

**KLOR SUBSTİTÜE ARILAMİT VE KETON
YAN GRUPLU BİR METAKRİLAT
POLİMERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

M. Onur HOŞSÖZ

DANIŞMAN

Prof.Dr. İbrahim EROL

KİMYA ANABİLİM DALI

ARALIK, 2017

**Bu tez çalışması 15.FEN. BİL.37 numaralı proje ile Afyon Kocatepe Üniversitesi
Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.**

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KLOR SUBSTİTÜE ARILAMİT VE KETON YAN GRUPLU
BİR METAKRİLAT POLİMERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

M. ONUR HOŞSÖZ

DANIŞMAN

Prof.Dr.İbrahim EROL

KİMYA ANABİLİM DALI

ARALIK, 2017

TEZ ONAY SAYFASI

M. Onur HOŞSÖZ tarafından hazırlanan “ Klor Substitüe Arilamit Ve Keton Yan Gruplu Bir Metakrilat Polimerinin Sentezi Ve Kopolimerizasyonu “ adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 12/12/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. İbrahim EROL



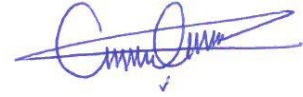
Başkan : Doç. Dr. Mecit Aksu
Düzce Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi



Üye : Prof. Dr. İbrahim EROL
Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi



Üye : Doç. Dr. Cemal ÇİFTÇİ
Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi



Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
..... Tarih ve
..... Sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. İbrahim Erol
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

12/12/2017

M. Onur HOŞSÖZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KLOR SUBSTİTEARİLAMİT VE KETON YAN GRUPLU BİR METAKRİLAT POLİMERİNİNSENTEZİ VE KOPOLİMERİZASYONU

M. Onur HOŞSÖZ

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim EROL

Bu çalışmanın ilk basamağında 4-Amino-3,5-Dikloro Asetofenon, sodyum metakrilat varlığında,asetonitril çözücüsünde, 70-80°C' de etkileştirilerek yer değiştirme tepkimeleri yardımıyla 2-[(4-asetil-2,6-diklorofenil)amino]-2-oksoetil-2-metil-prop-2-enoat(KFAOMA)monomeri sentezlendi ve karakterize edildi. Daha sonra KFAOMA monomerinin homopolimeri, cam ampul içerisinde, azot atmosferi altında, benzoilperoksit(BPO) başlatıcısı ile 1,4-dioksan çözücüsünde 65°C sıcaklıkta sentezlendi. Glisidilmetakrilat(GMA) ve KFAOMA monomerlerinin BPO başlatıcısı ile 1,4-dioksan çözücüsü varlığında 65°C sıcaklıkta kopolimerleri sentezlendi. Monomerin, homopolimerin ve kopolimerlerin yapıları, IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Kopolimerdeki monomer bileşimi ¹H-NMR analiz ile belirlendi. Homopolimer ve kopolimerlerin termal davranışları, termogravimetrik analiz(TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre(DSC) yöntemleri kullanılarak belirlendi.

2017, ix + 52 sayfa

Anahtar Kelimeler: 2-[(4-asetil-2,6-diklorofenil)amino]-2-oksoetil-2-metil-prop-2-enoat (KFAOMA), Glisidilmetakrilat (GMA), monomer reaktivite oranları, termalkararlılık, yumuşama sıcaklığı

ABSTRACT

M.Sc Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NEW METHACRYLATE POLYMERS HAVING PENDANT ARYLAMIDE WITH KETONE AND CHLORIDE

M. Onur HOŞSÖZ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof.Dr.İbrahim EROL

In this thesis 4-Amino-3,5-Dichloroacetophenon, sodium methacrylate monomer were prepared and characterized. Afterwards, 2-[(4-acetyl-2,6-dichlorophenyl)amino]-2-oxoethyl-2-methyl-prop-2-enoate (KFAOMA) derivatives of GMA was synthesized. The free radical copolymerization of this monomer was carried out in 1,4 dioxane solvent by using BPO initiator at $65^{\circ}\text{C} \pm 1$ and were characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR and FTIR techniques. ^1H -NMR analysis was used to determine the molar fractions in the copolymers. The thermal behaviours of copolymers with various compositions were investigated by thermogravimetric analysis (TGA). The T_g values of the polymers were determined by differential scanning calorimetry (DSC).

2017, ix+52 pages

Key Words: 2-[(4-acetyl-2,6-dichlorophenyl)amino]-2-oxoethyl-2-methyl-prop-2-enoate (KFAOMA) glycidyl methacrylate (GMA), monomer reactivity ratios, thermal stability, glass transition temperature.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın seçimi, planlanması ve yürütülmesi sırasında ilgi ve alakasını desteğini hep sürdüren, bilgi ve hoşgörüsünü hiçbir zaman esirgemeyen Sayın hocam Prof.Dr.İbrahim EROL'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Tez çalışmam ve öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan aileme ayrıca çok teşekkür ederim.

Araştırma süresince yardımlarını esirgemeyen her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm tez aşaması sırasında desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Türker DEVECİ'ye, Ahmet GÜLDİKEN'e ve Hatice ÖCAL'a çok teşekkür ederim.

M. Onur HOŞSÖZ
AFYONKARAHİSAR, 2017

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. POLİMERLER	3
2.1. Polimerizasyon Prosesleri	3
2.1.1. Çözelti polimerizasyonu	3
2.2. Homopolimer ve Kopolimer.....	3
2.3. Polimerleşme Reaksiyonları	4
2.3.1. Serbest radikal polimerizasyonu.....	4
2.3.1.1. Başlatıcılar	5
2.3.1.2. Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler.....	6
2.3.2. Radikalik polimerizasyon kinetiği.....	7
2.3.2.1. Başlama basamağı	7
2.3.2.2. Çoğalma basamağı.....	8
2.3.2.3. Sonlanma basamağı	9
a) Birleşme ile sonlanma	9
b) Orantısız sonlanma.....	9
2.4. Kopolimerizasyon.....	11
2.4.1. Kopolimerizasyon çeşitleri	12
2.4.1.1. İdeal kopolimerizasyon	12
2.4.1.2. Seçenekli kopolimerizasyon	13
2.4.1.3. Blok kopolimerizasyonu.....	13
2.5. Monomer Reaktivlik Oranlarının Hesaplama Yöntemleri	15
2.5.1. Kelen–Tüdos (K-T) yöntemi	15

2.5.2. Fineman-Ross(F-R) yöntemi	16
2.5.3. Inverted Fineman-Ross yöntemi.....	16
2.6. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı	17
2.7. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	18
2.7.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	18
2.7.2. Termogravimetrik metod (TG).....	18
2.7.3. Diferansiyel termal analiz (DTA).....	19
3.KETONLAR	20
3.1. Ketonların Genel Özellikleri	20
3.2. Ketonların Elde Ediliş Yöntemleri	21
3.2.1. İkincil Alkollerin Yükseltgenmesiyle.....	21
3.2.2. Alkil Dihalojenürlerin Suyla Tepkimesiyle.....	21
3.2.3. Karboksilli Asitlerin Metal Tuzlarından.....	22
3.2.4. Alkil Asetilenlere Su Katılmasıyla	22
3.2.5. Organometal Bileşikleriyle.....	23
3.3. Ketonların Fiziksel Özellikleri	23
3.4. Ketonların Kimyasal Özellikleri.....	24
3.4.1. Yükseltgenme ve İndirgenme Reaksiyonları.....	24
3.4.2. Katılma Tepkimeleri.....	25
3.4.2.1. H ₂ Katılması	25
3.4.2.2. HCN Katılması	26
3.4.2.3. NH ₃ Katılması	26
3.4.2.4. H ₂ O Katılması	27
3.4.2.5. Alkol Katılması	27
3.4.2.6. NaHSO ₃ (Sodyum bisülfid) Katılması.....	27
3.4.2.7. Yanma Tepkimeleri	28
4.YAPISINDA KLOR, KETON VE METAKRİLAT İÇEREN POLİMERLER İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	29
5.MATERYAL VE YÖNTEM	31
5.1. Materyal.....	31
5.1.1. Kullanılan Cam Malzemeler.....	31
5.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	31

5.1.3. Kullanılan Kimyasallar.....	31
5.2. Sentezler	32
5.2.1. N-(4-asetil-2,6-diklorofenil)-2-kloroasetamid Sentezi.....	32
5.2.2. 2-[(4-asetil-2,6-diklorofenil)amino]-2-oksoetil-2-metil-prop-2-enoat (KFAOMA) Sentezi	33
5.2.3. Homopolimer Sentezi	33
5.2.4. Kopolimer Sentezi	34
6.BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	36
6.1. Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu.....	36
6.1.1. KFAOMA Monomerinin Karakterizasyonu.....	36
6.1.2 Poli(KFAOMA)'nın Karakterizasyonu	38
6.1.3 Kopolimerin Karakterizasyonu.....	40
6.2. Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi	42
6.2.1 Kopolimerlerin Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması.....	42
6.3. Homopolimer ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri.....	45
6.3.1. Poli(KFAOMA) ve Poli(KFAOMA -ko-GMA) Polimerlerinin Termal Kararlılıkları	45
7.SONUÇ	48
8.KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ	52

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

f	Başlatıcının Etkinlik Faktörü
kd	Başlatıcı Parçalanmasına İlişkin Hız Sabiti
M	Monomer
M•	Monomer Radikali
R•	Ortamdaki Her Tür Radikalin Konsantrasyonu
T _g	Polimerlerin Yumuşama Sıcaklıkları
T _m	Kristal Erime Sıcaklıkları
[I ₂]	Başlatıcı Konsantrasyonu
k	Reaksiyon Hız Sabiti
M _n	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M _w	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
r _d	Radikal Üreme Hızı
r _i	Monomerlerin Radikal Çoğalma Hızı
r _t	Sonlanma Hızına Ait Kinetik Eşitlik
K	Polimerizasyon Hız Sabiti
r	Monomer Reaktivite Oranı

Kısaltmalar

AIBN	Azobisisobütironitril
BBS	Başlangıç bozunma sıcaklığı
GMA	Glisidilmetakrilat
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTA	Diferansiyel termal analiz
TGA	Termogravimetrik analiz
¹³ C-NMR	¹³ C Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H-NMR	¹ H Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
F-R	Fineman- Ross Yöntemi
K-T	Kelen-Tüdos Yöntemi
FTIR	Infrared Spektroskopisi
KBr	Potasyum Bromür
KFAOMA	2-[(4-asetil-2,6-diklorofenil)amino]-2-oksoetil-2-metil-prop-2-enoat

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Polivinil klorür (PVC) Homopolimeri	3
Şekil 2.2 Poli(etilenglikol tereftalat) Kopolimeri	4
Şekil 2.3 Benzoilperoksit(a) ve Bisfenilasetilperoksit(b) Başlatıcıları	5
Şekil 2.4 Benzoilperoksit(BPO) Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu	5
Şekil 2.5 Azobisisobütironitril (AIBN) Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu	6
Şekil 2.6 Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler	6
Şekil 2.7 Radikallerin Monomere Katılma Reaksiyonu	8
Şekil 2.8 Birleşme ile Sonlanma Reaksiyonu	9
Şekil 2.9 Orantısız Sonlanma Reaksiyonu	9
Şekil 2.10 Radikalik Sonlama Reaksiyonu	10
Şekil 5.1 N-(4-asetil-2,6-diklorofenil)-2-kloroasetamid Sentezi	32
Şekil 5.2 2-[(4-asetil-2,6-diklorofenil)amino]-2-oksoetil-2-metil-prop-2-enoat Sentezi	33
Şekil 5.3 Homopolimer Sentez Reaksiyonu	34
Şekil 5.4 Kopolimer (KFAOMA-GMA) Sentezi	35
Şekil 6.1 KFAOMA Monomerinin Sentezi	36
Şekil 6.2 KFAOMA Monomerine ait ¹ H-NMR Spektrumu	37
Şekil 6.3 KFAOMA Monomerine ait ¹³ C-NMR Spektrumu	37
Şekil 6.4 Poli(KFAOMA) Homopolimerinin FTIR Spektrumu	38
Şekil 6.5 Poli(KFAOMA)'ya ait ¹ H-NMR Spektrumu	39
Şekil 6.6 Poli(KFAOMA-ko-GMA) (0.53:0.47) Kopolimerinin FTIR Spektrumu	40
Şekil 6.7 Poli(KFAOMA-ko-GMA) (0.53:0.47) kopolimerine ait ¹ H-NMR(a) ve ¹³ C-NMR(b) spektrumu	41
Şekil 6.8 Poli(KFAOMA -ko-GMA) Kopolimer Sistemi İçin (ε -η) Grafiği	43
Şekil 6.9 Poli(KFAOMA -ko-GMA) Sistemi İçin (G-H) Grafiği	44
Şekil 6.10 Poli(KFAOMA)'ya ait TGA Eğrisi	46
Şekil 6.11 Poli(KFAOMA -ko-GMA) (%50 GMA)'ya ait TGA Eğrisi	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 5.1 Sentezlenen Kopolimerlerin Monomer, GMA, Başlatıcı ve Çözücü Değerleri	35
Çizelge 6.1 Kopolimerde Monomerlerin Karışım ve Bileşim Oranları	42
Çizelge 6.2 Poli(KFAOMA -ko-GMA) Sistemi için Fineman-Ross ve Kelen-Tüdos Parametreleri.....	43
Çizelge 6.3 KFAOMA ile GMA' in Serbest Radikal Kopolimerizasyonu İçin Monomer Reaktivite Oranları r_1^a KFAOMA monomerinin reaktivite oranı.....	45

1. GİRİŞ

Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminin başlamasından önce insanlar; giyinme ve dokunma amaçlı gereksinimlerini yün, pamuk, keten türü doğal liflerden sağlamışlar, günlük hayatta yararlandıkları eşya ve malzemelerin yapımında çelik, cam, odun, taş, tuğla, çimento gibi maddeleri kullanmışlardır. 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. 1930' lardan başlamak üzere, özellikle II. Dünya Savaşı'ndan sonra, insanlar tarafından yapılmış ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış gözlenir. Bunun nedeni, polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif, elastomer türlerin sentetik yöntemlerle üretilmesi ve kullanıma sunulmasıdır. Temel yapıları polimer olan malzemelerin insanların yaşamlarını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de hızla sürmektedir. Örneğin, kevlar ve nomex karışımından kurşungeçirmez yelekler yapılmakta, optik özellikleri camdan daha iyi olan poli(metil metakrilat)' tan yeterli ışık geçirgenliğine sahip 33 cm kalınlığına kadar levhalar hazırlanabilmektedir. 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 Belçikalı 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 denem maddelerin uygun şartlarda birbirleriyle reaksiyonu sonucu oluşurlar. Monomerin polimer içindeki haline de mer denir. Polimer molekülünde yer alan mer sayısı en az 2, en çok da sonsuz olabilir. Genellikle bu sayı 10^2 - 10^6 civarındadır. Bu sayının küçük olduğu alt sınırdaki yer alan (Küçük molekül ağırlıklı)

polimerlere oligomer denir. Bu sayının çok yüksek olduğu üst sınır bölgesinde yer alan polimerler için ise, genellikle makromolekül kelimesi kullanılmaktadır. O halde polimerler, büyüklük düşünöldüğünde, oligomerden makro moleküle kadar olan bölge için genel bir adlandırma şekli olmaktadır. Başlıca sentetik (yapay) polimerik maddeler, plastikler, fiberler, elastomerler, reçineler, yapıştırıcılar vb. polimerleri kapsar. Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makina, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanlarında ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür (Köroğlu2006).

2. POLİMERLER

2.1 Polimerizasyon Prosesleri

Monomerlerden polimer molekülleri elde edilmesi için değişik prosesler kullanılır. Bu prosesler başlıca dört grupta incelenebilir:

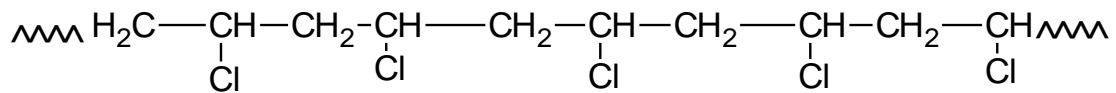
1. Çözelti polimerizasyonu
2. Kütle (Yığın veya Blok) polimerizasyonu
3. Süspansiyon polimerizasyonu
4. Emülsiyon polimerizasyonu

2.1.1 Çözelti polimerizasyonu

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

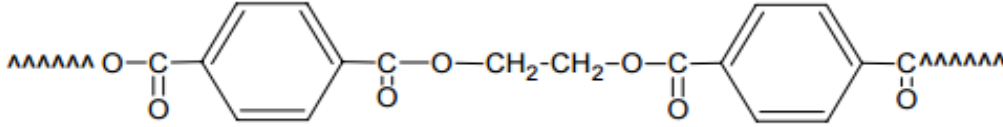
2.2 Homopolimer ve Kopolimer

Aynı monomer birimlerinin birbirlerine bağlanması ile oluşan polimere homopolimer adı verilir. Örneğin polietilen, polistiren, polivinilklorur(PVC), polimerleri birer homopolimerdirler.



Şekil 2.1 Polivinilklorur(PVC) Homopolimeri

İki veya daha çok monomerden meydana gelen yani yinelenen birimi birden fazla olan polimere kopolimer denir. Kopolimer iki çeşit homopolimerin bir karışımı olmayıp her kopolimer molekülünde, farklı monomer birimleri kimyasal bağlarla bağlanmışlardır. Üç farklı monomerin birbirine bağlanmasıyla oluşan polimere ise terpolimer denir. Etilen glikol ve tereftalik asit reaksiyonunda oluşan poli(etilenglikol tereftalat) polimeri bir kopolimeridir (Baysal 1994).



Şekil 2.2 Poli(etilenglikoltereftalat) Kopolimeri

2.3 Polimerleşme Reaksiyonları

Monomerlerin polimerlere dönüşmesi iki yolla yapılır. Bunlar;

- 1- Kondenzasyon polimerizasyonu
- 2- Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu farklı iki mekanizma üzerinden yürür. Bunlar;

- A) Serbest radikal polimerizasyonu
- B) İyonik (anyonik ve katyonik) katılma polimerizasyonu (Erol 2002).

2.3.1 Serbest radikal polimerizasyonu

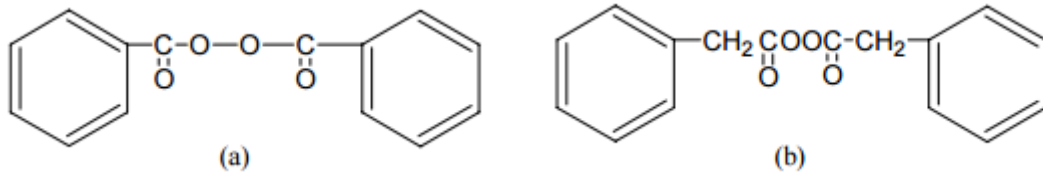
Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekül oluştururlar. Serbest radikal, bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron içeren atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller, pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetten dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin kısa ömürlü, izole edilmeyen ara ürünlerdir (Fessenden ve Fessenden 1992). Bu prosede her bir makromolekülün meydana gelmesi birkaç basamakta olur. Önce polimerleşme reaksiyonu için kullanılan katalizör uygun bir şartta (ısı veya ışık yardımıyla) serbest radikallere ayrılır. Sonra bunlar monomer molekülleri ile birleşerek onları aktifleştirir. Aktifleşmiş monomer molekülleri, yeni monomer molekülleriyle birleşip, polimer zincirinin büyümesine sebep

olur. Makromoleküllerin büyümesinin herhangi bir kademesinde zincirin sonunda serbest radikal uç meydana gelir. Böylece, yüksek moleküllü birleşmelerin meydana gelmesinde son basamak büyümekte olan polimer zincirinin tamamlanmasıdır (Baysal 1994).

2.3.1.1 Başlatıcılar

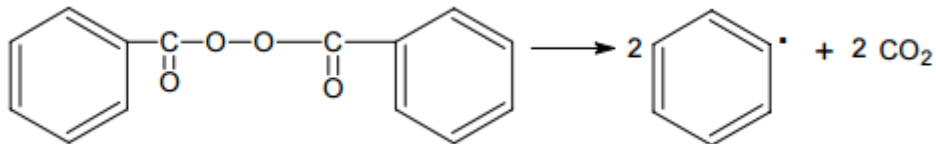
En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar;

A) Peroksit Bileşikleri: Gerek endüstriyel, gerekse temel araştırmalarda üstün kimyasal başlatıcılar arasında peroksi bileşikleri yer alırlar. Benzer bileşikler olan benzoilperoksit ve bisfenilasetilperoksit peroksitlere birer örnektir. Bisfenilasetilperoksit bileşiği 0°C’ de parçalanırken, benzoilperoksit 70°C’ de parçalanır.



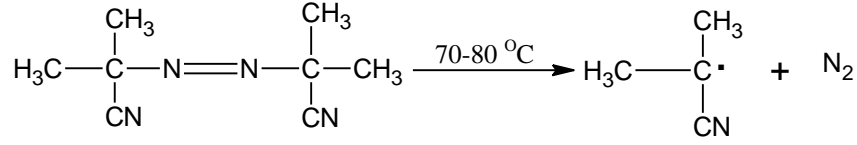
Şekil 2.3 Benzoilperoksit(a) ve Bisfenilasetilperoksit(b) Başlatıcıları

Benzoilperoksit yağda çözünebilir başlatıcılarla çalışılırken kullanılır. Benzoilperoksit en basit diarilperoksit olup, 60-70°C sıcaklıkta ısıtıldığında, fenil radikallerini oluşturarak parçalanır.



Şekil 2.4 Benzoilperoksit(BPO) Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu

B) Azobisisobütironitril (AIBN); 60-70°C arasında ısıtılınca iki eşdeğer radikal verir.

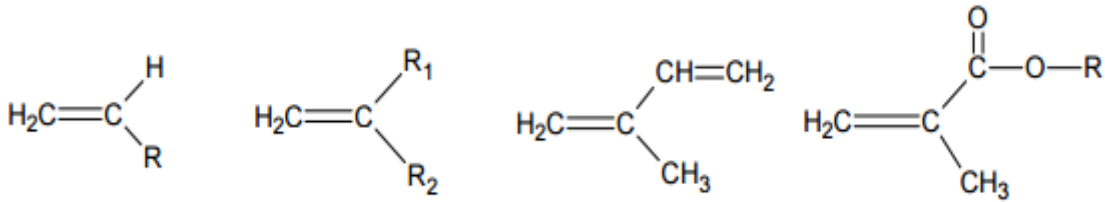


Şekil 2.5 Azobisisobütironitril (AIBN) Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu

- C) Dikünil peroksit
- D) N – Nitrosoakrilanilit
- E) p-Brombenzen diazo hidroksit
- F) Trifenilmetil azobenzen
- G) Tetrafenil süksinonitril
- H) Persülfatlar

2.3.1.2 Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler

Genel olarak monomerlerin yapıları aşağıdaki gibi olabilir. Olefinik yapıdakiler, monosüstitüe alkenler, 1,1-disüstitüe alkenler veya konjuge alkenler (alkadienler) şeklinde olabilirler.



R: H, Cl, metil, fenil, piridinil, vb.

Şekil 2.6 Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler

Monomerdeki (C=C) bağındaki karbon atomunun bir s ve iki p orbitalleri hibritleşerek üç trigonal orbital verir. Bu orbitaller komşu atomların ters spinli orbitalleri ile bağ oluştururlar. Trigonal orbitaller de bağlar aynı düzlemde bulunur. Çift bağlardan biri pi, diğeri sigma bağıdır. Pi bağları, sigma bağlarından %30 kadar daha zayıftır (Fessenden ve Fessenden 1992). Radikal polimerizasyonlarında, monomer molekülüne yaklaşan bir serbest radikaldeki tek elektron, çift bağın pi elektronunu (spini radikaldeki tek

elektronun spinine ters olan elektronu) çekerek, normal bir elektron çifti bağı oluşturur. Bu sırada, aynı spine sahip olan elektron monomerin öbür ucuna itilir ve böylece yeni bir radikal meydana gelmiş olur.

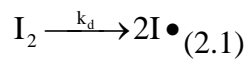
2.3.2 Radikalik polimerizasyon kinetiği

2.3.2.1 Başlama basamağı

Radikalik polimerizasyonun başlaması için gerekli olan radikaller termal olarak ortaya çıkabildikleri gibi radyasyon etkisi veya kimyasal olarak da oluşturulabilir.

Radikal başlatıcı, bir monomerle reaksiyona girerek aktif bir merkez oluşturur. Bu merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlarlar. Serbest radikal üreten maddelerle başlatılan polimerizasyonlar termal polimerizasyonlardan daima çok daha hızlıdır. Serbest radikaller, çift bağdaki elektronlarından biri ile monomere bağlanırken, diğer elektronun çiftleşmemiş olarak ayrıldığı kabul edilmiştir.

I₂ şeklindeki bir başlatıcı, ısı, ışık ya da bulunduğu ortamın doğasına bağlı olarak, aşağıdaki şekilde parçalanabilir.



Başlatıcının parçalanması ile radikal üreme hızı (r_d);

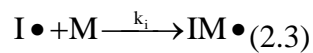
$$r_d = 2k_d f [I_2] \quad (2.2)$$

k_d: Başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabiti

f: Başlatıcının etkinlik faktörü

[I₂]: Başlatıcı konsantrasyonu

Oluşan başlatıcı radikallerinin monomerlerle tepkimesi;



Monomer radikallerin çoğalma hızına (r_i) ait kinetik eşitlik;

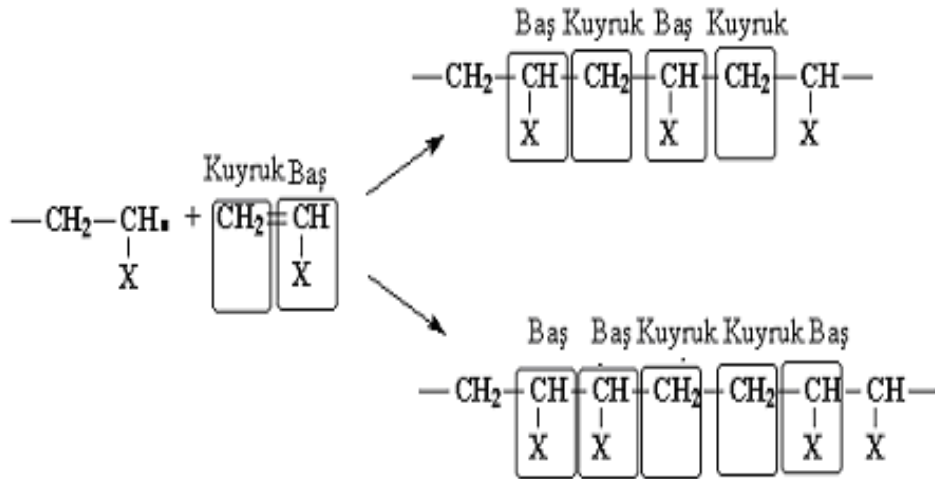
$$r_i = k_i \cdot [I\bullet][M] \quad (2.4)$$

Eğer sıcaklığın polimerizasyon hızına katkısında dikkate alacak olursa,

$$r_i = r_d = 2k_d f [I_2] + r_{i,Termal} \quad (2.5)$$

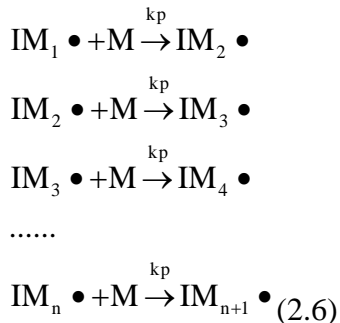
2.3.2.2 Çoğalma basamağı

Reaksiyonun ilerlemesi sırasında monomer zinciri aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi Baş-Kuyruk, Baş-Baş veya Kuyruk-Kuyruk birleşmesiyle ilerleyebilir. Her iki tip zincir içerisinde rastlantısal olarak tekrarlanabilir.



Şekil 2.7 Radikallerin Monomere Katılma Reaksiyonu

Monomer radikaline diğer monomerlerin katılması aşamasıdır. Bu reaksiyonlardaki hız sabitinin değeri, pek çok kimyasal reaksiyon hız sabitine göre oldukça fazladır.



Büyüyen bir aktif zincirin ortalama ömrü çok kısadır. Bin monomer içeren bir zincir $10^{-2} - 10^{-3}$ saniyede oluşur (Akar 1981). Çoğalma basamağına ait kinetik eşitlik;

$$r_p = k_p[M][R\bullet] \quad (2.7)$$

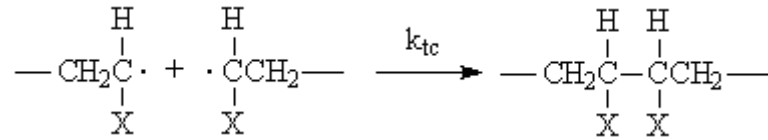
Buradaki $[R\bullet]$ terimi ortamdaki her tür radikalın konsantrasyonudur.

2.3.2.3 Sonlanma basamağı

Radikallerin ortadan kalkma aşaması ise, sonlanma basamağı olarak adlandırılır. Sonlanma için iki olası yol söz konusu olabilir (Baysal 1994).

a) Birleşme ile sonlanma

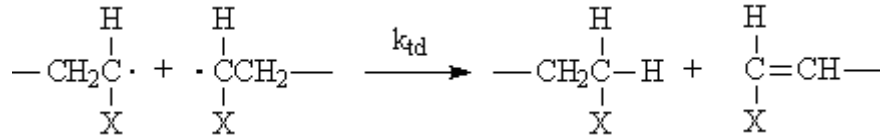
Bu sonlanmada iki zincir birleşerek sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2.8 Birleşme ile Sonlanma Reaksiyonu

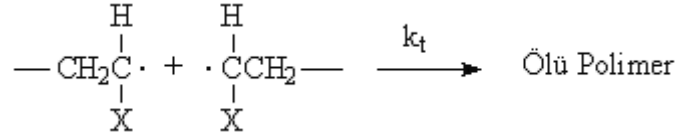
b) Orantısız sonlanma

Hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Şekil 2.9 Orantısız Sonlanma Reaksiyonu

Sonlanma nasıl olursa olsun, sonuçta ölü polimerler meydana gelir.



Şekil 2.10 Radikalik Sonlama Reaksiyonu

Sonlanma hızına (r_t) ait kinetik eşitlik;

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (2.8)$$

$$r_t = 2k_t [\text{R}\cdot]^2 \quad (2.9)$$

Ortamdaki radikal konsantrasyonu ne kadar fazla olursa, radikal moleküllerin sonlanma hızları o derece fazla olacaktır. Böylece bu oluşacak polimerin mol tartısı radikal konsantrasyonunun artması ile azalır. Kararlı hal koşulu nedeniyle radikallerin oluşumu ile tükenme hızının değişmeyeceğinden.

$$r_t = r_d = 2k_t [\text{R}\cdot]^2 \quad (2.10)$$

$$r_d = 2k_d f [\text{I}_2] \quad (2.11)$$

Reaksiyon ortamındaki radikal konsantrasyonu için;

$$[\text{R}\cdot] = \sqrt{\frac{2k_d f [\text{I}_2]}{2k_t}} \quad (2.12)$$

$$r_p = k_p [\text{M}] [\text{R}\cdot] \quad (2.13)$$

$$r_p = k_p \sqrt{\frac{k_d f}{k_t}} [\text{I}_2]^{1/2} [\text{M}] \quad (2.14)$$

Polimerizasyon hız sabiti K ;

$$K = k_p \sqrt{\frac{k_d f}{k_t}} \quad (2.15)$$

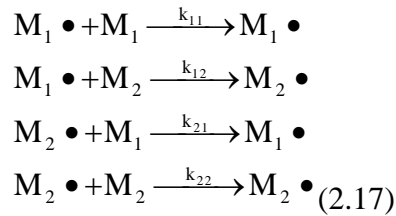
Çoğalma basamağına ait hız ifadesi;

$$r_p = K [I_2]^2 [M] \quad (2.16)$$

2.4 Kopolimerizasyon

İki veya daha fazla monomer birlikte polimerleştiğinde kompleks bir polimer oluşur. Kopolimerlerin fiziksel özellikleri homopolimerlerden farklıdır ve bu farkın ölçüsü kopolimerin bileşimine bağlıdır. Kopolimerizasyon teknolojik bakımdan büyük önem taşır. Polimer kimyacı, istenilen özelliklerdeki bir polimerik ürünü daha geniş bir hareket serbestliği içinde tasarlayıp hazırlayabilir. Çünkü kopolimere giren monomerlerin çeşitleri ile göreceliliklerinin değiştirilebilmesi, hemen hemen sınırsız sayıda farklı özellikteki polimerlerin yapılması olanağını getirmektedir (Şahin2014).

Polimerizasyon ortamında birden fazla monomer bulunduğu zaman homopolimer yanında kopolimerde meydana gelir. Kopolimerizasyonun mekanizması homopolimerizasyonunkine benzer fakat çeşitli monomerlerin reaktivliklerinin monomerden, monomere göre çok değiştiği hesaba katılmalıdır. $M_1 \cdot$ ve $M_2 \cdot$ radikalleri aşağıdaki şekillerde reaksiyon verebilir.

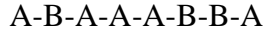


$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ ve } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.18)$$

Genel olarak bu iki oranın farklı olacağını söylenebilir. Çünkü kullanılan monomerler reaktivlikleri farklıdır. r_1 ve r_2 terimleri monomer reaktivlik oranları olarak adlandırılır ve göreceli olarak monomerlerin homopolimerize veya kopolimerize olma eğilimlerini verir. Eğer $r_1 > 1$ ise M_1 homopolimerize olma eğiliminde, $r_1 < 1$ ise kopolimerize olmayı tercih eder.

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 artarda sıralanarak oluşturduğu polimerler:



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 kopolimerlere denir (Saçak 2004).



2.4.1 Kopolimerizasyon çeşitleri

2.4.1.1 İdeal kopolimerizasyon

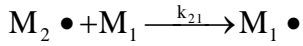
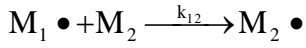
Bir kopolimerizasyon sisteminde, büyümekte olan $M_1\cdot$ ve $M_2\cdot$ radikal türlerinin iki monomerden birini veya öbürünü katmak için aynı ilgiyi göstermeleri halinde ideal kopolimerler elde edilir.

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}}, r_1 = \frac{1}{r_2}$$

Bu sistemde, büyümekte olan zincirin sonundaki grubun katma hızına bir etkisi bulunmaz. Bu nedenle, farklı monomer birimleri kopolimer zinciri boyunca, başlangıç bileşimine ve iki monomerin göreceli reaktifliğine bağlı olarak rastgele sıralanırlar. İdeal kopolimerizasyona örnek olarak stiren ve 2-viniltiofen monomerlerinden oluşan bir kopolimerizasyon karışımı hemen hemen ideal bir sistemdir ($r_1=0,35$ ve $r_2=3,10$, $r_1.r_2=1,09$).

2.4.1.2 Seçenekli kopolimerizasyon

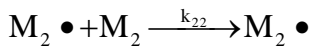
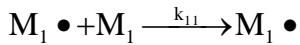
Seçenekli kopolimerizasyonda, büyümekte olan her radikal özellikle öbür monomerle reaksiyon vermek ister. Kopolimer içinde monomerler düzgün bir biçimde seçenekli olarak sıralanırlar. Seçenekli kopolimerizasyondaki monomerlerin reaktiflik oranları arasında $r_1=r_2=0$, $r_1.r_2=0$ ilişkisi vardır. Çoğu kopolimerlerde reaktiflik parametreleri $0 < r_1, r_2 < 1$ arasında yer alır. $r_1.r_2$ çarpımı sifıra yaklaştıkça seçenekli, bire yaklaştıkça ideal polimer oluşturma eğilimini gösterir. $r_1.r_2$ çarpımının küçülmesi ile seçenekli kopolimere yaklaşıldığı ve bunun sonucu olarak da monomer bileşiminin giderek daha fazlasının her iki bileşiminide içeren kopolimer verdiği görülmüştür. Monomerden birinin reaktifliği öbüründen çok daha büyükse, ilk önce oluşan kopolimer başlıca reaktifliği büyük monomeri içerir. Polimerizasyon ilerledikçe bu monomer harcanacağı için daha sonra, oluşan kopolimerde reaktifliği düşük olan monomerin fazlası bulunur.



Burada reaksiyon hız sabitleri arasında $k_{12} \gg k_{11}$, $k_{21} \gg k_{22}$ ilişkisi vardır. Böylece M_1 ve M_2 temel moleküllerinin arka arkaya sıralandığı, bir makromolekül oluşur. Seçenekli kopolimerizasyona örnek olarak stiren ve dietil fumarat monomerlerinin karışımı için hesaplanan monomer reaktivite oranları ($r_1=0,30$ ve $r_2=0,07$, $r_1.r_2 = 0,021$).

2.4.1.3 Blok kopolimerizasyonu

Bu kopolimerizasyonda monomer reaktiflik oranları arasında $r_1.r_2 > 1$ bağıntısı vardır. Blok kopolimerizasyonuna ender rastlanır. Eğer r_1 ve r_2 birden çok büyükse her iki monomer, aynı zamanda homopolimer vererek polimerleşir.



Buna göre $M_1\cdot$ monomeri $M_1\cdot$ radikali ile $M_2\cdot$ monomeri $M_2\cdot$ radikali ile birleşerek, yalnız M_1 ve M_2 temel moleküllerinden oluşan bir blok kopolimeri elde edilir. Blok kopolimerde reaksiyon hız sabitleri arasında $k_{11} \gg k_{12}$ ve $k_{22} \gg k_{21}$ ilişkisi vardır.

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

1) $r_1 = r_2$ hali

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

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

$k_{11} < k_{12}$ ve $k_{22} < k_{21}$ 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 artarda 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 kopolimer eşitliği:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad (2.19)$$

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.

2.5 Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplama Yöntemleri

Değişik monomer bileşimlerinden düşük dönüşümlü (pratikte %15 kadar dönüşümlüler kabul edilmektedir) kopolimerler hazırlanarak reaktiflik oranları tayin edilebilir (Erol 1997). İki monomer kopolimerize olurken her bir monomerin zincire bağlanma eğilimi farklı olabilir. Bunun nedeni kullanılan monomerlerin farklı aktivitelere sahip olmalarındandır. Genel olarak iyi kopolimerleşme olması için monomerlerin aktiflikleri birbirine yakın olmalıdır (Akar 1981).

Reaktiflik parametrelerinin (r_1 ve r_2) deneysel olarak belirlenebilmesi için monomerlerin çeşitli oranlardaki başlangıç karışımları hazırlanarak düşük dönüşümlü kopolimerizasyona uğrattılır. Elde edilen kopolimerler analiz edilir. Elementel analiz reaktif grupların belirlenmesini kapsayan kimyasal analiz, radyoaktif izleme tekniği, fiziksel ölçmeler, UV, IR ve NMR gibi spetrokopik yöntemlerle kopolimer içindeki monomerlerin bileşim oranı tespit edilir. Reaktiflik oranları değişik yöntemlerle tayin edilir.

2.5.1 Kelen–Tüdos (K-T) yöntemi

Değişik monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlü (%15) kopolimerler hazırlanır. Kopolimer bileşimindeki monomer oranları belirlenir. Burada Kelen-Tüdos parametreleri;

M_1 : Başlangıç monomer karışımı içindeki birinci monomerin mol sayısı

M_2 : Başlangıç monomer karışımı içindeki ikinci monomerin mol sayısı

m_1 : Kopolimer bileşimindeki birinci monomerin mol sayısı

m_2 : Kopolimer bileşimindeki ikinci monomerin mol sayısı

Monomer reaktiflik oranları Kelen-Tüdos yönteminde şu formüller yardımıyla hesaplanır.

$$\left. \begin{aligned} f &= \frac{m_1}{m_2}, & F &= \frac{M_1}{M_2}, & H &= \frac{F^2}{f}, & G &= \frac{F(f-1)}{f} \\ \alpha &= \sqrt{H_{MAX} \cdot H_{MIN}}, & \varepsilon &= \frac{H}{H+\alpha}, & \eta &= \frac{G}{H+\alpha} \end{aligned} \right\} (2.20)$$

η değerine karşı ε değeri grafiğe geçirilirse (2.21) ifadesine göre bir doğru elde edilir.

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha} \quad (2.21)$$

Bu doğrunun eğimi $\left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)$ 'yi ve koordinat eksenleri kesen nokta $\left(-\frac{r_2}{\alpha}\right)$ ' yi verecektir. Bu veriler kullanılarak r_1 ve r_2 değerleri hesaplanır.

2.5.2 Fineman-Ross(F-R) yöntemi

Kelen-Tüdos parametreleri için hesaplanan G ve H değerlerinin grafiğe geçirilirse (2.22) ifadesine göre bir doğru denklemi elde edilir. Bu doğrunun eğimi r_1 , koordinat eksenleri kesen nokta ise r_2 'yi verir (Özçakır,2014).

$$G = H \cdot r_1 - r_2 \quad (2.22)$$

2.5.3 Inverted Fineman-Ross yöntemi

Kelen-Tüdos parametreleri kullanılarak, (G/F) değerlerine karşı, $(1/F)$ değerleri grafiği çizilirse (2.23) ifadesine bir doğru denklemi elde edilir. Bu grafiğin eğimi $-r_2$ koordinat eksenlerini kesen nokta r_1 verir (Baysal 1994).

$$\frac{G}{F} = -r_2 \left(\frac{1}{F}\right) + r_1 \quad (2.23)$$

2.6 Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı

Küçük molekülü maddeler ve monomerlerin molekül ağırlıkları, tam ve kesin olarak bilinir. Aynı bir maddenin bütün molekülü aynı molekül ağırlığına sahiptir. Örneğin, bir stiren şişesi içindeki bütün stiren molekülünün ağırlığı 104 g/mol dır. Fakat stiren polimerleştğinde polistiren molekülünün ağırlıkları birbirine eşit değildir. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlıkları ortalama olarak verilir. Molekül ağırlığı tayininde temel alınan özelliğe göre ortalama molekül ağırlıkları vardır (Baysal 1994, Akar 1981).

Bunlardan başlıcaları şunlardır:

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

$$\overline{M_n} = \frac{\sum N_x \cdot M_x}{\sum N_x} \quad (2.24)$$

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (\overline{Mw}), ışık saçılması yöntemi ile bulunan molekül ağırlığıdır. Sayıca ortalama molekül ağırlığına benzer şekilde ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\overline{M_w} = \frac{\sum N_x \cdot M_x^2}{\sum N_x \cdot M_x} \quad (2.25)$$

Viskozite ortalama molekül ağırlığı (\overline{Mv}), viskozite ölçümü ile bulunan molekül ağırlığıdır. a : sıcaklık, polimer ve çözücüye bağlı olarak değişen bir sabit olmak üzere viskozite ortalama molekül ağırlığı, aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\overline{M_v} = \left[\frac{\sum N_x \cdot M_x^{a+1}}{\sum N_x \cdot M_x} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (2.26)$$

2.7 Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hem de T_m ' in altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima T_g ' nin üzerinde T_m 'in altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı T_m ' de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı T_g ' de ise katı halden elastik hale geçiş olur (Kazancı2010).

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Gerek T_g gerekse T_m ' in belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

2.7.1 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

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

2.7.2 Termogravimetrik metod (TG)

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

bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve %50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

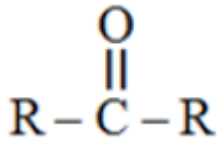
2.7.3 Diferansiyel termal analiz (DTA)

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

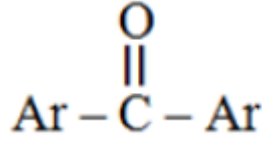
3.KETONLAR

3.1 Ketonların Genel Özellikleri

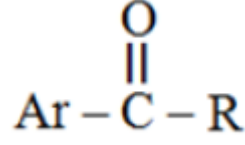
Moleküllerinde karbonil grubu bulundurulur. Karbonil grubuna iki alkil kökü veya aril grubunun bağlanması ile oluşan bileşiğe keton denir. Karbonil grubu karbonu sp^2 hibritleşmesi ile meydana gelir, üç sigma ve bir pi bağı içerir ve bu grubun bağ açısı 120° dir.



Alifatik Keton

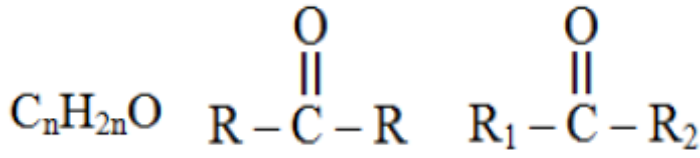


Aromatik Keton



Aril Alkil Keton

Ketonlar eterlerde olduğu gibi simetrik ve asimetrik olmak üzere iki grupta incelenir. Alkil kökleri aynı olan ketonlara simetrik (basit), farklı olanlara da asimetrik (karışık) ketonlar denir. Genel formülleri $C_nH_{2n}O$ şeklindedir.

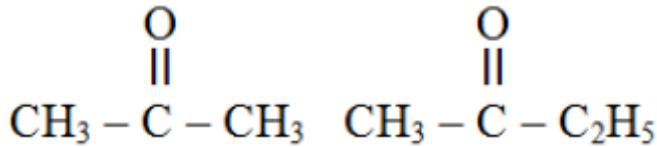


Simetrik Keton

Asimetrik Keton

Genel formülleri ile gösterilirler.

Örnek:



Dimetil Keton (Simetrik)

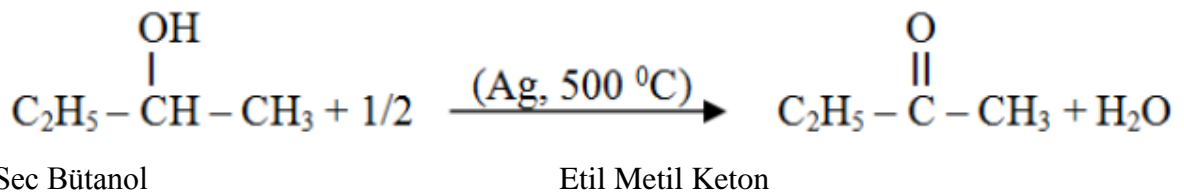
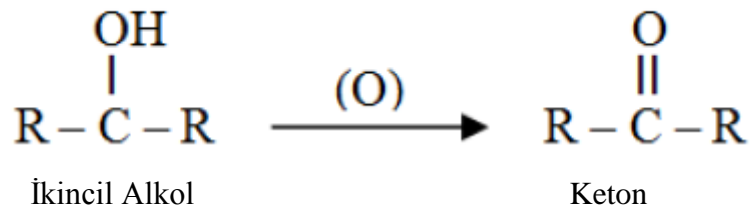
Metil Etil Keton (Asimetrik)

3.2 Ketonların Elde Ediliş Yöntemleri

Ketonlar başlıca ikincil alkollerin yükseltgenmesi, karboksilli asitlerin toprak alkali tuzlarının ısıtılması, alkil asetilenlere (asetilen hariç) katalizör yardımı ile su katılarak ve organometal bileşiklerinden grignard bileşiğinden yararlanılarak elde edilir.

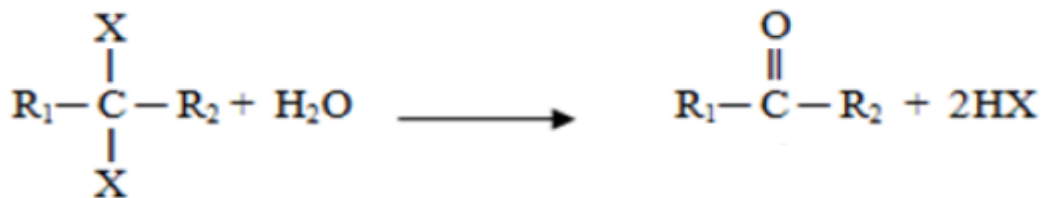
3.2.1 İkincil Alkollerin Yükseltgenmesiyle

Asitli ortamda kuvvetli yükseltgenlerle ikincil alkoller ketonlara yükseltgenir. Daha çok laboratuvarında uygulanan bu yöntem, endüstriyel bakımından ekonomik değildir. Endüstride, bakır ya da gümüş katalizör kullanılarak 400-600°C'de oksijen ile yükseltgenme yapılır.



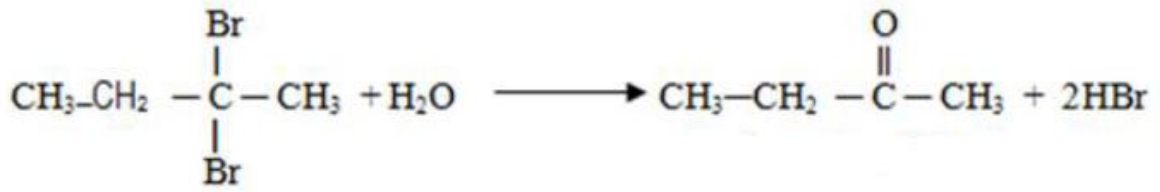
3.2.2 Alkil Dihalojenürlerin Suyla Tepkimesiyle

Karbon zincirinde uçtaki karbonlar dışındaki bir karbondaki iki tane halojen bağlı olan alkanın bazik ortamda su ile tepkimesi sonucunda ketonlar elde edilir.



Dihalojenürlü Alkan

Keton

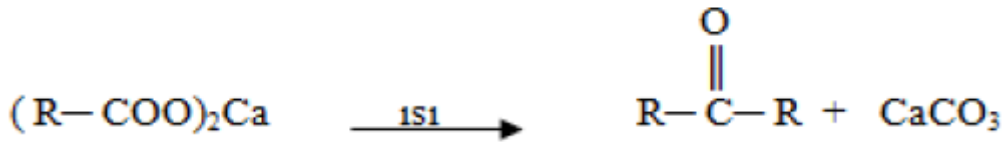


2,2-Dibrom Bütan

Etil Metil Keton

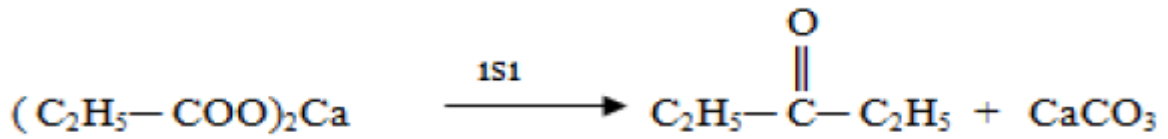
3.2.3 Karboksilli Asitlerin Metal Tuzlarından

Karboksilli asitlerin genellikle toprak alkali metallerinin tuzları ile kuru kuruya ısıtıldığında simetrik yapıdaki ketonlar elde edilir.



Organik Asidin Metal Tuzu

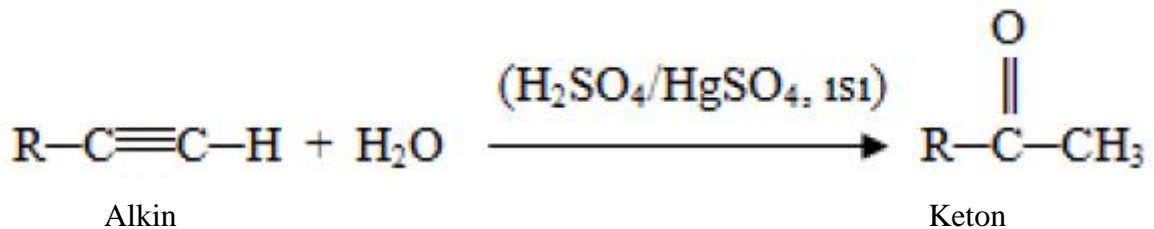
Simetrik Keton



Dietil Keton

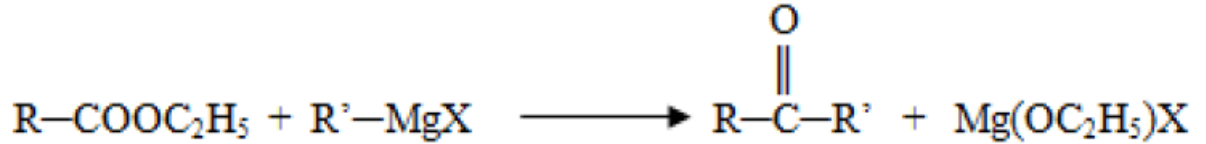
3.2.4 Alkil Asetilenlere Su Katılmasıyla

Endüstriyel bakımdan önemli bir yöntemdir. Alkil asetilenler ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HgSO}_4$) katalizörü yanında su ile ısıtıldığında ketonları oluşturur.



3.2.5 Organometal Bileşikleriyle

Grignard bileşiklerinin asitlerle (R—COOH), asit klorürleriyle (R—COCl), nitrillerle ve esterlerle (R—COOR') tepkimeye girmesinden de ketonlar elde edilir. Buradaki tepkimeler indirgenme tepkimeleridir. İndirgenmenin keton basamağında kalabilmesi için Grignard bileşiği fazla alınmalıdır. Aksi halde 2° alkol basamağına kadar indirgenme olur.



Organik Asit Grignard Bileşiği

Keton

3.3 Ketonların Fiziksel Özellikleri

Ketonlarda oksijen atomuna bağlı hidrojen atomu olmadığından ketonlar hidrojen bağı yapamaz. Bu nedenle kendi aralarında moleküler assosiasyon yapamaz. Bu özellikleri nedeniyle aynı karbon sayısına denk gelen alkollerden ve asitlerden kaynama noktaları düşüktür. Ancak karbonil grubu bulundurması nedeniyle molekülde polarlaşma olduğundan aynı karbon sayısına denk gelen alkanlardan kaynama noktaları yüksektir. Ketonların karbon sayısı düşük olanlar suda oldukça fazla çözünür. Yüksek karbonlu ketonlar ise organik çözücülerde çözünür.

Ketonların kaynama noktaları, molekülleri polar olduğu için aynı molekül kütleli apolar organik bileşiklere göre daha yüksektir.

Ancak ketonlar, alkol ve organik asit gibi molekülleri arasında hidrojen bağı oluşturan bileşiklere göre daha düşük sıcaklıkta kaynar. Çünkü keton molekülleri arasında hidrojen bağı yoktur.



Aseton K.N = 56°C

İzopropanol K.N = 83°C

Aldehitlerde olduğu gibi keton moleküllerinde de hidrofil ve hidrofob gruplar vardır. Bu nedenle küçük moleküllü ketonlar suda çözüldükleri hâlde büyük moleküllü olanlar çözünmez. Ketonlar, aldehitlere oranla daha hoş kokuludur. Sıvı ketonlar çözücü olarak boyar maddelerin hazırlanmasında kullanılır.

Adı	Formülü	E. N. °C	K. N. °C	Yoğ. (20 °C)' ta
Aseton	CH ₃ COCH ₃	-95	56	0,792
Etil metil keton	CH ₃ COC ₂ H ₅	-86	79,6	0,809
Dietil Keton	C ₂ H ₅ COC ₂ H ₅	-39,8	101,7	0,814
2-Heksanon	CH ₃ COC ₄ H ₉	-57	128	0,811
Pinakolon	CH ₃ COC(CH ₃) ₃	-49,8	106,3	0,801
Benzofenon	C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅	48,1	305,9	1,146

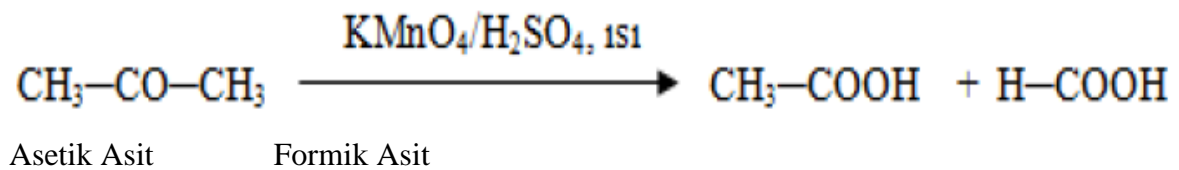
Bazı Ketonların Fiziksel Özellikleri

3.4 Ketonların Kimyasal Özellikleri

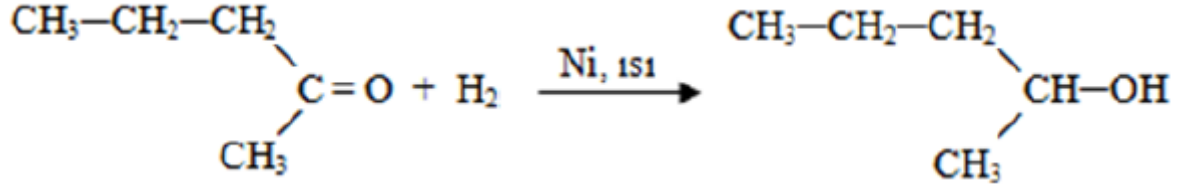
3.4.1 Yükseltgenme ve İndirgenme Reaksiyonları

Ketonlarda karbonil grubunda hidrojen atomu bulunmadığından ketonlar, kolay kolay yükseltgenmez. Aldehitlerle ketonları birbirinden ayıran en önemli özellik, aldehitlerin Tolens ve Fehling belirteçleriyle tepkimeye girmesi, ketonların ise bu belirteçlerle tepkime vermemesidir.

Simetrik ketonların etkin koşullarda yükseltgenmesinden iki, asimetrik ketonlardan ise dört farklı karboksilli asit elde edilir.

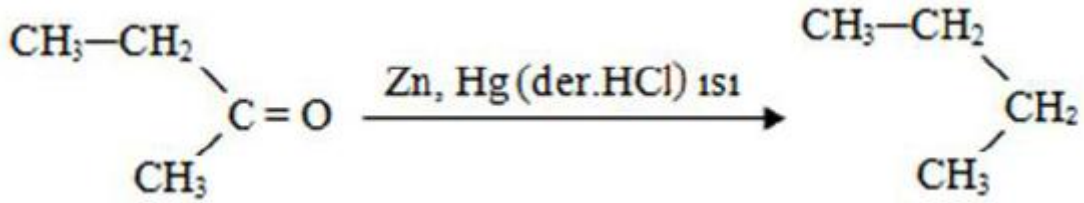


Ketonlar, indirgendiklerinde ilgili oldukları 2° alkollere ya da hidrokarbonlara dönüşür. Katalitik hidrojenlenme ile 2°alkoller, Clemensen indirgenmesi ile de hidrokarbonlar oluşur.



n-Propil Metil Keton

sec. Amil Alkol (2° Alkol)



Etil Metil Keton

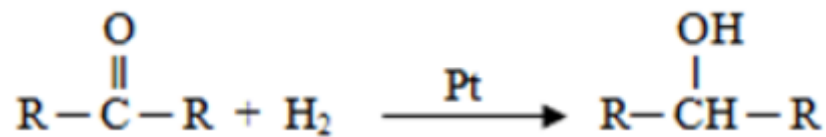
n-Bütan (Hidrokarbon)

3.4.2 Katılma Tepkimeleri

Ketonlar karbonil grubu polar özellik gösterir, pi bağının açılması ile katılma tepkimesi verir. Bu nedenle katılma tepkimelerinde “-” yüklü olan atom ya da gruplar yükü pozitif olan karbon atomuna, “+” yüklü olanlar ise yükü negatif olan oksijen atomuna bağlanır. Ketonlara halojen “X” katılmaz.

3.4.2.1 H₂ Katılması

Ketonlara nikel ya da platin katalizörlüğünde hidrojen katılırsa ikincil alkoller elde edilir. Bu tepkime ketonların indirgenme tepkimesidir.

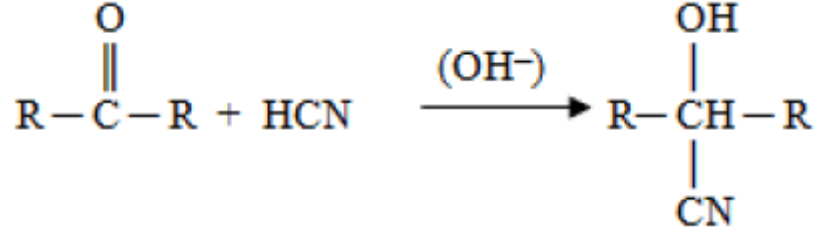


Keton

İkincil Alkol

3.4.2.2 HCN Katılması

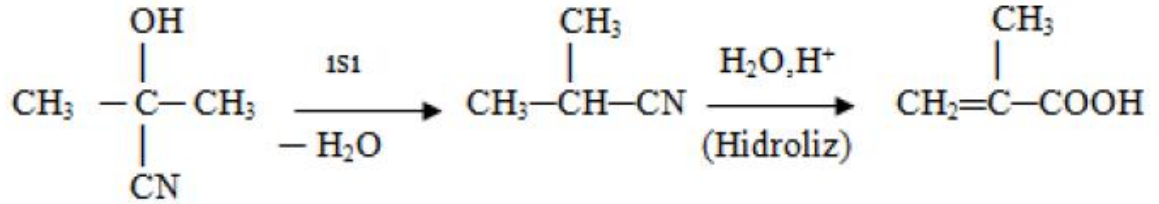
Küçük moleküllü ketonlar HCN ile bazik ortamda katılma ürünü verir.



Keton

Keton Siyanhidrin

Aseton siyanhidrin ısıtıldığında akrilonitril bileşiğine dönüşür. Akrilonitrilde hidrolizlendiğinde akrilik asidi verir.



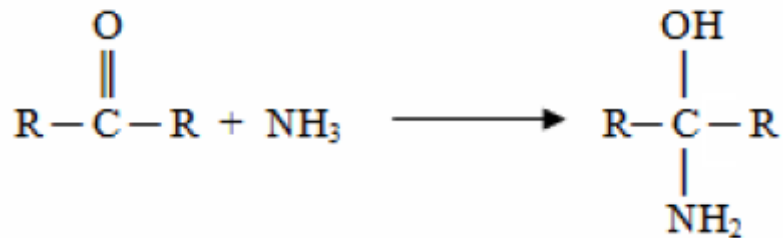
Aseton Siyanhidrin

Akrilonitril

Akrilik Asit

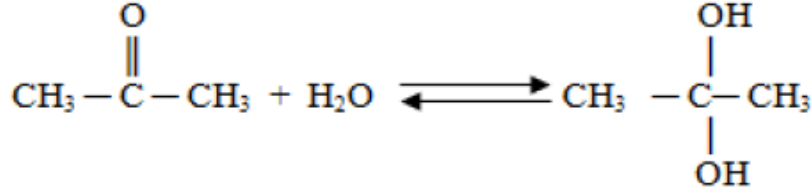
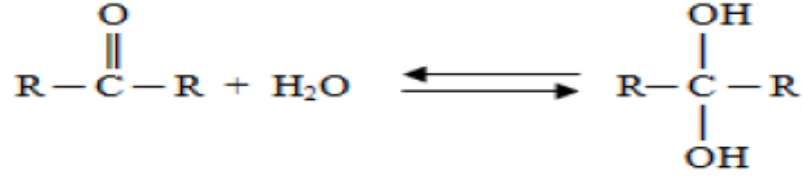
3.4.2.3 NH₃ Katılması

Alifatik aldehitler, NH₃ ile katılma tepkimesi verir.



3.4.2.4 H₂O Katılması

Ketonlara su katılması sonucu kararsız hidrat bileşikleri oluşur.

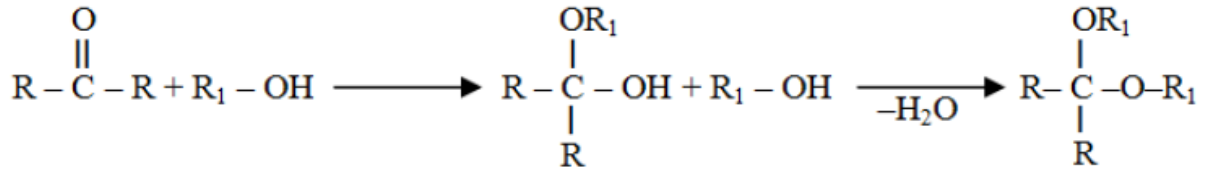


Aseton

2,2-Dihidroksi Propan

3.2.4.5 Alkol Katılması

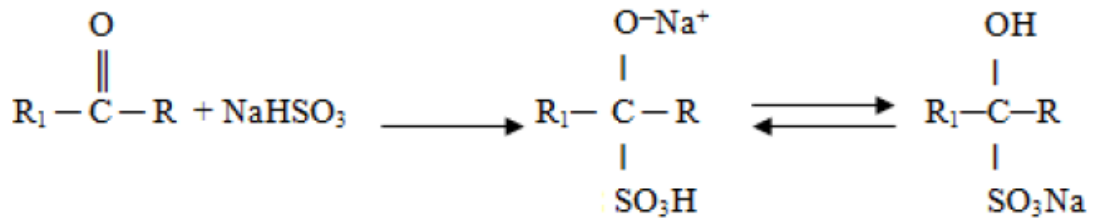
Ketonlara alkol katıldığında alkol grubu içeren eterler oluşur.



Keton Alkol Yarı Ketal

Ketal

3.2.4.6 NaHSO₃ (Sodyum bisülfid) Katılması

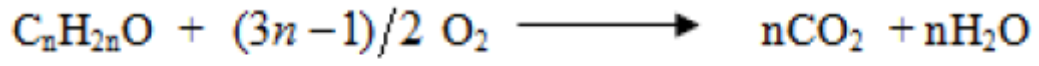


Katılma Bileşiği

Bu tepkime metil ketonlar için geçerlidir.

3.2.4.7 Yanma Tepkimeleri

Ketonlar da diğer organik bileşikler gibi yandığı zaman CO₂ ve H₂O verir.



4.YAPISINDA KLOR, KETONVE METAKRİLAT İÇEREN POLİMERLERİLEYAPILAN ÇALIŞMALAR

Qipeng Guo ve çalışma arkadaşları tarafından 1994-1995 yıllarında poli(2-hidroksi metakrilat) ile poli(vinil metil keton) (PVMK) (PHEMA) ve poli (epiklorohidrin) (PECH)' in ortak bir çözücü içinde homojen karışımları hazırlanmıştır. Tüm karışımları blend özelliği gösterdiği tek tek bir cam geçiş sıcaklığı göstermelerinden anlaşılmıştır.

Shinichi Itsuno ve çalışma arkadaşları tarafından 2006 yılında tert-bütüloksikarbonil (Boc), kiral 1,2-diamin monomeri ile stiren, metakrilatlar, akrilatlar, metakrilamid, akrilamid gibi akiral vinil monomerlerinden oluşan çapraz bağlı kopolimerler elde edilmiş vetermal özellikleri incelenmiştir.

2004 yılında Yu Zhaove çalışma arkadaşları tarafından florlu poli (eter keton), çapraz bağlanabilen (F-PEEK) polimerlerinin sistematik düşük kayıplı optik dalga özelliklerini incelenmiştir.İki yeni bisfenol yapılı monomer olan, (3-triflorometil) fenilhidrokinon (3F-PH) ve (3,5-ditrifluoromethyl) fenil hidrokinon (6F-Ph), sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

P. Selvamve çalışma arkadaşları tarafından 2004 yılında çeşitli 4-methacryloyloxyphenyl-3,4-dimethoxystyryl keton (MPDSK) ve metil metakrilat (MMA) kopolimerleri serbest radikal polimerizasyonu yöntemi ile başlatıcı olarak benzoil peroksit çözücü olarak etil metil keton kullanılarak 70°C' de hazırlanmıştır. Elde edilen polimerin karakterizasyonu UV, FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C- NMR teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Kopolimer bileşimleri ¹H-NMR analizi ile belirlenmiş olup, monomer reaktivite oranları hesaplanmıştır.Finemann-Ross yöntemine göre $r_1 = 0,4283$ ve $r_2 = 0,3050$, Kelen-Tüdos' a göre ise $r_1 = 0,4264$ ve $r_2 = 0,2606$ olarak bulunmuştur.

Yine aynı araştırma grubu tarafından 2006 yılında keton içeren 3-methacryloyloxyphenyl-4-metilfenil keton (MSMPK) monomeri ile metil metakrilatın kopolimerleri (MMA) 70°C'de benzoil peroksit kullanılarak metil etil keton çözeltilisinde sentezlenmişlerdir.Elde edilen kopolimerlerin karakterizasyonu UV, FT-IR, ¹H-NMR ve

^{13}C teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Kopolimer bileşimleri $^1\text{H-NMR}$ analizi ile belirlenmiş ve monomer reaktivite oranları hesaplanmıştır. Fineman-Ross yöntemine göre $r_1 = 0,9439$ ve $r_2' \text{ nin} = 0,3656$, Kelen-Tüdös' a göre ise $r_1 = 0,9726$ ve $r_2' \text{ nin} = 0,4172$ olarak bulunmuştur. Her iki yöntemde keton içeren monomerin daha aktif olduğu gözlenmiştir.

Stuart G. Bond ve çalışma grubu tarafından (1998) serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanan stiren ve metil vinil keton bazlı kopolimerlerin spektroskopik ve termal karakterizasyonları yapılmış ve mikro yapılarını belirlemek üzere çalışmalar yapılmıştır.

C. Valderas ve arkadaşları tarafından 2002 yılında 2-klorotioksanton ile metil metakrilatın fotokimyasal polimerizasyonu farklı yapıları amin bileşiklerinin varlığında araştırılmıştır. Bu sistemlerin fotokimyasal başlatıcı verimliliğinin aminin yapısına oldukça bağımlı olduğu gözlenmiştir.

5.MATERYAL VE YÖNTEM

5.1 Materyal

5.1.1 Kullanılan Cam Malzemeler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar(tek boyunlu ve çift boyunlu), geri soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, beherler, baget, pastör pipetleri
- Isıtma için; manyetik ısıtıcılar ve yağ banyosu
- Karıştırma için; manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar
- Sıcaklık ölçümleri için; -10 ile 200°C arasını gösteren termometre
- Çözücü uzaklaştırmak için; evaporatör, vakum pompası
- Spor, kısıkaç
- Süzgeç kâğıdı(farklı gözenekli).

5.1.2 Kullanılan Cihazlar

- TGA
- DSC
- IR
- ¹H-NMR ve ¹³C-NMR
- Evaparotör
- Vakumlu Etüv

5.1.3 Kullanılan Kimyasallar

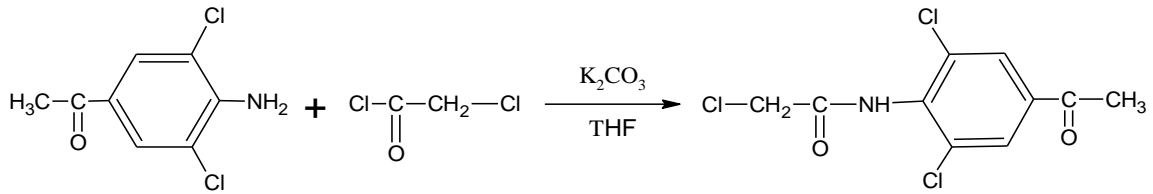
- 4-Amino-3,5-dikloro asetofenon: Monomerin sentezinde kullanıldı
- Glisidil metakrilat: Kopolimerin sentezinde kullanıldı
- Asetonitril: Monomerlerin sentezinde kullanıldı
- Benzoil Peroksit: Homopolimerin ve kopolimerlerin hazırlanmasında başlatıcı olarak kullanıldı

- 1,4-dioksan: Homopolimer ve kopolimerlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanıldı
- Azot gazı: Polimerleşme anında ortamdaki oksijen gazını uzaklaştırmak için kullanıldı
- Tetrahidrofuran: Monomer oluşumunda kullanıldı
- Kloroasetil klorür: Monomerin elde edilmesinde kullanıldı
- Potasyum karbonat: Monomerin sentezinde kullanıldı
- Sodyum metakrilat: Monomerinin sentezinde kullanıldı
- Saf su: Homopolimerin çökertilmesinde kullanıldı
- Etil alkol: Kopolimerlerin çökertilmesinde kullanıldı

5.2 Sentezler

5.2.1 N-(4-asetil-2,6-diklorofenil)-2-kloroasetamid Sentezi

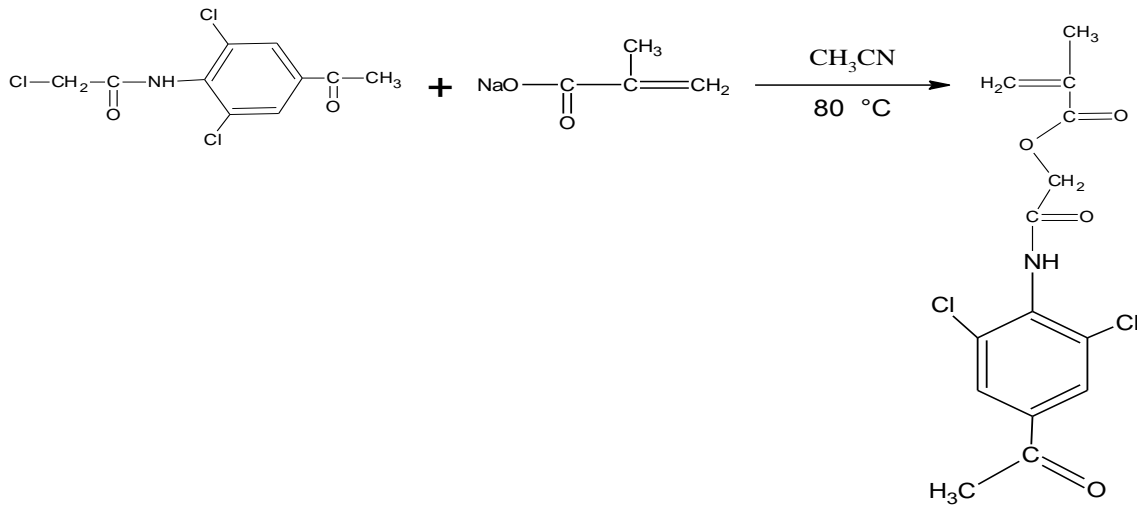
100 ml'lik deney balonun içerisine (2 gr, 0,0098 mol) 4-amino-3,5-dikloro asetofenon, (1,35 gr, 0,0098 mol) potasyum karbonat ve 40 ml Tetrahidrofuran çözücüsü bırakıldı. Daha sonra manyetik karıştırıcı üzerinde oda koşullarında bir süre karıştırılmaya bırakıldı. Ortam oda koşullarında iken 5 ml Tetrahidrofuran ile seyreltilen (0,858 ml, 0,01 mol) kloro asetil klorür damla damla tepkime ortamına ilave edildi. Kloro asetil klorür ilavesi bittikten sonra deney düzeneği 24 saat ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra ürün süzgeç kâğıdından süzülüpçözücü için evaporatörleuzaklaştırıldı. Ürün kurutuldu ve etanolden kristallendirildi. Verim %69.



Şekil 5.1N-(4-asetil-2,6-diklorofenil)-2-kloroasetamid Sentezi

5.2.22-[(4-asetil-2,6-diklorofenil)amino]-2-oksoetil-2-metil-prop-2-enoat(KFAOMA) Sentezi

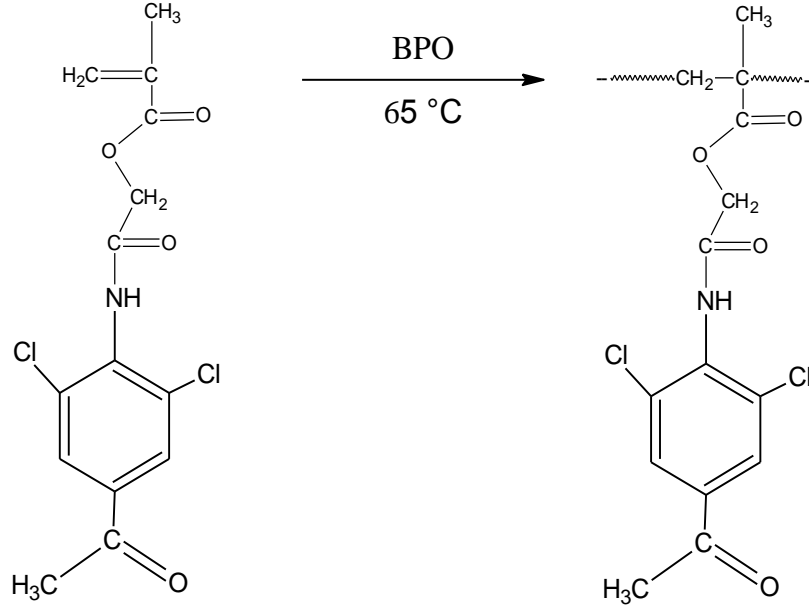
N-(4-asetil-2,6-diklorofenil)-2-kloroasetamid (1,25 gr, 0,0044 mol) bileşiğine (0,52 gr, 0,0048 mol) sodyum metakrilat ve 40 ml asetonitril çözeltisi ilave edilip 100 ml'lik deney balonuna kondu. 24 saat süreyle 80°C' de ısıtarak karıştırma yapıldı. Tepkime bittikten sonra ürün süzgeç kâğıdı yardımıyla süzüldü. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Ürün etanolden kristallendirildi. Verim %56.



Şekil 5.22-[(4-asetil-2,6-diklorofenil)amino]-2-oksoetil-2-metil-prop-2-enoat Sentezi

5.2.3 Homopolimer Sentezi

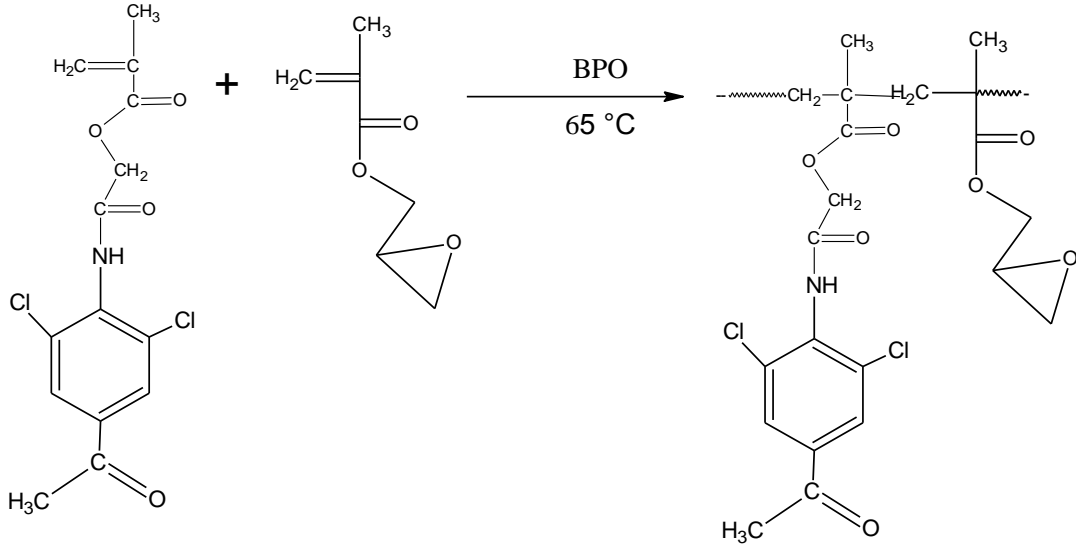
Polimerizasyon tüpünün içerisine (0,5 gr, 0,0015 mol) monomer, monomerin yaklaşık üç katı kadar (1,5 ml) 1,4-dioksan çözücüsü ve monomerin ağırlıkça %2'si kadar da başlatıcı olarak 0,01 gr benzoilperoksit (BPO) ilave edildi. Hazırlanan çözelti içerisindeki inert ortam için yaklaşık 5 dakika azot gazından geçirildi. Polimer tüpü önceden ısısı 65°C' ye ayarlanmış yağ banyosunun içerisine 24 saat süreyle polimerleşmeye bırakıldı. Süre dolduktan sonra polimer tüpü çıkartılıp saf su da çöktürüldü. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra çökelti süzüldü ve kurutuldu.



Şekil 5.3 Homopolimer Sentez Reaksiyonu

5.2.4 Kopolimer Sentezi

KFAOMA monomeri ve Glisidil metakrilattan (GMA) farklı miktarlarda alınarak farklı kopolimerler sentezlendi. Alınan monomerler, başlatıcı ve çözücü miktarları aşağıdaki tabloda verilmiştir. Önceden hesaplanan miktarlarda KFAOMA ve GMA polimer tüpünün içerisine konup toplam monomer miktarının ağırlıkça %2'si kadar başlatıcı (BPO) ve üç katı kadar 1,4-dioksan ilave edildi. Polimer tüpü inert ortam için 5 dakika boyunca azot gazından geçirildi. Daha sonra polimer tüpü ısı 65 °C'ye ayarlanmış yağ banyosunun içerisine konup 24 saat süreyle polimerleşmesi sağlandı. Oluşan polimer etil alkolde çöktürüldü. Çökme işlemi bittikten sonra polimer süzülüp vakumlu etüvde kurumaya bırakıldı.



Şekil 5.4Kopoli(KFAOMA-GMA) Sentezi

Çizelge 5.1Sentezlenen Kopolimerlerin Monomer, GMA, Başlatıcı ve Çözücü Değerleri

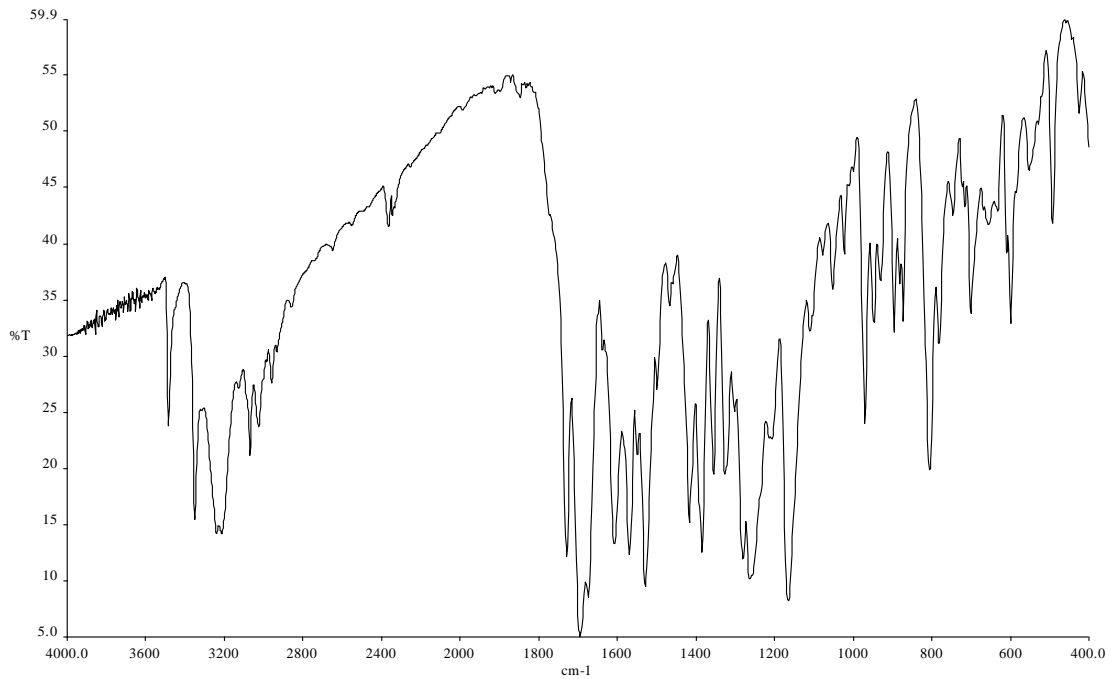
KFAOMA(% mol)	GMA (% mol)	Başlatıcı(g)	Çözücü(ml)
15	85	0,013	2,06
30	70	0,016	2,4
50	50	0,017	2,57
65	35	0,019	2,94
75	25	0,022	3,42
90	10	0,025	3,77

6. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

6.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu

6.1.1 KFAOMA Monomerinin Karakterizasyonu

KFAOMA monomerinin FTIR spektrumu KBr disk ile alınmış olup FTIR spektrumu Şekil 6.1’de gösterilmiş ve değerlendirilmesi yapılmıştır.

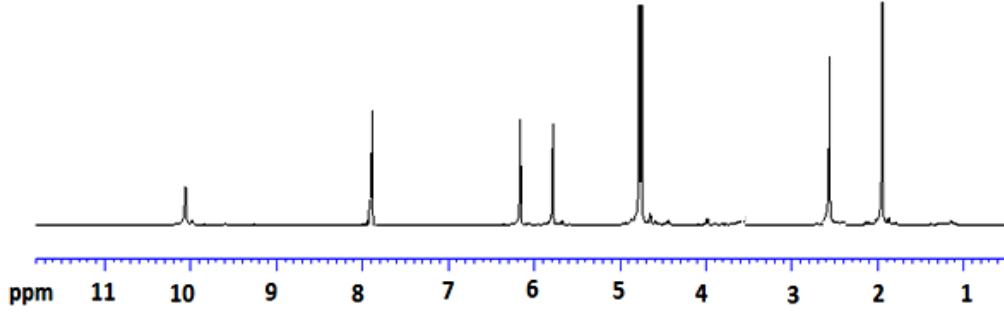


Şekil 6.1 KFAOMA Monomerinin Sentezi

Yukarıdaki KFAOMA monomerinin FTIR Spektrumunun değerlendirilmesi şöyledir;

- 1725 cm^{-1} Ester karbonil ($\text{OC}=\text{O}$) gerilme titreşimleri
- 1685 cm^{-1} Amit karbonil ($\text{NHC}=\text{O}$) gerilme titreşimleri
- 1748 cm^{-1} Keton gerilme titreşimleri
- 1633 cm^{-1} ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$) gerilme titreşim bandı
- 2992 cm^{-1} Alifatik C-H gerilme titreşimi

- 1633 cm^{-1} de görülen -C=C- gerilme titreşim bantları Monomerdeki en karakteristik pik olup monomerin sentezlendiğini gösteren en önemli piktir. Şekil 6.2’ de KFAOMA monomerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu görülmektedir.



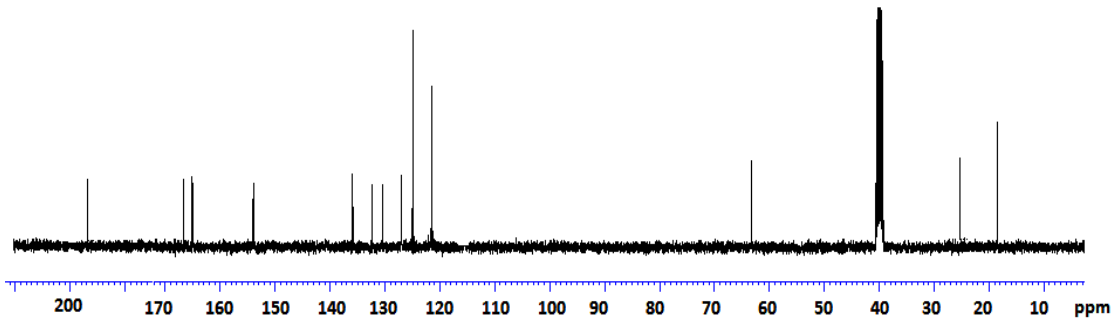
Şekil 6.2 KFAOMA Monomerine ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

$^1\text{H-NMR}$ değerlendirmesi;

- 5.6 ve 6.2 ppm ole fenik ($\text{CH}_2=\text{C}$) hidrojenler
- 4.8 ppm metilenoksi (OCH_2) hidrojenleri
- 1.9 ppm metil hidrojenleri (metakrilat üzerinde)
- 2.5 ppm asetil gurubu CH_3 hidrojenleri

Monomerin oluştuğuna dair en önemli pik 5.7 ve 6.2 ppm de çıkan ole fenik karbonlara ait piklerdir.

KFAOMA monomerine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu Şekil 6.3’de görülmektedir.



Şekil 6.3 KFAOMA Monomerine ait $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu

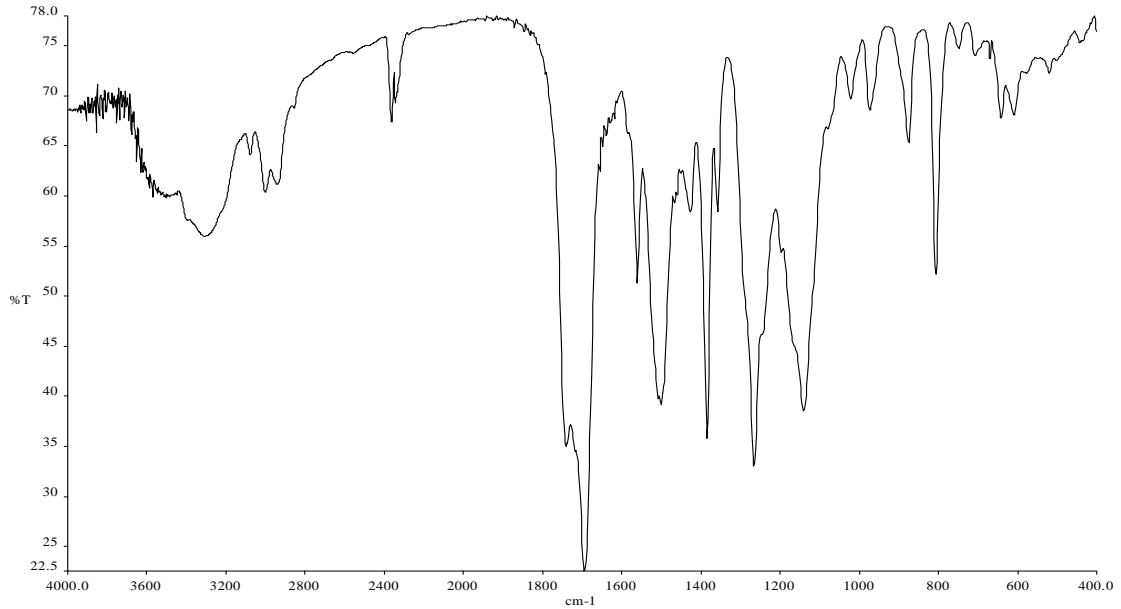
¹³C NMR değerlendirmesi;

- 18 ppm CH₃ karbonları
- 129 ve 138 ppm C=C karbonları
- 165-167 ppm ester ve amit karbonu
- 190 ppm keton karbonu
- 114-159 ppm aromatik karbonlar
- 30 ppm asetil grubu metil karbonu
- 58 ppm metilenoksi(OCH₂) karbonları

¹³C-NMR spektrumunun en karakteristik piki 170 ve 171 ppm' de çıkan ester karbonilerine ait piklerdir.

6.1.2 Poli(KFAOMA)'nın Karakterizasyonu

KFAOMA homopolimerinin FTIR spektrumu KBr disk ile alınmış olup FTIR spektrumu Şekil 6.4'de gsterilmif ve değerlendirmesi yapılmıştır.



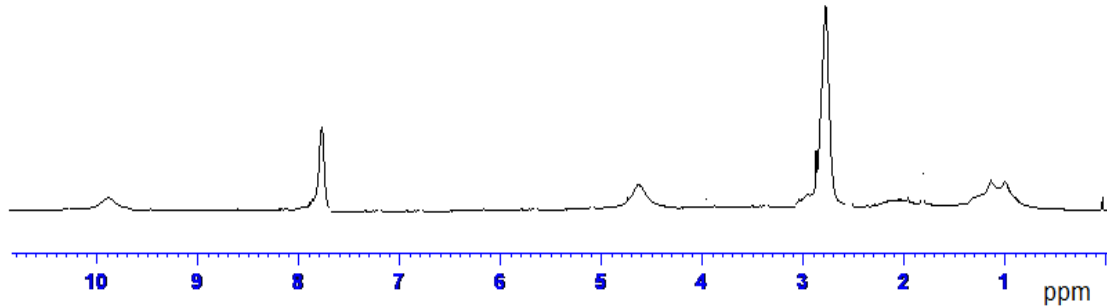
Şekil 6.4 Poli(KFAOMA) Homopolimerinin FTIR Spektrumu

FTIR Spektrumunun değerlendirmesi şöyledir;

- 1740 cm^{-1} Ester karbonil ($\text{OC}=\text{O}$) gerilme titreşimleri
- 1686 cm^{-1} Amit karbonil ($\text{NHC}=\text{O}$) gerilme titreşimleri
- 1748 cm^{-1} Keton gerilme titreşimleri
- 2990 cm^{-1} Alifatik C-H gerilme titreşimi
- 3100 cm^{-1} Aromatik CH gerilim titreşim bandı
- 3200 cm^{-1} NH gerilme titreşimleri

FTIR’ de monomere ait 1634 cm^{-1} de görülen $-\text{C}=\text{C}-$ gerilme titreşim bandının ortadan kaybolması polimerin sentezlendiğine dair en önemli göstergedir. Diğer önemli bir bulgu da ester karboniline ait gerilme titreşim bandının polimerleşmeyle birlikte konjugasyonun ortadan kalkması sonucu daha yüksek enerji bölgesine (1742 cm^{-1}) kaymasıdır. Bu bölgede keton piki ile ester karbonil piki aynı bölgeye düştüğünden pikte genişleme olmuştur.

Poli(KFAOMA)’ ya ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 6.5’ de görülmektedir.



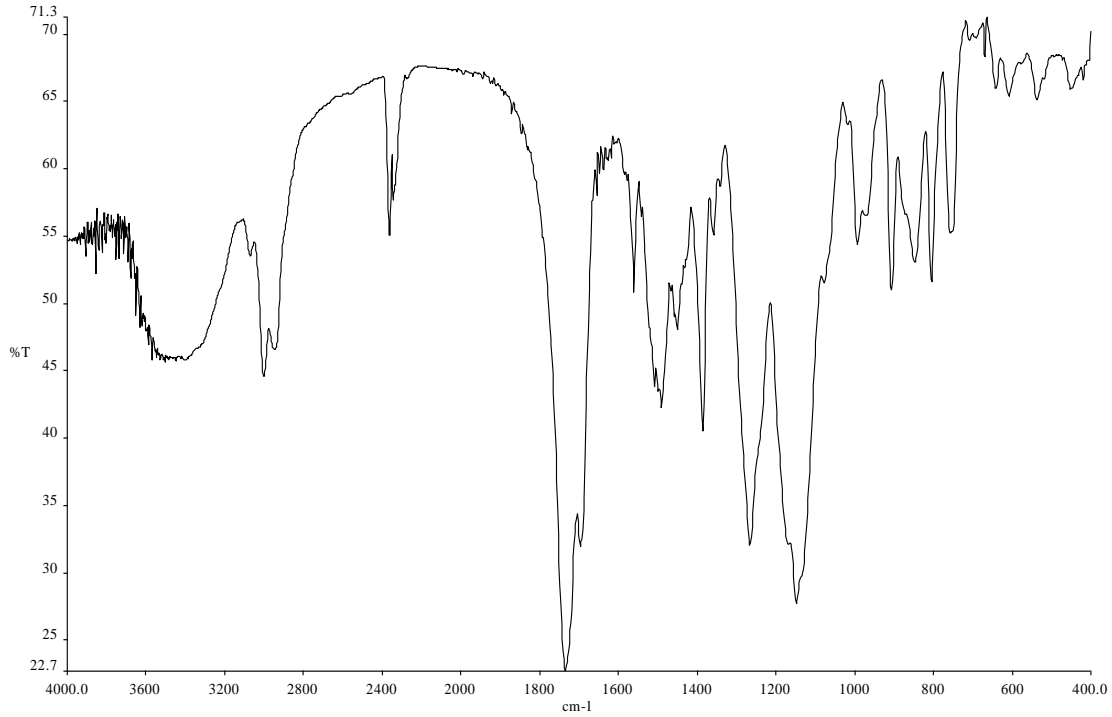
Şekil 6.5 Poli(KFAOMA)' ya ait ^1H -NMR Spektrumu

Pik değerlendirmesi aşığıdaki gibidir.

- 7.8 ppm (Ar-H) protonları
- 9.8 ppm NH protonları
- 1.9 ppm CH_3 protonları
- 2.3 ppm ana zincirdeki CH_2 protonları
- 4.8 ppm metilenoksi(OCH_2) protonları
- 2.6 ppm asetil grubu CH_3 protonları

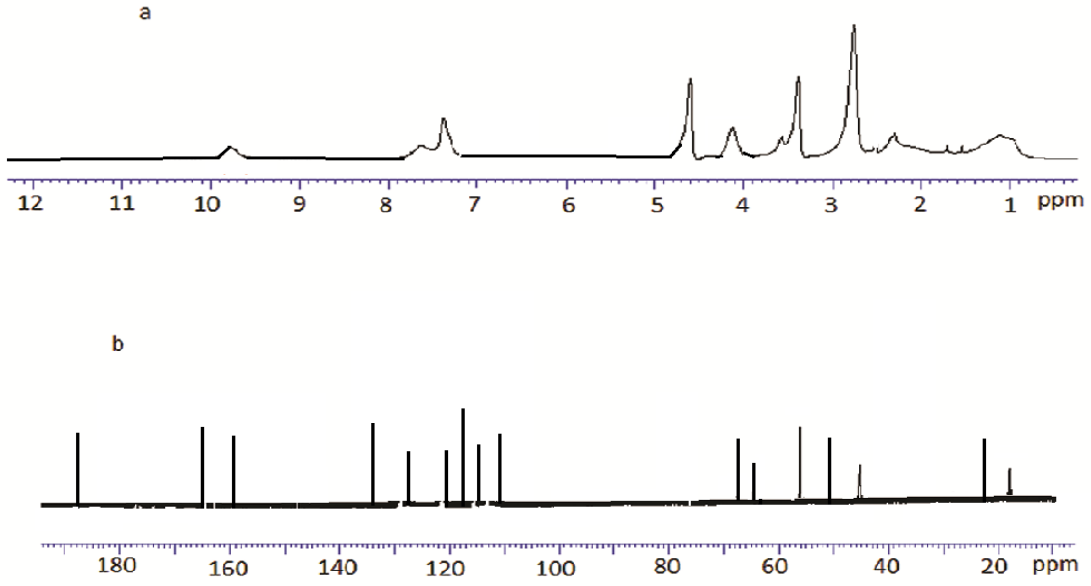
6.1.3 Kopolimerin Karakterizasyonu

Kopolimerler FTIR, ^1H ve ^{13}C -NMR teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Şekil 6.6' de Poli(KFAOMA-ko-GMA) (0.53:0.47) kopolimerine ait FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda 1742-1680 cm^{-1} bölgesinde görülen pikler ester, keton ve amit karbonil titreşimlerini, 3090 cm^{-1} deki pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 2900 cm^{-1} deki pikler ise alifatik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. Ayrıca 3200 cm^{-1} ' de görülen pikler ise NH gerilme titreşimlerini ifade etmektedir.



Şekil 6.6 Poli(KFAOMA-ko-GMA)(0.53:0.47) Kopolimerinin FTIR Spektrumu

Şekil 6.7'de Poli(KFAOMA-ko-GMA) (0.53:0.47) kopolimerine ait ^1H (a)ve ^{13}C (b)-NMR spektrumları görülmektedir.



Şekil 6.7Poli(KFAOMA-ko-GMA) (0.53:0.47) Kopolimerine ait ¹H-NMR(a) ve ¹³C-NMR(b) Spektrumu

¹H-NMR değerlendirmesi;

- 7.8 ppm (Ar-H) protonları
- 9.8 ppm NH protonları
- 1.9 ppm CH₃ protonları
- 2.2 ppm ana zincirdeki CH₂ protonları
- 4.8 ppm metilenoksi(OCH₂) protonları
- 4.2 ppm epoksit halkasına bağlı OCH₂
- 3.2 ppm epoksit halkası içindeki -OCH- protonları
- 2.6 ppm epoksit halkası içindeki -OCH₂- protonları

¹³C-NMR değerlendirmesi;

- 161 ve 163 ppm amit ve ester karbonili
- 190 ppm keton karbonili
- 45-50 ppm epoksit halka karbonları
- 66-68 ppm OCH₂ karbonları
- 120-135 ppm aromatik halka karbonları

6.2 Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

6.2.1 Kopolimerlerin Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

Hazırlanan kopolimer örneklerinin Elementel analiz sonuçlarından yararlanılarak bileşimleri belirlendi. KFAOMA birimlerinde bulunan azot değerlerinden yararlanarak kopolimer bileşimindeki KFAOMA ve GMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı. Başlangıç ve bileşim oranları ile N değerleri Çizelge 6.1’ de görülmektedir.

Çizelge 6.1 Kopolimerde Monomerlerin Karışım ve Bileşim Oranları

No	Karışım (mol oranı)		Dön. (%)	% N	Bileşim (mol oranı)	
	KFAOMA(M ₁)	GMA (M ₂)			KFAOMA(m ₁)	GMA(m ₂)
1	15	85	10,50	2,03	25	75
2	30	70	9,25	2,71	37	63
3	50	50	8,70	3,45	51	49
4	65	35	9,60	3,54	54	46
5	75	25	9,15	3,85	61	39
6	90	10	9,70	4,42	76	24

Başlangıç ve kopolimerdeki monomer mol oranlarından faydalanılarak Kelen-Tüdos ve Fineman-Ross parametreleri hesaplandı. Poli(KFAOMA-ko-GMA) kopolimeri için ilgili parametreler aşağıda verilen formüllerle hesaplanmıştır.

$$\left. \begin{aligned} f &= \frac{m_1}{m_2}, & F &= \frac{M_1}{M_2}, & H &= \frac{F^2}{f}, & G &= \frac{F(f-1)}{f} \\ \alpha &= \sqrt{H_{MAX} \cdot H_{MIN}}, & \varepsilon &= \frac{H}{H+\alpha}, & \eta &= \frac{G}{H+\alpha} \end{aligned} \right\}$$

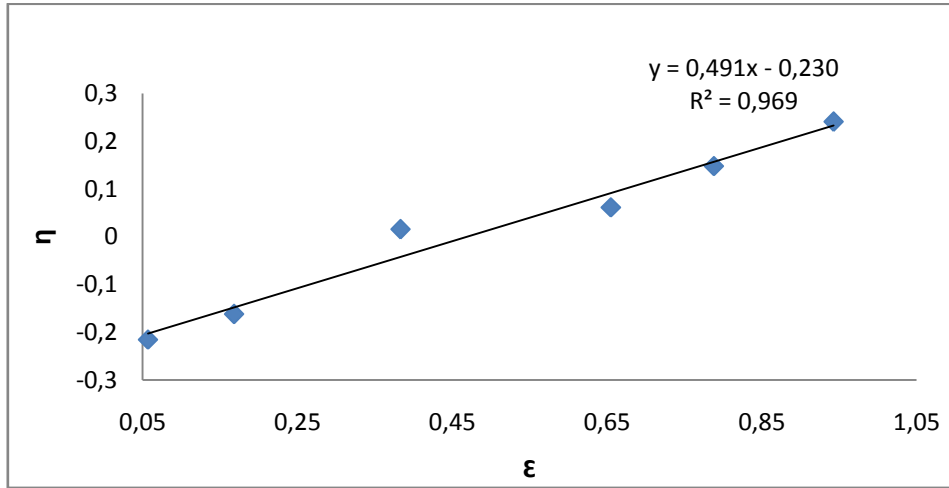
Hesaplamalardan elde edilen değerler Çizelge 6.2’ de görülmektedir.

Çizelge 6.2 Poli(KFAOMA -ko-GMA) Sistemi için Fineman-Ross ve Kelen-Tüdos Parametreleri

	F	f	G	H	η	ε
1	0,1765	0,3333	-0,353	0,0934	-0,215	0,057
2	0,4286	0,5873	-0,301	0,3127	-0,162	0,1683
3	1	1,0408	0,0392	0,9608	0,0156	0,3833
4	1,8571	1,1739	0,2751	2,938	0,0614	0,6552
5	3	1,5641	1,082	5,7541	0,1482	0,7882
6	9	3,1667	6,1579	25,579	0,2407	0,943

$$\alpha = (H_{\max} \cdot H_{\min})^{1/2} = 1,5459$$

Bu verilerden yararlanarak (ϵ - η) grafiği elde edilmiş olup ve Şekil 6.8' de verilmiştir.



Şekil 6.8Poli(KFAOMA -ko-GMA) Kopolimer Sistemi İçin (ϵ - η) Grafiği

Kelen-Tüdös parametrelerinden (η)'ye karşılık (ϵ) grafiği çizildiğinde

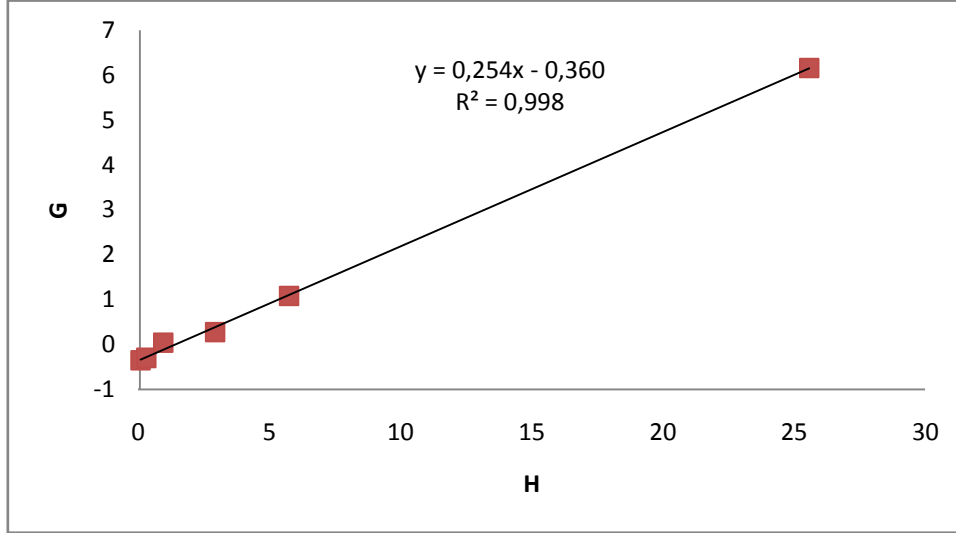
$\eta = (r_1 + \frac{r_2}{\alpha}) \cdot \epsilon - \frac{r_2}{\alpha}$ denklemine göre bir doğru denklemi elde edilir. Doğru

denkleminde yararlanılarak monomer reaktivlik oranları hesaplandı. Kelen-Tüdös yöntemi ile hesaplanan monomer reaktivlik oranları;

KFAOMA monomeri için $r_{KFAOMA}=0,26$

GMA monomeri için $r_{GMA}=0,36$ olarak bulunmuştur.

Hesaplanan G ve H değerleri grafiğe geçirilerek (G) değerine karşı (H) grafiği çizilerek, Fineman-Ross (F-R) yöntemi ile monomerlerin reaktivlik oranları hesaplandı. G-H grafiği Şekil 6.9' da verilmiştir.



Şekil 6.9 Poli(KFAOMA -ko-GMA) Sistemi İçin (G-H) Grafiği

Hesaplanan G değerleri ile H değerleri grafiğe geçirildiğinde $G=Hr_1-r_2$ ifadesine göre bir doğru elde edildi. Bu doğru denkleminde yararlanılarak r_{KFAOMA} ve r_{GMA} hesaplandı. F-R metoduyla hesaplanan reaktivlik oranı;

KFAOMA monomeri için $r_{KFAOMA}=0,25$

GMA monomeri için $r_{GMA}= 0,36$ olarak bulunmuştur.

Her iki yöntemle hesaplanan $r_1.r_2$ değerleri 0,28 ve 0,41' dir. Bu durumda bu monomer karışımları ideal ($r_1.r_2 =1$) ve seçenekli ($r_1.r_2=0$) kopolimerizasyon arasında olup seçenekliye daha yakın davranış gösterirler. Bu durumda bu kopolimer türünün alternatif eğilimli olduğu görülmektedir. KFAOMA' nın reaktivlik oranı ortalama ($r_{1ort.}=0,63$) ve GMA' nın reaktivlik oranı ortalama ($r_{2ort.}=0,56$)' dir. Buradan KFAOMA monomerinin daha aktif olduğu sonucuna varılabilir ve bu yüzden kopolimer, KFAOMA bakımından daha zengindir. Bu durum hacimli nitro grubunun KFAOMA monomerinin GMA uçlu radikallere katılmasını engellediği şeklinde yorumlanabilir. Reaktivlik oranlarıyla ilgili bilgiler Çizelge 6.3' de görülmektedir.

Çizelge 6.3KFAOMA ile GMA' in Serbest Radikal Kopolimerizasyonu İçin Monomer Reaktivite Oranları r_1^a KFAOMA monomerinin reaktivite oranı

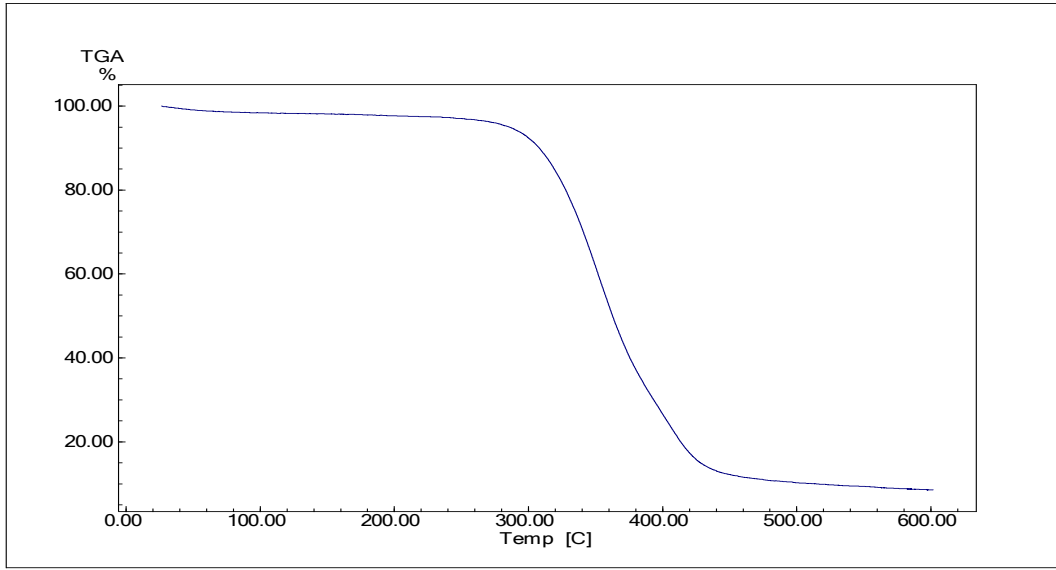
Metod	r_1^a	r_2	$r_1 r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$
F-R	0,57	0,49	0,28	1,75	2,04
K-T	0,69	0,60	0,41	1,44	1,67
Ortalama	0,63	0,56	0,17	1,53	2,50

r_1^a KFAOMA monomerinin reaktivite oranı

6.3 Homopolimer ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri

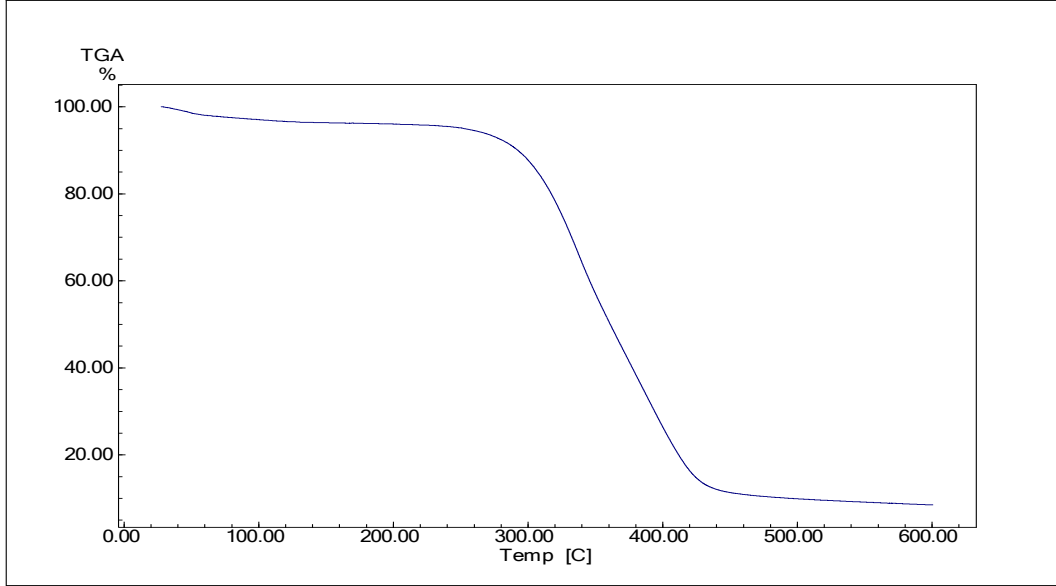
6.3.1 Poli(KFAOMA) ve Poli(KFAOMA -ko-GMA) Polimerlerinin Termal Kararlılıkları

Poli(KFAOMA) ve Poli(KFAOMA -ko-GMA) kopolimerlerinin termal kararlılıkları ve sıcaklıkla ağırlıklarının değişimi termogravimetrik analiz(TGA) ile belirlendi. Bu amaçla alınan 5-7 mg polimer örnekleri 500°C' ye kadar 20°C/dk. ısıtma hızıyla ısıtılarak TGA grafikleri elde edildi. Homopolimer ve kopolimerlerin Şekil 6.10' da verilen TGA eğrilerinden hesaplanan başlangıç bozunma sıcaklıkları belirlendi. Poli(KFAOMA)' ya ait TGA grafiği Şekil 6.10' da görülmektedir. Homopolimere ait termogramdan başlangıç bozunma sıcaklığının 345°C civarında olduğu görülmektedir. %50 kütle kaybının olduğu sıcaklık değeri ise 398°C olarak belirlenmiştir. Ayrıca homopolimerin 500°C' de bırakmış olduğu artık miktarı ise %5 civarındadır. Poli(GMA)için başlangıç bozunma sıcaklığı 184°C ve 500°C' de bırakmış olduğu artık miktarı ise %2 olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.10 Poli(KFAOMA)'ya ait TGA Eğrisi

Poli(KFAOMA-ko-GMA)(51:49) kopolimerlerinin termal kararlılıkları da aynı şartlarda belirlenmiş olup karışımda %49 GMA içeren kopolimere ait termogram Şekil 6.11' de görülmektedir.



Şekil 6.11 Poli(KFAOMA -ko-GMA) (%50 GMA)'ya ait TGA Eğrisi

Bu kopolimer örneğinin başlangıç bozunma sıcaklığının 325°C olduğu ve %50 kütle kaybının ise 385°C' de gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca örnek %3 civarında artıl bırakmaktadır. Diğer kopolimer örnekleri de incelendiğinde başlangıç bozunma

sıcaklıklarının beklendiği üzere homopolimerlerin değerleri arasında olduğu görülmüştür. Literatürdeki birçok kopolimer örneğinde de mevcut durum gözlemlenmektedir. Bir kopolimer örneğinin termal davranış karakteristiği genellikle homopolimerinkine benzemektedir.

7.SONUÇ

Bu tez çalışmasında yan dalda klor ve keton içeren bir metakrilat monomeri sentezi amaçlanmıştır. Monomer sentezinde açılme ajanı olarak kloroasetil klorür bileşiği kullanılmıştır. Bu amaçla 4-amino-3,5-dikloro asetofenon bileşiği kloro asetil klorür ile etkileştirilerek bir aril amit bileşiği (N-(4-asetil-2,6-diklorofenil)-2-kloroasetamid) sentezlenmiştir. Bu bileşiğin oluştuğu IR' de 1680 cm^{-1} civarlarında çıkan -NH(C=O) amit karbonil gerilme titreşim bandı ile 3200 cm^{-1} civarlarında çıkan bantlardan anlaşılmıştır. Elde edilen bu bileşik ile sodyum metakrilat etkileştirilerek yan dalda amit, klor ve keton grubu içeren yeni metakrilat monomeri olan KFAOMA sentezlenmiştir. KFAOMA monomeriradikalik çözelti polimerizasyonu ile polimerleştirilmiştir. Monomer ve polimerlerin yapısı IR ve NMR gibi spektroskopik metotlarla karakterize edilmiştir. Çeşitli bileşimlerde KFAOMA monomeri ile ticari bir monomer olan Glisidil metakrilat(GMA) monomerinin 65°C' de 1,4-dioksan da serbest radikal polimerizasyonu ile kopolimerleri sentezlenmiştir. Kopolimer bileşimi $^1\text{H-NMR}$ yardımıyla belirlenmiştir. Kopolimerin reaktivite oranları F-R ve K-T metotları ile tayin edilmiştir. Sonuçlar KFAOMA monomerinin daha reaktif olduğunu bu yüzden kopolimerlerin KFAOMA yönünden zengin olduğunu göstermektedir. GMA monomerinin $1/r_2$ değerine bakıldığına daha çok diğer monomeri katma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu sonuç literatürdeki sonuçlarla uyum içerisindedir. Metakrilat türevlerinin reaktivite oranları genellikle birbirine yakın olmaktadır. Ancak yan dalda bulunan grupların sterik etkisi aktifliği etkileyebilmektedir. r_1, r_2 değerinin sıfıra yakın olması bu kopolimerizasyon türünün seçenekli olduğunu göstermektedir.

8.KAYNAKLAR

- Akar, A.(1981). “Polimer Kimyasına Giriş”, İ.T.Ü, Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, 400s.
- Baysal, B.(1994). “Polimer kimyası”, ODTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, 442s.
- Erol, İ.(1997). “Siklobütan Halkası ve Mezitil İçeren 2-hidroksietilen Metakrilat Monomeri ile Bunun Homopolimer ve Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 47s.
- Kazancı, A. (2010). “Polimer Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalizör Özelliklerinin İnceelenmesi”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Köroğlu, A.M. (2006). “Yan Dalda Oksim Esteri Taşıyan Yeni Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Stirenle Kopolimerizasyonu”,Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Özçakır, R. (2014). “Tersiyer Amin Grubu İçeren Metakrilat Monomer ve Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Afyonkocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Saçak, M. (2004). “Polimer Kimyası”, Gazi Kitabevi Yayınları, 2. Baskı, 524s.
- Shinichi, I.,Masahiro, C., Miyuki, T., Yukihiro, A., Naoki, H. (2007). Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Ketones Using Polymeric Catalyst Prepared From Polymer-supported 1,2-diamine, Journal of Organometallic Chemistry **692**: 487–494.

Şahin, B.(2014), “Yan Dalda Flor İçeren Yeni Bir Stiren Monomerinin Sentezi ve N,N-Dimetilaminoetil Metakrilat ile Kopolimerizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Afyonkocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Qipeng, G.,Jinyu, H.AndXiaoqing, L.Department of MaterialsScience and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China (Received 20 December 1994; accepted in final form 21 March 1995).

Yu, Z.,Fei, W., Aize, L., Baijun, L., Zhongwen, W., Daming, Z., Shiyong, L., Maobin, Y. (2004).Cross-linkableFluorinatedPoly(etherketone) PolymersforOptical WaveguideDevicesMaterialsLetters**58**: 2365– 2368.

Selvam, P.,Victor,B.K., Penlidis, A., Nanjundan, S. (2005).Studies on PhotocrosslinkableCopolymers of 4-methacryloyloxyphenyl-30,40-dimethoxystyryl KetoneandMethylMethacrylate,EuropeanPolymerJournal**41**: 831–841.

Stuart, G. B., John, R. E., Hussin, M. (1998). Nor The Polymer Centre, School of Physics and Chemistry, Lancaster University, Lancaster LA1 4YA, UK (Received 17 February 1998; accepted 27 February 1998) Photolysis of vinyl ketone copolymers. 4: Macromonomeric products from photolyses of copolymers of styrene and methyl acrylatewithmethylvinylketone**PII**: S0032-3861(98)00180-3.

İnternet Kaynakları

1. http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Aldehit%20Ve%20Ketonlar
2. http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/polimerizasyon/radikal_zincir_polimerizasyon.html 25/08/2016

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mehmet Onur Hoşşöz
Doğum Yeri ve Tarihi : Sakarya/Adapazarı
İletişim (Telefon ve E-mail) : 0542 311 2707, onurhossoz@hotmail.com

Eğitim Durumu :
Lise : Ferizli Fikret İsmet Aktekin Anadolu Lisesi 2005-2009
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Kimya Bölümü 2010-2014

Çalıştığım Kurumlar/Yılları :

Afyonkarahisar Çınar Catering Yemek Firması
Sorumlu Yönetici
05.2016-10.2016

Sakarya/Adapazarı Neutec İlaç A.Ş Stabilite Analisti
10/07/2017- . . .