

HAZİRAN 2016

Yüksek Lisans - Kimya Bölümü

SİBEL GÜNGÖR

**T.C.
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİ(BÜTİL AKRİLAT-co-N-
HİDROKSİMETİL AKRİLAMİT)
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**KİMYA BÖLÜMÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

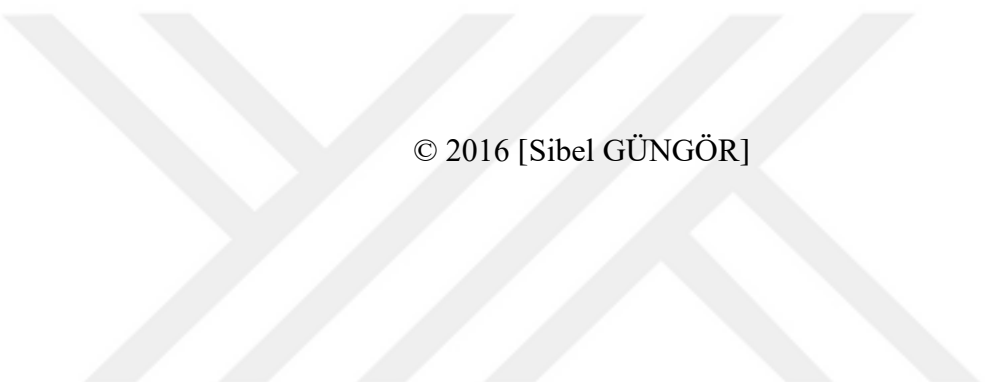
**SİBEL GÜNGÖR
HAZİRAN 2016**

**Poli(Bütıl Akrilat-co-N-Hidroksimetil
Akrilamit) Kopolimerlerinin Sentezi ve
Karakterizasyonu**

**Gaziantep Üniversitesi
Kimya Bölümü
Yüksek Lisans Tezi**

**Danışman
Doç.Dr. Hidayet MAZİ**

**Sibel GÜNGÖR
HAZİRAN 2016**



© 2016 [Sibel GÜNGÖR]

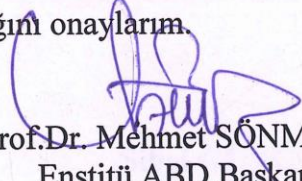
T.C.
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA BÖLÜMÜ

Tezin Adı: : Poli(Bütil Akrilat-co-N-Hidroksimetil Akrilamit)
Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu
Öğrencinin, Adı Soyadı : Sibel GÜNGÖR
Tez Savunma Tarihi : 23.06.2016

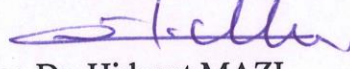
Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı


Prof.Dr. Metin BEDİR
FBE Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

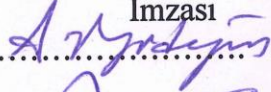

Prof.Dr. Mehmet SÖNMEZ
Enstitü ABD Başkanı

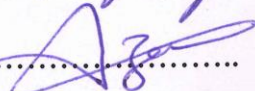
Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

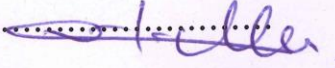

Doç.Dr. Hidayet MAZİ
Tez Danışmanı

Bu tez tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri:

Doç.Dr. Ayşegül İYİDOĞAN 

Doç.Dr. Cemile ÖZDEMİR DİNÇ..... 

Doç.Dr. Hidayet MAZİ..... 

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

Sibel GÜNGÖR

ÖZET

POLİ(BÜTİL AKRİLAT-*co*-*N*-HİDROKSİMETİL AKRİLAMİT) KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

GÜNGÖR, Sibel

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü

Tez Yöneticisi: Doç.Dr. Hidayet MAZI

Haziran 2016-72 Sayfa

Bu çalışmada, poli(bütıl akrilat-*co*-*N*-hidroksimetil akrilamit) kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Özellikle çabuk polimerleşebilmesi sebebiyle monomer olarak *N*-hidroksimetil akrilamit seçilmiştir. Farklı monomer oranlarında hazırlanan çözeltiler azot gazından geçirildikten sonra polimer sentezi kompleks radikal kopolimerleşmesi şeklinde, başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılarak çözelti fazında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sentezler katalizör eşliğinde de gerçekleştirilmiştir. Katalizör (dimetilanilin) ile sentezlenen kopolimerler oda sıcaklığında ve 2 dakika gibi kısa bir süre içerisinde oluşabilmektedir. Çözücü olarak 1,4-dioksanın kullanıldığı tepkime sonrasında polimerler dietileter ile çöktürülmüş, çözüp tekrar çöktürülerek saflaştırılmış ve 40°C’de vakum altında kurutulmuştur.

Karakterizasyon aşamasında 25±0,01°C’de yapılan vizkozimetrik ölçümler ile dimetilformamit ile hazırlanan farklı monomer derişimleriyle elde edilen ürünlerin molekül ağırlıkları arasındaki ilişki incelenmiştir. Elde edilen kopolimerlerin yapısı FTIR, vizkozimetrik yöntem, Elementel analiz ve TGA yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Sentezlenen kopolimerlerin bileşimi elementel analiz yöntemiyle Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross eşitlikleri kullanılarak belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Bütıl Akrilat, *N*-hidroksimetil-akrilamit, Kopolimer, FTIR, TGA, Elementel Analiz, Vizkozite.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(BUTYL ACRYLATE-*co*-N-HYDROXYMETHYL ACRYLAMIDE) COPOLIMERS

GÜNGÖR, Sibel

M.Sc. in Department of Chemistry

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Hidayet MAZI

June, 2016

In this study, the synthesis and characterization of poly(butyl acrylate-*co*-N-hydroxymethyl acrylamide) copolymers were carried out.

The monomer N-hydroxymethyl acrylamide has been chosen as monomer for its rapid polymerization property. The synthesis processes were performed in solution phase by complex radical copolymerization with different monomer mol ratios using benzoyl peroxide as initiator and nitrogen gas as inert atmosphere. Copolymers were synthesized with and without a catalyst. Synthesis reactions occurred about room temperature in very short time (about 2 minutes) in case of using catalyst (dimethyl aniline). Copolymers were synthesized in 1,4-dioxane, precipitated with diethyl ether, purified by solvation-reprecipitation method and dried at 40°C under vacuum.

In characterization stage; the relationship between the molecular weights of the copolymers were investigated by viscosimetric measurements carried out at 25±0.02°C using dimethylformamide as solvent. The structure of the copolymers were characterized by FTIR, viscometric, elemental analysis and TGA methods. The composition and the type of the copolymers were identified by elemental analysis method using the Kelen-Tüdös and Finemann-Ross equations.

Key Words: Butyl Acrylate, N-Hydroxymethyl Acrylamide, Copolymer, FTIR, TGA, Elemental, Analysis, Viscosity.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince ilgi ve desteğiyle yanımda olan, bilgi ve tecrübeleriyle her konuda beni yönlendiren, huzurlu çalışma ortamı sağlayan Gaziantep Üniversitesi öğretim üyelerinden kıymetli danışman hocam Sayın Doç.Dr. Hidayet MAZI'ya, ayrıca Gaziantep Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Beni bugünlere kadar getiren, sevgisini ve emeğini benden hiçbir zaman esirgemeyen beni hep destekleyen ve güvenen annem Fatma GÜNGÖR'e ve babam Süleyman GÜNGÖR'e, çok sevdiğim eşim Adem ÇİMLİ'ye ve tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xv
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.....	3
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Polimerlerin Tanımı ve Türleri.....	5
2.1.1. Homopolimerler.....	5
2.1.2. Kopolimerler	5
2.2. Polimerlerin Molekül Ağırlığı Türleri ve Molekül Ağırlığı Dağılımı	
Belirleme Yöntemleri.....	8
2.2.1. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı	10
2.2.2. Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı.....	14
2.2.3. Vizkozimetrik Ortalama Molekül Ağırlığı.....	16
2.2.4. Hidrodinamik Hacimce Ortalama Molekül Ağırlığı	20
2.2.5. Molekül Ağırlığı Dağılımı.....	21
2.3. Polimerleşme Tepkimeleri.....	23
2.3.1. Basamaklı Polimerleşme.....	24
2.3.2. Zincir Polimerleşme.....	25
2.3.2.1. Radikalik Zincir Polimerleşme.....	27
2.3.2.2. Katyonik Zincir Polimerleşme.....	30

2.3.2.3. Anyonik Polimerleşme.....	30
2.3.2.4. Yaşayan Zincir Polimerleşmesi.....	31
2.4. Polimerleşme İşlemleri	33
2.4.1. Yığın Polimerleşme.....	33
2.4.2. Süspansiyon Polimerleşme.....	33
2.4.3. Emülsiyon Polimerleşme.....	34
2.4.4. Dispersiyon Polimerleşme.....	34
2.5. Kopolimerleşme.....	34
2.6. N-Hidroksimetil Akrilamit.....	35
2.7. Bütil Akrilat	36
2.8. N-Hidroksimetil Akrilamit ve Bütil Akrilat'ın Literatürde Yer Alan Çalışmaları.....	36
BÖLÜM 3.....	44
GEREÇ VE YÖNTEMLER.....	44
3.1. Gereçler.....	44
3.2. Poli(Bütil Akrilat-co-N-Hidroksimetil Akrilamit) Kopolimerinin Sentezi.....	44
3.3. Analizler.....	45
3.3.1. Vizkozimetrik Ölçümler.....	45
3.3.2. FTIR Analizleri.....	46
3.3.3. Elementel Analiz.....	46
3.3.4. Termogravimetrik Analiz.....	47
BÖLÜM 4.....	48
BULGULAR.....	48
4.1. Sentez	48
4.2. Kopolimer Karakterizasyonu.....	48
4.2.1. FTIR Sonuçları.....	48
4.2.2. Elementel Analiz Verileri.....	54
4.2.3. Monomer Reaktivlik Oranları.....	57
4.2.4. Vizkozimetrik Ölçümler.....	59
4.2.5. Termogravimetrik Analiz.....	63

BÖLÜM 5	66
TARTIŞMA VE SONUÇ	66
BÖLÜM 6	68
KAYNAKLAR	68



TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Polimerlerin molekül ağırlığı çeşitleri ve belirleme yöntemleri	8
Tablo 2.2. Bazı polimerler için Mark- Houwink sabitleri (K ve a).....	20
Tablo 3.1. Kopolimer sentezinde tüplere eklenen kimyasalların miktarları.....	44
Tablo 4.1. Değişik monomer derişimlerinde hazırlanan kopolimerlerin elementel analiz sonuçları ve hesaplanan yüzde bileşimleri.....	55
Tablo 4.2. Sentezlenen kopolimerlerin elementel analiz yöntemiyle elde edilen bileşimleri ve Fineman Ross - Kelen Tüdös parametreleri.....	56
Tablo 4.3. Farklı monomer derişimleriyle elde edilen kopolimerlerin intrinsik vizkozite değerleri.....	63

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Stirenin benzoil peroksit varlığında polimerleşme tepkimesi.....	3
Şekil 2.2. Bazı polimerlerin formülleri ve sentezlendikleri monomerler.....	4
Şekil 2.3. Etilenin polimerleşme mekanizması.....	5
Şekil 2.4. Ardışık Kopolimer.....	6
Şekil 2.5. Blok Kopolimer.....	6
Şekil 2.6. Rastgele Kopolimer.....	6
Şekil 2.7. Aşı kopolimeri.....	6
Şekil 2.8. Polimerlerde gözlenen zincir şekilleri.....	7
Şekil 2.9. Polimer çözeltilerinin ozmotik basınç değerlerinin belirlenmesinde kullanılabilecek bir ozmoz hücresinin şekli.....	11
Şekil 2.10. Toluende hazırlanmış polistiren çözeltilerinin ozmotik basınç derişim ilişkisi.....	11
Şekil 2.11. Toluendeki polistiren çözeltisi için elde edilen ışık saçılma yöntemi verileri.....	16
Şekil 2.12.a. Ostwald vizkozimetresi.....	17
Şekil 2.12.b. Ubbelohde vizkozimetresi.....	17
Şekil 2.13. İndirgenmiş vizkozitenin bulunması için uygun doğrular.....	19
Şekil 2.14. Molekül ağırlığı dağılımı.....	22
Şekil 2.15. Bir polimerin GPC kolonundan ayrılması.....	23
Şekil 2.16. Polietilentereftalat sentezi.....	23
Şekil 2.17. Vinil monomerinin farklı sistemler ile polimerleşmesi.....	26
Şekil 2.18. Zincir polimerleşmesinin basamakları.....	27
Şekil 2.19.a. Serbest radikalik zincir polimerleşmenin başlama basamağı.....	28
Şekil 2.19.b. Serbest radikalik zincir polimerleşmenin büyüme basamağı.....	29
Şekil 2.19.c. Serbest radikal polimerleşmesi sonlanma basamağı.....	29

Şekil 2.20. N-hidroksimetil akrilamidin yapısı.....	36
Şekil 2.21. Bütil Akrilat'ın yapısı.....	36
Şekil 3.1. N-hidroksimetil akrilamid'in bütil akrilatla kopolimerleşme tepkimesi...	
Şekil 4.1. Bütil Akrilat monomerinin FTIR spektrumu.....	49
Şekil 4.2. NHMAAm monomerinin FTIR spektrumu.....	50
Şekil 4.3. BA/NHMAAm 30:70 mol oranıyla sentezlenen kopolimerin FTIR spektrumu.....	51
Şekil 4.4. BA/NHMAAm 40:60 mol oranıyla sentezlenen kopolimerin FTIR spektrumu.....	51
Şekil 4.5. BA/NHMAAm 50:50 mol oranıyla sentezlenen kopolimerin FTIRspektrumu.....	52
Şekil 4.6. BA/NHMAAm 60:40 mol oranıyla sentezlenen kopolimerin FTIR spektrumu.....	52
Şekil 4.7. BA/NHMAAm 70:30 mol oranıyla sentezlenen kopolimerin FTIR spektrumu.....	53
Şekil 4.8. Farklı monomer derişimleriyles entezlenen kopolimerlerin karşılaştırmalı FTIR spektrumları.....	53
Şekil 4.9. Monomer reaktiflik oranlarının belirlenmesi için Fineman-Ross eşitliği yardımıyla çizilen grafik.....	58
Şekil 4.10. Monomer reaktiflik oranlarının belirlenmesi için Kelen-Tüdös eşitliği yardımıyla çizilen grafik.....	58
Şekil 4.11. %50 BA- %50 NHMAAm monomer mol oranlarıyla hazırlanan poli(BA-co-NHMAAm) için Huggins eşitliğine göre çizilen indirgenmiş vizkozitenin derişimle değışim grafiğı.....	60
Şekil 4.12. %50 BA- %50 NHMAAm monomer mol oranlarıyla hazırlanan poli(BA-co-NHMAAm) için Kraemer eşitliğine göre çizilen bağıl vizkozitenin derişimle değışim grafiğı.....	60
Şekil 4.13. %60 BA- %40 NHMAAm monomer mol oranlarıyla hazırlanan poli(BA-co-NHMAAm) için Huggins eşitliğine göre çizilen indirgenmiş vizkozitenin derişimle değışim grafiğı.....	61
Şekil 4.14. %60 BA- %40 NHMAAm monomer mol oranlarıyla hazırlanan poli(BA-co-NHMAAm) için Kraemer eşitliğine göre çizilen bağıl vizkozitenin derişimle değışim grafiğı.....	61

- Şekil 4.15.** %70 BA- %30 NHMAAm monomer mol oranlarıyla hazırlanan poli(BA-co-NHMAAm) için Huggins eşitliğine göre çizilen indirgenmiş vizkozitenin derişimle değişim grafiği.....62
- Şekil 4.16.** %70 BA- %30 NHMAAm monomer mol oranlarıyla hazırlanan poli(BA-co-NHMAAm) için Kraemer eşitliğine göre çizilen bağıl vizkozitenin derişimle değişim grafiği.....62
- Şekil 4.17.** Farklı monomer mol oranlarıyla sentezlenen kopolimerlerin termal davranışları.....65



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

1. Simgeler

cm	Santimetre
dL	Desilitre
g	Gram
mg	Miligram
kcal	Kilokalori
v	Hacim
s	saniye

2. Kısaltmalar

BA	Bütil akrilat
BPO	Benzoil Peroksit
DMF	Dimetilformamit
¹³ C NMR	Karbon 13 nükleer manyetik rezonans
FTIR	Fourier transform Infrared
¹ H NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans

HI	Heterojenlik indeksi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NHMAAm	<i>N</i> -hidroksimetil akrilamit
HMAAm	Hidroksimetil akrilamit
TGA	Termogravimetrik analiz
UV	Ultraviyole
PET	Poli etilenteraftalat
DMMP	Dimetil metil fosfonat
APP	Amonyum fosfonat
DEA	Dietil akrilamit
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
NIPAAM	<i>N</i> -İsopropil akrilamit

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Suda çözünebilen biyouyumlu polimerler özellikle tıp, eczacılık, biyoteknoloji, enzim immobilizasyonu, protein saflaştırılması ve genetik alanındaki geniş uygulamaları sayesinde son yıllarda büyük bir ilgi odağı haline gelmiştir [1]. Amfifilik veya hidrofilik karakterdeki monomerlerin başka monomerlerle yaptıkları kopolimerlerin kullanımları çok amaçlı olmaktadır.

N-Hidroksimetil akrilamit su ve polar çözücülerde çözünebilen, kolayca polimerleşebilen bir monomerdir. Kopolimerleri biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerdir. Sentezlenen kopolimerleri ve hidrojelieri genellikle eczacılıkta ilaç tabletlerinin çoğunun kaplama maddesi olarak [2], gıda endüstrisinde stabilizör olarak, çapraz bağlanmış şekliyle atık sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılmasında [3-5] kullanılmaktadır. Amfifilik blok kopolimeri, ilaç taşıyıcı olarak yoğun bir şekilde incelenmiştir. Bu tür ilaç taşıyıcılarının diğer partikül konfigürasyonlarına göre bir çok avantajı vardır. Örneği gelişmiş biyouyumluluk için hidrofobik ilaçların suda çözünürlüğünü önemli ölçüde artırabilirler [6].

Bütil akrilat da suda ve organik çözücülerde çözünebilen bir monomerdir. Bütil akrilat'ın kopolimerlerinin başta biyomateryaller olmak üzere ilaç salınım sistemleri, korozyon inhibitörleri, protein saflaştırılması gibi birçok kullanım alanı mevcuttur. Bu alanların dışında özellikle halı tutkalları üretiminde ülkemizde oldukça geniş bir yer tutmaktadır.

Bu çalışmada, *N*-hidroksimetil akrilamit'in bütil akrilat ile kopolimerlerinin sentezlenmesi ve sentezlenen polimerlerin karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Bu monomerlerin seçilmesinin nedenleri arasında hem monomerlerin hem de kopolimerlerinin suda çözünebilir olması, kopolimerlerinin biyolojik olarak parçalanabiliyor olması, monomerlerin kolay polimerleşebiliyor olması, kullanım

alanlarının çok geniş olması, monomerlerin kolay bulunabilir ve ucuz olması sayılabilir. Kopolimerlerin sentezinin çözelti polimerleşmesi tekniğiyle, oda sıcaklığına en yakın sıcaklıkta, azot atmosferinde yapılması planlanmıştır. Karakterizasyon aşamasında vizkozimetrik yöntem, elementel analiz, FTIR ve TGA yöntemlerinin kullanılması hedeflenmiştir.

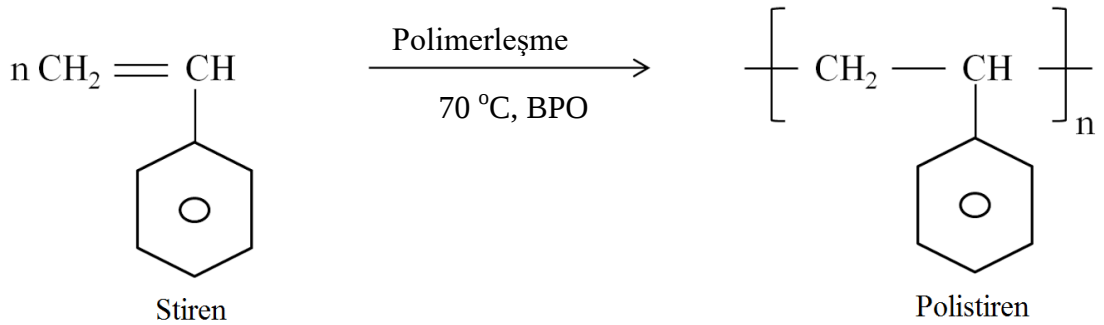


BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerlerin Tanımı ve Türleri

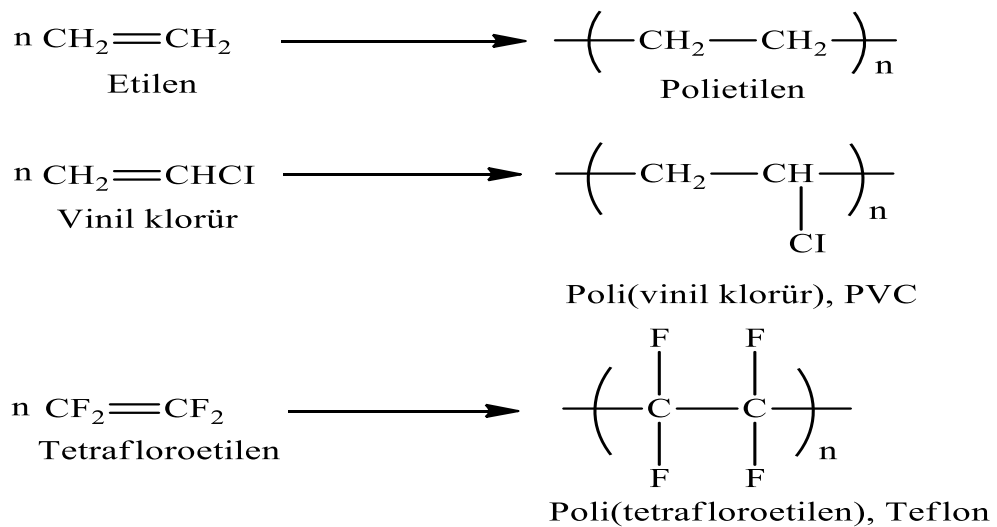
Polimerler, tekrarlanan aynı veya farklı tür yapısal kümelerin oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olarak tanımlanmıştır ve monomer olarak adlandırılan küçük moleküllerin birbirine kimyasal bağlarla bağlanmasıyla meydana gelen büyük moleküllerdir. Günümüzde polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu zaman yeterli, kolay şekillendirilebilme özelliğine sahip, farklı amaçlarda kullanıma müsait, dekoratif, kimyasal özelliği bakımından inert ve korozyon özelliği göstermeyen maddelerdir. Polimerlerin üstün ve farklı özelliklerinden dolayı, yalnız kimya bilimiyle uğraşanların değil; makine, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliğinin yanı sıra biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerik materyaller hayatımızda önemli bir yer tutmaktadır. Polimerler, monomer birimlerinin uygun şartlarda bir araya gelerek oluşturduğu tepkimeler sonucu oluşur. Monomerin polimer içindeki haline mer denir. Polimer molekülünde yer alan mer sayısı en az 15-20, en çok sonsuz olabilir. Genellikle bu sayı 10^2 – 10^6 civarındadır [7]. Tek bir polimer zincirinde binlerce ya da milyonlarca monomer bulunabilir. “Poli” Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Polimerlere basit bir örnek olarak “Polistiren” (Şekil 2.1) verilebilir. Polistiren birçok stiren molekülünün bir araya gelmesiyle oluşur.



Şekil 2.1. Stirenin benzoil peroksit varlığında polimerleşme tepkimesi.

Şekil 2.1. de görüldüğü gibi stiren monomerinin polimerleşmesi ile çok sayıda stiren monomeri içeren polistiren polimeri elde edilmektedir. Düşük molekül ağırlıklı polimerler, “oligomer” olarak tanımlanır ve molekül ağırlıkları 500–600 dolayındadır. Bu noktada kesin bir görüş olmasa da; molekül ağırlığı 10.000 ile 20.000 arasında olanlar düşük molekül ağırlıklı polimerler, 20.000 ve üzerinde olanlar yüksek molekül ağırlıklı polimerler olarak kabul edilirler.

Organik kimyacılar 19. yüzyılın ortalarında bazı denemelerinde rastlantısal olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlediler. Bu yüzyılın ikinci yarısından itibaren polimer konusundaki araştırmalar gelişmiş ve yeni polimer türleri geliştirilmiştir. Alman kimyager Herman Staudinger bu alanın öncüsüdür. Herman Staudinger ilk defa polimerleşme koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Staudinger kimyanın bu alanında 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. İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuvarlarda üretilmiş ve ayrıca birçok polimer endüstriyel ölçekte üretilmeye başlamıştır. Endüstriyel organik kimyacılar ise daha çok polimer kimyası alanına kayarak çalışmalarını bu yönde sürdürmeye başlamıştır. Bunun sonucu olarak günümüzde sayısız polimer türü geniş bir uygulama alanında çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. **Şekil 2.2’de**, yaygın olarak kullanılan bazı polimerlerin formülleri ve sentezlendikleri monomerler gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Bazı polimerlerin formülleri ve sentezlendikleri monomerler.

Polimerler yapılarında bulundurdıkları monomer çeşitlerine göre,

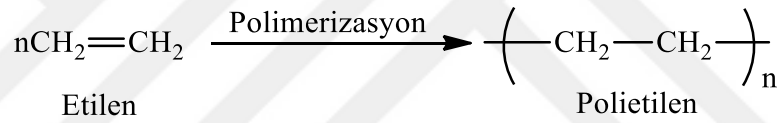
1. Homopolimerler,
2. Kopolimerler,

olmak üzere iki sınıfta incelenebilirler.

2.1.1. Homopolimerler

Tek tür monomerlerden meydana gelen polimer zinciridir. $X-(A)_i-Y$ formülü ile verilen bu tip polimerlerde A yenilenen birimi, X ve Y ise zincirin başında ve sonunda bulunan grupları belirtmektedir. Homopolimerler; doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı yapıda bulunabilir.

Doğrusal homopolimerlere yüksek yoğunluklu polietilen (**Şekil 2.3**) polimer zinciri örnek olarak gösterilebilir.



Şekil 2.3. Etilenin polimerleşme mekanizması.

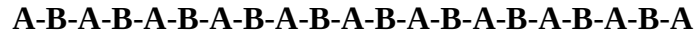
Dallanmış homopolimerlere ise düşük yoğunluklu polietileni örnek olarak söyleyebiliriz.

2.1.2. Kopolimerler

Yapısında birden fazla monomer türü içeren polimer zincirine kopolimer denir. İki, üç, dört çeşit monomer içeren kopolimer; bipolimerler, terpolimer, kuaterpolimer olarak isimlendirilirler. Kopolimerler doğrusal olabileceği gibi, dallanmış ya da üç boyutlu bir yapıya sahip olabilirler.

Doğrusal yapıda kopolimer çeşitleri, monomerlerin diziliş şekline göre aşağıdaki gibi gruplara ayrılabilir [8].

Ardışık kopolimerler (Alternating Copolymers): Monomer birimlerinin polimer zinciri boyunca ardı ardına sıralanmasıyla (**Şekil 2.4**) meydana gelir.



Şekil 2.4. Ardışık Kopolimer.

Blok kopolimer (Block Copolymers): Farklı monomerlerden oluşmuş (Şekil 2.5) iki homopolimer zincirinin birbirine bağlanmasıyla meydana gelir.



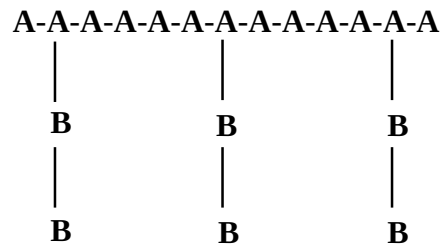
Şekil 2.5. Blok Kopolimer.

Rastgele kopolimer (Random Copolymers): Monomer birimlerinin polimer zinciri boyunca rastgele dizilmesiyle (Şekil 2.6) oluşur.



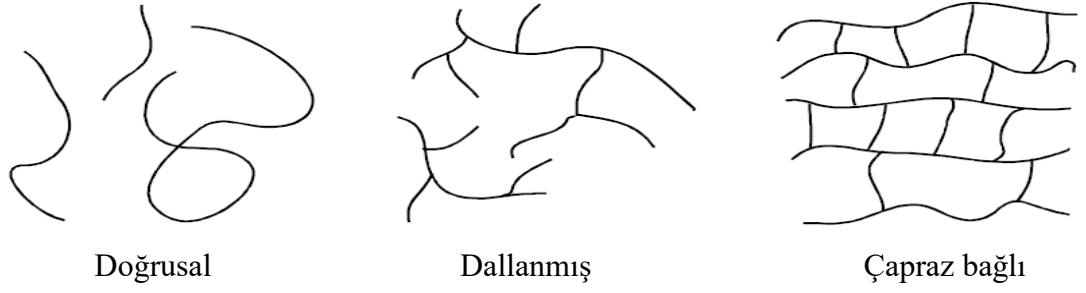
Şekil 2.6. Rastgele Kopolimer.

Aşı Kopolimer (Graft Copolymers) : Bir polimer zincirine farklı kimyasal yapıdaki başka bir polimerin yan zincir olarak bağlanmasıyla (Şekil 2.7) meydana gelir.



Şekil 2.7. Aşı kopolimeri.

Hem homopolimerler hem de kopolimerler, doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olabilirler. Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı yapılar Şekil 2.8’de gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Polimerlerde gözlenen zincir şekilleri.

-Doğrusal Polimerler: Ana zincirleri üzerinde sadece yan grupların bulunduğu polimerlerdir. Polimerlerin temel zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir. Doğrusal polimerin en önemli özelliği uygun çözücünde çözünüyor olabilesidir.

-Dallanmış Polimerler: Polimer temel zincirlerine kendi kimyasal yapısıyla aynı dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır. Yan dalların boyları birbirinden farklı olabilir ve üzerlerinde başka dallarda bulunabilir. Doğrusal polimerlerde olduğu gibi uygun çözücülerde çözünebilirler.

-Çapraz bağlı polimerler (Cross-linked Copolymers): Farklı polimer zincirlerinin değişik zincir parçalarıyla birbirlerine kovalent bağlar üzerinden bağlanması sonucu çapraz bağlı polimerler meydana gelir. Bu tür polimerlerde, çapraz bağ sayısının fazla olması ağ yapılı polimer oluşumuna neden olur. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, sadece uygun çözücülerde şişerler. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme oranı azalır ve yoğun çapraz bağlanmada polimer çözücülerden etkilenmez. Ağ-yapılı polimerde tüm zincirler birbirilerine kovalent bağlarla bağlı olduğu için polimer bir tek molekül gibi düşünülebilir. Ağ yapılı polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi tüm polimer örneğinin hareketi anlamına gelir [9].

2.2. Polimerlerin Molekül Ağırlığı Türleri ve Molekül Ağırlığı Dağılımı Belirleme Yöntemleri

Polimerlerin fiziksel özellikleri molekül ağırlığı ile ilişkilidir. Bu nedenle polimerlerden beklenen fiziksel özellikleri gösterebilmeleri için belirli bir molekül ağırlığına sahip olmaları gerekir. Polimerlerin karakterizasyonu için polimerlerin molekül ağırlıkları önemli bir kriterdir ve değişik yöntemlerle belirlenebilir. Örneğin, sayıca-ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_n$), ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_w$), vizkozimetrik-ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_v$) ve hidrodinamik hacimce ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_z$) gibi değişik molekül ağırlığı türleri vardır. **Tablo 2.1**'de örnek verilen molekül ağırlıklarının belirlenmesinde kullanılan yöntemler verilmiştir.

Tablo 2.1. Polimerlerin molekül ağırlığı çeşitleri ve belirleme yöntemleri.

Molekül ağırlığı türü	Belirleme Yöntemi
Sayıca ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_n$)	-Koligatif özellikler (kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması) - Buhar basıncı düşmesi - Ozmotik basınç - Uç grup analizleri
Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_w$)	Işık saçılması yöntemi
Vizkozimetrik ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_v$)	Vizkozimetrik ölçümler
Hidrodinamik hacimce ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_z$)	Ultrasantrifüjleme yöntemi

Yukarıdaki tabloda koligatif özelliklerden yararlanarak molekül ağırlığı belirleme yöntemleri küçük molekülü maddelere de uygulanabilir. Uç grup analizleri ve vizkozite ölçümleri gibi yöntemler sadece polimerlerde kullanılabilir. Bu molekül ağırlığı belirleme yöntemleri aynı polimer için farklı sonuçlar verir. İri molekülü,

zor çözünen ve buhar fazına geçmeyen polimerlerin molekül ağırlığını belirlemek kolay değildir. Molekül ağırlığı türlerinin deneysel olarak bulunabilmesi için polimerlerin çözelti halinde olması gerekir. Bundan dolayı polimerin iyi bir çözücüsü bulunmalıdır.

Polimerlerin Çözünmesi

Polimerlerin çözünmesi iki aşamada olur. İlk aşamada çözücü moleküllerinin polimer içine difüzyonu sonucu, polimer şişmiş jel yapısına geçer. Doğrusal dallanmış ve az oranda çapraz bağ içeren bütün polimerlerde bu ilk aşama meydana gelir. İkinci aşama ise şişmiş jel gerçek bir çözelti oluşturacak şekilde dağılır. Yoğun çapraz bağ içeren polimerlerde ikinci aşama gözlenmez ve hiçbir çözücüde çözünmezler.

Genelde polimerler benzer benzeri çözer kuralı ile fiziksel ve kimyasal özellikleri kendine yakın olan çözücülerde çözünürler. Örneğin polistiren kendi yapısına yakın olan toluen, etil benzen gibi maddelerde, poli(metil metakrilat) asetonda kolayca çözünür. Polimerlerin çözünmesi bazen günler hatta haftalar sürebilir.

Genellikle molekül ağırlığının artması ile yapıda moleküller arası çekim artmakta ve bu da polimerin mekanik ve ısı özelliklerini etkilemektedir.

Polimerlerin mol kütlesinin büyüklüğü, polimerlerin özelliklerini etkileyen ve doğrudan kullanım yerlerini belirleyen önemli bir kriterdir. Genelde mol kütleleri 5000–10000 sınırını geçmeyen polimerler mekanik kuvvet belirtisi göstermediğinden şekillendirilmiş sert malzemelerin yapımında kullanılmaz. Bu büyüklüklerin üstünde polimerin mekanik dayanıklılığı, molekül ağırlığı ile hızlı bir şekilde artar. Çok yüksek molekül ağırlıklarında ise mekanik davranışlarda değişiklik görülmez [10].

Polimerler uzun zincirler halindedir ve oldukça büyük kütlededirler. Aynı polimere ait olan dev moleküllerin büyüklükleri birbirinden farklıdır, yani disperstir. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin karışımıdır. Bu nedenle polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Aynı polimer molekülünün değişik örneklerinde ortalama mol kütlesi farklı olduğu gibi ayrı ayrı zincirlerin molekül ağırlığı dağılımı da farklıdır [9].

2.2.1. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı ($\overline{M}_n$)

Bir polimer örneğindeki molekül kütlelerinin matematiksel ortalamasıdır. Sayıca ortalama molekül ağırlığı ölçüm ortamındaki tanecik sayısına göre değişen bir özelliğin (ozmotik basınç, kriyoskopi gibi) izlenmesiyle bulunur. Polimer örneğinin toplam kütesinin, toplam molekül sayısına bölünmesiyle hesaplanır.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (2.1)$$

Çözeltilerde gözlenen buhar basıncı alçalması, kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), donma noktası alçalması (kriyoskopi) ve ozmotik basınç gibi özellikler yalnızca çözeltide çözünen maddenin molekül sayılarından etkilenir. Örneğin çözelti ve çözücünün donma noktaları arasındaki sıcaklık farkı, (ΔT), K_d çözücünün donma noktası alçalma sabitini, m molaliteyi göstermek üzere,

$$\Delta T = -K_d \cdot m \quad (2.2)$$

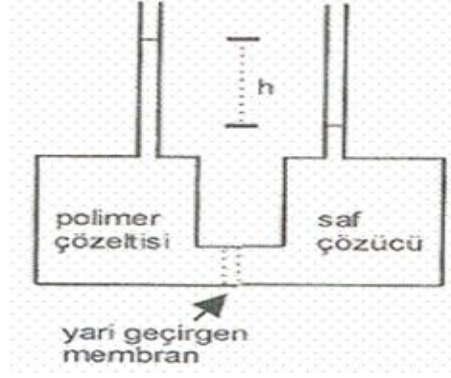
bağıntısıyla hesaplanabilir.

Bu bağıntıdan aynı çözücü içerisinde molekül ağırlığı 10 g/mol ve 100.000 g/mol olan iki ayrı maddenin 0,1 er molal çözeltileri kullanılarak hesaplanan donma noktası alçalması değerlerinin aynı olacağı görülebilir. İkinci maddenin her bir molekülünün ağırlığı diğerlerinin 10.000 katı olduğu halde, çözeltideki molekül sayıları eşit olduğu için aynı sıcaklık farkı bulunmuştur. Bu tür molekül sayısına bağlı olarak değişen özelliklere sayısal özellikler (koligatif özellikler) denir. Bu özelliklerin ölçümüyle belirlenen molekül ağırlığı değeri sayıca ortalama molekül ağırlığını verir.

- **Ozmotik Basınç**

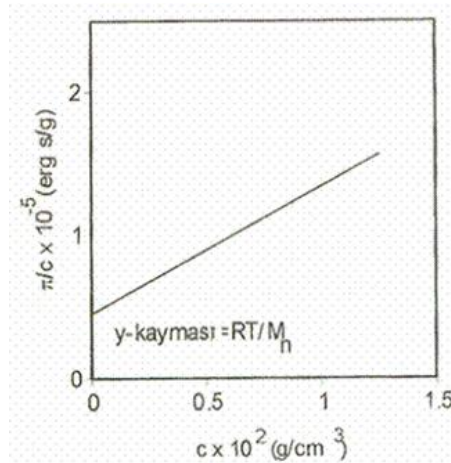
Bir polimer çözeltisinin ozmotik basıncı aşağıdaki şekilde (**Şekil 2.9**) verilen düzenek ile belirlenebilir. Sistem polimer moleküllerinin diğer tarafına izin vermeyen, fakat çözücü moleküllerinin geçişine izin veren yarı geçirgen membran ile ayrılmış iki bölmeden oluşur. Sıcaklığı sabit tutulan sistemin bir bölmesine saf çözücü diğer bölmesine ise polimer çözeltisi konulur. Kimyasal potansiyel farkı nedeniyle çözücü molekülleri yarı geçirgen membrandan polimer çözeltisinin bulunduğu bölmeye difüze olurlar ve kılcalda sıvı seviyesi yükselir. Difüzyon,

ozmotik basınç (π din/cm³) denilen değere ulaşıldığında durur. Ozmotik basınç değeri her iki bölmedeki kılcallar arasındaki sıvı seviyesi farkı (h: cm), yoğunluk (d: g/cm³) ve yer çekimi ivmesi (g: cm/s²) yardımıyla $\pi=h.d.g$ bağıntısından bulunabilir.



Şekil 2.9. Polimer çözeltilerinin ozmotik basınç değerlerinin belirlenmesinde kullanılacak bir ozmoz hücresinin şekli.

Ozmotik basınç ve sayıca ortalama molekül ağırlığı ilişkisi $\pi/c = R.T/M_n + B.c$ şeklindedir. Farklı derişimlerdeki polimer çözeltileri hazırlanıp ozmotik basınç değerleri belirlendikten sonra π/c , c ye karşı grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. **Şekil 2.10**'da verilen doğrunun y eksenini kesen noktasından polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı hesaplanır. (y eksenini kesen nokta = $RT/\overline{M}_n$) pratik olarak ise polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı otomatik membran ozmometreler kullanılarak belirlenir.



Şekil 2.10. Toluende hazırlanmış polistiren çözeltilerinin ozmotik basınç-derişim ilişkisi.

- **Diğer sayısal özellikler**

Çözücünün buhar basıncı azalması için (ΔP);

$$\Delta P = p^0 v / N_A (N/V) + K_2'' (N/V)^2 + K_3''' (N/V)^3 + \dots \quad (2.3)$$

p^0 = çözücünün buhar basıncı

v = Çözücünün molar hacmi

N/V = Birim hacimdeki molekül sayısı

K = Virial sabit

N_A = Avogadro sayısı

Kaynama noktası yükselmesi;

$$\Delta T_k = R T_k^2 v / \Delta h_k N_A (N/V) + K_2'' (N/V)^2 + K_3''' (N/V)^3 + \dots \quad (2.4)$$

Donma noktası alçalması için, (ΔT_d);

$$\Delta T_d = R T_d^2 v / \Delta h_d N_A (N/V) + K_2'' (N/V)^2 + K_3''' (N/V)^3 + \dots \quad (2.5)$$

Bu bağıntılar yardımıyla herhangi bir sayısal özellikten yararlanılarak polimerin molekül ağırlığı hesaplanır.

Örneğin seyreltik polimer çözeltileri için üçüncü virial sabit ve daha yüksek virial sabitler sıfır alınarak ve birim hacimdeki polimer moleküllerinin sayısının polimer çözeltisi derişimiyle (c) ilişkisini veren,

$N / N_A V = c / \overline{M}_n$ bağıntısı kullanılarak, ozmotik basınç molekül ağırlığı ilişkisini veren bağıntı

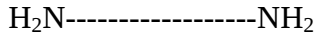
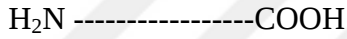
$$\pi = (RT / \overline{M}_n) c + B c^2 \quad B = K_2' N_A^2 \quad (2.6)$$

Teorik olarak herhangi bir sayısal özellik polimerlerin molekül ağırlığının belirlenmesinde kullanılabilir ise de ozmotik basınç yöntemi en iyi sonucu verir.

Ozmotik basınç yöntemi 20.000- 1.000.000 g/mol arasındaki molekül ağırlıklarının belirlenmesinde kullanılabilir. Diğer koligatif özelliklerin polimerlerin molekül ağırlıklarının bulunmasında kullanımı sınırlıdır ve 3000-4000 g/mol değerinden küçük molekül ağırlıklarının ölçülmesinde faydalı olabilirler.

- **Uç grup analizleri**

Poliester, poliamit gibi basamaklı polimerlerde zincirlerin uçlarında bulunan son grup türleri bilinir. Bu tür polimerlerde yapılacak uç grup analizleriyle sayıca ortalama molekül ağırlığı belirlenir. Örneğin karboksil ve amin grubunu birlikte taşıyan $\text{NH}_2\text{-R-COOH}$ yapısındaki bir maddenin polimerleşmesi $\text{H-[-NH-R-CO-]}_n\text{-OH}$ formülüne uygun bir poliamit verir. Bu polimerlerde zincirler uç grup türleri açısından,



şeklinde üç ayrı olasılıkta bulunabilirler. Görüldüğü gibi toplam zincirlerde yer alan -COOH grubu sayısı veya -NH_2 grubu sayısı toplam polimer zinciri sayısına eşittir. Uygun bir yöntemle bu son grupların birisi sayılırsa polimer örneğindeki zincir sayısı da elde edilmiş olur.

Örnek verilecek olursa yukarıdaki polimerin 0,15 gramı bir çözücünde çözülüp, asit gruplarının analizi için 0.001 N NaOH dan 5 cm^3 harcanmış ise polimer örneğin mol sayısı

Polimerdeki asit grubu mol sayısı = harcanan bazın mol sayısı

$$= 0.001 \times 5 \times 10^{-3}$$

$$= 5 \times 10^{-6} \text{ mol polimer şeklinde hesaplanır.}$$

Uygulamada kullanılan polimer miktarı 0.15 gram olduğuna ve bu miktar polimerin 5×10^{-6} mol polimere karşılık geldiği bilindiğine göre polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı,

$$\overline{M}_n = 0.15 / 5 \times 10^{-6} = 30.000 \text{ g/mol olur.}$$

Uç grup analizleri 10.000–40.000 g/mol sınırları arasındaki molekül ağırlığı ölçümleri için uygundur. Basamaklı polimerlerin molekül ağırlığı sınırlarının genelde 10.000–50.000 g/mol arasında olması ve polimer zincirlerinde belli uç gruplar bulunması bu yöntemi daha avantajlı kılar.

2.2.2. Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı ($\overline{M}_w$)

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı belirlenirken genelde ışık saçılması yöntemi kullanılır. Monokromik bir ışık demeti madde ile karşılaşır, ışık madde tarafından absorplanabilir veya gelen ışık doğrultusuna göre her yönde saçılabilir. Saçılan ışık gelen ışık ile aynı dalga boyunda ise elastik saçılma, farklı dalga boylarında ise elastik olmayan saçılma meydana gelir. Gelen ışığın önemli bir oranı elastik saçılmaya uğrar. Elastik olmayan saçılma, polimer kimyasında da yararlı olan Raman spektroskopisi tekniğinin temelini oluşturur. Bir ışık demetinin seyreltik polimer çözeltilerinden geçmesi esnasında gözlenen elastik saçılma, saçılmaya neden olan taneciklerin sayısından çok büyüklüğüne karşı duyarlıdır. Bu nedenle yöntem polimerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını verir.

Saçılma ile polimer çözeltisinden geçen ışığın şiddeti gelen ışık şiddetine (I_0) göre azalma gösterir. I / I_0 oranı aşağıda Lambert Beer yasası ile verilir.

$$I / I_0 = e^{-\tau l} \quad (2.7)$$

l = ışığın çözelti içerisinde aldığı yol (cm)

τ = Türbidite (1/cm)

Türbidite: Çözeltinin birim kalınlığının gelen ışık şiddetini azaltma yeteneğinin bir ölçüsüdür.

Türbidite ile molekül ağırlığı ilişkisi:

$$H c / \tau = 1 / M_w (1 + 2Bc + Cc^2 + \dots) \quad (2.8)$$

c: Derişim (g/cm³)

B, C = Viral sabitler

$$H = 32 \pi^3 n_o^2 (dn / dc)^2 / 3 \lambda^4 N_A$$

N_o= Çözücünü kırma indisi

N_A= Avogadro sayısı

dn/dc= Özgöl kırma indisi

λ= Kullanılan ışığın dalga boyu

Ölçümler genelde gelen ve saçılan ışık arasındaki açının 90° olduğu anda yapılır. Rayleigh oranı buradan hesaplanır. Rayleigh oranı kullanılarak türbidite aşağıdaki şekilde bulunur.

$$\tau = 16 \pi R_{90} / 3 \quad (2.9)$$

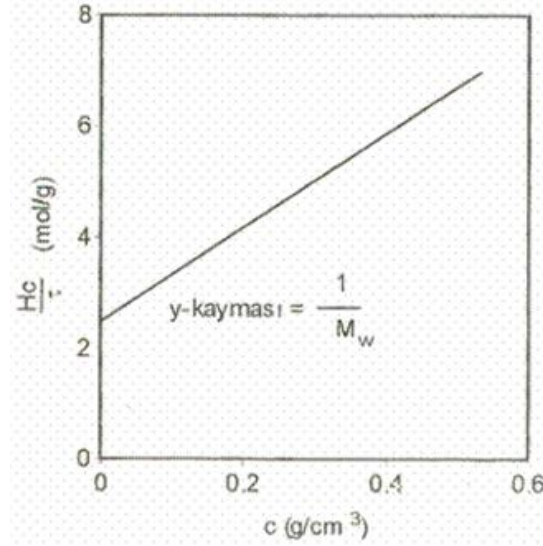
Seyreltik polimer çözeltileri için üçüncü ve daha yüksek viral sabitler sıfır kabul edilerek bağıntı aşağıdaki gibi olur.

$$H c / \tau = 1 / \overline{M_w} (1 + 2Bc) \quad (2.10)$$

$$H c / \tau = 1 / \overline{M_w} + 2B'c$$

$$B' = B / \overline{M_w}$$

Yöntem uygulamasında farklı derişimlerde seyreltik polimer çözeltileri hazırlanır. H, τ değerleri yukarıda verilen bağıntıdan hesaplanır. Daha sonra yukarıdaki son bağıntı (2.10) yardımıyla her bir derişim için hesaplanan H c / τ değerleri grafiğe alınır. Elde edilen doğrunun y-kaymasından polimerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı bulunur.



Şekil 2.11. Toluendeki polistiren çözeltisi için elde edilen ışık saçılma yöntemi verileri.

2.2.3. Vizkozimetrik Ortalama Molekül Ağırlığı ($\overline{M}_v$)

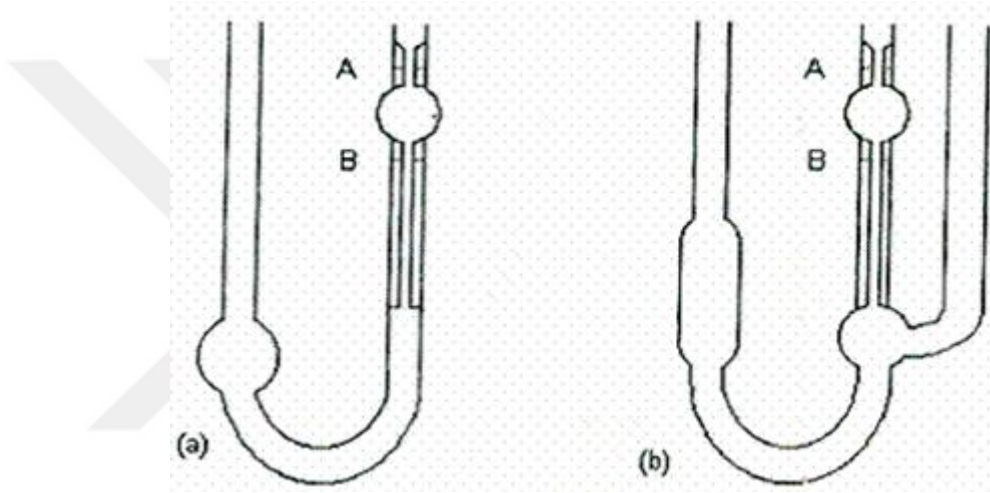
Polimer çözeltilerinin vizkozite ölçümleri izlenerek mol kütlesine geçilir. Polimer çözeltilerinin vizkozitesi çözeltideki taneciklerin sayı ve kütlesi yanında polimer türü, çözücü türü, sıcaklık, hidrostatik basınç gibi faktörlerden etkilenir.

Vizkozimetrik ortalama molekül ağırlığı:

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (2.11)$$

Eşitliği ile bulunur. Eşitlikteki a , zincir şekline göre değişen ve genellikle 0,5-1,0 arasında değerler alan bir sabittir. Bu durumda $\overline{M}_v < \overline{M}_w$ olur. $\overline{M}_v$ nin sayısal büyüklüğü $\overline{M}_n$ ve $\overline{M}_w$ arasındadır ve $\overline{M}_w$ ye daha yakındır. a sabiti 1 olduğu zaman, $\overline{M}_w = \overline{M}_n = \overline{M}_v$ olur. Fakat polimerlerde tam bir homojenlik söz konusu olmadığından, $\overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$ dir. $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ oranı heterojenlik indeksi olarak adlandırılır.

Polimer çözeltilerinin vizkoziteleri aynı ağırlıkta küçük molekül içeren çözeltilere göre oldukça yüksek değerdedir. Bundan faydalanarak polimerlerin vizkozimetrik ortalama molekül ağırlığı belirlenir. Staudinger 1920 yılında düşük derişimlerde bile polimer çözeltilerinin çözücü vizkozitesine göre çok daha yüksek değerler aldığını gözlemlemiştir. Polimer çözeltisinin vizkozitesi; çözücü ve polimer türünden, polimerlerin molekül ağırlığından, polimer derişiminden ve sıcaklıktan etkilenir. Çözeltilerin vizkozitelerinin belirlenmesinde aşağıda verilen Ostwald vizkozimetresi veya onun değiştirilmiş bir şekli olan Ubbelohde vizkozimetresi kullanılabilir (**Şekil 2.12**).



Şekil 2.12.a. Ostwald vizkozimetresi.

Şekil 2.12.b. Ubbelohde vizkozimetresi.

Şekillerdeki kapilerler üzerinde işaretlenen A ve B noktaları arasındaki (V hacmindeki) bir çözelti veya bir sıvının akış süresi (t) belirlenerek, Poiseuille bağıntısından sıvıların vizkozitesi (η) hesaplanabilir.

$$V/t = \pi p r^4 / 8 \eta l \quad (2.12)$$

r : Kapiler yarıçapı

l : Kapiler boyu

p : Çözeltinin basıncı

Vizkozimetre çözelti ve çözücünün akış sürelerinin ölçümünde kullanılırsa r, l ve V değerleri aynı olur. Poiseuille bağıntısı çözücü ve çözelti ile yeniden yazılır.

$$V/t = \pi p r^4 / 8 \eta l \quad \text{çözelti} \quad (2.13)$$

$$V/t = \pi p_0 r^4 / 8 \eta_0 l \quad \text{çözücü} \quad (2.14)$$

Seyreltik çözeltiler için $p=p_0$ varsayımı ile yukarıdaki iki bağıntı oranlanarak aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = t/t_0 \quad (2.15)$$

Yukarıdaki bağıntıdan vizkozitesi bilinen bir sıvı kullanılarak diğer bir sıvının bağıl vizkozitesi (η_r) bulunabilir.

Polimer çözeltilerinde bağıl vizkozite her zaman 1'den büyük değerler alır. Bu sebeple bağıl vizkozite yerine, çözeltideki polimer moleküllerinin vizkozite üzerine kısmi etkisini daha iyi belirtecek olan spesifik vizkoziteyi (η_{sp}) kullanma daha yararlıdır.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (t - t_0) / t_0 = (\eta - \eta_0) / \eta \quad (2.16)$$

Spesifik vizkozitenin polimer derişimine bağıllığı seyreltik polimer çözeltileri için Huggins bağıntısıyla verilir.

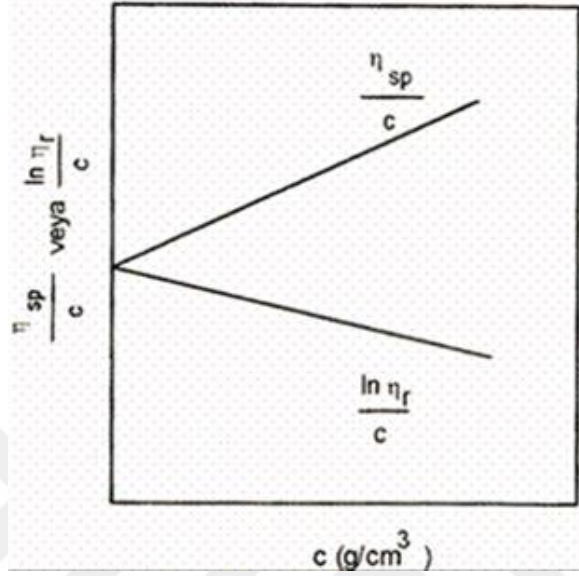
$$\eta_{sp} = [\eta] c + k' [\eta]^2 c^2 \quad (2.17)$$

Yukarıdaki bağıntıda k' Huggins sabitidir. η_{sp}/c oranı vizkozite sayısı veya indirgenmiş vizkozite olarak tanımlanır. Polimer derişimi arttıkça vizkozite sayısı küçülür ve limit halde indirgenmiş vizkozite, limit vizkozite sayısı ya da intrinsik vizkozite olarak bilinen $[\eta]$ bulunur.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c) \quad (2.18)$$

$$(\ln \eta_r)/c = [\eta] - k'' [\eta]^2 c \quad \text{Kraemer Eşitliği} \quad (2.19)$$

Bağıntıdaki $(\ln \eta_r) / c$ oranı inherent vizkozite ya da logaritmik vizkozite sayısı olarak tanımlanır. İndirgenmiş vizkozite (η_{sp}/c) ve logaritmik vizkozitenin $(\ln \eta_r)/c$ derişimle değişimi **Şekil 2.13**' de verilmiştir.



Şekil 2.13. İndirgenmiş vizkozitenin bulunması için uygun doğrular.

İntrinsik vizkozite molekül ağırlığı ilişkisi Mark Houwink eşitliğiyle verilmektedir.

$$[\eta] = K \overline{M}_v^a \quad (\text{Mark Houwink bağıntısı}) \quad (2.20)$$

Burada; $\overline{M}_v$: Vizkozimetrik ortalama molekül ağırlığı

$[\eta]$: Limit vizkozite

K ve a : Mark-Houwink sabitleridir.

Mark-Houwink sabitleri K ve a her bir polimer-çözücü sistemi için bellidir.

Çok iyi bilinen bu polimerler için deneysel olarak bulunmuş olan K ve a sabitleri **Tablo 2.2**'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Bazı polimerler için deneysel olarak bulunmuş Mark- Houwink sabitleri (K ve a).

Polimer	Çözücü	Sıcaklık (°C)	K x 10 ² (cm ³ /g)	a
Polistiren	Benzen	20	1,23	0.72
	Metil etil keton	20-40	3,82	0.58
	Toluen	20-30	1,05	0.72
Polibütadien	sikloheksan	20	3,6	0.70
Doğal kauçuk	Toluen	25	5.0	0.67
Jelatin	Su	35	0.166	0.89
Polipropilen	Benzen	25	9.64	0.73
	Sikloheksan	25	7.93	0.81
Poli(metil metakrilat)	Aseton	25	0.75	0.70
	Kloroform	25	0.48	0.80
Poli(vinil asetat)	Aseton	30	1.02	0.72
	Metanol	30	3.14	0.60
Poli(vinil alkol)	Su	25	30.0	0.50

2.2.4. Hidrodinamik Hacimce Ortalama Molekül Ağırlığı ($\overline{M_z}$)

Çok yaygın olarak kullanılmayan bu ortalama değer aşağıdaki gibi tanımlanır ve ultrasantrifüjleme yöntemiyle ölçülür.

$$\overline{M_z} = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} \quad (2.21)$$

Santrifüj etkisi altındaki polimer çözeltilerinin iki ayrı özelliği molekül ağırlığı belirlenmesinde kullanılır. Farklı büyüklüklerdeki polimer molekülleri santrifüj etkisi altında değişik hızlarla santrifüj hücresinin tabanına doğru hareket eder. Sedimentasyon hızındaki bu farklılıktan ve polimerin kısmi hacmi yardımıyla molekül ağırlığı bulunur. İkinci olarak ise santrifüj etkisi ile santrifüj hücresi boyunca oluşan derişim gradientinden yararlanılır. Homojen bir polimer çözeltisinde bölgesel derişim farkları olmadığı için derişim gradienti her yönde sıfırdır. Santrifüjlenen çözeltide ise dönme noktası ve santrifüj hücresi tabanı arasında her düzeyde derişimler farklıdır. Bu derişim gradienti optik yöntemlerle ölçülerek polimerin molekül ağırlığı belirlenir.

2.2.5. Molekül Ağırlığı Dağılımı

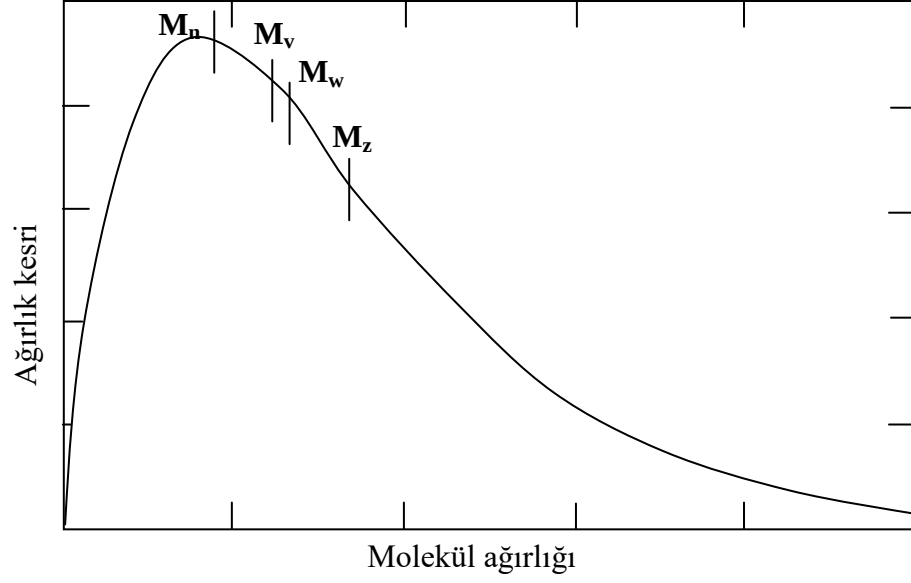
Polimerlerin önemli fiziksel özelliklerini, ortalama molekül ağırlığı dağılımı da etkilemektedir. Örneğin, polimerlerin işlenebilirliği, film yapabilme yeteneği, mekanik özellikleri molekül ağırlığı dağılımına bağlıdır. Bir polimer örneğinde bulunan molekül ağırlığı dağılımını ifade etmek için heterojenlik indeksi (polidispersite) kullanılır ve HI ile gösterilir. Heterojenlik indeksi, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının sayıca ortalama molekül ağırlığına oranı ile bulunur ve değeri daima birden büyük olmalıdır. Heterojenlik indeksi (polidispersite), molekül büyüklüklerinin bir birine yakınlığı veya bir birinden farklılığı hakkında bilgi verir.

$$HI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (2.22)$$

HI 1'e ne kadar yakın ise molekül büyüklükleri bir birine o kadar yakın olur. HI=1 olduğunda buna monodispers hal denir yani tek dağılımlı demektir. Diğer bir ifadeyle molekül büyüklüklerinin bir birine tam eşit olması anlamına gelir [11].

Polimer örneğini tamamıyla karakterize edebilmek için molekül ağırlığı dağılımının bilinmesi gerekir. Polimer sentezi esnasında molekül büyüklüğü kontrol edilemez ve polimerleşme ortamında sentezde kullanılan yöntemle bağlı olarak değişik büyüklüklerde zincirler meydana gelir. Bu nedenle polimerlerin karakterizasyonu açısından molekül ağırlığı dağılımının bilinmesi çok daha faydalı bilgiler sağlar [10].

Polimerlerde molekül ağırlığına karşı, molekül ağırlığı kesri grafiğe geçirilirse bir Gaus eğrisi elde edilir (**Şekil 2.14**). Bu tür eğrilere molekül ağırlığı dağılımı eğrileri adı verilir. Molekül ağırlığı dağılım eğrisi çok geniş ise heterojenlik indeksi büyük, dar bir dağılım eğrisi varsa heterojenlik indeksi küçük olur. Heterojenlik indeksinin dar veya geniş olması polimerleşme yöntemine ve ortamın şartlarına göre değişir.



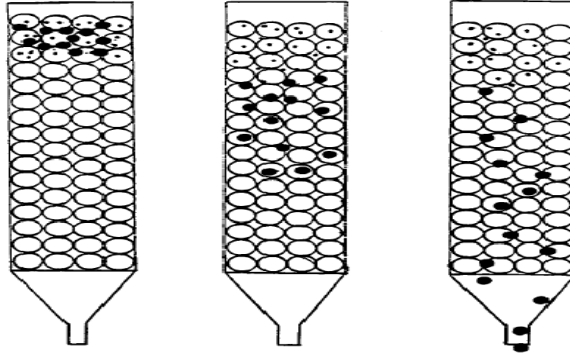
Şekil 2.14. Molekül ağırlığı dağılımı.

Polimerlerde mekanik direnç, yumuşama sıcaklığı, çözünme yeteneği gibi bir çok özellik molekül ağırlığı ile doğrudan ilişkili olduğundan polimerlerde molekül ağırlığını bilmek oldukça önemlidir [11].

Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının belirlenmesinde değişik yöntemler kullanılmaktadır. Kullanılan en yaygın yöntem ise jel geçirgenlik kromatografisidir. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) polimerler için bir ayırma yöntemidir ve ortalama molekül ağırlıklarını tayin etmeye yardımcı olur. Düşük molekül ağırlıklıdan ziyade yüksek molekül ağırlıklı polimerlere uygulanabilmesi GPC'yi daha önemli yapmaktadır. Kullanılan jel türüne bağlı olarak oldukça geniş bir çözücü ve polimer aralığına uygulanabilir. GPC, rutin polimer karakterizasyonu ve kalite kontrol, düşük molekül ağırlıklı polimerlerin ve küçük moleküllerin karakterizasyonunda ve aynı zamanda molekül ağırlığının dağılımlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

GPC de polimer moleküllerinin, sabit faza ve jel partiküllerinin gözeneklerine tutunma yetenekleri birbirinden farklı olduğu için boyutlarına ya da hidrodinamik hacimlerine göre ayrılır. Numune hareketli faz ile kolon boyunca ilerlerken (Şekil 2.15), büyük moleküller sabit fazdaki gözeneklere takılmazken, küçük moleküller sabit fazdaki gözeneklere takılır. Küçük moleküllerin sabit fazdaki gözeneklere takılması bu moleküllerin sabit fazda daha uzun süre kalmasına neden olur. Bu

nedenle de küçük moleküllerin kolondan alınma süreleri büyük moleküllere göre daha geçtir.



Şekil 2.15. Bir polimerin GPC kolonundan ayrılması.

GPC de polimerin molekül ağırlığını belirlemek için çözücü içerisindeki derişimin sürekli takip edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla farklı detektörler kullanılmaktadır. Kullanılan detektörler kırılma indisi, UV absorbandsı, IR absorbandsı gibi değişik parametreleri ölçmektedir. Polimer derişimi ile doğrudan alakalı olduğu için derişim detektörlerinin yüksek hassaslığa sahip olması gerekmektedir. Polimer derişimini takip etmede kullanılan en yaygın detektör diferansiyel refraktometredir. Detektörün polimer derişimine karşı tepkisi molekül ağırlığı çok düşük olan polimerler hariç polimerin molekül ağırlığına bağlı değildir. Belirgin UV absorbandsına sahip polimerle absorbands vermeyen çözücü için uygun olan ve kullanılan en hassas detektör UV fotometresidir. Bu detektör akış dalgalanmalarından, akış hızından ve sıcaklık değişimlerinden az derecede etkilenir. Kopolimerleri karakterize ederken iki detektör serisi kullanılabilir (refraktometre ile beraber UV ya da IR detektörü gibi). IR detektörü yüksek sıcaklıkta polialkenlerin tespitinde tercih edilmektedir. Bunun nedeni ise referans çizgisinin refraktometre detektörününkinden daha az gürültü ve sapmaya sahip olmasıdır [10].

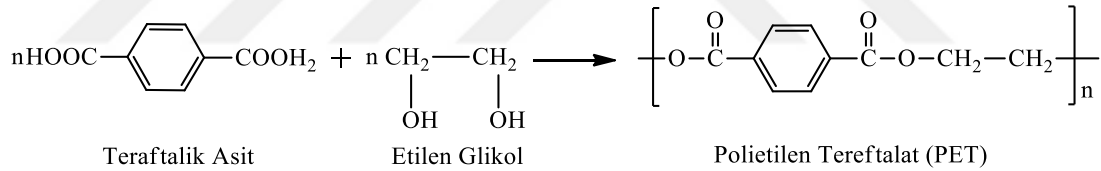
2.3. Polimerleşme Tepkimeleri

Polimerlerin sentezlenmesinde değişik tepkimelerden faydalanılır ve bu tepkimeleri sınıflandırma bakımından en uygunu tepkime kinetiklerine göre sınıflandırmaktır. Bu şekilde sınıflandırıldıklarında;

- Basamaklı polimerleşme
- Zincir polimerleşmesi olmak üzere iki kısma ayrılırlar.

2.3.1. Basamaklı Polimerleşme

Basamaklı polimerleşme tepkimesi, genel olarak fonksiyonlu grup içeren iki molekül arasında meydana gelen tepkimeleri kapsar. Bu tür tepkimelerin en önemli örneği kondenzasyon polimerleşmesidir. Kondenzasyon polimerleşmesi küçük moleküller kondenzasyon tepkimeleri ile birbirine bağlanarak polimer moleküllerini meydana getirir. Tepkime sonunda çoğu kez su molekülü gibi küçük moleküller açığa çıkar. Polimerdeki tekrarlanan birim, tepkimeye giren monomerlerin fonksiyonlitesine bağlıdır. Fonksiyonlile, monomer molekülü başına düşen fonksiyonel grup sayısıdır. Fonksiyonlile ikiden küçükse düşük molekül ağırlıklı kondensasyon ürünü, ikiye eşitse düz zincir yapıda polimer, ikiden büyükse çapraz bağlı ağ yapısında polimerler elde edilir. Bu tür tepkimelere örnek olarak, terftalik asit ve etilenglikolden çıkılarak hazırlanan (Şekil 2.16.), polietilenteraftalat (PET) sentezi verilebilir.



Şekil 2.16. Polietilenterftalat sentezi.

Kondenzasyon polimerlerinde en önemli koşul monomerlerin poli-fonksiyonel oluşudur. OH, COOH, NH₂, gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme, vb. gibi tepkimelerle, küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluşturular. Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve naylon 6' nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi, küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerleşme tepkimeleri de genellikle bu grup içinde değerlendirilir.

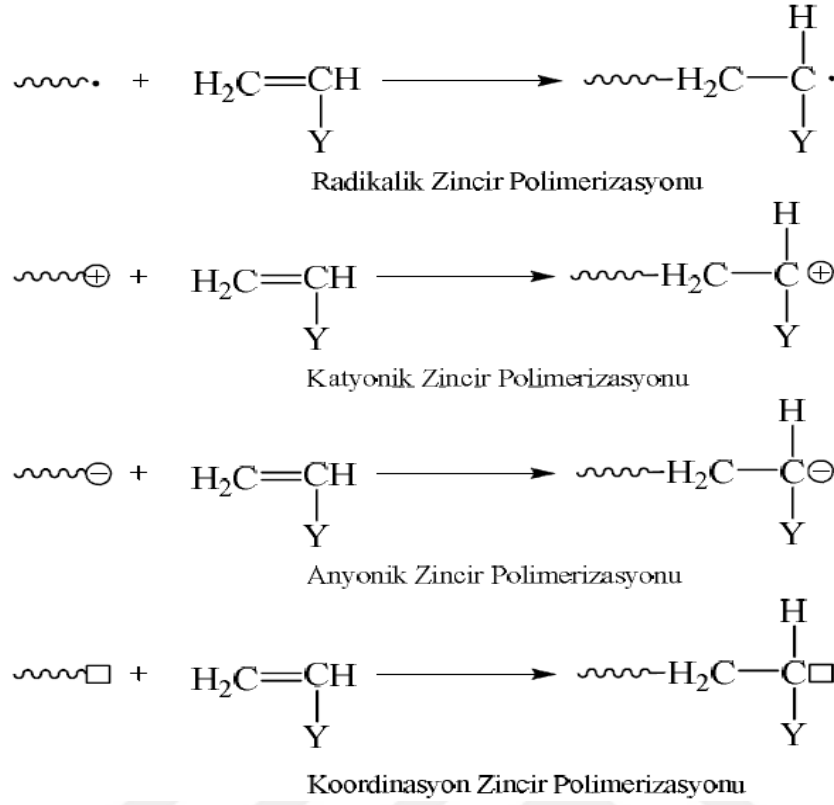
Kondenzasyon polimerleşmelerinin genel özelliklerini şöyle sıralayabiliriz:

1. Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü tepkimeye girebilir.
2. Monomer derişimi tepkime başlangıcından itibaren hızla düşer.
3. Tepkime süresince polimer molekülünün ağırlığı devamlı artar.
4. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edebilmek için uzun tepkime süreleri gerekir.
5. Polimerleşmede kullanılan monomerlerin saflığı yüksek olmalıdır.
6. Denge tepkimesi oldukları için kontrol edilebilmeleri daha kolaydır.
7. Tepkimenin herhangi bir sırasında ortamda çok farklı molekül ağırlığı dağılımı olan moleküllerin bir karışımı bulunur [12].

2.3.2. Zincir Polimerleşmesi

Doymamış çift bağlar içeren bileşiklerin bu bağlar üzerinden vermiş olduğu polimerleşme tepkimeleridir. Zincir polimerleşme tepkimesinin başlangıcında çift bağların veya gerilimli halkaların açılmasıyla meydana gelir. Polimer zincirindeki yinelenen birimler aynı olup genellikle vinil monomerleridir. Polimerleşme mekanizması, çift bağların açılması ile meydana gelen aktif merkezlere yeni monomerlerin katılması esasına dayanır. Aktif merkez bir anyon veya katyon olabildiği gibi çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal adı verilen bir ara ürün de olabilir. Aktif merkez, başlatıcı olarak adlandırılan ve bazı durumlarda kararsız maddelerin parçalanması sonucu oluşur. Aktif merkez, ortamdaki bir vinil monomerinin çift bağı ile tepkimeye girerek monomere katılır ve çok kısa bir sürede çok sayıda monomer molekülü, büyümekte olan zincire eklenir [12].

Zincir polimerleşmesinde monomerler doğrudan birbirlerine bağlanarak polimer zincirini oluştururlar. Zincir polimerleşme radikalik sistemler üzerinden yürüdüğü gibi aynı zamanda katyonik, anyonik ve kompleks koordinasyon sistemlerinin üzerinden de yürüyebilir. Şekil 2.17’de bir vinil monomerinin değişik sistemler üzerinden polimerleşme gösterilmiştir.

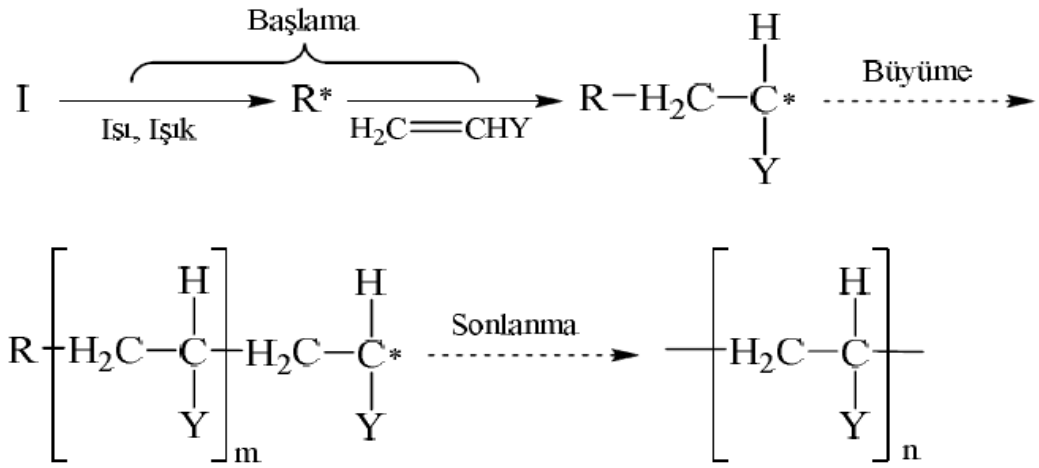


Şekil 2.17. Vinil monomerinin farklı sistemler ile polimerleşmesi.

Zincir polimerleşmesinin önemli özelliklerinden biri de, polimerleşme süresi boyunca monomerden polimere dönüşümün artmasına karşın polimerin molekül ağırlığının hemen hemen hiç değişmeden kalmasıdır.

Gerek teorik çalışmalarda gerekse ticari polimerleşme çalışmalarında polimerleşmeyi başlatmak için radikal üretmede yaygın olarak ısıyla homolitik olarak ayrılan başlatıcılar seçilmektedir. Başlatıcı olarak seçilen bileşik türleri sınırlıdır. Bunun nedenlerinden bir tanesi, başlatıcı bileşiklerin dissosiyasyon enerjilerinin genellikle 25–30 kcal/mol değerleri arasında sınırlandırılmasıdır. Bu değerlerin altında ya da üstünde bir dissosiyasyon enerjisine sahip bileşikler çok yavaş veya çok hızlı ayrışacaklardır. İstenilen dissosiyasyon enerjisine sahip bileşik sınıfı yalnız birkaç tane olup bunlar: O-O, S-S, N-O bağlı içeren bileşiklerdir [10].

Zincir polimerleşmesi genel olarak üç ayrı basamaktan meydana gelir (**Şekil 2.18**). Bu basamaklar, başlama, büyüme, sonlanmadır.



Şekil 2.18. Zincir polimerleşmesinin basamakları.

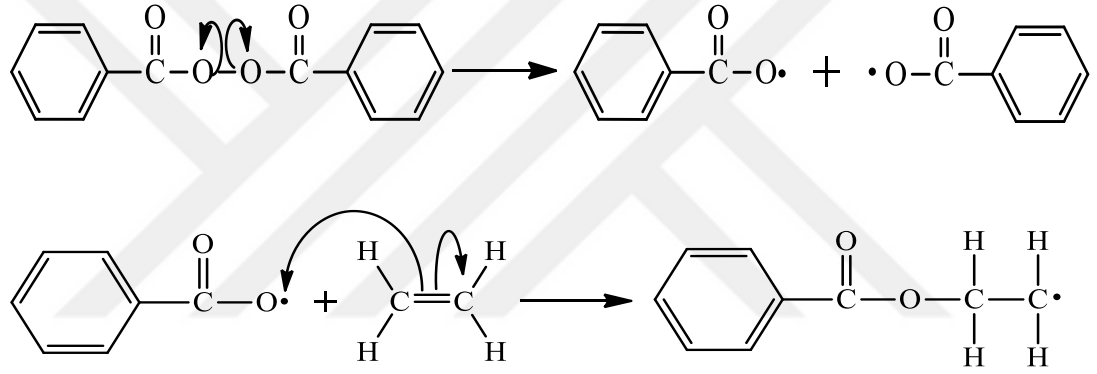
Zincir polimerleşmesinin genel özelliklerini şöyle sıralayabiliriz:

1. Monomer birimleri sadece büyüme tek tek zincire katılır.
2. Monomer derişimi tepkime süresince giderek azalır.
3. Yüksek molekül ağırlığına sahip makromoleküller bir anda oluşurlar.
4. Polimerlerin molekül ağırlığı tepkime esnasında çok az değişir.
5. Tepkime süresi uzatılırsa verim artar, fakat molekül ağırlığı pek değişmez.
6. Tepkime sadece monomer, yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok az oranda (10^{-8} kadar) büyümekte olan radikal zincirleri bulunur [12]

2.3.2.1. Radikalik Zincir Polimerleşmesi

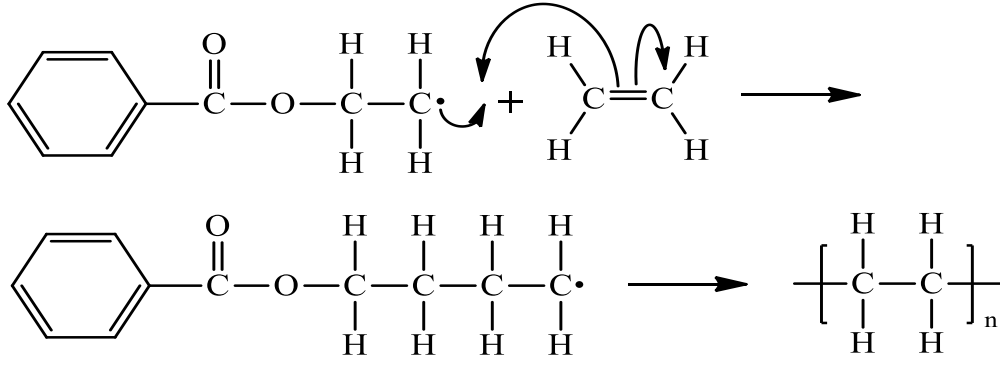
Radikalik zincir polimerleşmesinde tepkime radikaller üzerinden başlar ve zincirlerin büyümesi de radikaller üzerinden gerçekleşir. Polimerleşmenin başlayabilmesi için polimerleşme ortamında monomer varlığında kimyasal veya fiziksel yollarla serbest radikallerin oluşturulması gereklidir. Radikalik polimerleşmede radikal kaynağı; monomer, çözücü ya da sisteme dışarıdan eklenen başlatıcılar olabilir. Başlatıcılar, ısıyla ya da kendiliğinden parçalanarak radikal oluşturan kararsız bileşiklerdir. Isıl olarak bozunmayla radikal oluşturan ve yaygın olarak kullanılan bileşiklere örnek olarak inorganik ya da organik peroksitler (hidrojen peroksit, benzoil peroksit vb.), azo bileşikleri (2,2'-Azobisisobütironitril vb.), redoks başlatıcılar (potasyum persülfat) örnek verilebilir [9].

Zincir polimerleşmesinin serbest radikaller üzerinden yürüyen türü serbest radikal polimerleşmesidir ve üç aşamadan oluşur. 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 polimerleşme işlemini başlatmış olur. Başlatıcı olarak çeşitli peroksitler, diazo bileşikler ve redoks çiftleri kullanılır. Peroksit başlatıcılardan en yaygın kullanılanı benzil peroksittir. Bu başlatıcı ısı ile kolaylıkla parçalanarak serbest radikal oluşturmaktadır. **Şekil 2.19**'da benzoil peroksit ısı etkisi ile parçalanarak iki tane serbest radikale dönüşmektedir.



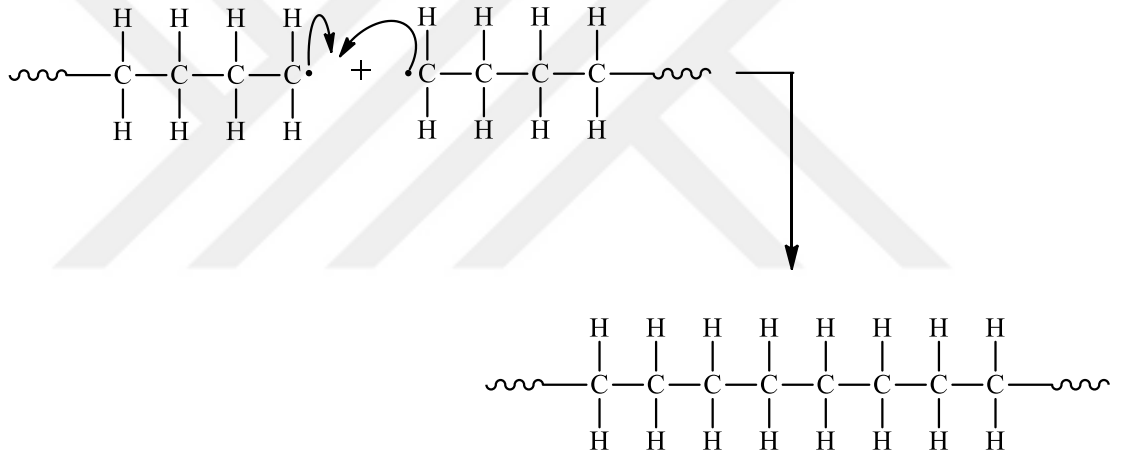
Şekil 2.19.a Serbest radikalik zincir polimerleşmenin başlama basamağı.

Daha sonra başlama aşamasında oluşan radikaller monomer molekülündeki çift bağa atak yaparak polimerleşmeyi başlatırlar. Başlatıcıdan oluşan radikaller etilen molekülündeki çift bağdan birini kırıp yeni bir radikal oluştururken böylece polimerleşme tepkimesinde başlatmış olmaktadır. Oluşan yeni radikaller ortamda bulunan monomerler ile tepkimeye girerek polimer zincirinin büyümesine neden olurlar (Şekil 2.19.b).



Şekil 2.19.b Serbest radikalik zincir polimerleşmenin büyüme basamağı.

Polimerleşme ilerledikçe polimer zinciri büyür ve molekül ağırlığı artar. polimerleşmenin bu aşamasında artık ortamda monomer sayısı azalmıştır. Bu nedenle ortamdaki radikaller sönmölenmeye başlar (**Şekil 2.19.c**).



Şekil 2.19.c. Serbest radikal polimerleşmesi sonlanma basamağı.

Ortamdaki radikaller çeşitli yollar ile (dallanma yeni çift bağ oluşturma veya bir başka radikal ile tepkimeye girerek) sönmölenir ve polimerleşme işlemi tamamlanır.

Zincir polimerleşmesi serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar ve koordinasyon kompleks yapıcı ajanlar üzerinden de yürüyebilir. Bir vinil monomerinin hangi mekanizma üzerinden polimerleştirileceğı, sübstitüe gruba bağılıdır. Örneğın halojenlenmiş viniller (vinilklörür, vb. gibi) ve vinil esterler yalnızca radikallerle polimerleştirilirler. Eğer, vinil monomerine elektron verici gruplar takılmışsa yalnızca katyonik polimerleşme söz konusudur. İyonik polimerleşme genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri

içerir. Tepkime hızı radikal polimerleşmesine göre çok hızlıdır. Bazı durumlarda tepkime hızını kontrol etmek için polimerleşme işlemi çok düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir.

2.3.2.2. Katyonik Zincir Polimerleşmesi

Katyonik polimerleşme artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerleşmedir. Katyonik başlatıcılar kullanılarak başlatılır. Stiren, N-vinil karbozol, α -metilstiren, bütadien, izobütilen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler genelde bu yöntemle polimerleşirler.

Katyonik polimerleşmede da radikalik polimerleşmede gözlenen başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri geçerlidir. Katyonik polimerleşmede başlama kuvvetli protonik asitler ve Lewis asitleriyle başlatılabilir. Çoğalma basamağı monomer moleküllerinin artarda katyon-karşı iyon bağı arasına yerleştiği adımdır. Polar olmayan çözücülerde, büyüme merkezi olan katyonların çevresinde karşı iyonlar bulunmakta ve tepkime iyonik formda gerçekleşmektedir. Düşük sıcaklıkta yürütülen katyonik polimerleşmede zincir transfer tepkimeleri önemsizdir ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilir. Zincir transferi oda sıcaklığı yakınlarında hızlanır ve anlam kazanır. Bu yöntem yük içeren polimerin monomere ve çözeltiye proton vererek ucunda çift bağ meydana getirmesi ve ölü polimere çevrilmesinden oluşmaktadır. Katyonik polimerleşmede gözlenen önemli transfer tepkimesi büyümekte olan katyonik aktif merkez ucundaki katalizör/kokatalizör kompleksinin monomere aktarımıdır. Katyonik polimerleşmede çoğalan polimer zinciri ile ilgili sonlanma tepkimesinin birinci mertebede tepkime olduğu bilinir. Bu protonun büyüyen polimerden ayrılması ve zıt yüklere bağlanması yani anyonların tekrar birleşmesi ile açıklanabilir [9].

2.3.2.3. Anyonik Polimerleşme

Anyonik polimerleşmede büyümeyi sağlayan aktif uçlar anyonik karakterdedir ve polimerleşme karbanyonlar üzerinden ilerler. Akrilamid, metakrilamid, stiren, akrilonitril, metilmetakrilat, etilakrilat, viniliden klorür, vinil asetat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşirler. Anyonik

polimerleşme tepkimeleri başlama, çoğalma, zincir transferi ve sonlanma adımları üzerinden ilerler. Ancak safsızlıklardan arındırılmış anyonik polimerleşme sistemlerinde sonlanma tepkimeleri önemsizdir ve sonlanma olmadığı varsayılır. Anyonik polimerleşme genelde düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için dallanma ve zincir transfer tepkimelerinin de anlamı yoktur. Anyonik polimerleşmesi başlatmada değişik kimyasal maddelerden veya iyonlaştırıcı ışınlar gibi etkenlerden faydalanılır [9]. Anyonik polimerleşmede etkin bir sonlanma tepkimesi bulunmadığından elde edilen polimer bazı şartlarda, hep aynı büyüklükteki polimerlerden oluşur (monodispers, $\overline{M}_n = \overline{M}_w$). Başlama tepkimesi yeterince hızlıysa tüm aktif merkezler aynı anda çoğalmaya başlayacaktır. Bu durumda bütün moleküllerin büyüklükleri birbirine yakın olur [10].

2.3.2.4. Yaşayan Zincir Polimerleşmesi

Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesinde en önemli proseslerden biri olan serbest radikal polimerleşmesi ticari polimer üretiminde sınırlı bir kullanım alanına sahiptir. Bunun nedeni zincir transfer ve sonlanma tepkimelerinin sebep olduğu makromoleküler mimari kontrolsüzlüğüdür.

Son zamanlarda tanımlanmış, düşük polidispersiditeye sahip polimerlerin sentezinde kontrollü/yaşayan polimerleşme yöntemleri tercih edilmektedir. Bu yöntemlerle serbest radikal polimerleşme, kontrollü/yaşayan sisteme dönüştürülerek, yeni polimerik materyallerin geliştirilmesine imkân sağlamıştır. Kontrollü/yaşayan polimerleşme, zincir transferi ve sonlanma basamakları olmadan ilerleme gösteren bir zincir polimerleşmesidir. Bu tür polimerzasyonlarda, polimerleşme monomerin tamamı bitinceye kadar devam ettiği gibi ekstra monomer ilavesinde de polimerleşmenin devamı söz konusudur. Bu kontrollü/yaşayan özellik mükemmel yapıları kopolimerlerin sentezi için etkili bir yöntem olmakla birlikte, bu yöntemle tahmin edilebilir moleküler ağırlıklı ve dar moleküler ağırlık dağılımlı polimerler de elde edilebilmektedir. Kontrollü/yaşayan polimerleşmelerde, iyi tanımlanmış blok ve graft kopolimerlerin yanında tarak ve makro halkalı polimerler ile sonu fonksiyonel grup içeren polimerler de elde edilebilmektedir [10].

Kontrollü/yaşayan terimi ilk olarak 1950'lerde, yan tepkimelerin olmadığı anyonik polimerleşmeleri açıklayan Szwarc'ın tarafından tanımlanmıştır. Szwarc'ın yaptığı bu buluşla beraber kontrollü/yaşayan polimerleşme alanında büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. 1956 yılında M. Szwarc, sodyum ile naftaleni tepkimeye sokarak elde ettiği bir tür başlatıcıyı (sodyum naftalen) ve stiren monomerini kullanarak oluşturduğu polimerleşmenin çok hızlı gerçekleştiğini, birkaç saniye içinde bittiğini gördü. Bundan sonra bir miktar daha stiren kattığında onun da polimerleştiğini fark etti. Molekül ağırlıklarını ölçtüğünde ise ikinci işlem sonucunda bir artmanın var olduğu ortaya çıktı. Daha sonra biraz bütadien ekledi. Tekrar polimerleşme gerçekleşti ve ürünün tam bir düzenli polimer olduğu ortaya çıktı. Böylece bu tür polimerlere yaşayan polimerler adı verildi [13]. Bir sistemin yaşayan olabilmesi için, başlangıç basamağının ilerleme basamağından daha hızlı olması gerekmektedir. Bunun aksi gerçekleştiği zaman, oluşacak zincirler, sonraki aşamada oluşan zincirlerden ister istemez daha uzun olmaktadır.

Yaşayan polimerleşmeler;

- Ortalama polimerleşme derecesinin ve değerinin monomer dönüşümüyle doğrusal olarak artması,
- Aktif merkezlerin ardışık olarak monomer katılmasına olanak vermek üzere yeterli kararlılığa sahip olması,

gibi kriterler gerçekleştirildiği takdirde, sonuçta dar molekül ağırlık dağılımına sahip polimer ve kopolimer elde edilmesi gibi üstün özellik göstermelerinden dolayı klasik polimerleşmelerden ayrılmaktadırlar. Yaşayan polimerleşmelerin sahip oldukları bu avantajların yanında, başlıca dezavantajları da tepkime şartlarının çok büyük titizlik gerektiriyor olmasıdır. Kullanılan tüm cam malzemelerin neminin uzaklaştırılmış olması yanında kimyasalların da özenli bir şekilde saflaştırılıp susuz olmaları şartı aranmaktadır. Bu tür tepkimeler, genellikle inert atmosferde, yüksek vakum altında ön hazırlıklarla ve “schlenk line” teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Klasik kontrollü/yaşayan polimerleşmeler, genellikle bir başlatıcı ve monomer gerektirirken kontrollü/yaşayan katyonik, atom transfer polimerleşmesi (ATRP) ve grup transfer polimerleşmesi (GTP), katalizör olarak ekstra bir reaktif istemektedir. Başlıca kontrollü/yaşayan polimerleşme yöntemleri, kontrollü/yaşayan anyonik,

kontrollü/yaşayan katyonik, oksianyonik, atom transfer polimerleşmesi (ATRP) ve grup transfer polimerleşmesinden (GTP) meydana gelmektedir [10].

2.4. Polimerizasyon işlemleri

2.4.1. Yığın Polimerizasyonu

Bu tür polimerleşmede monomer, içine uygun bir baslatıcı ilave edildikten sonra, belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu prosesin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin üretilmesidir. Proseste, polimerleşme sonucu oluşan ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma, vb. gibi prosesleri gerektirmez, doğrudan satışa sunulabilir. Ayrıca, diğer proseslere göre daha ucuz makina ve teçhizat gerektirdiğinden, basit ve ekonomik bir proses olarak değerlendirilir. Bu prosesin en önemli dezavantajı ortaya çıkan ısının ortamdan kolay kolay uzaklaştırılamayışı, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Bu hususa özellikle radikal polimerleşmesinde dikkat edilmelidir. Bu tür polimerleşmeler 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 bozunmasının ve monomerin kaynaması sonucu gaz oluşumuna, hatta şiddetli patlamalara neden olabilir.

2.4.2. Süspansiyon Polimerizasyonu

Bu polimerleşme tekniği endüstride büyük miktarlarda polimer üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu polimerleşme sonucu polimerleşme şartlarına bağlı olarak 50 – 1000 mikrometre çapında, gözenekli veya gözeneksiz partiküller elde edilir. Süspansiyon polimerleşmesinde iki faz vardır,

- Monomer fazı
- Dağıtma fazı

Bir polimer süspansiyon polimerleşmesi için kullanılacaksa dikkat edilmesi gereken ilk özellik monomerin dağıtma fazındaki çözünürlüğüdür. Monomerin, dağıtma fazındaki çözünürlüğünün çok düşük olması gerekir. Bu amaçla hidrofilik

monomerler için yağ ve petrol eteri gibi hidrofobik sıvılar kullanılır. Hidrofobik monomerler için de su, dağıtma fazı olarak kullanılır. Monomer damlacıkları yapısında çözünmüş olarak başlatıcıyı da içerirler. Isı vb. etkiler ile polimerleşme tepkimeyi başlatılır. Tepkime sonucunda her monomer damlası bir polimer partiküle dönüşür. Süspansiyon polimerleşmesinde karşılaşılabilecek en büyük sorun partiküllerin birbirlerine yapışarak birikmesidir. Bunu önlemek için dağıtma fazına partikülleri stabil olarak ortamda tutabilecek stabilizör maddeler eklenir. Partikül çapı kullanılan stabilizatöre ve ortamın karıştırılma hızına bağlı olarak değişir.

2.4.3. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerleşmesinde birbiri ile karışmayan iki faz söz konusudur. Monomer fazı dağıtma fazı içinde emülsiyon halinde dağıtılmıştır. Süspansiyon polimerleşmesinden farklı olarak burada başlatıcı dağıtma fazında çözünmüştür. Çeşitli emülsiyon yapıcı maddeler kullanılarak monomer fazı dağıtma fazı içinde emülsiyon halde stabil olarak tutulur. Bunlardan en yaygın kullanılan sodyumdodesilsülfattır. Bu polimerleşme tekniği ile 1 mikrometre civarında tek düze küresel partiküller elde edilir.

2.4.4. Dispersiyon Polimerizasyonu

Bu polimerleşme tekniği ile 1 – 10 mikrometre arasında tekdüze küresel polimer partiküller elde edilir. Dispersiyon polimerleşmesinin özelliği monomer fazı, dağıtma fazında çözünmektedir ama polimerleşme işleme sonunda oluşan polimer dağıtma fazında çözünmemektedir.

2.5. Kopolimerleşme

İki farklı monomerin kimyasal bağlarla bağlanması olayına “kopolimerleşme”, elde edilen ürüne de “kopolimer” denir. Çeşitli kopolimer moleküllerinde veya bir tek kopolimer molekülünün değişik karışımlarında farklı monomer birimlerinin birbirine göre hep aynı oranda olması gerekli değildir.

Kopolimerleşme polimer özelliklerinde sistematik değişiklikler üretmek için en genel ve güçlü bir yoldur. Kopolimerleşme polimer zincirini modifiye eder ve molekül içi ve moleküller arası kuvvetlerin her ikisini de değiştirir. Böylece erime noktası, camsı geçiş sıcaklığı, kristallenme derecesi, çözünürlük, esneklik, geçirgenlik ve kimyasal reaktivite gibi özellikler geniş ölçüde değiştirilebilir.

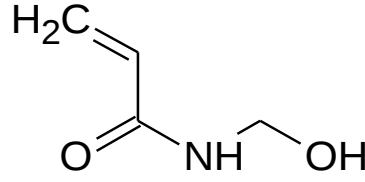
Basamaklı polimerleşme yöntemiyle elde edilen polimerlerin çoğunda iki farklı monomer kullanılmaktadır. Dolayısıyla polimerler kopolimer yapısındadır. Zincir tepkimeleri ile ilerleyen polimerleşmelerde ise sadece bir monomerin tepkimeye girmesi ile polimer elde edilebilir. Zincir tepkimeleri iki farklı monomerin birleşmesi ile yapılırsa bu birimler kopolimerleşmesine uğrar ve bir kopolimer elde edilir.

Endüstride kopolimerleşme tepkimeleri ile istenilen özellikte polimerik madde elde edilebilmektedir. Herhangi bir polimer sert, kırılkan ve düşük darbe dirençli ise bu polimerin monomeri ile uygun başka bir monomer kopolimerleşmeye uğratılarak daha dayanıklı ve istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip kopolimer meydana getirilebilir. Örneğin Stiren sert bir malzemedir, eğer stiren butadien ile bir kopolimerleşme tepkimesine sokulursa elde edilen ürünün elastikiyeti artmış olacaktır. Bu şekilde nihai ürünün son özellikleri istenilen duruma getirilmektedir.

Kopolimerlerin bir başka üstünlüğü de kopolimeri oluşturan bileşenlerden birinin miktarını azaltmak veya arttırmak ile istenilen mekanik ve termal özelliğe sahip olan plastiklerin elde edilmesidir. Örneğin; etilen-propilen kopolimerinde ikinci bileşenin miktarının değiştirilmesi ile plastik özelliklerden elastomer özelliklerine geçen polimer elde etmek mümkündür.

2.6. N-hidroksimetil Akrilamit

N-Hidroksimetil akrilamit su ve polar çözücülerde çözünebilen, kolayca polimerleşebilen bir monomerdır (**Şekil.2.20**). Kopolimerleri biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerdir.

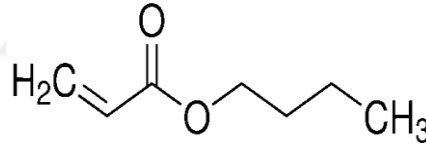


Şekil 2.20. *N*-hidroksimetil akrilamidin yapısı.

Sentezlenen kopolimerleri ve hidrojelieri genellikle eczacılıkta kullanılan ilaç tabletlerinin çoğunun kaplama maddesi olarak, gıda endüstrisinde stabilizör olarak, çapraz bağlanmış şekliyle atık sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Amfifilik blok kopolimeri, ilaç taşıyıcı olarak yoğun bir şekilde incelenmiştir. Bu tür ilaç taşıyıcılarının diğer partikül konfigürasyonlarına göre bir çok avantajı vardır. Gelişmiş biyoyumluluk için hidrofobik ilaçların suda çözünürlüğünü önemli ölçüde artırabilirler [6]

2.7. Bütil Akrilat

Bütil akrilat (**Şekil 2.21**) suda ve organik çözücülerde çözünebilen bir monomerdır.



Şekil 2.21. Bütil Akrilatın yapısı.

Bütil akrilatın kopolimerlerinin başta biyomateryaller olmak üzere ilaç salınım sistemleri, korozyon inhibitörleri, protein saflaştırılması gibi birçok kullanım alanı mevcuttur. Bu alanların dışında özellikle halı tutkalları üretiminde ülkemizde oldukça geniş bir yer tutmaktadır.

2.8. *N*-Hidroksimetil Akrilamit ve Butil Akrilat'ın Literatürde Yer Alan Çalışmaları

Jun vd. [2] yaptıkları çalışmada poli(*N,N* dietilakrilamit-co-NHMAAm) hidrojelini sentezleyip şişme ve ilaç salınım davranışlarını incelemişlerdir. İlaç salınım çalışmalarında model ilaç olarak amino felinin kullanmışlardır. İlaç salınımının hidrojin bileşimine ve sıcaklığa bağlı olduğu belirlenmiştir. Bu durum bu

materyalların akıllı ilaç taşıyıcıları olarak kullanılma potansiyeli olduğunu önermektedir.

Rivas vd. [3] yaptıkları çalışmada poli(*N*-Hidroksimetil Akrilamid-co-akrilik asit) ve Poli(*N*-Hidroksimetil akrilamid-co-akrilamido glikolik asit) sentezleyip karakterize etmişler ve metal iyon ayırma özelliklerine bakmışlardır. Cd(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Hg(II) metal iyonları için yığın eşitlik prosedürü tarafından rekabetçi ve rekabetçi olmayan şartlar altında tutma özellikleri çalışılmış, adsorbsiyon üzerindeki pH, zaman, sıcaklık ve başlangıç iyon derişiminin etkilerini araştırmışlardır.

Döker [4], poli(*N*-hidroksimetilakrilamit-Alliltiyoüre) hidrojellerini sentezleyerek karakterize etmiştir. Sentezlenen hidrojellerin Au(III), Pt(II), Pb(II) ve Ag(I) iyonlarının sulu çözeltilerinden ayrılması ve geri kazanımları, kıymetli metal iyonları için gösterdiği denge zamanı ve desorpsiyon hacimleri gibi çeşitli faktörlerin etkisi incelenmiştir.

Shen ve Cao. [5] yapmış oldukları bir çalışmada, sıcaklığa duyarlı blok yapılı *N*-hidroksimetil akrilamit/*N*-izopropil akrilamit/butil akrilat kopolimerlerinin sentezini gerçekleştirmişler. Daha sonra bu jellerin Cibacron Blue F3GA'yı tutma kapasiteleri ile geri kazanımlarını incelemişlerdir.

Abdirahman vd. [14] yaptıkları çalışmada sıcaklığa duyarlı *N*-İsopropil Akrilamit-co-NHMAAm kopolimerinin çözelti, sıcaklık özellikleri, polimerlere özgü yönlerini araştırmışlardır. *N*-İsopropil Akrilamit-co-NHMAAm kopolimer çözelti sıcaklık davranışları bakımından sentezlenip karakterize edilmiştir. Polimer çözeltisinin derişimi azaldıkça maskeleme noktasında dikkate değer bir artış gözlenmiştir.

Gun vd. [15] yaptıkları çalışmada tanin ve p(NHMAAm) den oluşan sıcaklığa karşı duyarlı bir yapıştırıcı sentezlemişlerdir. Bu yapıştırıcı çözücü olarak sadece suyun kullanıldığı çevre dostu bir yapıştırıcıdır ve kısmen doğal bir ürüne dayanmaktadır. İyi derecede tutma kuvveti ve bir tahta ürün için su direnci sergilemiştir. Ancak bu özellikler fenol formaldehit reçinesinin seviyesinden daha düşük olduğu gözlenmiştir

Saeed vd. [16] yaptıkları bir çalışmada farklı sayıda hidroksi grubu içeren poli(*N*-izopropil akril amit-co-*N*-hidroksimetil akrilamit kopolimerlerinin sentezini, karakterizasyonunu ve çözeltideki termal davranışlarını çalışmışlardır. Çözeltilerinin termal davranışlarının çalışmaları ağırlıkça %50'ye kadar hidroksi monomeri içeren kopolimerler alt kritik çözünme sıcaklığı (AKÇS) gösterdiğini, daha yüksek oranda hidroksi monomeri içeren kopolimerlerin ise 100°C'ye kadar her sıcaklıkta çözünebildiğini ortaya koymuştur. Termal çalışmalar sonucunda kopolimerlerin bileşiminin, kullanılan tampon çözeltisinin pH'ının ve katkı maddesi olarak kullanılan tuzların kopolimerlerin çözünürlüğünü etkilediğini ve kopolimerleri kısmen çözünür formdan tamamen çözünür forma dönüştürmenin mümkün olduğunu göstermiştir.

Howell vd. [17] yaptıkları çalışmada, Viniliden Klorür / Bütil Akrilat kopolimerlerinin termal indirgenmesini araştırmıştır. Viniliden Klorür / akrilat kopolimerler küçük moleküllerin (O₂, CO₂, H₂O, vb) yer değiştirmesi ile birlikte gıda maddelerinin içeriklerinin tadlandırılıp aromalandırılmasına karşı iyi bir engel sergilemektedir. Bu nedenle muhafaza edici plastik paketleme endüstrisinde çok önemli bir yere sahiptir. Ancak işleme sıcaklıklarında bu maddeler indirgenmiş dehidrasyona maruz kalma eğilimindedir. Bu farklı başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarına sahip tipik bir zincir radikalleşme sürecidir ve eğer kontrol altına alınmazsa bazı uygulamalarda istenmeyen sonuçların gelişmesine yol açabilir. Sentezlenen kopolimerlerde bütil akrilat miktarı arttığında kopolimerlerin termal kararlılığı artarken kopolimerin butil akrilat miktarı, degradasyonun başlangıç aşamasını genelde etkilemediği gözlenmiştir. Ancak, bütil akrilat miktarı arttığında, büyüme basamağının yavaşladığı gözlenmiştir.

Duquesne vd. [18] yaptıkları çalışmada Vinil asetat/ Butil Akrilat kopolimerlerini sentezleyip içlerine fosfor içerikli katkı maddeleri ekleyerek yanmaya karşı dirençlerini araştırmışlardır. Sonuçta, fosfor içerikli katkı maddeleriyle sentezlenen kopolimerlerin benzerine oranla yanma dirençlerinin yüksek olduğu bulunmuştur.

Brar vd. [19] yaptıkları bir çalışmada, *N*-vinil-2-pirolidon/bütil akrilat kopolimerlerinin mikro yapılarını NMR spektroskopisiyle Kelen-Tüdös yöntemi kullanarak belirlemişlerdir. Yapılan nicel çalışmalarda farklı monomer mol oranları

kullanılmıştır. %10 ile %90 arasında farklı oranlarla sentezlenen kopolimerlerin monomer reaktiflik oranları vinil pirolidon için $0,11 \pm 0,07$ ve bütül akrilat için de $0,54 \pm 0,19$ olarak bulunmuştur. Buradan çıkışla bu monomerlerden bütül akrilatın daha reaktif olduğu ve kullanılan monomer oranlarına bağlı olarak bileşimleri değişen gelişigüzel kopolimerlerin sentezlendiğini ortaya koymuşlardır.

Nunes vd [20] yaptıkları çalışmada Poli(BA/Metakrilik Asit) lateksin elektrokinetik davranışını incelemişlerdir. BA-co-metakrilik asit polimeri, başlatıcı olarak sodyum persülfat, yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil kullanarak BA ve metakrilik asidin emülsiyon polimerleşmesi aracılığı ile elde edilmiştir. Nötralizasyon ise kondüktometrik titrasyon kullanılarak pH ölçümleri ve karboksil gruplarının varlığı aracılığı ile karakterize edilmiştir. Elektrokinetik ölçümler, karboksil gruplarının nötralizasyonu ve yüzey aktif metakrilik asit içeren lateks/kauçuk ile yakından ilgili olduğunu göstermiştir. Diğer yandan, dispersiyonların (dağılım) daha fazla asidifike edilmesi / asitleştirilmesi denge kaybına neden olmaktadır, bu da hem yüzey aktivitede düşüş ile hem de non-nötraliz/nötrleşmemiş karboksil fonksiyonları ile hidrojen bağlarının oluşma ihtimalinin yükselmesi ile ilgili olduğunu göstermiştir.

Paris vd. [21] yaptıkları bu çalışmada atom transfer radikal polimerleşmesi ile poli(alil metakrilat-co-butül akrilat) kopolimerlerinin jelleşmeden sentezlenmesini çalışmışlardır. Kopolimerlerin bileşimleri NMR yöntemiyle belirlenip buradan yola çıkılarak monomerlerin reaktiflik oranları iyi bilinen Kelen Tüdös yöntemiyle bulunmuştur. Başlangıç monomer derişimlerine bağlı olarak kopolimerlerin bileşiminin de değiştiği saptanmıştır.

Duquesne vd. [22] yaptıkları bu çalışmada Vinil Asetat/bütül akrilat kopolimerlerinin indirgenme mekanizmasını incelemişlerdir. Değişen VA/BA oranında VA/BA kopolimerlerinin indirgenme mekanizması ele alınmıştır. Daha yüksek VA içerikleri için indirgemenin karşılaştırmalı olarak daha düşük sıcaklıkta başladığı ama sıcaklık bakımından daha kararlı maddenin olduğu gözlenmiştir. VA/BA kopolimerlerinin indirgeme mekanizması daha sonra poli (vinil asetat) (PVA) ve poli (butül akrilat) (PBA) homopolimerleri ile karşılaştırılmıştır. VA/BA kopolimeri için indirgeme fraksiyonları PVA ve PBA'nın indirgeme fraksiyonlarının bir kombinasyonu olduğu

gözükmektedir. Ancak bir VA ve BA kombinasyonuna nazaran VA/BA birlikte kopolimerize edildiği zaman kararlılığın arttığı belirlenmiştir.

Hua vd [23] yaptıkları çalışmada, bütül akrilat, metil metakrilat ve vinil asetatın toluen içerisindeki homo ve kopolimerleşmelerini ATR-FTIR yöntemiyle izlemişlerdir. Sonuçlar, ATR-FTIR yönteminin polimerleşme tepkimelerini zamana bağlı olarak izlemede, kinetik parametrelerini belirlemede çok kullanışlı bir yöntem olduğunu ve çok bilinen gravimetrik yöntem ve NMR yöntemiyle uyumlu sonuçlar verdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca çözücünün, kopolimerleşme tepkimesinin hızını ve kopolimerlerin bileşimini etkilediğini bulmuşlardır.

Aydın vd. [24] poli(t-bütül akrilat-b-metil metakrilat) blok kopolimerlerini atom transfer radikal polimerleşmesi yöntemiyle sentezlemiş ve bu kopolimerlerin faz ayrılmasını ters faz kromatografisi ile belirlemişlerdir. Ters faz kromatografisi yöntemiyle kopolimerler için polimerik blokların ayrıldığı 50, 70 ve 105°C olmak üzere üç ayrı camı geçiş sıcaklığı bulmuşlardır. Kopolimerlerle farklı çözücülerde yapılan çalışmalarla Flory-Huggins polimer çözücü etkileşim parametreleri de belirlenmiştir. Bu çalışmalardan da, t-bütül akrilatın yapıdaki yüzdesinin %5'ten %16'ya kadar artmasıyla kopolimerlerin termodinamik davranışlarında kayda değer bir değişikliğin olmadığı bulunmuştur.

Bakhshi vd. [25] yaptıkları çalışmada emülsiyon polimerleşmesi ile poli(BA-co-Glisidil Metakrilat) in kopolimer bileşiminin spektral ve kimyasal olarak belirlenmesini amaçlamışlardır. Bunun için başlatıcı olarak potasyum persülfatla 75°C'de değişik kopolimer bileşimlerine sahip poli(BA-co-glisidil metakrilat) hazırlamak için yığın emülsiyon polimerleşme yönetimini kullanmışlardır. Kopolimer bileşimlerini belirlemede dört spektral; (HNMR ve FTIR), kimyasal elementel analiz ve titrasyon yöntemleri kullanılmıştır. Kopolimerlerde glisidilmetakrilat (GMA) içeriği belirlenmesinde, polimerleşme sırasında epoksi grup hidrolizi en verimli faktör olarak tespit edilmiştir. Kullanılan yöntemle göre, kopolimerin hesaplanan GMA içeriğinde pozitif ve negatif hatalar ortaya çıkmıştır. Özetle, kopolimer bileşiminin belirlenmesi için, ¹HNMR ve elemental analiz, en tercih edilebilir yöntem olarak öne çıkmıştır.

Chen vd. [26] yaptıkları bu çalışmada Gama ışınları ile başlatılan BA ın yüksek monomer içerikli yığın mikro emülsiyon polimerleşmesini incelemişlerdir. Monomer içeriği etkileri ve maksimum polimerleşme oranı üzerindeki doz oranı tartışılmıştır. Bu çalışmada, BA mikroemülsiyonunun gama ışını ile maksimum polimerleşme oranı, monomer konantrasyonu ve radyasyona maruz kalma (irradiasyon) oranının artması ile yükseldiği gözlenmiştir.

Biber vd. [27] yaptıkları bu çalışmada izotermal kristallenmenin kinetikleri kullanılarak Naylon-6 ve poli(etilen-*n*-BA-Maleik Anhidrit) elastomer karışımlarının uyumluluk analizlerini incelemişlerdir. Naylon-6 geniş ölçüde mühendislik alanında kullanılan bir polimerdir. SEM görüntüleri, Nylon 6'nın güçlü kristal yapısı nedeniyle faz ayrımı gösterdikleri görüşünü destekliyor.

Yıldız vd. [28] yaptıkları bu çalışmada sıcaklığa duyarlı *N*-isopropil akrilamit- *N*-hidroksimetil akrilamit hidrojellerinin redoks polimerleşmesi ile sentezleyip şişme ve difüzyon davranışlarını incelemişlerdir. Sonuç olarak, bu jeller enzimlerin immobilizasyonu ve boyuta göre seçimli ayırma süreçlerine uygun olduğu görülmüştür.

Michalska vd. [29] yaptıkları çalışmada potansiyometrik iyon kılavuz seçici elektrodlar için poli(*n*-BA) membranları geliştirilmiş ve kılavuz seçici sensörler örneği üzerinde çalışılmıştır. Test edilen sensörün Nernstian yanıtlar tepkiler vermesine yol açan yeni bir yaklaşım önerilmiştir. Butil akrilat parçasına/payına çok küçük miktarda (%5 ağırlıkça) hidroksietil metakrilat ünitesi eklenmesinin, sensör performansında dikkat çekici bir ilerlemeye/iyileşmeye neden olduğu görülmüştür. Alınan sonuçlar, ayrıca potansiyometrik karakteristik biçimi için membran primer iyon miktarının önemli rolünü göstermektedir.

Chan-Seng vd. [30] yaptıkları bu çalışmada yüksek sıcaklık başlatıcılarının varlığında *n*-BA ın stabil serbest radikal polimerleşmesini çalışmışlardır. Moleküler ağırlık dağılımlarının hafif miktarda ($M_w/M_n=1,5$) geniş olmasına rağmen akrilat polimerleşmelerinin kontrol edilen polimerleşme sürecinin kriterlerini yerine getirdiği gözlenmiştir. *N*-butil akrilat polimerleşmesindeki fazla serbest 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoksi (TEMPO)'nun tüketilmesi için yüksek sıcaklıklı

başlatıcılar radikal kaynağı olarak kullanılmıştır. polimerleşmenin başında bütün yüksek sıcaklıklı başlatıcıların aynı anda eklenmesi başarılı sonuç vermese de, polimerleşmenin süresi boyunca kademeli olarak eklenmesi ile, makul oranda monomer conversion/dönüşümü elde edildimiştir. İncelenen başlatıcılar arasında, oluşturulan polimerin moleküler ağırlık dağılımı biraz geniş olsa da, süre ve tahmin edilebilir molekül ağırlıkları ile $\ln([M]_0/[M])$ ye doğrusal olarak bağlı olan bir yaşayan sistemi teşvik ettiği için di-ter-amit peroksitin en iyi sonucu verdiği gözlenmiştir

Tian vd. [31] yaptıkları çalışma ile poli(akrilonitril-BA) jel polimeri elektrolit lityum iyon pilleri için hazırlanmıştır. Hazırlık radikal emülsiyon polimerleşme yöntemi ile poli(akrilonitril-BA) sentezlenmesi ile başlamış, daha sonra mikroskobik membran üretmek için faz değiştirmesi ile devam etmiştir. Sonuçlar bu şekilde hazırlanan jel polimer elektrolitlerin, Li iyon pilleri için ümit vaad eden materyaller olduğunu göstermiştir.

Gürdağ vd. [32] yaptıkları bu çalışmada poli(2-dimetilaminoetilmetakrilat-co-NHMAAm) hidrojellerinin Sentezi ve şişme davranışını incelemişlerdir. 60°C sıcaklıktaki suda çapraz bağlayıcı olarak tetraetilen glikoldiakrilat (TEGDA) varlığında, başlatıcı sistem olarak amonyumpersülfat (APS)/N,N,N,N tetrametil etilen diamin (TEMED) kullanılarak çapraz bağlanmış poli(2-(N,N dimetil amino) etil metakrilat-co-NHMAAm) poli(DMAEMA-co-NHMAAm) kopolimerleri sentezlenmiştir. Komonomer bileşimi etkileri şişme ortamının pH'ı ve hidrojellerin denge şişme değerleri üzerindeki sıcaklık araştırılmıştır. Sonuç olarak yüksek DMAEMA içerikli kopolimer jellerin denge şişme değerleri hem sıcaklık hem de şişme ortamın pH'ı ile yükseldiğini göstermiştir.

Zhao vd. [33] yaptıkları bu çalışmada polipropilen/poli-nBA'nın polimer gurplarının farklı biçimde birbiri içine girme davranışını çalışmışlardır. Polipropilen/poli n-BA ın polimer gurplarına yeni bir biçimde birbiri içine geçmesi çift eksenli gerilmiş mikroskobik film içinde in-situ polimerleşme yolu ile hazırlanmıştır. İyi şekilde dağılmış anisotropik çift fazlı sürekli birbiri içine geçme grup yapısı yüzey analizi ve transfer elektron mikroskop gözlemi ile teyit edilmiştir. Bütün bu özellikler

anisotropik birbirinin içine geçmiş grup yapısıyla uyum içinde olduğunu göstermiştir.

Chen vd. [34] Yaptıkları bir çalışmada, sıcaklığa duyarlı poli(*N,N*-dietilakrilamit-co-*N*-hidroksimetil akrilamit) hidrojellerini sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Şişme davranışlarından yararlanarak farklı sıcaklıklarda hidrojele yüklenen aminofilin maddesinin in vitro olarak etkisi incelenmiştir.



BÖLÜM 3

GEREÇ VE YÖNTEMLER

3.1. Gereçler

Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar, Sigma-Aldrich veya Merck firmasından temin edilmiş olup son derece yüksek saflıktadırlar. Bütil akrilat, dietil eter, benzoilperoksit, 1,4-dioksan Sigma-Aldrich; *N*-hidroksimetil akrilamit ise Merck firmasından temin edilmiştir. Çözücüler ve *N*-hidroksimetil akrilamit satın alındığı gibi herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Bütil akrilat vakum altında destile edilerek saflaştırılmıştır. Benzoil peroksit ise kloroformda çözülüp tekrar kristallendirilerek saflaştırılmış ve 40°C’de vakum altında kurutulmuştur.

3.2. Poli(Bütil Akrilat-co-*N*-Hidroksimetil Akrilamit) Kopolimerinin Sentezi

Bütil akrilatın *N*-hidroksimetil akrilamit ile %70 ile %30 arasında değişen farklı monomer mol oranlarında kopolimerleri sentezlenmiştir. **Tablo 3.1**’de verilmiş olan daha önceden belirlenmiş monomer mol oranlarında monomerler (bütil akrilat ve *N*-hidroksimetil akrilamit), çözücü (1,4-dioksan) ve başlatıcı (benzoil peroksit) (bazı durumlarda katalizör olarak dimelitanilin de eklenmiştir.) miktarları 25mL’lik kapaklı cam sentez tüplerine eklenmiş ve çözünmeleri sağlanmıştır.

Tablo 3.1. Kopolimer sentezinde tüplere eklenen kimyasalların miktarları.

Tüp No	%BA(%mol)	%NHMAAm(%mol)	BPO(%)	Çözücü(mL)
1	70	30	1	8
2	60	40	1	8
3	50	50	1	8
4	40	60	1	8
5	30	70	1	8



Ölçümler neticesinde elde edilen veriler ve aşağıda verilmiş olan Huggins(3.1) ve Kraemer(3.2) eşitlikleri yardımıyla ekstrapolasyon yöntemiyle intrinsik vizkozite değerleri bulunmuştur.

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + k_H[\eta]^2 c \quad (3.1)$$

$$\ln \eta_r / c = [\eta] - k_K[\eta]^2 c \quad (3.2)$$

Burada,

η_{sp} : Spesifik(özgül) vizkozite

η_r : Bağlı vizkozite

$[\eta]$: İntrinsik(limit) vizkozite

k_H : Huggins sabiti

k_K : Kraemer sabiti

c : polimer derişimi(g/dL)

3.3.2. FTIR Analizleri

Sentezlenen kopolimerlerin yapıları, Gaziantep Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarlarında, Perkin Elmer Spectrum One ATR model (4000-600 cm^{-1}) cihazıyla alınan FTIR spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır.

3.3.3. Elementel Analiz

Gaziantep Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarlarında bulunan Thermo Scientific CHNS cihazıyla kopolimerlerin içerdikleri C, H ve N yüzdeleri belirlendi. Bu yüzde bileşimlerden yola çıkılarak sentezlenmiş olan kopolimerlerin bileşimleri hesaplandı. Farklı monomer mol oranlarıyla sentezlenmiş olan kopolimerlerin hesaplanan bileşimleri ve çok iyi bilinen Finemann-Ross (3.3) ile Kelen-Tüdös (3.4) eşitlikleri kullanılarak monomerlerin reaktiflik oranları belirlendi [35].

$$F(f-1)/f = r_1(F^2/f) - r_2 \quad \text{Finemann-Ross} \quad (3.3)$$

$$\eta = (r_1 + r_2/\alpha)\xi - r_2/\alpha \quad \text{Kelen-Tüdös} \quad (3.4)$$

Burada,

$$\eta = [F(f-1)/f] / (\alpha + F^2/f),$$

$$\xi = (F^2/f) / (\alpha + F^2/f)$$

ve α keyfi olarak seçilmiş bir parametredir ve $\alpha = [(F^2/f)_{\min} \cdot (F^2/f)_{\max}]^{1/2}$ eşitliği ile bulunur. η ve ξ kopolimer bileşimlerinden elde edilen değişkenlerdir. $F=M_1/M_2$ (M_1 ve M_2 sentez aşamasında kullanılan monomerlerin mol oranları); $f=m_1/m_2$ (m_1 ve m_2 monomerlerin kopolimerde bulunan mol yüzdelerinin oranı).

Kelen-Tüdös'e göre, $F(f-1)/f - F^2/f$

Finemann-Ross'a göre, $\eta - \xi$

Grafikleri çizilip eğimlerden ve ekstrapolasyonlardan r_1 ve r_2 hesaplanmıştır.

3.3.4. Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) analizler Gaziantep Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarlarında HITACHI marka Termal Analizör cihazıyla 10°C/dakika ısıtma hızıyla, 50-1000 °C aralığında $N_{2(g)}$ atmosferinde yapılmıştır.

BÖLÜM 4

BULGULAR

4.1. Sentez

Bütil akrilat'ın kopolimerlerinin başta biyomateryaller olmak üzere ilaç salınım sistemleri, korozyon inhibitörleri, protein saflaştırılması gibi birçok kullanım alanı mevcuttur. Bu alanların dışında özellikle halı tutkalları üretiminde ülkemizde oldukça geniş bir yer tutmaktadır. Bu çalışmada da bütil akrilatın (BA) *N*-hidroksimetil akrilamid (NHMAAm) ile farklı monomer oranlarıyla (%30-%70) kopolimerleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

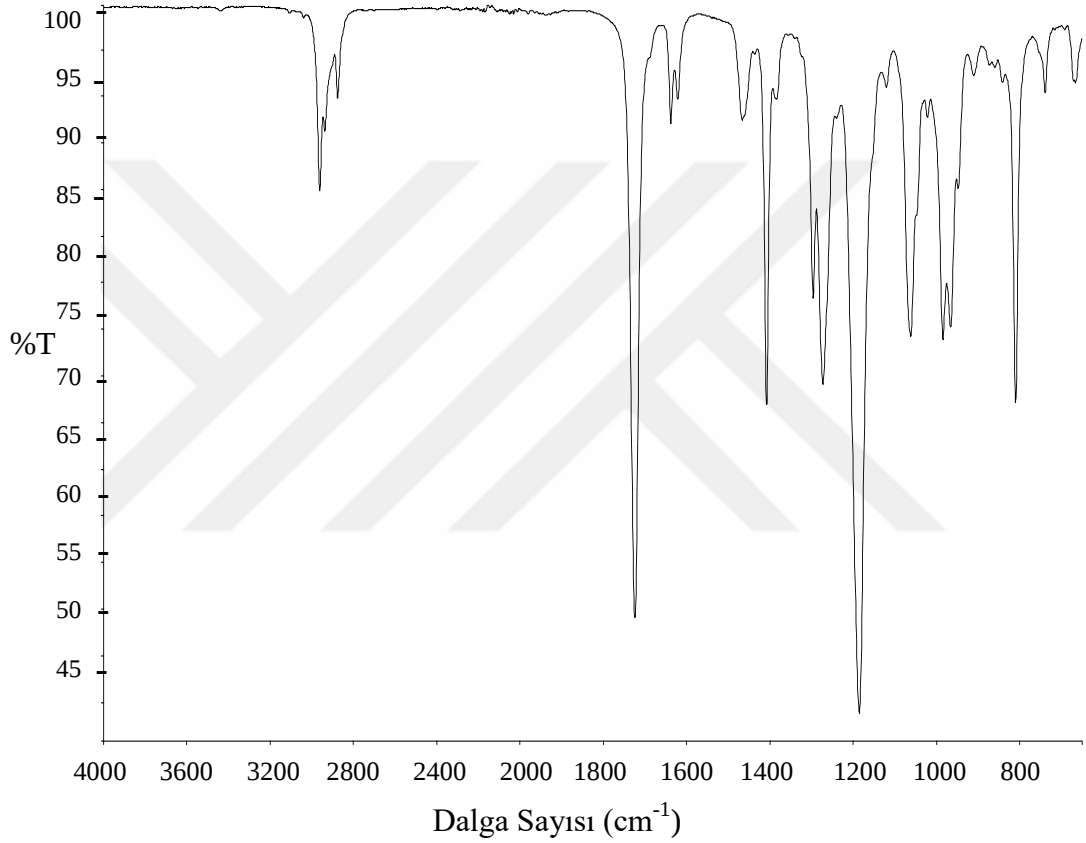
Kopolimerlerin sentezi yapılırken farklı monomer bileşimleri hazırlanarak ürüne ulaşılmaya çalışılmıştır. Burada amaç monomer derişiminin kopolimer yapısına etkisinin olup olmayacağını görmektir. Sentez çözelti fazında 70°C sabit sıcaklık banyosunda benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan ön denemelerde sentez süresi 30 dakika olarak belirlendi ve tüm sentezler 30 dakika sonrasında sonlandırıldı. Zira sentez süresinin uzadığı durumlarda jelleşme olmaktadır. Sentez sonrasında kopolimerler homojen fazda olduklarından dieterler yardımıyla çöktürülmüştür. Daha sonra çözup tekrar çöktürme tekniğıyle saflaştırılmış ve 40°C'de vakum altında kurutulmuştur. Sentezlenen kopolimerlerin bazıları vakum altında kurutulmalarına rağmen jelimsi görünümlü elastik yapıda kalmışlardır.

4.2. Kopolimer Karakterizasyonu

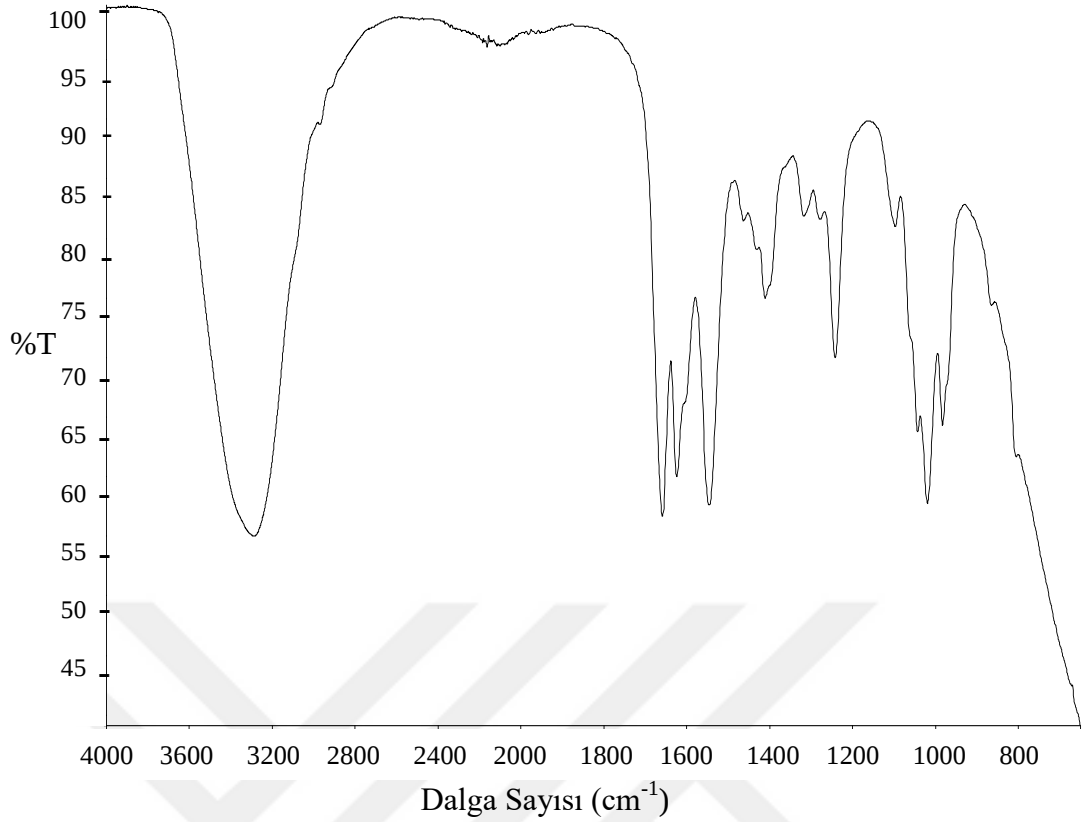
4.2.1. FTIR Sonuçları

Infrared spektroskopisi (IR) yöntemi, yapıların aydınlatılmasında en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Bunun yanı sıra bir tepkimenin gerçekleşip gerçekleşmediğı

konusunda da bilgi verebilmektedir. Genellikle nitel analiz amaçlı kullanılan IR, nicel analiz için de kullanılabilmektedir. Örneğin bir karışımdaki bileşenlerin oranları ve bir kopolimerin bileşimi hakkında da IR yöntemiyle bilgi edinilebilir. Bu çalışmada da hem monomerlerin hem de farklı monomer mol oranlarıyla sentezlenen kopolimerlerin FTIR spektrumları çekildi ve karşılaştırmalar yapıldı. Bu çalışmada kullanılan monomerler bütül akrilat ve *N*-hidroksimetil akrilamit'in, FTIR spektrumları sırasıyla **Şekil 4.1** ve **4.2**'de görülmektedir.



Şekil 4.1. Bütül Akrilat monomerinin FTIR spektrumu.

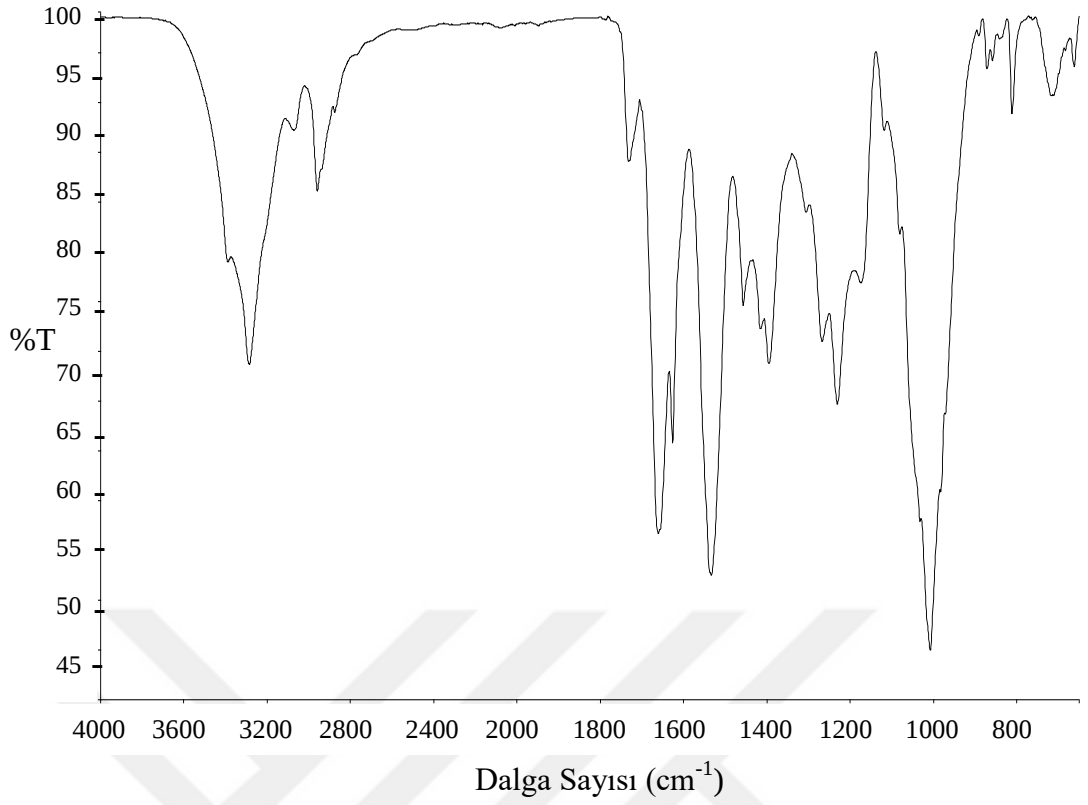


Şekil 4.2. NHMAAm monomerinin FTIR spektrumu.

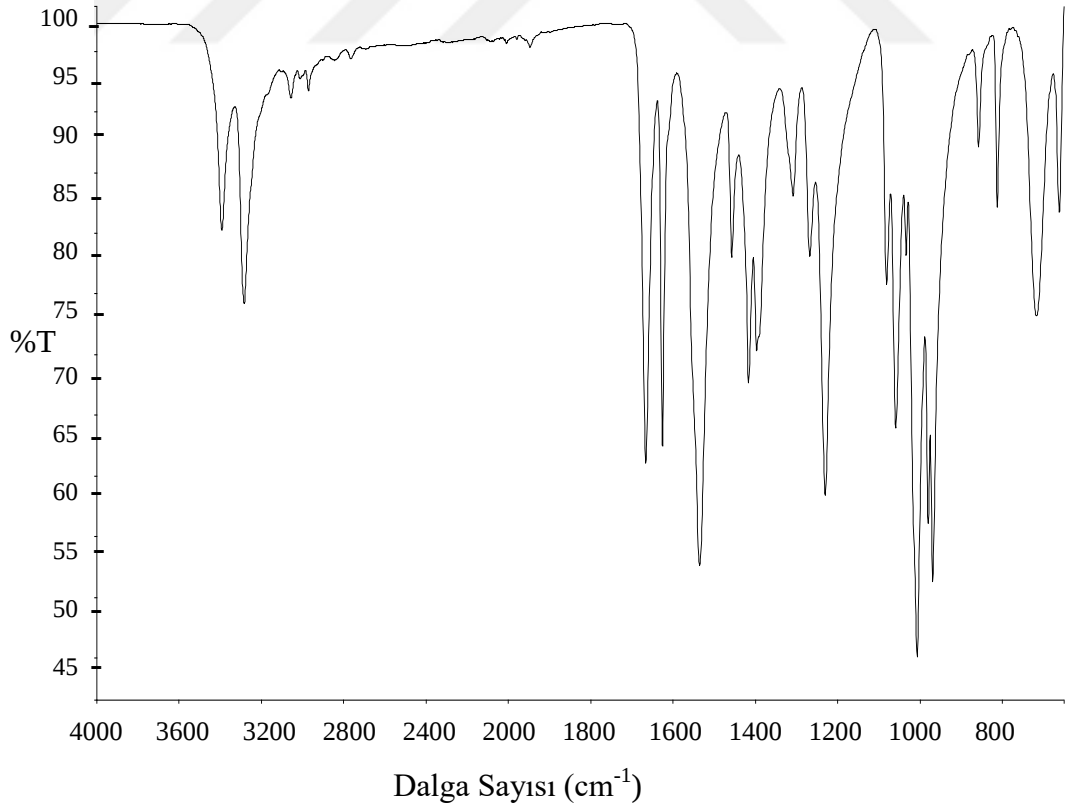
Bütül akrilatın FTIR spektrumu incelendiğinde gözlenen bantlar ve ait oldukları gruplar şöyledir. 2960-2870 cm^{-1} arasında belirgin C-H gerilme bantları; 1723 cm^{-1} 'de ester grubundaki çok keskin C=O gerilme bandı; 1620 cm^{-1} civarında $\text{CH}_2=\text{CH}$ grubundaki C=C gerilme bandı; 1465-1380 cm^{-1} arasında C-H eğilme bantları; 1185 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme bandı; 965-810 cm^{-1} arasında C-H düzlem dışı eğilme bantları görülmektedir [36].

N-Hidroksimetil akrilamit'in spektrumu incelendiğinde ise gözlenen bantlar; 3600-2900 cm^{-1} arasındaki çok yayvan, belirgin bant O-H, N-H ve C-H gerilme bantlarının örtüşmüş halidir. 1660 cm^{-1} 'de belirgin C=O gerilme bandı; 1623 cm^{-1} 'de $\text{CH}_2=\text{CH}$ grubundaki C=C gerilme bandı; 1545 cm^{-1} 'de N-H eğilme bandı; 1410 cm^{-1} 'de diğer C-H eğilme bantları; 1241 cm^{-1} 'de $\text{CH}_2\text{-OH}$ grubundaki C-O gerilme bandı; 1019 cm^{-1} 'de C-N gerilme bandı görülmektedir [37].

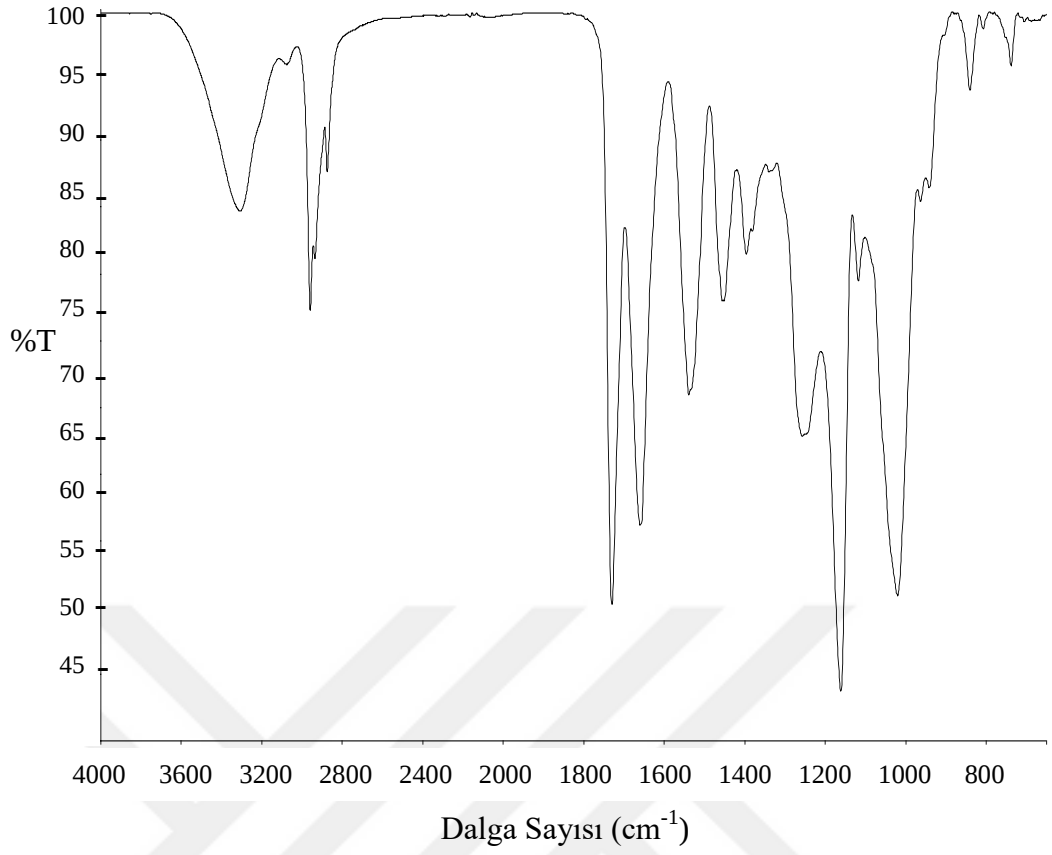
%30-%70 arasında değişen monomer mol oranlarıyla sentezlenip saflaştırılmış olan kopolimerlerin ayrı ayrı FTIR spektrumları **Şekil 4.3-4.7'**de; karşılaştırmalı spektrumları ise **Şekil 4.8'**de verilmiştir.



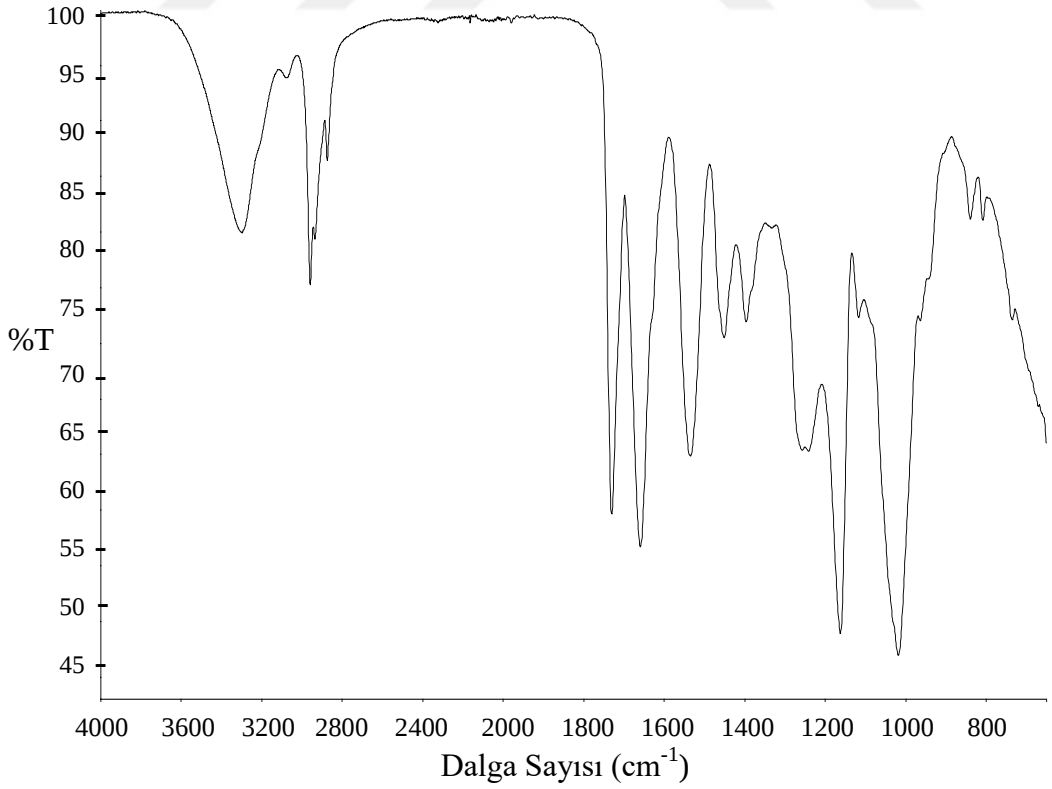
Şekil 4.3. BA/NHMAAm 30:70 mol oranıyla sentezlenen kopolimerin FT-IR spektrumu.



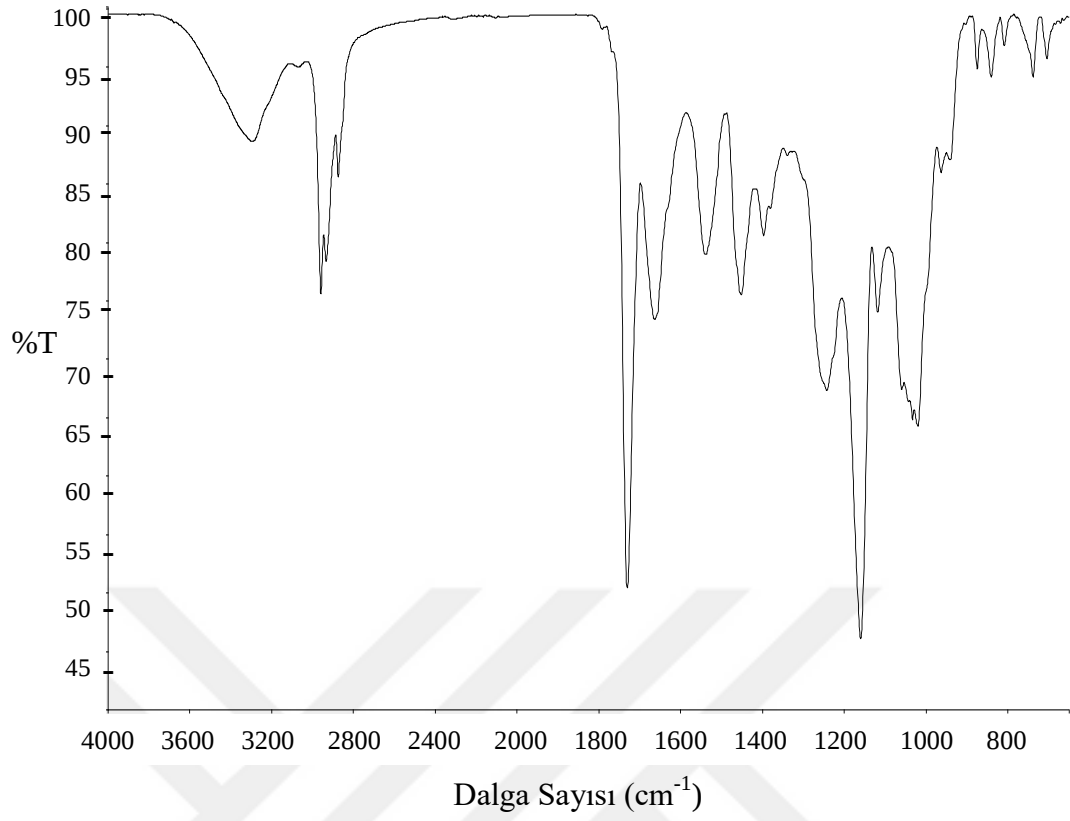
Şekil 4.4. BA/NHMAAm 40:60 mol oranıyla sentezlenen kopolimerin FT-IR spektrumu.



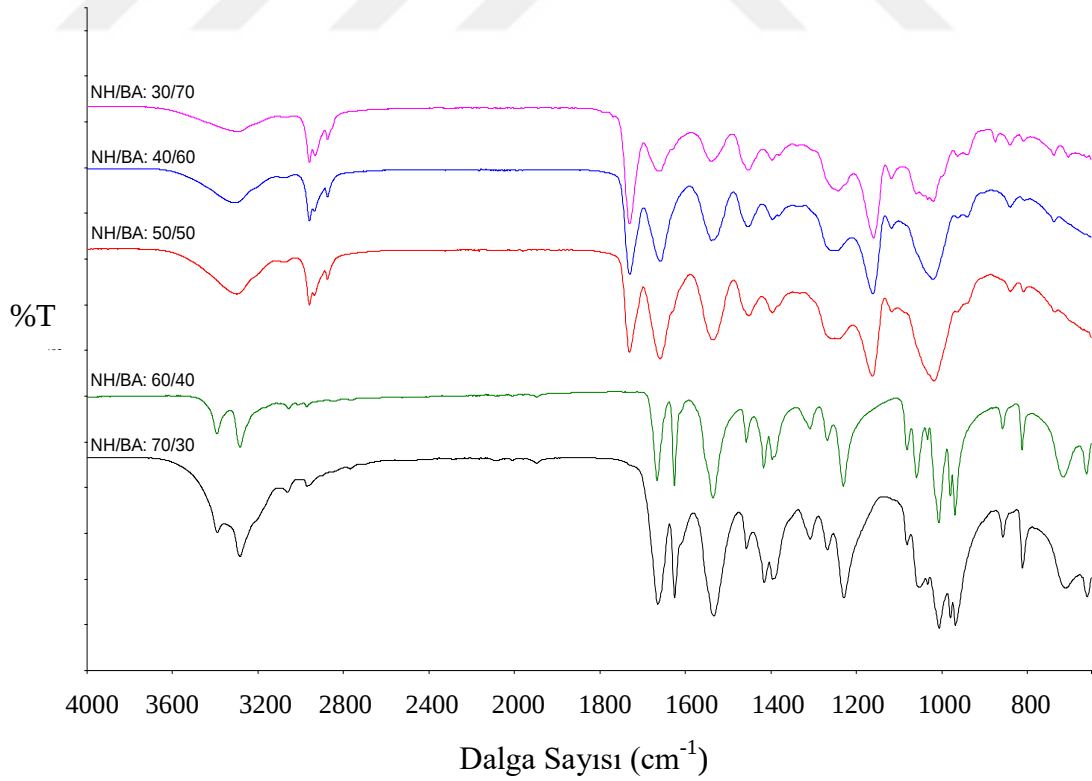
Şekil 4.5. BA/NHMAAm 50:50 mol oranıyla sentezlenen kopolimerin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.6. BA/NHMAAm 60:40 mol oranıyla sentezlenen kopolimerin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.7. BA/NHMAAm 70:30 mol oranıyla sentezlenen kopolimerin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.8. Farklı monomer derşimleriyle sentezlenen kopolimerlerin karşılaştırmalı FTIR spektrumları.

Farklı monomer mol oranlarıyla sentezlenen kopolimerlerin karşılaştırmalı spektrumları incelendiğinde, gözlenen ilk sonuç kopolimer bileşiminin kullanılan monomer derişimlerine bağılı olarak değıştıgıdır. 5 farklı monomer mol oranlarıyla sentezlenen kopolimerlerin spektrumları birbirinden farklılık göstermektedir. Bütıl akrilatın baskın olduğı kopolimerlerde $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bütıl akrilata ait C-H gerilme bantları oldukça belirgin şekilde çıkmıştır. Bütıl akrilatın mol oranı %50'nin altına indiğinde ise bu bant oldukça zayıflamış ve daha yüksek dalga sayılarında çıkan O-H ile N-H bantlarıyla örtüşmüştür. 3200 cm^{-1} 'in üzerinde çıkan N-hidroksimetil akrilamit'e ait O-H ve N-H bantları, NHMAAm'in oranının az olduğı kopolimerlerde örtüşmüş olarak çıkarken bu oran %50'nin üzerine çıktığında ise bu iki bant birbirinden ayrılmakta ve baskın hale gelmektedirler. NHMAAm oranının %50'nin üzerinde olduğı oranlarda kopolimerler çapraz bağlanmakta ve çözünememektedirler. Bu çapraz bağlanma olayı, FTIR spektrumlarında oldukça büyük kaymalara sebep olmuştur. Özellikle 2000 cm^{-1} 'in altındaki dalga sayılarında çıkan tüm bantlar daha düşük dalga sayılarına kaymıştır. 1670 cm^{-1} 'deki NHMAAm'e ait C=O bandının şiddeti artarken, 1720 cm^{-1} 'deki BA'a ait C=O bandının şiddeti azalmaktadır. 1260 cm^{-1} 'deki BA'a ait C-O-C bandının şiddeti azalırken, 1030 cm^{-1} 'deki NHMAAm'e ait C-N gerilme bandının şiddeti artmaktadır.

4.2.2. Elementel Analiz Verileri

Elementel analiz yöntemi nicel bir yöntem olup kopolimerlerin bileşimi hakkında bilgi verebilmektedir. Sentezlenen kopolimerlerin elementel analiz yöntemiyle C, H, N içeriklerine bakılmıştır. Elementel analiz verilerinden kopolimerlerin bileşimleri hesaplanmıştır. Kopolimer bileşimleri, 3 ayrı elementel (C, H, N) analiz sonucu kullanılarak ayrı ayrı hesaplanmıştır. Elde edilen kopolimer bileşimlerinin ortalamaları alınarak kopolimer bileşimi olarak kullanıldı. Hesaplanan kopolimer bileşimleri ve kullanılan monomer mol oranları kullanılarak çok iyi bilinen Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös eşitlikleri yardımıyla monomerlerin reaktiflik oranları belirlenmiştir. Monomer reaktiflik oranları, aynı ortamda bulunan monomerlerin birbirleriyle tepkime verip vermedikleri; tepkime vermişlerse ne tür bir polimer oluşturdıkları hakkında bilgi vermektedir. Elementel analiz sonuçları ve hesaplanan kopolimer bileşimleri **Tablo 4.1**'de; Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross eşitliklerinin hesaplanan parametreleri ise **Tablo 4.2**'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Değişik monomer derişimlerinde hazırlanan kopolimerlerin elementel analiz sonuçları ve hesaplanan yüzde bileşimleri.

Monomer Mol Oranları BA/ NHMAAm	Elementel Analiz Sonuçları			Kopolimer için Hesaplanan Molce % Bileşimler					
				C'a göre		H'e göre		N'a göre	
	%C	%H	%N	%BA	%NHAAm	%BA	%NHAAm	%BA	%NHAAm
30/70	53,78	7,80	8,70	36,21	64,79	35,80	64,20	37,23	62,77
40/60	55,59	8,03	7,36	45,92	54,08	45,27	54,73	46,90	53,10
50/50	56,25	8,10	7,01	49,48	55,52	48,15	51,85	49,39	50,61
60/40	59,93	8,58	4,15	68,91	31,09	67,90	31,01	70,06	29,94
70/30	61,97	8,76	3,23	80,23	19,77	75,31	24,69	66,70	23,30

Tablo 4.2. Sentezlenen kopolimerlerin elementel analiz yöntemiyle elde edilen bileşimleri ve Fineman Ross - Kelen Tüdös parametreleri.

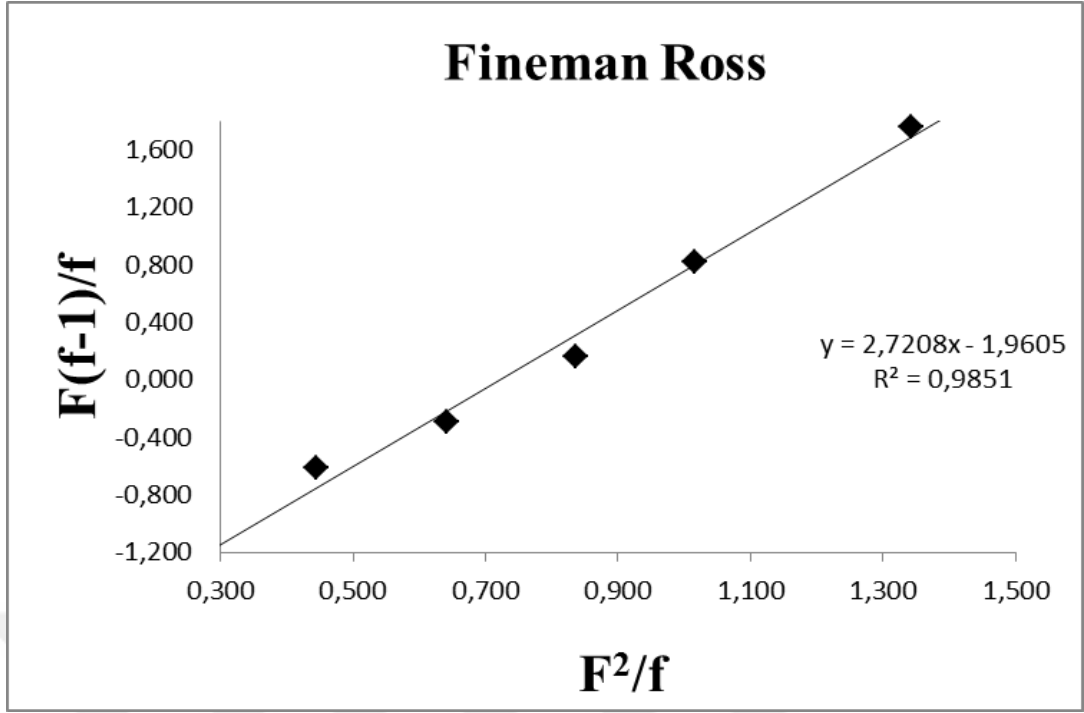
Monomer bileşim oranı (mol%)		Kopolimer Kompozisyonu (mol%)		Fineman- Ross eşitliği		Kelen-Tüdös eşitliği		
$M_1(\text{BA})$	$M_2(\text{NH})$	m_1	m_2	F^2/f	$F(f-1)/f$	$(\alpha+F^2/f)$	ξ	η
30	70	36,41	63,59	0,45	-0,610	1,22	-0,500	0,365
40	60	46,03	53,97	0,64	-0,296	1,41	-0,210	0,454
50	50	49,00	51,00	1,25	-0,248	2,02	-0,123	0,618
60	40	68,96	31,04	1,02	0,823	1,79	0,460	0,568
70	30	74,08	25,92	1,34	1,758	2,11	0,831	0,635

4.2.3. Monomer Reaktivlik Oranları

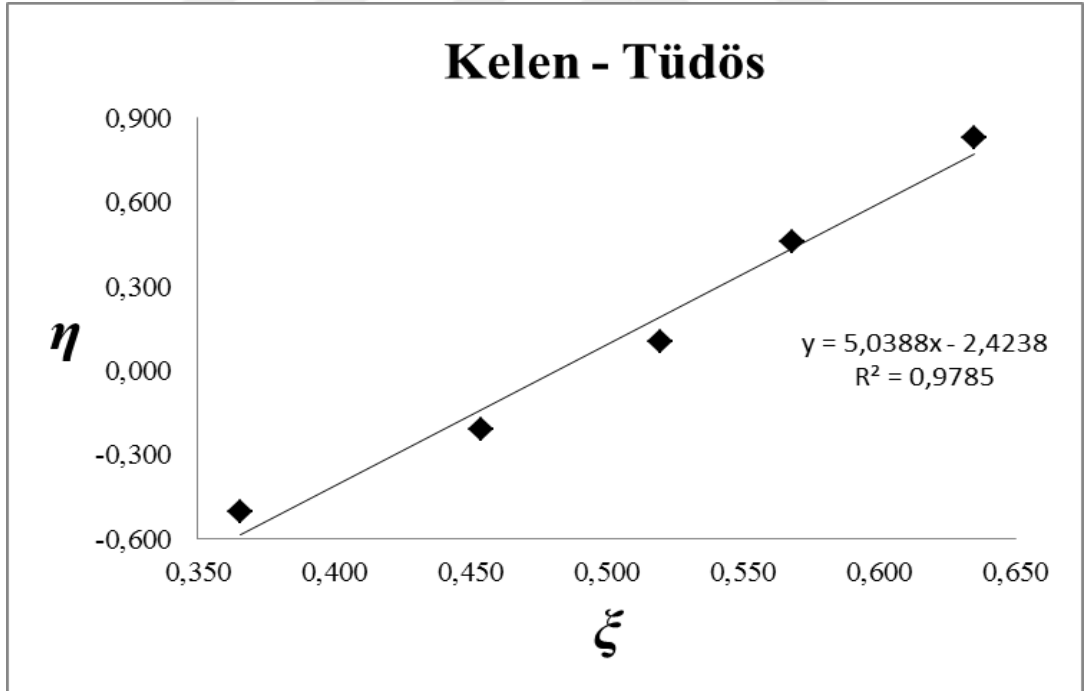
Polimerleşme tepkimelerinde en önemli parametrelerden birisi de monomer reaktivlik oranlarıdır. Bir monomer polimerleşme yönünde her zaman aynı derecede reaktif olamayabilir. Örneğin, kullanılan çözücü, başlatıcı ve varsa başka monomerlerin çeşidi bu reaktivliği çok etkiler. Örneğin maleik anhidrit gibi hem elektron donor hem de elektron akseptör olan bir monomer α -olefinlerle ardışık kopolimer oluştururken başka tür monomerlerle ardışık kopolimer oluşturamaz. Bu nedenle bir tepkime ortamındaki monomerlerin birbirine olan ilgileri oluşacak olan polimerin yapısını belirlemektedir. Bir homopolimer veya kopolimer oluşabilir. r_1 , M_1 olarak adlandırılan monomerin ve r_2 de M_2 olarak adlandırılan monomerin o ortamdaki reaktivlik oranı olmak üzere;

- $r_1 > 1$ ise, $M_1\bullet$ tercihen M_1 monomerine katılır.
- $r_1 < 1$ ise, $M_1\bullet$, M_1 yerine M_2 monomerine katılmayı tercih eder. r_1 değerinin sıfır olması M_1 monomerinin homopolimerleşmeyi gerçekleştiremeyeceğini göstermektedir.
- $r_1 \times r_2 = 1$ ise, büyümekte olan $M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$ radikal türleri iki monomerden herhangi birini veya diğerini tepkimeye sokmak için aynı ilgiyi gösterir. Bu yüzden M_1 ve M_2 monomerleri zincire rastgele olarak dizilirler. Bu duruma “ideal kopolimerleşme” denilir. ($r_1 \times r_2$) genelde birden küçüktür.
- $r_1 = r_2 = 0$ durumunda ise büyümekte olan $M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$ radikali kendisi dışındaki monomeri tepkimeye girdirmek eğilimindedir. Bu nedenle kopolimerleşme zincirinde M_1 ve M_2 monomerleri seçenekli olarak yerleşir. Ardışık kopolimer oluşur.
- $r_1 > 1$ ve $r_2 > 1$ ise blok kopolimerleşme meydana gelir [38].

Bu çalışmada kullanılan monomerlerin reaktivlik oranlarının belirlenmesi için Tablo 4.2’de yer alan veriler kullanılmıştır. Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös eşitlikleri kullanılarak çizilen grafikler Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.9. Monomer reaktivlik oranlarının belirlenmesi için Fineman-Ross eşitliği yardımıyla çizilen grafik.



Şekil 4.10. Monomer reaktivlik oranlarının belirlenmesi için Kelen-Tüdös eşitliği yardımıyla çizilen grafik.

Grafiklerin eğim ve ekstrapolasyon değerleri kullanılarak monomer reaktivlik oranları hesaplandı.

Fineman-Ross eşitliğinden hesaplanan değerler: $r_1:2,72$ $r_2:1,96$

Kelen-Tüdös eşitliğinden hesaplanan değerler: $r_1: 2,62$ $r_2: 1,87$

Her iki eşitlik yardımıyla hesaplanan monomer reaktivlik oranları her iki monomer için 1'den büyük çıktığından dolayı sentezlenen kopolimerlerin blok kopolimerler olduğu söylenebilir [39].

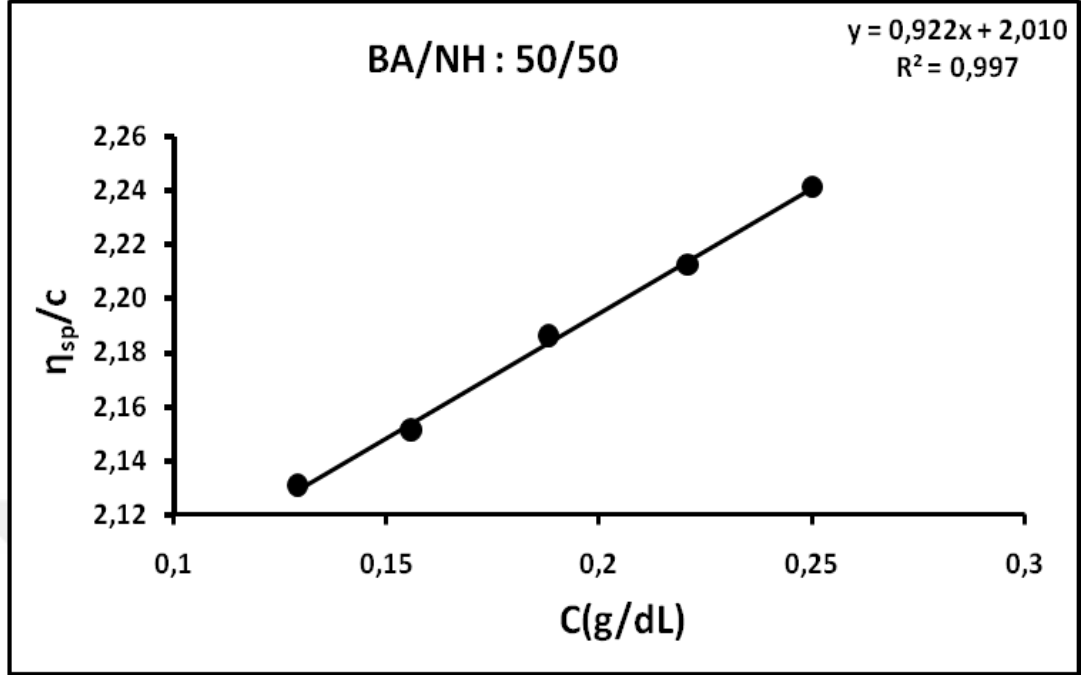
4.2.4. Vizkozimetrik Ölçümler

Vizkozite, genel olarak akışkanların akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır ve polimerlerde çok büyük bir öneme sahiptir. Genel olarak mutlak vizkoziteden bahsedilirken polimerlerde veya polimer çözeltilerinde spesifik (özgül) vizkozite ve intrinsik (limit) vizkoziteden bahsedilir. Spesifik vizkozite derişimle değişirken intrinsik vizkozite derişimden bağımsızdır ve sonsuz seyreltik haldeki çözeltinin vizkozitesi olarak tanımlanır. İntrinsik vizkozite, polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ve çözücü-polimer etkileşimleriyle değişebilmektedir. Polimerler çok büyük makromoleküller olduklarından dolayı vizkoziteyi etkileyen en önemli etken ortalama molekül ağırlıdır. Molekül ağırlığı yakın olan moleküllerde ise etkileşimler daha baskın olmaktadır.

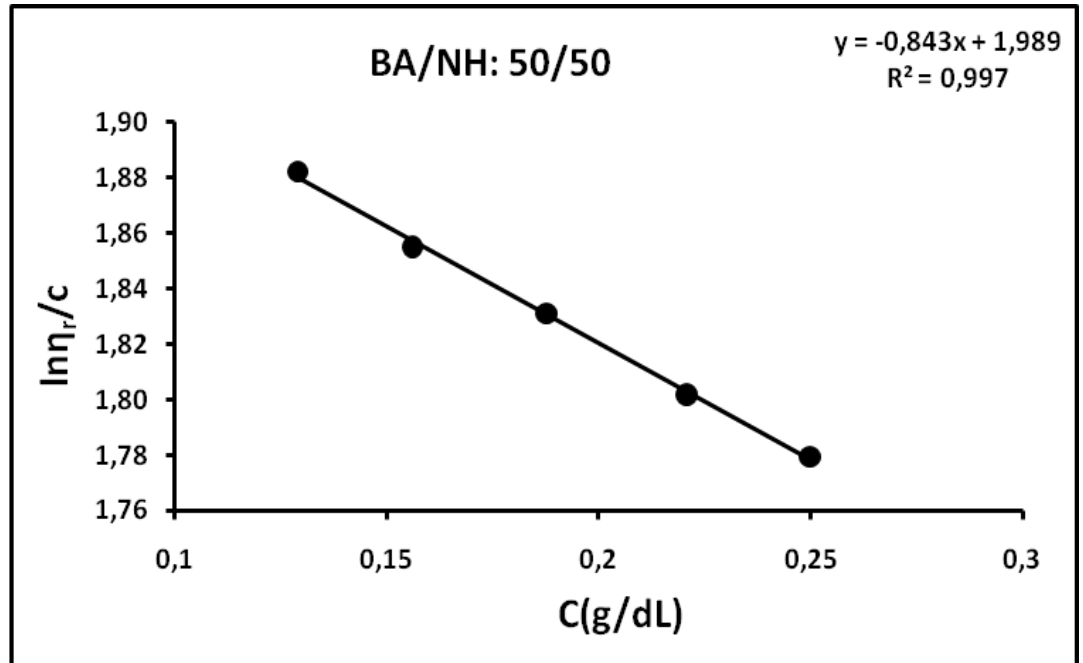
Bu çalışmada farklı monomer mol oranlarıyla yola çıkılarak BA/NHMAAm kopolimerleri sentezlenmiştir. Elde edilen kopolimerler saflaştırılıp kurutulduktan sonra dimetilformamit ile çözeltileri hazırlanmış ve bir gün bekletildikten sonra vizkozimetrik ölçümler yapılmıştır. NHMAAm'in fazla olduğu kopolimerlerin hem güçlü moleküller arası etkileşimler hem de fiziksel çapraz bağlanma nedeniyle çok yüksek bir vizkoziteye sahip oldukları gözlenmiştir. NHMAAm'in monomer mol oranının %50'den fazla olduğu durumlardaki kopolimerler çözölememiş ve dolayısıyla vizkozimetrik ölçüm yapılamamıştır. BA/NHMAAm mol oranının 50/50 olduğu kopolimerin çok seyreltik (0,3g/dL) bir çözeltisiyle ölçüm yapılırken diğer iki kopolimerde daha yüksek derişimlerle çalışılabilmiştir.

Çalışmalarda Ubbelohde tipi kapiler vizkozimetre kullanılmıştır. Ölçümler $25\pm0,02^\circ\text{C}$ sabit sıcaklık banyosunda yapılmıştır. Polimer çözeltisinin derişimi 0,1-

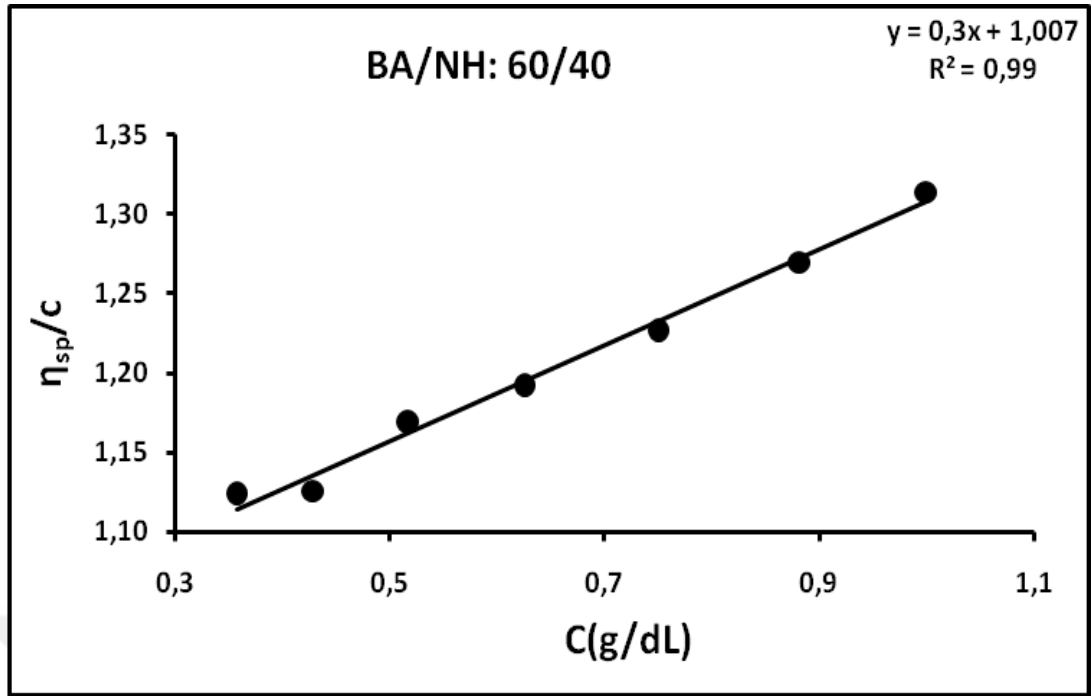
1,1g/dL aralığında değişik konsatrasyonlarda seçilmiştir. Huggins(3.1) ve Kraemer(3.2) eşitliklerine göre çizilen grafikler Şekil 4.11-4.16’da verilmiştir.



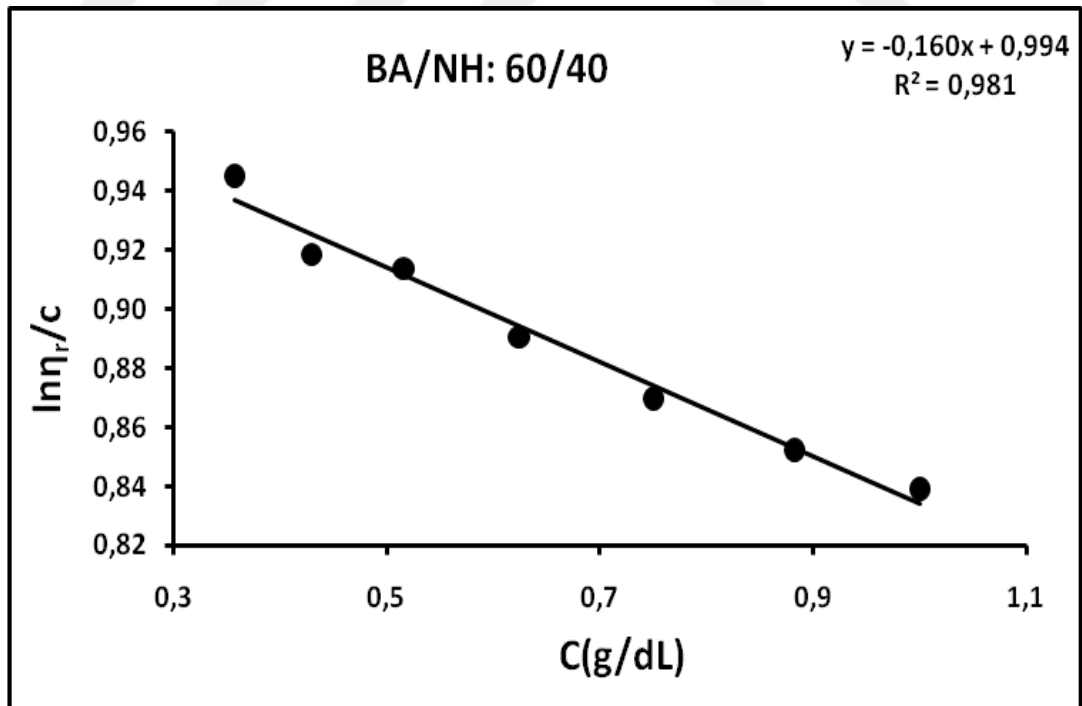
Şekil 4.11. %50 BA- %50 NHMAAm monomer mol oranlarıyla hazırlanan poli(BA-co-NHMAAm) için Huggins eşitliğine göre çizilen indirgenmiş vizkozitenin derişimle değişim grafiği.



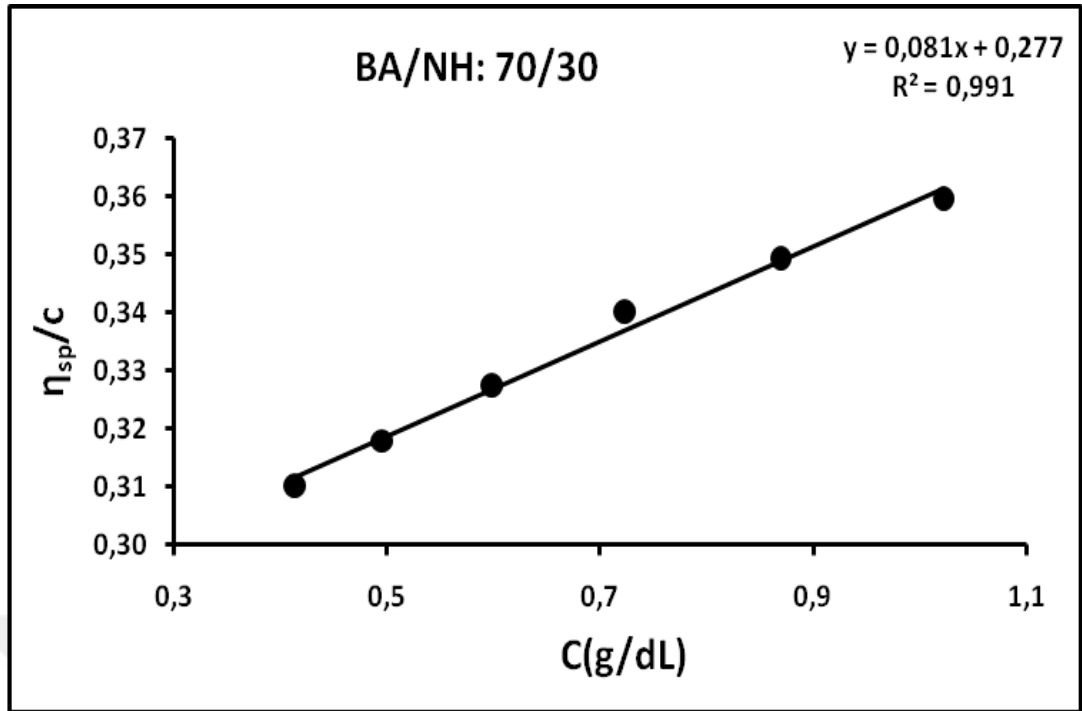
Şekil 4.12. %50 BA- %50 NHMAAm monomer mol oranlarıyla hazırlanan poli(BA-co-NHMAAm) için Kraemer eşitliğine göre çizilen bağlı vizkozitenin derişimle değişim grafiği.



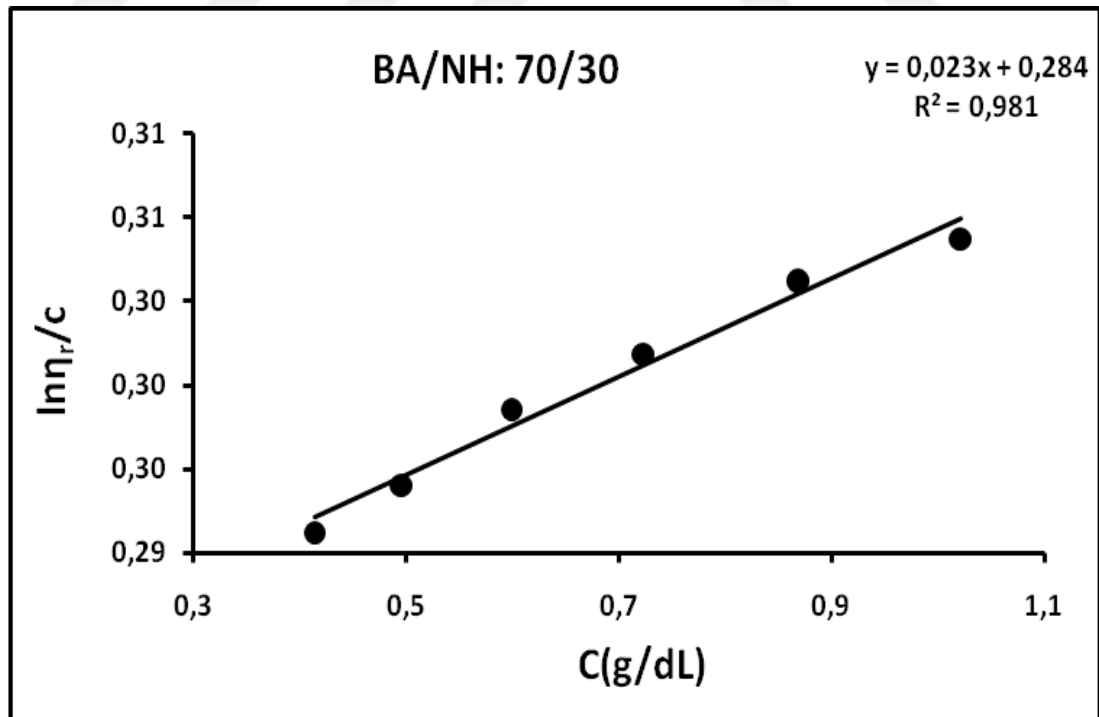
Şekil 4.13. %60 BA- %40 NHMAAm monomer mol oranlarıyla hazırlanan poli(BA-co-NHMAAm) için Huggins eşitliğine göre çizilen indirgenmiş vizkozitenin derişimle değişim grafiği.



Şekil 4.14. %60 BA- %40 NHMAAm monomer mol oranlarıyla hazırlanan poli(BA-co-NHMAAm) için Kraemer eşitliğine göre çizilen bağıl vizkozitenin derişimle değişim grafiği.



Şekil 4.15. %70 BA- %30 NHMAAm monomer mol oranlarıyla hazırlanan poli(BA-co-NHMAAm) için Huggins eşitliğine göre çizilen indirgenmiş vizkozitenin derişimle değişim grafiği.



Şekil 4.16. %70 BA- %30 NHMAAm monomer mol oranlarıyla hazırlanan poli(BA-co-NHMAAm) için Kraemer eşitliğine göre çizilen bağlı vizkozitenin derişimle değişim grafiği.

Daha önce de belirtildiği gibi BA/NHMAAm mol oranının yüksek olduğu durumlarda 1,1g/dL derişimindeki çözeltilerle çalışılıp 0,30-1,30 arasında indirgenmiş vizkozite değerleri elde edilirken BA/NHMAAm mol oranının 50/50 olduğu çözeltilerde ancak 0,3g/dL derişiminde çalışmalar yapılabilmiş ve buna rağmen 2,30 indirgenmiş vizkozite değerine ulaşılmıştır. Grafikler, yüksek korelasyon katsayılarla çizilmiş ve ekstrapolasyon yöntemiyle intrinsik vizkozite değerleri bulunmuştur. Farklı monomer derişimleriyle elde edilen kopolimerlerin hem Huggins hem de Kraemer eşitlikleriyle bulunan intrinsik vizkozite değerleri **Tablo 4.3**'te verilmiştir.

Tablo 4.3. Farklı monomer derişimleriyle elde edilen kopolimerlerin intrinsik vizkozite değerleri.

Monomer Bileşimi % BA / NHMAAm	[η], (dL/g)	
	Huggins	Kraemer
50/50	2,010	1,989
60/40	1,007	0,994
70/30	0,278	0,284

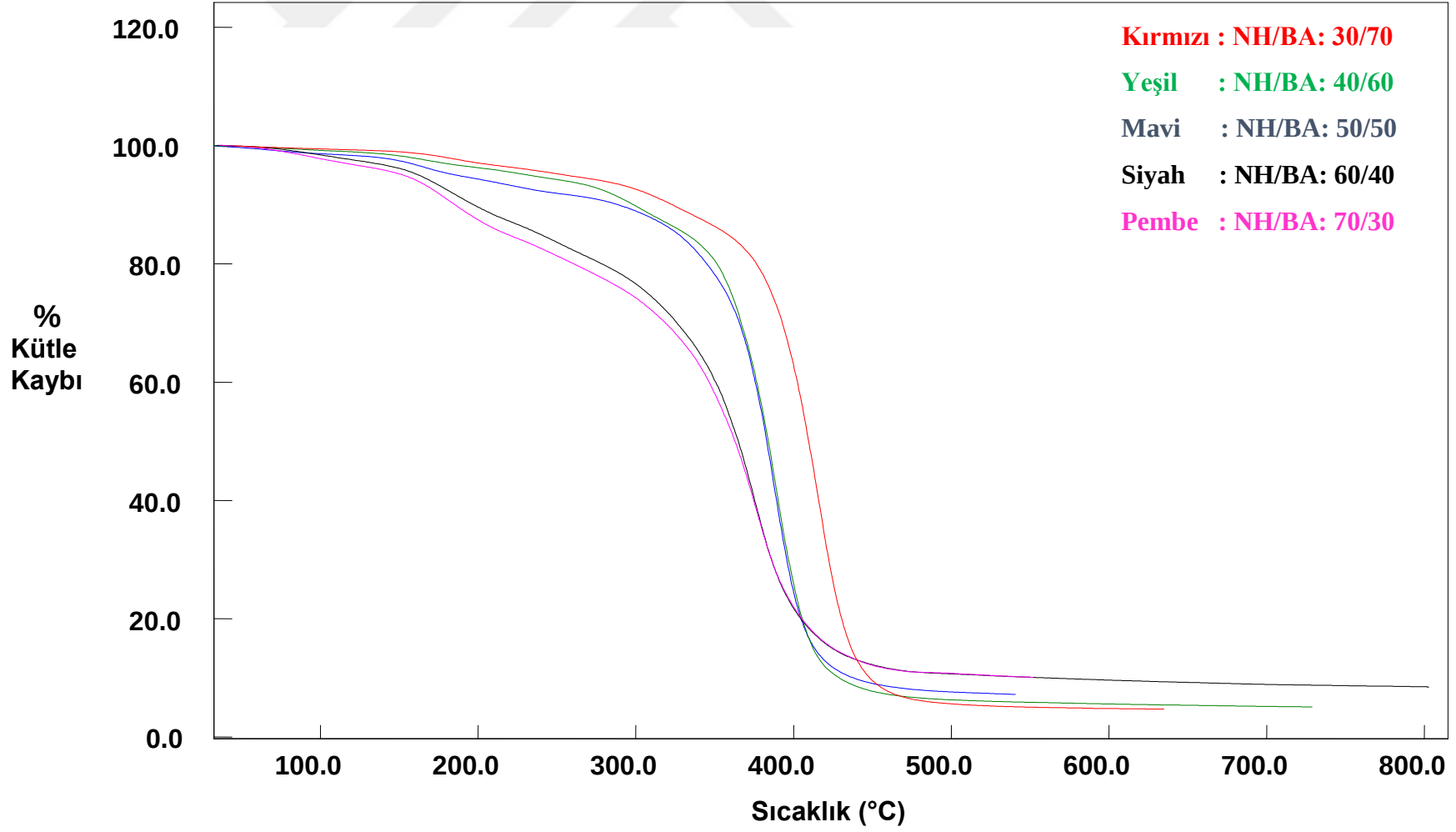
Tablo 4.3 incelendiğinde daha önce de belirtildiği üzere kopolimerdeki NHMAAm miktarı arttıkça intrinsik vizkozite değeri artmaktadır. Bunun nedeni NHMAAm'in yapısında NH ve OH gruplarının olması ve bu gruplar sayesinde oluşan güçlü etkileşimlerdir. Bu etkileşimler polimer çözeltisinin akmasını engeller ve bu yüzden de intrinsik vizkozite artar [6].

4.2.5. Termogravimetrik Analiz

Sentezlenen kopolimerlerin termal davranışlarının belirlenebilmesi için termogravimetrik analizler yapılmıştır. 10°C/dakika ısıtma hızıyla N_{2(g)} atmosferinde yapılan analizlerin sonuçları karşılaştırmalı olarak **Şekil 4.17**'de verilmiştir. Kopolimerlerin termogramları incelendiğinde vizkozimetrik sonuçları destekleyen nitelikte sonuçların elde edildiği görülmektedir. NHMAAm'in mol oranının %50'nin üzerinde olduğu kopolimerlerde diğerlerinden çok farklı termogramlar elde edilmiştir. NHMAAm'in miktarının artmasıyla kopolimerlerin termal kararlılığı

azalmaktadır. Hatta %50'nin üzerindeki oranlarda bozunma çok erken başlamakta ve bozunma bittiğinde bir miktar kül kalmaktadır. Oysa BA'ın baskın olduğu kopolimerlerde kül miktarı daha az olmaktadır. O halde şunu söylemek mümkündür. Yan fonksiyonel gruplar arasında meydana gelen fiziksel çapraz bağlanma polimerin ana zincirinin termal kararlılığını azaltmaktadır.





Şekil 4.17. Farklı monomer mol oranlarıyla sentezlenen kopolimerlerin termal davranışları.

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada bütül akrilatın (BA) *N*-hidroksimetil akrilamit (NHMAAm) ile farklı monomer mol oranlarıyla kopolimerleri sentezlenip karakterize edildi. Kopolimerlerin sentezi, çözelti polimerleşmesi tekniğiyle benzoil peroksit başlatıcısı ve bazı durumlarda katalizör olarak dimetil anilin kullanılarak 70°C’de (katalizör kullanılan sentezler 25°C’de) gerçekleştirildi. Katalizör kullanılan deneylerde 2 dk gibi kısa bir sürede polimerleşme gerçekleştiği için bu yöntemi tercih etmedik. Her iki monomer de kolay polimerleşebildiği için sentez süresi 30 dakika olarak optimize edildi. Kopolimerler, dietil eter ile çöktürülüp çözüp tekrar çöktürme tekniğiyle saflaştırılmış ve 40°C’de vakum altında kurutulmuştur.

Karakterizasyon aşamasında hem monomerlerin hem de sentezlenen kopolimerlerin FTIR spektrumları alınarak değerlendirilmiştir. Kopolimerlerin karşılaştırmalı spektrumlarından kopolimerlerin bileşiminin kullanılan monomer oranlarıyla orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir. NHMAAm oranının %50’nin üzerinde olduğu oranlarda kopolimerler çapraz bağlanmakta ve bu çapraz bağlanmaların spektrumlarda net değişikliklere sebep olduğu belirlenmiştir.

Elementel analizlerden kopolimerlerin C, H ve N içerikleri (%) belirlendi. Buradan yola çıkılarak kopolimerlerin molce bileşimleri hesaplandı. Hesaplanan kopolimer bileşimleri ve kullanılan monomer mol oranları kullanılarak çok iyi bilinen Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös eşitlikleri yardımıyla monomerlerin reaktiflik oranları belirlenmiştir. Fineman-Ross eşitliğinden, $r_1:2,72$ $r_2:1,96$; Kelen-Tüdös eşitliğinden, $r_1: 2,62$ $r_2: 1,87$ olarak bulunmuştur. Her iki eşitlikle her iki monomer için bulunan monomer reaktiflik oranları 1’den büyük çıktığından dolayı sentezlenen kopolimerlerin blok kopolimerler oldukları belirlenmiştir.

Sentezlenen kopolimerlerin vizkozimetrik ölçümleri de yapılmıştır. Çalışmalarda Ubbelohde tipi kapiler vizkozimetre kullanılmıştır. Ölçümler $25\pm0,02^\circ\text{C}$ sabit

sıcaklık banyosunda yapılmıştır. Polimerin dimetilformamit ile hazırlanan çözeltisinin derişimi 0,1-1,1g/dL aralığında değişik derişimlerde seçildi. Vizkozimetrik ölçüm sonuçları kopolimerdeki NHMAAm miktarı arttıkça intrinsik vizkozite değerinin arttığını göstermiştir. Bunun nedeni NHMAAm'in yapısında NH ve OH gruplarının olması ve bu gruplar sayesinde oluşan güçlü etkileşimlerdir. Bu etkileşimler polimer çözeltisinin akmasını engellemekte ve bu yüzden de intrinsik vizkozite artmaktadır. NHMAAm'in monomer mol oranının %50'den fazla olduğu durumlardaki kopolimerler çözölememiş ve dolayısıyla vizkozimetrik ölçüm yapılamamıştır.

Kopolimerlerin termogravimetrik analizleri de yapılmıştır. 10°C/dakika ısıtma hızıyla, 50-1000 °C aralığında N_{2(g)} atmosferinde yapılan termal analizler NHMAAm'in miktarının artmasıyla kopolimerlerin termal kararlılığının azaldığını göstermiştir. Hatta %50'nin üzerindeki oranlarda bozunma çok erken başlamakta ve bozunma bittiğinde önemli bir miktar kül kalmaktadır. Oysa BA'ın baskın olduğu kopolimerlerde kül miktarı daha az olmaktadır. O halde şunu söylemek mümkündür. Yan fonksiyonel gruplar arasında meydana gelen fiziksel çapraz bağlanma polimerin ana zincirinin termal kararlılığını azaltmaktadır.

Sonuç olarak bütül akrilat ve *N*-hidroksimetil akrilamit monomerleri kullanılarak istenen bileşimde, vizkozitede ve termal kararlılıkta kopolimerler sentezlenebilir. Sentezler kısa sürede ve katalizör kullanıldığında oda sıcaklığında bile gerçekleştirilebilir. Bu sonuçlar, kullanılan monomerlerin özellikle yapıştırıcı endüstrisinde çok kullanılan monomerler olmasından dolayı uygulama alanı bulabileceğini göstermektedir.

BÖLÜM 6

KAYNAKLAR

- [1] Duncan, R., Kopecek, J. (1984). Soluble synthetic polymers as potential drug carriers. *Advances in Polymer Science*, **57**, 51-96.
- [2] Jun, C., Mingzhu, L., Hongliang, L., Liewei, M. (2009). Synthesis, swelling and drug release behavior of poly(N,N-diethylacrylamide-co-N-hydroxymethyl acrylamide) hydrogel. *Materials Science & Engineering: C*; Vol.**29** Issue 7 2116-2123.
- [3] Rivas, B. L., Munoz, C. Alvear, R. (2011). Poly(N-hydroxymethyl acrylamide-co-acrylic acid and poly(N-hydroxymethyl acrylamide-co-acrylamidoglycolic acid): synthesis, characterization, and metal ion removal properties. *Polym. Bull.* **68**, 391-403.
- [4] Döker, S. (2004). Synthesis and characterization of poly(N-Hydroxymethylmethacrylamide-allylthiourea) hydrogeks and their selectivity to Au(III), Pt(II), Pd(II) and Ag(I) ions (Yüksek Lisans Tezi). Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [5] Shen, L-L. ve Cao, X-J. (2007). Synthesis of thermo-sensitive polyacrylamide derivatives for affinity precipitation and its application in purification of lysozyme. *Biochemical Engineering Journal*, **33**, 66-71.
- [6] Liu, X. M., Pramoda, K. P., Yang, Y. Y., Chow, S. Y., He, C. (2004). Cholesteryl-grafted functional amphiphilic poly(N-isopropylacrylamide-co-N-hydroxymethylacrylamide): synthesis, temperaturesensitivity, self-assembly and encapsulation of a hydrophobic agent. *Biomaterial*, **25**, 2619–2628.

- [7] Seven, Ş. (2006). P-Tolil Metilmetakrilat Polimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [8] Hazer, B. (1993). Polimer Teknolojisi, K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Trabzon.
- [9] Saçak, M. (2008). Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, 10, 11, 33, 117, 248, 328-360.
- [10] Kemik, Ö. F. (2009). Makroinimer Varlığında Yeni Hidrojellerin sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Atık Sulardan Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılıp Geri Kazanımlarında Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [11] Coşkun, M. (2002). Polimer Kimyası, Fırat Üniversitesi Yayınları, Elazığ.
- [12] Akdemir, Z. S. (2005). pH ve Sıcaklığa Duyarlı Faz Geçiş Gösteren İç İç Girmiş Polimerik Ağ Yapılarının Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] Akar, A. (1989). Polimer Kimyasına Giriş. İ.T.Ü Fen Edebiyat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- [14] Abdirahman, S., Dominique, M. R. G., Andrew, G. M. (2012). Solution thermal properties of a family of thermo-responsive N-isopropyl acrylamide-co-N-hydroxymethyl acrylamide copolymers – Aspects intrinsic to the polymers. *Reactive & Functional Polymers*. Vol.72 Issue 1, 77-82.
- [15] Gun, N., Tadashi, O., Masahiro, T. (2008). Thermosetting Adhesive Based on Tannin and Poly(N-Hydroxymethyl Acrylamide). *Journal of Adhesion* Vol.84 Issue 7, 638-652.

- [16] Saeed, A., M. R. Georget, D., Mayes, A. G. (2010). Synthesis, characterisation and solution thermal behaviour of a family of poly(N-isopropyl acrylamide-co-N-hydroxymethyl acrylamide) copolymers. *Reactive&Functional polymers* **70** 230-237.
- [17] Howell, B. A., Ahmed, Z. (1999). Thermal degradation of vinylidene chloride-butyl acrylate copolymers. *Thermochimica Acta* 357-358 (2000) 103-111.
- [18] Duquesne, S., Lefebvre, J., Seeley, G., Camino, G., Delobel, R., Bras, M.Le. (2004). Vinyl acetate/butyl acrylate copolymers Part2: Fire retardancy using phosphorus-containing additives and monomers. *Polymer Degradation and Stability* **85** 883-892.
- [19] Brar, A. S., Kumar, R. (2002). Microstructure determination of N-vinyl-2-pyrrolidone-butyl acrylate copolymers by NMR spectroscopy. *Journal of Molecular Structure* **616** 37-47.
- [20] Nunes, J. S., Vasconcelos, C. L., Dantas, T. N. C., Pereira, M. R., Fonseca, J. L. C. (2005). Electrokinetic behavior of a poly(butyl acrylate-co-methacrylic acid) latex. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **275** 148-152.
- [21] Paris, R., Jose, Luis, de la Fuente (2006). Gelation-free synthesis of poly(allyl methacrylate-co-butyl acrylate) copolymers by atom transfer radical polymerization. *Reactive&Functional Polymers* **67** 264-273.
- [22] Duquesne, S., Lefebvre, J., Delobel, R., Camino, G., LeBras, M., Seeley, G. (2003). Vinyl acetate/butyl acrylate copolymers-part 1: Mechanism of degradation. *Polymer Degradation and Stability* **83** 19-28.
- [23] Hua, H., Dube, M. A. (2001). Off-line monitoring of butyl acrylate, methyl methacrylate and vinyl acetate homo-and copolymerizations in toluene using ATR-Ftir spectroscopy. *Polymer* **42** 6009-6018.

- [24] Aydın, S., Erdoğan, T., Sakar, D., Hizal, G., Cankurtaran, Ö., Tunca, Ü., Kahraman, F. (2008). Detection of microphase separation in poly(tert-butyl acrylate-b-methyl methacrylate) synthesized via atom transfer radical polymerization by inverse gas chromatography. *European Polymer Journal* **44** 2115-2122.
- [25] Bakhshi, H., Zohuriaan-Mehr, M. J., Bouhendi, H., Kabiri, K. (2009). Spectral and chemical determination of copolymer composition of poly (butyl acrylate-co-glycidyl methacrylate) from emulsion polymerization. *Polymer Testing* **28** 730-736.
- [26] Chen, J., Zhang, Z. (2006). High monomer content batch microemulsion polymerization of butyl acrylate initiated with gamma ray. *Radiation Physics and Chemistry* **76** 852-856.
- [27] Biber, E., Gündüz, G., Mavis, B., Colak, U. (2010). Compatibility analysis of Nylon 6 and poly(ethylene-n-butyl acrylate-maleic anhydride) elastomer blends using isothermal crystallization kinetics. *Materials Chemistry and Physics* **122** 93-101.
- [28] Yıldız, B., Işık, B., Kış, M. (2000). Synthesis of thermoresponsive N-isopropylacrylamide-N-hydroxymethyl acrylamide hydrogels by redox polymerization. *Polymer* **42** 2521-2529.
- [29] Michalska, A., Wojciechowski, M., Bulska, E., Mieczkowski, J., Maksimiuk, K. (2009). Poly(n-butyl acrylate) based lead (II) selective electrodes. *Talanta* **79** 1247-1251.
- [30] Chan-Seng, D., Debuigne, A., Georges, M. K. (2009). Stable free radical polymerization of n-butyl acrylate in the presences of high-temperature initiators. *European Polymer Journal* **45** 211-216.
- [31] Tian, Z., He, X., Pu, W., Wan, C., Jiang, C. (2006). Preparation of poly(acrylonitrile-butyl acrylate gel electrolyte for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* **52** 688-693.

- [32] Gürdağ, G., Çavuş, S. (2006). Synthesis and swelling behavior of poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate-co-N-hydroxymethyl acrylamide) hydrogels. *Polymers For Advanced Technologies Poly. Adv. Technol.* **17**, 878-883.
- [33] Zhao, C., Xu, M., Zhu, W. and Luo, X. (1996). Novel interpenetrating polymer networks of polypropylene/poly(n-butyl acrylate). *Polymer* Vol. **39** No. 2, pp. 275-281.
- [34] Chen, J., Liu, M. ve Ma, L. (2009). Synthesis, swelling and drug release behavior of poly(N,N-diethylacrylamide-co-N-hydroxymethyl acrylamide) hydrogel. *Materials Science and Engineering C*, **29**, 2116-2123.
- [35] Mazi, H., Kibarar, G., Emregul, E., Rzaev, Z. M. O. (2006). Bioengineering Functional Copolymers. IX. Poly[(Maleic Anhydride-co-Hexene-1)-g-Poly(Ethylene Oxide)]. *Macromolecular Bioscience* Volume: **6** Issue: 4 Pages: 311-321.
- [36] Singh, B., Chauhan, G.S., Sharma, D. K., Kant, A., Gupta, I. ve Chauhan, N. (2006). The release dynamics of model drugs from the psyllium and N-hydroxymethylacrylamide based hydrogels. *International Journal of Pharmaceutics*. **325**, 15-25.
- [37] Bayram, S. (2011). N-vinilpirolidon'un Değişik Monomerlerle Kompleks Radikal Kopolimerleşmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep.
- [38] Pekel, N., Rzaev Z. M. O. ve Guven, O. (2004). Synthesis and Characterization of Poly(N-vinylimidazole-co-acrylonitrile) and Determination of Monomer Reactivity Ratios. *Macromol. Chem. Phys.* **205**, 1088–1095.
- [39] Gatica, N., Gargallo, L. ve Radic, D. (2002). Synthesis and monomer reactivity ratios of (vinylcyclohexane-co-N-vinyl-2-pyrrolidone) copolymer. *European Polymer Journal*. **38**, 1371–1375.