

**YAN DALDA NAFTALİN HALKASI İÇEREN
YENİ METAKRİLAT VE STİREN TÜREVLERİNİN
SENTEZİ VE KOPOLİMERİZASYONU**

Sait ŞARKAYA

DANIŞMAN

Prof. Dr. İbrahim EROL

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran, 2012

Bu tez çalışması 11-FENBİL-03 numaralı proje ile AFYON KOCATEPE
ÜNİVERSİTESİ BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ KOORDİNASYON BİRİMİ
tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YAN DALDA NAFTALİN HALKASI İÇEREN
YENİ METAKRİLAT VE STİREN TÜREVLERİNİN
SENTEZİ VE KOPOLİMERİZASYONU**

Sait ŞARKAYA

DANIŞMAN

Prof. Dr. İbrahim EROL

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran 2012

TEZ ONAY SAYFASI

Sait ŞARKAYA tarafından hazırlanan “**Yan dalda naftalin halkası içeren yeni metakrilat ve stiren türevlerinin sentezi ve kopolimerizasyonu**” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 26/06/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr., İbrahim EROL

Başkan : Prof. Dr., İbrahim EROL

Afyon Kocatepe Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,

Üye : Doç. Dr., Gülderen Uysal AKKUŞ

Afyon Kocatepe Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,

Üye : Doç. Dr., Mehmet KARABACAK

Afyon Kocatepe Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun

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

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr., Mevlüt DOĞAN

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

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

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

beyan ederim.

26/06/2012

Said ŞARKAYA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YAN DALDA NAFTALİN HALKASI İÇEREN YENİ METAKRİLAT VE STİREN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KOPOLİMERİZASYONU

Sait ŞARKAYA

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim EROL

Bu çalışmanın ilk basamağında, 6-brom-2-naftolün, 4-vinil benzil klorür ile potasyum karbonat varlığında, asetonitril çözücüsünde, 60 °C'de yerdeğiştirme tepkimeleri yardımıyla 6-bromo-2-naftil-4-vinil benzil eter bileşiği, metil metakrilat ile potasyum karbonat varlığında, asetonitril çözücüsünde, 0 °C'de yerdeğiştirme tepkimeleri yardımıyla 6-bromo-2-naftil metakrilat bileşiği sentezlendi. İkinci basamakta NMA ve NST homopolimerleri, cam ampullerde, azot atmosferi altında, azobisisobütironitril(AIBN) başlatıcısı ile 1,4-dioksan çözücüsünde 65 °C sıcaklıkta sentezlendi. NST ve NMA monomerlerinin AIBN başlatıcısı ile 1,4-dioksan çözücüsünde 65 °C sıcaklıkta kopolimerleri sentezlendi. Monomerlerin, homopolimerlerin ve kopolimerlerin yapıları, IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Kopolimerdeki monomer bileşimi ¹H NMR analizi ile belirlendi. Homopolimer ve kopolimerlerin termal davranışları, termogravimetrik analiz(TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre(DSC) yöntemleri kullanılarak belirlendi. Kopolimersazyondaki monomerlerin reaktivite oranları Kelen-Tüdos(K-T) ve Fineman-Ross(F-R) metotları kullanılarak hesaplandı.

2012, X + 58 sayfa

Anahtar Kelimeler: 6-bromo-2-naftil-4-vinil benzil eter (NST), 6-bromo-2-naftil metakrilat (NMA), Monomer reaktivite oranları, Termal kararlılık; Yumuşama sıcaklığı

ABSTRACT

M Sc. Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION and COPOLYMERIZATION NEW METHACRYLATE and STYRENE of DERIVATIVES with SIDE CHAIN NAPHTALENE RING

Sait ŞARKAYA

Afyon Kocatepe University

Institute for the Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. İbrahim EROL

In this thesis, firstly 6-bromo-2-naphthyl-4-vinyl benzyl ether (NST) and 6-bromo-2-naphthyl methacrylate (NMA) monomers were prepared and characterized. The free radical copolymerization of this monomer was carried out in 1,4 dioxane solvent by using AIBN initiator at $65^{\circ}\text{C} \pm 1$ and were characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR and FTIR techniques. ^1H -NMR analysis was used to determine the molar fractions in the copolymers. The monomer - reactivity ratios were calculated according to the general copolymerization equation using Kelen-Tüdös (K-T) and Finemann-Ross (F-R) linearization methods. The thermal behaviours of copolymers with various compositions were investigated by thermogravimetric analysis (TGA). The Tg values of the polymers were determined by differential scanning calorimetry (DSC).

2012, X + 58 Pages

Key Words: 6-bromo-2-naphthyl-4-vinyl benzyl ether (NST), 6-bromo-2-naphthyl methacrylate (NMA), , Monomer reactivity ratios, Thermal stability; Glass transition temperature.

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. İbrahim EROL yönetiminde hazırlanarak Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuŐtur.

Yüksek lisans çalıŐmamın seçimi, planlanması ve yürütölmesi sırasında ilgi ve alakasını esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. İbrahim EROL' a sonsuz saygı ve Őukranlarımı sunarım.

Tez çalıŐmam ve öğrenim hayatım boyunca maddi manevi destekleri ile her zaman yanımda olan aileme ve Melike ŐAHİN'e sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans dönemimde ve çalıŐmalarımnda her türlü fedakârlığı gösteren, dua ve desteğini eksik etmeyen eŐim Fatma ŞARKAYA'ya teşekkür ederim.

Sait ŞARKAYA
AFYONKARAHİSAR, 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa no</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. POLİMERLER	4
2.1.1.1.1 Polimerizasyon Prosesleri.....	4
2.1.2 Çözelti Polimerizasyonu.....	4
2.2 Homopolimer ve Kopolimer.....	4
2.3 Polimerleşme Reaksiyonları	5
2.3.1 Serbest Radikal Polimerizasyon.....	5
2.3.1.1 Başlatıcılar	6
2.3.1.2 Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler.....	7
2.3.2 Radikalik Polimerizasyon Kinetiği.....	8
2.3.2.1 Başlama Basamağı.....	8
2.3.2.2 Çoğalma Basamağı	9
2.3.2.3 Sonlanma Basamağı.....	10
2.4 Kopolimerizasyon.....	12
2.4.1 Kopolimerizasyon Çeşitleri.....	13
2.4.1.1 İdeal Kopolimerizasyon.....	13
2.4.1.2 Seçenekli Kopolimerizasyon.....	14
2.4.1.3 Blok Kopolimerizasyon.....	14
2.5 Monomer Reaktivlik Oranlarını Hesaplama Yöntemleri	16
2.5.1 Kelen – Tüdos(K-T) Yöntemi.....	16
2.5.2 Fineman – Ross(F-R) Yöntemi	17

2.5.3 İverted Fineman – Ross Yöntemi	17
2.6 Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	18
2.6.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre(DSC).....	18
2.6.2 Termogravimetrik Metod(TGA).....	18
2.6.3 Diferansiyel Termal Analiz(DTA)	19
3. STİREN VE METAKRİLAT POLİMERLERİ	20
3.1 Stiren Polimerleri.....	20
3.1.1 Polistiren.....	20
3.1.1.1 Polisitirenin Kullanım Alanları	21
3.1.2 P(S-AN) veya SAN (Stiren, Akrilonitril Kopolimeri).....	21
3.1.3 PPMS (Poliparametilstiren).....	22
3.1.4 P(S – B) (Bütadien – Stiren Kopolimeri)	22
3.2 Metakrilat Polimerleri	22
3.2.1 Stiren ve Metakrilat Polimerleri Üzerine Yapılan Çalışmalar	23
4. MATERYAL ve METOT	28
4.1 Materyal	28
4.1.1 Kullanılan Araç Gereçler.....	28
4.1.2 Kullanılan Kimyasallar.....	28
4.1.3 Kullanılan Cihazlar.....	29
4.2 Metot	29
4.3 Sentezler	29
4.3.1 6-Bromo-2-Naftil-4-Vinil Benzil Eter (NST) Monomerinin Sentezi.....	29
4.3.2 6-Bromo-2-Naftil Metakrilat (NMA) Monomerinin Sentezi	30
4.3.3 Poli(NST)'nin Sentezi.....	31
4.3.4 Poli(NMA)'nın Sentezi.....	31
4.3.5 Poli(NMA-ko-NST) Sentezi.....	32
5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	34
5.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu	34
5.1.1 NMA Monomerinin Karakterizasyonu.....	34
5.1.2 NST Monomerinin Karakterizasyonu.....	37
5.1.3 NMA Homopolimerinin Karakterizasyonu	39
5.1.4 NST Homopolimerinin Karakterizasyonu.....	41

5.1.5 Poli(NMA-ko-NST)'nin Karakterizasyonu.....	43
5.2 Homopolimerlerin ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri.....	45
5.2.1 Polimerlerin Camı Geçiş Sıcaklıkları	45
5.2.2 Poli(NMA), Poli(NST) ve Poli(NMA-ko-NST) Polimerlerinin Termogramları	47
5.3 Kopolimerlerdeki Monomer Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Monomer Reaktivlik Oranlarının Hesaplanması	48
5.3.1 Poli(NMA-ko-NST) Polimerlerinin Bileşiminin Belirlenmesi ve Monomer Reaktivlik Oranlarının Hesaplanması	48
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	53
7. KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	58

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

I ₂	Başlatıcı
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
M	Monomer
M•	Monomer Radikali
r _{NMA}	NMA Monomerinin Reaktivite Oranı
r _{NST}	NST Monomerinin Reaktivite Oranı
k	Reaksiyon Hız Sabiti

Kısaltmalar

NST	6-bromo-2-naftil-4-vinil benzil eter
NMA	6-bromo-2-naftil metakrilat
AIBN	Azobisisobütironitril
¹³ C-NMR	¹³ C Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
F-R	Fineman-Ross Yöntemi
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
¹ H-NMR	¹ H Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopi
IR	İnfrared
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
K-T	Kelen-Tüdos Yöntemi
Poli(NMA)	NMA Monomerinden Oluşan Homopolimer
Poli(NST)	NST Monomerinden Oluşan Homopolimer
Poli(NST-ko-NMA)	NST ve NMA Monomerlerinden Oluşan Kopolimer
TGA	Termogravimetrik Analiz
UV	Ultraviyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa no</u>
Şekil 2.1 Polivinil klorür(PVC) homopolimeri.....	4
Şekil 2.2 Poli(etilenglikotereftalat) kopolimeri	5
Şekil 2.3 Benzoil peroksit(a) ve Bisfenilasetilperoksit(b) başlatıcıları	6
Şekil 2.4 Benzoil peroksit(BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.....	6
Şekil 2.5 Azobisizobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.....	7
Şekil 2.6 Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler.....	7
Şekil 2.7 Radikallerin monomere katılma reaksiyonu.....	9
Şekil 2.8 Birleşme ile sonlanma reaksiyonu	10
Şekil 2.9 Orantısız sonlanma reaksiyonu.....	10
Şekil 2.10 Radikalik sonlanma reaksiyonu	11
Şekil 4.1 NST monomerinin sentezi	30
Şekil 4.2 NMA monomerinin sentezi.....	30
Şekil 4.3 Poli(NST)'nin sentezi	31
Şekil 4.4 Poli(NMA)'nın sentezi	32
Şekil 4.5 Poli(NMA-ko-NST)'nin Sentezi	33
Şekil 5.1 NMA monomerinin KBr tabletleri ile hazırlanmış IR spektrumu	34
Şekil 5.2 NMA monomerinin DMSO-d ₆ çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu	35
Şekil 5.3 NMA monomerinin DMSO-d ₆ çözücüsündeki ¹³ C-NMR spektrumu	36
Şekil 5.4 NST monomerinin DMSO-d ₆ çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu	37
Şekil 5.5 NST monomerinin DMSO-d ₆ çözücüsündeki ¹³ C-NMR spektrumu	38
Şekil 5.6 NMA homopolimerinin KBr tabletleri ile hazırlanmış IR spektrumu	39
Şekil 5.7 NMA homopolimerinin DMSO-d ₆ çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu ...	40
Şekil 5.8 NST homopolimerinin KBr tabletleri ile hazırlanmış IR spektrumu	41
Şekil 5.9 NST homopolimerinin DMSO-d ₆ çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu	42
Şekil 5.10 Poli(NMA-ko-NST)(60:40)'nin KBr tabletleri ile hazırlanmış IR spektrumu	43

Şekil 5.11 Poli(NMA-ko-NST)(48:52)'nin DMSO-d ₆ çözücüsündeki (a) ¹ H-NMR spektrumu (b) ¹³ C-NMR spektrumu	44
Şekil 5.12 Poli(NMA), poli(NST) ve kopolimerlere ait diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) eğrisi	46
Şekil 5.13 Poli(NMA), poli(NST) ve poli(NMA-ko-NST)(48:52) (TGA) eğrisi	48
Şekil 5.14 Başlangıç NMA (M ₁) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki NMA (m ₁) monomer bileşimi	50
Şekil 5.15 Poli(NMA-ko-NST) sistemi için (K-T) parametrelerinden (η-ε) grafiği	51
Şekil 5.16 Poli(NMA-ko-NST) sistemi için (K-T) parametrelerinden (G-H) grafiği ..	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa no

Çizelge 4.1 Sentezlenen poli(NMA-ko-NST) kopolimerlerinin başlangıç monomer, başlatıcı, çözücü bileşimleri.....	33
Çizelge 5.1 Sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları....	45
Çizelge 5.2 Poli(NST) ve poli(NMA) homopolimerleri ile poli(NMA-ko-NST) kopolimerlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları (BBS) ve termal davranışları.....	47
Çizelge 5.3 Poli (NMA-ko- NST) kopolimerlerindeki NST ve NMA birimlerinin yüzde bileşimi	49
Çizelge 5.4 Poli(NMA-ko-NST) sistemi için Finemann-Ross ve Kelen-Tüdos parametreleri	51

1. GİRİŞ

Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminin başlamasından önce insanlar; giyinme ve dokuma amaçlı gereksinimlerini yün, pamuk, keten türü doğal liflerden sağlamışlar, günlük hayatta yararlandıkları eşya ve malzemelerin yapımında çelik, cam, odun, taş, tuğla, çimento gibi maddeleri kullanmışlardır.

İnsanoğlu varoluşundan beri polimer türü maddelerle ilgilenmiştir. Öyle ki, ağacın temelini teşkil eden selüloz, buğdayın ve patatesin yapısındaki nişasta v.b. polimer maddelerdir. Yine bugün yatak süngerinden diş fırçasına, gömlekten yapıştırıcıya, plastik torbadan otomobillerin iç aksamına kadar yaşantımıza giren bu sentetik polimerler, ülke ekonomisinde büyük yer tutarlar.

1930'lardan başlamak üzere, özellikle II. Dünya Savaşı'ndan sonra, insanlar tarafından yapılmış ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış gözlenir. Bunun nedeni, polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif, elastomer türlerin sentetik yöntemlerle üretilmesi ve kullanıma sunulmasıdır. Temel yapıları polimer olan malzemelerin insanların yaşamlarını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de hızla sürmektedir. Örneğin, kevlar ve nomex karışımından kurşungeçirmez yelekler yapılmakta, optik özellikleri camdan daha iyi olan poli(metil metakrilat)'tan yeterli ışık geçirgenliğine sahip 33 cm kalınlığına kadar levhalar hazırlanabilmektedir.

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

Organik kimyacılar ondokuzuncu 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. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Stauding ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Stauding 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. 1978 yılında dünya yapay polimer üretimi yaklaşık 60 milyon ton civarında olmuştur. 1990'lı yıllarda yıllık ortalama üretim 140 milyon tona çıkmıştır (İnt. Kyn.2).

Polimerler, monomer denen maddelerin uygun şartlarda birbirleriyle reaksiyonu sonucu oluşurlar. Monomerin polimer içindeki haline de mer denir. Polimer molekülünde yer alan mer sayısı en az 2, en çok da sonsuz olabilir. Genellikle bu sayı 10^2 - 10^6 civarındadır. Bu sayının küçük olduğu alt sınırdaki yer alan (küçük molekül ağırlıklı) polimerlere oligomer denir. Bu sayının çok yüksek olduğu üst sınır bölgesinde yer alan polimerler için ise, genellikle makromolekül kelimesi kullanılmaktadır. O halde polimerler, büyüklük düşünüldüğünde, oligomerden makromoleküle kadar olan bölge için genel bir adlandırma şekli olmaktadır. Başlıca sentetik (yapay) polimerik maddeler, plastikler, fiberler, elastomerler, reçineler, yapıştırıcılar v.b. polimerleri kapsar.

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; Makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür.

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

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

2. POLİMERLER

2.1. Polimerizasyon Prosesleri

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

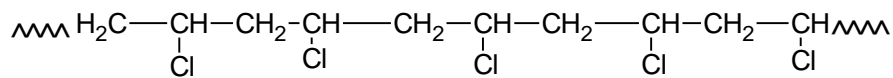
1. Çözelti polimerizasyonu.
2. Kütle (Yığın veya Blok) polimerizasyonu.
3. Süspansiyon polimerizasyonu.
4. Emülsiyon polimerizasyonu.

2.1.1. Çözelti Polimerizasyonu

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

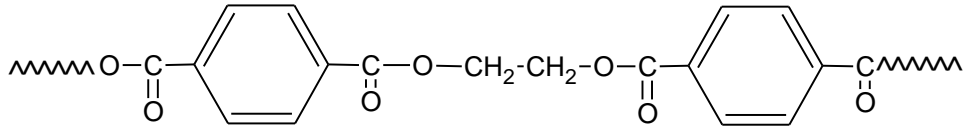
2.2. Homopolimer ve Kopolimer

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



Şekil 2.1 Polivinil klorür(PVC) homopolimeri

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



Şekil 2.2 Poli(etilenglikoltereftalat) kopolimeri

2.3. Polimerleşme Reaksiyonları

Monomerlerin polimerlere dönüşmesi iki yolla yapılır. Bunlar;

- 1- Kondenzasyon polimerizasyonu.
- 2- Katılma polimerizasyonu.

Katılma polimerizasyonu farklı iki mekanizma üzerinden yürür. Bunlar;

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

2.3.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

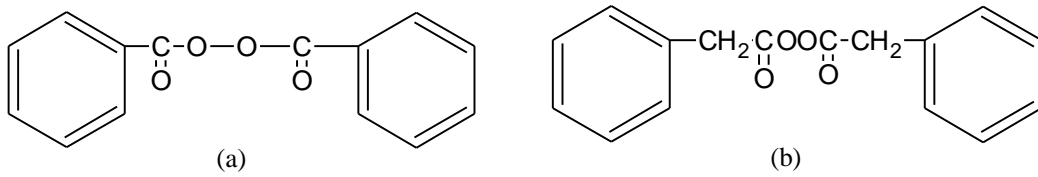
Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekül oluştururlar. Serbest radikal, bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron içeren atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller, pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan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

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

2.3.1.1. Başlatıcılar

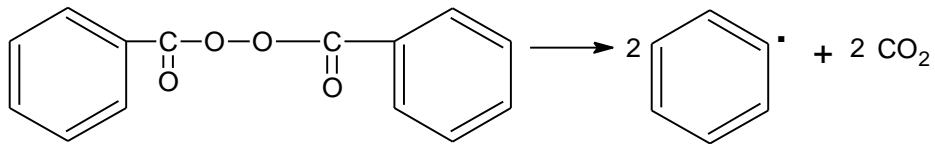
En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar;

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



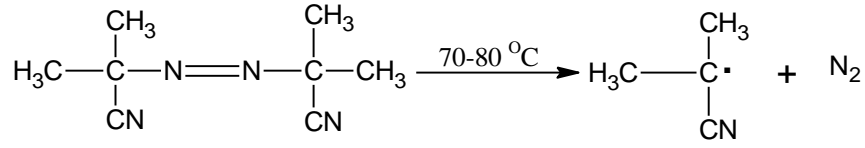
Şekil 2.3 Benzoilperoksit(a) ve Bisfenilasetilperoksit(b) başlatıcıları

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



Şekil 2.4 Benzoilperoksit(BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu

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

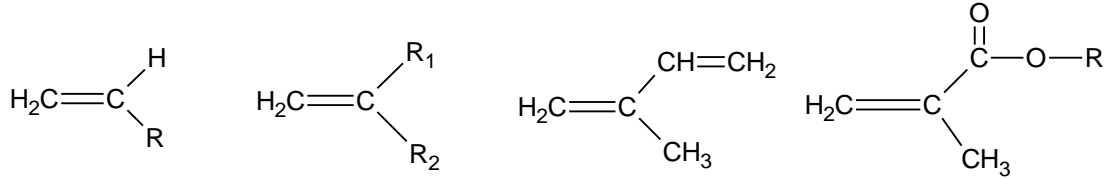


Şekil 2.5 Azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu

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

2.3.1.2. Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler

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



R: H, Cl, metil, fenil, pridinil, v.b.

Şekil 2.6 Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler

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

Bu sırada, aynı spine sahip olan elektron monomerin öbür ucuna itilir ve böylece yeni bir radikal meydana gelmiş olur.

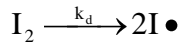
2.3.2. Radikalik Polimerizasyon Kinetiği

2.3.2.1. Başlama Basamağı

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

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

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



Başlatıcının parçalanması ile radikal üreme hızı (r_d);

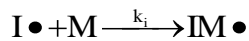
$$r_d = 2k_d f [I_2] \quad (2.1)$$

k_d: Başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabiti.

f: Başlatıcının etkinlik faktörü.

[I₂]: Başlatıcı konsantrasyonu.

Oluşan başlatıcı radikallerinin monomerlerle tepkimesi;



Monomer radikallerin çoğalma hızına (r_i) ait kinetik eşitlik;

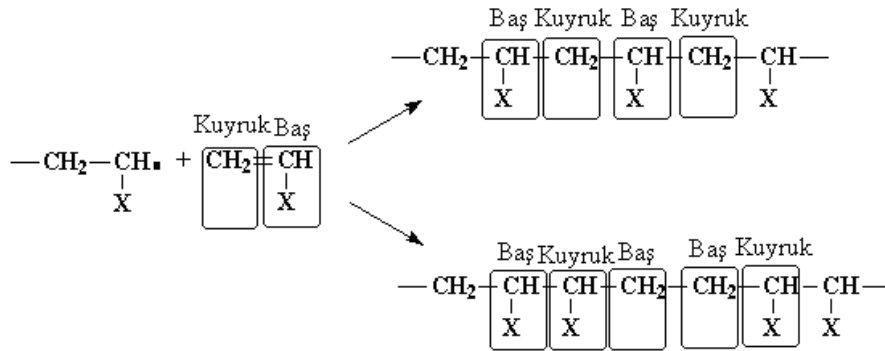
$$r_i = k_i \cdot [I\bullet][M] \quad (2.2)$$

Eğer sıcaklığın polimerizasyon hızına katkısını da dikkate alacak olursa,

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

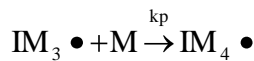
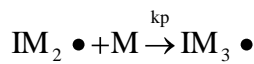
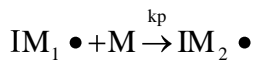
2.3.2.2. Çoğalma Basamağı

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

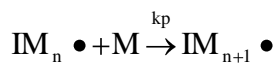


Şekil 2.7 Radikallerin monomere katılma reaksiyonu

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



.....



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

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

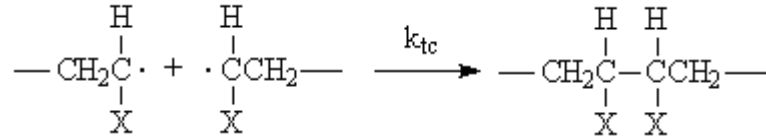
Buradaki $[R\bullet]$ terimi ortamdaki her tür radikalin konsantrasyonudur.

2.3.2.3. Sonlanma Basamağı

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

a) Birleşme ile sonlanma

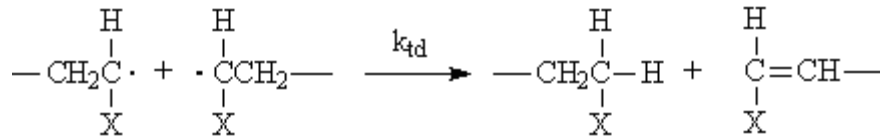
Bu sonlanmada iki zincir birleşerek sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2.8 Birleşme ile sonlanma reaksiyonu

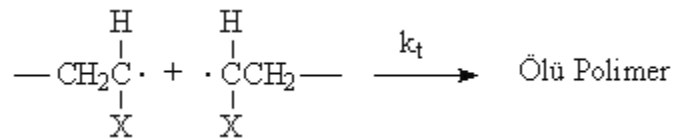
b) Orantısız sonlanma

Hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Şekil 2.9 Orantısız sonlanma reaksiyonu

Sonlanma nasıl olursa olsun, sonuçta ölü polimerler meydana gelir.



Şekil 2.10 Radikalik sonlanma reaksiyonu

Sonlanma hızına (r_t) ait kinetik eşitlik;

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

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

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

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

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

Reaksiyon ortamındaki radikal konsantrasyonu için;

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

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

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

Polimerizasyon hız sabiti K;

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

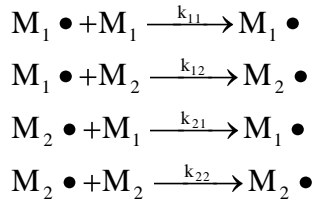
Çoğalma basamağına ait hız ifadesi;

$$r_p = K[I_2]^{1/2} [M] \quad (2.13)$$

2.4. Kopolimerizasyon

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

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



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

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

Monomerlerin diziliş sırasına göre dört tür kopolimer elde edilebilir. Reaksiyon ortamında A ve B iki ayrı cins monomer olsun.

- 1) İki ayrı cins monomerin zincir boyunca dağınık sıralanmasıyla oluşmuş kopolimer;
A-B-A-A-A-B-B-A

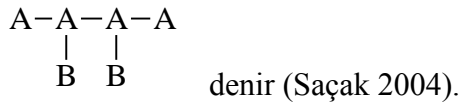
2) A ve B monomerlerinin, polimer zinciri boyunca ardarda sıralanarak oluşturduğu kopolimer;



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



4) A monomerlerinden oluşan makromolekül zincirine, B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılmasıyla elde edilen dallı kopolimer;



2.4.1. Kopolimerizasyon Çeşitleri

2.4.1.1. İdeal Kopolimerizasyon

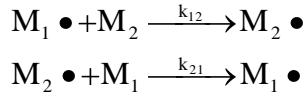
Bir kopolimerizasyon sisteminde, büyümekte olan $M_1 \bullet$ ve $M_2 \bullet$ radikal türlerinin iki monomerden birini veya öbürünü katmak için aynı ilgiyi göstermeleri halinde ideal kopolimerler elde edilir. Burada;

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

Bu sistemde, büyümekte olan zincirin sonundaki grubun katma hızına bir etkisi bulunmaz. Bu nedenle, farklı monomer birimleri kopolimer zinciri boyunca, başlangıç bileşimine ve iki monomerin göreceli reaktivliğine bağlı olmak üzere rastgele sıralanırlar. İdeal kopolimerizasyona örnek olarak, stiren ve 2-viniltiofen monomerlerinden oluşan bir kopolimerizasyon karışımı hemen hemen ideal bir sistemdir ($r_1=0.35$ ve $r_2=3.10$, $r_1 r_2=1.09$).

2.4.1.2. Seçenekli Kopolimerizasyon

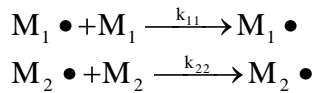
Seçenekli kopolimerizasyonda, büyümekte olan her radikal özellikle öbür monomerle reaksiyon vermek ister. Kopolimer içinde monomerler düzgün bir biçimde seçenekli olarak sıralanırlar. Seçenekli kopolimerizasyondaki monomerlerin reaktiflik oranları arasında $r_1=r_2=0$, $r_1.r_2=0$ ilişkisi vardır. Çoğu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



Burada reaksiyon hız sabitleri arasında $k_{12} \gg k_{11}$, $k_{21} \gg k_{22}$ ilişkisi vardır. Böylece M_1 ve M_2 temel moleküllerinin arka arkaya sıralandığı, bir makromolekül oluşur. Seçenekli kopolimerizasyona örnek olarak stiren ve dietil fumarat monomerlerinin karışımı için hesaplanan monomer reaktivite oranları ($r_1=0.30$ ve $r_2=0.07$, $r_1.r_2 = 0.021$).

2.4.1.3. Blok Kopolimerizasyonu

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



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

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

1) $r_1 = r_2$ hali:

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

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

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

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

Bu durumda $k_{11} > k_{12}$ ve $k_{22} > k_{21}$ olduğundan, aynı monomerlerin ardarda katılmasıyla zincir büyür. Bunun sonucu "blok kopolimerler" elde edilir.

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

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

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

Bu noktada kopolimerdeki monomerlerin oranı, başlangıçtaki monomerlerin oranına eşit olur. Buna "azeotropik bileşim" denir. Bunun dışındaki noktalarda bir monomer

diğerine kıyasla daha çabuk azaldığından, ortamdaki monomer derişimleri devamlı değişir. Bu nedenle polimerdeki monomerlerin oranları ve sıralanışı da değişir.

2.5. Monomer Reaktiflik Oranlarını Hesaplama Yöntemleri

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

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

2.5.1. Kelen–Tüdös (K-T) Yöntemi

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

M_1 : Başlangıç monomer karışımı içindeki birinci monomerin mol sayısı.

M_2 : Başlangıç monomer karışımı içindeki ikinci monomerin mol sayısı.

m_1 : Kopolimer bileşimindeki birinci monomerin mol sayısı

m_2 : Kopolimer bileşimindeki ikinci monomerin mol sayısı olmak üzere.

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

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

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

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

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

2.5.2. Fineman-Ross(F-R) Yöntemi

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

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

2.5.3. Inverted Fineman-Ross Yöntemi

Kelen-Tüdos parametreleri kullanılarak, (G/F) değerlerine karşı, $(1/F)$ değerleri grafiği çizilirse (2.18) ifadesine göre bir doğru denklemi elde edilir. Bu grafiğin eğimi $-r_2$ koordinat eksenlerini kesen nokta r_1 verir (Baysal 1994).

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

2.6. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

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

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

2.6.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

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

2.6.2. Termogravimetrik Metot (TG)

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

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

2.6.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

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

3. STİREN VE METAKRİLAT POLİMERLERİ

3.1. Stiren Polimerleri

3.1.1. Polistiren

Polistiren, çok yaygın olarak kullanılan bir plastik türüdür. Kolay işlenmesi ve ucuzluğu sayesinde kâğıt, tahta ve metallerin yerini almıştır. Kristal (genel amaçlı) polistiren, şeffaf ve sağlam bir malzemedir. Söz konusu plastiğin yoğunluğu 1.06 gr/cm³, gerilme dayanımı 8000 psi, vicat yumuşama noktası 106 °C, İzod darbe dayanımı 0.2-0.5 ft.lb/inç, uzaması %3, esneklik modülü 450000 psi'dir. Bu özellikler molekül ağırlığına ve kullanılan katkılara bağlı olarak değişir. Ancak genel maksatlı polistirenin UV ışığına, bazı kimyasal maddelere ve yiyeceklere karşı dayanıklılığı azdır. Darbeye dayanıklı PS(polistiren)'ler kütle polimerizasyonu ile elde edilir. Ayrıca prosese elastomerler ilave edilir.

Belli başlı iki proses vardır. Birincisi kesikli proses olup sulu bir süspansiyon içinde gerçekleştirilir. İkincisi ise devamlı bir proses olup, reaktörlerde gerçekleştirilir. Polistirene kauçuk eklenerek, darbe dayanımı daha iyi, sertliği daha az bir ürün elde edilir. Genel amaçlı ve darbeye dayanıklı türler, enjeksiyon kalıplama veya ekstrüzyon metotları ile işlenirler.

Enjeksiyon sıcaklığı 195-205 °C arasında değişir. Ayrıca erime akışları çok değişik aralıklarda olan ve değişik sahalarda kullanılabilen PS'ler mevcuttur. Bu ürünün sertliği ve işlenme kolaylığı, yüksek veya alçak basınç prosesi ile köpük imalinde kullanımını kolaylaştırmaktadır. Genel amaçlı ve darbeye dayanıklı türlerden levha, profil ve boru imal edilebilmektedir. Kristal polistirenin darbeye dayanıklı türle birlikte ekstrüzyonuyla, parlaklığı iyi olan levhalar elde edilir. Ayrıca polistirenin diğer maddelerle de harmanlanarak işlenmesi mümkündür. Yeni bir uygulama sahası da levha ekstrüzyonu - ısıl şekillendirme (termoforming) işlemidir. Bu işlemde, ekstrüzyon donanımının boyutları artmakta; vida çapı 6 inç ve L/D oranı 32:1 olan ekstruderler levha imalinde kullanılmaktadır.

3.1.1.1 Polisitirenin Kullanım Alanları:

Ekstrüzyon uygulamaları polistiren tüketiminin 1/3' nü kapsamakta ve enjeksiyon uygulamasına kıyasla daha hızlı olarak büyümektedir. Ekstrude edilmiş profiller, ayna ve resim çerçevelerinde ve inşaatta çok geniş tüketim sahası bulmaktadır. Et ve yumurta kutuları, ekstrude edilmiş PS levhadan ısıl şekillendirme ile elde edilir. İnce çeperli şişelerin imalatında, bir kullanımlık tabak, bardak imalatında bu ürünler yaygın olarak kullanılır.

Çift yönlü oryente edilmiş filmler, ekstrüzyonun en yaygın kullanım alanıdır. Sağlamlığı ve parlaklığı, oriente edilmiş PS'nin, et tepsileri, şişe kapakları, pasta, çikolata ve şeker paketlerinde yaygın olarak kullanımını sağlar. PS'den imal edilen paneller, oda ayırıcısı, duş kapakları ve aydınlatma panelleri olarak kullanılır.

Enjeksiyon kalıplama ürünleri ise havalandırma üniteleri, buzdolabı ve dondurucu parçalarının imalinde kullanılır. Ayrıca radyo, TV, stereo kapakları imali de, yaygınlaşmakta olan bir uygulamadır.

Alevlenmeyi önleyici katkıları içeren PS reçineler, bu ürünün TV kutusu imalinde kullanımını kolaylaştırır. Darbeye dayanıklı PS, ev aletleri, ayakkabı topukları, oyuncak ve kapak imalinde kullanılır. Genel amaçlı PS ile ayrıca tıbbi cihazlar, cam kesitli kutular, taraklar, şişeler imal edilir. Köpük polistiren ise izolasyonda, inşaatta ve paketlemede yaygın olarak kullanılır.

3.1.2. P(S-AN) veya SAN (Stiren, Akrilonitril Kopolimeri)

SAN, %20-30 arasında poliakrilonitril ile polistirenin random kopolimerizasyonu ile elde edilen bir üründür. Stirene PAN(poliakrilonitril)'in ilave edilmesi, ortaya çıkan kopolimerin şeffaflığını, kolay işlenebilme özelliğini ve yüzey görünümünü iyileştirir.

SAN'ın insan vücudu ve gıdalarla sağladığı uyum, özellikle personel koruma ve özel kullanım aletlerinin imalatında büyük bir avantaj sağlar.

Ayrıca optik cihazların merceklerinde ve tıbbi ürünlerde kullanılması SAN'ın şeffaflık özelliklerinden kaynaklanır. SAN'ın PVC(polivinilklorür) ile olan polimer blendleri sanayide yaygın olarak kullanılmaktadır.

3.1.3. PPMS (Poliparametilstiren)

Poliparametilstiren polistrene çok benzeyen bir homopolimer olup, polistirenin potansiyel rakibidir. Yeni bulunan bu malzemenin üzerindeki çalışmalar devam etmektedir. PPMS'nin maliyetinin PS'den daha düşük olacağı beklenilmektedir.

3.1.4. P(S – B) (Butadien – Stiren Kopolimerleri)

Bu reçineler, stiren grubunun bir üyesi olup, parlaklıkları ve darbe dayanımları fazladır. Bu nedenlerle çeşitli kutu ve yiyecek kapları imalinde kullanılırlar. Ekstrüzyon, enjeksiyon ve şişirme teknikleriyle işlenirler. Ayrıca bu reçinelerin oyuncak imalinde olduğu gibi tıp sahasında da kullanımı genişlemektedir.

Stirenin dominant olduğu (%70) random kopolimerler, emülsiyon (lateks) formunda boya ve kaplama malzemesi olarak kullanılır. Camsı geçiş sıcaklığı 100 °C olan polistirenle, camsı geçişi, 80 °C olan butadien moleküllerinin aynı polimer zinciri içinde rastgele karışımı, bu malzemeye düşük sıcaklıkta kullanma özelliği verir. Eğer kopolimer içinde butadien dominant ise (%75) bu malzeme elastomer olarak adlandırılır.

3.2. Metakrilat Polimerleri

Metakrilat polimerleri endüstride ve tıp alanında en çok kullanılan polimerlerdir. Özellikle 2-hidroksi etil metakrilat 1936 yılında sentezlendikten sonra günümüze kadar çeşitli özelliklerini içeren 5000'in üzerinde çalışma yapılmıştır. Bu açıdan sodyum metakrilat, 2-hidroksi etil metakrilat ve türevleri çok önemli ve kullanışlı polimerlerdir.

3.2.1. Stiren ve Metakrilat Polimerleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

Günaydın (2008)'ın yapmış olduğu çalışmada, Glisidil metakrilat(GMA) ve 3-Metiltiyenil metakrilat (MTM)'nin homo ve kopolimerleri, α,α' -azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısı varlığında, 60 °C'de, dimetil formaldehit (DMF) çözücüsünde serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile çeşitli kompozisyonlarda sentezlenmiş, Poli(GMA-co-MTM) kopolimerleri FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri ile karakterize edilmiş ve ¹H-NMR analizi kopolimer bileşimini belirlemek için kullanılmıştır. Kopolimerlerin M_w, M_n molekül ağırlıkları ve polidispersite indisleri Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlenmiş ve kopolimerlerin termal davranışları Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) cihazları ile incelenmiştir. Monomer reaktivite oranları düşük dönüşümler için Fineman-Ross (FR) ($r_{GMA}=0,9791$; $r_{MTM}=0,5631$) ve Kelen-Tüdös (KT) ($r_{GMA}=0,9796$; $r_{MTM}=0,5796$) grafik yöntemleri kullanılarak hesaplanmış ve her iki yöntemde de $r_1.r_2$ 'nin 1'den az olması kopolimerlerin ideal kopolimerizasyondan çok az saptığını göstermiştir.

Seven (2006) bu çalışmasında poli(p-tolil metil metakrilat) polimerinin sentezi ve karakterizasyonu üzerine çalışmış ve sodyum metakrilatın p-tolil klorürle reaksiyonundan p-tolil metil metakrilat monomeri sentezlenmiştir. Monomer, başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılarak 60 °C'de serbest radikalik yolla polimerleştirilmiş ve elde edilen monomer ve p-tolil metil metakrilatın homopolimerinin yapısı IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR teknikleriyle aydınlatılmıştır. Polimerin çözünürlük parametresi titrasyon yöntemiyle bulunmuş, homopolimerin camsı geçiş sıcaklığı ve molekül ağırlığı sırasıyla DSC ve GPC, bozunma sıcaklığı TGA yöntemi ile tayin edilmiş ve polimerin limit viskozite sayısı hesaplanmıştır.

Allil lakton ve disülfid monomerlerinin stiren ve metakrilatlarla kopolimerizasyonu 70-80 °C'de benzende AIBN katalizörlüğünde yapılmış, elde edilen kopolimerler vakum etüvde 20 °C'de 2 gün boyunca kurutulmuş ve yapıları NMR analizi ile incelenerek kopolimerlerde çapraz bağlanmanın olmadığı tespit edilmiştir.(Phelan *et al.* 2006).

Mishra ve Daswal (2006) stiren ve metil metakrilatın piren, 1-asetilpiren ve 1-bromoasetilpiren ortamında fotokimyasal polimerizasyonunu incelemiştir. Piren, reaksiyon için etkili bulunmamış, 1-asetilpiren ise 15 saat sürede etkili olabilmiştir. 1-asetilpiren α -metil grubuna Br dahil edilmesi polimerizasyon verimini olumlu ölçüde arttırmıştır. Bu nedenle stirenin metil metakrilatla Br-piren foto başlatıcı ile kütle polimerizasyonun mekanizması ve kinetiği detaylı şekilde araştırılmıştır. Polimerizasyonun serbest radikal mekanizması üzere gerçekleştiği ve benzokinonun inhibitör etkisi belirlenmiştir.

Stirenin butilakrilatla %99 verimle emülsiyon radikal kopolimerizasyonu 80 °C'de Roberge ve Dube (2006) tarafından yapılmıştır. Çalışmada gravimetri ve ATR-FTIR spektroskopisi yöntemleri uygulanmıştır. Elde edilen lateks polietilen tereftalat plaka üzerine kaplanmış ve 2 gün sürede oda sıcaklığında kurutulmuş, adhezyon özelliklerine kopolimerin tane boyutunun ve yapısının etkisi incelenmiştir. Kopolimerin molekül kütlesi ve Mark-Houwink parametreleri tayin edilmiştir.

Stirenin akrilonitrille su-yağ emülsiyon sistemde polimerizasyonu 70-80 °C aralığında Shi vd. (2005) tarafından yapılmıştır. Reaksiyonda suda çözünen persülfat ve yağda çözünen AIBN başlatıcı, n-butanol yüzey aktif madde olarak kullanılmış, reaksiyondan dayanıklı polimer lateksleri elde edilmiştir. Kopolimerleşme reaksiyonuna başlatıcı ve yüzey aktif madde konsantrasyonunun, reaksiyon sıcaklığının etkisi incelenmiş, kopolimerin molekül kütlesi GPC analiz metoduyla tayin edilmiştir. n-butanol miktarının artırılması ile kopolimerizasyon hızı yavaşlamakta, fakat tane boyutu büyümektedir. Kopolimerizasyon hızı sıcaklıkla artmakta, potasyum persülfatla ise daha yüksek verim elde edilmektedir.

α -Olefinlerin (C_nH_{2n} n= 6, 8, 10, 12, 16 ve 18) homopolimerizasyonu ve stirenle kopolimerizasyonu 60 °C'de toluende yapılmıştır. Başlatıcı sistem olarak difenilçinko-etenil-bis-indenilzirkonyumdiklorür-metilalüminoksan kullanılmıştır. Reaksiyondan izotaktik kopolimerler elde edilmiş, metanolla çöktürülmüş ve 60 °C'de vakum altında kurutulmuştur. Aynı sistemde elde edilen polistirenin ise ataktik yapıya sahip olması NMR spektroskopisi metoduyla belirlenmiştir. (Rabagliati *et al.* 2005).

AIBN başlatıcılığında stirenin limonen ile ksilende radikal kopolimerizasyonu 80 °C'de ve 2 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Kopolimerin FTIR ve ¹H-NMR spektrumlarındaki 3000 ve 1715 cm⁻¹'deki bandlar ve 6,8 δ ve 5,3 δ'deki pikler stirenin fenil protonlarına ve limonenin trisübstitute olefin protonlarına karşılık gelmektedir. Reaksiyon kinetiği de incelenmiş, $r_1(\text{St})=0,0625$ ve $r_2(\text{Lim})=0,014$ olarak Kelen-Tüdos metodu ile hesaplanmıştır. (Sharma and Srivastava 2004).

Zengin vd. (2005) yaptıkları bir çalışmada maleik anhidrid-stiren kopolimerinin ısısal kararlılığını arttırmak için, maleik anhidrid stiren kopolimeri; amonyak, metilamin, anilin ve heksametilendiamin ile tepkimeye sokularak onun amid ve imid türevleri elde edildi. Kaydedilen FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler ile yeni örneklerde amid ve imid oluşumu belirlendi. Hem maleik anhidrid-stiren kopolimerinin hem de amid ve imid türevlerinin ısısal kararlılıkları TGA ve DSC ile incelendi. Maleik anhidrit-stiren kopolimerinin imid türevleri hem kopolimerin kendisinden hem de onun amidik asit türevlerinden daha kararlı davrandığı bulundu.

2-[(Perflorononenil)oksi] etil metakrilat ile stiren'in atom transfer radikal kopolimerizasyonu, α - α '- bipiridin, bakır bromid ve 1-brometil benzenin 100 °C'de benzotriflorid içinde yapılmış, kopolimerlerin bileşimleri ¹H-NMR spektrumu ile belirlenmiştir. Monomer tepkime oranları Skeist integral metoduyla açıklanmıştır. Kopolimerler, jel permasyon kromatografisi, Fourier dönüşümü IR'si, diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ile karakterize edilmiştir. (Zhang *et al.* 2001).

Deveci (2008) çalışmasında karboksil gruplu stiren kopolimerleri ve modifiye polistirenlerin sentezi için stirenin akrilik ve metakrilik asitlerle radikalik kopolimerizasyonu, değişik molekül kütleli polistirenlerin organik anhidritlerle ftalik anhidrit (FA), suksinik anhidrit (SA) ve maleik anhidrit (MA) ile katyonik katalizör BF₃O(C₂H₅)₂ katalizörlüğünde kimyasal modifikasyonunu gerçekleştirmiştir. Sentezlenen stiren kopolimerlerin ve modifiye polistirenlerin yapısına bağlanan karboksil grup miktarının polimerlerin kaplama (adhezyon, antikorozyon) özelliklerine, termal özelliklerine ve fiziko-mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Maksimum asit sayısına sahip olan stiren kopolimerleri ve modifiye polistirenlerin Cu²⁺ ve Zn²⁺

uzaklaştırma adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Araştırmalar sonucunda, sentezlenen stiren kopolimerlerinin ve modifiye polistirenlerin kullanım alanlarının genişletilebilmesi ve endüstriyel atık sularındaki metallerin uzaklaştırılmasındaki etkinlikleri belirlenmiştir.

Diğer bir çalışmada bazı bitkisel yağların stiren ve divinilbenzenle katyonik $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ katalizörlüğünde 12 saat 60°C 'da ve 24 saat 110°C 'da kopolimerleri ve çapraz bağlı terpolimerleri sentezlenmiştir. Yağların doymamış fatty asit içeriği NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir, terpolimer veriminin bitkisel yağın doymamışlık derecesinin yükselmesi ile arttığı gözlemlenmiştir. Polimerlerin incelenmesi için FTIR, TGA ve NMR spektral analiz metotları uygulanmış, polimerlerin 200°C 'a kadar dayanıklı oldukları görülmüştür (Andjelkovic *et al.* 2005).

Karboksillenmiş stiren-butadien kauçuğunun lateksleri emülsiyon kopolimerizasyonla akrilik asidin değişik miktarlarında Mahdavian ve Abdollahi (2004) tarafından hazırlanmıştır. Partikül oluşumuna akrilik asit miktarının etkisi incelenmiş, partikül sayısının ve polimerleşme hızının asit miktarı arttıkça yükseldiği görülmüştür. Polimerizasyon hızı, sıvı fazdaki lateks partikül birimlerinin sayısı gibi bazı parametreler hesaplanmıştır.

Vinil monomerlerinden stiren ve metil metakrilatın radikal polimerizasyonu çeşitli yapıları ftalidler ortamında yapılmıştır. Halojen atomları içeren ftalidlerin zincir transfer özellikli oldukları ve sabitleri belirlenmiş, ftalidlerin polimerizasyondaki katılım mekanizması tartışılmıştır (Puzin *et al.* 2001).

Stiren ile maleik asidin radikal kopolimerizasyonu, 70°C 'da dioksan çözeltisinde yapılmış, stiren ile maleik asidin kopolimerizasyonu terminal modelin kullanılmasıyla tanımlanmış ve reaktivlik oranları belirlenmiştir. Reaktivlik oranlarına dayanarak, kopolimerdeki sıra dağılımı belirlenmiş ve stiren - maleik anhidritin hidroliziyle gerçekleşen kopolimerdeki dağılım ile karşılaştırılmıştır ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Switala-Zeliazkow 1999a).

Switala-Zeliazkow (1999b) tarafından yapılan diğer çalışmada stirenin fumarik asitle DMF ortamında 70 °C'da radikal kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kopolimerler FTIR, ¹H-NMR ve TG metotları ile analiz edilmişlerdir.

4. MATERYAL ve METOT

4.1 Materyal

4.1.1 Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam Malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, değişik soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, huniler, erlenmayerler, beherler, büretler, kılcal borular, geri soğutucular.
- Mağnetik ve mekanik karıştırıcılar, mağnetik balıklar.
- Soğutucu olarak su-buz banyosu, buzdolabı.
- Sıcaklık ölçümleri için -10 ile 200°C arasını gösteren termometre.
- Isıtma için; su banyoları, ısıtıcılı mantolar, termostat ve yağ banyosu.

4.1.2 Kullanılan Kimyasallar

- **6-brom-2-naftol:** Monomer sentezinde kullanılan madde Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.
- **4-Vinil benzil klorür:** NST monomerinin sentezinde kullanılan madde Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.
- **Metakriloil klorür:** Monomer oluşumunda kullanılan madde
- **Di klor metan(CH₂Cl₂):** Monomer oluşumunda kullanılan çözücü
- **1,4-dioksan:** Homopolimer ve kopolimerlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Potasyum Karbonat(K₂CO₃):** Monomer sentezinde kullanılan madde, Aldrich firmasından temin edildi.
- **Asetonitril(CH₃CN):** Monomerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Azobisizobütironitril(AIBN):** Homopolimerlerin ve kopolimerlerin hazırlanmasında başlatıcı olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Etil alkol:** Polimerlerin çöktürülmesinde ve cam malzemelerin temizlenmesinde kullanıldı (yerli).

- **Azot Gazı:** Polimerizasyon işleminde ortamdaki havayı uzaklaştırmak için kullanıldı.

4.1.3 Kullanılan Cihazlar

- **¹H-NMR ve ¹³C-NMR:** BRUKER GmbH DPX-400, 400 Mhz yüksek performanslı FT-NMR spektrometre Gazi Osman Paşa Üniversitesi (Tokat).
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum BXII FT-IR spektrometre Kocatepe Üniversitesi (Afyonkarahisar).
- **TGA-DSC:** SHIMADZU TGA-60 ve DSC-60 Termal analiz sistemi Kocatepe Üniversitesi (Afyonkarahisar)

4.2 Metot

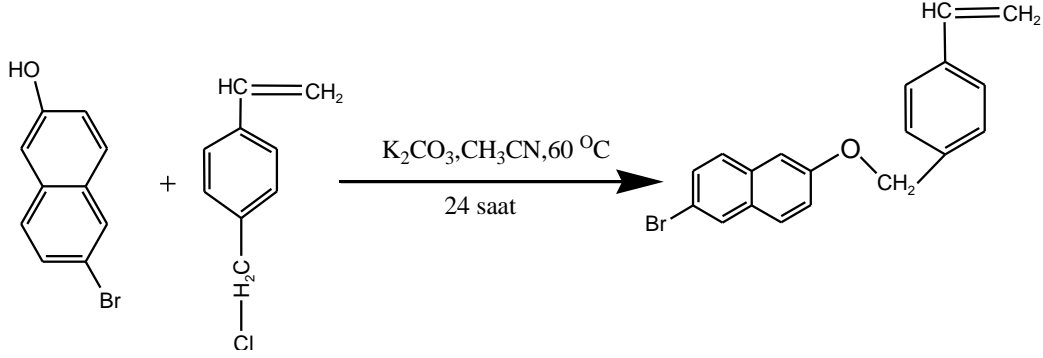
Bu tez çalışmasında temelde yer değiştirme tepkimeleri kullanılmıştır. Yan dalda naftalin içeren stiren monomeri sentezlenirken 6-brom-2-naftol bileşiğindeki hidroksil grubu ile 4-vinil benzil klorür bileşiğindeki klor atomları arasında williamson eter sentezine göre yerdeğiştirme tepkimeleri gerçekleşmiş ve 6-bromo-2-naftil-4-vinil benzil eter (NST) monomeri sentezlenmiştir. Bir diğer yerdeğiştirme tepkimeside, naftalin içeren metakrilat monomeri sentezinde metakriloil klorür ile 6-brom-2-naftol bileşiklerindeki açıl yerdeğiştirme tepkimeleridir. Bu şekilde 6-bromo-2-naftil metakrilat (NMA) monomeri sentezlenmiştir. Daha sonra elde edilen monomerlerin, radikalik çözelti polimerizasyonu yoluyla polimerleştirilerek homopolimerleri sentezlenmiştir. Yine aynı yolla her iki monomerin değişik oranlarda kopolimerleri aynı çözücü ve başlatıcı sistemi kullanılarak sentezlenmiştir.

4.3 Sentezler

4.3.1 6-Bromo-2-Naftil-4-Vinil Benzil Eter (NST) Monomerinin Sentezi

100 mL' lik bir reaksiyon balonuna 6-bromo-2-naftol (22,4 mmol, 5 g), 4-vinil benzil klorür (24,6 mmol, 3,76 g), 60 mL asetonitril çözücüsü ve potasyum karbonat (22,5

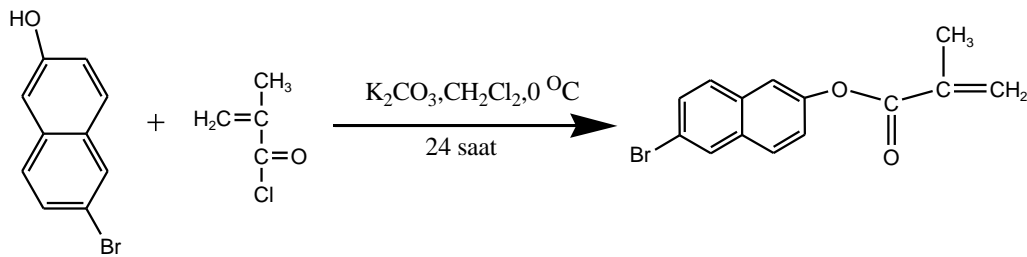
mmol, 3,1 g) ilave edildi. Karışım 60 °C'de 20 saat süre ile kaynatıldı. Kaynaması sonlanan karışımdan çökelti süzme işlemi ile ayrıldı ve karışımdaki çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Sonra elde edilen katı 24 saat oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Daha sonra 1 saat vakumlu etüvde bekletildi ve etil alkolde kristallendirildi. Verim %80.



Şekil 4.1 NST monomerinin sentezi

4.3.2 6-Bromo-2-Naftil Metakrilat (NMA) Monomerinin Sentezi

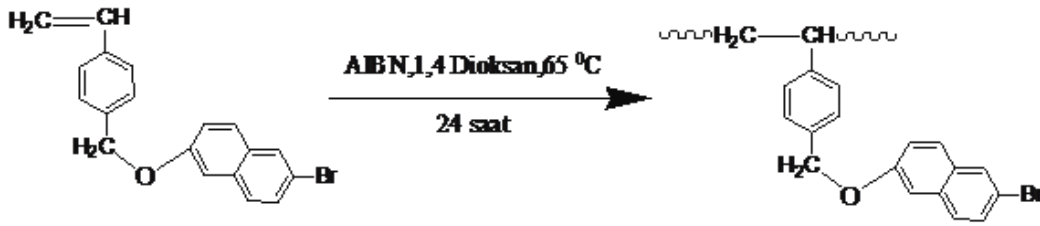
100 mL'lik bir reaksiyon balonuna 6-brom-2-naftol (22,4 mmol, 5 g), metakriloil klorür (24,6 mmol, 2,6 g), 60 mL diklor metan çözücüsü ve potasyum karbonat (22,5 mmol, 3,1 g) ilave edildi. Karışım 0 °C'de buz banyosunda 20 saat süre ile reaksiyona bırakıldı. Reaksiyonun sonlanması ile karışımdan monomer süzme işlemi ile ayrıldı. Elde edilen monomer 24 saat oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Daha sonra 1 saat vakumlu etüvde bekletildi ve etil alkolde kristallendirildi. Verim %75



Şekil 4.2 NMA monomerinin sentezi

4.3.3. Poli(NST)'nin Sentezi

Bir polimerizasyon tüpüne (1 g, 3 mmol) NST monomeri, 3 mL 1,4-dioksan çözücüsü eklenerek monomerin çözünmesi sağlandı. Polimerizasyon başlatıcısı olarak, kullanılan monomerin ağırlıkça % 2'si oranında 0,02 g azobisizobütironitril(AIBN) kullanıldı. Polimerizasyon tüpündeki oksijeni ve diğer gazları uzaklaştırmak için çözeltiliye 5 dk süre ile azot gazı gönderildi. Daha önceden hazırlanan 65 ± 1 °C sıcaklıktaki yağ banyosunda 24 saat süre ile polimerizasyon gerçekleştirildi. Polimerizasyon sonunda çözeltinin vizkositesinde artış görüldü. Oluşan polimer etil alkolde çöktürüldü ve süzüldü. Diklor metanda çözülerek tekrar etil alkolde çöktürülerek saflaşması sağlandı. Polimer 24 saat süre ile oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Daha sonra 1 saat vakumlu etüvde kurutuldu.

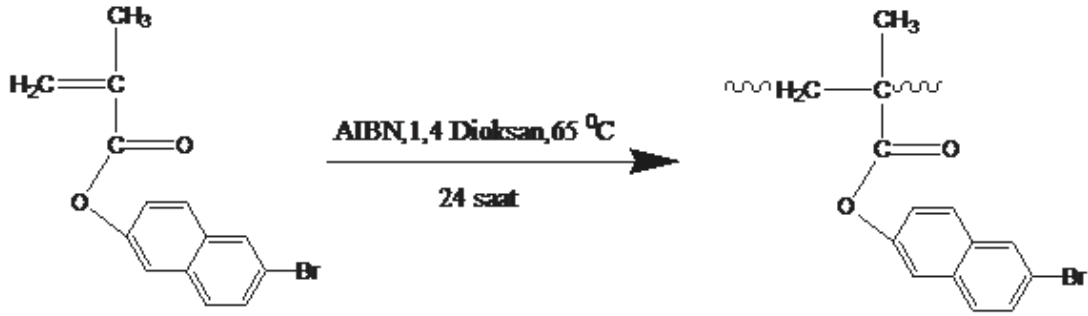


Şekil 4.3 Poli(NST)'nin sentezi

4.3.4. Poli(NMA)'nın Sentezi

Bir polimerizasyon tüpüne (1 g, 3,4 mmol) NMA monomeri, 3 mL 1,4-dioksan çözücüsü eklenerek monomerin çözünmesi sağlandı. Polimerizasyon başlatıcısı olarak, kullanılan monomerin % 2'si oranında 0,02 g azobisizobütironitril(AIBN) kullanıldı. Polimerizasyon tüpündeki oksijeni ve diğer gazları uzaklaştırmak için çözeltiliye 5 dk süre ile azot gazı gönderildi. Daha önceden hazırlanan 65 ± 1 °C sıcaklıktaki yağ banyosunda 24 saat süre ile polimerizasyon gerçekleştirildi. Polimerizasyon sonunda çözeltinin vizkositesinde artış görüldü. Oluşan polimer etil alkolde çöktürüldü ve süzüldü. Diklor metanda çözülerek tekrar etil alkolde çöktürülerek saflaşması sağlandı.

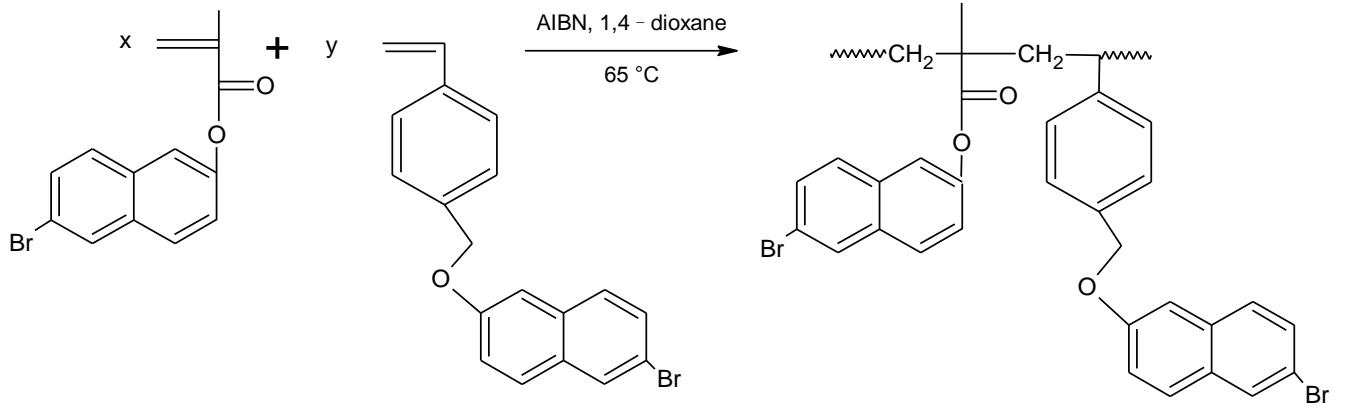
Polimer 24 saat süre ile oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Daha sonra 1 saat vakumlu etüvde kurutuldu.



Şekil 4.4 Poli(NMA)'nın sentezi

4.3.5. Poli(NMA-ko-NST) Sentezi

NST ve NMA monomerlerinden farklı miktarlarda alınarak değişik kopolimerler hazırlandı. Alınan monomer, başlatıcı ve çözücü miktarları Çizelge 4.1' de verilmiştir. Çizelge 4.1' de verilen miktarlar kullanılarak 5 değişik kopolimer hazırlandı. NST ve NMA monomerleri polimerizasyon tüplerine konuldu ve daha sonra toplam monomer miktarının kütlece % 2'si kadar AIBN başlatıcısı ve ortamdaki monomer miktarının 3 katı kadar 1,4-dioksan çözücüsü ilave edildi. Polimerizasyon tüplerinden 5 dk süre ile azot gazı geçirilip ağızları kapatıldı ve 65 °C sıcaklığa ayarlı yağ banyosunda polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra kopolimerlerin hepsi etil alkolde çöktürüldü. Çöken ürün süzülüp açık havada kurutulduktan sonra diklormetanda çözülüp tekrar etil alkolde çöktürüldü. Tekrar 24 saat oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Daha sonra 1 saat vakumlu etüvde kurutuldu.



Şekil 4.5 Poli(NMA-ko-NST)'nin Sentezi

Çizelge 4.1 Sentezlenen poli(NMA-ko-NST) kopolimerlerinin başlangıç monomer, başlatıcı, çözücü bileşimleri

Örnek	NST(%) (mol)	NMA(%) (mol)	NST (gr)	NMA (ml)	AIBN (mg)	1,4- dioksan (ml)
1	15	85	1	4,86	117	17,5
2	30	70	1,3	2,6	78	11,7
3	50	50	1,6	1,37	59	8,91
4	65	35	1,9	0,87	55	5,50
5	80	20	2,2	0,47	53	5,34

5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

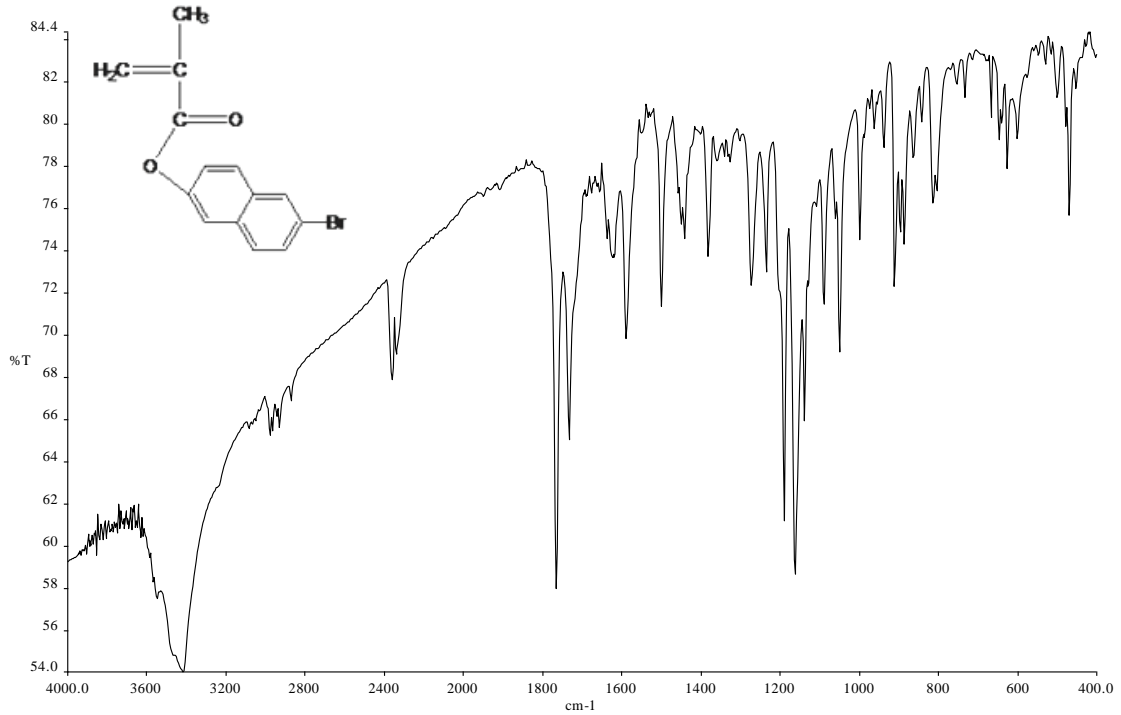
5.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu

5.1.1 NMA Monomerinin Karakterizasyonu

Bu bileşiğin IR spektrumu KBr tabletleri ile alınmış ve IR spektrumu Şekil 5.1'de verilmiştir. IR spektrumunda görülen başlıca pikler ve değerlendirilmesi;

- 1734 cm^{-1} Ester karbonili (OC=O) gerilme titreşimleri
- 1634 cm^{-1} ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$) gerilme titreşim bandı
- 2990 cm^{-1} Alifatik C-H gerilme titreşimi
- 3100 cm^{-1} Ar-H gerilme titreşimi

1634 cm^{-1} de görülen $-\text{C}=\text{C}-$ gerilme titreşim bandları monomerdeki en karakteristik pik olup monomerin sentezlendiğini gösteren en önemli piktir.



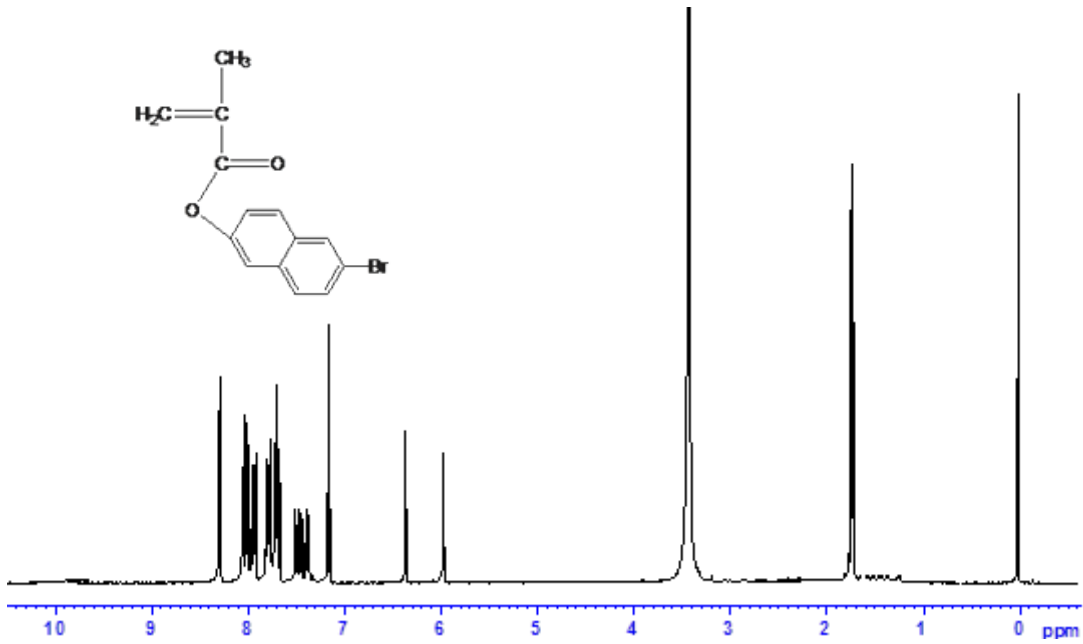
Şekil 5.1 NMA monomerinin KBr tabletleri ile hazırlanmış IR spektrumu

NMA monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.2’de verilmiştir. Spektrumdaki en önemli pik 5.8 ile 6.4 ppm de görülen çift bağ karbonlarındaki hidrojenlere ait piklerdir.

Görülen piklerin Kimyasal kayma değerleri;

- 5.8 ve 6.4 ppm olefenik ($\text{CH}_2=\text{C}$) hidrojenler
- 1.7 ppm metil hidrojenleri
- 7.1-7.8 ppm aromatik hidrojenler

Monomerin oluştuğuna dair en önemli pik 5.8 ve 6.4 ppm de çıkan olefenik karbonlara ait piklerdir.

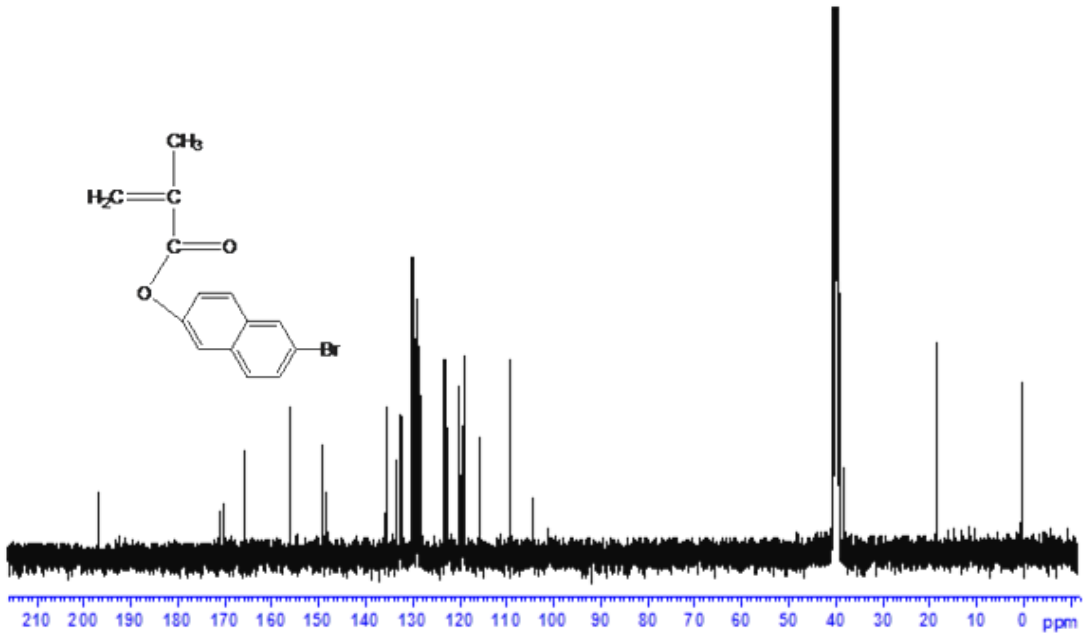


Şekil 5.2 NMA monomerinin DMSO-d_6 çözücüsündeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

NMA monomerine ait ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 5.3’de görülmektedir. ^{13}C -NMR değerlendirmesi aşağıdaki gibidir.

- 18 ppm CH_3 karbonları
- 124 ve 138 ppm $\text{C}=\text{C}$ karbonları
- 190 ppm iki ester karbonu
- 124-140 ppm aromatik karbonlar

^{13}C -NMR spektrumunun en karakteristik piki 190 ppm de çıkan ester karbonlarına ait piklerdir.



Şekil 5.3 NMA monomerinin DMSO-d_6 çözücüsündeki ^{13}C -NMR spektrumu

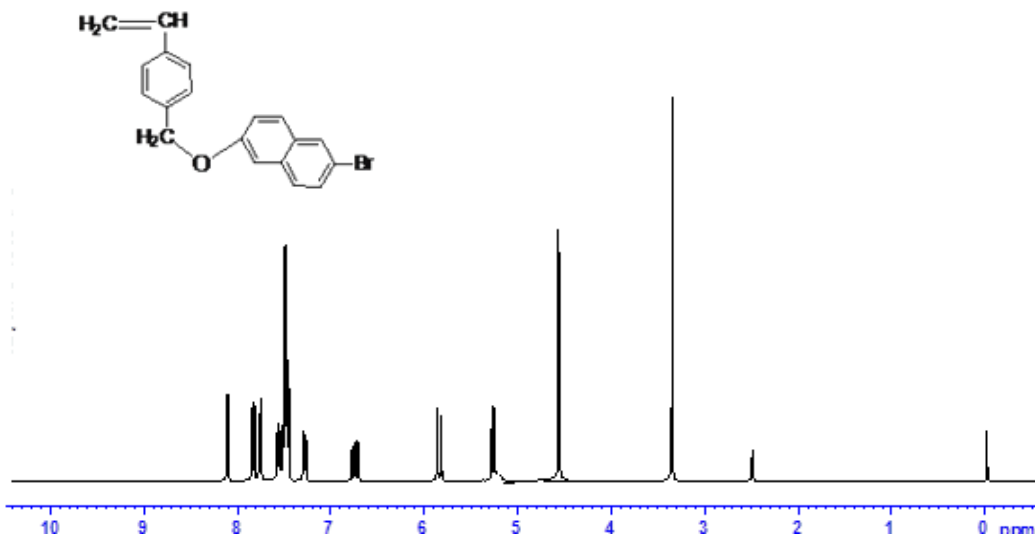
5.1.2 NST Monomerinin Karakterizasyonu

Bu bileşimin IR spektrumu KBr tabletleri ile alınmıştır. Buradaki en önemli pik 1630 cm^{-1} de çıkan C=C gerilme titreşim bandlarıdır. Bu pikler aynı zamanda monomerin oluştuğunu gösteren en önemli piklerdir. IR spektrumunda görülen başlıca pikler ve değerlendirilmesi;

- 1630 cm^{-1} CH₂=CH gerilme titreşimleri
- 2990 cm^{-1} alifatik C-H gerilme titreşimi
- 3100 cm^{-1} Ar-H gerilme titreşimi

NST monomerinin ¹H-NMR spektrumu, DMSO-d₆ çözücüsünde alındı ve Şekil 5.4’de verilmiştir. Spektrumdaki 5.24, 5.65 ve 6.72 ppm de çıkan pikler monomer için karakteristiktir. Spektruma ait değerlendirme aşağıdaki gibidir.

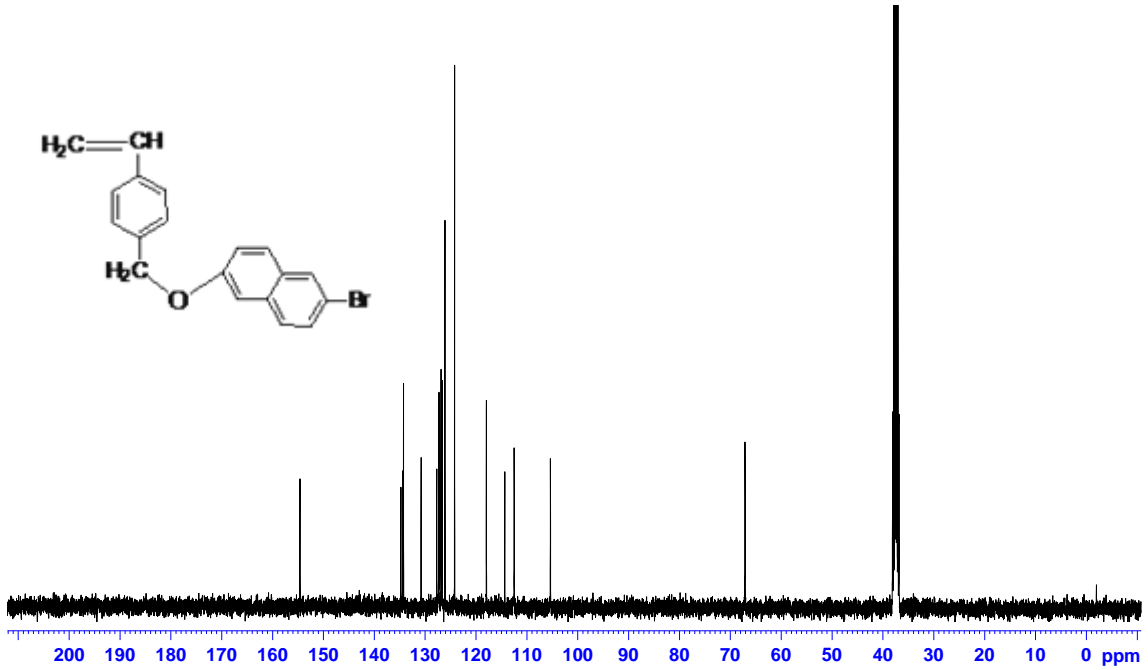
- 5.24 ve 5.65 (CH₂=, 2H) protonları
- 6.72 (CH=, 1H) protonları
- 7.3-8.2 ppm aromatik protonlar
- 4.65 ppm metilenoksi(OCH₂) protonları



Şekil 5.4 NST monomerinin DMSO-d₆ çözücüsündeki ¹H-NMR spektrumu

NST monomerinin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 5.5’de verilmiştir. Monomere ait 136 ve 142 ppm de çıkan pikler monomerin oluştuğunu göstermektedir. Görülen piklerin Kimyasal kayma değerleri;

- 136-142 ppm olefenik karbonlara ait pikler
- 105-135 ppm aromatik karbonlara ait pikler
- 68 ppm metilenoksi (OCH_2) karbonlarına ait pikler

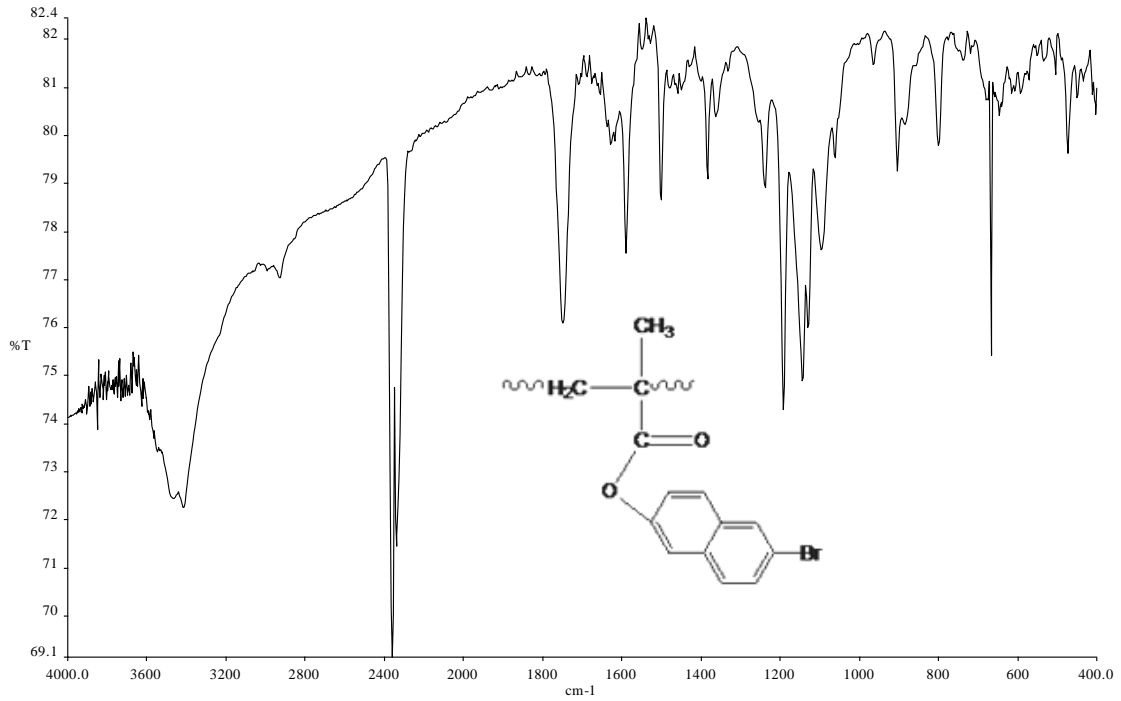


Şekil 5.5 NST monomerinin DMSO-d_6 çözücüsündeki ^{13}C -NMR spektrumu

5.1.3 NMA Homopolimerinin Karakterizasyonu

NMA homopolimerinin IR spektrumu KBr tabletleri ile alınmış ve IR sepkrumu Şekil 5.6'de verilmiştir. IR de 1630 cm^{-1} deki çift bağlara ait piklerin kaybolması polimerin oluştuğunu göstermektedir. NMA homopolimerinin IR spektrumunda görülen başlıca pikler ve değerlendirilmesi;

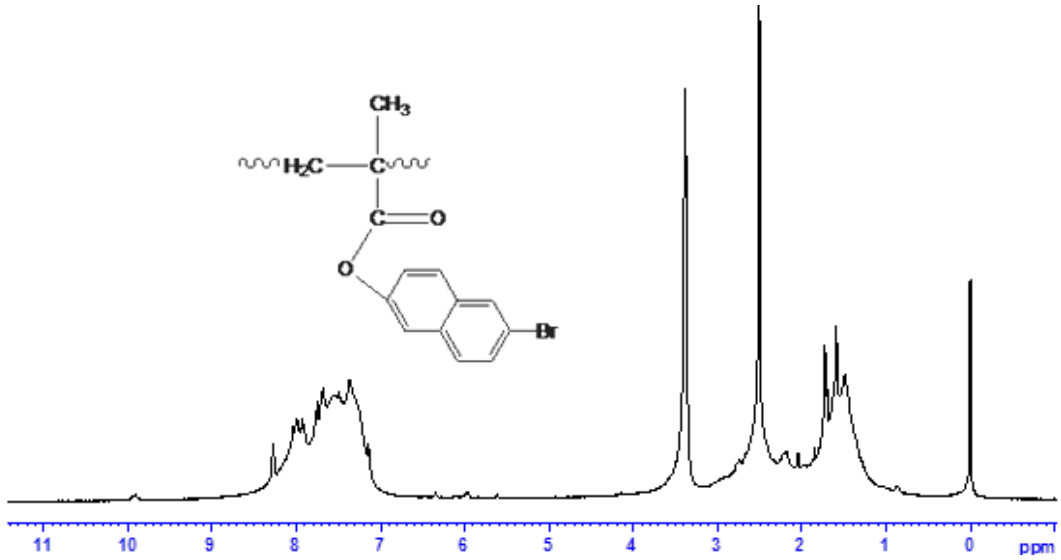
- 1742 cm^{-1} ester gerilme titreşim bandları
- 2990 cm^{-1} Alifatik C-H gerilme titreşimi
- 3100 cm^{-1} Aromatik CH gerilme titreşim bandı



Şekil 5.6 NMA homopolimerinin KBr tabletleri ile hazırlanmış IR spektrumu

NMA homopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, DMSO-d_6 çözücüsünde alındı ve Şekil 5.7'de verilmiştir. Olefinik hidrojenlere ait piklerin kaybolması polimerleşmeyi göstermektedir. Spektruma ait değerlendirme aşağıdaki gibidir.

- 7.1-8.2 ppm aromatik hidrojenler
- 2.2 ppm ana zincirdeki metilen hidrojenleri
- 1.1-1.8 ppm ana zincirdeki metil protonlarına ait pikler

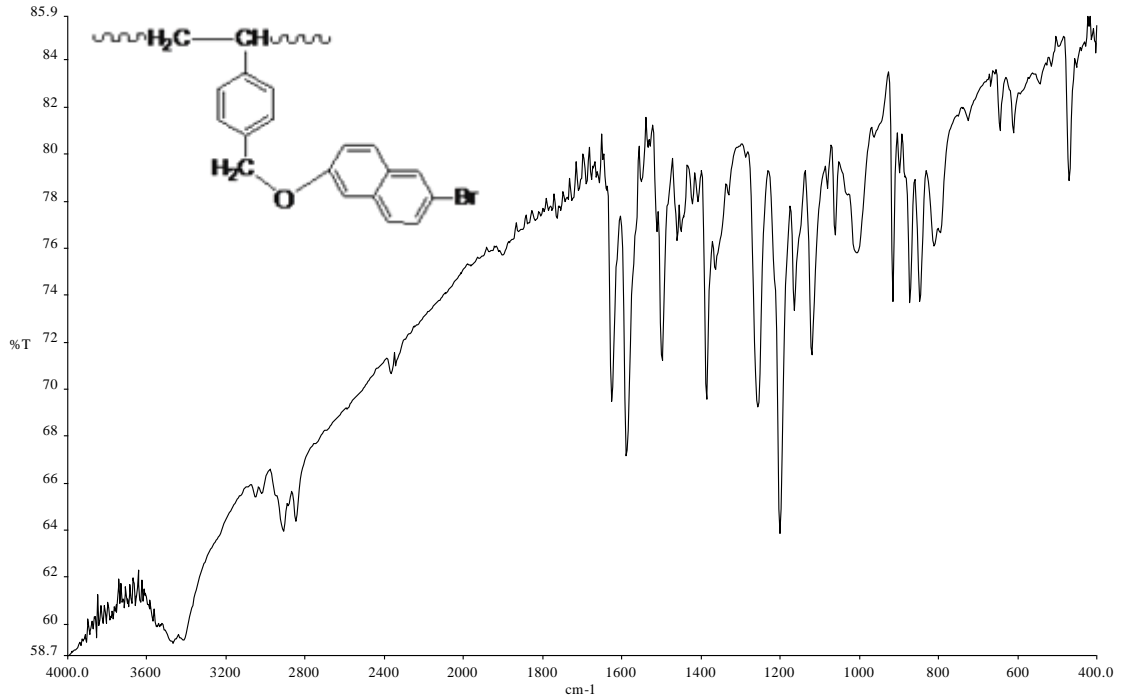


Şekil 5.7 NMA homopolimerinin DMSO-d_6 çözücüsündeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

5.1.4 NST Homopolimerinin Karakterizasyonu

Bu bileşimin IR spektrumu KBr tabletleri ile alınmış ve IR spektrumu Şekil 5.8’de verilmiştir. NST homopolimerinin IR spektrumunda görülen başlıca pikler ve değerlendirilmesi;

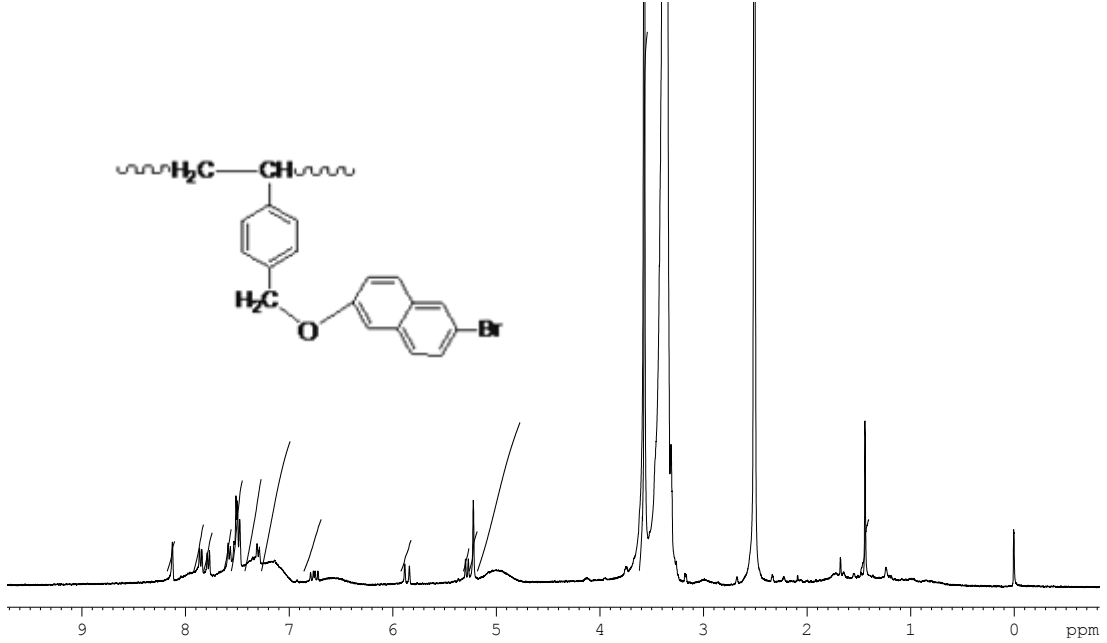
- 1600 cm^{-1} ArC=C gerilme titreşim bandları
- 2990 cm^{-1} Alifatik C-H gerilme titreşimi
- 3100 cm^{-1} Aromatik CH gerilme titreşim bandı



Şekil 5.8 NST homopolimerinin KBr tabletleri ile hazırlanmış IR spektrumu

NST homopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, DMSO-d_6 çözücüsünde alındı ve Şekil 5.9'da verilmiştir. Çift bağ karbonlarına ait piklerin kaybolması ve ana zincirdeki metil ve metilen hidrojenlerine ait piklerin ortaya çıkması polimerleşmeyi göstermektedir. Spektrumun değerlendirmesi aşağıdaki gibidir.

- 5.2 ppm metilenoksi hidrojenleri
- 7.3-8.1 ppm aromatik hidrojenler
- 1.8 ppm ana zincirdeki metilen hidrojenleri
- 1.1-1.4 ppm ana zincirdeki metil protonlarına ait pikler

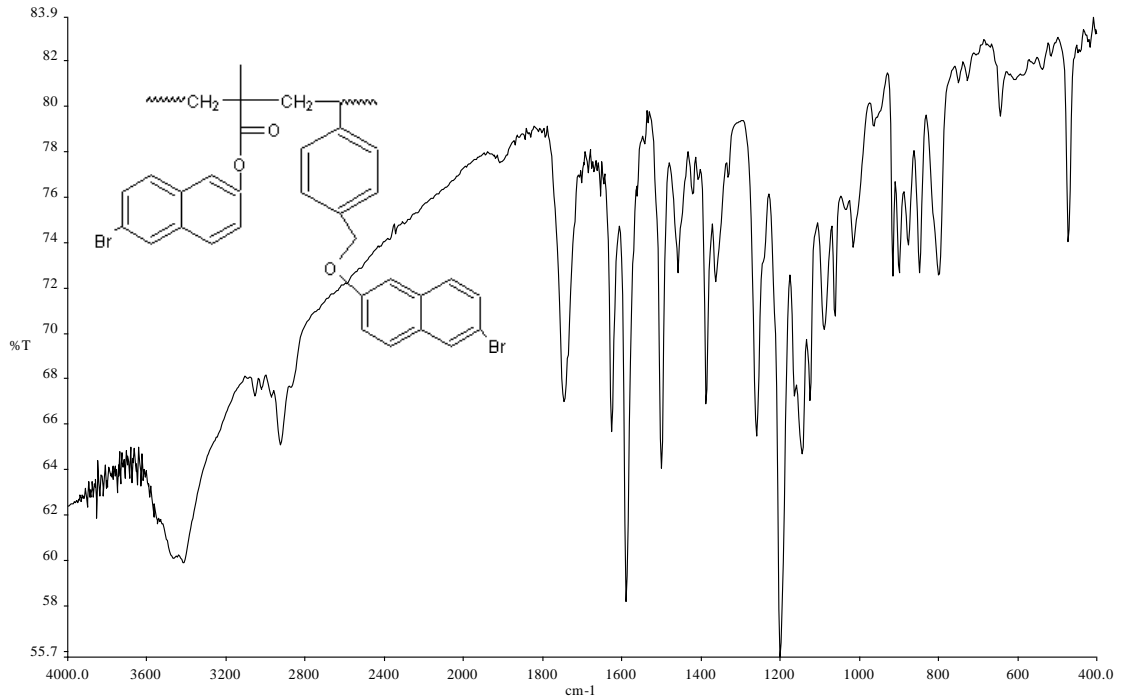


Şekil 5.9 NST homopolimerinin DMSO-d_6 çözücüsündeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

5.1.5. Poli(NMA-ko-NST)'nin Karakterizasyonu

Poli(NMA-ko-NST)(60:40)'nin IR spektrumu Şekil 5.10'de verilmiştir. Özellikle NMA birimlerine ait ester karbonil titreşimleri kopolimerin oluştuğunu göstermektedir. Piklerin değerlendirilmesi aşağıdadır:

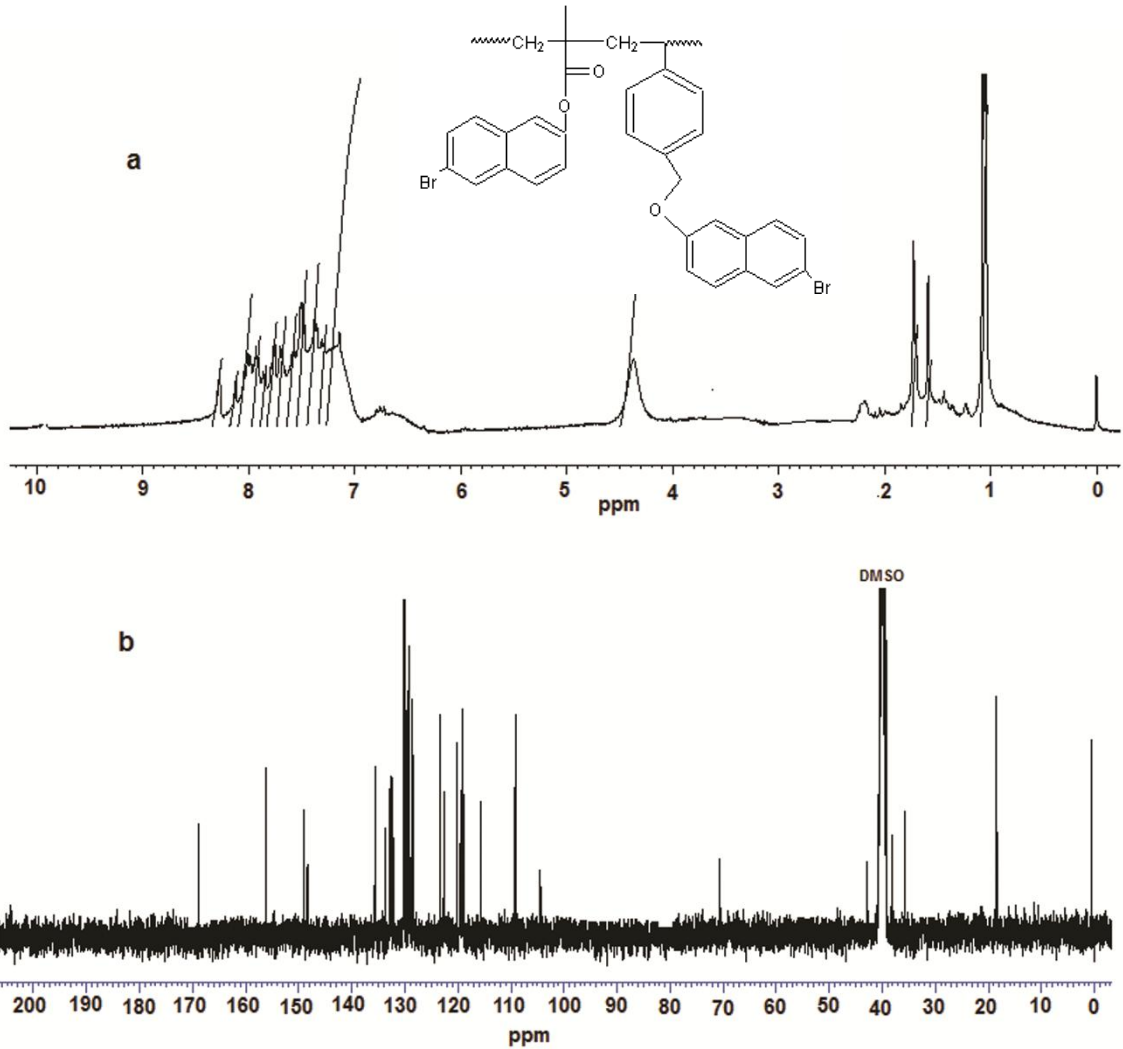
- 1740 cm^{-1} NMA ünitelerine ait ester karbonil gerilme titreşimleri
- 1600 cm^{-1} ArC=C gerilme titreşim bandları
- 3100 cm^{-1} Ar-H gerilme titreşim bandları
- 2960 cm^{-1} gerilme titreşim bandları
- 700 cm^{-1} C-Br gerilme titreşim bandları



Şekil 5.10 Poli(NMA-ko-NST)(60:40)'nin KBr tabletleri ile hazırlanmış IR spektrumu

Poli(NMA-ko-NST)(48:52)'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, DMSO-d_6 çözücüsünde alındı ve Şekil 5.11(a)'da verilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda özellikle 4.6 ppm'deki NST birimlerine ait metilenoksi hidrojenlerine ait pikler kopolimerin oluştuğunu göstermektedir. Kopolimere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda görülen başlıca pikler, bu piklerin kimyasal kayma değerleri ve değerlendirilmesi;

- 7.1-8.5 ppm aromatik protonlar
- 4.6 ppm metilenoksi(OCH_2) protonları
- 1.1-2.1 ppm ana zincirdeki metil ve metilen hidrojenleri



Şekil 5.11 Poli(NMA-ko-NST)(48:52)'nin DMSO-d_6 çözücüsündeki (a) $^1\text{H-NMR}$ ve (b) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

Poli(NMA-ko-NST)(48:52)'nin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 5.11(b)'de verilmiştir. Kopolimere ait ^{13}C -NMR spektrumunda en önemli pik 170 ppm de çıkan NMA birimlerine ait ester karbonlarına ait piklerdir. Görülen piklerin Kimyasal kayma değerleri;

- 170 ppm ester karbonili
- 105-155 ppm aromatik karbonlar
- 70 ppm metilenoksi karbonları
- 18 ppm ana zincirdeki CH_3 karbonları
- 38-42 ppm ana zincirdeki C, CH ve CH_2 karbonları

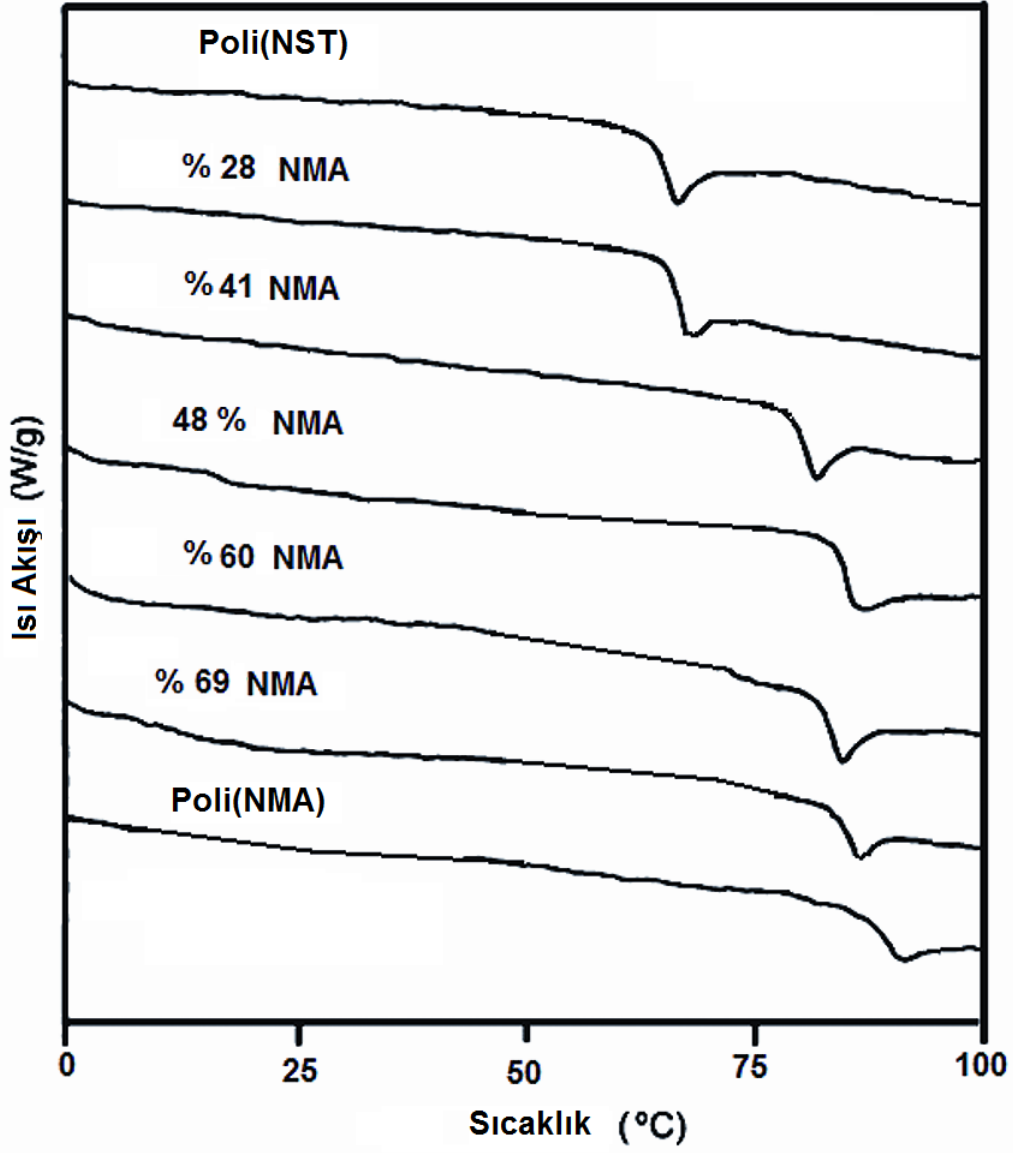
5.2 Homopolimer ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri

5.2.1 Polimerlerin Camısı Geçiş Sıcaklıkları

Poli(NST), Poli(NMA) ve Poli(NMA-ko-NST) polimerlerinin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) eğrileri alındı ve bu eğriler Şekil 5.12'de verilmiştir. Bu eğrilerden polimerlerin camısı geçiş sıcaklık değerleri bulundu ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1'de verilmiştir. Poli(NMA)'nın camısı geçiş sıcaklığı $95\text{ }^\circ\text{C}$, poli(NST)'nin ise $63\text{ }^\circ\text{C}$ olarak tesbit edilmiştir. Çizelge 5.1'de de görüleceği üzere kopolimer bileşiminde NMA miktarı artış gösterdikçe kopolimerin camısı geçiş sıcaklığı da artma eğilimi göstermektedir.

Çizelge 5.1 Sentezlenen homopolimer ve kopolimerin camısı geçiş sıcaklıkları

Polimerler	Tg($^\circ\text{C}$)
Poli(NMA)	95
Poli(NST)	63
Poli(NMA 69%-ko-NST)	86
Poli(NMA 60%-ko-NST)	82
Poli(NMA 48%-ko-NST)	76
Poli(NMA 41%-ko-NST)	74
Poli(NMA 28%-ko-NST)	71



Şekil 5.12 Poli(NMA), poli(NST) ve kopolimerlere ait diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) eğrisi

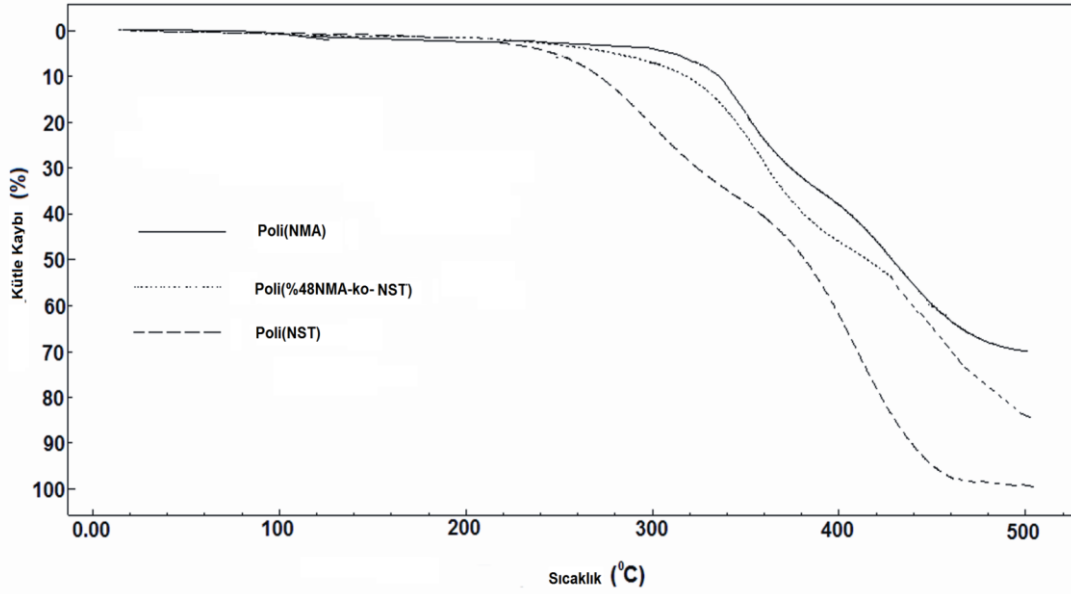
5.2.2 Poli(NMA), Poli(NST) ve Poli (NMA -ko-NST) Polimerlerinin Termogramları

Poli(NMA), poli(NST) ve poli(NMA-ko-NST) polimerlerinin termogravimetrik analizleri (TGA) yapıldı. Homopolimerlerin ve kopolimerlerin Şekil 5.13’de verilen TGA eğrilerinden hesaplanan başlangıç bozunma sıcaklıkları ve belirli sıcaklıklardaki kütle kayıpları Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Poli(NST) ve poli(NMA) homopolimerleri ile poli(NMA-ko-NST) kopolimerlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları (BBS) ve termal davranışları

Polimerler	Farklı Sıcaklıklarda(°C) Kütle Kayıpları(%)				450 °C’deki Artık Kütle Mik.(%)
	BBS(°C)	20	50	70	
Poli(NMA)	250	308	380	409	5
Poli(NST)	315	361	425	496	27
Poli(NMA-ko-NST)					
69/31	268	358	445	462	9
48/52	282	347	414	454	16
28/72	298	334	404	439	20

Poli(NST) için termal başlangıç bozunma sıcaklığı 315°C, poli(NMA) için ise 250 °C olarak tespit edilmiştir. Çizelge 5.2’de de görüleceği üzere kopolimer bileşiminde NST miktarı artış gösterdikçe kopolimerin başlangıç termal bozunma sıcaklığı artma eğilimi göstermektedir. Poli(NMA), poli(NST) ve poli(NMA-ko-NST)(48:52)’nin TGA eğrileri Şekil 5.13’de verilmiştir.



Şekil 5.13 Poli(NMA), poli(NST) ve poli(NMA-ko-NST)(48:52) (TGA) eğrisi

5.3 Kopolimerlerdeki Monomer Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplanması

5.3.1 Poli(NMA-ko-NST) Polimerlerinin Bileşiminin Belirlenmesi ve Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplanması

Hazırlanan kopolimer örneklerinin ¹H-NMR spektrumlarından yararlanılarak bileşimler belirlendi. NST’de bulunan metilenoksi ve aromatik protonları ile NMA’daki aromatik protonlara ait integral değerlerinden yararlanarak kopolimer bileşimindeki NST ve NMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı. Metilenoksi protonları sadece NST monomerinin yapısında bulunduğundan kopolimerdeki metilenoksi miktarı belirlenerek NST monomerinin kopolimerdeki miktarı bulunmuştur. Kopolimerdeki monomer bileşimleri aşağıdaki bağıntı ile belirlenmiştir.

Birinci kopolimer örneği için hesaplama şu şekildedir;

m_1 : Kopolimerdeki NMA birimlerinin mol sayısıdır.

m_2 : Kopolimerdeki NST birimlerinin mol sayısıdır.

NST(m ₂)	NMA(m ₁)
10 tane aromatik proton	6 tane aromatik proton
2 tane metilen oksiprotonu	Metilen oksiprotonu yok

$$C = \frac{\text{toplam aromatik proton}}{\text{metilen oksiprotonu}}$$

$$C = \frac{10m_2 + 6m_1}{2m_2}$$

$$m_1 = \frac{10 - 2C}{4 - 2C}$$

eşitliği ile kopolimerdeki NST ve NMA bileşimi belirlendi.

Diğer kopolimer örnekleri için de aynı hesaplama yöntemi kullanılarak kopolimerdeki NST ve NMA birimlerinin miktarları hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.3 Poli(NMA-ko-NST) kopolimerlerindeki NST ve NMA birimlerinin yüzde bileşimi

Örnek	Monomer karışımı (mol kesri)			Kopolimer bileşimi (mol kesri)	
	NMA(M ₁)	NST(M ₂)	C	NMA(m ₁)	NST(m ₂)
1	0.85	0.15	11.68	0.69	0.31
2	0.70	0.30	9.50	0.60	0.40
3	0.50	0.50	7.77	0.48	0.52
4	0.35	0.65	7.08	0.41	0.59
5	0.20	0.80	6.17	0.28	0.72

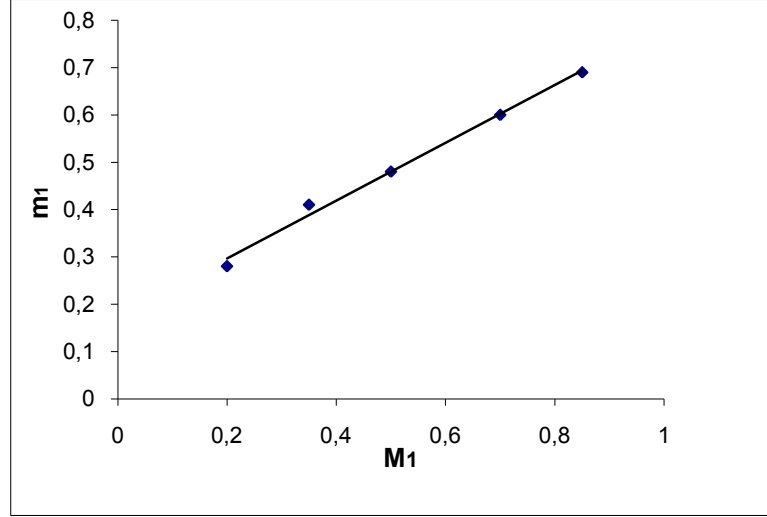
M₁: Başlangıç monomer karışımındaki NMA monomerinin mol sayısı.

M₂: Başlangıç monomer karışımındaki NST monomerinin mol sayısı.

m₁: Kopolimerdeki NMA birimlerinin mol sayısıdır.

m₂: Kopolimerdeki NST birimlerinin mol sayısıdır.

Başlangıç NMA monomer bileşimine (M_1) karşı Poli(NMA-ko-NST)'deki NMA monomer bileşimi (m_1) grafiği Şekil 5.14'de verilmiştir.



Şekil 5.14 Başlangıç NMA (M_1) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki NMA (m_1) monomer bileşimi

Çizelge 5.3'deki 1 nolu Poli(NMA-ko-NST) örneği için Kelen-Tüdös parametreleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$\alpha = \sqrt{H_{\max} \cdot H_{\min}} = 1,5227$$

$$F = \frac{M_1}{M_2} = 5,67$$

$$f = \frac{m_1}{m_2} = 2,23$$

$$G = \frac{F(f-1)}{f} = 3,112$$

$$H = \frac{F^2}{f} = 14,43$$

$$\eta = \frac{G}{(\alpha + H)} = 0,20$$

$$\varepsilon = \frac{H}{(\alpha + H)} = 0,9$$

(2.16)

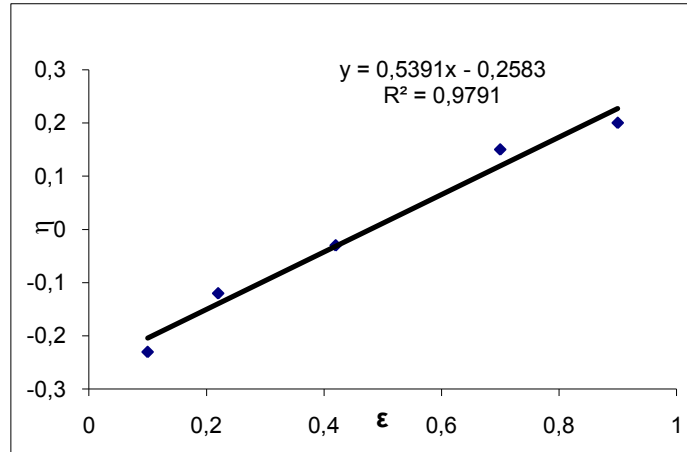
Diğer Poli(NMA-ko-NST) örnekleri için aynı hesaplamalar yapılarak elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4 Poli(NMA-ko-NST) sistemi için Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös parametreleri

Örnek no.	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta=G/(\alpha+H)$	$\varepsilon=H/(\alpha+H)$
1	5,67	2,23	3,12	14,43	0,20	0,90
2	2,33	1,50	0,78	3,63	0,15	0,70
3	1,00	0,92	-0,08	1,08	-0,03	0,42
4	0,54	0,69	-0,24	0,42	-0,12	0,22
5	0,25	0,39	-0,39	0,16	-0,23	0,10

Poli(NMA-ko-NST) sistemi için $\alpha = 1,5227$

Kelen-Tüdös parametrelerinden (η)’ye karşılık (ε) grafiği çizildiğinde eşitlik (2.16)’ya göre bir doğru denklemi elde edilir. Doğru denkleminde yararlanarak monomer reaktivlik oranları hesaplandı.



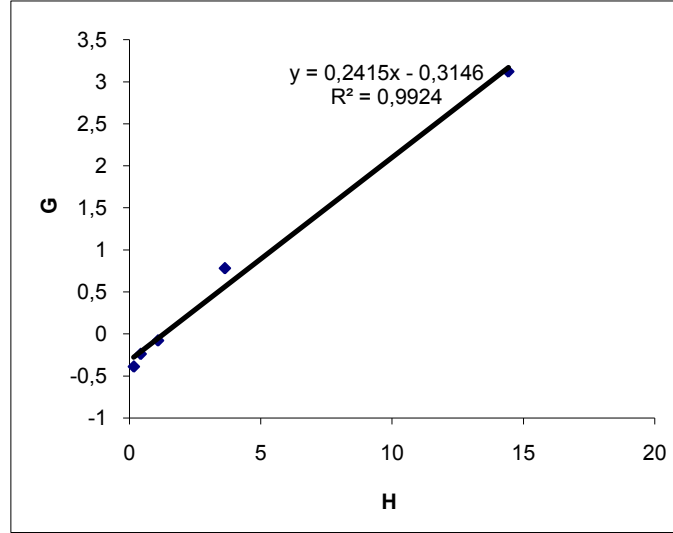
Şekil 5.15 Poli(NMA-ko-NST) sistemi için (K-T) parametrelerinden (η - ε) grafiği

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

NST monomeri için $r_{NST}=0,39$

NMA monomeri için $r_{NMA}=0,27$ olarak bulunmuştur.

Hesaplanan G ve H değerleri grafiğe geğirilerek (G) değerine karşı (H) grafiği çizilerek, Finemann-Ross (F-R) yöntemi ile monomerlerin reaktiflik oranları hesaplandı. G-H grafiği Şekil 5.16'de verilmiştir.



Şekil 5.16 Poli(NMA-ko-NST) sistemi için (K-T) parametrelerinden (G-H) grafiği

Kelen-Tüdos parametrelerinden hesaplanan G değerleri ile H değerleri grafiğe geçirilirse $G=Hr_1-r_2$ ifadesine göre bir doğru elde edilir. Bu doğru denkleminde yararlanarak r_{NST} ve r_{NMA} hesaplandı. F-R metoduyla hesaplanan NST monomerinin reaktiflik oranı $r_{NST}=0,31$, NMA monomeri için $r_{NMA}=0,24$ olarak bulunmuştur.

Her iki yöntemle hesaplanan $r_1.r_2$ değerleri 0,07 ve 0,05'dür. Bu durumda bu monomer karışımları ideal ($r_1.r_2 =1$) ve seçenekli ($r_1.r_2=0$) kopolimerizasyon arasında olup seğenekliye daha yakın davranış gösterirler. Bu durumda bu kopolimer türünün alternatif eğilimli olduğu görölmektedir. NMA'nın reaktiflik oranı ortalama ($r_1=0,26$) ve NST'nin reaktiflik oranı ortalama ($r_2 = 0,36$)'dir. Buradan NST monomerinin daha aktif olduğu sonucuna varılabilir ve bu yüzden kopolimer, NST bakımından daha zengindir.

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Monomer sentezinde öncelikle 6-bromo-2-naftol bileşiği ile açıl bileşiği olan metakriloil klorür etkileşerek yan dalda naftalin halkası içeren metakrilat monomeri (NMA) sentezlendi. Ayrıca 6-bromo-2-naftol bileşiği ile 4-vinilbenzil klorür monomeri etkileştirilerek yan dalda naftalin halkası içeren bir stiren monomeri (NST) sentezlendi. IR de gözlenen 1634cm^{-1} $-\text{C}=\text{C}-$ gerilme titreşim bandları her iki monomerin de oluştuğu sonucunu destekledi. Yine $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda vinilik protonlara ait pikler gözlemlendi. Her iki monomerde radikalik çözelti polimerizasyonu ile polimerleştirildi. Monomer ve polimerlerin yapısı IR ve NMR gibi spektroskopik metodlarla karakterize edildi. Çeşitli bileşimlerde NMA monomeri ile NST monomeri' nin $65\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1,4-dioksanda serbest radikal polimerizasyonu ile kopolimerleri sentezlendi. Kopolimer bileşimi $^1\text{H-NMR}$ yardımıyla belirlendi. Kopolimerin reaktivite oranları F-R ve K-T metodları ile tayin edildi. NST monomerinin daha reaktif olduğu bu yüzden kopolimerlerin NST yönünden zengin olduğu sonucuna varıldı. NMA monomerinin $1/r_2$ değerine bakıldığına daha çok diğer monomeri katma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu sonuç literatürdeki sonuçlarla uyum içerisindedir. Stiren türevleri metakrilat türevlerinden daha reaktif olmaktadır. Bunun muhtemel nedeni stiren üzerinde oluşan karalı benzilik radikalleridir. $r_1.r_2$ değerinin sıfıra yakın olması bu kopolimerizasyon türünün seçenekli olduğunu göstermektedir. Polimerlerin termal kararlılıkları TGA ile belirlenmiştir. Poli(NST)'nin başlangıç bozunma sıcaklığı poli(NMA)'dan daha yüksek bulunmuştur. Polistirenin BBS yaklaşık $325\text{ }^\circ\text{C}$ iken türevi olan poli(NST)'nin buna yakın bir BBS'ye sahip olması beklenen bir durumdur. DSC ile belirlenen yumuşama sıcaklıklarında NMA homopolimerinin Tg değeri NST polimerinden daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuç kopolimerlere de yansımış ve NMA miktarının artışıyla birlikte kopolimerlerin yumuşama sıcaklıkları artmıştır. Daha yüksek yumuşama sıcaklığına sahip olduğu gözlenmiştir.

7. KAYNAKLAR

- Akar, A. (1981). Polimer Kimyasına Giriş. İ.T.Ü, Fen Edebiyat Fakültesi yayınları, 400s, İstanbul.
- Akocalı, G. (1993). Polimer Ders Notları. Ankara, TÜRKİYE.
- Andjelkovic, D.D., Valverde, M., Henna, Ph., Li, F. and Larock, R. (2005). Novel Thermosets Prepared by Cationic Copolymerization of Various Vegetable Oils- Synthesis and Their Structure property Relationships. *Polymer*, **46(23)**: 9674-9685.
- Baysal, B. (1994). Polimer kimyası. ODTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi yayınları, 442s, Ankara, TÜRKİYE.
- Bengough, W. I., Henderson, N. K. and Patsavoudis, D. (1996). Polymerization of Methylmethacrylate, Styrene, Vinyl Chloride and Vinylacetate, Initiated by Bromobenzene. *European Polymer Journal*, **5(4)**: 463-470
- Coşkun, M. and Demirelli, K. (1997). Thermal Degradation of Poly[2-(3-chloro-3-methylcyclobutyl)-2-hydroxyethyl] methacrylate. *Polymer Degradation on Stability*, **58**: 187-192
- Coşkun, M., Demireli, K., Erol, İ. and Ahmedzade, M. (1997). Thermal Degradaation of Poly[2-(3-cloryl-3-methylcyclorobutyl)-2-hyroxyethyl methacrylate. *Polymer Degradation on Stability*, **61(3)**: 493-497
- Deveci, H. (2008). Karboksil Gruplu Stiren Kopolimerleri ve Modifiye Polistirenlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

- Erol, İ. (1997). Siklobütan Halkası ve Mezitil İçeren 2-hidroksietilen Metakrilat Monomeri ile Bunun Plomopolimer ve Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Erol, İ. (2002). 1,2,3,4-Tetrahidronaftalin, Mesitilen Halkaları İçeren 1,3,3 Trisüstitüe Siklobütan Ketoetil Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Fessenden, R.J. and Fessenden J.S. (2001). Organik Kimya. Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, 1. Basım, 1226 s, Ankara, TÜRKİYE.
- Günaydın, O. (2008). Elektroaktif ve Epoksi Fonksiyonel Grupları İçeren Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Hill, D.J.T., Moss, N.G., Pomery, P. J. and Whitaker, A. K. (2000). Copolymer Hydrates of 2-hydroxyethyl methacrylate; Synthesis, Characterization and Uptake of water. *Polymer*, **41**: 1287-1296.
- Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Karataş, İ. ve Uçan, İ. (2005). Polimer ve Plastikler Teknolojisi. S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya, TÜRKİYE.
- Mahdavian, A. and Abdollahi, M. (2004). Investigation Into the Effect of Carboxylic Acid Monomer on Particle Nucleation and Growth in Emulsifier-free emulsion Copolymerization of Styrene-butadiene-acrylic Acid. *Polymer*, **45(10)**: 3233-3239.
- Mcneill, I.C., Guyot, A., Bert, M., Michel, A. and Neil, D. (1971). Thermal Degradation of Graft Copolymers of PVC Prepared by Mastication with Styrene and Methyl Methacrylate, and of Further PVC Mixtures and vinyl Chloride Copolymers. *European Polymer Journal*, **7(5)**: 453-469.

- Mishra, A. and Daswal, S. (2006). 1-(Bromoacetyl)pyrene, a Novel Photoinitiator for the Copolymerization of Styrene and Methylmethacrylate. *Radiation Physics Chem*, **75(9)**: 1093-1100.
- Phelan, M., Aldabbagh, F., Zetterlund, B. and Yamada, B. (2001). Copolymerization of Eight-membered Ring-opening Allylic Sulfide Lactone and Disulfide Monomers with Methyl Methacrylate and Styrene. *European Polymer Journal*, **42(10)**: 2475-2485.
- Puzin, Yu. I., Egorov, A.E. and Kraikin, V. A. (2001). Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene in Presence of Phthalides. *European Polymer Journal*, **37(6)**: 1165-1173.
- Rabagliati, F.M., Cancino, R.A., de Ilarduya, A.M. and Munoz-Guerra, S. (2005). Homo - and Copolymerization of Styrene and 1-Alkene Using Ph₂Zn – Et(Ind)₂ZrCl₂–MAO Initiator Systems. *European Polymer Journal*, **41(5)**: 1013-1019.
- Roberge, S. and Dube, M. (2006). The Effect of Particle Size and Composition on the Performance of Styrene/butyl acrylate Miniemulsion-based PSAs. *Polymer*, **47(3)**: 799-803.
- Saçak, M. (2004). Polimer Kimyası. Gazi kitabevi yayınları, 2. Baskı, 524s, Ankara, TÜRKİYE.
- Seven, Ş. (2006). p-Tolil Metil Metakrilat Polimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Sharma, S. and Srivastava A.K. (2004). Synthesis and Characterization of Copolymers of Limonene with Styrene Initiated by Azobisisobutyronitrile. *European Polymer Journal*, **40(9)**: 2235-2240

- Shi, Y.C., Wu, Y.S., Hao, J.C. and Li, G. (2005). Kinetics of Microemulsion Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile in the Presence of Cosurfactant. *Colloids and Surfaces*, **262(1-3)**: 191-197.
- Soykan, C., Coşkun. and M. Ahmedzade, M. (2000). Synthesis and Characterization of Phenacyl Methacrylate-acrylonitrile Copolymers and Determination of Monomer Reactivity Ratios. *Polymer International*, **49**: 479-484.
- Switala-Zeliazkow, M. (1999a). Radical Copolymerization of Maleic Acid with Styrene. *European Polymer Journal*, **35(1)**: 83-88.
- Switala-Zeliazkow, M. (1999b). Radical Copolymerization of Fumaric Acid with Styrene in DMF Solution. *European Polymer Journal*, **35(9)**: 1591-1597.
- Taş, E. (1997). Aminooksim Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Metallerle Komplekslerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Zengin, H. B., Basan, S. ve Ekberov, O.H. (2005). Maleik Anhidrit-Stiren Kopolimerlerinin Amid ve İmid Türevlerinin Sentezi ve Isısal Davranışları. *C.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi*, **26(2)**: 1-21
- Zhang, Z., Ying, S., Zhang, Q. and Xu, X. (2001). Well- Controlled Radical Copolymerization of Styrene with 2-[(Perfluorononyl)oxy] Ethyl Methacrylate and Characterization of it kopolymers. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **39**: 2670-2676.

İnternet Kaynakları

- 1- http://www.taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi, 14-03-2012
- 2- <http://www.kimyasanal.com.tr>, 15-03-2012
- 3- <http://ekutup.dpt.gov.tr/imalatsa/plastik/oik563.pdf>, 15-03-2012

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sait ŞARKAYA
Doğum Yeri : DENİZLİ
Doğum Tarihi : 06.11.1985
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Denizli Cumhuriyet Lisesi (1999-2002)
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi (2002-2006)
Tezsiz Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi (2006-2007)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi (2010-2012)