

**NİTRO SÜBSTİTÜE ARİL KETON GRUBU İHTİVA
EDEN YENİ BİR METAKRİLAT MONOMERİNİN
SENTEZİ ve KOPOLİMERİZASYON
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Derya Nimet DEVRİM
DANIŞMAN
Prof.Dr. İbrahim EROL
KİMYA ANABİLİM DALI
EKİM, 2016

Bu tez çalışması 14-FENBİL-25 numaralı proje ile AFYON KOCATEPE
ÜNİVERSİTESİ BİLİMSEL ARAŞTIRMA Projeleri Birimi tarafından
desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NİTRO SÜBSTİTÜE ARİL KETON İHTİVA EDEN YENİ BİR METAKRİLAT
MONOMERİNİN SENTEZİ VE KOPOLİMERİZASYON DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ**

DERYA NİMET DEVRİM

DANIŞMAN

Prof. Dr. İbrahim EROL

KİMYA ANABİLİM DALI

EKİM, 2016

TEZ ONAY SAYFASI

Derya Nimet DEVRİM tarafından hazırlanan “Nitro Sübstitüe Aril Keton Grubu İhtiva Eden Yeni Bir Metakrilat Monomerinin Sentezi ve Kopolimerizasyon Davranışlarının İncelenmesi “ adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 14/10/2016 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 : Prof.Dr. Cengiz SOYKAN

Uşak Üniversitesi Mühendislik 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
..../10/2016 tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

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

- 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.

13/10/2016

İmza

Derya Nimet DEVRİM

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NİTRO SÜBSTİTÜE ARİL KETON GRUBU İHTİVA EDEN YENİ BİR METAKRİLAT MONOMERİNİN SENTEZİ VE KOPOLİMERİZASYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Derya Nimet DEVRİM

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim EROL

Bu çalışmanın ilk basamağında 2-bromo-4-nitro asetofenon, sodyum metakrilat varlığında, asetonitril çözücüsünde, 70-80 °C' de etkileştirilerek yerdeğiştirme tepkimeleri yardımıyla 2-(4nitrofenil)-2-oksometil-2-metilprop-2-enoat(NFM) monomeri sentezlendi ve karakterize edildi. Daha sonra NFM monomerinin homopolimeri, cam ampul içerisinde, azot atmosferi altında, azobisisobütironitril(AIBN) başlatıcısı ile 1,4- dioksan çözücüsünde 65°C sıcaklıkta sentezlendi. Glisidilmetakrilat(GMA) ve 1,2-(4nitrofenil)-2-oksometil-2-metilprop-2-enoat(NFM) monomerlerinin AIBN 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. Kopolimer bileşimleri elementel analiz ile belirlendi. Homopolimer ve kopolimerlerin termal davranışları termogravimetrik analiz(TGA) ile incelendi. Sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre(DSC) ile belirlendi.

2016, x + 56 sayfa

Anahtar Kelimeler: 2-(4-nitrofenil)-2-oksometil-2-metilprop-2-enoat(NFM), Glisidilmetakrilat(GMA) monomer reaktivite oranları, termal kararlılık, camsı geçiş sıcaklığı.

ABSTRACT

M.Sc Thesis

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF COPOLYMERIZATION BEHAVIOUR OF NEV METHACRYLATE COPOLYMERS HAVING NITRO SUBSTITÜED ARYL KETONES

Derya Nimet DEVRİM

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof.Dr. İbrahim EROL

In this thesis; firstly, 2-(4-nitrofenil)-2-oksomethyl-2-methylprop-2-enoat(NFM) monomer was synthesized from the nucleofilic reaction of 2-bromo-4-nitroacetophenon with sodiummethacrylate in acetonitrile solution at 70-80 °C and characterized. Afterwards homopolymer of NFM was synthesized in 1,4-dioxone solvent by using azobisisobutyronitrile(AIBN) as an initiator at 65 °C and under nitrogen atmosphere in the flask glass. Copolymers of NFM with glycidylmethacrylate(GMA) were prepared in 1,4-dioxane solution by using AIBN as an initiator at 65 °C. Monomer, homopolymer and copolymer structures were characterized by using IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spectroscopic techniques. Copolymer counpositions were determined by elementel analysis. The thermal behaviours of homopolymers and copolymers were investigated by using thermogravimetric analysis(TGA). The glass transition temparatures(Tg) of the synthesized polymers were determined by differential scanning calorimetry(DSC).

2016, x + 56 sayfa

Anahtar Kelimeler: 2-(4-nitrofenil)-2-oksomethyl-2-methylprop-2-enoat(NFM) Glycidylmethacrylate(GMA) , monomer reactivity ratios, thermal stability, glass transition temperature.

TEŞEKKÜR

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

14-FENBİL-25 numaralı projeye destek veren Afyon Kocatepe Üniversitesi bilimsel araştırma projeleri birimine de çok teşekkür ederimç

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 Doç. Dr. Levent ÖZCAN, Doç. Dr. Cemal ÇİFÇİ, Arş. Gör. Nuray AKGÜN hocalarıma ve tez aşaması sırasında desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Bihter Şahin'e, Mehmet Sağlam'a, Murat Sarı'ya, Fadime Erkan'a, Gülçin Çetin'e ve Mesturiye Yaylalı'ya çok teşekkür ederim.

Derya Nimet DEVRİM
AFYONKARAHİSAR, 2016

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1.GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLER.....	3
2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	3
2.2. Polimerizasyon Prosesleri.....	3
2.2.1.Çözelti polimerizasyonu.....	3
2.2.2. Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu.....	4
2.2.3. Emülsiyon Polimerizasyon Metodu.....	4
2.2.4 Süspansiyon Polimerizasyon Metodu.....	5
2.3. Homopolimer ve Kopolimer.....	6
2.4. Polimerleşme Reaksiyonları.....	6
2.4.1 Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	7
2.4.2. Katılma Polimerizasyonu.....	7
2.4.3 Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	7
2.4.3.1. Başlatıcılar.....	7
2.4.3.2. Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler.....	9
2.4.4. Radikalik Polimerizasyon Kinetiği	10
2.4.4.1. Başlatma Basamağı.....	10
2.4.4.2. Çoğalma Basamağı.....	11
2.4.4.3. Sonlanma Basamağı.....	12
2.5. Kopolimerizasyon.....	13
2.6. Monomer Reaktivlik Oranlarını Hesaplama Yöntemleri.....	15
2.6.1. Kelen-Tüdos (K-T) Yöntemi.....	15
2.6.2. Fineman-Ross (F-R) Yöntemi.....	16

2.7. Kopolimerizasyon Çeşitleri.....	16
2.7.1. İdeal Kopolimerizasyon	16
2.7.2. Seçenekli Kopolimerizasyon.....	17
2.7.3. Blok Kopolimerizasyon.....	17
2.8. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	18
2.8.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	19
2.8.2. Termogravimetrik Metod (TGA).....	19
2.8.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	20
2.9. Metakrilat Polimerleri.....	20
2.10. Nitro Grubu İçeren Moleküllerin Özellikleri.....	20
2.11. Nitro, Keton Grubu ve Metakrilat Polimerleri İle İlgili Çalışmalar	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1. Materyal.....	31
3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	31
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar	31
3.1.3. Kullanılan Cihazlar.....	32
3.2. Yöntem.....	32
3.3. Sentezler.....	33
3.3.1. 2-(4nitrofenil)-2-oksometil-2-metilprop-2-enoat(NFM) Monomerinin Sentezi.....	33
3.3.2. Poli(NFM) Polimerinin Sentezi.....	33
3.3.3. Poli (NFM-ko-GMA) Kopolimerlerinin Sentezi.....	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	36
4.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu.....	36
4.1.1 NFM Monomerinin Karakterizasyonu.....	36
4.1.2 NFM Homopolimerinin Karakterizasyonu.....	37
4.1.3 Kopolimerlerinin Sentezi.....	39
4.2 Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi	40
4.2.1 Kopolimerlerin Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması.....	40
4.3. Homopolimerlerin ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri.....	44
4.3.1. Polimerlerin Camı Geçiş Sıcaklıkları.....	44

4.3.2. Polimerlerin Termogramları.....	45
5. SONUÇLAR.....	47
6.KAYNAKLAR.....	49
6.1. İnternet Kaynakları.....	55
Özgeçmiş.....	56

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

F	Başlatıcının etkinlik faktörü
kd	Başlatıcı parçalanmasına ilişkin 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	Sayıcı Ortalama Molekül Ağırlığı
M _w	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı

Kısaltmalar

AIBN	Azobisisobütironitril
BBS	Başlangıç Bozunma Sıcaklığı
BPO	Benzoilperoksit
GMA	Glisidilmetakrilat
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
PVC	Polivinilklorür
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
U	Ultraviye
NFM	2-(4-nitrofenil)-2-oksometil-2-metilprop-2-enoat

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Polivinilklorür (PVC) homopolimeri.....	6
Şekil 2.2 Poli(etilenglikoltereftlat) kopolimeri.....	6
Şekil 2.3 (a) Benzoilperoksit (b) Bisfenilasetilperoksit başlatıcıları.....	8
Şekil 2.4 Benzoilperoksit(BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.....	8
Şekil 2.5 Azobisizobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.....	8
Şekil 2.6 Radikalik Polimerizasyonda kullanılan monomerler.....	9
Şekil 2.7 Radikallerin monomere katılma reaksiyonu.....	11
Şekil 2.8 Birleşme ile sonlanma reaksiyonu.....	12
Şekil 2.9 Orantısız sonlanma reaksiyonu.....	12
Şekil 2.10 Radikalik sonlanma reaksiyonu.....	12
Şekil.2.11 Poli(PPM) sentezi.....	22
Şekil 2.12 Poli(MPDSK-ko-MMA) sentezi.....	23
Şekil 2.13 Monomer ve polimer sentezi.....	23
Şekil 2.14 Poli(BPM-ko-GMA) sentezi.....	24
Şekil 2.15 Poli(MSMPK-ko-MMA).....	24
Şekil 2.16 Poli(NMPM) sentezi.....	25
Şekil 2.17 Poli(AOEMA-ko- FPAMA) ve poli(BOEMA-ko-FPAMA) sentezi.....	26
Şekil 2.18 Poli(desilmetakrilat) taşıyan azobenzenlerin sentezi.....	27
Şekil 2.19 Poli(desilmetakrilat) taşıyan azobenzenlerin sentezi.....	29
Şekil 2.20 Poli(SQPAEK-X) sentezi.....	30

Şekil 3.1 NFM Monomerinin Sentezi.....	33
Şekil 3.2 Poli(NFM)' nin Sentezi.....	34
Şekil 3.3 Poli(NFM-ko-GMA)' nin Sentezi.....	35
Şekil 4.1. NfM Monomerinin FTIR spektrumu.....	36
Şekil 4.2 NFM Monomerine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	37
Şekil 4.3 Poli(NFM)' ye ait FTIR Spektrumu.....	38
Şekil 4.4 Poli(NFM)' ye ait ¹ H-NMR Spektrumu.....	38
Şekil 4.5 Poli(NFM-ko-GMA)' ya ait FTIR Spektrumu.....	39
Şekil 4.6 Poli(NFM-ko-GMA)'lara ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	40
Şekil 4.7 Poli(NFM-ko-GMA) Kopolimer Sistemi İçin (Kelen-Tüdos) Grafiği.....	42
Şekil 4.8 Poli(NFM-ko-GMA) Sistemi İçin (Fineman-Ross) Grafiği.....	43
Şekil 4.9 Bazı Kopolimerlere ait DSC eğrileri: 26 % NFM (1), 34 % NFM (2), 50 % NFM (3), 61 % NFM (4), 65 % NFM (5). Poli(NFM-co-MMA) kopolimerlerin başlangıç bozunma sıcaklıkları(BBS) termal davranışları.....	45
Şekil 4.10 Homopolimerlerde bazı kopolimerlere ait TGA eğrileri.....	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1 Sentezlenen poli(NFM-co-GMA) kopolimerlerinin başlangıç monomer, başlatıcısı, çözelti bileşimleri	35
Çizelge 4.1 Kopolimerde monomerlerin karışım ve bileşim oranları.....	41
Çizelge 4.2 Poli(NFM-ko-GMA) Sistemi için Finemann-Ross ve Kelen-Tüdos Parametreleri.....	41
Çizelge 4.3 NFM ile GMA' in Serbest Radikal Kopolimerizasyonu İçin Monomer Reaktivite Oranları.....	42
Çizelge 4.4 Sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları	44
Çizelge 4.5 Poli(NFM-co-GMA) kopolimerlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları(BBS) ve termal davranışları.....	46

1.GİRİŞ

Polimerler, çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. “poli” Latince bir sözcük olup “çok sayıda” anlamında gelir. Polimerler “monomer” denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır buna basit bir örnek olarak “polivinilklorür” verilebilir. Polivinilklorür birçok vinilklorür monomerinin bir araya gelmesi ile oluşmuştur.

Polimerler konusunda ilk çalışmalar 19. yy’ın ortalarında rastlanır. Kükürtle vulkanize edilmiş kauçuk olan ebonit, 1939 yılında Goodyear tarafınDan yapıldı ve patenti alındı. 1910 yılında Belçika’lı Baekelend, 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 ispatlandı. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Stauding ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tamamlamıştır. Stauding kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında nobel ödülünü almıştır. Bu alanda ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek işe başlatmışlar ve 1930 yılında Wallace Carothers naylonu sentezlemeyi başarmıştır. Bu alanda 35 yıl içinde ise çok büyük gelişmeler oluşmuştur. 1978 yılında, dünya yapay polimer üretimi yaklaşık 60 milyon tona çıktı. 1990’lı yıllarda ortalama üretimi 140 milyon ton civarında olmuştur.

Her gün yeni polimer sentez yöntemleri sayesinde elde edilmiş polimere her gün yenileri ilave edilmektedir. Günlük hayatın hemen hemen her alanında rastlanan polimerik malzemeler, hayatın vazgeçilmez parçaları olmuştur. Polimerik malzemelerin bu kadar geniş kullanım alanlarına sahip olmalarının nedeni, yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasından ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Yapısal özelliklerin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasından ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması, monomerlerin kendi kendileriyle ve diğer monomerlerle bağlanmalarında, bağlanma şekillerinin ve bağlanma miktarlarının fazlalığının bir sonucudur. Ayrıca istenilen fonksiyonlara sahip polimerler de uygun fonksiyonel gruplu monomerler kullanılarak kolayca hazırlanabilir (İnt. Kyn.1).

Polimerler her şeyden önce insanların temel gereksinimlerini karşılarlar. Bunun yanı sıra insan, hayvan ve bitki organizmalarının yaşamında da önemli roller oynamaktadır. Bitkilerde bulunan nişasta ve selüloz gibi polisakkaritler, lignin, protein, pektin vb. maddeler birer doğal polimerlerdir. Örneğin, nükleikasitler organizmada protein sentezi ve irsiyet ile ilgili prosesleri düzenler. Nükleikasitlerin birer polimeri olan proteinlerin insan ve hayvan organizmalarında çok önemli biyolojik görevleri vardır. 3000 den fazla glikoz molkeülünden oluşan ve bitkilerde hücre çeperinin temel bileşeni olan selüloz, patates, prinç gibi bitkilerde bulunan nişasta polimerik yapıdaki doğal polimerlerden biridir.

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; Makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür (Köroğlu 2006).

Polimerleri oluşturan monomerlerin aynı türden olması ile homopolimerler oluşurken, birden daha fazla monomerin oluşturduğu polimer “kopolimer” olarak adlandırılmaktadır.

Kopolimerler ya da homopolimerler oluşturulurken, doğrusal ya da dallanmış zincirler yanında, seçilen tekniğe uygun olarak çapraz bağlı kopolimerik ya da homopolimerik yapılar elde edilebilmektedir. Çapraz bağlı polimerler, üç boyutlu olarak ağ yapıda buldukları ve güçlü kovalent bağlarla birbirine bağlandıkları için hiçbir çözücüde çözünmezler (Kurbanova *et al.* 2005).

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri bazı özelliklerine göre 7 grupta altında sınıflandırılabilir. Amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır.

- a. Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makromolekül)
- b. Doğada bulunup bulunmamasına göre (doğal, yapay)
- c. Organik yada anorganik olmalarına göre (organik, anorganik)
- d. Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre (termoplastik, termoset)
- e. Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (düz, dallanmış , çapraz bağlı)
- f. Zincirin kimyasal yapısına göre (homopolimer, kopolimer)
- g. Sentezlenme şekillerine göre (Kondenzasyon katılma)(Erol 2002)

2.2 Polimerizasyon Prosesleri

Monomerlerden polimer molekülleri elde edilmesi için farklı prosesler kullanılır. Bu prosesler başlıca dört ana başlık altında incelenebilir.

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

2.2.1 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 polimerleri 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. Ayrıca çözücünün ürünlerden ayrılması için uygulanacak yardımcı işlemler proses işletme ve yatırım maliyetlerini artırır. Akrilonitril, vinilasetat, etilen, vb. bu metoda göre polimerleştirilebilir.

2.2.2 Kütle (Yığın ve Blok) Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomer, içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra, belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu prosesin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin üretilebilmesidir. Proseste, polimerizasyon sonucu oluşan ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma, vb. gibi prosesleri gerektirmez, doğrudan satışa sunulabilir. Ayrıca, diğer prosese göre daha ucuz makine teçhizat gerektirdiğinden, basit ve ekonomik bir proses olarak değerlendirilir.

Bu prosesin en önemli dezavantajı ortaya çıkan ısının ortamdan kolay kolay uzaklaştırılmayışı, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Bu hususa özallikle radikal polimerizasyonda dikkat edilmelidir. Bu tür polimerizasyonlar şiddetli ekzotermiktir ve yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin hemen oluşması ortam viskozitesinin hızla artmasına neden olur. Sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır. Yerel sıcaklık artışları, polimerlerin bozunmasına ve monomerin kaynaması sonucu gaz oluşumuna, hatta şiddetli patlamalara neden olabilir (İnt.Kyn.2).

2.2.3 Emülsiyon polimerizasyon metodu

Bu metod da hem kesikli, hem de sürekli üretim yapılabilir. Her iki metot sanayide yaygın olarak uygulanır. Dispers ortam olarak su kullanılır. Reaksiyon ortamında monomer, yüzey aktif madde (doymuş yağ asitlerinin sodyum tuzları, aromatik sülfositlerin sodyum tuzları) ve suda çözünen bir başlatıcı (potasyum persülfat, hidrojen peroksit) bulunur. Aktif polar gruplara (karboksil, sülf) sahip yüzey aktif maddeye emülgatör denir. Polimerleşme emülgatörün oluşturduğu misellerde başlayarak çabuk ve oldukça düşük sıcaklıkta gerçekleşir. Bu metod sanayide polistiren, stiren-bütadien kauçuğunun üretiminde başarıyla uygulanmaktadır. Emülsiyon metodun dezavantajları:

elde edilen polimerlerin içinde kalan emülgatör ve koagülant onun dielektrik özelliklerini olumsuz etkiler (Kurbanova *et al.*2005).

Stirenin emülsiyonda polimerizasyonu radikal mekanizması üzerinden gerçekleşir. Emülgatör ve başlatıcının çeşit ve miktarına, ortamın pH'na bağlı olarak reaksiyon hızı değişmektedir. Proses 5-6 saat devam eder ve polimerde serbest stirenin miktarı %0.5 kaldığında polimerleşme tamamlanmış olur ve dayanıklı süspansiyon (lateks) elde edilir. Karışım 85-95°C'ye kadar 1,5-2 saat lateksin tam koagülasyonuna kadar ısıtılır ve iki tabakaya (üst tabaka su, alt tabaka ise polistiren) ayrılmasından sonra koagülasyon tamamlanmış olur. Polimer yıkandıktan sonra santrifüjle sudan ayrılır. %0,5 nem kalana kadar kurutulur (Korsak 1976).

2.2.4 Süspansiyon polimerizasyon metodu

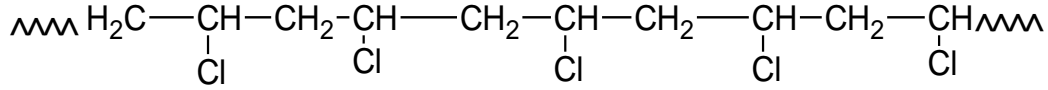
Süspansiyon polimerleşmede önce başlatıcı (benzoil peroksit, perosidikarbonatla) monomerde çözülür, sonra su ilave edilir ve hızla karıştırılarak monomerin suda süspansiyonu hazırlanır. Süspansiyonun kararlı kılınması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için ortama suda çözünebilen (polivinil alkoli karboksimetilselüloz) veya çözünmeyen (bentonit, kaolin, fosfatlar) stabilizatörler ilave edilir. Elde edilen polimer kolaylıkla reaksiyon ortamında ayrılarak küçük parçacıklar (granüller) şeklinde çökebilir. Stiren, vinilklorür, metilmetakrilatın polimerizasyonunda bu metot uygulanabilir (Korsak 1976).

Stiren süspansiyon polimerleştirilmesi 85-120°C'de 12-15 saat sürede yapılır. Reaksiyon sonucu karışım 45-50°C'ye kadar soğutulur ve H₂SO₄ ile nötürleştirilir, santrifüjle sudan ayrılır, yıkanır ve kurutulur. Kurutulmuş polistiren paslanmayan çelikten hazırlanmış kaplarda renklendiricilerle karıştırılır ve kağıt torbalara doldurulur.

Süspansiyon metodun avantajları: polimerleşme daha düşük sıcaklıklarda yapılır; polimer daha az dayanıklı olması sebebiyle proses sadece kesikli yapılabilir; proses çok basamaklıdır, fazla miktarda artık su oluşumu; blok polistirene göre maliyetin %30 daha fazla olmasıdır (Kurbanova *et al.* 2005).

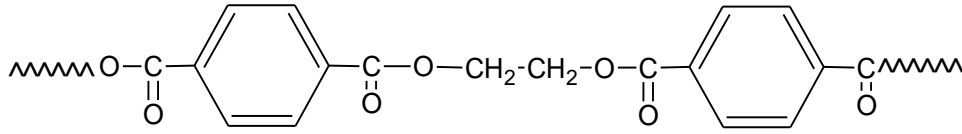
2.3 Homopolimer ve Kopolimer

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



Şekil 2.1 Polivinilklorür (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 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 terpolimerdir (Baysal 1994).



Şekil 2.2 Poli(etilenglikol tereftalat) kopolimeri.

2.4 Polimerleşme Reaksiyonları

Monomerlerin polimerlere dönüşmesi iki yolla gerçekleşir. 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).

2.4.1 Kondenzasyon Polimerizasyon

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin genellikle küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin poli-fonksiyonel oluşudur. OH, COOH, NH₂ gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme , amidleşme, vb. gibi reaksiyonlarla, küçük moleküller çıkararak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu reaksiyonlarda iki yada daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak büyük molekülleri oluştururlar (İnt.Kyn.3).

2.4.2. Katılma Polimerizasyonu

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

2.4.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu

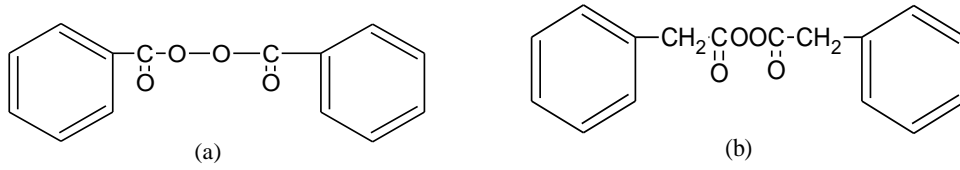
Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekül oluştururlar. Serbest radikal, bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron içeren atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller, pozitif yada negatif yük taşımalarına karşın ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan okteten dolaylı çok etkin kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir. (Fessenden and Fessenden 2001). Bu süreçte 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. Aktiflenmiş 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 gelmesinden sonra son basamak, büyümekte olan polimer zincirinin tamamlanmasıdır (Baysal 1994).

2.4.3.1 Başlatıcılar

Başlangıçta monomer molekülleri çeşitli yöntemler kullanılarak radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu ısı, fotokimyasal, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar

tarafından sağlanır. Bu amaçla ortamda radikal oluşturmak için en yaygın yöntem ortama dışarıdan bir başlatıcı eklemektir. Başlatıcı, radikal oluşturarak vinil grubundaki çift bağa atak yaparak polimerizasyon işlemini başlatmış olur. En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikal başlatıcılarıdır.

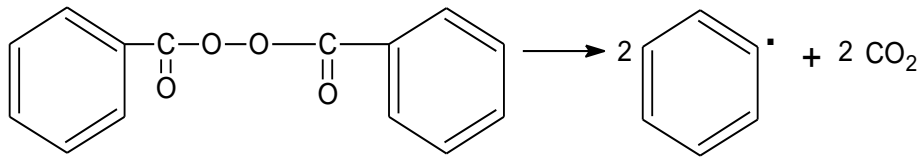
A) Peroksit Bileşikleri: Gerek endüstriyel gerekse temel araştırmalarda üstün kimyasal başlatıcılar arasında peroksit bileşikleri yer alırlar. Benzer bileşikler olan benzoil peroksit ve bisfenilasetil peroksit peroksitlere birer örnektir. Bisfenilasetilperoksit bileşiği 0 °C’ de parçalanırken benzoilperoksit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



Şekil 2.3 (a) Benzoilperoksit

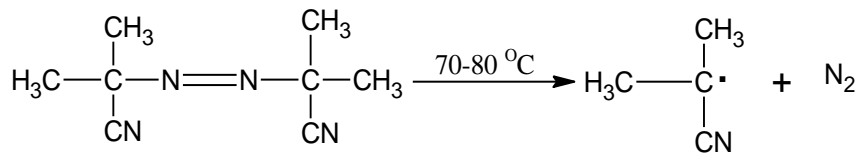
(b) Bisfenilasetilperoksit başlatıcıları

Benzoilperoksit yağda çözünebilir başlatıcılarla çalışırken 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.

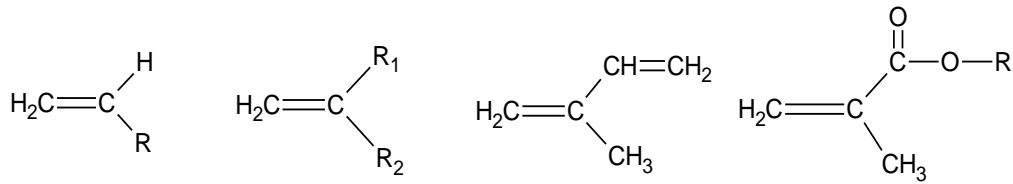


Şekil 2.5 Azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.

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

2.4.3.2. 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, pridinil, vb.

Şekil 2.6 Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler.

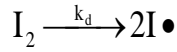
Monomerdeki (C=C) bağındaki karbon atomunun bir s ve iki p orbitalleri birleşerek üç trigonal orbital verir. Bu orbitaller komşu atomların ters spinli orbitalleri ile bağ oluştururlar. Trigonal orbitallerde bağlar aynı düzlemde bulunur. Çift bağlardan bir π diğer σ bağıdır. π bağları, σ bağlarından %30 kadar daha zayıftır.(Fessenden and Fessenden 2001). Radikal polimerizasyonlarında, monomer molekülüne yaklaşan bir serbest radikaldeki tek elektron, çift bağın pi elektronunu (spini radikaldeki tek elektronun spine sahip olan elektronu) çekerek normal bir elektron çift bağı oluşturur. Bu sırada, aynı spine sahip olan elektron monomerin öbür ucuna itilir ve böylece yeni bir radikal meydana gelmiş olur.

2.4.4. Radikalik Polimerizasyon Kinetiği

2.4.4.1. Başlatma 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.

I_2 şeklindeki bir başlatıcı, ısı, ışık yada bulunduğu ortamın doğasına bağlı olarak aşağıdaki şekilde parçalanabilir.



Başlatıcının parçalanması ile radikal üreme hızı (r_d);

$$r_d = 2k_d f [I_2]$$

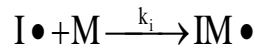
(2.1)

k_d : Başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabiti.

f : Başlatıcının etkinlik faktörü.

$[I_2]$: Başlatıcı konsantrasyonu.

Oluşan başlatıcı radikallerinin monomerlerle tepkimesi,



Monomer radikallerin çoğalma hızına (r_i) ait kinetik eşitlik;

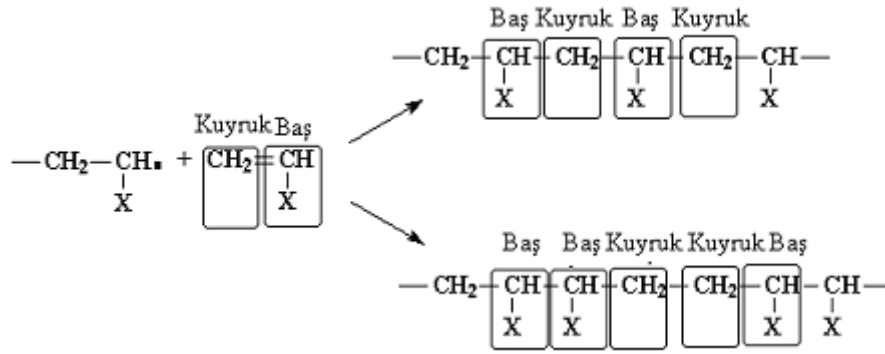
$$r_i = k_i \cdot [I \bullet] [M] \quad (2.2)$$

Eğer sıcaklığın polimerizasyon hızına katkısını da dikkate alacak olursak,

$$r_i = r_d = 2k_d f[I_2] + r_{i,Termal} \quad (2.3)$$

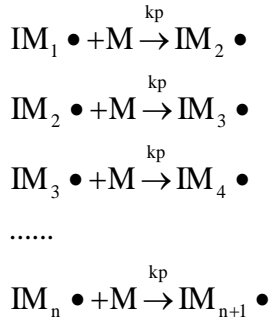
2.4.4.2 Çoğalma Basamağı

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;

$$r_p = k_p [M][R \cdot] \quad (2.4)$$

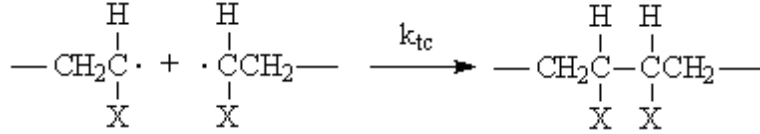
Buradaki $[R \cdot]$ terimi ortamdaki her tür radikalın konsantrasyonudur.

2.4.4.3. Sonlanma Basamağı

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

a) Birleşme ile Sonlanma

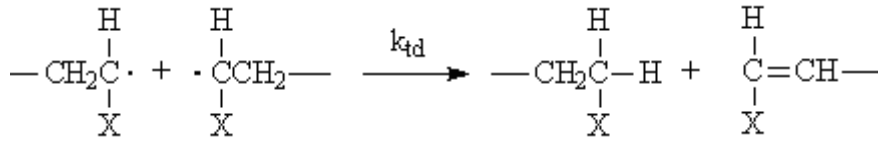
Bu sonlanmada iki zincir birleşerek sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2. 8. Birleşme ile sonlanma reaksiyonu.

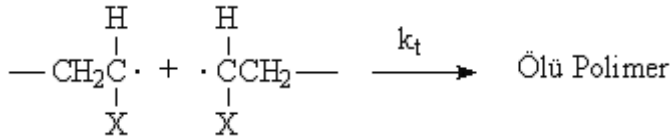
b) Orantısız Sonlanma

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 sonlanma reaksiyonu.

Sonlanma hızına (r_t) ait kinetik eşitlik;

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (2.5)$$

$$r_t = 2k_t[\text{R}\cdot]^2 \quad (2.6)$$

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;

$$r_t = r_d = 2k_t[R\bullet]^2 \quad (2.7)$$

$$r_d = 2k_d f [I_2] \quad (2.8)$$

Reaksiyon ortamındaki radikal konsantrasyonu için;

$$[R\bullet] = \sqrt{\frac{2k_d f [I_2]}{2k_t}} \quad (2.9)$$

$$r_p = k_p [M][R\bullet] \quad (2.10)$$

$$r_p = k_p \sqrt{\frac{k_d f}{k_t}} [I_2]^{1/2} [M] \quad (2.11)$$

Polimerizasyon hız sabiti K;

$$K = k_p \sqrt{\frac{k_d f}{k_t}} \quad (2.12)$$

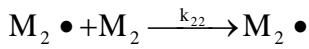
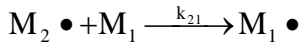
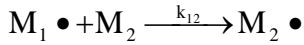
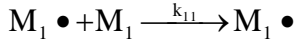
Çoğalma basamağına ait hız ifadesi;

$$r_p = K [I_2]^2 [M] \quad (2.13)$$

2.5 Kopolimerizasyon

İki veya daha fazla monomer birlikte polimerleştiğinde kompleks bir polimer oluşur. Kopolimerin fiziksel özellikleri homopolimerlerden farklıdır ve bu farkın ölçüsü kopolimerlerin 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 göreceli miktarlarının değiştirilmesi, hemen hemen sınırsız sayıda farklı özellikteki polimerlerin yapılması olanağını getirmektedir (Baysal 1994).

Polimerizasyon ortamamında birden fazla monomer bulunduğu zaman homopolimer yanında kopolimer de meydana gelir. Kopolimerizasyonun mekanizması homopolimerizasyonunkine benzer fakat çeşitli monomerlerin reaktifliklerinin monomere göre çok değiştiği hesaba katılmalıdır. $M_1 \bullet$ ve $M_2 \bullet$ radikalleri aşağıdaki şekillerde reaksiyon verebilir.

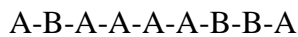


$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ ve } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Genel olarak bu iki oranın farklı olacağını söylenebilir. Çünkü kullanılan monomerlerin aktiflikleri farklıdır. r_1 ve r_2 terimleri monomer reaktiflik 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 M_1 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 sıralamasıyla oluşmuş polimerlere rastgele kopolimerler.



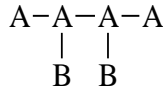
2) A ve B monomerlerinin, polimer zinciri boyunca ardarda sıralanarak oluşturduğu ardışık kopolimer;



3) A monomerinden oluşmuş polimer bloklarının B monomerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlanmasıyla meydana gelen blok kopolimer;



4) A monomerinden oluşmuş makromolekül zincirine, B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılınmasıyla elde edilen dallı kopolimere aşı kopolimer denir. (Saçak, 2004)



2.6 Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplama Yöntemleri

Değişik monomer bileşimlerinden düşük dönüşümlü (pratikte %15 kadar dönüşümlüler kabul edilmektedir) kopolimer 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 olmalarıdır. Genel olarak iyi kopolimerleşme olması için monomerlerin reaktiflikleri 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 kopolimer analiz edilir. Elementel analiz reaktif grupların belirlenmesini kapsayan kimyasal analiz radyoaktif izleme tekniği fiziksel ölçmeler, UV, IR ve NMR gibi spektroskopik yöntemlerle kopolimer içindeki monomerlerin bileşim oranı tesbit edilir. Reaktiflik oranları değişik yöntemlerle tayin edilir.

2.6.1 Kelen-Tüdos (K-T) Yöntemi

Değişik monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlü (%15) kopolimer 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 olmak üzere

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

$$\left. \begin{aligned} f &= \frac{m_1}{m_2}, & F &= \frac{M_1}{M_2}, & H &= \frac{F^2}{f}, & G &= \frac{F(f-1)}{f} \\ \alpha &= \sqrt{H_{MAX} \cdot H_{MIN}}, & \varepsilon &= \frac{H}{H+\alpha}, & \eta &= \frac{G}{H+\alpha} \end{aligned} \right\} \quad (2.14)$$

η değerine karşı ε değeri grafiğe geçirilirse (2.16) ifadesine göre bir doğru elde edilir.

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \cdot \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha} \quad (2.15)$$

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.

2.6.2 Fineman-Ross (F-R) Yöntemi

Kelen-Tüdos parametreleri için hesaplanan G ve H değerleri grafiğe geçirilirse (2.17) ifadesine göre bir doğru denklemi elde edilir. Bu doğrunun eğimi r_1 'i, koordinat eksenleri kesen nokta ise r_2 'yi verir.

$$G = H \cdot r_1 - r_2 \quad (2.16)$$

2.7 Kopolimerizasyon Çeşitleri

2.7.1 İdeal Kopolimerizasyon

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

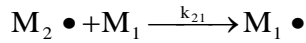
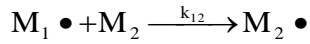
$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}}, \quad r_1 = \frac{1}{r_2}$$

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 olmak üzere rastgele sıralanırlar. İdeal kopolimerizasyon örnek olarak, stiren ve 2-viniltiyofen monomerlerinden oluşan bir kopolimerizasyon karışımı ideal bir sistemdir ($r_1=0,35$ ve $r_2=3,10$; $r_1.r_2=1,09$).

2.7.2 Seçenekli Kopolimerizasyon

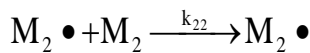
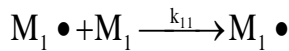
Seçenekli kopolimerizasyonda büyümekte olan her radikal özellikle öbür monomerle reaksiyon vermek ister. Kopolimer içinde monomerler düzgün bir biçimde seçenekli olarak sıralanırlar. Seçenekli kopolimerizasyondaki monomerlerin reaktiflik parametreleri arasında $r_1=r_2=0$, $r_1.r_2=0$ ilişkisi vardır. Çoğu kopolimerlerde reaktiflik parametreleri $0 < r_1.r_2 < 1$ arasında yer alır. $r_1.r_2$ çarpımı sıfıra yaklaştıkça seçenekli, bire yaklaştıkça ideal kopolimer oluşturma eğilimini gösterir. $r_1.r_2$ çarpımının küçülmesi ile seçenekli kopolimere yaklaştığı ve bunun sonucu olarakta monomer bileşiminin giderek daha fazlasının her iki bileşimini de içeren kopolimer verdiği görülmüştür.



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 molekül oluşur. Seçenekli kopolimerizasyona örnek: stiren ve dietil fumarat monomerlerinin karışımı için hesaplanan monomer reaktivite oranları ($r_1=0,30$ ve $r_2=0,07$; $r_1.r_2 = 0,021$).

2.7.3 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 monomeri $M_1 \bullet$ radikali ile M_2 monomeri $M_2 \bullet$ radikali ile birleşerek, yalnız M_1 ve M_2 temel moleküllerinden oluşan bir blok kopolimer 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 kopolimer” 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 kopolimer” 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;

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad (2.17)$$

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.

2.8 Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir

polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hem de T_m 'nin altına 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. Yumuşama sıcaklığı T_g 'de ise katı halden elastik hale geçiş olur. Isısal geçişleri belirlemek amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Gerekse 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.

2.8.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

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

2.8.2 Termogravimetrik Metod (TGA)

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

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

2.8.3 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu metotta kontrollü 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.

2.9 Metakrilat Polimerleri

Metakrilat polimerleri endüstride ve tıp alanında en çok kullanılan polimerlerdir. Özellikle 2-hidroksi etil metakrilat 1936 yılında sentezlendikten sonra günümüze kadar çeşitli özelliklerini içeren 10.000'in üzerinde çalışma yapılmıştır. Bu açıdan sodyum metakrilat, 2-hidroksi etilmetakrilat ve türevleri çok önemli ve kullanışlı polimerlerdir.

2.10 Nitro Grubu İçeren Moleküllerin Özellikleri

Nitro bileşikleri, bir veya daha fazla hidrojen atomu, bir hidroksil ile oluşturulan nitro grubu ($-\text{NO}_2$) bileşikleri denir. ikame edilmiş türevlerine alifatik nitro ($\text{R}-\text{NO}_2$). Aromatik nitro bileşikleri ($\text{Ar}-\text{NO}_2$); alifatik nitro bileşikler ile karıştırıldığında, aromatik nitro bileşikler, geniş çapta kullanılmaktadır.

Sıvı organik nitro bileşimi, iyi bir çözüdür ve belli bir kimyasal kararlılığa sahiptir, genellikle reaksiyon, organik bir çözücüsü için kullanılır, fakat toksik nitro bileşimi, buhar, deri zehirlenme insanlar yoluyla vücut tarafından absorbe edilebilir.

Bir ya da daha fazla nitro grubu (NO_2) ihtiva eden nitro bileşikleri organik bileşikler, formülü $\text{R}-\text{NO}_2$ (burada R, bir alifatik hidrokarbon grubu veya bir hidrokarbon) grubu olduğu bir sınıftır.

Toksik nitro bileşikleri yapısında çok sayıda nitro bileşiği içerenlerin patlayıcı özelliği gösterir. Alifatik nitro bileşiği, renksiz veya hafif sarı renkli bir sıvı olduğu, alifatik nitrojen bileşiklerinin renksiz, yüksek kaynama noktası sıvılar yakınında bulunmamalı. Aromatik nitro bileşikler, genelde daha çok sarı katı kristal şeklindedir.

Aromatik nitro bileşikler, yüksek kaynama noktasına sahip ve renksiz veya sarı katı madde halindedir. Nitro bileşikleri, alkali çözelti içinde bir indirgeyici madde kullanılarak, birincil amin olur.

Çoğu nitro bileşiği doğa da güçlü bir oksitleyici özelliği vardır. Bazıları patlayıcı madde olarak kullanılabilir. Trinitrotoluen (TNT) ve pikrik asit gibi. Ortalama sistemde nitrifikasyon yoluyla hidrokarbonlardan oluşur. Bunlar çok patlayıcı olma eğilimindedir. Rahatsızlık ve bazı yabancı maddeler çalışma ekzotermik bir reaksiyona neden olabilir.

Özellikle ana zincire bağlı aktif fonksiyonel gruplar içeren homopolimer ve kopolimerlerin kullanımı günümüzde giderek artmaktadır. Aromalı akrilat ve metakrilatlar, aromatik halkaların varlığından dolayı oldukça reaktiftir bu yüzden ilginç bir polimer sınıfı oluşturur. Poli(fenilmetakrilatlar) genellikle yüksek gerilme, ısı kararlılığı sahiptir aynı zamanda camsı geçiş sıcaklıkları ana zincirdeki metil grubun varlığından dolayı benzer akrilat polimerlerden daha yüksektir. Bu yüzden ışığaduyarlı, deri yapıştırıcıları, biomateryaller, optik haberleşme materyalleri ve katalizör destekli polimerler vs. gibi materyallerin hazırlanmasında yaygın bir uygulama alanı bulunmaktadır.

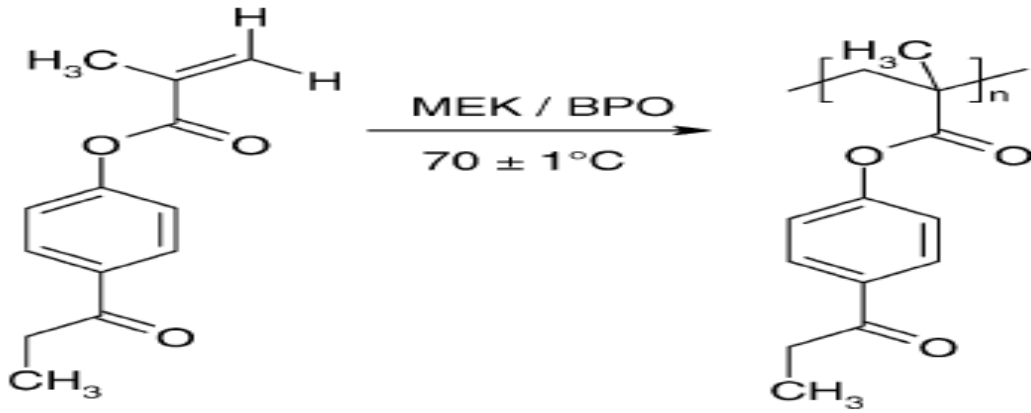
Glisidilmetakrilat, (GMA) oksiranhalkalarını açarak çok sayıda kimyasal reaksiyona girer ve böylece ilave kopolimerlerdeki kimyasal modifikasyonlar için fırsat sağlar. Bu yüzden GMA kopolimerleri; kösele yapıştırıcıları, farmasötik ilaç , basınca duyarlı yapıştırıcılar, dental alaşımlar, ve doğrusal olmayan optik materyaller vs. gibi çeşitli endüstriyel uygulama alanları bulur.

Monomer reaktivlik oranı; monomer çiftlerinin bağıl reaktivliği, kopolimer yapısının açıklaması-aydınlatılması, kopolimer bileşimi ve monomer sıralı dağıtımı hakkında bilgi sağlayan çok önemli değişkenlerdir. Monomer reaktivlik oranının hesaplanması, ilk besleme karışımlarındaki kopolimer bileşimlerine ait deneysel verinin matematiksel işlemini gerektirir. Ticari kopolimerizasy

ondaki ana hedef mümkün olduğunca kısıtlı-sınırlı bir bileşim elde etmektir. Poliakrilik dizinlerdeki alifatik çökelti yerine aromatik yerdeğiştirenlerin varlığı; birçok akrilik sisteme ait NMR sinyallerinin bölünmesinde gözle görünür bir etki meydana getirir

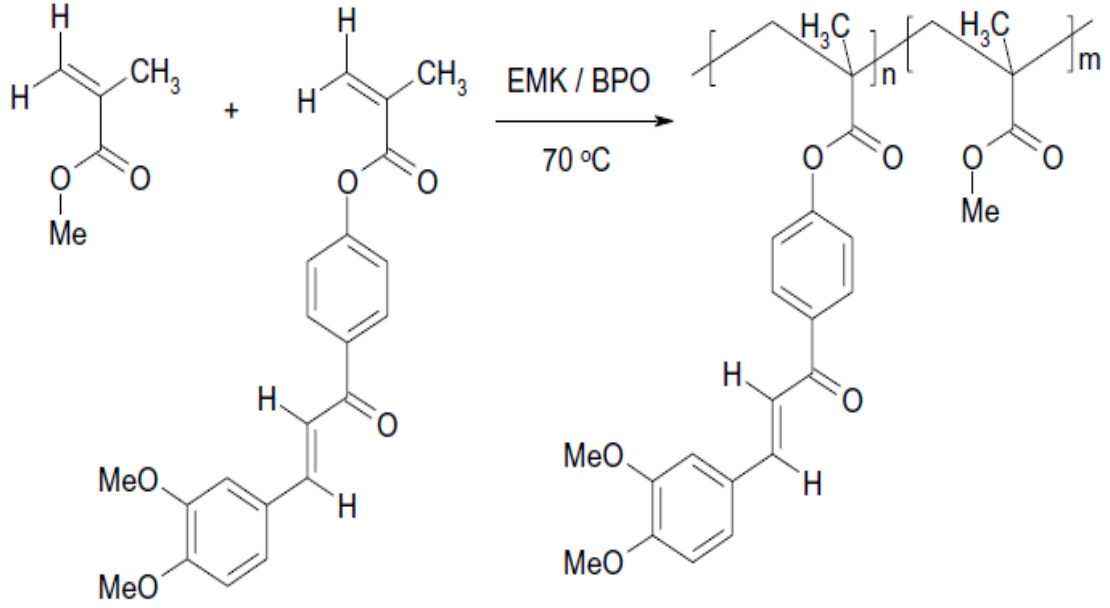
2.11. Nitro, Keton Grubu ve Metakrilat Polimerleri İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Gordon vd. (2004) yapmış olduğu çalışmada Glisidilmetakrilat (GMA) ve 4-propanoil fenil metakrilat (PPM) homo ve kopolimerlerini benzoilperosit varlığında 70 °C de serbest radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak sentezlemişlerdir. Poli(PPM-co-GMA) kopolimerleri FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri ile karakterize edilmiştir. Kopolimerdeki PPM içeriğinin artmasıyla kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığı artmaktadır. Termogravimetrik analiz PPM içeriğinin artmasıyla kopolimerlerin termal stabilitesinin arttığını ortaya koymuştur. Kopolimer bileşimleri ¹H-NMR analizi ile hesaplanmıştır. Monomer reaktivite oranları r₁ değeri 1'den daha yüksek r₂ değeri ise 1 den daha düşüktür bu PPM 'nin GMA' dan daha reaktif olduğunu ve kopolimerdeki PPM mol dağılımının her zaman daha yüksek olacağını ortaya koymaktadır. Poli(PPM-co-GMA)'ler kloroform ve dietanol de çözülmüş ve çapraz bağlanması durumunda deri için iyi bir yapıştırıcı olabileceği saptanmıştır. Bu kopolimerler oda sıcaklığında bile iyi bir yapışkan özelliği gösterirler.



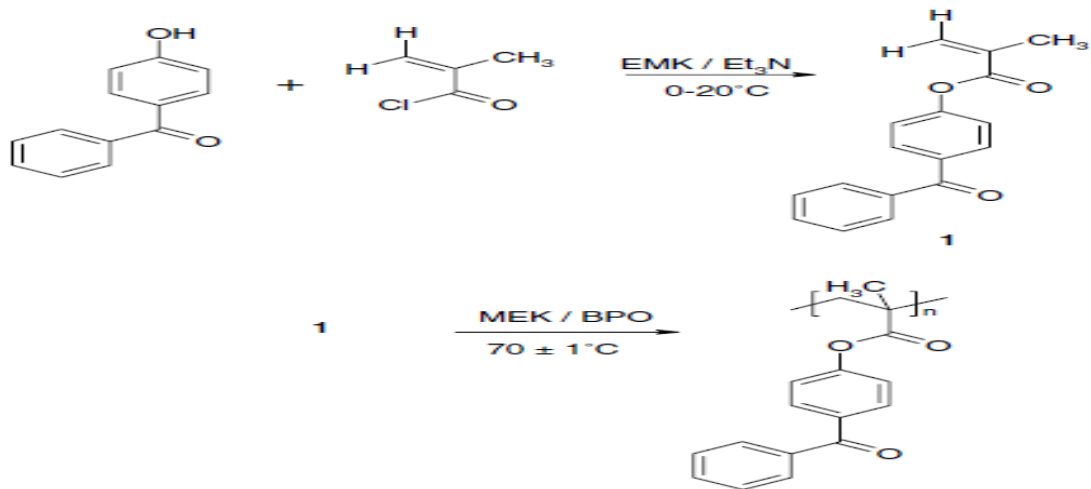
Şekil 2.11 poli(PPM) sentezi.

Babu vd. (2005)'te ki yaptıkları bir çalışmada 4-metakriloiloksi fenil-3-4 dimetiloksistiril keton (MPDSK) ile fotoçapraz bağlanabilir metil metakrilat(MMA) kopolimerleri benzoilperosit varlığında 70 °C hazırlanmış. TGA analizi, ilk bozunma sıcaklığının kopolimerlerdeki MPDSK içeriğinin artışıyla birlikte arttığını göstermiş.

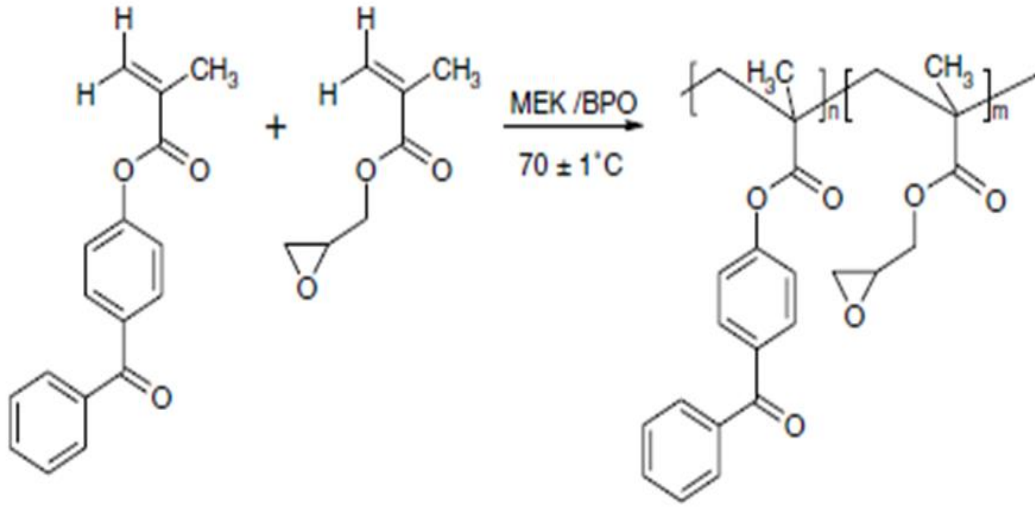


Şekil.2.12 poli(MPDSK-ko-MMA) sentezi

S. Nanjundan vd. (2005) 4-benzoilfenil metakrilat(BPM) homopolimeri ve glisidilmetakrilat içeren kopolimerleri serbest radikal çözültisi polimerizasyonu ile sentezlemişler. Kopolimerler FTIR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri ile karakterize edilmiş. Kopolimerdeki BPM içeriğinin artmasıyla, kopolimerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), artmış. Reaktivite oranları; (FR) ve (KT) yöntemleri ile belirlenmiş. r₁ değeri 1'den daha büyük, r₂ değerleri ise 1'den daha küçüktür. r₁ ve r₂ ürünü, kopolimer zincirindeki BPM birimlerinin daha uzun bir dizime sahip rastgele dağılım gösterdiği tespit edilmiş.

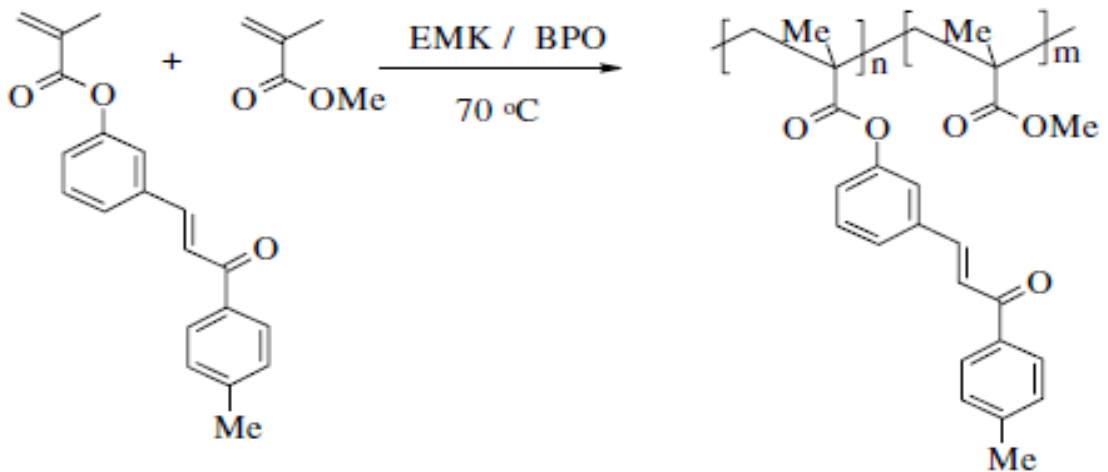


Şekil 2.13 Monomer ve polimer sentezi.



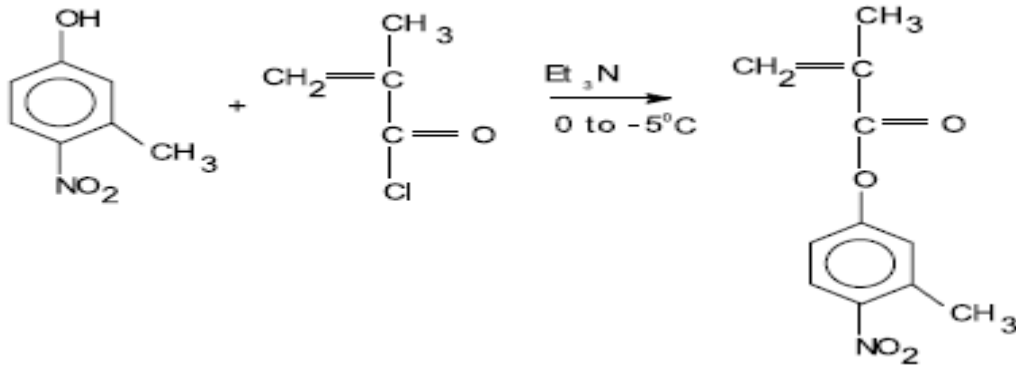
Şekil 2.14 poli(BPM-ko-GMA) sentezi.

Victor vd. (2006) yatıkları çalışmada 3-metakriloloksi stiril-4'-metilfenil keton (MSMPK) ve metil metakrilat (NMA) kopolimerlerini 70 °C'de başlatıcı olarak BPO kullanılarak hazırlamışlar. Kopolimerler FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. TGA analizi, kopolimerdeki MSMPK içeriğinin artmasıyla ilk bozunma sıcaklığının arttığını göstermiş.



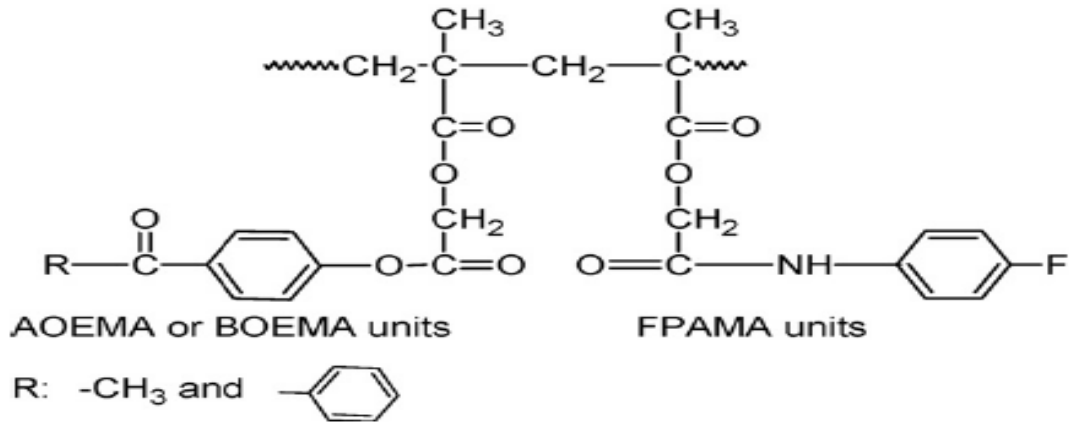
Şekil 2.15 poli(MSMPK-ko-MMA).

Kato vd. (2007)'de 4-nitro-3-metilfenilmetakrilat ve glisidilmetakrilat ile serbest radikal çözültisi polimerizasyonu tekniği kullanılarak kopolimerleri sentezlemişler ve monomer reaktivite oranları ile termal analizleri gerçekleştirmişler. Homopolimer ve kopolimerlerin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri ile analizleri yapılmış. Termogravimetrik analiz sonuçları, kopolimerinin termal stabilitesinin kopolimerdeki NMPM birimlerinin artışı ile arttığını göstermektedir. Monomer reaktivite oranları F-R K-T yöntemleri kullanılarak belirlenen r₁ değeri 1'den büyük r₂ değeri ise 1'den küçüktür. Bu da NMPM'nın GMA'dan daha reaktif olduğunu göstermektedir. Kopolimer zincirlerinin NMPM birimleri bakımından rastgele kopolimeri oluşturduğu görülmüştür.



Şekil 2.16 poli(NMPM) sentezi

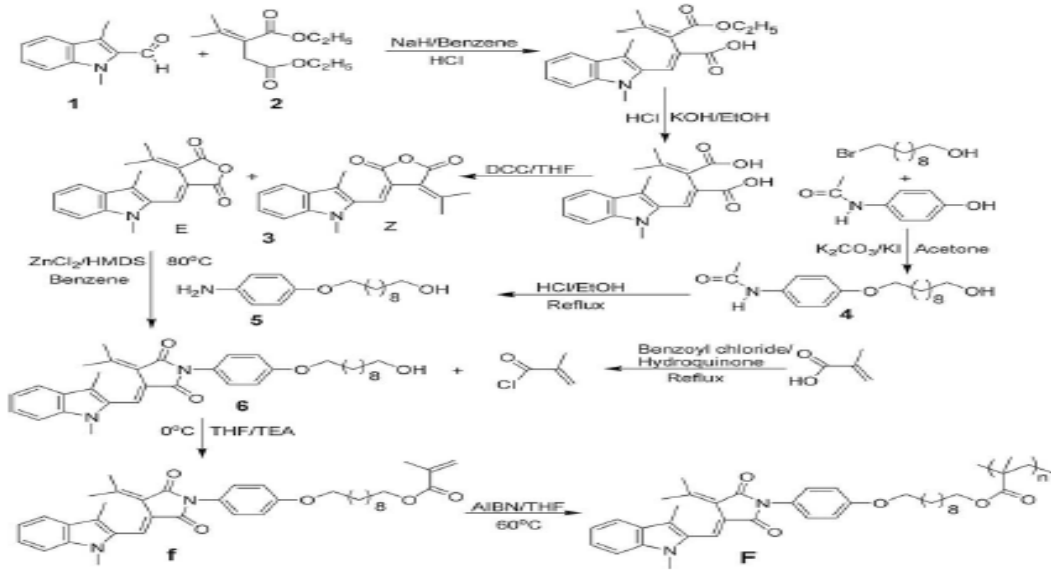
Erol (2008) tarafından yapılan 2-(4-benzoilfenoksi)-2-oksoetil-2-metakrilat (BOEMA), 2-(4-asetilfenoksi)-2-oksoetil-2-metakrilat (AOEMA) ve 2-[(4-florofenil)amino]-2-oksoetil-2-metakriat (FPAMA), kopolimerleri 65 °C'de 1,4-dioksan çözücüsü kullanılarak hazırlanmıştır. TGA sonuçları kopolimerlerin ısıl kararlılığının kopolimer zincirindeki FPAMA'nın artmasıyla arttığı sonucunu ortaya koymuştur. Monomer reaktivite oranları K-T ve F-R yöntemleri kullanılarak belirlenmiş ve kopolimer yapısı FPAMA birimleri açısından daha zengin olduğu gözlenmiş .



Şekil 2.17 poli(AOEMA-ko- FPAMA) ve poli(BOEMA-ko-FPAMA) sentezi.

Cheng vd. (2008) tarafından doğrudan metanol yakıt hücreleri için yüksek performanslı poli(p-fenilen-ko-aril eter keton) membranları, SPP-ko-PAEK kopolimerlerinin yeni serisi SBJT'den ve sırasıyla 1 yada 2 nikel katalitik bağlama kopolimerizasyonu yoluyla hazırlanmıştır. Bu membranların hepsi iyi mekanik özellik ve düşük metanol geçirgenliği göstermişlerdir Bu döküm membranların hepsi proton taşınması için uygun olan iyi tanımlanmış mikro faz ayırma yapısı oluşturmaktadırlar.

Kannan vd. (2009) nitro ve siyano taşıyan azobenzenlerde ve fungusitbirimleri içeren kopolimerler özelliklerini incelemek için yan zincirde, poli(desilmetakrilat) taşıyan termal geri dönüşümlü fotokromik gruplu azobenzenleri sentezlemişlerdir Kopolimerlerin yapısı FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ teknikleri kullanarak karakterize edilmiştir.



Şekil 2.18 poli(desilmetakrilat) taşıyan azobenzenlerin sentezi.

Kalsi vd. (2009) gerçekleştirdikleri bir çalışmada nükleer iz tespiti için termoset polimerlerin hazırlanması amacıyla nitro, karbonat grupları içeren yeni bir termoset polimerler sentezlemişler ve başarılı bir şekilde SSNTD olarak kullanılmışlardır. Bu malzemelerin parça algılama özelliklerinin uygun bir alfa parçacıkları ve fisyon fragmanlarının saptanması için kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Guo vd. (2010) keton grubu ile birlikte sülfonik ve karboksilik gruplar içeren poli(aril eter keton) (PAEK)'leri bir dizi poli kondenzasyon yoluyla hazırlamış ve sülfonlama yerleri ve derecesi üzerinde mükemmel kontrol edilebilirlik göstermişlerdir. Oda sıcaklığında konsantre sülfürik asit içine polimer karıştırma ile basit ve kolay sülfonlama'dan sonra sülfonasyon ve hidroliz reaksiyonları aynı anda meydana gelebilmektedir Ayrıca karboksilatlanmış PAEK'lerin gelişmiş nanofaz ayırma membranlar yoluyla etkili proton taşınımı için uygun olduğu ortaya konmuştur.

Zhao vd. (2011) benzimidazol sülfonik asit gruplarını içeren proton taşıyıcı materyal olarak sülfonlu polimer(eter eter keton)'ları hazırlamışlardır. Benzimidazolsülfonik asit grupları asılı konumda tanıtıldıktan sonra, BSPEEK membranlarının proton iletkenliği önemli ölçüde artmıştır. Aynı anda, BSPEEK-BIS'in su alımı ve metanol geçirgenliği,

dallanma yapısı ve sülfonik asit ve benzimidazol grupları arasındaki etkileşimden dolayı aynı DS'deki LSPEEK'inden daha düşük olduğu görülmüştür.

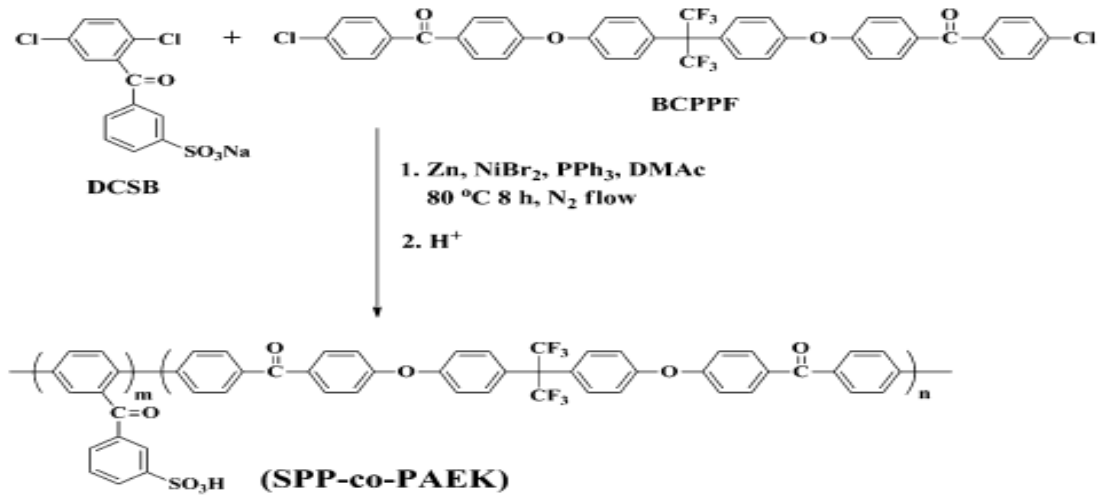
Guo vd. (2011) yapmış oldukları bu çalışmada saf çapraz bağlı sülfonlu naftalin bazlı poli(arilen eter keton) (SQNPAEK) membranları basit bir ısı işlem yöntemiyle elde etmişlerdir. Epoksi reçine çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Asılı alkil sülfonik asit grupları içeren SQNPAEK polimeri, doğrudan polimerizasyon ve nükleofilik halka açılma reaksiyonu ile başarıyla hazırlanmıştır. Bütün çapraz bağlı membranlar daha az su alımı, şişme oranı ve metanol geçirgenliği göstermişlerdir. Ayrıca, saf membranlarla karşılaştırıldığında, çapraz bağlı membranlar daha yüksek ayırıcılık ve mükemmel mekanik özellikler göstermişlerdir.

Lio vd. (2012) FPAMA ile AOEMA ve BOEMA kopolimerleri, 65 C derecede 1,4-dioksanda radikal polimerizasyonu ile hazırlandı. Kopolimerlerin reaktivite oranları doğrusal grafik yöntemleri kullanılarak tahmin edildi. r_2 değerleri her durumda eş değer r_1 değerlerinden daha yüksekti. Bu kopolimer yapıdaki FPAMA birleşimi için kinetik tercihin var olduğu anlamına gelmektedir. FPAMA kopolimerleri ile AOEMA ve BOEMA'nın camsı geçiş sıcaklığı elde edildi ve karşılaştırıldı. TGA çalışmaları, kopolimerlerin ısı kararlılığının kopolimer zincirindeki FPAMA'nın artmasıyla arttığı sonucuna varıldı. Polimerlerin ısı kararlılığı ve biyolojik aktiviteleri incelendi. Polimerlerin biyolojik aktivitesi, kopolimerlerdeki FPAMA mol oranının artışıyla artıyor.

Chen vd. (2012) keton grubu içeren elektrolit membranlar ile yaptıkları bir çalışmada iç içe geçmiş polimer ağı formunda PSPAEK ve OSPN'den bu membranları elde etmişlerdir. Sadece PSPAEK'deki sülfonik asit gruplarının değil, ayrıca OSPN'deki fosforik asit gruplarının varlığının da proton iletkenliği artırdığı gözlenmiştir. OSPN konsantrasyonunun membran özellikleri üzerindeki etkisi İyonik küme boyutu ile açıklanmıştır.

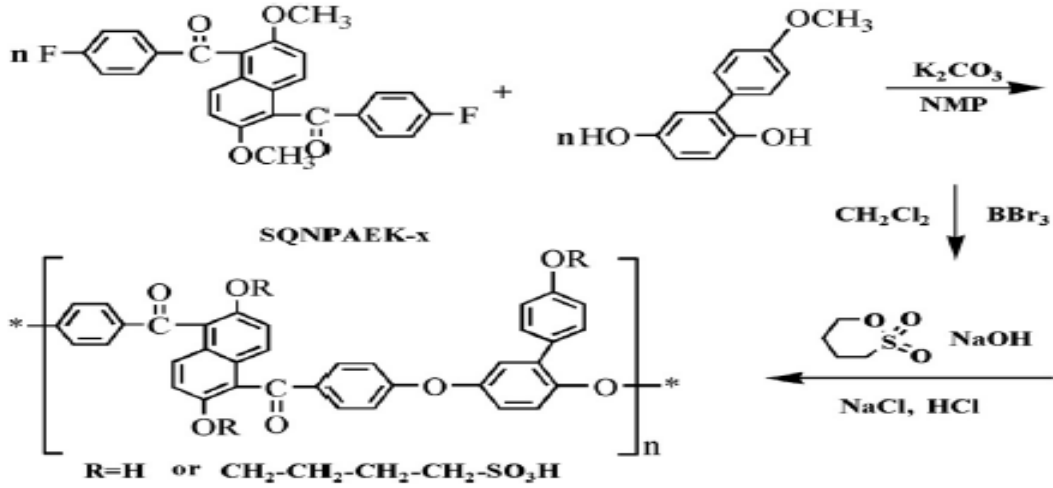
Wang vd. (2013) tarafından Sülfonik ve karboksilik grupları içeren yeni poli(arilen eter keton) içeren bir dizi yeni polimeri hazırlamışlar ve sülfonlama yerleri ve derecesi üzerinde daha sonraki sülfonlama reaksiyonunda mükemmel kontrol edilebilirlik olduğunu göstermişlerdir. Oda sıcaklığında konsantre sülfürik asit içine polimer

karıştırma ile basit ve kolay sülfonlama işleminden sonra sülfonasyon ve hidroliz reaksiyonları aynı anda meydana gelmiştir. Karboksilik asit grupları içermeyen incelenmiş diğer SPAEK'ler ile karşılaştırıldığında, birçok membranın proton iletkenliğinin arttığı gözlemlenmiştir. SPAEK-Ph 60 ve 70 Nafion 117 AFM imajları, bu sülfonatlı / karboksilatlanmış PAEK'lerin gelişmiş nano faz ayırma membranlar yoluyla etkili proton taşıma için uygun olabilirliğini göstermektedir.



Şekil 2.19 Sentez yoluyla poli(SPP-ko-PAEK) kopolimerizasyon sentezi.

Kim vd. (2013) proton iletkenli elektrolit membranlar ile ilgili yaptıkları çalışmada Polimer elektrolit membranlar, iç içe geçmiş polimer ağı tipi formunda askılı sülfonatlıpoli (arilen-eter-keon)(PSPA EK)'leri organosiloksand an (OSPN) hazırlamışlardır. Sadece PSPAEK'deki sülfonik asit gruplarının değil, ayrıca OSPN'deki fosforik asit gruplarının varlığı olarak sağladığı için OSPN içeriğinin artışıyla proton iletkenliği arttığı görülmüştür. Membranlar 300 °C' ye kadar termal olarak karalı ve gerilme kuvveti-direnci 17 MPa'ya kadar muhafaza edilebilmektedir.



Şekil 2.20 poli(SQPAEK-X) sentezi

Li vd. (2013). Yan zincirlerin 3-nitro-1,2,4-triazol bulunan tiyofen türevlerinin polimerlerinin sentezi ve fotovoltaik özelliklerini inceleyen bilim adamları 3-nitro-1,2,4-triazol yan zincirleri olan üç alternatif eşlenik polimerleri sentezlemişler ve iyi bir çözünürlüğe ve yüksek bir ısı dayanımına sahip olduğunu göstermişlerdir.

Zanhg vd. (2014) yılında yakıt hücreleri için performanslı sülfü grubu içeren poli(p-fenilen-ko-aril eter keton) (SPP-ko-PAEK) kopolimerlerinin yeni serisini SBJT'den ve sırasıyla 1 ve 2 nikel katalizörlüğünde kopolimerleri hazırlamışlardır. Bu membranların hepsi iyi mekanik özellik ve düşük metanol geçirgenliği göstermişlerdir Membranların hepsi proton taşınması için uygun olan iyi tanımlanmış mikro faz ayırma yapısı oluşturmaktadırlar. Ayrıca, SPP'nin katı ana zincirine esnek birimler eklenerek, poli (SPP-ko-PAEK) membranlar daha uygun hücre uyumluluğu gösterdikleri tespit edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Araç ve Gereçler

Cam Malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, geri soğutucular, damlatma, ayırma hunileri, erlenmayerler, beherler, büretleri, kılcal borular, pastör pipetler.

Isıtma için; su banyosu ısıtıcılı mantolar, ısıtıcılar ve yağ banyosu.

Karıştırma için; manyetik karıştırıcılar, manyetik balıklar.

Sıcaklık ölçümleri için : -10 ile 200 °C arasını gösteren termometre.

Soğutucu olarak; su-buz banyosu, buz dolabı

Evaporatör, vakum pompası

Spor, kısıkaç

Süzgeç kağıdı

3.1.2 Kullanılan Kimyasallar

1,4-dioksan: Homopolimer ve kopolimerlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan maddedir. Merck firmasından temin edildi.

2-bromo-4-nitroasetofenon : Sigma Aldrich' den temin edildi.

Azobisisobütironitril(AIBN): Homopolimerlerin ve kopolimerlerin hazırlanmasından başlatıcı olarak kullanılan maddedir. Merck firmasından elde edildi.

Azot gazı: Polimerizasyon işleminde ortamdaki havayı uzaklaştırmak için kullanıldı.

Asetonitril: Monomerlerin sentezinde kullanılan çözücüdür. Merck firmasından elde edildi.

Etil alkol: Polimerlerin çöktürülmesinde ve cam malzemelerin temizlenmesinde kullanıldı (yerli).

Sodyum Metakrilat: 2-(4nitrofenil)-2-oksometil-2-metilprop-2-enoat(NFM) monomerinin sentezinde kullanılan maddedir. Aldrich firmasından temin edildi.

Glisidilmetakrilat: eldesinde kullanıldı. Aldrich firmasından temin edildi. Durdurucular ekstraksiyonla uzaklaştırıldıktan sonra kullanıldı.

3.1.3 Kullanılan Cihazlar

¹H-NMR ve ¹³C-NMR: Bruker Gmb HDPX-400, 400 Mhz yüksek performanslı FT-NMR spektrometre kullanılmıştır. Gazi Osmanpaşa Üniversitesi (Tokat).

DSC: Shimadzu DSC-60H marka cihaz kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi.

FTIR: Perkin Elmer spektrum BXII FT-IR spektrometre cihazı kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi.

TGA: Shimadzu DTG-60H marka cihaz kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi.

ELEMENTAL ANALİZ: Elementel analiz için Vario III EL kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi

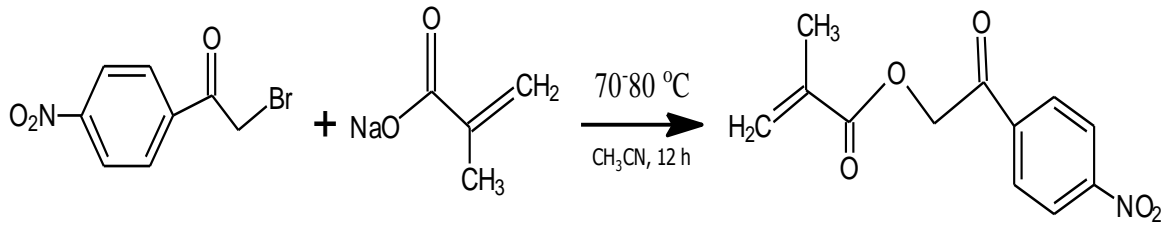
3.2 Yöntem

Bu tez çalışmasında kullanılan temel yöntem bir asit tuzuyla aktif halojen içeren bir keton bileşiği arasındaki nükleofilik yer değiştirme tepkimesidir. Tepkimede halojen bileşiği olarak 2-bromo-4-nitro asetofenon ve sodyum metakrilat bileşiği asetonitril çözücüsü varlığında tepkimeye sokularak 2-(4-nitrofenil)-2-oksometil-2-metilprop-2-enoat (NFM) monomeri sentezlenmiştir. Daha sonra elde edilen monomer AIBN başlatıcısı ve 1,4-dioksan çözücüsü kullanılarak radikalik çözelti polimerizasyonu yoluyla polimerleştirilmiştir. Son olarak dan NFM ve glisidil metakrilat (GMA) monomerlerinin yine aynı yolla değişik oranlarda radikalik çözelti polimerizasyonu ile kopolimerleri sentezlenmiş ve kinetik parametreler araştırılmıştır.

3.3. Sentezler

3.3.1 2-(4nitrofenil)-2-oksometil-2-metilprop-2-enoat (NFM) Monomerinin Sentezi

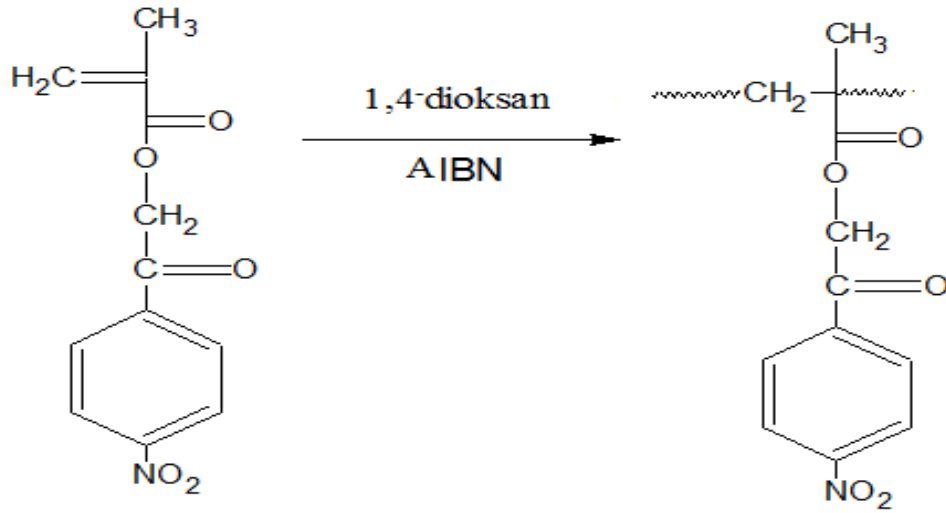
100 mL 'lik bir reaksiyon balonuna 2-bromo-4-nitroasetofenon (0,02 mol, 5 g), sodyum metakrilat (0,02 mol, 2.16 g), 60 ml asetonitril ilave edilerek karışım 70-80 °C ' de 12 saat süre ile kaynatıldı. Kaynaması sonlanan karışım süzme işlemi ile ayrıldı ve karışımdaki çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Sonra elde edilen katı vakumlu etüvde bekletildi. Açık sarı renkli katı suyla yıkayıp etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Daha sonra madde FTIR ile teşhis edilerek karakteristik pikler gözlemlendi. Tepkimeye ait denklem aşağıda görülmektedir.



Şekil 3.1 2-(4nitrofenil)-2-oksometil-2-metilprop-2-enoat (NFM) monomerinin sentezi.

3.3.2. Poli(NFM)' nin Sentezi

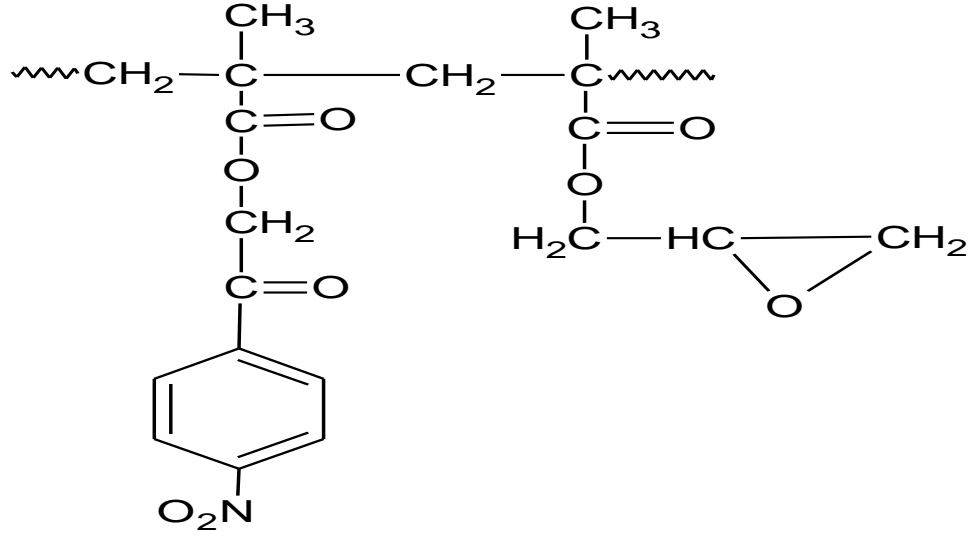
Bir polimerizasyon tüpüne (0,5 g, 0,002 mol) NFM monomeri 2 mL 1,4-dioksan çözücüsü eklenerek monomerin çözünmesi sağlandı. Polimerizasyon başlatıcısı olarak, kullanılan monomerin %2 oranında 0,01 g azobisisobütironitril (AIBN) kullanıldı. Polimerizasyon tüpündeki oksijeni ve diğer gazları uzaklaştırmak için çözeltiliye 5 dk süre ile azot gazı gönderildi. Daha önceden hazırlanan 65±1 °C sıcaklıktaki yağ banyosunda 24 saat süre ile polimerizasyon gerçekleştirildi. Polimerizasyon sonunda çözeltinin viskozitesinde artış görüldü. Oluşan polimer etil alkolde çöktürüldü ve süzüldü. Diklormetanda çözülerek tekrar etil alkolde çöktürülmek suretiyle saflaştırma işlemi sağlandı. Polimer 24 saat süre ile oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Daha sonra 1 saat vakumlu etüvde kurutuldu.



Şekil 3.2 Poli(NFM) 'nin Sentezi .

3.3.3. Poli(NFM-ko-GMA) Polimerlerinin Sentezi

NFM ve GMA monomerlerinden farklı miktarlarda alınarak değişik kopolimer hazırlandı. Alınan monomer, başlatıcı ve çözücü miktarları Çizelge 6.1'de verilmiştir. Çizelge 6.1' de verilen miktarlar kullanılarak 7 değişik kopolimer hazırlandı. NFM ve GMA monomerleri polimerizasyon tüplerine konuldu ve daha sonra toplam monomer miktarının %2'si kadar AIBN başlatıcısı ve ortamdaki monomer miktarının 3 katı kadar 1,4-dioksan çözücüsü ilave edildi. Polimerizasyon tüplerinden 5 dk süre ile azot gazı geçirilip ağızları kapatıldı ve 65 °C sıcaklığa ayarlı yağ banyosunda polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra kopolimerlerin hepsi etil alkolde çöktürüldü. Çöken ürün süzülüp açık havada kurutulduktan sonra diklormetanda çözülüp tekrar etil alkolde çöktürüldü. Tekrar 24 saat oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Daha sonra 45 °C' de vakumlu etüvde kurutuldu.



Şekil 3.3. Poli(NFM-ko-GMA)' nin formülü.

Çizelge 3.1 Sentezlenen poli(NFM-ko-GMA) kopolimerlerinin başlangıç monomer, başlatıcısı, çözelti bileşimleri

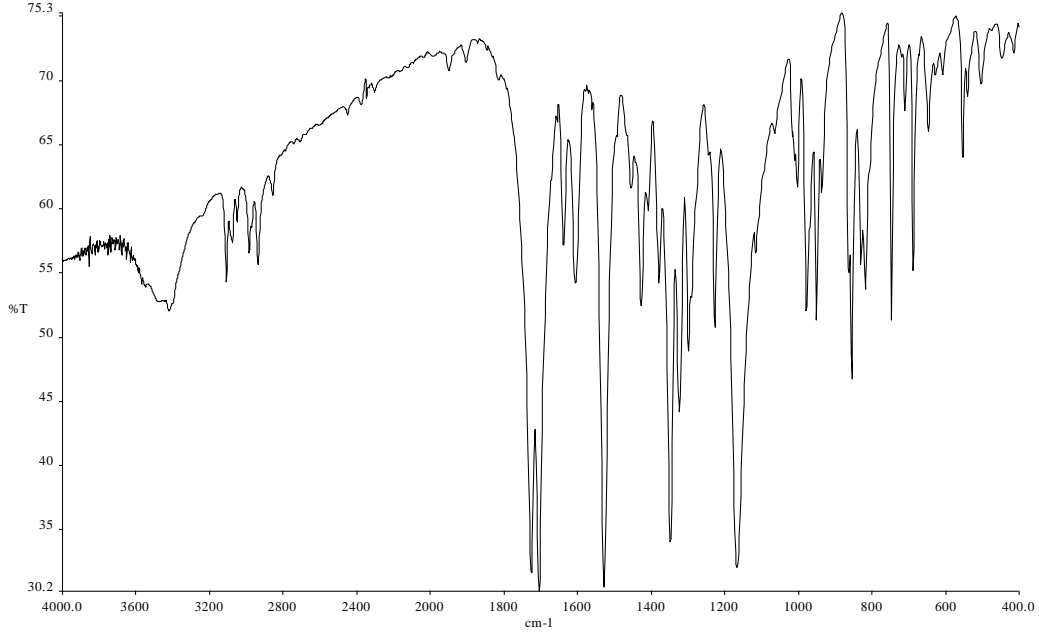
Örnek	NFM (%) (mol)	GMA (%) (mol)	NFM (gr)	GMA (ml)	AIBN (mg)	1,4- dioksan (ml)
1	20	80	0,25	0,53	0,016	2,45
2	30	70	0,5	0,61	0,023	3,45
3	40	60	0,75	0,59	0,027	4,14
4	50	50	1	0,53	0,031	4,7
5	60	40	1,25	0,43	0,034	5,16
6	70	30	1,5	0,26	0,035	5,34
7	80	20	1	0,13	0,022	3,42

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu

4.1.1 NFM Monomerinin Karakterizasyonu

NFM monomerinin FTIR spektrumu KBr disk ile alınmış olup Şekil 4.1' de gösterilmiştir.

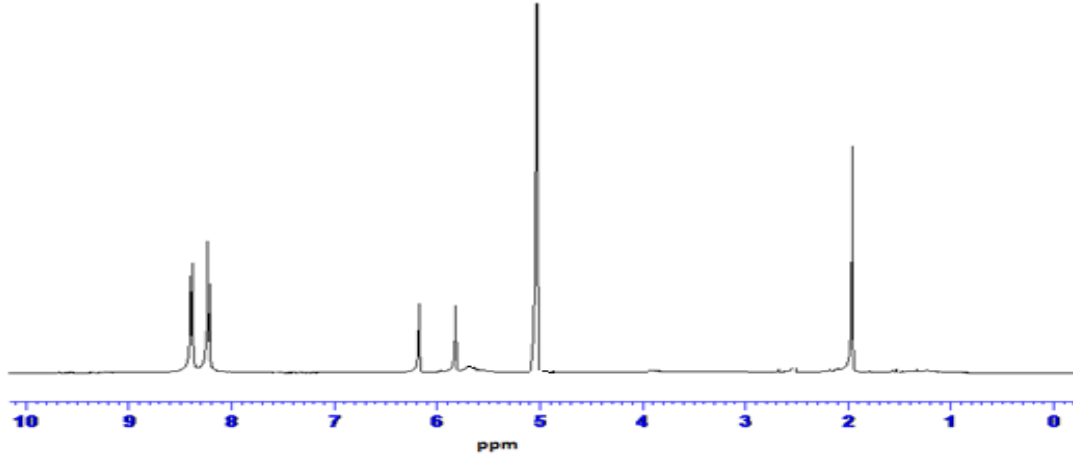


Şekil 4.1 NFM Monomerinin FTIR spektrumu.

Karakteristik pikler:

- 1742 cm^{-1} Ester karbonil ($\text{OC}=\text{O}$) gerilme titreşimleri
- 1735 cm^{-1} Keton karbonil. ($-\text{ArC}=\text{O}$) gerilme titreşimleri
- 1635 cm^{-1} ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$) gerilme titreşim bandı
- 2990 cm^{-1} Alifatik C-H gerilme titreşimi
- 3100 cm^{-1} Aromatik C-H gerilme titreşimi
- 2125 cm^{-1} uç alkin gerilme titreşimi

1635 cm^{-1} de görülen $-\text{C}=\text{C}-$ gerilme titreşim bandları monomerdeki en karakteristik pik olup monomerin sentezlendiğini gösteren en önemli piktir. Aşağıda NFM monomerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu görülmektedir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 NFM Monomerine ait ^1H -NMR spektrumu.

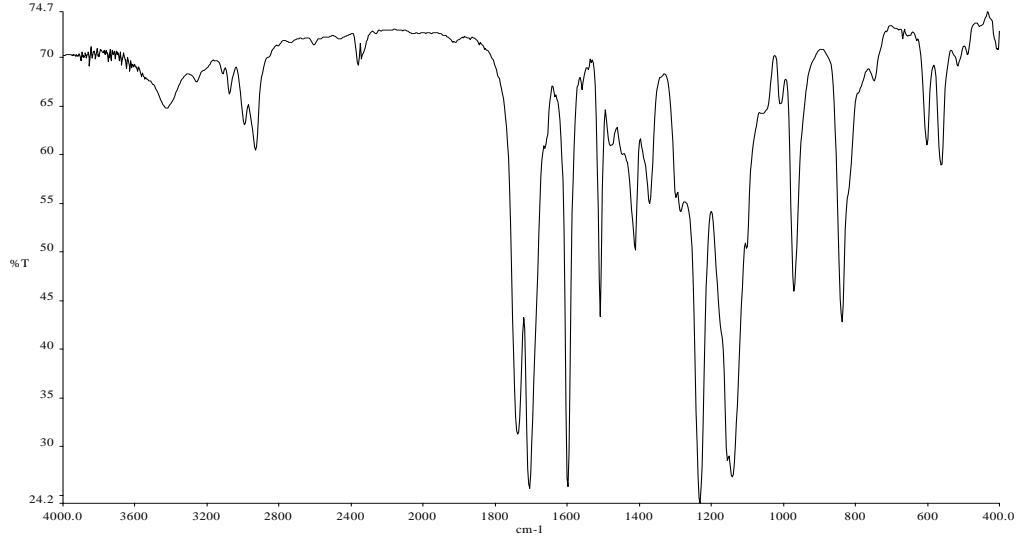
NFM Monomerinin ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi aşağıdaki gibidir;

- 5,6 ve 6,2 ppm olefenik ($\text{CH}_2=\text{C}$) hidrojenler
- 3,5 ppm metilenoksi (ArCOCH_2) hidrojenleri
- 1,9 ppm metil hidrojenleri
- 8,4-8,6 ppm Aromatik hidrojenler

Monomerin oluştuğuna dair en önemli pik 5,6 ve 6,2 ppm de çıkan olefenik karbonlara ait piklerdir.

4.1.2 NFM Homopolimerinin Karakterizasyonu

NFM homopolimerinin FTIR spektrumu KBr disk ile alınmış olup FTIR spektrumu Şekil 4.3' de gösterilmiş ve değerlendirilmesi yapılmıştır.



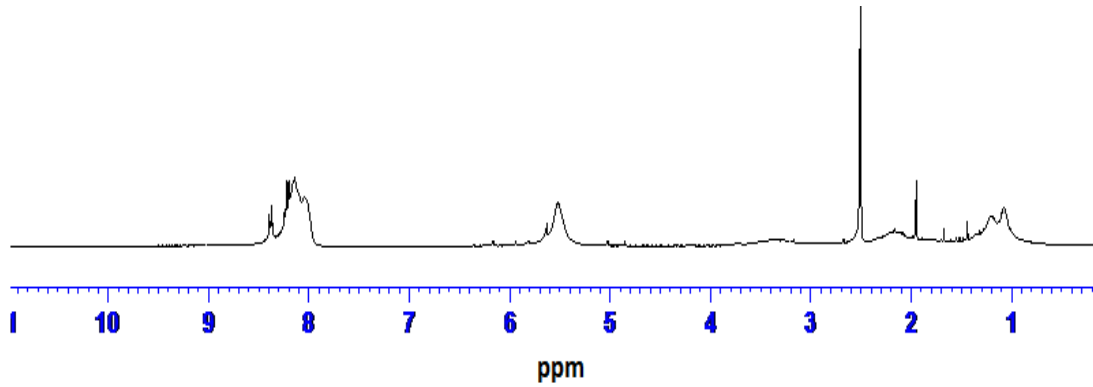
Şekil 4.3.Poli(NFM)' ye ait FTIR Spektrumu.

Yukarıdaki NFM homopolimerinin FTIR Spektrumunun değerlendirmesi şöyledir;

Karakteristik pikler:

- 1745 ve 1735 cm^{-1} ester ve keton gerilme titreşim bandları
- 2990 cm^{-1} Alifatik C-H gerilme titreşimi
- 3100 cm^{-1} Aromatik CH gerilim titreşim bandı

FTIR' de monomere ait 1635 cm^{-1} de görülen -C=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 (1745 cm^{-1}) kaymasıdır. NFM homopolimerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.4' de görülmektedir.



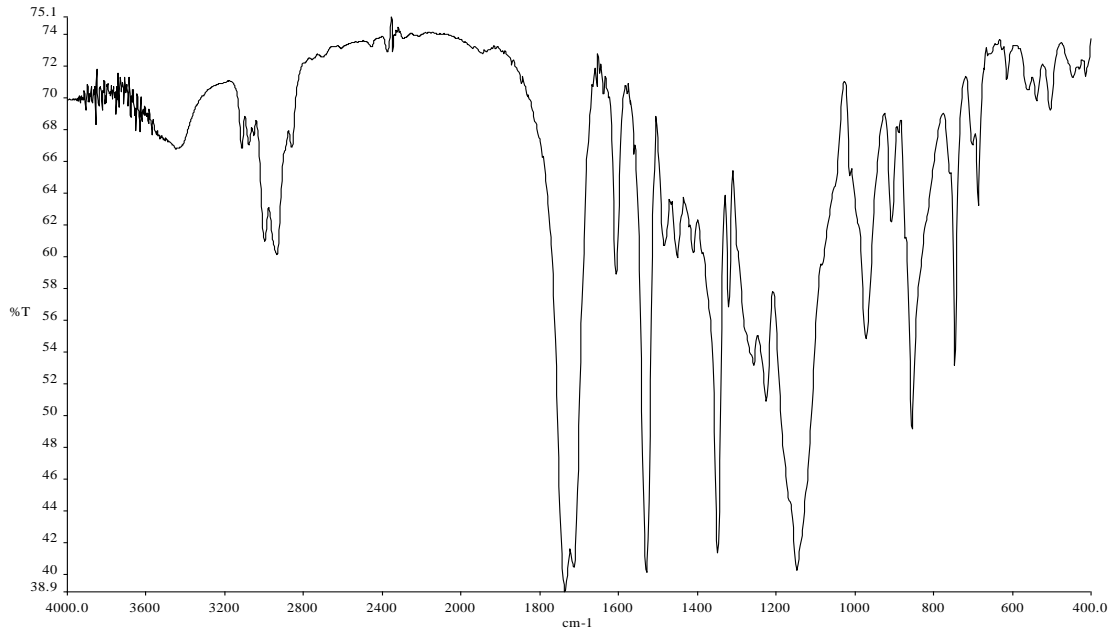
Şekil 4.4 Poli(NFM)' ye ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Karakteristik pikler

- 5,4 ppm metilenoksi (ArCOCH_2) hidrojenleri
- 1,9 ppm metil hidrojenleri
- 8,4-8,6 ppm Aromatik hidrojenler
- 1,06-2,2 ppm ana zincirdeki metil ve metilen hidrojenleri

4.1.3 Kopolimerin Karakterizasyonu

Poli(NFM-ko-GMA)'lara ait FTIR spektrumu KBr disk ile alınmış olup karışımda spektrumu Şekil 4.5' de gösterilmiş ve değerlendirilmesi yapılmıştır.

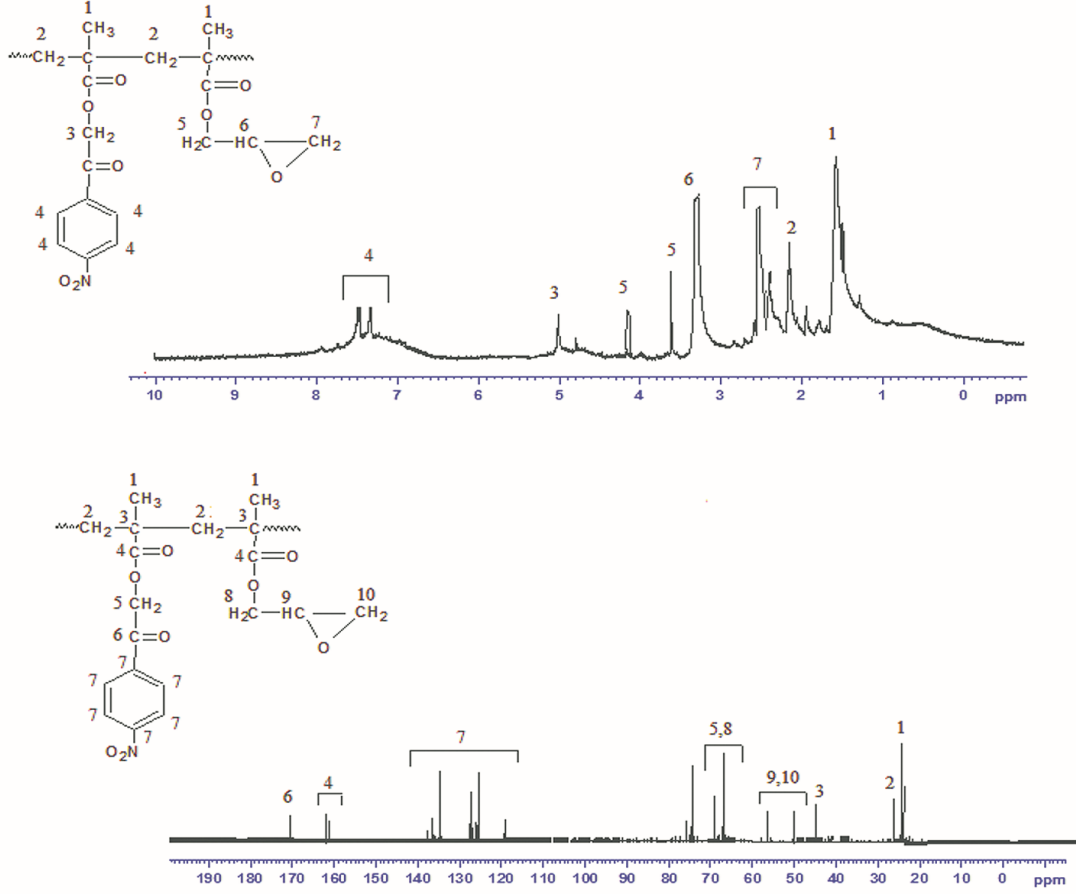


Şekil 4.5 Poli(NFM-ko-GMA)' ya ait FTIR Spektrumu

Karakteristik pikler:

- 1725 keton gerilme titreşim bandları
- 1739 cm^{-1} NFM ve GMA ünitelerindeki ester karbonili gerilme titreşim bandları
- 2990 cm^{-1} Alifatik C-H gerilme titreşimi
- 3100 cm^{-1} Aromatik CH gerilim titreşim bandı
- 1240 cm^{-1} GMA birimlerindeki epoksit halkası gerilme titreşim bandları

Poli(NFM-ko-GMA)'lara ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.6' de gösterilmiş ve değerlendirilmesi şekil üzerinde verilmiştir.



Şekil 4.6 Poli(NFM-ko-GMA)'lara ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları.

4.2 Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

4.2.1 Kopolimerlerin Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

Hazırlanan kopolimer örneklerinin elementel analiz sonuçlarından yararlanılarak bileşimleri belirlendi. NFM birimlerinde bulunan azot değerlerinden yararlanarak kopolimer bileşimindeki NFM ve GMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplanmıştır. Başlangıç ve bileşim oranları ile N değerleri çizelge 4.1' de görülmektedir.

Çizelge 4.1. Kopolimerde monomerlerin karışım ve bileşim oranları

No	Karışım (mol oranı)		Dön. (%)	% N	Bileşim (mol oranı)	
	NFM(M ₁)	GMA (M ₂)			NFM(m ₁)	GMA(m ₂)
1	0,20	0,80	8,50	1,64	0,26	0,74
2	0,30	0,70	9,50	2,14	0,34	0,66
3	0,40	0,60	9,70	2,65	0,42	0,58
4	0,50	0,50	8,60	3,15	0,50	0,50
5	0,60	0,40	9,75	3,84	0,61	0,39
6	0,70	0,30	8,70	4,22	0,67	0,33
7	0,80	0,20	9,50	4,66	0,74	0,26

Başlangıç ve kopolimerdeki monomer mol oranlarından faydalanılarak Kelen-Tüdos ve Finemann-Ross parametreleri hesaplanmıştır. Poli(NFM-ko-GMA) kopolimeri için ilgili parametreler aşağıda verilen formüllerle şu şekilde hesaplanmıştır:

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

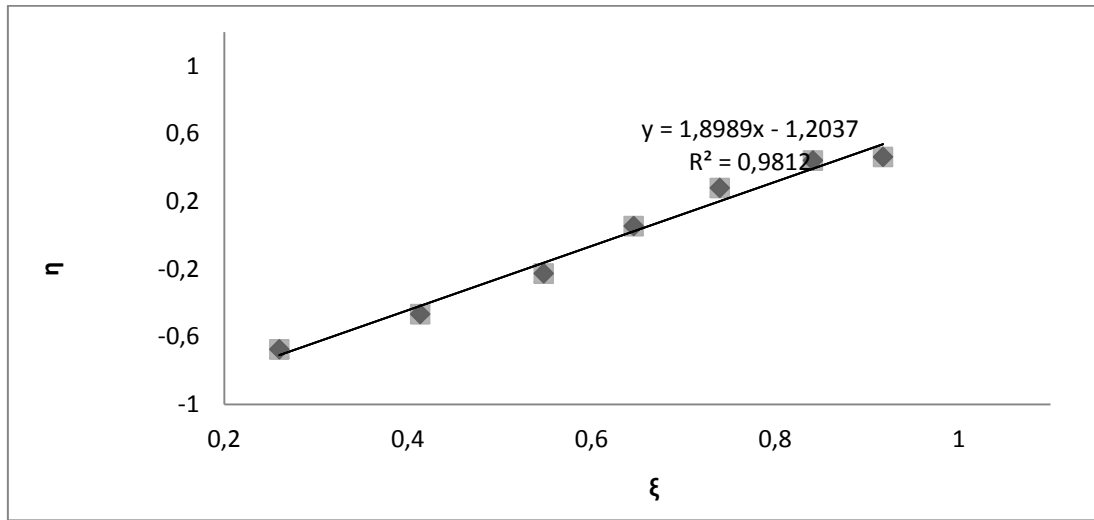
Hesaplamalardan elde edilen değerler çizelge 4.2' de görülmektedir.

Çizelge 4.2 Poli(NFM-ko-GMA) Sistemi için Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös Parametreleri.

	F	F	G	H	H	E
1	0,25	0,3514	-0,462	0,1779	-0,675	0,2602
2	0,4286	0,5152	-0,403	0,3565	-0,468	0,4134
3	0,6667	0,7241	-0,254	0,6138	-0,227	0,5482
4	1	1,0833	0,0769	0,9231	0,0538	0,646
5	1,5	1,5641	0,541	1,4385	0,2782	0,7398
6	2,3333	2,0303	1,1841	2,6816	0,4416	0,8413
7	4	2,8462	2,5946	5,6216	0,4615	0,9174

$$\alpha = (H_{\max} \cdot H_{\min})^{1/2} = 0.5059$$

Bu verilerden yararlanarak (ε - η) grafiği elde edilmiş olup ve Şekil 4.7' de verilmiştir.



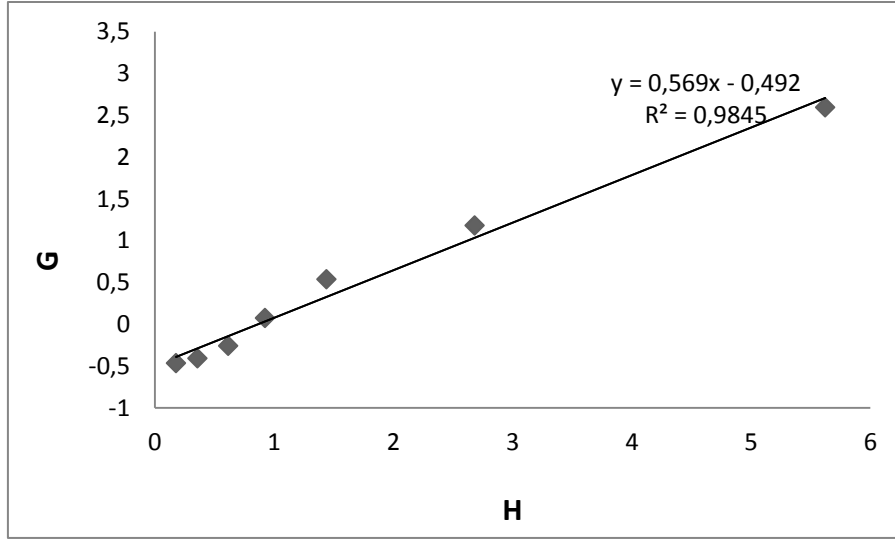
Şekil 4.7 Poli(NFM-ko-GMA) Kopolimer Sistemi İçin (Kelen-Tüdös) Grafiği.

Kelen-Tüdös parametrelerinden (η)'ye karşılık (ε) grafiği çizildiğinde $\eta = (r_1 + \frac{r_2}{\alpha}) \cdot \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha}$ denkleminde göre bir doğru denklemi elde edilir. Doğru denkleminde yararlanılarak monomer reaktivlik oranları hesaplanmıştır. Kelen-Tüdös yöntemi ile hesaplanan monomer reaktivlik oranları;

NFM monomeri için $r_{NFM}=0,69$

GMA monomeri için $r_{GMA}=0,60$ olarak bulunmuştur.

Hesaplanan G ve H değerleri grafiğe geçirilerek (G) değerine karşı (H) grafiği çizilerek, Finemann-Ross (F-R) yöntemi ile monomerlerin reaktivlik oranları hesaplanmıştır. G-H grafiği Şekil 4.8' de verilmiştir.



Şekil 4.8 Poli(NFM-ko-GMA) Sistemi İçin (Fineman-Ross) Grafiği.

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

NFM monomeri için $r_{NFM}=0,57$

GMA monomeri için $r_{GMA}= 0,49$ 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. NFM' nin reaktivlik oranı ortalama ($r_{1ort.}=0,63$) ve GMA' nın reaktivlik oranı ortalama ($r_{2ort.}=0,56$)' dir. Buradan NFM monomerinin daha aktif olduğu sonucuna varılabilir ve bu yüzden kopolimer, NFM bakımından daha zengindir. Bu durum hacimli nitro grubunun NFM monomerinin GMA uçlu radikallere katılmasını

engellediği şeklinde yorumlanabilir. Reaktivite oranlarıyla ilgili bilgiler çizelge 4.3 de görülmektedir.

Çizelge 4.3 NFM ile GMA' in Serbest Radikal Kopolimerizasyonu İçin Monomer Reaktivite Oranları

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

^a r_1 NFM monomerinin reaktivite oranı

4.3. Homopolimer ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri

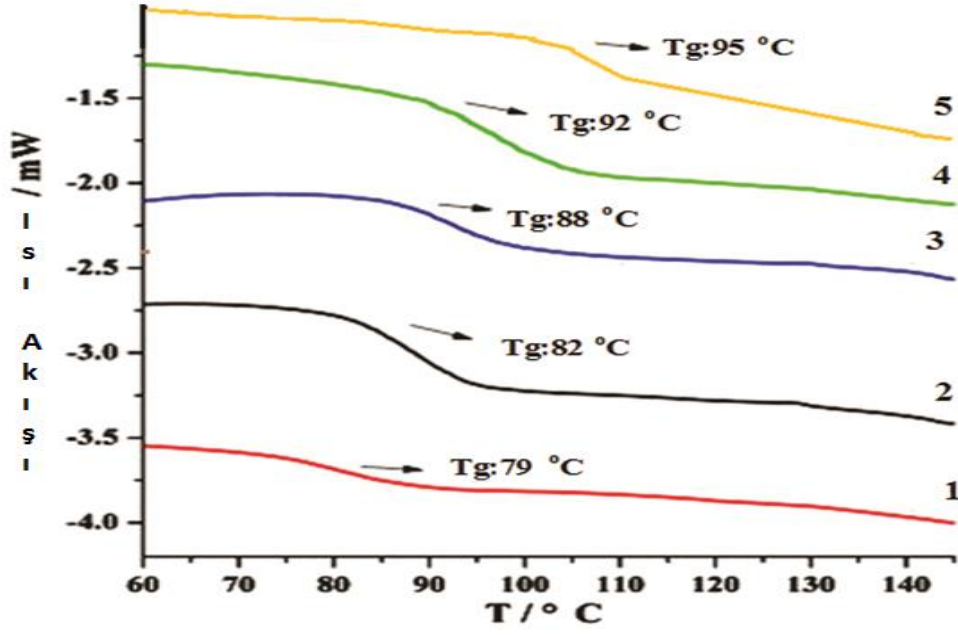
4.3.1. Polimerlerin camısı geçiş sıcaklıkları

Poli(NFM) homopolimeri ve poli(NFM-ko-GMA) kopolimerinin diferansiyel taramalı kalorimetre(DSC) eğrileri 10 °C/dak. ısıtma hızıyla alınmış ve bu eğriler şekil 4.9'de verilmiştir. Bu eğrilerden polimerlerin camısı geçiş sıcaklık değerleri bulunmuştur ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.4' de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Sentezlenen homopolimer ve kopolimerin camısı geçiş sıcaklıkları.

Polimerler	Tg(°C)
Poli(NFM)	101
Poli(GMA)	74
Poli(NFM-ko-GMA)	
%26 NFM %74 GMA	99
%50 NFM %50 GMA	88
%74 NFM %26 GMA	79

Tg değeri poli(NFM) için 101 °C olarak bulunmuştur. Çizelge 4.4'de görüleceği üzere kopolimer bileşiminde GMA miktarındaki artış ile birlikte Tg değerlerinde azalma kendini göstermektedir.



Şekil 4.9. Bazı Kopolimerlere ait DSC eğrileri: 26 % NFM (1), 34 % NFM (2), 50 NFM(3) 61 % NFM (4), 65 % NFM (5)

4.3.2 Polimerlerin Termogramları

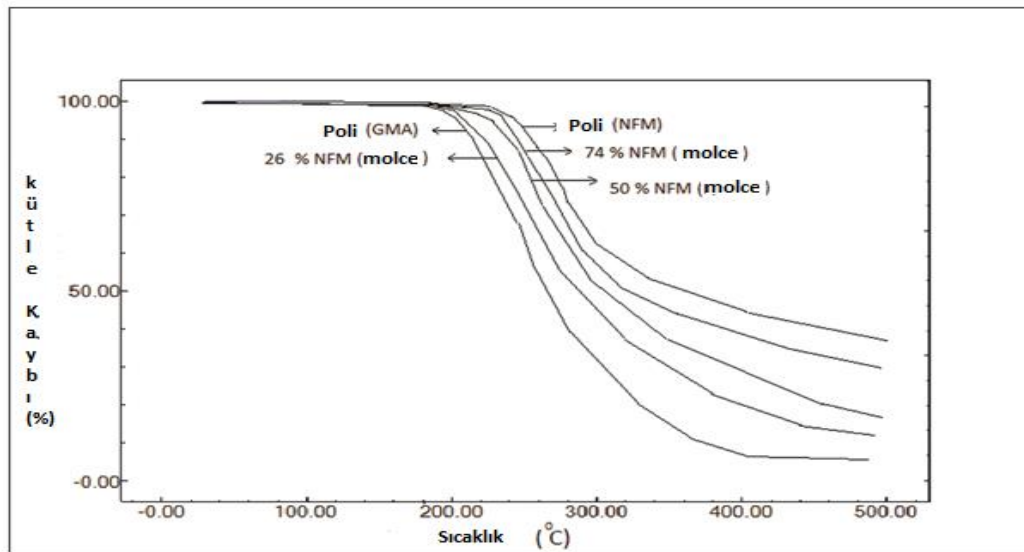
Poli(NFM), poli(GMA) ve poli(NFM-ko-GMA) polimerlerinin termogravimetrik analizleri (TGA) 20 °C/dak. ısıtma hızıyla yapıldı. Homopolimerlerin ve bazı kopolimerlerin Şekil 4.9'de verilen TGA eğrilerinden hesaplanan başlangıç bozunma sıcaklıkları ve belirli sıcaklıklardaki kütle kayıpları çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5 Poli(NFM-ko-GMA) kopolimerlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları(BBS) termal davranışları

Polimer	BBS(%) ^a	% Kütle kayıplarının olduğu sıcaklıklar			450 °C'deki artık miktarı
		10	35	50	
Poli(NFM)	241	271	342	380	46
Poli(GMA)	184	205	233	246	2
Poli(NFM-co-GMA)					
(74/26)	213	228	302	331	33
(50/50)	201	222	286	340	22
(26/74)	189	213	255	290	12

BBS:Başlangıç bozunma sıcaklığı

Poli(NFM) homopolimerinin termal bozunma sıcaklığı 241 °C olarak tespit edilmiştir. Çizelge 4.5’de de görüleceği üzere kopolimer bileşiminde NFM miktarı artış gösterdikçe kopolimerin başlangıç termal bozunma sıcaklığı artma eğilimi göstermektedir. Poli(NFM) homopolimeri ve poli(NFM-ko-GMA) kopolimerlerinin TGA eğrileri Şekil 4.10’de verilmiştir.



Şekil 4.10 Homopolimer ile bazı kopolimerlere ait TGA eğrileri.

5. SONUÇLAR

Tez çalışmasında ilk olarak nitro ve keton grubu taşıyan yeni bir metakrilat monomeri (NFM) elde edilmiştir. Monomer karakterizasyonu spektroskopik olarak yapılmış olup FTIR' da 1633 cm^{-1} civarında çıkan pik en önemli veri olarak kaydedilmiştir. Ayrıca $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda olefenik çift bağ hidrojenlerine ait 5,6 ve 6,2 ppm' deki sinyallerde monomerin oluştuğunu gösteren piklerdir. Daha sonra NFM monomerinin homopolimeri radikalik çözelti polimerizasyonu yoluyla elde edilmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır. FTIR ve NMR spektrumlarında monomerin oluştuğunu gösteren çift bağlara ait verilerin kaybolmasıyla polimerleşmenin olduğu anlaşılmıştır. NFM monomerinin ticari bir monomer olan glisidil metakrilat (GMA) monomeri ile kopolimerleri radikalik çözelti polimerizasyonu yoluyla farklı oranlarda aynı şartlarda hazırlanmıştır. Elde edilen kopolimerik yapılar FTIR ve NMR teknikleri ile karakterize edilmiştir. FTIR' da GMA grubundaki ester grubuna ait 1735 cm^{-1} civarındaki pik ile epoksit halkasına ait 1250 cm^{-1} de çıkan pikler GMA ünitesinin kopolimerize olduğunu göstermektedir. Elde edilen kopolimerlerin elemental analiz sonuçlarından yararlanarak kopolimer bileşimi belirlenmiştir. Bileşim ve karışım değerleri kullanılarak monomer reaktivite oranların hesaplanmasında faydalanılan Finemann-Ross ve Kelen-Tudos parametreleri hesaplanmıştır. Her iki yöntemle görede hesaplanan monomer reaktivite oranlarına bakıldığında NFM monomerinin GMA' ya göre daha aktif olduğu gözükmektedir. Bu durum NFM'nin yan dalında bulunan nitro gruplarının ester yapısındaki oksijen atomları ile ikincil etkileşmelere girdiği bu nedenle daha çok NFM birimlerinin kendi aralarında bağlanma tercihi olduğunu ortaya koymaktadır. Kopolimerlerin termal karaklılıkları TGA ile incelenmiş olup kopolimer birimleri içerisinde NFM oranı arttıkça termal karaklılığın arttığı gözlenmiştir. Bu durumun NFM birimlerinin içermiş olduğu polar nitro ve keton gruplarının oluşturmuş olduğu moleküller arası etkileşimlere dayandığı düşünülmektedir. Poli(NFM)' nin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) DSC ile belirlenmiş olup $101\text{ }^{\circ}\text{C}$ olduğu belirlenmiştir. Bu değer poli(GMA) için $74\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' dir. NFM' nin yan dalında bulunan hacimli nitro ve keton grupları serbest hacmi düşürmekte ve yumuşama sıcaklığının artmasına neden olmaktadır. Kopolimerlerin Tg değerleri homopolimerlerin değerleri arasında yer almaktadır. Kopolimer içerisinde NFM birimlerinin artmasıyla birlikte Tg değerlerinde beklendiği üzere doğrusal artışlar görülmektedir.

Tez çalışmasından elde edilen en önemli sonuç ticari değeri oldukça yüksek olan GMA monomeriyle elde edilen kopolimerlerin termal kararlılıkları NFM birimleri sayesinde artmıştır. Bir polimerin yüksek termal kararlılığa sahip olması daha geniş kullanım alanlarına sahip olması anlamına gelmektedir. Tez çalışmasında nitro ve keton grubu içeren GMA tabanlı yeni kopolimerlerin elde edilmesi aynı zamanda bir literatür boşluğunda doldurmaktadır.

6. KAYNAKLAR

- Adlete , A.A., Mascarenhas a, V.K. Mandrekar a, P.C. Kalsi b, S.G. Tilve a, V.S. Nadkarni a. (2009) First report on preparation of poly (nitro-carbonate) thermoset polymers for nuclear track detection *Radiation Measurements* **44**:50–56.
- Abate, L., Blanco, I., Orestano, A., Pollicino, A. and Recca, A. (2005) Kinetics of the iso thermal degradation of model polymers containing ether, ketone and sulfone groups. *Polymer Degradation and Stability*, **87**: 271-278.
- Akar, A. (1981). Polimer Kimyasına Giriş. G.T.Ü, Fen Edebiyat Fakültesi yayınları, 400s, İstanbul.
- Baysal, B., (1994), Polimer kimyası, ODTÜ, *Fen-Edebiyat Fakültesi yayınları*, 442s, Ankara.
- Berti, C., Celli, A., Marianucci, E. and Vannini, N. (2006). Novel random copoly(arylene ether-thioether ketone)s based on 2,2-bis(4-mercaptophenyl)propane and 4,4_-dihydroxybiphenyl: Synthesis and properties. *European Polymer Journal*, **42** : 2562–2572.
- Berti, C., Celli, A., Marianucci, E. and Vannini, N. (2007). Preparation and characterisation of novel and random copoly(arylene ether–thioether ketone)s containing 2,2-bis(4-phenylene)propane units. *European Polymer Journal*, **43**:2453–2461.
- Chen, S.C., Wong, T.Y. and Chung, K.T. (1997). Base-pair mutation caused by four nitro-group containing aromatic amines in *Salmonella typhimurium* TA100, TA104, TA4001 and TA4006. *Mutation Research*, **395**: 223–227.
- Curtis, B., Payne, T.J., Ash, D.E. and Mohanty D.K. (2013). Secondary amines containing one aromatic nitro group: Preparation, nitrosation, sustained nitric oxide release, and the synergistic effects of released nitric oxide and an arginase inhibitor on vascular smooth muscle cell proliferation. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, **21**:1123–1135.
- Cong-hua Hou a, Wen-jing Shi b,, Fu-de Ren a,†, Yong Wang a, Jing-yu Wang a A (2012) B3LYP and MP2(full) theoretical investigation into explosive sensitivity upon the formation of the molecule–cation interaction between the nitro group of RNO₂ (R = –CH₃, –NH₂, –OCH₃) and Na⁺, Mg²⁺ or Al³⁺ *Computational and Theoretical Chemistry* **991**:107–115.

- Dubey, A., Mishra, A., Min, J.W. , Lee, M.H., Kim, H., Stang, P.J. and Chi, K.W. (2014). Self-assembly of new arene-ruthenium rectangles containing triptycenebuilding block and their application in fluorescent detection of nitro aromatics. *Inorganica Chimica Acta*, **423**:326–331.
- Erol, I. (2002). 1,2,3,4-Tetrahidronaftalin, Mesitilen Halkaları içeren 1,3,3 Trisüstitüe Siklobütan KetoetilMetakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Erol, I. (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, Elazığ.
- Erol, I. (2008). Novel methacrylate copolymers with fluorine containing: Synthesis, characterization, reactivity ratios, thermal properties and biological activity. *Journal of Fluorine Chemistry*, **129**:613–620.
- Erol, I. and Soykan , C. S (2003). Synthesis and characterization of new aryl-oxycarbonly methyl methacrylate monomers and their polymers. *Reactive and Functional Polymers*, **56**:147–157.
- Ferreira,A.,M., Minarrieta,L.,Bervejillo,M.L. and Rubbo, H.(2012). n Nitro-fatty acids as novel electrophilic ligands for peroxisome proliferator-activated receptors. *Free Radical Biology and Medicine*, **53**:1654–1663.
- Fessenden, R.J. and Fessenden J.S. (2001). Organik Kimya. Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, 1. Basım, 1226 s, Ankara.
- Guo, M., Li, X., Li, L., Yu, Y., Song, Y. and Liu, B. (2011). Zhenhua Jiang Novelpostsulfonatedpoly(etheretherketone)-block-poly(ethersulfone)s as proton exchange membranes for fuel cells: Design, preparation and properties. *Journal of Membrane Science*, **380**:171– 180.
- Guo, M., Liu, B., Guan, S., Liu, C., Qin, H. and Jiang Z. (2010). Novel poly(arylene ether ketone)s containing sulfonic/carboxylic groups:Synthesis and properties. *Journal of Membrane Science*, **362**:38–46.

- Hachiya, S., Asai, K. and Konishi, G.İ. (2013). Unique solvent-dependent fluorescence of nitro-group-containing naphthalene derivatives with weak donor–strong acceptor system. *Tetrahedron Letters*, **54**:1839–1841.
- He, Q., Zheng, J. and Zhang, S. (2014). Preparation and characterization of high performance sulfonated poly(p-phenylene-co-aryl ether ketone) membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, **260**:317-325.
- Iucci, G., Polzonetti, G., Altamura, P., Paolucci, G., Goldoni, A., Amato, R.D. and Russo, M.V. (1999). Reactivity of the nitro-group of a p-conjugated polymer upon the interface formation with chromium: a photoelectron spectroscopy investigation. *Applied Surface Science*, **153**:10–18.
- Jeong, M.H., Lee, K.S., Hong, Y.T. and Lee, J.S. (2008). Selective and quantitative sulfonation of poly(arylene ether ketone)s containing pendant phenyl rings by chlorosulfonic acid. *Journal of Membrane Science*, **314**:212–220.
- Konar, A.D. (2013). Conformational studies of c-turn in pseudopeptides containing α -amino acid and conformationally constrained meta amino benzoic acid/meta nitro aniline. *Journal of Molecular Structure*, **1036**:350–360.
- Kotodziej, H.A., Orzechowski, K., Szostak, R., Freundlich, P., Gtowiak, T. and Sorriso, S. (1996). Properties of hexasubstituted benzenes with one or two nitro groups. Dielectric, DSC, X-ray and Raman studies. *Journal of Molecular Structure*, **380**:15-22..
- Korsak, V. (1976). Plastik Materyallerin Teknolojisi. Khimiye Yayınları, Moskova.
- Kotaka, H., Konishi, G.İ. and Mizuno, K. (2010). Synthesis and photoluminescence properties of p-extended fluorene derivatives: the first example of a fluorescent solvatochromic nitro-group-containing dye with a high fluorescence quantum yield. *Tetrahedron Letters*, **51**:181–184.
- Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Karataş, İ. ve Uçan İ. (2005). Polimer ve Plastik Teknolojisi. Selçuk Üniversitesi Fen –Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya.
- 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, Afyonkarahisar.

- Kim, S.U., Kim, B.S., Park, J.C., Shin, H.K. and Kwon, Y.S. (2006). Electrical properties of single nitro oligophenylene ethynylene (OPE) molecule by using UHV STM. *Current Applied Physics*, **6**:608–611.
- Li, Y., Wang, X., Xie, M., Liu, X. and Wang, C. (2013). Proton conducting electrolyte membranes derived from novel branched sulfonated poly(etheretherketone)s with benzimidazole sulfonic acid pendants via thiol-ene click chemistry. *International journal of hydrogen energy*, **38**:1627-16285.
- Luu, G.X. and Kim, D. (2013). Proton conducting electrolyte membranes based on the pendant-sulfonated poly(arylene ether ketone)/polyorganosiloxane interpenetrating polymer networks. *Journal of Membrane Science*, **430**: 37–43.
- Maiera, G., Wolfa, M., Blehab, M. and Pientka Z. (1998). Gas permeabilities of polymers with indan groups in the main chain. 1: Poly(ether ketone)s. *Journal of Membrane Science*, **143** : 105-113.
- Ma, W., Zhao, C., Lin, H., Zhang, G., Ni, J., Wang, H. and Na, H. (2011). High-temperature water-free proton conducting membranes based on poly(arylene ether ketone) containing pendant quaternary ammonium groups with enhanced proton transport. *Journal of Power Sources*, **196**:9331– 9338.
- Nanjundan, S., Unnithan, C.S., Selvamalar, C.S.J. and Penlidis, A. (2005). Homopolymer of 4-benzoylphenyl methacrylate and its copolymers with glycidyl methacrylate: synthesis, characterization, monomer reactivity ratios and application as adhesives. *Reactive & Functional Polymers*, **62**:11–24.
- Na, T., Shao, K., Zhu, J., Sun, H.C., Liu, Z., Zhao, C., Zhang, Z., Lew, C.M. and Zhang, G., (2012). Block sulfonated poly(arylene ether ketone) containing flexible side-chain groups for direct methanol fuel cells usage. *Journal of Membrane Science*, **417–418**:61–68.
- Pir Gumus, H., Tamer Ö., Avcı, D. and Atalay, Y. (2014). Effects of donor–acceptor groups on the structural and electronic properties of 4-(methoxymethyl)-6-methyl-5-nitro-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3-carbonitrile. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **132** :183–190.

- Rachelin, Y.P., Nair, L.P and James, C.(2013).Electronic structure investigations and spectroscopic studies on the herbicidal molecule 4-Nitro phenyl-phenylether. *Journal of Molecular Structure*, **1036**:56–62.
- Robert Bluea, Zuzana Vobeckab, Peter J. Skabarab, Deepak Uttamchandania, The development of sensors for volatile nitro-containing compounds as models for explosives detection *Sensors and Actuators B*, **176** (2013) 534– 542.
- Saravanan,C. and KannanP.(2009) .Dual-mode optical switching property of copolymers containing pendant nitro and cyano substituted azobenzenes and fulgimide units *.Polymer Degradation and Stability*, **94**: 1001–1012.
- Saçak, M., 2004 , “ Polimer Kimyası”, Gazi kitabevi yayınları, 2. Baskı, 524s., Ankara.
- S. Nanjundan a,, C. Sreekuttan Unnithan a, C.S. Jone Selvamalar a, A. Penlidis b Homopolymer of 4-benzoylphenyl methacrylate and its copolymers with glycidyl methacrylate: synthesis, characterization, monomer reactivity ratios and application as adhesives *Reactive and Functional Polymers*, **62** (2005) 11–24.
- Selvam,P., Victor Babu,K., Penlidis,A. and Nanjundan, S.(2005). Studies on photocrosslinkable copolymers of 4-methacryloyloxyphenyl-30,40-dimethoxystyryl ketone and methyl methacrylate. *European Polymer Journal*, **41**: 831–841.
- Shibata,M., Yosomiyaa,R., Chenb, C., Zhoub, H., Wangb, J. and Wub, Z. (1999). A crystalline cyclic (aryl ether ketone) oligomer containing tetramethylbiphenylene moiety. *European Polymer Journal*, **35**:1967-1974.
- Singh, A.K. and Khade, P.K (2005). 3-Nitro-2-naphthalenemethanol: a photocleavable protecting group for carboxylic acids. *Tetrahedron*, **61**:10007–10012.
- Santhi,R., Babu, K.V., Penlidis,A. and Nanjundan, S. (2006). Studies on copolymers of 3-methacryloyloxytyryl-40-methylphenyl ketone and methyl methacrylate. *Reactive & Functional Polymers*, **66**:1215–1226.
- Tikhonova, I.A., Tugashov, K.I., Dolgushin, F.M., Yakovenko.A.A., Petrovskii, P.V., Furin, G.G., Zaraisky, A.P. and Shur, V.B.(2007). Coordination chemistry of anticrowns: Complexation of cyclic trimeric perfluoro-o-phenylenemercury with nitro compounds. *Journal of Organometallic Chemistry*, **692**:953–962.
- Ugarte,M,M., Cholewinski,G., Dzierzbicka, K. and Trzonkowski, P.(2012). b Synthesis

- and biological activity of novel mycophenolic acid conjugates containing nitro - acridine/acridone derivative. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **54**:197-201
- Vijayanand, P.S., Kato, S., Satokawa, S. and Kojima, T. (2007). Homopolymer and copolymers of 4-nitro-3-methylphenyl methacrylate with glycidyl methacrylate: Synthesis, characterization, monomer reactivity ratios and thermal properties. *European Polymer Journal*, **43**: 2046–2056.
- Wang, F., Chen, T., Xu, J., Liu, T., Jiang, H., Qi, Y., Liu, S. and Li, X. (2006). Synthesis and characterization of poly(arylene ether ketone) (co)polymers containing sulfonate groups. *Polymer*, **47** (2006) 4148–4153.
- Wang, R., Jiang, J., Pan, Y., Cao, H. and Cui, Y. (2009). Prediction of impact sensitivity of nitro energetic compounds by neural network based on electrotopological-state indices. *Journal of Hazardous Materials*, **166**:155–186.
- Wang H., Shi, W., Ren, F., Yang, L. and Wang, J. (2012). A B3LYP and MP2(full) theoretical investigation into explosive sensitivity upon the formation of the intermolecular hydrogen-bonding interaction between the nitro group of RNO₂ (R = -CH₃, -NH₂, -OCH₃) and HF, HCl or HBr. *Computational and Theoretical Chemistry*, **994**:73–80.
- Xua, J., Zhua, L., Fanga, D., Wang, L., Xiao, S., Liua, L. and Xua, W. (2012). QSPR studies of impact sensitivity of nitro energetic compounds using three-dimensional descriptors. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, **36**:10–19.
- Xiao, L.H., Liu, C. and Jian X.G. (2008). Synthesis and characterization of novel poly(aryl ether sulfone ketone)s containing phthalazinone and biphenyl moieties. *Chinese Chemical Letters*, **19**: 227–229.
- Zhao, B., Li, X., Tang, P., Cao, Z., Huang, H., Shen, P., Tan, S. and Zhao, B. (2013). Synthesis and photovoltaic properties of the polymers based on thiophene derivatives with electron-deficient 3-nitro-1,2,4-triazole side chain. *Thin Solid Films*, **539**: 267–273.
- Zhang, L., Zhang, G., Zhao, C., Jiang, H., Wang, J., Xu, D., Zhang, Y., Shao, K.,

- Liu, Z., Ma, W., Li, H., Li M., Wang, S. and Na H. (2012). Cross-linked tri-side chains poly(arylene ether ketone)s containing pendant alkylsulfonic acid groups for proton exchange membrane. *Journal of Power Sources*, **201**:142–150.
- Zhang, L., Zhang, G., Zhao, C., Liu, Z., Jiang, H., Xu, S., Li, M., Xu, D. and Na, H. (2013). High proton-conducting polymer electrolytes based on pendant poly(arylene ether ketone) with H-bond for proton exchange membranes. *International journal of hydrogen energy*, **38**:12363-12373.
- Zhang, C. (2009). Review of the establishment of nitro group charge method and its applications, *Journal of Hazardous Materials*, **161**:21–28.
- Zhang, X., Hua, Z., Pu, Y., Chen, S., Ling, J., Bi, H., Chen, S., Wang, L. And Okamoto, K. I. (2012). Preparation and properties of novel sulfonated poly(p-phenylene-co-aryl ether ketone)s for polymer electrolyte fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, **216**:261-268.

6.1. İnternet Kaynakları

- 1- http://www.taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi 28.11.2015
- 2- <http://www.phytochemicals.info>. 05.12.2016

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Derya Nimet DEVRİM

Doğum Yeri : AFYONKARAHİSAR

Doğum Tarihi : 28.06.1990

Yabancı Dili : İngilizce

İletişim (Telefon/-posta) : 0553 639 79 98 / deryanimet@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Afyon Lisesi (2003-2006)

Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi (2009-2014)

Tezsiz Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi (2014-)

Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi (2014-2016)

Çalıştığı Kurum ve Yılı

Gençlik Hizmetleri ve Spor İl Müdürlüğü – Gençlik Lideri (2013-2014)

Gencay Yemek Fabrikası (2016)