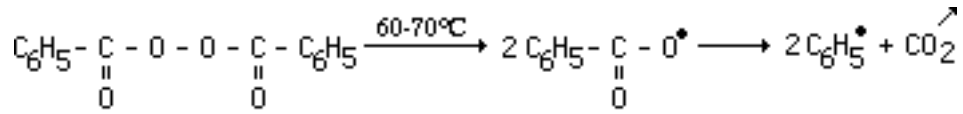
Radikal başlatıcı, bir monomerle reaksiyona girerek bir aktif merkez oluşturur ve bu merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlar. Böyle radikaller; termal, fotokimyasal yolla radikal üretilebildiği gibi, monomer ile birleşebilecek özellikte radikaller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



1.3.2.1.1.1. Başlatıcılar

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

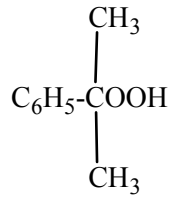
a) Benzoil peroksit : Benzoil peroksit 60°C'de ısıtılınca iki radikal verir.



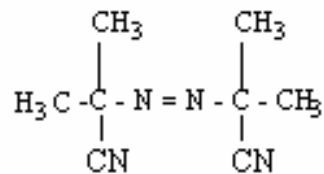
Benzoil peroksit

b) Di tersiyer bütıl peroksit peroksit : $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$

c) Kümen hidroperoksit



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



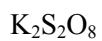
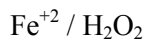
e) Tetrafenil süksinonitril

f) p-Brombenzen diazohidroksit

g) N-Nitrosoakrilanilit

h) Trifenilmetil azobenzen

Sulu ortamdaki radikal başlatıcılar da vardır. Mesela;



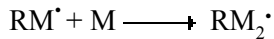
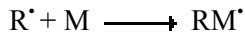
1.3.2.1.1.2. Başlatıcının Etkinliği

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.

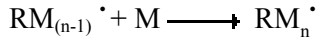
Başlatıcıların parçalanma yüzdesi çözücünün cinsine ve ortamdaki aktif merkezler tarafından parçalanarak zarara uğratılmasına bağlıdır.

1.3.2.1.2. 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.



.....



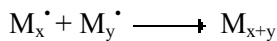
Büyüyen bir aktif zincirin ortalama ömrü çok kısadır.

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

1.3.2.1.3. 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.



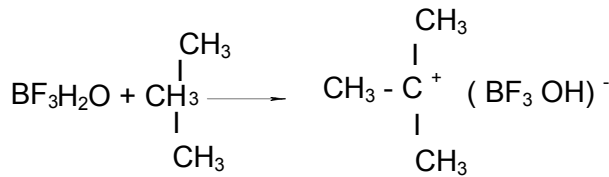
3. Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle,
4. Zincir transfer reaksiyonlarıyla.
 - a) Monomere transfer
 - b) Polimer zincirine transfer
 - c) Başlatıcıya transfer
 - d) Çözücüye transfer
5. Safsızlıklarla durma

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.

1.3.2.2.1. Katyonik polimerizasyon

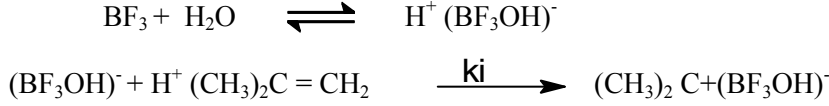
Bu tür iyonik polimerizasyonda büyüyen merkez katyonik karakterdir. Yapısında çift bağa elektron veren fonksiyonlu gruba sahip monomerler bu tür polimerizasyona uğrarlar. Katyonik polimerik merkez monomer moleküllerini katarak polimerlerin oluşmasını sağlar. İyonik polimerizasyonda çok çeşitli katalizörler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



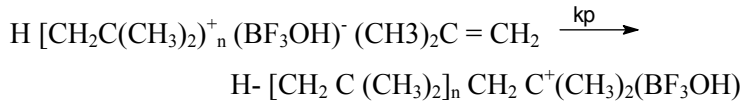
Katalizör İzobütilen

Karbonyum iyonu

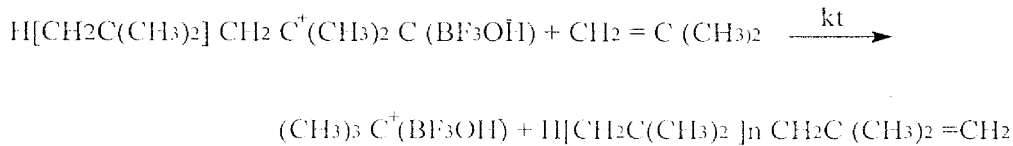
Katyonik polimerizasyon reaksiyonu serbest radikalik polimerizasyonunda olduğu gibi başlama, büyüme, transfer ve sonlanma olmak üzere üç kısımda incelenebilir. İzobütilenin, BF_3 ile başlama reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Büyüme reaksiyonu:



Transfer sonlanma reaksiyonu;



1.3.2.2.2. 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, KNH_2 ve metal alkolat gibi başaltıcılar kullanılır. Genellikle anyonik polimerizasyonda sonlanma reaksiyonu bulunmaz. Polimerleşme monomerin tamamı tükeninceye kadar sürer. Çözültiden 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 çözültüler için de hazırlanabilir. Bu tür polimerizasyonlarda sonlanma reaksiyonunun bulunmadığı çeşitli yollarla anlaşılabilir. Büyüyen karbanyonların çoğu renklidir. Sasızlıkların büyük bir titizlikle giderildiği bir sistemde, karbanyonların gözlenen rengi %100 dönüşümde bile değişmeden kalmaktadır. Bundan başka, ilk önce kullanılan monomerin bütünü harcandıktan (%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 [2].

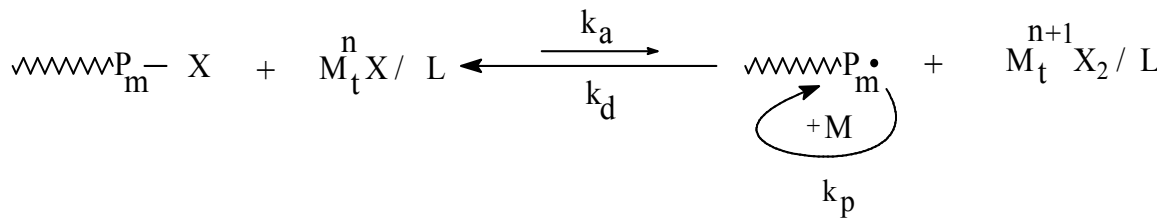
1.4. Radikalik Polimerizasyondan Elde Edilen Belirli Sonuçlar

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 artırır, fakat ortalama molekül ağırlığını azaltır.

1.5. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu

Bileşimi, yapısı ve fonksiyonallitesi iyi tanımlanmış polimerlerin sentezi, polimer kimyasında oldukça ilgi görmüştür. Bunun için kontrollü - yaşayan radikal polimerizasyon (CRP) metotlarının gelişimi polimer kimyasında uzun zamanlardan beri amaç edinilmiştir. Kontrollü veya canlı radikal polimerizasyon teknikleri, zincir sonlanma ve zincir transfer reaksiyonları gibi yan reaksiyonların meydana gelmediği polimerizasyon proseslerinde kullanılmaktadır. Bu polimerizasyon metotları, Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), Tersinir İlave Kırılma Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyon metotlarıdır.

1.5.1 ATRP'nin Temeli



Atom transfer radikal polimerizasyon mekanizmasında(Şema 1), başlatıcı olarak kullanılan alkil halojenürdeki R-X bağının homolitik kopması sonucunda oluşan X[•] halojen atomu, kompleksteki geçiş metale transfer edilerek geçiş metalin bir elektronluk oksidasyonu sağlanır. Transfer sonucunda geriye kalan R[•] radikaline bir monomer birimi bağlanarak RM[•] şeklinde yeni bir radikal oluşturur. Bu radikale diğer bir monomer birimi bağlanmadan, kompleksteki geçiş metali indirgenerek X[•] halojen atomunun RM[•] radikaline geri transferi sağlanır. Bu aradaki hız basamağı k_{deact}'dur. Her bir monomerin katılımı bu mekanizmaya göre

ilerler. Böylelikle ortamdaki bütün monomer birimleri tükeninceye kadar polimerizasyon kontrollü bir şekilde devam eder.

Homojen sistemlerde, ATRP'nin hızı monomer ve başlatıcı bağlamında birinci mertebede olduğu gösterilmiştir[3,4]. Polimerizasyon hızı, aktivatörün deaktivatöre oranıyla da(polimerizasyon sırasında değişebilmesine rağmen) etkilenir.

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak random, blok, graft, star gibi çeşitli bileşenli ve topolojik yapıları kopolimerlerin hazırlanması ve belirlenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmış, monomerlerin uç fonksiyonallikleri çok iyi bir şekilde kontrol edilebilmiştir[5, 6, 7, 8].

1.6 . 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 poliadisyon(katılma) ve polikondenzasyon reaksiyonlarında oluşur.

- 3) A monomerinden oluşmuş polimer bloklarının b monomerinden oluşmuş polimer bloklarına balanması ile meydana gelen blok plimerler :



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



1.7. 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.

Deneyisel verilerden reaktiflik oranlarının elde edilmesinde çeşitli yollar izlenebilir.

1. Bu yöntem, polimer-monomer bileşim eğrisini deneyisel 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 çözülmesine dayanır. Monomer karışımının ve elde edilen kopolimerlerin deneyisel 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.

1.7.1 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 $\varepsilon = 0$ için de η değeri bulunur. Bu değerler yukarıdaki formülde yerine konarak r_1 ve r_2 değerleri hesaplanır.

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

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

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

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

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

$$H = F^2/f$$

1.7.2 Finemann-Ross (F-R) Yöntemi

Kelen-Tüdös yönteminde olduğu gibi, değişik monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlü kopolimerler hazırlanır. Yukarıda bahsedilen yöntemlerden biri veya birkaçıyla 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.

1.8 Gaz Kütle Birleşik Sistemi

Gaz kütle birleşik sisteminde birbirinden bağımsız olarak gaz kromatografisi ile organik bileşiklerin ayrılması; kütle spektrometresi ile nitel tayini yapılmaktadır. Bunların birleşmesi ile ortaya çıkan sistemde bir karışımın bileşenlerini kolayca bulma olanağını kazanmış oluruz. Bu iki yöntemin birleştirilmesi, iki aletinde kullanılmasına yeni boyutlar sağlamıştır. Kütle spektrometrisinde verilecek bileşiklerin gaz fazında olması gerekmektedir. Gaz kromatografisinde bileşikler kolonu taşıyıcı gazla birlikte gaz fazında terk eder. Bu nedenle iki yöntem tek bir sistem olarak birleştirilebilir ancak iki zorluk vardır. Bunlardan birincisi gaz kromatografisinden bileşiklerle beraber çıkan gazın miktarının fazlalığı, ikincisi bileşiğin gaz kromatografisi kolonundan çıkma süresinin kısalığıdır. Sistem esasolarak üç bölümden oluşmaktadır; gaz kromatografisi kısmı, kromatografiyi spektrometreye bağlayan ara kısım ve kütle spektrometresi kısmı.

1.8.1 Kütle Spektrometresi

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

EI (Elektron Çarpması)

CI (Kimyasal İyonlaştırma)

FI (Alan İyonlaştırma)

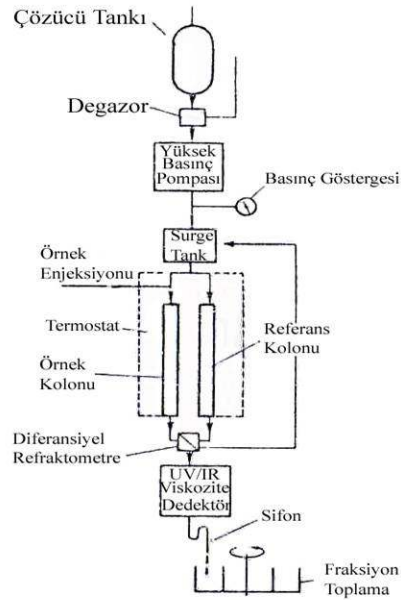
FD (Alan Deserpsiyonu)

FAD (Hızlı Atom Bombardmanı)

Kütle spektrometrisinde organik molekülün buharlaştırılması ve iyonlaştırılması işlemleri, kısaca iyonlaşma, gaz fazında moleküllerin yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilerek (elektron çarpması, EI yöntemi) molekül iyonları oluşturulmasına dayanır.

1.9 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Gel Permeation Chromatography(GPC))

GPC (Gel Permeation Chromatography) [9, 10] daha çok yaygın olarak heterojenlik indisini tayin etmek için kullanılan bir mrtotdur. Bir kolon kromatografisi tekniği olan GPC dar molekül ağırlıklı fraksiyonları elde etmek için hazırlanarak kullanılabilir. Ayrıma yüksek gözenekli bir materyalle doldurulan bir kolon üzerinden yapılır. Polimer molekülleri büyüklüklerine göre ayrılır. Moleküler eleme olarak da söylenebilir. Ayrımda moleküllerin hidrodinamik hacimleri esas alınır[11]. Küçük moleküller kolonun gözenekleri içerisine difüzenir ve kolonda daha yavaş yol alırlar. Yüksek molekül ağırlıklı fraksiyonlar böylece öncelikli olarak ayrılmış olur.



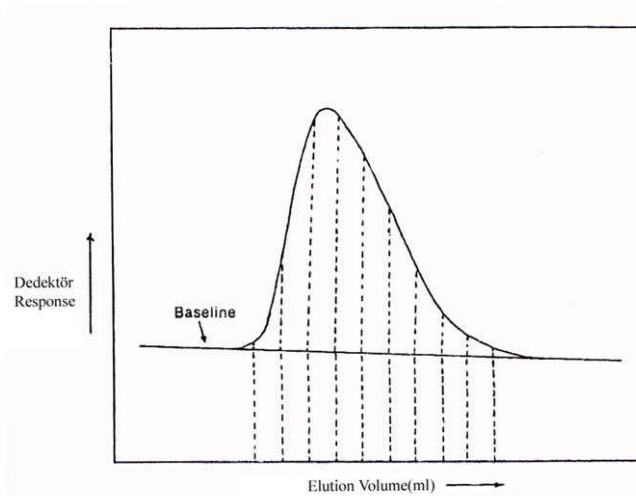
Şekil 1.1 GPC Kromatografisinin sistematik gösterimi

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 da 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 $V_r - \log M$ 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 $\log[\eta] \cdot M$ 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.

1.10. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

1.10.1. Isısal Geçişler

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hem de T_m ' in altında 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.

1.10.1.1 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.

1.10.1.2 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.

1.10.1.3 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.

1.11. 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;

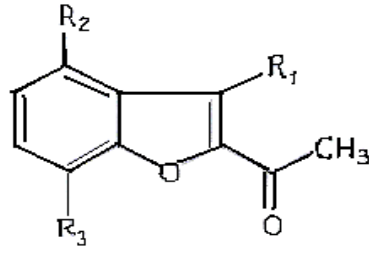
- a) Termal degradasyon : Sıcaklık etkisi ile oluşur.
- b) Foto degradasyon : Işık etkisi ile oluşur.
- c) Radyoaktif degradasyon : Yüksek enerjili radyasyon ile oluşur.

- 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

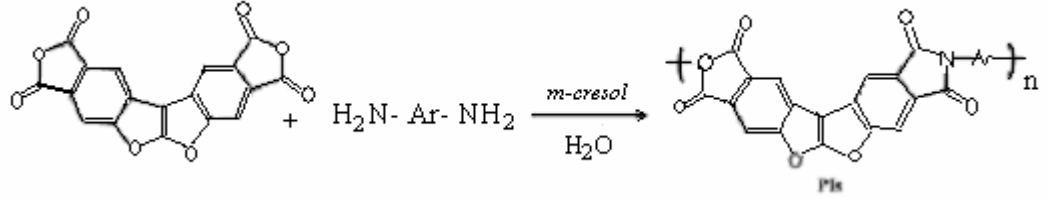
1.12 Metakrilat ve Benzofuran Yapısı İçeren Polimerlerle Yapılan Çalışmalar

Akrilik ve metakrilik polimerler optik özelliklere sahip olmaları ile bilinirler. Endüstride saydam levha, çubuk boru gibi materyallerin yapımında ve tıpta geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Son yıllarda da biyolojik aktif madde olarak kullanılabilen metakrilik polimerler de sentezlenmiştir [12].Değişik türden metakrilat polimerleri gerek bölümümüzde gerekse dünyanın değişik yerlerindeki bilim adamları tarafından incelenmektedir.A. Kumar ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada Poliüretan/Polimetilmetakrilat polimerlerinin termal, fiziksel , mekanik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.Bu çalışmada yarıgeçirgen polimerik ağırlı poliüretan ve polimetilmetakrilatın 90/10, 70/30, 60/40, ve 50/50 yüzde oranlarında kopolimerleri sentezlenmiştir.Yarıgeçirgen ve geçirgen ağırlı polimerlerin kinetikleri ve termal özellikleri incelenmiştir. Yarı geçirgen ağırlı poliüretan ve poliMMA polimerlerinin TGA' ları üç basamaklı ve bozunma sıcaklıkları 251-400, 378-508 ve 445-645 °C aralığında olduğu gözlenmiştir.Geçirgen ağırlı polimerlerin daha düşük sıcaklıklarda bozunduğu bozunmanın iki basamaklı olduğu gözlenmiştir.[13]

Benzofuran halkalı polimerler ile ilgili çalışmalara literatürde pek az rastlanmakla beraber, literatürden aldığımız bazı örnekler şunlardır:3-aril –benzofuran-2-on stabilizörlerin polipropilenin 180-200 °C deki oksidasyonunda antioksidan davrandığı gözlenmiş ve fiziksel özellikleri incelenmiştir[14]. Bir başka çalışma da poli(4,7-benzofuran vinilen ve poli(4,7-benzotiyofen vinilen) polimerlerinin elektrokimyasal sentezleri ile ilgilidir. [15] .Jingung Xu ve Guangmin' nin 2005 yılında tamamladığı bir çalışmada bortrifloriddietileter içerisinde Poli(etilenglikol) oligomerlerini içeren poli(2,3benzofuran) sentezi yapılmış elde edilen polimerlerin UV-ViS, IR ve SEM yöntemleri ile Analizleri yapılmış ve çok yüksek termal kararlılığa sahip olduğu gözlenmiştir PoliBenzofuran film çalışmaları(PBF films) ilk kez bu şekilde çalışılmıştır ve bu konudaki çalışmalar devam etmektedir[16]. Yine 2005 te tamamlanan bir çalışmada 2 sübstütüeli üç farklı diasetil benzofuran maddelerinden iki seri sentezlenmiştir.Bu çalışmada benzofuran bileşiğinin C-3-asetil grubunun önemli derecede antimikrobiyal aktivite gösterdiği tesbit edilmiştir[17].



2004 yılında yapılan bir çalışmada Banihashemi ve arkadaşları Benzofuro-2,3,8,9-tetrakarboksilik dianhidrit (BBTDA) monomeri kullanılarak yüksek termal kararlılığa sahip polimerler sentezlemişlerdir[18].



Ancak literatürde benzofuran-metakrilat türü polimerlerinin sentezine rastlanmamıştır. Bu bakımdan bu konu üzerindeki çalışmalar dikkat çekici olabilir. Benzofuran içeren organik bileşikler de tıpta geniş kullanım alanlarına sahiptir. Bazı kanser türlerinde ve mantar enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılan inhibitörlerin yapısında bulunduğu gibi depresyon tedavisinde de kullanılmaktadır [19-20-21]. Fakat benzofuran metakrilat polimerlerle ilgili çalışmalara rastlanmadığından bu polimerlerin davranışlarının nasıl olacağı hususu bilinmemektedir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Kullanılan Cihazlar

- Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L. 180 model
- ^1H -NMR spektrumlarının alınması için JEOL 90 MHz ^1H -NMR , BRUKER 300 MHz Ultrashield ^1H -NMR (İnönü Üniversitesi)spektroskopileri kullanıldı.
- IR spektrumları için Perkin Emler Spectrum one FT-IR spektroskopisi
- Polimerlerin TGA, DSC eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50 ve DSC-50 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 kağıdı ve küçük numune şişeleri.

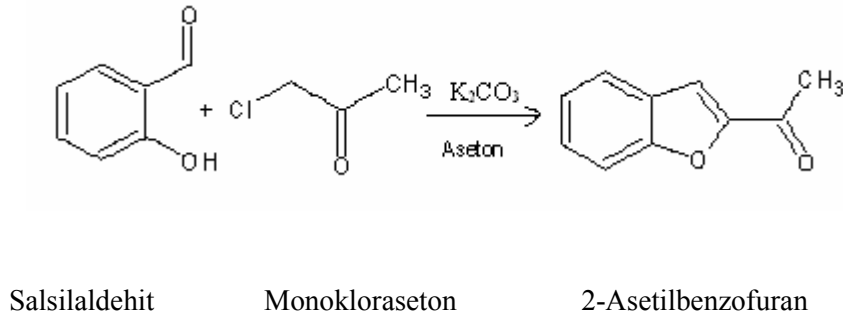
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- **Kurutucular:** Susuz Magnezyum sülfat (MgSO_4), kalsiyum klorür (CaCl_2)
- **Kullanılan Kimyasallar:** Salisil Aldehit, Potasyum Karbonat, Metakroil Klorür, Brom
- **Durdurucu:** Hidrokinon
- **Başlatıcılar:** Bz_2O_2 , AIBN
- **Monomerler:** Asetil benzofuran metakrilaat, akrilonitril, stiren
- **Çözücüler:** 1,4-dioksan, aseton, etil alkol, kloroform, diklorometan, dietileter ve NMR spektrumları için döterolanmış kloroform (d-kloroform)
- **Çöktürücüler:** Etilalkol, petrol eteri
- **İnert gaz:** Argon gazı

2.3 Asetil-Benzofuran-Metakrilat Sentezi

2.3.1. Asetil-Benzofuran Sentezi

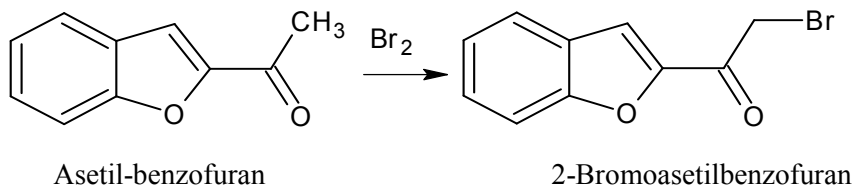
Üç ağızlı bir deney balonuna önce bir mol K_2CO_3 bir mol salsilaldehit alınarak üzerine bir mol monoklor aseton azar azar ilave edildi. Karışım 55- 60 °C aralığında reflaks edildi. Ardından çözeltinin 10 katı kadar suda sürekli karıştırarak çöktürüldü. Daha sonra süzgeç kağıdında süzülerek kurutulmaya bırakıldı. Daha sonra etil alkolde ısıtılarak kristallenmeye bırakıldı.



Şema 2.1 2-Asetil-benzofuran sentezi

2.3.2. 2-Bromo-Asetil-Benzofuran Sentezi

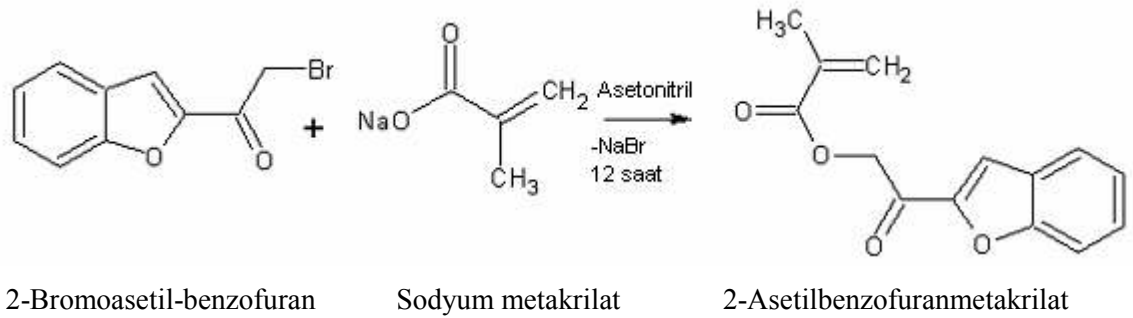
Elde edilen asetil-benofuran, 500 ml' lik reaksiyon balonunda asetik asit içerisinde çözüldü. Bir mol oranında alınan brom 25 ml asetik asitte çözüldü ardından asetil benzofuran çözeltisi üzerine 2 saat süre ile 25 °C damla damla verildi. Bromlama tamamlandıktan sonra 25°C de 1 saat süreyle karıştırıldı. Buzlu suda çöktürüldü. Daha sonra karışım 1 L'lik bir ayırma hunisine alınarak içerisinde 1-2 gr kadar $Na_2S_2O_5$ konulup çalkalandı. Bromlanan madde süzülüp kurutuldu alkolde kristallendirildi (verim: % 85)



Şema 2.2 2-Bromo-asetil-benzofuran sentezi

2.3.3. 2-Asetil-Benzofuran-Metakrilat Sentezi:

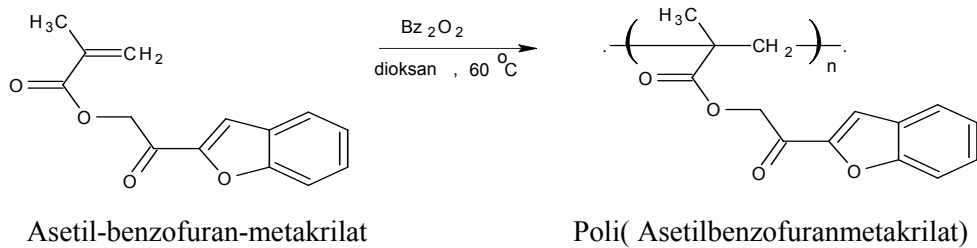
0,06 mol sodyum metakrilat üç ağızlı deney balonuna alınarak 0,11 gr TEBAX, hidrokinon ve 0,6 gr NaI eklendi. Asetonitril çözücüsünde 14 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra 60-70°C de 12 saat süreyle karıştırıldı. Ardından karışım 1 L'lik bir ayırma hunisine alınarak buzlu su ve eterle ekstrake edildi. Eterli faz alınarak MgSO₄ eklendi. 2 saat bekletildikten sonra süzüldü. Ardından damıtılarak eteri uzaklaştırıldı. Daha sonra evaporatöre alınarak kalan çözücünün tamamen uzaklaşması sağlandı. Monomer ; IR ve H¹ NMR yöntemleri ile karakterize edildi.



Şema 2.3 2- Asetil-benzofuran-metakrilat sentezi

2.4. Asetil-Benzofuran-Metakrilat Homopolimerinin Sentezi:

Bu yöntemde; önce polimerizasyon tüpü vakum edildi ve argon gazından geçirildi. Monomer 3 katı kadar dioksanda çözüldü %2 kadar Bz₂O₂ eklendi argon gazından geçirilerek 24 saat süre ile 60 °C bekletildi. Daha sonra petrol eterinde çöktürüldü. Ardından dioksanda çözüp petrol eterinde çöktürme işlemi iki kez daha tekrar edildi. Daha sonra polimer vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen homopolimerin ¹H-NMR, FT-IR, DSC, TGA gibi yöntemlerle karakterizasyonu ve analizi yapılmıştır. PABM sentezi şema 2.4.' de gösterilmiştir.

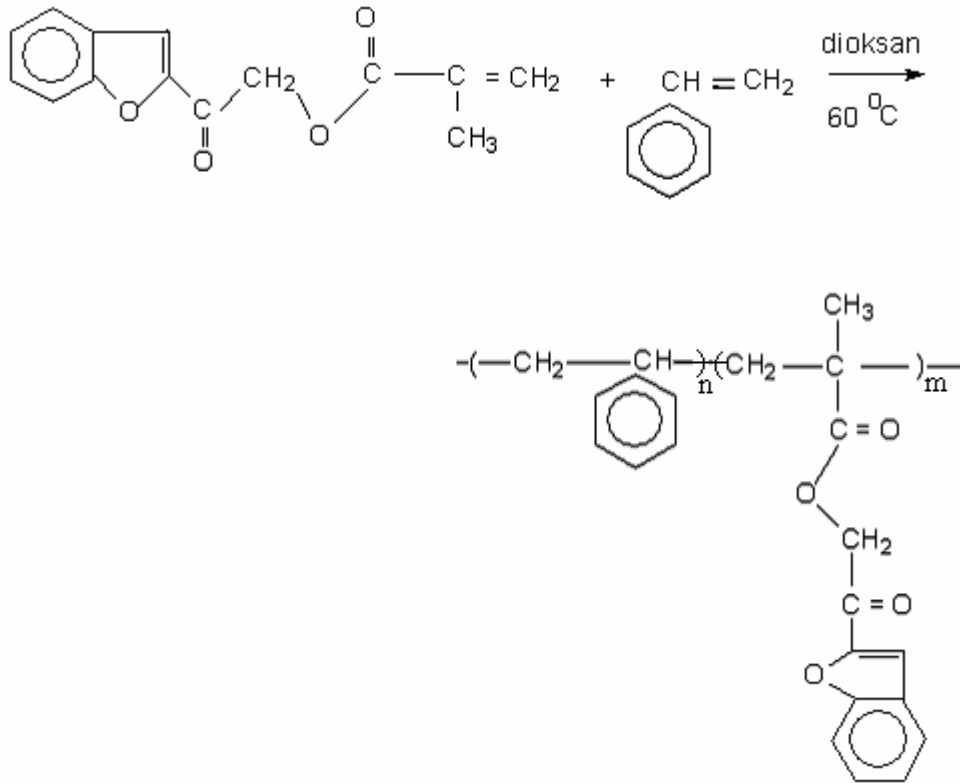


Şema 2.4. Poli(ABM) sentezi

2.5. ABM Monomerinin Kopolimerlerinin Sentezi

2.5.1. ABM Monomeri ile Stiren Kopolimerlerinin Sentezlenmesi

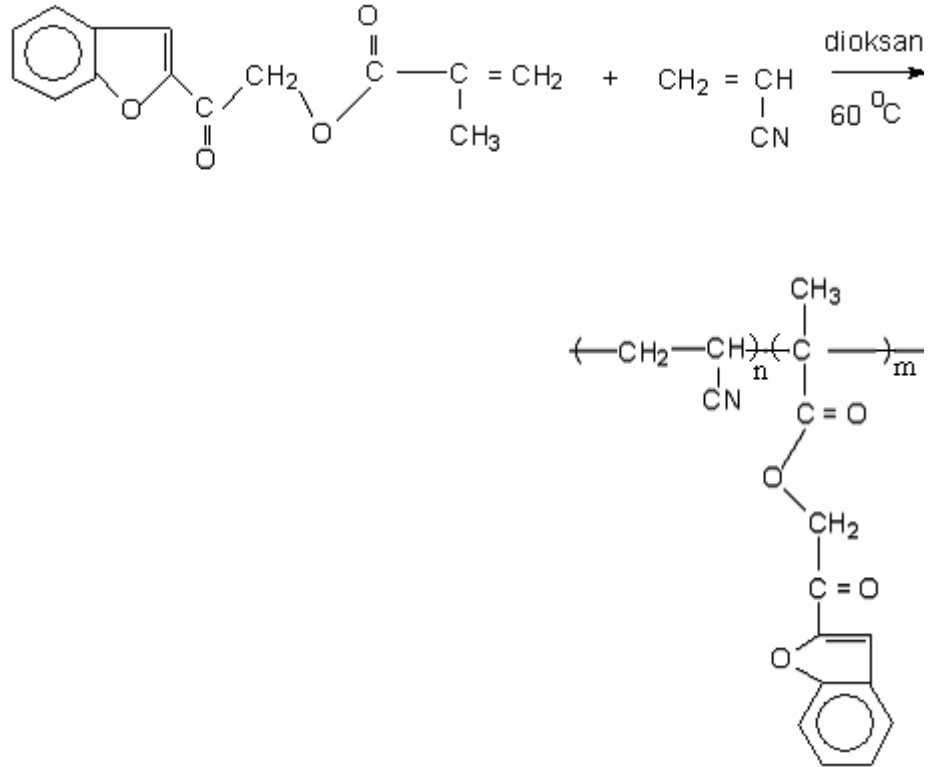
Beş ayrı tüp içerisine; stirene göre molce %10, %30, % 50, %70, %90 oranlarında monomer ve toplam monomerin %2 ' si kadar Bz_2O_2 başlatıcısı ve üç katı kadar dioksan eklendi. Tüpler argon gazından geçirilip ağzı sıkıca kapatılarak 60 °C de yağ banyosunda polimerleşmeye bırakıldı 6 saat sonra polimerler petrol eterinde çöktürüldü. Ardından dioksanda çözüp petrol eterinde çöktürme işlemi iki kez daha tekrar edildi. Daha sonra vakumlu etüvde 50 derecede 2 gün süreyle kurutuldu. Kopolimerelerin karakterizasyonu ve analizleri için H-1 NMR, DSC, TGA, GPS ve IR yöntemleri kullanıldı. Kopolimerin reaksiyon mekanizması Şema 2.5. de verildi.



Şema 2.5 Poli(ABM- ko- St) sentezi

2.5.2. ABM Monemri ile Akrilonitril Kopolimerinin Sentezlenmesi

Beş ayrı tüp içerisine; akrilonitrile göre molce %10, %30, % 50, %70, %90 oranlarında monomer ve toplam monomerin %2 ' si kadar Bz_2O_2 başlatıcısı ve üç katı kadar dioksan eklendi. Tüpler argon gazından geçirilip ağzı sıkıca kapatılarak 60 °C de yağ banyosunda polimerleşmeye bırakıldı. 4 saat sonra poimerler petrol eterinde çöktürüldü. Ardından dioksanda çözüp petrol eterinde çöktürme işlemi iki kez daha tekrar edildi. Daha sonra vakum etüvünde 50 derecede 2 gün süreyle kurutuldu. Kopolimerelerin karaterizasyonu ve analizleri için 1H -NMR, DSC, TGA, GPC ve IR yöntemleri kullanıldı. Kopolimerin reaksiyon mekanizması Şema 2.6. de verildi.

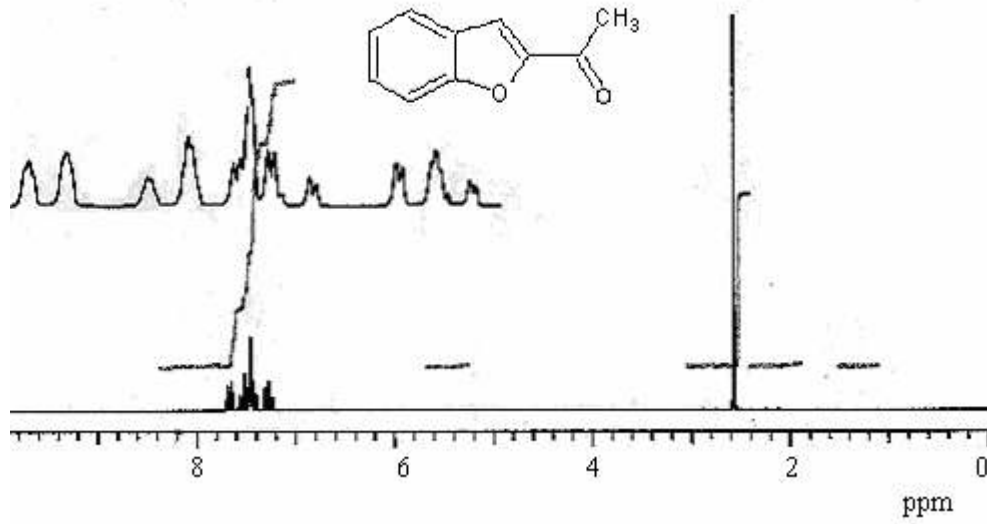


Şema 2.6 Poli (ABM- ko- AN) sentezi

3. SONUÇLAR

3.1. 2- Asetil-Benzofuran'nın Karakterizasyonu

2-Astil-benzofuran bileşiği ^1H –NMR yöntemi ile karakterize edildi. NMR spektrumu şekil 3.1 de, ppm değerleri tablo 3.1 ' de verildi.



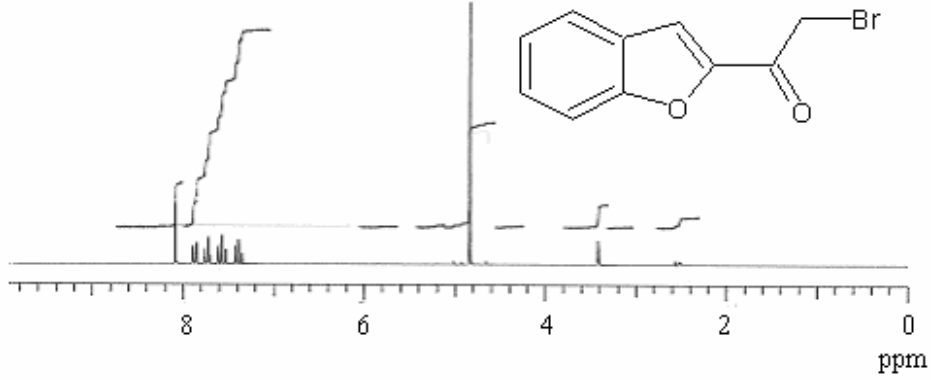
Şekil 3.1 2-Asetil-benzofuran bileşiğinin ^1H - NMR spektrumu

Tablo 3.1 2-ABM bileşiğinin ^1H NMR sonuçları (ppm) CDCl_3

CH_3 (singlet, 3H)	2,57	Aromatik Halka (multiplet 5H)	7,23 -7,68
------------------------------	------	--------------------------------	------------

3.2. 2-Bromoasetil-Benzofuran' nın Karakterizasyonu

2-Bromo-asetil-benzofuran bileşiği ^1H -NMR yöntemi ile karakterize edildi. NMR spektrumu şekil 3.2 de ppm değerleri tablo 3.2 de verildi.



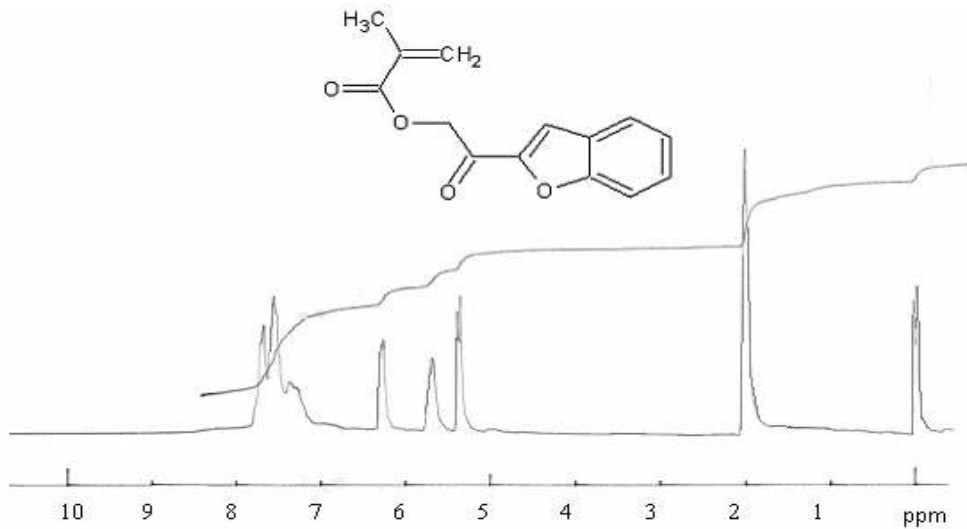
Şekil 3.2 2-Bromo-asetil-benzofuran bileşiğinin ^1H - NMR spektrumu

Tablo 3.2 2-Bromo-asetil-benzofuran bileşiğinin ^1H -NMR sonuçları (ppm)DMSO $_d$

H (singlet, 2H)	4,84	H (multiplet 4H)	7,35 -7,89	H singlet 1 H	8,09
------------------	------	-------------------	------------	---------------	------

3.3. 2- Asetil-benzofuran-metakrilat Monomerinin Karakterizasyonu

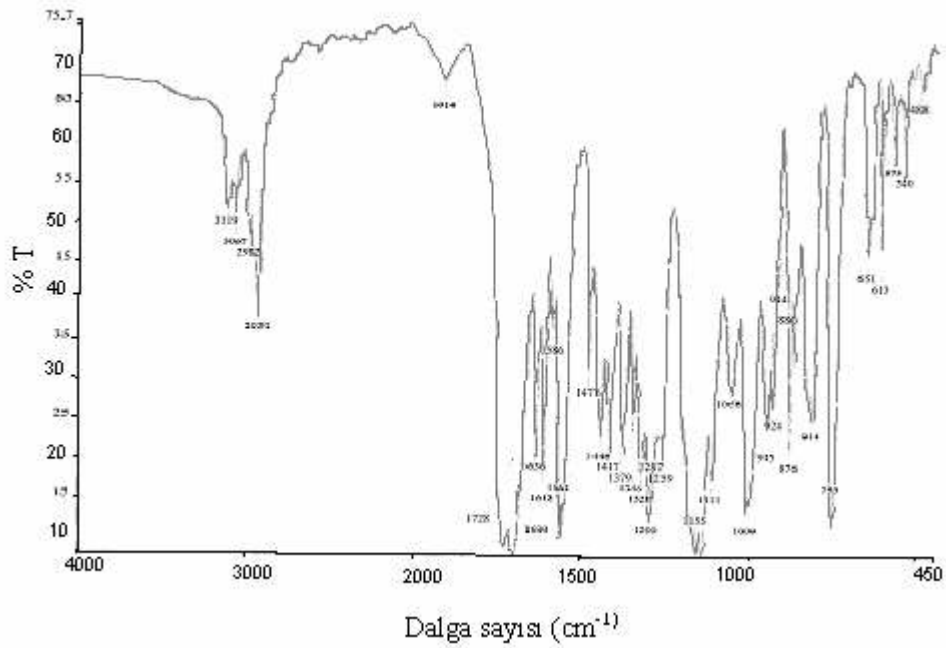
2- Asetil-enzofuran-etakrilat monomeri FT-IR ve ^1H -NMR teknikleri ile karakterize edildi. Spektrumlar şekil 3.3. ve şekil 3.4.' te, değerleri ise tablo 3.3. ve tablo 3.4.'te veildi.



Şekil 3.3 2- Asetil-benzofuran-metakrilat' ^1H - NMR spektrumu

Tablo 3.3. ABM ‘nin ^1H NMR Sonuçları (ppm) CDCl_3

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
7,35-7,70	Aromatik halka protonları
6,26	(= CH_2)-a (Karbonil grubuna yakın)
5,69	(= CH_2)-b (Karbonil grubuna uzak)
5,37	CH_2O
1,98	CH_3



Şekil 3.4 2- Asetil-benzofuran-metakrilat’ın FT-IR spektrumu

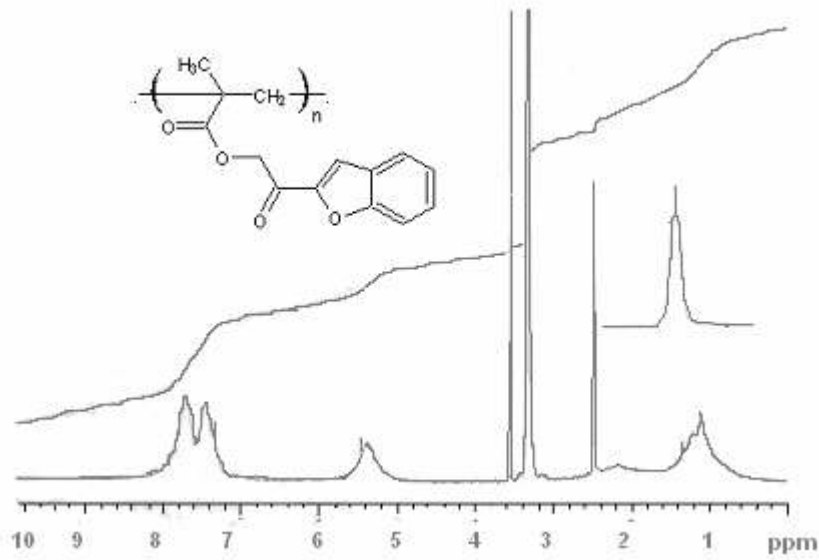
Tablo 3.4. 2- Asetil-benzofuran-metakrilat’ın FT-IR sonuçları

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3019	Aromatik C-H gerilimi
2929	Alifatik C-H
1728	Ester C=O gerilmesi
1699	Keton C=O gerilmesi
1636	Alifatik C=C gerilmesi

3.4. Polimerlerin Karakterizasyonu

3.4.1 Poli(ABM)' nin Karakterizasyonu

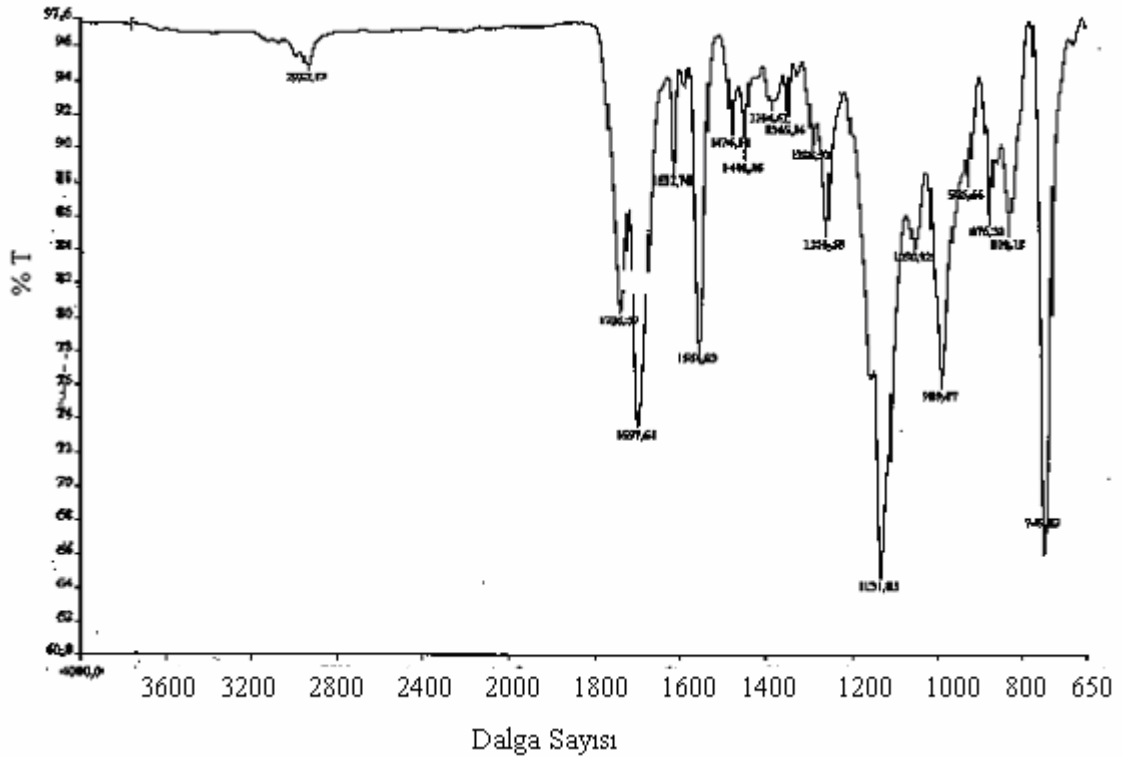
Poli(ABM) serbest radikalik yolla elde edildi. FT-IR ve ^1H –NMR teknikleri ile karakterize edildi. Spektrumlar şekil 3.5. ve şekil 3.6.' da, değerleri ise tablo 3.5. ve tablo 3.6' da veildi



Şekil 3.5 Poli(ABM)' nin ^1H - NMR spektrumu

Tablo 3.5. Poli(ABM)' nin ^1H NMR sonuçları (ppm) CDCl_3

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
7,1-8,1	Aromatik halka protonları
5,3	CH_2O
1,1-1,9	CH_2 , CH_3



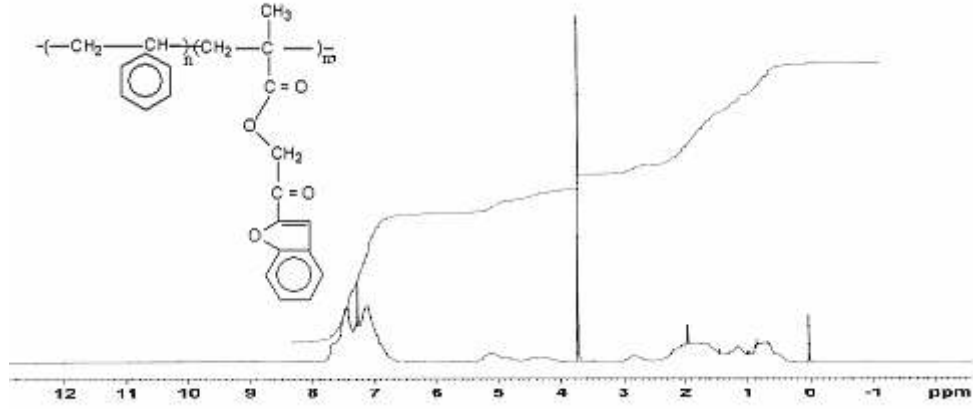
Şekil 3.6 Poli(ABM)' nin FT-IR spektrumu

Tablo 3.6. Poli(ABM)' nin FT-IR sonuçları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3020	Aromatik C-H gerilimi
2932	Alifatik C-H
1736	Ester C=O gerilmesi
1697	Keton C=O gerilmesi
1446-1612	Aromatik C=C gerilmeleri

3.5. Kopolimerlerin Karakterizasyonu

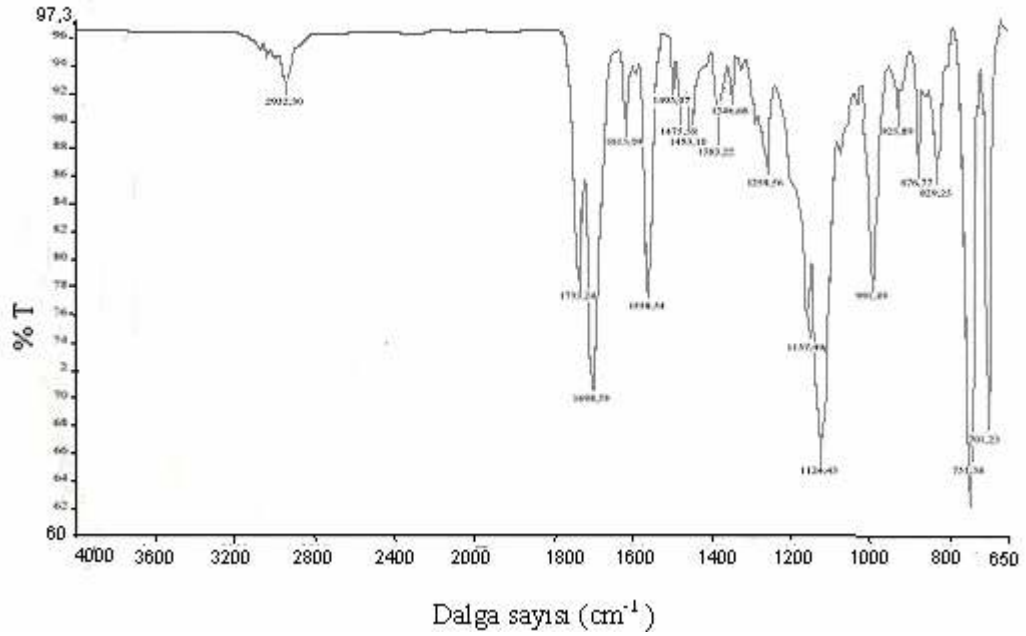
Poli(ABM-ko-St) ve Poli(ABM-ko-AN) kopolimerleri serbest radikalik yolla elde edildi. FT-IR ve ¹H-NMR teknikleri ile karakterize edildi. Spektrumlar şekil 3.7. ve şekil 3.8. ve 3.9'da, değerleri ise tablo 3.7. ve tablo 3.8. ve 3.9.'da veildi.



Şekil 3.7 Poli(ABM0,64-ko-St)'nin NMR spektrumu

Tablo 3.7. Poli(ABM0,64-ko-St)' in ¹H NMR Sonuçları (ppm) CDCl₃

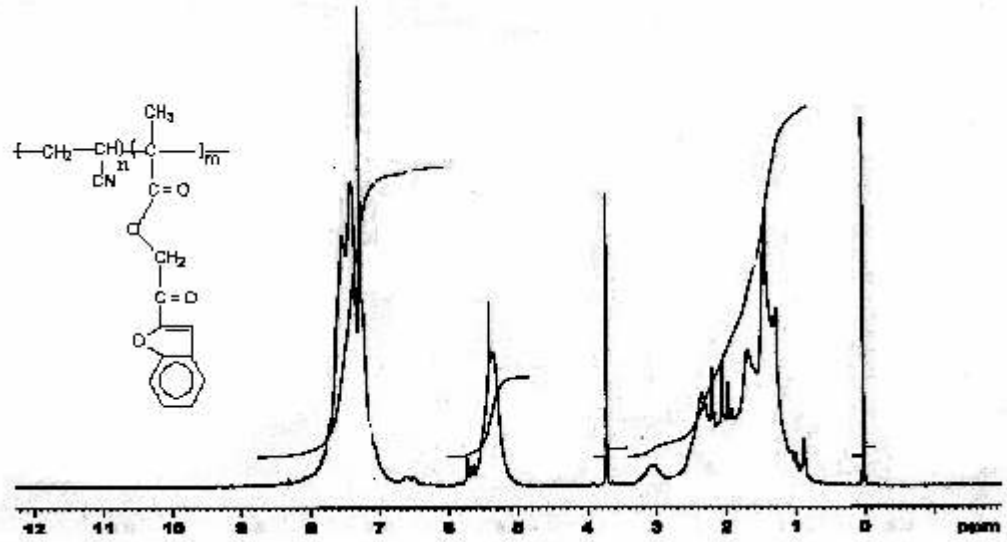
Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
7,1-7,78	Aromatik halka protonları
1,1-2,3	CH, CH ₂ , CH ₃
2,7	CH (stiren)



Şekil 3.8 Poli(ABM0,64-ko-St)' nin FT-IR spektrumu

Tablo 3.8. Poli(ABM0,64-ko-St)' nin FT-IR sonuçları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3020	Aromatik C-H gerilimi
2932,3	Alifatik C-H
1733,2	Ester Karbonilindeki C=O gerilmesi
1698,6	Keton C=O gerilmesi
1446-1612	aromatik C=C gerilmeleri



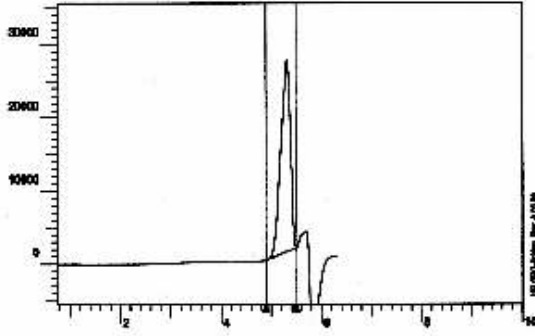
Şekil 3.9 Poli(ABM0,84-ko-AN)'in NMR spektrumu

Tablo 3.9. Poli(ABM0,84-ko-AN)' in ¹H NMR sonuçları (ppm) CDCl₃

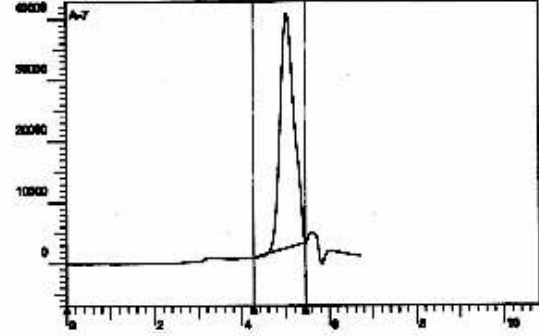
Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
7,1 -7,6	Aromatik halka protonları
5,5	CH ₂ O
3,1	CH (AN birimlerindeki protonlar)
0,9 -2,2	CH ₂ , CH ₃

3.6. Polimerlerin GPC Değerlendirilmesi

Serbest radikalik yoldan hazırlanan Poli(ABM) , Poli(ABM-ko-AN) ve Poli(ABM-ko-St)' nin GPS değerleri tablo 3.10.' da; Poli(ABM0,85-ko-AN) ve Poli(ABM)'nin GPS eğrileri şekil 3.10 ve şekil 3.11.' de verilmiştir.



Şekil 3.10 Poli(ABM)'nin GPC eğrisi



Şekil 3.11. Poli(ABM0,85-ko-AN)' nin GPCEğrisi

Tablo 3.10. Polimerlerin GPC değerlendirmesi

	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_v (g/mol)	M_w / M_n
Poli(ABM)	2040	2250	2250	1,1
Poli(ABM0,16-ko-St)	21050	48700	48700	2,3
Poli(ABM0,47-ko-St)	18200	55400	55400	3,0
Poli(ABM0,64-ko-St)	17000	84500	84500	5,0
Poli(ABM0,87-ko-St)	2230	4480	4480	2,0
Poli(ABM0,41-ko-AN)	13900	23700	23700	1,7
Poli(ABM0,84-ko-AN)	8350	10500	10500	1,3
Poli(ABM0,85-ko-AN)	4040	5150	5150	1,3

3.7. Kopolimerlerin Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

3.7.1. Poli (ABM – ko –St) için Monomer Reaktivite Oranlarının Resaplanması

Farklı yüzde oranlarında, düşük dönüşümlerde hazırlanan kopolimerlere ait element analizlerinden hesaplanan sonuçlar tablo 3.11, tablo 3.12., tablo 3.13, talo 3.14 ile şekil 3.12 ve şekil 3.13’ de verilmiştir

Tablo 3.11. Poli (ABM – ko –St)’ nin element analizi sonuçları

Örnek	% C	%H	%O
1	83,92	7,164	7,916
2	76,17	6,173	17,657
3	72,71	6,164	21,126
4	69,83	5,689	22,481
5	70,27	5,05	24,68

Tablo 3.12. ABM ve St’nin mol fraksiyonları

Kopolimer	M ₁	M ₂	m ₁	m ₂	%ABM	%St
1	0,1	0,9	0,124	0,671	16	84
2	0.3	0.7	0,276	0,314	47	53
3	0.5	0.5	0,332	0,187	64	36
4	0.7	0.3	0,35	0,137	72	28
5	0.9	0.1	0,385	0,057	87	13

M₁ = ABM’nin başlangıçta alınan mol fraksiyonu,

M₂= St’nin başlangıçta alınan mol fraksiyonu

m₁= ABM’in mol sayısı, m₂=St’in mol sayısı

Tablo 3.13. Poli(ABM –co- St) sistemlerinin Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross parametreleri

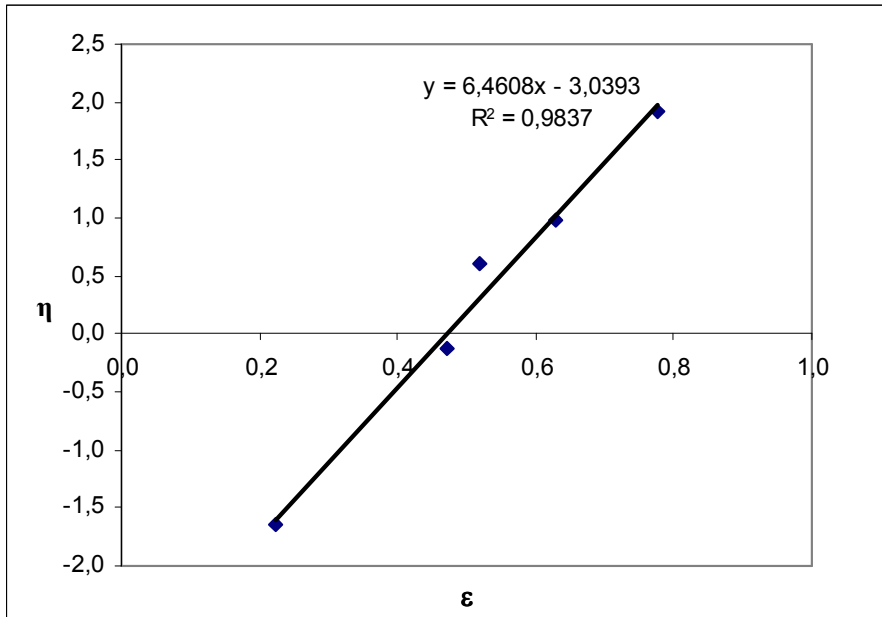
Numune	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta=G/(\alpha+H)$	$\xi=H/(\alpha+H)$
%16ABM	0,111	0,185	-0,490	0,067	-1,639	0,223
%46 ABM	0,428	0,879	-0,059	0,208	-0,134	0,473
% 64 ABM	0,666	1,775	0,291	0,250	0,604	0,519
% 72 ABM	1,000	2,555	0,609	0,391	0,976	0,628
%87 ABM	2,330	6,754	1,985	0,804	1,917	0,776

$$\alpha = (H_{\max} \cdot H_{\min})^{1/2} = 0,232$$

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 $\xi = 0$ için de η değeri bulunur. Bu değerler yukarıdaki formülde yerine konarak r_1 ve r_2 değerleri hesaplanır.

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

Kelen-Tüdös parametrelerinden η 'ye karşı ε grafiğe geçirildi. (Şekil xx) Bu grafik yukarıdaki eşitliğe göre bir doğrudur. Bu grafiğin eğimi $r_1 + r_2/\alpha$, kayması $-r_2/\alpha$ değerini verir. Bu sonuçlardan r_1 ve r_2 değerleri bulundu.



Şekil 3.12 Poli(ABM- ko- St) için K-T parametreleri hesaplanan $\eta - \varepsilon$ grafiği

Tablo 3.14. Poli(ABM- ko- St) için monomer reaktiflik oranları

Sistem	Metod	r_1	r_2
Radikalik	Kelen-Tüdös	0,78	0,71

3.7.2 Poli (ABM – ko – AN) İçin Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplanması

Farklı yüzde oranlarında hazırlanan kopolimerlere ait element analizlerinden hesaplanan sonuçlar tablo 3.7.2.1, tablo 3.7.2.2, tablo 3.7.2.3, tablo 3.7.2.4 ile şekil 3.7.2.1 ve şekil 3.7.2.2 de verilmiştir

Tablo 3.15. Poli (ABM – ko – AN)’ nin element analizi sonuçları

Örnek	% C	%H	%N
1	67,46	5,19	6,25
2	65,19	4,91	2,11
3	66,67	5,50	1,07
4	67,97	5,40	0,97
5	67,28	4,84	0,35

Tablo 3.16. ABM ve AN’in mol fraksiyonları

Kopolimer	M_1	M_2	m_1	m_2	% ABM	%AN
1	0,1	0,9	0,313	0,446	41	59
2	0,3	0,7	0,372	0,151	71	29
3	0,5	0,5	0,393	0,076	84	16
4	0,7	0,3	0,395	0,069	85	15
5	0,9	0,1	0,41	0,025	94	06

M_1 = ABM’nin başlangıçta alınan mol fraksiyonu,

M_2 =AN’in başlangıçta alınan mol fraksiyonu

m_1 = ABM’in mol sayısı, m_2 =AN’in mol sayısı

Tablo 3.17. Poli(ABM –ko- AN) sistemlerinin Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross Parametreleri

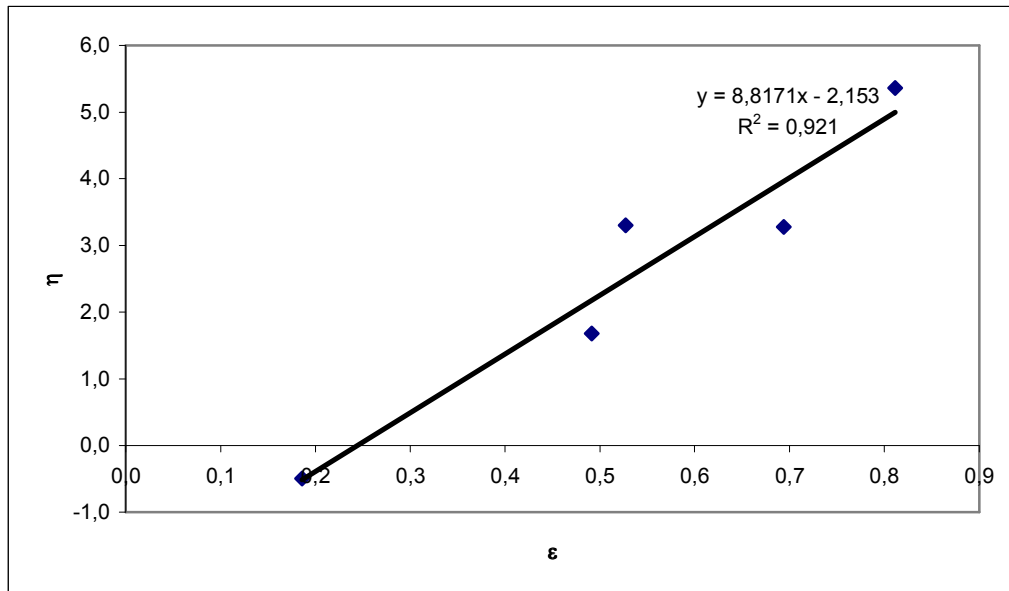
seri	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta=G/(\alpha+H)$	$\xi=H/(\alpha+H)$
%41 ABM	0,111	0,702	-0,047	0,018	-0,499	0,186
%71 ABM	0,428	2,464	0,254	0,074	1,680	0,491
% 84 ABM	0,666	5,171	0,537	0,086	3,300	0,527
% 85 ABM	1,000	5,725	0,825	0,175	3,279	0,694
% 94 ABM	2,330	16,400	2,188	0,331	5,362	0,811

$$\alpha = (H_{\max} \cdot H_{\min})^{1/2} = 0,077$$

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 $\xi = 0$ için de η değeri bulunur. Bu değerler yukarıdaki formülde yerine konarak r_1 ve r_2 değerleri hesaplanır.

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

Kelen-Tüdös parametrelerinden η 'ye karşı ε grafiğe geçirildi. (Şekil 3.7.2.1) Bu grafik yukarıdaki eşitliğe göre bir doğrudur. Bu grafiğin eğimi $r_1 + r_2/\alpha$, kayması $-r_2/\alpha$ değerini verir. Bu sonuçlardan r_1 ve r_2 değerleri bulundu.

**Şekil 3.13** Poli(ABM- ko- AN) sistemi için K-T parametreleri hesaplanan $\eta - \varepsilon$ grafiği

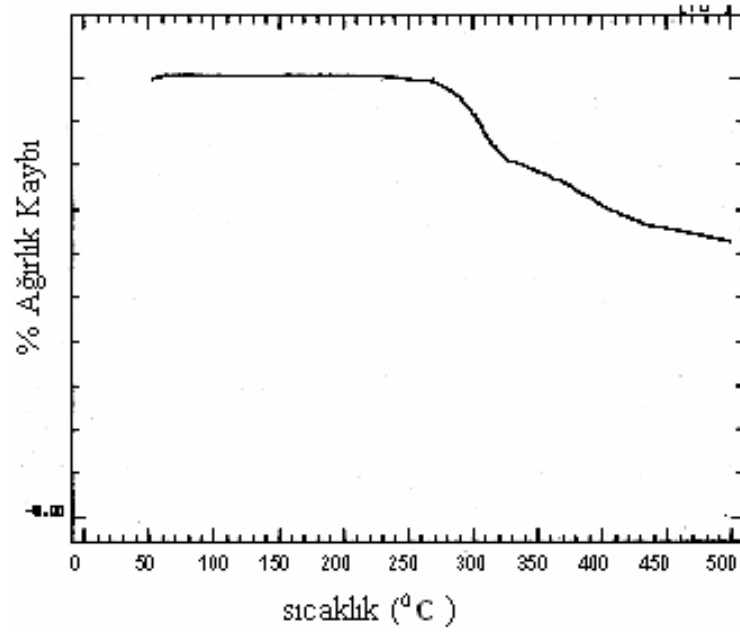
Tablo 3.18. Poli(ABM- ko- AN) çin monomer reaktiflik oranları

Sistem	Metod	r_1	r_2
Radikalik	Kelen-Tüdös	0,51	0,17

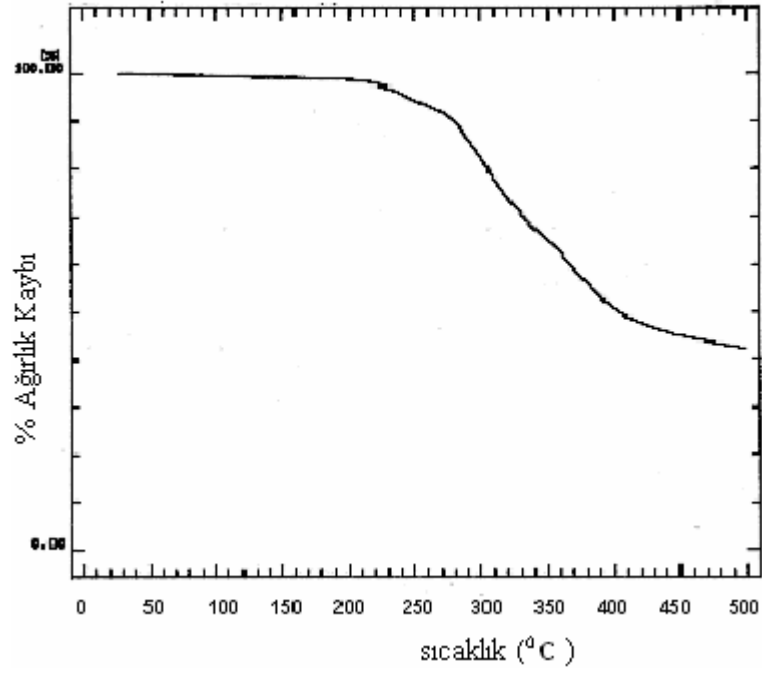
3.8. Polimerlerin Termal Analizleri

3.8.1. Polimerlerin TGA Ölçümleri

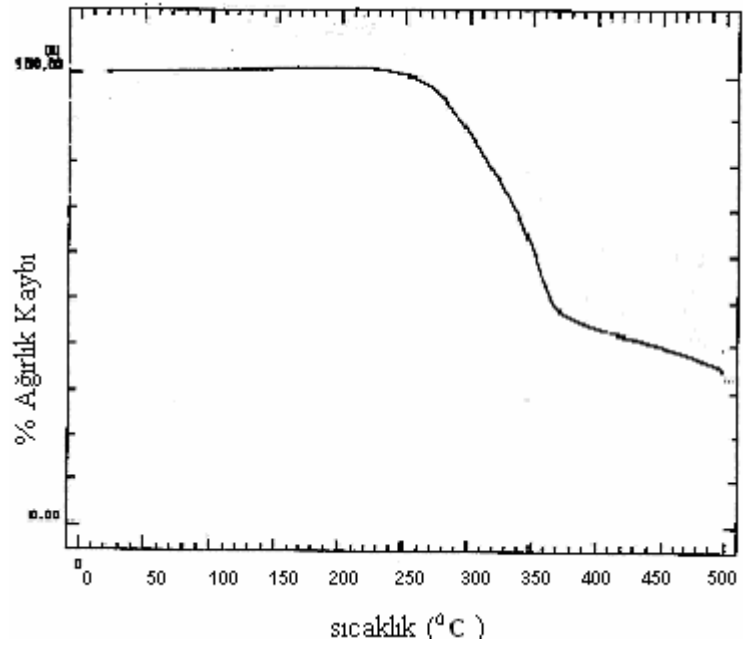
Oda sıcaklığından 500°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde homopolimer ve kopolimerlerin termogravimetrik eğrileri alındı. Bunlara ait şekiller aşağıda gösterilmiştir.



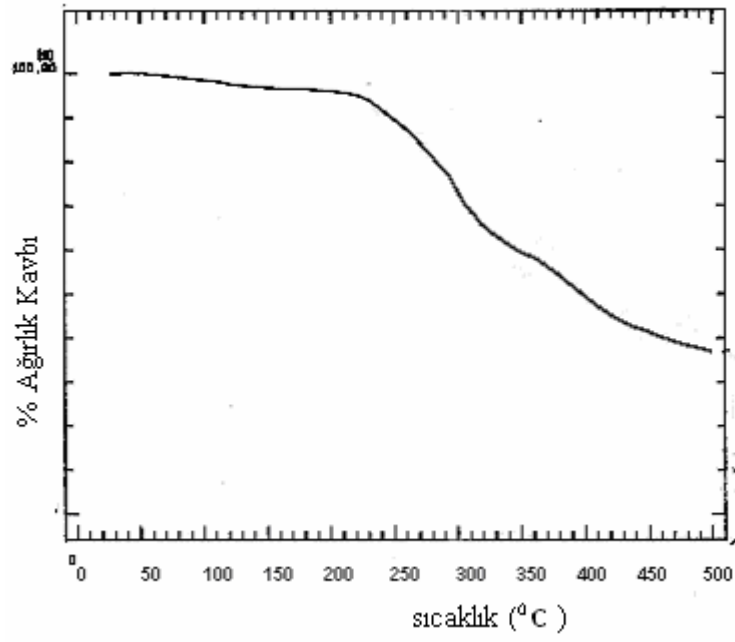
Şekil 3.14 Poli(ABM0,41-ko-AN)' nin TGA eğrisi



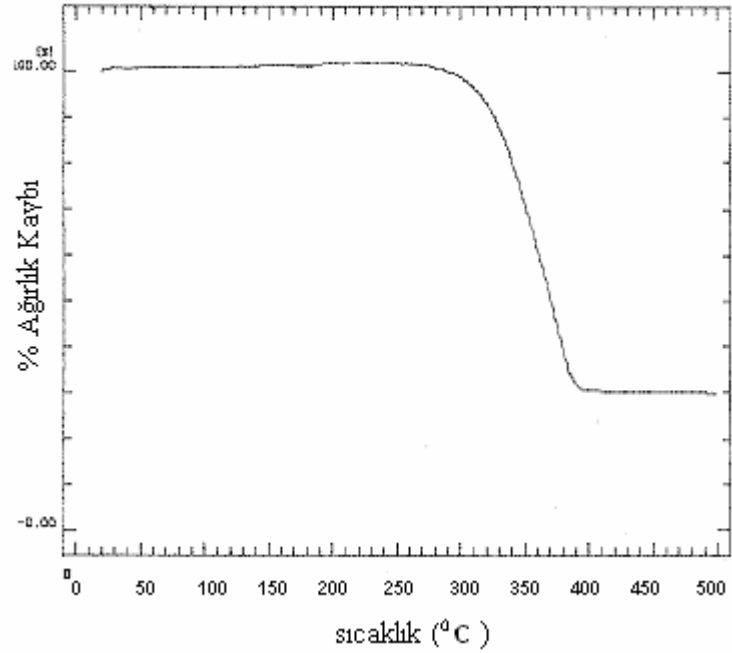
Şekil 3.15 Poli(ABM0,71-ko-AN)' nin TGA eğrisi



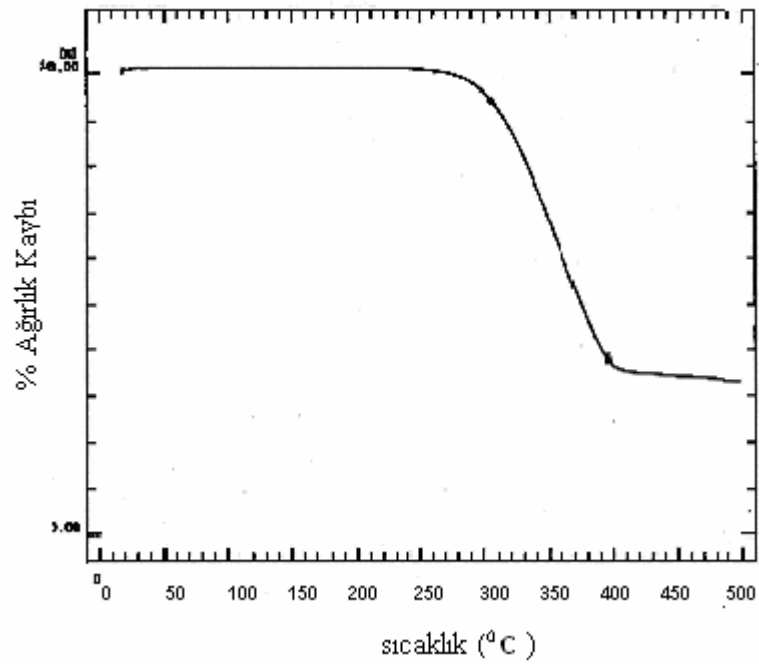
Şekil 3.16 Poli(ABM0,84-ko-AN)' nin TGA eğrisi



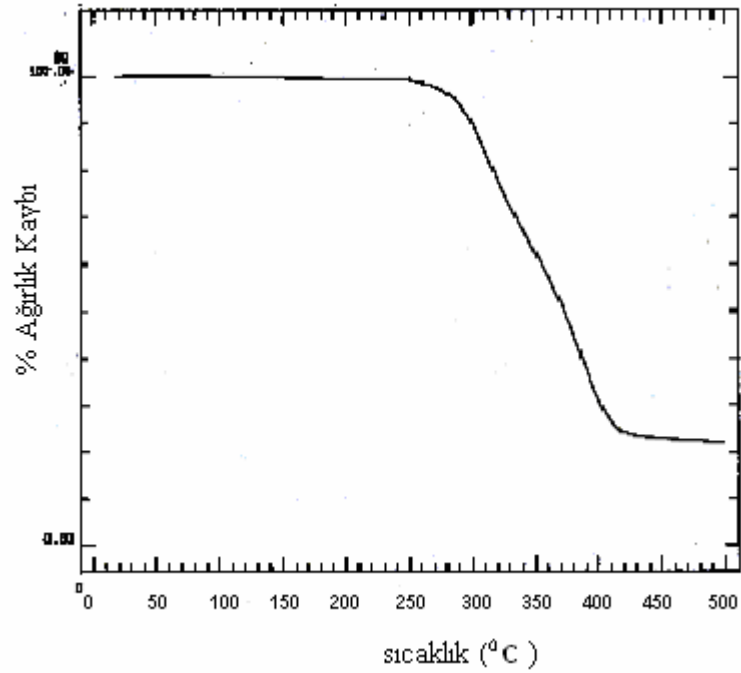
Şekil 3.17 Poli(ABM0,94-ko-AN)' nin TGA eğrisi



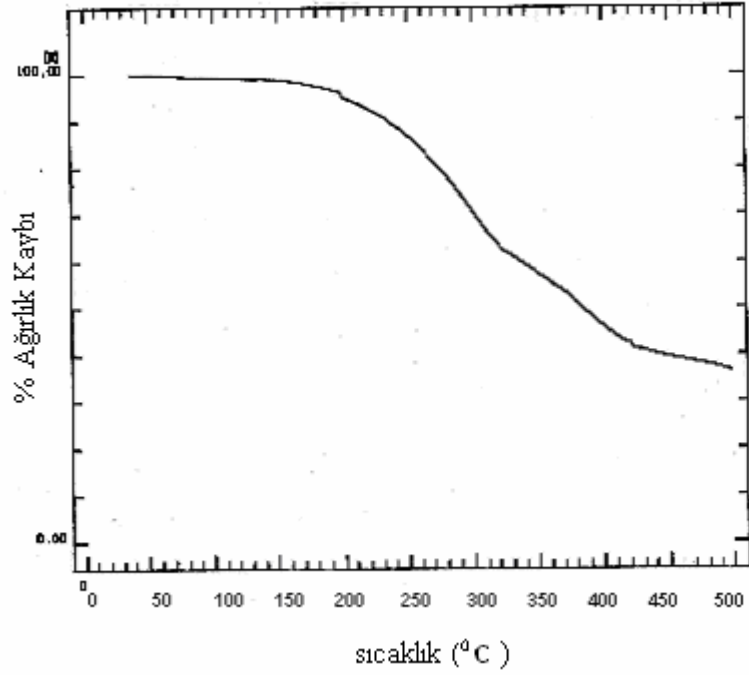
Şekil 3.18 Poli(ABM0,16-ko-St)' nin TGA eğrisi



Şekil 3.19 Poli(ABM0,47-ko-St)' nin TGA eğrisi



Şekil 3.20. Poli(ABM0,64-ko-St)' nin TGA eğrisi



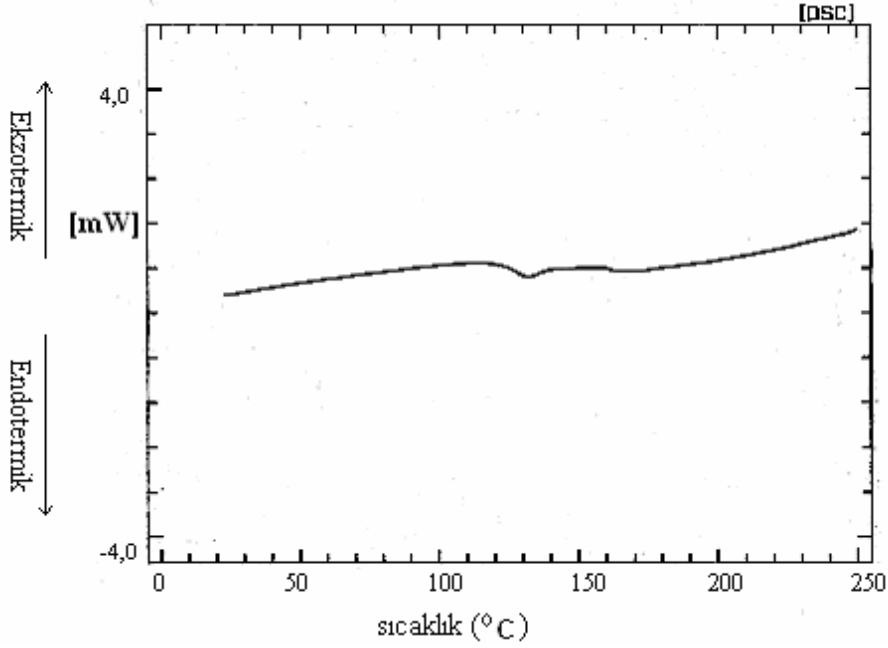
Şekil 3.21. Poli(ABM0,87-ko-St)' nin TGA eğrisi

Tablo 3.19. Polimerlerin TGA eğrisinden hesaplanan sonuçlar

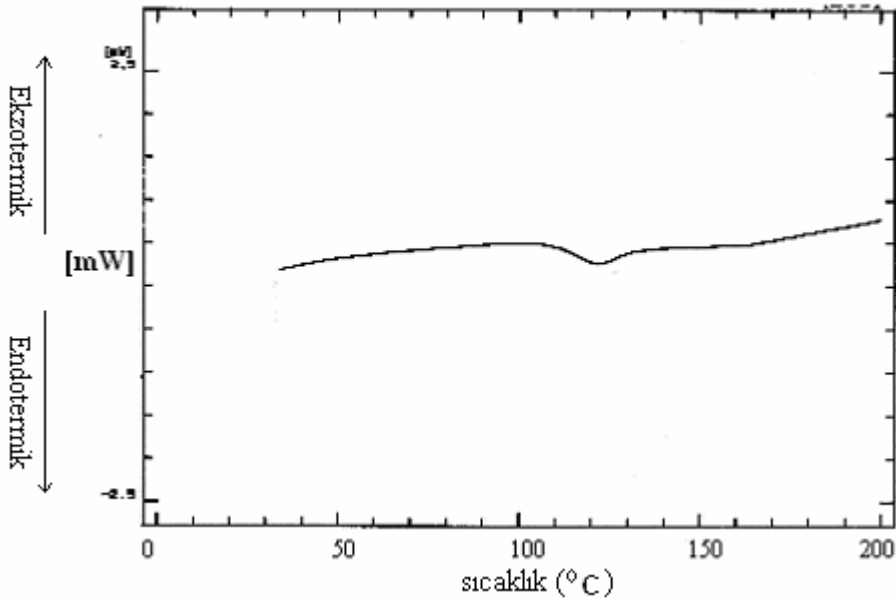
Polimerler	Boz. Baş.Sıc (°C)	% Ağırlık Kaybına Karşılık Gelen Sıcaklıklar (°C)				Boz. Bit Boz. Sıc °C	%Artı k madde
		% 20	%30	%40	% 50		
Homopolimer	220	300	313	339	409	487	33
Poli(ABM0,41-ko-AN)	261	326	405	-	-	470	65
Poli(ABM0,71-ko-AN)	257	305	332	368	402	480	44
Poli(ABM0,84-ko-AN)	255	319	346	360	372	483	36
Poli(ABM0,94-ko-AN)	223	281	307	349	396	478	37
Poli(ABM0,16-ko-St)	283	340	350	361	371	398	31
Poli(ABM0,47-ko-St)	289	331	347	359	376	428	34
Poli(ABM0,64-ko-St)	275	318	333	355	373	439	22
Poli(ABM0,72-ko-St)	270	300	320	349	372	440	29
Poli(ABM0,87-ko-St)	200	273	300	340	383	451	38

3.8.2 Polimerlerin DSC Eğrileri

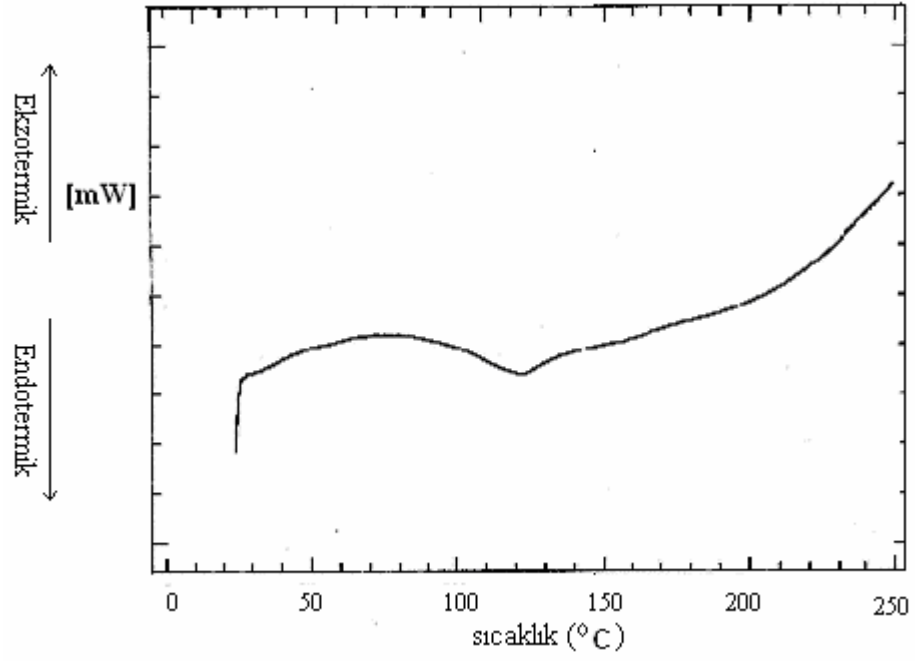
Homopolimer ve kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC eğrilerinden bulundu. Örnekler 20 °C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde 250 °C'ye kadar ısıtılarak eğriler kaydedildi. Sonuçlar aşağıda verilmiştir.



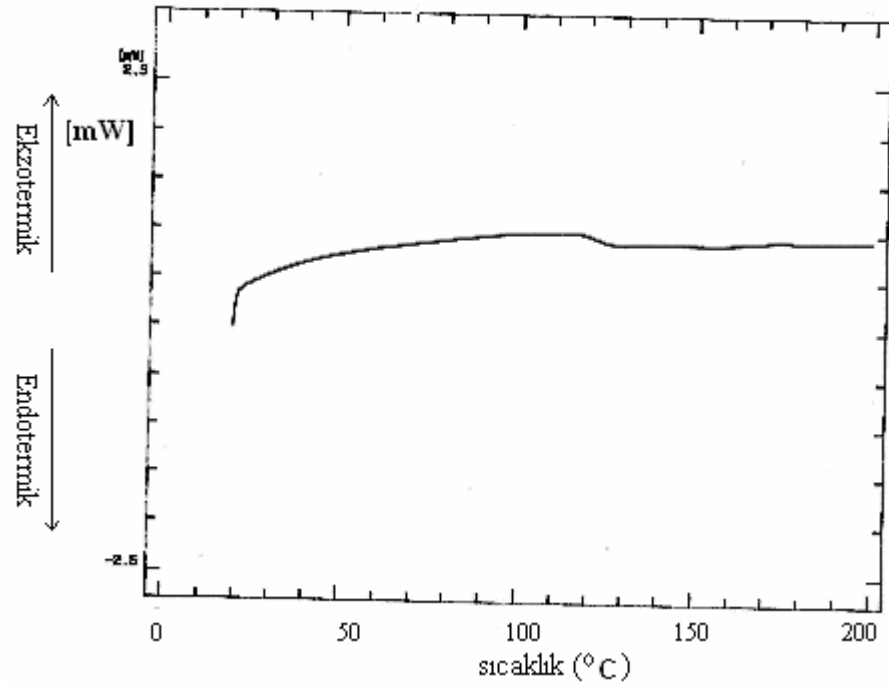
Şekil 3.22. Poli(ABM0,84-ko-AN)'nin DSC eğrisi



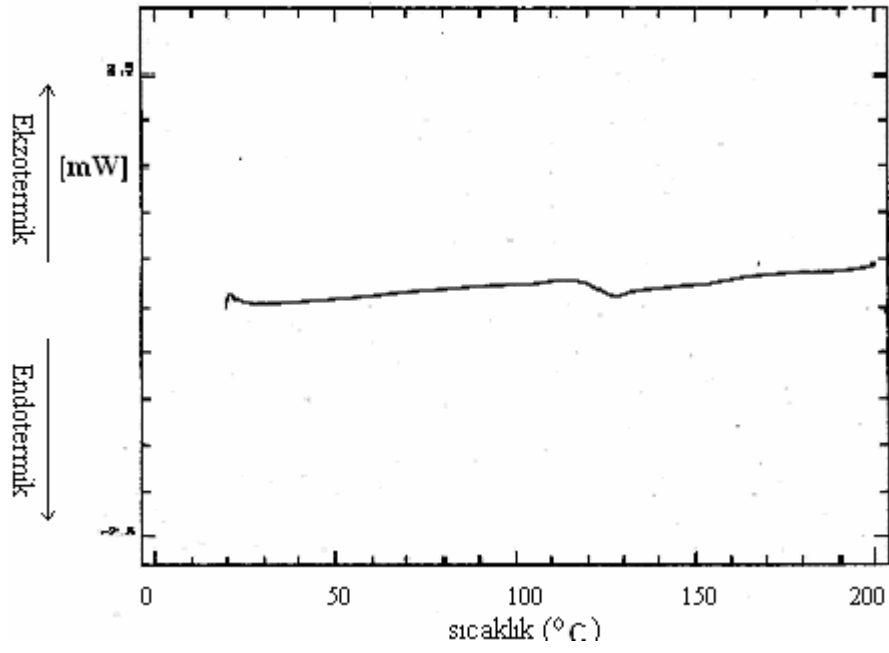
Şekil 3.23. Poli(ABM0,71-ko-AN)'nin DSC eğrisi



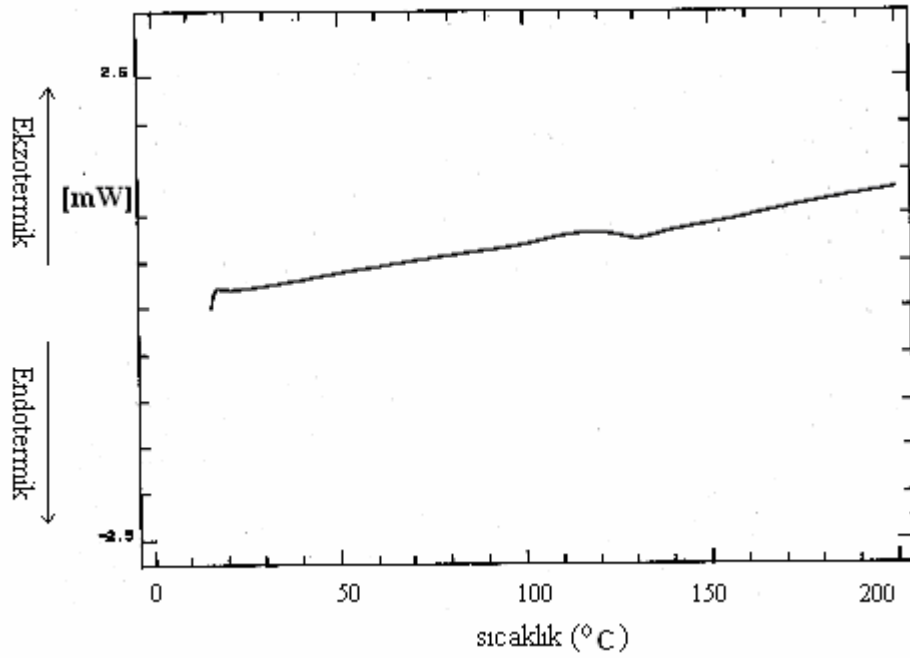
Şekil 3.24. Poli(ABM0,41-ko-AN)'nin DSC eğrisi



Şekil 3.25. Poli(ABM0,16-ko-St)'nin DSC eğrisi



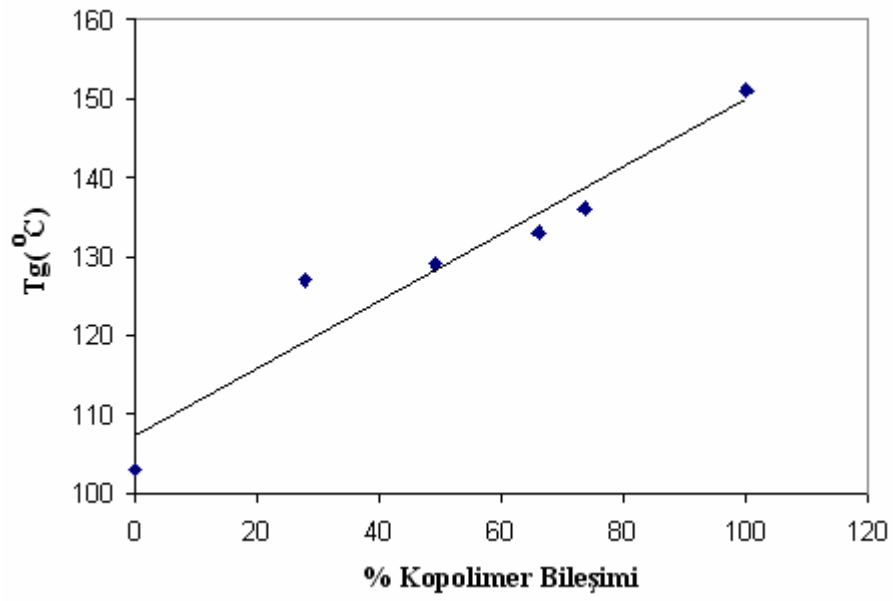
Şekil 3.26. Poli(ABM0,47-ko-St)'nin DSC eğrisi



Şekil 3.27 Poli(ABM0,64-ko-St)'nin DSC eğrisi

Tablo 3.20. Homopolimer ve kopolimerlerin Tg değerleri

	Poli(ABM-ko-AN) için % ABM			Poli(ABM-ko-St) için % ABM					
rnek No	% 41	%71	% 84	PS	% 16	% 47	% 64	% 72	PABM
Tg(°C)	121	124	132	103	127	129	133	136	151

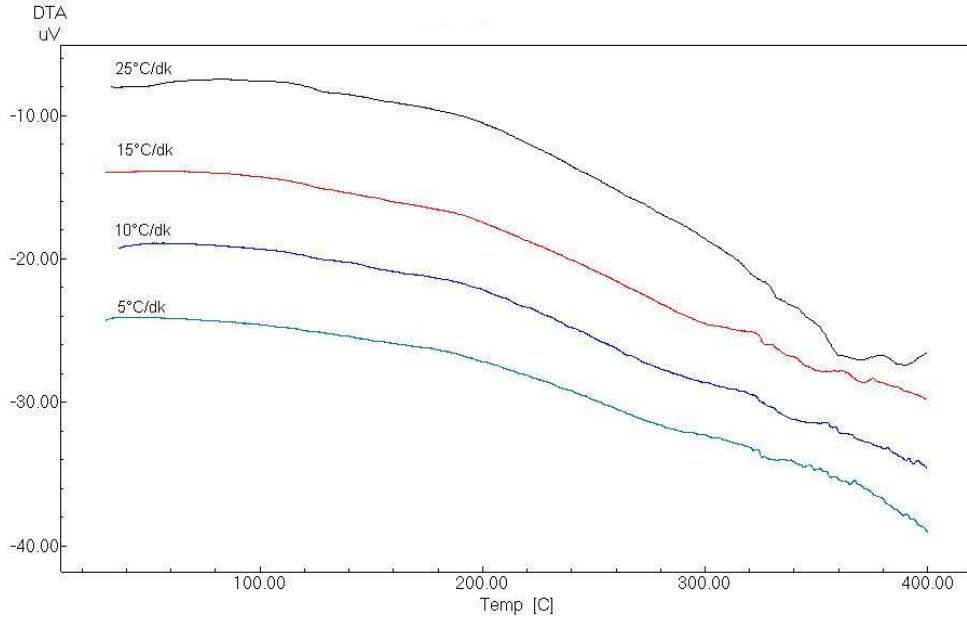


şekil 3.28. Poli(ABM-ko-St) sisteminde ABM bileşiminin bir fonksiyonu olarak Tg değişimini gösteren grafik.

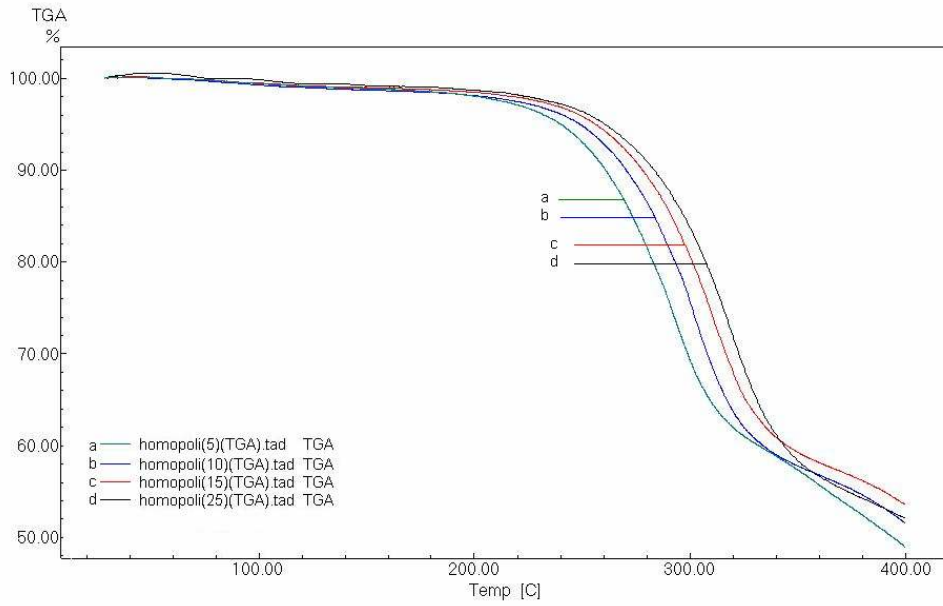
3.9. Poli(ABM) ve Pli (ABM0,64-ko-St)'nin Farklı Isıtma Hızında Çekilmiş DTA ve TGA ' ları ve Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması

3.9.1. Polimerlerin Farklı Isıtma Hızlarındaki DTA ve TGA Eğrileri

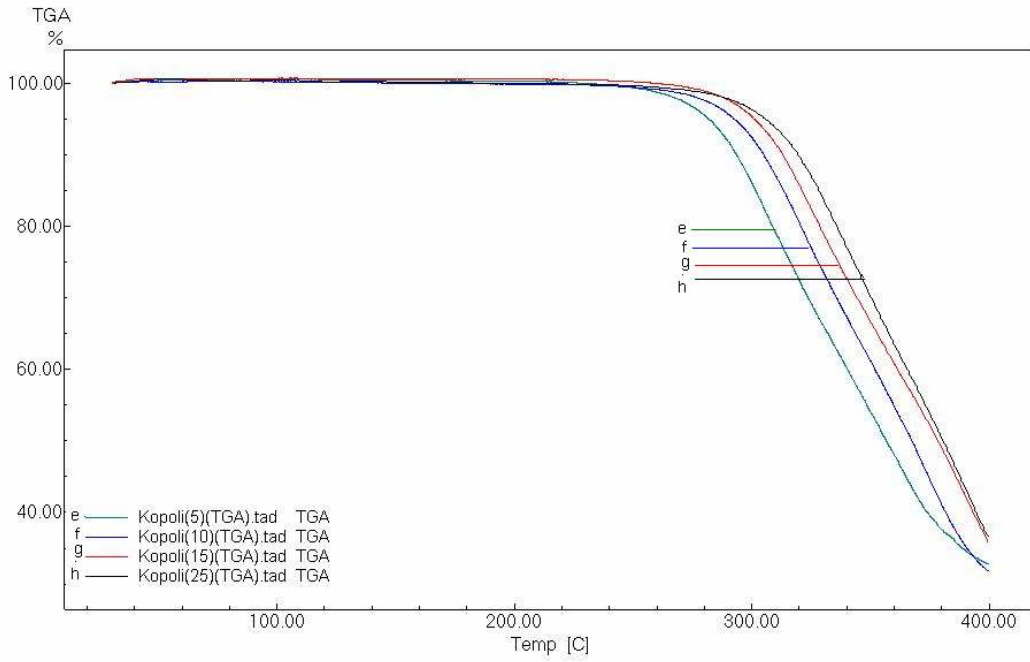
ABM homopolimerinin ve Poli(ABM0,64-ko-St)' nin 5, 10, 15, 25 derece ısıtma hızlarındaki DTA ve TGA grafikleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.29. Poli(ABM0,64-ko-St)' nin farklı ısıtma hızlarındaki DTA grafiği



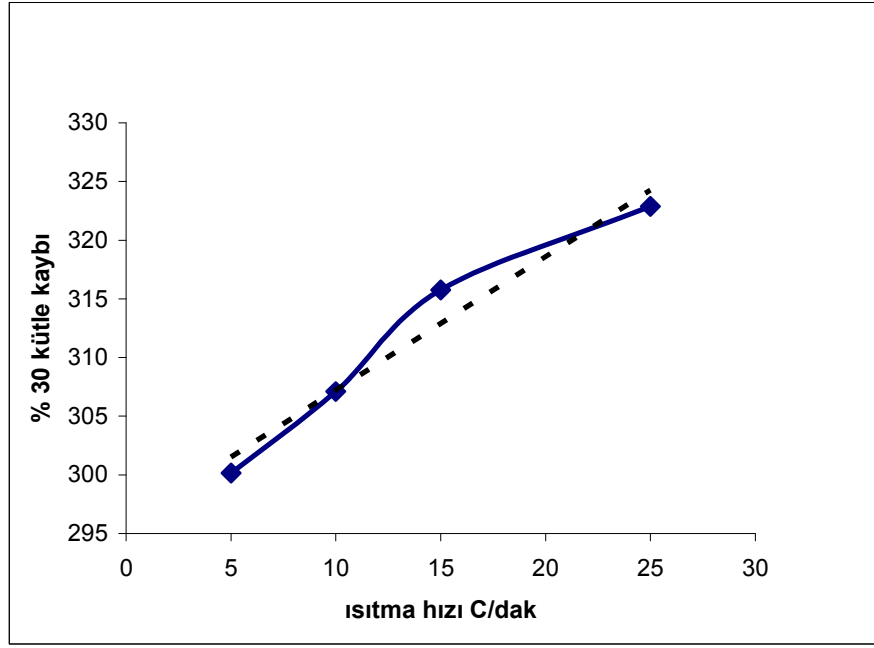
Şekil 3.30. Poli(ABM)' nin farklı ısıtma hızlarındaki TGA grafiği



Şekil 3.31. Poli(ABM0,64-ko-St)' nin farklı ısıtma hızlarındaki TGA grafiği

Tablo 3.21. Poli(ABM)' nin farklı ısıtma hızlarındaki bozunma verileri

Isıtma hızı(°C/dk)	Baş Boz. Sıc(°C)	% 20 Küt Kay(°C)	%30 Küt. Kay.(°C)	% 40 Küt.Kay(°C)	Bit Boz. Sıc(°C)	Artık madde	Bozulan miktar
5	198,64	282,28	300,18	333,08	326,65	49,19	50,81
10	213,35	293,26	307,10	332,78	357,44	51,68	48,32
15	219,57	300,18	315,75	345,16	341,87	51,977	48,02
25	228,91	307,10	322,87	343,43	338,41	53,59	46,41



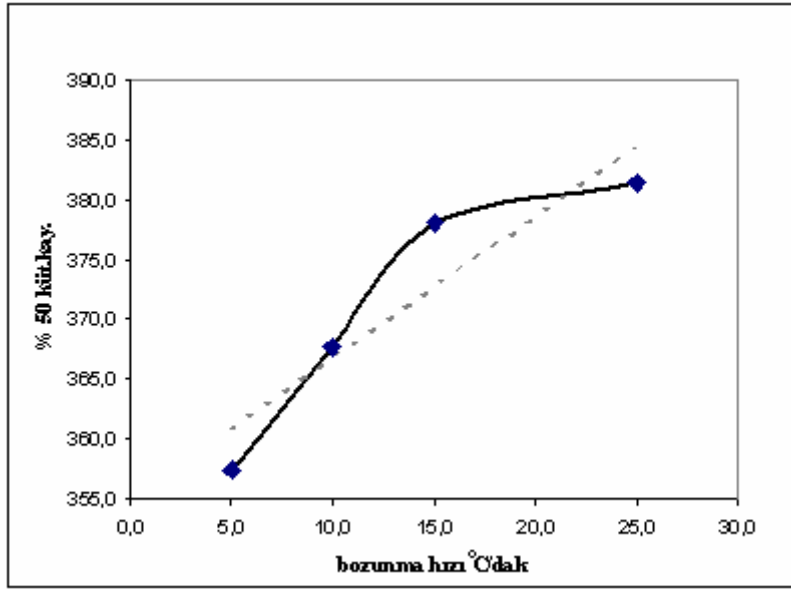
Şekil 3.32. Isıtma hızının bir fonksiyonu olarak poli(ABM) %30 kütle kaybı grafiği

Tablo 3.22. Poli(ABM)' nin ısıtma hızına karşılık gelen % 30 kütle kaybı değerleri

Bozunma Hızı	5 °C/dak	10 °C/dak	15 °C/dak	25 °C/dak
%30 Küt.Kay. (°C)	300,18	307,10	315,75	322,87

Tablo 3.23. Poli(ABM0,64-co-St)) farklı ısıtma hızlarındaki bozunma verileri

Isıtma hızı (°C/dk)	Baş. BozS sıc (°C)	% Kütle kayıplarına Karşılık Gelen Sıcaklık Değerleri				Bit. Boz. Sıc. (°C)	artık madde
		% 20	%30	% 40	% 50		
5	252,41	309,21	322,97	340,18	357,39	380,28	32,36
10	267,9	321,25	336,74	352,23	367,72	392,85	32,51
15	273,75	328,13	345,34	362,55	378,04	396,8	36,15
25	288,21	336,74	350,51	366,00	381,49	396,29	36,88



Şekil 3.33. Isıtma hızının bir fonksiyonu olarak Poli(ABM0,64-ko-St)'nin %50 Küt.Kay. Grafiği

Tablo 3.24. Poli(ABM0,64-co-St)) farklı ısıtma hızlarındaki bozunma verileri

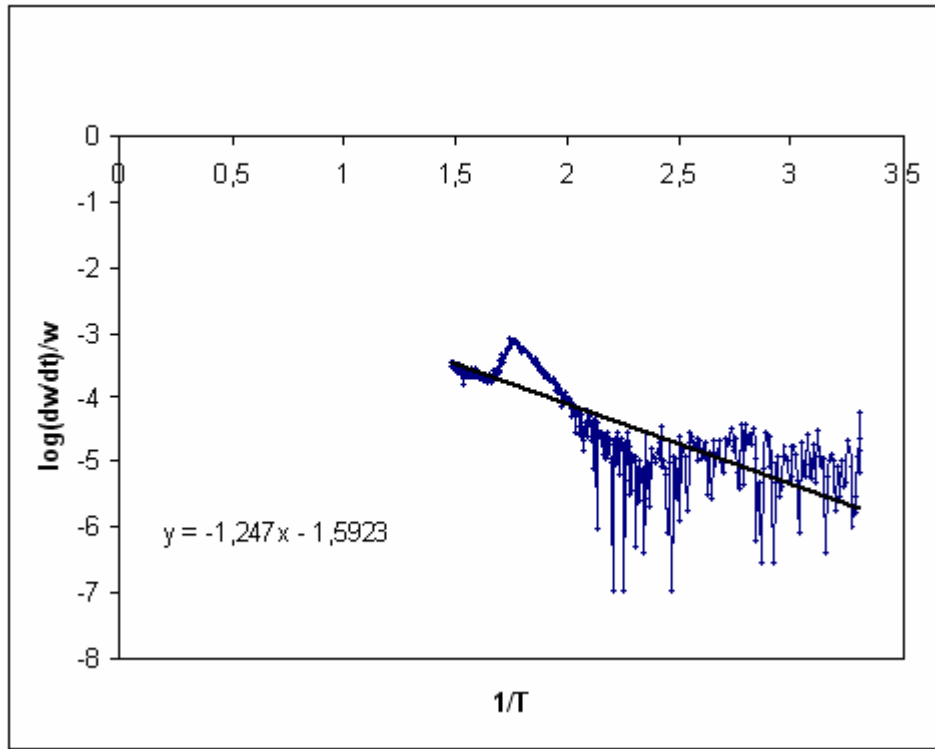
Isıtma Hızı(°C/dak)	5 °C	10 °C	15 °C	25 °C
%50 Küt.Kay.	357,39	357,39	378,04	381,49

3.9.2. Poli(ABM) ve Poli(ABM0,64-ko-St)' nin Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması

Polimerlerin aktivasyon enerjilerinin hesaplanması için öncelikle farklı ısıtma hızlarında alınan TGA eğrilerinden, bozunma sıcaklıklarına (t: °C) karşılık gelen kütle kaybı değerleri (W) ile dt/dw değerleri tablo halinde getirildi. Arrhenius denklemi dikkate alınarak;

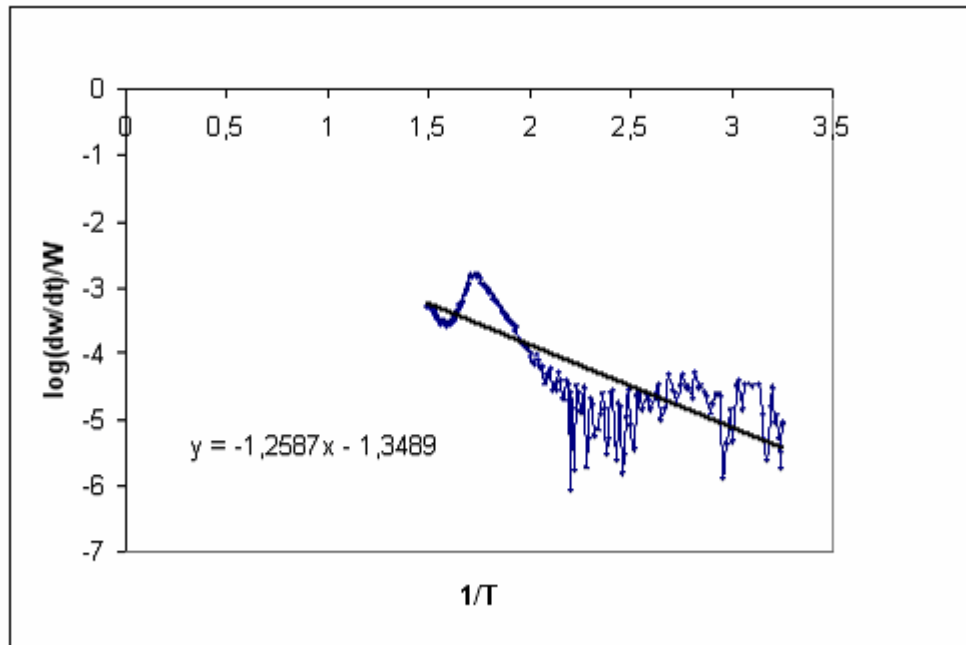
$$\log \left[\frac{dw/dt}{w} \right] = \log Ar - \frac{E}{2,303RT}$$

Log(dw/dt)/w değerlerine karşı 1/T değerleri grafiği çizildi. Grafiğin ortalama eğimi E/2,303 R' ye eşitlenerek aktivasyon enerjisi hesaplandı.



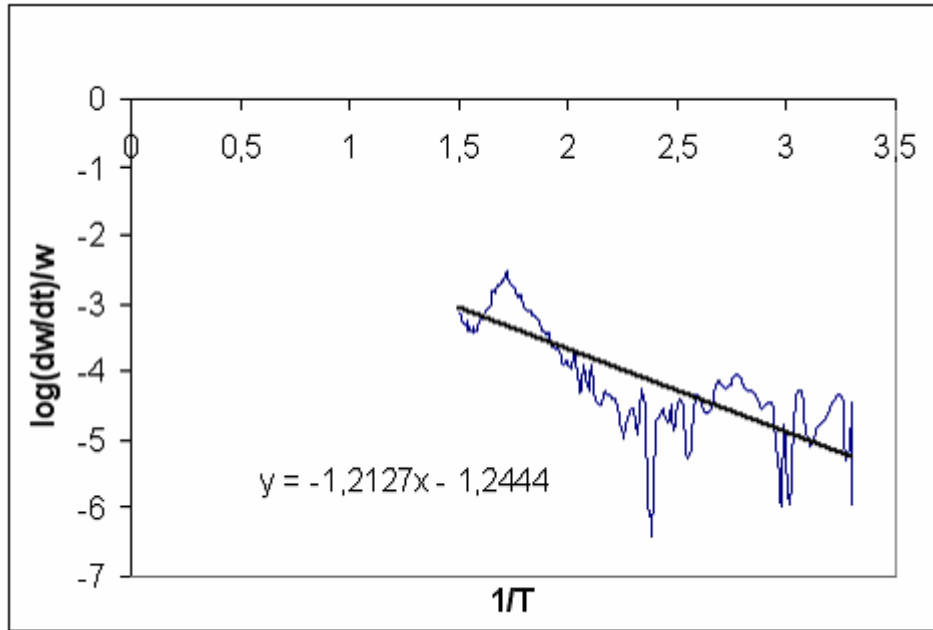
$E_a = 30,44 \text{ J/mol}$

Şekil 3.34. Poli(ABM)' nin 5 °C/dak ısıtma hızındaki Arrhenius grafiği



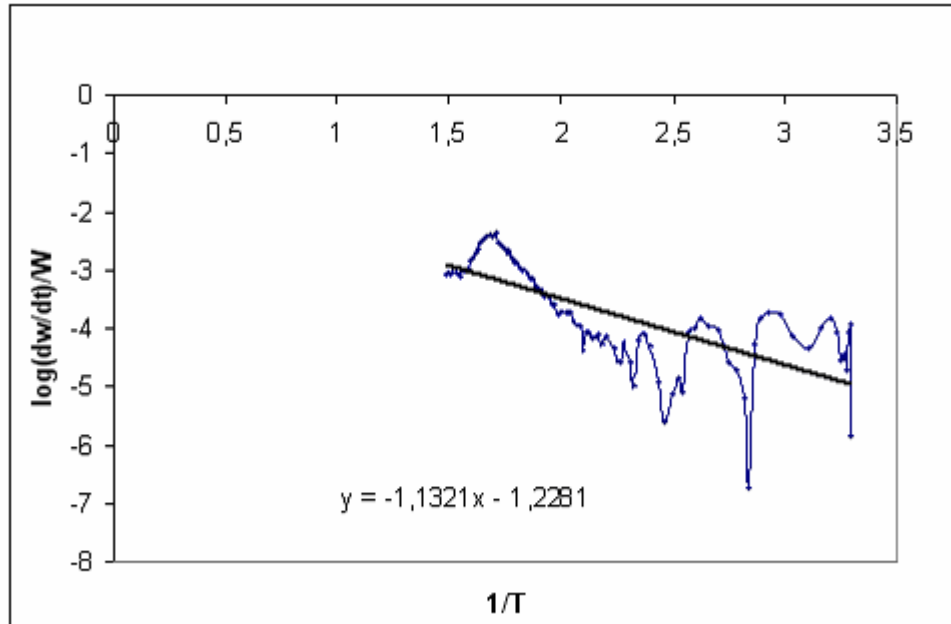
$E_a = 25,85 \text{ J/mol}$

Şekil 3.35. Poli(ABM)' nin 10 °C/dak ısıtma hızındaki Arrhenius grafiği



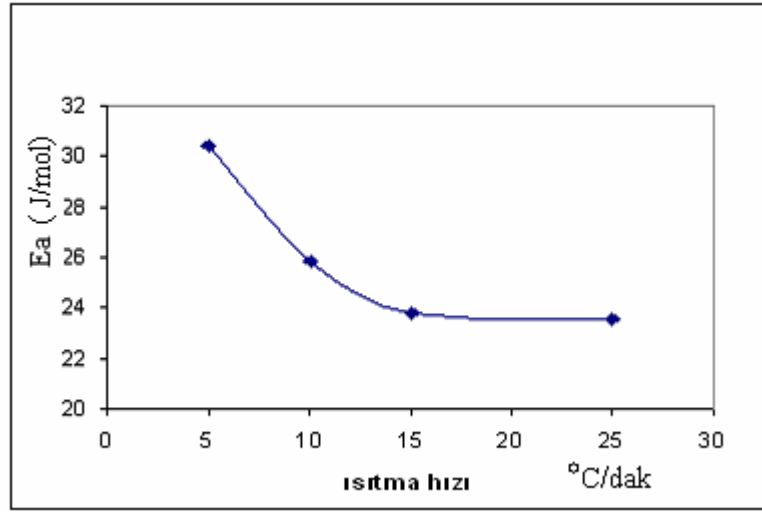
$$E_a = 23,83 \text{ J/mol}$$

Şekil 3.36. Poli(ABM)' nin 15 °C ısıtma hızındaki Arrhenius grafiği



$$E_a = 23,51 \text{ J/ mol}$$

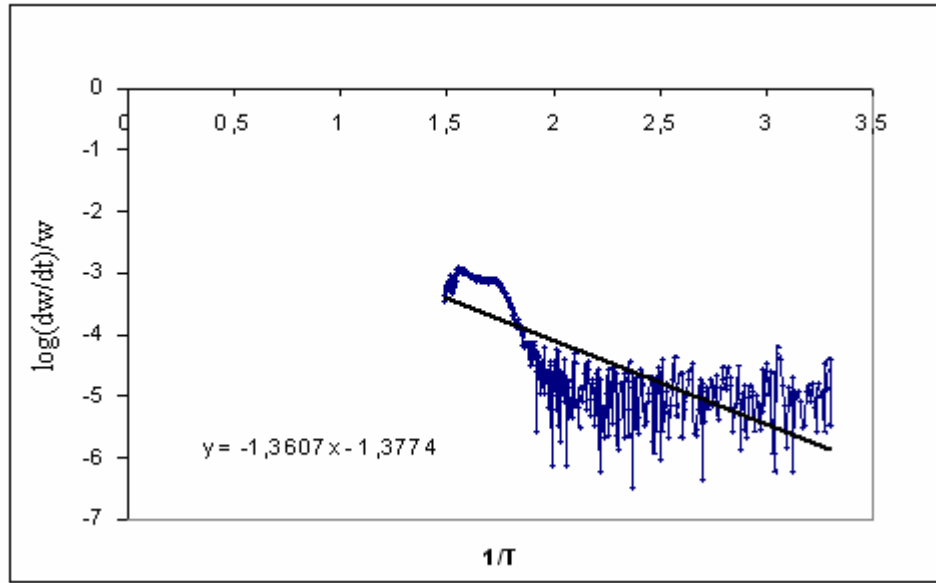
Şekil 3.37. Poli(ABM)' nin 25 °C/dak ısıtma hızındaki Arrhenius grafiği



Şekil 3.38. Homopolimerin ısıtma hızının bir fonksiyonu olarak aktivasyon enerjisindeki değişim grafiği

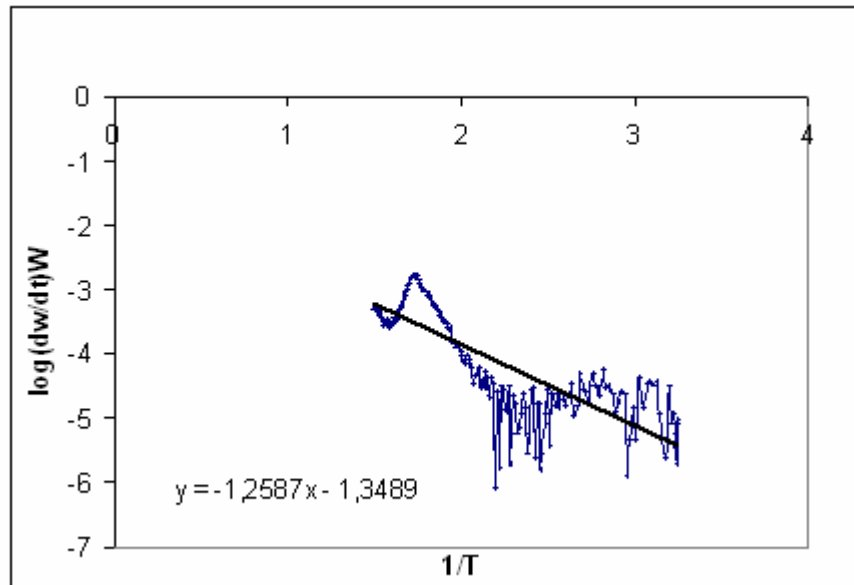
Tablo 3.25. Homopolimerin ısıtma hızlarına karşılık gelen E_a değerleri

ısıtma hızı (C/dak)	5	10	15	25
E_a (J/mol)	30,44	25,85	23,83	23,51



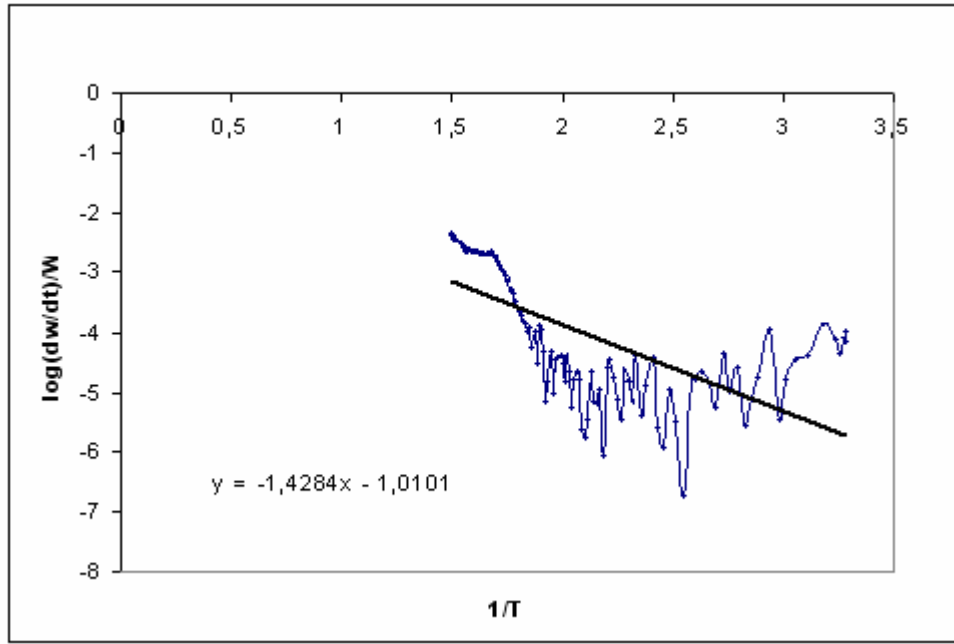
$$E_a = 30,44 \text{ J/mol}$$

Şekil 3.39. Poli(ABM0,64-ko-St)' nin 5 °C /dak ısıtma hızındaki Arrh. grafiği



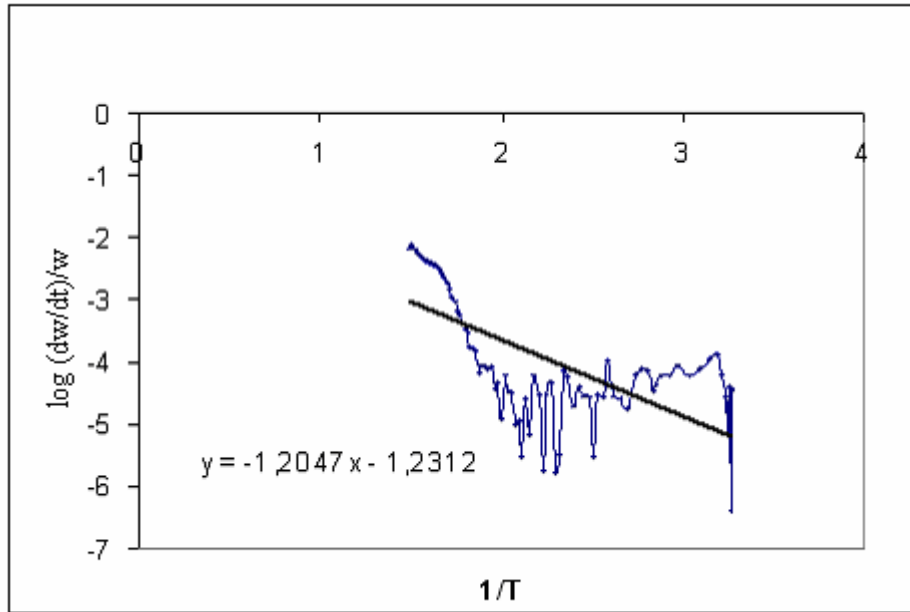
$$E_a = 25,85 \text{ J/mol}$$

Şekil 3.40. Poli(ABM0,64-ko-St)' nin 10 °C/dak ısıtma hızındaki arrhenius grafiği



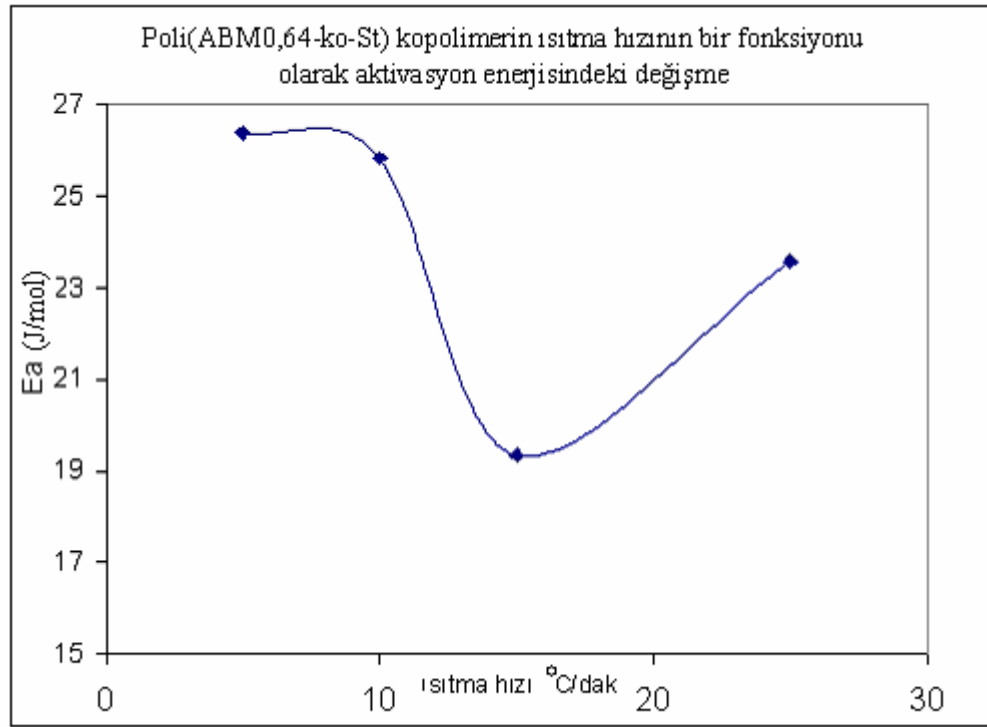
$$E_a = 23,83 \text{ J/mol}$$

Şekil 3.41. Poli(ABM0,64-ko-St)' nin 15 °C/dak ısıtma hızındaki Arrhenius grafiği



$$E_a = 23,51 \text{ J/mol}$$

Şekil 3.42. Poli(ABM0,64-ko-St)' nin 25 °C/ dak ısıtma hızındaki Arrhenius grafiği



Şekil 3.43. Poli(ABM0,64-ko-St)' nin ısıtma hızının bir fonksiyonu olarak aktivasyon enerjisinin değişim grafiği

Tablo 3.26. Poli (ABM0,64-ko –St)' nin ısıtma hızlarına karşılık gelen Ea değerleri

ısıtma hızı (°C/dak)	5	10	15	25
Ea (J/mol)	26,37	25,83	19,34	23,57

3.9.2.1. Aktivasyon Enerjisi Hesaplamalarındaki Veriler

Polimerlerin TGA eğrilerinden her ısıtma hızı için aşağıdaki gibi veriler kaydedilmiş ve hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalara örnek olarak Poli(ABM)' nin 10 °C/dak ısıtma hızındaki verileri tablo 3.27' de verilmiştir.

Tablo 3.27. Poli(ABM)' nin 10 °C/dak ısıtma hızındaki verileri

Zaman(s)	t(° C)	w(mg)	dw/dt (mg/s)	1/T	log(dw/dt)/w
0	34,63	3,82	0,0000366	3,249074014	-5,018582278
11	34,68	3,82	0,0000328	3,248546276	-5,066189519
22	34,89	3,82	-0,0000122	3,246331645	-5,495703532
33	35,25	3,82	0,0000072	3,242542153	-5,724730866
44	35,75	3,82	0,000013	3,237293623	-5,468120011

55	36,3	3,82	-0,000021	3,231539829	-5,259844068
66	36,99	3,82	0,0000458	3,224350293	-4,921197885
77	37,79	3,82	0,0000332	3,216054544	-5,060925279
88	38,83	3,82	0,0001202	3,205333675	-4,502158895
99	40,25	3,82	0,0000656	3,190810466	-4,765159524
110	42,17	3,82	-0,0000092	3,171381454	-5,618275536
121	44,26	3,82	-0,000045	3,150499354	-4,928850849
132	46,5	3,82	-0,0001392	3,128421711	-4,438424128
143	48,71	3,82	-0,0001278	3,106940906	-4,475532509
154	50,85	3,82	-0,0001392	3,086419753	-4,438424128
165	52,82	3,81	-0,0001366	3,067766972	-4,445474276
176	54,62	3,81	-0,0000568	3,050919852	-4,82657664
187	56,43	3,81	-0,0001575	3,034164694	-4,383644418
198	58,03	3,81	-0,0001247	3,019506009	-4,485058522
209	59,65	3,81	-0,0000183	3,004807692	-5,318473886
220	61,3	3,81	-0,0000538	2,989983555	-4,8501427
231	63,16	3,81	-0,0000175	2,973447117	-5,337886927
242	64,99	3,81	-0,000005	2,957354942	-5,881954971
253	66,9	3,81	-0,0000908	2,940744008	-4,622839127
264	68,87	3,81	-0,0000973	2,923805625	-4,592812135
275	70,82	3,81	-0,0000694	2,907230282	-4,739565505
286	72,75	3,81	-0,0000492	2,891008962	-4,888959873
297	74,58	3,8	-0,0000881	2,875794438	-4,634807688
308	76,38	3,8	-0,0001049	2,860984751	-4,559008108
319	78,17	3,8	-0,0001286	2,846407833	-4,470542628
330	79,94	3,8	-0,0001144	2,832139115	-4,521357572
341	81,71	3,8	-0,0002117	2,818012737	-4,254062739
352	83,54	3,8	-0,0000813	2,803554908	-4,669693051
363	85,39	3,8	-0,0001209	2,789089084	-4,497357296
374	87,25	3,8	-0,0001171	2,774694784	-4,511226702
385	89,29	3,79	-0,0001873	2,759077365	-4,306101433
396	91,14	3,79	-0,0001293	2,745065744	-4,467040685
407	93,15	3,79	-0,000066	2,73000273	-4,759095274
418	94,99	3,79	-0,0001011	2,716357907	-4,573888054
429	96,83	3,79	-0,0001068	2,702848803	-4,550067957
440	98,66	3,79	-0,0001961	2,689545736	-4,286161616
451	100,45	3,79	-0,0000713	2,676659529	-4,72554968
462	102,27	3,78	-0,0000572	2,663683341	-4,820095771
473	104,07	3,78	-0,0000401	2,650972907	-4,974347427
484	105,88	3,78	-0,0001331	2,63831359	-4,453313744
495	107,73	3,78	-0,0000851	2,625498845	-4,64756224
506	109,55	3,78	-0,000087	2,613012804	-4,637972547
517	111,38	3,78	-0,0000568	2,600577328	-4,823143464
528	113,43	3,78	-0,0000759	2,586786694	-4,697250024
539	115,31	3,78	-0,0000965	2,574267621	-4,592964486
550	117,18	3,78	-0,0000549	2,561934773	-4,837919455
561	119,06	3,78	-0,0000938	2,549654522	-4,605288961
572	120,91	3,78	-0,0000587	2,537684617	-4,808853699
583	122,73	3,77	-0,0000916	2,526017985	-4,614445877
594	124,52	3,77	0,0000137	2,514647824	-5,439620783

605	126,34	3,77	-0,0000313	2,503191569	-5,080797013
616	128,17	3,77	-0,000108	2,491777135	-4,542917595
627	130,01	3,77	-0,0000423	2,480404802	-4,950000983
638	131,91	3,77	-0,0000111	2,468770059	-5,531018371
649	133,79	3,77	0,0000061	2,457364722	-5,791011515
660	135,7	3,77	-0,0000652	2,445884799	-4,762093754
671	137,54	3,77	-0,0000668	2,434926587	-4,751564888
682	139,35	3,77	-0,0000092	2,424242424	-5,612553523
693	141,13	3,77	-0,0001129	2,413826398	-4,523647408
704	142,9	3,77	-0,0001034	2,403557265	-4,561820811
715	144,7	3,77	-0,0000206	2,393203303	-5,26247413
726	146,56	3,77	-0,0000111	2,382597508	-5,531018371
737	148,45	3,77	-0,0000546	2,371916509	-4,839148708
748	150,34	3,77	-0,0000954	2,361330846	-4,596792976
759	152,4	3,77	-0,0000443	2,349900129	-4,929937624
770	154,24	3,76	-0,0000275	2,339783336	-5,135855151
781	156,04	3,76	-0,0000267	2,329970409	-5,148676584
792	157,83	3,76	-0,0000229	2,320293285	-5,215352363
803	159,65	3,76	-0,0000664	2,310536044	-4,753019766
814	161,52	3,76	-0,0000835	2,300595854	-4,653501369
825	163,44	3,76	-0,0000206	2,290478481	-5,261320625
836	165,33	3,76	0,0000072	2,280605729	-5,717855348
847	167,26	3,76	-0,0001198	2,270611476	-4,496731027
858	169,13	3,76	-0,0000477	2,261011124	-4,896669466
869	170,96	3,76	-0,0000507	2,2516944	-4,870179886
880	172,77	3,76	-0,0001034	2,242554718	-4,560667306
891	174,56	3,76	-0,0001213	2,233588707	-4,491327044
902	176,38	3,76	0,0000065	2,224545637	-5,762274488
913	178,24	3,76	-0,0000546	2,215379162	-4,837995202
924	180,27	3,76	-0,0001007	2,205460721	-4,572158374
935	182,13	3,75	-0,0000031	2,196450536	-6,082669574
946	183,99	3,75	-0,000132	2,187513672	-4,453457337
957	185,86	3,75	-0,0001572	2,178601773	-4,377578726
968	187,84	3,75	-0,0000778	2,169244452	-4,683051671
979	189,67	3,75	-0,0000839	2,160667214	-4,650269307
990	191,5	3,75	-0,0001579	2,152157538	-4,375649138
1001	193,36	3,75	-0,0002033	2,143576772	-4,265893889
1012	195,2	3,75	-0,0001087	2,135155333	-4,537801724
1023	197,04	3,75	-0,0001469	2,126799804	-4,407009472
1034	198,88	3,74	-0,0001228	2,118509417	-4,483673235
1045	200,72	3,74	-0,0001114	2,110283411	-4,525986411
1056	202,51	3,74	-0,000238	2,102342009	-4,196294645
1067	204,34	3,74	-0,00019	2,094284697	-4,294118001
1078	206,09	3,74	-0,0001938	2,086637176	-4,285517829
1089	208,19	3,73	-0,0001656	2,077533552	-4,352648499
1100	210,06	3,73	-0,0001316	2,069493595	-4,452452943
1111	211,93	3,73	-0,0002407	2,061515626	-4,190232742
1122	213,75	3,73	-0,0002399	2,053809817	-4,191678584
1133	215,58	3,72	-0,0002972	2,046119534	-4,097494135
1144	217,41	3,72	-0,0002682	2,038486628	-4,142084166

1155	219,23	3,72	-0,0003654	2,030951704	-4,007774397
1166	221,25	3,72	-0,0002689	2,022653722	-4,140952138
1177	223,12	3,71	-0,000288	2,01503214	-4,109981422
1188	224,95	3,71	-0,0003593	2,00762899	-4,013916692
1199	226,79	3,7	-0,0004135	2,000240029	-3,95172621
1210	228,67	3,7	-0,0004211	1,992746403	-3,943816483
1221	230,51	3,7	-0,0004517	1,985466386	-3,913351634
1232	232,31	3,69	-0,0004776	1,978395917	-3,887962048
1243	234,16	3,69	-0,0004772	1,971181329	-3,888325931
1254	236,13	3,68	-0,000563	1,963556393	-3,815339424
1265	238,01	3,67	-0,000565	1,956334611	-3,812617616
1276	239,85	3,67	-0,0006165	1,949317739	-3,774732983
1287	241,69	3,66	-0,0005848	1,942351022	-3,796473721
1298	243,55	3,65	-0,0009499	1,935359009	-3,584614977
1309	245,43	3,64	-0,0008492	1,928342782	-3,632091398
1320	247,33	3,63	-0,0009346	1,921303412	-3,589280848
1331	249,18	3,62	-0,0011097	1,914498497	-3,513502984
1342	251,07	3,61	-0,0011227	1,907596047	-3,507243479
1353	253,07	3,6	-0,0011066	1,900345863	-3,512311835
1364	254,85	3,58	-0,0012886	1,893939394	-3,4437649
1375	256,58	3,57	-0,001289	1,887754139	-3,442415299
1386	258,55	3,55	-0,0014107	1,880759827	-3,400793687
1397	260,4	3,54	-0,0014263	1,874238591	-3,39479238
1408	262,28	3,52	-0,0015686	1,86765777	-3,351030453
1419	264,2	3,5	-0,0016644	1,860984461	-3,322810337
1430	266,08	3,48	-0,0018379	1,854496226	-3,277257366
1441	267,9	3,46	-0,0019295	1,848258017	-3,253631316
1452	269,64	3,44	-0,0019192	1,842333131	-3,253438208
1463	271,38	3,42	-0,0020573	1,836446109	-3,22072848
1474	273,15	3,4	-0,0021786	1,830496064	-3,193301418
1485	275	3,37	-0,0023336	1,824318161	-3,159603485
1496	276,94	3,35	-0,0024029	1,817884346	-3,14430911
1507	278,86	3,32	-0,0026654	1,811561385	-3,09537569
1518	280,76	3,29	-0,0027557	1,805347439	-3,076963962
1529	282,58	3,26	-0,0029081	1,799434977	-3,049608264
1540	284,37	3,22	-0,0030876	1,793657627	-3,018234839
1551	286,1	3,19	-0,0032001	1,788109075	-2,998627133
1562	287,91	3,15	-0,003315	1,78234057	-2,977827021
1573	289,74	3,12	-0,0034195	1,776546039	-2,960191986
1584	291,61	3,08	-0,0034742	1,770663645	-2,947695901
1595	293,51	3,04	-0,0034016	1,764726644	-2,951190341
1606	295,36	3	-0,0036656	1,758984011	-2,912976183
1617	297,23	2,96	-0,0040536	1,753217153	-2,86345082
1628	299,02	2,91	-0,0043627	1,747732317	-2,824137639
1639	300,8	2,86	-0,004649	1,742312048	-2,789006487
1650	302,53	2,81	-0,0045673	1,737076153	-2,789046781
1661	304,34	2,76	-0,004277	1,731631717	-2,809769832
1672	306,21	2,71	-0,0043777	1,72604253	-2,791723294
1683	308,12	2,67	-0,0042104	1,720370912	-2,802187904
1694	310,04	2,62	-0,0040292	1,714707042	-2,813082466

1705	312,06	2,57	-0,0037704	1,708788298	-2,833545697
1716	314,07	2,53	-0,0040268	1,702939273	-2,798160461
1727	315,92	2,5	-0,0030164	1,697591118	-2,918451077
1738	317,76	2,46	-0,0028946	1,692305089	-2,929346549
1749	319,57	2,43	-0,0024693	1,687137265	-2,993032417
1760	321,39	2,41	-0,0022816	1,681972617	-3,023777534
1771	323,19	2,38	-0,0019166	1,676895731	-3,094045473
1782	325,02	2,36	-0,0018982	1,671765552	-3,094570034
1793	326,86	2,34	-0,0015816	1,666638889	-3,170119201
1804	328,72	2,33	-0,0014549	1,661488361	-3,204522777
1815	330,62	2,31	-0,0014317	1,656259834	-3,207759955
1826	332,54	2,3	-0,0012528	1,651009592	-3,263846091
1837	334,42	2,28	-0,0012954	1,645900884	-3,245530954
1848	336,22	2,27	-0,0010857	1,641039106	-3,320316019
1859	338,02	2,26	-0,0010521	1,636205966	-3,332051419
1870	339,82	2,25	-0,0008644	1,63140121	-3,41546776
1881	341,66	2,24	-0,00075	1,626518762	-3,475186755
1892	343,53	2,23	-0,0007389	1,62158656	-3,479719196
1903	345,39	2,22	-0,0007118	1,616710318	-3,493994991
1914	347,23	2,21	-0,0007912	1,611915278	-3,446105995
1925	349,06	2,21	-0,0006859	1,607174427	-3,508131471
1936	350,83	2,2	-0,00061	1,602615468	-3,557092846
1947	352,65	2,19	-0,000666	1,597954618	-3,516969886
1958	354,49	2,19	-0,0006599	1,593270027	-3,520965986
1969	356,35	2,18	-0,0005974	1,588562351	-3,562191275
1980	358,22	2,17	-0,0005695	1,583857326	-3,580966005
1991	360,03	2,17	-0,0006023	1,579329732	-3,556646871
2002	361,83	2,16	-0,0007072	1,574852751	-3,484911499
2013	363,64	2,15	-0,0006979	1,570376419	-3,488645262
2024	365,64	2,14	-0,0006836	1,565459697	-3,495611719
2035	367,48	2,14	-0,0006786	1,560963427	-3,498799918
2046	369,37	2,13	-0,0006649	1,556371786	-3,50562327
2057	371,2	2,12	-0,0006088	1,551951579	-3,541861217
2068	373,03	2,11	-0,0007336	1,547556408	-3,458823133
2079	374,84	2,11	-0,0007389	1,543233692	-3,455696789
2090	376,68	2,1	-0,0008747	1,538864011	-3,380360168
2101	378,56	2,09	-0,0007572	1,534424821	-3,440935681
2112	380,38	2,08	-0,0009365	1,530151638	-3,346555553
2123	382,17	2,07	-0,0008068	1,525972044	-3,409204456
2134	384,01	2,06	-0,0009804	1,521699434	-3,322463918
2145	385,87	2,05	-0,0009163	1,517404631	-3,349716174
2156	387,71	2,04	-0,0010677	1,513179796	-3,281180925
2167	389,55	2,03	-0,0010029	1,508978422	-3,306238407
2178	391,39	2,02	-0,0010445	1,504800313	-3,286442925
2189	393,19	2,01	-0,0010609	1,50073536	-3,277521608
2200	395,05	2	-0,0010834	1,496557917	-3,266241164
2211	396,85	1,98	-0,0010818	1,492537313	-3,262518213
2222	398,67	1,97	-0,00103	1,488493942	-3,281629001

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada 2-Asetil Benzofuran Metakrilat monomeri sentezlendi. Bunun için 1. aşamada Salsil aldehit monoklor aseton ile etkileştirilip 2-Brom Asetil Benzofuran elde edildi. Daha sonra 2- Brom Asetil Benzofuran sodyum-metakrilat ile etkileştirilerek Asetil Benzofuran Metakrilat monomeri sentezlendi. Sentezlenen mononmerin homopolimeri, Stiren ve Akrilonitril ile farklı % oranlarında kopolimerleri serbest radikalik yoldan elde edildi. Homopolimer ve kopolimerlerin yapıları IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C NMR}$ ile karakterize edildi.

Asetil Benzofuran Metakrilat monomerinin IR spektrumunda 1636 cm^{-1} de Alifatik C=C gerilme titreşimine ait pik ve 1728 cm^{-1} ve 1699 cm^{-1} deki pikler sırasıyla ester karbonili ve keton karboniline ait monomer oluşumunu gösterir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 5,5-6,5 ppm aralığındaki sinyaller $=\text{CH}_2$ ye ait olup monomer için karakteristiktir.

Asetil Benzofuran Metakrilat homopolimerinin yapısı da IR, $^1\text{H-NMR}$ dan karakterize edildi. Poli(ABM) oluşumuna ait pikler şunlardır.

Tablo 4.1. Poli(ABM)' nin $^1\text{H-NMR}$ sonuçları (ppm) CDCl_3

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
7,1-8,1	Aromatik halka protonları
5,3	CH_2O
1,1-1,9	CH_2 , CH_3

IR spektrumunda 3019 cm^{-1} aromatik C-H gerilme titreşimine aittir. C=C gerilme titreşimine ait 1636 cm^{-1} deki pikin yok olması, diğer taraftan $^1\text{H-NMR}$ da 5,5-6,5 ppm de $=\text{CH}_2$ sinyallerine ait piklerin ortadan kalkması homopolimer oluşumunu desteklemektedir.

ABM' nin Stiren ve Akrilonitril ile farklı % oranlarında kopolimerleri sentezlendi, IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C NMR}$ ile karakterize edildi. Poli(ABM-ko-AN)' nin IR spektrumunda 2200 cm^{-1} deki $-\text{CN}$ bandı kopolimer oluşumunu kanıtlamaktadır.

Poli(ABM-ko-St) ve Poli(ABM-ko-AN) kopolimer serilerinde St oranı arttıkça % O miktarının arttığı AN oranı arttıkça % N miktarının arttığı element analizi sonuçlarından anlaşılmaktadır.

Polimerlerin ısıya karşı dirençlerinin bir ölçüsü olarak termal bozunma sıcaklığı göz önüne alınabilir. Genel olarak polimerin üst kullanma sıcaklığı olarak bozunma sıcaklığı alınır. Homopolimerin TGA' daki bozunma sıcaklığı 220°C olarak ölçüldü. Poli(ABM-ko-St) ve Poli(ABM-ko-AN) kopolimer serilerinde ABM oranı arttıkça bozunma sıcaklığının düştüğü gözlenmiştir. Kopolimerlerin bozunma sıcaklıkları homopolimerlerin bozunma sıcaklıkları arasında değişim göstermiştir.

Poli(ABM), Poli(ABM-ko-St) ve Poli(ABM-ko-AN) polimerlerine ait TGA sonuçları Tablo 4.2.' de verilmiştir

Tablo 4.2. Polimerlerin TGA eğrisinden hesaplanan sonuçlar

Polimerler	Boz. Baş.Sıc (°C)	% Ağırlık Kaybına Karşılık Gelen Sıcaklıklar (°C)				Boz. Bit Boz. Sıc °C	%Artı k madde
		% 20	%30	%40	% 50		
Homopolimer	220	300	313	339	409	487	33
Poli(ABM0,41-ko-AN)	261	326	405	-	-	470	65
Poli(ABM0,71-ko-AN)	257	305	332	368	402	480	44
Poli(ABM0,84-ko-AN)	255	319	346	360	372	483	36
Poli(ABM0,94-ko-AN)	223	281	307	349	396	478	37
Poli(ABM0,16-ko-St)	283	340	350	361	371	398	31
Poli(ABM0,47-ko-St)	289	331	347	359	376	428	34
Poli(ABM0,64-ko-St)	275	318	333	355	373	439	22
Poli(ABM0,72-ko-St)	270	300	320	349	372	440	29
Poli(ABM0,87-ko-St)	200	273	300	340	383	451	38

Poli(ABM-ko-AN) serisinde AN birimleri arttıkça artık %' si artmıştır. AN birimlerinin artması ile birlikte kararlılığın artmasının sebebi polimerin yapısındaki siyanür gruplarının ısının etkisi ile halkalaşarak poliimin yapısına dönüşmesidir [22].

Homopolimer ve kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları 20 °C/dak hızla azot atmosferinde ölçüldü. Homopolimerin camsı geçiş sıcaklığı 151 °C' dir. Kopolimerlerde ABM birimleri arttıkça camsı geçiş sıcaklığının arttığı gözlenmiştir. ABM birimlerinde yan daldaki benzofuran halkası daha az hareketlidir. Bundan dolayı yan dal çevresinde daha az serbest hacim oluştururlar. Bu özellik camsı geçiş sıcaklığının artışını gerektirir.

Polimerlerin molekül ağırlıkları küçük molekülden farklıdır. Homopolimer ve kopolimerlerin molekül ağırlıkları GPC yöntemiyle hesaplandı. Poli(ABM)'nin GPS ile belirlenen ortalama molekül ağırlığı (M_w): 2,2463e3, (M_n): 2.0435e3 ve heterojenlik indisi (M_w / M_n): 1,0993 bulundu. Poli(ABM) ve Poli(ABM0,64-ko-St) polimerlerinin farklı ısıtma hızlarında Tg değerleri alınarak ağırlık azalmalarına karşılık gelen aktivasyon enerjileri bulundu. Bulunan değerler tablo 4.3 ve tablo 4.4' te verilmiştir.

Tablo 4.3. Homopolimerin ısıtma hızlarına karşılık gelen Ea değerleri

ısıtma hızı (C/dak)	5	10	15	25
Ea(J/mol)	30,44	25,85	23,83	23,51

Tablo 4.4. Poli (ABM0,64-ko –St)’ nin ısıtma hızlarına karşılık gelen Ea değerleri

ısıtma hızı (°C/dak)	5	10	15	25
Ea (J/mol)	26,37	25,83	19,34	23,57

Kopolimerlerin reaktivite oranları Kelen-Tüdös yöntemi ile hesaplandı. Kopolimerlerdeki monomer reaktivite oranları tablo 4.5’ te verilmiştir.

Tablo 4.5. Poli(ABM- ko- St) için monomer reaktiflik oranları

Polimer	Metod	r ₁	r ₂
Poli(ABM-ko-St)	Kelen-Tüdös	0,78	0,71
Poli(ABM-ko-AN)	Kelen-Tüdös	0,51	0,17

4. KAYNAKLAR

- [1] Kurbanova, R., 1996, Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya.
- [2] Pişki, E., 1987, Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitap Evi, İstanbul.
- [3] M. Kamigaito, T. Ando and M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, 101(2001)3689.
- [4] Matyjaszewski, K., Patent, T.E., Xia, J.H., Jan. 29 1997, Controlled /"living " radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (4): 674-680.
- [5] Matyjaszewski, K., Wei, M.L., Xia, J.H., et al., 1998, Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Catalyzed by Copper Carboxylate Complexes. *Macromol. Chem. Physic.*, 199 (10), 2289-2292.
- [6] Kotani, Y., Kamigaito, M., Sawamoto, M., 1998, Living Random Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate with a Ru(II) Complex Synthesis of ABC_type''Block-Random'' Copolymers, *Macromolecules*, 31(17), 5582-5587.
- [7] Wang, X.S., Luo, N., Ying, S.K., 1999, Controlled-Living Polymerization of MMA Promoted by Heterogeneous Initiation System (EPN-X-CuX-bpy), *J. Polym. Sci. Pol.Chem.*, 37 (9), 1255-1263.
- [8] Wang, X.S., Luo, N., Ying, S.K., 1999 Controlled-Radical Polymerization of Methacrylates at Ambient Temperature and The Synthesis of Block Copolymers Containing Methacrylates, *Polymer*, 40(14), 4157-4161.
- [9] Fukuda, T., Goto, A., 1997, Gel Permeation Chromatographic Determination of Activation Rate Constant in Nitroxide- Controlled Free Radical Polymerization. 2. Analysis of Evolution of Polydispersities, *Macromol. Rapid. Comm.* 18(8), 683-688.
- [10] Altgelt, K.H., Segal, L.E., 1971, Gel Permeation Chromatography, Marcel Dekker, New York.
- [11] Tung, L.H., 1977, Fractionation of Synthetic Polymers, Marcel Dekker, New York
- [12] B.-C. Ho, Y.-D. Lee and W.-K., Chin, 1992, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 30, 2389.
- [13] Kumar, H., et al., 2006, *Polymer Degradation and Stability* 91:1097-1104
- [14] Mar'in A., et al., 2002, *Polymer Degradation and Stability* 76 489-494
- [15] Gruber J., et al., 1997, *Synthetic Metal*, 88 201-204
- [16] Xu, Jingkun et al., 2005, *European Polymer Journal* 41:1453-1477
- [17] Kahan M. Wahab., et al., *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 13 (2005) 4796 – 4805
- [18] Banihashemi, A., Abdolmaleki, A., *European Polymer Journal* – 40 (2004) 1629-1635
- [19] Vinh, T.K., et al., 1999, *Bioorganic Med. Chem. Letters*, 2105-2108.

- [20] Masubuchi, M., et. al., 2003, Biyoorganic Med. Chem., 11, 4463-4478.
- [21] Masubuchi, M., et. al., 2001, Biyoorganic Med. Chem. Letters, 11, 1833-1837
- [22] Xue, J. T., Micheal, A., 1997, Polymer Degradation and Stability 58:193-202

ÖZGEÇMİŞ

Zehra KARAÇORLU ERGEN

Fırat Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

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

ELAZIĞ

Kişisel Bilgiler:

Doğum Tarihi : 07.05.1979
Doğum Yeri : Malatya
Uyruğu : T.C.
Medeni Hali : Evli

Eğitim:

İlköğretim:

1985-1990 Malatya Barbaros İlköğretim Okulu

Ortaöğretim:

1990-1993 Malatya Atatürk Orta Okulu

Lise:

1993-1997 Malatya Turgut Özal Anadolu Lisesi

Lisans:

1998-2003 İnönü Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği Bölümü, Malatya

Yüksek Lisans:

2003-2006 Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ

Asetil Benzofuran Metakrilat, Homo ve Kopolimerlerinin Sentezi Ve Özelliklerinin İncelenmesi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Zülfiye İLTER

