

**YAN DALDA FLOR İÇEREN YENİ BİR STİREN
MONOMERİNİN SENTEZİ VE N,N-DİMETİLAMİNOETİL
METAKRİLAT İLE KOPOLİMERİZASYONU**

Yüksek Lisans Tezi

Bihter ŞAHİN

DANIŞMAN

Prof. Dr. İbrahim EROL

KİMYA ANABİLİM DALI

Ocak, 2015

Bu tez çalışması 13.FEN.BİL.29 numaralı proje ile BAP tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YAN DALDA FLOR İÇEREN YENİ BİR STİREN MONOMERİNİN SENTEZİ
VE N,N-DİMETİLAMİNOETİL METAKRİLAT İLE KOPOLİMERİZASYONU**

Bihter ŞAHİN

DANIŞMAN

Prof. Dr. İbrahim EROL

KİMYA ANABİLİM DALI

OCAK, 2015

TEZ ONAY SAYFASI

Bihter ŞAHİN tarafından hazırlanan “YAN DALDA FLOR İÇEREN YENİ BİR STİREN MONOMERİNİN SENTEZİ VE N,N-DİMETİLAMİNOETİL METAKRİLAT İLE KOPOLİMERİZASYONU” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 06/01/2015 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. İbrahim EROL

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi

Üye : Doç. Dr. İbrahim Hakkı CİĞERCİ

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Cemal ÇİFCİ

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun

...../...../..... tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. İbrahim EROL

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.

07/ 01 /2015

Bihter ŞAHİN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YAN DALDA FLOR İÇEREN YENİ BİR STİREN MONOMERİNİN SENTEZİ VE N,N-DİMETİLAMİNOETİL METAKRİLAT İLE KOPOLİMERİZASYONU

Bihter ŞAHİN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim EROL

Bu tez çalışmasında öncelikle yan zincirde pentaflorofenol süstitüe benzen halkası içeren benzilik eter türündeki yeni bir stiren monomeri olan 1-[(4-etilbenzil)oksi]-2,3,4,5,6-pentaflorobenzen (EBOPFB) sentezlendi. Daha sonra elde edilen monomer(EBOPFB) ile N,N-(dimetilaminoetil)metakrilat (DMAEMA) 1,4-dioksan çözücüsü eklenerek 65⁰C de 2,2-azobisizobütironitril (AIBN) başlatıcısı eklenerek radikalik çözelti polimerizasyonu yoluyla polimerleştirildi ve kopolimerleri elde edildi. Monomer ve homopolimerin karakterizasyonu FTIR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR gibi spektroskopik yöntemlerle yapıldı. Daha sonra kopolimerizasyona ait monomer reaktivite oranları da Finemann-Ross ve Kelen-Tudos yöntemleriyle belirlendi.

2015, xii + 61 sayfa

Anahtar kelimeler: Stiren, monomer reaktivite oranı, kopolimer

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

SYNTHESIS OF A NEW STYRENIC MONOMER WITH FLUORINE ATOM SIDE CHAIN AND ITS COPOLYMERIZATION WITH N,N-DIMETHYLAMINOETHYL METACRYLATE

Bihter ŞAHİN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. İbrahim EROL

A new type of styrene monomer, 1-[(4-ethenylbenzyl)oxy]-2,3,4,5,6-pentafluorobenzene (EBOPFB) was synthesized. The free-radical-initiated copolymerization of EBOPFB with 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate(DMAEMA) were carried out in 1,4-dioxane solution at 65 °C using 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as an initiator with different monomer-to-monomer ratios in the feed. The EBOPFB monomer and copolymers were characterized by FTIR, ¹H and ¹³C-NMR spectral studies. The reactivity ratios of the monomers were determined by the application of Fineman-Ross and Kelen-Tudos methods.

2015, xii + 61 pages

Keywords: Styrene, monomer reactivity ratios, copolymer

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması, Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 13.FEN.BİL.29 proje numarası ile desteklenmiştir. Destekleri için teşekkür ederim.

Bu çalışmanın konusu, deney çalışmalarımın yönlendirilmesi, değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarının yanı sıra dürüstlüğü, bilgisi ve hoşgörüsünü örnek aldığım hocam Sayın Prof. Dr. İbrahim EROL' a,

Her zaman için yardımını ve ilgisini esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. Levent ÖZCAN' a,

Tez yazımı ve çalışması süresince manevi desteğini her zaman hissettiğim değerli arkadaşım Zeyneb ASLAN' a

Laboratuvarda benimle birlikte çalışan arkadaşlarım Büşra ARSLANTÜRK, İlkey GÜNDÜZ ve Derya DEVRİM'e,

Tez çalışmam ve öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini bir an bile esirgemeyen ve her zaman yanımda olan değerli AİLEM'e sonsuz teşekkür ederim.

Bihter ŞAHİN

AFYONKARAHİSAR, 2015

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL 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
2.4.2.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	7

2.4.2.2 Başlatıcılar.....	8
2.4.3 Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler.....	9
2.4.4 Radikalik Polimerizasyon Kinetiği.....	10
2.4.4.1 Başlama Basamağı.....	10
2.4.4.2 Çoğalma Basamağı.....	11
2.4.4.3 Sonlanma Basamağı.....	12
2.5 Kopolimerizasyon.....	14
2.5.1 Kopolimerizasyon Çeşitleri.....	16
2.5.1.1 İdeal Kopolimerizasyon.....	16
2.5.1.2 Seçenekli Kopolimerizasyon.....	16
2.5.1.3 Blok Kopolimerizasyon.....	17
2.6 Monomer Reaktivlik Oranlarını Hesaplama Yöntemleri.....	19
2.6.1 Kelen-Tudos (K-T) Yöntemi.....	19
2.6.2 Fineman- Ross (F-R) Yöntemi.....	20
2.6.3 İverted Fineman-Ross Yöntemi.....	20
2.7 Stiren.....	21
2.7.1 Stirenin Tanımı ve Yapısı.....	21
2.7.2 Stirenin Fiziksel Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	21
2.7.3 Stiren Sentez Yöntemleri.....	22
2.7.4 Stirenin Polimerleşmesi.....	23
2.7.4.1 Stirenin Kütle Polimerizasyonu ile Polimerleşmesi.....	24
2.7.4.2 Stirenin Çözelti Halinde Polimerleşmesi.....	25

2.7.4.3 Stirenin Emülsiyon Polimerleşmesi.....	26
2.7.4.4 Stirenin Süspansiyon Polimerleşmesi.....	28
2.7.4.5 Her Üç Metodla Sentezlenen Polistirenin Özellikleri.....	30
2.7.5 Stirenin Kopolimerleri.....	32
2.8 Stiren ve DMAEMA İle Yapılan Çalışmalar.....	33
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	40
3.1 Materyal.....	40
3.1.1 Kullanılan Araç ve Gereçler.....	40
3.1.2 Kullanılan Kimyasallar.....	40
3.1.3 Kullanılan Cihazlar.....	41
3.2 Sentezler.....	41
3.2.1 1-[(4- etilbenzil)oksi]-2,3,4,5,6- pentaflorobenzen monomerinin sentezi.....	41
3.2.2 Poli(1-[4-etilbenzil)oksi]-2,3,4,5,6- pentaflorobenzen P(EBOPFB) Homopolimerinin Sentezi.....	42
3.2.3 1-[(4-etilbenzil)oksi]-2,3,4,5,6-pentaflorobenzen) ve DMAEMA Kopolimerinin Sentezi.....	43
4. BULGULAR ve TARTIŞMALAR.....	45
4.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu.....	45
4.1.1 EBOPFB Monomerinin Karakterizasyonu.....	45
4.1.2 P(EBOPFB) Homopolimerinin Karakterizasyonu.....	47
4.1.3 (EBOPFB-ko-DMAEMA) Kopolimerinin Karakterizasyonu.....	49

4.2 Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi.....	51
4.2.1 Kopolimerlerin Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması.....	51
5. SONUÇ.....	56
6. KAYNAKLAR.....	57
6.1 İnternet Kaynakları.....	60
ÖZGEÇMİŞ.....	61

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

MgSO ₄	magnezyum sülfat
K ₂ CO ₃	potasyum karbonat
CH ₂ Cl ₂	diklormetan
NaOH	sodyum hidroksit
PVC	polivinilklorür
PVP	poli(vinilprolidon)
I ₂	başlatıcı(temsili)
g	gram
mL	mililitre
mm ²	milimetrekare
cm ²	santimetrekare
kg	kilogram

Kısaltmalar

ATRP	Transfer radikal polimerizasyon
BPO	benzoilperoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA	Termogravimetrik Metot
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
AIBN	azobisizobütironitril
NVC	N-vinilkarbazol
PSt	polistiren
ABS	akrilonitril bütadien stiren
HD	hegzadekan

EPS	strafor
PTFE	politetrafloroetilen
VPY	vibrasyon algılama sınırı
PDMS	polidimetilsiloksan
MS	stirenin metil metakrilatla kopolimeri
DMAEMA	N,N- dimetilaminoetilmetakrilat
PDMAEMA	poli (dimetilaminoetil metakrilat)
poli(st-ko-DMAEMA)	poli(stiren-ko-dimetilaminoetil metakrilat)
PS-g-PDMAEMA	polistiren-g-poli(2-(dimetilamino)etil metakrilat)
CMPS	kopolimerleri klorometillenmiş polistiren
poli(NIPAM)	poli(N- izopropilakril (amit-co- dimetilaminoetilmetakrilat)
EBOPFB	1-[(4-etilbenzil)oksi]-2,3,4,5,6- pentaflorobenzen)
poli(EBOPFB)	poli(1-[(4-etilbenzil)oksi]-2,3,4,5,6-pentaflorobenzen
r_d	radikal üreme hızı
r_t	sonlanma hızı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Polivinilklorür(PVC) homopolimeri.....	6
Şekil 2.2 Poli(etilenglikotereftalat) kopolimeri.....	6
Şekil 2.3 (a) Benzoilperoksit (b) Bisfenilasetilperoksit başlatıcıları.....	8
Şekil 2.4 Benzoilperoksit (BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyon.....	9
Şekil 2.5 Azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.....	9
Şekil 2.6 Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler.....	10
Şekil 2.7 Radikallerin monomere katılma reaksiyonu.....	11
Şekil 2.8 Birleşme ile sonlanma reaksiyonu.....	12
Şekil 2.9 Orantısız sonlanma reaksiyonu.....	13
Şekil 2.10 Radikalik sonlanma reaksiyonu.....	13
Şekil 2.11 Kütle (blok) polimerizasyonu ile polistiren üretimi prosesinin teknoloji şeması.....	24
Şekil 2.12 Emülsiyon halinde polistiren üretimi prosesinin teknoloji şeması.....	27
Şekil 2.13 Süspansiyon metoduyla polistiren üretimi prosesinin teknoloji şeması.....	29
Şekil 2.14 rDMAEMA nın sentezi.....	37
Şekil 2.15 Atom transfer radikalik polimerizasyon ile poli(DMAEMA-ko-PPGMA) Sentezi.....	38
Şekil 3.1 1-[(4-etilbenzil)oksi]-2,3,4,5,6-pentaflorobenzen Monomerinin Sentezi.....	42
Şekil 3.2 Poli(EBOPFB) Sentezi.....	43
Şekil 3.3 EBOPFB ve DMAEMA ile Yapılan Kopolimer Sentezi.....	44

Şekil 4.1	EBOPFB Monomerinin FTIR Spektrumu.....	45
Şekil 4.2	EBOPFB Monomerine ait ¹ H-NMR Spektrumu.....	46
Şekil 4.3	EBOPFB Monomerine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	46
Şekil 4.4	EBOPFB Homopolimerinin FTIR Spektrumu.....	47
Şekil 4.5	EBOPFB Homopolimerine ait ¹ H-NMR Spektrumu.....	48
Şekil 4.6	EBOPFB Homopolimerine ¹³ C-NMR Spektrumu.....	48
Şekil 4.7	Poli(EBOPFB-ko-DMAEMA) (0,53:0,47) Kopolimerinin FTIR Spektrumu.....	49
Şekil 4.8	Poli(EBOPFB-ko-DMAEMA) (0,53:0,47)) Kopolimerinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları.....	50
Şekil 4.9	Poli(EBOPFB-ko-DMAEMA) Kopolimer Sistemi İçin (ε -η) Grafiği.....	53
Şekil 4.10	Poli(EBOPFB-ko-DMAEMA) Sistemi İçin (G-H) Grafiği.....	54

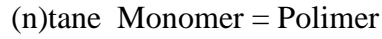
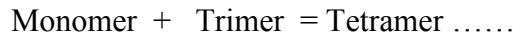
ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 D ve T markalı polistirenlerin bazı özellikleri.....	25
Çizelge 2.2 Her üç metotla üretilen polistirenin bazı özellikleri.....	31
Çizelge 3.1 Kopolimerlerin derişim miktarları.....	44
Çizelge 4.1 Kopolimerde monomerlerin karışım ve bileşim oranları.....	52
Çizelge 4.2 Poli(EBOPFB-ko-DMAEMA) Sistemi İçin Finemann- Ross ve Kelen- Tudos Parametreleri.....	53
Çizelge 4.3 DMAEMA ile EBOPFB' in Serbest Radikal Kopolimerizasyonu İçin Monomer Reaktivite Oranları.....	55

1. GİRİŞ

Polimerler, çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerleri oluşturan yapılar monomerlerdir. Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak makro moleküller oluşturan küçük yapılardır.

Polimer kelimesinin kökünü incelediğimizde poly, çok anlamına gelir ve meros küçük parça demektir. Monomerlerin birbirleriyle bağlanarak polimer oluşturduğu kimyasal reaksiyona polimerizasyon adı verilir.



Polimer molekülünde yer alan mer sayısı en az 2, en çok da sonsuz olabilir. Genellikle bu sayı 10^2 - 10^6 civarındadır. Bu sayının küçük olduğu alt sınırdaki yer alan (Küçük molekül ağırlıklı) polimerlere oligomer denir. Bu sayının çok yüksek olduğu üst sınır bölgesinde yer alan polimerler için ise genellikle makromolekül kelimesi kullanılmaktadır. Tek bir polimer zincirinde binlerce ya da milyonlarca monomer bulunur. Polimer zincirini oluşturan monomerlerin özellikleri ve zincirlerin birbirleriyle olan etkileşimleri polimer malzeme özelliklerinde belirleyici olmaktadır. Genelde polimer denince ilk akla organik polimerler gelmesine rağmen inorganik polimerler de oldukça yaygındır.

Canlıların yaşam sürecinde önemli rol oynayan polimerler doğada da pek çok bulunur. Doğal makromoleküller olmaksızın doğadaki hayatın devamı düşünülemez. Çünkü hayatın kendisini oluşturan temel elemanlar bu moleküllerdir. En iyi bilinen ve hemen akla gelen örneklerin bazıları proteinler, selüloz, keratin gibi doğal makro moleküllerdir. Ayrıca laboratuvarlarda çeşitli yöntemler kullanılarak çok sayıda yapay polimer üretilmiştir.

Hergün gelişen yeni polimer sentez yöntemleri sayesinde elde edilmiş binlerce polimere hergün yenileri ilave edilmektedir. Günlük hayatın hemen her alanında rastlanan polimerik malzemeler, hayatın vazgeçilmez parçaları olmuşlardır. 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 olması, monomerlerin kendi kendileriyle ve diğer monomerlerle bağlanmalarında, bağlanma şekillerinin ve bağlanma miktarlarının fazlalığının bir sonucudur. Ayrıca istenilen fonksiyonlara sahip polimerler de uygun fonksiyonel monomerler kullanılarak kolayca hazırlanabilir (İnt. Kyn.1).

Polimer konusundaki ilk çalışmalar 19. yy 'ın ortalarına rastlar. Kükürtle vulkanize edilmiş kauçuk olan ebonit, 1839 yılında Goodyear tarafından yapıldı ve üretime geçildi. Fakat polimer kavramı henüz ortaya atılmamıştı. Örneğin doğal kauçuğun, iki izopren molekülünden oluşan bir halka yapısında olduğuna inanılıyordu. 1920-30 yılları arasında Alman kimyacı H. Staudinger “Makromolekül” hipotezini ortaya attı ve deneysel olarak ispatladı. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Staudinger ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Staudinger kimyanın bu alanda yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bu alanda ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek işe başlamışlar ve 1930 yılında Wallace Carothers naylonu sentezlemeyi başarmıştır. Bu alanda 35 yıl içinde ise çok büyük gelişmeler olmuştur. 1978 yılında, dünya yapay polimer üretimi yaklaşık 60 milyon tona çıktı. 1990' lı yıllarda yıllık ortalama üretim 140 milyon ton civarında olmuştur.

Günümüzde diş fırçasından bardağa, gömlekten yapıştırıcıya, plastik şişelerden otomobillerin iç aksamına uçakların birçok parçasına kadar yaşantımıza giren bu sentetik polimerler, ülke ekonomisinde büyük yer tutarlar.

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarla kullanıma uygun, dekoratif, yalıtkan , 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).

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Polimerin Sınıflandırılması

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

- a) Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makromolekül)
- b) Doğada bulunup bulunmasında göre (doğal, yapay)
- c) Organik ya da 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) Zincir yapısına göre (homopolimer, kopolimer)
- g) Sentezlenme şekillerine göre (kondenzasyon, katılma) (Erol, 2002).

2.2 Polimerizasyon Prosesleri

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

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

2.2.1 Çözelti Polimerizasyonu

Ortamda bir çözücü, monomer ve başlatıcının bulunduğu polimerleşme şeklidir. Bu polimerleştirme sisteminde seçilen çözücüde hem monomer hem de polimer iyice

çözünememelidir. Bu prosesin en önemli avantajı; çözücü veya seyreltici etkisiyle ortam viskozitesinin düşük kalması, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün kolaylıkla yapılabilmesidir. Ayrıca bu yaklaşımda ölü polimerlere radikal polimeri transferi ile oluşabilecek çapraz bağlanma ve dolayısıyla jelleşme önlenmektedir. Ancak çözücünün varlığı nedeniyle hem polimerizasyon hızı yavaşlar, hem de çözücüye zincir transfer reaksiyonları sonucu molekül ağırlığında önemli bir oranda düşme gözlenir. Ayrıca çözücünün ürünlerden ayrılması için uygulanacak yardımcı işlemler proses işletme 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 ettikten 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 proseslere göre daha ucuz makine ve teçhizat gerektirdiğinden, basit ve ekonomik bir proses olarak değerlendirilir.

Bu prosesin en önemli dezavantajı ortaya çıkan ısının ortamdaki kolay kolay uzaklaştırılmayıışı, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Bu hususa özellikle radikal polimerizasyonunda 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, polimerin 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 yapılabilir. Her iki metod sanayide yaygın olarak uygulanır. Dispers ortam olarak su kullanılır. Reaksiyon ortamında monomer, yüzey aktif madde (doymamış yağ asitlerinin sodyum tuzları, aromatik sülfositlerin sodyum tuzları) ve suda çözünen bir başlatıcı (potasyum persülfat, hidrojen peroksit)

bulunur. Aktif polar gruplara (karboksil,sülfo) sahip yüzey aktif maddeye emülgatör denir. Polimerleşme emülgatörün oluşturduğu misellerde başlayarak çabuk ve oldukça düşük sıcaklıkta gerçekleşir. Bu metod sanayide polistirenin, stiren-bütadien kauçuğunun üretiminde başarıyla uygulanmaktadır. Emülsiyon metodunun dezavantajları; elde edilen polimerin içinde kalan emülgatör ve koagülant onun dielektrik özelliklerini olumsuz etkiler (Kurbanova 2005).

Stirenin emülsiyonda polimerizasyonu radikal mekanizması üzere 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 85-95⁰C ye kadar 1,5-2 saat lateksin tam koagülasyonuna kadar ısıtılır ve iki tabakaya (üst tabaka su, alt tabaka ise polistiren) ayrılmasından sonra santrifüjle sudan ayrılır, % 0,5 nem kalana kadar kurutulur ve doğranır.

2.2.4 Süspansiyon Polimerizasyon Metodu

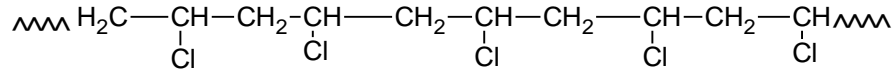
Süspansiyon polimerleşmede önce başlatıcı (benzoil peroksit, peroksidikarbonatlar, dinitril azo-bis-izo yağ asidi) monomerde çözülür, sonra su ilave edilir ve hızla karıştırılarak monomerin suda süspansiyonu hazırlanır. Süspansiyonun kararlı kılınması ve oluşan parçacıklarının birbirine yapışmaması için ortama suda çözünebilir (polivinil alkol, karboksimetil selüloz) veya çözünmeyen (bentonit, kaolin, fosfatlar) stabilizörler ilave edilir. Elde edilen polimer kolaylıkla reaksiyon ortamından ayrılarak küçük parçacıklar (granüller) şeklinde çöker. Stiren, vinilklorür, metil metakrilatın polimerizasyonunda bu metod uygulanabilir.

Stirenin süspansiyon polimerleştirilmesi 85-120⁰C de 12-15 saat sürede yapılır. Reaksiyon sonucunda karışım 45-50⁰C ye kadar soğutulur ve H₂SO₄ ile nötrleştirilir, santrifüjle sudan ayrılır, yıkanır ve kurutulur. Kurutulmuş polistiren paslanmayan çelikten hazırlanmış kaplarda renklendiricilerle karıştırılır ve kağıt torbalara doldurulur. Süspansiyon metodun avantajları: polimerleşme daha küçük sıcaklıklarda yapılır; polimer daha az miktarda (% 0,1-0,5) serbest stiren içerir.

Dezavantajları: oluşan süspansiyonun az dayanıklı olması sebebiyle proses sadece kesikli yapılabilir, proses çok basamaklıdır, fazla miktarda atık su oluşumu, blok polistirene göre maliyetin % 30 daha fazla olması (Kurbanova 2005).

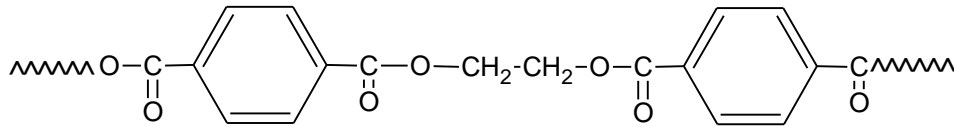
2.3 Homopolimer ve Kopolimer

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



Şekil 2.1 Polivinilklorür (PVC) homopolimeri

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



Şekil 2.2 Poli (etilenglikoltereftalat) kopolimeri

2.4 Polimerleşme Reaksiyonları

Monomerlerin polimere dönüşmesi iki yolla yapılır. Bunlar;

1. Kondenzasyon Polimerizasyonu
2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu farklı iki mekanizma üzerinden yürür. Bunlar;

1. Serbest Radikal Polimerizasyonu
2. İyonik (anyonik ve katyonik) Katılma Polimerizasyonu

2.4.1 Kondenzasyon Polimerizasyonu

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 ya da daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar (İnt. Kyn.2).

2.4.2 Katılma Polimerizasyonu

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

2.4.2.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluştururlar. Serbest radikal bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron içeren atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller, pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetten dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü, izole edilmeyen ara ürünlerdir. (Fessenden *et.al.*, 2001). Bu proste her bir makromolekülün meydana gelmesi birkaç basamakta olur. Önce polimerleşme reaksiyonu için kullanılan katalizör uygun bir şartta (ısı veya ışık yardımıyla) serbest radikallere ayrılır, sonra bunlar monomer molekülleri ile birleşerek onları aktifleştirir. Aktifleşmiş monomer molekülleri, yeni monomer molekülleriyle birleşip polimer zincirinin büyümesine sebep olur. Makromoleküllerin büyümesinin herhangi bir kademesinde zincirin sonunda

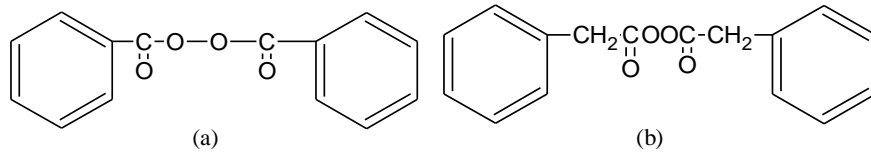
serbest radikal uç meydana gelir. Böylece yüksek moleküllü birleşmelerin meydana gelmesinden sonra son basamak, büyümekte olan polimer zincirinin tamamlanmasıdır. (Baysal 1994).

2.4.2.2 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.

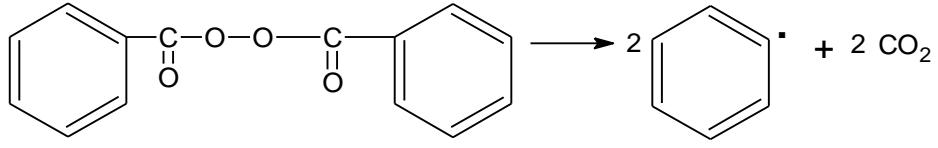
Radikalik başlatıcılar :

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. Bisfenilasetil peroksit bileşiği 0°C ' de parçalanırken, benzoil peroksit 70°C ' de parçalanır.



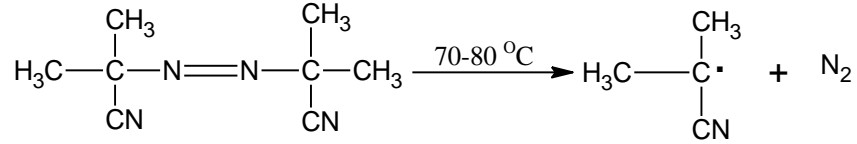
Şekil 2.3 (a)Benzoilperoksit (b) Bisfenilasetilperoksit başlatıcıları

Benzoilperoksit yağda çözünebilir başlatıcılarla çalışılırken kullanılır. Benzoilperoksit en basit diarilperoksit olup $60-70^{\circ} \text{C}$ sıcaklıkta ısıtıldığında, fenil radikallerini oluşturarak parçalanır.



Şekil 2.4 Benzoilperoksit (BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu

B. Azobisizobütironitril (AIBN); 60-70⁰C arasında ısıtılınca iki eşdeğer radikal verir.

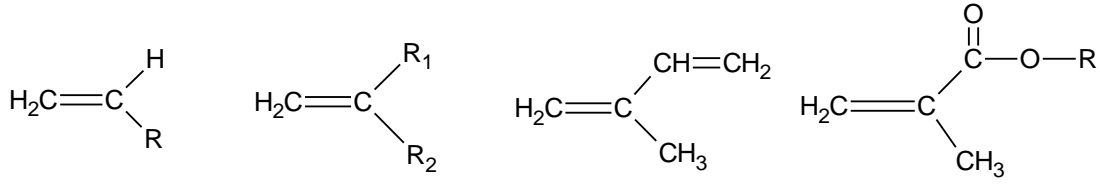


Şekil 2.5 Azobisizobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu

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

2.4.3 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.

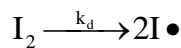
Şekil 2.6 Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler

Monomerdeki (C=C) bağındaki karbon atomunun bir s ve iki p orbitalleri hibritleşerek üç trigonal orbital verir. Bu orbitaller komşu atomların ters spinli orbitalleriyle bağ oluştururlar. Trigonal orbitallerde bağlar aynı düzlemde bulunur. Çift bağlardan biri pi diğeri sigma bağıdır. Pi bağları, sigma bağlarından % 30 kadar daha zayıftır (Fessenden *et.al.* 2002). Radikal polimerizasyonlarında, monomer moleküllerine yaklaşan bir serbest radikaldeki tek elektron, çift bağın pi elektronunu (spini radikaldeki tek elektronun spinine ters olan elektronu) çekerek normal bir elektron çifti bağı oluşturur. Bu sırada, aynı spine sahip olan elektron monomerin öbür ucuna itilir ve böylece yeni bir radikal meydana gelmiş olur.

2.4.4 Radikalik Polimerizasyon Kinetiği

2.4.4.1 Başlama Basamağı

Radikalik polimerizasyonun başlaması için gerekli olan radikaller termal olarak ortaya çıkabildikleri gibi radyasyon etkisi veya kimyasal olarak da oluşturulabilir. Radikal başlatıcı, bir monomerle reaksiyona girerek aktif bir merkez oluşturur. Bu merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlarlar. Serbest radikal üreten maddelerle başlatılan polimerizasyonlar termal polimerizasyonlardan daima çok daha hızlıdır. Serbest radikaller, çift bağdaki elektronlarından biri ile monomere bağlanırken diğeri elektronun çiftleşmemiş olarak ayrıldığı kabul edilmiştir. I₂ şeklindeki bir başlatıcı ısı, ışık ya da bulunduğu ortamın doğasına bağlı olarak aşağıdaki şekilde parçalanır.



Başlatıcının parçalanması ile radikal üreme hızı (r_d) ;

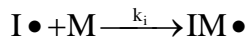
$$r_d = 2k_d f [I_2] \quad (2.1)$$

k_d : Başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabiti

f : Başlatıcının etkinlik faktörü

$[I_2]$: Başlatıcı konsantrasyonu

Oluşan başlatıcı radikallerinin monomerle tepkimesi ,



Monomerlerin radikallerin çoğalma hızına (r_i) ait kinetik eşitlik;

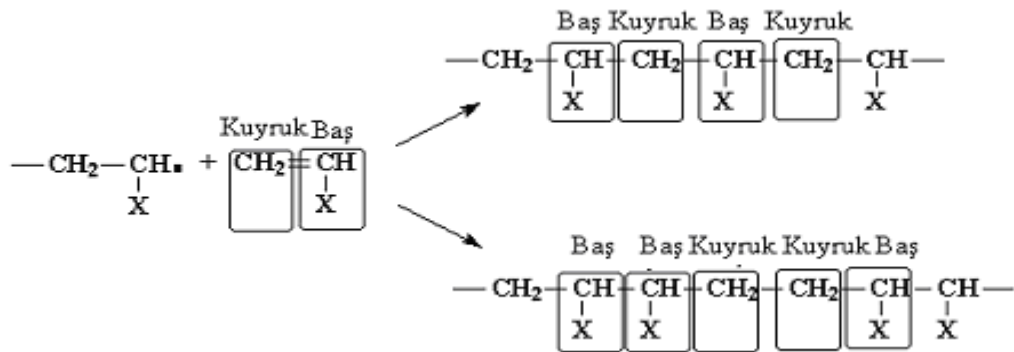
$$r_i = k_i \cdot [I \bullet] [M] \quad (2.2)$$

Eğer sıcaklığın polimerizasyon hızına katkısını da dikkate alacak olursak,

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

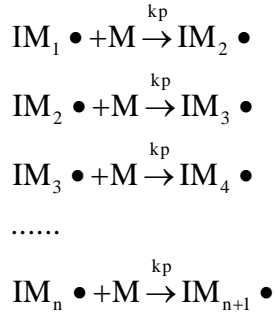
2.4.4.2 Çoğalma Basamağı

Reaksiyonun ilerlemesi sırasında monomer zinciri aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi Baş-Kuyruk, Baş-Baş veya Kuyruk-Kuyruk birleşimiyle 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;

$$r_p = k_p [\text{M}][\text{R}\bullet] \quad (2.4)$$

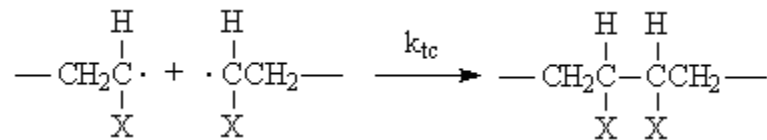
Burada $[\text{R}\bullet]$ terimi ortamdaki her tür radikalın konsantrasyonudur.

2.4.4.3 Sonlanma Basamağı

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

a. Birleşme ile Sonlanma

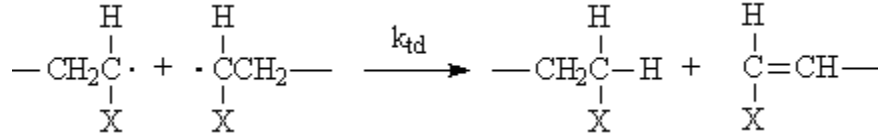
Bu sonlanmada iki zincir birleşerek sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2.8 Birleşme ile sonlanma reaksiyonu

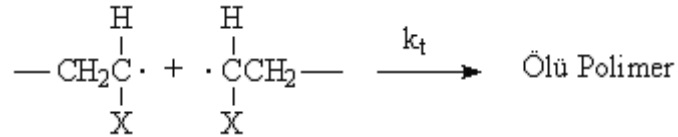
b. Orantısız Sonlanma

Hidrojen transferi 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;

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

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

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

$$r_t = r_d = 2k_t[\text{R}\cdot]^2 \quad (2.7)$$

$$r_d = 2k_d f [\text{I}_2] \quad (2.8)$$

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;

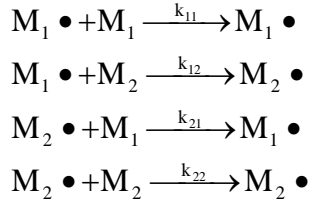
$$r_p = K [I_2]^2 [M] \quad (2.13)$$

2.5 Kopolimerizasyon

İki veya daha fazla monomer birlikte polimerleştğinde kompleks bir polimer oluşur. Kopolimerlerin fiziksel özellikleri homopolimerlerden farklıdır ve bu farkın ölçüsü kopolimerin bileşimine bağlıdır. Kopolimerizasyon teknolojik bakımdan büyük öneme sahiptir. Polimer kimyacı, istenilen özelliklerdeki bir polimerik ürünü daha geniş bir hareket serbestliği içinde tasarlayıp hazırlayabilir. Çünkü kopolimere giren monomerlerin çeşitleri ile göreceli miktarlarının değiştirilebilmesi hemen hemen sınırsız sayıda farklı özellikteki polimerlerin yapılması olanağını getirmektedir (Baysal 1994).

Polimerizasyon ortamında birden fazla monomer bulunduğu zaman homopolimerin yanında kopolimer de meydana gelir. Kopolimerizasyon mekanizması homopolimerizasyonunkine benzer fakat çeşitli monomerlerin reaktivliklerinin

monomerden monomere göre çok değiştiği hesaba katılmalıdır. $M_1\cdot$ ve $M_2\cdot$ radikalleri aşağıdaki şekillerde reaksiyon verebilir.



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

Genel olarak bu iki oranın farklı olacakları söylenir. Çünkü kullanılan monomerlerin aktiflikleri farklıdır. $r_1 > 1$ M_1 homopolimerize olma eğiliminde, $r_1 < 1$ ise kopolimerize olmayı tercih eder. Monomerlerin diziliş sırasına göre dört tür kopolimer elde edilebilir. Reaksiyon ortamında A ve B iki ayrı cins monomer olsun.

- 1) İki ayrı cins monomerin zincir boyunca dağınık sıralanmasıyla oluşmuş polimerlere rastgele kopolimerler;



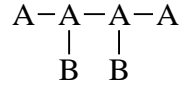
- 2) A ve B monomerlerin polimer zinciri boyunca ardarda sıralanarak oluşturduğu polimerlere ardışık kopolimerler;



- 3) A monomerinden oluşmuş polimer bloklarının B monomerlerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlanmasıyla meydana gelen polimerlere blok kopolimerler;



- 4) A monomerlerinden oluşan makromolekül zincirine, B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılanmasıyla elde edilen dallı poimerlere aşı kopolimerler denir (Saçak 2004).



2.5.1 Kopolimerizasyon Çeşitleri

2.5.1.1 İdeal Kopolimerizasyon

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

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

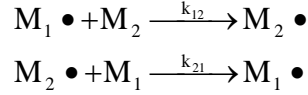
Bu sistemde, büyümekte olan zincirin sonundaki grubun katma hızına bir etkisi bulunmaz. Bu nedenle farklı monomer birimleri kopolimer zinciri boyunca başlangıç bileşimine ve iki monomerin göreceli reaktivliğine bağlı olarak rastgele sıralanırlar.

İdeal kopolimerizasyona örnek olarak stiren ve 2- viniltiyofen monomerlerinden oluşan bir kopolimerizasyon karışımı hemen hemen ideal bir sistemdir. ($r_1 = 0,35$ ve $r_2 = 3,10$; $r_1 \cdot r_2 = 1,09$).

2.5.1.2 Seçenekli Kopolimerizasyon

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

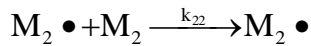
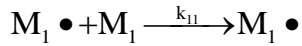
birinin reaktifliği öbüründen çok daha büyükse, ilk önce oluşan kopolimer başlıca reaktifliği büyük monomeri içerir. Polimerizasyon ilerledikçe bu monomer harcanacağı için daha sonra, oluşan kopolimerde reaktifliği düşük olan monomerin fazlası bulunur.



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

2.5.1.3 Blok Kopolimerizasyonu

Bu kopolimerizasyonda monomer reaktivite oranları arasında $r_1 \cdot r_2 > 1$ 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 ve $M_1 \cdot$ radikali ile M_2 monomeri ve $M_2 \cdot$ radikali ile birleşerek yalnız M_1 ve M_2 temel moleküllerinden oluşan bir blok kopolimeri elde edilir. Blok kopolimerde reaksiyon hız sabitleri arasında $k_{11} \gg k_{12}$ ve $k_{22} \gg k_{21}$ ilişkisi vardır.

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

- 1) $r_1 = r_2$ hali

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

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

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

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

$k_{11} > k_{12}$ ve $k_{22} > k_{21}$ olduğundan aynı monomerlerin ard arda katılmasıyla zincir büyür. Bunun sonucu blok kopolimerler elde edilir.

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

Bu durumda M_1 monomeri bulunduğu sürece kopolimer oluşur. M_1 bitince tepkime durur. Bu hal için kopolimer eşitliği:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad (2.14)$$

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.

2.6 Monomer Reaktiflik Oranlarını Hesaplama Yöntemleri

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

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

2.6.1 Kelen –Tudos (K-T) Yöntemi

Değişik monomer bileşimlerinde düşük dönüşümlü (% 15) kopolimerler hazırlanır. Kopolimer bileşimindeki monomer oranları belirlenir. Burada Kelen- Tudos 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 reaktivlik oranları Kelen – Tudos yönteminde şu formüller yardımıyla hesaplanır.

$$\left. \begin{aligned} f &= \frac{m_1}{m_2}, & F &= \frac{M_1}{M_2}, & H &= \frac{F^2}{f}, & G &= \frac{F(f-1)}{f} \\ \alpha &= \sqrt{H_{MAX} \cdot H_{MIN}}, & \varepsilon &= \frac{H}{H+\alpha}, & \eta &= \frac{G}{H+\alpha} \end{aligned} \right\} \quad (2.15)$$

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

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \cdot \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha} \quad (2.16)$$

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 Finemann - Ross (F-R) Yöntemi

Kelen-Tudos 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.

$$G = H \cdot r_1 - r_2 \quad (2.17)$$

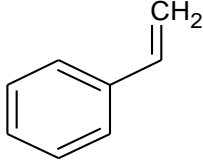
2.6.3 İverted Fineman-Ross Yöntemi

Kelen-Tudos parametreleri kullanılarak (G/F) değerine karşı $(1/F)$ değerleri grafiğe geçirilirse (2.18) ifadesine göre bir doğru denklemi elde edilir. Bu grafiğin eğimi $-r_2$ ' yi koordinat eksenlerini kesen nokta ise r_1 ' i verir (Baysal 1994).

$$\frac{G}{F} = -r_2 \left(\frac{1}{F}\right) + r_1 \quad (2.18)$$

2.7 Stiren

2.7.1 Stirenin Tanımı ve Yapısı



Stiren; strax isminden türetilmiştir. Vinil benzen olarak bilinen stiren doymamış aromatik bir bileşiktir. Benzenin türevidir olan stiren; renksiz, keskin bir kokuya sahip, yağimsı bir sıvıdır. Yüksek konsantrasyonda bu koku biraz farklıdır. Stiren ilk olarak Türk ağacı ve oryantal ağacından izole edilmiştir. Doğal olarak düşük seviyede de olsa bazı tür bitkilerde bulunur. Fındık, meyveler, sebzeler ve ette az da olsa bulunur. Stiren, petrol rafinerisinde bazı ürünlerin krakınkinden ayrılan fraksiyonlardan elde edilir (Kurbanova 1995). Sentetik kauçuk üretiminin yaygınlaşmasında ham madde olarak kullanılan stiren 1940 lı yıllarda Amerika’ da üretimi önemli miktarda artmıştır. Stiren varlığındaki vinil grubundan dolayı polimerize olur ve önemli polimerler elde edilir. Polimerizasyon sırasında açığa çıkaran ve patlayıcı hale gelebilen bir maddedir. Özellikle polistiren ve birçok kopolimerin monomeridir.

2.7.2 Stirenin Fiziksel Özellikleri ve Kullanım Alanları

Aromatik hidrokarbon familyasından kimyasal ismi etil benzen olan stirenin feniletan, feniletilen, cinnamol kullanılan diğer isimleridir.

Yoğunluğu 0,909 g/cm³, molekül ağırlığı 104,15 g/ mol olan etil benzen

(C₈H₈) C₆H₅CH=CH₂ formülüyle gösterilir.

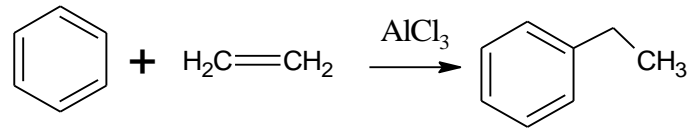
Görünüşü likit renksiz bir sıvı olan stiren -32⁰ C de erir ve 145⁰ C kaynama derecesine ulaşır. Stiren; hızlı bir şekilde kopolimerize oluşunun yanında, kaynama noktasının yeterince yüksek olmasından dolayı sıcak poliester üzerine buharlaşma olmaksızın ilave edilebilir. Çözünürlüğü yüksek olduğu için fazla miktarda poliesteri çözebilir.

Stiren monomeri plastik sektörünün temel yapıtaşıdır. Birincil stiren monomer türevleri şu şekilde sıralanabilir. Polistiren (PS), akrilonitril bütadien stiren (ABS), stiren bütadien lateks, poliestere reçineler. Polistiren; ambalaj, yalıtım malzemesi, beyaz eşya, mobilya, oyuncak ve kaset üretiminde kullanılır. Strafor (EPS); yalıtım malzemesi ve gıda ambalajında, ABS; otomobil aksamalarında, ev aletlerinde, beyaz eşya ve iş makinelerinde kullanılır.

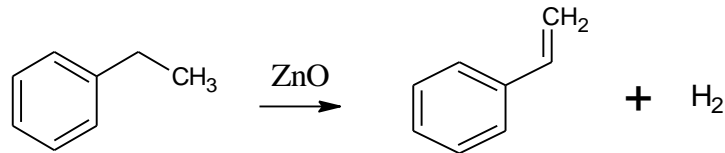
2.7.3 Stiren Sentez Yöntemleri

Benzen ve Etilenin sıvı fazı alkilasyonunu takiben etilbenzenin dehidrojenasyonu ile stiren sentezi:

Stirenin sanayide eldesi etilbenzenin katalizör ortamında dehidrojenasyonu üzerinden yapılmaktadır. Bunun için etilbenzen $AlCl_3$ katalizörü ortamında benzenin etilenle (2:1 – 3:1 oranında benzen : etilen) $90-95^{\circ}C$ de alkilleşmesinden elde edilir.



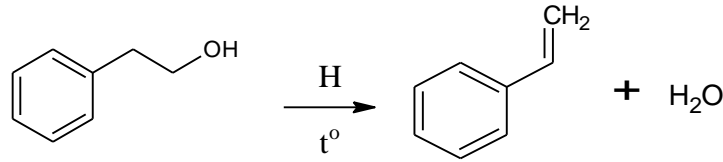
Etil benzenden daha sonra ZnO veya Fe_2O_3 katalizörleri ile $600-630^{\circ}C$ de 8-14 psi basınçta stirene dönüştürülür.



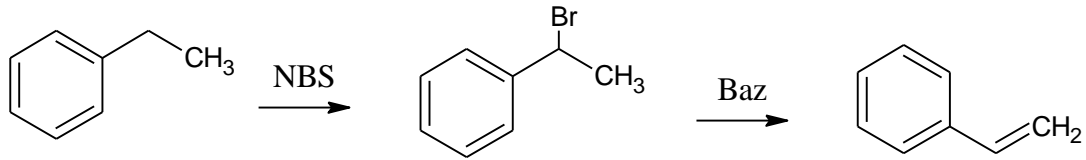
Kullanılan bir başka yöntemde ise benzen ve etilenden elde edilen etil benzen üç aşamalı olarak dehidrojene edilmektedir. Dehidrojene yöntem farklılıklarıyla sağlanabilir. Bir sistemde seri bağlı iki reaktörle sağlanırken, bir başka sistemde ise izotermal dehidrojenasyon sağlanmaktadır. İzotermal dehidrojenasyon multi- tubular bir

reaktörde reaksiyon ısısı lityum, potasyum ve sodyum karbonattan sağlanan tuz eriyiği tarafından sağlanmaktadır.

Fenil etil alkolün dehidratasyonu



Etilbenzenin NBS ile stiren üretimi



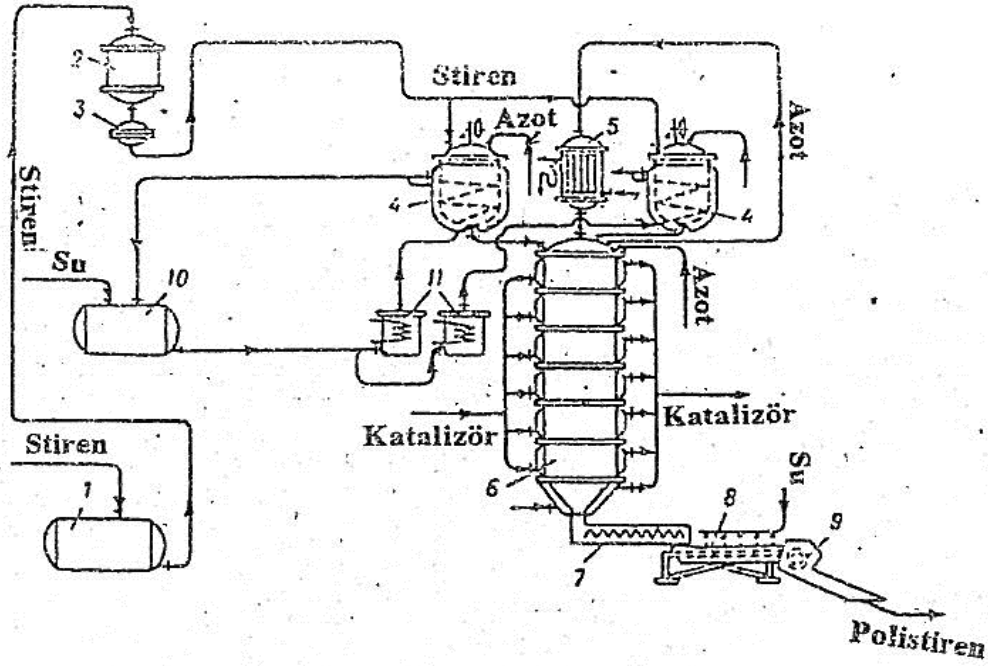
Elde edilen stiren vakum kolonlarında fraksiyonla temizlenir. Polimerleşme için kullanılan stirenin saflığı çok önemlidir. Özellikle stiren sentezinde oluşan divinilbenzenden temizlenmelidir. Stiren içinde divinilbenzen karışımı olması stirenin polimerleşmesinde polimer zincirinin çapraz bağlanmasına neden olabilir (Kurbanova 1995). Stiren depolanma esnasında kendi kendine polimerleşir. Bunu önlemek için onun içerisine az miktarda inhibitör (hidrokinon vb.) karıştırılarak depolanır. Stireni polimerleştirmek için onu önce baz çözeltisiyle yıkayarak inhibitörleri ondan ayırmak gerekir (Kurbanova 1995).

2.7.4 Stirenin Polimerleşmesi

Stiren; kütle polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonu, emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonu olmak üzere dört şekilde polimerleştirilebilir (Kurbanova 1995).

2.7.4.1 Stirenin Kütle Polimerizasyonu ile Polimerleşmesi

Kütle polimerizasyonu sadece ısı etkisi ile gerçekleşebilir. Kütle polimerizasyonunda reaksiyon ısısı tüm kütleyle homojen olarak yayılmadığından üründe kalite düşüklüğüne sebep olmaktadır. Bunun için polimerizasyon sürekli olarak ilk polimerleşme (forpolimerleşme) ve son polimerleşme olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir. Kütle polimerizasyonu ile polistiren üretimi teknolojisi Şekil 2.11 de gösterilmiştir.



Şekil 2.11 Kütle (blok) polimerizasyonu ile polistiren üretimi prosesinin teknoloji şeması

1. Stiren tankı, 2. Stiren pompalayıcı kabı, 3. Süzgeç, 4. İlk polimerleştirici- forpolimerleştirici, 5. Borulu soğutucu, 6. Polimerleşme kolonu, 7. Pres, 8. Soğutucu kabı, 9. Bıçaklı granülleştirici, 10. Su tankı, 11. Isı dağıtım sistemi

Şekilde gösterildiği gibi, stiren pompa yardımıyla tanktan (1) pompalayıcı kaba(2), ordan da süzgeç (3) ve doz ayarlayıcı yardımıyla sürekli olarak ilk polimerleştiriciye (4) verilir. Polimerleştirici alüminyumdan hazırlanmış yuvarlak dipli silindirik reaktördür. Hacmi 4 m³ olabilir. Reaktör karıştırıcı, soğutucu ve ısıtıcı gömlek ile teçhiz olunmuştur. İlk polimerleşmede sıcaklık 75-85⁰ C' ye ayarlanır. Bu aşamada stiren %

30 kadar polimerleştirilir. Proseste ayrılan ısı soğutucu gömlekte soğuk su ile giderilir. Polimerleştiricide karıştırıcının hızı 50-60 devir/ dakikadır (Kurbanova 1995).

İlk polimerleşme reaktöründe polimerin miktarı % 30-35 olduğunda oluşan viskoz polistiren çözeltisi son polimerleşme kolonuna (6) verilir. Polimerleşme kolonu krom – nikel çelikten yapılmış silindirik kulelerden ibarettir. Kolonda sıcaklık 100-200⁰ C olduğundan polimer şurubu burada tamamen polimerleşir (Kurbanova 1995).

Polistirenin havanın oksijeniyle oksidasyonunu önlemek için reaktörlere ve kolona azot gazı verilir. Stiren buharları ilk polimerleşme reaktöründen ve kolondan soğutucuya (5) geçer, yoğunlaştıktan sonra tekrar polimerleştiriciye gönderilir. Erimiş polistiren kolonun altındaki koni kısmından 235⁰ C' de vakum pompasıyla alınır, çubuklar halinde çekilip doğranarak granül polimer elde edilir (Kurbanova 1995).

Blok polistiren, toz (T markalı) ve iri taneler şeklinde (D markalı) üretilir. D markalı renklenmemiş polistiren yüksek kaliteli elektro izole mamüllerinin üretiminde, T markalı renkli polistiren ise tekniğin çeşitli alanlarında kullanılır. Her iki markalı polistirenin bazı özellikleri tabloda gösterilmiştir (Kurbanova 1995).

Çizelge 2.1 D ve T markalı polistirenlerin bazı özellikleri

Özellikler	D	T
Eğilmeye dayanıklılık haddi, kg/cm ²	800	850
Darbeye karşı dayanıklılık, kg cm/cm ²	12 - 15	12 -18
Martense göre sıcaklığa dayanıklılık, °C	80	80
Dielektrik geçirgenliği, E(10 ⁶ Herz'de)	2,6	-
Dielektrik kaybının tanjantı (10 ⁶ Herz'de)	4,5.10 ⁻⁴	-
Benzendeki %1'lik çözeltisinin viskozitesi	2	2

2.7.4.2 Stirenin Çözelti Halinde Polimerleşmesi

Proses hem kesikli hem de sürekli metotla yapılabilir. Kesikli metotla polimerleşme üç basamakta olur; reaktörde polimerleşme, polimerin çözültiden ayrılması, polimerin

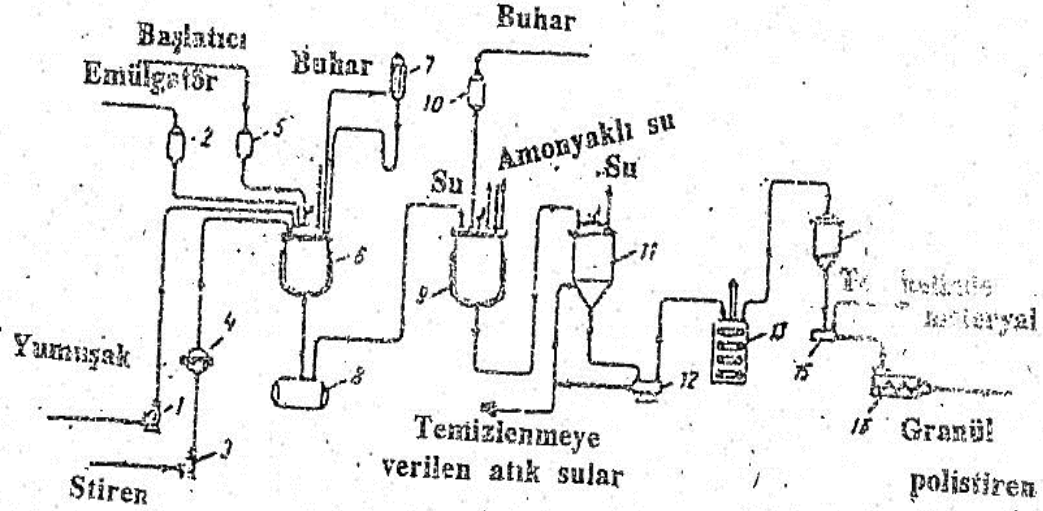
doğranması ve renklenmesi. Sürekli metotla polimerleşme de üç basamakta gerçekleşir, ama burada tüm prosesler devamlı yapılır (Kurbanova 1995).

Çözelti polimerizasyonu için genellikle benzen veya sikloheksanon çözücü olarak kullanılır. Çözelti halinde polimerleştirme prosesinde reaksiyon ısısı ve viskozitesi artmasına rağmen karışımışlemi kolaylaşır. Ancak çözücünün polimer içinden tamamen giderilmesi zordur (Kurbanova 1995).

2.7.4.3 Stirenin Emülsiyon Polimerleşmesi

Bu metot da hem sürekli hem sürekli yapılabilir. Her iki metot sanayide yaygın olarak kullanılabilir. Emülsiyon polimerizasyonu için dispers ortam olarak su kullanılır ve stiren su ile karıştırılır. Stirenin suda emülsiyonunun dayanıklı olması için emülgatör ilave edilir. Emülgatör olarak yağ asitlerinin sodyum tuzları (örneğin; sodyum oleat), aromatik- hidrokarbonların sülfositlerinin tuzları, % 5 oranında kullanılır. Başlatıcı olarak genellikle suda çözülen peroksitler (örneğin; hidrojen peroksit) ve potasyum persülfat kullanılır. Stirenin emülsiyonda polimerizasyonu radikal mekanizma üzere gerçekleşir. Polimerleşme prosesine bazı faktörlerin etkisi vardır. Özellikle emülgatör ve başlatıcının çeşidine ve miktarına, ortamın pH' ına bağlı olarak reaksiyon hızı değişmektedir. Öyle ki emülgatör ve başlatıcının konsantrasyonu arttığında reaksiyon hızı da artar (Kurbanova 1995).

Stirenin emülsiyon polimerleşmesi prosesinin teknoloji şeması Şekil 2.12 de gösterilmiştir. Kesikli metot ile stirenin emülsiyon polimerleşmesi aşağıdaki basamaklardan ibarettir. Stirenin yıkanması ve polimerleştirilmesi, polimerin çöktürülmesi, yıkanması, süzülmesi, kurutulması, doğranması ve elekten geçirilmesi (Kurbanova 1995).



Şekil 2.12 Emülsiyon halinde polistiren üretimi prosesinin teknoloji şeması

1.Su için doz ayarlayıcı pompa, 2. Emülgatör için ölçücü, 3. Stiren için doz ayarlayıcı pompa, 4. Süzgeç, 5. Başlatıcı için ölçme kabı, 6. Polimerleştirici, 7. Kondensatör, 8. Lateks tankı, 9. Çöktürücü, 10. Koagülasyon için ölçücü kap, 11. Yıkama kabı, 12. Santrifüj, 13. Kurutucu, 14. Tank, 15. Elek, 16. Boncuklaştırıcı

Stirenin içerisindeki inhibitörden (hidrokinon) stireni temizlemek için stiren % 10 luk NaOH çözeltisi ile yıkanmalıdır (Kurbanova 1995). Stirenin emülsiyon polimerleşmesi, karıştırıcısı ve soğutucusu olan reaktörde (6) yapılır. Doz ayarlayıcı pompa (1) ile 20⁰ C' ye kadar ısıtılmış ve yumuşatılmış su polimerleştiriciye (6) verilir, karıştırılarak ölçücüden (2) emülgatör ilave edilir.

Sonra ortama aynı zamanda doz ayarlayıcı pompa (3) vasıtasıyla inhibitörden temizlenmiş stiren verilir, karıştırılır, ölçücüden (5) reaktöre başlatıcı ilave edilir ve karışım 65-70⁰ C' ye kadar ısıtılır, sonra sıcaklık kendiliğinden 96-98⁰ C' ye kadar yükselir ki bu reaksiyonun ekzotermik olduğunu gösterir. Polimerleştiricideki reaktörün hacmi 3-5 m³ olur.

Proses 5-6 saat devam eder ve polimerde serbest stiren miktarı % 0,5 kaldığında polimerleşme tamamlanmış olur (Kurbanova 1995).

Stiren emülsiyon polimerizasyonu esnasında dayanıklı süspansiyon (lateks) elde edilir. Elde edilen lateks 50⁰ C' ye kadar soğutulur. Sonra lateks tankına (8) ve oradan da çöktürücüye (9) verilir. Çöktürücüye önce 60⁰ C' ye kadar ısıtılmış su dökülür, karıştırılır, koagülatör kabından (10) alüminyum-potasyum silikat (250 litre suya 3 kg tuz) çözeltisi verilir. Karıştırma durdurulur, lateks tanktan çöktürücüye verildikten sonra 10-15 dakika karıştırılır, amonyaklı su ile ortamın pH' ı 7,4-8' e ayarlanır. Sonra buharlaştırıcıdan buhar verilir ve karışım 85-95⁰ C'ye kadar 1,5-2 saat lateksin tam koagülasyonuna kadar ısıtılır. Karışım iki tabakaya (üst tabaka su, alt tabaka ise polistiren) ayrılmasından sonra koagülasyon tamamlanmış olur. Sonra polimer yıkayıcıya (11) verilir, buraya aynı zamanda 70-80⁰ C'ye kadar ısıtılmış su verilir karışım 15 dakika karıştırılır, sonra durdurulur, polimer çöktürülür. Böylelikle, polimerin yıkanması 3-5 defa tekrarlanır. Polimer yıkandıktan sonra santrifüje (12) verilir, burada sudan ayrılır. Santrifüjden geçirilmiş polistiren 560 nemlilikte kurutucuya (13) verilir, burada % 0,5 nem kalana kadar kurutulur. Kurutulmuş polistiren tankta (14) toplanır, doğranır (16), elekten geçirilir ve torbalara doldurulur (Kurbanova 1995).

2.7.4.4 Stirenin Süspansiyon Polimerleşmesi

Emülsiyon metotla elde edilen polimerin içinde emülgatör ve koagülatör kaldığından onun dielektrik özelliklerini olumsuz olarak etkiler. Yine polimer yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu için onun dökme metodu ile işlenmesi zorlaşır. Polistirenin bu noksanlarını ortadan kaldırmak ve özelliklerini iyileştirmek için o süspansiyon metotla elde edilir.

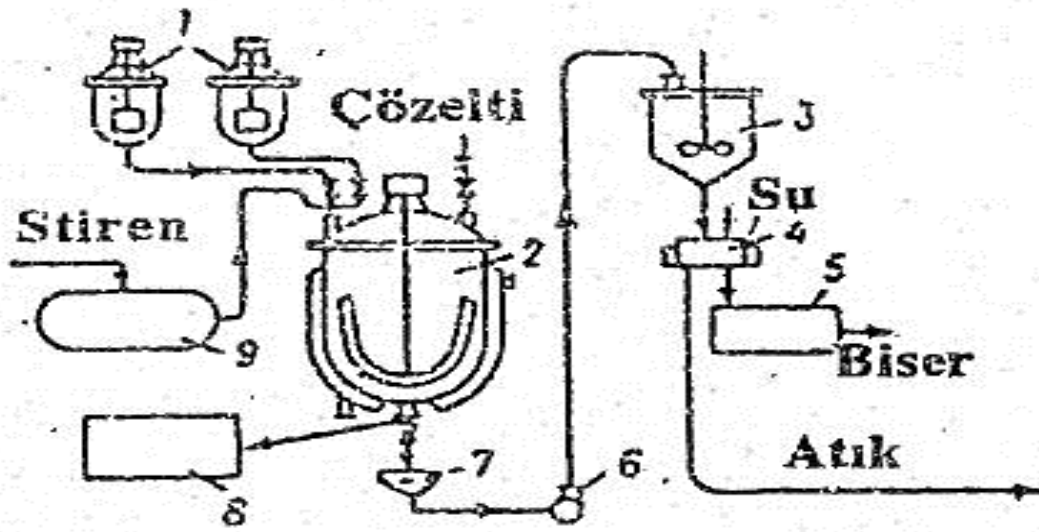
Stirenin süspansiyon polimerleşmesi ile boncuk şeklinde polimer elde edilir (Kurbanova 1995).

Süspansiyon metotla elde edilen polimerin özellikleri blok metotla elde edilen polistirenin özelliklerine çok yakındır (Kurbanova 1995).

Stirenin süspansiyon polimerleşmesi kesikli olarak karıştırıcı ve geri soğutucu ile teçhiz olunmuş reaktörlerde yapılır. Süspansiyon metodu aşağıdaki kademelerden ibarettir: 1. Polimerleşme için kullanılan başlangıç maddelerin hazırlanması, 2. Süspansiyon

komponentlerinin karıştırılması, 3. Stirenin polimerleştirilmesi, 4. Polimerin boncuklara (5 mm ebatlarında) ayrılması, 5. Polimerin yıkanması ve santrifüjde sıkılması, 6. Polimerin kurutulması, 7. Polimerin son işlenmesi; homojenlenmesi, polimerin pigment ve antioksidanlarla karıştırılması, granülasyonu, torbalara doldurulması ve depolanması (Kurbanova 1995).

Stirenin süspansiyon metoduyla polimerleşmesi prosesinin teknoloji şeması Şekil 2.13 de gösterilmiştir.



Şekil 2.13 Süspansiyon metoduyla polistiren üretimi prosesinin teknoloji şeması

1. Başlatıcı ve plastifikatör çözeltilerinin hazırlanması aparatı, 2. Polimerizatör, 3. Ara tank, 4. Santrifüj, 5. Kurutucu, 6. Pompa, 7. Elek, 8. Tank, 9. Stiren tankı.

Polimerizatöre (2) ayrı ayrı hazırlanmış $MgSO_4$ ve $NaOH$ çözeltileri, organik stabilizör ve yüzey aktif madde çözeltileri verilir. (1) başlatıcının stirende çözeltisi hazırlanır. Sonra reaktöre (2) tanktan (9) temizlenmiş stiren ve (1) den başlatıcı çözeltisi verilir. Reaktör hacminin % 82-92 si kadarı doldurulmalıdır. Stirenin polimerleştirilmesi 85-120⁰ C de 12-15 saat sürede sürekli olarak karıştırılarak yapılır. Reaksiyon sonucunda karışım 45-50⁰C' ye kadar soğutulur ve H_2SO_4 ile nötrleştirilir. Sonra reaktörden polimerin tamamı pompa (6) ile eleğe (7) verilir, sudan ayrılır ve yıkanır. % 2 nem

ihtiva eden polistiren kurutucuda (5) kurutulur. Kurutulmuş polistiren paslanmayan çelikten hazırlanmış kaplarda renklendiricilerle karıştırılır ve kağıt torbalara doldurulur. Süspansiyon metotla polistiren üretimi, blok metoda göre bazı üstünlüklere sahiptir:

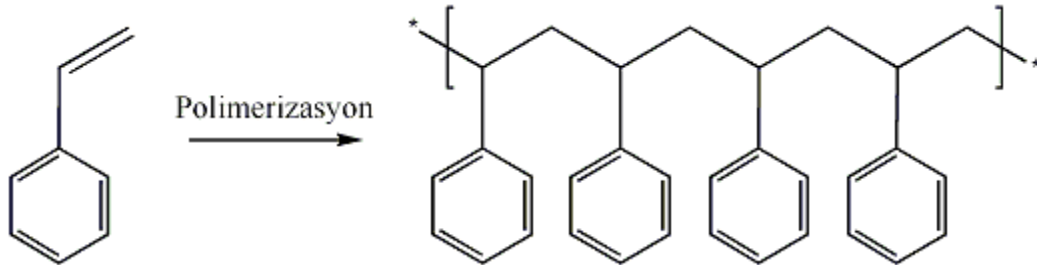
Polimerleşme daha düşük sıcaklıklarda yapılır; elde edilen polimerde daha az miktarda (% 0,1- 0,5) serbest stiren kalır.

Bu metodun üstünlüklerinin yanında aynı zamanda bazı dezavantajları da vardır.

Oluşan süspansiyonun az dayanıklı olması sebebiyle proses sadece kesikli yapılabilir. Proses çok basamaklı gerçekleşir; atık sular oldukça fazla meydana gelir ki metodun daha yüksek tekniko-ekonomik özelliklerle sahip olduğu belirlendi. Ayrıca blok polistirenin maliyeti süspansiyon metodu ile elde edilen polistirenin maliyetinden % 30 daha ucuzdur (Kurbanova 1995).

2.7.4.5 Her Üç Metotla Sentezlenen Polistirenin Özellikleri

Polistiren; yoğunluğu $1,05 \text{ g/cm}^3$ olan sert amorf maddedir. Aromatik klor hidrokarbonlarda, esterlerde çözünürler; alifatik hidrokarbonlarda, düşük molekül ağırlıklı alkollerde, eterlerde çözünmezler. Polistiren seyreltilmiş asitlerin, bazların çözeltilerinin etkisine karşı dayanıklıdır. Onun molekül ağırlığı arttığında kırılabilirliği azalır, ısıya dayanıklılığı ise artar. Polimerin molekül ağırlığı ise onun elde edilmesi metotlarına bağlı olarak değişmektedir. Sanayide üretilen polistirenin molekül ağırlığı 50.000-500.000 arasında değişir. Stirenin polimerleşmesi aşağıdaki gibidir:



Polistirenin özellikleri molekülün yapısına bağlı olarak değişmekle beraber aynı zamanda onun moleküler yapısına, yani polimerde moleküllerin diziliş derecesine bağlı olarak değişmektedir. Her üç metotla sentezlenen polistirenler amorf yapıya sahiptirler. Amorf polistiren zincirinde fenil grupları zincirin her iki tarafına göre düzensiz dizilir.

Ziegler-Natta katalizörleri ortamında stirenin polimerleşmesinden izotaktik polistiren elde etmek mümkündür, yani fenil grupları polimer zincirine ve tersiyer karbon atomuna göre düzenli bir halde dizilirler. Böyle polimer kristalik yapıya sahip olup, amorf polistirenden daha yüksek erime noktasına (230-240⁰ C) ve yüksek fiziko mekanik özelliklere sahiptirler.

İzotaktik polistirenden malzeme eldesi çok zor olduğundan, sanayide üretilmez.

Aşağıda her üç metotla üretilen polistirenlerin bazı fiziko-mekanik ve dielektrik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.2 Her üç metotla üretilen polistirenin bazı özellikleri

Özellikler	Süspansiyon Polistiren	Emülsiyon Polistiren	Blok(kütle) Polistiren
Yoğunluğu, g/cm ³	1,05 – 1,06	1,05 – 1,08	1,05 – 1,08
Eğilmeye karşı dayanıklılık, kg/cm ²	816	900	875
Darbeye karşı dayanıklılık, kg/cm ²	14	18,0	15,0
Nisbi uzama, %	1,5	1,5	1,5
Marthense göre ısıya dayanıklılık, ⁰ C	80	80	80
Brinele göre sertlik, kg/mm ²	15	14 – 15	14 – 15
Dielektrik geçirgenliği, E (10 ⁶ Hers)	2,5 – 2,6	2,5 – 2,7	2,5 - 2,6
Dielektrik kaybının tanjantı, (10 ⁶ Hers)	3*10 ⁻⁴	4*10 ⁻⁴	2*10 ⁻⁴
Vikaya göre ısıya dayanıklılık, ⁰ C	100 – 105	110	105 – 108

Polistiren yüksek dielektrik özelliklere sahip olduğundan dolayı optik cihazlar, sinema ve fotoğraf filmi yapımında, mikroskoplarda, fotometrelerde kullanılır. Kütle

polimerizasyonu ile sentezlenen polistirenden fişkırtmalı metot ile çeşitli borular, ip ve perdeler elde edilir. Ekstrüzyon (fişkırtmalı) kalıplama 180-190⁰ C' de yapılır. Yukarıdaki tablodan görüldüğü gibi, emülsiyon polistirenin mekanik özellikleri ve ısıya dayanıklılığı kütle ve süspansiyon polistirenlerden biraz yüksektir ancak dielektrik özellikleri daha düşüktür (Kurbanova 1995).

Kütle polimerizasyonu ile elde edilen polistirenin içerisinde stiren daha fazla kalmaktadır. Bu sebepten kütle polistireni gıda sanayisinde kaplama materyali olarak pek kullanılmaz. Emülsiyon ve süspansiyon polimerleşme metotları ile elde edilen polistirenlerin kullanım alanları daha geniştir (Kurbanova 1995).

Polistirenler, radyoteknik malzemelerin hazırlanması, kondensatörler için kaplamalar, kabloların izolesi için kablo sanayinde, bardak, makine aksamı. Mutfak malzemeleri yapımında kullanılır (Kurbanova 1995).

2.7.5 Stirenin Kopolimerleri

Stiren birçok monomer ile çok kolaylıkla kopolimerleşme reaksiyonlarına girerler. Başlıcaları stiren-akrilonitril, stiren-bütadien, akrilo-nitril-bütadien kopolimerleridir. Stiren aynı zamanda birçok kauçuk ile de karıştırılabilir. Böylelikle polistirenin eksik özellikleri (ısıya ve darbeye karşı az dayanıklı olması) ortadan kaldırılabilir (Kurbanova 1995).

Stirenin kauçukla kopolimerleri darbeye karşı oldukça dayanıklıdır ve bunlara darbeye karşı dayanıklı polistiren adı verilir. Stiren kauçuk ve akrilonitrille olan üçlü kopolimerleri darbeye karşı daha yüksek dayanıklılığa sahip olup, ABS plastikleri adı altında üretilmektedir. Stiren-akrilonitril kopolimeri çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyon metotları ile elde edilir. Kopolimerin yapısında % 10-30 akrilonitril olmalıdır ve % 20 akrilonitril ve % 80 stiren olan kopolimerin mekanik özellikleri ve ısıya dayanıklılığı polistirene nazaran daha yüksektir (Kurbanova 1995).

Stirenin metil metakrilatla kopolimeri (MS) süspansiyon metotla elde edilir. Kopolimerleşme için % 40 stiren ve % 60 metil metakrilat karışımı kullanılır. Bu kopolimerlerden basınç altında dökme metoduyla benzine dayanıklı malzemeler

hazırlanır (Kurbanova 1995). Sanayide stiren, akrilonitril ve metil metakrilattan ibaret üç komponentli kopolimerler de üretilir ki, bu komponentlerden her biri kopolimerin belirli bir özelliğini iyileştirir. Örneğin; akrilonitril kopolimerin ısıya dayanıklılığını ve mekanik dayanıklılığını yükseltir, metil metakrilat kırılabilirliğini azaltır, stiren ise dielektrik ve suya dayanıklılık özelliklerini iyileştirir. Böyle kopolimerler benzoil peroksit başlatıcısı ortamında süspansiyon polimerleşme metoduyla elde edilir. Kopolimerleşme için % 52,2 metilmetakrilat, % 40 stiren ve % 7,5 akrilonitril kullanılır (Kurbanova 1995).

Stirenin α -metilstirenle kopolimeri daha yüksek ısıya dayanıklı olup yüksek dielektrik özelliğine sahiptir. Böyle kopolimer emülsiyon polimerleşme metoduyla elde edilir. Stirenin divinilbenzen ile kopolimerleşmesinden çapraz bağlı polimerler elde edilir. Kopolimerin gerilmeye karşı dayanıklılığı kopolimerin yapısında divinilbenzenin miktarına bağlı olarak değişir. Öyle ki, divinilbenzenin miktarı % 5'e kadar arttığında kopolimerin sertliği artar. Böyle kopolimerler genellikle katyon değiştirici reçineler hazırlanmasında kullanılır (Kurbanova 1995).

Stirenin sentetik kauçuklar ile oluşturduğu dallanmış kopolimer yüksek mekanik özelliğe sahiptir. Dallanma iki metotla yapılabilir; kauçuğu stirende çözerek blok metotla polimerleştirerek ve kauçuk lateksi-stiren sistemini emülsiyonda polimerleştirmekle olabilir. Stiren-bütadien kopolimeri sentetik kauçuk olarak kullanılır, emülsiyon polimerleşme metoduyla elde edilir. 5⁰ C' de yapılan bu işlemde amonyak gazı soğutucu olarak kullanılır.

Stiren-bütadien kauçuğu doğal kauçuğa üstün olarak kristallenmez ve vulkanize edildiğinde daha üstün özellikler kazanır. Araba lastiği üretiminde ve aynı zamanda lateks olarak kullanılır. Ayrıca kayış, yer döşemeleri, kaplama ve elektrik yalıtıcısı olarak da kullanılır.

2.8 Stiren ve DMAEMA İle Yapılan Çalışmalar

Seretoudi vd. (1998) tarafından yapılan çalışmada N-vinilkarbazol (NVC) ve N,N-dimetilaminoetilmetakrilat (DMAEMA) kopolimerleri başlatıcı olarak 2,2-azobisisobütironitril (AIBN) kullanarak 60⁰ C' de toluen çözeltisinde radikalik

polimerizasyon yoluyla hazırlanmıştır. Her ikisinin reaktivite oranları için Kelen-Tudos yöntemi kullanılmıştır. Çalışma sonucunda reaktivite oranları çarpımı sifıra yakın olduğundan seçenekli kopolimerizasyona daha eğilimli olduğu yorumu yapılmıştır.

Pang vd. (2002) tarafından yapılan çalışmada polistiren ve pozitif yüklü polistiren model gen taşıyıcı sistem olarak kullanılmıştır. Polimerik nanopartiküller basit, geri dönüştürülebilir ve farklı yüklerde hazırlanmıştır. Bunlardan $0,01\mu\text{C cm}^{-2}$ ile yüklenmiş olanın uygun olduğu saptanmıştır. Hem kompleksin büyüklüğü hem de DNA kondenzasyon miktarının etkinliği aynı şekilde etkilediği gözlenmiştir.

Kostov vd. (2002) tarafından yapılan çalışmada florlanmış monomerlerin kopolimerizasyonu ile ilgili yeni eğilimleri incelemişlerdir. Bu deneylerde halojenlenmiş ve florlanmış olefinlerle birlikte floroalkenlerin kopolimerizasyonunun birçok özellikleri özetlenmiştir. Monomer içeriklerinin miktarına göre polimerlerin sonuçları termoplastik, elastomer ve termoplastik elastomerler gibi materyallerin çeşitli özelliklerinde azalma gözlenmiştir. Bu yüzden yeni polimerler fonksiyonel grupları sayesinde yeniden üretilmiştir.

Saidi vd. (2003) tarafından yapılan çalışmada, florlanmış akrilik polimerlerin yüzey özelliklerini araştırılmıştır. Metilmetakrilata bütülaakrilat ve ω - perflorooktilalkilakrilata dayalı bir seri kopolimer hazırlanmıştır. Hem florlanmış zincir arasındaki hidrokarbon boşluğunun uzunluğu hem de florlanmış monomerin ester fonksiyonu ve konsantrasyonu değiştirilerek sonuçlanan terpolimerlerin yüzey özelliklerini büyük ölçüde etkilediği görülmüştür. Küçük miktarlarda florlanmış yardımcı monomer içeren polimer birimleri poli(metilmetakrilat-co-bütülaakrilat) kopolimerleriyle karşılaştırıldığında yüzey enerjilerinin azaldığı görülmüştür.

Ma vd. (2003) tarafından yapılan çalışmada küçük mikrodağılım kapsülleri olan hegzadekan(HD) yağlı tanecik olarak, poli(stiren-ko-dimetilaminoetil metakrilat) (poli(st-ko-DMAEMA)) polimeri de bir duvar gibi kullanılmıştır. Monomer değişimi azaldığında hem HD hem de DMAEMA monomeri parçalanmıştır. Sonuç olarak HD ve PSt yüzeyi arasındaki gerginlik azalmıştır. HD nın; monomer değişimleri azaldığında daha çok kapsüle olduğu gözlenmiştir.

Critchley vd . (1983) tarafından yapılan çalışmada flor içerikli polimerlerin sentezi ve o türe ait ilk patentli polimer politetrafloroetilen (PTFE) in çok yüksek termal kararlılığı sayesinde mümkün olduğu kadar ısıya dayanıklı türlerini büyük ölçüde geliştirilmiştir. PTFE' nin termal kararlılığı yüksek C-F bağ gücüne ve önemli derecede elektronegatif flor atomlarına bağlandığı görülmüştür.

Mespouille vd. (2005) tarafından yeni amfifilik poli(N,N- dimetilamino-2-etil metakrilat-g-poli(ε-kaprolakton) kopolimerleri, monomerler arasındaki atom transferiyle sentezlendi. Molekül ağırlığı ve biyolojik parametrelerin miktarındaki kontrollü değişikliklerle aminlerde başlangıç tensiyometre aktivitesi değerleri belirlendi.

Hu vd. (2005) tarafından yapılan çalışmada iyi tanımlanmış polistiren-g-poli(2-(dimetilamino)etil metakrilat (PS-g-PDMAEMA) kopolimerleri klorometillenmiş polistiren(CMPS) (ATRP) yöntemiyle başarılı bir şekilde sentezlendi. Çeşitli sıcaklıklarda hazırlanan misellerin elektron mikroskobu vb. cihazlarla analizleri yapılmıştır.

You vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada poli (dimetilaminoetil metakrilat) (PDMAEMA), DMAEMA oligomerlerinin telekelik bistolün oksidasyonu aracılığıyla sentezlenmiştir. Sonuç olarak sentezlenen radikalik PDMAEMA ve radikalik yolla sentezlenen PDMAEMA ile benzer olduğu görülmüştür.

Sato vd. (2009) çalışmalarında stirenin vibrasyon algılama sınırı (VPY) üzerinde stirenin etkisi ve stirene maruz kalma ile aralarındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Araştırma sonuçlarına göre 50 ppm ve üzeri stirene maruz kaldığında VPT' nin devam etme eğiliminde olduğu görülmüştür.

Hu vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada yeni mono-dispers poli(dimetilaminoetil metakrilat) (PDMAEMA) mikroenjelleri poli(vinilpirolidon) (PVC) sabitleyicisi aracılığıyla sentezlenmiştir. Uygun büyüklükleri kontrollü bir şekilde ayarlanmıştır. Monomer konsantrasyonu 1 mol/L ye ulaştığında mikroenjellerin kararsız yapıda oldukları gözlenmiştir. Bu yüzden DMAEMA miktarı 0,5 mol/ L olarak alınmış ve bu değişikliğin hızı kısmen ya da tamamen arttırdığı gözlenmiştir.

Walas vd. (2008) çalışmalarında, selen-O-me ligantı 2,2- [etan-1,2- dibis(nitro(E) metiliden)] bis (6-alil-4-metoksifenol) ve stiren- divinilbenzen kompleksi kullanarak, Cu(II) süstitüe polimeri sentezlemişlerdir. Çalışmada aynı zamanda üretilen polimerin analitik özellikleri de incelenmiştir. Bakır sorbsiyonu pH 6,8' de en etkili bulunurken, % 0,5 HNO₃ eklendiğinde en etkili değere ulaşılmıştır.

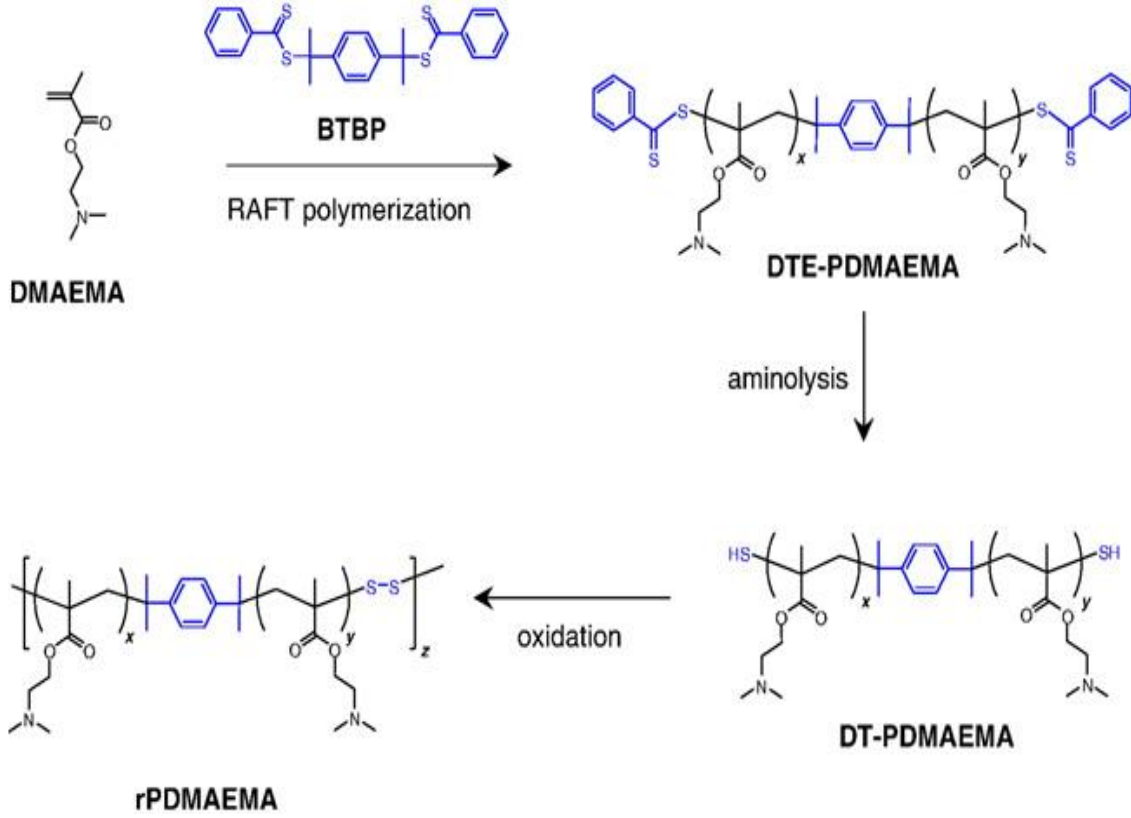
Zhang vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada amfililik rastgele kopolimerler poli(stearil metakrilat-ko-(N,N-dimetilaminoetil metakrilat) (poli(SMA-ko-DMAEMA)) sentezlenmiştir. Sonuç olarak bu hazırlanan katyonik kopolimerler büyük boyutlu üretimden dolayı miniemülsiyon polimerizasyon ile de sentezlenebildiği sonucuna varılmıştır.

Babae vd. (2010) çalışmalarında, stiren ya da stiren ve etanol içeren sentetik atık sularındaki stirenin biyodejenerasyonunu inceleyerek petrokimyasal kompleks atık su deneyi gerçekleştirmiştir. Çalışma sonuçlarına göre etanolün varlığı stirenin biyodejenerasyonunun kinetiğinde etkili olmadığı sonucuna varılmıştır.

Aliabadi vd. (2012) çalışmalarında polidimetilsiloksan (PDMS) kompozit membranlarını kullanarak pervaporasyon buharından seyrek sulu stirenin ayrışmasını incelemişlerdir. Çalışmada stiren beslenme konsantrasyonu, yayılım basıncı, işlem sıcaklığı, beslenme akış oranı ve membran inceliği tayin edilmiştir. Sonuçlara göre beslenme sıvısındaki stiren artışı, yayılım akışı ve stiren zenginleştirme faktörünü arttırdığı gözlenmiştir.

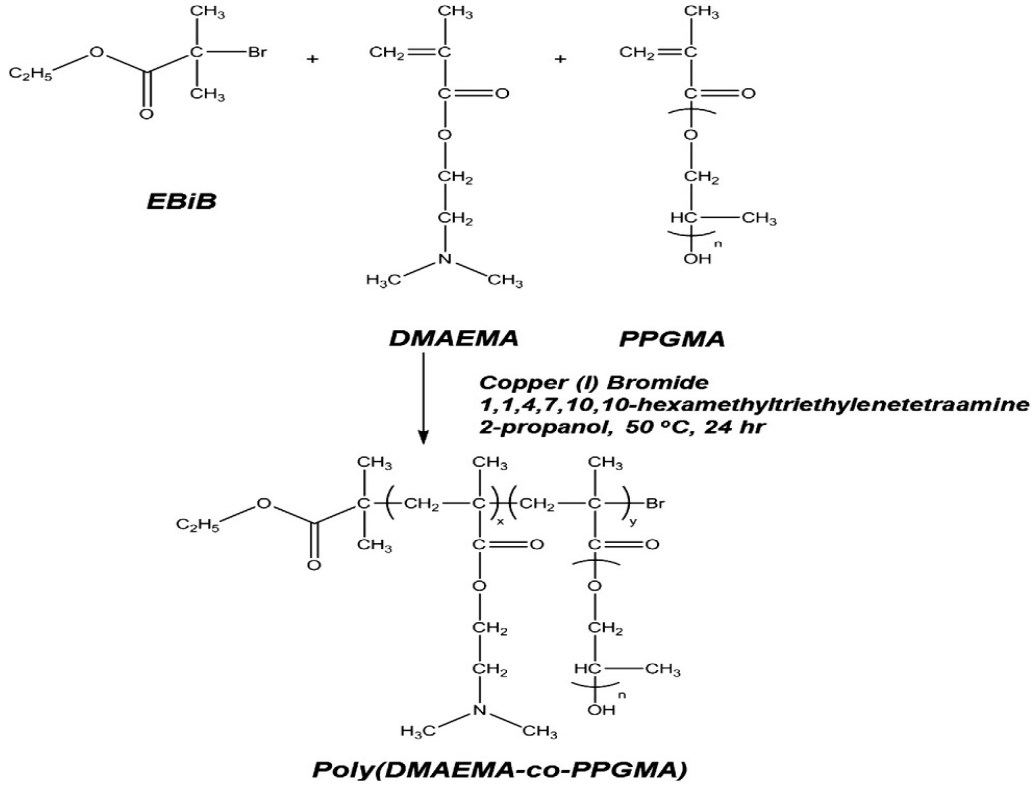
Son vd. (2012) çalışmalarında elektron ışınması kullanarak absorbe edilen doz arka plan gazı göreceli nem ve başlangıç dozlarını kontrol faktörleri olarak kullanılmış ve stiren dekompozisyon özelliklerini incelemişlerdir.

You vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada ayarlanabilir poli(DMAEMA) (P(DMAEMA)) yı RAFT polimerizasyon yöntemi kullanılarak DMAEMA' nın belli oranlardaki oligomerleriyle hazırlamışlardır. Sentezlenen PDMAEMA ve onun DNA polipleksi kontrollü olarak değiştirilmeyen PDMAEMA ile benzer özellik gösterdiği gözlenmiştir. Sonuç olarak bu deney uygulama alanının genişletilebileceğini ve iyonik olmayan metakrilat bileşiklerinde de kolaylıkla uygulanabileceğini göstermiştir.



Şekil 2.14: rPDMAEMA'nın sentezi

Loh vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada, poli (dimetilaminoetil metakrilat) poli(DMAEMA) ve poli(propilglükolmetakrilat) (PPGMA)' dan oluşan kopolimer sentezlediler. Bu kopolimerlerin taşıdığı özellikler yardımıyla ilaç türevlerinin elde edilmesinde kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 2.15 Atom transfer radikalik polimerizasyon ile poli(DMAEMA-ko-PPGMA) sentezi.

Kim vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada yüksek özellik oranlarıyla birlikte tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNTs) poli(DMAEMA-co- st) nin çözelti içerisine dağıtılmasıyla polimerik yapı elde edilmiştir. Bu yapı ATRP ile çeşitli bileşikler tarafından sentezlenmiştir. Sonuç olarak yüksek geçirgenlik ve düşük tabaka direncindeki SWCNT iletken filmler spin ince tabaka yöntemiyle polietilentereftalat üzerine çalışılmıştır. Böylece bu özelliklerin gelişmesine yardımcı olmuştur.

Wang vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada ilaç türevlerinin gelişimi için önemli bir adım atmışlardır. poli(DMAEMA-b-polistiren) (PDMAEMA-b-PS) ye dayalı CO₂ uyarıcı hassas nanopartiküller zincir transfer polimerizasyon ile sentezlenmiştir. Suda çözünmesi CO₂ ve N₂ den (alternatifli olarak) yararlanmıştır. Bu partiküllerden ilaç salınımı CO₂ nin hareketi sayesinde hızlanmıştır. Sonuç olarak ilaçların terapötik etkilerini kazanmak ve aşırı dozun neden olduğu yan etkileri azaltmıştır.

Yukarıdaki literatürden de anlaşılacağı üzere yan dalda flor içeren bir stiren türevi ile ticari değeri oldukça yüksek olan DMAEMA monomerlerinden oluşan bir kopolimer

çalışması mevcut değildir. Tezin tamamlanmasıyla öncelikle literatürdeki bu boşluk doldurulmuş olacaktır. Yan dalda flor içeren polimerlerin biyolojik aktivite gibi oldukça önemli özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Yine DMAEMA da kontrollü ilaç salınımı gibi birçok biyokimyasal alanlarda kullanıldığı bilinmektedir. Her iki monomerden oluşan kopolimerlerin gösterdiği özelliklerin polimer kimyası açısından oldukça ilginç olacağı düşünüldüğünden bu tez çalışması gerçekleştirilmiştir. Tezde öncelikle kopolimer türünü belirlemeye yönelik monomer reaktivite oranları belirlenmiştir. Elde edilen kopolimerlerin termal ve biyolojik özelliklerinin belirlenmesine yönelik çalışmalarda ileride planlanmaktadır. Tezin sadece monomer reaktivite oranı ile sınırlı olmasının nedeni DMAEMA monomeri ile çalışma güçlüğünden kaynaklanmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, damlatma hunileri, ayırma hunileri, erlenmayerler, beherler, kılcal borular, pipetler, pastör pipetleri.
- Isıtma için; su banyosu, ısıtıcılar ve yağ banyosu.
- Karıştırma için; manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- -10 ile 200⁰C arasını gösteren termometre.
- Soğutucu olarak; su-buz banyosu, buzdolabı.
- Çözücü uzaklaştırmak için; evaporatör, vakum pompası.
- Spor, kısıkaç.
- Süzgeç kağıdı.

3.1.2 Kullanılan Kimyasallar

1,4- dioksan: Homopolimer ve kopolimerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan maddedir.

Asetonitril: Pentaflorofenol monomerinin sentezinde kullanılan çözücüdür. Merck firmasından temin edildi.

Azobisizobütironitril (AIBN): Homopolimerin ve kopolimerlerin hazırlanmasında başlatıcı olarak kullanılan maddedir. Merck firmasından temin edildi.

Azot gazı: Polimerizasyon işleminde ortamdaki havayı uzaklaştırmak için kullanıldı.

Diklormetan (CH₂Cl₂): Monomer oluşumunda kullanılan çözücüdür. Aldrich firmasından temin edildi.

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

Potasyum karbonat (K₂CO₃): Monomer sentezinde kullanılan maddedir. Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Pentaflorofenol: Başlangıç maddesi (monomer) olarak kullanılmıştır.

4-Vinilbenzilklorür: Monomer eldesinde kullanılmıştır.

DMAEMA: Kopolimer eldesinde farklı tür monomer olarak kullanılmıştır.

Hegzan: Monomeri çöktürmede kullanılmıştır.

3.1.3 Kullanılan Cihazlar

¹H-NMR ve ¹³C-NMR: Bruker GmbH DPX-400, 400 Mhz yüksek performanslı FT-NMR spektrometre kullanılmıştır. Gazi Osman Paşa Üniversitesi (Tokat) ve Sakarya Üniversitesi (Sakarya)

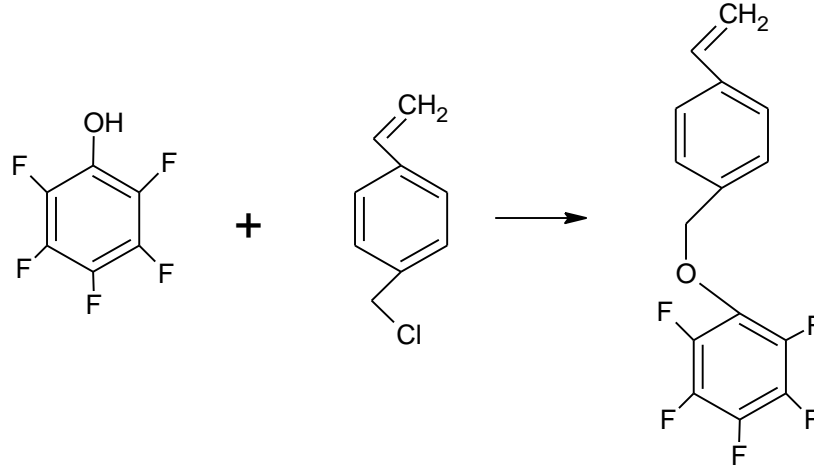
FTIR: Perkin Elmer spektrum BXII FT-IR spektrometre cihazı kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi.

3.2 Sentezler

3.2.1 1-[(4- etilbenzil)oksi]-2,3,4,5,6- pentaflorobenzen (EBOPFB) Monomerinin Sentezi

250 mL' lik bir reaksiyon balonuna (0,027 mol, 5 g) pentaflorofenol, potasyum karbonat (0,027 mol, 3,73 g), 50 mL asetonitril çözücüsü ilave edildi. Daha sonra 4-vinilbenzilklorür (0,03 mol, 4,21 mL) damla damla karışıma ilave edildi. Karışım 70⁰ C' de 5-6 saat süre ile karıştırılarak ısıtıldı. Sonlanan karışımdan çökelti, süzme işlemi ile ayrıldı ve karışımda var olan çözücü (asetonitril) evaporatör yardımıyla

uzaklaştırıldı. Daha sonra elde edilen katı kurutuldu. Etanolde kristallendirildi. Verim % 60.

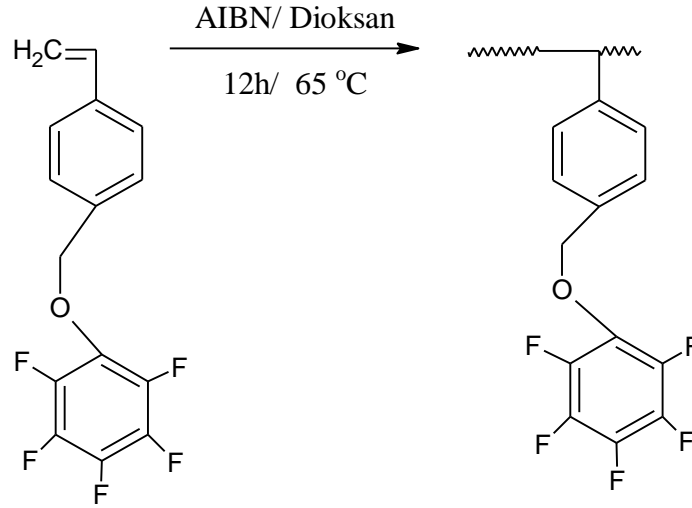


Şekil 3.1 1-[(4-etilbenzil)oksi]-2,3,4,5,6-pentaflorobenzen Monomerinin Sentezi

3.2.2 Poli(1-[(4-etilbenzil)oksi]-2,3,4,5,6-pentaflorobenzen [P(EBOPFB)])

Homopolimerinin Sentezi

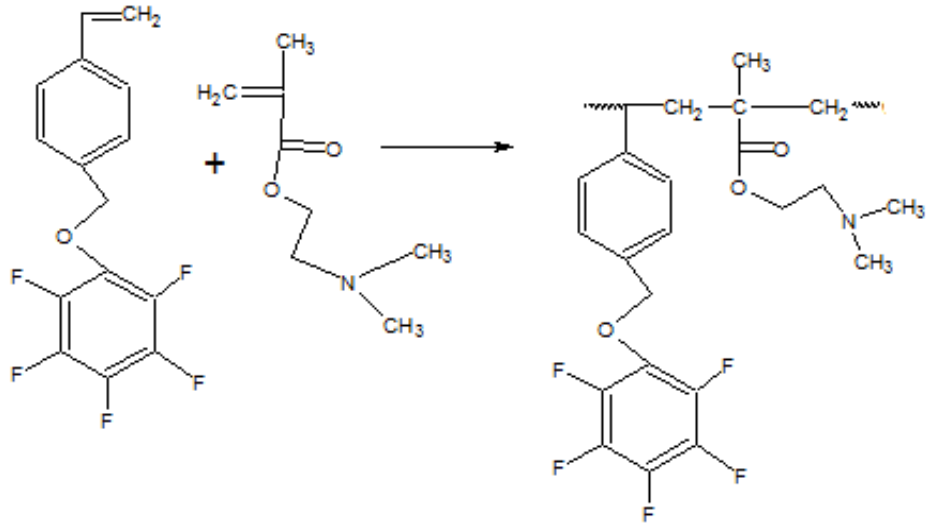
Bir polimerizasyon tüpüne 0,5 g monomer, üç katı (1,5 g) kadar 1,4-dioksan ve % 1 i olacak şekilde de azobisizobütironitril (AIBN) eklendi. Polimerizasyon tüpündeki oksijen vb. gazları uzaklaştırmak için çözeltiye yaklaşık 5 dakika azot gazı gönderildi. Homojen görünüm için bir süre çalkalandı. Daha önceden hazırlanmış 65°C sıcaklıktaki yağ banyosunda 12 saat süre ile polimerleşmeye bırakıldı. Polimerizasyon sonunda çözelti viskozitesinin arttığı gözlemlendi. Oluşan polimer hegzanda çöktürüldü ve süzüldü. Polimer kurumaya bırakıldı. Verim % 50.



Şekil 3.2 Poli(EBOPFB) sentezi

3.2.3 1-[(4-etilbenzil)oksi]-2,3,4,5,6- pentaflorobenzen) ve DMAEMA Kopolimerinin Sentezi

EBOPFB ve DMAEMA monomerlerinden farklı miktarlarda alınarak değişik kopolimerler hazırlandı. Alınan monomer, başlatıcı ve çözücü miktarları çizelge 3.1' de verilmiştir. Çizelge 3.1' de verilen miktarlar kullanılarak yedi değişik kopolimer hazırlandı. EBOPFB ve DMAEMA monomerleri polimerizasyon tüplerine konuldu ve daha sonra toplam monomer miktarının kütlece %2'si kadar AIBN başlatıcısı ve ortamdaki monomer miktarının üç katı kadar 1,4-dioksan çözücüsü ilave edildi. Polimerizasyon tüplerinden 5 dakika 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. Daha sonra vakumlu etüvde 12 saat kurutuldu. Verim %70. Kopolimer sentezi şekil 3.3 de görülmektedir.



Şekil 3.3 EBOPFB ve DMAEMA ile yapılan kopolimer sentezi

7 farklı derişimde kopolimer hazırlandı. Bu derişimler:

Çizelge 3.1 Kopolimerlerin derişim miktarları

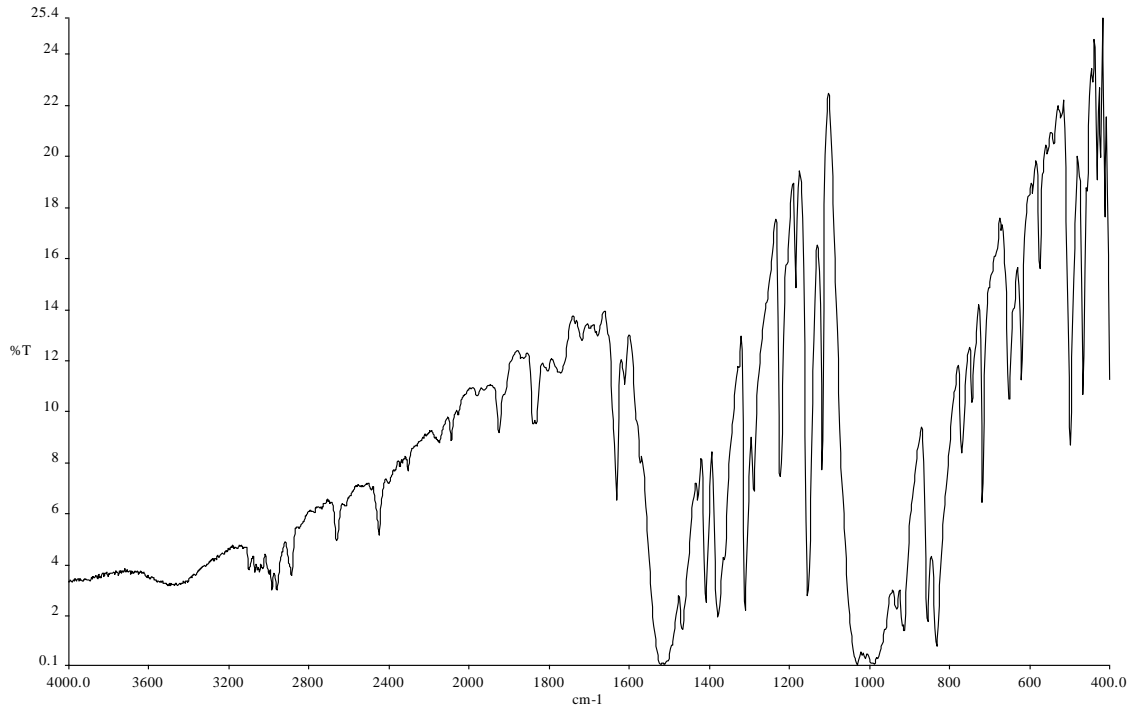
Monomer1 (%EBOPFB)	Monomer2 (%DMAEMA)	Çözücü (Benzen/mL)	Başlatıcı (AIBN/g)
20	80	2,40	0,0110
30	70	2,37	0,0158
40	60	2,46	0,0164
50	50	2,55	0,0170
60	40	2,66	0,0177
70	30	2,97	0,0197
80	20	3,40	0,0227

4. BULGULAR ve TARTIŞMALAR

4.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu

4.1.1 EBOPFB Monomerinin Karakterizasyonu

EBOPFB monomerinin FTIR spektrumu KBr disk ile alınmış olup, Şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1 EBOPFB Monomerinin FTIR Spektrumu

Monomere ait FTIR Spektrumunda karakteristik piklerin değerlendirilmesi şöyledir;

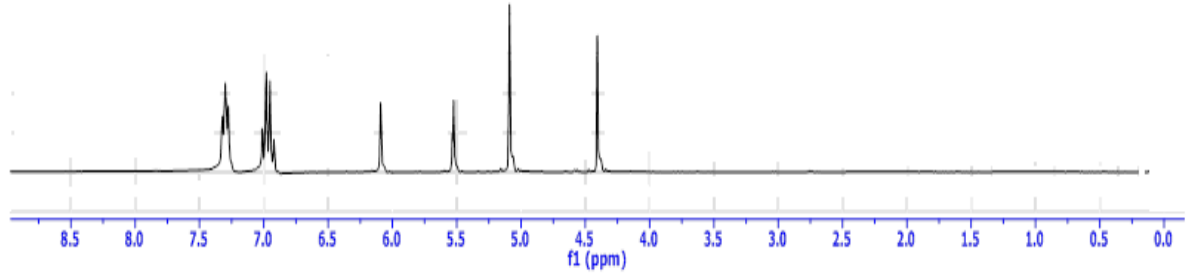
1635 cm^{-1} ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$) gerilme titreşim bandı

2992 cm^{-1} Alifatik C-H gerilme titreşimi

1600 cm^{-1} aromatik C-H gerilme titreşimi

1653 cm^{-1} de görülen $-\text{C}=\text{C}-$ gerilme titreşim bandları monomerdeki en karakteristik pik olup monomerin sentezlendiğini gösteren en önemli piktir.

Aşağıda EBOPFB monomerine ait ^1H -NMR spektrumu görülmektedir. (Şekil 4.2)



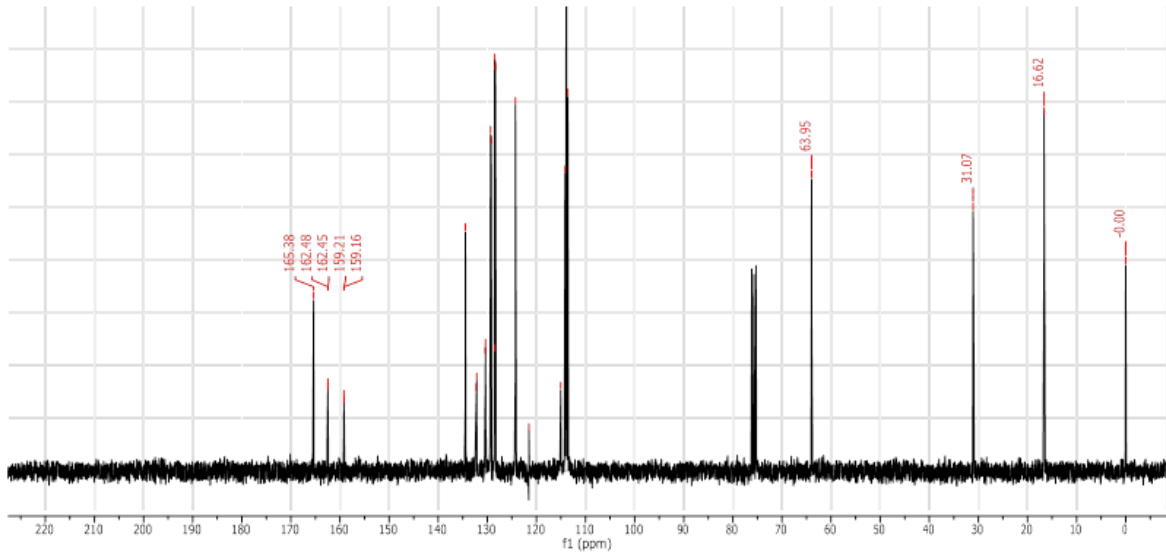
Şekil 4.2 EBOPFB Monomerine ait ^1H -NMR Spektrumu

NMR spektrumlarının değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir;

^1H -NMR (δ ppm): 6,8-7,4 ppm (4H,ArH), 4,8 ppm (2H,OCH₂), 6,3 ppm (1H, ,CH=), 5,3-5,6 ppm (2H, ,CH₂=).

Monomerin oluştuğuna dair en önemli pikler 5,3, 5,6 ve 6,3 ppm de çıkan olefenik karbonlara ait piklerdir.

EBOPFB monomerine ait ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 4.3)'de görülmektedir.



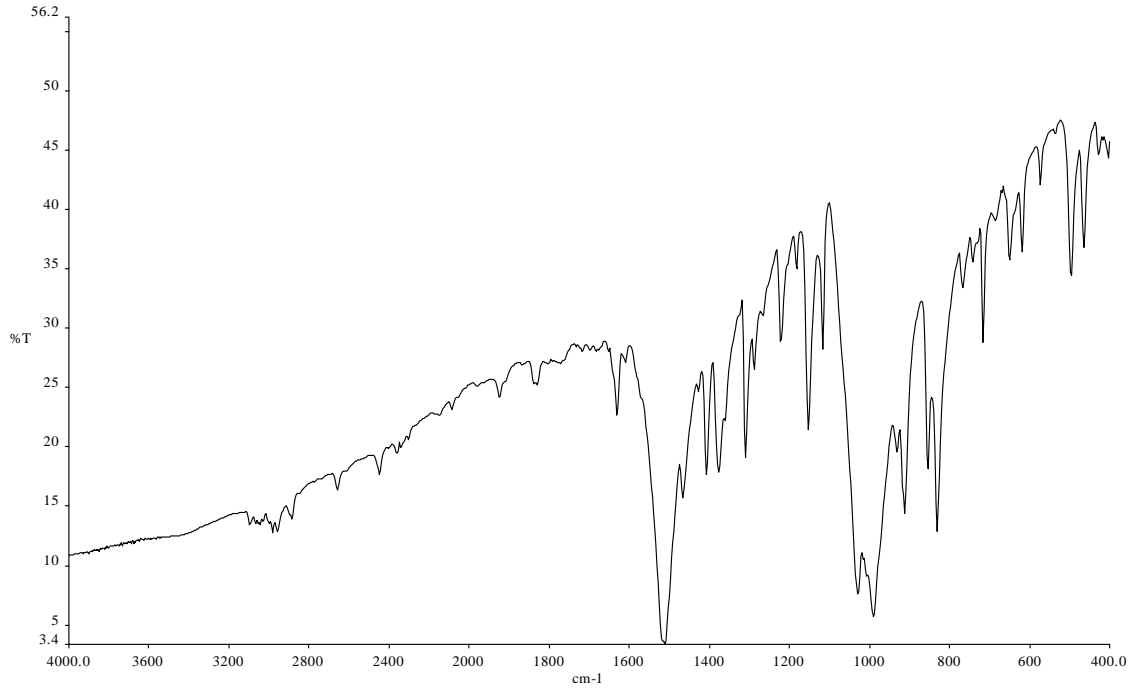
Şekil 4.3 EBOPFB Monomerine ait ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR (δ ppm): 113 ppm ($=\text{CH}_2$), 116-165 ppm (Ar-C and CH=), 65 ppm (OCH_2).

18 ve 30 ppm' de gözükten pikler monomerik yapıyla ilgili olmayıp çöktürme esnasında ortamda kalan etanole ait karbon pikleridir. Diğer pikler moleküler yapıyla tam bir uyum içindedir.

4.1.2 EBOPFB Homopolimerinin Karakterizasyonu

EBOPFB homopolimerinin FTIR spektrumu KBr disk ile alınmış olup Şekil 4.4'de görülmektedir.



Şekil 4.4 EBOPFB Homopolimerinin FTIR Spektrumu

Homopolimerin FTIR Spektrumunun değerlendirmesi şöyledir;

Karakteristik pikler:

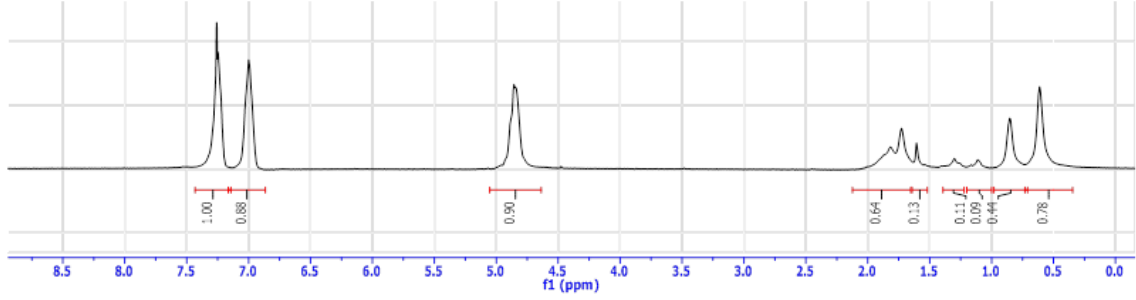
2990 cm^{-1} Alifatik C-H gerilme titreşimi

3100 cm^{-1} Aromatik CH gerilim titreşim bandı

1600 cm^{-1} Aromatik C-H gerilme titreşimleri

FTIR' de monomere ait 1635 cm^{-1} de görülen -C=C- gerilme titreşim bandının ortadan kaybolması polimerin sentezlendiğine dair en önemli göstergedir.

Aşağıda EBOPFB homopolimerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu görülmektedir (Şekil 4.5) .



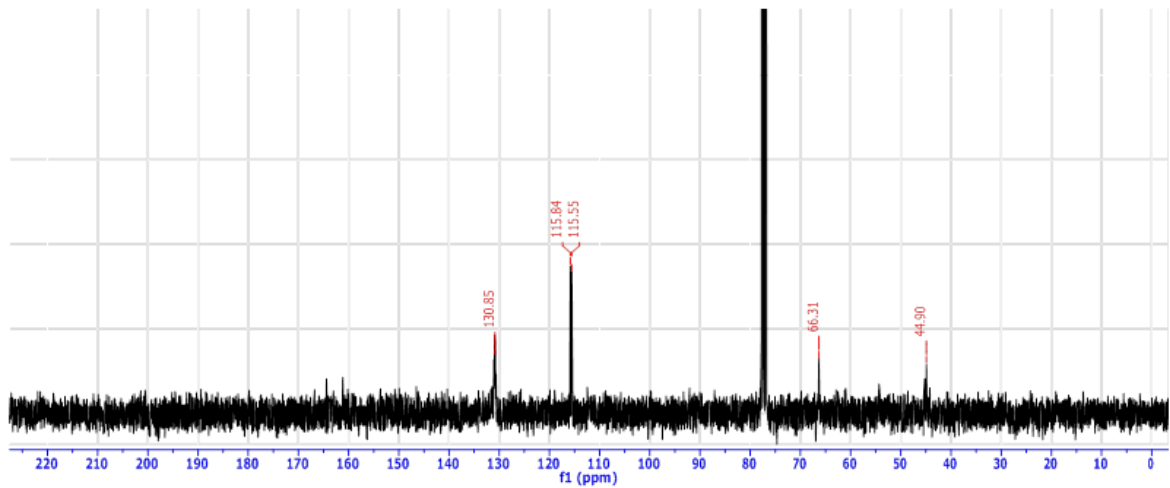
Şekil 4.5 EBOPFB Homopolimerine ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

$^1\text{H-NMR}$ değerlendirmesi aşağıdadır.

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm): 6,8-7,4 ppm (4H,ArH), 4,8 ppm (2H,OCH₂), 0,7-2,0 ppm (3H, ana zincirdeki CH ve CH₂ grupları).

Spektrumda olefinik hidrojenlere ait piklerin kaybolması polimerin oluştuğunun en önemli kanıtıdır.

Poli(EBOPFB)' ye ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu şekil 4.6 da görülmektedir.



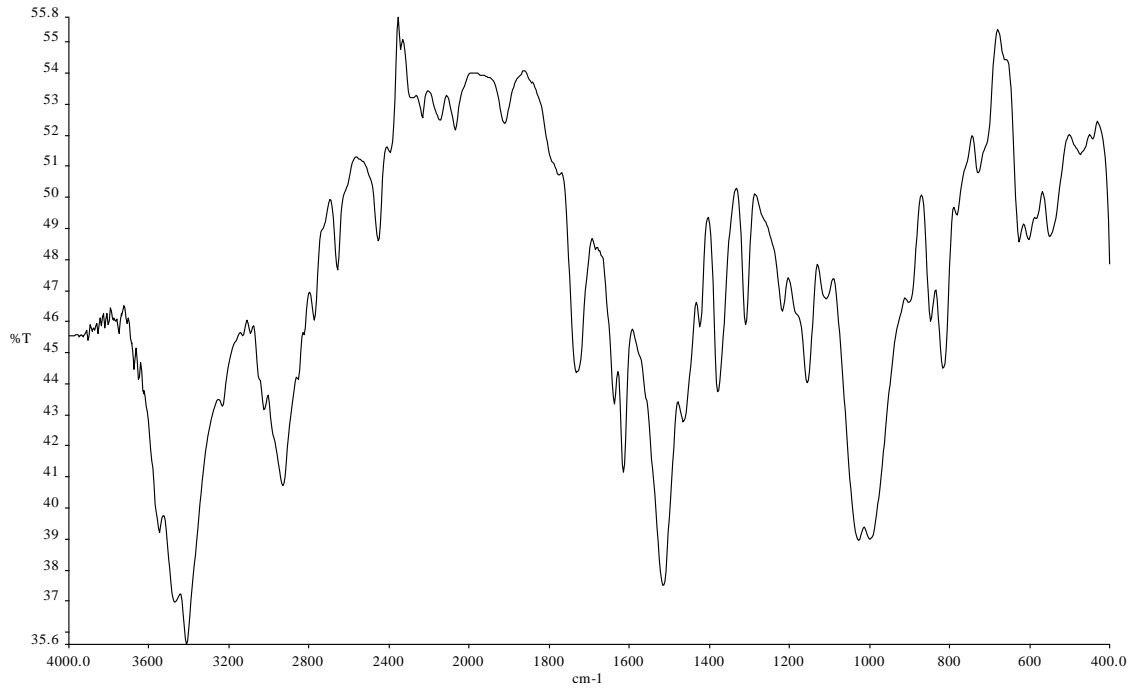
Şekil 4.6 EBOPFB Homopolimerine $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu

^1H -NMR değerlendirmesi aşağıdadır.

^{13}C -NMR (δ ppm): 116-165 ppm (Ar-C), 65 (OCH_2), 44,46 ppm (Ana zincirdeki CH ve CH_2 grupları).

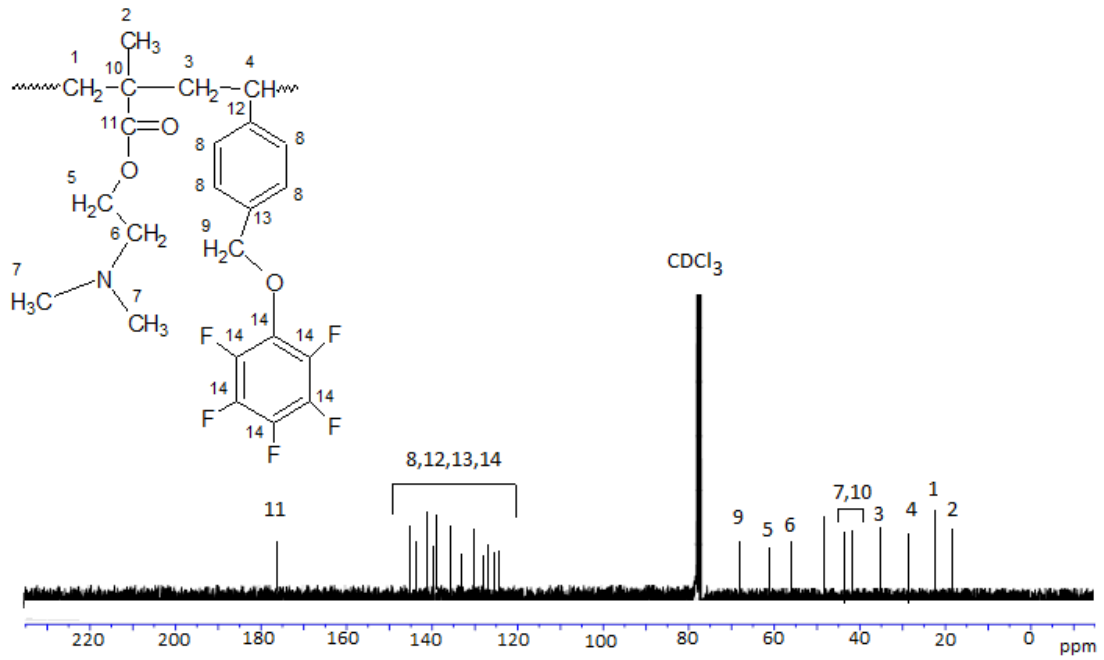
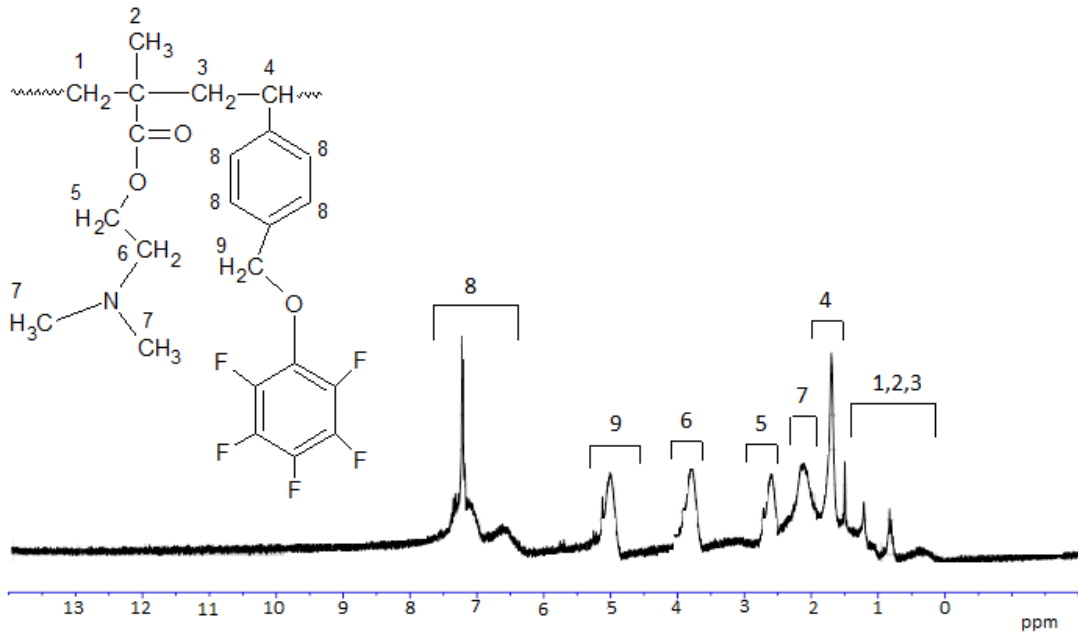
4.1.3 Poli(EBOPFB-ko- DMAEMA) Kopolimerinin Karakterizasyonu

Kopolimerler FTIR, ^1H ve ^{13}C NMR teknikleri kullanılarak sentezlenmiştir. Şekil 4.7' de Poli(EBOPFB-ko-DMAEMA) (0,53:0,47) kopolimerine ait FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda 1742 cm^{-1} bölgesinde görülen pik ester karbonil titreşimini, 3090 cm^{-1} deki pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 2900 cm^{-1} deki pikler ise alifatik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir.



Şekil 4.7 Poli(EBOPFB-ko-DMAEMA) (0,53:0,47) Kopolimerinin FTIR Spektrumu.

Şekil 4.8'de Poli(EBOPFB-ko-DMAEMA) (0,53:0,47) kopolimerine ait ^1H (a) ve ^{13}C (b)-NMR spektrumları görülmektedir. Piklerin değerlendirilmesi Şekil üzerinde verildiği gibidir.



Şekil 4.8 Poli(EBOPFB-ko-DMAEMA) (0,53:0,47) Kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumları

Şekil 4.8' de de görüldüğü gibi kopolimer birimlerine ait pikler kopolimer yapısıyla tam bir uyum içindedir.

4.2 Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

4.2.1 Kopolimerlerin Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

Hazırlanan kopolimer örneklerinin elementel analizlerinden bileşimleri belirlendi. DMAEMA monomeri bir azot atomu içermektedir. % N oranından yararlanarak kopolimer bileşimindeki EBOPFB ve DMAEMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı.

Azot sadece DMAEMA monomerinin yapısında bulunduğundan kopolimerdeki azot miktarı ölçülerek DMAEMA monomerinin kopolimerdeki miktarı bulunabilir. Bu değerler çizelge 4.1'deki birinci kopolimer örneği için aşağıda görüldüğü gibi hesaplandı.

$$\%N = 4,35$$

Azotun Atom-gram (g) Miktarı

$$1 \text{ Atom-g Azot} \quad 14 \text{ g ise}$$

$$X \quad 4,35 \text{ g}$$

$$X = 0,311 \text{ atom-g}$$

1 mol DMAEMA monomeri 1 Atom-g Azot içerirse

$$X \quad 0,311 \text{ Atom-g Azot içerir}$$

$X = 0,311$ mol DMAEMA monomeri.

$$\text{DMAEMA monomerin gram miktarı} = 0,311 \times 157 = 48,83 \text{ g}$$

$$\text{EBOPFB monomerinin gram miktarı} = 100 - 48,83 = 51,17 \text{ g}$$

$$\text{EBOPFB' nin mol sayısı} = 51,17 / 300 = 0,171 \text{ mol}$$

$$\% \text{DMAEMA monomeri} = (0,311 / 0,482) \times 100 = 65$$

$$\% \text{EBOPFB monomeri} = 100 - 65 = 35$$

Diğer kopolimer örnekleri içinde aynı hesaplama yöntemi kullanılarak kopolimerdeki DMAEMA ve EBOPFB birimlerinin miktarları hesaplandı. Bulunan sonuçlar çizelge 4.2 'de verilmiştir.

Başlangıç ve bileşim oranları ile % N değerleri çizelge 4.1' de görülmektedir.

Çizelge 4.1 Kopolimerde monomerlerin karışım ve bileşim oranları

No	<i>Karışım</i> (mol oranları)		<i>Dönüşüm</i> (%)	<i>N %</i>	<i>Bileşim</i> (mol oranları)	
	<i>EBOPFB</i> (M_1)	<i>DMAEMA</i> (M_2)			<i>EBOPFB</i> (m_1)	<i>DMAEMA</i> (m_2)
1	0,20	0,80	8,50	4,35	0,35	0,65
2	0,30	0,70	9,50	3,39	0,46	0,54
3	0,40	0,60	9,90	3,19	0,49	0,51
4	0,50	0,50	8,90	2,80	0,53	0,47
5	0,60	0,40	9,25	2,47	0,58	0,42
6	0,70	0,30	9,50	1,93	0,66	0,34
7	0,80	0,20	9,80	1,27	0,75	0,25

m_1 : Kopolimerdeki EBOPFB birimlerinin mol sayısıdır.; m_2 : Kopolimerdeki DMAEMA birimlerinin mol sayısıdır.

Başlangıç ve kopolimerdeki monomer mol oranlarından faydalanılarak Kelen-Tudos ve Finemann-Ross parametreleri hesaplandı. Bulunan değerler çizelge 4.2 de görülmektedir. Poli(EBOPFB-ko-DMAEMA) kopolimeri için ilgili parametreler aşağıda verilen formüllerle hesaplanmıştır:

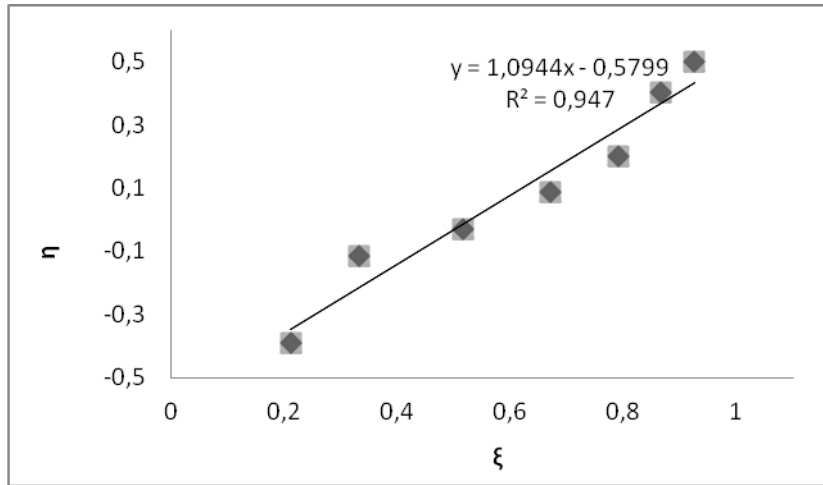
$$\left. \begin{aligned} f &= \frac{m_1}{m_2}, & F &= \frac{M_1}{M_2}, & H &= \frac{F^2}{f}, & G &= \frac{F(f-1)}{f} \\ \alpha &= \sqrt{H_{MAX} \cdot H_{MIN}}, & \varepsilon &= \frac{H}{H+\alpha}, & \eta &= \frac{G}{H+\alpha} \end{aligned} \right\}$$

Çizelge 4.2 Poli(EBOPFB-ko-DMAEMA) Sistemi için Finemann-Ross ve Kelen-Tudos Parametreleri

	F	f	G	H	η	ε
1	0,250	0,538	-0,214	0,116	-0,389	0,210
2	0,428	0,852	-0,075	0,215	-0,115	0,331
3	0,666	0,960	-0,027	0,462	-0,030	0,515
4	1,000	1,1277	0,113	0,886	0,085	0,671
5	1,500	1,381	0,413	1,629	0,200	0,789
6	2,333	1,941	1,131	2,804	0,403	0,865
7	4,000	3,000	2,666	5,333	0,500	0,924

$$\alpha = (H_{max} \cdot H_{min})^{1/2} = 0,435$$

Bu verilerden yararlanarak ($\varepsilon - \eta$) grafiği elde edilmiş olup ve Şekil 4.9' da verilmiştir.



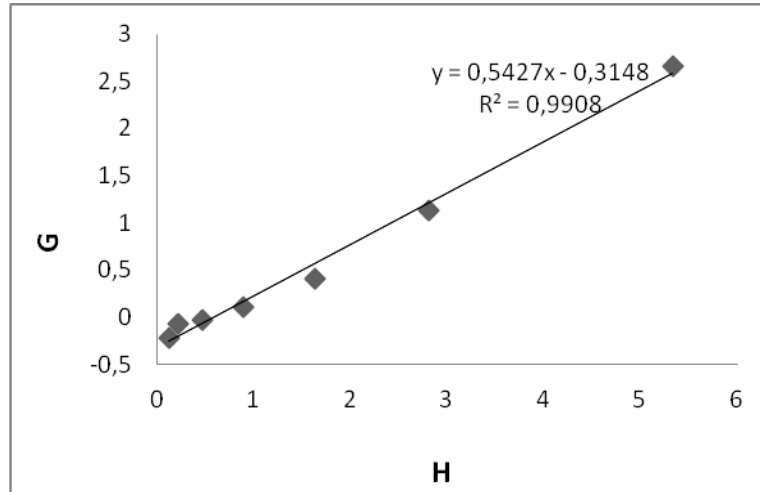
Şekil 4.9 Poli(EBOPFB-ko-DMAEMA) Kopolimer Sistemi İçin ($\varepsilon - \eta$) Grafiği

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

EBOPFB monomeri için $r_{EBOPFB} = 0,51$

DMAEMA monomeri için $r_{DMAEMA} = 0,24$ olarak bulunmuştur.

Hesaplanan G ve H değerleri grafiğe geçirilerek (G) değerine karşı (H) grafiği çizilerek, Finemann-Ross (F-R) yöntemi ile monomerlerin reaktiflik oranları hesaplandı. G-H grafiği Şekil 4.10' da verilmiştir.



Şekil 4.10 Poli(EBOPFB-ko-DMAEMA) Sistemi İçin (G-H) Grafiği

Hesaplanan G değerleri ile H değerleri grafiğe geçirildiğinde $G = Hr_1 - r_2$ ifadesine göre bir doğru elde edildi. Bu doğru denkleminden yararlanılarak monomer reaktivite oranları belirlendi. F-R metoduyla hesaplanan reaktiflik oranı;

EBOPFB monomeri için $r_{EBOPFB} = 0,54$

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

Her iki yöntemle hesaplanan $r_1 \cdot r_2$ değerleri 0,17 ve 0,12' dir. Bu durumda bu monomer karışımları ideal ($r_1 \cdot r_2 = 1$) ve seçenekli ($r_1 \cdot r_2 = 0$) kopolimerizasyon arasında olup seçenekliye daha yakın davranış gösterirler. Bu durumda bu kopolimer türünün

alternatif eğilimli olduğu görülmektedir. EBOPFB' nin reaktivite oranı ortalama ($r_{1ort.}=0,52$) ve DMAEMA' nin reaktivite oranı ortalama ($r_{2ort.}=0,30$)' dir. Buradan EBOPFB monomerinin daha aktif olduğu sonucuna varılabilir ve bu yüzden kopolimer, EBOPFB bakımından daha zengindir. Bu durum DMAEMA yan dalında bulunan metil gruplarının oluşturduğu sterik etkinin, DMAEMA monomerinin EBOPFB uçlu radikallere katılmasını engellediği şeklinde yorumlanabilir. Reaktivite oranlarıyla ilgili bilgiler çizelge 4.3 de görülmektedir.

Çizelge 4.3 DMAEMA ile EBOPFB' in Serbest Radikal Kopolimerizasyonu İçin Monomer Reaktivite Oranları

Metod	r_1^a	r_2	r_1r_2	$1/r_1$	$1/r_2$
<i>F-R</i>	0,54	0,31	0,17	1,85	3,22
<i>K-T</i>	0,51	0,24	0,12	1,96	4,17
ortalama	0,54	0,31	0,17	1,85	3,22

r_1^a : EBOPFB monomerinin reaktivite oranı

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında öncelikle pentafloroaril grubu ihtiva eden bir stiren türevi (EBOPFB) sentezlenmiştir. Bu amaçla çıkış maddesi olarak pentafloro fenol ve 4-vinil benzil klorür bileşiği kullanılmıştır. Tepkime mekanizması olarak bir yer değiştirme tepkimesi üzerinden monomer sentezlenmiştir. Elde edilen stiren türevi monomer, FTIR ve NMR gibi spektroskopik teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Monomerin olduğu IR de 1633 cm^{-1} civarlarında çıkan (C=C) gerilme titreşim piklerinden anlaşılmıştır. Yine $^1\text{H-NMR}$ pikleri incelendiğinde 5-6,5 ppm civarında çıkan ve olefenik hidrojenlere ait olan piklerden anlaşılmaktadır. Monomerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum da yapıyla tam bir uyum içindedir. Elde edilen stiren monomeri radikalik çözelti polimerizasyonu ile polimerleştirildi. Polimerleşme tepkimesinde çözücü olarak 1,4-dioksan ve başlatıcı olarak da AIBN kullanılmıştır. Polimerin yapısı IR ve NMR gibi spektroskopik metodlarla karakterize edildi. FTIR' de çift bağlara ait 1635 cm^{-1} de çıkan pikin kaybolması polimerleşmenin en önemli delilidir. Tezin ikinci aşamasında EBOPFB monomeri ile dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA) monomerinin $65\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 1,4-dioksan da 7 farklı oranda serbest radikal polimerizasyonu ile kopolimerleri sentezlendi. Kopolimerlerin yapısı FTIR ve NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. FTIR de özellikle DMAEMA birimlerine ait 1730 cm^{-1} civarlarında çıkan karbonil piki en karakteristik piktir. Yine $^1\text{H-NMR}$ ' da EBOPFB birimlerine ait aromatik hidrojenler pikleri 7-8 ppm civarında görülmektedir. Bu pikler kopolimer yapısını karakterize eden en önemli piklerdir. Kopolimer bileşimini belirlemek için DMAEMA biriminde bulunan azot miktarı elementel analizle belirlendi. Kopolimerin reaktivite oranları FR ve KT metodları ile tayin edildi. EBOPFB monomerinin daha reaktif olduğu bu yüzden kopolimerlerin EBOPFB yönünden zengin olduğu sonucuna varıldı. EBOPFB monomerinin $1/r_2$ değerine bakıldığına daha çok kendi monomeri katma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu sonuç literatürdeki sonuçlarla uyum içerisindedir. Ancak DMAEMA monomeri yan dalda bulunan metil grupların sterik etkisi nedeniyle aktifliği azalmakta ve daha çok diğer monomeri katma eğilimi göstermektedir. $r_1.r_2$ değerinin sıfıra yakın olması bu kopolimerizasyon türünün seçenekli olduğunu göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

- Akar, A. (1981). “Polimer Kimyasına Giriş”, İ.T.Ü, Fen Edebiyat Fakültesi yayınları, 400s. İstanbul.
- Aliabadi, M., Aroujalian, A. and Raisi, A. (2012). Removal of styrene from petrochemical wastewater using pervaporation process. *Desalination*, **284**: 116–121.
- Babae, R., Bonakdarpour, B., Nasernejad, B. and Fallah, N. (2010). Kinetics of styrene biodegradation in synthetic wastewaters using an industrial activated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, **184**: 111–117.
- Baysal, B. (1994). “Polimer kimyası”, ODTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi yayınları, 442s. Ankara.
- Critchley, J.P., Knight, G.J. and Wright, W.W. (1983). Fluorine-Containing Polymers. Springer Link. S(87-123).
- Erol, İ. (1997). “Siklobütan Halkası ve Mezitil İçeren 2-hidroksietilen Metakrilat Monomeri ile Bunun Homopolimer ve Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 47s. Elazığ.
- Erol, İ. (2002). “1,2,3,4-Tetrahidronaftalin, Mesitilen Halkaları içeren 1,3,3 Trisüstitüe Siklobütan Ketoetil Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Elazığ.
- Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S. (1992). “Organik Kimya”, Çev.Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, I. Baskı, 1226s.
- Fessenden, R.J. and Fessenden J.S. (2001). “Organik Kimya”, Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, I. Baskı , 1226 s.
- Hu, L., Chu, L.-Y., Yang, M., Wang, H.-D. and Niu, C.H. (2007) Preparation and characterization of novel cationic pH-responsive poly(*N,N*-dimethylamino

ethyl methacrylate) microgels. *Journal of Colloid and Interface Science*, **311**: 110–117.

Hu, D., Cheng, Z., Zhu, J. and Zhu, X. (2005). Brush-type amphiphilic polystyrene-g-poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)) copolymers from ATRP and their self-assembly in selective solvents. *Polymer*, **46**: 7563–7571.

Kim, B.-S., Kim, D., Kim, K.-W., Lee, T., Kim, S., Shin, K., Chun, S., Han, J.H., Lee, Y.S. and Paik, H.-J. (2014). Dispersion of non-covalently functionalized single-walled carbon nanotubes with high aspect ratios using poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate-co-styrene). *Carbon*, **72**: 57–65.

Kurbanova, R., (1995). *Polimer Kimyası*, Konya.

Kostov, G., Ameduri, B. and Boutevin, B. (2002). New approaches to the synthesis of functionalized fluorine-containing polymers. *Journal of Fluorine Chemistry*, **114**: 171–176.

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.

Loh, X.J., Ong, S.J., Tung, Y.T. and Choo, H.T. (2013). Co-delivery of drug and DNA from cationic dual-responsive micelles derived from poly(DMAEMA-co-PPGMA). *Materials Science and Engineering C*, **33**: 4545–4550.

Ma, G.H., Su, Z.G., Omi, S., Sundberg, D. and Stubbs, J. (2003). Microencapsulation of oil with poly(styrene-*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate) by SPG emulsification technique: Effects of conversion and composition of oil phase. *Journal of Colloid and Interface Science*, **266**: 282–294.

- Mespouille, L., Dege'e, Ph. and Dubois, Ph. (2005). Amphiphilic poly(N,N-dimethylamino-2-ethylmethacrylate)-g-poly(e-caprolactone) graft copolymers: synthesis and characterisation. *European Polymer Journal*, **41**: 1187–1195.
- Pang, S.-W., Park, H.-Y., Jang, Y.-S., Kim, W.-S. and Kim, J.-H. (2002). Effects of charge density and particle size of poly(styrene/(dimethylamino)ethyl methacrylate) nanoparticle for gene delivery in 293 cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. **26**: 213–222.
- Saçak, M. (2004). “ Polimer Kimyası”, Gazi kitabevi yayınları, 2. Baskı, 524s. Ankara.
- Sai'di, S., Guittard, F., Guimon, C. and Ge'ribaldi, S. (2003). Low Surface Energy Perfluorooctylalkyl Acrylate Copolymers for Surface Modification of PET. Laboratoire de Chimie des Mate'riaux Organiques et Me'talliques, Universite' de Nice-Sophia Antipolis, Faculte' des Sciences.
- Sato, T., Kishi, R., Gong, Y., Katakura, Y. and Kawai, T. (2009). Effects of styrene exposure on vibration perception threshold. *Neuro Toxicology*. **30**: 197-202.
- Seretoudi, G. and Sideridou-Karayannidou, I. (1998). Laboratory of Organic Chemical Technology, Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, Greece, Macedonia.
- Son, Y.-S., Son, Y.-S., Park, H.J., Kim,P. and Kim, J.-C. (2012). Oxidation of gaseous styrene by electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, **81**: 686–692.
- Walas, S., Tobiasz, A., Gawin, M., Trzewik, B., Strojny, M. and Mrowiec, H. (2008). Application of a metal ion-imprinted polymer based on salen–Cu complex to flow injection preconcentration and FAAS determination of copper. *Talanta* **76**: 96–101.

- Wang, X., Jiang, G., Wei, Z., Li, X. and Tang, B. (2013). Preparation and drug release property of CO₂ stimulus-sensitive poly(N, N-dimethylaminoethyl methacrylate)-b-polystyrene nanoparticles. *European Polymer Journal*, **49**: 3165–3170.
- You, Y.-Z., Manickam, D.S., Zhou, Q.-H. and Oupický, D. (2007). Reducible poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate): Synthesis, cytotoxicity, and gene delivery activity. *Journal of Controlled Release*, **122**: 217–225.
- Zhang, M., He, J., Mao, J., Liu, C., Wang, H., Huang, Y. and Ni, P. (2010). Kinetics of styrene miniemulsion polymerization using poly[(stearyl methacrylate-co-(N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate] as surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **360**: 190–197.

6.1 İnternet Kaynakları

- İnt.Kyn.1. http://www.taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi 24.06.2014
- İnt.Kyn.2. Yelpaze.com 26.06.2014

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Bihter Şahin

Doğum Yeri: Muğla

Doğum Tarihi: 15.10.1989

Yabancı Dili: İngilizce

İletişim Bilgileri (e-posta adresi): bihtershn89@gmail.com

Eğitim Durumu:

Yüksek Lisans: Afyon Kocatepe Üniversitesi-Fen Edebiyat Fakültesi- Kimya AnaBilim Dalı (2012-halen devam ediyor.)

Lisans: Afyon Kocatepe Üniversitesi-Fen Edebiyat Fakültesi-Kimya Bölümü (2008-2012)

Lise: Dalaman Öztaş Lisesi (2003-2007)

Araştırma Projeleri:

Yan Dalda Flor İçeren Yeni Bir Stiren Monomerinin Sentezi ve N,N-dimetilaminoetil metakrilat İle Kopolimerizasyonu, 13.FEN.BİL.29 Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu.

Sertifikalar ve Belgeler:

T.C. Afyon Kocatepe Üniversitesi Yabancı Dil Hazırlık Başarı Belgesi (25.11.2008)

T.C. Afyon Kocatepe Üniversitesi Onur Belgesi (01.08.2012)

Kimyagerler Derneği-Gıda İşletmelerinde Sorumlu Yöneticilik Sertifikası (Aralık 2010)

ALES Belgesi: 75 (Sayısal)

YDS Belgesi: 66,25 (İngilizce)

