

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1,2,3,4-TETRAHİDRONAFTALİN, MESİTİLEN HALKALARI İÇEREN 1,3,3-
TRİSÜBSTITÜE SİKLOBÜTAN KETOETİL METAKRİLAT MONOMER VE
POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

119 530

İbrahim EROL

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

119530



ELAZIĞ - 2002

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**1,2,3,4-TETRAHİDRONAFTALİN, MESİTİLEN HALKALARI İÇEREN 1,3,3-
TRİSÜBSTİTÜE SİKLOBÜTAN KETOETİL METAKRİLAT MONOMER VE
POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

İbrahim EROL

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu (FÜNAF) tarafından desteklenmiştir

(FÜNAF-Proje No : 476)

ELAĞIĞ- 2002

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**1,2,3,4-TETRAHİDRONAFTALİN, MESİTİLEN HALKALARI İÇEREN 1,3,3-
TRİSÜBSTİTÜE SİKLOBÜTAN KETOETİL METAKRİLAT MONOMER VE
POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

İbrahim EROL

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

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

(İmza)

(İmza)

(İmza)

Danışman

Prof.Dr. Misir AHMEDZADE

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

ÖZET

DOKTORA TEZİ

1,2,3,4-TETRAHİDRONAFTALİN, MESİTİLEN HALKALARI İÇEREN 1,3,3-TRİSÜBSTİTÜE SİKLOBÜTAN KETOETİL METAKRİLAT MONOMER VE POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

İbrahim EROL

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

2002, Sayfa: 102

Bu çalışmada, 2-(3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütil)-2-hidroksi etil metakrilat (TSHEMA), 2-(3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütil)-2-oksoetil metakrilat (TSOEMA) ve 2-(3-mesitil-3-metil-1-siklobütil)-2-oksoetil metakrilat (MSOEMA) monomerleri sentezlendi. Hidroksil grubu içeren tetralinli monomer 3-(6-tetralino)-3-metil-1-(1,2-epoksietil) siklobütan bileşiğinin metakrilik asitle piridin katalizörlüğünde toluen çözücüsünde 85°C'de etkileşmesiyle elde edildi. Diğer iki monomer ise 3-(6-tetralino)-3-metil-1-(2-klor-1-oksoetil) siklobütan ve 3-mesitil-3-metil-1-(2-klor-1-oksoetil) siklobütan bileşiklerinin sodyum metakrilatla TEBAC ve NaI katalizörlüğünde asetonitril çözücüsünde 85°C'de etkileşmesiyle sentezlendiler. Her üç monomer de AIBN başlatıcısı ile 1,4-dioksan çözücüsünde 65°C'de polimerleştirildi. Homopolimerler IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Ayrıca homopolimerlerin bazı fiziksel özellikleri belirlendi.

TSHEMA'nın 4-vinilpiridin (4-Vp) ve akrilonitril (AN) ile kopolimerizasyonu AIBN başlatıcısı ile 1,4-dioksan çözücüsünde bütün kopolimerler % 12'nin altındaki dönüşümlerle yapıldı. TSOEMA ve MSOEMA'nın stiren (ST) ve akrilonitril (AN) ile kopolimerleri AIBN başlatıcısı kullanılarak 1,4-dioksan çözücüsünde 65°C'de % 10'un altındaki dönüşümlerle gerçekleştirildi. Kopolimerlerin yapısı IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ile karakterize edildi. Ayrıca kopolimer bileşimleri elementel analiz ve ¹H-NMR ile belirlendi. Kopolimerizasyondaki monomerlerin reaktivite oranları Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross metodları kullanılarak belirlendi.

Homopolimer ve kopolimerlerin T_g sıcaklıkları DSC ile belirlendi. Homopolimer ve kopolimerlerin termal stabiliteleri TGA ile araştırıldı.

Anahtar Kelimeler : Siklobütan, Ketoetil Metakrilat, HEMA, Vinilpiridin, Akrilonitril, Stiren, Monomer, Reaktivite Oranları

III

ABSTRACT

PhD Thesis

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THEIR POLYMERS AND
1,3,3-TRISUBSTITUED CYCLOBUTANE KETOETHYL METHACRYLATE
MONOMERS HAVING AS MESITYLENE 1,2,3,4-TETRAHYDRONAPHTHALENE
RINGS

İbrahim EROL

Fırat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences,,

Department of Chemistry

2002, Page: 102

In this work, the 2-(3-(6-tetralino)-3-methyl-1-cyclobutyl)-2-hydroxyethyl methacrylate (TCHEMA), 2-(3-(6-tetralino)-3-methyl-1-cyclobutyl)-2-oxoethyl methacrylate (TCOEMA) and 2-(3-mesityl-3-methyl-1-cyclobutyl)-2-oxoethyl methacrylate (MCOEMA) monomers were synthesized. The monomer with 6-tetralino having hydroxyl group was prepared by reaction of 3-(6-tetralino)-3-methyl-1-(1,2-epoxyethyl) cyclobutane and methacrylic acid at 85°C in presence of pyridine and toluene as catalyst and solvent, respectively. Also, the other two monomers were synthesized by reaction of sodium methacrylate and 3-(6-tetralino)-3-methyl-1-(2-chloro-1-oxoethyl) cyclobutane and 3-mesityl-1-(2-chloro-1-oxoethyl) cyclobutane at 85°C in presence of TEBAAC-NaI and acetonitrile as catalyst and solvent, respectively. The three monomers were polymerized at 65°C in 1,4-dioxane in presence of AIBN initiator. The homopolymers were characterized by IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR techniques.

Copolymerization of 4-vinylpyridine (4-Vp) and acrylonitrile (AN) of TCHEMA was carried out in 1,4-dioxane at 65°C in the presence of α-α'-azobisisobutyronitrile. On the other hand, copolymers of TCOEMA and MCOEMA with ST and AN were prepared in 1,4-dioxane at 65°C in presence of AIBN. In all cases, the copolymerizations were restricted to below 10% conversion in order to satisfy the usual copolymerization equation. The structure of the copolymers was characterized by IR ¹H and ¹³C-NMR techniques. The monomer reactivity ratios of copolymerization were determined according to the Kelen-Tüdös and Fineman-Ross methods.

The glass transition temperature (T_g) and thermal stabilities of homopolymers and copolymers were measured by DSC-50 and TGA-50, respectively.

Key Word : Cyclobutane, Ketoethyl Methacrylate, HEMA, Vinylpyridine, Acrylonitrile, Styrene, Monomer, Reactivity Ratios.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım Hocam Sayın Prof. Dr. Misir AHMEDZADE'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgilerinden ve yardımlarından dolayı Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet COŞKUN'a ve çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Zülfiye İLTER'e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımda kullandığım malzemelerin temini ve tamirini yapan Kimya Bölümü elemanlarından Abdurrahman ÖKSÜZ ve Bekir ÇINAR'a teşekkür ederim.

İbrahim EROL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	II
SUMMARY	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER	V
TABLolar LİSTESİ	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
KISALTMALAR ve SEMBOLLER	XI
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması	1
1.2. Polimerizasyon Prosesleri	2
1.2.1. Çözelti polimerizasyonu	2
1.3. Polimerleşme Reaksiyonları	2
1.3.1. Kondensasyon polimerizasyonu	2
1.3.2. Katılma polimerizasyonu	3
1.3.3. Serbest radikal polimerizasyonu	3
1.3.3.1. Başlama basamağı	3
1.3.3.1.1. Başlatıcılar	4
1.3.3.1.2. Başlatıcının etkinliği	4
1.3.3.2. Gelişme basamağı	5
1.3.3.3. Sonlanma basamağı	5
1.4. Kopolimerizasyon	6
1.5. Kopolimerlerde Reaktiflik oranlarının Bulunması	7
1.5.1. Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi ile reaktivite oranlarının bulunması	9
1.6. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı	10
1.7. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	11
1.7.1. Isısal geçişler	11
1.7.1.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	11
1.7.1.2. Termogravimetrik metod (TG)	11
1.7.1.3. Diferansiyel termal analiz (DTA)	12
1.8. Hidroksi Akrilat, Metakrilat ve Oksoetil Metakrilat Polimerleri Üzerine Yapılan Çalışmalar	12
2. MATERYAL VE METOD	27
2.1. Kullanılan Cihazlar	27
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Saflaştırılması	27
2.3. Monomer Sentezi	28

VI

2.3.1.	2-[(3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütil)]-2-hidroksi etil metakrilat	
	(TSHEMA) monomerinin sentezi	28
2.3.2.	2-[(3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütil)]-2-oksoetilmetakrilat (TSOEMA) monomerinin sentezi	29
2.3.3.	2 - (3 - mesitil - 3 - metil - 1 - siklobütil) - 2 - oksoetil metakrilat	
	(MSOEMA) monomerinin sentezi	29
2.4.	Homopolimerin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi	30
2.4.1.	Homopolimerlerin sentezi	30
2.4.2.	Homopolimerlerin çözünürlük parametrelerinin titrasyon yöntemiyle tayini	31
2.4.3.	Homopolimerlerin ortalama molekül ağırlıkları tayini	31
2.4.4.	Homopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları ve termogramlarının bulunması	32
2.5.	Kopolimerlerin Sentezi	32
2.5.1.	TSHEMA - Akrilonitril (AN) kopolimerlerinin sentezi	32
2.5.2.	TSHEMA - 4-vinil piridin (4-Vp) kopolimerlerinin sentezi	33
2.5.3.	TSOEMA - AN kopolimerlerinin sentezi	34
2.5.4.	TSOEMA - stiren (St) kopolimerlerinin sentezi	35
2.5.5.	MSOEMA - AN kopolimerlerinin sentezi	36
2.5.6.	MSOEMA - St kopolimerlerinin sentezi	37
2.5.7.	Kopolimerlerin DSC eğrilerinin alınması	38
2.5.8.	Kopolimerlerin termogramlarının alınması	38
2.5.9.	Kopolimerlerin çözünürlük parametrelerinin titrasyon yöntemiyle tayini	38
3.	SONUÇLAR	39
3.1.	TSHEMA Monomerinin Karakterizasyonu	39
3.2.	TSOEMA Monomerinin Karakterizasyonu	42
3.3.	MSOEMA Monomerinin Karakterizasyonu	45
3.4.	PTSHEMA'nın Karakterizasyonu	47
3.5.	PTSOEMA'nın Karakterizasyonu	49
3.6.	PMSOEMA'nın Karakterizasyonu	51
3.7.	PTSHEMA, PTSOEMA ve PMSOEMA'nın Çözünürlük Parametresinin Titrasyon Yöntemiyle Tayini	52
3.8.	Homopolimerlerin Camsı Geçiş Sıcaklıklarının Bulunması ve Termogramlarının Alınması	55
3.9.	PTSHEMA, PTSOEMA ve PMSOEMA'nın Molekül Ağırlıkları	56
3.10.	TSHEMA-AN ve TSHEMA-4-Vp kopolimerlerinin Karakterizasyonu	57

VII

3.10.1. TSHEMA - AN kopolimerlerinin karakterizasyonu	57
3.10.2. TSHEMA - 4-Vp kopolimerlerinin karakterizasyonu	59
3.11. TSOEMA -AN ve TSOEMA - St Kopolimerlerinin Karakterizasyonu	60
3.11.1. TSOEMA - AN kopolimerlerinin karakterizasyonu	60
3.11.2. TSOEMA - St kopolimerlerinin karakterizasyonu	62
3.12. MSOEMA-AN ve MSOEMA-St Kopolimerlerinin Karakterizasyonu	64
3.12.1. MSOEMA - AN kopolimerlerinin karakterizasyonu	64
3.12.2. MSOEMA - St kopolimerlerinin karakterizasyonu	66
3.13. Kopolimerlerin Camsı Geçiş Sıcaklıkları	68
3.13.1. TSOEMA - St kopolimerlerine ait DSC eğrileri	68
3.13.2. MSOEMA - AN kopolimerlerine ait DSC eğrileri	68
3.14. Kopolimerlerin TGA Eğrileri	69
3.14.1. TSHEMA - AN kopolimerlerinin termogramları	69
3.14.2. TSOEMA - AN kopolimerlerinin termogramları	70
3.14.3. TSOEMA - St kopolimerlerinin termogramları	70
3.14.4. MSOEMA - AN kopolimerlerinin termogramları	71
3.14.5. MSOEMA - St kopolimerlerinin termogramları	72
3.15. Kopolimerlerin Reaktiflik Oranlarının Belirlenmesi	73
3.15.1. TSHEMA - 4-Vp ve TSHEMA - AN kopolimerleri	73
3.15.1.1. TSHEMA - 4-Vp kopolimerleri	73
3.15.1.2. TSHEMA - AN kopolimerleri	76
3.15.2. TSOEMA - AN ve TSOEMA - St kopolimerleri	79
3.15.2.1. TSOEMA - AN kopolimerleri	79
3.15.2.2. TSOEMA - St kopolimerleri	82
3.15.3. MSOEMA - AN ve MSOEMA - St kopolimerleri	85
3.15.3.1. MSOEMA - AN kopolimerleri	85
3.15.3.2. MSOEMA - St kopolimerleri	88
3.16. Bazı Kopolimerlere Ait Fiziksel Sabitlerin Belirlenmesi	91
3.16.1. TSHEMA - AN kopolimerleri	91
3.16.2. TSOEMA - St kopolimerleri	92
3.16.3. MSOEMA - AN kopolimerleri	92
4. TARTIŞMA	93
5. KAYNAKLAR	99

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1.	TSHEMA - AN Kopolimerleri Başlangıç Monomer Bileşimleri	33
Tablo 2.2.	TSHEMA - 4-Vp Kopolimerleri Başlangıç Monomer Bileşimleri	34
Tablo 2.3.	TSOEMA - AN Kopolimerleri Başlangıç Monomer Bileşimleri	35
Tablo 2.4.	TSOEMA - St Kopolimerleri Başlangıç Monomer Bileşimleri	36
Tablo 2.5.	MSOEMA - AN Kopolimerleri Başlangıç Monomer Bileşimleri	37
Tablo 2.6.	MSOEMA - St Kopolimerleri Başlangıç Monomer Bileşimleri	38
Tablo 3.1.	PTSHEMA, PTSOEMA ve PMSOEMA'nın Başlangıç Bozunma Sıcaklıkları ve Termal Davranışları	55
Tablo 3.2.	PTSHEMA, PAN ve (PTSHEMA-co-AN)'lerin Başlangıç Bozunma Sıcaklıkları ve Termal Davranışları	69
Tablo 3.3.	PTSOEMA ve (PHCKEMA-co-AN)'lerin Başlangıç Bozunma Sıcaklıkları ve Termal Davranışları	70
Tablo 3.4.	(PTSOEMA-co-St) Kopolimerlerinin Başlangıç Bozunma Sıcaklıkları ve Termal Davranışları	71
Tablo 3.5.	(PMSOEMA-co-AN) Kopolimerlerinin Başlangıç Bozunma Sıcaklıkları ve Termal Davranışları	72
Tablo 3.6.	(PMSOEMA-co-St)'lerin Başlangıç Bozunma Sıcaklıkları ve Termal Davranışları	73
Tablo 3.7.	TSHEMA-4-Vp Kopolimerlerindeki C, H, N Elementel Analiz Sonuçları	74
Tablo 3.8.	Kopolimerdeki 4-Vp ve TSHEMA Birimlerinin Yüzde Bileşimi	74
Tablo 3.9.	TSHEMA-4-Vp Sistemi İçin K - T ve F - R Parametreleri	75
Tablo 3.10.	TSHEMA-AN Kopolimerlerine C, H, N Elementel Analiz Sonuçları	77
Tablo 3.11.	Kopolimerdeki AN ve TSHEMA Birimlerinin Yüzde Bileşimi	77
Tablo 3.12.	TSHEMA-AN Sistemi İçin K - T ve F - R Parametreleri	78
Tablo 3.13.	TSOEMA-AN Kopolimerlerindeki C, H, N Elementel Analiz Sonuçları	80
Tablo 3.14.	Kopolimerdeki AN ve TSOEMA Birimlerinin Yüzde Bileşimi	80
Tablo 3.15.	TSOEMA-AN Sistemi İçin K - T ve F - R Parametreleri	81
Tablo 3.16.	TSOEMA-St İçin Kopolimerdeki Yüzde Bileşimleri	83
Tablo 3.17.	TSOEMA-St Sistemi İçin K - T ve F - R Parametreleri	84
Tablo 3.18.	MSOEMA-AN Kopolimerlerindeki C, H, N Elementel Analiz Sonuçları	85
Tablo 3.19.	Kopolimerdeki AN ve MSOEMA Birimlerinin Yüzde Bileşimi	86
Tablo 3.20.	MSOEMA-AN Sistemi İçin K - T ve F - R Parametreleri	87
Tablo 3.21.	MSOEMA-St İçin Kopolimerdeki Yüzde Bileşimleri	89
Tablo 3.22.	MSOEMA-St Sistemi İçin K - T ve F - R Parametreleri	90

IX

Tablo 3.23. TSHEMA - AN Kopolimerlerinin Bazı Fiziksel Sabitleri.....	91
Tablo 3.24. TSOEMA - St Kopolimerlerinin Bazı Fiziksel Sabitleri	92
Tablo 3.25. MSOEMA - AN Kopolimerlerinin Bazı Fiziksel Sabitleri.....	92



ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1. (a) TSHEMA ve (b) PTSHEMA'nın IR spektrumları.....	39
Şekil 3.2. TSHEMA'nın (a) ¹ H-NMR ve (b) ¹³ C-NMR spektrumları	40
Şekil 3.3. (a) TSOEMA ve (b) PTSOEMA'nın IR spektrumları.....	42
Şekil 3.4. TSOEMA'nın (a) ¹ H-NMR ve (b) ¹³ C-NMR spektrumları	43
Şekil 3.5. (a) MSOEMA ve (b) PMSOEMA'nın IR spektrumları.....	45
Şekil 3.6. MSOEMA'nın (a) ¹ H-NMR ve (b) ¹³ C-NMR spektrumları.....	46
Şekil 3.7. PTSHEMA'nın (a) ¹ H-NMR ve (b) ¹³ C-NMR spektrumları.....	48
Şekil 3.8. PTSOEMA'nın ¹ H-NMR spektrumu	50
Şekil 3.9. PMSOEMA'nın (a) ¹ H-NMR ve (b) ¹³ C-NMR spektrumları.....	51
Şekil 3.10. (a) PMSOEMA, (b) PTSHEMA, (c) PTSOEMA'nın DSC eğrileri	55
Şekil 3.11. PTSHEMA, PTSOEMA ve PMSOEMA'nın TGA eğrileri	56
Şekil 3.12. PTSHEMA'ya ait GPC kromatogramı (Çözücü : THF).....	56
Şekil 3.13. PTSOEMA ve PMSOEMA'ya ait GPC kromatogramı.....	57
Şekil 3.14. Molca (a) % 28, (b) 50 ve (c) 69 AN içeren kopolimerlere ait IR spektrumları	58
Şekil 3.15. Molca (a) % 49, (b) 70 ve (c) 86 4-Vp içeren kopolimerlere ait IR spektrumları	59
Şekil 3.16. Molca % 58 AN içeren kopolimere ait ¹ H-NMR spektrumu.....	60
Şekil 3.17. Molca (a) % 43 ve (b) 74 AN birimi içeren kopolimerlere ait IR spektrumları	61
Şekil 3.18. Molca % 55 St birimi içeren kopolimere ait ¹ H-NMR spektrumu	62
Şekil 3.19. Molca (a) %40, (b) 67 ve (c) 82 St birimi içeren kopolimerlere ait IR spektrumları.....	63
Şekil 3.20. Molca % 34 AN birimi içeren kopolimere ait ¹ H-NMR spektrumu.....	64
Şekil 3.21. Molca (a) % 34, (b) 44 ve (c) 74 AN birimi içeren kopolimerlere ait IR spektrumları.....	65
Şekil 3.22. Molca % 17 St birimi içeren kopolimere ait ¹ H-NMR spektrumu	66
Şekil 3.23. Molca (a) % 17, (b) 44 ve (b) 68 St birimi içeren kopolimerlere ait IR spektrumları.....	67
Şekil 3.24. Ağırlıkça TSOEMA - Tg ilişkisi.....	68
Şekil 3.25. Ağırlıkça MSOEMA - Tg ilişkisi.....	68
Şekil 3.26. Molca % 28, 50 ve 69 AN içeren kopolimerlere ait TGA termogramları.....	69
Şekil 3.27. Molca % 29, 49 ve 74 AN birimi içeren kopolimerlere ait TGA termogramları.....	70

Şekil 3.28. Molca % 40, 55 ve 82 St içeren kopolimerlere ait TGA termogramları.....	71
Şekil 3.29. Molca % 33, 66 ve 74 AN içeren kopolimerlere ait TGA termogramları.....	72
Şekil 3.30. Molca % 17, 44 ve 68 St birimi içeren kopolimerlere ait TGA termogramları.....	73
Şekil 3.31. Başlangıç TSHEMA (M_2) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki TSHEMA (m_2) monomer bileşimi	75
Şekil 3.32. TSHEMA - 4 - Vp sistemi için K - T parametrelerinden hesaplanan η - ϵ grafiği	76
Şekil 3.33. TSHEMA - 4 - Vp sistemi için F - R parametrelerinden G - F grafiği	76
Şekil 3.34. Başlangıç TSHEMA (M_2) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki TSHEMA (m_2) monomer bileşimi	78
Şekil 3.35. TSHEMA - AN sistemi için K - T parametrelerinden hesaplanan η - ϵ grafiği	79
Şekil 3.36. TSHEMA - AN sistemi için F - R parametrelerinden G - F grafiği.....	79
Şekil 3.37. Başlangıç TSOEMA (M_2) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki TSOEMA (m_2) monomer bileşimi	80
Şekil 3.38. TSOEMA - AN sistemi için K - T parametrelerinden hesaplanan η - ϵ grafiği	81
Şekil 3.39. TSOEMA - AN sistemi için F - R parametrelerinden G - F grafiği.....	82
Şekil 3.40. Başlangıç TSOEMA (M_2) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki TSOEMA (m_2) monomer bileşimi	83
Şekil 3.41. TSOEMA - St sistemi için K - T parametrelerinden hesaplanan η - ϵ grafiği	84
Şekil 3.42. TSOEMA - St sistemi için F - R parametrelerinden G - F grafiği	85
Şekil 3.43. Başlangıç MSOEMA (M_2) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki MSOEMA (m_2) monomer bileşimi	86
Şekil 3.44. MSOEMA - AN sistemi için K - T parametrelerinden hesaplanan η - ϵ grafiği	87
Şekil 3.45. MSOEMA - AN sistemi için F - R parametrelerinden G - F grafiği.....	88
Şekil 3.46. Başlangıç MSOEMA (M_2) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki MSOEMA (m_2) monomer bileşimi	89
Şekil 3.47. MSOEMA - St sistemi için K - T parametrelerinden hesaplanan η - ϵ grafiği	90
Şekil 3.48. MSOEMA - AN sistemi için F - R parametrelerinden G - F grafiği.....	91

KISALTMALAR VE SEMBOLLER

4-Vp	: 4-Vinil piridin
AIBN	: Azobisisobütironitril
AN	: Akrilonitril
CDCl ₃	: Döteryumlu Kloroform
CH ₂ Cl ₂	: Diklormetan
δ	: Çözünürlük Parametresi
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
GPC	: Jel Performasyon Kromatografisi
IR	: İnfrared Spektroskopisi
MSOEMA	: 2-(3-Mesitil-3-Metil-1-Siklobütil)-2-Oksoetil Metakrilat
M _n	: Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M _w	: Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
PMSOEMA	: Poli 2-(3-Mesitil-3-Metil-1-Siklobütil)-2-Oksoetil Metakrilat
PTSEMA	: Poli 2 - [3 -Metil-3-(6-Tetralino) - 1 - Siklobütil] - 2 -Hidroksietil Metakrilat
PTSOEMA	: Poli 2-[3-Metil-3-(6-Tetralino)-1-Siklobütil]-2-Oksoetil Metakrilat
St	: Stiren
T.E.B.A.K.	: Trietilbenzil Amonyum Klorür
TSHEMA	: 2-[3-Metil-3-(6-Tetralino)-1-Siklobütil]-2-Hidroksietil Metakrilat
TSOEMA	: 2-[3-Metil-3-(6-Tetralino)-1-Siklobütil]-2-Oksoetil Metakrilat
TG	: Termogravimetrik Analiz
Tg	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
V	: Hacim

1. GİRİŞ

İnsanoğlu varoluşundan beri polimer türü maddelerle ilgilenmiştir. Öyle ki, ağacın temelini teşkil eden selüloz, buğdayın ve patatesin yapısındaki nişasta vb. polimer maddelerdir. Yine bugün yatak süngerinden diş fırçasına, gömlektan yapıştırıcıya, plastik torbadan otomobillerin iç aksamına kadar yaşantımıza giren bu sentetik polimerler, ülke ekonomisinde büyük yer tutarlar.

Polimer konusundaki ilk çalışmalar 19. yy'ın ortalarına rastlar. Kükürtle vulkanize edilmiş kauçuk olan ebonit, 1839 yılında Goodyear tarafından yapıldı ve patenti alındı. 1910 yılında Belçika'lı Baekeland, bakalit diye bilinen bileşiğı keşfetti ve üretime geçildi. Fakat polimer kavramı henüz ortaya atılmamıştı. Örneğın doğal kauçuğun, iki izopren molekülünden oluşan bir halka yapısında olduğuna inanılıyordu. 1920-30 yılları arasında Alman kimyacı H. Staudinger "Makromolekül" hipotezini ortaya attı ve deneysel olarak ispatladı. Son 35 yıl içinde ise çok büyük gelişmeler oldu. 1978 yılında, dünya yapay polimer üretimi yaklaşık 60 milyon tona çıktı. 1990'lı yıllarda yıllık ortalama üretim 140 milyon ton civarında olmuştur.

Polimerler, monomer denem maddelerin uygun şartlarda birbirleriyle reaksiyonu sonucu oluşurlar. Monomerin polimer içindeki haline de mer denir. Polimer molekülünde yer alan mer sayısı en az 2, en çok da sonsuz olabilir. Genellikle bu sayı 10^2 - 10^6 civarındadır. Bu sayının küçük olduğu alt sınırdan yer alan (Küçük molekül ağırlıklı) polimerlere oligomer denir. Bu sayının çok yüksek olduğu üst sınır bölgesinde yer alan polimerler için ise, genellikle makro molekül kelimesi kullanılmaktadır. O halde polimerler, büyüklük düşünüldüğünde, oligomerden makro moleküle kadar olan bölge için genel bir adlandırma şekli olmaktadır (Akova,1986)

1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerlerde sınıflandırma farklı şekillerde yapılabilir (Encyclopedia of Polymer Science and Technology , 1963-1976). Bunlar;

- a) Molekül ağırlıklarına göre: oligomer, makromolekül.
- b) Doğada bulunup bulunmamasına ve sentez biçimine göre: doğal, yapay
- c) Organik veya inorganik olmalarına göre: organik-inorganik.
- d) Sentezleme tepkimesine göre: kondenzasyon-katılma, koordinasyon-kompleks.
- e) Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre: linear, dallanmış, çapraz bağlı.
- f) Isıya karşı gösterdiği davranışa göre: termoplastik-termosetting.

1.2. Polimerizasyon Prosesleri

Monomerlerden polimer molekülleri elde edilmesi için değişik prosesler kullanılır (Kurbanova, 1995). Bu prosesler başlıca dört grupta incelenebilir:

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

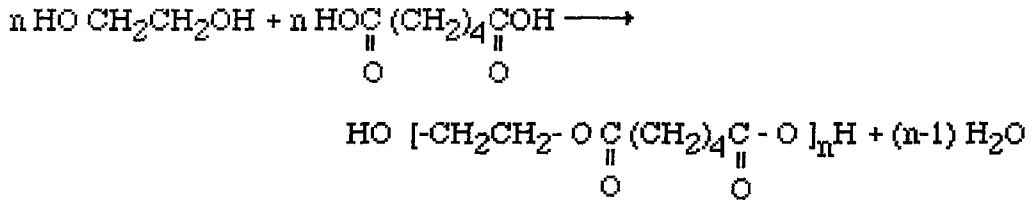
1.2.1. Çözelti polimerizasyonu

Ortamda bir çözücü, monomer ve başlatıcının bulunduğu polimerleşme şeklidir. Bu polimerleştirme sisteminde seçilen çözücüde hem monomer hem de polimer iyice çözünebilmelidir. Bu prosesin en önemli avantajı, çözücü veya seyreltici etkisi ile ortam viskozitesinin düşük kalması, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün kolaylıkla yapılabilmesidir. Ayrıca bu yaklaşımda ölü polimerlere radikal polimeri transferi ile oluşabilecek çapraz bağlanma ve dolayısıyla jelleşme önlenabilmektedir. Ancak çözücünün varlığı nedeniyle hem polimerizasyon hızı yavaşlar, hem de çözücüye zincir transfer reaksiyonları sonucu molekül ağırlığında önemli bir oranda düşme gözlenir. Ayrıca çözücünün ürünlerden ayrılması için uygulanacak yardımcı işlemler proses işletme ve yatırım maliyetlerini artırır. Akrilonitril, vinilasetat, etilen, vb. bu metoda göre polimerleştirilebilir.

1.3. Polimerleşme Reaksiyonları

1.3.1. Kondensasyon polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerik maddelerdir. Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu reaksiyonlarda, iki ya da daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında, çok kez, su molekülü gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Poli (etilen adipat) poliesterinin oluşması bu tür reaksiyonlara bir örnektir.



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

1.3.2. Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu, serbest radikal ve iyonik olmak üzere iki şekilde yapılabilir.

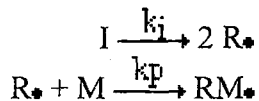
1.3.3. Serbest radikal polimerizasyonu

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 (Fessenden ve Fessenden, 1992).

Radikal katılma polimerizasyonu başlama, gelişme (büyüme) ve sonlanma adımlarını ihtiva eden bir zincir reaksiyonudur. Reaksiyon bir radikal başlatıcı yardımıyla yapılır.

1.3.3.1. Başlama basamağı

Radikal başlatıcı, bir monomerle reaksiyona girerek aktif bir merkez oluşturur. Bu merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlar. [I] bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere başlama reaksiyonu,

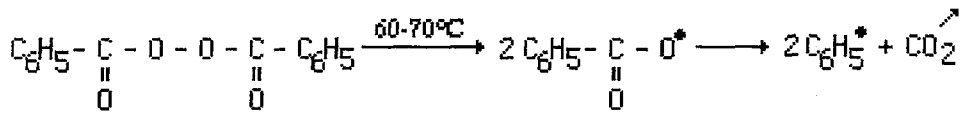


şeklinde olur. Burada I ve R•; sırasıyla başlatıcı ve radikali, M ve RM•; sırasıyla monomer ve radikali, k_i ve k_p de ilgili hız sabitleridir. İlk radikalin oluşum hızı $r_i = 2 k_i [I]$ ilk polimerik radikalin oluşum hızı; $r_p = k_p [R•] \cdot [M]$

1.3.3.1.1. Başlatıcılar

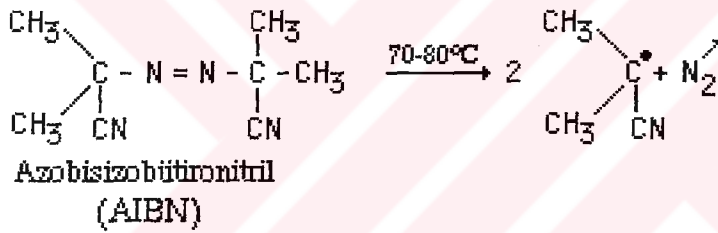
En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar şunlardır:

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



Benzoil peroksit

b. Azo-bis-izobütironitril (AIBN) : 60-70°C arasında ısıtılınca iki radikal verir.



- c. Dikümil peroksit,
- d. N - Nitrosoakrilanilit,
- e. p-Brombenzen diazo hidroksit,
- f. Trifenilmetil azobenzen,
- g. Tetrafenil süksinonitril,
- h. Persülfatlar.

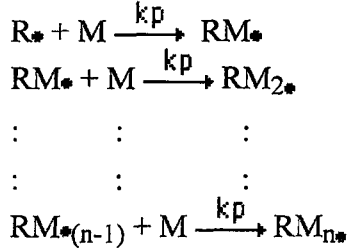
1.3.3.1.2. Başlatıcının etkinliği

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 (Cage Effect) denir (Akar, 1981).

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

1.3.3.2. 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.

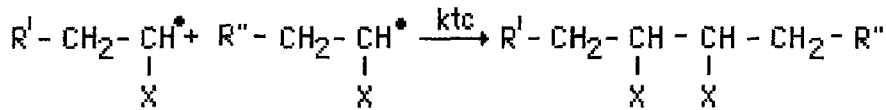


Büyüyen bir aktif zincirin ortalama ömrü çok kısadır. Bin monomer içeren bir zincir 10^{-2} - 10^{-3} saniyede oluşur (Akar, 1981).

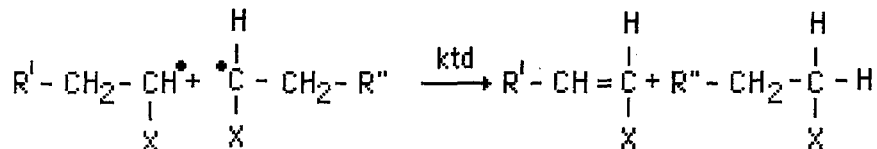
Stiren 373°K 'de sıcaklığın etkisiyle kendi kendine polimerleşir. 1650 monomerli bir zincirin 1.24 saniyede oluştuğu hesaplanmıştır.

1.3.3.3. Sonlanma basamağı

Radikaller, bimolekül tepkime ile sonlanırlar. Çünkü radikallerin radikal karakterinin giderilmesi, ortaklanmamış elektronların başka bir elektronla ortaklanmasıyla sağlanır. Bu bakımdan sonlanma olayına iki aktif merkezin katılması gerekir. Radikallerin sonlanması yani iki tek elektronun ortaklanması ya "kombinasyonla" veya "disproporsiyonasyonla" olur.



Eğer bir hidrojen atomu bir radikalden ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, ötekinde de doymuş bir bağ meydana gelirse disproporsiyonasyon sonlanma olur. Bu tip sonlanma ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Burada R' ve R'' çok sayıda yinelenen birim içeren polimerik zinciridir.

Kombinasyonla sonlanmada oluşan her polimer molekülünün, başlatıcıdan gelen iki tane son grup taşımasına karşı, disproporsiyonla sonlanmada, her polimer molekülü başlatıcıdan bir tane son grup bulundurur. Genel olarak bir polimerleşme olayında her iki sonlanma da beraberce cereyan eder. Fakat bunlardan hangisinin daha baskın olduğu, her iki tepkimenin etkinleşme enerjileri farkı ve sıcaklık ile belirlenir.

Bunlardan farklı olarak aşağıdaki sonlanma çeşitleride görülebilir.

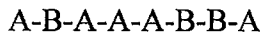
- 1) Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle olan sonlanma
- 2) Zincir transfer reaksiyonu ile olan sonlanmalar. Bunlar,
 - Monomere Transfer
 - Polimer zincirine transfer
 - Başlatıcıya transfer
 - Çözücüye transfer şeklinde olabilir.
- 3) Safsızlıklarla sonlanma

1.4. 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 monomerleriyle veya öteki monomer ile reaksiyona girerler. Monomerlerin diziliş sırasına göre dört tür kopolimer elde edilebilir. Reaksiyon ortamında A ve B iki ayrı cins monomer olsun

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

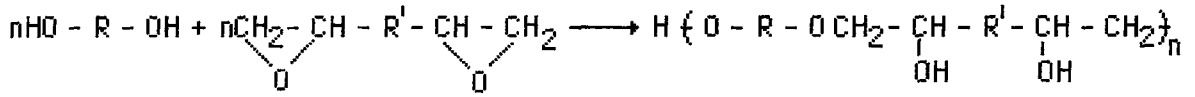


2) A ve B monomerlerin, polimer zinciri boyunca ardarda sıralanarak oluşturduğu polimerler:



Böyle düzenli polimer zincirleri, genellikle, poli adisyon ve poli kondensasyon reaksiyonlarında oluşur.

Mesela, epoksit ile glikolün katılma (adisyon) polimerizasyon reaksiyonu şöyledir:



3) A monomerinden oluşmuş polimer bloklarının B monomerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlanmasıyla meydana gelen blok polimerler.

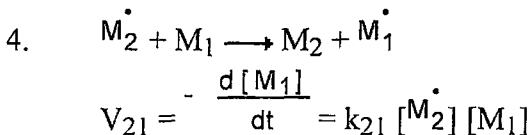
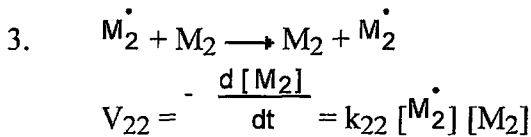
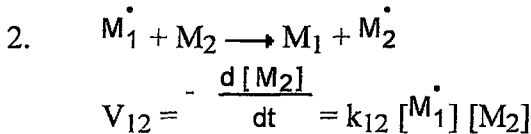
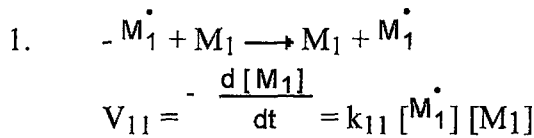


4) A monomerlerinden oluşan makromolekül zincirine, B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılmasıyla elde edilen dallı kopolimerler.



1.5. Kopolimerlerde Reaktivlik oranlarının Bulunması

İki monomerin cinsine ve polimerdeki dağılımına bağlı olarak, çok değişik özelliklerde kopolimer hazırlanabilir. Bunun nedeni kullanılan monomerlerin aktif oluşlarına bağlıdır. Monomerlerin aktifliklerinin birbirine kıyasla az veya çok oluşu, yapısında bulunan (R) grubunun rezonans, polar ve sterik etkisinden ileri gelir. Genel olarak, iyi kopolimerleşme olması için monomerlerin aktiflikleri birbirine yakın olmalıdır (Akar, 1981). Anyonik ve katyonik polimerleşmeyle hazırlanan kopolimerde büyüyen uçlar serbest iyonlardan oluştuğundan, radikaller için verilen aşağıdaki mekanizmaya uyarlar.



Burada - M^* büyüyen zincirleri, k ise büyüme hız sabitlerini göstermektedir. Hız sabitlerine bağlı olarak şu türde polimerler oluşabilir:

1) $k_{11} > k_{12}$ ve $k_{22} > k_{21}$ ise I.ve III. tepkimeler oluşur, yani "blok kopolimer" elde edilir.

2) $k_{12} > k_{11}$ ve $k_{21} > k_{22}$ ise I.ve III. tepkimeler hemen hemen oluşmaz, $M_1M_2M_1M_2$ şeklinde "alternatif yapıya" sahip kopolimer oluşur.

3) $k_{11} = k_{12} = k_{22} = k_{21}$ ise, temel monomerlerin istatistikçe sıralanışı ile bir kopolimer elde edilir. Bunların polimerdeki oranı, başlangıç monomerlerin derişimlerinin oranına bağlıdır.

Yapılan çalışmalar ve kinetik incelemeler sonunda bu tür polimerleşme reaksiyonları için aşağıdaki "kopolimerleşme eşitliği" elde edilmiştir.

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{[M_1]^2 \cdot r_1 + [M_2][M_1]}{[M_2]^2 \cdot r_2 + [M_2][M_1]}$$

Burada, $\frac{dM_1}{dM_2}$: t anında zincire eklenen farklı monomerlerin mol sayıları oranı $r_1 = k_{11} / k_{12}$; ve $r_2 = k_{22} / k_{21}$: olup bunlara reaktivite oranları denir.

Değişik monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlü (% 5' den az) kopolimerler hazırlanarak reaktivite oranları tayin edilir (Encyclopedia of polym. Technology, 1976).

Eğer M_1 monomeri daha aktif ise, kopolimere daha fazla eklenecek dolayısıyla çözelti M_1 bakımından fakirleşecektir. M_1 ve M_2 değerine bağlı olarak ,düşük dönüşümlerde oluşan kopolimer bileşimi incelenerek r_1 ve r_2 değerleri deneysel olarak bulunur. r_1 ve r_2 reaktivite oranlarını tayin etmek için çeşitli yöntemler kullanılır. Bunlar arasında,

- 1) Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi,
- 2) Mayo-Lewis (M-L) yöntemi,
- 3) Fineman-Ross(F-R) yöntemi ve
- 4) Spektroskopik (1H -NMR) yöntemi

sayılabilir.

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

1) $r_1 = r_2$ hali

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

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

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

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

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

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

Bu durumda M_1 monomeri bulunduğu sürece kopolimer oluşur. M_1 bitince tepkime durur. Bu hal için daha önce verilen kopolimer eşitliği aşağıdaki şekli alır:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad \text{olur.}$$

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

1.5.1. Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi ile reaktivite oranlarının bulunması

Farklı monomer bileşimlerinde, düşük verimde (%5'den az) polimerler hazırlanır. Kopolimerlerin element analizi ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumu çekilir ve bu şekilde kopolimerin bileşiminde ki monomer oranları belirlenir. Başlangıç monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanarak K-T parametreleri hesaplanır. Hesaplanan bu parametrelerden η ve ε grafiğe geçirilir. Grafikten $\eta = 0$ için ε değeri ve $\varepsilon = 0$ için de η değeri bulunur. Bu değerler;

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

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

$$\varepsilon = \frac{H}{(\alpha + H)}; \eta = \frac{G}{(\alpha + H)}$$

$$G = \frac{F(f-1)}{f}; H = \frac{F^2}{f}$$

formülünde yerine konularak reaktivite oranları r_1 ve r_2 hesaplanır (Kelen-Tüdös, 1975).

1.5.2. Finemann ve Ross yöntemi ile reaktivite oranının bulunması

K-T parametreleri içinde hesaplanmış G ve H değerleri grafiğe alınır. Grafik bir doğru denklemi verir.

$$G = r_1 H - r_2$$

F - R formülünde r_1 doğrunun eğimine, r_2 ise kaymasına eşit olur.

1.6. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı

Küçük molekül maddeler ve monomerlerin molekül ağırlıkları, tam ve kesin olarak bilinir. Aynı bir maddenin bütün molekülleri aynı molekül ağırlığına sahiptir. Örneğin, bir stiren şişesi içindeki bütün stiren molekülünün ağırlığı 104 g/mol'dür. Fakat stiren polimerleştiğinde polistiren (PS) içindeki PS' molekülünün ağırlıkları birbirine eşit değildir. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlıkları ortalama olarak verilir. Molekül ağırlığı tayininde temel alınan özelliğe göre ortalama molekül ağırlıkları vardır. Bunlardan başlıcaları şunlardır:

- Sayıca ortalama molekül ağırlığı ($\bar{M}_n$), son grup analizleri ve seyreltik çözelti özelliklerinden faydalanılarak bulunur. N_x = Ağırlığı M_x olan molekülün sayısı, M_x = her bir molekülün molekül ağırlığı olmak üzere sayıca ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x}$$

- Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ($\bar{M}_w$), ışık saçılması yöntemi ile bulunan molekül ağırlığıdır. Sayıca ortalama molekül ağırlığına benzer şekilde ağırlıkça ortalama molekül ağırlığında,

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x}$$

şeklinde ifade edilir.

- Viskozite ortalama molekül ağırlığı ($\bar{M}_v$), viskozite ölçümü ile bulunan molekül ağırlığıdır. a: sıcaklık, polimer ve çözücüye bağlı olarak değişen bir sabit olmak üzere viskozite ortalama molekül ağırlığı,

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x^a} \right]^{1/a}$$

şeklinde ifade edilir.

1.7. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

1.7.1. 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, kırma 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.

1.7.1.1. 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, örnekdeki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder.

1.7.1.2. 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 aktiveleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

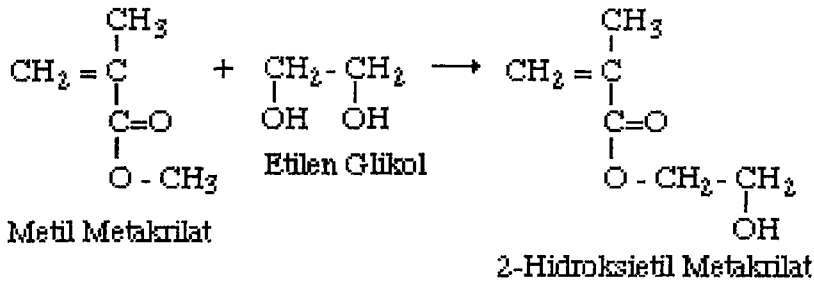
1.7.1.3. Diferansiyel termal analiz (DTA)

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

1.8. Hidroksi Akrilat, Metakrilat ve Oksoetil Metakrilat Polimerleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

Hidroksi akrilat ve metakrilat polimerleri endüstride ve tıp alanında en çok kullanılan polimerlerdir. Özellikle 2-hidroksi etil metakrilat 1936 yılında sentezlendikten sonra günümüze kadar çeşitli özelliklerini içeren 2500'ün üzerinde çalışma yapılmıştır. Bu açıdan 2-hidroksi etil metakrilat ve türevleri çok önemli ve kullanışlı polimerlerdir (Montheard, 1992).

1936 yılında bir araştırma grubu metil metakrilat ile etilen glikolu etkileştirerek 2-hidroksi etil metakrilatı sentezlediler (E.I. du Pont de Nemours Co., 1936). Aynı yıl 2-hidroksi etil metakrilat ile bilinen diğer monomerlerin kopolimerleri elde edildi (E.I. du Pont de Nemours Co., 1936).



Daha sonraki yıllarda özellikle monomerlerin kopolimerleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır.

1945 yılında Lewis ve çalışma arkadaşları metil metakrilatın akrilonitril, stiren ve diviniliden klorürle kopolimerizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Kopolimerlerin monomer reaktivite oranlarının hesaplanmasının yanısıra çözünürlük parametreleri ve viskoziteleri ölçülmüştür (Lewis ve ark., 1945).

Grassie ve Melville (1949) metil metakrilatın glisöl dimetilakrilat ve akrilonitril ile kopolimerlerini sentezleyip termal degradasyonunu çalışmıştır.

Merrett (1945) metil metakrilatın stiren ile interaktif polimerizasyonunu incelerken, Scanlan (1954) bu çalışmanın bir devamı olarak metil metakrilatın metil akrilat ve vinil asetat ile kopolimerizasyonunu incelemiştir.

Alfrey ve Price (1950) metil metakrilat stiren kopolimerlerinin viskozitelerini ölçmüştür. Aynı yıl Groat (1950) isobütil metakrilat ve stiren kopolimerlerinin termal degradasyonunu çalışmıştır.

Bywater (1952) metil metakrilat ve stirenin mekanik özelliklerini araştırmıştır.

Tobelshy ve Baysal (1953) stiren ve metil metakrilatın kopolimerlerinin vinil polimerizasyonu için başlatıcı miktarları üzerine bir review yayınlamıştır.

Ballantine ve arkadaşları (1954) metil metakrilat stiren kopolimerinin gama ışınları ile sentezini gerçekleştirmişlerdir. aynı yıl Dunn ve arkadaşları (1954) stiren-metil metakrilat blok kopolimerlerini sentezlemişlerdir.

Stockmayer ve arkadaşları (1955) stiren-metil metakrilat kopolimerlerini çözelti polimerizasyonu ile sentezleyip monomer reaktivite oranını belirlemiştir.

Jones (1956) stirenle metil metakrilatın graft kopolimerizasyonunu gerçekleştirmiştir. Aynı yıl Baxendale ve Mones (1956) akrilonitril - metil metakrilat kopolimerlerini termik yolla sentezleyip kinetik çalışma yapmıştır.

Dickermann ve Simon (1957) etilendiaminin metil metakrilat ve akrilonitrille katılma reaksiyonlarını incelemiştir.

1958'li yıllarda stiren metil metakrilat blok kopolimerleri Urwin (1958) tarafından sentezlenmiştir. Aynı yıl Lityum başlatıcı olarak kullanılıp stiren - metil metakrilat kopolimerleri sentezlenmiş ve radikal iyon oluşturma üzerine kinetik çalışmalar Odriscall ve Tobolosky (1958) tarafından yapılmıştır.

Beevers ve ark. (1960) metil metakrilat - stirenin random blok ve graft kopolimerlerinin fiziksel özelliklerini X-ışınları tekniği ile belirlemiştir. Yine aynı yıl Pellon (1960) metil metakrilat ve stirenin fosfin bileşiklerine zincir transfer reaksiyonlarını incelemiştir.

Nair ve Muthona (1961) normal ve iso bütül metakrilatın, akrilonitril ve vinil asetatla kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Kopolimerlerin termal özellikleri ve monomer reaktivite oranlarını belirlemişlerdir. Aynı yıl Esmey (1961) stiren metil metakrilatın kopolimerlerini vanadyom pentaoksitle sentezlemiştir.

Morton ve Piirma (1963) vinil asetat stiren ve akrilonitril kopolimerlerinin zincir transfer sabitlerini hesaplamışlardır.

1964 yılında polimer kimyasında özellikle kopolimerler üzerine yoğun çalışmalar devam etmiştir. Özellikle metakrilatların stiren ve akrilonitril ile kopolimerlerinin değişik yöntemlerle sentezi üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. bunlardan birinde stirenin oktil, metil ve etil akrilatla kopolimerlerinin termal özellikleri Tobolosky ve arkadaşları (1964) tarafından belirlenmiştir.

Imoto ve Yamada (1965) akrilonitrilin metil metakrilatla kopolimerlerini $ZnCl_2$ kullanılarak sentezleyip termal özelliklerini belirlemişlerdir. Aynı yıl Ito (1965) stiren - metil metakrilat kopolimerlerini anyonik yolla sentezleyip bileşimini NMR kullanılarak belirlemişlerdir.

Korothov (1966) stiren - metil metakrilat kopolimer mekanizmasını lityumu başlatıcı olarak kullanıp incelemiştir.

Simiones (1967) akrilonitril - metakrilik asid / metil metakrilat terpolimerlerini sentezlemiştir.

1968 yılında polimer degradasyonu üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan birinde Grassie ve McNeill (1968) polistiren ve polimetil metakrilatın termal degradasyonunu çalışmışlardır. Ayrıca metil metakrilat - stiren kopolimeri üzerine de degradasyon çalışmaları yapılmıştır.

Ito ve Otsu (1969) metil metakrilat stiren kopolimeri üzerine çözücü etkisini incelemiştir. Yine aynı yıl Bengough (1969) halojen taşıyan benzen türevlerinin metil metakrilat stiren kopolimerizasyonuna başlatıcı etkisini incelemişlerdir.

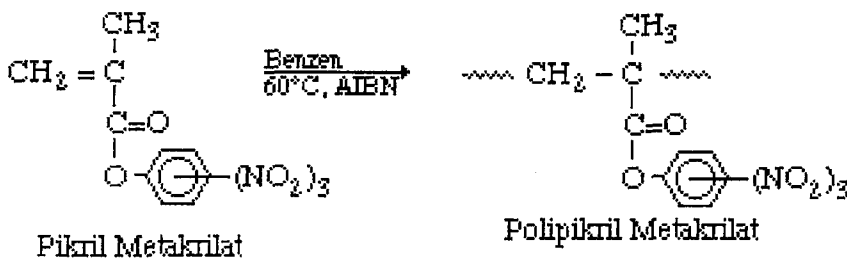
Gaylord ve Patnaik (1970) stiren metil metakrilat kopolimerlerini serbest radikal polimerizasyonla sentezlemişler ve başlatıcı olarak maleik anhidrid transfer kompleksini kullanmışlardır.

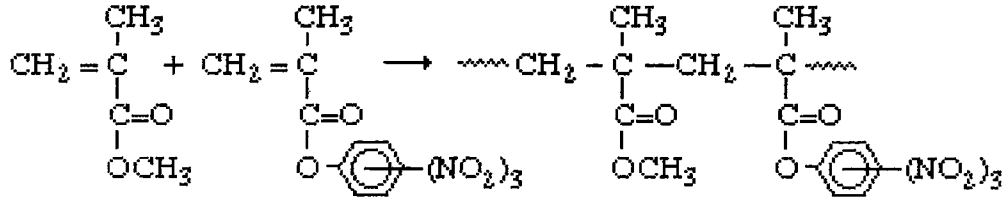
McNeill (1971) PVC - metil metakrilat - stiren karışımlarının termal degradasyonunu çalışmıştır. Yine aynı yıl Herd (1971) metil metakrilat - stiren kopolimerlerinin silika jel üzerindeki absorpsiyonunu çalışmışlardır.

Sadakne ve White (1973) butadien - stiren kopolimeri ve polimetil metakrilatın aktif karbon üzerindeki absorpsiyonunu çalışmışlardır. Yine aynı yıl Srinivas (1973) poli(bütül metakrilat - stiren) kopolimerlerinin mikro yapısını tayini etmek için bir dizi çalışmalar yapmışlardır.

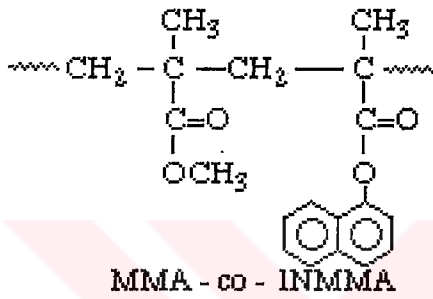
Kutsher ve Saitsew (1974) stirenin akrilonitril ve metil metakrilatla kopolimerlerinin kinetiği üzerine çalışma yapmıştır. Ayrıca Tonoyan ve Arutyuny (1974) metil metakrilat stiren kopolimerlerini kompleks başlatıcı ile adiyabatik olarak sentezlemişlerdir.

Kodama ve arkadaşları (1975), pikrilmetakrilatın homo ve kopolimerlerini sentezlemişlerdir.

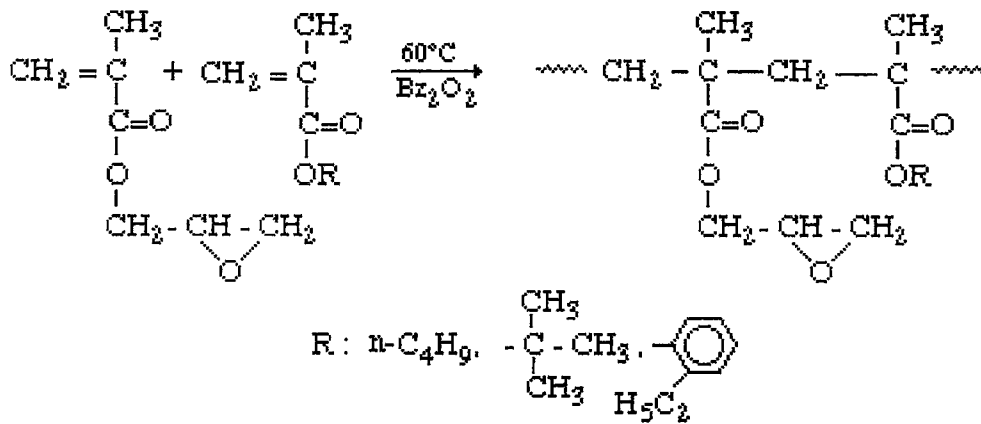




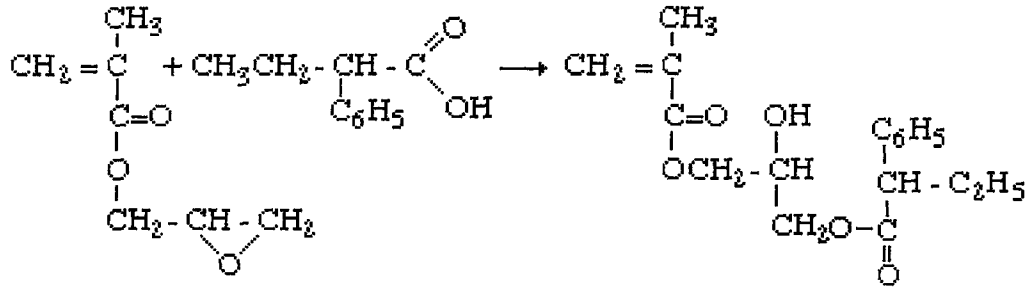
Madruda (1979), Metilmetakrilatla 1-nafil metakrilatın kopolimerizasyonuna çözücü etkisini incelemiş, ayrıca kopolimerlerin termal stabilitelerini ölçmüştür. Benzen'de bulunan değerler 1-nafil mitakrilat için $r_1 = 1.49$ ve metil metakrilat için $r_2 = 0.66$ 'dır.



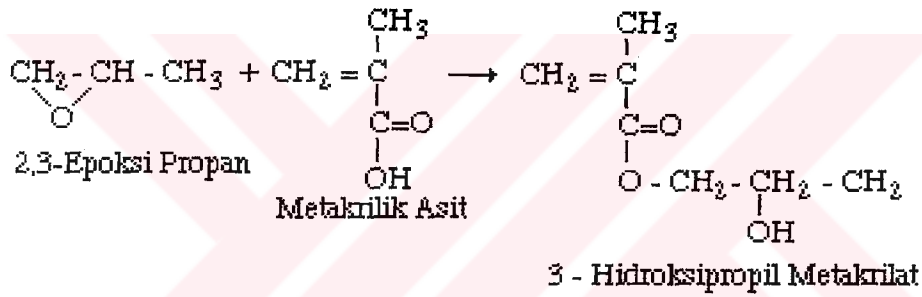
Dhal ve arkadaşları (1982) glisidil metakrilatla n-bütül akrilat (n-BA), isobütül akrilat (İ-BA) ve 2-etilhekzil akrilat (2-EHA)'nın kütle polimerizasyonunu 60°C'de benzoil peroksit başlatıcısıyla gerçekleştirmişlerdir. Monomer reaktivite oranlarını da hesaplamışlar ve şu değerleri bulmuşlardır. $r_{\text{GMA}} = 2.15$, $r_{\text{n-BA}} = 0.12$; $r_{\text{GMA}} = 1.27$, $r_{\text{İ-BA}} = 0.33$ ve $r_{\text{GMA}} = 2.32$, $r_{\text{2-EHA}} = 0.13$.



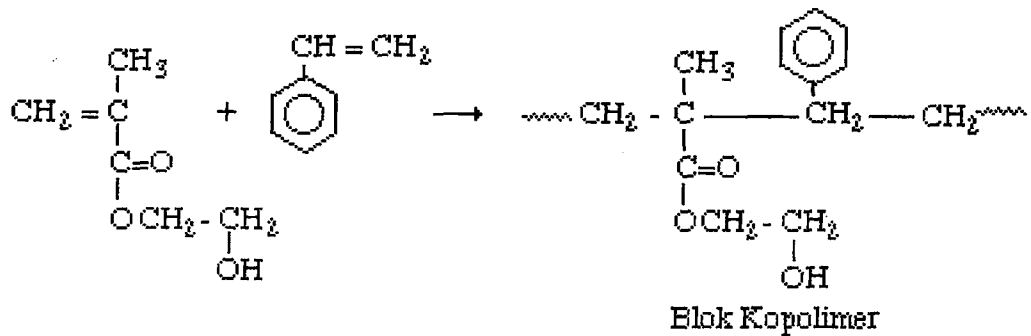
Brosse (1983) glisidil metakrilatla 2-fenil bütirik asiti etkileştirerek 2-hidroksitrimetilen metakrilat 2-fenil bütirat monomerini sentezleyip homopolimerini oluşturmuşlardır.



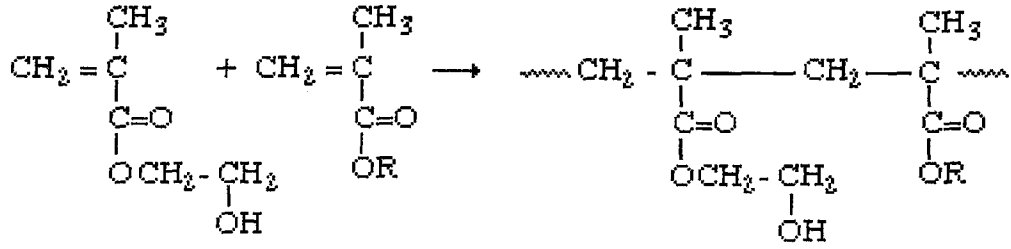
Madec ve arkadaşları (1983), dodekanoik asit ile alkilenmiş 2,3-epoksi propanı katalizörsüz 121°C'de ve N,N-dimetil dodesilamin katalizörü ile 86-115°C arasında değişen çeşitli sıcaklıklarda etkileştirerek 2-hidroksi propil bileşiğini sentezlediler. Benzer bir çalışmada (Bouduin, 1983), 2,3-epoksi propan bileşiği ile metakrilik asiti N,N-dodesil amin katalizörlüğünde THF çözücüsünde 60°C'de 24 saat etkileştirerek 2-hidroksi propil metakrilatı sentezlediler.



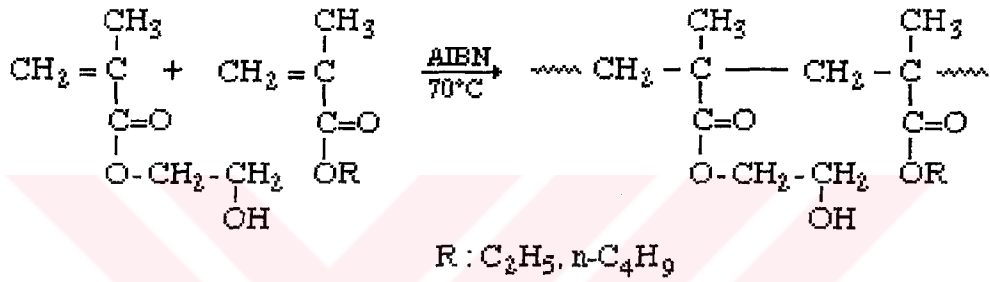
Shimada ve arkadaşları (1983), 2-hidroksi etil metakrilatın stirenle blok kopolimerlerinin proteinleri adsorbe etme özelliğine sahip olduğunu belirttiler. Bu konu üzerinde yapılan başka bir çalışmada da Montheard ve arkadaşları (1992) 2-hidroksi etil metakrilat polimerinin proteinleri adsorbe ettiğini, kontak lens yapımında ve optik mercek yapımında kullanıldığını belirttiler.



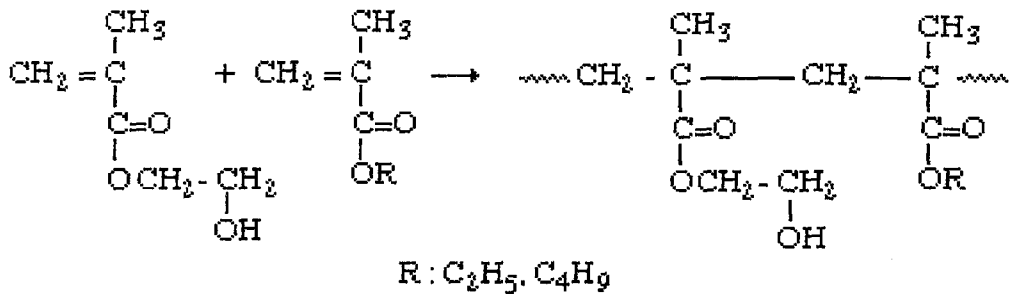
Choudhary ve arkadaşları (1985), 2-hidroksi etil metakrilat ile alkil metakrilat kopolimerlerinin ortalama molekül ağırlığını osmometre kullanarak, ayrıca çeşitli çözücüler kullanarak çözünürlük parametrelerini hesapladılar.



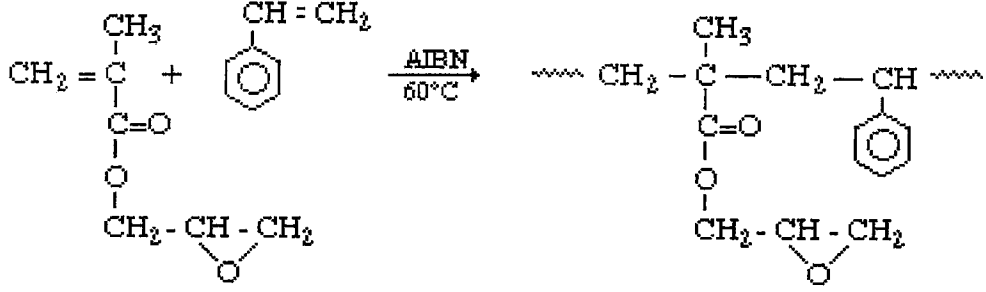
Manjeet ve arkadaşları (1985) 2-hidroksietil metakrilatın etil ve n-bütül metakrilatla kopolimerlerini 70°C'de AIBN başlatıcısı yanında kütle polimerizasyonu yoluyla sentezlemişlerdir. Kopolimerlerin GPC ile molekül ağırlıkları belirlenmiş, ayrıca DMF'de viskozite ölçümleri yapılmıştır.



Manjeet ve arkadaşları (1985), 2-hidroksi etil metakrilatla etil ve bütül metakrilatın kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Ayrıca kopolimerlerin 35°C'de DMF'deki viskozitelerini hesaplamışlardır. Aynı zamanda kopolimerlerin termal ve mekanik davranışları araştırılmıştır.

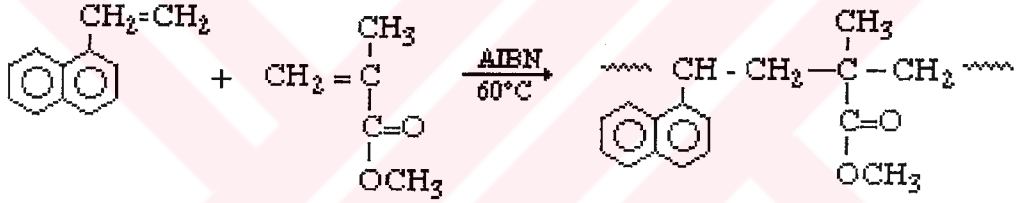


Dhall (1986), glisidil metakrilatla stirenin kopolimerlerini radikalik kütle polimerizasyonu ile sentezleyip spektroskopik yöntemle kopolimer bileşimini belirlemiştir. Ayrıca monomer reaktivite oranlarını hesaplamıştır. Bulunan sonuç $r_{\text{GMA}} = 0.65$, $r_{\text{ST}} = 0.36$ şeklindedir.

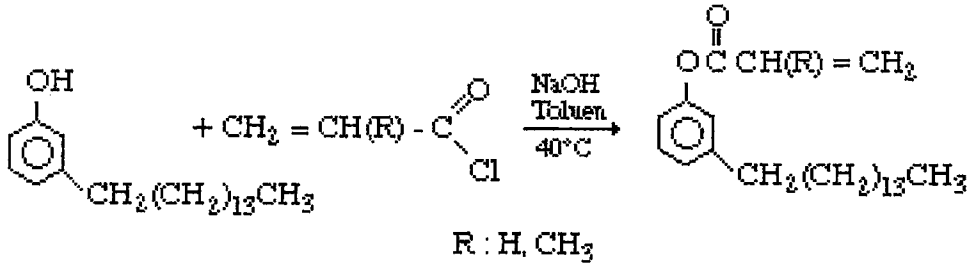


Sakakibara ve Ito (1988) metilmetakrilat - stiren kopolimerlerini 60°C'de AIBN başlatıcısı yanında DMF'de sentezleyip monomer reaktivite oranlarını hesaplamışlardır. Sonuçta Finemann - Ross metoduna göre $r_{ST} = 0.70$, $r_{MMA} = 0.46$ değerleri bulunmuştur.

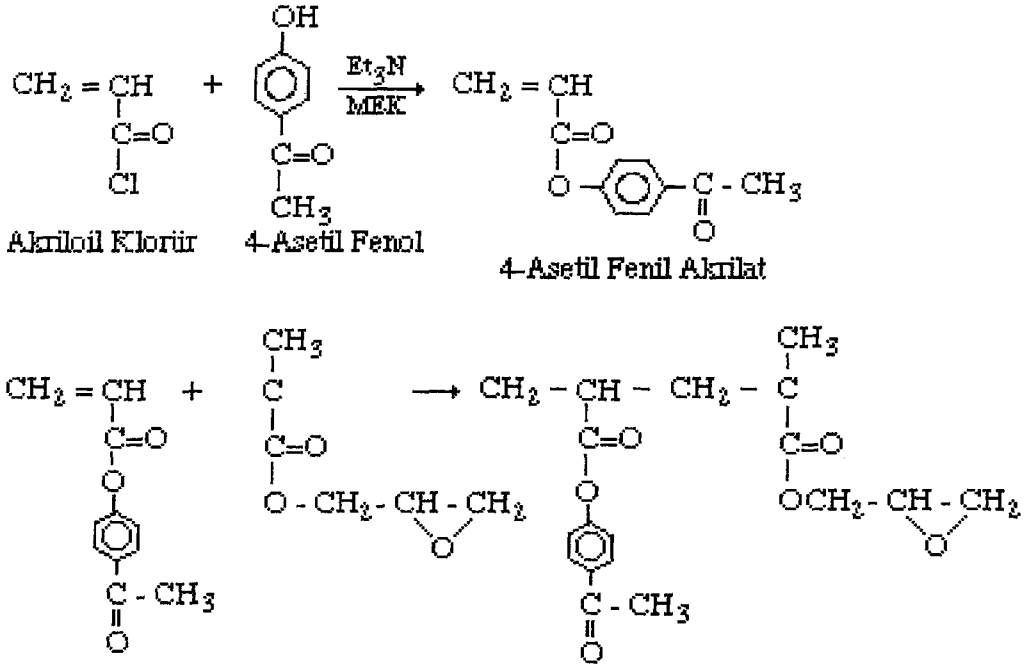
Braun ve arkadaşları (1989) 1-vinil naftalinin stiren, metil metakrilat ve akrilonitril ile kopolimerlerini oluşturup relatif reaktivite oranlarını hesaplamışlardır. Ayrıca Q ve e değerleri hesaplanmıştır.



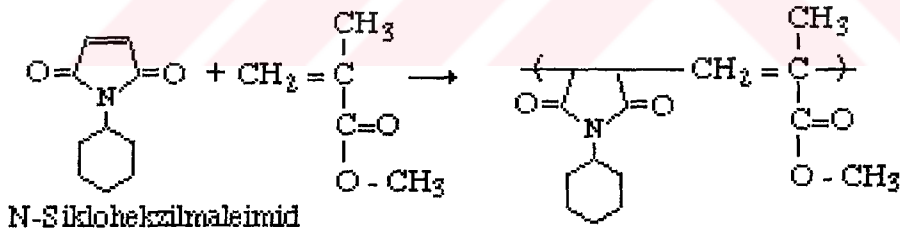
Sitaramam ve arkadaşları (1989) 3-pentadekilfenil akrilat ve metakrilat monomerini ve polimerini sentezlemiştir. Bu amaçla 3-pentadekilfenol ile akriloil ve metakriloil klorürü etkileştirmiştir. Daha sonra oluşan monomerin homopolimerini radikalik kütle polimerizasyonu ile sentezleyip polimerlerin termal kararlılıklarını belirlemiştir.



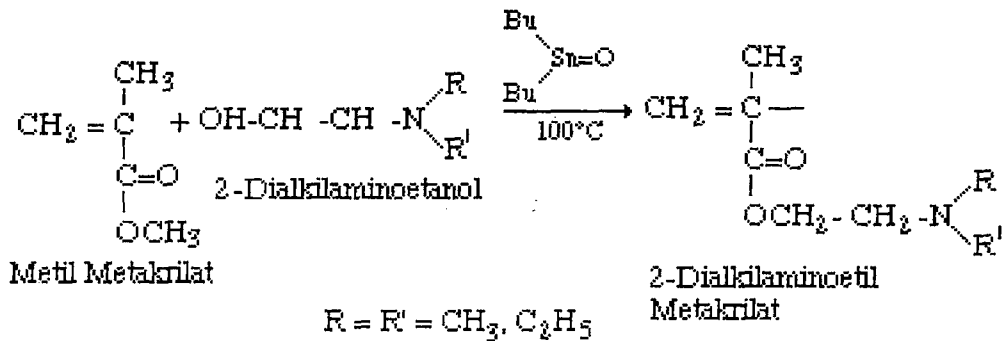
Narasimhaswamy ve arkadaşları (1991) 4-asetil fenil akrilat monomerini akriloil klorürle 4-asetil fenol bileşiğini etkileştirerek sentezlemiştir. Sentezlenen monomerin glisidil metakrilat ile kopolimerlerini elde etmiş, ayrıca kopolimerlerin termal davranışlarını incelemiştir. Sonuçta glisidil metakrilat monomeri 4-asetil fenil akrilat monomerinden daha reaktif çıkmıştır.

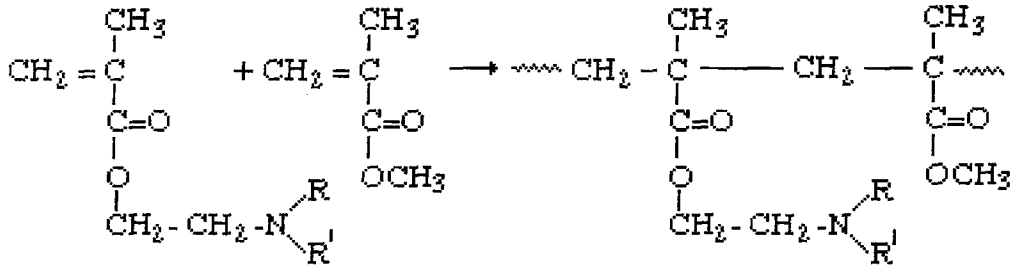


Usha ve arkadaşları (1993) metil metakrilatla N-sikloheksilmaleimidin kopolimerlerini oluşturmuşlardır. Kopolimerler benzende serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile sentezlenip viskozite değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca N-sikloheksil maleimid miktarının artışıyla birlikte viskozite değerinin arttığı ve kopolimerlerin daha termal kararlılığa sahip olduğu gözlemlenmiştir.



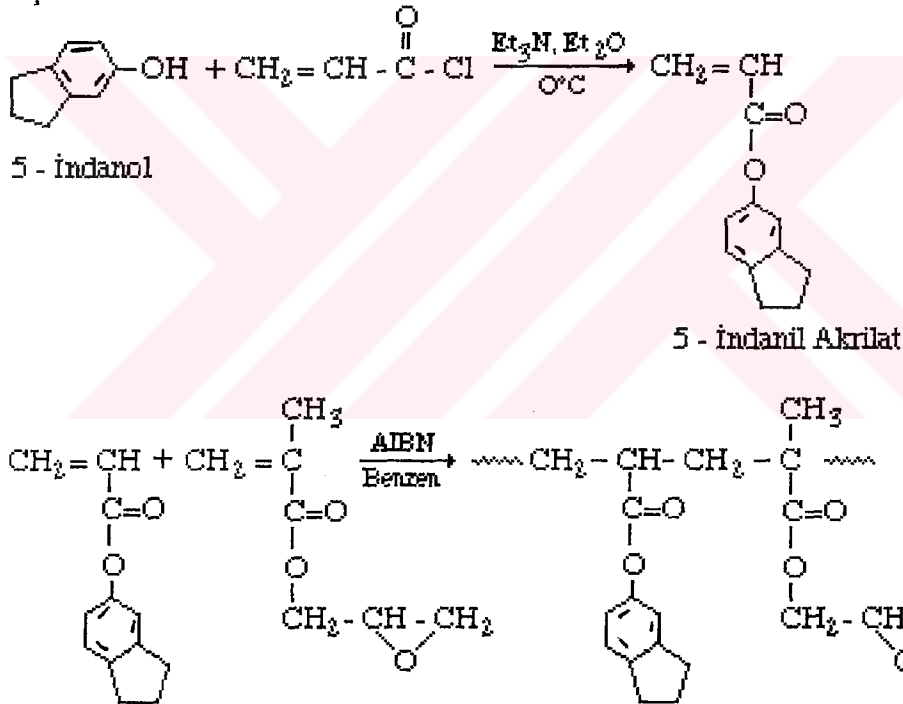
Camail ve arkadaşları (1995) 2-dimetilamino etilmetakrilat monomerini sentezleyip bir dizi kinetik çalışma yapmışlardır. Ayrıca bu monomerin metil metakrilatla düşük ve yüksek dönüşümlü kopolimerlerini oluşturup monomer reaktivite oranlarını hesaplamışlardır.





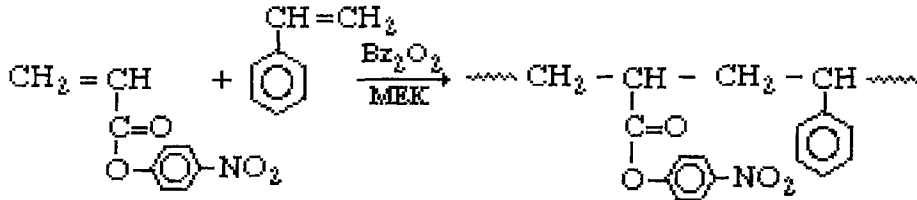
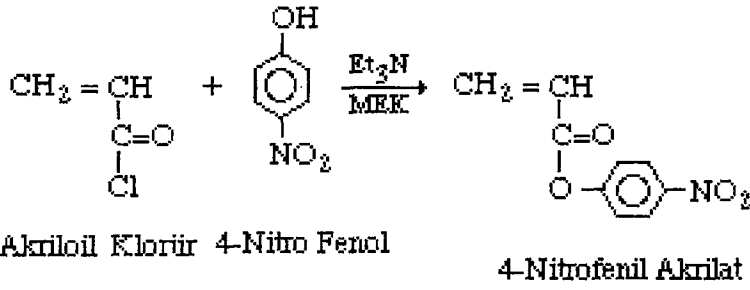
Liu ve arkadaşları (1995) gliseril metakrilatla metil metakrilatın kopolimerlerini kütle polimerizasyonu ile sentezleyip monomer reaktivite oranlarını hesaplamışlardır. Sonuçta $r_{\text{MMA}} = 0.53$ ve $r_{\text{GMA}} = 1.61$ değeri bulunmuştur.

Balasubramanian ve arkadaşları (1996) 5-indanol ile akriloil klorürü etkileştirerek 5-indanil akrilat monomerini sentezlemişler ve glisidil metakrilat ile kopolimerlerini oluşturup monomer reaktivite oranlarını hesaplamışlardır. Aynı zamanda Q ve e değerlerini hesaplayıp kopolimerlerin termal davranışlarını araştırmışlardır.

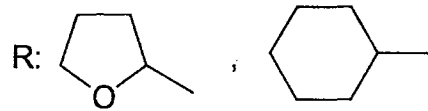
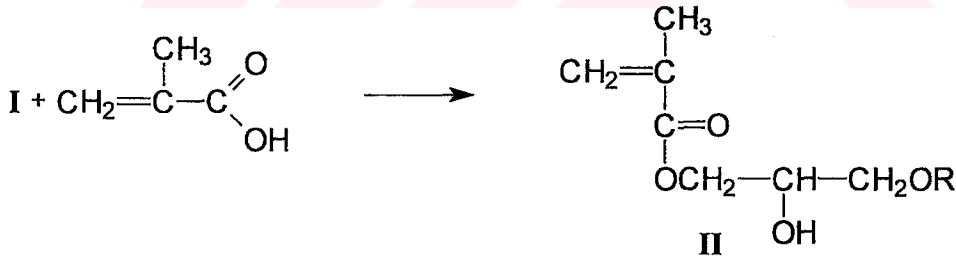
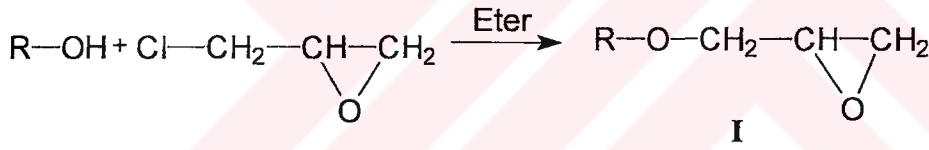


Brar ve arkadaşları (1996) vinil-asetil-etilmetakrilat kopolimerlerinin radikalik çözelti polimerizasyonu ile sentezleyip kopolimerlerin mikro yapılarını NMR tekniğiyle araştırmışlardır.

Thamizhanasi ve arkadaşları (1996), 4-nitro fenol ve akrilol klorürü etkileştirerek 4-nitro fenil akrilat monomerini sentezlemişlerdir. Bu monomerin stirenle kopolimerleri radikalik çözelti polimerizasyonu yoluyla etil metil keton çözücüsünde benzöl peroksit başlatıcısı yanında elde edilmiştir. Kopolimerlerin termogravimetrik özellikleri TGA ile araştırılmış, ayrıca monomer reaktivite oranları hesaplanmıştır. Sonuçta $r_{St} = 1.10$ ve $r_{AN} = 0.833$ olarak bulunmuştur.

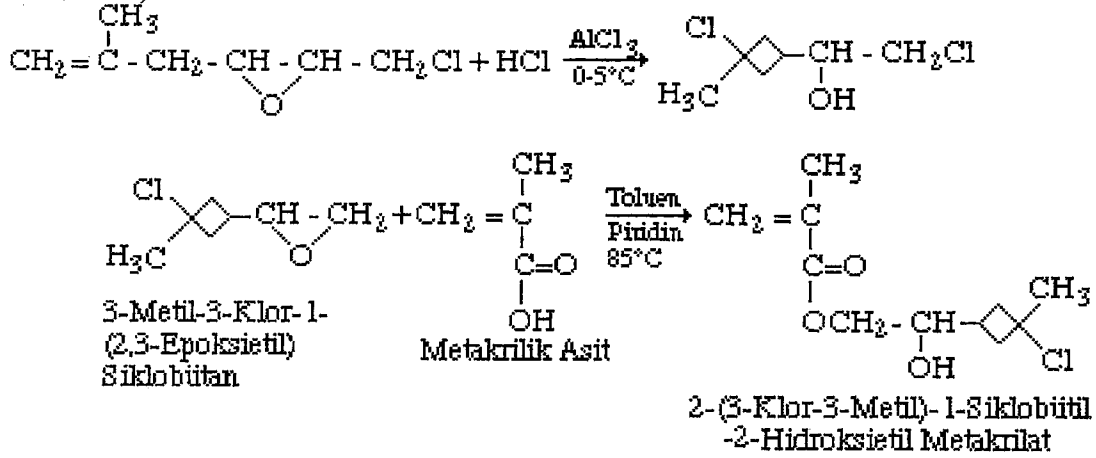


Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde fonksiyonel polimerler üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. 3-aril-2-hidroksi propil ve 2-aril-2-hidroksi etil metakrilatlar sentezlenmiştir. 3-sikloheksiloksi-2-hidroksi propil metakrilat monomeri ve bunun stirenle kopolimerleri sentezlenmiş ve monomer reaktivite oranları bulunmuştur (Erten, 1997). Ayrıca 3-fururiloksi-2-hidroksi propil metakrilat sentezlenmiş, bunun N-vinil pirlidon ile kopolimerleri oluşturulmuş ve monomer reaktivite oranları belirlenmiştir (Temüz, 1997).

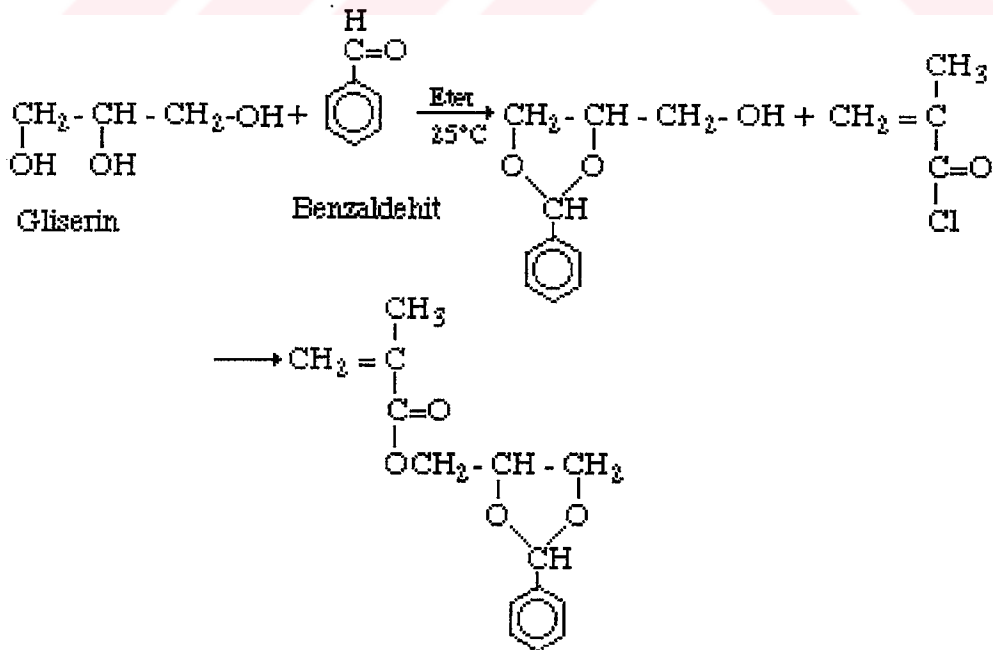


Aynı bölümde özellikle son yıllarda yan dalda aril süstitüe siklobütan halkası taşıyan 2-hidroksi etil metakrilat monomerlerin sentezi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. 2-(3-klor-3-metil siklobütül)-2-hidroksietil metakrilat monomeri ve termal degradasyonu çalışılmıştır (Coşkun, 1997). Ayrıca 2-(3-fenil-3-metil siklobütül)-2-hidroksietil metakrilat ve 2-(3-mesitil-3-metil siklobütül)-2-hidroksietil metakrilat monomerleri sentezlenmiş ve termal stabiliteleri belirlenmiştir (Coşkun ve ark., 1997).

Ayrıca bu polimerlerin termal degradasyonları çalışılmış ve yayınlanmıştır (Coşkun ve ark., 1998).



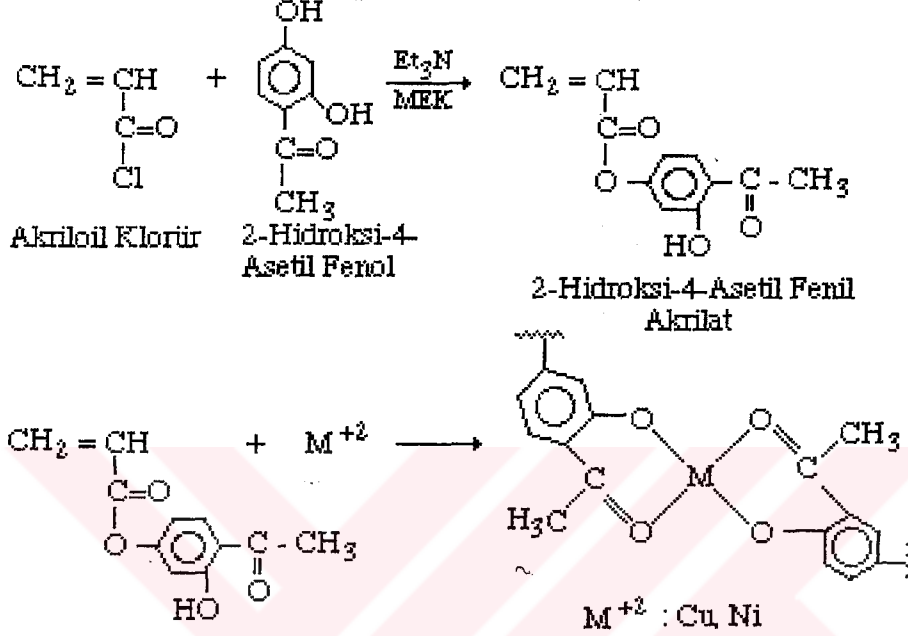
Ayrıca yan dalda 1,3-dioksolan halkası içeren metakrilat polimeri ile bunun termal degradasyonu çalışılmıştır (İlter, 1998). Bu polimerin akrilonitril ve stirenle kopolimerleri oluşturulmuş ve monomer reaktivite oranları belirlenmiştir. Ayrıca termal davranışları TGA ile araştırılmıştır (İlter, 2001).



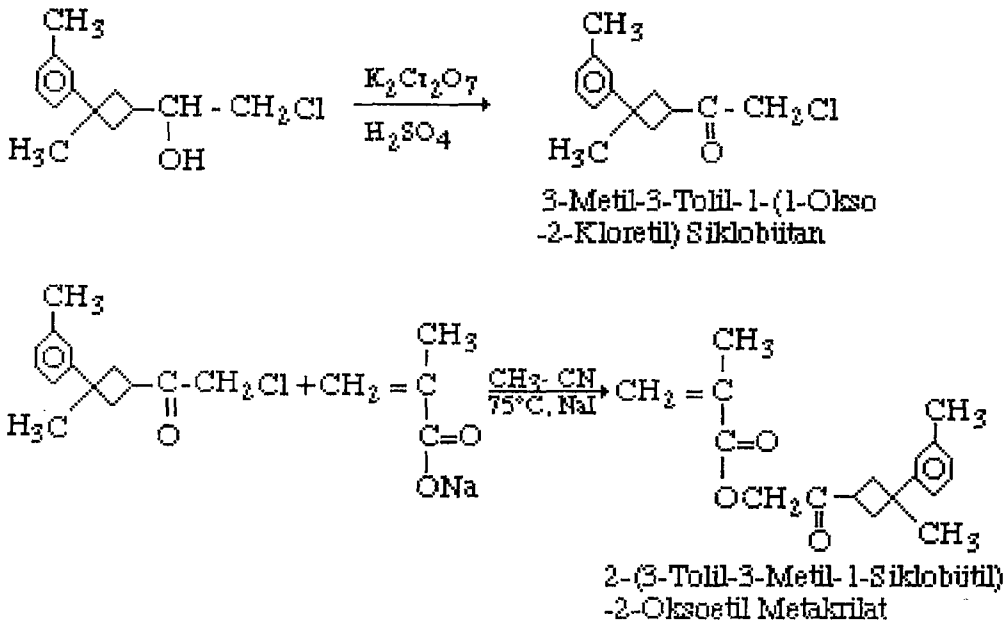
Ziaee ve arkadaşları (1997) bütill akrilat ile stirenin kopolimerlerini düşük ve yüksek dönüşümlü olarak sentezleyip monomer reaktivite oranlarını hesaplamışlardır.

Düşük dönüştürümlü kopolimerler için $r_{ST} = 0.887$ ve $r_{BA} = 0.216$ değerleri bulunurken, yüksek dönüştürümlü kopolimerler için $r_{ST} = 1.006$ ve $r_{BA} = 0.232$ değerleri bulunmuştur.

Thamizharasi ve arkadaşları (1998) 2-hidroksi-4-metakriloil asetofenon monomerini sentezleyip bunun semikarbazon türevlerini hazırlamışlardır. Daha sonra bu monomerin bakır ve nikel komplekslerini sentezlemişlerdir.



Yan dalda keton içeren 2-(3-tolil-3-metil siklobütül)-2-oksetil metakrilat monomeri ve bunun hidrazon ve oksim türevleri hazırlanmış ve yayınlanmıştır (Değirmenci, 1998).

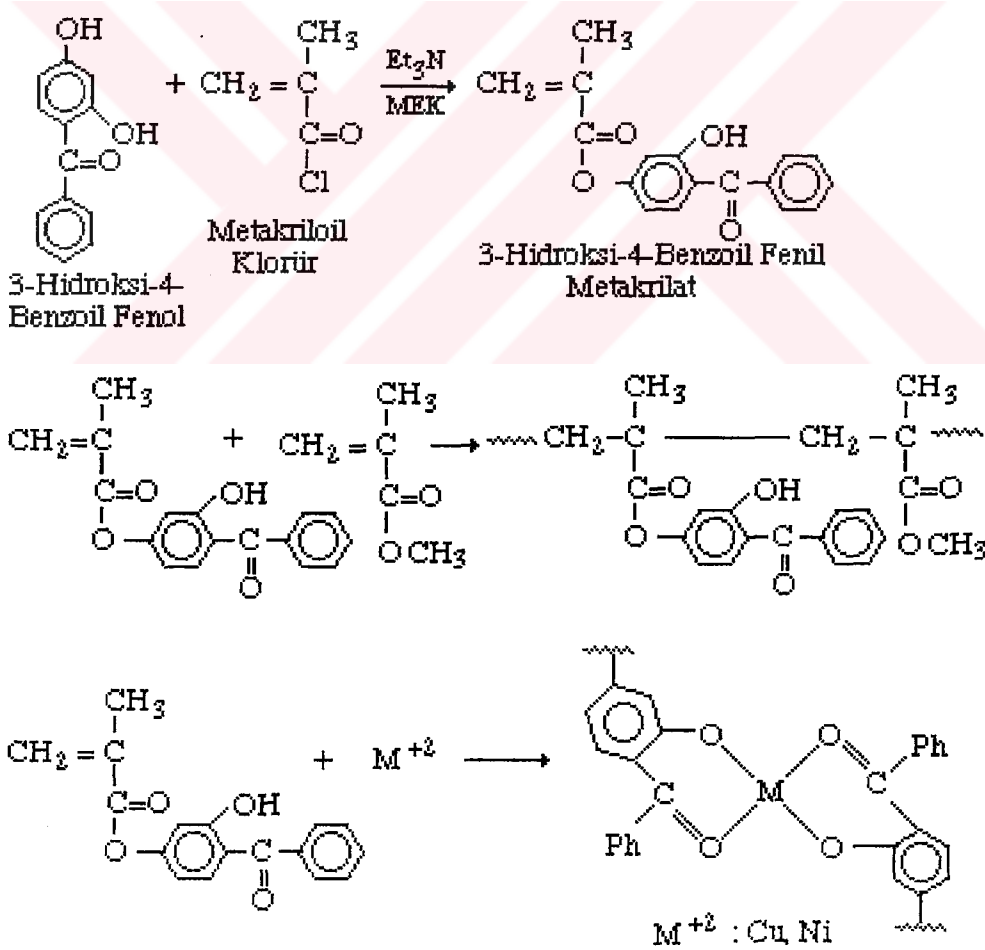


Yukarıdaki literatürde görüldüğü gibi siklobütan halkası içeren metakrilat monomer ve polimerleri üzerine yapılan çalışma sayısı azdır. Bu nedenle bu tez

çalışmasında aromatik grup olarak tetralin içeren hidroksil ve keton yan gruplu metakrilatlar ve mesitilen grubu içeren keton yan gruplu metakrilat monomer ve homopolimerleri hazırlanmıştır. Ayrıca her üç monomerin akrilonitril ve stirenle kopolimerleri hazırlanmış olup monomer reaktivite oranları hesaplanmış, aynı zamanda homopolimerlerin termal özellikleri belirlenmiştir.

Kaim (1999) stiren - metilmetakrilat kopolimer sistemine çözücünün etkisini incelemiştir. Çözücü ortamı değiştikçe monomer reaktivite oranlarının değiştiği ve bu etkinin şu şekilde arttığını göstermiştir. Benzen < Toluene < Benzilalkol < Fenol

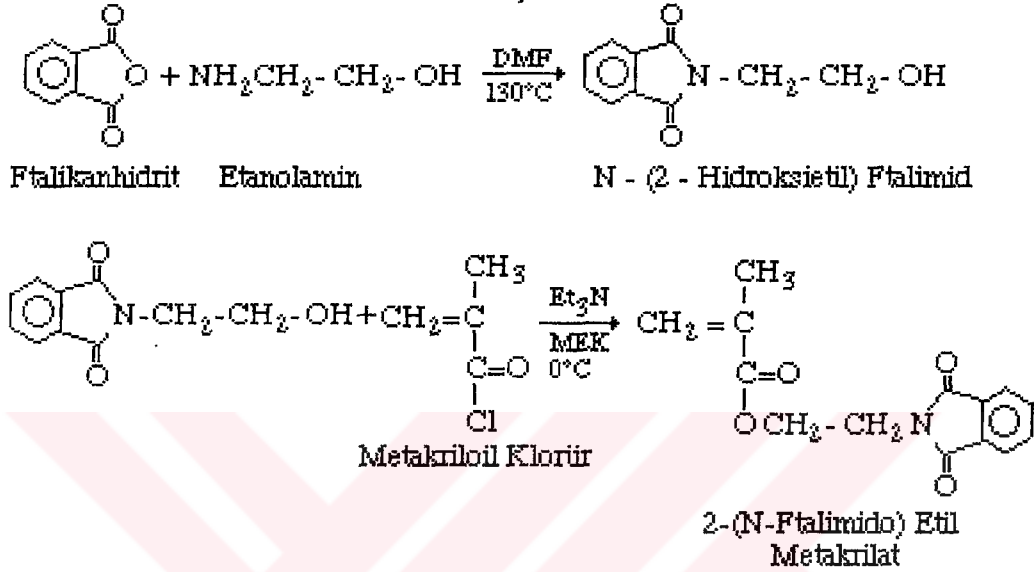
Reddy ve arkadaşları (1999) 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilat monomerini sentezlemişlerdir. Bu amaçla 3-hidroksi-4-benzoilfenol ile metakroil klorürü trietilamin beraberinde etkileştirmişlerdir. Oluşan monomerin metil metakrilat ile kopolimerlerini elde etmişlerdir. Ayrıca bu monomer yan dalda kompleks oluşumuna imkan sağlayan elektron donor gruplar taşımaktadır. Bu nedenle bu monomerin Cu(II) ve Ni(II) metal kompleksleri de sentezlenmiştir.



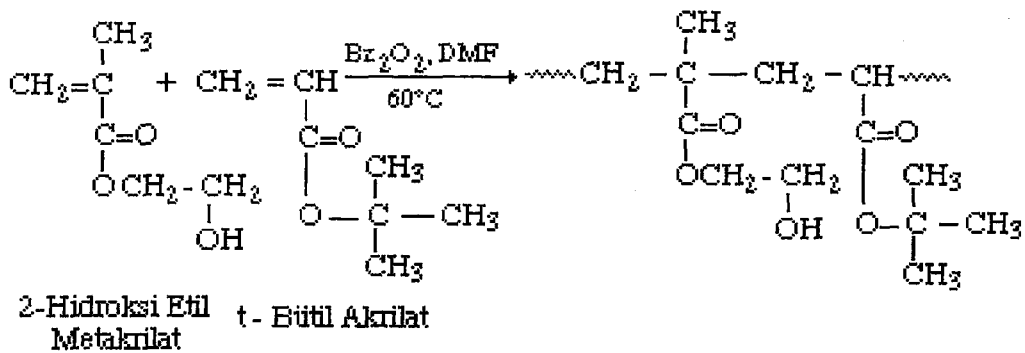
Hill ve arkadaşları (2000) 2-hidroksi etil metakrilatla n-butil metakrilat ve sikloheksil metakrilatın kopolimerlerini oluşturup monomer reaktivite oranlarını belirlemişlerdir. Kopolimer bileşimi ¹³C-NMR'la belirlenmiştir. Bulunan r değerleri

şöyledir. $r_{\text{HEMA}} = 1.73$, $r_{\text{BMA}} = 0.65$ ve $r_{\text{HEMA}} = 1.26$, $r_{\text{HEMA}} = 0.31$ olarak bulunmuştur.

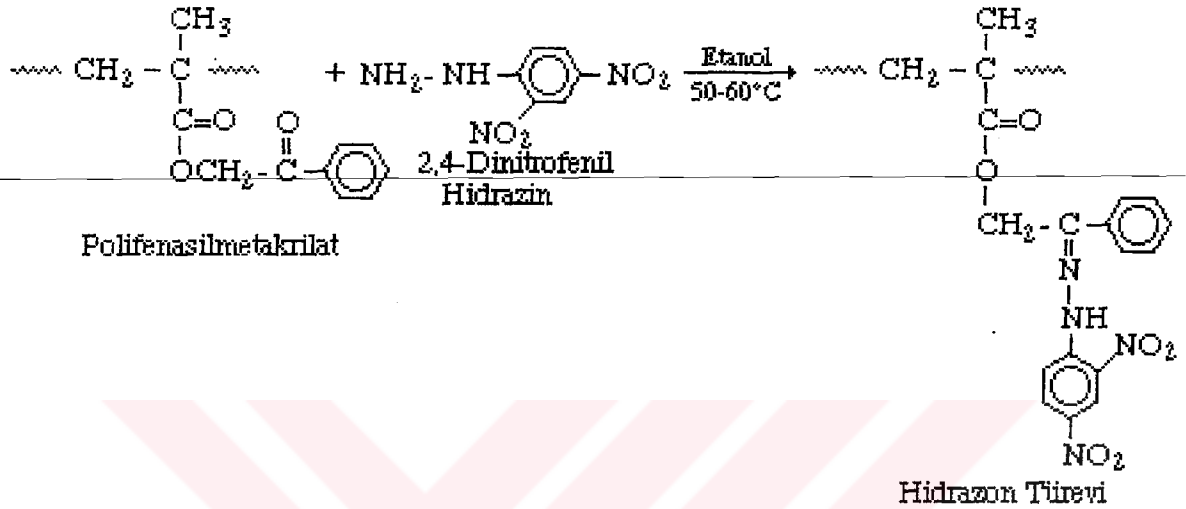
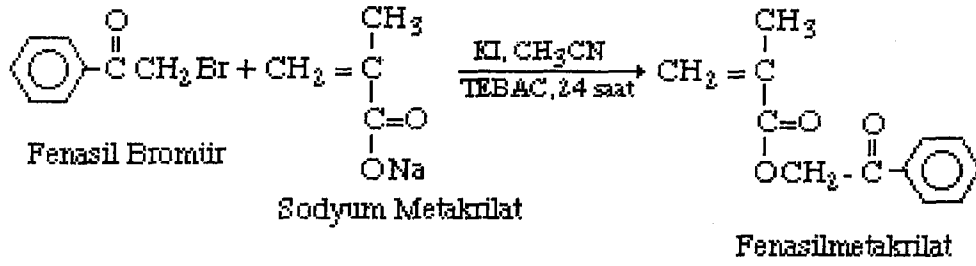
Jayakumar ve arkadaşları (2000) 2-(N-fitalimido etil metakrilat monomerini sentezleyip metil metakrilatla kopolimerlerini oluşturmuşlardır. Kopolimerlerin molekül ağırlıkları belirlenmiş, ayrıca monomer reaktivite oranları hesaplanmıştır. Sonuçta metil metakrilat daha reaktif bulunmuştur.



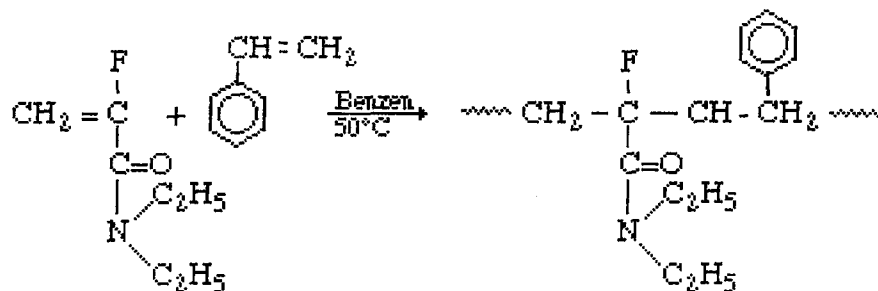
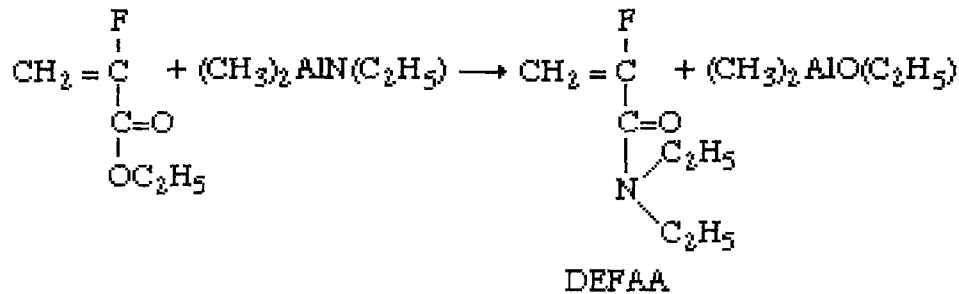
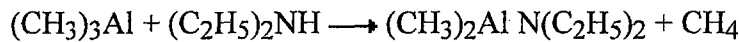
Martinez ve arkadaşları (2000) 2-hidroksi etil metakrilat ile t-bütül akrilat kopolimerlerini oluşturmuşlar, bunların mikro yapı analizlerini yapıp, monomer reaktivite oranlarını hesaplamışlardır. Kopolimer bileşimini $^1\text{H-NMR}$ 'la belirlemişlerdir. $r_{\text{HEMA}} = 1.79$ ve $r_{\text{TBA}} = 0.51$ değerlerini hesaplamışlardır.



Yan dalda keton grubu içeren fenasil metakrilat monomeri, fenasil bromür ile sodyum metakrilatın etkileştirilmesinden elde edilmiş, bunun hidrazon ve oksim türevleri hazırlanmış, termal davranışları incelenmiştir (Soykan, 2000). Fenasil metakrilatın akrilo nitril ile kopolimerleri oluşturulmuş ve monomer reaktivite oranları hesaplanmıştır (Soykan, 2000).



Sato (2001) tarafından N,N-dietyl- α -floroakrilamid (DEFAA) monomeri ve homo polimeri sentezlenmiştir. Yeni monomerin stirenle kopolimerleri oluşturulmuş ve monomer reaktivite oranları bulunmuştur. Sonuçta $r_{\text{DEFAA}} = 0.15$ ve $r_{\text{ST}} = 2.59$ değeri bulunmuştur.



2. MATERYAL VE METOD

2.1. Kullanılan Cihazlar

- Tartımlar için Elektronik Terazi: Chyo J.L. 180 model.
- ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarının alınması için GEMİNİ VARİAN 200 MHz ^1H ve ^{13}C -NMR (Atatürk Üniv., Erzurum) ve JEOL 90 MHz ^1H ve ^{13}C -NMR spektrometreleri (Fırat Üniv., Elazığ) kullanıldı.
- IR spektrumları için MATTSON 1000 FT-IR Spektrometre (Fırat Üniversitesi, Elazığ).
- Element analizleri için TÜBİTAK MAM, (Gebze, Kocaeli) ve LECO - 932 Microelemental Analiz (Fırat Üniversitesi) Cihazı
- Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları için SHIMADZU marka DSC 50 ve TGA eğrileri için SHIMADZU marka TGA 50 (Fırat Üniversitesi, Elazığ).
- Polimerlerin molekül ağırlığı için GPC (Jel Permeation Chromatography) Waters 510 HPLC Pump (TÜBİTAK-Gebze).
- Kurutma işlemi için Elektro-Mag M 50 model Etüv.
- Karıştırma için (Jubbo ET 401) marka manyetik karıştırıcı
- Monomerlerin ve çözücülerin saflaştırılması için vakum destilasyon cihazı.
- Cam malzeme olarak; dört ağızlı reaksiyon balonu, claisen damlatma balonları, geri soğutucu, damlatma hunisi, ayırma hunisi, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, büret, deney tüpü, baget, pipet.

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Saflaştırılması

Reaktifler : Sodyum metakrilat (Aldrich) olduğu gibi kullanıldı.

Stiren (Merck) : Vakumlu destilasyonla saflaştırıldı.

Akrilonitril (Merck) : Adi destilasyon ile saflaştırıldı (50°'de).

4-Vinil Piridin (Merck) : Vakumlu destilasyonla damıtılarak kullanıldı (58°C, 16 mm Hg'de).

Katalizörler : KOH, piridin, TEBAC (Trietilbenzilamonyum klorür), sodyum iyodür

Kurutucu : Magnezyum Sülfat (MgSO_4), kalsiyum klorür (CaCl_2).

Durdurucu : Hidrokinon

Başlatıcı : AIBN (Merck); kloroformda çözülüp, metil alkolde çöktürülerek saflaştırıldı.

Çözücüler : 1,4-Dioksan (Merck) polimerizasyon işleminde ve polimerlerin çözünmesinde kullanıldı. Polimerlerin çöktürmek için etil alkol ve n-hekzan kullanıldı.

Monomer sentezinde çözücü olarak tolüen ve asetonitril, ekstraksiyon işlemlerinde eter kullanıldı.

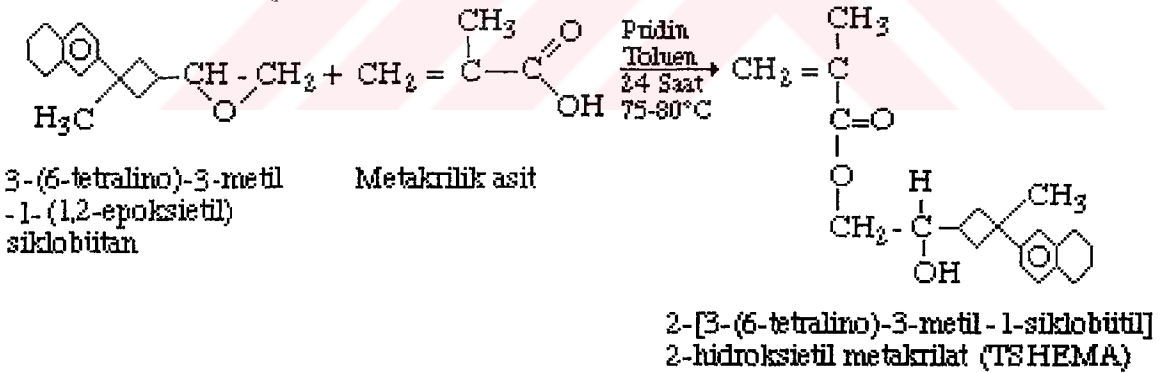
Argon Gazı : Polimerizasyon işleminde ortamdaki havayı uzaklaştırmak için kullanıldı.

Sıvı Azot : Vakum destilasyonu işleminde çözücülerini tutmak için vakum tuzakları soğutmada kullanıldı.

2.3. Monomer Sentezi

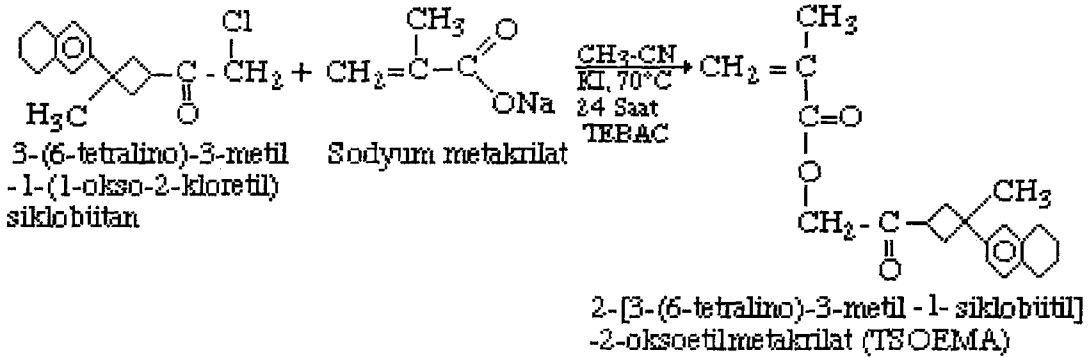
Monomer sentezlerinde çıkış maddesi olarak kullanılan 3-(6-tetralino)-3-metil-1-(1,2-epoksietil) siklobütan, 3-(6-tetralino)-3-metil-1-(1-okso-2-kloretil) siklobütan ve 3-mesitil-3-metil-1-(1-okso-2-kloretil) siklobütan bileşikler tetralin ve mesitilenin 1-klor-2,3-epoksi-5-metil-5-hekzan bileşiğiyle alkilenmesi sonucu elde edilmişlerdir (Ahmedov ve ark., 1991).

2.3.1. 2-[(3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütül)]-2-hidroksi etil metakrilat (TSHEMA) monomerinin sentezi



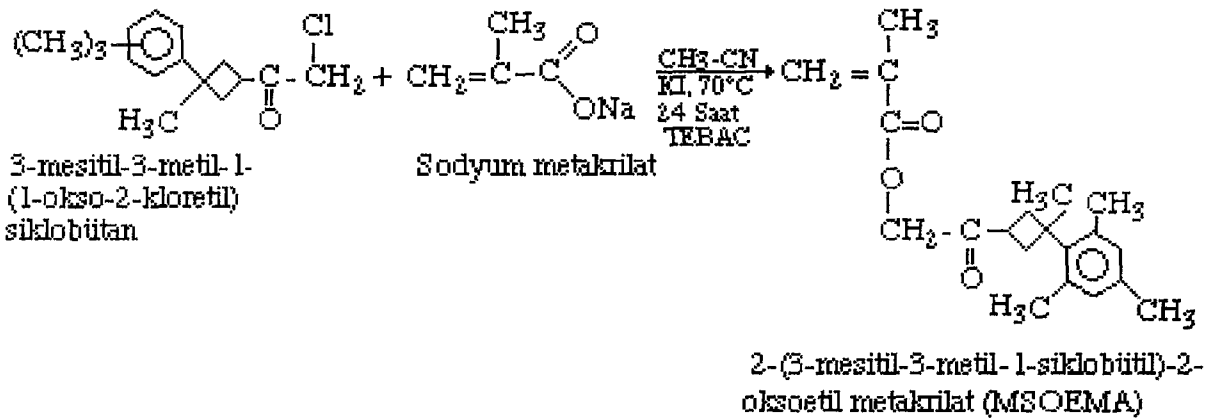
Bir reaksiyon balonuna 100 ml tolüen, 4.5 gr (6.2 mmol) 3-(6-tetralino)-3-metil-1-(1,2 epoksietil) siklobütan, 3.21 gr (37.3 mmol) metakrilik asit ve 0.6 ml piridin ilave edildi. Ayrıca reaksiyon ortamına polimerizasyonu önlemek amacıyla 100 ppm hidrokinon kondu. Karışım 85-90°C'de 24 saat karıştırıldı. Karışıma % 5'lik KOH çözeltisi ilave edildi. Karışım nötral oluncaya kadar su ile yıkandı. MgSO₄'de kurutuldu. Tolüen vakumda uzaklaştırıldıktan sonra monomer kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Adsorban olarak silikajel, çözücü olarak n-hekzan / etil asetat : 5 / 1 kullanıldı. R_f = 0.32, Verim : % 70.

2.3.2. 2-[(3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütil)]-2-oksoetilmetakrilat (TSOEMA) monomerinin sentezi



250 ml'lik bir reaksiyon balonuna 6 gr (21.6 mmol) 3-(6-tetralino)-3-metil-1-(1-okso-2-kloretil) siklobütan, 2.58 gr (23.7 mmol) sodyum metakrilat, 0.15 gr TEBAC, 0.1 gr NaI, az miktarda hidrokinon kondu. Üzerine 100 ml kurutulmuş asetonitril çözücü olarak bırakıldı. Reaksiyon 75°C'de 24 saat süreyle devam etti. Reaksiyon karışımı eterde % 5'lik NaOH ile nötralleştirilerek ekstrakte edildi. Su ile nötral oluncaya kadar yıkandı. MgSO₄ ile kurutuldu. Süzülen organik fazın eteri evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra monomer kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Çözücü olarak n-hekzan / etil asetat : 8 / 1.5 kullanıldı. Rf : 0.35, kolondan sonra ürün katılaştı, Verim : % 80, etil alkolde kristallendirildi E.N. : 65°C.

2.3.3. 2 - (3 - mesitil - 3 - metil - 1 - siklobütil) - 2 - oksoetil metakrilat (MSOEMA) monomerinin sentezi

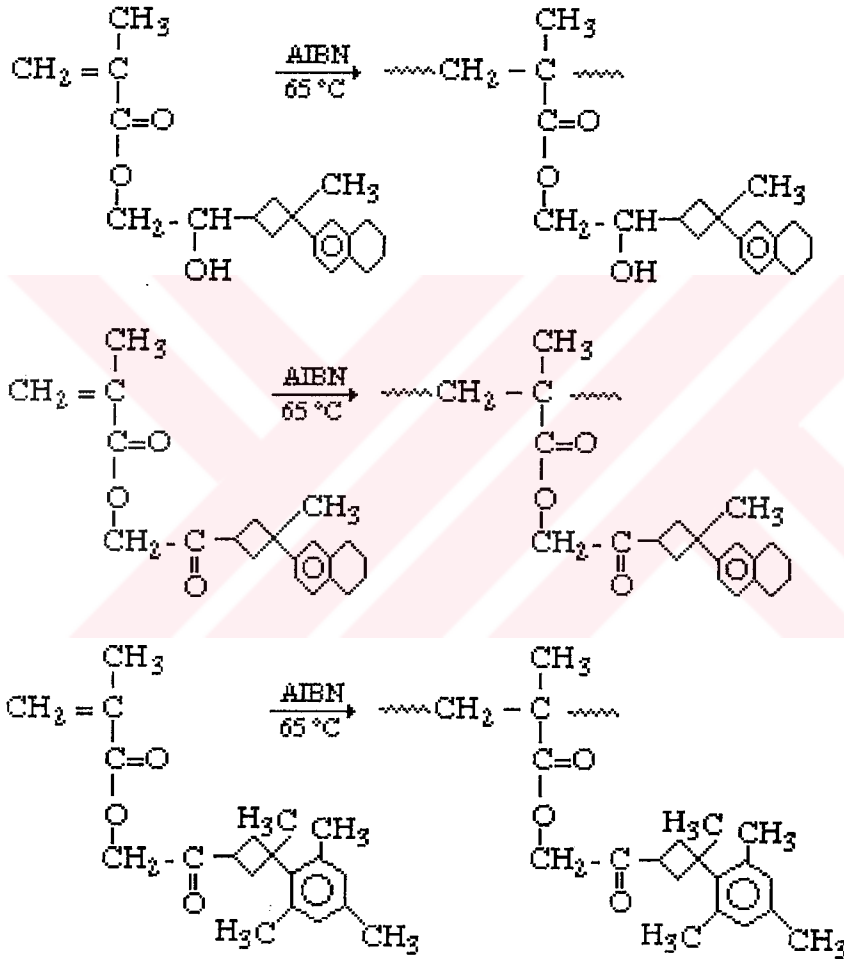


Bir reaksiyon balonuna 6 gr (2.2 mmol) 1-(1-okso-2-kloretil)-3-metil-3-mesitil siklobütan, 2.6 gr (2.4 mmol) sodyum metakrilat, 0.14 gr TEBAC, 0.1 gr NaI ve 50-60 ml asetonitril kondu. Reaksiyon 75-80°C'de 24 saat süreyle ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra karışıma % 5'lik KOH çözeltisi ilave edilerek nötral oluncaya kadar suyla yıkandı

eterle ekstrakte edildi. $MgSO_4$ üzerinde bir gece bekletildikten sonra eteri evaporatörde uzaklaştırıldı. Katı monomer elde edildi. Monomer etil alkolde kristallendirildi. E.N. : $78^\circ C$, Verim : % 90.

2.4. Homopolimerin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi

2.4.1. Homopolimerlerin sentezi



2'şer gr TSHEMA, TSOEMA ve MSOEMA monomerleri ayrı ayrı polimerizasyon tüplerine konulup, üzerlerine 8 ml 1,4-dioksan ve % 0.2 (monomere göre gr olarak) AIBN başlatıcısı ilave edildi. Karışımlardan 5 dk süreyle argon gazı geçirilip, tüplerin ağzı kapatıldı. Polimerizasyon $65^\circ C$ 'deki yağ banyosunda TSHEMA için bir diğer iki monomer için üç gün devam etti. TSHEMA polimeri n-hekzanda, diğer iki polimer etil alkolde çöktürüldü. Her üç polimer için de verim % 75-80 civarındadır. Polimerler CH_2Cl_2 'de çözülüp kendi çözücülerinde üç kez çöktürülmek suretiyle saflaştırılıp vakumlu etüvde 24 saat süreyle kurutuldular.

2.4.2. Homopolimerlerin çözünürlük parametrelerinin titrasyon yöntemiyle tayini

Elde edilen polimerlerin çözünürlük parametreleri titrasyon yöntemiyle tayin edildi. Titrasyon yöntemiyle polimerlerin çözünürlük parametreleri tayin edilirken polimer çözücüsünün çözünürlük parametresinden biri büyük diğeri küçük olan iki çöktürücü kullanıldı. Bu amaçla polimeri çözecek miktarda çözücü alındı. Çözünürlük parametresi çözücününkinden küçük olan çöktürücü ile bulanıklık gözleninceye kadar titre edilerek polimerin çözünürlük parametresinin alt sınırı tayin edildi. Aynı işlem çözünürlük parametresi polimer çözücüsünden büyük olan çöktürücü ile yapılarak polimerin çözünürlük parametresinin üst sınırı tayin edildi. Her iki karışımın ayrı ayrı çözünürlük parametreleri hesaplandı. Çözünürlük parametrelerinin alt ve üst sınır değerlerinin ortalaması, polimerin çözünürlük parametresi olarak alındı. Bu yöntem uygulanırken kullanılan denklemler aşağıda verilmiştir:

$$\delta_{\text{Karışım}} = \frac{\delta_1 X_1 V_1 + \delta_2 X_2 V_2}{V_1 X_1 + V_2 X_2}$$

- $\delta_{\text{Karışım}}$: Karışımın çözünürlük parametresi
 δ_1 : Çözücünün çözünürlük parametresi
 δ_2 : Çöktürücünün çözünürlük parametresi
 V_1, V_2 : Çözücü ve çöktürücünün molar hacimleri
 X_1, X_2 : Çözücü ve çöktürücünün mol kesirleri

Çözünürlük parametresinin alt ve üst sınırları yukarıdaki formülden hesaplandıktan sonra polimerin çözünürlük parametresi aşağıdaki formül yardımıyla bulundu:

$$\delta_{\text{polimer}} = \frac{\delta_{\text{Karışım üst sınır}} + \delta_{\text{Karışım alt sınır}}}{2}$$

Bulunan değerler Sonuçlar Bölümü 3.7.'de verilmiştir.

2.4.3. Homopolimerlerin ortalama molekül ağırlıkları tayini

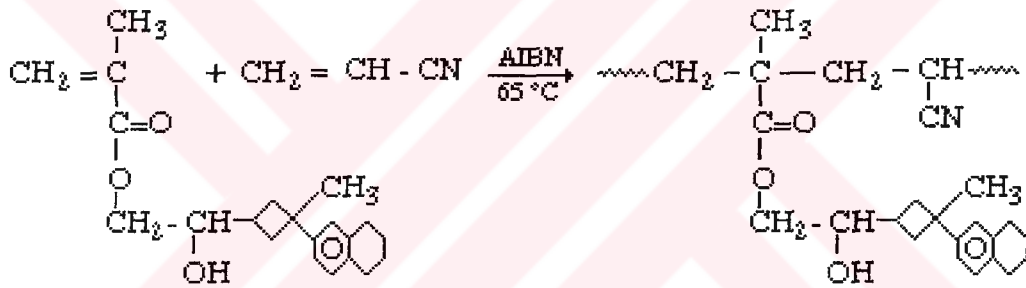
Homopolimerlerin ortalama molekül ağırlıkları GPC ile belirlendi. Çözücü olarak THF standart olarak polistiren kullanıldı. Analizler TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde yapıldı.

2.4.4. Homopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları ve termogramlarının bulunması

Homopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) DSC ile belirlendi. Bu amaçla bir miktar homopolimer örneği oda sıcaklığından başlayarak $10^\circ\text{C} / \text{dak'lık}$ ısıtma hızıyla 200°C 'ye kadar ısıtıldı. Yine aynı şekilde homopolimerlerin termogramları TGA ile belirlendi. Belirli miktarlardaki homopolimer örnekleri $20^\circ\text{C}/\text{dak'lık}$ ısıtma hızıyla 500°C 'ye kadar ısıtıldı.

2.5. Kopolimerlerin Sentezi

2.5.1. TSHEMA - Akrilonitril (AN) kopolimerlerinin sentezi



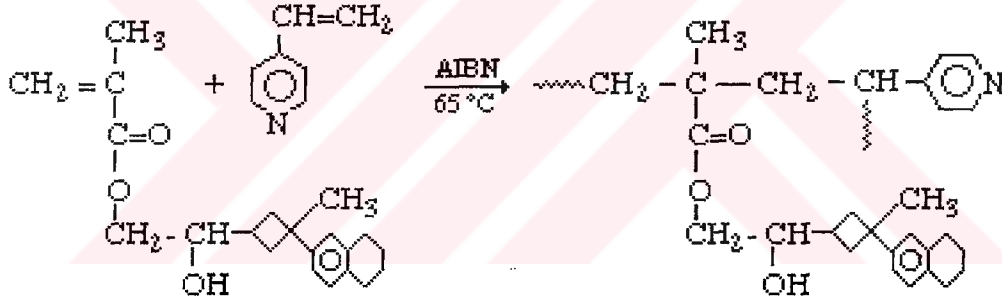
TSHEMA ve AN monomerlerinden farklı miktarlarda alınarak değişik kopolimerler hazırlandı. Alınan monomer ve başlatıcı miktarları, % dönüşümle birlikte Tablo 2.1.'de görülmektedir.

Tablo 2.1.'de verilen miktarlar kullanılarak 7 değişik kopolimer hazırlandı. TSHEMA ve AN monomerleri polimerizasyon tüplerine konuldu. Daha sonra toplam monomer miktarları % 2'si kadar AIBN başlatıcısı ve $M = 0.5$ olacak şekilde 1,4-dioksan çözücüsü ilave edildi. Polimerizasyon tüplerinden argon gazı geçirilip ağızları kapatıldı. 65°C 'ye ayarlı yağ banyosunda % 15 dönüşümün altında olacak şekilde polimerizasyonlar gerçekleştirildi. Polimerler iki defa n-hekzanda çöktürüldü. Sabit tartıma gelinceye kadar 24 saat süreyle kurutuldu.

Tablo 2.1. TSHEMA - AN Kopolimerleri Başlangıç Monomer Bileşimleri

Örnek No	AN Mol Sayısı	TSHEMA Mol Sayısı	AN (% mol)	TSHEMA (% mol)	AIBN (gr)	% Dönüşüm
1	$0.5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	20	80	$8.2 \cdot 10^{-3}$	15
2	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$	30	70	$1.64 \cdot 10^{-2}$	11
3	$1.33 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	40	60	$1.09 \cdot 10^{-2}$	3
4	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	50	50	$1.56 \cdot 10^{-2}$	10
5	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	60	40	$3.28 \cdot 10^{-3}$	15
6	$7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	70	30	$3.28 \cdot 10^{-2}$	2
7	$12 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	80	20	$4.92 \cdot 10^{-2}$	9

2.5.2. TSHEMA - 4-vinil piridin (4-Vp) kopolimerlerinin sentezi



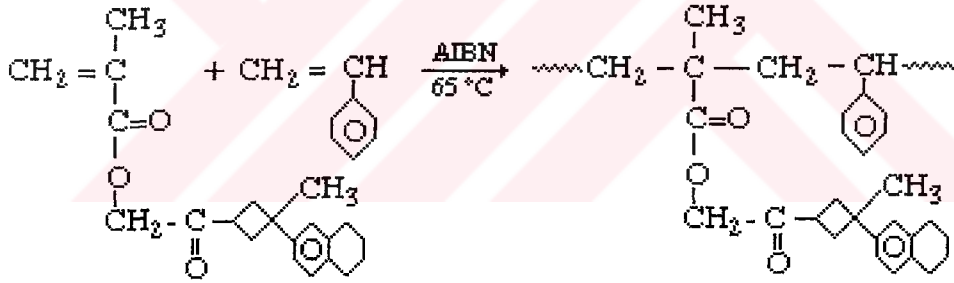
TSHEMA ve 4-Vp monomerlerinden farklı miktarlarda alınarak 7 değişik kopolimer hazırlandı. Alınan monomer başlangıç miktarları Tablo 2.2.'de görülmektedir.

Hazırlanan polimerizasyon tüplerine önce TSHEMA ve 4-Vp monomerleri ile bunların % 2'si kadar AIBN başlatıcısı kondu. Daha sonra çözücü olarak toplam konsantrasyon 1 olacak şekilde 1,4-dioksan çözücüsü eklendi. Polimerizasyon tüplerinden argon gazı geçirilip ağızları kapatıldı. 65°C'ye ayarlı yağ banyosunda % 15 dönüşümün altında olacak şekilde polimerizasyonlar gerçekleştirildi. Polimerler n-hekzanda çöktürüldü. Monomer kalmadığından emin olmak için polimerler 2 kez CH_2Cl_2 'de çözülüp n-hekzanda tekrar çöktürüldü. Sabit tartıma gelinceye kadar 48 saat süreyle vakumlu etüvde kurutuldu.

Tablo 2.3. TSOEMA - AN Kopolimerleri Başlangıç Monomer Bileşimleri

Örnek No	AN Mol Sayısı	TSOEMA Mol Sayısı	AN (% mol)	TSOEMA (% mol)	AIBN (gr)	% Dönüşüm
1	9.10^{-4}	$2.8.10^{-3}$	25	75	$1.2.10^{-2}$	9.5
2	$1.7.10^{-3}$	$2.5.10^{-3}$	40	60	$1.4.10^{-2}$	10.0
3	$1.5.10^{-3}$	$1.5.10^{-3}$	50	50	1.10^{-2}	7.0
4	$2.7.10^{-3}$	$1.8.10^{-3}$	60	40	$1.5.10^{-2}$	8.0
5	$3.5.10^{-3}$	$1.5.10^{-3}$	70	30	$1.6.10^{-2}$	9.0
6	$4.8.10^{-3}$	$1.2.10^{-3}$	80	20	$1.9.10^{-2}$	8.0

2.5.4. TSOEMA - stiren (St) kopolimerlerinin sentezi



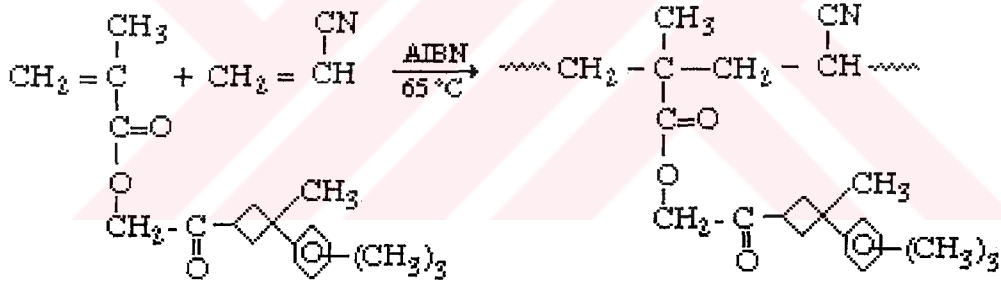
TSOEMA ve St monomerleri kullanılarak 6 değişik kopolimerler hazırlandı. Alınan monomer ve başlangıç miktarları Tablo 2.4.'de görülmektedir.

Polimerizasyon tüplerine önceden hesaplanan miktarlarda TSOEMA ve St monomerleri ile bunların molca % 2'si kadar AIBN başlatıcısı kondu. Bunların üzerine toplam konsantrasyon 2 olacak şekilde 1,4-dioksan çözücüsü ilave edilerek argon gazından geçirilip 65°C'deki yağ banyosuna bırakıldılar. Polimerler etil alkolde çöktürüldü. CH₂Cl₂'de çözülüp 2 kez etil alkolde çöktürülüp monomer kalmadığından emin olundu. polimerler vakumlu etüvde 24 saat süreyle sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Polimer dönüşümleri % 10'nun altında gerçekleştirildi.

Tablo 2.4. TSOEMA - St Kopolimerleri Başlangıç Monomer Bileşimleri

Örnek No	St Mol Sayısı	TSOEMA Mol Sayısı	St (% mol)	TSOEMA (% mol)	AIBN (gr)	% Dönüşüm
1	9.10^{-4}	$2.8.10^{-3}$	25	75	$1.2.10^{-2}$	10.0
2	$1.7.10^{-3}$	$2.5.10^{-3}$	40	60	$1.4.10^{-2}$	9.0
3	$1.5.10^{-3}$	$1.5.10^{-3}$	50	50	1.10^{-2}	9.0
4	$2.7.10^{-3}$	$1.8.10^{-3}$	60	40	$1.5.10^{-2}$	7.0
5	$3.5.10^{-3}$	$1.5.10^{-3}$	70	30	$1.6.10^{-2}$	8.0
6	$4.8.10^{-3}$	$1.2.10^{-3}$	80	20	$1.9.10^{-2}$	10.0

2.5.5. MSOEMA - AN kopolimerlerinin sentezi



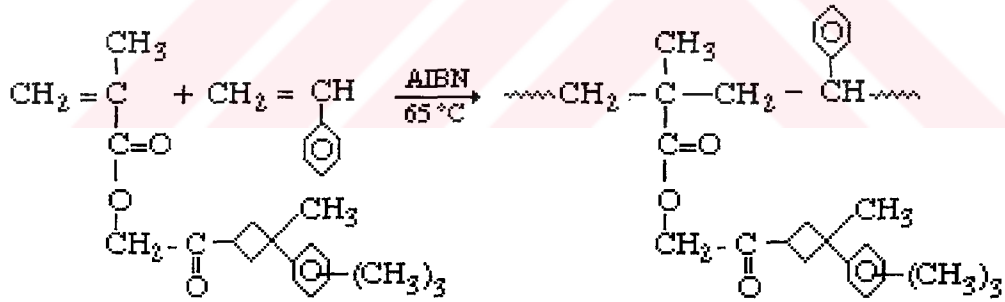
MSOEMA ve AN monomerleri kullanılarak 7 değişik oranda kopolimerler hazırlandı. Alınan monomer ve başlangıç miktarları Tablo 2.5.'de görülmektedir.

Polimer ampüllerine MSOEMA ve AN monomerleri ile bunların ağırlıkça % 2'si kadar (mola göre) AIBN başlatıcısı kondu. Bunların üzerine toplam konsantrasyon 1 olacak şekilde 1,4-dioksan çözücüsü ilave edilerek argon gazından geçirilip 65°C'deki yağ banyosuna bırakılarak düşük dönüşümlü kopolimerler elde edildi. Kopolimerler etil alkolde çöktürüldü. Safılaştırmak için CH_2Cl_2 'de çözülüp 2 kez etil alkolde çöktürülüp vakumlu etüvde 24 saat süreyle kurutuldu.

Tablo 2.5. MSOEMA - AN Kopolimerleri Başlangıç Monomer Bileşimleri

Örnek No	AN Mol Sayısı	MSOEMA Mol Sayısı	AN (% mol)	MSOEMA (% mol)	AIBN (gr)	% Dönüşüm
1	6.10^{-4}	$2.2.10^{-3}$	20	80	$9.18.10^{-2}$	10.0
2	8.10^{-4}	$1.9.10^{-3}$	30	70	$8.86.10^{-3}$	8.0
3	$1.1.10^{-3}$	$1.6.10^{-3}$	40	60	$8.86.10^{-2}$	9.0
4	$1.3.10^{-3}$	$1.3.10^{-3}$	50	50	$8.53.10^{-2}$	7.0
5	$1.45.10^{-3}$	$9.5.10^{-4}$	60	40	$7.87.10^{-2}$	8.0
6	$1.5.10^{-3}$	$6.3.10^{-4}$	70	30	$6.98.10^{-2}$	8.0
7	$1.3.10^{-3}$	$3.2.10^{-4}$	80	20	$5.31.10^{-3}$	9.0

2.5.6. MSOEMA - St kopolimerlerinin sentezi



MSOEMA ve St monomerleri kullanılarak 7 değişik oranda kopolimerler hazırlandı. Alınan monomer ve başlangıç miktarları Tablo 2.6.'de görülmektedir.

Polimer ampüllerine MSOEMA ve St monomerleri ile bunların molca % 2'si kadar AIBN başlatıcısı kondu. Toplam konsantrasyon 2 olacak şekilde 1,4-dioksan çözücüsü ilave edilerek tüplerden argon gazı geçirildi ve 65°C'deki yağ banyosuna bırakıldı. Kopolimerizasyon süresi stiren miktarının artışıyla birlikte kısaltılarak düşük dönüşümlü kopolimerler elde edildi. Kopolimerler etil alkolde çöktürüldü. Daha sonra saflaştırma amacıyla CH_2Cl_2 'de çözülüp tekrar etil alkolde çöktürme yapıldı. Vakumlu etüvde 24 saat süreyle kurutuldu.

Tablo 2.6. MSOEMA - St Kopolimerleri Başlangıç Monomer Bileşimleri

Örnek No	St Mol Sayısı	MSOEMA Mol Sayısı	St (% mol)	MSOEMA (% mol)	AIBN (gr)	% Dönüşüm
1	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$9.5 \cdot 10^{-4}$	20	80	$4 \cdot 10^{-3}$	8.0
2	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	30	70	$3.7 \cdot 10^{-3}$	9.0
3	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$6.5 \cdot 10^{-4}$	40	60	$3.6 \cdot 10^{-3}$	10.0
4	$4.8 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	50	50	$3.1 \cdot 10^{-3}$	8.0
5	$9.5 \cdot 10^{-4}$	$6.3 \cdot 10^{-4}$	60	40	$2.3 \cdot 10^{-2}$	8.0
6	$7.4 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	70	30	$3.4 \cdot 10^{-3}$	9.0
7	$2.52 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-4}$	80	20	$1 \cdot 10^{-2}$	10.0

2.5.7. Kopolimerlerin DSC eğrilerinin alınması

Kopolimerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g °C) DSC ile belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki kopolimer örnekleri 200°C'ye kadar 10°C / dk'lık hız ile ısıtma işlemi yapılarak DSC eğrileri bulundu. DSC eğrilerindeki ilk kıvrımlar T_g sıcaklığı olarak alındı.

2.5.8. Kopolimerlerin termogramlarının alınması

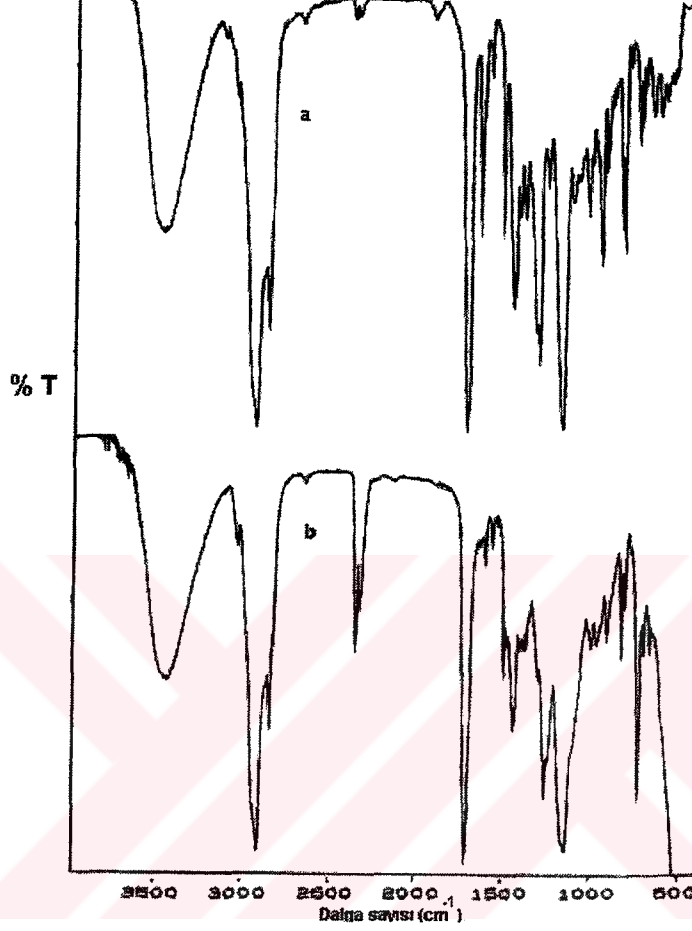
Kopolimerlerin termal stabiliteleri ve sıcaklıkla ağırlıklarının değişimi TGA ile belirlendi. Belirli miktarlardaki kopolimer örnekleri oda sıcaklığından 500°C'ye kadar 20°C/dk'lık hız ile ısıtıldı.

2.5.9. Kopolimerlerin çözünürlük parametrelerinin titrasyon yöntemiyle tayini

Homopolimerlerin çözünürlük parametresi tayininde izlenen yöntemler aynı çözücü-çöktürücü sistemleri kullanılarak bazı kopolimerlerin çözünürlük parametreleri belirlendi.

3. SONUÇLAR

3.1. TSHEMA Monomerinin Karakterizasyonu



Şekil 3.1. (a) TSHEMA ve (b) PTSHEMA'nın IR spektrumları

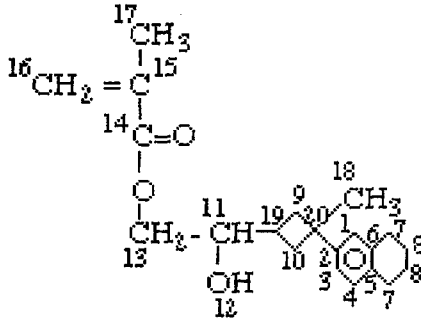
Şekil 3.1.a.'da TSHEMA'nın IR spektrumu görülmektedir. IR'deki absorpsiyon piklerinin değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir.

IR Spektrumu (NaCl Pencere)

γ (cm⁻¹)

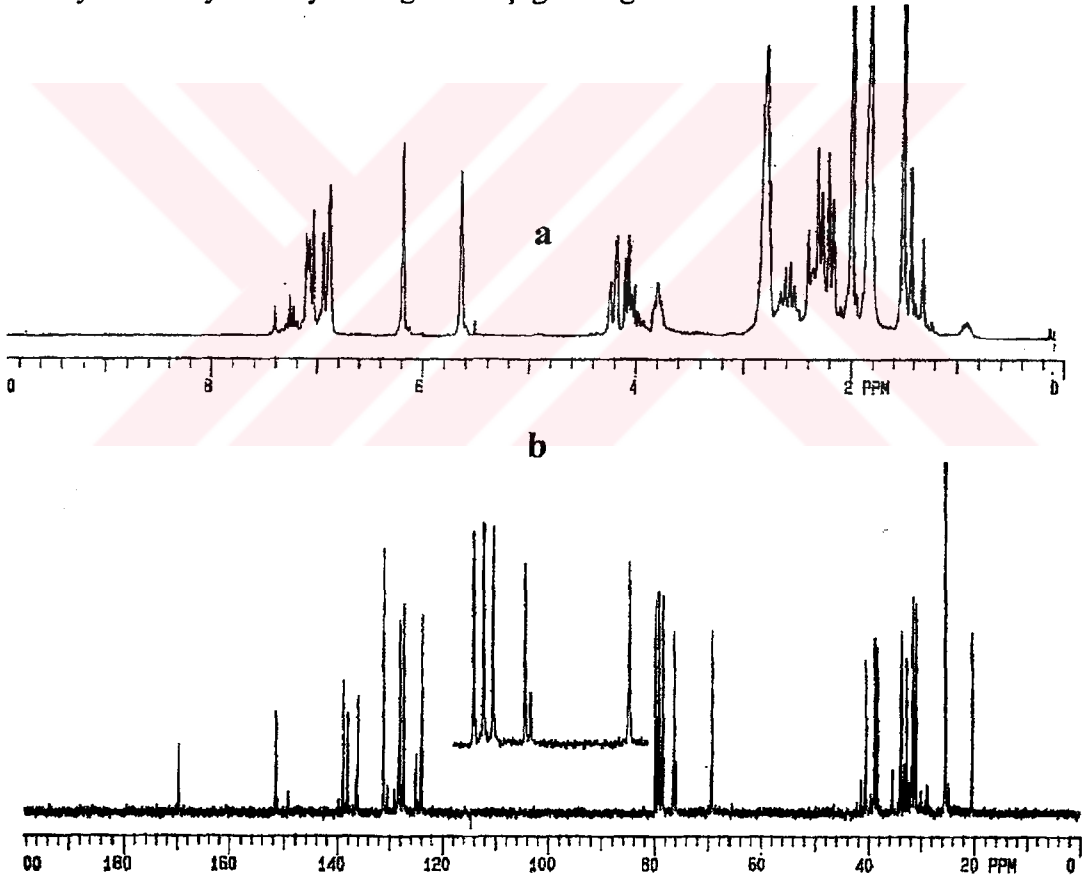
Titreşim türü

3350 - 3500	OH gerilme titreşimi
3000 - 3100	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2900 - 2950	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1730	Ester C = O gerilme titreşimi
1635	C = C çift bağına ait gerilme titreşimi
1600	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1250	C - O - C gerilme titreşimi



2[3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütil]-2-hidroksietil metakrilat

TSHEMA'nın $^1\text{H-NMR}$ (Şekil 3.2.a) ve $^{13}\text{C-NMR}$ (Şekil 3.2.b.) spektrumları CDCl_3 çözücüsü kullanılarak 200 MHz NMR spektrofotometresinde çekildi. TSHEMA'ya ait kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.2. TSHEMA'nın (a) $^1\text{H-NMR}$ ve (b) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları

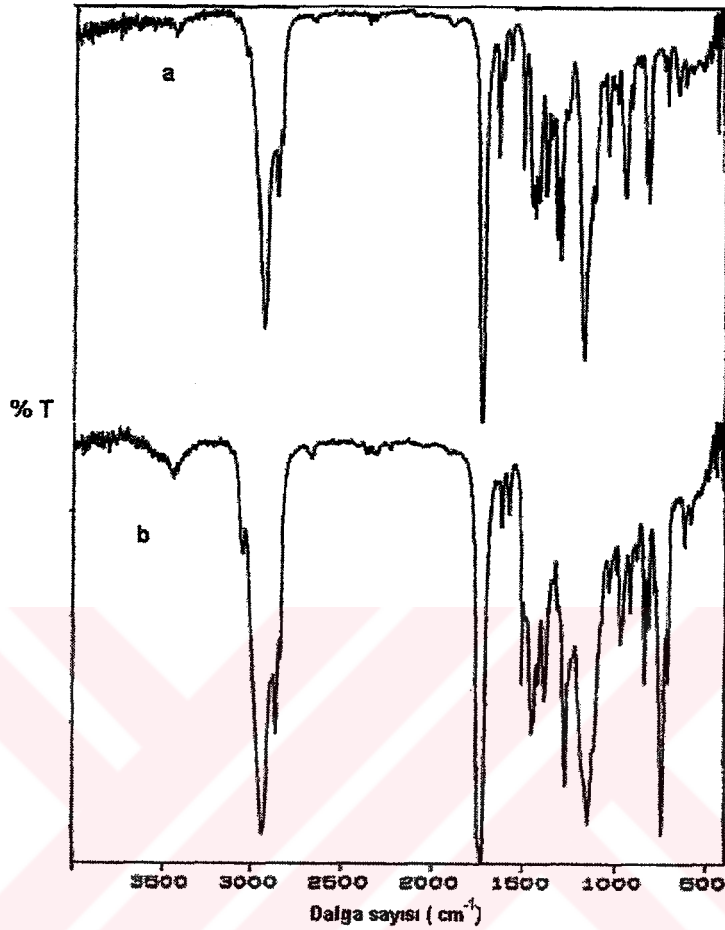
¹H-NMR değ erlendirilmesi (      CDCl₃)

Proton Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
1,3,4	6.8 - 7.0
7	2.8 - 3.0
8	1.9
9,10	2.2 - 2.4
11,12,13	3.8 - 4.3
16	5.6 - 6.2
17	2.1
18	1.5
19	2.4

¹³C-NMR değ erlendirilmesi (      CDCl₃)

Karbon Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
1,2,3,4,5,6,16	125 - 146
7, 20	42 - 44
8,9,10,19	32 - 42
11, 13	70 - 76
14	168
15	150
17,18	20 - 25

3.2. TSOEMA Monomerinin Karakterizasyonu



Şekil 3.3. (a) TSOEMA ve (b) PTOEMA'nın IR spektrumları

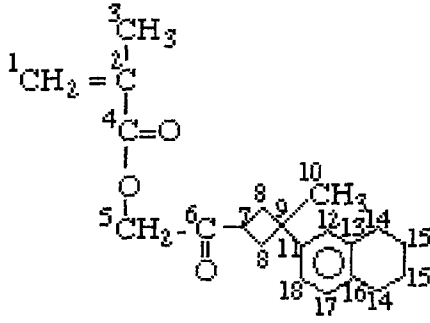
Şekil 3.3.a.'da TSOEMA'nın IR spektrumundaki absorpsiyon piklerinin değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir.

IR Spektrumu (KBr disk)

γ (cm⁻¹)

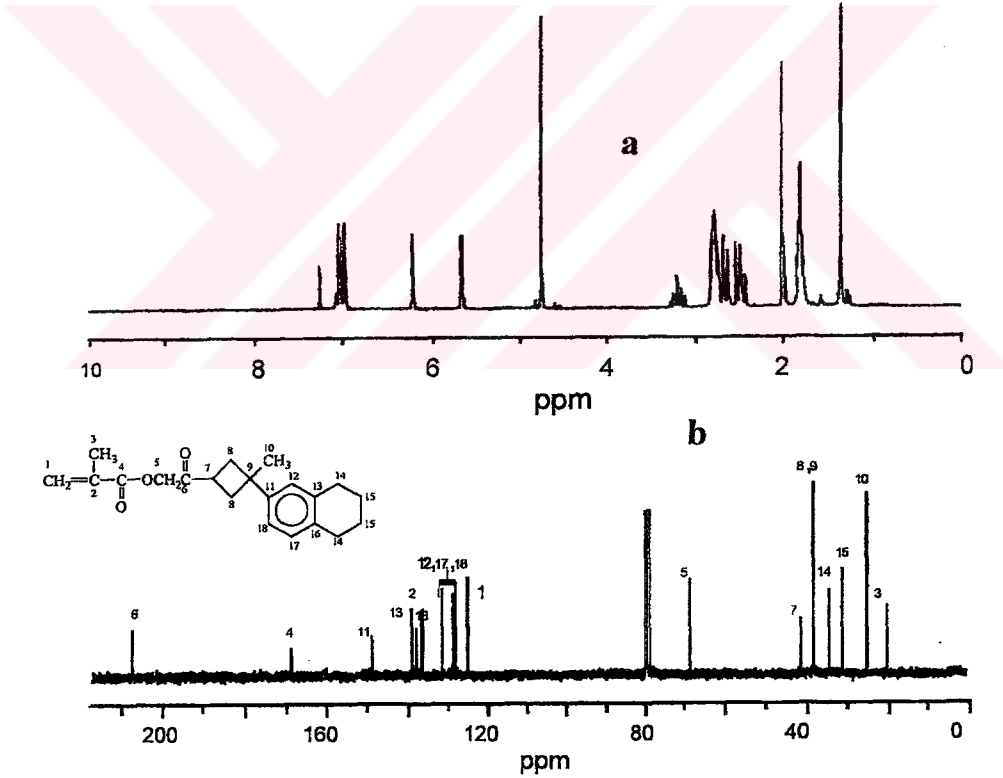
Titreşim türü

3100	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2900 - 2975	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1725	Ester ve keton karbonillerine ait gerilme titreşimi
1640	C = C çift bağına ait gerilme titreşimi
1610	C = C aromatik çift bağına ait gerilme titreşimi
1250	C - O - C gerilme titreşimi



2-[3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütil]-2-oksoetil metakrilat

TSOEMA'nın ^1H -NMR (Şekil 3.4.a.) ve ^{13}C -NMR (Şekil 3.4.b.) spektrumları CDCl_3 çözücüsü kullanılarak 200 MHz NMR spektrofotometresinde çekildi. TSOEMA'ya ait kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.4. TSOEMA'nın (a) ^1H -NMR ve (b) ^{13}C -NMR spektrumları

¹H-NMR değeriendirilmesi (Çözücü CDCl₃)

Proton Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
-----------------	----------------------

1	5.6 - 6.2
---	-----------

3	1.9
---	-----

5	4.7
---	-----

8	2.2 - 2.4
---	-----------

7	3.2
---	-----

10	1.2
----	-----

12,17,18	6.9 - 7.1
----------	-----------

14	2.7
----	-----

15	1.7
----	-----

¹³C-NMR değeriendirilmesi (Çözücü CDCl₃)

Karbon Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
-----------------	----------------------

1,12,17,18	125 - 132
------------	-----------

2,13,16	135 - 139
---------	-----------

3,10,15	20 - 32
---------	---------

4	170
---	-----

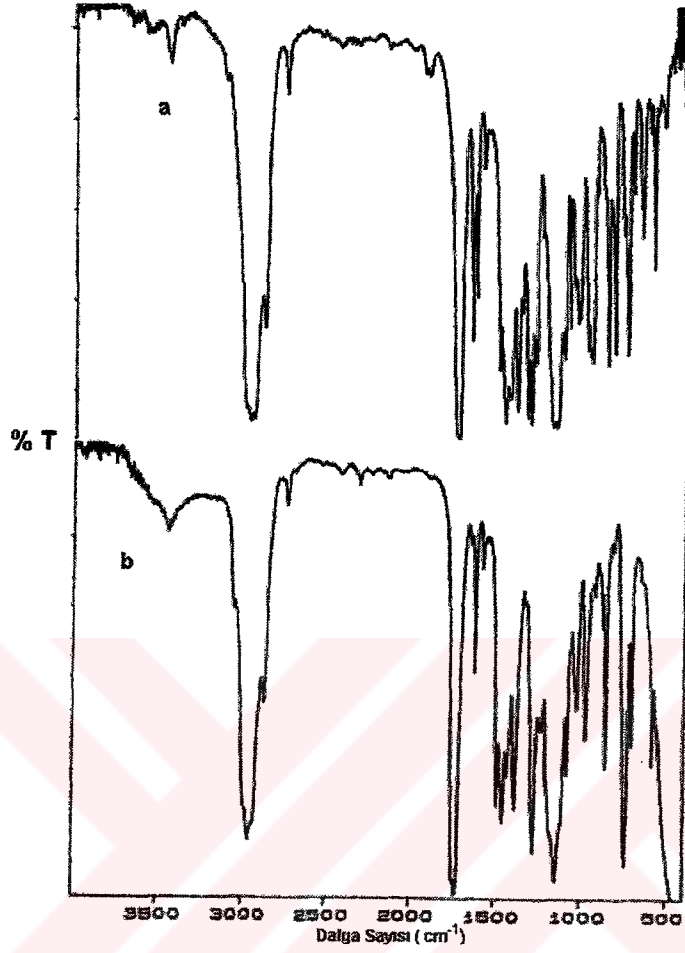
5	68
---	----

6	208
---	-----

7,8,9,14	34 - 42
----------	---------

11	143
----	-----

3.3. MSOEMA Monomerinin Karakterizasyonu



Şekil 3.5. (a) MSOEMA ve (b) PMSOEMA'nın IR spektrumları

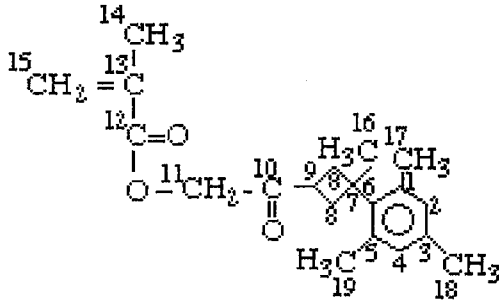
Şekil 3.5.a.'da MSOEMA'nın IR spektrumundaki absorpsiyon piklerinin değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir.

IR Spektrumu (KBr disk)

γ (cm⁻¹)

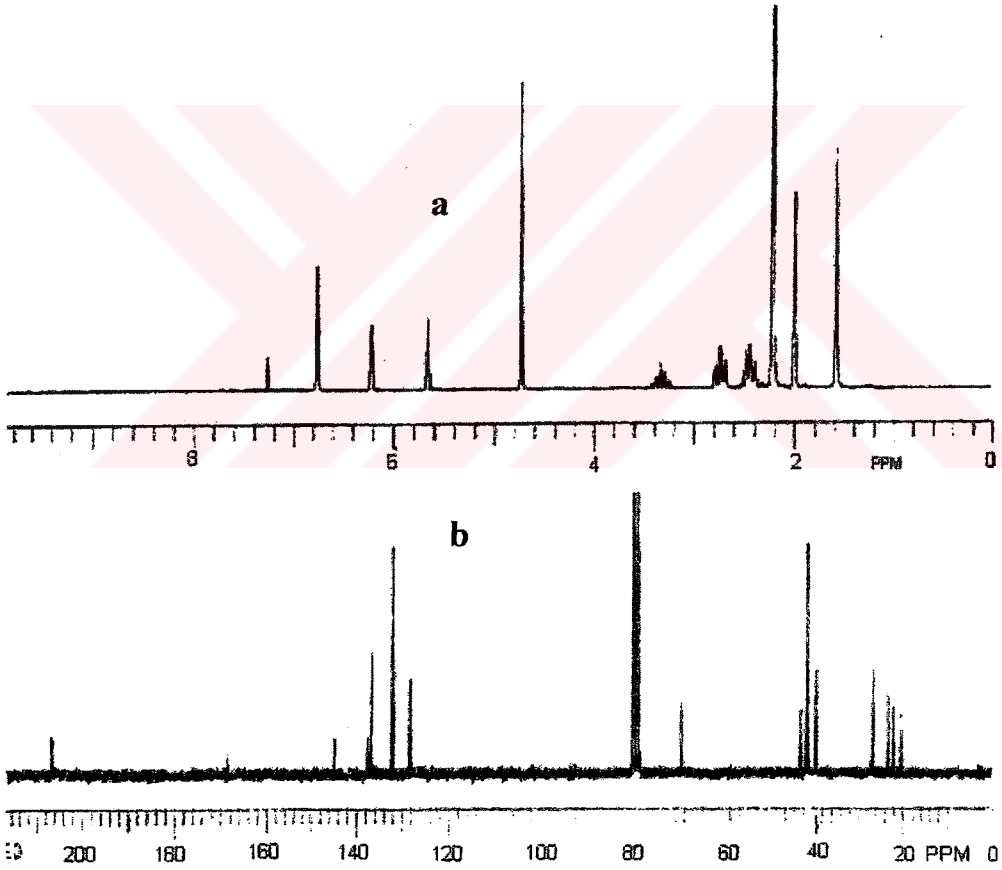
Titreşim türü

3100	Aromatik C - H gerilme titreşimi
1730	Ester karbonili gerilme titreşimi
1720	Keton karbonili gerilme titreşimi
1635	C = C çift bağına ait gerilme titreşimi
1608	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1255	C - O - C gerilme titreşimi



2-(3-mesitil-3-metil-1-siklobütül)-2-oksoetil metakrilat

MSOEMA'nın ^1H -NMR (Şekil 3.6.a.) ve ^{13}C -NMR (Şekil 3.6.b.) spektrumları CDCl_3 çözücüsü kullanılarak 200 MHz NMR spektrofotometresinde çekildi.



Şekil 3.6. MSOEMA'nın (a) ^1H -NMR ve (b) ^{13}C -NMR spektrumları

¹H-NMR değerlendirilmesi (Çözücü CDCl₃)

Proton Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
3,5	6.8
8	2.2 - 2.4
9	3.3
11	4.7
14	1.9
15	5.6 - 6.2
16	1.6
17,18,19	2.1

¹³C-NMR değerlendirilmesi (Çözücü CDCl₃)

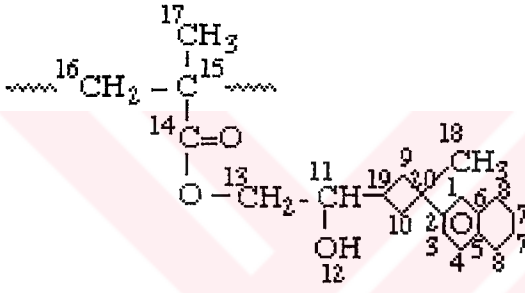
Karbon Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
1,2,3,4,5,6	127 - 137
7,8,9	39 - 42
10	208
11	70
12	170
13,15	139 - 143
14,16,17,18,19	20 - 38

3.4. PTSHEMA'nın Karakterizasyonu

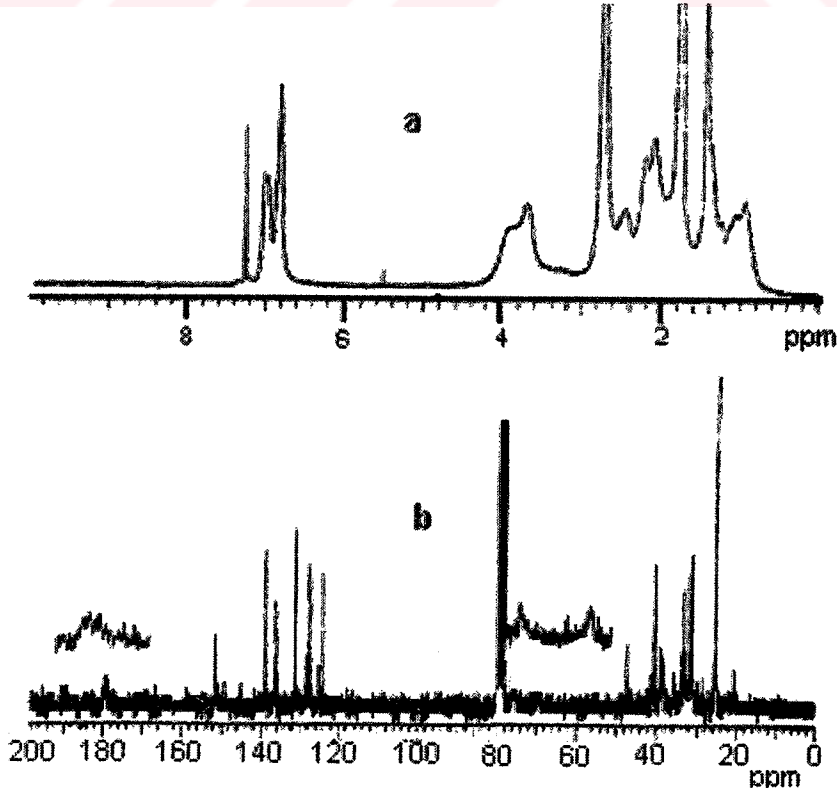
Poli TSHEMA'nın IR spektrumu KBr ile disk yapılarak alındı. IR spektrumu Şekil 3.1.b.'de verilmiştir. IR spektrumundaki başlıca absorpsiyon pikleri ve değerlendirmeleri aşağıdaki gibidir.

IR Spektrumu (KBr Pencere)

γ (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3500	OH gerilme titreşimi
3150 - 3180	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2970 - 2850	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1740	Ester C = O gerilme titreşimi
1635	C = C çift bağına ait gerilme titreşimi
1605	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1254	C - O - C gerilme titreşimi



PTSEMA'nın ¹H-NMR (Şekil 3.7.a.) ve ¹³C-NMR (Şekil 3.7.b.) spektrumları CDCl₃ çözücüsü kullanılarak 200 MHz NMR spektrofotometresinde çekildi. PTSEMA'ya ait kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.7. PTSEMA'nın (a) ¹H-NMR ve (b) ¹³C-NMR spektrumları

¹H-NMR değerlendirilmesi (Çözücü CDCl₃)

Proton Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
1,3,4	6.9 - 7.1
7,8,9,10,19	1.8 - 3.0
11,12,13	3.8 - 4.2
16,17,18	0.8 - 1.6

¹³C-NMR değerlendirilmesi (Çözücü CDCl₃)

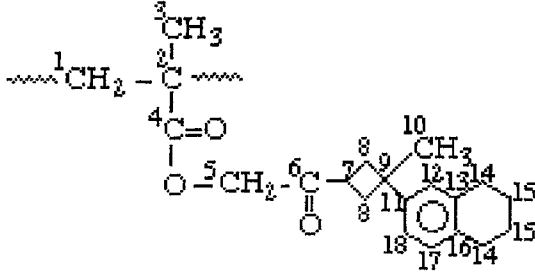
Karbon Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
1,2,3,4,5,6	124 - 150
7,16,17,18	20 - 35
8,9,10	33 - 48
11, 13	70 - 75
15,19,20	65 - 75

3.5. PTOEMA'nın Karakterizasyonu

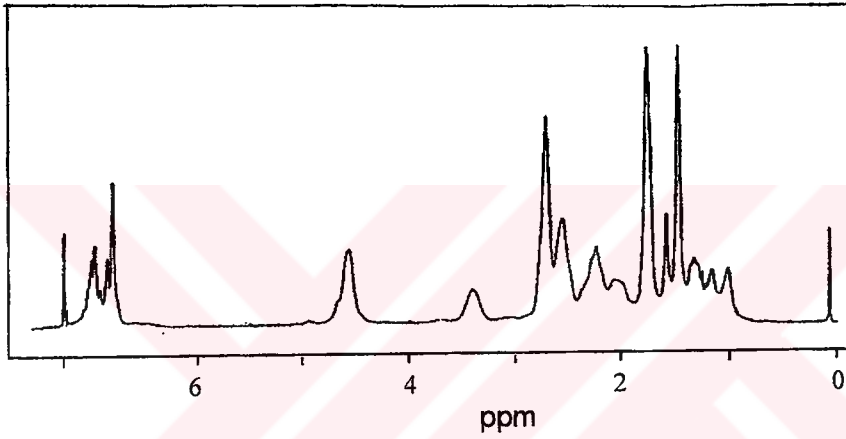
Şekil 3.3.b.'de PTOEMA'nın IR spektrumundaki absorpsiyon piklerinin değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir.

IR Spektrumu (KBr disk)

γ (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3180	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2975	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1740	Ester karboniline ait gerilme titreşimi
1720	Keton karboniline ait gerilme titreşimi
1610	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1250	C - O - C gerilme titreşimi



PTSOEMA'nın $^1\text{H-NMR}$ (Şekil 3.8.) spektrumu CDCl_3 çözücüsü kullanılarak 200 MHz NMR spektrofotometresinde çekildi. PTSOEMA'ya ait kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.8. PTSOEMA'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

$^1\text{H-NMR}$ değerlendirilmesi (Çözücü CDCl_3)

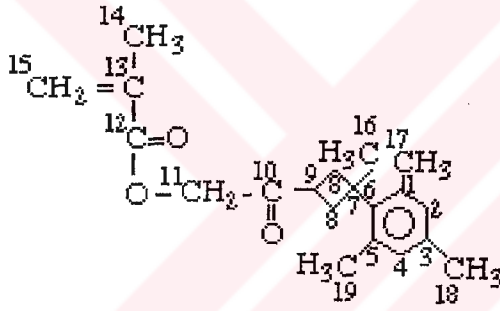
Proton Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
1,10	1.0 - 1.3
3	1.5
15	1.6 - 1.8
8, 14	2.0 - 3.0
7	3.2
5	4.7
12,17,18	6.8

3.6. PMSOEMA'nın Karakterizasyonu

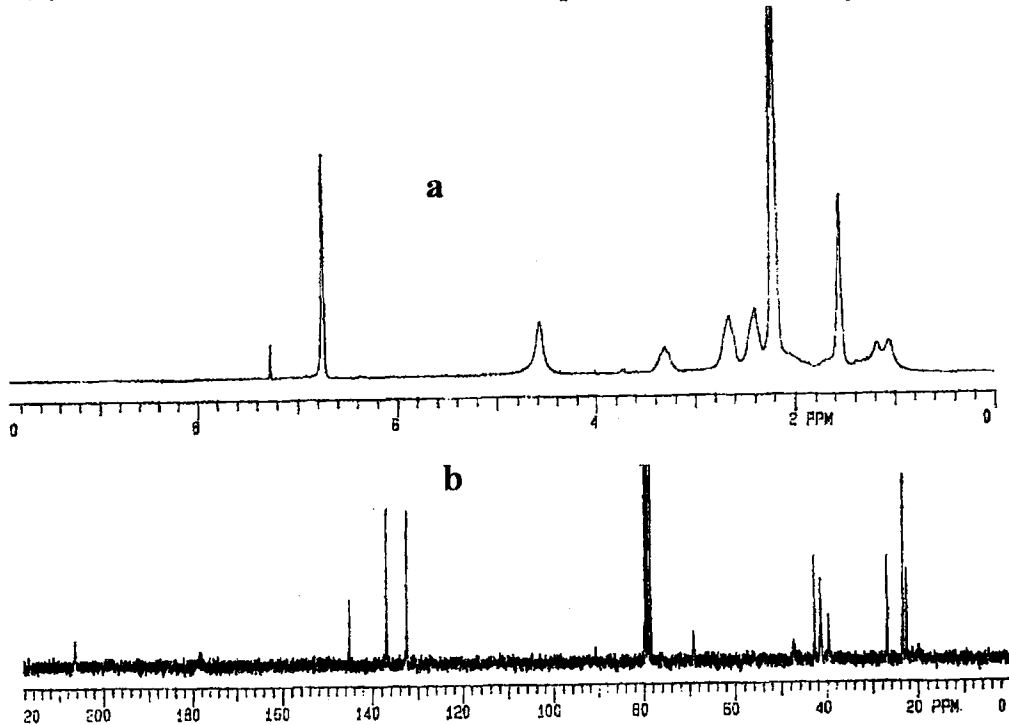
Şekil 3.5.b.'de PMSOEMA'nın IR spektrumundaki adsorpsiyon piklerinin değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir.

IR Spektrumu (KBr disk)

γ (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3100	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2950	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1738	Ester karbonili gerilme titreşimi
1720	Keton karbonili gerilme titreşimi
1610	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1255	C - O - C gerilme titreşimi



PMSEOEMA'nın ¹H-NMR (Şekil 3.9.a.) ve ¹³C-NMR (Şekil 3.9.b.) spektrumları CDCl₃ çözücüsü kullanılarak 200 MHz NMR spektrofotometresinde çekildi.



Şekil 3.9. PMSEOEMA'nın (a) ¹H-NMR ve (b) ¹³C-NMR spektrumları

¹H-NMR değ erlendirilmesi (       CDCl₃)

Proton Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
3,5	6.8
8	2.3 - 2.7
9	3.3
11	4.6
14,15	1.0 - 1.3
16	1.6
17,18,19	2.2

¹³C-NMR değ erlendirilmesi (       CDCl₃)

Karbon Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
1,2,3,4,5,6	132 - 144
7,8,9,13,15	40 - 47
10	209
11	68
12	178
14,16,17,18,19	22 - 38

3.7. PTSHEMA, PTSOEMA ve PMSOEMA'nın            Parametresinin Titrasyon Y ntemiyle Tayini

PTSHEMA'nın            parametresi alt sınırı tayini i in 0.017 gr polimer bir deney t   ne konu .   zerine 0.9967 gr CH₂Cl₂          eklendi. Deney t   ne daha sonra n-hekzan            bulanıklık g   eninceye kadar damla damla ilave edildi. 1.4092 gr n-hekzan harcandı.

$$X_{CH_2Cl_2} = 0.58$$

$$X_{n\text{-hekzan}} = 0.42$$

$$V_{CH_2Cl_2} = 63.90 \text{ cm}^3$$

$$V_{n\text{-hekzan}} = 130.30 \text{ cm}^3$$

$$\delta_{\text{Karışım alt sınır}} = \frac{\delta_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} X_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + \delta_{\text{n-Hekzan}} X_{\text{n-Hekzan}} V_{\text{n-Hekzan}}}{V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} X_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + V_{\text{n-Hekzan}} X_{\text{n-Hekzan}}}$$

$$\delta_{\text{Karışım alt sınır}} = \frac{9.7 \times 0.58 \times 63.90 + 9.7 \times 0.42 \times 130.30}{0.58 \times 63.90 + 0.42 \times 130.30}$$

$$\delta_{\text{Karışım alt sınır}} = 8.33 (\text{Cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$$

olarak hesaplandı.

TSHEMA'nın çözünürlük parametresi üst sınırı tayini için 0.0181 gr polimer bir deney tüpüne konularak 1.30 gr CH_2Cl_2 'de çözüldü. Daha sonra etil alkol bulanıklık gözleninceye kadar damla damla ilave edildi. 4.81 gr etil alkol harcandı.

$$X_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 0.13$$

$$X_{\text{Etil alkol}} = 0.87$$

$$V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 63.90 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{Etil alkol}} = 58.22 \text{ cm}^3$$

$$\delta_{\text{Karışım üst sınır}} = \frac{\delta_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} X_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + \delta_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} X_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}$$

$$\delta_{\text{Karışım üst sınır}} = \frac{9.7 \times 0.13 \times 63.90 + 0.87 \times 12.7 \times 58.22}{0.13 \times 63.90 + 0.87 \times 58.22}$$

$$\delta_{\text{Karışım üst sınır}} = 12.28 (\text{Cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$$

olarak hesaplandı.

$$\delta_{\text{PTCHEMA}} = \frac{\delta_{\text{Alt Sınır}} + \delta_{\text{Üst Sınır}}}{2} = \frac{8.33 + 12.28}{2} = 10.31 (\text{Cal/cm}^3)^{1/2}$$

Aynı çözücü ve çöktürücü sistemleri kullanılarak PTSOEMA ve PMSOEMA için çözünürlük parametreleri aşağıdaki gibi hesaplandı.

PTSOEMA için alt sınır tayini;

$$X_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 0.35$$

$$X_{\text{n-hekzan}} = 0.65$$

$$V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 63.90 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{n-hekzan}} = 130.30 \text{ cm}^3$$

$$\delta_{\text{Karışım alt sınır}} = \frac{\delta_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} X_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + \delta_{\text{n-Hekzan}} X_{\text{n-Hekzan}} V_{\text{n-Hekzan}}}{V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} X_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + V_{\text{n-Hekzan}} X_{\text{n-Hekzan}}}$$

$$\delta_{\text{Karışım alt sınır}} = \frac{9.7 \times 0.35 \times 63.90 + 7.4 \times 0.65 \times 130.30}{0.35 \times 63.90 + 0.65 \times 130.30}$$

$$\delta_{\text{Karışım alt sınır}} = 8.33 (\text{Cal/cm}^3)^{1/2}$$

olarak hesaplandı.

PTSOEMA için üst sınırı tayini;

$$X_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 0.49$$

$$X_{\text{Etil alkol}} = 0.51$$

$$V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 63.90 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{Etil alkol}} = 58.22 \text{ cm}^3$$

$$\delta_{\text{Karışım üst sınır}} = \frac{\delta_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} X_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + \delta_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} X_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}$$

$$\delta_{\text{Karışım üst sınır}} = \frac{9.7 \times 0.49 \times 63.90 + 0.51 \times 12.7 \times 58.22}{0.49 \times 63.90 + 0.51 \times 58.22}$$

$$\delta_{\text{Karışım üst sınır}} = 11.66 (\text{Cal / cm}^3)^{1/2}$$

olarak hesaplandı.

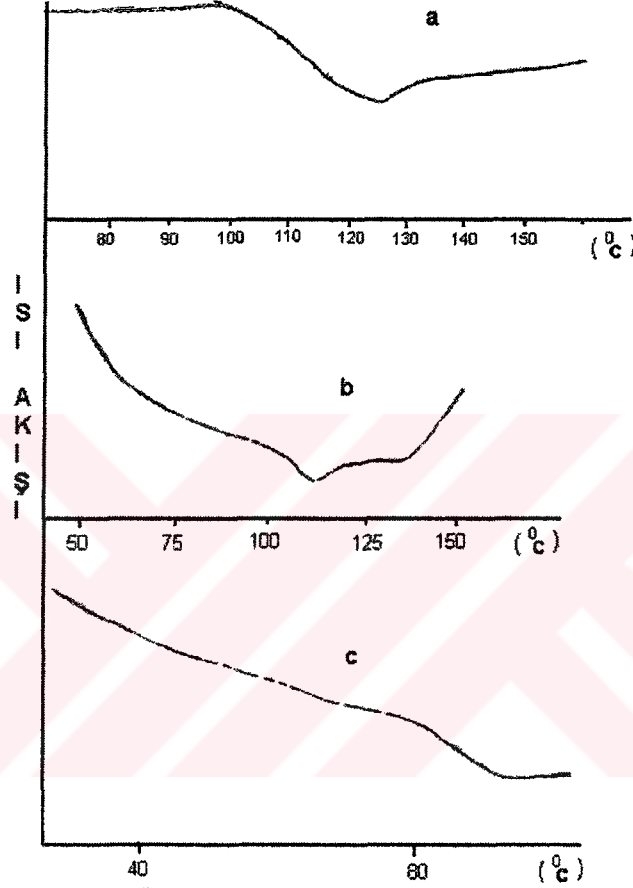
$$\delta_{\text{PTCKEMA}} = \frac{\delta_{\text{Alt Sınır}} + \delta_{\text{Üst Sınır}}}{2} = \frac{7.88 + 11.66}{2} = 9.77 (\text{Cal/cm}^3)^{1/2}$$

PMSOEMA için alt sınır 7.86, üst sınır 11.51 olarak hesaplandı.

$$\delta_{\text{PMCKEMA}} = \frac{\delta_{\text{Alt Sınır}} + \delta_{\text{Üst Sınır}}}{2} = \frac{7.86 + 11.51}{2} = 9.69 (\text{Cal/cm}^3)^{1/2}$$

3.8. Homopolimerlerin Camı Geçiş Sıcaklıklarının Bulunması ve Termogramlarının Alınması

PTHEMA, PTOEMA ve PMSOEMA'nın DSC eğrileri Şekil 3.10'da verilmiştir. Bu eğrilerden PHEMA için T_g : 110, PTOEMA için T_g : 85 ve PMSOEMA için T_g : 115°C civarında olduğu bulundu.

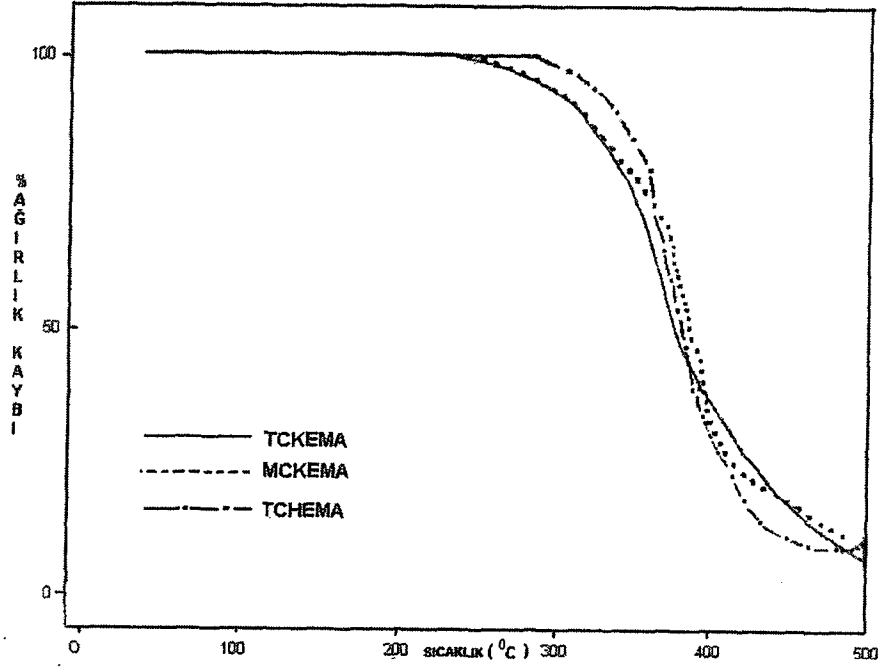


Şekil 3.10. (a) PMSOEMA, (b) PHEMA, (c) PTOEMA'nın DSC eğrileri

Her üç homopolimerin ağırlıklarının sıcaklıkla değişimini gösteren termogramlar (TG) Şekil 3.11.'de verilmiştir. Ayrıca Tablo 3.1.'de değişik sıcaklıklardaki kütle kayıpları görülmektedir.

Tablo 3.1. PHEMA, PTOEMA ve PMSOEMA'nın Başlangıç Bozunma Sıcaklıkları ve Termal Davranışları

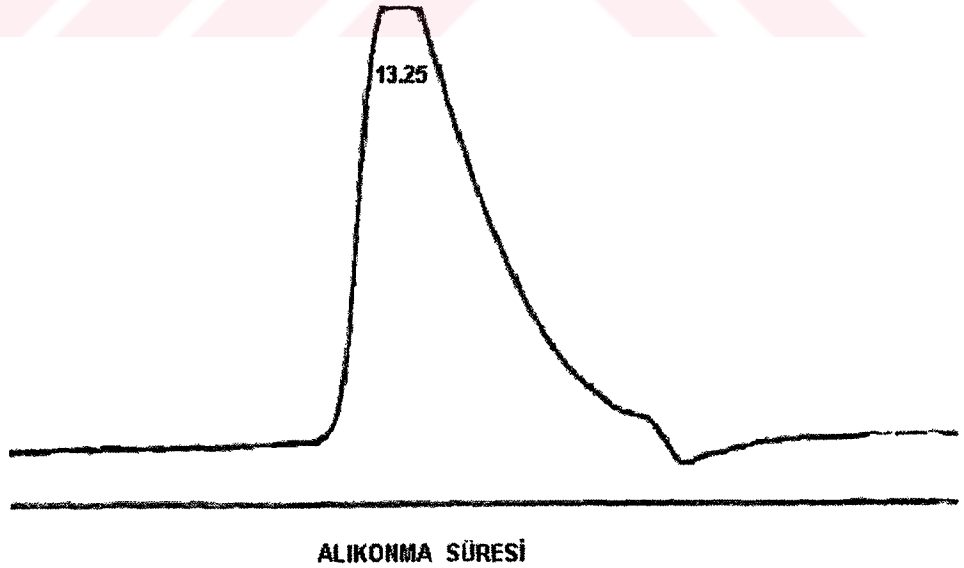
Polimer	Farklı Sıc (°C) Kütle Kayıpları (%)					% 50 Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)
	IDT	270	350	450	500	
PHEMA	280	-	12	83	88	378
PTOEMA	250	3	28	82	92	375
PMSOEMA	250	3	23	81	87	385



Şekil 3.11. PTSHEMA, PTSOEMA ve PMSOEMA'nın TGA eğrileri

3.9. PTSHEMA, PTSOEMA ve PMSOEMA'nın Molekül Ağırlıkları

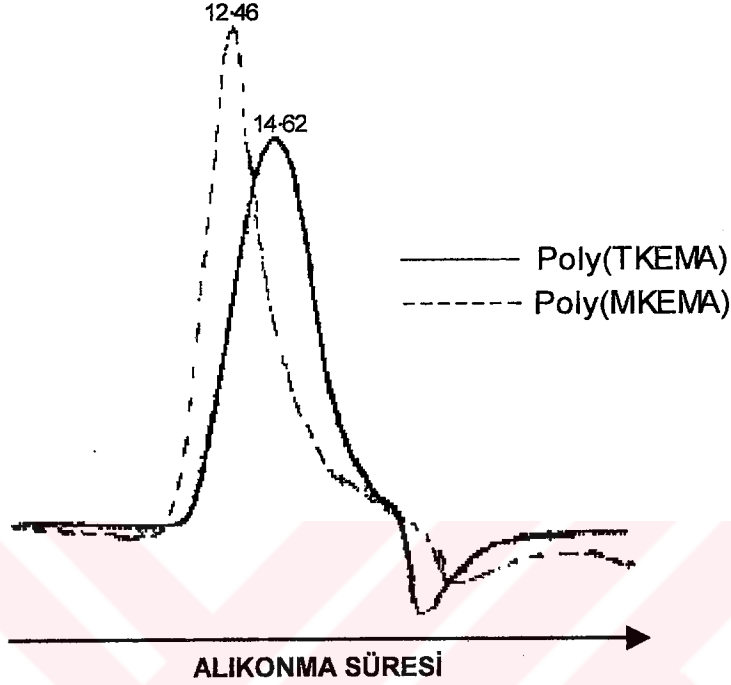
PTSHEMA'nın GPC kromatogramı THF çözütüsünde standart olarak polistiren kullanılarak alınmıştır (Şekil 3.12.). PTSHEMA'ya ait ortama molekül ağırlığı değeri aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.12. PTSHEMA'ya ait GPC kromatogramı (Çözütü : THF)

Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı ($\bar{M}_n$) = 24646
 Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı ($\bar{M}_w$) = 51949
 Heterojenlik İndisi = $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2.13$

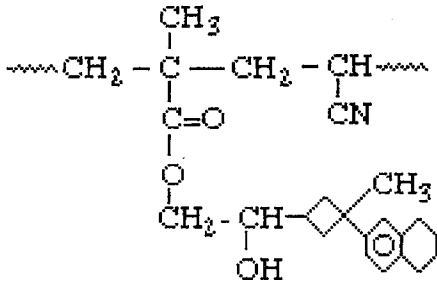
PTSOEMA VE PMSOEMA'ya ait GPC kromatogramı Şekil 3.13.'de görülmektedir. PTSOEMA için $\overline{M}_n = 7275$ ve heterojenlik indisi 1.35 iken PMSOEMA için $\overline{M}_n = 20099$ ve heterojenlik indisi 3.48 olarak hesaplanmıştır.

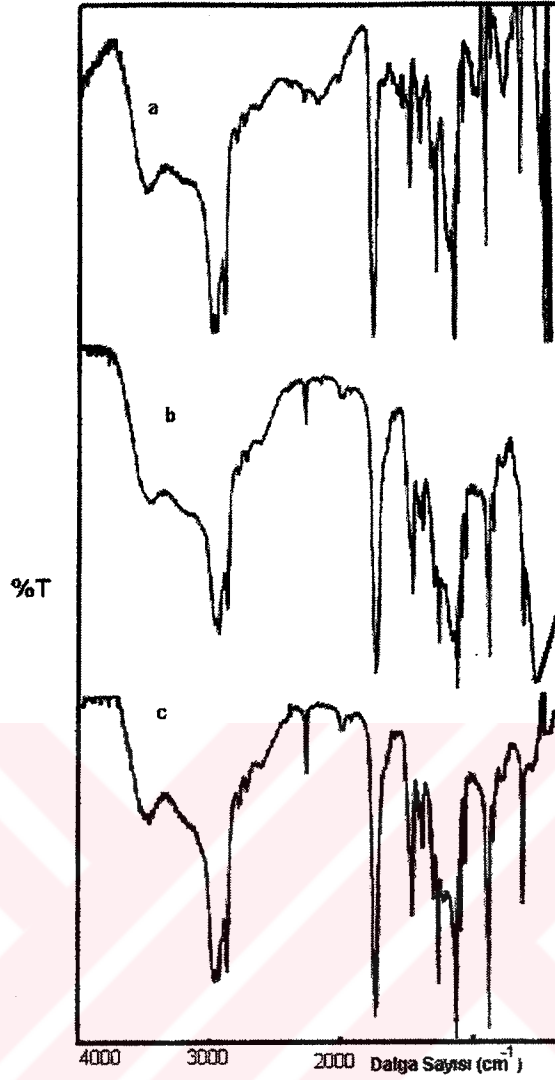


Şekil 3.13. PTSOEMA ve PMSOEMA'ya ait GPC kromatogramı

3.10. TSHEMA-AN ve TSHEMA-4-Vp kopolimerlerinin Karakterizasyonu

3.10.1. TSHEMA - AN kopolimerlerinin karakterizasyonu





Şekil 3.14. Molca (a) % 28, (b) 50 ve (c) 69 AN içeren kopolimerlere ait IR spektrumları

Şekil 3.14'de bileşiminde % 28, 50 ve 69 AN içeren kopolimerlere ait IR spektrumu görülmektedir. IR spektrumundaki absorpsiyon piklerinin değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir;

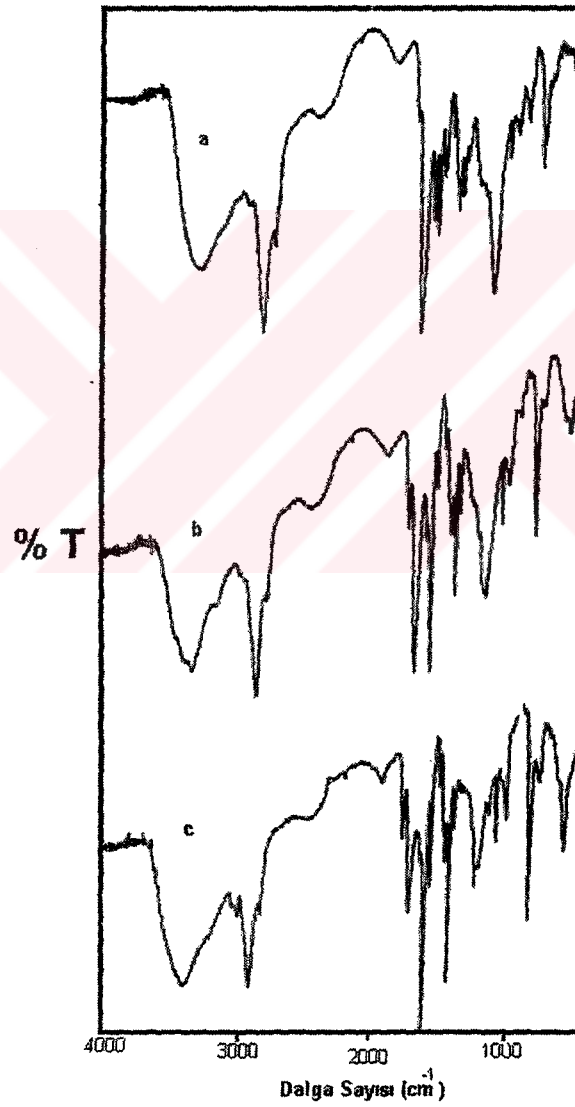
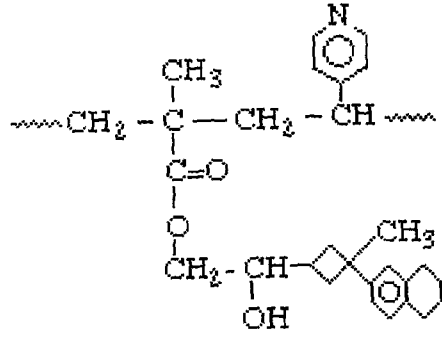
IR Spektrumu (KBr disk)

γ (cm^{-1})

Titreşim türü

3500	O - H gerilme titreşimi
3000 - 3100	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2850 - 2980	Alifatik C - H gerilme titreşimi
2200	$\text{C} \equiv \text{N}$ gerilme titreşimi
1740	Ester karbonili gerilme titreşimi
1720	Keton karboniline ait gerilme titreşimi
1600	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1255	C - O - C gerilme titreşimi

3.10.2. TSHEMA - 4-Vp kopolimerlerinin karakterizasyonu



Şekil 3.15. Molca (a) % 49, (b) 70 ve (c) 86 4-Vp içeren kopolimerlere ait IR spektrumları

Şekil 3.15'de TSHEMA-4-Vp kopolimerlerine ait IR spektrumu görülmektedir. IR spektrumundaki başlıca absorpsiyon pikleri şöyledir;

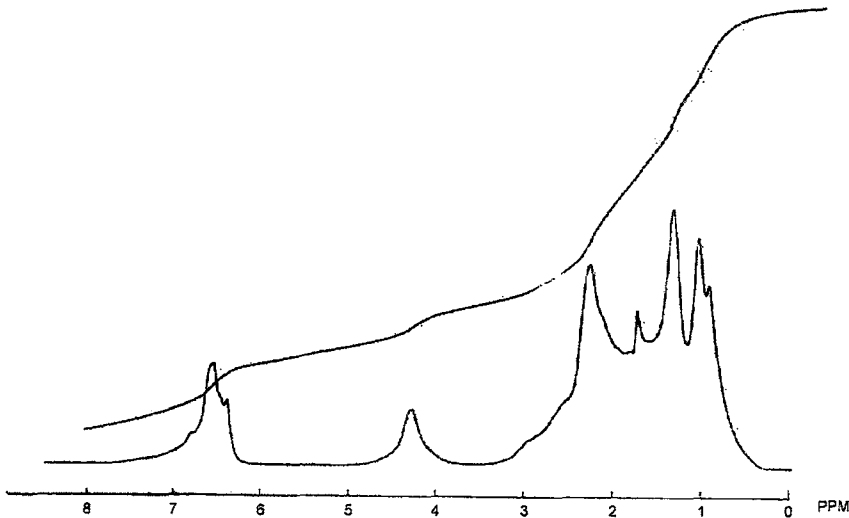
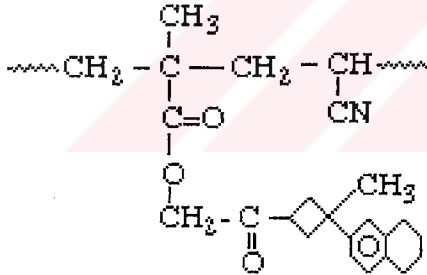
IR Spektrumu (KBr disk)

γ (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3500	O - H gerilme titreşimi
3100	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2950	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1740	Ester karbonili gerilme titreşimi
1580	Aromatik C = N gerilme titreşimi
1400 - 1300	Alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi
1255	C - O - C gerilme titreşimi

3.11. TSOEMA -AN ve TSOEMA - St Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

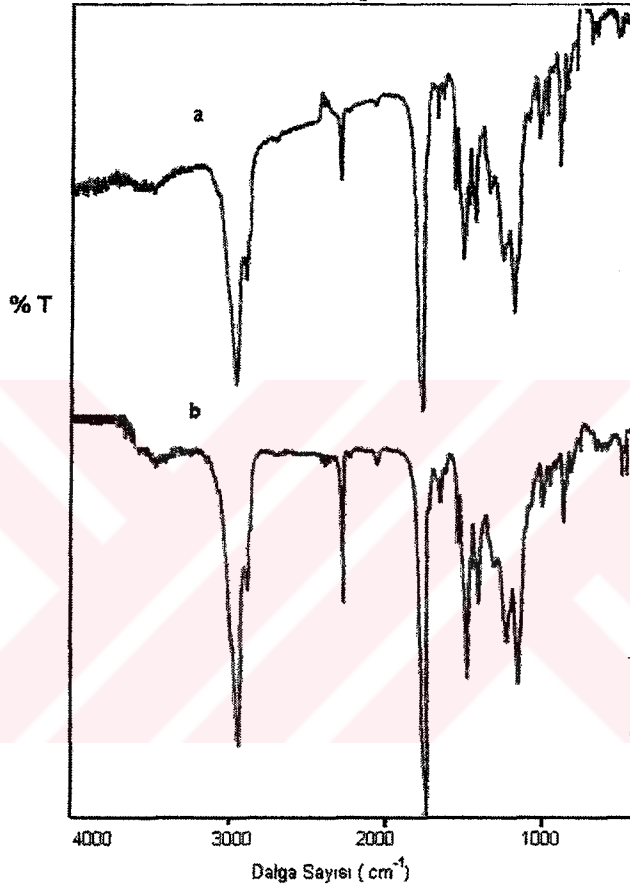
3.11.1. TSOEMA - AN kopolimerlerinin karakterizasyonu

TSOEMA - AN kopolimerleri ¹H-NMR, IR, DSC ve TGA ile karakterize edildi.



Şekil 3.16. Molca % 58 AN içeren kopolimere ait ¹H-NMR spektrumu

Molca % 58 AN birimi içeren kopolimere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.16.'da görülmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7 ppm'deki pikler aromatik protonlara ait piklerdir. 1.1 - 2.8 ppm arasındaki pikler ana zincirdeki CH_2 , $-\text{CH}_3$, siklobütan ve tetralin halkasındaki CH_2 protonlarını göstermektedir. Ayrıca 2.9 - 3.1 ppm'deki pik siklobütan halkasındaki tek CH protonunu göstermektedir. Yine 4.7 ppm'deki singlet pik ise $\text{OCH}_2-\text{C}(=\text{O})$ protonlarına ait karakteristik piktir.

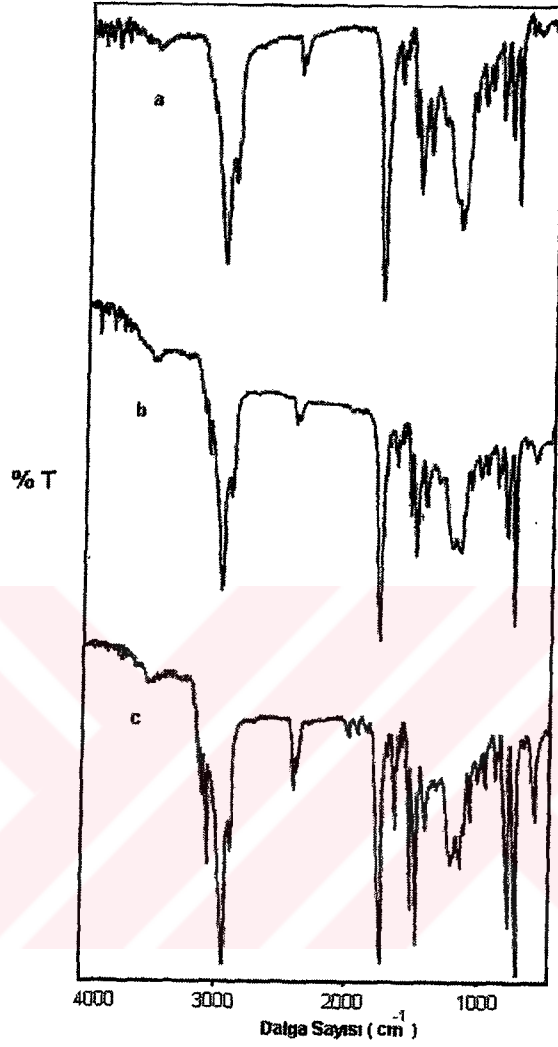


Şekil 3.17. Molca (a) % 43 ve (b) 74 AN birimi içeren kopolimerlere ait IR spektrumları

Şekil 3.17.'de molca % 43 ve % 74 AN birimi içeren kopolimere ait IR spektrumu görülmektedir. IR'deki başlıca absorpsiyon pikleri şöyledir;

IR Spektrumu (KBr disk)

γ (cm^{-1})	Titreşim türü
3000 - 3100	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2850 - 2980	Alifatik C - H gerilme titreşimi
2200	-C = N gerilme titreşimi
1740	Ester karboniline ait gerilme titreşimi
1720	Keton karboniline ait gerilme titreşimi
1600	Aromatik C = C gerilme titreşimi



Şekil 3.19. Molca (a) %40, (b) 67 ve (c) 82 St birimi içeren kopolimerlere ait IR spektrumları

Şekil 3.19.'de molca % 40, 67 ve 82 St içeren kopolimere ait IR spektrumu görülmektedir. IR'deki başlıca absorpsiyon pikleri ve değerlendirmeleri şöyledir;

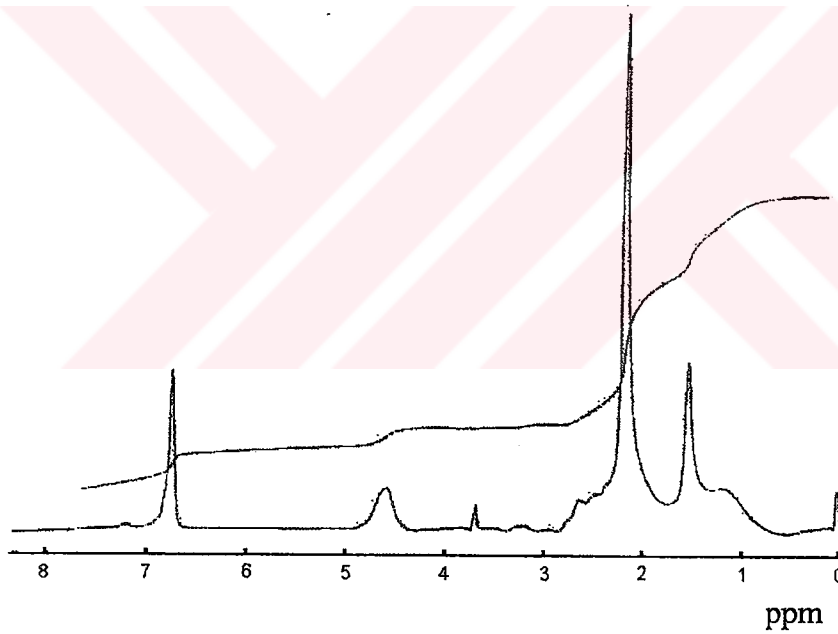
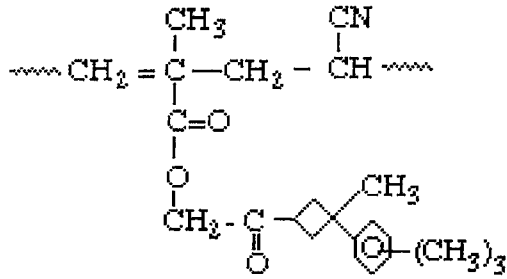
IR Spektrumu (KBr disk)

γ (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3100	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2950	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1740	Ester karboniline ait gerilme titreşimi
1600	Aromatik C = C gerilme titreşimi

3.12. MSOEMA-AN ve MSOEMA-St Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

3.12.1. MSOEMA - AN kopolimerlerinin karakterizasyonu

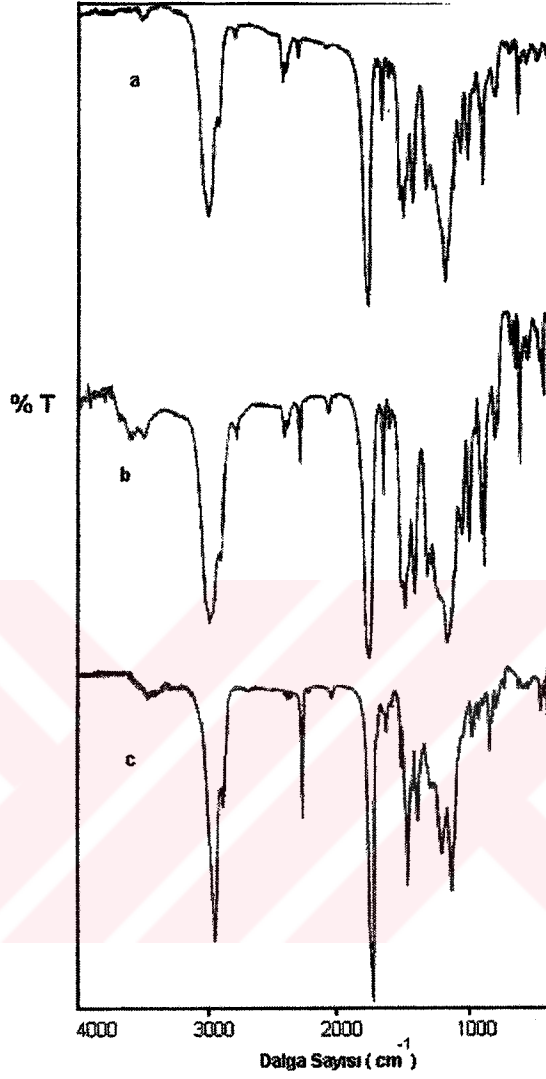
MSOEMA - AN kopolimerleri ^1H -NMR, IR, DSC, TGA ve bazı fiziksel sabitleri tayin edilerek karakterize edildi.



Şekil 3.20. Molca % 34 AN birimi içeren kopolimere ait ^1H -NMR spektrumu

Ayrıca % 34 AN birimi içeren kopolimerlere ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.20.'de görülmektedir. Spektrumda 6.73 ppm'deki pikler aromatik protonlara, 4.62

ppm'deki pik $\text{OCH}_2-\text{C}(=\text{O})$ protonuna, 3.3 ppm'deki pik siklobütandaki CH- protonuna, 2.7 ppm'deki pik mesitilen halkasındaki $-\text{CH}_3$ protonlarına, 1.53 ppm'deki pik siklobütana süstitüe olmuş $-\text{CH}_3$ protonuna aittir. Ayrıca 1.20 ppm'deki pikler ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ 'e aittir.



Şekil 3.21. Molca (a) % 34, (b) 44 ve (c) 74 AN birimi içeren kopolimerlere ait IR spektrumları

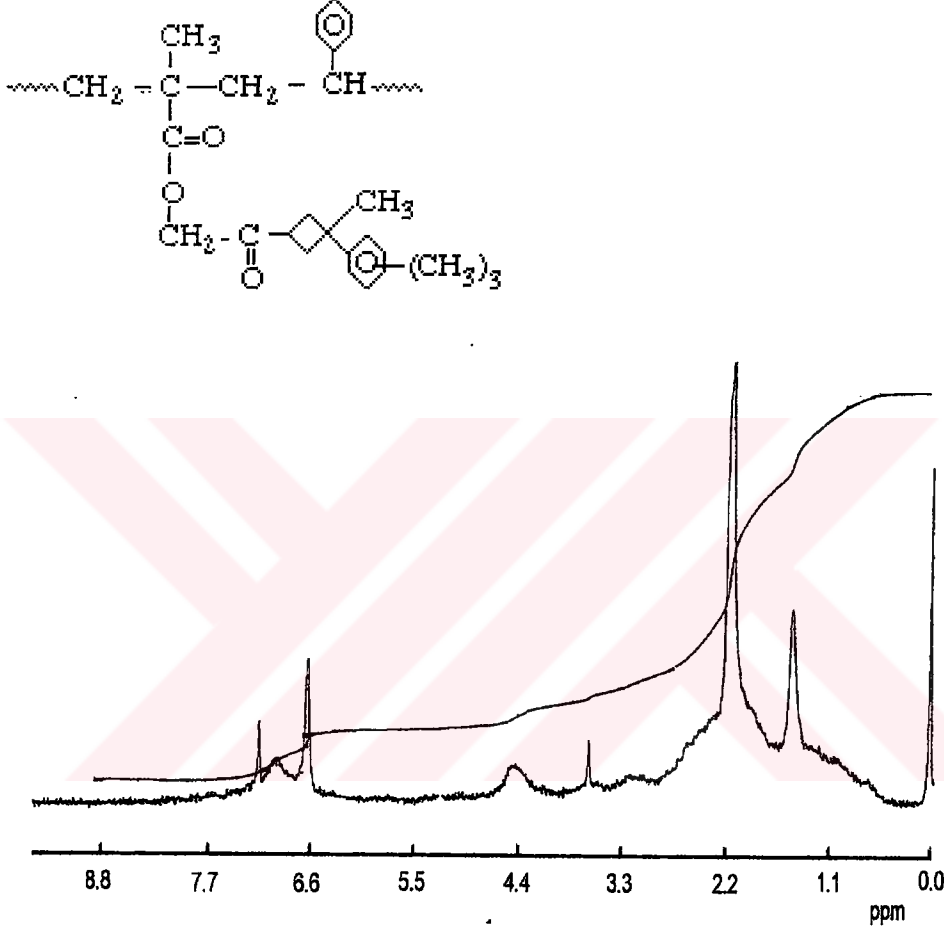
Molca % 34, 44, 74 AN birimi içeren kopolimere ait IR spektrumu Şekil 3.21.'de görülmektedir. IR'deki başlıca absorpsiyon pikleri ve değerlendirmeleri şöyledir;

IR Spektrumu (KBr disk)

γ (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3000 - 3100	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2850 - 2950	Alifatik C - H gerilme titreşimi
2200	- C = N gerilme titreşimi
1738	Ester karboniline ait gerilme titreşimi
1600	Aromatik C = C gerilme titreşimi

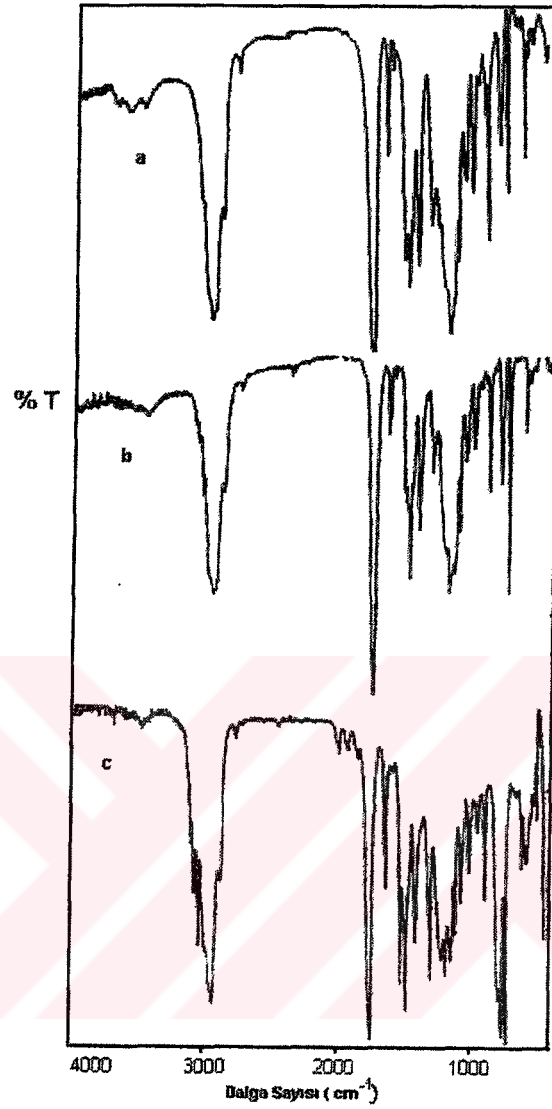
3.12.2. MSOEMA - St kopolimerlerinin karakterizasyonu

MSOEMA - St kopolimerleri $^1\text{H-NMR}$, IR, DSC, TGA ve bazı fiziksel sabitleri tayin edilerek karakterize edildi.



Şekil 3.22. Molca % 17 St birimi içeren kopolimere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 3.22.'de molca % 17 St içeren kopolimere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu görülmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki 6.8 - 7.0 ppm arasındaki pikler aromatik protonlara, 4.7 ppm'deki pik $\text{OCH}_2-\text{C=O}$ protonlarına, 1.5 - 3.4 ppm'deki pikler ise ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ 'e, mesitilen halkasındaki $-\text{CH}_3$ ve siklobütan halkasındaki $-\text{CH}_2$ protonlarına aittir.



Şekil 3.23. Molca (a) % 17, (b) 44 ve (b) 68 St birimi içeren kopolimerlere ait IR spektrumları

Şekil 3.23.'de molca % 17, 44 ve 68 St içeren kopolimere ait IR spektrumu görülmektedir. IR'deki başlıca absorpsiyon pikleri şöyledir;

IR Spektrumu (KBr disk)

γ (cm⁻¹)

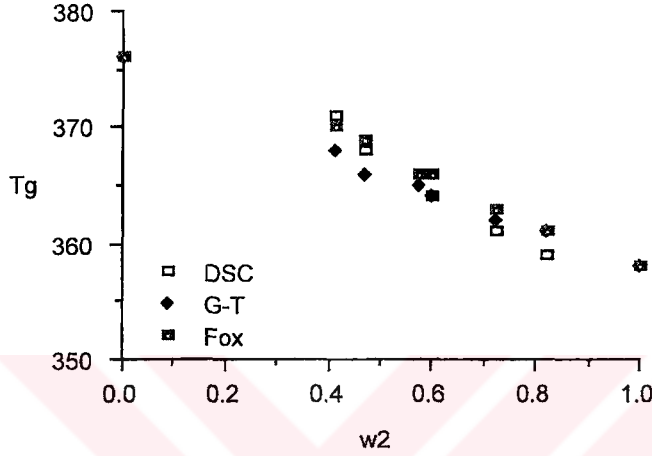
Titreşim türü

3100	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2900	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1740	Ester karboniline ait gerilme titreşimi
1600	Aromatik C = C gerilme titreşimi

3.13. Kopolimerlerin Camı Geçiş Sıcaklıkları

3.13.1. TSOEMA - St kopolimerlerine ait DSC eğrileri

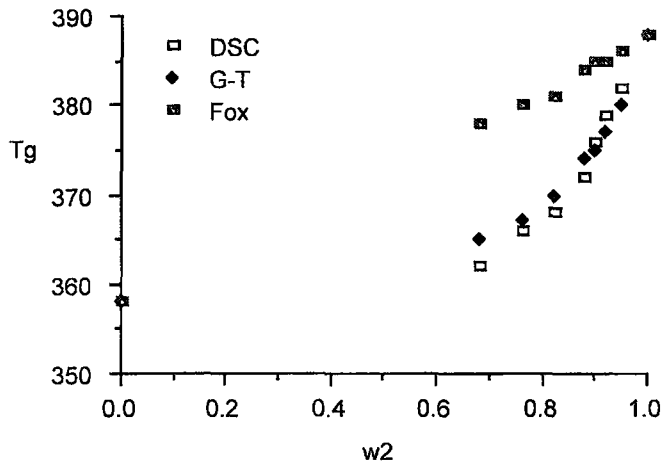
Şekil 3.24.'de ağırlıkça TSOEMA'ya karşılık DSC, Fox ve Gordon - Taylor denklemlerinden hesaplanan Tg değerlerinin değişimini gösteren grafik görülmektedir.



Şekil 3.24. Ağırlıkça TSOEMA - Tg ilişkisi

3.13.2. MSOEMA - AN kopolimerlerine ait DSC eğrileri

Şekil 3.25.'de ağırlıkça MSOEMA'ya karşılık DSC, Fox ve Gordon - Taylor denklemlerinden hesaplanan Tg değerlerinin değişimini gösteren grafik görülmektedir.



Şekil 3.25. Ağırlıkça MSOEMA - Tg ilişkisi

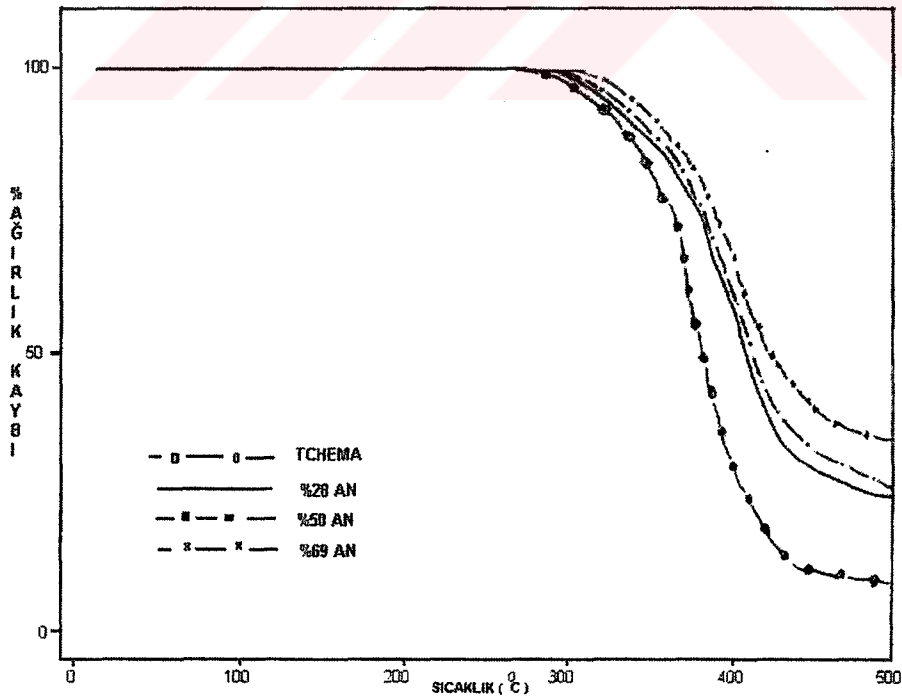
3.14. Kopolimerlerin TGA Eğrileri

3.14.1. TSHEMA - AN kopolimerlerinin termogramları

Şekil 3.26'da molca % 28, 50 ve 69 AN içeren kopolimerlere ait TGA eğrileri görülmektedir. Kopolimerlerin TGA eğrilerinden hesaplanan bozunma sıcaklıkları ve kütle kayıpları Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.2. PTSHEMA, PAN ve (TSHEMA-co-AN)'lerin Başlangıç Bozunma Sıcaklıkları ve Termal Davranışları

Polimer	Farklı % Kütle kayıplarındaki Sıc.(°C)				450°C'deki Artık Kütle Mik. (%)
	IDT	20	50	70	
PTSHEMA	280	352	378	397	17
PAN	320	370	490	-	40
TSHEMA-co-AN					
72/28	288	360	408	451	19
50/50	295	369	411	485	25
31/69	304	375	428	-	35



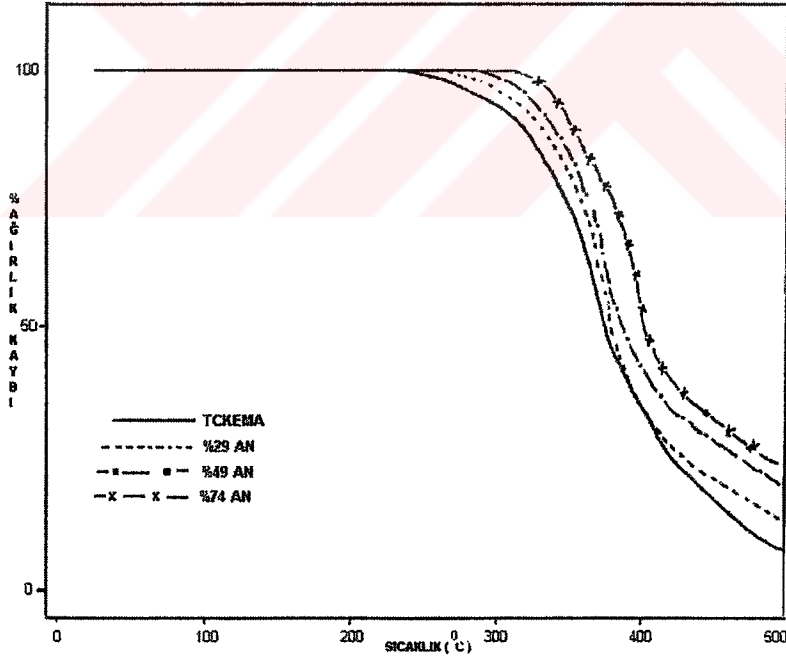
Şekil 3.26. Molca % 28, 50 ve 69 AN içeren kopolimerlere ait TGA termogramları

3.14.2. TSOEMA - AN kopolimerlerinin termogramları

Şekil 3.27'de molca % 29, 49 ve 74 AN içeren kopolimerlere ait TGA eğrileri görülmektedir. Kopolimerlerin TGA eğrilerinden hesaplanan bozunma sıcaklıkları ve kütle kayıpları Tablo 3.3.'de verilmiştir.

Tablo 3.3. P(TSOEMA-co-AN)'lerin Başlangıç Bozunma Sıcaklıkları ve Termal Davranışları

Polimer	Farklı Sıc. (°C)		Kütle Kayıpları (%)				% 50 Kütle Kayb. Olduğu Sıc. (°C)
	IDT	250	350	400	500		
PTSOEMA	250	3	28	63	92		375
TSOEMA-co-AN							
71/29	260	-	24	63	88		380
51/49	280	-	20	55	80		390
26/74	308	-	13	46	75		404



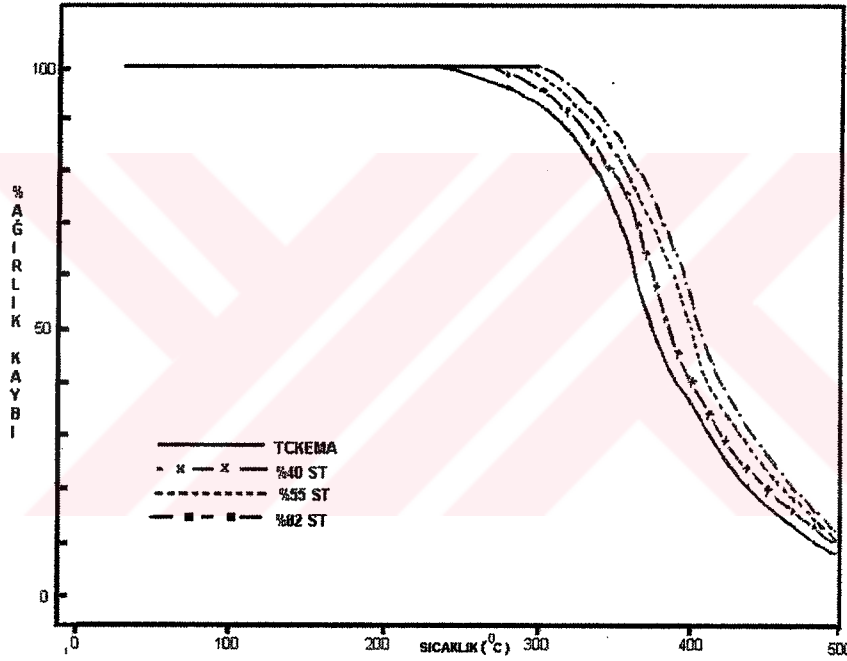
Şekil 3.27. Molca % 29, 49 ve 74 AN birimi içeren kopolimerlere ait TGA termogramları

3.14.3. TSOEMA - St kopolimerlerinin termogramları

Şekil 3.28'de P(TSOEMA-co-St) kopolimerlerine ait TGA eğrileri verilmiştir. Kopolimerlere ait termal davranışlar ve bozunma sıcaklıkları Tablo 3.4.'de verilmiştir.

Tablo 3.4. (TSOEMA-co-St) Kopolimerlerinin Başlangıç Bozunma Sıcaklıkları ve Termal Davranışları

Polimer	Farklı % Kütle kayıplarındaki Sıc.(°C)				450°C'deki Artık Kütle Mik. (%)
	IDT	20	50	70	
PTSOEMA	250	330	375	410	8
TSOEMA-co-St					
60/40	277	330	390	413	11
45/55	283	350	400	419	14
18/82	302	362	405	427	18



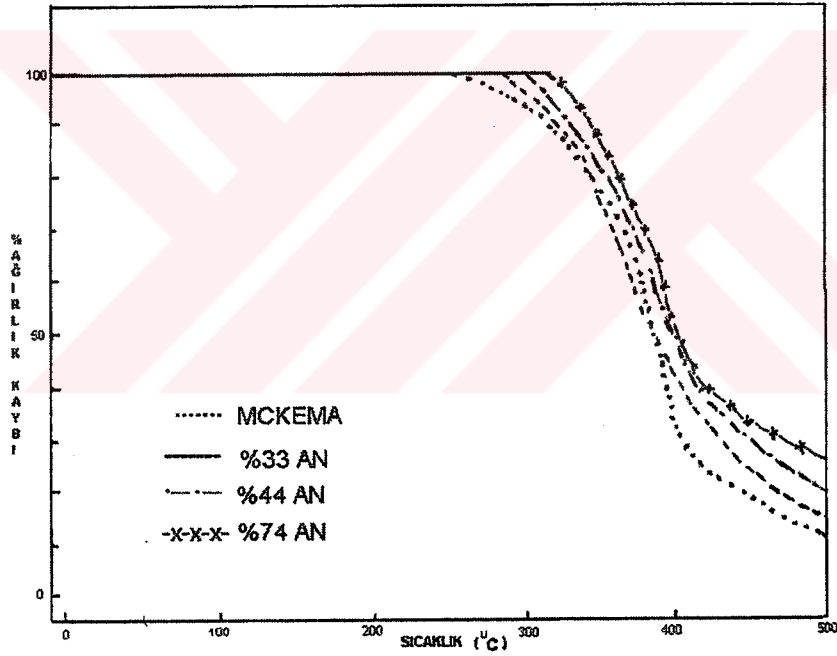
Şekil 3.28. Molca % 40, 55 ve 82 St içeren kopolimerlere ait TGA termogramları

3.14.4. MSOEMA - AN kopolimerlerinin termogramları

Şekil 3.29'da PMSOEMA-co-AN) kopolimerlerine ait TGA eğrileri verilmiştir. Kopolimerlerin TGA eğrilerinden hesaplanan bozunma sıcaklıkları ve kütle kayıpları Tablo 3.5.'de verilmiştir.

Tablo 3.5. (MSOEMA-co-AN) Kopolimerlerinin Başlangıç Bozunma Sıcaklıkları ve Termal Davranışları

Polimer	Farklı % Kütle kayıplarındaki Sıc.(°C)				450°C'deki Artık Kütle Mik. (%)
	IDT	20	50	70	
PMSOEMA	250	325	385	410	19
PAN	320	370	490	-	40
MSOEMA-co-AN					
67/33	280	325	390	425	25
56/44	298	351	400	465	32
26/74	308	375	403	490	37



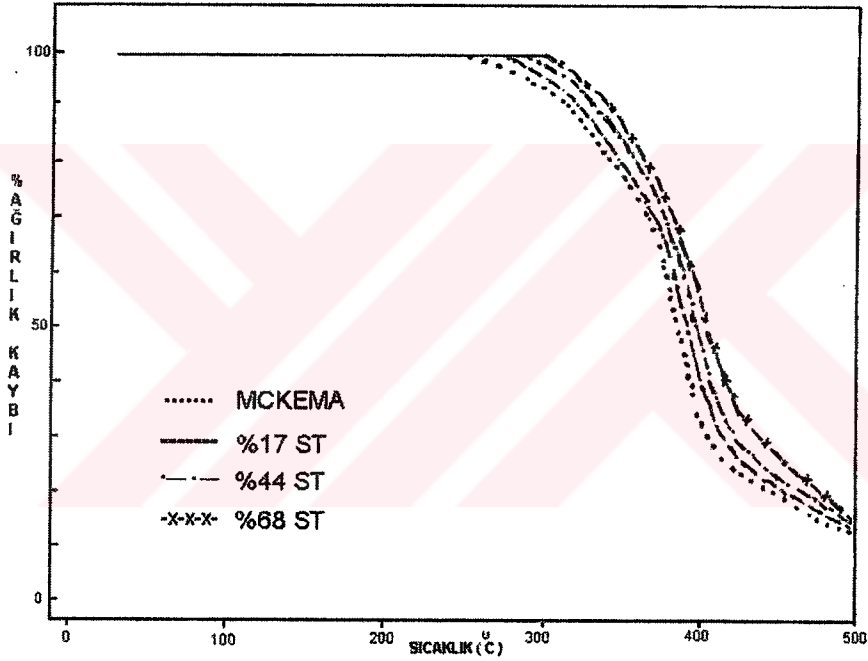
Şekil 3.29. Molca % 33, 66 ve 74 AN içeren kopolimerlere ait TGA termogramları

3.14.5. MSOEMA - St kopolimerlerinin termogramları

Şekil 3.30'da MSOEMA-St kopolimerlerine ait termogramlar görülmektedir. Kopolimerlerin TGA eğrilerinden hesaplanan bozunma sıcaklıkları ve kütle kayıpları Tablo 3.6.'da verilmiştir.

Tablo 3.6. (MSOEMA-co-St)'lerin Başlangıç Bozunma Sıcaklıkları ve Termal Davranışları

Polimer	Farklı Sıc.(°C) Kütle Kayıpları (%)					% 50 Kütle Kayb. Olduğu Sıc. (°C)
	IDT	300	350	400	500	
PMSOEMA	248	8	23	69	87	385
MSOEMA-co-St						
83/17	287	5	22	62	85	390
56/44	295	2	15	53	83	395
32/68	300	-	13	45	82	405



Şekil 3.30. Molca % 17, 44 ve 68 St birimi içeren kopolimerlere ait TGA termogramları

3.15. Kopolimerlerin Reaktiflik Oranlarının Belirlenmesi

3.15.1. TSHEMA - 4-Vp ve TSHEMA - AN kopolimerleri

3.15.1.1. TSHEMA - 4-Vp kopolimerleri

Her iki kopolimer bileşimi de elementel analiz sonuçlarından faydalanılarak belirlenmiştir. TSHEMA-4-Vp kopolimerlerine ait elementel analiz sonuçları Tablo 3.7.'de verilmiştir.

Tablo 3.7. TSHEMA-4-Vp Kopolimerlerindeki C, H, N Elementel Analiz Sonuçları

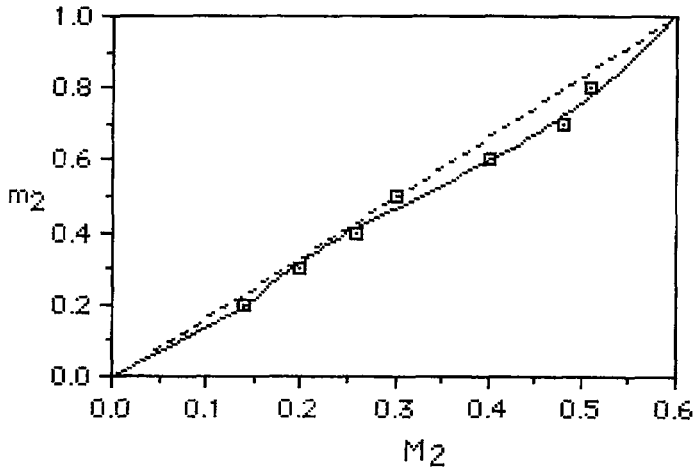
Örnek No	% C	% H	% N
1A	77.43	7.61	3.10
2A	77.37	7.49	3.50
3A	76.91	7.53	4.40
4A	77.58	7.65	5.59
5A	78.13	7.38	6.32
6A	77.76	7.47	7.55
7A	77.63	7.63	8.83

Elementel analiz sonuçlarındaki N (Azot) yüzdesinden faydalanılarak kopolimer bileşimindeki 4-Vp ve TSHEMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı. Sonuçlar Tablo 3.8.'de verilmiştir.

Tablo 3.8. Kopolimerdeki 4-Vp ve TSHEMA Birimlerinin Yüzde Bileşimi

Örnek No	4-Vp Mol Sayısı (m_1)	TSHEMA Mol Sayısı (m_2)	% 4-Vp	% TSHEMA
1A	0.22	0.24	49	51
2A	0.24	0.23	52	48
3A	0.31	0.20	60	40
4A	0.40	0.18	70	30
5A	0.45	0.16	74	26
6A	0.54	0.13	80	20
7A	0.63	0.10	86	14

Başlangıç TSHEMA monomer bileşimi (M_2)'ye karşı kopolimerdeki TSHEMA monomer bileşimi (m_2) grafiği Şekil 3.31.'de verilmiştir.



Şekil 3.31. Başlangıç TSHEMA (M_2) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki TSHEMA (m_2) monomer bileşimi

Başlangıç ve kopolimerdeki monomer mol oranlarından faydalanılarak Kelen-Tüdös (K-T) ve Finemann-Ross (F-R) parametreleri hesaplandı. Hesaplanan parametreler Tablo 3.9.'da verilmiştir.

Tablo 3.9. TSHEMA-4-Vp Sistemi İçin K - T ve F - R Parametreleri

Örnek No	$x = \frac{M_1}{M_2}$	$y = \frac{m_1}{m_2}$	$G = \frac{x(y-1)}{y}$	$F = \frac{x^2}{y}$	$\eta = \frac{G}{\alpha + F}$	$\epsilon = \frac{F}{\alpha + F}$
1A	0.25	0.94	-0.015	0.066	-0.031	0.137
2A	0.43	1.07	0.027	0.173	0.464	0.293
3A	0.67	1.53	0.232	0.293	0.330	0.413
4A	1.00	2.25	0.56	0.444	0.650	0.520
5A	1.50	2.81	0.97	0.801	0.792	0.660
6A	2.33	4.07	1.76	1.339	1.002	0.763
7A	4.00	6.10	3.34	2.620	1.097	0.863

$$\alpha = \sqrt{F_{\min.} \cdot F_{\max.}} = 0.42$$

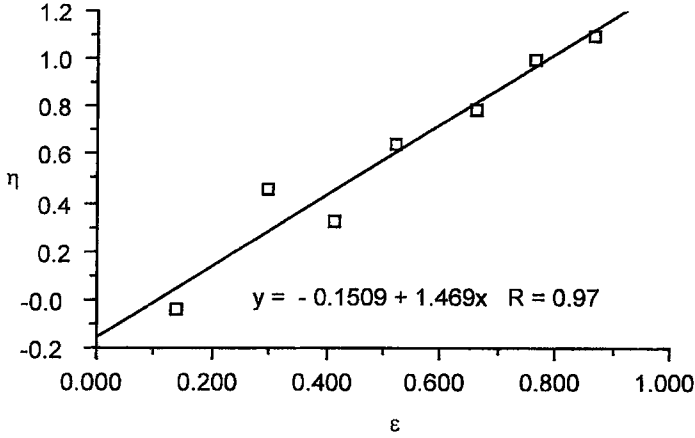
M_1 = Başlangıç Monomer Bileşimindeki 4-Vp Birimlerinin Mol Sayısı

M_2 = Başlangıç Monomer Bileşimindeki TSHEMA Birimlerinin Mol Sayısı

m_1 = Kopolimerdeki 4-Vp Birimlerinin Mol Sayısı

m_2 = Kopolimerdeki TSHEMA Birimlerinin Mol Sayısı

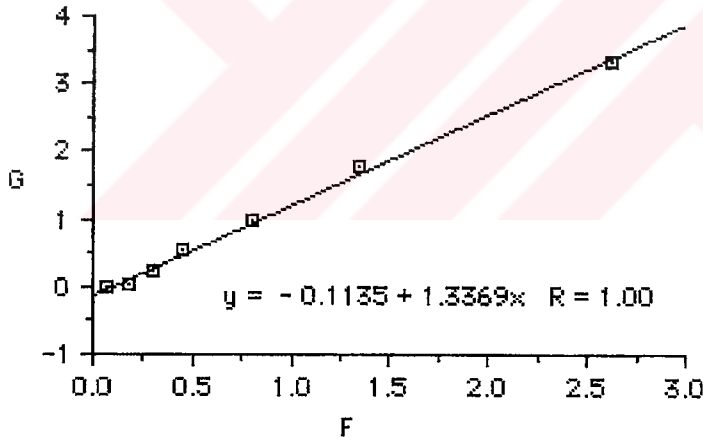
η değerlerine karşılık ε değerleri grafiği Şekil 3.32 'de verilmiştir.



Şekil 3.32. TSHEMA - 4 - Vp sistemi için K - T parametrelerinden hesaplanan η - ε grafiği

Buradan reaktiflik oranları için $r_1 = 1.32$, $r_2 = 0.06$ değerleri bulundu.

Ayrıca G değerlerine karşı F değerleri grafiğe alınarak F - R metoduyla r_1 ve r_2 hesaplandı. G - F grafiği Şekil 3.33'de verilmiştir.



Şekil 3.33. TSHEMA - 4 - Vp sistemi için F - R parametrelerinden G - F grafiği

Bu grafikten $r_1 = 1.34$ ve $r_2 = 0.12$ değerleri bulundu.

3.15.1.2. TSHEMA - AN kopolimerleri

Tablo 3.10.'da verilen elementel analiz sonuçlarındaki N yüzdesinden faydalanarak kopolimer bileşimindeki AN ve TSHEMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeseleri belirlendi.

Tablo 3.10. TSHEMA-AN Kopolimerlerine C, H, N Elementel Analiz Sonuçları

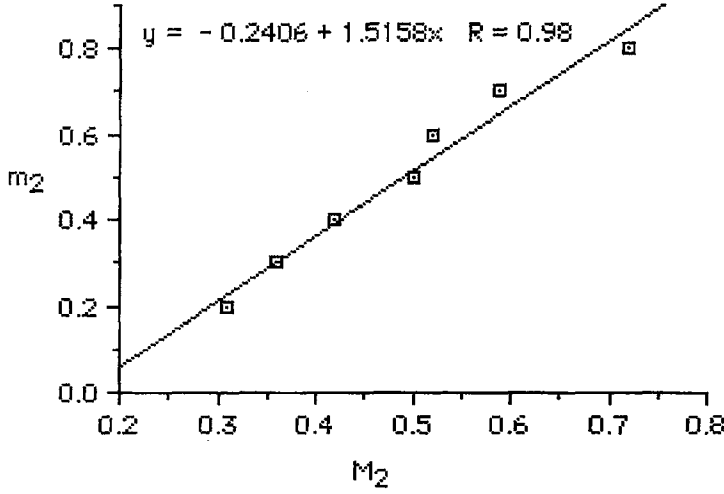
Örnek No	% C	% H	% N
1B	75.81	7.23	1.54
2B	75.73	7.37	2.42
3B	76.15	7.23	3.48
4B	75.72	7.44	3.69
5B	77.01	7.35	4.84
6B	76.93	7.46	5.97
7B	75.94	7.52	6.96

Kopolimer bileşimindeki AN ve TSHEMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri Tablo 3.11.'de verilmiştir.

Tablo 3.11. Kopolimerdeki AN ve TSHEMA Birimlerinin Yüzde Bileşimi

Örnek No	AN Mol Sayısı (m_1)	TSHEMA Mol Sayısı (m_2)	% AN	% TSHEMA
1B	0.11	0.29	28	72
2B	0.17	0.28	41	59
3B	0.25	0.27	48	52
4B	0.26	0.26	50	50
5B	0.35	0.25	58	42
6B	0.43	0.24	64	36
7B	0.50	0.23	69	31

Başlangıç TSHEMA monomer bileşimi (M_1)'ye karşı kopolimerdeki TSHEMA monomer bileşimi (m_2) grafiği Şekil 3.34.'de verilmiştir.



Şekil 3.34. Başlangıç TSHEMA (M_2) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki TSHEMA (m_2) monomer bileşimi

Başlangıç ve kopolimerdeki monomer mol oranlarından faydalanılarak Kelen-Tüdös (K-T) ve Finemann-Ross (F-R) parametreleri hesaplandı. Hesaplanan parametreler Tablo 3.12.'de verilmiştir.

Tablo 3.12. TSHEMA-AN Sistemi İçin K - T ve F - R Parametreleri

Örnek No	$x = \frac{M_1}{M_2}$	$y = \frac{m_1}{m_2}$	$G = \frac{x(y-1)}{y}$	$F = \frac{x^2}{y}$	$\eta = \frac{G}{\alpha + F}$	$\varepsilon = \frac{F}{\alpha + F}$
1B	0.25	0.38	-0.410	0.17	-0.320	0.13
2B	0.43	0.62	-0.260	0.30	-0.190	0.21
3B	0.67	0.94	-0.040	0.47	-0.030	0.30
4B	1.00	1.00	0.004	0.99	0.002	0.48
5B	1.50	1.38	0.416	1.63	0.153	0.59
6B	2.33	1.80	1.038	3.02	0.252	0.74
7B	4.00	2.21	2.189	7.24	0.263	0.87

$$\alpha = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max.}} = 0.67$$

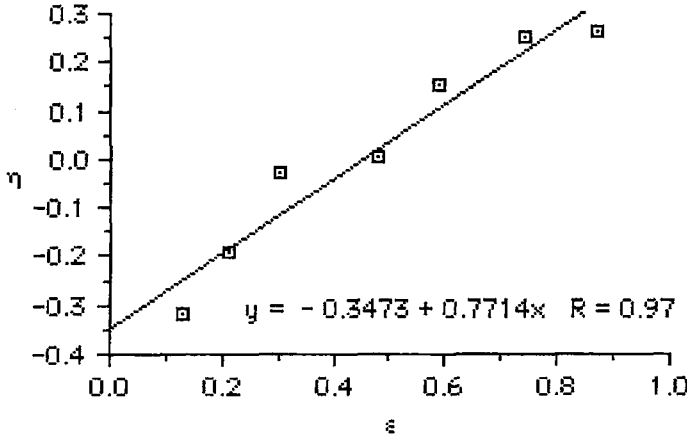
M_1 = Başlangıç Monomer Bileşimindeki AN Birimlerinin Mol Sayısı

M_2 = Başlangıç Monomer Bileşimindeki TSHEMA Birimlerinin Mol Sayısı

m_1 = Kopolimerdeki AN Birimlerinin Mol Sayısı

m_2 = Kopolimerdeki TSHEMA Birimlerinin Mol Sayısı

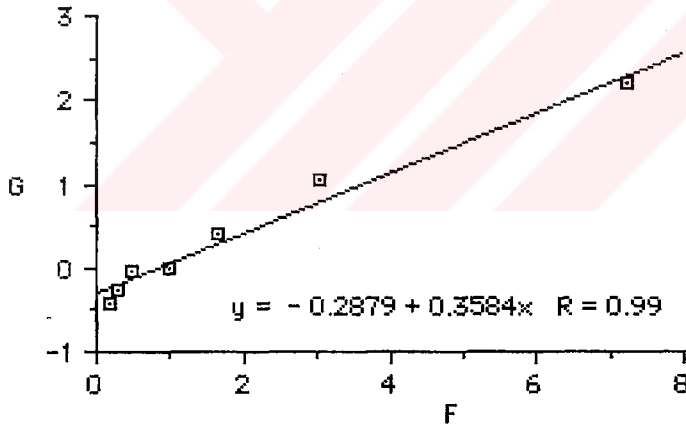
η değerlerine karşılık ε değerleri grafiği Şekil 3.35 'de verilmiştir.



Şekil 3.35. TSHEMA - AN sistemi için K - T parametrelerinden hesaplanan η - ε grafiği

Buradan reaktiflik oranları için $r_1 = 0.42$, $r_2 = 0.38$ değerleri bulundu.

Ayrıca G değerlerine karşı F değerleri grafiğe alınarak F - R metoduyla r_1 ve r_2 hesaplandı. G - F grafiği Şekil 3.36'de verilmiştir.



Şekil 3.36. TSHEMA - AN sistemi için F - R parametrelerinden G - F grafiği

Bu grafikten $r_1 = 0.36$ ve $r_2 = 0.29$ değerleri bulundu.

3.15.2. TSOEMA - AN ve TSOEMA - St kopolimerleri

3.15.2.1. TSOEMA - AN kopolimerleri

TSOEMA-AN kopolimer bileşimi elementel analiz sonuçlarından faydalanılarak belirlenmiştir. Elementel analiz sonuçları Tablo 3.13.'de verilmiştir.

Tablo 3.13. TSOEMA-AN Kopolimerlerindeki C, H, N Elementel Analiz Sonuçları

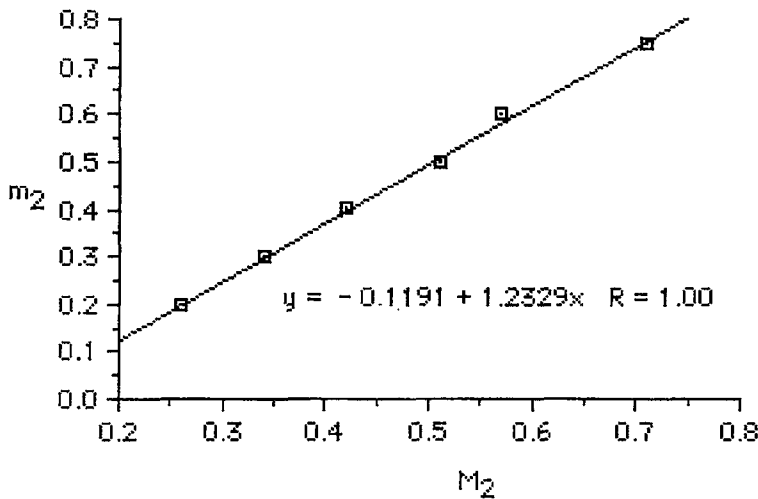
Örnek No	% C	% H	% N
1C	75.93	7.21	1.68
2C	75.80	6.98	2.83
3C	75.90	7.01	3.51
4C	76.01	7.13	4.80
5C	75.88	7.08	6.25
6C	75.92	7.05	8.22

Elementel analiz sonuçlarındaki N (Azot) yüzdesinden faydalanılarak kopolimer bileşimindeki AN ve TSOEMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı. Sonuçlar Tablo 3.14.'de verilmiştir.

Tablo 3.14. Kopolimerdeki AN ve TSOEMA Birimlerinin Yüzde Bileşimi

Örnek No	AN Mol Sayısı (m_1)	TSOEMA Mol Sayısı (m_2)	% AN	% TSOEMA
1C	0.12	0.29	29	71
2C	0.20	0.27	43	57
3C	0.25	0.26	49	51
4C	0.34	0.25	58	42
5C	0.45	0.23	66	34
6C	0.59	0.21	74	26

Başlangıç TSOEMA monomer bileşimi (M_2)'ye karşı kopolimerdeki TSOEMA monomer bileşimi (m_2) grafiği Şekil 3.37.'de verilmiştir.

**Şekil 3.37.** Başlangıç TSOEMA (M_2) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki TSOEMA (m_2) monomer bileşimi

Başlangıç ve kopolimerdeki monomer mol oranlarından faydalanılarak Kelen-Tüdös (K-T) ve Finemann-Ross (F-R) parametreleri hesaplandı. Hesaplanan parametreler Tablo 3.15.'de verilmiştir.

Tablo 3.15. TSOEMA-AN Sistemi İçin K - T ve F - R Parametreleri

Örnek No	$x = \frac{M_1}{M_2}$	$y = \frac{m_1}{m_2}$	$G = \frac{x(y-1)}{y}$	$F = \frac{x^2}{y}$	$\eta = \frac{G}{\alpha + F}$	$\varepsilon = \frac{F}{\alpha + F}$
1C	0.33	0.41	-0.47	0.27	-0.31	0.18
2C	0.67	0.74	-0.24	0.61	-0.13	0.33
3C	1.00	0.96	-0.04	1.04	-0.02	0.46
4C	1.50	1.36	0.40	1.65	0.14	0.57
5C	2.33	1.96	1.14	2.77	0.28	0.69
6C	4.00	2.81	2.58	5.70	0.37	0.82

$$\alpha = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max.}} = 1.24$$

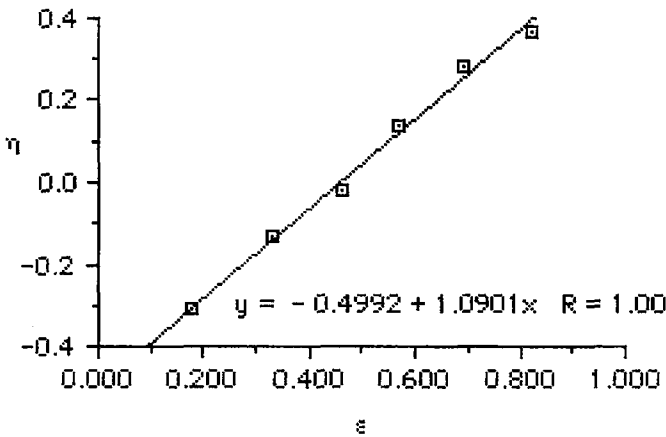
M_1 = Başlangıç Monomer Bileşimindeki AN Birimlerinin Mol Sayısı

M_2 = Başlangıç Monomer Bileşimindeki TSOEMA Birimlerinin Mol Sayısı

m_1 = Kopolimerdeki AN Birimlerinin Mol Sayısı

m_2 = Kopolimerdeki TSOEMA Birimlerinin Mol Sayısı

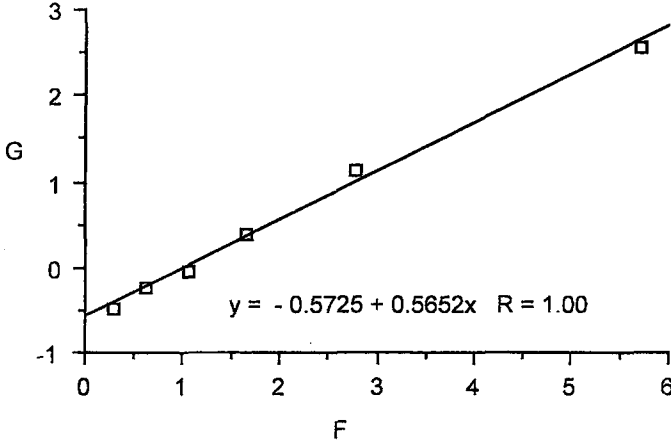
η değerlerine karşılık ε değerleri grafiği Şekil 3.38 'de verilmiştir.



Şekil 3.38. TSOEMA - AN sistemi için K - T parametrelerinden hesaplanan η - ε grafiği

Buradan reaktivlik oranları için $r_1 = .0.59$, $r_2 = 0.53$ değerleri bulundu.

Ayrıca G değerlerine karşı F değerleri grafiğe alınarak F - R metoduyla r_1 ve r_2 hesaplandı. G - F grafiği Şekil 3.39'da verilmiştir.

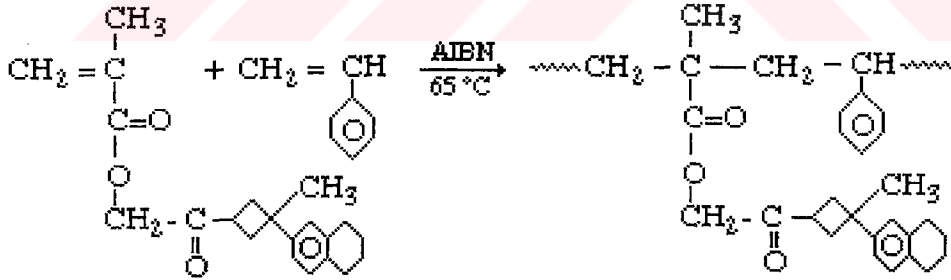


Şekil 3.39. TSOEMA - AN sistemi için F - R parametrelerinden G - F grafiği

Bu grafikten $r_1 = 0.565$ ve $r_2 = 0.572$ değerleri bulundu.

3.15.2.2. TSOEMA - St kopolimerleri

TSOEMA-St kopolimer bileşimi $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarıyla belirlendi. Spektrumlardaki integrasyon piklerinden kopolimerdeki monomer bileşimleri aşağıdaki bağıntı ile belirlendi.



TSOEMA

Stiren

3 tane aromatik proton

5 tane aromatik proton

23 tane alifatik proton

3 tane alifatik proton

$$\frac{\text{Aromatik proton yoğunluğu } (I_A)}{\text{Alifatik proton yoğunluğu } (I_a)} = \frac{5 m_1 + 3 m_2}{23 m_2 + 3 m_1}$$

$$m_1 + m_2 = 1$$

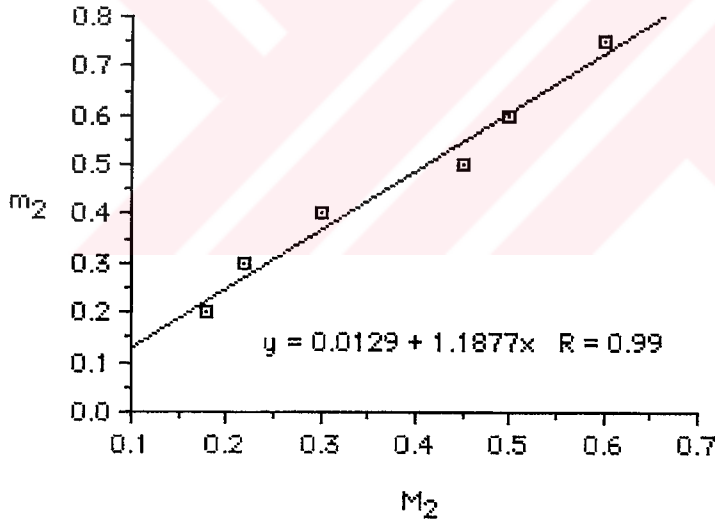
$$\frac{(I_A)}{(I_a)} = \frac{2 m_1 + 3}{23 + 20 m_1} \Rightarrow m_1 = \frac{-3I_a + 23I_A}{20I_A + 21I_a}$$

Kopolimer bileşimindeki TSOEMA ve St birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı. Sonuçlar Tablo 3.16.'da verilmiştir.

Tablo 3.16. TSOEMA-St İçin Kopolimerdeki Yüzde Bileşimleri

Örnek No	St (m_1)	TSOEMA (m_2)	I_A / I_a	% St	%TSOEMA
1D	0.40	0.60	0.256	40	60
2D	0.55	0.45	0.346	55	45
3D	0.67	0.33	0.463	67	33
4D	0.70	0.30	0.500	70	30
5D	0.78	0.22	0.618	78	22
6D	0.82	0.18	0.717	82	18

Başlangıç TSOEMA monomer bileşimi (M_2)'ye karşı kopolimerdeki TSOEMA monomer bileşimi (m_2) grafiği Şekil 3.40.'da verilmiştir.



Şekil 3.40. Başlangıç TSOEMA (M_2) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki TSOEMA (m_2) monomer bileşimi

Başlangıç ve kopolimerdeki monomer mol oranlarından faydalanılarak Kelen-Tüdös (K-T) ve Finemann-Ross (F-R) parametreleri hesaplandı. Hesaplanan parametreler Tablo 3.17.'de verilmiştir.

Tablo 3.17. TSOEMA-St Sistemi İçin K - T ve F - R Parametreleri

Örnek No	$x = \frac{M_1}{M_2}$	$y = \frac{m_1}{m_2}$	$G = \frac{x(y-1)}{y}$	$F = \frac{x^2}{y}$	$\eta = \frac{G}{\alpha + F}$	$\varepsilon = \frac{F}{\alpha + F}$
1D	0.33	0.66	-0.17	0.165	-0.18	0.176
2D	0.67	1.22	0.12	0.370	0.11	0.320
3D	1.00	2.03	0.51	0.490	0.40	0.390
4D	1.50	2.33	0.86	0.970	0.49	0.560
5D	2.33	3.55	1.67	1.530	0.73	0.670
6D	4.00	4.56	3.12	3.510	0.72	0.820

$$\alpha = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max.}} = 0.77$$

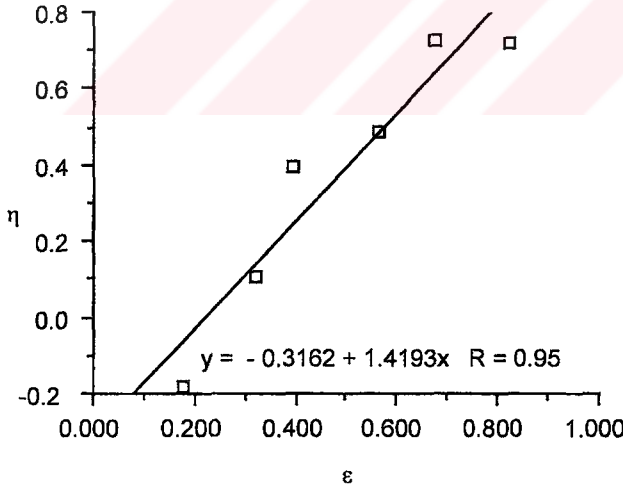
M_1 = Başlangıç Monomer Bileşimindeki St Birimlerinin Mol Sayısı

M_2 = Başlangıç Monomer Bileşimindeki TSOEMA Birimlerinin Mol Sayısı

m_1 = Kopolimerdeki St Birimlerinin Mol Sayısı

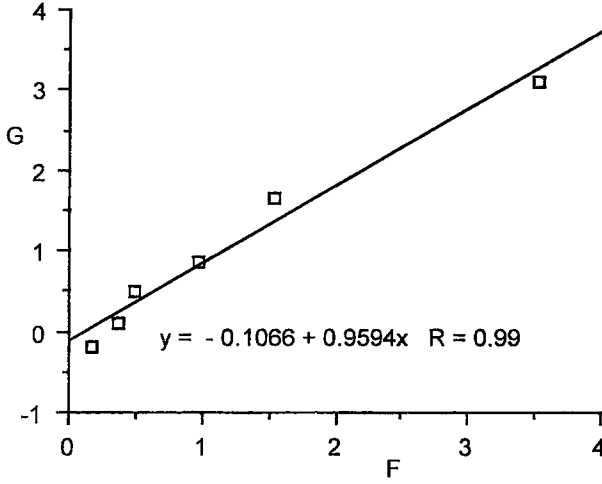
m_2 = Kopolimerdeki TSOEMA Birimlerinin Mol Sayısı

η değerlerine karşılık ε değerleri grafiği Şekil 3.41 'de verilmiştir.

**Şekil 3.41.** TSOEMA - St sistemi için K - T parametrelerinden hesaplanan η - ε grafiği

Buradan reaktivlik oranları için $r_1 = 1.11$, $r_2 = 0.24$ değerleri bulundu.

Ayrıca G değerlerine karşı F değerleri grafiğe alınarak F - R metoduyla r_1 ve r_2 hesaplandı. G - F grafiği Şekil 3.42'de verilmiştir.



Şekil 3.42. TSOEMA - St sistemi için F - R parametrelerinden G - F grafiği

Bu grafikten $r_1 = 0.96$ ve $r_2 = 0.11$ değerleri bulundu.

3.15.3. MSOEMA - AN ve MSOEMA - St kopolimerleri

3.15.3.1. MSOEMA - AN kopolimerleri

MSOEMA-AN kopolimer bileşimi elementel analiz sonuçlarından faydalanılarak belirlenmiştir. Elementel analiz sonuçları Tablo 3.18.'de verilmiştir.

Tablo 3.18. MSOEMA-AN Kopolimerlerindeki C, H, N Elementel Analiz Sonuçları

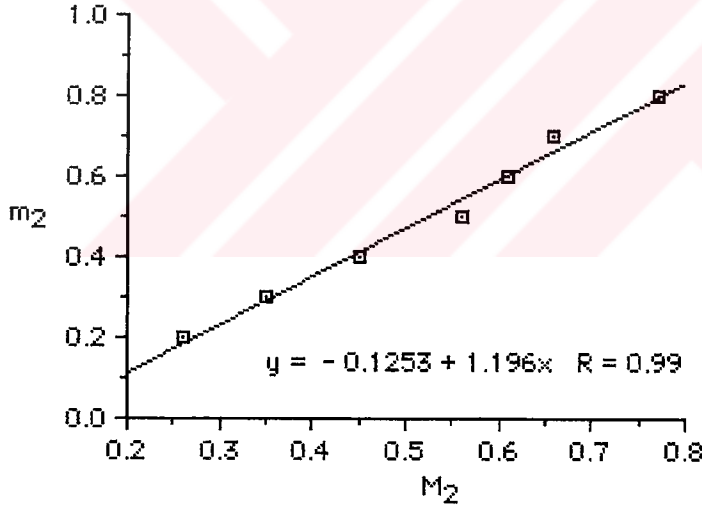
Örnek No	% C	% H	% N
1E	75.24	7.88	1.35
2E	74.98	7.83	2.07
3E	75.33	7.92	2.71
4E	75.26	7.80	3.02
5E	75.43	7.98	4.51
6E	74.83	7.95	6.25
7E	75.07	7.93	8.82

Elementel analiz sonuçlarındaki N (Azot) yüzdesinden faydalanılarak kopolimer bileşimindeki AN ve MSOEMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı. Sonuçlar Tablo 3.19.'da verilmiştir.

Tablo 3.19. Kopolimerdeki AN ve MSOEMA Birimlerinin Yüzde Bileşimi

Örnek No	AN Mol Sayısı (m_1)	MSOEMA Mol Sayısı (m_2)	% AN	% MSOEMA
1E	0.09	0.30	23	77
2E	0.15	0.29	34	66
3E	0.19	0.28	39	61
4E	0.22	0.27	44	56
5E	0.32	0.26	55	45
6E	0.45	0.24	65	35
7E	0.63	0.22	74	26

Başlangıç MSOEMA monomer bileşimi (M_2)'ye karşı kopolimerdeki MSOEMA monomer bileşimi (m_2) grafiği Şekil 3.43.'de verilmiştir.



Şekil 3.43. Başlangıç MSOEMA (M_2) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki MSOEMA (m_2) monomer bileşimi

Başlangıç ve kopolimerdeki monomer mol oranlarından faydalanılarak Kelen-Tüdös (K-T) ve Finemann-Ross (F-R) parametreleri hesaplandı. Hesaplanan parametreler Tablo 3.20.'de verilmiştir.

Tablo 3.20. MSOEMA-AN Sistemi İçin K - T ve F - R Parametreleri

Örnek No	$x = \frac{M_1}{M_2}$	$y = \frac{m_1}{m_2}$	$G = \frac{x(y-1)}{y}$	$F = \frac{x^2}{y}$	$\eta = \frac{G}{\alpha + F}$	$\varepsilon = \frac{F}{\alpha + F}$
1E	0.25	0.30	-0.58	0.21	-0.46	0.17
2E	0.43	0.52	-0.40	0.36	-0.28	0.25
3E	0.67	0.66	-0.35	0.68	-0.20	0.38
4E	1.00	0.79	-0.27	1.27	-0.12	0.55
5E	1.50	1.23	0.28	1.83	0.40	0.63
6E	2.33	1.88	1.09	2.89	0.28	0.73
7E	4.00	2.86	2.60	5.59	0.39	0.84

$$\alpha = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max.}} = 1.06$$

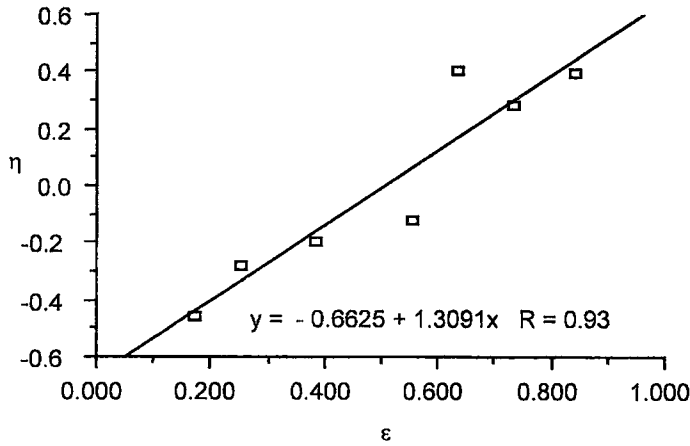
M_1 = Başlangıç Monomer Bileşimindeki AN Birimlerinin Mol Sayısı

M_2 = Başlangıç Monomer Bileşimindeki MSOEMA Birimlerinin Mol Sayısı

m_1 = Kopolimerdeki AN Birimlerinin Mol Sayısı

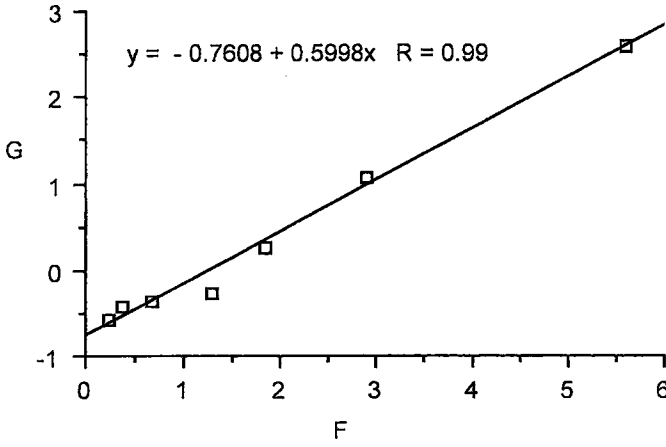
m_2 = Kopolimerdeki MSOEMA Birimlerinin Mol Sayısı

η değerlerine karşılık ε değerleri grafiği Şekil 3.44 'de verilmiştir.

**Şekil 3.44.** MSOEMA - AN sistemi için K - T parametrelerinden hesaplanan η - ε grafiği

Buradan reaktiflik oranları için $r_1 = 0.65$, $r_2 = 0.70$ değerleri bulundu.

Ayrıca G değerlerine karşı F değerleri grafiğe alınarak F - R metoduyla r_1 ve r_2 hesaplandı. G - F grafiği Şekil 3.45'da verilmiştir.

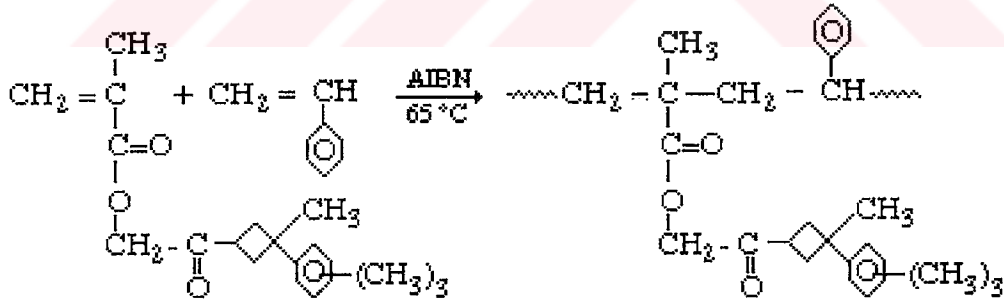


Şekil 3.45. MSOEMA - AN sistemi için F - R parametrelerinden G - F grafiği

Bu grafikten $r_1 = 0.59$ ve $r_2 = 0.76$ değerleri bulundu.

3.15.3.2. MSOEMA - St kopolimerleri

MSOEMA-St kopolimer bileşimi $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarıyla belirlendi. Spektrumlardaki integrasyon piklerinden kopolimerdeki monomer bileşimleri aşağıdaki bağlantı ile belirlendi.



MSOEMA

Stiren

2 tane aromatik proton

5 tane aromatik proton

24 tane alifatik proton

3 tane alifatik proton

$$\frac{\text{Aromatik proton yoğunluğu (I}_A\text{)}}{\text{Alifatik proton yoğunluğu (I}_a\text{)}} = \frac{5 m_1 + 2 m_2}{24 m_2 + 3 m_1}$$

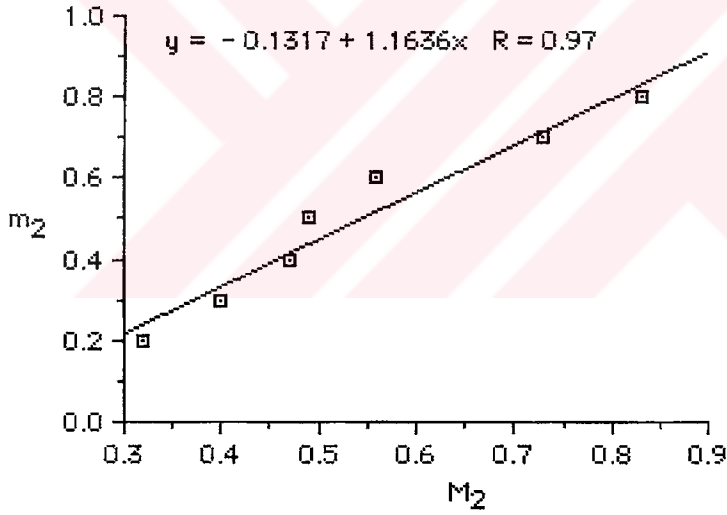
$$m_1 = \frac{24 I_A - 2 I_a}{21 I_A + 3 I_a}$$

Kopolimer bileşimindeki MSOEMA ve St birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı. Sonuçlar Tablo 3.21.'de verilmiştir.

Tablo 3.21. MSOEMA-St için Kopolimerdeki Yüzde Bileşimleri

Örnek No	St (m_1)	MSOEMA (m_2)	I_A / I_a	% St	%MSOEMA
1F	0.17	0.83	0.12	17	83
2F	0.27	0.73	0.15	27	73
3F	0.44	0.56	0.23	44	56
4F	0.51	0.49	0.26	51	49
5F	0.53	0.47	0.28	53	47
6F	0.60	0.40	0.33	60	40
7F	0.68	0.32	0.42	68	32

Başlangıç MSOEMA monomer bileşimi (M_2)'ye karşı kopolimerdeki MSOEMA monomer bileşimi (m_2) grafiği Şekil 3.46.'da verilmiştir.



Şekil 3.46. Başlangıç MSOEMA (M_2) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki MSOEMA (m_2) monomer bileşimi

Başlangıç ve kopolimerdeki monomer mol oranlarından faydalanılarak Kelen-Tüdös (K-T) ve Finemann-Ross (F-R) parametreleri hesaplandı. Hesaplanan parametreler Tablo 3.22.'de verilmiştir.

Tablo 3.22. MSOEMA-St Sistemi İçin K - T ve F - R Parametreleri

Örnek No	$x = \frac{M_1}{M_2}$	$y = \frac{m_1}{m_2}$	$G = \frac{x(y-1)}{y}$	$F = \frac{x^2}{y}$	$\eta = \frac{G}{\alpha + F}$	$\varepsilon = \frac{F}{\alpha + F}$
1F	0.25	0.20	-1.00	0.31	-0.54	0.17
2F	0.44	0.36	-0.78	0.53	-0.38	0.26
3F	0.69	0.79	-0.18	0.60	-0.08	0.28
4F	1.00	1.04	0.04	0.96	0.16	0.38
5F	1.50	1.13	0.17	1.99	0.05	0.56
6F	2.31	1.50	0.77	3.57	0.15	0.70
7F	4.00	2.13	2.12	7.53	0.23	0.83

$$\alpha = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max.}} = 1.53$$

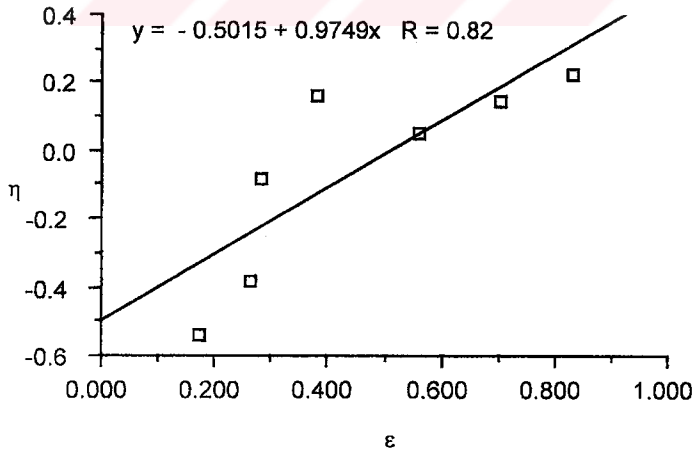
M_1 = Başlangıç Monomer Bileşimindeki St Birimlerinin Mol Sayısı

M_2 = Başlangıç Monomer Bileşimindeki MSOEMA Birimlerinin Mol Sayısı

m_1 = Kopolimerdeki St Birimlerinin Mol Sayısı

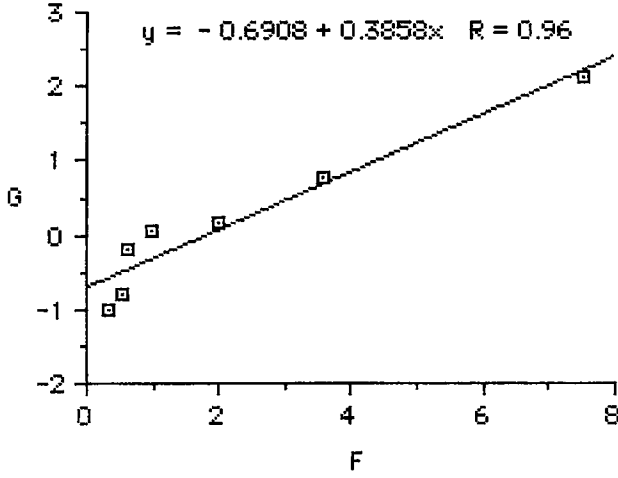
m_2 = Kopolimerdeki MSOEMA Birimlerinin Mol Sayısı

η değerlerine karşılık ε değerleri grafiği Şekil 3.47 'de verilmiştir.

**Şekil 3.47.** MSOEMA - St sistemi için K - T parametrelerinden hesaplanan η - ε grafiği

Buradan reaktiflik oranları için $r_1 = 0.46$, $r_2 = 0.81$ değerleri bulundu.

Ayrıca G değerlerine karşı F değerleri grafiğe alınarak F - R metoduyla r_1 ve r_2 hesaplandı. G - F grafiği Şekil 3.48'de verilmiştir



Şekil 3.48. MSOEMA - AN sistemi için F - R parametrelerinden G - F grafiği

Bu grafikten $r_1 = 0.39$ ve $r_2 = 0.69$ değerleri bulundu.

3.16. Bazı Kopolimerlere Ait Fiziksel Sabitlerin Belirlenmesi

Bazı kopolimerlerin yoğunlukları piknometre, çözünürlük parametreleri ise titrasyon yöntemiyle belirlenmiştir.

3.16.1. TSHEMA - AN kopolimerleri

Tablo 3.23.'de TSHEMA - AN kopolimerlerine ait yoğunluk ve çözünürlük parametreleri görülmektedir.

Tablo 3.23. TSHEMA - AN Kopolimerlerinin Bazı Fiziksel Sabitleri

Örnek No	TSHEMA (%)	d (gr/cm ³)	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
1	100	1.252	10.31
2	72	1.202	11.27
3	50	1.231	12.53
4	31	1.197	13.92
5	0	1.184	15.41

3.16.2. TSOEMA - St kopolimerleri

Tablo 3.24.'de TSOEMA - St kopolimerlerine ait yoğunluk ve çözünürlük parametreleri görülmektedir.

Tablo 3.24. TSOEMA - St Kopolimerlerinin Bazı Fiziksel Sabitleri

Örnek No	TSOEMA (%)	d (gr/cm ³)	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
1	100	1.243	9.77
2	60	1.193	9.53
3	30	1.134	9.39
4	18	1.083	9.23
5	0	1.047	9.13

3.16.3. MSOEMA - AN kopolimerleri

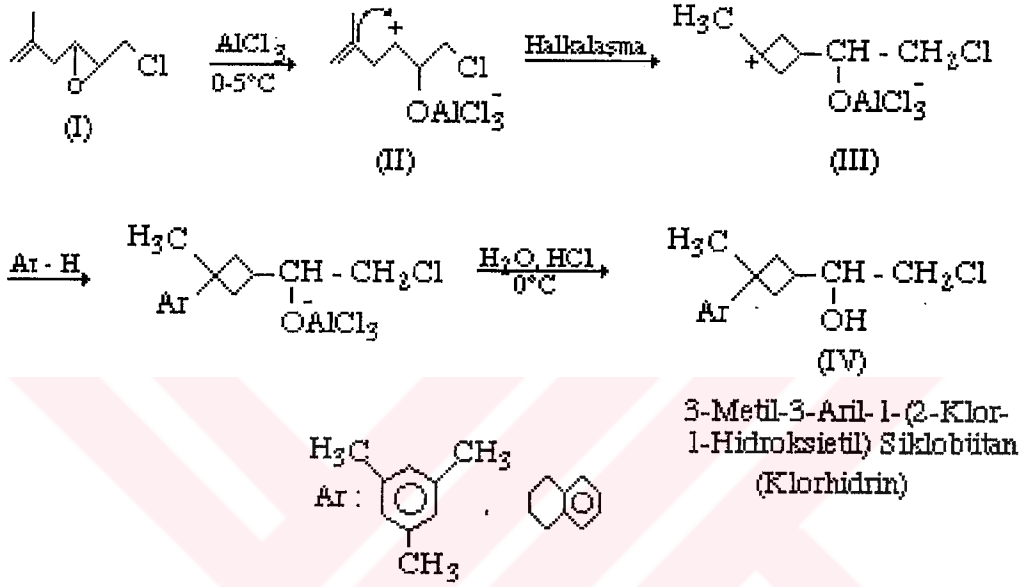
Tablo 3.25.'de MSOEMA - AN kopolimerlerine ait yoğunluk ve çözünürlük parametreleri görülmektedir.

Tablo 3.25. MSOEMA - AN Kopolimerlerinin Bazı Fiziksel Sabitleri

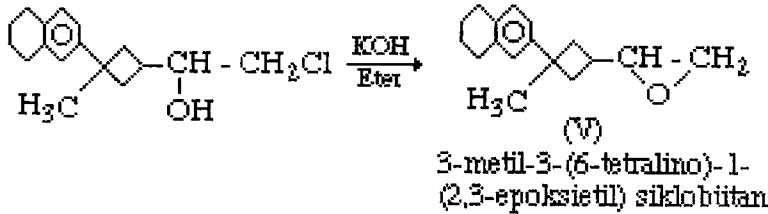
Örnek No	MSOEMA (%)	d (gr/cm ³)	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
1	100	1.112	9.69
2	77	1.129	10.72
3	56	1.142	12.33
4	26	1.179	14.25
5	0	1.184	15.40

4. TARTIŞMA

Tetralin ve mesitilenin 1-klor-2,3-epoksi-5-metil-5-hekzen bileşiğiyle alkillenmesi sonucu 3-metil-3-aril-1-(2-klor-1-hidroksietil) siklobütan bileşikleri sentezlenmiştir. Bu reaksiyonun mekanizmasının aşağıdaki gibi olduğu Ahmedov ve arkadaşları tarafından belirlenmiştir (Ahmedov ve ark., 1991)

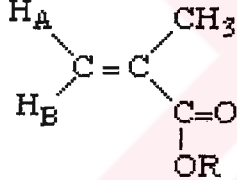
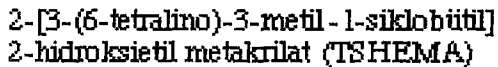


Burada epoksit (I) bileşiğinin AlCl_3 ile etkileşmesi sonucu epoksit halkası açılmış bir ikincil karbokasyon ve AlCl_3 kompleksi oluşmuştur (II). Ancak bu karbokasyon molekül içi bir halkalaşma ile daha kararlı olan siklobütül (III) katyonuna dönüşmüş ve aromatik hidrokarbonlarla 1,3,3-trisübstitüe siklobütan türevleri % 80 - 90 verimle vermiştir. Tetralin içeren klorhidrin (IV) bileşiğinin KOH ile eterde etkileşmesi sonucu % 90 verimle yeni bir epoksit (V) bileşiği elde edilmiştir.



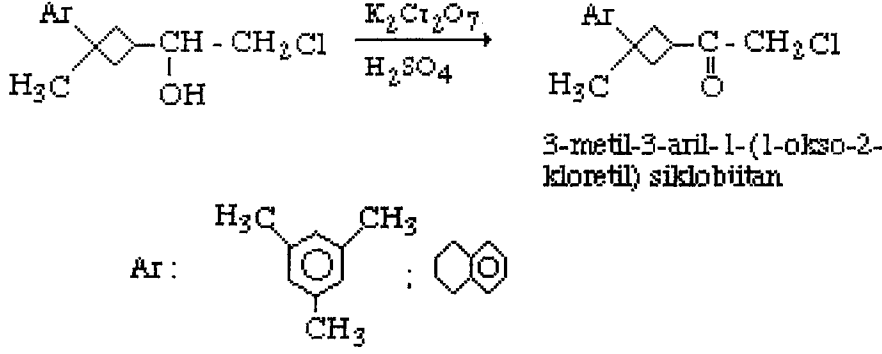
Bu dönüşüm sırasında III nolu klorhidrin bileşiğinin IR spektrumunda 3500 cm^{-1} 'deki O-H gerilme ve 735 cm^{-1} 'deki C-Cl gerilme titreşimi bandları kaybolarak 1250 cm^{-1} 'de -C-O-C gerilme titreşim bandları ortaya çıkmıştır.

Epoksitlerin karboksi-epoksi reaksiyonlarından (Madec, 1983) faydalananak V nolu epoksit bileşiği piridin katalizörlüğünde metakrilik asitle etkileştirilerek % 75



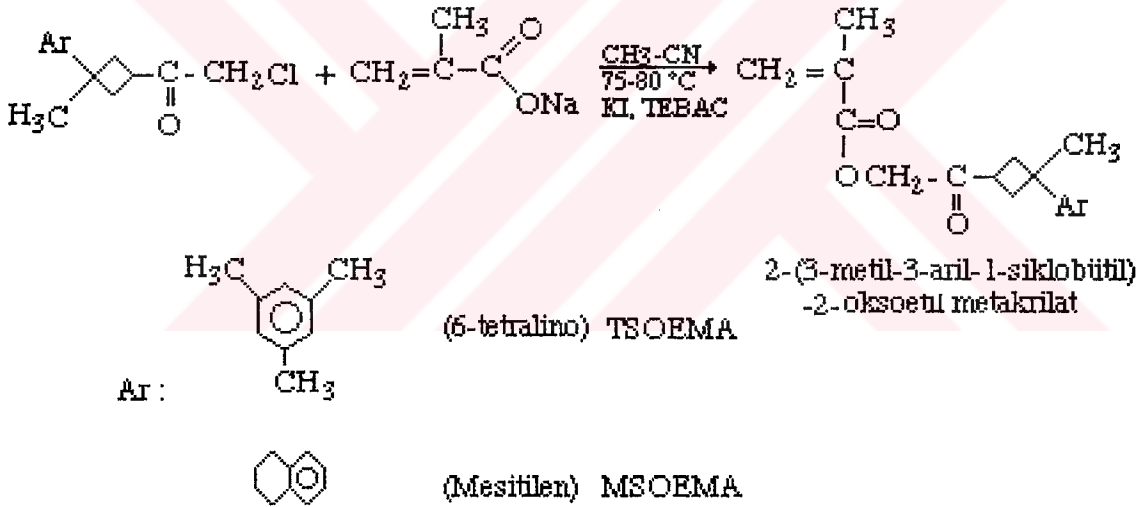
TSHEMA monomeri 65°C'de AIBN başlatıcısı ile 18 saatte % 80 verimle

Tetralin ve mesitilen içeren klorhidrin (IV) bileşikleri $K_2Cr_2O_7 / H_2SO_4$



Keton bileşiğinin oluştuğu IR spektrumunda 3500 cm^{-1} 'deki yayvan OH pikinin kaybolması ve 1720 cm^{-1} civarında karbonil piklerinin ortaya çıkışıyla anlaşılmıştır.

Aktif halojen bileşiklerinin asit tuzlarıyla verdikleri yerdeğiştirme tepkimesinden faydalanarak klormetil keton bileşikleri sodyum metakrilatla asetonitril çözücüsünde etkileştirilip 1,3,3-trisüstitüe siklobütan ve keton grubu ihtiva eden yeni metakrilat monomerleri sentezlenmiştir.



MSOEMA ve TSOEMA monomerleri etil alkolde kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Her iki monomerde IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ teknikleri kullanılarak karakterize edildi. TSOEMA'nın IR spektrumunda ester ve keton karbonil pikleri konjugasyondan ötürü 1725 cm^{-1} 'de çakışık çıkarken, MSOEMA'da ester karbonili 1730 , keton karbonili 1720 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Ayrıca alifatik çift bağ gerilme titreşim bandları TSOEMA için 1640 cm^{-1} , MSOEMA için ise 1635 cm^{-1} 'de görülmüştür. Olefinik çift bağ proton sinyalleri her iki monomerde de $5.6-6.2\text{ ppm}$, singlet metilen protonları ise 4.7 ppm 'de ortaya çıkmıştır.

TSOEMA ve MSOEMA monomerleri 1,4-dioksanda 65°C 'de AIBN başlatıcısı ile yaklaşık 72 saatte polimerleştirilmiştir. Bu sürenin hidroksil içeren TSHEMA için 18 saat olması hidroksil grubunun polimerleşmeyi keton grubuna göre kolaylaştırdığını göstermektedir.

PTSOEMA ve PMSOEMA'nın IR ve NMR spektrumlarında çift bağlara ait olan sinyaller kaybolmuştur. Özellikle IR'de konjugasyonun ortadan kalkmasıyla her iki polimerde de ester ve karbonil pikleri ayrı yerlerde pik vermişlerdir. Yine ^{13}C -NMR'da 125-150 ppm arasındaki sinyal sayılarında azalma görülmüştür.

PTSOEMA'nın termal bozunma sıcaklığı 280°C iken bu değerin PTSOEMA PMSOEMA için 250°C civarında olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeni PTSHEMA'nın yapısında bulunan hidroksil gruplarının meydana getirmiş olduğu hidrojen bağlarıdır. Poli 2-hidroksietil metakrilatta benzer bir durum gözlenmektedir. Literatürde yapısında hidroksil grubu ihtiva eden polimerin termal kararlılıklarının diğer benzer polimerlere göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Demirelli, 1999). Daha önce sentezlenen ve PTSHEMA'nın analogu kabul edebileceğimiz PBCHEMA ve PMCHEMA'nın da termal kararlılıklarının keton için monomerlerden yine yüksek olduğunu görmekteyiz (Coşkun, 1997).

Yumuşama sıcaklığı T_g PTSOEMA için 86°C , PMSOEMA için ise 115°C olarak bulunmuştur. Aynı değer PTSHEMA için ise 110°C 'dir. PTSOEMA ve PMSOEMA'nın T_g değerleri arasındaki farklılık mesitilenin hacim etkisine bağlanabilir. Hacimli mesitilen grupları yan zincir hareketliliğini azaltmış ve böylece serbest hacmin düşmesine neden olmuştur. Bunun bir sonucu olarak da PMSOEMA için T_g değeri yükselmiştir. PTSHEMA'nın T_g 'sinin analogu olan PTSOEMA'dan daha büyük olmasının sebebi ise hidrojen bağlarının yan zincir hareketliliğini azaltmasına bağlanabilir. Fakat bu etki mesitilen gruplarının meydana getirdiği hacim etkisi kadar etkili olmadığından PTSHEMA'nın T_g 'si PMSOEMA'dan düşük çıkmıştır. PTSHEMA, PTSOEMA ve PMSOEMA'nın heterojenlik indisleri sırasıyla 2.13, 1.35 ve 3.48 olarak bulunmuştur. Bu değerler radikalik polimerizasyon için iyi birer molekül ağırlığı dağılımına sahip olduklarını göstermektedir.

TSHEMA monomeri ile 4-Vp ve AN monomerlerinin kopolimerizasyonundaki reaktiflik oranları Kelen - Tüdös ve Finemann - Ross yöntemlerine göre belirlenmiştir. Her iki yönteme göre bulunan r değerlerinin ortalaması $r_{4-Vp} = 1.33$, $r_{TSHEMA} = 0.09$ ve $r_{AN} = 0.39$, $r_{TSHEMA} = 0.34$ şeklindedir. Her iki kopolimerizasyon için de $r_1.r_2$ değeri sırasıyla 0.12 ve 0.13'dür. Bu durumda bu monomer karışımları ideal ($r_1.r_2 = 1$) ve seçenekli ($r_1.r_2 = 0$) kopolimerizasyon arasında olup seçenekliye daha yakın davranış gösterirler. $r_{4-Vp} = \frac{k_{11}}{k_{12}} = 1.33 = \frac{1}{0.75}$ ve $r_{AN} = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{1}{2.5}$ olduğundan AN uçlu radikallerin TSHEMA'ya katma eğilimi 4-Vp uçlu radikallerin katma eğiliminin yaklaşık 3.5 katıdır. Bu durum 4-Vp molekülüne göre daha küçük bir molekül olan akrilonitril TSHEMA monomerinin daha kolay yaklaşıp kopolimer verdiğini göstermektedir. Ayrıca TSHEMA - 4-Vp kopolimerizasyonunda $r_{TSHEMA} = 0.09 = \frac{1}{11}$ değeri kopolimere 4-Vp birimlerinin daha çok girmesi yani kopolimerin 4-Vp yönünden zengin olması demektir.

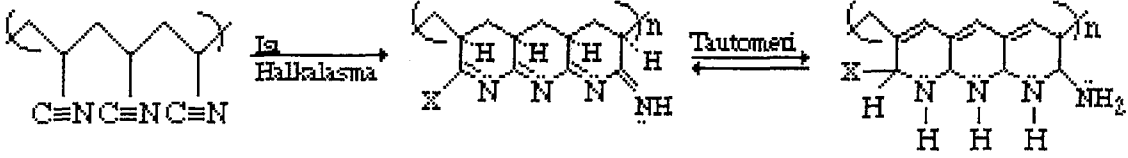
TSOEMA ve MSOEMA monomerlerinin AN ile olan kopolimerleri Kelen-Tüdos ve Finemann-Ross yöntemlerine göre hesaplanmıştır. TSOEMA-AN kopolimerleri için ortalama r değerleri $r_{AN} = 0.58$, $r_{TSOEMA} = 0.55$, MSOEMA-AN için ise $r_{AN} = 0.62$, $r_{MSOEMA} = 0.73$ olarak bulunmuştur. Her iki kopolimerizasyon için de r_1, r_2 değeri sıfıra yakın olması bu kopolimerlerin seçenekli kopolimerizasyona yakın bir davranış içinde olduklarını göstermektedir.

AN monomeri TSOEMA karşısında daha aktif gözükürken MSOEMA'ya karşı daha az aktif duruma düşmüştür. TSOEMA-AN kopolimer sisteminde $r_{AN} = \frac{k_{11}}{k_{12}} = 0.58 = \frac{1}{1.72}$ iken MSOEMA-AN'de $r_{AN} = \frac{k_{11}}{k_{12}} = 0.62 = \frac{1}{1.61}$ değerleri bulunmuştur. Bu değerler AN'den türeyen radikallerin, TSOEMA monomerini katma eğilimlerinin MSOEMA'yı katma eğilimlerinden daha yüksek olduğunu göstermektedir. Diğer bir ifadeyle MSOEMA monomerinin AN uçlu radikallere katılma ihtimali TSOEMA'ya göre düşüktür. Bu durum hacimli mesitilen halkasının MSOEMA monomerinin AN uçlu radikallere katılmasını engellediği şeklinde yorumlanabilir. Sonuçta AN uçlu radikallere bağlanamayan MSOEMA monomeri kendi monomerini katmayı yeğlemiş ve böylece reaktivite oranı artmıştır. Diğer taraftan TSOEMA-AN kopolimerlerinde $r_{TCKEMA} = \frac{k_{22}}{k_{21}} = 0.55 = \frac{1}{1.81}$ iken MSOEMA-AN'de $r_{MCKEMA} = \frac{k_{22}}{k_{21}} = 0.73 = \frac{1}{1.36}$ değerleri bize TSOEMA uçlu radikallerin AN monomerlerini katma eğilimlerinin MSOEMA'dan daha fazla olduğunu göstermektedir.

TSOEMA-ST ve MSOEMA-St kopolimerlerinde monomer reaktivite oranları yine Kelen-Tüdos ve Finemann-Ross yöntemleriyle hesaplanmış olup, bulunan değerlerin ortalaması şöyledir. $r_{ST} = 1.04$, $r_{TSOEMA} = 0.18$ ve $r_{ST} = 0.43$, $r_{MSOEMA} = 0.75$. Her iki kopolimer sisteminde de r_1, r_2 değerleri sıfıra yakın olup seçenekli kopolimerizasyona yakın bir davranış gösterirler. r_{st} değerinin iki kopolimerizasyon için de farklılık göstermesinin nedeni MSOEMA monomerinde bulunan hacimli mesitilen halkasına bağlanabilir. TSOEMA-St'de $r_{TCKEMA} = \frac{k_{22}}{k_{21}} = 0.18 = \frac{1}{5.55}$ iken $r_{MCKEMA} = \frac{k_{22}}{k_{21}} = 0.75 = \frac{1}{1.33}$ değerleri bulunmuştur. Bu durum stirenin TSOEMA uçlu radikallere bağlanma eğilimi MSOEMA uçlu radikallere bağlanma eğiliminin yaklaşık dört katı olduğunu göstermektedir. Hacimli mesitilen grupları stiren monomerinin yaklaşık katılmasını sterik olarak engellemektedir.

TSHEMA, TSOEMA ve MSOEMA'nın AN ile yapmış oldukları kopolimerlerde AN birimlerinin kopolimer içinde artışıyla birlikte termal kararlılık artmıştır. Ayrıca kopolimerlerdeki bozunma sıcaklık değerleri iki polimerin bozunma sıcaklık değerleri arasında olup yine AN birimlerinin artışıyla birlikte artık miktarında lineer bir artış gözlenmektedir.

AN birimlerinin artışıyla kararlılığın artmasının sebebi polimerin yapısındaki siyanür gruplarının ısı etkisiyle halkalaşarak poliimin yapısına dönüşmesidir (Xeu, 1997).



AN ihtiva eden kopolimerlerde ardarda gelen AN birimlerinin ısı etkisiyle yukarıdaki gibi halkalaşması termal kararlılığı artırmaktadır. Ayrıca bu tür yapılar bir anlamda çapraz bağdır ve rijit aromatik halkaların oluşumuna yol açar ve artığı çoğaltır.

TSOEMA ve MSOEMA'nın stirenle olan kopolimerlerinde de St miktarının artışıyla birlikte termal kararlılığın arttığı görülmektedir. Polistiren homopolimerinde sonlanma kombinasyonla olmakta ve uç gruplarda aromatik halkalar bulunmaktadır. Bu durum polistireni termal yönden kararlı kılmaktadır. Stiren kopolimerlerinde de benzer durumlar görülmektedir. Yan yana gelen stiren birimlerinin benzer şekilde sonlanmaları kopolimerlerin termal kararlılığını artırmıştır (Rincon, 1992).

Sentezlenen bazı kopolimerlere ait yoğunluk, çözünürlük parametreleri ve yumuşama sıcaklığı gibi fiziksel sabitler tayin edilmiştir. Bulunan değerler homopolimerler için belirlenen değerler arasında olup monomer bileşimleri ile düzgün bir değişme gösterdikleri gözlenmiştir.

MSOEMA-AN ve TSOEMA-St kopolimerlerinin Tg değerleri Gordon-Taylor ve Fox eşitliklerine göre hesaplanmıştır.

MSOEMA-AN kopolimerinin Tg değerleri Fox eşitliğine uymamakta, $k = 0.14$ için ise G-T denkleminde negatif sapma göstermektedir. Hacimli mesitilen grupları taşıyan MSOEMA monomerine küçük akrilonitril birimlerinin bağlanması sonucu serbest hacim artmış, bunun bir sonucu olarak da Tg değerleri düşmüştür.

TSOEMA-St kopolimerinde ise Tg değerleri hem Fox, hem Gordon-Taylor denklemlerine uygunluk göstermiştir. $k = 1.2$ değeri için Gordon-Taylor denkleminde herhangi bir pozitif veya negatif sapma gözlenmemektedir. DSC, Fox ve Gordon-Taylor denklemlerinden hesaplanan Tg değerleri lineer bir doğru denklemi göstermektedir. Bu durumun TSOEMA ile St'den oluşan kopolimer birimleri arasındaki serbest hacim farkının fazla olmamasından kaynaklandığı söylenebilir. Diğer bir değişle kopolimerdeki birimler adeta monomerik birimlerin bir ideal karışımı gibi davrandığı söylenebilir.

5. KAYNAKLAR

- Ahmedov, M.A., Mustafayeva, Z.G., Ahmedov, I.M., and Kostikov, R.R., 1991. **J. Org. Chem.**, 27 (7), 1434, USSR.
- Akar, A., 1981, **Polimer Kimyasına Giriş**, İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, İstanbul.
- Akova, G., 1993, **Polimer Ders Notları**, Ankara.
- Alfrey, T., Price, J.A., 1950, **J. coll. Sci. Mp. U. Tok.**, 5(3) : 251-259.
- Balasubramanian, S., Reddy, S.R., 1996, **Eur. Polym. J.**, Vol. 32, No: 9, pp. 1073-1077.
- Ballantine, D.S., Colombo, P., Glines, A., 1954, **Chem. Eng. Prog. S.**, Ser. 50(11) : 267-270.
- Baxendale, J.H., Mones, G.W., 1956, **J. Polym. Sci.**, 19(91) : 171.
- Beevers, R.B., White, E.F.T., Brown, L., 1960, **T. Faraday Soc.**, 56(10) : 1535-1541.
- Bengough, W.I., 1969, **Eur. Polym. J.**, 5(4) :463.
- Brar, A.S., Charan, S., 1996, **Polymer**, Vol. 37, No: 12, 2451.
- Braun, D., Pour, A.E., Czerwiński, W.K., 1989, **Colloid Polym. Sci.**, 267 : 1096-1100.
- Brosse, J.C., Moussounda, F.M., Soutif, J.C., 1983, **Macro. Chem.**, 184, 681-689.
- Bywater, S., 1952, **J. Polym. Sci.**, 9(5) : 417-422.
- Camail, M., Essaoudi, H., Margaillan, a., Vernet, J.L., 1995, **Eur. Polym. J.**, Vol. 31, No: 11, pp. 1119-1125.
- Coşkun, M., and Demirelli, K., 1996, **Polymer Degrad. Stab.**, 51, 173-8.
- Coşkun, M., and Demirelli, K., 1997, **Polymer Degrad. Stab.**, 58, 187-92.
- Coşkun, M., Demirelli, K., Ahmedzade, M., 1997, **J. Mac. Sci.-Pure and App. Chem.**, A 34(3), pp. 429-438.
- Coşkun, M., Demirelli, K., Ahmedzade, M., 1997. **J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.**, A 34, 349-358.
- Coşkun, M., Demirelli, K., Erol, İ., Ahmedzade, M., 1997, **J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.**, 35, 3123.
- Coşkun, M., Demirelli, K., Erol, İ., Ahmedzade, M., 1998, **Polym. Deg. and Stab.**, 61, 493.
- Coşkun, M., Erten, H., Ahmedov, M.a., Özdemir, E., 1996, **Macromol. Rep.**, A 33 (Suppl. 2), 117-125.
- Coşkun, M., İlter, Z., Özdemir, E., Demirelli, K., Ahmedzade, M., 1998, **Polym. Deg. Stab.**, 60, 185-193.
- Coşkun, M., Temüz, M.M., Ahmedov, M.A., 1996, **Macromol. Rep.**, A 33 (Suppl. 7-8), 409-421.
- Değirmenci, M., 1998. **F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- Demirelli, K., 1997. **F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Doktora Tezi, Elazığ.

- Demirelli, K., Coşkun, M., Doğru, M., 2000, **Polymer Degrad. Stab.**, 69, 237-243.
- Demirelli, K., Değirmenci, M., Coşkun, M., 1999, **Design. Mon. Polym.**, 2(1), 79.
- Dhal, K., Romakrishna, M.S., Babu, G.N., 1982, **J. Polym. Sci.**, Vol. 39, 1581-1585.
- Dhall, K.P., 1986, **J.M.S.-Chem.**, A23(2), pp. 181-187.
- Dickermann, S.C., Simon, J., 1957, **J. Org. Chem.**, 22(3) : 259-261.
- Dunn, A.S., Stead, B.D., Melville, H.W., 1954, **Chem. Eng. Prog. S.**, Ser. 50(3) : 279-290.
- E.I. du Pont de Nemours Co., 1936, **Ind. Chem. Eng.**, 28, 1160.
- E.I. du Pont de Nemours Co., 1936, **U.S. Patent**, 2, 028-012.
- Enclopedia of Polymer Sci. and Technology**, Ing. 1963, 1971, 1976.
- Erol, İ. 1997. **F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- Esmeý, D.L., 1961, **J. Polym. Sci.**, 51(156) : 550.
- Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1992. **Organik Kimya**, Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, I. Baskı, Ankara.
- Finemann, M., and Ross, S.D., 1950, **J. Polym. Sci.**, 5, 259.
- Gaylord, N.G., Patraik, B., 1970, **J. Polym. Sci. Polym. Lett.**, 8(8) : 549.
- Grant, D.H., and Grassie, N., 1960, **Polymer**, 1, 125.
- Grassie, N., McNeill, I.C., 1968, **J. App. Sci.**, 12(4) : 831.
- Grassie, N., Melville, H.W., 1949, **Proc. R. Soc. Ion.**, Ser-A, 199(1056) : 39-55.
- Groat, R.A., 1950, **Stain Technol.**, 25(2) : 87-94.
- Harley, S.L., Mittleman, M.L., and Wilkie, C.A., 1993, **Polymer Degradation Stab.**, 40, 287.
- Hatada, K., Kitayama, T., Fujimoto, N. and Nishihiura, T., 1993, **J. Macromol. Sci., Pure & Appl. Chem.**, A30, 9-10, 645.
- Herd, J.M., 1971, **J. Polym. Sci.**, Sym. (34) : 211.
- Imoto, M., Yamada, B., 1965, **Macromol. Chem.**, 82 : 277.
- Itill, D.J.T., Moss, N.G., Pomery, P.J., Whittaker, A.K., 2000, **Polymer**, 41, 1287-1296.
- Ito, K., 1965, **J. Polym. Sci. Pol. Lett.**, 3(8PB) : 631.
- Ito, T., Otsu, T., 1969, **J. Mac. Sci.**, A3(2) : 197.
- İlter, Z., Coşkun, M., Erol, İ., 2001, **J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.**, Vol. 39, 2326-2331.
- Jayakumar, R., Balaji, R., Nanjundan, S., 2000, **Eur. Polym. J.**, 36, 1659-1666.
- Jones, M.H., 1956, **CAN. J. Chem.**, 34(7) : 948-956.
- Kaim, A., Oracz, P., 1999, **Polymer**, 40, 6925.
- Kelen, T., Tüdös, F., 1975. Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios I.A. New Improved Linear Graphic Method : **Macromol. Sci.Chem.**, A 9 (1), pp. 1-27.
- Kodoma, Y., Takashi, T., Takeda, K., Keikichi, U., 1975, **J. of Polym. Sci.**, Vol. 13, 706-717.

- Korotkov, A.A., 1966, **J. Polym. Sci. Pol. Lett.**, 4(11PB) : 809.
- Kutscher, R.V., Saitsew, J.S., 1974, **Macromol. Chem.**, 175(3) : 881-891.
- Lewis, F.M., Mayo, F.R., Hulse, W.F., 1945, **J. Am. Chem. Soc.**, 67(10) : 1701-1705.
- Liu, Y., Maox, R., Huglin, B., 1995, **Polymer**, Vol. 36, No: 22, pp. 4287.
- Madec, P.J., Marechal, E., 1983, **Chem.**, Part I, 184, 323.
- Madruga, E.L., Roman, J.S., Guzman, J., 1979, **J.M.S. - Chem.**, A13(8), pp. 1089-1104.
- Manjeet, S.C. and Indra, K.V., 1985, **Journal of Polym. Sci. : Poly. Chem. Ed.**, Vol. 23, 1917-1929.
- Martinez, G., Sanchez, M., Madruga, E.L., Monreal, F.G., 2000, **Polymer**, 41, 6021-6026.
- McCough, M.C. and Kottle, S., 1967, **J. Polymer Sci.**, 35, 817.
- McNeill, I.C., Neil, D., 1971, **Eur. Polym. J.**, 7(5) : 453.
- Merrett, F.M., 1954, **T. Faraday Soc.**, 50(7) : 759-767.
- Morton, M., Piirma, I., 1963, **J. Polym. Sci.**, 1(10) : 3043.
- Nair, A.S., Muthana, M.S., 1961, **Macro. Chem.**, 47(2-3) : 138-142.
- Narasimhaswamy, T., Sumathi, S.C., Reddy, S.R., 1991, **Polym. J.**, Vol. 27, No. 3, pp. 255-261.
- Odriscoll, K.F., Tobolosky, A.V., 1958, **J. Polym. Sci.**, 31(122) : 123.
- Pellon, J., 1960, **J. Polym. Sci.**, 43(142) : 537-548.
- Reddy, R.V.A., Reddy, S.P., Reddy, G.H., 1999, **Eur. Polym. J.**, 35, 965-971.
- Rincon, A., McNeill, I.C., 1993, **Polym. Deg. and Stab.**, 40 : 125-135.
- Sadakne, G.S., White, J.L., 1973, **J. App. Polym. Sci.**, 17(2) : 453-469.
- Sakakibara, S., Ito, K., 1988, **Polym. Commun.**, 29, 339.
- Sato, T., Hirohata, S., Fujimoto, T., Seno, M., 2001, **Eur. Polym. J.**, 37, 275-280.
- Scanlan, J., 1954, **T. Faraday Soc.**, 50(7) : 756-758.
- Shimado, M., Hnakl, H., Inaba, N., Tahara, H., Shinahara, I., Okano, T., Sakura, Y. and Kataoka, K., 1983, **Eur. Poly. J.**, 19 (10, 11), 929-933
- Simiones, C., 1967, **Macromol. Chem.**, 110(Dec) : 278.
- Sitaramam, B.S., Chatterjee, P.C., 1989, **App. Polym. Sci.**, Vol. 37, 33-37.
- Soykan, C., 2000, **F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi**, Elazığ.
- Soykan, C., Coşkun, M., Ahmedzade, M., 2000, **Polym. Int.**, 49, 479-484.
- Srinivas, K.S., 1973, **Kobunshi Kagaku**, 29(12) : 935.
- Stockmayer, W.H., Moore, L.D., Fixman, M., 1955, **J. Polym. Sci.**, 16(82) : 517-530.
- Thiamizharashi, S., Gnanasundaram, K., Venkata, R. and Reddy, R.V.A., 1996, **Eur. Polym. J.**, Vol. 32, No: 1, pp. 105.
- Thiamizharashi, S., Reddy, R.V., Balasubramanian, S., 1998, **Eur. Polym. J.**, Vol. 34, No: 11, pp. 1605.
- Tobolosky, A.V., Baysal, B., 1953, **J. Polym. Sci.**, 11(5) : 471-486.

- Tobolosky, A.V., Tabahashi, M., Schaffha, R., 1964, **J. Polym. Sci.**, Part A 2(6PA) : 2749.
- Tonoyan, A.O., Arutyuny, K.A., 1974, **Vysokomol Soeidih**, A19(4) : 768-771.
- Urwin, J.R., 1958, **J. Polym. Sci.**, 127(115) : 580-581.
- Usha, V., Varma, I.K., Bhayani, G.G., Sinha, J.J., 1993, **Die. Ang. Mak. Chem.**, 221, Nr. 3699, 1-9.
- Xue, J.T., Micheal, A., 1997, **Polym. Deg. and Stab.**, 58 : 193-202.
- Ziaee, F., Nekoomanesh, M., 1998, **Polymer**, Vol. 39, No: 1, 203-207.

