

T.C.  
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**P-TOLİL METİLMETAKRİLAT POLİMERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Şinasi SEVEN  
DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. M. Hamdi KARAGÖZ

VAN-2006

T.C.  
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**P-TOLİL METİLMETAKRİLAT POLİMERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Şinasi SEVEN

VAN-2006

## KABUL ve ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr. M. Hamdi KARAGÖZ danışmanlığında, Şinasi SEVEN tarafından hazırlanan “**P-Tolil Metilmetakrilat Polimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**” isimli bu çalışma 31/05/ 2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :Prof. Dr. Hasan CEYLAN..... :İmza

Üye :Yrd. Doç. Dr. M. Hamdi KARAGÖZ ..... :İmza

Üye :Yrd. Doç. Dr. Hasan GENÇ ..... :İmza

Üye :..... :İmza

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../ ...../ ..... Gün ve ..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

.....

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

### **P-TOLİL METİLMETAKRİLAT POLİMERİNİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU**

SEVEN, Şinasi

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. M. Hamdi KARAGÖZ

Haziran 2006, 41 sayfa

Bu çalışmada, poli ( p-tolil metil metakrilat ) polimerinin sentezi ve karakterizasyonu üzerinde çalışıldı. Sodyum metakrilatın p-tolil klorürle reaksiyonundan p- tolil metil metakrilat monomeri sentezlendi. Monomer, başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılarak 60 °C’de serbest radikalik yolla polimerleştirildi. Elde edilen monomer ve p-tolil metil metakrilat homopolimerinin yapısı IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR teknikleriyle aydınlatıldı.

Polimerin çözünürlük parametresi titrasyon yöntemiyle bulundu. Homopolimerin camsı geçiş sıcaklığı ve molekül ağırlığı sırasıyla DSC ve GPC’ den tayin edildi. Bozunma sıcaklığı TGA yöntemi ile tayin edildi. Polimerin limit viskozite sayısı hesaplandı.

**Anahtar kelimeler:** Karakterizasyon, P- tolil metil metakrilat, Polimer, Sentez

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLI (P-TOLYL METHYL METHACRYLATE ) POLYMER

SEVEN, Şinasi

Msc, Chemistry Science

Supervisor: Assist. Prof. Dr. M. Hamdi KARAGÖZ

June 2006, 41 pages

In this study the synthesis and the characterization of p-tolyl methyl methacrylate polymers were studied. p-tolyl methyl methacrylate was synthesized from the reaction of sodium methacrylate with p-tolyl chlorine. Monomer was polymerized at 60 °C by free radicals using benzoyl peroxide as strater. The structure of p-tolyl methyl methacrylate homopolymer was clarified with IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR techniques.

The Solubility parametre of of the polymer was found by titration method. The glassy transfer temperature of homopolymer and its molecule weight were determined form DSC and GPC respectively. Decomposition temperature was found with TGA method. The limit viscosity of polymer was counted.

**Key words:** Characterization, P- tolyl methyl methacrylate, Polymer, Synthesis

## ÖN SÖZ

Polimerler insanlar tarafından fark edildiği zamanlardan bu yana hep araştırma konusu olmuşlardır. Plexiglas ticari adı ile tanınan PMMA' da bir polimer türüdür. Bu polimer reklamcılıktan, boya endüstrisine kadar; uçak camı yapımından ve dişçilikten değme mercek yapımına kadar bir çok yerde geniş uygulama alanı bulunmasından dolayı yıllardır araştırmacılar tarafından hep ilgi odağı olmuştur.

Bu kadar geniş uygulama alanına sahip; bu yeni polimerin sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili bu konuyu bana Yüksek Lisans Tez konusu olarak öneren ve çalışmalarım esnasında bilgi, hoşgörü ve tecrübesinden yararlandığım ve her türlü maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen değerli hocam, sayın Yrd. Doç. Dr. M. Hamdi KARAGÖZ' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

IR ve NMR spektrumları hakkında yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Ahmet ŞENER ve Yrd. Doç. Dr. İshak BİLDİRİCİ'ye,

Laboratuvar çalışmalarım ve deney düzeneklerimin kurulmasında yardımlarını esirgemeyen Vahap YÖNTEN'e, cam malzemelerin yapım ve onarımlarında emeği geçen laboratuvar teknisyeni Nevzat ERGÜN'e;

Y.Y.Ü. Kimya Bölümünde görev yapan tüm öğretim görevlilerine, asistanlarına ve hiçbir zaman maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması	2
1.2. Polimerizasyon Prosesleri	3
1.2.1. Kütle (Blok) polimerizasyonu	3
1.2.2. Çözelti polimerizasyonu	4
1.2.3. Süspansiyon (Boncuk) polimerizasyonu	4
1.2.4. Emülsiyon polimerizasyonu	5
1.3. Polimerleşme Reaksiyonları	5
1.3.1. Basamaklı (Reaktif Son Grup) (Kondensasyon) polimerizasyonu	5
1.3.2. Katılma polimerizasyonu	6
1.3.2.1. Serbest radikal polimerizasyonu	6
1.3.2.1.1. Başlama basamağı	6
1.3.2.1.1.1. Başlatıcılar	7
1.3.2.1.1.2. Başlatıcının etkinliği	7
1.3.2.1.2. Büyüme basamağı	7
1.3.2.1.3. Sonlanma basamağı	9
1.3.3. İyonik polimerizasyon	9
1.4. Kopolimerizasyon	12
1.5. Polimerlerin Ortalama Mol Kütleleri	14
1.6. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	15
1.6.1. Erime noktası ( $T_e$ ) ve camsı geçiş noktası ( $T_g$ )	15
1.6.2. Polimerlerin ısısal bozunma sıcaklıkları	16
1.7. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	17
1.8. Polimerlerin Çözünürlüğü	17
1.9. Polimerlerde Viskozite Kavramı	19
1.10. Titrasyon Yöntemiyle Polimerin Çözünürlük Parametresinin Belirlenmesi	20
1.10.1. Polimerin çözünürlük parametresi	20
1.11. Polimerin Süspansiyon Metoduyla Yoğunluğunun Belirlenmesi	21
2. MATERYAL ve METOD	22
2.1. Deneyde Kullanılan Araç ve Gereçler	22
2.2. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler	22
2.3. Monomer Sentezi	23
2.4. Homopolimerin Hazırlanması	23

3. ARAŞTIRMA BULGULARI	25
3.1. IR, <sup>1</sup> H-NMR, <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları ve GPC Analizi	25
3.1.1. p- tolil metil metakrilat monomerinin karakterizasyonu	25
3.1.2. Poli(p-tolil metilmetakrilat)'ın karakterizasyonu	28
3.2. Polimerin Çözünürlük Parametresi Alt ve Üst Sınır Çözünürlük Parametrelerinin Tayin Edilmesi	32
3.3. Polimerin Süspansiyon Metoduyla Yoğunluğunun Belirlenmesi	33
3.4. Poli(p-tolil metil metakrilat)'ın Limit Viskozite Sayısının Hesaplanması	34
3.5. Polimerin Termal Analiz Ölçümleri	35
3.5.1. Polimerin DSC analizi	35
3.5.2. Polimerin TGA analizi	36
4. TARTIŞMA ve SONUÇ	37
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ	41

## ŞEKİLLER DİZİNİ

		<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1	Monomerden homopolimerin oluşumu.	23
Şekil 2.2	Polimerin elde edildiği düzenek.	24
Şekil 3.1	Monomerin IR spektrumu	25
Şekil 3.2	Monomerin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (Çözücü: CDCl <sub>3</sub> )	26
Şekil 3.3	Monomerin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (Çözücü: CDCl <sub>3</sub> )	27
Şekil 3.4	Polimerin IR spektrumu	28
Şekil 3.5	Polimerin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (Çözücü: CDCl <sub>3</sub> )	29
Şekil 3.6	Polimerin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (Çözücü: CDCl <sub>3</sub> )	30
Şekil 3.7	Polimerin GPC analizi	31
Şekil 3.8	Polimer çözeltisinin $\eta_{sp}/c$ -C grafiği	34
Şekil 3.9	Polimerin DSC eğrisi	35
Şekil 3.10	Polimerin TGA analizi	36
Şekil 4.1	Monomerden polimer oluşumu	37

## ÇİZELGELER DİZİNİ

		<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 1.1.	Polimerin titrasyon yöntemiyle belirlenen çözünürlük parametresi karışımın alt ve üst sınır çözünürlük parametreleri ((kal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> )	21
Çizelge 3.1.	Polimerin 20 °C' de toluende viskozimetre ile ölçülen akış süreleri $\eta_{sp/c}$ değerleri	34
Çizelge 3.2.	Polimerinin TGA eğrisinden hesaplanan sonuçlar	36

## SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler:

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece sıcaklığı
R	Alkil Grubu
$M_n$	Sayıca ortalama mol kütlesi
$M_w$	Kütlece ortalama mol kütlesi
$M_v$	Viskozite ortalama mol kütlesi
$[\eta]$	Limit viskozite sayısı
$T_e$	Kristal erime noktası)
$T_g$	Camsı geçiş sıcaklığı
$\delta$	Çözünürlük Parametresi
ppm	Milyonda bir kısım
ml	Mililitre
dl	Desilitre
gr	Gram
cal	Kalori
dk	Dakika
K	Kelvin sıcaklığı

### Kısaltmalar:

AIBN	Azo-bis-isobutironitril
PVC	Poli(vinil klorür)
EPR	Elektron paramagnetik rezonans
TGA	Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi,
IR	Infrared Spektrumu
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans Spektrumu
Mol	Mol Sayısı
C	Konsantrasyon

## 1. GİRİŞ

Polimer kelimesi, Yunanca'da çok anlamına gelen "polus" ve parça anlamına gelen "meros" kelimelerinden türetilmiş "çok parça" anlamına gelen bir kelimedir. Polimerler, büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimerler, monomer denen maddelerin uygun şartlarda birbirleriyle reaksiyonu sonucu oluşurlar. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere **monomer** denir. Monomerin polimer içindeki haline mer 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 genellikle makromolekül kelimesi kullanılmaktadır (Akova,1993).

Aslında, polimerler çevremizdeki canlı ve cansız doğada çok yaygın olarak bulunan maddelerdir. Bu maddelerin tarihi yer kürenin oluşumu, kullanımı ise insan toplumunun tarihi kadar eskidir. Çünkü, insanlar yüzyıllardır bu maddelerin bileşimi ve yapısı hakkında en basit bir bilgiye dahi sahip olmadan onlardan çeşitli amaçlarla yararlanmışlardır. Yıllarca, yün, pamuk, deri ve ağaçlar insanların yaşamlarında temel ihtiyaçlarını karşılayan doğal araçlar olmuşlar ve halen de olmaktadır. Polimerler, her şeyden önce insanların temel gereksinimlerini karşılarlar. Bunun yanı sıra insan, hayvan ve bitki organizmalarının yaşamında da önemli roller oynamaktadırlar. Bitkilerde bulunan nişasta ve selüloz gibi polisakkaridler, lignin, protein, pektin vb. maddeler birer doğal polimerdir. Örneğin, nükleik asitler organizmada protein sentezi ve irsiyet ile ilgili önemli prosesleri düzenler. Nükleik asitlerin birer polimeri olan proteinlerin insan ve hayvan organizmalarında çok önemli biyolojik görevleri vardır. Yaşam proteinlerin varoluş şekli ile belirlenmektedir.

Polimerler cansız doğada da çok yaygındırlar. Yer kabuğunun büyük bir kısmı polimer şeklinde bulunan silisyum-4-oksit ve alüminyum oksitten ibarettir. Kuvars ve dağ kristali olarak bilinen Ametist, silisyum-4-oksitten meydana gelmiş doğal inorganik polimerlerdir. Elmas ve grafit de saf karbondan oluşmuş olan diğer inorganik polimerlere birer örnektir.

Polimerlerin doğada bu kadar çok yaygın olarak bulunmalarına ve insanlar tarafından asırlardır her fırsatta kullanılmalarına karşın, yüzyıllarca polimerik özelliklerinin farkına varılamamıştır. Ancak, nihayet XX. yüzyılın başlarında bu maddeleri sentezlemek ve özelliklerini incelemek için gerekli yöntemlerin bulunması ile polimerler bağımsız ayrı bir madde grubu olarak kabul edilmişlerdir. Polimerlerin kendine has özellikleri olan ayrı bir madde grubu olarak tanımlanması onların küçük molekül kiteli maddelerden farklı özelliklere sahip olmalarından ileri gelmektedir. Bu özelliklerin en önemlisi polimerlerin çok büyük molekül kütlelerine sahip olmalarıdır. Polimerlerin fiziksel halleri, çözelti özellikleri, makromoleküllerin dönme yetenekleri vb. diğer farklı özellikleri aslında yüksek molekül kütlelerinin bir fonksiyonu olarak ortaya çıkmaktadır. Yüksek molekül kiteli uzun zincirlerden oluşan polimerlerin en seyreltik çözeltileri bile küçük molekül bileşiklerin çözeltilerinden farklı olarak büyük viskozitelere sahiptirler. Çözücülerde zor çözülmeleri ve küçük molekül kiteli bileşikler için temel saflaştırma yöntemleri

olarak kullanılan damıtma ve kristalleştirme yöntemlerinin polimerlerin saflaştırılmasında kullanılmaması da polimerlerin büyük molekül kütlelerine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

Polimer kimyasında ilk çalışmalar 19. yy' ın ortalarında karşımıza çıkar. 1839 yılında Goodyear kauçuğu kükürtle vulkanize ederek eboniti elde etmiştir. 1846 yılında Schönbein nitroselülozu, 1862' de Cross rayonu, 1865 yılında Schutzenberger selüloz asetatı bulmuşlardır. 1907 yılında Bakeland fenol formaldehitten % 100 sentetik yapıda olan bakaliti elde etmiştir. 1926 yılında Alman kimyacı Staudinger selüloz ve proteinlerin birer makromolekül olduklarını ileri sürmüş ve 1929'da polistireni elde etmiştir (Kurbanova, 1996).

Çok sayıda doğal ve yapay polimerin farklı özelliklerinin ve onların verdikleri kimyasal tepkimeleri inceleme ihtiyacı, yeni bir bilim dalının doğmasına neden olmuştur. İlk zamanlar, organik kimyanın bir parçası olarak şekillenen polimer kimyası XX. yüzyılın 20'li 30'lu yıllarında bağımsız bir kimya bilimi olarak ortaya çıkmıştır. Bu zamana kadar varolan denel sonuçların klasik kimya düşüncesine göre yorumlanması bir karmaşaya yol açmıştır. Bu karmaşayı ortadan kaldırmak amacıyla yapılan tartışmalar kolit kuramını ortaya çıkarmıştır. Bu kurama dayanılarak bilim adamları, çözeltileri büyük viskoziteye sahip oldukları için, polimerleri kolloidal tanecikler ile karıştırmışlar ve bu konuda büyük bir hataya düşmüşlerdir. O zamanlar, aslında polimer olan ancak yanlışlıkla kolloidal tanecikler olarak değerlendirilen bu tür maddelerin yapısı hakkında iki fikir çarpışıyordu. K. Mayer ve G. Mark bu maddelerin sert molekül destelerinden meydana gelmiş miseller olduğunu iddia ediyorlardı. G. Staudinger ise bu maddelerin hiçbir moleküler birleşmeye (assosyasyona) girmeyen büyük moleküllerden meydana geldiği savını ileri sürüyordu. Ancak, bu zincirlerin nasıl sonlandığı konusu, dolayısıyla uç grupların niteliği o an için açıklanamıyordu. Nihayet, 1920'lerde G.Staudinger büyük çabalar sonucu polimerin dev moleküllerden meydana geldiğini bilim dünyasına kabul ettirmiştir. Bazı kusurların olmasına rağmen o zaman ileri sürülen bu kuramsal görüşler polimer kimyasının gelişmesinde çok önemli roller oynamışlardır. Flory 1937'de uzun zincir halinde polimerleşme tepkimesinin mekanizmasını açıklamıştır. Böylece, uzun zincirli molekül uçlarının normal doymuş valans yapılarından meydana geldiği de açığa çıkmıştır. Bu çalışmalar sayesinde, makromolekül kuramının gelişmesini uzun süre engelleyen uç grup sorunu da çözülmüştür. Aslında makromolekül kavramının kabul edilmesinde çekilen zorlukların diğer bir kaynağı da uzun zincirli moleküllerin uç gruplarını belirlemede kullanılan kimyasal yöntemlerin başarısız olmasıdır. Daha sonra Price, Joyce ve Bevington tarafından uç grupların varlığı ve doğası daha geliştirilmiş kimyasal yöntemler ile incelenmiştir.

### **1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması**

Polimerleri inceleyebilmek için sınıflandırılmaları gerekir. Amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır (Pişkin, 1987).

- a) Doğada bulunup bulunmamasına ve sentez biçimine göre: (doğal, yapay)
- b) Organik ya da anorganik olmalarına göre: (organik, anorganik)

- c) Molekül ağırlıklarına göre: (oligomer, makromolekül)
- d) Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre: (termosetting, termoplastik)
- e) Sentezlenme şekillerine göre: ( basamaklı, zincir)
- f) Zincirin fiziksel ve kimyasal yapısına göre: (düz, dallanmış, çapraz bağlı, kristal, amorf polimerler)
- g) Zincirin yapısına göre: (homopolimer, kopolimer)

## 1.2. Polimerizasyon Prosesleri

Monomerlerden polimer molekülleri elde edilmesi reaksiyonlarına polimerizasyon reaksiyonları denir. Polimerlerin elde edilişlerinde çeşitli prosesler kullanılır (Pişkin, 1987).

Bu prosesler başlıca dört grupta incelenebilir.

### 1.2.1. Kütle (Blok) polimerizasyonu

Blok ya da kütle polimerizasyonu monomerlerin doğrudan doğruya veya monomer fazında pek az olarak çözülmüş olarak başlatıcı ve zincir transfer ajanları gibi katkı maddelerinin bulunduğu ortamdaki polimerizasyonlarına dayanır. Oluşan polimer, polistirenin stirende, polimetilmetakrilatın metil metakrilatta olduğu gibi çözünebilir. Monomer % 10-20 oranında polimerleştğinde viskoz sıvı meydana gelir reaksiyon daha ileriye götürülürse, polimerin reaksiyon kabından uzaklaştırılması zor olabilir. Kondensasyon polimerizasyonuna uğratılan monomerler genellikle bu yöntemle polimerleşir. Yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı az olup, polimerik ürünün ayrılması oldukça kolaydır. Blok polimerizasyon yönteminin kondensasyon polimerizasyonları için özellikle elverişli olduğu söylenebilir. Çünkü bu tür polimerizasyonlarda yüksek molekül ağırlıklı polimer, reaksiyonun en son aşamalarına kadar oluşmaz. Bunun sonucu olarak, polimerizasyon süresince ortamın viskozitesi oldukça düşük kalır ve reaksiyona giren maddelerin karıştırılması kolayca sağlanabilir. Ayrıca, kondensasyon polimerizasyonlarında aktivasyon enerjisi hayli yüksek ise de, reaksiyonlar hafifçe ekzotermik olduğundan ısı transferi kolayca yapılabilir. Büyük miktarlardaki polimerleşmelerde bile, 200 °C nin üstünde aşırı ısınma kaygısı bulunmadığından, reaksiyonlar karıştırılmadan sürdürülebilir. Kondensasyon polimerizasyonu reaksiyon karışımına bir çözücü katmak, monomerleri çözünebilir kılmak veya polimerizasyonu daha yüksek sıcaklıkta yapmak için gerekebilir.

Radikalik polimerizasyonlarda ise blok polimerizasyonu denetlemek çok güçtür. Çünkü bu tür polimerizasyonlar bir hayli ekzotermik olduğu gibi, aktifleşme enerjileri de büyüktür. Ayrıca birçok sistemde kendini gösteren jel olayı ısı değişimini güçleştirir. Öte yandan blok polimerizasyonları sıcaklığın dikkatle denetlenmesini gerektirir. Düşük dönüşümlerde bile viskozitenin büyümesi, karıştırmayı güçleştirdiği için sıcaklık denetimi kolay değildir. Blok içinde oluşan yerel sıcaklık noktalarında, polimerik ürünün rengi koyulaşır ve degradasyon belirir. Polimere zincir transferi nedeni ile molekül ağırlığı dağılımı genişler.

Blok polimerizasyon yöntemi, etilen, stiren ve metil metakrilat gibi en önemli monomerlerin endüstriyel ölçülerde polimerizasyon reaksiyon koşullarının denetlenmesi ile uygulanmaktadır. Stiren ve metil metakrilatın kütle polimerizasyonunda ısı transferi sorunu reaksiyonların iki aşamada gerçekleştirilmesi ile denetlenir. Stiren, 80 °C deki reaktöre önce % 30–35 oranında bir ön polimerleşmeye uğratılır. Elde edilen viskoz şurup bir silindir kuleye akıtılır. Kulenin sıcaklığı yukarıdan aşağıya doğru git gide artar. Polimer-monomer karışımı reaktörün altına inerken % 98–100 dönüşümlere ulaşır. Polimetilmetakrilattan yapılan levha, çubuk ve borular da benzer yolla, bir ön polimerleşmeye uğratılmış monomerin istenilen kalıplara dökülmesi ile hazırlanır. Polimerizasyon sıcaklığı git gide yükseltilecek hava veya su banyolarında tamamlanır. Metilmetakrilatın polimerleşmesi ile % 21 kadar hacim küçülmesi gözlenir. Polimerizasyon ilerlerken, kalıplar sıkıştırılır ve blok içinde boşluk kalması önlenir (Baysal, 1994).

### **1.2.2. Çözelti polimerizasyonu**

Polimerizasyona uğratılan monomer, reaksiyonlara katılmayan (inert) bir çözücü içinde polimerleştirilirse blok polimerizasyonun pek çok sakıncaları önlenmiş olur. Çözücü, polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir. Öte yandan, ortama katılan çözücü yeni bazı sorunlar getirir. Çözücüye zincir transferi en önemli sorundur. Saf polimerlerin elde edilmesinde çözücünün saflaştırılması güçlüğüyle sağlanır. Ayrıca, kullanılan çözücü polimerik radikal ile transfere giriyorsa, ortalama molekül ağırlığı küçüleceğinden bu yönden bir sakınca ortaya çıkar. Bu yüzden çözücü olarak zincir transfer sabiti küçük maddelerin seçilmesine dikkat edilmelidir.

### **1.2.3. Süspansiyon (Boncuk) polimerizasyonu**

Bir kural olarak; süspansiyon ya da boncuk polimerizasyonunda; monomer çözünmediği ortamda ( sistemdeki monomer kısmi olarak süspansiyon olduğu ortamda çözünür), küçük damlacıklar halinde (genel olarak su ortamı) süspansiyon olur. Her monomer damlası küçük bir blok polimerizasyon sistemini andırır. Bu damlalarda blok polimerizasyon kinetiği geçerlidir. Isı iletimi oldukça kolaydır. Yüzey aktif ajanlar damlaları ve daha sonra polimer parçacıklarını korumak için kullanılır. Bu süspansiyon edici ajanların en önemlileri, magnezyum fosfat gibi inorganik çökeltiler ya da jelatin ya da bir stiren-maleik anhidrit kopolimeri sodyum tuzu gibi suda çözünebilir, yüksek molekül ağırlıklı polimerler olarak ayrılabilir. Sodyum klorür gibi suda çözünebilir tuzlar ayrıca kullanılır. Bu arayüzey gerilimini düşürmeye, sulu fazın yoğunluğunu artırmaya ve sulu fazdaki monomerin çözünürlüğünü düşürmeye yardımcı eder. Bu esas itibarıyla ayrıca misellerin oluşmasında katılan sabunlar gibi yüzey aktif ajanların eser miktarlarından daha fazlasının kullanılmasından kaçınmak için kullanılır. Çünkü bu tip ajanlar süspansiyon polimerizasyonundan daha ziyade emülsiyona sebep olacaktır. Süspansiyon polimerizasyonunun mekanizması Hohenstein ve Mark tarafından yeniden gözden geçirilmiştir (Baysal, 1994).

Süspansiyon polimerizasyonunda, sistem parametrelerinin ayarlanmasıyla 10µ'dan 10 mm' ye kadar istenilen boyutta polimer tanecikleri elde edilebilmektedir. Ayrıca süspansiyon polimerizasyonunda en önemli husus polimer yığılmasının önlenmesidir.

#### 1.2.4. Emülsiyon polimerizasyonu

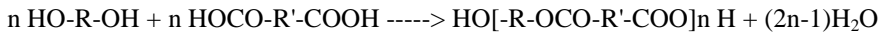
Emülsiyon polimerizasyonu başladığı ortamdaki bileşenlerin varlığı ve fiziksel doğalarına göre, klasik emülsiyon polimerizasyonu, ters emülsiyon polimerizasyonu ve emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu olarak, üç grup altında incelenebilir. Klasik emülsiyon polimerizasyonunda, reaksiyonun başında polar bir fazda monomerle birlikte emülgatör dağılmış durumdadır. Ters emülsiyon polimerizasyonunun klasik emülsiyon polimerizasyonundan farkı; monomerin polaritesi fazlayken dağıldığı ortamın polaritesi çok daha düşüktür. Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunda reaksiyon başında ortama emülsiyon edici hiçbir ajan konulmaz ve emülgatörler zamanla reaksiyon sırasında oluşur.

Bazı bitkilerin, özellikle kauçuk bitkilerinin öz suyu (lateks) doğal bir emülsiyon sistemine örnektir. Kauçuk öz suyunda, poliizopren tanecikleri, su içinde süt gibi kolloidal bir dispersiyon halinde dağılmıştır. Emülsiyon polimerizasyonunda, emülsiyon ortamı (dispersiyon fazı) olarak genellikle, su kullanılır. Monomer, emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile bu ortamda dağılır. Başlatıcısı olarak suda çözünen bir madde kullanılır. Emülsiyon yapıcı yüzey aktif bir madde olup, molekül yapısında hidrofil ve hidrofob gruplar içerir. Örneğin, polimerin molekül ağırlığını denetlemek için zincir transferci olarak, hidroperoksit-demir (II) iyonlarının redoks sisteminden yararlanılabilir. Emülsiyon yapıcı maddenin moleküllerinin büyük bir kısmı, misel denilen küçük kolloidal tanecikler oluşturmak üzere toplanır. Küçük bir kesri ise, suda moleküler halde çözünür. Çözeltideki emülsiyon yapıcı moleküller ile miseller arasında dinamik bir denge bulunur. Emülsiyon yapıcının miktarı monomere göre artırılırsa, daha küçük boyutlarda, ama daha çok büyük sayıda misel tanecikleri oluşur (Kurbanova, 1996).

### 1.3. Polimerleşme Reaksiyonları

#### 1.3.1. Basamaklı (Reaktif Son Grup)(Kondensasyon) polimerizasyonu

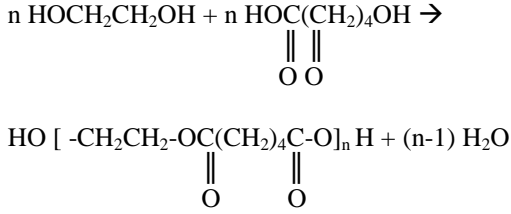
1929 da W. H. Carothers polimerleri; kondensasyon polimerleri ve katılma polimerleri olmak üzere iki grup altında topladı. Kondensasyon polimerlerindeki tekrarlanan birimlerinin formülünde monomerlerindeki bazı atomlar yoktur. Örneğin; poliester bifonksiyonel monomerlerin kondensasyon reaksiyonları sonucu su eliminasyonu ile gerçekleşir.



Bir kondensasyon reaksiyonunda oluşan polimerin tipi, monomer molekülü başına reaktif fonksiyonel grupların ortalama sayısı olmak üzere, monomerlerin fonksiyonallitesi ile belirlenir. Monofonksiyonel monomerler yalnızca düşük molekül ağırlıklı ürünler verirler. Bifonksiyonel monomerler lineer polimerleri verirler. Polifonksiyonel monomerler molekül başına ikiden daha fazla fonksiyonel grup

içerirler ve dallanmış veya çapraz bağlı üç boyutlu polimerleri verirler. Lineer ve çapraz bağlı polimerlerin özellikleri birbirlerinden çok farklıdır.

Poli(etilen adipat) poliesterinin oluşması kondensasyon polimerizasyonu reaksiyonları için bir örnektir (Baysal,1994).



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

### 1.3.2. Katılma polimerizasyonu

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

#### 1.3.2.1. Serbest radikal polimerizasyonu

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

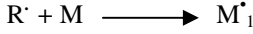
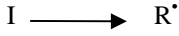
Radikal zincir polimerleşmesinde monomer katan aktif merkezler, serbest radikal karakterindedir. Radikalik başlatıcılarla oluşturulan bu aktif merkezler, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak polimer zincirlerine dönüşürler. Polimerleşme üç ayrı aşamadan meydana gelir.

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

##### 1.3.2.1.1. Başlama basamağı

Başlama basamağında ilkin, başlatıcı denilen çeşitli maddelerin bozunması veya herhangi bir yolla monomerdeki  $\pi$ -bağının homolitik kırılması ile aktif merkezleri oluşturan serbest radikaller elde edilir. Elbette monomer molekülündeki  $\pi$ -bağının homolitik kırılması ile radikaller elde edilirse, başlatıcı molekülünün parçalanması tepkimesi olmaz. Başlatıcı moleküllerinin parçalanması veya

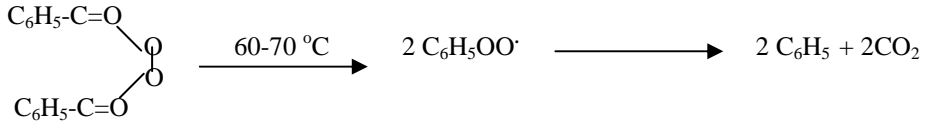
monomerdeki  $\pi$ -bağının homolitik kırılması için belli bir enerji gerekeceği açıktır. Serbest radikal oluşturmak için gereken bu enerji moleküllere çeşitli şekillerde verilebilir. Isı ile, fotokimyasal olarak veya yüksek enerjili ışınlar ile radikal üretilebildiği gibi, monomer molekülleri ile birleşebilecek özellikte radikaller veren “Başlatıcı” maddelerin monomere katılması ile de olur. [I] bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere; öncelikle parçalanarak serbest radikali meydana getirir sonra o da bir monomer katarak ilk aktif merkezi oluşturur.



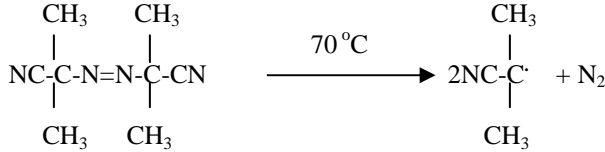
### 1.3.2.1.1.1. Başlatıcılar

Serbest radikal zincir polimerleşmesinde en çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar şunlardır:

a. Benzoil peroksit: Benzoil peroksit  $60^{\circ}\text{C}$ ' de ısıtılınca iki radikal verir.



b. Azo-bis-isobutironitril (AIBN):  $60-70^{\circ}\text{C}$  arasında ısıtılınca iki radikal verir.



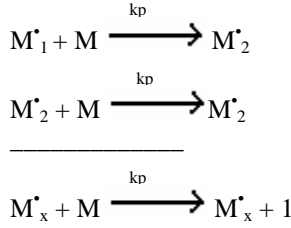
### 1.3.2.1.1.2. Başlatıcının etkinliği

Başlatıcının parçalanması % 100 gerçekleşmesine rağmen polimer zinciri başlatma etkisi daha az olur. Bunun nedeni, oluşan radikallerin bir kısmı çözücünün etkisiyle bulunduğu yerden daha uzaklara yeterince çabuk diffüze olamayıp birbirleri ile tepkimeye girişindedir. Bu olaya kafes etkisi (Cage Effect) denir (Akar, 1981).

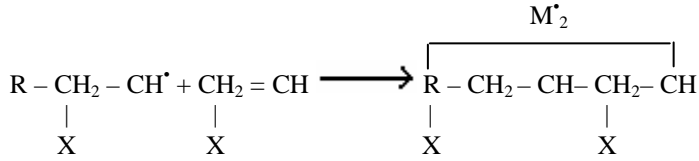
Başlatıcının parçalanma yüzdesi çözücünün cinsine ve ortamdaki aktif merkezler tarafından parçalanarak zarara uğratılmasına bağlıdır.

### 1.3.2.1.2. Büyüme basamağı

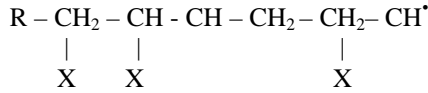
Polimerleşmede büyüme basamağı, başlama basamağında oluşan ilk polimerik  $M_1^{\bullet}$  radikalinin monomer katarak zinciri uzatması biçiminde gelişir.



Vinil halojenür türündeki bir monomer için ilk tepkime şöyle yazılabilir;

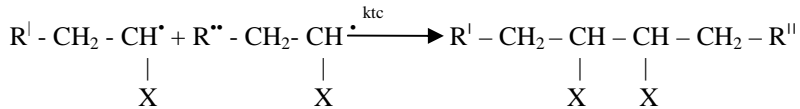


Bunu izleyen tepkimelerde aynı şekilde gösterilebilir. Tepkimenin yukarıda yazıldığı şekilde sürdürülmesine “baş-kuyruğa bağlanma” denir. Büyüme basamağında bu tür bağlanma yanında “baş-baş, kuyruk-kuyruğa” bağlanma da olabilir. Aşağıda gösterilen “kuyruk-kuyruğa” bağlanma şekli daha az gözlenir.

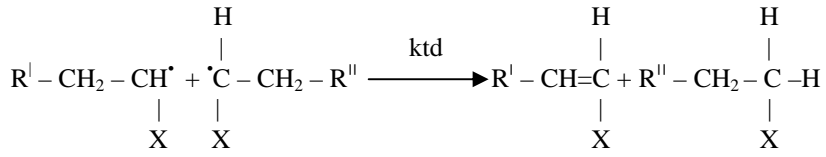


### 1.3.2.1.3. Sonlanma basamağı

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



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



Burada R<sup>I</sup> ve R<sup>II</sup> çok sayıda yinelenen birim içeren polimerik zincirdir.

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

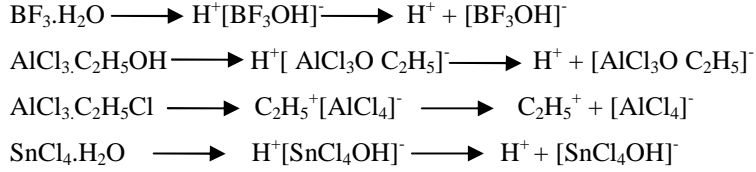
Bunlardan farklı olarak aşağıdaki farklı sonlanma çeşitleri de görülebilir.

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

### 1.3.3. İyonik polimerizasyon

Radikal polimerleşmeden farklı olarak iyonik zincir polimerleşmesinde aktif merkezler, monomer molekülündeki π- bağının heterolitik kırılmasından oluşan yüklü taneciklerdir yani iyonlardır. Elbette böyle kırılmalar kendi kendisine değil, kuvvetli elektron alıcı (akseptör) veya elektron verici (donör) olan maddelerin etkisi ile meydana gelir. Bu maddeler, katalizörlere benzer şekilde polimerlere katılmadığından iyonik polimerleşmeye katalizör polimerleşmesi de denir. Aktif merkezlerin, karbokasyon veya karboanyon olması nedeniyle iyonik polimerleşme, katyonik ve anyonik polimerleşme olarak iki gruba ayrılır. Katyonik polimerleşmede ilk aktif merkezler ve büyüyen makro tanecikler protonun veya karbonyum iyonunun monomer molekülüne katılması yolu ile meydana gelir. Buna göre de, prensip itibarıyla katyonik polimerleşme katalizörleri olarak proton ve karbokasyon taşıyıcısı olan bileşikler kullanılır. Proton vericisi olan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, CCl<sub>3</sub>COOH gibi asitler ve Lewis asitlerinin çeşitli nükleofil bileşiklerle yaptığı BF<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O, AlCl<sub>3</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, SnCl<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, AlCl<sub>3</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl vb. kompleksler katyonik polimerleşmenin tipik katalizörleridir.

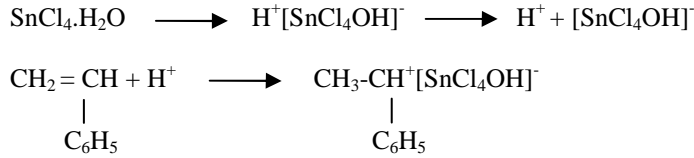
Adları geçen kompleks katalizörler, kuvvetli polar bileşiklerdir ve çok kolaylıkla ayrışarak proton veya karbokasyon oluştururlar.



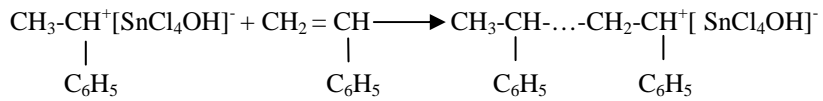
Görüldüğü gibi proton veya karbokasyonun oluşması, katalizör kompleksinin ayrışmasına, o da ortamın dielektrik sabitine bağlıdır. Buradan da katyonik polimerleşmenin hızına ortamın karakterinin etkili olduğu ortaya çıkar. Çözünün polarlığı arttıkça polimerleşme hızı artar. Örneğin stirenin kompleks katalizörler katılımı ile nitro-benzende katyonik polimerleşme hızı  $\text{CCl}_4$ 'te olduğundan daha yüksektir.

Katyonik polimerleşmenin basamaklarını, stirenin  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ile polimerleşmesi örneğinde izleyelim.

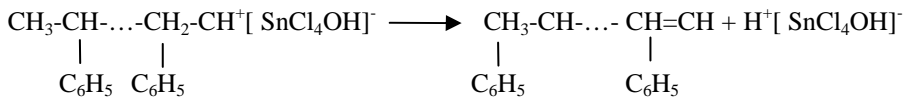
Aktif merkezin oluşması:



Zincirin büyümesi:



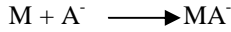
Zincirin sonlanması:



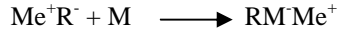
Anyonik zincir polimerleşmesinde hem ilk oluşan aktif merkezler hem de büyümekte olan zincirler negatif yüklü taneciklerdir. Aktif merkezlerin karboanyon olması, birleşme sırasında monomer molekülüne elektron geçmesini gerektirir. Bunun gereği olarak anyonik polimerleşmede elektron verici olan bazik metaller, onların amidleri, organometalik bileşikler vb. katalizör görevi oynarlar.

Genellikle anyonik polimerleşmede monomerin aktifleşmesi, kullanılan katalizörün ve ortamın karakterine bağlı olarak çeşitli mekanizmalara göre olabilir. Bununla ilgili olarak anyonik polimerleşme için birbirinden farklı üç tip aktifleşme şekli vardır.

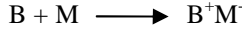
1. Serbest anyonlar katılımı ile aktifleşme:



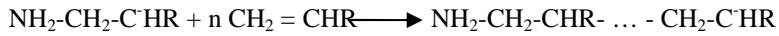
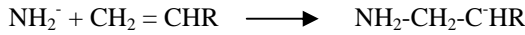
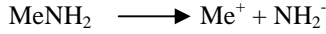
2. Baz karakterli polar bileşiklerin etkisi ile aktifleşme:



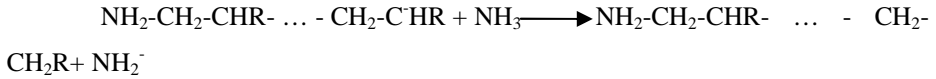
3. Elektron verici maddelerin etkisi ile aktifleşme:



Serbest anyonlar katılımı ile ilgili aktifleşmeye, stiren, akrilonitril, metilmetakrilat vb. vinil monomerlerin sıvı amonyakta bazik metal amidlerinin etkisi ile polimerleşmesi örnek olarak verilebilir. Bu halde, ilk aktif merkezler amidin amonyakla ayrışmasından meydana gelen amid anyonunun monomere katılması ile oluşur.



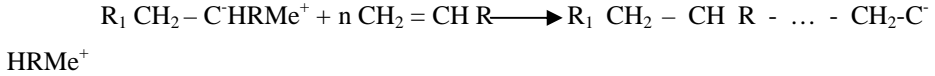
Sonlanma, amonyak üzerine transfer tepkimesi ile olur.



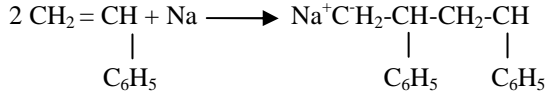
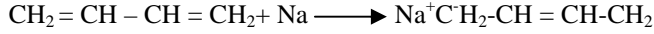
Burada ortaya çıkan amid iyonu monomerin aktifleşmesine tekrar katılır.

İkinci tip aktifleşme halinde, ilk karboanyonlar; butil lityum, amil sodyum, fenil lityum, fenil izopropil potasyum vb. kuvvetli polar bileşikler olan alkil ve aril metal katılımı ile oluşturulur. Bu tip anyonik polimerleşmenin temel özelliklerinden biri, monomer molekülünün aktif merkezlerdeki karbon-metal atomları arasında bifonksiyonel olarak girmesidir. Zincir büyümesinin bu karakteri, her birleşmeden

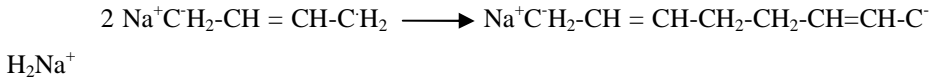
sonra kararlı uç gruplar meydana gelmesine neden olur. Bu durumda, radikal ve kationik polimerleşmeden farklı olarak, zincirin sonu zıt yüklü iyon ile kararlı hale getirilmiştir. Bu tür kararlılaşmanın sonucu, organometal bileşiklerin katılımı ile olan anyonik polimerleşmede, eğer ortama transfer maddeleri konmazsa polimerleşmenin sonlanma basamağı olmaz. Böyle sistemlerde elde edilen polimerler, kendi aktifliklerini korudukları için bu tür polimerlere “canlı” polimerler denir. Yukarıda belirtilenlere göre, organometal bileşikler katılımı ile olan anyonik polimerleşme basamakları aşağıdaki gibi verilebilir.



Elektron verici maddelerin etkisi ile aktifleşmeye bazik metaller katılımıyla aktif merkezlerin oluşturulması örnek verilebilir. Böyle sistemlerde, metalden monomer molekülüne elektron geçmesi sonucunda anyon-radikaller meydana gelir:



Bu tür anyon-radikallerin varlığı, elektron paramagnetik rezonans (EPR) spektrumları ile tespit edilir. Aktif merkezlerin bu ikili karakteri, büyüme basamağının hem anyonik hem de radikal mekanizmasına göre yürümesi imkânını yaratır. Ancak; radikal polimerleşmenin aktifleşme enerjisi, anyonik polimerleşmenin aktifleşme enerjisinden fazla olduğundan nispeten düşük sıcaklıklarda anyon-radikaller birleşerek dianyonlara çevrilirler.

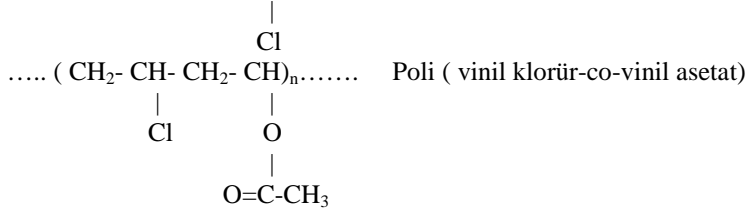


Buna göre, zincirin büyümesi her iki uçtan organometal katalizöründe olduğu gibi devam eder ve sonuçta “canlı” polimer meydana gelir.

#### 1.4. Kopolimerizasyon

Birbirini takip eden tekrarlanan birimlerin kimyasal yapısı farklı olan polimerlere kopolimerler denir. Poli( etilen-co-vinil-asetat), poli( vinil klorür-co-vinilasetat) birer kopolimer örnekleridir.

..... ( CH<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>- CH )<sub>n</sub>..... Poli (etilen-vinil klorür)



Bu kopolimerler örneklerinin ana zincirlerinde ardışık iki tekrarlanan birim kimyasal olarak birbirinden farklıdır. Örneğin Poli ( etilen- vinil klorür) ana zincirleri etilen ve vinil klorür birimlerinden, poli ( vinil klorür-vinil asetat ) ana zincirleri ise vinil klorür ve vinil asetat birimlerinden oluşmaktadır.

Kopolimerlerdeki tekrarlanan birimlerin ana zincirdeki dizilişi kopolimerden kopolimere değişir. Bu dizilişe göre de kopolimerler; rastgele kopolimerler, ardışık kopolimerler ve blok kopolimerler olarak üç grupta incelenir. Kopolimerde iki farklı tekrarlanan birimin birisi ana zinciri diğeri yan zinciri oluşturursa, bu kopolimere aş kopolimeri ismi verilir. Örnek olarak verilen poli(etilen-vinil klorür) kopolimerindeki etilen birimleri A ile, vinil kopolimeri B ile gösterilirse, kopolimer türleri daha iyi şematize edilebilir. Ana zincirde bulunan A ve B birimlerinin yan yana dizilişi,

- AAAAABBAABABBAAABBAB-

gösteriminde olduğu gibi rastgele olan kopolimerlere rastgele kopolimer denir. A ve B birimleri;

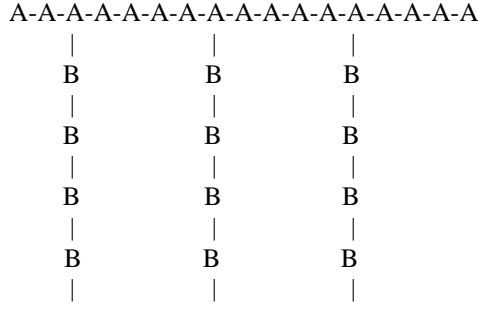
-AABBAABBAABBAABBAA-

gösteriminde olduğu gibi, ana zincirde periyodik olarak belli bir düzene göre sıralanan kopolimerlere ardışık kopolimer denir. (A)<sub>n</sub> homopolimeri ile (B)<sub>n</sub> homopolimerinin bir araya gelmesi ile meydana gelen kopolimerlere de blok kopolimer denir. Bunlarda iki bloktan oluşan polimerlere iki bloklu , üç bloktan oluşan polimerlere üç bloklu kopolimer denir.

-AAAAAAAAAABBBBBBBB- iki bloklu kopolimer

-AAAAAABBBBBBAAAAAA- üç bloklu kopolimer

Diğer bir kopolimer türü de bir homopolimer zincirine ana zincirden farklı bir kimyasal yapıya sahip olan diğer bir homopolimer zincirinin yan dal olarak eklenmesi ile



oluşan aşî kopolimeridir.

Aynı tür A ve B birimlerini içeren bu kopolimer çeşitlerinin özellikleri birbirinden farklıdır. Örneğın poli (vinil klorür-vinil asetat ) kopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı PVC ve PVAc' den farklıdır. Bundan dolayı homopolimerler ve onların meydana getirdikleri kopolimerlerin kullanım alanları birbirinden farklıdır (Beşergil, 2003).

### 1.5. Polimerlerin ortalama mol kütleleri

Polimerleri alıştığımız diğler maddelerden ayıran en önemli özelliklerinden birisi uzun zincir halinde çok büyük kütleli moleküllere sahip olmalarıdır. Diğler ayırıcı özellik ise aynı polimere ait olan bu dev moleküllerin büyüklüklerinin birbirinden farklı olması yani polidispers olmasıdır. Bu iki nedenle polimerlerdeki mol kütlesi kavramı diğler olağan maddelerden farklı bir anlam taşır. Polimerlerin mol kütleleri çok büyük sayılarla ifade edilir. Ayrıca mol kütlelerini ifade eden bu sayı bir polimer örneğindeki tüm zincirlerin kütlelerini değıl, birbirinden farklı büyüklükteki zincirlerin ortalama kütlelerini ifade eder.

Polimerlerin mol kütlesi arttıkça erime noktası, yumuşama noktası ve mekanik özellikleri gibi fiziksel özelliklerinde bir artma görülür. Bunun tersi olarak polimerin belli çözücülerdeki çözünürlüğü ortalama mol kütlesi arttıkça azalır. Bu nedenle, polimerlerin mol kütlelerinin bilinmesi onların kullanım yerlerini seçme ve sınıflandırılması bakımından büyük önem taşır.

Polimerler çok sayıda kovalent bağlar ile uç uca birbirlerine bağlanmaları ile oluştuğlarından dolayı, polimerlerin moleköl zincirlerinin büyümesi tamamen rastgele olaylara bağlıdır. Bu temel kriterlere göre, sayıca ortalama mol kütlesi,  $\bar{M}_n$ , kütlece ortalama mol kütlesi,  $\bar{M}_w$  ve viskozite ortalama mol kütlesi  $\bar{M}_v$  olmak üzere polimerler için üç tür ortalama mol kütlesi tanımı genel kabul görmüştür.

Sayıca ortalama mol kütlesi, bir polimer örneğı içerisinde bulunan moleköl kütlelerinin matematiksel ortalamasıdır. Yani polimer örneğinin toplam kütlelerinin toplam moleköl sayısına oranıdır. Diğler bir deyişle, polimerin tekrarlanan birim sayısı ile sayıca ortalama polimerleşme derecesinin çarpımıdır.

Eğer bir polimer örneğinde mol kütlesi  $M_i$  olan  $i$  tane tekrarlanan birim içeren molekölünden  $N_i$  tane zincir varsa, o zaman bu polimer örneğinin sayıca ortalama mol kütlesi,



Bir polimerik maddenin ne tür uygulamaya elverişli olduğu, başlıca  $T_e$  (kristal erime noktası) ve  $T_g$  (camsı geçiş sıcaklığı) ile belirlenir (Baysal 1994).

Kristallenme kısa mesafeli bir diziliş halinden uzun mesafeli bir diziliş haline geçiştir. Yani kristallenme yeni bir faz oluşum prosesidir. Camsı geçiş hiçbir faz değişimi olmadan yani kısa mesafeli diziliş korunarak hareketli sıvının katı hale geçiştir. Bu nedenle camsı geçiş bir faz değişimi değildir.

Kristallenme, donma veya erime noktası denilen ve kristalin halin altında dengede bulunduğu belli bir sıcaklıkta olur. Bununla beraber, kristallenme noktasının altındaki sıcaklıklarda sıvı veya aşırı soğumuş hal elde edilebilir. Aşırı soğumuş bir sıvı daima dengesiz bir haldedir ve bazen çevre koşullarındaki çok küçük bir değişme kristallenmeye neden olur. Bir sıvı soğutulduğu zaman ve özellikle aşırı soğutulduğu zaman, onun viskozite katsayısı artar ve onun ısısal hareket enerjisi ( $E = kT$ ) azalır. Bu moleküllerin bir kristal örgüsü oluşturmak için yeniden gruplaşmasını engeller. Belli bir sıcaklıkta sıvıların viskozite katsayısı  $10^{13}$  poise yaklaşır. Bu değer bir katının viskozite katsayısına eşittir. Aşırı soğumuş sıvı katılaştır fakat hiçbir kristalin örgü oluşturamaz ve madde camsı hale geçer. Amorf bir maddenin viskozitesinin  $10^{13}$  poise eşit olduğu sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı veya camsılaştırma noktası  $T_g$  denir. Bir madde camsı halde kabul edildiği zaman onun bütün özellikleri değişir; o sıvı halin karakteristik özelliklerini kaybeder ve bir katının özelliklerini kazanır. Bu değişmeler bir sıçrama şeklinde birden bire olmaz ama 10 veya 20  $^{\circ}C$  lik belli bir sıcaklık aralığında yavaş yavaş olur. Bu yüzden, camsı geçiş sıcaklığı belli bir nokta değil bu aralığın ortalamasıdır. Bir polimerin yumuşak halden camsı hale geçişi onun spesifik hacmi, yoğunluğu, dielektrik ve mekanik özellikleri gibi, fiziksel özelliklerinde göreceli bir değişme ile birlikte olur. Camsı geçiş sıcaklığı da bu özelliklerin sıcaklıkla değişimi izlenerek saptanır. En çok bilinen camsı geçiş sıcaklığı belirleme yöntemleri; spesifik hacim, ısı kapasitesi, elastik modül ve deformasyon özelliklerinin ölçülmesine dayanır.

### 1.6.2. Polimerlerin ısısal bozunma sıcaklıkları

Polimerler ısıtıldıklarında ısı etkisi ile fiziksel veya kimyasal birçok değişikliklere uğrarlar. Katı haldeki termoplastik polimerler önce yumuşarlar sonra erirler. Termoset polimerler yumuşamadan doğrudan ısısal bozunmaya uğrarlar. Isı etkisiyle polimerlerde meydana gelen kimyasal değişimlerin tümüne birden ısısal bozunma tepkimesi denir.

Isısal bozunma tepkimesi sırasında polimerlerde genellikle kütle kaybı ve ısı alışverişleri olur. Isısal bozunma sırasında meydana gelen uçucu ürünler nedeniyle olan kütle kayıpları Termogravimetri (TG) ile ısısal değişimleri de Diferansiyel Termal Analiz (DTA) veya Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile izlenir. TG ile ısı etkisi ile polimerlerde meydana gelen kimyasal değişimleri, DTA-DSC ile ise hem kimyasal bozunmaları hem de fiziksel değişimleri incelemek mümkündür.

Polimerlerin ısısal bozunma sıcaklıkları, ısısal bozunma tepkimesinin ilk başladığı sıcaklığa tepkimenin başlama sıcaklığı,  $T_i$ , tepkime hızının maksimum olduğu sıcaklığa maksimum hız sıcaklığı,  $T_{mak}$ , tepkimenin sona erdiği sıcaklığa tepkime sonu sıcaklığı,  $T_f$  denir. Tüm ısısal bozunma sıcaklıkları dinamik

termogravimetri ile kaydedilen ve termogram denilen grafikler üzerinden kolayca saptanabilir. Bir TGA eğrisinden elde edilen bu değerler, polimerlerin ısısal kararlılıklarının karşılaştırılmasında kullanılan önemli kriterlerdir. Polimerik malzemelerin sık sık ısı ile karşı karşıya kaldıkları düşünülürse, bu değerlerin önceden bilinmesinin önemi kolayca anlaşılır.

Bir madde fiziksel değişime uğradığı zaman buna karşılık entalpisinde bir değişme gözlenir. Bu incelenen madde ile inert bir standart arasındaki entalpi farkını ölçerek bu tip değişimleri saptamak diferansiyel termal analiz (DTA) tekniğinin temelini oluşturur.

### **1.7. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)**

Jel geçirgenlik kromatografisi, GPC; polimer moleküllerinin gözenekli bir jelin gözeneklerine girebilme yeteneklerinden yararlanarak, onları büyüklüklerine göre, ayıran yeni bir kromatografik tekniği olarak son yıllarda geliştirilmiştir. Yeni geliştirilmiş olmasına rağmen GPC polimerlerin mol kütlelerini ve mol kütleleri dağılımlarını saptamada kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir.

GPC' nin polimer moleküllerini ayırma mekanizması basit olarak polimerlerin büyüklüklerine uygun jel gözeneklerine girmesi ve orada alıkonma sürelerinin değişmesi ilkelerine dayanır. Bu nedenle, bir GPC cihazı esas itibariyle pompalar, kolonlar ve dedektörden meydana gelir. Pompalar, taşıyıcı çözücünün çözücü deposu, kolon ve dedektör içinden belli bir basınç altında belli bir hızla sirkülasyonunu, sağlarlar. Kolonlar, katı halde değişik büyüklüklere sahip olan, çözücü ile temas edince şişen kolon dolgu maddeleri ile doludur. Dedektörler ise polimerde bulunan belli bir spektrofotometrik özelliğe veya kırılma indisine dayanarak çözeltideki polimer miktarı ile orantılı bir sinyal oluşturan sistemdir. Metilmetakrilatlı, BPA kopolimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve monomer reaktivlik oranları incelenmiştir. Ortalama molekül ağırlığı GPC ile tayin edilmiştir. Polimerlerin heterojenlik indis değerleri, BPA' nın yüksek mol fraksiyonlarında birleşerek sonlanması ve MMA' nın yüksek mol fraksiyonlarındaki orantısız sonlanması nedeniyle güçlü bir zincir transfer eğiliminin olduğunu göstermiştir. Ayrıca kopolimer içerisinde BPA' nın miktarı azaldıkça heterojenlik indisinde artış gözlenmiştir (Madheswari ve ark., 1992).

### **1.8. Polimerlerin Çözünürlüğü**

Bir polimerik maddenin çözünmesi iki aşamada gerçekleştirilebilen yavaş bir olaydır. Çözücü molekülleri, önce polimer içerisine yavaş yavaş girerek şişkin bir jel oluşturur. Polimer molekülleri ile çözücü arasındaki karşılıklı etkileşimler kuvvetli ise, ikinci aşamada polimer çözücü içinde gerçek bir çözelti vermek üzere çözünebilir. Polimer jelinin çözelti halinde dağılması karıştırma işlemi ile hızlandırılır. Yüksek molekül ağırlıklı bir polimerin çözünmesi bazen günler hatta haftalar alabilir.

Polimer molekülleri arasındaki çapraz bağlar, kristallik ya da kuvvetli hidrojen bağlarının bulunması, başlangıçta oluşan jelin dağılmasını, bir başka deyişle polimerin çözünmesini önleyebilir (Baysal, 1975).

Polimerler ile küçük moleküllü sıvıların polimerlerin şişmesi veya çözünmesi ile sonuçlanan etkileşmesi hem polimerlerin işlenmesi hem de ondan yapılan eşyaların kullanılması bakımından büyük önem taşır. Örneğin, birçok sentetik lif ve film polimer çözeltilerinden elde edilir. Fabrikada polimerik malzemelerden eşyaların yapılmasında kullanılan plastikleştirme prosesi polimerlerin plastikleştirici içinde şişmesine dayanır. Vernik ve yapıştırıcılar bir çeşit polimer çözeltileridir. Bunların hepsinde polimerlerin küçük moleküllü sıvıların içinde şişmesi veya çözünmesi çok önemlidir.

Diğer taraftan, polimerik malzemeden yapılan eşyalar kullanım sırasında, çeşitli sıvı ortamlar ile sık sık karşı karşıya gelir ve eşyanın bu ortam ile etkileşmemesi çok önemlidir. Daha açıkçası, polimerin verilen bir sıvıda çözünmesi veya ona direnç göstermesi sorununu çözmek için polimerin küçük moleküllü sıvılar ile etkileşme kuralları hakkında çok iyi bilgilere sahip olmak yani makromoleküler bileşiklerin çözeltileri hakkındaki kuramların bilinmesi gerekir.

Polimer ve küçük moleküllü sıvı sistemleri; gerçek çözeltiler, koloidal dağılımlar ve jeller olmak üzere üç gruba ayrılır.

Belli bir polimer için “iyi çözücü” denen bazı sıvılar ile polimer doğrudan temas edince kendiliğinden çözülür. Bir polimer “zayıf çözücü” veya “çöktürücü” denen diğer sıvılarla temas edince hiçbir değişikliğe uğramaz. Örneğin doğal kauçuk benzende kendiliğinden çözülür fakat su ile etkileşmez.

Polimerlerin kendiliğinden çözünmesi pratikte sık sık gözlenir. Fakat bu proses karakteristik bir özelliğe sahiptir. Polimer çözünmeden önce şişer yani kütle hacmini artırarak küçük moleküllü sıvıyı absorblar. Eğer bir polimer örneği küçük parçalara kesilerek üstüne bir çözücü aktarılırsa, ilk önce her bir parça ayrı ayrı şişer fakat daha sonra absorblayan sıvı ve polimerden meydana gelen düzgün bir sıvı oluşturmak üzere birbirine karışırlar. Bu andaki sistem sıvının polimerdeki gerçek bir çözeltilisidir. Şişme polimer yapısında örnek hacmini birdenbire artıran kaçınılmaz bir değişme gerektirir. Şişme sınırlı veya sınırsız olabilir. Sınırsız şişme kendiliğinden çözeltiliye dönüşen şişmedir. Sınırlı şişme küçük moleküllü sıvılar ile polimerlerin etkileşmesidir. Tanım olarak şişme; küçük moleküllü bir sıvının polimer yapısında bir değişme ile birlikte bir polimer tarafında soğurulması prosesidir. Yapısal boşluklara girerken çözücü molekülleri polimerin süper moleküler yapılarının arasını zorla açar. Buna yapılar arası şişme denir. Eğer onlar yapıların içine girerse, makromoleküller zorla açılır. Buna da yapı içi şişme denir.

Pratik bakımdan, çapraz bağlı polimerlerin çeşitli sıvı, buhar ortamlarındaki şişme kapasitesini bilmek çok önemlidir. Bu kapasite şişme miktarı veya şişme derecesi olarak adlandırılır ve polimerin birim kütlesi veya hacmi tarafından soğurulan sıvı veya buhar miktarı olarak ifade edilir. Şişme derecesi gravimetrik veya hacimsel yöntemlerle belirlenir. Gravimetrik yöntem şişmeden önce ve sonra örneğin tartılmasından ve şişme miktarının,  $\alpha$

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m}$$

formülü ile hesaplanmasından ibarettir. Burada  $m_0$  polimer örneğinin ilk kütesidir. Hacimsel yöntem ise, şişmeden önce ve sonra polimerin hacminin ölçülmesine dayanır.

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0}$$

Burada  $V_0$  şişmemiş,  $V$  şişmiş polimerin hacmidir. Şişme derecesi sadece polimerin sınırlı şişmesi halinde belirlenebilir.

Moleküller arası etkileşmenin bir ölçüsü olarak bir sıvının kohezyon enerji yoğunluğu (K.E.Y.) ile bağıntılı olan Hildebrand' ın çözünürlük parametresi,  $\delta$ , çok sık kullanılır.

$$\delta = \frac{[\nabla E_i]^{1/2}}{V_i}$$

Burada  $\Delta E_i / V_i$  oranı kohezyon enerji yoğunluğu,  $\Delta E_i$  sıvının buharlaşma enerjisi ve  $V_i$  onun hacmidir. Belli bir polimerin en iyi çözücüsü K.E.Y. değeri, polimerin K.E.Y. değerine benzeyen sıvıdır. Bu düşünce bir polimerin K.E.Y. değerini belirleme yönteminin temelidir. Bu yöntem çapraz bağlı bir polimerin farklı K.E.Y. değerine sahip olan sıvılarda şişme derecesinin ölçülmesinden ve  $\alpha = f(\text{K.E.Y.}_{\text{sıvı}})$  grafiğinin çizilmesinden ibarettir. Bu bağıntı son derece sınır bir değere sahiptir ve eğrinin maksimumuna karşı gelen sıvının K.E.Y. değeri polimerin K.E.Y. değerine eşit olarak alınır. Bu parametreleri hesaplamak için birçok yöntem vardır ve onlar birçok polimerin  $\delta$  değerini hesaplamak için kullanılmıştır. Küçük  $\delta$  değerine sahip olan maddeler apolar maddelerdir; büyük  $\delta$  değerine sahip olan maddeler ise dipol momente veya hidrojen bağı yapma yeteneğine sahip olan maddelerdir.

### 1.9. Polimerlerde Viskozite Kavramı

Viskozite bir akışkanın akmaya karşı moleküllerin sürtünmesi ile kendi içinde ortaya çıkan direnci ifade eder. Bu nedenle viskozite, kısaca akışkanın akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır. Bir sıvı veya çözeltinin viskozitesi,  $\eta$ , onun kılcal bir borudan akışından yararlanılarak bulunur. Viskozite ölçümünde çok çeşitli viskozimetreler kullanılır. Bunlardan en çok kullanılan viskozimetreler Canon-Fenske, Oswald ve Ubbelohde gibi U tipi viskozimetrelerdir. Bunlardan Ubbelohde viskozimetresinin üstünlüğü ölçme işleminin viskozimetredeki çözelti miktarına bağlı olmamasıdır. Bu nedenle, bu viskozimetrede her defasında aynı miktarda çözücü ekleme suretiyle ard arda seyreltme yapılarak değişik derişimlerdeki bir dizi çözeltinin viskozitesi ölçülebilir. Böylece seyreltme işlemi viskozimetrenin içinde yapılmış olur. Bu yüzden, bu tip viskozimetrelere seyreltmeli viskozimetre denir ve seyreltme yönteminin uygulanması için çok uygundur.

Genel olarak bir sıvının viskozitesi, büyüklüğüne şekline ve kimyasal yapısına bağlıdır. Polimer sistemleri üzerinde yapılan araştırmalar, viskoz akış için aktivasyon enerjisinin sadece dar bir sıcaklık aralığında sabit olduğunu göstermiştir. Saf sıvılarda viskozitenin sıcaklıkla değişmesinin, hacimde de değişikliğe neden olduğu sonucuna varılmıştır (Saçak, 2002). Sıcaklık artıkça sıvıların viskozitesi genellikle azalır. Sonsuz seyreltik haldeki viskozite değeri olan limit viskozite sayısını bulmak için iki ayrı yol izlenir bunlardan birisi seyreltme yöntemi diğeri ise tek nokta yöntemidir.

### 1.10. Titrasyon Yöntemiyle Polimerin Çözünürlük Parametresinin Belirlenmesi

Polimerin çözünürlük parametresi tayin edilirken polimeri çözen çözücü ve çözünürlük parametreleri bir küçük, diğeri büyük iki farklı çöktürücü kullanıldı. Çözücü olarak toluen, çöktürücü olarak heksan ve etil alkol kullanıldı.

Polimerin çözünürlük parametresinin alt ve üst değerleri bulunurken aşağıdaki bağıntıdan yararlanıldı (Allen ve ark., 1960; Baret ve Pragnitz, 1975).

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

Burada;

$\delta_{\text{Karışım}}$	: Karışımın çözünürlük parametresi
$\delta_1$	: Çözücünün çözünürlük parametresi
$\delta_2$	: Çöktürücünün çözünürlük parametresi
$V_1, V_2$	: Çözücü ve çöktürücünün molar hacimleri
$X_1, X_2$	: Çözücü ve çöktürücünün mol kesirleri

Çözünürlük parametresinin üst sınırını bulmak için etil alkol [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH,  $\delta = 10$  (kal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>), (d: 0.7893 gr/cm<sup>3</sup>) ]; alt sınırını bulmak için n-heksan [(n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>,  $\delta = 7.3$  (kal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>), (d: 0.6603 gr/cm<sup>3</sup>) ] kullanıldı.

#### 1.10.1. Polimerin çözünürlük parametresi;

$$\delta_{\text{polimer}} = \frac{\delta_{\text{Karışım Üst sınır}} + \delta_{\text{Karışım Alt sınır}}}{2}$$

denklemleri yardımıyla hesaplandı ( McCaffery, 1970).

Bu amaçla polimerden belli bir miktar alınıp toluende çözüldü. Alt sınırı tayin etmek için bir büret yardımıyla çözelti içerisine bulanıklık meydana gelinceye kadar damla damla n-heksan ilave edildi. Aynı şekilde üst sınırı bulmak için bir başka

deney tüpünde hazırlanan polimer çözeltisine bulanıklık meydana gelinceye kadar etil alkol ilave edildi. Elde edilen sonuç çizelge halinde verildi (Bkz. Çizelge 1.1 ).

Çizelge 1.1. Polimerin titrasyon yöntemiyle belirlenen çözünürlük parametresi,

karışımın alt ve üst sınır çözünürlük parametreleri ((kal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>)

Polimer	$\delta_{\text{Karışım Alt sınır}}$	$\delta_{\text{Karışım Üst sınır}}$	$\delta_{\text{Polimer}}$
	7.848	9.534	8.691

### 1.11. Polimerin Süspansiyon Metoduyla Yoğunluğunun Belirlenmesi

Bir deney tüpüne önce belirli hacimde n-hekzan sonra polimer bırakıldı ve n-hekzanda dibe çöktüğü gözlemlendi. Heterojen karışıma yavaş yavaş kloroform (CCl<sub>4</sub>) damlatılarak polimer partiküllerinin asılı kalması sağlandı. Karışımın yoğunluğu polimerin yoğunluğuna eşit alındı. Aşağıdaki denklemden yararlanılarak polimerin yoğunluğu hesaplandı (Allen ve ark., 1960; Baret ve Pragnitz, 1975).

$$d_{\text{polimer}} = \frac{d_{\text{CCl}_4} \times V_{\text{CCl}_4} + d_{\text{n-hekzan}} \times V_{\text{n-hekzan}}}{V_{\text{Toplam}}}$$

## 2. MATERYAL ve METOD

### 2.1. Deneyde Kullanılan Araç ve Gereçler

- Tartımlar için Elektronik Terazi: SHIMADZU LİBROR AEL- 40 SM
- IR spektrumlarının alınması için MATTSON 1000 FTIR spektroskopisi (Fırat Üniversitesi, Elazığ)
- Polimerin DTA eğrisi için SHIMADZU marka DTA 50 (Fırat Üniversitesi, Elazığ)
- Polimerin TGA eğrisi için SHIMADZU marka TGA 50 (Fırat Üniversitesi, Elazığ)
- Polimerin camsı geçiş sıcaklığı için SHIMADZU marka DSC 50 (Fırat Üniversitesi, Elazığ)
- <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C- NMR spektrumlarının alınması için BRUKER 300 MHz NMR (Fırat Üniversitesi, Elazığ)
- Kuruma işlemi için etüv.
- Karıştırma işlemi için magnetik karıştırıcı
- Monomer sentezi için elektrikli ısıtıcı HS31 CHILTERN HOTPLATE MAGNETİC STIRRER
- Polimerizasyon için CLİFTON 8925 marka su banyosu
- Cam malzeme olarak; reaksiyon balonu, geri soğutucu, ayırma hunisi, termometre, mezür, huni, termometre, erlen, beher, pipet, baget, polimerizasyon tüpü ve otomatik pipet.
- Bibby Rotary Evaporatör RE 110 marka rotavapor

### 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

**Reaktifler:** Metakrilik asit (Merck) , p-tolil metil klorür (Merck) , metalik sodyum (Merck)

**Kurutucular:** Magnezyum Sülfat (Mg SO<sub>4</sub>), kalsiyum klorür ( CaCl<sub>2</sub>).

**Çözücüler:** Monomer sentezinde asetonitril, eter kullanıldı. Polimerin çözünmesi sırasında toluen kullanıldı. NMR spektrumları için döteryumlu kloroform kullanıldı. Polimerin çözünürlük parametresi etil alkol, toluen, n-hekzan (Merck) firmasından olduğu gibi kullanıldı.

**Çöktürücü:** Çöktürücü olarak etil alkol kullanıldı.

**Başlatıcı:** Benzoil peroksit (Merck), kloroformda çözülüp, metil alkolde çöktürülerek vakumlu desikatörde iyice kurutulduktan sonra kullanıldı.

**Durdurucu:** Hidrokinon

**İnert Gaz:** Azot gazı

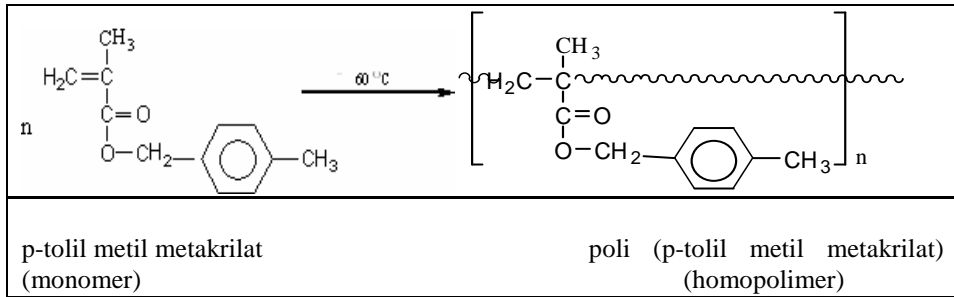
### 2.3. Monomer Sentezi

Kurutma başlıklı geri soğutucu ile donatılan 250 ml' lik bir deney balonuna 1,512 gr (1,4 mol) sodyum metakrilat, 1,326 ml (1 mol) p-tolil metil klorür ve 0,0029 gr. hidrokinon; 50 ml. asetonitril içinde çözüldü. Karışım 80 °C' de sürekli karıştırılarak reaksiyon yaklaşık 22 saatte tamamlandı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra di etil eter ve saf su ile ekstrakte edildi. Di etil eter fazına geçen monomere MgSO<sub>4</sub> eklenerek kurutuldu. Di etil eter evaporatörde uzaklaştırıldı. Geriye kalan monomerin hidrokinonu ise % 5'lik NaOH solüsyonu ile muamele edilerek ayrıldı. Di etil eter tekrar evaporatörde uzaklaştırıldı. Daha sonra monomere susuz MgSO<sub>4</sub> katılarak kuruması sağlandı.

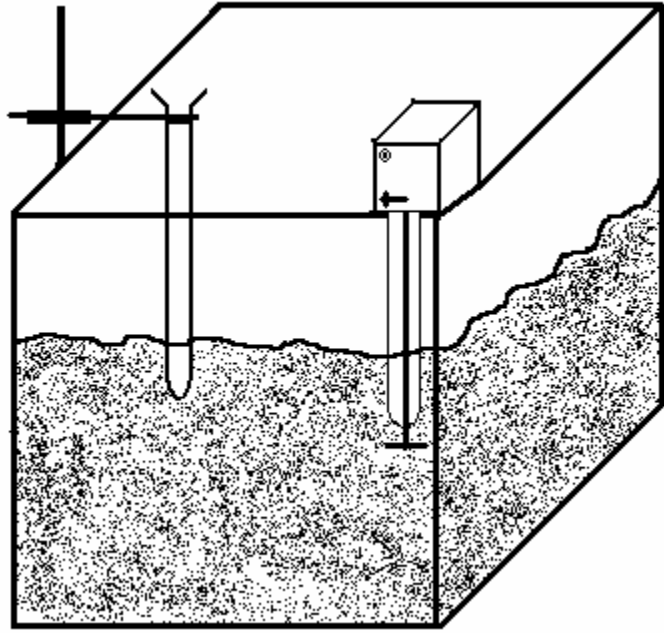
### 2.4. Homopolimerin Hazırlanması

Monomer çözücü olarak toluen ve başlatıcı olarak benzoil peroksit (ağırlıkça %2) bir polimerizasyon tüpüne konuldu. Karışım azot gazından yaklaşık 10 dakika geçirildikten sonra tüpün ağzı kapatıldı. Polimerizasyon tüpü 60°C' ye kadar ayarlanmış su banyosuna bırakılarak yaklaşık 72 saatte çözeltinin kıvamlılığında gittikçe artış gözlemlendi. Polimerizasyonun tamamlanması üzerine karışım etanole damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Daha sonra polimerin birkaç kez toluende çözülüp, etanolda tekrar çöktürülmesi sağlandı. Polimer vakum altında 40°C' de 24 saat boyunca kurutuldu. FT-IR, <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Ayrıca glisidil ve metakrilat ve stirenin farklı bileşimdeki kopolimerleri sentezlemiştir. <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR yardımıyla kopolimerin yapısı aydınlatılmıştır. GPC ile de heterojenlik indisleri bulunmuştur (Soundarajan and Reddy, 1990). Fenil metakrilat-glisidilmetakrilat kopolimerlerini sentezleyip yapısını IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR' dan karakterize etmişler. Kopolimerin termal özellikleri TG' den incelenmiş ve GMA homopolimeri için aktivasyon enerjisi 64.9 kJ/mol olarak bulunmuştur (Narasimhaswamy ve ark., 1991).

Polimerin yapısı Şekil2.1'de gösterildi.



Şekil 2.1. Monomerden homopolimerin oluşumu.



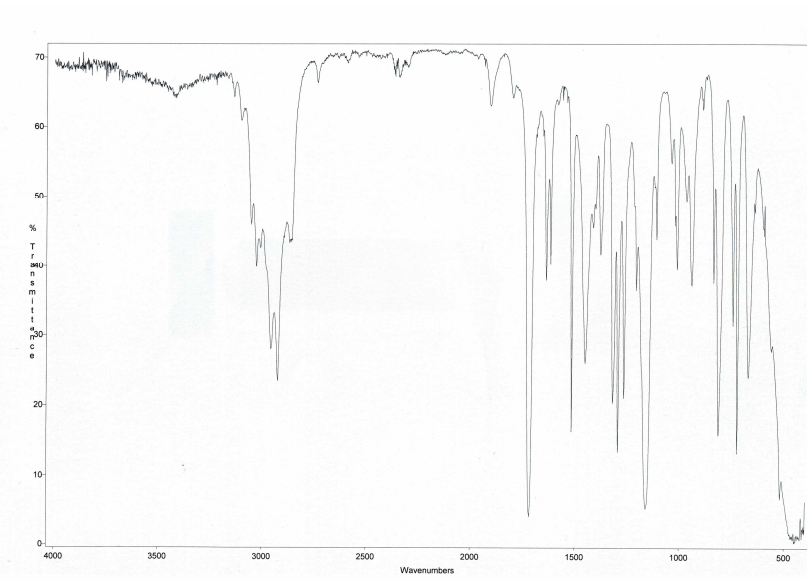
Şekil 2.2. Polimerin elde edildiği düzenek.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 3.1. IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları ve GPC Analizi

##### 3.1.1. p- tolil metil metakrilat monomerinin karakterizasyonu

P- tolil metil metakrilat'ın IR spektrumu Şekil 3.1., <sup>13</sup>C-NMR spektrumu Şekil 3.2., <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 3.3. de verildi.



Şekil 3.1. P-tolil metilmetakrilat'ın IR spektrumu.

IR Spektrum değerlendirilmesi aşağıdadır.

#### Dalga Sayısı (cm<sup>-1</sup>)

#### Titreşim Türü

3000-3100

C-H (Aromatiklikten Kaynaklanan)

1715

C=O (Esterdeki)

1637

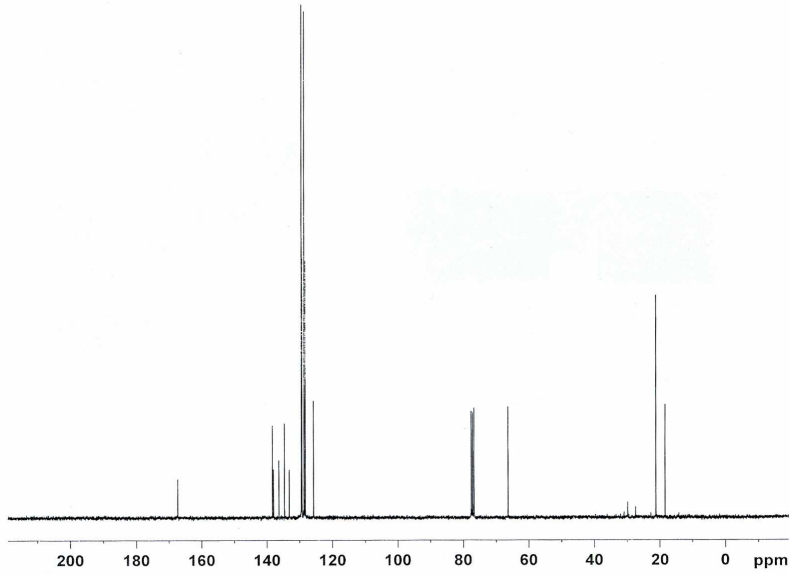
C=C (Olefinik)

1620

C=C (aromatik)

1210

C-O (asimetrik gerilme)



Şekil 3.2 p-tolil metilmetakrilat'ın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (Çözücü:  $\text{CDCl}_3$ )

Monomerin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum değerlendirmesi aşağıdadır.

**Kimyasal Kayma**

167,34

138,35

136,03

128,31-136,38

125,80

66,44

21,29

18,45

**Karbon Türü**

$\text{C}=\text{O}$  (esterdeki)

$\text{C}=\text{C}$

aromatik halkanın ipso karbonu

aromatik halkanın diğer karbonları

$\text{CH}_2=\text{C}$

$-\text{O}-\text{CH}_2-$

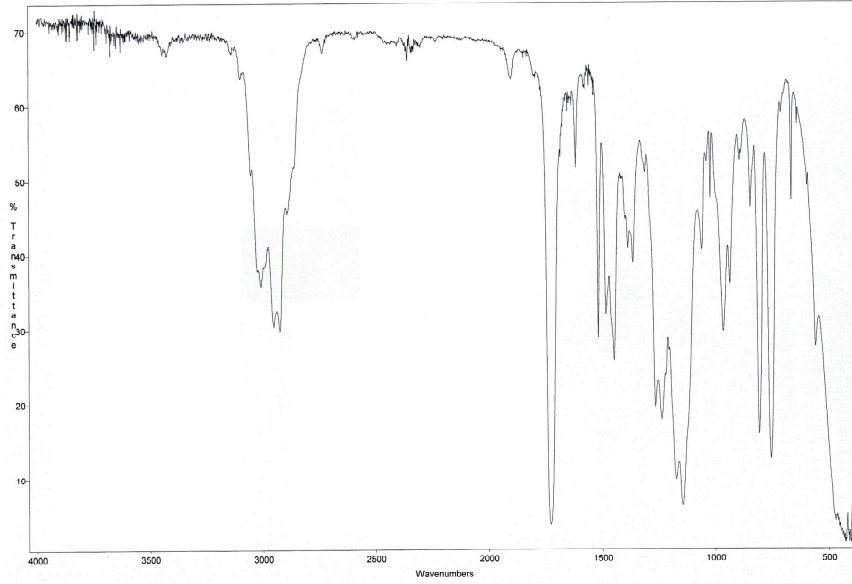
$\text{CH}_3-\text{Ph}$

$\text{CH}_3-\text{C}$   
||



### 3.1.2. Poli(p-tolil metilmetakrilat)'ın karakterizasyonu

Poli(p-tolil metilmetakrilat) polimerinin IR spektrumu Şekil 3.4.,  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 3.5.,  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu Şekil 3.6., GPC analizi şekil 3.7. de verildi.



Şekil 3.4 Poli(p-tolil metil metakrilat)'ın IR spektrumu

Poli (P-tolil metil metakrilat) IR Spektrum değerlendirmesi aşağıdadır.

#### Dalga Sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )

3000-3100

1730

1618

1210

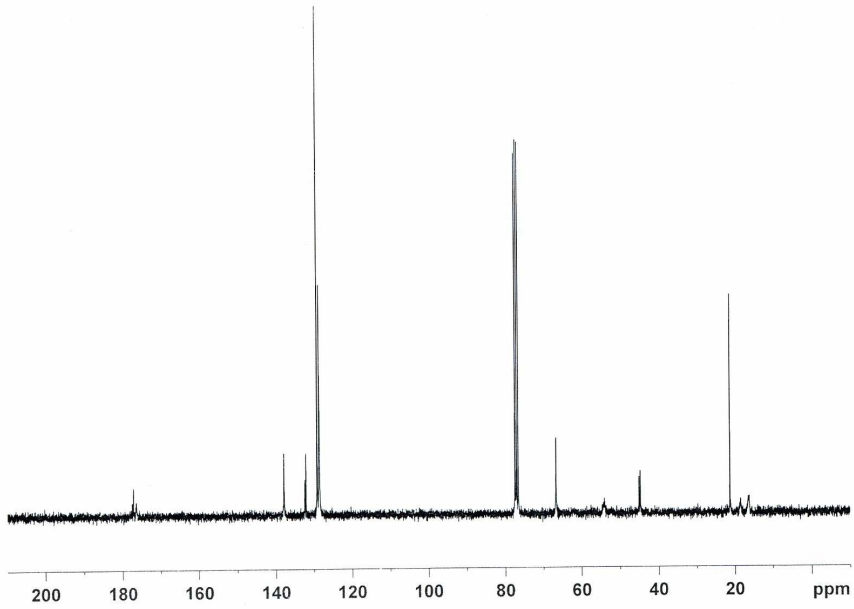
#### Titreşim Türü

C-H (Aromatiklikten kaynaklanan)

C=O (Esterdeki)

C=C (aromatik)

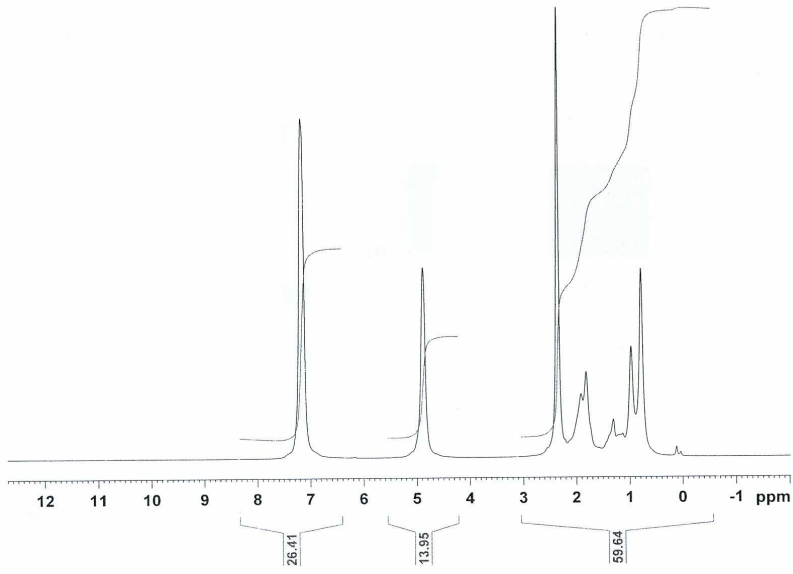
C-O (Asimetrik Gerilme)



Şekil 3.5. Poli(p- tolil metil metakrilat)'ın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (Çözücü:  $\text{CDCl}_3$ ).

Polimer  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum değerlendirmesi aşağıdadır.

<b><u>Kimyasal Kayma (ppm)</u></b>	<b><u>Karbon Türü</u></b>
177,22	C=O (esterdeki)
128,61-137,92	Aromatik halka karbonları
66,73	O-CH <sub>2</sub> -
44,76	CH <sub>2</sub> – C ~~ (Polimerleşen kuaterner karbon)
21,28	CH <sub>3</sub> -Ph
18,58	CH <sub>3</sub>



Şekil 3.6. Poli(p- tolil metil metakrilat)'ın  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (Çözücü:  $\text{CDCl}_3$ ).

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

**Kimyasal Kayma (ppm)**

7,17

4,88

2,35

0,78-1,912

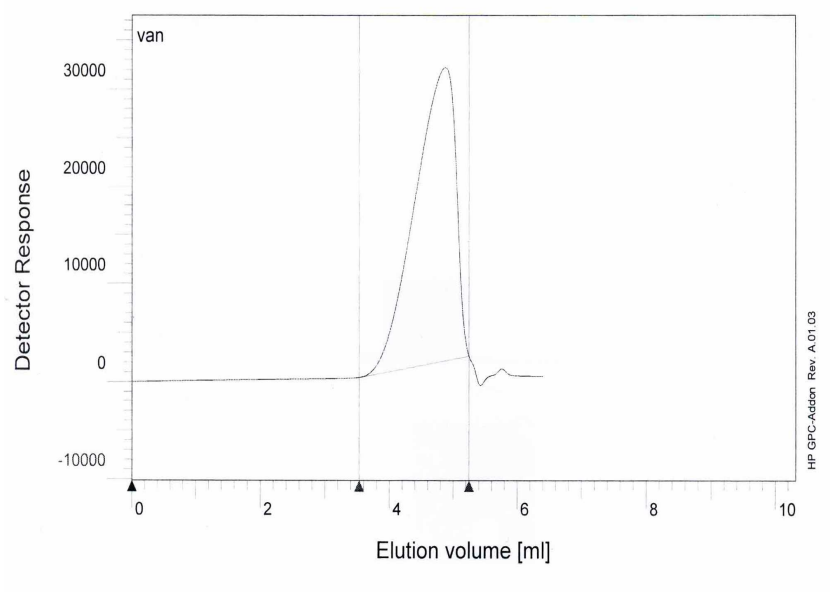
**Proton Türü**

Aromatik halka protonları

- $\text{OCH}_2$ -

$\text{CH}_3$ -Ph

Polimerdeki - $\text{CH}_2$ - ve - $\text{CH}_3$ -  
protonları



Şekil 3.7. Poli(p-tolil metil metakrilat)'ın GPC Analizi.

### 3.2. Polimerin Çözünürlük Parametresi Alt ve Üst Sınır Çözünürlük Parametrelerinin Tayin Edilmesi

Polimerin çözünürlük parametresinin alt sınırının belirlenmesi

Toluen ve n-hekzanın molar hacimleri ve mol kesirlerinin hesaplanması;

$$n_{Toluen} = \frac{2.175}{92} = 0.0236 \text{ mol}$$

$$n_{n\text{-hekzan}} = \frac{3.169}{86} = 0.0368 \text{ mol}$$

$$n_T = n_{Toluen} + n_{n\text{-hekzan}} = 0.0236 + 0.0368 = 0.0604$$

$$X_{Toluen} = \frac{n_{n\text{-hekzan}}}{n_T} = \frac{0.0236}{0.0604} = 0.391$$

$$X_{n\text{-hekzan}} = \frac{n_{n\text{-hekzan}}}{n_T} = \frac{0.0368}{0.0604} = 0.609$$

$$V_{Toluen} = \frac{92}{0.87} = 105.747 \text{ cm}^3$$

$$V_{n\text{-hekzan}} = \frac{86}{0.6603} = 130.243 \text{ cm}^3$$

$$\delta_{\text{Karışım Alt sınır}} = \frac{\delta_{Toluen} \cdot X_{Toluen} \cdot V_{Toluen} + \delta_{n\text{-hekzan}} \cdot X_{n\text{-hekzan}} \cdot V_{n\text{-hekzan}}}{X_{Toluen} \cdot V_{Toluen} + X_{n\text{-hekzan}} \cdot V_{n\text{-hekzan}}}$$

$$\delta_{\text{Karışım Alt sınır}} = \frac{(8.9 \times 0.391 \times 105.947) + (7.3 \times 0.609 \times 130.243)}{(0.391 \times 105.947) + (0.609 \times 130.243)}$$

$$\delta_{\text{Karışım Alt sınır}} = 7.848 (\text{kal} / \text{cm}^3)^{1/2}$$

Polimerin çözünürlük parametresinin üst sınırının belirlenmesi;

$$n_{Toluen} = \frac{2.175}{92} = 0.0236 \text{ mol}$$

$$n_{Etil \text{ alkol}} = \frac{2.6836}{46} = 0.0583 \text{ mol}$$

$$n_T = n_{Toluen} + n_{Etıl\ alköl} = 0.0583 + 0.0236 = 0.0819$$

$$X_{Toluen} = \frac{n_{Toluen}}{n_T} = \frac{0.0236}{0.0819} = 0.288$$

$$X_{Etıl\ alköl} = \frac{n_{Etıl\ alköl}}{n_T} = \frac{0.0583}{0.0819} = 0.712$$

$$n_{Toluen} = \frac{2.175}{92} = 0.0236\ mol$$

$$n_{Toluen} = \frac{2.175}{92} = 0.0236\ mol$$

$$V_{Toluen} = \frac{92}{0.87} = 105.747\ cm^3$$

$$V_{Etıl\ alköl} = \frac{46}{0.7893} = 58.279\ cm^3$$

$$\delta_{Karişım\ Üst\ sınır} = \frac{\delta_{Toluen} \cdot X_{Toluen} \cdot V_{Toluen} + \delta_{Etıl\ alköl} \cdot X_{Etıl\ alköl} \cdot V_{Etıl\ alköl}}{X_{Toluen} \cdot V_{Toluen} + X_{Etıl\ alköl} \cdot V_{Etıl\ alköl}}$$

$$\delta_{Karişım\ Üst\ sınır} = \frac{(8.9 \times 0.288 \times 105.747) + (10 \times 0.712 \times 58.279)}{(0.288 \times 105.747) + (0.712 \times 58.279)}$$

$$Karişım\ Üst\ sınır = 9.534\ (kal/cm^3)^{1/2}$$

$$\delta_{Karişım\ Polimer} = \frac{\delta_{Karişım\ Alt\ sınır} + \delta_{Karişım\ Üst\ sınır}}{2} = \frac{7.848 + 9.534}{2} = 8.69$$

### 3.3. Polimerin Süspansiyon Metoduyla Yoğunluğunun Belirlenmesi

Harcanan CCl <sub>4</sub> miktarı (ml)	: 4,6 ml.
Harcanan n-hekzan miktarı (ml)	: 5,1 ml.
CCl <sub>4</sub> ' ün yoğunluğu	: 1,6 gr/ml
n-hekzan' ın yoğunluğu	: 0,659 gr/ml

$$d_{polimer} = \frac{d_{CCl_4} \times V_{CCl_4} + d_{n-hekzan} \times V_{n-hekzan}}{V_{Toplam}}$$

$$d_{\text{polimer}} = \frac{1,6 \times 4,6 + 0,659 \times 5,1}{9,6} = 1,12 \text{ gr/ml}$$

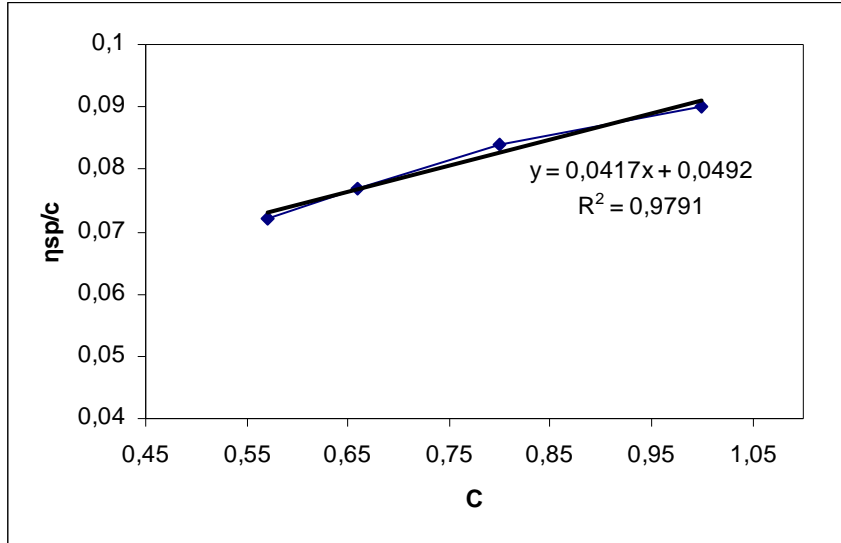
### 3.4. Poli (p-tolil metil metakrilat)'ın Limit Viskozite Sayısının Hesaplanması

Poli(p-tolil metil metakrilat) polimerinin 20 °C' de toluende viskozimetre ile ölçülen akış süreleri  $\eta_{sp/c}$  değerleri Çizelge 3.1.'de verildi.

Polimer	Çözücü Hacmi (ml)	Çözeltinin Derişimi C (g/dl)	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp/c}$
	20	1	0.090	0.090
	25	0.8	0.067	0.084
	30	0.66	0.051	0.077
	35	0.57	0.041	0.072

Çizelge 3.1. Polimerin 20 °C' de toluende viskozimetre ile ölçülen akış süreleri  $\eta_{sp/c}$  değerleri.

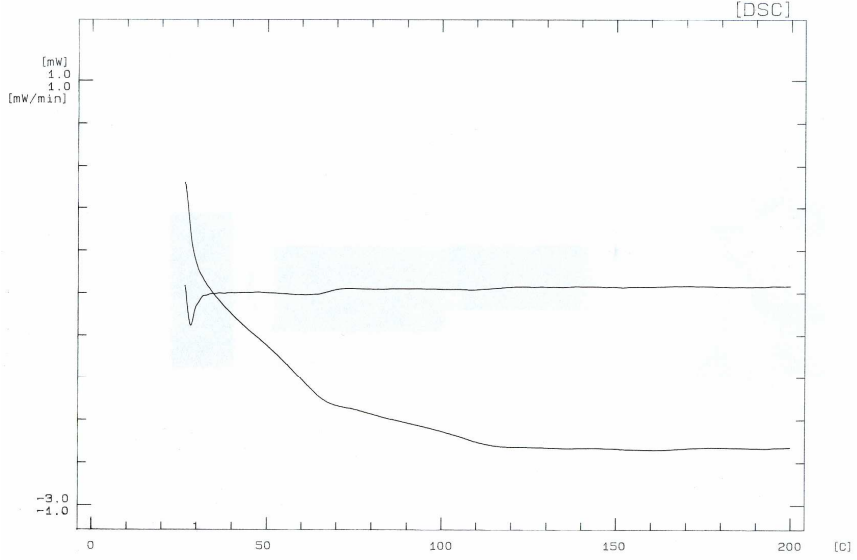
Şekil 3.8. Polimer çözeltisinin  $\eta_{sp/c}$ -C grafiği



### 3.5. Polimerin Termal Analiz Ölçümleri

#### 3.5.1. Polimerin DSC analizi

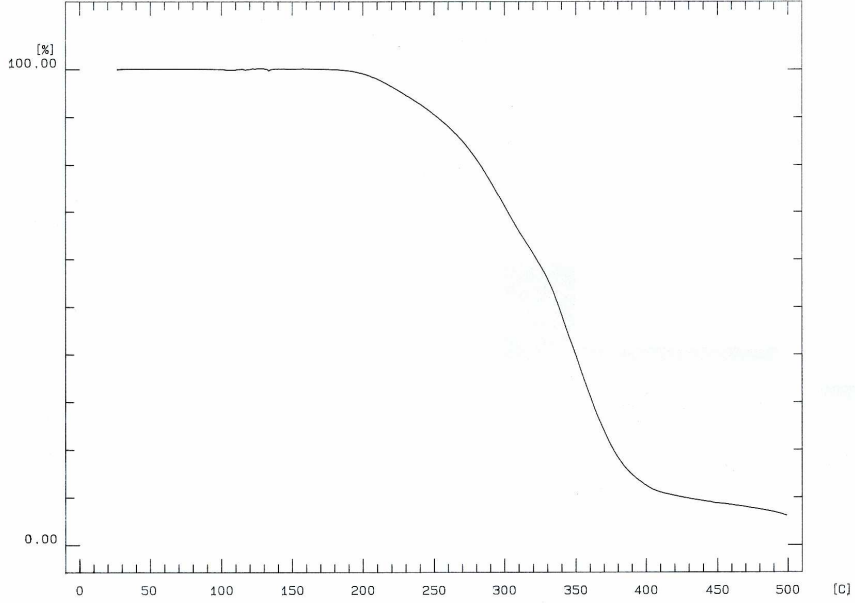
Homopolimerin camsı geçiş sıcaklığı DSC eğrisinden anlaşıldı. Bu amaçla alınan polimer örneği 20 °C/dk ısıtma hızıyla 200 °C' ye kadar ısıtılarak eğri kaydedildi. Poli (p-tolil metil metakrilat) homopolimerinin DSC eğrisi Şekil 3.9.'da gösterildi.



Şekil 3.9. Polimerin DSC Eğrisi (20 °C/dk ısıtma hızı ile alındı).

### 3.5.2. Polimerin TGA analizi

10 °C/dk ısıtma hızıyla azot atmosferi altında ısıtılan poli (p-tolil metil metakrilat) homopolimerinin TG eğrisi TGA-50 cihazıyla alındı. Termogram Şekil 3.10.'da verildi.

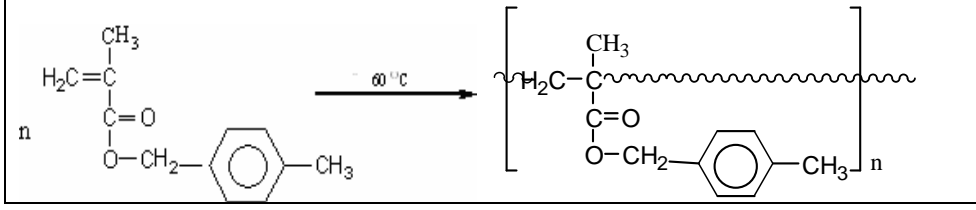


Şekil 3.10 Polimerin TGA Analizi (10 °C/dk ısıtma hızı ile alındı)

Çizelge 3.2. Poli(p-tolil metil metakrilat) polimerinin TGA eğrisinden hesaplanan sonuçlar

Polimer	Boz. Baş. Sıc. (°C)	%20 Küt. Kay. (°C)	%50 Küt. Kay. (°C)	%70 Küt. Kay. (°C)	%90Küt Kay.(°C)
Poli(p-tolil metil metakrilat)	205	295	345	365	420

#### 4. TARTIŞMA ve SONUÇ



Şekil 4.1. Monomerden polimer oluşum reaksiyonu

Bu çalışmada poli(p-tolil metil metakrilat) polimerinin sentezi ve bazı özelliklerinin araştırılması amacıyla homopolimeri hazırlandı. P-tolil metil metakrilat monomeri, asit tuzlarından ve alkil halojenürlerden ester sentezi için verilen metoda göre hazırlandı. Etkin halojenürlerin, asitlerin Na ve Ag tuzlarıyla etkileşmeleri esterleri verir (Erdik, 1987).

P-tolil metil metakrilat monomeri, sodyum metakrilat ile p-tolil metil klorürün esterleşme reaksiyonuyla  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ' de sentezlendi. Monomerin IR spektrumundaki  $3100\text{ cm}^{-1}$  (aromatiklikten kaynaklanan C-H gerilmesi),  $1715\text{ cm}^{-1}$  (esterdeki C=O gerilmesi),  $1637\text{ cm}^{-1}$  (olefinik C=C gerilmesi),  $1620\text{ cm}^{-1}$  (aromatik C=C gerilmesi),  $1210\text{ cm}^{-1}$  (asimetrik C-O gerilmesi) bantları yapıyı desteklemektedir. Ayrıca  $^1\text{H-NMR}$ ' da görülen 7,23-7,38 ppm (aromatik halka protonları), 6,24 ppm ( $\text{CH}_2$ , 1H), 5,65 ppm ( $\text{CH}_2$ , 1H),  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda görülen 167,34 ppm (esterdeki C=O), 125,80 ppm ( $\text{CH}_2$ , 1H), 18,45 ppm (tersiyer karbona bağlı  $\text{CH}_3$ ) gibi sinyallerde monomerin varlığını destekleyen diğer spektroskopik verilerdir.

P-tolil metil metakrilat monomeri  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ' de  $\text{Bz}_2\text{O}_2$  başlatıcısı yanında toluende 72 saatte polimerleştirildi. Monomerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda görülen metile göre cis ve trans konumlu protonların (5,65-6,24 ppm) kaybolması,  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda ester C=O (167 ppm) sinyalinin 177 ppm' e kayması, IR'de  $1637\text{ cm}^{-1}$  (olefinik C=C) bandının kaybolması polimerizasyon sonucu meydana gelen önemli spektroskopik değişikliklerdir.

Poli (p-tolil metil metakrilat) homopolimerinin çözünürlük parametresi çözücü- çöktürücü çifti kullanılarak  $8,69\text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  olarak belirlendi. Elde edilen p-tolil metil metakrilat homopolimeri, hesaplanan çözünürlük parametresine yakın olan çözücülerde çözünebilir.

Poli (p-tolil metil metakrilat) homopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı DSC ile ölçüldü. Poli (metil metakrilat)' ın camsı geçiş sıcaklığı  $100-105\text{ }^\circ\text{C}$  civarındadır (Baysal, 1975). Poli( p-tolil metil metakrilat) homopolimeri için ise DSC ile bulunan camsı geçiş sıcaklığı değeri  $66\text{ }^\circ\text{C}$  civarındadır. Eklenen yan grup serbest hacmi artırdığından homopolimerin camsı geçiş sıcaklığının düşmesi beklenebilir.

Poli (p-tolil metil metakrilat) homopolimerinin bozunma sıcaklığı TGA ile ölçüldü. Polimerin 205 °C' de bozunmaya başladığı görüldü. Ayrıca glisidilmetakrilat' ın stiren ve metilmetakrilat'la farklı % oranlarda blendlerinin camsı geçiş sıcaklıkları, molekül ağırlıkları, heterojenlik indisleri ve çözünürlük parametreleri araştırılmıştır (Gan ve Paul, 1994).

Metakrilik asit ve metakrilatlı blok polimerlerinin sentezi yapılmış, NMR ve TGA ile karakterize edilmiştir. Bunun yanında termogravimetrik analizler, az miktardaki MAA' nın küçük bloklarının PMMA' nın ağırlık kaybı başlangıcını geciktirdiğini göstermiştir (Dos Santos ve ark., 1995).

Poli (p-tolil metilmetakrilat) homopolimerinin ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi GPC ile belirlendi. Polimerlerin molekül ağırlıkları küçük moleküllerin molekül ağırlıklarından çok farklıdır. Bir polimerik yapı farklı uzunluklara sahip polimer zincirlerinden meydana gelmektedir. Yani polimerler polidispers yapıya sahip sistemlerdir. Yalnız molekül ağırlığı değil, polimerin heterojen yapısı, başka bir ifadeyle molekül ağırlığı dağılımı polimerin tüm özelliklerini büyük ölçüde değiştirmektedir. Poli( p-tolil metilmetakrilat) homopolimerinin GPC ile belirlenen ortalama molekül ağırlıklarından elde edilen heterojenlik indisi 3.17 olarak bulunmuştur.

Serbest radikal polimerizasyonlarda dar molekül dağılımına sahip polimerlerde heterojenlik indisi 2-5; geniş molekül dağılımına sahip polimerler de ise 5-100 arasında değişmektedir (İlter ve Özdemir, 1997).

Poli(p-tolil metil metakrilat) homopolimerinin limit viskozite sayısı Ubbelohde viskozimetresi ile ölçülerek hesaplandı. Polimerin limit viskozite sayısı 0,067 olarak hesaplandı.

Poli(p-tolil metil metakrilat) homopolimerinin yoğunluğu süspansiyon metodu kullanılarak hesaplandı. Polimerin yoğunluğu 1,12 gr/ml olarak hesaplandı.

## KAYNAKLAR

- Akar, A., 1981. *Polimer Kimyasına Giriş*. İ.T.Ü. Fen- Edebiyat Fakültesi Yayınları., İstanbul.
- Akovalı, G., 1993. *Polimer Ders Notları*. ODTÜ Yayınları, Ankara.
- Allen, G., Gee, G., Wilson, G.J., 1960. *Polymer*. 1,456.
- Baret, S., Pragnitz, J., 1975. *Macromolecular*. 7,536.
- Baysal, B., 1981. *Polimer Kimyası*. 1. Baskı. ODTÜ Yayınları, Ankara.
- Baysal, B., 1994. *Polimer Kimyası*. 2. Baskı. ODTÜ Yayınları, Ankara.
- Beşergil, B., 2003. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Dos Santos, G. C., Jenkins, A. D., Walton, D. R., 1995. Synthesis, and NMR and Thermogravimetric Characterisation of Block Polymers of Methyl Methacrylate and Methacrylic Acid. *Polymer Int.*, 37.
- Erdik, E., 1987. *Denel Organik Kimya*. Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara.
- Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1992. *Organik Kimya*. Çev. Tahsin Uyar. I. Baskı. Güneş Kitabevi, Ankara.
- Gan, P.P., Paul, R.D., 1994. Interaction Energies for Blends Based on Glycidyl Methacrylate Copolymers, *Polymer*, 35: 16.
- Houwink, D.S., Han, C.D., Stiel, L.I., 1987. Gas Chromatographic Measurements of Infinite Dilution Coefficients of Volatile liquids in amorphous Polymers at elevated Temperatures. *J. App. Poly. Sci.*, Col. 33, 551-576.
- İlter, Z., Özdemir, E., 1997. *(Alkil) Metakrilatların Glisidilmetakrilat ve 1,3-dioksalan ile Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyon*. (Doktora tezi). Fırat Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Kurbanova, R., 1996. *Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler*. S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya.
- Madheswari, D., Nanzundan, S., Venkata Reddy, A., 1992. Copolymers of p-Biphenyl Acrylate with Methyl Methacrylate: Synthesis, Characterisation and Monomer Reactivity Ratios. *Eur. Polym*, 28.
- McCaffery, E.L., 1970. Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry. *Mc Gram Hill Book Comp.*, New York.
- Narasimhaswamy, T., Sumathi, S.C., Reddy, R.S., 1991. Phenyl Methacrylate-Glycidyl Methacrylate Copolymers: Synthesis, Characterisation and Reactivity Ratios by Spectroscopic Methods. *Polymer*, 32: 2225-2236.

Pişkin, E., 1987. *Polimer Teknolojisine Giriş*. İnkılap Kitabevi, İstanbul. 200.

Saçak, M., 2002. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara.

Soundarajan, S., 1990. Synthesis and Characterization of Glycidyl Methacrylate-Styrene Copolymers and Determination of Monomer Reactivity Ratios, *Polymer*, **31**, February.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1980 yılında Van'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Van Atatürk İlköğretim okulunda, lise öğrenimini ise Van Atatürk Lisesi'nde tamamladı.1998 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi (YYÜ) Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2002 yılında aynı bölümden mezun oldu. 2003 yılında YYÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisansa başladı. 2006 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı.