

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

96311

FENASİLMETAKRİLAT'IN GLİSİDİLMETAKRİLAT,
AKRİLONİTRİL VE N-VİNİLPIRROLİDON İLE
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Cengiz SOYKAN

96311

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

96311
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZİ

ELAZIĞ - 2000

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FENASİLMETAKRİLAT'IN GLİSİDİLMETAKRİLAT,
AKRİLONİTRİL VE N-VİNİLPİRROLİDON İLE
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Cengiz SOYKAN

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

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

(FÜNAF-Proje No : 317)

ELAĞIĞ - 2000

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
ARAŞTIRMA FONU (FÜNAF)
FÜNAF-Proje No : 317

FENASİLMETAKRİLAT'IN GLİSİDİLMETAKRİLAT,
AKRİLONİTRİL VE N-VİNİLPIRROLİDON İLE
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Prof. Dr. Misir AHMEDZADE
Cengiz SOYKAN

F.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

SON RAPOR

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu (FÜNAF) tarafından desteklenmiştir
(FÜNAF-Proje No : 317)

ELAZİĞ - 2000

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FENASİLMETAKRİLAT'IN GLİSİDİLMETAKRİLAT,
AKRİLONİTRİL VE N-VİNİLPIRROLİDON İLE
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Cengiz SOYKAN

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.

II ÖZET

DOKTORA TEZİ

FENASİLMETAKRİLAT'TIN GLİSİDİLMETAKRİLAT, AKRİLONİTRİL VE N-VİNİLPİRROLİDON İLE KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Cengiz SOYKAN

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
2000, Sayfa: 71

Bu çalışmada, fenasilmetakrilat (PAMA) monomeri 70°C'de katalizör olarak trietilbenzilamonyum klorür yanında asetonitril çözeltisinde fenasilbromür ile sodyum metakrilat'tan sentezlendi. Monomerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Fenasilmetakrilat'ın homopolimeri 1,4-dioksan çözeltisinde, argon atmosferi altında, 70°C'de % 1 oranında AIBN başlatıcısı kullanılarak hazırlandı. Polimerizasyon aktivasyon enerjisi 68.09 kJ/mol olarak bulundu.

Fenasilmetakrilat'ın glisidilmetakrilat, akrilonitril ve N-vinilpirrolidon ile değişik oranlardaki kopolimerleri 1,4-dioksanda % 1 oranında AIBN başlatıcısı kullanılarak 70°C'de % 15'in altındaki dönüşümlerle hazırlandı. Kopolimer bileşimleri ¹H-NMR spektrumları ve element analizleri ile belirlendi. Reaktivite oranları Finemann - Ross ve Kelen - Tüdös metodlarıyla hesaplandı. Kopolimerlerin FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları yorumlandı. Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları DSC ile bulundu. Polimerlerin termal kararlılıkları TGA ile çalışıldı. Kopolimerlerin molekül ağırlıkları GPC ölçümleri ile elde edildi. Polimerlerin çözünürlük parametreleri ve yoğunlukları titrasyon ve piknometre metodları ile belirlendi. Polimerlerin inherent viskoziteleri viskozimetrik ölçümler ile bulundu.

Anahtar Kelimeler : Fenasilmetakrilat, Kopolimer, Reaktivite Oranı, Çözünürlük Parametresi, Molekül Ağırlığı, Termal Analiz.

III

ABSTRACT

PhD. Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPOLYMERS OF PHENACYLMETHACRYLATE WITH GLYCIDYLMETHACRYLATE, ACRYLONITRILE AND N-VINYLPYRROLIDONE

Cengiz SOYKAN

Firat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences,,
Department of Chemistry
2000, Page: 71

In this study, phenacrylmethacrylate (PAMA) monomer was synthesized from phenacylbromide and sodiummethacrylate in acetonitrile solvent at 70°C in the presence of triethylbenzylammonium chloride as catalyst. The structure of monomer was characterized by FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR techniques. The synthesis of homopolymer of phenacrylmethacrylate was carried out in 1,4-dioxane solvent under argon atmosphere at 70°C using 1 % AIBN as an anitiator. The activation energy of the polymerization was found to be 68.09 kJ/mol.

Copolymers having various phenacrylmethacrylate-glycidyl methacrylate, acrylonitrile and N-vinylpyrrolidone contents were prepared in 1,4-dioxane solvent using 1 % AIBN as initiator at 70°C with the conversions below of 15 %. The copolymer compositions were determined by ¹H-NMR spectra and elemental analysis. Reactivity ratios were calculated both Fineman-Ross and Kelen-Tüdös methods. The FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra of the copolymers are discussed. The glass transition temperatures of the polymers have been obtained by DSC. Thermal stabilites of the polymers were studied by TGA. The moleculer weights of the copolymer were obtained by GPC measurements. The solubility parameters and densities of the polymers were determined by titration and picnometric methods. Inherent viscosity of polymers were obtained by viscosimetric measurements.

Key Word : Phenacrylmethacrylate, Copolymer, Reactivity Ratios, Solubility Parameters, Moleculer Weight, Thermal Analysis.

IV 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 ve Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR'e teşekkürü bir borç bilirim. Kimya Bölümünde tüm imkanları sağlayarak çalışmamı kolaylaştıran Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI'ya ve çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Kadir DEMİRELLİ ve Hilmi ERTEN'e teşekkür ederim.

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

Cengiz SOYKAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	II
SUMMARY	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
TABLolar LİSTESİ	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR ve SEMBOLLER.....	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	1
1.2. 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
1.3.3.2. Büyüme basamağı	5
1.3.3.3. Sonlanma basamağı	5
1.4. Kopolimerizasyon	6
1.5. Kopolimerlerde Reaktivite oranlarının Bulunması	7
1.5.1. Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi ile reaktivite oranlarının bulunması.....	10
1.5.2. Fineman - Ross yöntemi ile reaktivite oranının bulunması.....	10
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).....	12
1.7.1.2. Termogravimetrik metod (TG).....	12
1.7.1.3. Diferansiyel termal analiz (DTA).....	12
1.8. Metakrilat Polimerleri Üzerinde Yapılan Çalışmalar	13
2. MATERYAL VE METOD	16
2.1. Kullanılan Cihazlar	16
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Saflaştırılması.....	16
2.3. Monomer Sentezi	17
2.4. Homopolimerin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi	18
2.4.1. Homopolimer sentezi	18
2.4.2. PAMA polimerizasyon reaksiyonu aktifleşme enerjisinin tayini	18
2.4.3. Titrasyon yöntemiyle polimerlerin çözünürlük parametrelerinin tayini	19

2.5. Kopolimerlerin Sentezi	20
2.5.1. Fenasilmetakrilat - Glisidilmetakrilat kopolimerlerinin sentezi	20
2.5.2. Fenasilmetakrilat - Akrilonitril kopolimerlerinin sentezi	21
2.5.3. Fenasilmetakrilat - N - Vinilpirolidon kopolimerlerinin sentezi	22
2.5.4. Kopolimerlerin Camsı Geçiş Sıcaklıklarının Belirlenmesi	23
2.5.5. Kopolimerlerin termogramlarının bulunması	24
2.5.6. Polimerlerin inherent viskozitelerinin hesaplanması	24
3. SONUÇLAR	25
3.1. Fenasilmetakrilat Monomerinin Karakterizasyonu	25
3.2. Poli Fenasilmetakrilat'ın Karakterizasyonu	27
3.3. Homopolimerin Çözünürlük Parametresinin Titrasyon Yöntemiyle Tayini	28
3.4. Homopolimerin Yoğunluğunun Piknometreyle Tayini	29
3.5. PAMA - GMA Kopolimerinin Karakterizasyonu	30
3.6. PAMA - AN Kopolimerinin Karakterizasyonu	33
3.7. PAMA - N - Vp Kopolimerinin Karakterizasyonu	36
3.8. Kopolimerlerin Yoğunluklarının Piknometreyle Tayini	40
3.9. Kopolimerlerin Çözünürlük Parametresinin Titrasyon Yöntemiyle (Çözücü - Çöktürücü Çiftlerinin) Kullanılmasıyla Tayini	41
3.10. Poli(PAMA), Poli(GMA) ve Kopolimerlerinin TGA Eğrilerinden Hesaplanan Bozunma Sıcaklıkları ve Kütle Kayıpları	43
3.11. Poli(PAMA), Poli(AN) ve Kopolimerlerinin TGA Eğrilerinden Hesaplanan Bozunma Sıcaklıkları ve Kütle Kayıpları	45
3.12. Poli(PAMA), Poli(N-Vp) ve Kopolimerlerinin TGA Eğrilerinden Hesaplanan Bozunma Sıcaklıkları ve Kütle Kayıpları	46
3.13. Kopolimerlerin Molekül Ağırlıkları	47
3.14. Reaktivlik Oranlarının Bulunması	50
3.14.1. PAMA - GMA kopolimerleri	50
3.14.2. PAMA - AN kopolimerleri	53
3.14.3. PAMA - N - Vp kopolimerleri	56
3.15. PAMA Polimerizasyonunda Bazı Kinetik Sonuçlar	59
4. TARTIŞMA	61
5. KAYNAKLAR	67
6. EKLER	70

VII
TABLOLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. PAMA - GMA Kopolimerleri Başlangıç Monomer Bileşimleri.....	21
Tablo 2.2. PAMA - AN Kopolimerleri Başlangıç Monomer Bileşimleri	22
Tablo 2.3. PAMA - N - Vp Kopolimerleri Başlangıç Monomer Bileşimleri	23
Tablo 3.1. Kopolimerleri Hazırlanan Monomerlerin Homopolimerlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri	42
Tablo 3.2. PAMA - GMA Kopolimerlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri	42
Tablo 3.3. PAMA - AN Kopolimerlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri	42
Tablo 3.4. PAMA - N - Vp Kopolimerlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	43
Tablo 3.5. Poli (PAMA), Poli (GMA) ve Poli (PAMA - ko - GMA)'lerin Başlangıç Bozunma Sıcaklıkları ve Termal Davranışları	44
Tablo 3.6. Poli (PAMA), Poli (AN) ve Poli (PAMA - ko - AN)'lerin Başlangıç Bozunma Sıcaklıkları ve Termal Davranışları	45
Tablo 3.7. Poli (PAMA), Poli (N-Vp) ve Poli (PAMA - ko - N-Vp)'lerin Başlangıç Bozunma Sıcaklıkları ve Termal Davranışları	47
Tablo 3.8. Kopolimerdeki PAMA ve GMA birimlerinin Yüzde Bileşimi	51
Tablo 3.9. K - T ve F - R Parametreleri.....	52
Tablo 3.10. Kopolimerdeki C, H, N, O Elementel Analiz Sonuçları.....	53
Tablo 3.11. Kopolimerdeki AN ve PAMA Birimlerinin Yüzde Bileşimi	54
Tablo 3.12. K - T ve F - R Parametreleri.....	55
Tablo 3.13. Kopolimerdeki C, H, N, O Elementel Analiz Sonuçları	56
Tablo 3.14. Kopolimerdeki N - Vp ve PAMA Birimlerinin Yüzde Bileşimi.....	57
Tablo 3.15. K - T ve F - R Parametreleri.....	58
Tablo 3.16. Aktivasyon Enerjisinin Tayini İçin 30. dakikadaki log RH - 1/T Değerleri...	59

VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1. Fenasilmetakrilat'ın IR spektrumu.....	25
Şekil 3.2. Fenasilmetakrilat'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	26
Şekil 3.3. Fenasilmetakrilat'ın ¹³ C-NMR spektrumu	26
Şekil 3.4. Poli fenasilmetakrilat'ın ¹ H-NMR spektrumu	27
Şekil 3.5. PAMA - GMA Kopolimerlerinin IR spektrumları	31
Şekil 3.6. PAMA - GMA kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumları	32
Şekil 3.7. PAMA - GMA kopolimerinin ¹³ C-NMR spektrumu (% 51.5 PAMA).....	33
Şekil 3.8. PAMA - AN Kopolimerlerinin IR spektrumları.....	34
Şekil 3.9. PAMA - AN kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu (% 59.0 PAMA).....	35
Şekil 3.10. PAMA - AN kopolimerinin ¹³ C-NMR spektrumu (% 59.0 PAMA).....	36
Şekil 3.11. PAMA - N - Vp Kopolimerlerinin IR spektrumları.....	37
Şekil 3.12. PAMA - N - Vp kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu (% 59.8 PAMA).....	38
Şekil 3.13. PAMA - N - Vp kopolimerinin ¹³ C-NMR spektrumu (% 59.8 PAMA)	39
Şekil 3.14. Poli (PAMA), Poli (GMA) ve Poli (PAMA-ko-GMA)'ların TGA eğrileri	43
Şekil 3.15. PAMA - ko - GMA'nde Tg - % PAMA ilişkisi	44
Şekil 3.16. Poli (PAMA), Poli (AN) ve Poli (PAMA-ko-AN)'lerin TGA eğrileri.....	45
Şekil 3.17. PAMA - ko - AN'de Tg - % PAMA ilişkisi	46
Şekil 3.18. Poli (PAMA), Poli (N-Vp) ve Poli (PAMA-ko-N-Vp)'lerin TGA eğrileri....	46
Şekil 3.19. PAMA - ko - N-Vp'de Tg - % PAMA ilişkisi.....	47
Şekil 3.20. PAMA (% 51.50)-GMA (% 48.50) kopolimerinin GPC kromatogramı (Çözücü : THF)	48
Şekil 3.21. PAMA (% 59.18) - AN (% 40.82) kopolimerinin GPC kromatogramı (Çözücü : THF)	48
Şekil 3.22. PAMA (% 59.83)-N-Vp (% 40.17) kopolimerinin GPC kromatogramı	48
Şekil 3.23. Başlangıç PAMA (M ₁) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki PAMA (m ₁) monomer bileşimi.....	51
Şekil 3.24. K - T parametrelerinden hesaplanan η - ϵ grafiği	52
Şekil 3.25. F - R parametrelerinden G - F grafiği	53
Şekil 3.26. Başlangıç PAMA (M ₂) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki PAMA (m ₂) monomer bileşimi.....	54
Şekil 3.27. K - T parametrelerinden hesaplanan η - ϵ grafiği	55
Şekil 3.28. F - R parametrelerinden G - F grafiği	56
Şekil 3.29. Başlangıç PAMA (M ₂) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki PAMA (m ₂) monomer bileşimi.....	57
Şekil 3.30. K - T parametrelerinden hesaplanan η - ϵ grafiği	58
Şekil 3.31. F - R parametrelerinden G - F grafiği	59
Şekil 3.32. Aktivasyon Enerjisi İçin Log RH - 1/T grafiği.....	60

IX

KISALTMALAR VE SEMBOLLER

AIBN	: Azobisisobütironitril
AN	: Akrilonitril
C	: Konsantrasyon
CDCl ₃	: Döteryumlu Kloroform
CH ₂ Cl ₂	: Diklormetan
d	: Yoğunluk
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
PAMA	: Fenasilmetakrilat
IR	: İnfrared Spektroskopisi
MA	: Molekül Ağırlığı
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
M _w	: Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
M _n	: Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
N-Vp	: N - Vinilpirrolidon
PPAMA	: Poli Fenasilmetakrilat
[R _L] _D	: Molar Kırma İndisi
t	: Polimer Çözeltilisinin Akış Süresi (Zaman, sn)
T.E.B.A.K.	: Trietilbenzil Amonyum Klorür
T _g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
TG	: Termogravimetrik Analiz
t ₀	: Saf Çözücünün Akış Süresi (Zaman, sn)
V	: Hacim
δ	: Çözünürlük Parametresi
η _{inh}	: Inherent Viskozite

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 dış fırçasına, gömlekten 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 bileşiği keşfetti ve üretime geçildi. Fakat polimer kavramı henüz ortaya atılmamıştı. Örneğin 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 denen 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 sınırdaki 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 (Akovalı, 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.

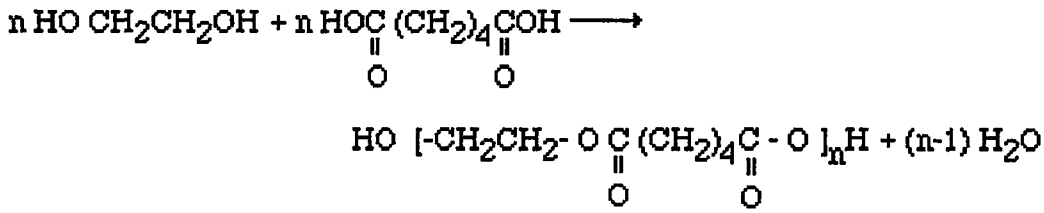
1.2. Çözelti Polimerizasyonu

Ortamda bir çözücü, monomer ve başlatıcının bulunduğu polimerleşme şeklidir. Çözelti polimerizasyonunda çözücü öyle seçilmeli ki hem monomer hem de oluşmuş polimer iyice çözünebilsin. Polimerizasyon işlemi kondensasyon veya katılma şeklinde yürütülebilir. Çözelti polimerleşmesinde çözücünün hareketi nedeniyle ısı transferi kolaydır ve polimerleşme ısı ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılarak sıcaklık yükselmesi önlenmiş olur. Fakat kullanılan çözücü, polimerik radikal ile transfere giriyorsa, ortalama molekül ağırlığı küçüleceğinden bu yönden bir sakınca ortaya çıkar. O halde çözücüyü seçerken transfer sabitinin küçük olmasına özellikle dikkat edilmesi gerekir.

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

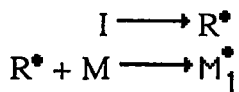
Serbest radikal, ortaklanmamış elektron içeren atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetten dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir (Fessenden and Fessenden, 1992).

Radikal zincir polimerleşmesinde monomer katan aktif merkezler, serbest radikal karakterindedir. Radikalik başlatıcılarla oluşturulan bu aktif merkezler, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak polimer zincirlerine dönüşürler. Polimerleşme üç ayrı aşamadan meydana gelir.

- 1) Başlama basamağı
- 2) Büyüme basamağı
- 3) Sonlanma basamağı

1.3.3.1. Başlama basamağı

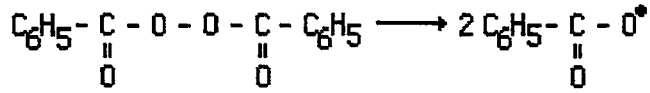
Bu tepkimede bir tek monomer taşıyan M_1^* radikalleri meydana gelir. Böyle bir radikal oluşturma yolları vardır. Termal, fotokimyasal yolla radikal üretilebildiği gibi, monomer ile birleşebilecek özellikte radikaller veren "Başlatıcı" maddelerin monomere katılması ile de olur. [I] bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere, başlama tepkimesi;



şeklinde iki basamaklı bir tepkimedir.

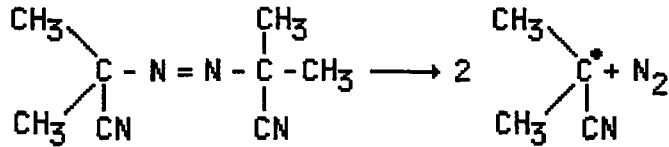
En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar şunlardır.

a) Peroksitlerden benzoilperoksit oldukça fazla kullanılmaktadır. Bu madde kendiliğinden serbest radikale parçalanır. Yaklaşık 50 ile 140°C arasında, bu parçalanma olayı belli bir hızla cereyan eder. Benzoilperoksit 60°C'de, benzen içinde, iki radikale ayrılır.



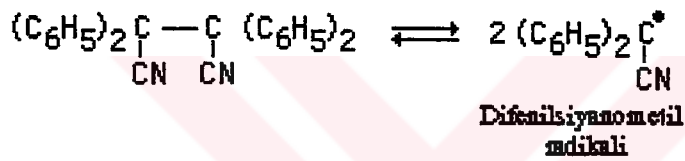
Oluşan benzoil-oksi radikali ya fenil radikali ile CO₂'ye parçalanır ya da çözücü ile yahut ortamdaki benzoil peroksit molekülleri ile tepkimeye girebilir.

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

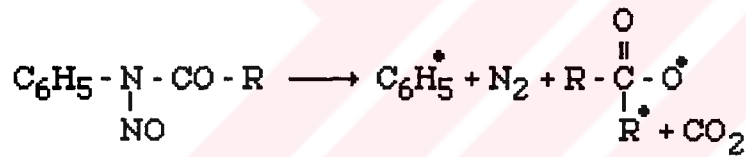


reaksiyonuna göre oluşan radikal, monomer ile tepkimeye girer.

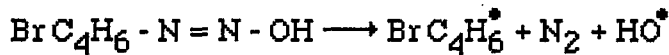
c) Tetrafenilsüksinonitril



d) N-Nitrosoakrilanilit



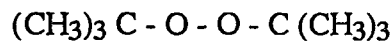
e) p-Brombenzen diazohidroksit



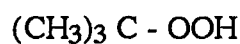
f) Trifenilmetil azobenzen



g) Di-t-bütil peroksit

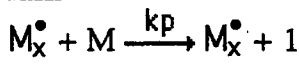
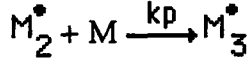
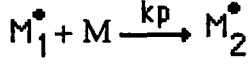


h) t-bütil hidroperoksit

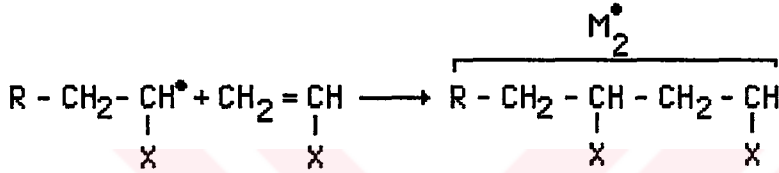


1.3.3.2. Büyüme basamağı

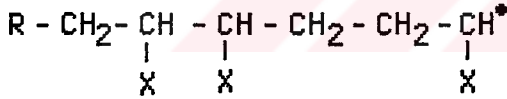
Polimerleşmede büyüme basamağı, başlama basamağında oluşan ilk polimerik $M_1^\bullet$ radikalının monomer katarak zincirin uzatması biçiminde gelişir.



Vinil halojenür türündeki bir monomer için ilk tepkime şöyle yazılabilir:

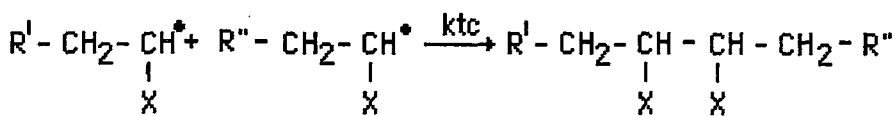


Bunu izleyen tepkimeler de aynı şekilde gösterilebilir. Tepkimenin yukarıda yazıldığı şekilde sürdürülmesine "baş- kuyruğa bağlanma" denir. Büyüme basamağında bu tür bağlanma yanında "baş- başa, kuyruk-kuyruğa" bağlanma da olabilir. Aşağıdaki şekilde gösterilen "kuyruk-kuyruğa" bağlanma şekli daha az gözlenir.

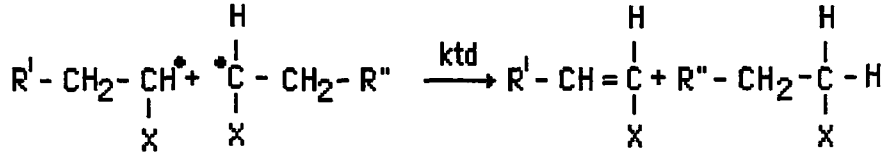


1.3.3.3. Sonlanma basamağı

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.

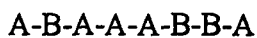
- 1) Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle olan sonlanma
- 2) Zincir transfer reaksiyonu ile olan sonlanmalar. Bunlar,
 - Monomere Transfer
 - Polimer zincirine transfer
 - Başlatıcıya transfer
 - Çözücüye transfer şeklinde olabilir.
- 3) Safsızlıklarla sonlanma

1.4. Kopolimerizasyon

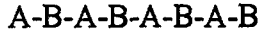
Polimerizasyon ortamında birden fazla monomer bulunduğu zaman homopolimer yanında kopolimer de meydana gelir.

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:

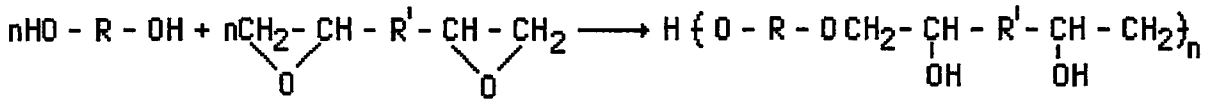


2) A ve B monomerlerin, polimer zinciri boyunca ardarda sıralanarak oluşturduğu polimerler:



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.

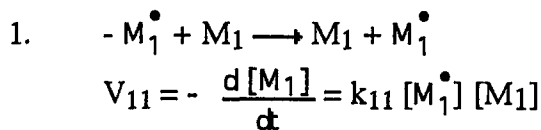


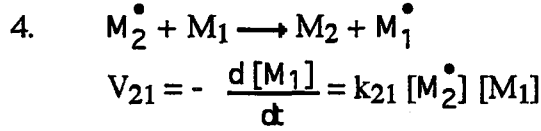
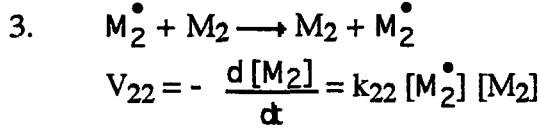
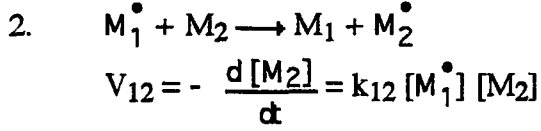
4) A monomerlerinden oluşan makromolekül zincirine, B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılmasıyla elde edilen dallı kopolimerler.



1.5. Kopolimerlerde Reaktiflik 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 - $M^\bullet$ 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 dönüştümlü (% 5' den az) kopolimerler hazırlanarak reaktivite oranları tayin edilir (Encyclopedia of polym. Technology, 1971).

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 dönüştümlerde 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 geliştüzel 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, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile yapıbilir 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 $\epsilon = 0$ için de η değeri bulunur. Bu değerler;

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

$$h = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) e - \frac{r_2}{\alpha}$$

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

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

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

1.5.2. Fineman - 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 moleküllerinin ağırlığı 104 g/mol'dür. Fakat stiren polimerleştğinde polistiren (PS) içindeki PS' moleküllerinin 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 ($\overline{M}_n$), son grup analizleri ve seyreltik çözelti özelliklerinden faydalanılarak bulunur. N_x = Ağırlığı M_x olan moleküllerin sayısı, M_x = her bir molekülün molekül ağırlığı olmak üzere sayıca ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki şekilde ifade edilir:

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

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

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

şeklinde ifade edilir.

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

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

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

ıkar ve bylece 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 evre şartlarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden ibarettir. Bunlardan biri incelenen örneğe, diğeri referans maddeye aittir. rnek ve referans kalorimetrelerin ısıtıcıları elektrik güç ilavesi ile yaklaşık aynı programlanmış sıcaklıkda sabit tutulur. İki kalorimetreye bağlanmış gler arasındaki fark, rnekdeki 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 foksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna dinamik termogravimetri; sabit bir sıcaklıkda zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

1.7.1.3. 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.

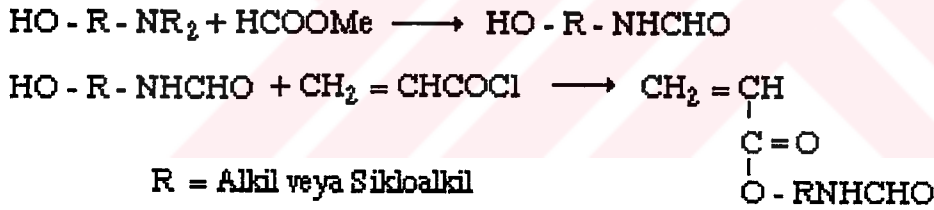
1.8. Metakrilat Polimerleri Üzerinde Yapılan Çalışmalar

Alkil akrilatların homo ve kopolimerleri endüstri ve tıpta geniş uygulama alanlarına sahiptir. Akrilat yanına eklenen monomerlerin özelliğine göre farklı kullanım alanlarına sahip polimerler elde edilmektedir. Bunlardan bazıları doku ve idrarda çözünme özellikleri nedeniyle biyolojik aktif madde olarak kullanılmaktadır (Kalal, Karav ve ark., 1986).

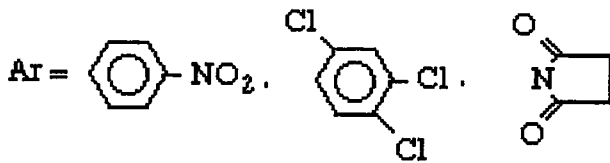
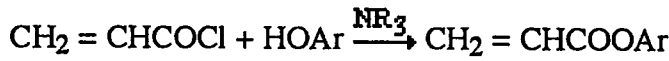
Metakrilat grubu monomerlerin en önemli özelliği optik berraklığıdır. Işık geçirgenliği yüksek, mekanik ve termal dayanıklılıklarından dolayı oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptirler.

Glisidilmetakrilat, molekülünde epoksit grubu olan bileşiktir. Epoksi grubu yüksek reaksiyon kabiliyetli olduğundan dolayı, kolayca birleşme reaksiyonları verirler (Yuan-Cai ve ark., 1987). Sanayide epoksitten elde edilen epoksit reçineleri ısıya, kimyasal maddelere, çözücülere ve suya dayanıklı sert malzemelerdir. Kuvvetli yapıştırıcı özellik gösterip demiri ağaca yapıştırmada kullanılır. Isıtılınca azot gazı açığa çıkaran azo bileşikleriyle karıştırılarak köpük yapımında kullanılır (Kurbanova, 1995). Glisidilmetakrilat, akrilat ve metakrilat monomerleri yanında eklendiğinde farklı bir kullanım alanlarına sahip polimerler elde edilmektedir.

Formamido alkil akrilatlar uygun aminoalkollerin akriloilklorür ile olan reaksiyonundan elde edilir.



Aktif akrilatlar fenol veya N - hidroksi bileşikleri ile akriloil klorürden elde edilir.



Yapılan çalışmalar ile ilgili bazı örnekler aşağıda verilmiştir.

4-asetil fenil akrilatın glisidilmetakrilat ile kopolimerleri 70°C'de benzoilperoksit başlatıcı olarak kullanılarak 2-Bütanon'da yapılmış, yapı analizi için ¹H-NMR tekniği kullanılmıştır. Kelen-Tüdös ve Fireman-Ross metoduyla reaktivite oranları sırasıyla $r_1 = 0.30 \pm 0.16$, $r_2 = 0.66 \pm 0.27$; $r_1 = 0.39 \pm 0.06$, $r_2 = 0.83 \pm 0.51$ olarak bulunmuştur. Termal analiz ile kopolimerlerin aktivasyon enerjisi 336 - 380°C arasında 137.7 kJ/mol, 404 - 468°C arasında 42.3 kJ/mol olarak bulunmuştur (Narasimhaswamy ve ark., 1990).

2,4,6-tribromfenil akrilat, glisidilmetakrilat kopolimerlerinin reaktivite oranları ve fiziksel parametreleri incelendi. Yapılan çalışmalar sonucu Kelen - Tüdös metoduyla reaktivite oranları $r_1 = 1.08 \pm 0.53$, $r_2 = 0.52 \pm 0.26$, sayıca ortalama molekül ağırlığı 37262 (% 50 - % 50 oranları için), aktivasyon enerjileri 180.58 ve 64.94 kJ/mol olarak hesaplandı (Narasimhaswamy ve ark., 1991).

Glisidilmetakrilatın, stiren ve metilmetakrilatla farklı oranlarda blendlerinin camısı geçiş sıcaklıkları, molekül ağırlıkları ve çözünürlük parametreleri araştırılmıştır (Gan ve Paul, 1994).

Glisidilmetakrilat ve n-vinilpirolidon kopolimerlerinin özellikleri incelenmiştir. Yedi farklı oranda kopolimer hazırlanmış, element analizlerinden kopolimerdeki monomer bileşimi hesaplanmıştır. Kelen - Tüdös metoduyla $r_1 = 4.4$ ve $r_2 = 0.014$ olarak bulunmuştur (Shaowen ve ark., 1992).

Glisidilmetakrilat ve stirenin farklı yüzde oranlarında kopolimerleri hazırlanmış, kopolimerlerin yapısı $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ tekniği kullanılarak belirlenmiş, Kelen - Tüdös metoduyla reaktivite oranları sırasıyla $r_1 = 0.54 \pm 0.004$ ve $r_2 = 0.44 \pm 0.007$, heterojenlik indisleri G.P.C.'den 1.31 ve 1.55 olarak bulunmuştur (Soundarajan, Reddy, 1990).

Metilmetakrilat ile p - bifenilakrilat'ın kopolimeri, başlatıcı olarak benzoilperoksit kullanılarak 60°C'de metil etil keton içinde yapılmıştır. Elde edilen kopolimerlerin yapısı ve bileşimi IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ ile tayin edilmiş; molekül ağırlıkları ise GPC ile ölçülmüştür. Ayrıca polimerlerin termogravimetrik analizleri yapılmış, kopolimerin molekül ağırlığı $M_w = 250 \times 10^4$, heterojenlik indisi de 1.80 olarak bulunmuştur (Madheswari ve ark., 1991).

2 - hidroksi propil metakrilat (HPMA)'ın homopolimeri ve akrilik asitle kopolimeri yapılmıştır. Kopolimerlerin reaktivite oranları $R_{AA} = 0.27 \pm 0.05$ ve $R_{HPMA} = 2.2 \pm 0.2$ bulunmuştur. HPMA monomeri NaOH ile kolaylıkla hidroliz olurken homopolimer ve kopolimerlerin çok zor hidroliz olduğu gözlenmiştir. Suyun içinde monomerin alkolle hidrolizinde aktivasyon enerjisi (EA) ve A frekans faktörü için sırasıyla 10.3 kkal/mol ve $1.5 \times 10^8 \text{ l.mol}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ bulunurken kopolimer için bu değerler sırasıyla 24 kkal/mol ve $4 \times 10^{12} \text{ l.mol}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ bulunmuştur (Daly and Lenz, 1991).

Alkil metakrilatlarla 2 - hidroksi metilmetakrilat'ın kopolimerleri 70°C'de benzoilperoksit başlatıcısıyla yapılmış ve elde edilen kopolimerlerin yapıları IR ile aydınlatılmış, yoğunlukları piknometreyle ölçülmüştür. Ayrıca farklı çözücülerdeki çözünme davranışlarından faydalanılarak polimerlerin çözünürlük parametreleri tayin edilmiştir (Choudhary and Warma, 1983).

Etilmetakrilat'ın N,N'-dimetilanolin ile benzoilperoksit başlatıcısı yanında polimerleri hazırlanmış, dilatometrik metod ile aktivasyon enerjilerinin 32.3 - 55.3 kJ/mol arasında değiştiği bulunmuştur (Şenel ve ark., 1995).

Stiren - 4 - vinilpiridin'in değişik oranlarda kopolimerleri hazırlanmış, elde edilen kopolimerlerin yapısı elementel analiz, ^1H -NMR ve IR spektroskopisi yöntemiyle karakterize edildi. Vizkozimetrik ölçümlerle 1,4 - dioksan ve kloroformda hidrodinamik davranışları incelendi (Yılmaz, 1995).

p - kümilfenilmetakrilat'ın metilmetakrilat ile kopolimerleri hazırlanmış ve kopolimerleri hazırlanmış ve kopolimerlerin Tg'lerinin değişimi araştırılmıştır (Bindushree ve ark., 1998).

Poliakrilonitrilin termal degradasyonu infrared ve NMR spektroskopik teknikleri ile çalışılmıştır. ^{13}C -NMR çalışmaları başlangıçta degradasyonun siklikleşme (halkalaşma) ile ilerlediğini göstermiştir (Fochler ve ark., 1985).

İzotopik poliakrilonitrillerin termal degradasyonu Furier-Transform infrared çalışmaları ile çalışılmıştır. Çalışmada Poli(d_3 -akrilonitril), Poli($1\text{-}^{13}\text{C}$ -akrilonitril), Poli(^{15}N -akrilonitril ve $^{18}\text{O}_2$, poliakrilonitril ürünlerinin termal degradasyonunda IR spektrumlarının çekiminde kullanılmıştır. İzotopik veriler ve elementel analiz sonuçları degradasyon çalışmalarının serbest oksijen ortamında da yapılabileceğini göstermiştir (Rafalko, 1984).

Poli[(2-fenil-1,3-dioksalan-4-il) metilmetakrilat]'ın termal degradasyonu FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR ve gaz-kütle spektroskopik teknikleri ile çalışılmıştır. Polimerin degradasyonundan 270°C 'de monomere dönüştüğü görülmüştür. Zincir bozulmasının 270°C 'den yukarılarda olduğu sonucuna varılmıştır. Toplam degradasyonun 500°C 'de son bulduğu ve degradasyon ürünlerinin monomer, benzaldehit, akrolein, aseton, 2-fenil-4-hidroksimetil-1,3-dioksalan, 4-metilen-2-fenil-1,3-dioksalan, propen ve karbondioksit olduğu bulunmuştur. Degradasyon için bir mekanizma önerilmiştir (Coşkun ve ark., 1997).

Hidrojen bağlı polimer karışımlarındaki camsı geçiş sıcaklıklarının değişimleri DSC ile araştırıldı. Deneysel veriler ve istatistiki teorik verilerin uyduğu gözlemlendi (Prinos ve ark., 1995).

Stiren, 4-hidroksistiren ve 4-vinilpiridin ihtiva eden polimerler ve kopolimerlerin blendlerinin camsı geçiş sıcaklıkları DSC ile ve bozunma sıcaklıkları TGA ile araştırıldı (Vivas ve ark., 1987).

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 VARIAN 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 (Fırat Üniversitesi) LECO - 932 Microelemental Analiz Cihazı
- Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları için SHIMADZU marka DSC 50 (Fırat Üniversitesi, Elazığ).
- Polimerlerin TGA eğrileri için SHIMADZU marka DSC 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, piknometre. ubbelohde viskozimetresi.

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Saflaştırılması

Reaktifler : Fenasilbromür, sodyum metakrilat (Aldrich) olduğu gibi kullanıldı.

Glisidilmetakrilat (Merck) : Vakumlu destilasyon işlemine tabi tutularak saflaştırıldı (75°C, 5 mm Hg'de).

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

N-Vinil - 2 -Pirrolidon (Merck) : Vakumlu destilasyon ile saflaştırıldı (73°C, 5 mm Hg'de).

Katalizörler : TEAC (Trietilbenzilamonyum klorür), Trietilamin ile benzilchlorür'ün aseton ortamındaki oda şartlarındaki reaksiyonundan elde edildi. KI herhangi bir saflaştırılma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Kurutucu : Magnezyum Sülfat (MgSO_4), kalsiyum klorür (CaCl_2), fosforpentaoksit (P_2O_5), metalik sodyum.

Durdurucu : Hidrokinon

Başlatıcı : AIBN (Merck); kloroformda çözülüp, metil alkolde çöktürülerek saflaştırıldı ve taze olarak kullanıldı.

Monomerler : Fenasilmetakrilat sentezlendi; glisidilmetakrilat, N-vinil-2-pirolidon ve akrilonitril monomerleri % 5'lik NaOH çözeltisi ile yıkandı. Hidrokinonu uzaklaştırılan monomerler üzerine susuz MgSO₄ dökülerek kurutuldu. Destilasyon işlemleriyle saflaştırılıp kullanıldı.

Çözücüler : 1,4-Dioksan (Merck) polimerizasyon işleminde ve polimerlerin çözünmesinde kullanıldı. Kloroform (Merck) polimerleri çözmek için kullanıldı. Polimerlerin çöktürmek için etil alkol ve n-hekzan kullanıldı. Polimerlerin çözünürlük parametrelerinde kloroform çözücü, n-hekzan-etil alkol çöktürücü çiftleri kullanılarak (merck) kullanıldı. Fenasilmetakrilat'ın sentezinde asetonitril çözücü ortamı olarak kullanıldı. Döterolanmış kloroform NMR spektrmlarını çekmede kullanıldı. Ekstraksiyon için eter ve kloroform kullanıldı.

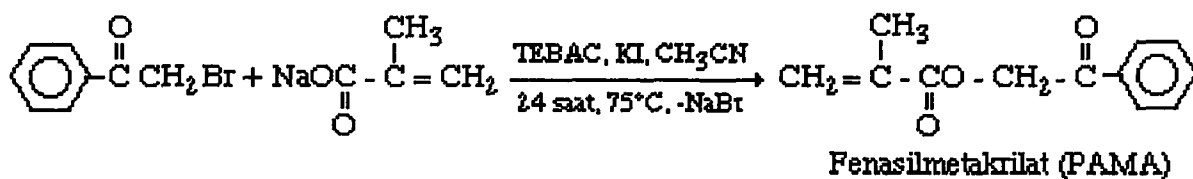
Argon Gazı : Polimerizasyon işleminde ortamdaki havayı uzaklaştırmak için kullanıldı.

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

2.3. Monomer Sentezi

1000 ml'lik üç ağızlı reaksiyon balonuna 159.2 gr (0.8 mol) fenasilbromür, 95.04 gr (0.88 mol) sodyum metakrilat, 4 gr KI, 5 gr TEAC, az miktarda hidrokinon konu. Üzerlerine 500 ml kuru olarak hazırlanmış asetonitril çözücü olarak ilave edildi. Reaksiyon ortamı mekanik karıştırıcı ile geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon 75°C'de 24 saat süreyle devam ettirildi. Reaksiyon karışımı eterde % 5'lik NaOH ile nötürleştirilerek ekstrakte edildi, su ile nötral oluncaya kadar yıkandı. MgSO₄ ile kurutuldu. Süzölen organik fazın eteri evaporatörde uzaklaştırıldı. Ürün vakumlu destilasyonda 140°C'de 2 mm Hg'de damıtılarak saflaştırıldı. Verim : % 82, $d_4^{20} = 1.1293$ gr/cm³, $n_D^{20} = 1.5060$

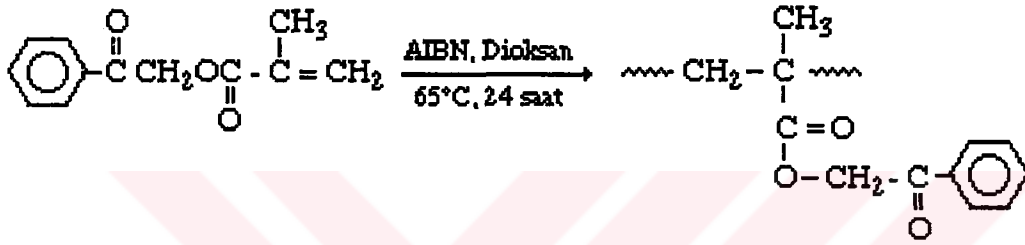
Reaksiyon formülü :



2.4. Homopolimerin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi

2.4.1. Homopolimer sentezi

Bir polimerizasyon tüpüne 5 gr (0.0245 mol) PAMA monomeri 20 gr (2.022 mol) 1,4-dioksan ve % 1.5 (monomere göre mol olarak) oranında 0.06 gr AIBN başlatıcısı ilave edildi. Karışımdan argon gazı geçirildi. Tüpün ağzı kapatıldı. Polimerizasyon 65°C'deki yağ banyosunda 24 saatte % 90 dönüşümle gerçekleştirildi. Polimer CHCl_3 'de çözülüp etilalkolde çöktürüldü. İşlem 3 kez tekrarlandı. Polimer vakumlu etüvde 45°C'de sabit tartıma gelinceye kadar 18 saat süreyle kurutuldu.



2.4.2. PAMA polimerizasyon reaksiyonu aktifleşme enerjisinin tayini

Reaksiyon hızı ve aktivasyon enerjisi tayini için 1.53 M konsantrasyonundaki PAMA monomerine molce % 1'i oranında (0.1708 gr) AIBN başlatıcısı ilave edildi. Bu çözeltiden her polimerizasyon tüpüne 2 şer ml konuldu (0.625 gr PAMA içeriyor). Tüplerden argon gazı geçirdikten sonra değişik zamanlarda (15, 30, 45, 60, 75, 90 dk) ve değişik sıcaklıklarda (56, 62, 70 ve 80°C) polimerleştirildi. Polimerler etil alkolde çöktürüldü ve sabit tartıma gelinceye kadar vakumda kurutuldu. Herbir sıcaklık için % verim - zaman grafiği çizildi.

Bu grafikten dört ayrı sıcaklıkta 30 dk'daki % dönüşüm değerleri okundu. Bu değerlerden faydalanarak hesaplanan veriler Sonuçlar Bölümünde Tablo 3.16.'da verilmiştir. Log RH ve $1/T$ değerleri grafiğe alındı (Sonuçlar Bölümünde Şekil 3.32.). Grafikten eğim değeri hesaplandı. Buradan eğim = $-E_a/2.303 R$ 'den aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplandı. Grafiklere ait hesaplamalar sonuçlar bölümünde verilmiştir ($E_a = 68.09$ kJ/mol olarak hesaplandı).

2.4.3. Titrasyon yöntemiyle polimerlerin çözünürlük parametrelerinin tayini

Elde edilen polimerlerin çözünürlük parametreleri tayin edilirken titrasyon yöntemi kullanıldı.

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 çözücüsünün çözünürlük parametresinden 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 (Allen ve Wilson, 1960; Beret ve Prasnitz, 1975). Bu yöntem uygulanırken kullanılan denklemler aşağıda verilmiştir:

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

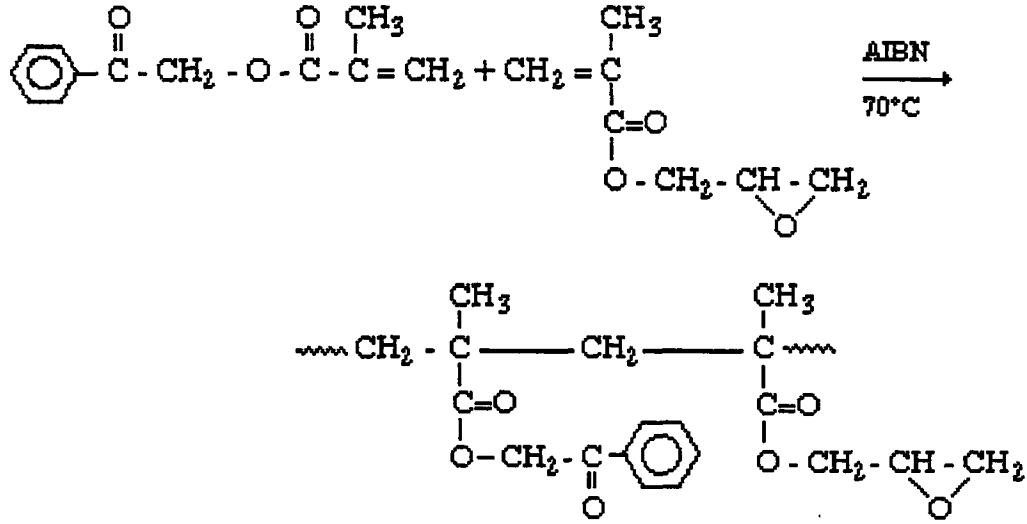
- $\delta_{\text{Karışım}}$: Karışımın çözünürlük parametresi
 δ_1 : Çözücünün çözünürlük parametresi
 δ_2 : Çöktürücünün çözünürlük parametresi
 V_1, V_2 : Çözücü ve çöktürücünün molar hacimleri
 X_1, X_2 : Çözücü ve çöktürücünün mol kesirleri

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

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

2.5. Kopolimerlerin Sentezi

2.5.1. Fenasilmetakrilat - Glisidilmetakrilat kopolimerlerinin sentezi



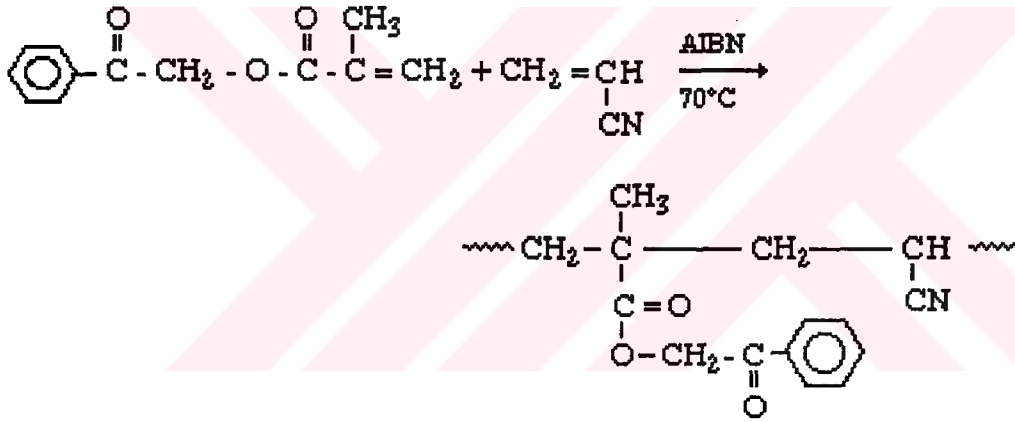
17.850 gr (0.0875 mol) PAMA monomeri toplam hacim 70 ml olacak şekilde 1,4 - dioksan'da çözüldü. Çözeltinin içerisine molce % 1'i oranında (0.1435 gr) AIBN başlatıcısı ilave edildi. Tablo 2.1.'de verilen miktarlar olacak şekilde polimerizasyon tüplerine bu çözeltilerden alındı. 12.425 gr (0.0875 mol) GMA monomeri toplam hacim 35 ml olacak şekilde 1,4 - dioksan içinde çözüldü. Çözeltinin içerisine monomerin molce % 1'i oranında (0.1435 gr) AIBN başlatıcısı ilave edildi. Bu çözeltilerden Tablo 2.1.'de verilen miktarlarda çözelti alınarak PAMA monomerinin olduğu polimerizasyon tüplerine kondu. Tüplerden argon gazı geçirildi ve ağızları kapatıldı. 70°C'ye ayarlı yağ banyosunda % 15 dönüşümün altında polimerizasyonlar gerçekleştirildi. % dönüşümler polimer verimlerinden hesaplanarak belirlendi. Polimerler iki defa etil alkolde çöktürüldü. Vakumlu etüvde sabit tartıma gelinceye kadar 18 saat süreyle kurutuldu.

Kopolimerlerin reaktiflik oranları Kelen - Tüdös ve Finemann - Ross Metodlarıyla hesaplandı. Bu amaçla hazırlanan yedi değişik kopolimerdeki başlangıç monomer bileşimleri Tablo 2.1.'de verilmiştir. Toplam monomer konsantrasyonunu 2.5×10^{-2} mol/l'te ve AIBN konsantrasyonu 6.15×10^{-3} mol/l'te sabit tutuldu.

Tablo 2.1. PAMA - GMA Kopolimerleri Başlangıç Monomer Bileşimleri

Örnek No	PAMA (gr)	PAMA Mol Sayısı (M ₁)	GMA (gr)	GMA Mol Sayısı (M ₂)	PAMA (% mol)	GMA (% mol)	AIBN (gr)	% Dönüşüm
A1	4.590	0.0225	0.3550	2.5x10 ⁻³	90	10	0.041	13.72
A2	3.825	0.01875	0.8875	6.25x10 ⁻³	75	25	0.041	13.48
A3	3.060	0.01500	1.4200	0.0100	60	40	0.041	14.37
A4	2.550	0.0125	1.7750	0.0125	50	50	0.041	14.22
A5	2.040	0.0100	2.1300	0.0150	40	60	0.041	14.48
A6	1.275	6.25x10 ⁻³	2.6625	0.01875	25	75	0.041	11.90
A7	0.510	2.5x10 ⁻³	3.1950	0.0225	10	90	0.041	12.04

2.5.2. Fenasilmetakrilat - Akrilonitril kopolimerlerinin sentezi



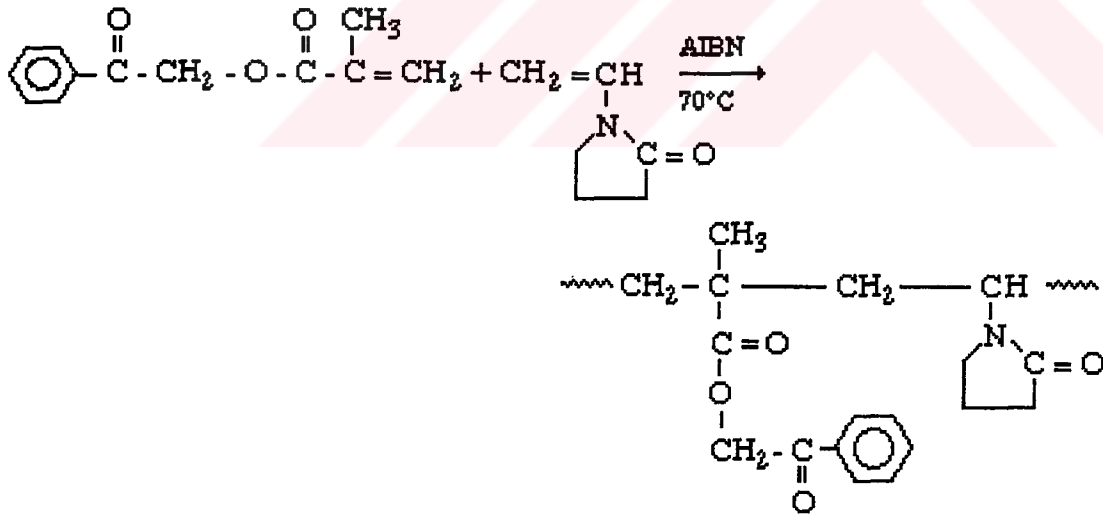
17.850 gr (0.0875 mol) PAMA monomeri toplam hacim 70 ml olacak şekilde 1,4 - dioksan'da çözüldü. Çözeltinin içerisine molce % 1'i oranında (0.1435 gr) AIBN başlatıcısı ilave edildi. Bu çözeltiden Tablo 2.2.'de verilen miktarlar olacak şekilde pipetle çözelti alınarak polimerizasyon tüplerine kondu. 4.6375 gr (0.0875 mol) taze damıtılmış AN monomeri toplam hacim 35 ml olacak şekilde 1,4 - dioksan içinde çözüldü. Çözeltinin içerisine monomerin molce % 1'i oranında (0.1435 gr) AIBN başlatıcısı ilave edildi. Bu çözeltiden Tablo 2.2.'de verilen miktarlar kullanılarak polimerizasyon tüpündeki PAMA çözeltisine ilave edildi. Polimerizasyon tüplerinden argon gazı geçirilerek ağızları kapatıldı ve 70°C'ye ayarlı yağ banyosunda % 15 dönüşümün altında olacak şekilde polimerizasyonlar gerçekleştirildi. Polimerler iki defa etil alkolde çöktürüldü. Vakumlu ettüvde sabit tartıma gelinceye kadar 18 saat süreyle kurutuldu.

Kopolimerlerin reaktiflik oranları Kelen - Tüdös ve Finemann - Ross Metodlarıyla hesaplandı. Bu amaçla hazırlanan yedi değişik kopolimerdeki başlangıç monomer bileşimleri Tablo 2.2.'de verilmiştir. Toplam monomer konsantrasyonunu 2.5×10^{-2} mol/l'te ve AIBN konsantrasyonu 6.15×10^{-3} mol/l'te sabit tutuldu.

Tablo 2.2. PAMA - AN Kopolimerleri Başlangıç Monomer Bileşimleri

Örnek No	PAMA (gr)	PAMA Mol Sayısı (M_2)	AN (gr)	AN Mol Sayısı (M_1)	PAMA (% mol)	AN (% mol)	AIBN (gr)	% Dönüşüm
B1	4.590	0.0225	0.1325	2.5×10^{-3}	90	10	0.041	8.130
B2	3.825	0.01875	0.33125	6.25×10^{-3}	75	25	0.041	8.125
B3	3.060	0.01500	0.5300	0.0100	60	40	0.041	8.680
B4	2.550	0.0125	0.6625	0.0125	50	50	0.041	9.590
B5	2.040	0.0100	0.7950	0.0150	40	60	0.041	10.550
B6	1.275	6.25×10^{-3}	0.99375	0.01875	25	75	0.041	11.040
B7	0.510	2.5×10^{-3}	1.1925	0.0225	10	90	0.041	9.090

2.5.3. Fenasilmetakrilat - N - Vinilpirolidon kopolimerlerinin sentezi



20.70 gr (0.101 mol) PAMA monomeri toplam hacim 70 ml olacak şekilde 1,4 - dioksan'da çözüldü. Çözeltinin içerisine molce % 1'i oranında (0.1664 gr) AIBN başlatıcısı ilave edildi. Bu çözeltiden Tablo 2.3.'de verilen miktarlar olacak şekilde pipetle çözelti alınarak polimerizasyon tüplerine kondu. 11.277 gr (0.101 mol) taze damıtılmış N-Vp monomeri toplam hacim 35 ml olacak şekilde 1,4 - dioksan içinde çözüldü. Çözeltinin içerisine monomerin molce % 1'i oranında (0.1664 gr) AIBN başlatıcısı ilave edildi. Hazırlanan çözeltiden Tablo 2.3.'de verilen miktarlarda monomer içerecek şekilde pipetle

alınarak PAMA monomer çözeltisinin olduğu polimerizasyon tüpüne ilave edildi. Tüplerden argon gazı geçirilerek ağızları kapatıldı ve 70°C'ye ayarlı yağ banyosunda % 15 dönüştürmenin altında olacak şekilde polimerizasyonlar gerçekleştirildi. Polimerler iki defa etil alkolde çöktürüldü. Vakumlu etüvde sabit tartıma gelinceye kadar 18 saat süreyle kurutuldu.

Kopolimerlerin reaktiflik oranları Kelen - Tüdös ve Finemann - Ross Metodlarıyla hesaplandı. Bu amaçla hazırlanan yedi değişik kopolimerdeki başlangıç monomer bileşimleri Tablo 2.3.'de verilmiştir. Toplam monomer konsantrasyonunu 2.9×10^{-2} mol/lit ve AIBN konsantrasyonu 4.76×10^{-3} mol/lit'de sabit tutuldu.

Tablo 2.3. PAMA - N - Vp Kopolimerleri Başlangıç Monomer Bileşimleri

Örnek No	PAMA (gr)	PAMA Mol Sayısı (M_2)	N - Vp (gr)	N - Vp Mol Sayısı (M_1)	PAMA (% mol)	N - Vp (% mol)	AIBN (gr)	% Dönüştürme
C1	5.3244	0.0261	0.3219	2.9×10^{-3}	90	10	0.0476	7.95
C2	4.4370	0.02175	0.80475	7.25×10^{-3}	75	25	0.0476	8.35
C3	3.5496	0.0174	1.2876	0.0116	60	40	0.0476	8.67
C4	2.9580	0.0145	1.6095	0.0145	50	50	0.0476	7.80
C5	2.3664	0.0116	1.9314	0.0174	40	60	0.0476	8.27
C6	1.4790	7.25×10^{-3}	2.41425	0.02175	25	75	0.0476	8.91

2.5.4. Kopolimerlerin Camısı Geçiş Sıcaklıklarının Belirlenmesi

Kopolimerin camısı geçiş sıcaklıkları (T_g °C) DSC ile belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki kopolimer örnekleri 200°C'ye kadar 20°C / dk'lık hız ile ısıtma işlemi yapılarak DSC eğrileri bulundu. DSC eğrilerindeki ilk kıvrımlar T_g sıcaklığı olarak alındı.

PAMA - GMA kopolimerlerinin sonuçları Sonuçlar Bölümünde Tablo 3.2.'de ve PAMA-GMA kopolimerlerinde T_g - % PAMA ilişkisi grafiği Sonuçlar Bölümünde Şekil 3.15.'de verilmiştir. PAMA - AN kopolimerlerinin sonuçları Sonuçlar Bölümünde Tablo 3.3.'de ve PAMA-AN kopolimerlerinde T_g - % PAMA ilişkisi grafiği Sonuçlar Bölümünde Şekil 3.17.'de verilmiştir. PAMA - N - Vp kopolimerlerinin sonuçları Sonuçlar Bölümünde Tablo 3.4.'de ve PAMA-N-Vp kopolimerlerinde T_g - % PAMA ilişkisi grafiği Sonuçlar Bölümünde Şekil 3.19.'da verilmiştir.

2.5.5. Kopolimerlerin termogramlarının bulunması

Kopolimerlerin sıcaklıkla ağırlıklarının değişimi TGA ile belirlendi. Belirli miktarlardaki kopolimer örnekleri oda sıcaklığından 500 ve 600°C'ye kadar 10°C/dk'lık hız ile azot atmosferinde ısıtılarak yapıldı.

PAMA - GMA kopolimerlerinin termogramları Sonuçlar Bölümünde Şekil 3.14.'de verilmiştir. Değişik zamanlardaki ağırlık azalmaları Sonuçlar Bölümünde Tablo 3.5.'de verilmiştir.

PAMA - AN kopolimerlerinin termogramları Sonuçlar Bölümünde Şekil 3.16.'da verilmiştir. Değişik zamanlardaki ağırlık azalmaları Sonuçlar Bölümünde Tablo 3.6.'da verilmiştir.

PAMA - N - Vp kopolimerlerinin termogramları Sonuçlar Bölümünde Şekil 3.18.'de verilmiştir. Değişik zamanlardaki ağırlık azalmaları Sonuçlar Bölümünde Tablo 3.7.'de verilmiştir.

2.5.6. Polimerlerin inherent viskozitelerinin hesaplanması

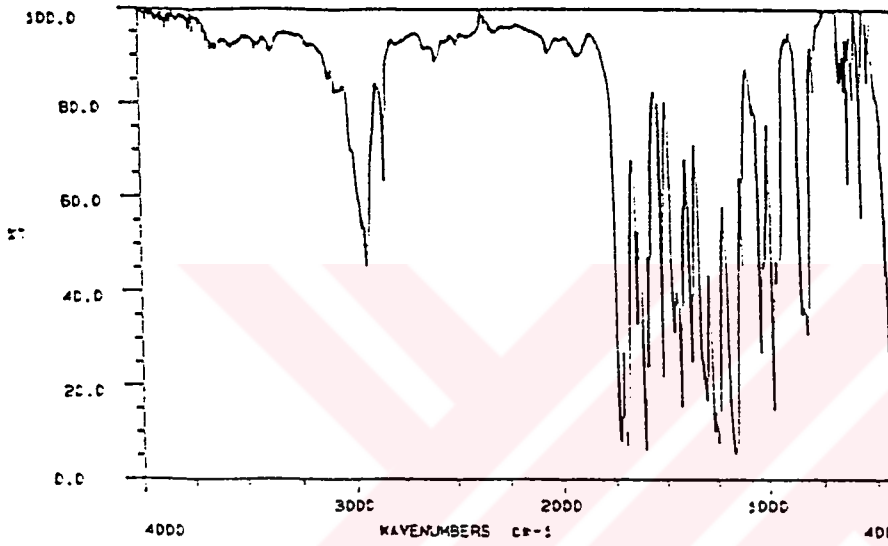
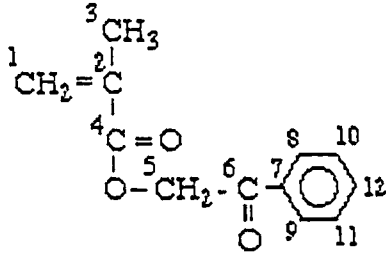
Kopolimerlerin inherent viskozitelerinin bulunmasında aşağıdaki işlemler yapıldı.

- Sıcaklığı 30°C'ye ayarlanan su banyosu içerisine Ubbelohde viskozimetresi yerleştirildi.
- Kopolimer için çözücü olarak kullanılan saf 1,4 - dioksanın vizkozimetrede akış süresi (t_0) kronometreyle tespit edildi.
- Limit viskozite sayıları tayin edilecek polimerler konsantrasyonları en fazla 1 gr/100 ml olacak şekilde çözücüde çözüldü.
- Polimer çözeltileri iskozimetreye konarak kronometreden akış süreleri (t) tespit edildi.
- t / t_0 değerleri hesaplanarak inherent viskoziteleri hesaplandı.

Kopolimerlere ait değerler Sonuçlar Bölümünde Tablo 3.2., 3.3. ve 3.4.'de verilmiştir.

3. SONUÇLAR

3.1. Fenasilmetakrilat Monomerinin Karakterizasyonu



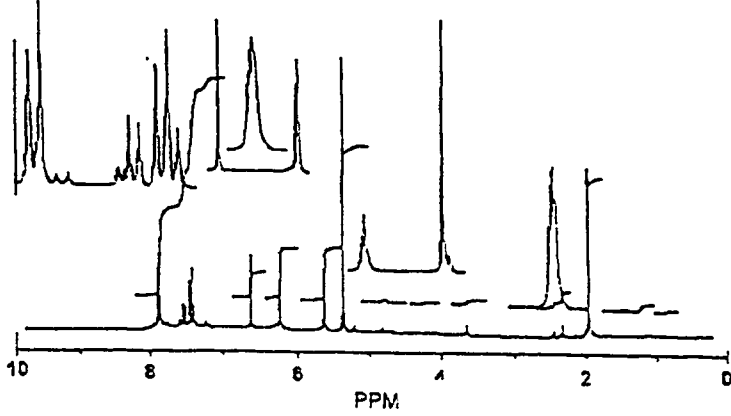
Şekil 3.1. Fenasilmetakrilat'ın IR spektrumu

Şekil 3.1.'de fenasilmetakrilat'ın IR spektrumundaki absorpsiyon piklerinin değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir.

IR Spektrumu (NaCl Pencere)

γ (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3040 - 3000	Aromatik C - H gerilme titreşimi
3000 - 2800	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1730	Ester C = O gerilme titreşimi
1690	Keton C = O gerilme titreşimi
1630	Olefinik çift bağı gerilme titreşimi
1600	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1250	C - O - C simetrik gerilme titreşimi
1100 - 900	Alifatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi
900 - 680	Aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi

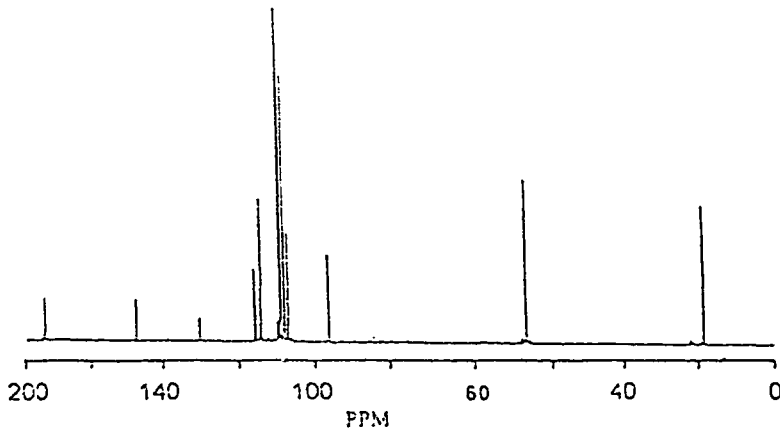
Fenasilmetakrilat'ın ^1H -NMR (Şekil 3.2.) ve ^{13}C -NMR (Şekil 3.3.) spektrumları CDCl_3 çözücüsü kullanılarak 200 MHz NMR spektrofotometresinde çekildi.



Şekil 3.2. Fenasilmetakrilat'ın ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR değerlendirilmesi (Çözücü CDCl_3)

Proton Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
3 Nolu proton	1.9
5 Nolu proton	5.4
1 Nolu proton	5.6 - 6.2
10, 11 ve 12 Nolu Aromatik meta, para, protonları	7.2 - 7.6
8, 9 Nolu Aromatik orto protonları	7.6 - 8.0



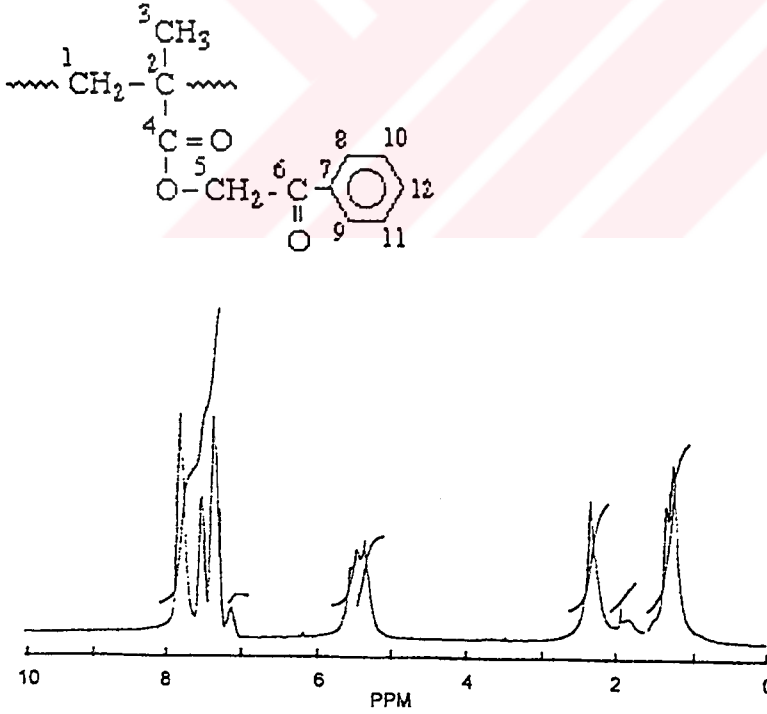
Şekil 3.3. Fenasilmetakrilat'ın ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR değeriendirilmesi (Çözücü CDCl_3)

Karbon Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
6 Nolu C	193.0
4 Nolu C	168.0
5 Nolu C	66.0
3 Nolu C	19.0
8, 9 ve 12 Nolu C'lar	126.5
10 ve 11 Nolu C'lar	136.0

3.2. Poli Fenasilmetakrilat'ın Karakterizasyonu

Poli fenasilmetakrilat'ın ^1H -NMR (Şekil 3.4.) spektrumu CDCl_3 çözücüsü kullanılarak 200 MHz NMR spektrofotometresinde çekildi.



Şekil 3.4. Poli fenasilmetakrilat'ın ^1H -NMR spektrumu

¹H-NMR değerlendirilmesi (Çözücü CDCl₃)

Proton Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
3 Nolu proton	1.0 - 1.4
5 Nolu proton	5.2 - 5.7
1 Nolu Proton	1.8 - 2.4
10, 11 ve 12 Nolu Aromatik meta, para, protonları	6.9 - 7.2
8, 9 Nolu Aromatik orto protonları	7.2 - 8.0

3.3. Homopolimerin Çözünürlük Parametresinin Titrasyon Yöntemiyle Tayini

Homopolimerin çözünürlük parametresi üst sınırını tayin etmek için 0.0013 gr PPAMA 1.9395 gr CH₂Cl₂'de çözüldü. Deney tüpündeki çözeltiye bulanıklık gözleninceye kadar damla damla etil alkol ilave edildi. Toplam 0.7447 gr etil alkolün ilave edildiği görüldü.

$$X_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 0.5849$$

$$X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0.4151$$

$$V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 64.3939 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 58.2790 \text{ cm}^3$$

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

$$\delta_{\text{Karışım Üst Sınır}} = \frac{9.7 \times 0.5849 \times 64.3939 + 0.4151 \times 12.7 \times 52.279}{0.5849 \times 64.3939 + 0.4151 \times 58.279}$$

$$\delta_{\text{Karışım Üst Sınır}} = 10.87 (\text{Cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$$

olarak hesaplandı.

Homopolimerin çözünürlük parametresi alt sınırı tayini için 0.0020 gr PPAMA 2.0848 gr CH₂Cl₂'de çözüldü. Deney tüpündeki çözeltiye bulanıklık gözleninceye kadar damla damla n-heptan ilave edildi. Toplam 0.5234 gr n-heptan ilave edildi.

$$X_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 0.8243$$

$$X_{\text{n-Heptan}} = 0.1757$$

$$V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 64.3939 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{n-Heptan}} = 146.262 \text{ cm}^3$$

$$\delta_{\text{Karşım Alt Sınır}} = \frac{\delta_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} X_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + \delta_{\text{n-Heptan}} X_{\text{n-Heptan}} V_{\text{n-Heptan}}}{V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} X_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + V_{\text{n-Heptan}} X_{\text{n-Heptan}}}$$

$$\delta_{\text{Karşım Alt Sınır}} = \frac{9.7 \times 0.8243 \times 64.3939 + 7.4 \times 0.1717 \times 146.262}{0.8243 \times 64.3939 + 0.1717 \times 146.262}$$

$$\delta_{\text{Karşım Alt Sınır}} = 8.95 \text{ (Cal / cm}^3\text{)}^{1/2}$$

olarak hesaplandı.

$$\delta_{\text{Polimer}} = \frac{\delta_{\text{Alt Sınır}} + \delta_{\text{Üst Sınır}}}{2} = \frac{8.95 + 10.87}{2} = 9.9 \text{ (Cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

3.4. Homopolimerin Yoğunluğunun Piknometreyle Tayini

Bunun için hacmi daha önce belirlenmiş olan piknometrenin içerisine toz haline getirilmiş 0.0162 gr homopolimer kondu. Piknometre saf su ile doldurulduktan sonra 20°C olan su banyosu içinde 20 dakika bekletildi. Piknometre hacminin seviyesi kontrol edildi. Dış yüzeyi kurutulan piknometre tartıldı. Aşağıdaki işlemlerden sonra homopolimerin yoğunluğu bulundu.

$$M_{\text{Homopolimer}} = 0.0162 \text{ gr}$$

$$M_{\text{Boş Piknometre}} = 3.4550 \text{ gr}$$

$$M_{\text{Dolu Piknometre}} = 3.8745 \text{ gr}$$

$$V_{\text{Piknometre}} = 0.4160 \text{ cm}^3$$

$$M_{\text{Homopolimer}} + M_{\text{Boş Piknometre}} + M_{\text{Su}} = M_{\text{Dolu Piknometre}}$$

$$0.0162 + 3.450 + M_{\text{Su}} = 3.8712$$

$$M_{\text{Su}} = 3.8745 - 3.4712$$

$$M_{\text{Su}} = 0.4033 \text{ gr}$$

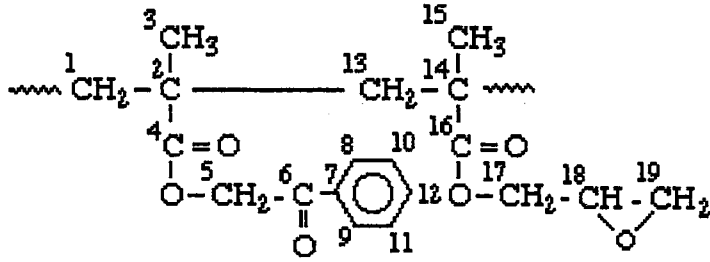
$$V_{\text{su}} = \frac{M_{\text{su}}}{d_{20}^{20}} = \frac{0.4033}{0.9982} = 0.4040 \text{ cm}^3$$

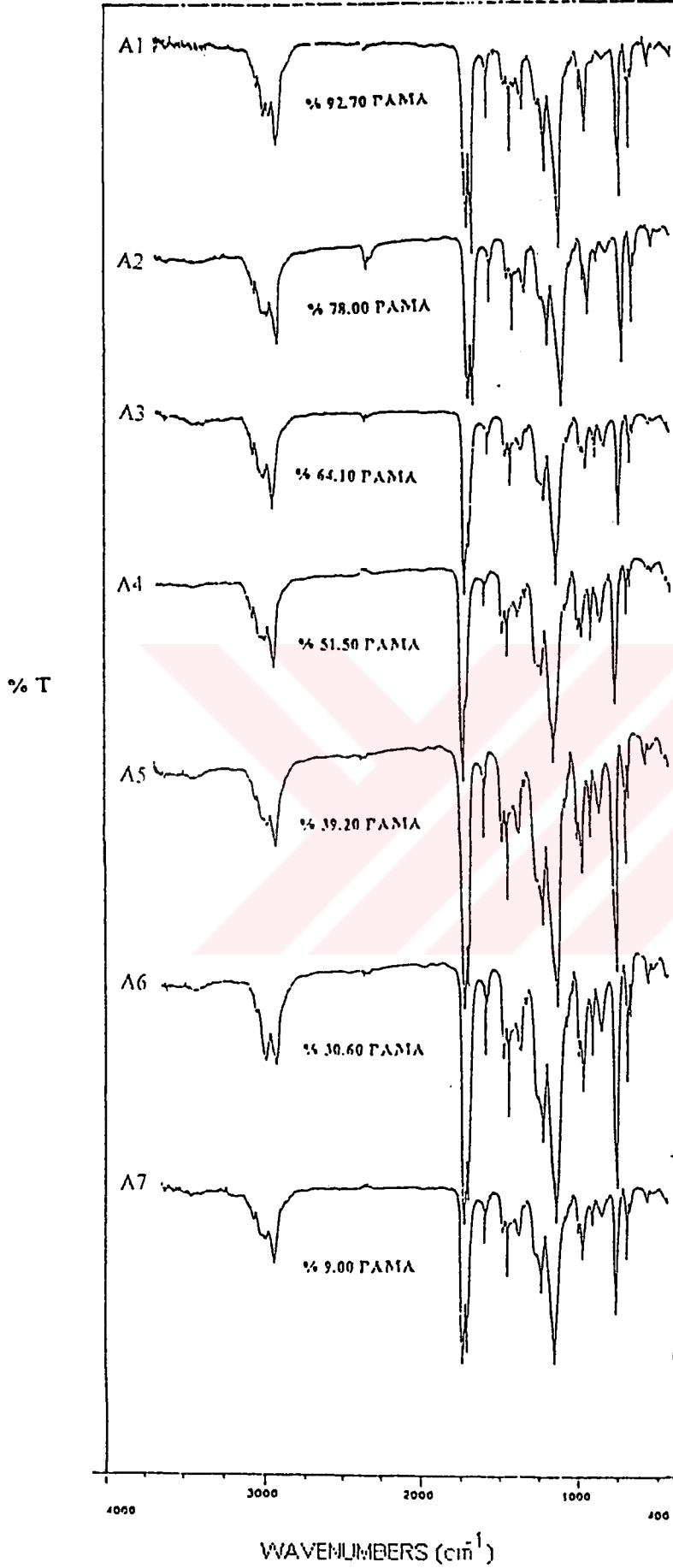
$$V_{\text{Homopolimer}} = V_{\text{Piknometre}} - V_{\text{Su}} \\ = 0.4160 - 0.4040 = 0.0120 \text{ cm}^3$$

$$d_{\text{Homopolimer}} = \frac{M_{\text{Homopolimer}}}{V_{\text{Homopolimer}}} = \frac{0.0162}{0.0120} = 1.350 \text{ gr/cm}^3$$

Homopolimerin yoğunluğunun doğruluğunu test etmek için; polimeri çözmeyen yoğunlukları ~1.2 ve 1.4 civarında olan iki çözücüde batıp batmadığı kontrol edildi. Homopolimer, yoğunluğu 1.2 olan formik asite atıldı. Polimer taneciklerinin yavaş yavaş dibe doğru çöktüğü gözlemlendi. Aynı şekilde homopolimer, yoğunluğu 1.42 olan nitrik asite atıldı. Polimer taneciklerinin çözücü içinde batmayıp üst kısımda asılı olarak kaldığı gözlemlendi.

3.5. PAMA - GMA Kopolimerinin Karakterizasyonu





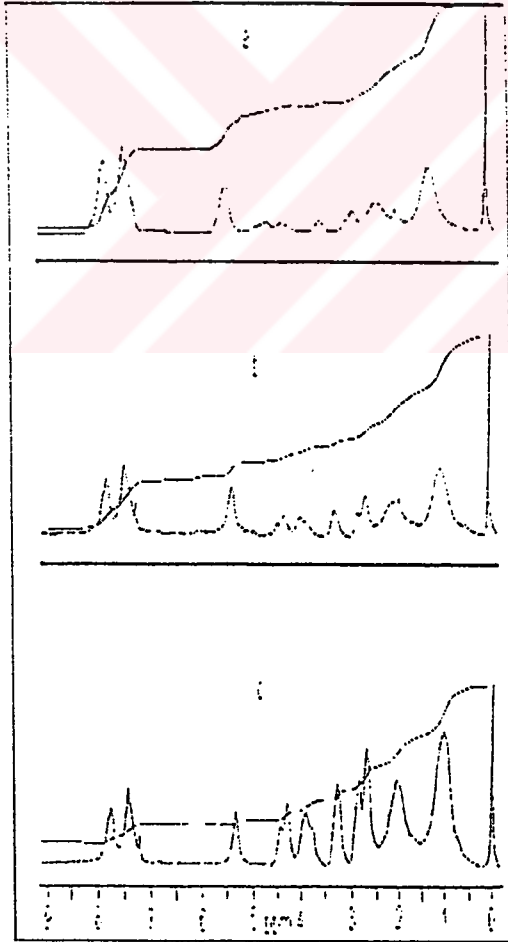
Şekil 3.5. PAMA - GMA Kopolimerlerinin IR spektrumları

Şekil 3.5.'de PAMA - GMA kopolimerlerinin IR spektrumlarındaki absorpsiyon piklerinin değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir.

IR Spektrumu (NaCl Pencere)

γ (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3050 - 3000	Aromatik C - H gerilme titreşimi
3000 - 2850	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1735	Ester C = O gerilme titreşimi
1680	Keton C = O gerilme titreşimi
1600	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1255	Epoksitlerde simetrik halka gerilmesi
1240	C - O - C gerilme titreşimi
990 - 850	Epoksitlerde C - H asimetrik gerilme titreşimi
880 - 680	Aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi

PAMA - GMA kopolimerinin ¹H-NMR (Şekil 3.6.) ve ¹³C-NMR (Şekil 3.7.) spektrumları CDCl₃ çözücüsü kullanılarak 90 MHz NMR spektrofotometresinde çekildi.

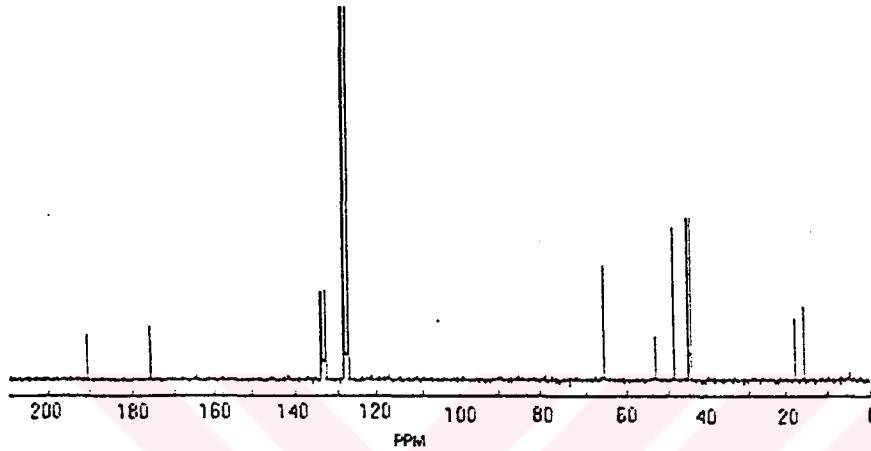


Şekil 3.6. PAMA - GMA kopolimerinin ¹H-NMR spektrumları

a) % 78.0 PAMA, b) % 51.5 PAMA, c) % 30.6 PAMA

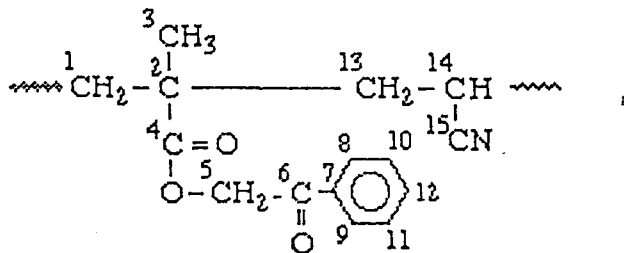
¹H-NMR değerlendirilmesi (Çözücü CDCl₃)

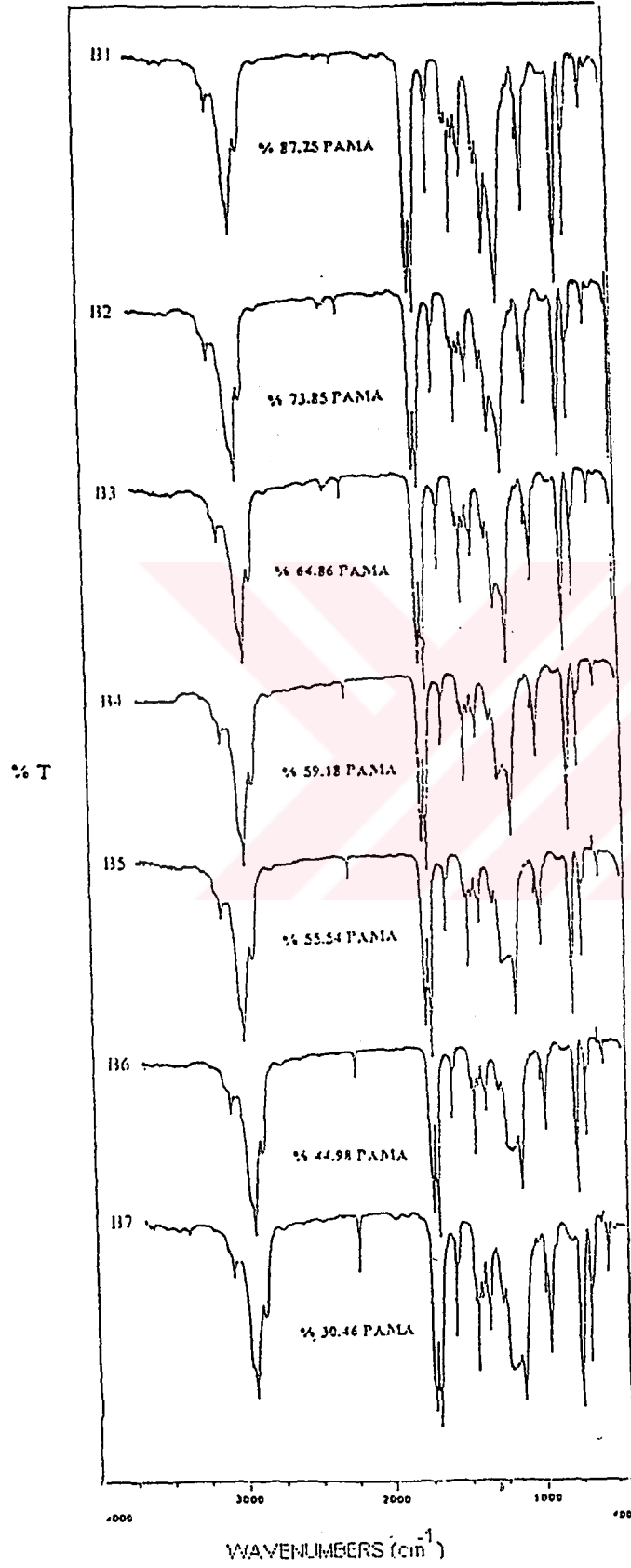
Proton Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
3 ve 14 Nolu protonlar	0.9 - 1.4
5 ve 17 Nolu protonlar	5.2 - 5.6
1 ve 13 Nolu Metilen protonları,	
18 ve 19 Nolu Epoksi protonları	1.5 - 4.6
10, 11 ve 12 Nolu Aromatik meta, para, protonları	6.9 - 7.6
8, 9 Nolu Aromatik orto protonları	7.6 - 8.0

Şekil 3.7. PAMA - GMA kopolimerinin ¹³C-NMR spektrumu (% 51.5 PAMA)¹³C-NMR değerlendirilmesi (Çözücü CDCl₃)

Karbon Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
1, 2, 13, 14, 18 ve 19 Nolu C'lar	44.6 - 53.8
3 ve 15 Nolu C'lar	17.7 - 19.4
4 Nolu C	177.8
16 Nolu C	175.0
6 Nolu C	192.3
7 Nolu C	134.8
8, 9 ve 12 Nolu C'lar	128.5 - 133.5
10 ve 11 Nolu C'lar	127.7
5 ve 17 Nolu C'lar	66.0

3.6. PAMA - AN Kopolimerinin Karakterizasyonu





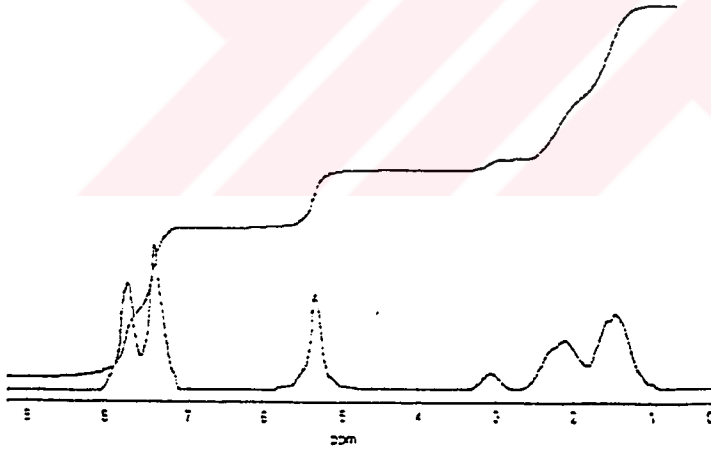
Şekil 3.8. PAMA - AN Kopolimerlerinin IR spektrumları

Şekil 3.8.'de PAMA - AN kopolimerlerinin IR spektrumlarındaki absorpsiyon piklerinin değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir.

IR Spektrumu (NaCl Pencere)

γ (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3050 - 3000	Aromatik C - H gerilme titreşimi
3000 - 2850	Alifatik C - H gerilme titreşimi
2200	C $\equiv$ N gerilme titreşimi
1735	Ester C = O gerilme titreşimi
1680	Keton C = O gerilme titreşimi
1600	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1240	C - O - C gerilme titreşimi
880 - 680	Aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi

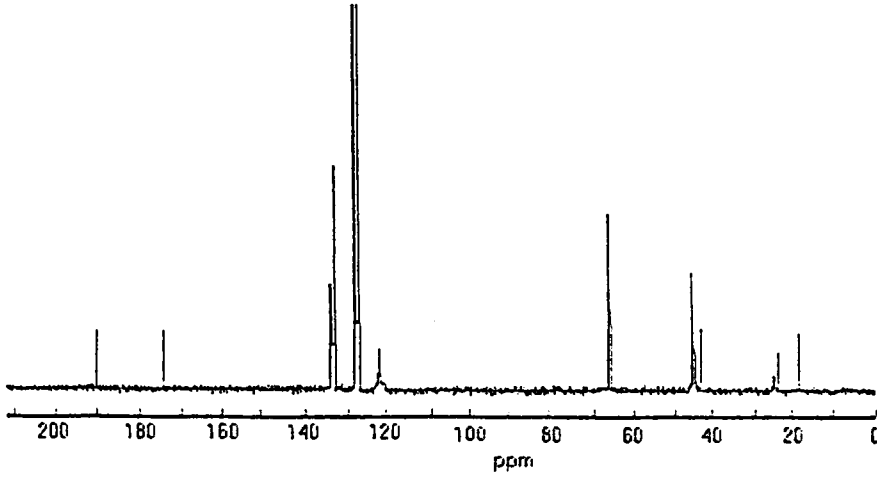
PAMA - AN kopolimerinin ¹H-NMR (Şekil 3.9.) ve ¹³C-NMR (Şekil 3.10.) spektrumları CDCl₃ çözücüsü kullanılarak 90 MHz NMR spektrofotometresinde çekildi.



Şekil 3.9. PAMA - AN kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu (% 59.2 PAMA)

¹H-NMR değerlendirilmesi (Çözücü CDCl₃)

Proton Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
5 Nolu proton	5.2 - 5.6
3 Nolu proton	1.0 - 1.7
1, 13 ve 14 Nolu proton	1.7 - 3.3
10, 11 ve 12 Nolu Aromatik meta, para, protonları	6.9 - 7.2
8, 9 Nolu Aromatik orto protonları	7.1 - 8.0

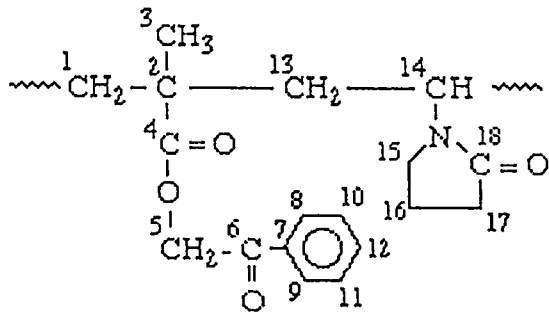


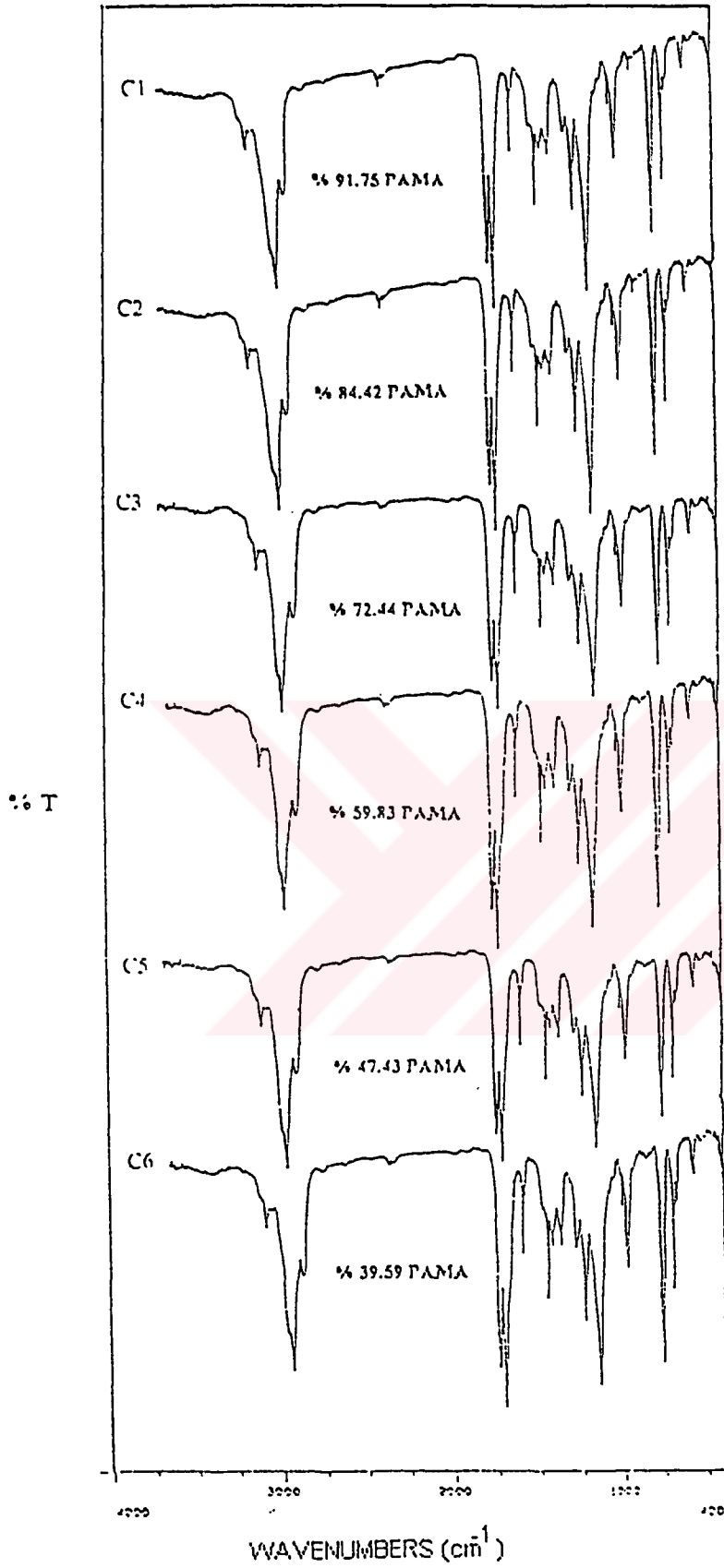
Şekil 3.10 PAMA - AN kopolimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (% 59.2 PAMA)

^{13}C -NMR değerlendirilmesi (Çözücü CDCl_3)

Karbon Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
3 Nolu C	19.0
4 Nolu C	174.3
6 Nolu C	191.2
5 Nolu C	66.6
8, 9 ve 12 Nolu C'lar	129.3 - 134.0
10 ve 11 Nolu C'lar	128.9
15 Nolu C	123.0
7 Nolu C	135.0
1, 2, 13 ve 14 Nolu C'lar	44.1 - 45.9
14 Nolu C	27.0

3.7. PAMA - N - Vp Kopolimerinin Karakterizasyonu





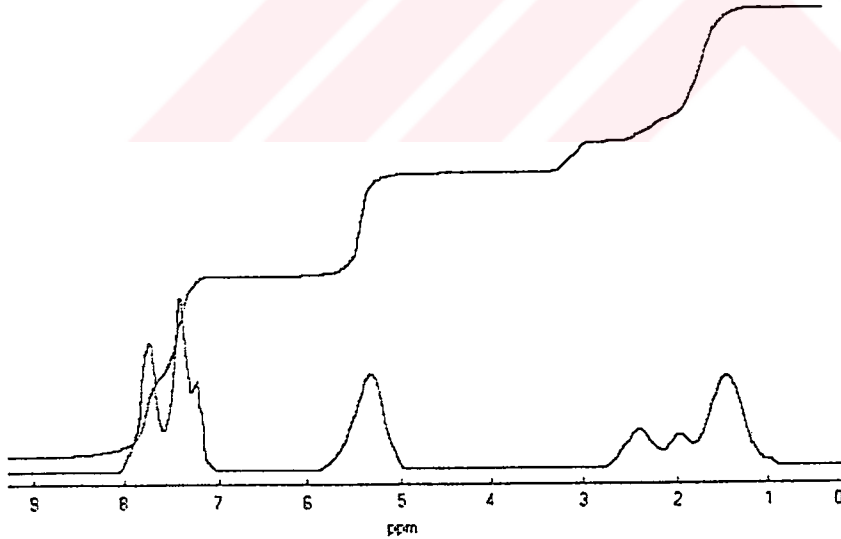
Şekil 3.11. PAMA - N - Vp Kopolimerlerinin IR spektrumları

Şekil 3.11.'de PAMA - N - Vp kopolimerlerinin IR spektrumlarındaki absorpsiyon piklerinin değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir.

IR Spektrumu (NaCl Pencere)

γ (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3050 - 3000	Aromatik C - H gerilme titreşimi
3000 - 2850	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1735	Ester C = O gerilme titreşimi
1680	Keton C = O gerilme titreşimi
1600	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1400 - 1280	Alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi
1240	C - O - C gerilme titreşimi
1200-1000	C - N gerilme titreşimi
880 - 680	Aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi

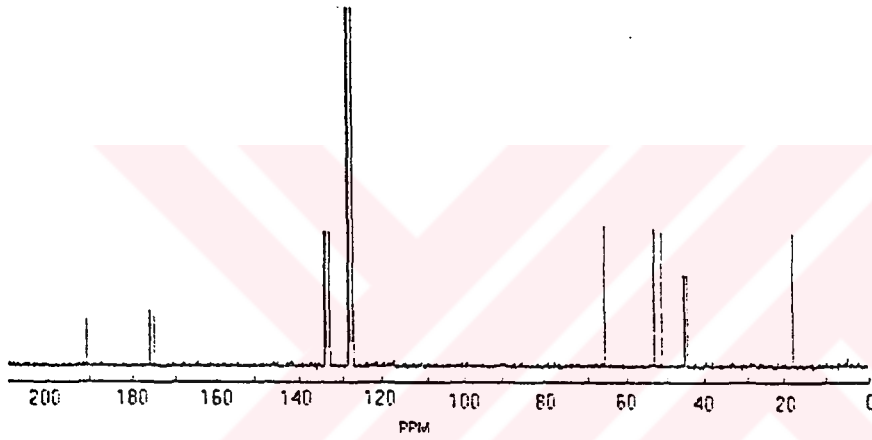
PAMA - N - Vp kopolimerinin ¹H-NMR (Şekil 3.12.) ve ¹³C-NMR (Şekil 3.13.) spektrumları CDCl₃ çözücüsü kullanılarak 90 MHz NMR spektrofotometresinde çekildi.



Şekil 3.12. PAMA - N - Vp kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu (% 59.8 PAMA)

^1H -NMR değeriendirilmesi (Çözücü CDCl_3)

Proton Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
5 Nolu proton	5.2 - 5.6
3 Nolu proton	1.3
1, 13, 16 ve 17 Nolu protonlar	1.4 - 2.1
14 ve 15 Nolu protonlar	2.0 - 3.7
10, 11 ve 12 Nolu Aromatik meta, para, protonları	6.9 - 7.2
8, 9 Nolu Aromatik orto protonları	7.2 - 7.8

Şekil 3.13. PAMA - N - Vp kopolimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (% 59.8 PAMA) ^{13}C -NMR değeriendirilmesi (Çözücü CDCl_3)

Karbon Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
3 Nolu C	18.0
1 ve 13 Nolu C'lar	45.7 - 46.2
7 Nolu Kuaterner C	135.1
8, 9 ve 12 Nolu C'lar	128.8 - 133.7
10 ve 11 Nolu C'lar	127.0
5 Nolu C	66.05
4 ve 18 Nolu C'lar	175.5 - 177.4
6 Nolu C	192.2
2, 14, 15, 16 ve 17 Nolu C'lar	52.1 - 55.2

3.8. Kopolimerlerin Yoğunluklarının Piknometreyle Tayini

Bunun için hacmi daha önce belirlenmiş olan piknometrenin içerisine toz haline getirilmiş 0.0155 gr kopolimer kondu. Piknometre saf su ile doldurulduktan sonra 20°C olan su banyosu içinde 20 dakika bekletildi. Piknometre hacminin seviyesi kontrol edildi. Dış yüzeyi kurutulan piknometre tartıldı. Aşağıdaki işlemlerden sonra kopolimerin yoğunluğu bulundu.

Bütün kopolimerler için benzer işlemler yapıldı. PAMA - GMA kopolimerlerinin sonuçları Tablo 3.2.'de, PAMA-AN kopolimerlerinin sonuçları Tablo 3.3.'de, PAMA-N-Vp kopolimerlerinin sonuçları Tablo 3.4.'de verilmiştir.

A1 nolu kopolimer için hesaplamalar aşağıdaki gibidir.

$$M_{\text{Kopolimer}} = 0.0155 \text{ gr}$$

$$M_{\text{Boş Piknometre}} = 3.4550 \text{ gr}$$

$$M_{\text{Dolu Piknometre}} = 3.8745 \text{ gr}$$

$$V_{\text{Piknometre}} = 0.4160 \text{ cm}^3$$

$$M_{\text{Kopolimer}} + M_{\text{Boş Piknometre}} + M_{\text{Su}} = M_{\text{Dolu Piknometre}}$$

$$0.0155 + 3.450 + M_{\text{Su}} = 3.8712$$

$$M_{\text{Su}} = 3.8745 - 3.4705$$

$$M_{\text{Su}} = 0.4035 \text{ gr}$$

$$V_{\text{su}} = \frac{M_{\text{su}}}{d_{20}^4} = \frac{0.4035}{0.9982} = 0.4042 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{Kopolimer}} = V_{\text{Piknometre}} - V_{\text{Su}} \\ = 0.4160 - 0.4042 = 0.0118 \text{ cm}^3$$

$$d_{\text{Kopolimer}} = \frac{M_{\text{Kopolimer}}}{V_{\text{Kopolimer}}} = \frac{0.0155}{0.0118} = 1.314 \text{ gr/cm}^3$$

Örnek kopolimerin yoğunluğunun doğru olarak tayin edilip edilmediğini kontrol etmek için; örnek kopolimeri çözmeyen yoğunlukları ~1.2 ve 1.4 civarında olan iki çözücüde batıp batmadığı kontrol edildi. Örnek kopolimer, yoğunluğu 1.2 olan formik asite atıldı. Polimer taneciklerinin yavaş yavaş dibе doğru çöktüğü gözlemlendi. Aynı şekilde örnek kopolimer, yoğunluğu 1.42 olan nitrik asite atıldı. Polimer taneciklerinin çözücü içinde batmayıp üst kısımda asılı olarak kaldığı gözlemlendi. Böylelikle diğer kopolimerler için de bulunan sonuçların normal olduğu kanısına varıldı.

3.9. Kopolimerlerin Çözünürlük Parametresinin Titrasyon Yöntemiyle (Çözücü - Çöktürücü Çiftlerinin) Kullanılmasıyla Tayini

A1 kopolimerinin çözünürlük parametresi alt sınırı tayini için 0.0039 gr polimer bir deney tüpüne konuldu. Üzerine 1.2870 gr dioksan çözücüsü eklendi. Deney tüpüne daha sonra n-heptan çöktürücüsü bulanıklık gözleninceye kadar damla damla ilave edildi. 0.4245 gr n-heptan harcandı.

$$X_{\text{Dioksan}} = 0.7768$$

$$X_{\text{n-Heptan}} = 0.2235$$

$$V_{\text{Dioksan}} = 85.130 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{n-Heptan}} = 146.265 \text{ cm}^3$$

$$\delta_{\text{Karşım Alt Sınır}} = \frac{10 \times 0.7768 \times 85.130 + 7.4 \times 0.2235 \times 146.265}{0.7768 \times 85.130 + 0.2235 \times 146.265}$$

$$\delta_{\text{Karşım Alt Sınır}} = 9.15 (\text{Cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$$

olarak hesaplandı.

Kopolimerin çözünürlük parametresi üst sınırı tayini için 0.0025 gr polimer bir deney tüpüne konularak 1.0820 gr dioksanda çözüldü. Daha sonra etil alkol ile bulanıklık gözleninceye kadar sürekli karıştırılarak ilave edildi. 0.7555 gr etil alkol harcandı.

$$X_{\text{Dioksan}} = 0.4265$$

$$X_{\text{n-Heptan}} = 0.5735$$

$$V_{\text{Dioksan}} = 85.130 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{n-Heptan}} = 58.280 \text{ cm}^3$$

$$\delta_{\text{Karşım Alt Sınır}} = \frac{10 \times 85.130 \times 0.4265 + 12.7 \times 0.5735 \times 58.280}{0.4265 \times 85.130 + 0.5735 \times 58.280}$$

$$\delta_{\text{Karşım Üst Sınır}} = 11.30 (\text{Cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$$

olarak hesaplandı.

$$\delta_{\text{Karşım Kopolimer}} = \frac{\delta_{\text{Alt Sınır}} + \delta_{\text{Üst Sınır}}}{2} = \frac{11.30 + 9.15}{2} = 10.22 (\text{Cal/cm}^3)^{1/2}$$

Benzer şekilde diğer kopolimerlerin de çözünürlük parametreleri hesaplandı.

PAMA - GMA kopolimerlerinin sonuçları Tablo 3.2.'de, PAMA - AN kopolimerlerinin sonuçları Tablo 3.3.'de, PAMA - N - Vp kopolimerlerinin sonuçları Tablo 3.4.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Kopolimerleri Hazırlanan Monomerlerin Homopolimerlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri

Örnek	d (gr / cm ³)	$\delta_{\text{Homopolimer}}$ (Cal / cm ³) ^{1/2}	T _g (°C)
PPAMA	1.350	9.90	104
PGMA	1.221	11.20	78
PAN	1.240	13.00	120
PNVP	1.200	10.10	85

Tablo 3.2. PAMA - GMA Kopolimerlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri

Örnek No	d (gr / cm ³)	$\delta_{\text{Kopolimer}}$ (Cal / cm ³) ^{1/2}	η_{inh} (dl/gr)	T _g (°C)
A1	1.314	10.22	-	100
A2	1.302	10.30	0.412	95
A3	1.284	10.56	-	93
A4	1.261	10.72	0.358	92
A5	1.252	10.78	-	90
A6	1.240	10.88	0.324	88
A7	1.232	10.91	-	85

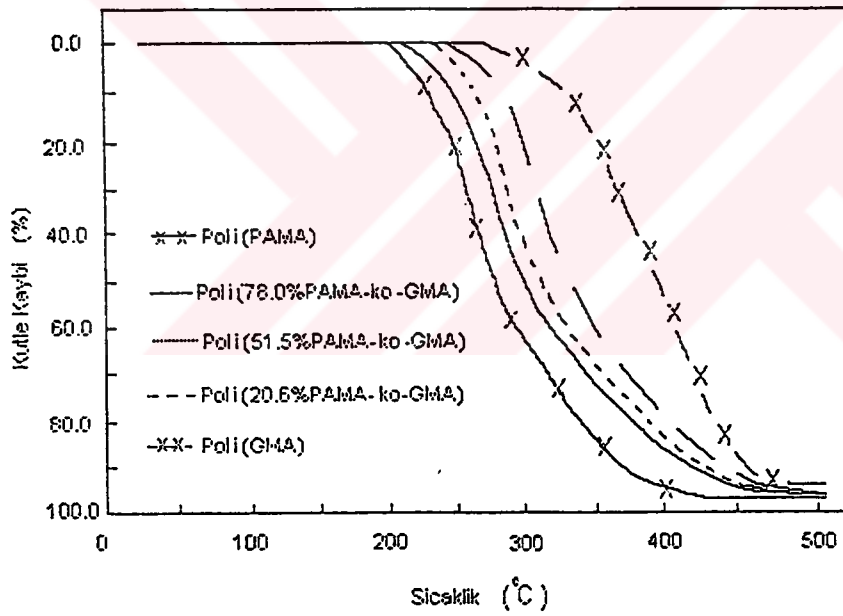
Tablo 3.3. PAMA - AN Kopolimerlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri

Örnek No	d (gr / cm ³)	$\delta_{\text{Kopolimer}}$ (Cal / cm ³) ^{1/2}	η_{inh} (dl/gr)	T _g (°C)
B1	1.222	11.16	-	105
B2	1.200	11.64	0.377	107
B3	1.194	11.81	-	108
B4	1.666	11.88	0.304	110
B5	1.115	12.02	-	111
B6	1.101	12.10	0.278	113
B7	1.088	12.26	-	114

Tablo 3.4. PAMA - N - Vp Kopolimerlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri

Örnek No	d (gr / cm ³)	$\delta_{\text{Kopolimer}}$ (Cal / cm ³) ^{1/2}	η_{inh} (dl/gr)	T _g (°C)
C1	1.300	10.96	-	106
C2	1.294	10.70	0.257	103
C3	1.281	10.66	-	102
C4	1.272	10.54	0.232	100
C5	1.238	10.33	-	93
C6	1.206	10.20	0.209	88

3.10. Poli(PAMA), Poli(GMA) ve Kopolimerlerinin TGA Eğrilerinden Hesaplanan Bozunma Sıcaklıkları ve Kütle Kayıpları



Şekil 3.14. Poli (PAMA), Poli (GMA) ve Poli (PAMA - ko - GMA)'ların TGA eğrileri

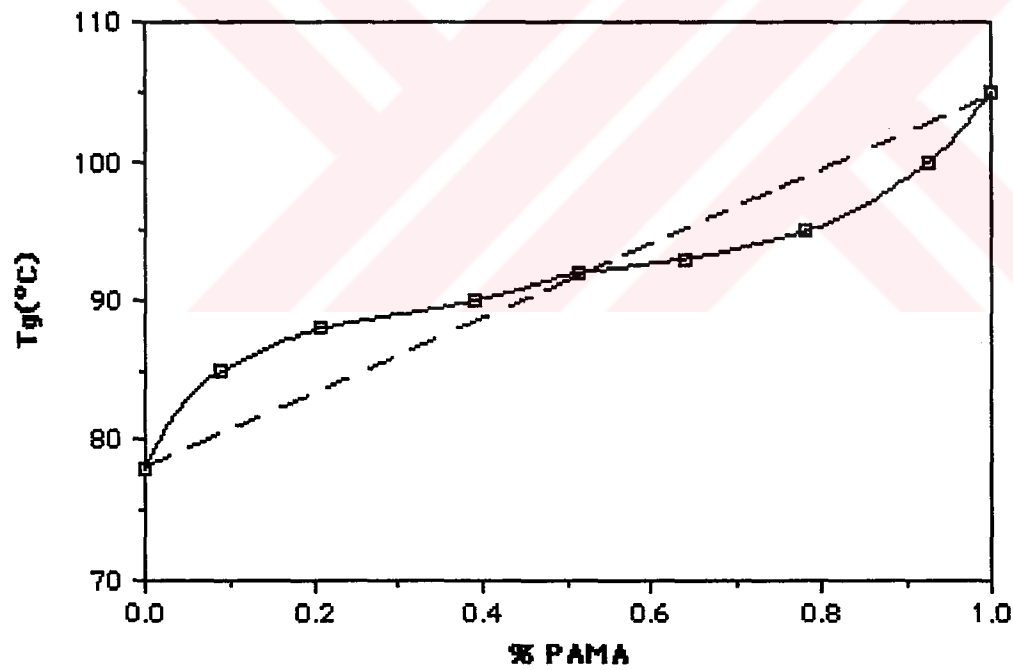
Tablo 3.5. Poli (PAMA), Poli (GMA) ve Poli (PAMA - ko - GMA)'ların Başlangıç Bozunma Sıcaklıkları ve Termal Davranışları

Kopolimer No	Farklı Sıcaklıklardaki (°C) Kütle Kaybı (%)						IDT
	200	250	300	350	400	450	
2*	0.0	28.0	57.4	78.0	90.0	95.8	232
4*	0.0	9.5	50.0	72.0	86.6	94.0	250
6*	0.0	1.0	32.6	64.4	81.2	92.2	260
Homopolimer							
PAMA	0.0	31.2	62.5	90.0	94.4	98.6	207
GMA	0.0	0.0	6.2	26.6	67.0	90.0	300

IDT : Başlangıç bozunma sıcaklığı

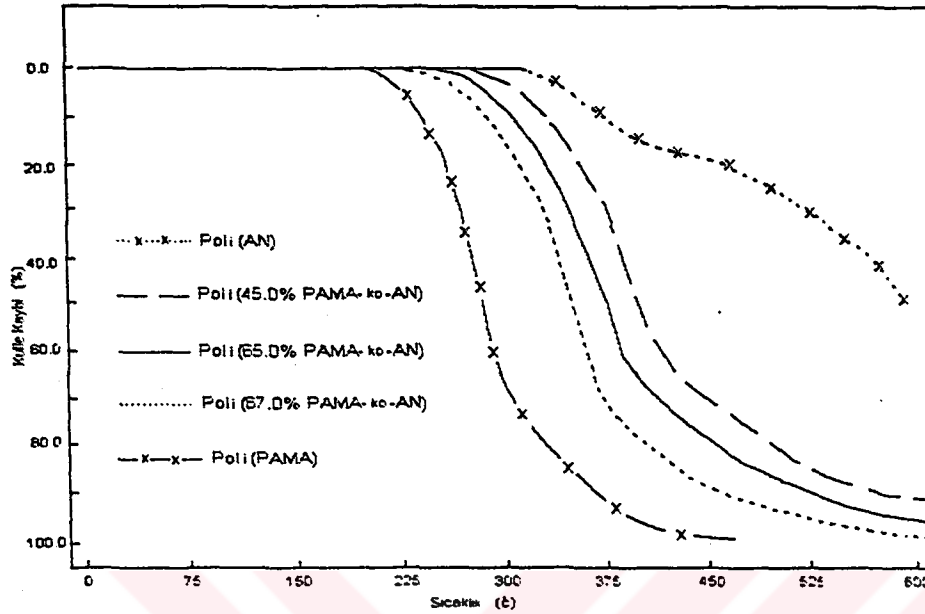
*Kopolimer bileşimi (Mol oranı) : 2) PAMA / GMA : 78.0 / 22.0

4) PAMA / GMA : 51.5 / 48.5 6) PAMA / GMA : 20.6 / 79.4



Şekil 3.15. PAMA - ko - GMA'nde Tg - % PAMA ilişkisi

3.11. Poli(PAMA), Poli(AN) ve Kopolimerlerinin TGA Eğrilerinden Hesaplanan Bozunma Sıcaklıkları ve Kütle Kayıpları



Şekil 3.16. Poli (PAMA), Poli (AN) ve Poli (PAMA - ko - AN)'lerin TGA eğrileri

Tablo 3.6. Poli (PAMA), Poli (AN) ve Poli (PAMA - ko - AN)'lerin Başlangıç Bozunma Sıcaklıkları ve Termal Davranışları

Kopolimer No	Farklı Sıcaklıklardaki (°C) Kütle Kaybı (%)							IDT
	150	225	300	375	450	525	600	
1*	0.0	3.0	17.0	70.0	86.5	96.0	97.0	220
3*	0.0	0.0	11.2	58.3	77.2	90.8	93.0	230
6*	0.0	0.0	6.4	30.0	66.3	82.0	88.0	244
Homopolimer								
PAMA	0.0	4.0	62.5	87.0	98.6	-	-	207
AN	0.0	0.0	0.0	8.6	18.8	30.4	50.0	325

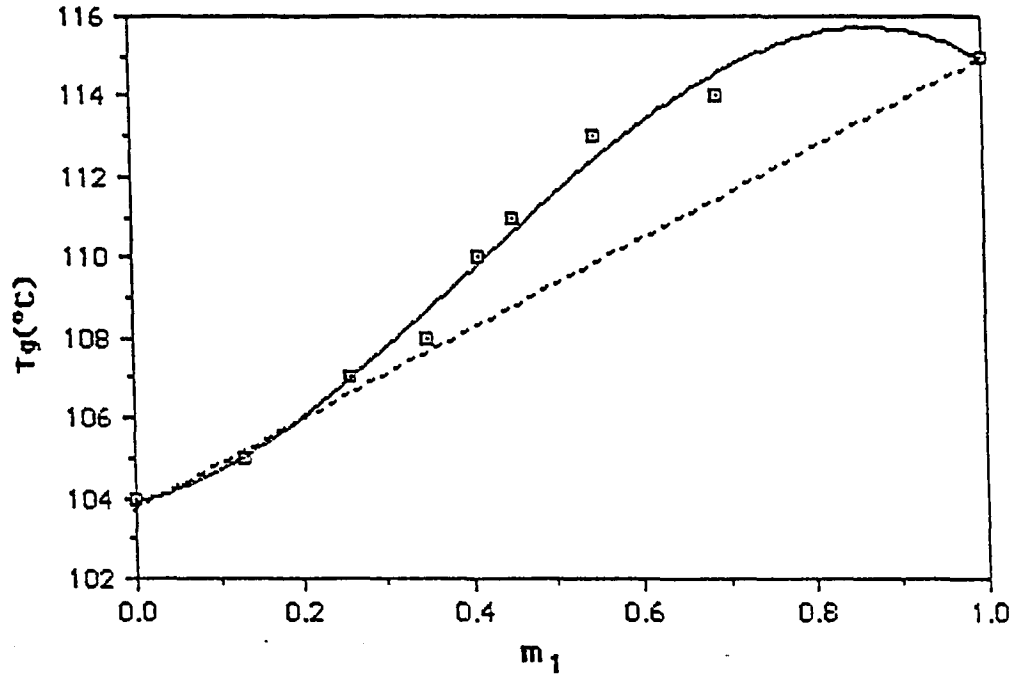
IDT : Başlangıç bozunma sıcaklığı

*Kopolimer bileşimi (Mol oranı) :

1) PAMA/AN : 87.0/13.0

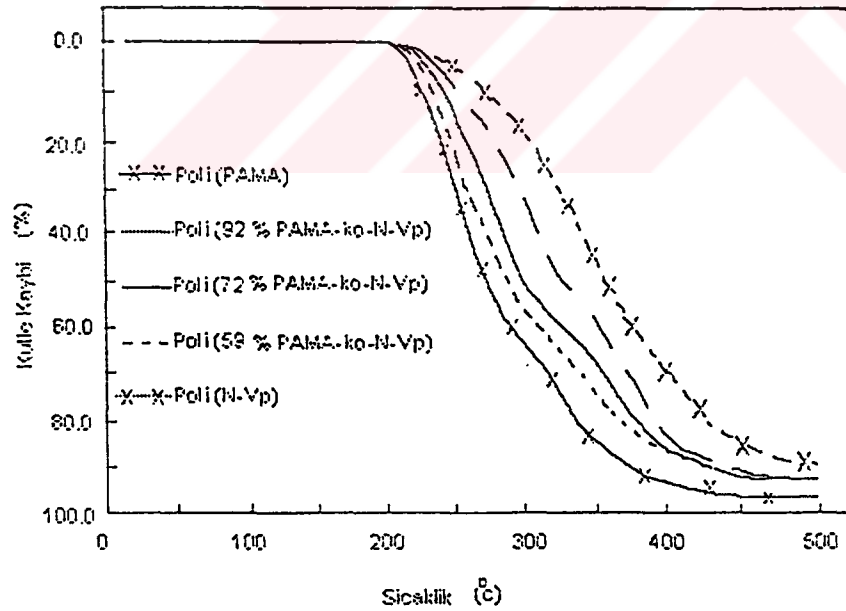
3) PAMA / AN : 65.0/35.0

6) PAMA / AN : 45.0/55.0



Şekil 3.17. PAMA - ko - AN'de T_g - % PAMA ilişkisi

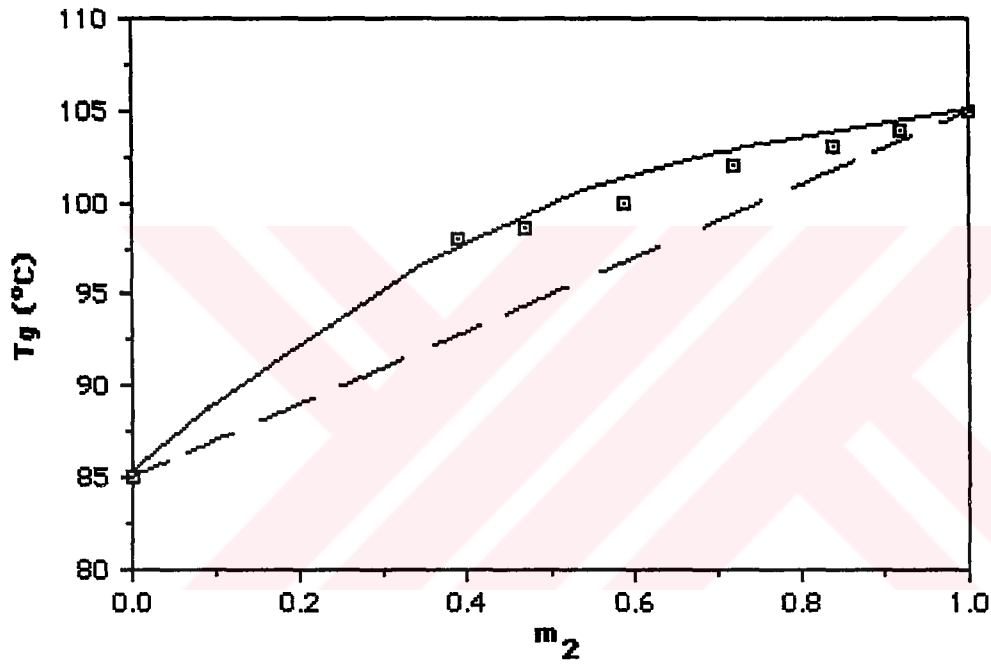
3.12. Poli(PAMA), Poli(N-Vp) ve Kopolimerlerinin TGA Eğrilerinden Hesaplanan Bozunma Sıcaklıkları ve Kütle Kayıpları



Şekil 3.18. Poli (PAMA), Poli (N-Vp) ve Poli (PAMA - ko - N-Vp)'lerin TGA eğrileri

Tablo 3.7. Poli (PAMA), Poli (N-Vp) ve Poli (PAMA - ko - N-Vp)'lerin Başlangıç Bozunma Sıcaklıkları ve Termal Davranışları

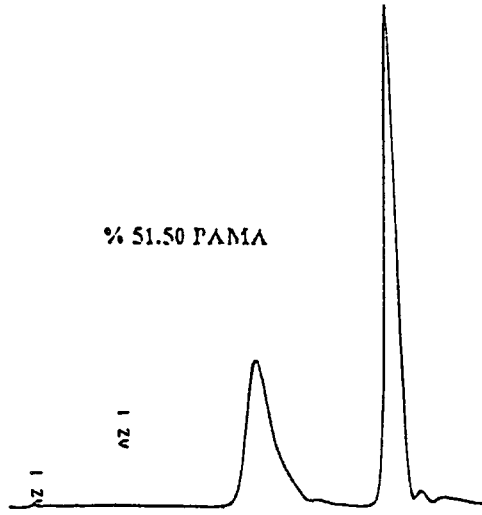
Örnek	Farklı % Kütle Kayıplarındaki Sıcaklıklar °C : %								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Poli (PAMA)	217	242	260	266	274	282	318	336	380
Poli (N-Vp)	240	300	320	340	362	376	395	410	470
Kopolimer 1	225	248	260	275	280	286	305	350	400
Kopolimer 3	233	255	262	280	292	300	318	355	405
Kopolimer 4	238	262	287	300	310	334	355	390	420



Şekil 3.19. PAMA - ko - N-Vp'de T_g - % PAMA ilişkisi

3.13. Kopolimerlerin Molekül Ağırlıkları

% 51.50 PAMA - % 48.50 GMA içeren kopolimerin THF çözücüsünden alınan GPC kromatogramı Şekil 3.20'de verilmiştir. Ortama molekül ağırlığı değerleri aşağıdaki gibidir.



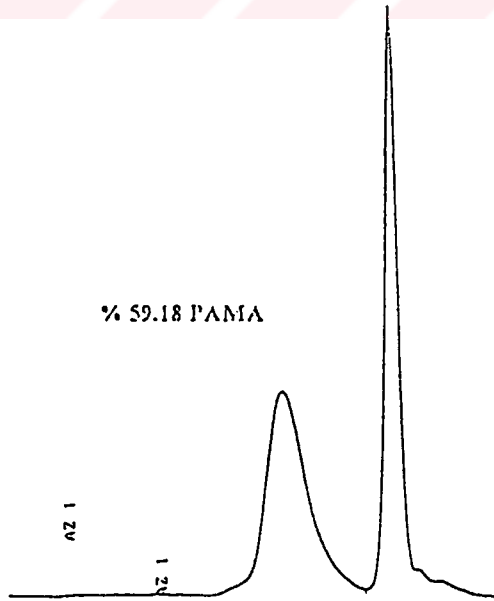
Şekil 3.20. PAMA (% 51.50) - GMA (% 48.50) kopolimerinin GPC kromatogramı
(Çözücü : THF)

Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı ($\overline{M}_n$) = 62303

Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı ($\overline{M}_w$) = 113333

Heterojenlik İndisi = $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.82$

% 59.18 PAMA - % 40.82 AN içeren kopolimerin THF çözücüsünden alınan GPC kromatogramı Şekil 3.21 'de verilmiştir. Ortalama molekül ağırlığı değerleri aşağıdaki gibidir.



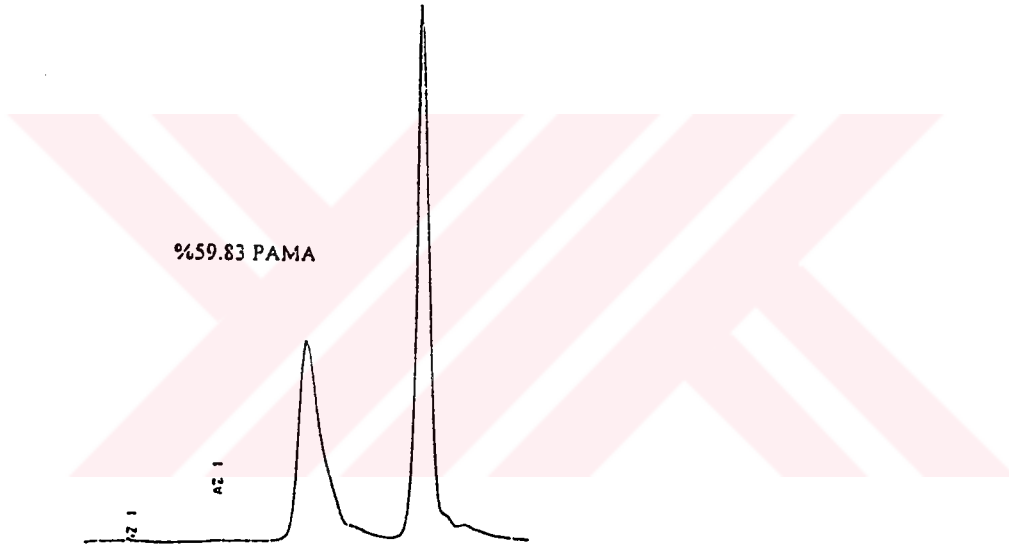
Şekil 3.21. PAMA (% 59.18) - AN (% 40.82) kopolimerinin GPC kromatogramı
(Çözücü : THF)

Sayica Ortalama Molekül Ağırlığı ($\overline{M}_n$) = 56998

Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı ($\overline{M}_w$) = 91087

Heterojenlik İndisi = $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.60$

% 59.83 PAMA - % 40.17 N-Vp içeren kopolimerin THF çözücüsünden alınan GPC kromatogramı Şekil 3.22'de verilmiştir. Ortalama molekül ağırlığı değerleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.22. PAMA (% 59.83) - N-Vp (% 40.17) kopolimerinin GPC kromatogramı

(Çözücü : THF)

Sayica Ortalama Molekül Ağırlığı ($\overline{M}_n$) = 12544

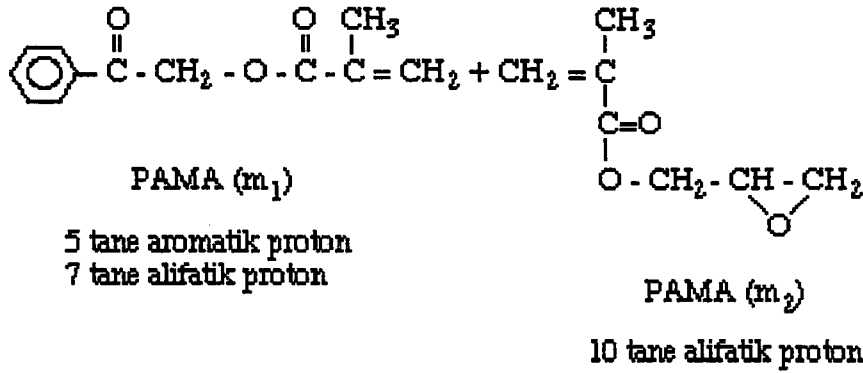
Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı ($\overline{M}_w$) = 24640

Heterojenlik İndisi = $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.96$

3.14. Reaktiflik Oranlarının Bulunması

3.14.1. PAMA - GMA kopolimerleri

Elde edilen kopolimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları çekildi. Spektrumlardaki integrasyon piklerinden kopolimerdeki monomer bileşimleri aşağıdaki bağıntı ile hesaplandı.



$$\frac{\text{Aromatik proton yoğunluğu } (I_A)}{\text{Alifatik proton yoğunluğu } (I_a)} = \frac{5 m_1}{7 m_1 + 10 m_2}$$

$$m_1 + m_2 = 1 \Rightarrow m_2 = 1 - m_1$$

$$\frac{(I_A)}{(I_a)} = \frac{5 m_1}{7 m_1 + 10 m_2} = \frac{5 m_1}{7 m_1 + 10 (1 - m_1)} = \frac{5 m_1}{7 m_1 + 10 - 10 m_1}$$

$$5 I_a m_1 = 7 I_a m_1 + 10 I_A - 10 I_a m_1$$

$$5 I_a m_1 = - 3 I_a m_1 + 10 I_A$$

$$m_1 = \frac{5 I_A}{3 I_A + 5 I_a}$$

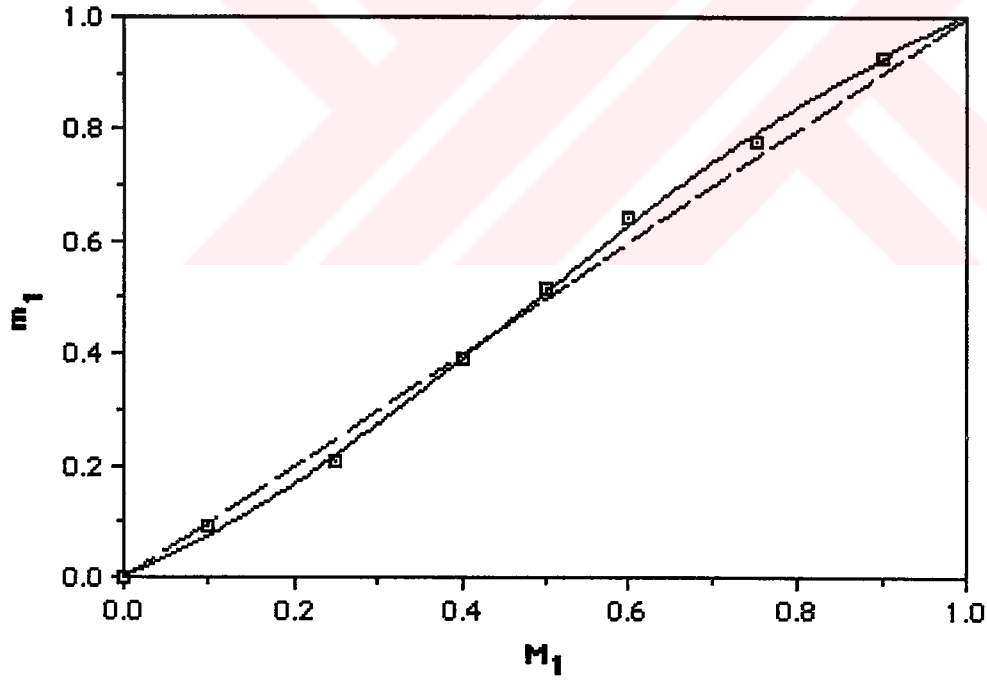
Kopolimer bileşimindeki PAMA ve GMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı. Sonuçlar Tablo 3.8.'de verilmiştir.

Başlangıç PAMA monomer bileşimi (M_1)'ne karşı kopolimerdeki PAMA monomer bileşimi (m_1) grafiği Şekil 3.23'de verilmiştir.

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

Tablo 3.8. Kopolimerdeki PAMA ve GMA birimlerinin Yüzde Bileşimi

Örnek No	Aromatik Proton Yoğunluğu (I_A)	Alifatik Proton Yoğunluğu (I_a)	PAMA (m_1)	GMA (m_2)
A1	6.1	9.5	0.927	0.073
A2	5.6	11.0	0.780	0.220
A3	5.2	13.1	0.641	0.359
A4	3.9	12.8	0.515	0.485
A5	3.4	15.3	0.392	0.608
A6	1.7	15.5	0.206	0.794
A7	0.8	17.4	0.090	0.910

Şekil 3.23. Başlangıç PAMA (M_1) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki PAMA (m_1) monomer bileşimi

Örnek No	$x = \frac{M_1}{M_2}$	$y = \frac{m_1}{m_2}$	$G = \frac{x(y-1)}{y}$	$F = \frac{x^2}{y}$	$\eta = \frac{G}{\alpha + F}$	$\epsilon = \frac{F}{\alpha + F}$
A1	9.0000	12.6986	8.2913	6.3787	1.1403	0.8773
A2	3.0000	3.5455	2.1539	2.5384	0.6278	0.7399
A3	1.5000	1.7855	0.6599	1.2602	0.3066	0.5855
A4	1.0000	1.0619	0.0583	0.9417	0.0318	0.5135
A5	0.6667	0.6553	-0.3665	0.6888	-0.2318	0.4357
A6	0.3333	0.2594	-0.9516	0.4283	-0.7206	0.3243
A7	0.1111	0.0989	-1.0122	0.1248	-0.9953	0.1227

$$\alpha = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max}} = 0.8922$$

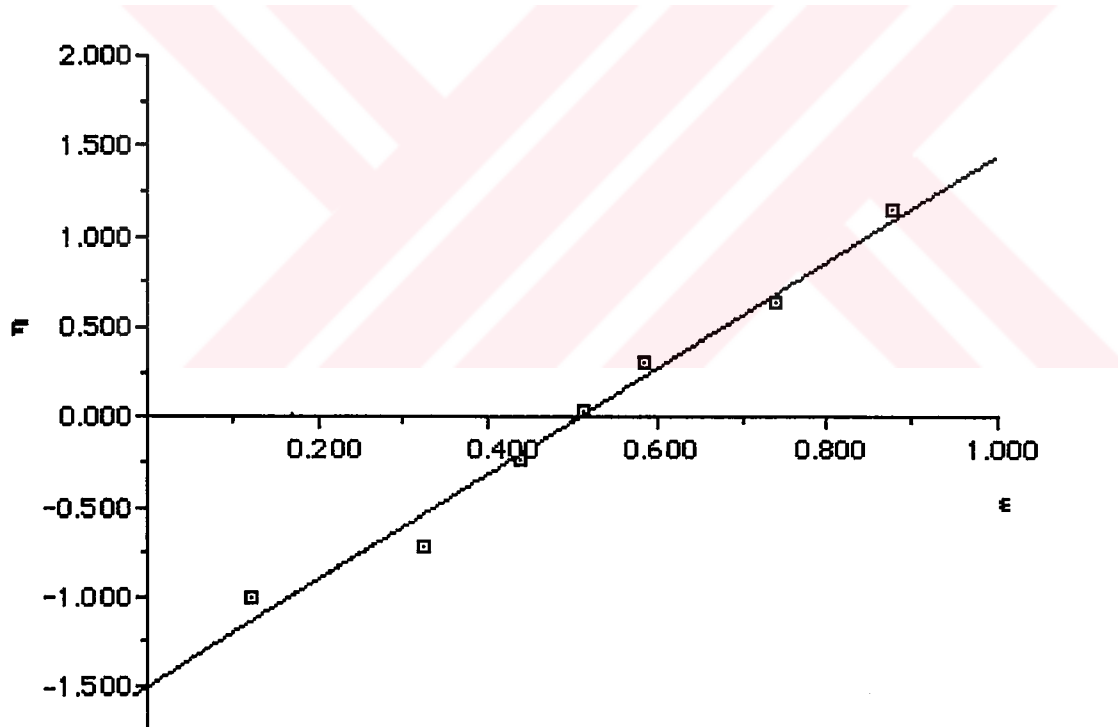
M_1 = Başlangıç Monomer Bileşimindeki PAMA Birimlerinin Mol Sayısı

M_2 = Başlangıç Monomer Bileşimindeki GMA Birimlerinin Mol Sayısı

m_1 = Kopolimerdeki PAMA Birimlerinin Mol Sayısı

m_2 = Kopolimerdeki GMA Birimlerinin Mol Sayısı

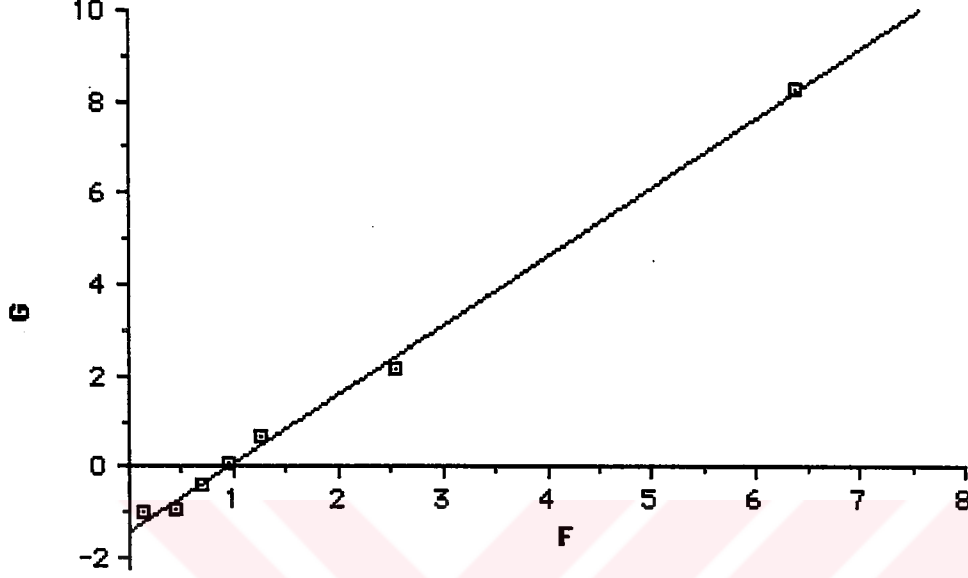
η değerlerine karşılık ϵ değerleri grafiği Şekil 3.24 'de verilmiştir.



Şekil 3.24. K - T parametrelerinden hesaplanan η - ϵ grafiği

Buradan reaktiflik oranları için $r_1 = 1.32$, $r_2 = 1.45$ değerleri bulundu. Reaktiflik oranlarının (r_1 , r_2) standart sapması hesaplandı (Ek 6.1.). Sonuçta; $r_1 = 1.32 \pm 0.79$ ve $r_2 = 1.45 \pm 0.85$ bulundu.

Ayrıca G değerlerine karşı F değerleri grafiğe alınarak F - R metoduyla r_1 ve r_2 hesaplandı. G - F grafiği Şekil 3.25'de verilmiştir.



Şekil 3.25. F - R parametrelerinden G - F grafiği

Bu grafikten $r_1 = 1.40$ ve $r_2 = 1.51$ değerleri bulunur. F - R metoduyla elde edilen r_1 ve r_2 değerlerinin standart sapması hesaplandı (Ek 6.2.). $r_1 = 1.40 \pm 0.05$, $r_2 = 1.51 \pm 0.07$ bulundu.

3.14.2. PAMA - AN kopolimerleri

Elde edilen kopolimerlerin elementel analiz sonuçları Tablo 3.10.'da verilmiştir.

Tablo 3.10. Kopolimerdeki C, H, N, O Elementel Analiz Sonuçları

Örnek No	% C	% H	% N	% O (Farktan)
B1	68.470	5.625	0.967	24.938
B2	70.150	5.797	2.222	21.831
B3	69.770	5.772	3.267	21.191
B4	68.790	5.806	4.013	21.391
B5	65.470	5.449	4.546	24.535
B6	68.700	5.609	6.364	19.327
B7	65.910	5.353	9.840	18.897

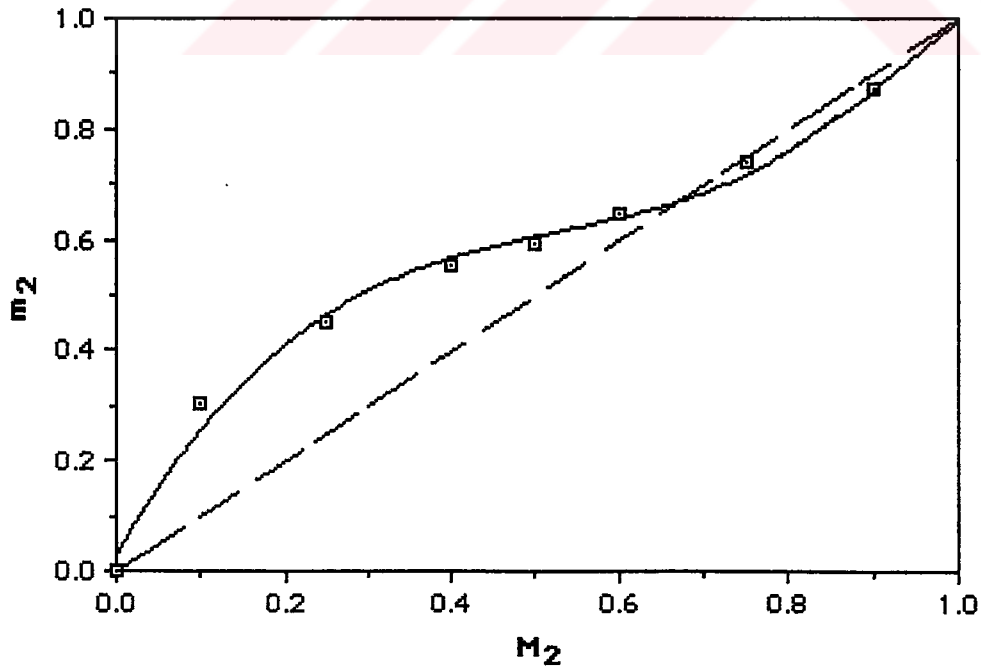
Elementel analiz sonuçlarındaki N (azot) yüzdesinden faydalanılarak kopolimer bileşimindeki AN ve PAMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı. Sonuçlar Tablo 3.11.'de verilmiştir.

Başlangıç PAMA monomer bileşimi (M_2)'ne karşı kopolimerdeki PAMA monomer bileşimi (m_2) grafiği Şekil 3.19.'da verilmiştir.

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

Tablo 3.11. Kopolimerdeki AN ve PAMA Birimlerinin Yüzde Bileşimi

Örnek No	PAMA Mol Sayısı (m_2)	AN Mol Sayısı (m_1)	% PAMA (mol olarak)	% AN (mol olarak)
B1	0.472	0.069	87.25	12.75
B2	0.449	0.159	73.85	26.15
B3	0.430	0.233	64.86	35.14
B4	0.416	0.287	59.18	40.82
B5	0.406	0.325	55.54	44.46
B6	0.372	0.455	44.98	55.02
B7	0.308	0.703	30.46	69.54



Şekil 3.26. Başlangıç PAMA (M_2) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki PAMA (m_2) monomer bileşimi

Tablo 3.12. K - T ve F - R Parametreleri

Örnek No	$x = \frac{M_1}{M_2}$	$y = \frac{m_1}{m_2}$	$G = \frac{x(y-1)}{y}$	$F = \frac{x^2}{y}$	$\eta = \frac{G}{\alpha + F}$	$\epsilon = \frac{F}{\alpha + F}$
B1	0.1111	0.1460	-0.6490	0.0840	-0.3586	0.0466
B2	0.3333	0.3540	-0.6080	0.3130	-0.2982	0.1535
B3	0.6667	0.5420	-0.5627	0.8210	-0.2209	0.3223
B4	1.0000	0.6900	-0.4490	1.4490	-0.1414	0.4564
B5	1.5000	0.8000	-0.3750	2.8130	-0.0826	0.6197
B6	3.0000	1.2230	0.5470	7.3590	0.0602	0.8100
B7	9.0000	2.2830	5.058	35.4800	0.1359	0.9536

$$\alpha = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max.}} = 1.726$$

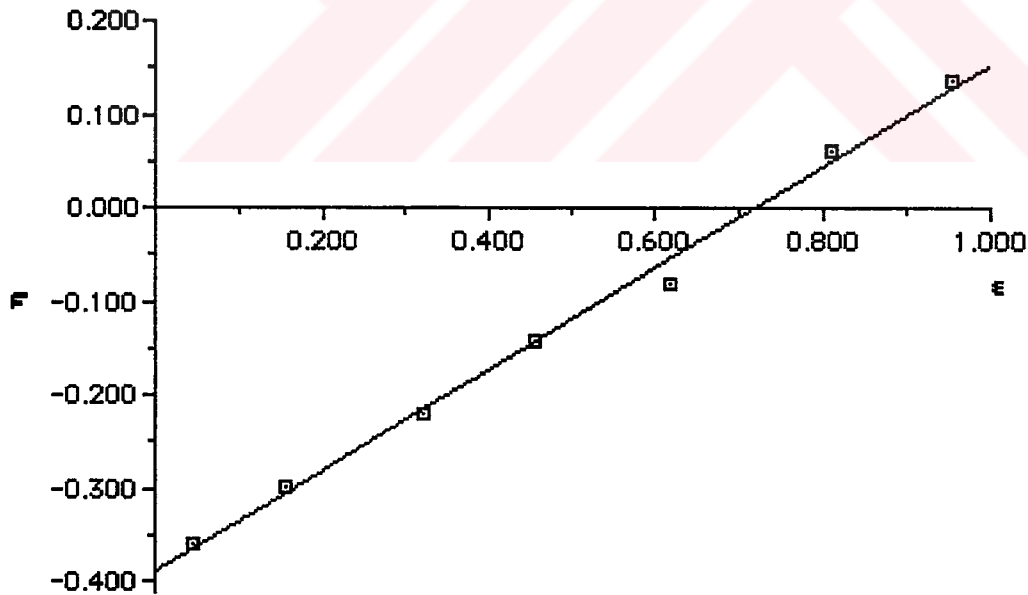
M_1 = Başlangıç Monomer Bileşimindeki AN Birimlerinin Mol Sayısı

M_2 = Başlangıç Monomer Bileşimindeki PAMA Birimlerinin Mol Sayısı

m_1 = Kopolimerdeki AN Birimlerinin Mol Sayısı

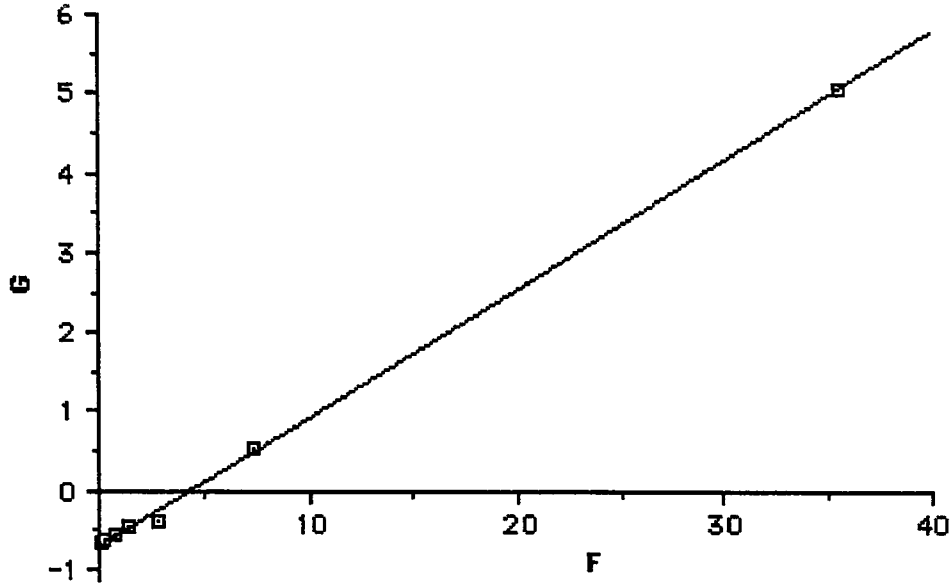
m_2 = Kopolimerdeki PAMA Birimlerinin Mol Sayısı

η değerlerine karşılık ϵ değerleri grafiği Şekil 3.27.'de verilmiştir.

Şekil 3.27. K - T parametrelerinden hesaplanan η - ϵ grafiği

Buradan reaktiflik oranları için $r_1 = 0.15$, $r_2 = 1.07$ değerleri bulundu. Reaktiflik oranlarının (r_1 , r_2) standart sapması hesaplandı (Ek 6.1.). Sonuçta; $r_1 = 0.15 \pm 0.005$ ve $r_2 = 1.07 \pm 0.016$ bulundu.

Ayrıca G değerlerine karşı F değerleri grafiğe alınarak F - R metoduyla r_1 ve r_2 hesaplandı. G - F grafiği Şekil 3.28.'de verilmiştir.



Şekil 3.28. F - R parametrelerinden G - F grafiği

Bu grafikten $r_1 = 0.16$ ve $r_2 = 1.10$ değerleri bulunur. F - R metoduyla elde edilen r_1 ve r_2 değerlerinin standart sapması hesaplandı (Ek 6.2.). $r_1 = 0.16 \pm 0.006$, $r_2 = 1.10 \pm 0.012$ bulundu.

3.14.3. PAMA - N - Vp kopolimerleri

Elde edilen kopolimerlerin elementel analiz sonuçları Tablo 3.13'de verilmiştir.

Tablo 3.13. Kopolimerdeki C, H, N, O Elementel Analiz Sonuçları

Örnek No	% C	% H	% N	% O (Farktan)
C1	71.850	5.882	0.588	21.680
C2	70.440	5.307	1.151	23.102
C3	71.110	5.750	2.163	20.977
C4	68.460	5.378	3.374	21.788
C5	70.610	5.538	4.744	19.108
C6	68.690	5.529	5.722	20.059

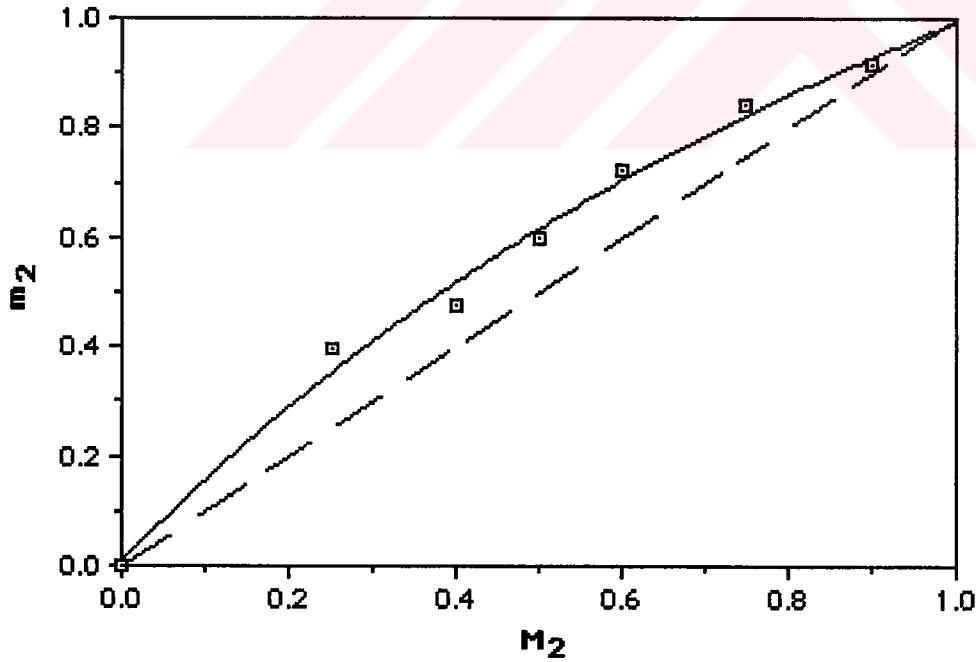
Elementel analiz sonuçlarındaki N (azot) yüzdesinden faydalanılarak kopolimer bileşimindeki N - Vp ve PAMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı. Sonuçlar Tablo 3.14.'de verilmiştir.

Başlangıç PAMA monomer bileşimi (M_2)'ne karşı kopolimerdeki PAMA monomer bileşimi (m_2) grafiği Şekil 3.29.'da verilmiştir.

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

Tablo 3.14. Kopolimerdeki N - Vp ve PAMA Birimlerinin Yüzde Bileşimi

Örnek No	PAMA Mol Sayısı (m_2)	N - Vp Mol Sayısı (m_1)	% PAMA (mol olarak)	% N - Vp (mol olarak)
C1	0.4673	0.0420	91.7534	8.2466
C2	0.4455	0.0822	84.4223	15.5777
C3	0.4061	0.1545	72.4402	27.5598
C4	0.3591	0.2410	59.8333	40.1667
C5	0.3058	0.3389	47.4329	52.5671
C6	0.2678	0.4087	39.5861	60.4139



Şekil 3.29 Başlangıç PAMA (M_2) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki PAMA (m_2) monomer bileşimi

$$\text{Örnek No} \quad x = \frac{M_1}{M_2} \quad y = \frac{m_1}{m_2} \quad G = \frac{x}{y} \quad F = \frac{x^2}{y} \quad \eta = \frac{G}{\alpha + F} \quad \epsilon = \frac{F}{\alpha + F}$$

C1	0.1111	0.0899	-1.1247	0.1373	-1.1876	0.1450
C2	0.3333	0.1845	-1.4732	0.6021	-1.0435	0.4265
C3	0.6667	0.3805	-1.0855	1.1682	-0.4588	0.5906
C4	1.0000	0.6713	-0.4895	1.4895	-0.2766	0.6478
C5	1.5000	1.1082	0.1465	2.0303	0.0516	0.7149
C6	3.0000	1.5261	1.0342	5.8974	0.1542	0.8793

$$\alpha = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max}} = 0.8097$$

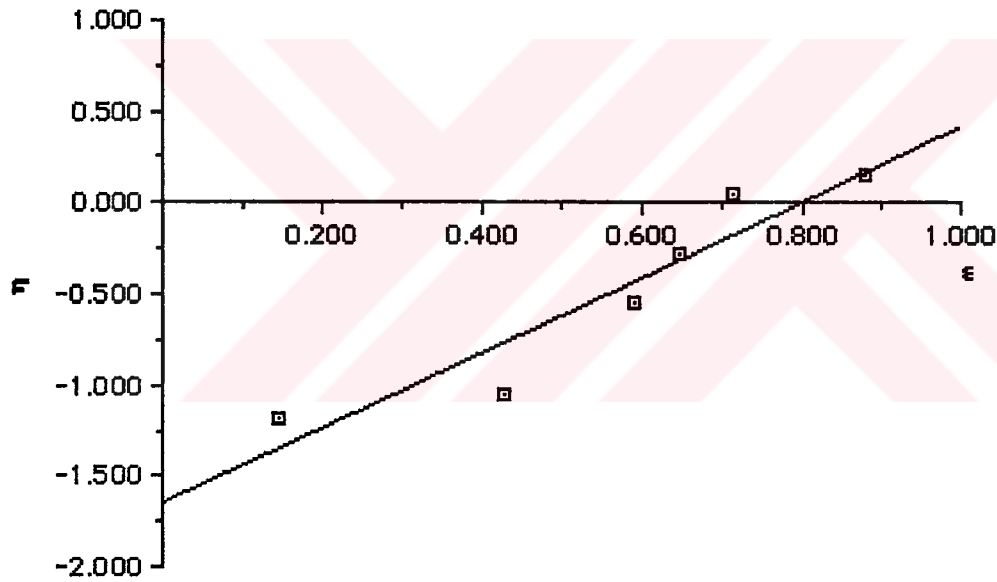
M_1 = Başlangıç Monomer Bileşimindeki N-Vp Birimlerinin Mol Sayısı

M_2 = Başlangıç Monomer Bileşimindeki PAMA Birimlerinin Mol Sayısı

m_1 = Kopolimerdeki N-Vp Birimlerinin Mol Sayısı

m_2 = Kopolimerdeki PAMA Birimlerinin Mol Sayısı

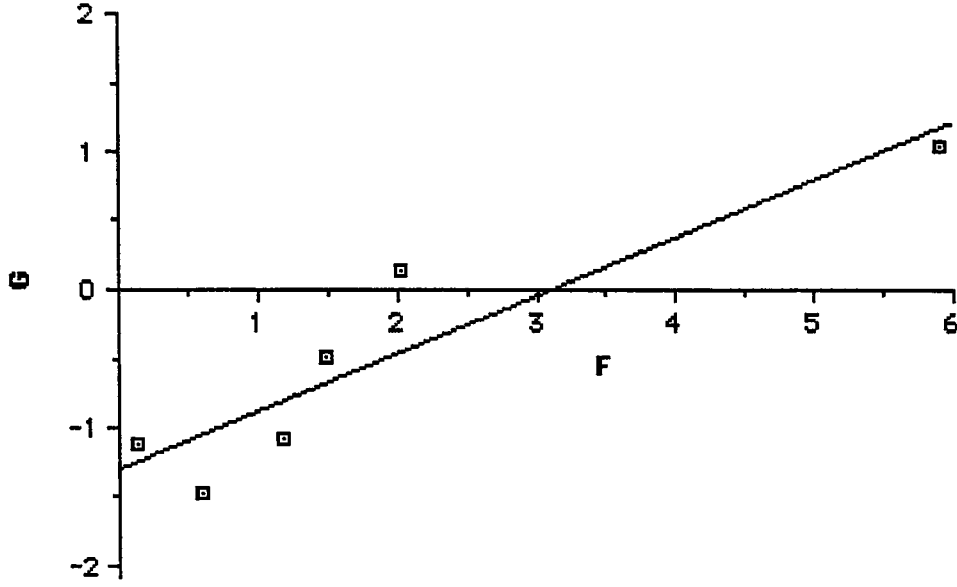
η değerlerine karşılık ϵ değerleri grafiği Şekil 3.30'da verilmiştir.



Şekil 3.30. K - T parametrelerinden hesaplanan η - ϵ grafiği

Buradan reaktivlik oranları için $r_1 = 0.42$, $r_2 = 1.33$ değerleri bulundu. Reaktivlik oranlarının (r_1 , r_2) standart sapması hesaplandı (Ek 6.1.). Sonuçta; $r_1 = 0.42 \pm 0.06$ ve $r_2 = 0.33 \pm 0.015$ bulundu.

Ayrıca G değerlerine karşı F değerleri grafiğe alınarak F - R metoduyla r_1 ve r_2 hesaplandı. G - F grafiği Şekil 3.31.'de verilmiştir.



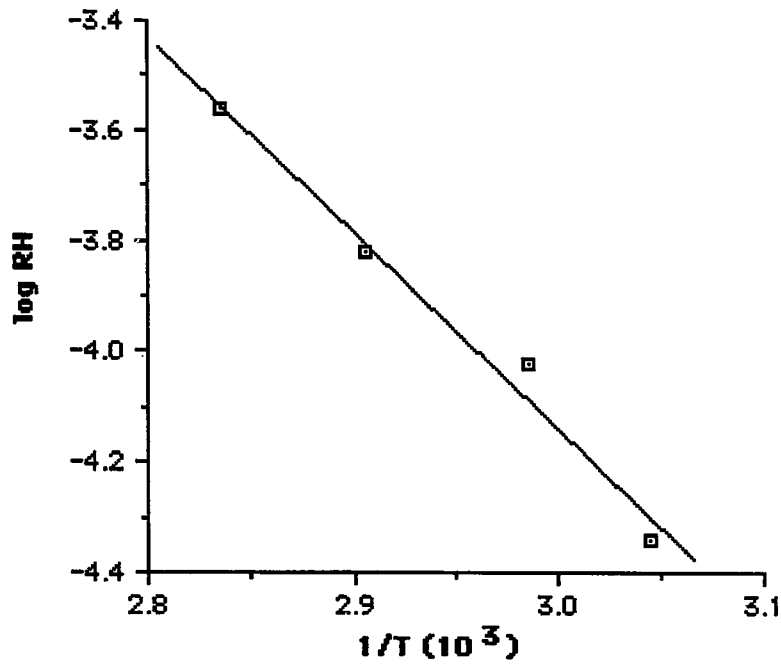
Şekil 3.31. F - R parametrelerinden G - F grafiği

Bu grafikten $r_1 = 0.42$ ve $r_2 = 1.29$ değerleri bulunur. F - R metoduyla elde edilen r_1 ve r_2 değerlerinin standart sapması hesaplandı (Ek 6.2.). $r_1 = 0.42 \pm 0.003$, $r_2 = 1.29 \pm 0.046$ bulundu.

3.15. PAMA Polimerizasyonunda Bazı Kinetik Sonuçlar

Tablo 3.16. Aktivasyon Enerjisinin Tayini İçin 30. dakikadaki log RH - 1/T Değerleri

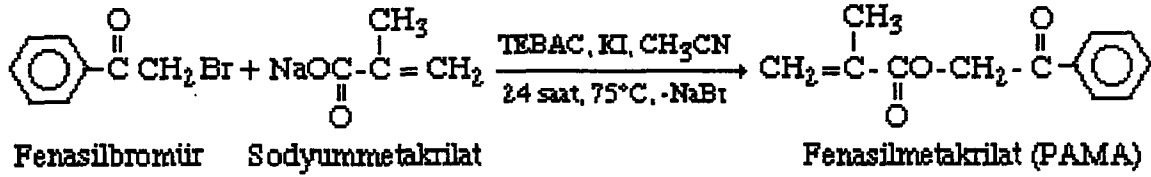
Sıcaklık (°K)	Monomer (gr)	Polimer Verimi		R.H. (mol/lt.sn)	Log R.H.	1 / T
		gr	%			
329.16	0.625	0.0283	4.52	4.35×10^{-5}	-4.362	3.04×10^{-3}
335.16	0.625	0.0593	9.49	9.13×10^{-5}	-4.040	2.98×10^{-3}
345.16	0.625	0.0935	14.96	1.44×10^{-4}	-3.842	2.90×10^{-3}
353.16	0.625	0.1708	27.34	2.63×10^{-4}	-3.580	2.83×10^{-3}



Şekil 3.32. Aktivasyon Enerjisi İçin Log RH - $1/T$ grafiği

4. TARTIŞMA

Geniş bir uygulama alanı olan akrilatların homo ve kopolimerleri üzerinde son yıllarda oldukça fazla çalışma yapılmaktadır. Monomerlere yeni fonksiyonel gruplar bağlanarak polimerlerin özellikleri ve uygulama alanları değiştirilmektedir. Bu çalışmada aromatik keton grubuna sahip olan yeni bir monomer ve bu monomerin homo ve kopolimerleri sentezlendi. Monomerin sentezine ait reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Sentezlenen fnasilmetakrilat monomerinin yapısı FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları ile aydınlatıldı. Fenasilmetakrilatın IR spektrumunda $3000\text{--}3040\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik aromatik C - H gerilme titreşimini, $3000 - 2850\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler ise alifatik C - H gerilme titreşimini göstermektedir. 1740 cm^{-1} 'de görülen pik ester grubu C=O gerilmesini, 1690 cm^{-1} 'deki pik ise aromatik halkaya komşu keton C=O gerilmesini göstermektedir. 1630 cm^{-1} 'deki pik olefinik ($\text{C}=\text{CH}_2$) çift bağ gerilme titreşimine aittir. 1600 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilme titreşimine ait pik vardır. $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O-C simetrik gerilme titreşimine ait pikler vardır. $960\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik düzlem içi eğilme titreşimlerine ait pikler vardır. Bu bilgiler bileşikteki fonksiyonel grupların yerini göstermektedir.

Fenasilmetakrilatın ^1H -NMR spektrumunda 1.9 ppm 'de kimyasal kayma değerini gördüğümüz pik çift bağa bağlı metil protonları singlet piki; 5.4 ppm 'de CH_2O grubunun protonları (metilen protonları)'na ait singlet pik; $=\text{CH}_2$ olefin protonları 5.6 ve 6.2 ppm 'de iki singlet pik vermiştir. Bu band, olefinik protonların magnetik eşdeğer olmadığını göstermektedir. $7.2 - 7.6\text{ ppm}$ arasında fenil grubunun meta ve para protonları multipllet pik; $7.6 - 8.0\text{ ppm}$ arasında ise orto protonları dublet pik vermiştir.

Fenasilmetakrilatın ^{13}C -NMR spektrumunda 19 ppm 'de metil grubu karbonunun piki; 66 ppm 'de CH_2O grubuna ait karbonun piki; $126 - 136\text{ ppm}$ 'de ise olefinik ($=\text{CH}_2$) karbonu ve fenil grubunun karbonlarının pikleri görülmektedir. 168 ppm 'de ester grubu karbonunun piki, 193 ppm 'de fenil halkasına komşu keton grubuna ait olan karbonun piki görülmektedir.

Fenasilmetakrilatın homopolimerinin IR spektrumunda monomerin IR spektrumunda bulunan 1630 cm^{-1} 'deki $\text{C}=\text{CH}_2$ çift bağına ait pikin kaybolduğu görülmektedir. Bu polimerleşmenin olduğunun açık bir göstergesidir. ^1H -NMR spektrumlarında olefinik çift bağlara ait kimyasal kayma değerlerinin ($5.6\text{--}6.2\text{ ppm}$) kaybolması polimerleşmenin

gerçekleştiğinin diğer bir göstergesidir. Homopolimerin yoğunluğu $d_{\text{Homopolimer}} = 1.3500 \text{ gr / cm}^3$ olarak bulundu. Oysa monomerin yoğunluğu 1.1295 gr / cm^3 idi. Polimerlerin yoğunluğunun kendi monomerinden fazla olması genel bir eğilimdir. Polimerin içinde monomer birimleri serbest monomer haline göre daha sıkı bulunmaktadır, bu da yoğunluğu artırmaktadır. Homopolimerin çözünürlük parametresi çözücü-çöktürücü çiftleri kullanılarak tayin edildi. $\delta = 9.92 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ bu değer polimeri iyi çözen dioksan ve kloroform çözücülerinin çözünürlük parametreleri değerleri civarındadır.

Fenasilmetakrilatın polimerizasyon aktivasyon enerjisi PAMA monomerinin 4 değişik sıcaklıkta (56, 62, 70, 80°C'lerde) değişik zamanlarda polimerizasyonu yapılarak hesaplandı. % verim - zaman grafiklerinden polimerizasyon hızları tespit edildi. $\log RH - 1/T (10^3)$ grafiğinden aktivasyon enerjisi 68.09 kJ/mol (16.22 kcal/mol) olarak hesaplandı. Bu da genel olarak metakrilat monomerleri için verilen aktivasyon enerjisine ait sınırları içindedir (Immergut, 1975).

HPMA (2 - hidroksi propil metakrilat) monomerinin suda alkaline hidrolizinden aktivasyon enerjisi 11.95 kcal / mol olarak bulunmuştur. Yine metilmetakrilatın aktivasyon enerjisi 24 kcal / mol olarak bulunmuştur (Daly, 1992). Etilmetakrilatın benzoilperoksit ile yapılan kütle polimerizasyonunda aktivasyon enerjisi 55.3 kJ/mol olarak bulunmuştur (Şenel, 1995). Glisidilmetakrilatın degradasyonundan aktivasyon enerjisini 75.3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Narasimhaswamy, 1990).

PAMA'nın GMA, AN ve N-Vp ile hazırlanan kopolimerlerinin yapısı FT - IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR teknikleri ile aydınlatıldı. Sonuçlar bölümünde verdiğimiz bilgilerden burada tartışmaya değer önemli karakteristik bilgileri şöyle sıralayacağız. Poli (PAMA-ko-GMA)'lerin IR spektrumlarında PAMA monomer bileşimi azaldıkça, GMA monomer bileşimi arttıkça 1740 cm^{-1} 'de görülen ester grubu C = O gerilme titreşimi pikinin büyüdüğü ve PAMA monomer bileşimi azaldıkça 1690 cm^{-1} 'deki keton C = O gerilme titreşiminin şiddetinin azaldığı gözlemlendi. Yine aynı şekilde PAMA monomer bileşiminin azalmasıyla ^1H -NMR spektrumlarındaki 7.0 - 7.2 ile 7.2 - 8.0 ppm'deki aromatik halkaya ait pik şiddetlerinin azaldığı gözlemlendi. ^{13}C -NMR spektrumlarında 17.7 - 19.4 ppm'lerdeki iki tane pik PAMA ve GMA monomerlerinin metil grubu protonlarına aittir. 175.0 - 177.8 ppm'lerdeki pikler iki monomere ait ester karbonlarına aittir. 192.3 ppm'deki pik ise keton karboniline aittir.

Poli (PAMA - ko - AN)'lerin IR spektrumlarında 2225 cm^{-1} 'de görülen CN gerilme titreşimi kopolimerlere ait önemli karakteristiktir. Kopolimerlerdeki AN monomer bileşimi arttıkça bu bölgede çıkan CN'e ait pikin şiddetinin arttığı gözlemlendi. Yine ^1H -NMR spektrumlarında PAMA monomer bileşimi azaldıkça 7.0 - 8.0 ppm arasında görülen aromatik halkaya ait pik şiddetlerinin azaldığı gözlemlendi. ^{13}C -NMR spektrumlarında 122.8 ppm'deki pik CN karbonuna aittir. Bu pik kopolimer için önemli bir karakteristiktir.

küçüldüğü ve N-Vp monomer bileşimi arttıkça 1690 cm⁻¹'deki C = O (amit karbonili) pikinin ise şiddetinin arttığı gözlemlendi. Yine aynı şekilde PAMA monomer bileşiminin azalmasıyla ¹H-NMR spektrumundaki 7.0 - 8.0 ppm'deki pik şiddetlerinin azaldığı gözlemlendi. Kopolimerlerin ¹³C-NMR spektrumlarında 45.7 - 46.2, 52.1 - 55.2 ppm'lerdeki pikler kopolimerlerin önemli karakteristiği olup, bu kimyasal kayma değerleri literatürde verilen benzerleri ile uyum halindedir (Soundararajan, 1990). 177.4 - 175.5 ppm'lerde ve 192.2 ppm'lerde görülen üç tane pik kopolimer yapısında üç tane karbonil grubunun olduğuna işaret eder. 192.2 ppm'lerdeki pik keton karboniline, 177.4 - 175.5 ppm'lerdeki pikler ise ester karbonili ve amit karboniline aittir.

Fenasilmetakrilatın AIBN başlatıcısı ile GMA, AN ve N-Vp ile değişik oranlarda hazırlanan kopolimerlerinin element analizleri ve ¹H-NMR spektrumlarından yararlanılarak monomer bileşimleri bulundu. Bu bilgilerden yararlanılarak Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross parametreleri hesaplandı. Çizilen grafiklerden reaktivite oranları bulundu. Reaktivite oranlarını hesaplamak için polimerizasyon dönüşüm ve % 15'in altında tutuldu. PAMA-GMA kopolimerleri için K-T parametrelerinden $r_1=1.32\pm0.79$, $r_2=1.45 \pm 0.85$; $r_1 \times r_2 = 1.914$, F-R parametrelerinden $r_1=1.40\pm0.05$, $r_2=1.51\pm0.07$; $r_1 \times r_2=2.114$ olarak hesaplandı. Bu monomer karışımları $r_1 = r_2$ haline uygundur. $k_{11} = k_{12} = k_{22} = k_{21}$ olduğundan polimerdeki M₁ ve M₂'nin sıralanışı istatistiksel olmakla beraber, oranları bunların başlangıçtaki oranlarına eşittir. Bu şekilde blok kopolimer elde edilir. Aynı şekilde $r_1 > 1$ ve $r_2 > 1$ haline de uygundur. Bu durumda $k_{11} > k_{12}$ ve $k_{22} > k_{21}$ olduğundan aynı monomerlerin ardarda katılmasıyla zincir büyür. Bunun sonucu blok kopolimerler elde edilir.

PAMA ve GMA için; r_1 ve r_2 değerleri kopolimerizasyonda PAMA ve GMA'nun eşit reaktivitede olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, kopolimerizasyonda polimer her iki monomerle aynı zenginliktedir. Başlangıçta alınan monomer miktarlarına göre polimerler de aynı oranlarda oluşmuştur. Bu sisteme literatürde nadiren rastlanmaktadır.

Literatürde GMA monomeri ile hazırlanan kopolimerizasyonlarda GMA'nın diğer monomerlere göre de daha aktif bir monomer olduğunu görmekteyiz. 4-Asetilfenilakrilatın glisidilmetakrilat ile hazırlanan kopolimerlerinden hesaplanan reaktivite oranları; $r_1=0.39\pm0.06$, $r_2 = 0.83 \pm 0.51$ (F - R); $r_1 = 0.32 \pm 0.16$, $r_2 = 0.66 \pm 0.26$ (K - T) şeklindedir (Narasimhaswamy, 1990). Glisidilmetakrilat - stiren kopolimerlerinden hesaplanan reaktivite oranları, $r_1 = 0.53 \pm 0.11$, $r_2 = 0.45 \pm 0.09$ (F - R); $r_1 = 0.54\pm0.004$, $r_2 = 0.44 \pm 0.007$ (K-T); glisidilmetakrilat - N-Vp kopolimerlerinden hesaplanan reaktivite oranları $r_1 = 3.843 \pm 0.396$, $r_2 = 0.026 \pm 0.070$ (F - R); $r_1 = 3.875 \pm 0.510$, $r_2=0.29 \pm 0.038$ (K - T) şeklindedir (Soundararajan, 1990).

Düşük dönüşümlü (% 15 den az) hazırlanan AN - PAMA kopolimerleri için $r_1=0.15 \pm 0.005$, $r_2=1.07\pm0.016$ (K-T) $r_1 \times r_2 = 0.160$ olarak hesaplandı. $r_1=0.16\pm0.006$, $r_2 = 1.10 \pm 0.012$ (F - R), $r_1 \times r_2 = 0.176$ olarak hesaplandı. $r_{AN} \times$

r_{PAMA} değeri her iki metodla bulunan değerlere göre 0 ile 1 aralığında değişmektedir. Bu monomer karışımları ideal ($r_1 \times r_2 = 1$) ve seçenekli ($r_1 \times r_2 = 0$) kopolimerizasyon arasında olup seçenekliye daha yakın davranış gösterirler. PAMA monomeri AN monomerinden çok kendi monomerini katmaktadır. Ayrıca $r_2 < 1$ ve $r_1 < 1$ haline girmektedir. $k_{12} > k_{11}$ 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. r_2 'nin daha büyük olması kopolimer zincirine PAMA'nın AN'ye göre daha çok girmesi demektir. Bu nedenle kopolimer PAMA ile daha zengindir. Deneysel sonuçlar ve reaktivite oranları alternatif kopolimer oluştuğunu göstermektedir.

Literatürde AN monomeri ile hazırlanan kopolimerizasyonlardan hesaplanan reaktivite oranlarına baktığımızda genelde AN monomerinin diğer monomerlere göre az reaktif bir monomer olduğunu görmekteyiz.

Düşük dönüştümlü (% 15'den az) hazırlanan N-Vp - PAMA kopolimerleri için $r_1=0.42 \pm 0.006$, $r_2=1.33 \pm 0.015$ (K-T) $r_1 \times r_2 = 0.559$ olarak hesaplandı. $r_1=0.42 \pm 0.03$ ve $r_2 = 1.29 \pm 0.046$ (F - R) $r_1 \times r_2 = 0.542$ olarak hesaplandı. $r_{N-Vp} \times r_{PAMA}$ değeri her iki metodla bulunun değerlere göre 0 ila 1 aralığında değişmektedir. Bu monomer karışımları ideal ($r_1 \times r_2 = 1$) ve seçenekli ($r_1 \times r_2 = 0$) kopolimerizasyon arasındadır. PAMA monomeri N-Vp monomerinden çok kendi monomerini katmaktadır. Literatürde de N - Vp monomerinin fazla reaktif olmayan bir monomer olduğu belirtilmektedir (Saundararajan, 1990). r_2 'nin yüksek olması PAMA'nın N-Vp'ye göre daha reaktif olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni PAMA monomerinin büyüyen polimer zincirine doğru daha reaktif olmasındandır. Sonuçta kopolimerizasyonda polimer PAMA bakımından daima zengindir.

r_1 ve r_2 , monomerlerin radikal zinciri ile birleşme hızlarının katsayılarına bağlıdır. Bir polimerizasyon reaksiyonunda, reaksiyon katsayıları, radikallerin enerjilerine ve monomerlerin yapılarına bağlıdır. Bir radikalın enerjisi ne kadar yüksek ve monomerlerin dissasyon enerjileri ne kadar küçük ise reaksiyon hızının katsayısı o kadar yüksektir. Karışık polimerizasyonlarda, yeni oluşan radikal, ne kadar düşük enerjiye sahip ise, bu reaksiyon o kadar çabuk oluşur. Bir radikal polimerizasyonunun hızı, radikalın mesomeri stabilizasyona ve radikal monomer çiftinin polarizasyonuna bağlıdır. Bunun yanında bir radikal polimerizasyonunun oluşabilmesi için, radikal zincirinin çiftleşmemiş elektronunun, monomerin π bağına yaklaşarak, bunun ile reaksiyona girmesi de gerekir. π bağının büyük gruplar ile çevrelendiğinde, bu monomer ancak yavaş olarak reaksiyona girer. Karışık polimerizasyon parametreleri r_1 ve r_2 , farklı monomerler için farklı bulunur. Bunun nedeni, monomerlerin sterik yapılarının karışık polimerizasyonu etkileyişinin açıklanamamasıdır. Ayrıca polimerizasyonda kullanılan çözücünün de iyi seçilmesi gerekir. Çözücü mümkün mertebe az transfer reaksiyonu vermelidir.

Sentezlenen tüm kopolimerlere ait yoğunluk, çözünürlük parametreleri, inherent viskoziteleri ve yumuşama sıcaklıkları gibi fiziksel parametreleri tayin edilmiş olup, bulunan değerler homopolimerleri için belirlenen değerler arasında oldukları ve monomer bileşimleri ile düzgün bir değişim gösterdikleri gözlenmiştir. Bu sonuçlar literatürde verilen benzer değerlerle uyum göstermektedir. İnherent viskozite ölçümünden bulunan değerler GPC ile belirlenen molekül ağırlıkları ve polimer yoğunluklarıyla oldukça uyumludur. Molekül ağırlığı büyüdükçe ve yoğunluk arttıkça viskozitenin de artması beklenen bir durumdur.

Polimerlerin GPC ile belirlenen molekül ağırlıklarından hesaplanan heterojenlik indisleri; düşük dönüşümlü PAMA - GMA kopolimerleri (% 51.50 - % 48.50) için 1.819, PAMA - AN kopolimeri (% 59.18 - % 40.82) için 1.598, PAMA - N-Vp kopolimeri (% 59.83 - % 40.17) için 1.964 olarak hesaplanmıştır.

Bilindiği gibi polimerlerin molekül ağırlıkları küçük moleküllerden çok farklıdır. Bir polimerik yapı çok farklı uzunluklarda polimer zincirlerinden oluşur. Başka bir ifadeyle polimerler polidispers sistemlerdir. Yalnız molekül ağırlığı değil, polimerin heterojen yapısı başka bir deyimle molekül ağırlığı dağılımı tüm özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir. Polimerizasyon süresince bütün makromoleküller aynı şekilde büyümediklerinden ve reaksiyon süresince oluşan bozunma, rekombinasyon, disproporsiyasyon, transfer reaksiyonları nedeniyle, polimerler yapılarında değişik molekül ağırlığında makromoleküller bulundurlar. Serbest radikal polimerizasyonunda dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerde heterojenlik indisi 1.5 - 5.0 arasında değişir. Bizim hazırladığımız polimerizasyonlarda, polimerizasyon süresi, monomer, konsantrasyonu, sıcaklık, başlatıcı miktarı ve elde edilen polimerin verimine göre bütün kopolimerler için benzer heterojenlik indislerinin bulunmasını muhtemeldir.

Poli (PAMA - ko - GMA)'lerin TGA termogramlarında bozunma sıcaklığının 225°C civarında başlayıp 430°C'de son bulduğu ve bozunmanın bir-iki kademede gerçekleştiği görülmektedir. Bozunma sonunda polimerlerin çok az miktarlarda % 1-5 oranlarında artık bıraktığı hesaplanmıştır. Bu artıklar GMA'daki epoksit halkasından dolaydır.

Poli (PAMA - ko - AN)'lerin termogramlarında bozunma sıcaklığının 220°C civarında başlayıp 580°C'de son bulduğu ve bozunmanın iki - üç kademede gerçekleştiği görülmektedir. AN monomer miktarı arttıkça bozunma sıcaklığının arttığı ve 270°C civarlarına çıktığı görülmektedir. Bozunma sonunda polimerlerin yüksek sıcaklıkta % 3-10 oranlarında artık bıraktığı hesaplanmıştır.

PAN, yüksek sıcaklıklarda eriyen, her cins çözügene ve aside dayanıklı, yüksek mekanik özelliğe ve sağlamlığa sahip bir polimerdir. Bu özelliklerinin nedeni, polimer yapısındaki siyanür gruplarının, hidrojen köprü bağları ile, polimer zincirlerini birbirine bağlaması ve yapıda halkalaşmaya yol açmasıdır.

Poli (PAMA-ko-N-Vp)'lerin termogramlarında bozunma sıcaklığının 220°C civarında başlayıp 480°C'de son bulduğu ve bozunmanın iki - üç kademede gerçekleştiği görülmektedir. N-Vp'nin yapısında bulunan halka yapısı polimerlerin kararlılığı ve termal stabilitesini artırmaktadır.



5. KAYNAKLAR

- Bağda, E., 1976. Polimer kimyası, Stuttgart, Almanya.
- Bamford, C.H., Jenkins, A.D., Johnstone, R., 1959. Trans Faraday Soc., 55, 1451.
- Baysal, B. 1981. Polimer Kimyası, Cilt 1, Polimerizasyon Reaksiyonları, ODTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Yayın No: 33, Çağlayan Basımevi, Ankara.
- Bindushree, C.V., Venkataramanan, B., 1998. p - Cumylphenyl Methacrylate : Synthesis, Polymerization and Copolymerization, J.M.S. - Pure Appl. Chem., A 35 (1), pp. 183-191.
- Burnett, G.M., Loan, L.D., 1955. Trans. Faraday Soc., 51, 219.
- Carswell, T.G., Hill, D.J.T., Londero, B.I., O'Donnell, J.H., Pdmery, P.J. and Winzor, C.L., 1991. "Kinetic Parameters for Polymerization of Methylmethacrylate at 60°C", Polymer 1992, Vol. 33, Number 137-140.
- Catalina, F., Peinado, C., Madruga, E.L., Sastre, R. and Mateo, J.L., 1990. "Redical Copolymerization of 2 - Acryloyl Thioxanthone with Methylmethacrylate", Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry, Vol. 28, 967-972.
- Coşkun, M., Demirelli, K., Ahmedzade, M., 1997. J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem., A34, 349-358.
- Coşkun, M., İltter, Z., Özdemir, E., Demirelli, K., Ahmedzade, M., 1998, Polymer Degradation and Stability, 60, 185-193.
- Daly, J. and Lenz, R.W., 1992. Alkaline Hydrolysis of Homopolymers and Copolymers of 2 - Hydroxypropyl Methacrylate, J. Appl. Polym. Sci., 46, 847 - 858.
- Del, G., Pizarro, C., Marambio, O.G., Rivas, B.L., Geckeler, K.E., 1997. "Synthesis, Characterization, and Thermal Stability of Poly (N - Maleyl Glycine - co - N - Vinylpyrrolidone), Polymer Bulletin, 39, 165 - 172.
- Demirelli, K. ve Coşkun, M., 1994. "[Poli (2,4 - Diklor Benzil) Stiren]'in Hazırlanması ve Termal Degradasyonu", Yüksek Lisans Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Demirelli, K., Coşkun, M., Değirmenci, M., 1999. Designed Monomers and Polymers, Vol. 2, No. 1, 79-91.
- Dhal Pradeep, K., Ramakrishna, M.S. and Baby, G.N., 1982. "Copolymerization of Glycidylmethacrylate with Alkyl Acrylate Monomers", Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry, Edition, Vol. 19, 1581 - 1585.
- Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1992. Organik Kimya, Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, I. Baskı, Ankara.
- Fochler, H.S., Mooney, J.R., Ball, L.E., Boyer, R.D. and Grasselli, J.G., 1985, Spectrochimica Acta, Vol. 41A, No: 12, pp. 271-278.

- Frisch, H.L. and Qihua, Xu, 1992. "Copolymerization of Styrene and Methacrylic Acid in the Presence of Poly (2 - Vinylpyridine) as the Template", American Chemical Society.
- Gan, P.P., and Paul, R.D., 1994. Interaction Energies for Blends Based on Glycidyl Methacrylate Copolymers, *Polymer*, Vol. 35, Number, 16.
- Ghosh, P., Mukhopadhyay, G., 1980. *J. Polym. Sci.*, 18, 283-293.
- Gündüz, T., 1988. "IR Spektroskopisi ve NMR Spektroskopisi, İnkümentel Analiz, A.Ü. Yayınları, No: 147 - 6, Ankara.
- Hawley, G.G. and Reinhold, V.N., 1977. *The Society of Plastics Engineers and The Condensed Chemical Dictionary*, A.B.D.
- İlter, Z., 1997. "(Alkil) Metakrilatların Glisidilmetakrilat Ve 1,3-Dioxolan İle Kopolimerlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- 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.
- Kolzomi, T., Hasegawa, Y., Takata, T., Endo, T., 1994. "Synthesis and Photodegradation of Polyacrylonitrile Having Ketone Group Obtained From Radical Copolymerization of 2,3-Diphenyl - 4 - Methylene - 1,3 - Dioxolane With Acrylonitrile", *Journal of Polymer Science : Part A Polymer Chemistry*, Vol. 32, 3194 - 3195.
- Kurbanova, R. ve ark., 1995. *Polimer Kimyası*, Konya.
- Madheswari, D., Nanzundan, S. and Venkaia Rami Reddy, A., 1992. "Copolymers of p-Diphenyl Acrylate with Methylmethacrylate : Synthesis, Characterization and Monomer Reactivity Ratios", Department of Chemistry, College of Engineering, Anna University Madras, India, *Eur. Polym. J.*, Vol. 28, No: 9, pp. 1123 - 1126.
- Manjeet, S.C. and Varma Inara, K., 1985. "Copolymers of 2 - Hydroxyethyl Methacrylate and Alkyl Methacrylates I. Synthesis and Characterization", *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, Vol. 23, 1917 - 1929.
- Meftahi, M.V. and Frechet, M.J., 1988, *Polymer*, Vol. 29, pp. 447-482.
- Minoru, K. and Isao, K., 1983. "Radiation Polymerization of 2 - Hydroxyethyl Methacrylate in The Presence of Biological Substances", *Journal of Polymer Science : Polymer Letters Edition*, Vol. 21, 609- 613.
- Misra, G.S., Bajgat, U.D.N., 1982. *Prog.. Polym. Sci.*, 8, 61.
- Narasimhaswamy, T., 1992. 2,4,6-Tribromophenyl Acrylate-co-Glycidyl Methacrylate Polymers : Synthesis, Characterization and Reactivity Ratios, *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, Vol. 30, 2165-2172.

- Narasimhaswamy, T., Sumathi, S.C. and Reddy, B.S.R., 1991. "4 - Acetylphenyl Acrylate - Glicidyl Methacrylate Copolymers : Synteheis, Characterization and Reactivity Rations", Eur. Polym. J., Vol. 27, No: 3, pp. 255 - 261.
- O'Driscoll, K.F., McArdle, S.A., 1959. J. Polym. Sci., 40, 557.
- O'Driscoll, K.F., Schmidt, J.F., 1960. J. Polym. Sci., 35, 189.
- Özdemir, E., Soykan, C., Coşkun, M., Ahmedzade, M., 1997. J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem., A34, 551-557.
- Pişkin, E., 1987. Polimer Teknolojisine Giriş, H.Ü. Kimya Müh. Böl., İnkılap Yayını, Ankara.
- Pitchumani, S., Rami Reddy, C. and Rajadurai, S., 1982. "Reaktivty Ratios of Ethyl Acrylate, n-Buthyl Methacrylate Copolymer System by ^1H - NMR", Journal of Polymer Science : Polym. Chem. Edition, 20, 277 - 282.
- Prinos, J. and Panayiotou, C., 1995, Glass Transition Temperature in Hydrogen - Bonded Polymer Mixtures, Polymer, Vol. 36, No: 6, pp. 1223-1227.
- Rafalko, J.J., 1984, Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition, Vol. 22, 1211-1222.
- Shashidhar, G.V.S., Ranga, Rao, K., Satyanarayana, N. and Sundaram, E.V., 1990. "Spectroscopic Methods for The Determination of Compasition in Styrene - Methacrylate Copolymers", Journal of Polymer Science : Part C : Polymer Latters, Vol. 28, 157 - 161.
- Soundararajan, S. and Reddy, B.S.R., 1991. Glycidyl Methacrylate and N - Vinyl - 2 - Pyrolidone Copolymers : Synthesis, Characterization, and Reactivity Ratios, J. of Appl. Polymer Science, Vol. 43, 251 - 253.
- Soundararajan, S., 1990. "Synthesis and Characterization of Glycidyl Methacrylate-Styrene Copolymers and Determination of Monomer Reactivity Ratios", Polymer, Vol. 31, February.
- Şenel, S., Güven, O., 1995. A Kinetic Stdy of Homogeneous Bulk Polymerization of 2 Ethyl Methacrylate Initiated by Benzoyl Peroxide and on N, N'-Dimethyaniline Redox Pair, Tr. J. Of. Chemistry, 20, 62-68.
- Taylor, L.D., Kolesinski, H.S., Rickter, D.D., Grasshaff, J.M., McMember, J.R., 1983. Macromolecules, 16, 1561.
- Zafar, M.M., 1972. Macromol. Chem., 157, 219.

6. EKLER

Ek 6.1. Düşük Dönüşümlü Poli (PAMA-ko-GMA)'nin Kelen-Tüdös (K-T) yöntemiyle Reaktivlik Oranlarının Standart Sapmasının Bulunması

$$D = \left| \frac{\sum (\epsilon_i)^2 \sum \epsilon_i \eta_i}{\sum \epsilon_i \quad n} \right| = 15.6352 - 4.3316 = 11.3036$$

$$\delta_y = \sqrt{\frac{\sum (\eta_i - m\epsilon_i - b)^2}{n - 2}} = \sqrt{\frac{0.06404}{5}} = 0.1132$$

$$\delta_y^2 = 0.012808$$

$$\delta_{PAMA} = \frac{\delta_y^2 \cdot n}{D} = 0.79$$

$$\delta_{GMA} = \frac{\delta_y^2 \sum (\epsilon_i^2)}{D} = 0.85$$

Ek 6.2. Düşük Dönüşümlü Poli (PAMA-ko-GMA)'nin Fineman-Ross metodu ile reaktivlik oranlarının standart sapmasının hesaplanması

$$D = \left| \frac{\sum (F_i)^2 \sum F_i G_i}{\sum F_i \quad n} \right| = 722.5614 - 351.9572 = 370.6042$$

$$\delta_y = \sqrt{\frac{\sum (G_i - mF_i - b)^2}{n - 2}} = \sqrt{\frac{0.185993}{5}} = 0.192869$$

$$\delta_y^2 = 0.03719$$

$$\delta_{PAMA} = \frac{\delta_y^2 \cdot n}{D} = 0.05$$

$$\delta_{GMA} = \frac{\delta_y^2 \sum (F_i^2)}{D} = 0.07$$