

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KALGON ESASLI METAKRİLAT MONOMERİNİN,  
HOMO VE KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Özgül ALTUN**

**Tez Yöneticisi  
Yrd. Doç. Dr. Gamze BARIM**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ADYAMAN**

**2013**

## TEZ ONAYI

Özgül ALTUN tarafından hazırlanan “KALGON ESASLI METAKRİLAT MONOMERİNİN, HOMO VE KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Gamze BARIM

Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCI

Harran Üniversitesi

Fen Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü İmza

Doç. Dr. Cumhur KIRILMIŞ

Adıyaman Üniversitesi

Fen Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü İmza

Yrd. Doç. Dr. Gamze BARIM

Adıyaman Üniversitesi

Fen Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü İmza

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Doç. Dr. Mustafa ÖZDEN** .....

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

## KALGON ESASLI METAKRİLAT MONOMERİNİN, HOMO VE KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Gamze BARIM

Bu çalışmada, 4-metakriloiloksifenil-4'-metoksistiril keton (MPMSK) monomeri; 0-5 °C'de trietilamin varlığında tetrahidrofuran çözücüsünde 4-hidroksifenil-4'-metoksistiril keton ile metakriloil klorürün reaksiyonundan sentezlendi. Monomerin yapısı FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik teknikleri kullanılarak karakterize edildi. MPMSK monomerinin homopolimerizasyonu 1,4-dioksan çözücüsünde azot atmosferi altında 70 °C'de % 1 oranında AIBN başlatıcısı kullanılarak hazırlandı.

MPMSK'nın stiren (St) ile değişik oranlardaki kopolimerleri 1,4-dioksan çözücüsünde, AIBN başlatıcısı kullanılarak 70 °C'de yüksek dönüşümlerde hazırlandı. Kopolimer bileşimleri <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik yöntemiyle belirlendi. Monomer reaktivite oranları Extended Kelen-Tüdös (EKT) metodu ve doğrusal olmayan en küçük kareler (NLLS) metotları ile hesaplandı. Kopolimerlerin FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları yorumlandı. Polimerlerin molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlendi. Polimerlerin termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazları kullanılarak yapıldı. Elde edilen TGA verilerinden polimerlerin bozunma aktivasyon enerjileri belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Kalgon, kopolimer, metakrilat, reaktivite oranları, doğrusal olmayan en küçük kareler yöntemi (NLLS).

## ABSTRACT

### Master Thesis

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A CHALCONE BASED METHACRYLATE MONOMER, ITS HOMOPOLYMER AND COPOLYMERS

Adiyaman University of Science - Technology Institute

Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. BARIM Gamze

In this study, 4-methacryloyloxyphenyl-4'-methoxystyryl ketone (MPMSK) monomer was synthesized 4-hydroxyphenyl-4'-methoxystyryl ketone and methacryloyl chloride in THF solvent at 0-5 °C in the presence of triethylamine. The structure of monomer was characterized by FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopic techniques. Homopolymerization of MPMSK was carried out in 1,4-dioxane solvent under nitrogen at atmosphere at 70 °C using % 1 AIBN as an initiator.

Copolymers with various contents of MPMSK and styrene (St) were prepared in THF solvent using %1 AIBN as initiator at 70 °C with high conversions. The copolymer compositions were determined by <sup>1</sup>H-NMR analysis. Monomer reactivity ratios were calculated both Extended Kelen-Tüdös (EKT) and nonlinear least square (NLLS) techniques. The FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR spectra of the copolymers were discussed. Molecular weights of polymers were determined by gel permeation chromatography (GPC). Thermal properties of polymers were investigated using thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The decomposition activation energies of polymers were obtained from the TGA data.

**Keywords:** Chalcone, copolymer, methacrylate, reactivity ratios, non-linear least squares (NLLS).

## TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve önerileri ile çalışmalarımda başarıma ışık tutan, desteği ile bana moral veren tez danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Gamze Barım'a teőekkürlerimi sunarım.

Sentezlenen bileşiklerin reaktiflik oranı hesaplamasında ki katkılarından dolayı İ.T.Ü Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Mühendisliği Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ahmet Togo GİZ ve Yüksek Lisans öğrencisi Mustafa Gökhan YAYLA'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarımda, FBEYL 2010/0003 nolu proje kapsamında finansal destek sağlayan ADIYAMAN ÜNİVERSİTESİ BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ BİRİMİ'ne teşekkür ederim.

Ayrıca her zaman yanımda olan maddi manevi tüm imkanları sağlayan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teőekkürler.

Özgül ALTUN

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	ii
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
SİMGELER ve KISALTMALAR .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
TABLolar DİZİNİ .....	ix
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	2
2.1 Monomer ve Polimer.....	2
2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması .....	2
2.3 Homopolimer ve Kopolimer.....	3
2.4 Polimerlerin Sentezi .....	4
2.5 Serbest Radikalik Polimerizasyon .....	4
2.5.1 Serbest Radikalik Polimerizasyonunda Kullanılan Monomerler.....	5
2.5.2 Serbest Radikalik Polimerizasyonunda Kullanılan Başlatıcılar .....	5
2.6 Serbest Radikalik Polimerizasyon Kinetiği.....	6
2.6.1 Başlama Basamağı .....	6
2.6.2 Büyüme Basamağı .....	7
2.6.3 Sonlanma Basamağı .....	7
2.7 Polimerizasyon Sistemleri .....	8
2.7.1 Çözelti polimerizasyonu .....	8
2.7.2 Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu .....	9
2.7.3 Süspansiyon Polimerizasyonu .....	9
2.7.4 Emülsiyon Polimerizasyonu .....	9
2.8 Kopolimerlerde Reaktivite Oranlarının Bulunması .....	10
2.8.1 Kopolimerleşme Eşitliği.....	11
2.8.2 Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanma Yöntemleri.....	12
2.8.3 Kelen-Tüdös (K-T), Finemann-Ross (F-R) ve Extended Kelen-Tüdös (EKT) Yöntemi ile Reaktivite Oranlarının Bulunması.....	13
2.8.4 Doğrusal Olmayan En Küçük Kareler Yöntemi (NLLS) ile Reaktivite Oranlarının Bulunması .....	14
2.9 Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı .....	14
2.10 Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi .....	15
2.10.1 Isısal Geçişler .....	15

2.10.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) .....	16
2.10.3 Diferansiyel Termal Analizi (DTA) .....	16
2.10.4 Termogravimetrik Analiz (TGA) .....	16
2.11 Kalgonlar .....	17
2.12 Kalgonların Sentez Yöntemleri .....	18
2.13 Fonksiyonel Metakrilat Monomerinin Sentez Reaksiyonları .....	19
2.14 Kalgon Esaslı Metakrilat Polimerleri Üzerine Yapılmış Çalışmalar .....	20
3. MATERYAL VE METOD .....	23
3.1 Deneyleerde Kullanılan Araç ve Gereçler .....	23
3.2 Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	23
3.3 Deneyleerde Kullanılan Cihazlar.....	24
4. DENEYLER .....	25
4.1 4-Hidroksifenil-4'-Metoksistiril Keton'un (HPMSK) Sentezi .....	25
4.2 4-Metakriloiloksifenil-4'-Metoksistiril Keton (MPMSK) Monomerinin Sentezi.....	25
4.3 Poli (4-Metakriloiloksifenil-4'-Metoksistiril Keton) Homopolimerinin Sentezi.....	26
4.4 Poli(4-Metakriloiloksifenil-4'-Metoksistiril Keton-ko-Stiren) Kopolimerlerinin Hazırlanması.....	27
4.5 Poli(MPMSK-ko-St) Kopolimerlerin Çöktürülmesi.....	28
5. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	29
5.1 4-Hidroksifenil-4'-Metoksistiril Keton'un (HPMSK) Karakterizasyonu.....	29
5.2 4-Metakriloiloksifenil-4'-Metoksistiril Keton Monomerinin Karakterizasyonu .....	30
5.3 Poli(4-Metakriloiloksifenil-4'-Metoksistiril Keton) Homopolimerinin Karakterizasyonu .....	31
5.4 Poli(MPMSK-ko-St) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu .....	32
5.5 MPMSK-ko-St Kopolimer Sistemi için Monomer Beslenme Oranları .....	34
5.6 Poli(MPMSK-ko-St) Sisteminin Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi....	36
5.7 Sentezlenen Homopolimer ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri.....	38
5.8 Poli(MPMSK) için Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması .....	42
TARTIŞMA VE SONUÇ .....	44
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	51

## SİMGELER ve KISALTMALAR

AIBN	Azobisisobütironitril
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EKT	Extended Kelen-Tüdos
EVM	Error-in-Variabes Model
F-R	Fineman- Ross Yöntemi
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
HPMSK	4-hidroksifenil-4'-metoksistiril keton
<sup>1</sup> H-NMR	<sup>1</sup> H Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
I	Başlatıcı
k	Reaksiyon Hız Sabiti
K-T	Kelen-Tüdos Yöntemi
M	Monomer
M <sup>•</sup>	Monomer Radikali
<i>M<sub>n</sub></i>	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
MPMSK	4-metakriloiloksifenil-4'-metoksistiril keton
<i>M<sub>w</sub></i>	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
NLLS	En Küçük Kareler Yöntemi
St	Stiren
T <sub>g</sub>	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofur



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Kopolimer türleri .....	3
Şekil 2.2	Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler .....	5
Şekil 2.3	Benzoilperoksit (BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu. ....	6
Şekil 2.4	Azobisizobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu .....	6
Şekil 2.5	Radikallerin monomere katılma reaksiyonu.....	7
Şekil 2.6	Claisen-Schmidt kondenzasyonu genel reaksiyon şeması .....	18
Şekil 2.7	Kalgon türevlerinin mikrodalga ile sentezi .....	19
Şekil 2.8	Kalgon türevlerinin doğal fosfat katkılı kataliz ile sentezi .....	19
Şekil 2.9	Metakrilatların Metakriloilklorürden Sentezi.....	19
Şekil 2.10	Metakrilatların sodyum metakrilattan sentezi. ....	20
Şekil 4.1	4-Hidroksifenil-4'-Metoksistiril Keton'un Sentezi .....	25
Şekil 4.2	4-Metakriloiloksifenil-4'-Metoksistiril Keton Monomerinin Sentezi.....	26
Şekil 4.3	Poli(MPMSK) Homopolimerinin Sentezi .....	27
Şekil 4.4	Poli(MPMSK-ko-St) Kopolimer Sentezi .....	28
Şekil 5.1	4-Hidroksifenil-4'-metoksistiril keton'un IR spektrumu.....	29
Şekil 5.2	4-Hidroksifenil-4'-metoksistiril keton'un <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	29
Şekil 5.3	MPMSK Monomerinin FT-IR Spektrumu .....	30
Şekil 5.4	MPMSK Monomerinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	31
Şekil 5.5	Poli(MPMSK) Homopolimerinin IR Spektrumu.....	31
Şekil 5.6	Poli(MPMSK) Homopolimerinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	32
Şekil 5.7	Poli(MPMSK-ko-St) Kopolimerinin IR Spektrumu .....	33
Şekil 5.8	Poli(MPMSK-ko-St) (0.26:0.64) Kopolimerinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	33
Şekil 5.9	Poli(MPMSK-ko-St) (0.80:0.20) Kopolimerinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	34
Şekil 5.10	Poli(MPMSK-ko-St) için kopolimer bileşim grafiği .....	36
Şekil 5.11	MPMSK-St kopolimer sistemi için EKT grafiği .....	37
Şekil 5.12	MPMSK-St kopolimer sistemi için NLLS grafiği .....	38
Şekil 5.13	a-)Poli(St), g-)Poli(MPMSK), Poli(MPMSK-ko-St)'nin DSC Eğrileri.....	39
Şekil 5.14	a- Poli(MPMSK), b- Poli(St), Poli(MPMSK-ko-St)'nin TGA Eğrileri.....	40
Şekil 5.15	Homopolimer ve kopolimerlerin DTG Eğrileri.....	41
Şekil 5.16	Poli(MPMSK)'nin Farklı Isıtma Hızlarındaki TGA Eğrileri. ....	42
Şekil 5.17	Poli(MPMSK) için Ozawa Metodundan Elde Edilen Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisi Grafiği. ....	42

## TABLÖLAR DİZİNİ

<b>Tablo 4.1</b> Kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları .....	27
<b>Tablo 5.1</b> Monomer Bileşimi ve Kopolimer Beslenme Oranları.....	35
<b>Tablo 5.2</b> Poli(MPMSK-ko-St) Sistemi için EKT Parametreleri .....	37
<b>Tablo 5.3</b> MPMSK-St kopolimer sistemi monomer reaktivite oranları değerleri .....	38
<b>Tablo 5.4</b> Polimerlerin Camsı Geçiş Sıcaklıkları.....	40
<b>Tablo 5.5</b> Polimerlerin TGA Verileri .....	41

## 1. GİRİŞ

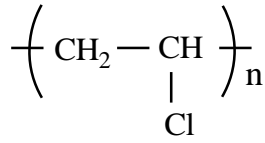
İlk kez 1920'ler de varlığı bilimsel olarak kabul edilen polimerler, bugün günlük yaşantımızın hemen her safhasında en çok kullanılan maddeler arasında ön sıralarda yer almaktadır. Öyle ki poliüretan kauçuk yataktan, polivinilklorür (PVC) yer karolarına, polistiren dış fırçalarından, akrilik veya polietilen tereftalat (poliester) gömlek ve elbiseye kadar verilebilecek ve sayısı alabildiğince arttırılabilecek bu örnekleri çoğaltmak mümkündür (Tumka 1984). Son yıllarda polimer biliminin gelişmesine paralel olarak günlük yaşantımızın dışında uzay teknolojisindeki araştırmalar, biyotıp alanında yapay organ yapımı, tarımsal alanda gübrelerin denetimli salınımı gibi bilim ve teknoloji alanlarında da kullanılmaktadır. Bu nedenle bilim insanları yaşadığımız bu devri "polimer çağı" olarak adlandırmaktadır.

Pamuk yatağın, tahta döşemenin ya da pamuk-yün karışımı elbise kumaşının yerine böylesine büyük oranlarda yapay polimerik malzemelerin yani plastiklerin kullanılmasının nedeni ise; bu malzemelerin hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan malzemeler olmasıdır (Saçak 2005). Bu sebeplerden dolayı, yeni polimerler üretmek ve üretilen polimerlerin kullanım alanlarının ortaya çıkarılmasını sağlamak üzere çok yoğun ve çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Günlük hayatta kullandığımız pek çok polimerik malzeme, ya yeni bir monomerden yola çıkılarak ya da istenilen özellikte polimer elde etmeye yönelik olarak elde edilen monomerlerin ticari monomerlerle kopolimerizasyonu sonucu elde edilmektedir.

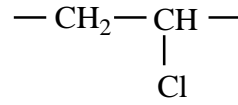
## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Monomer ve Polimer

Polimerler, çok yüksek molekül ağırlığına sahip maddelerdir. Birbiri ile kovalent bağlarla bağlı çeşitli yapı birimlerinden oluşurlar. Polimerde tekrar eden birimlere "mer" denir.



Poli (vinil klorür) (PVC)



mer

Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir.

### 2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler çeşitli özelliklere sahip oldukları için sınıflandırma farklı şekillerde yapılabilir (Kurbanova 1995).

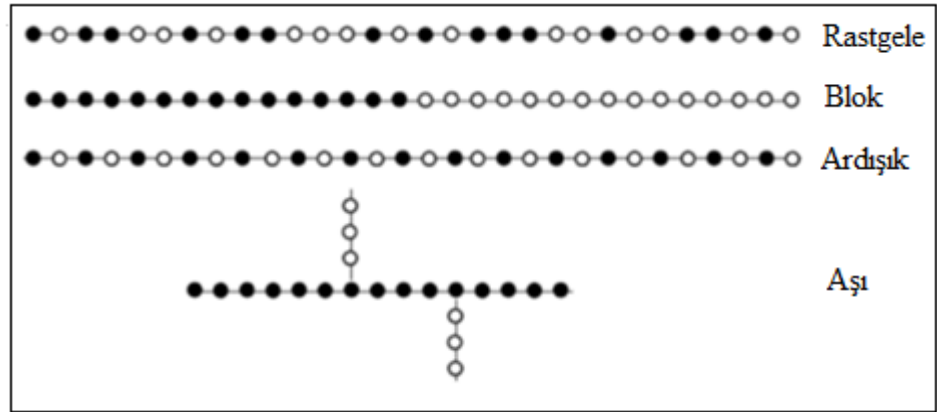
- Kaynağına göre polimerler (doğal polimerler, sentetik polimerler),
- Yapılarına göre polimerler (organik polimerler, inorganik polimerler),
- Sentez yöntemine göre polimerler (kondenzasyon polimerleri, katılma polimerleri),
- Monomer çeşitlerine göre polimerler (homopolimerler, kopolimerler),
- Uzaydaki yapılarına göre polimerler (stereospesifik polimerler),
- Makromolekül zincirinin şekline göre polimerler (düz zincirli polimerler, ağ yapılı polimerler, dallanmış polimerler),
- Isısal davranışlarına göre polimerler (Termoplastik polimerler, termosetting polimerler),
- Makromoleküldeki mer bileşimine göre polimerler (poliolefinler, poliakrilatlar, poliesterler, poliamidler vb.).

### 2.3 Homopolimer ve Kopolimer

Homopolimer, molekülleri aynı kimyasal bileşime sahip tekrarlanan birimlerden meydana gelen polimerlere denir. Örneğin polietilen, polistiren, poli(vinil klorür) vb. polimerleri birer homopolimerdir.

Molekülünde iki farklı kimyasal bileşime sahip tekrarlanan birim içeren polimerlere de kopolimer denir (Basan 2001).

A ve B gibi farklı kimyasal bileşime sahip iki monomerden sentezlenen bir kopolimerde, monomer moleküllerinin zincir boyunca diziliş biçimini, uygulanan polimerizasyon yöntemi ve polimerizasyonun mekanizması etkileyebilmektedir. Polimer ana zincirleri üzerinde A ve B birimlerinin diziliş şekline göre kopolimerler rastgele, ardışık, blok ve aşı kopolimer olmak üzere dört grupta incelenir.



Şekil 2.1 Kopolimer türleri

**Rastgele kopolimerde**, monomerlerin her ikisi de zincir boyunca düzensiz olarak dağılırlar. Zincir büyümesi esnasında, her iki monomer reaktivitelerine göre birleşirler. Kopolimerin özellikleri çoğunlukla homopolimerlerin özelliklerini gösterir. Örneğin, camsı geçiş sıcaklığı kopolimerin bileşimine bağlı olarak homopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları arasında olur.

**Blok kopolimerde**, monomer türleri dağılımı homojen olarak değil, homopolimerlerin zincir uçlarından birbirlerine bağlanması şeklinde meydana gelir. Blok kopolimerler her bloktaki homopolimerin özelliklerini gösterebilir. Bu blok

kopolimerler birbirleriyle karışmadığında mikro-faz ayırımı gösterebilirler (Chambard 2000).

**Ardışık kopolimerde**, monomerler polimer zincirinde sıralı şekilde bulunmaktadır. Bu tür kopolimerlerin özellikleri, homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır.

**Aşı kopolimerlerde**, kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden birbirine bağlanmıştır. Bağlanma noktalarının sayısı az ya da çok olabilir. Aşı kopolimerlerin özellikleri, genelde, homopolimerlerin özellikleri arasına düşer.

## 2.4 Polimerlerin Sentezi

Monomer molekülleri polimere iki yolla dönüştürülür:

1. Kondenzasyon polimerizasyonu
2. Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu da kendi içinde ikiye ayrılır:

- a-)Serbest radikalik polimerizasyon
- b-)İyonik(anyonik ve katyonik) polimerizasyon

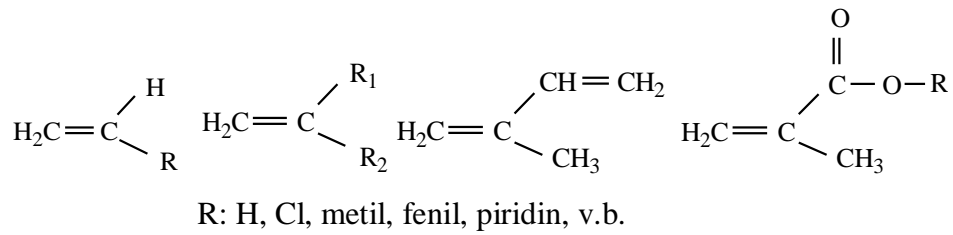
## 2.5 Serbest Radikalik Polimerizasyon

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 oktet'den dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir (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 aktiveştirir. 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 tamamlanması şeklinde olur (Baysal 1994).

### 2.5.1 Serbest Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler

Serbest radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler genel olarak olefinik, monosüstitüe alkenler, 1,1-disüstitüe alkenler veya konjuge alkenler (alkadienler) şeklinde yapılara sahiptir.



**Şekil 2.2** Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler

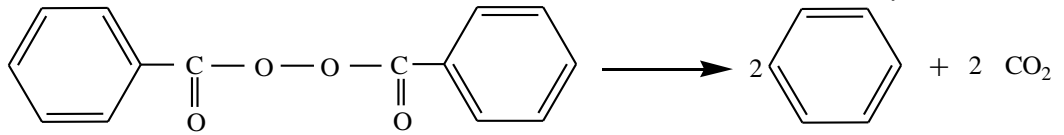
Monomerdeki (C=C) bağındaki karbon atomunun bir s ve iki p orbitalleri hibritleşerek üç trigonal orbital verir. Bu orbitaller de komşu atomların ters spinli orbitalleri ile bağ oluştururlar. Trigonal orbitaller de bağlar aynı düzlemde bulunur. Çift bağlardan biri pi, diğeri sigma bağıdır. Pi bağları, sigma bağlarından %30 kadar daha zayıftır. 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.

### 2.5.2 Serbest Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Başlatıcılar

Serbest radikalik polimerizasyonda en çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir.

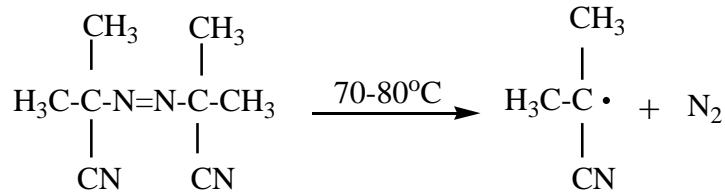
**Peroksit Bileşikleri:** Gerek endüstriyel, gerekse temel araştırmalarda üstün kimyasal başlatıcılar arasında peroksi bileşikleri yer alır. Benzer bileşikler olan benzoil

peroksit ve bisfenilasetil peroksit, peroksitlere birer örnektir. Bisfenilasetil peroksit bileşiği 0 °C'de parçalanırken, benzoilperoksit 60-70 °C'de fenil radikallerini oluşturarak parçalanır.



**Şekil 2.3** Benzoilperoksit (BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.

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



**Şekil 2.4** AIBN'nin parçalanma reaksiyonu

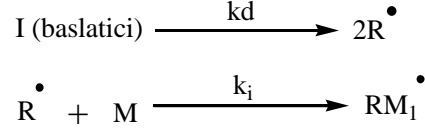
Yukarıda bahsettiğimiz başlatıcılar dışında dikünil peroksit, N-nitrosoakrilanilit, p-brombenzen diazo hidroksit, trifenilmetil azobenzen, tetrafenil süksinonitril ve persülfatlarda başlatıcı olarak kullanılırlar.

## 2.6 Serbest Radikalik Polimerizasyon Kinetiği

### 2.6.1 Başlama Basamağı

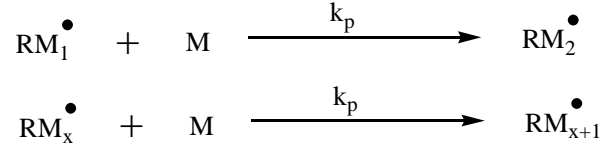
Bu basamakta başlatıcının türüne bağlı olarak genellikle ısı etkiyle bozulması (I) sağlanarak primer radikaller (R') meydana getirilir ve ilk monomer (M) birimi bu radikal ile reaksiyona girerek aktive edilmiş monomer radikali (M<sub>1</sub>') oluşur (Deniz 2002).



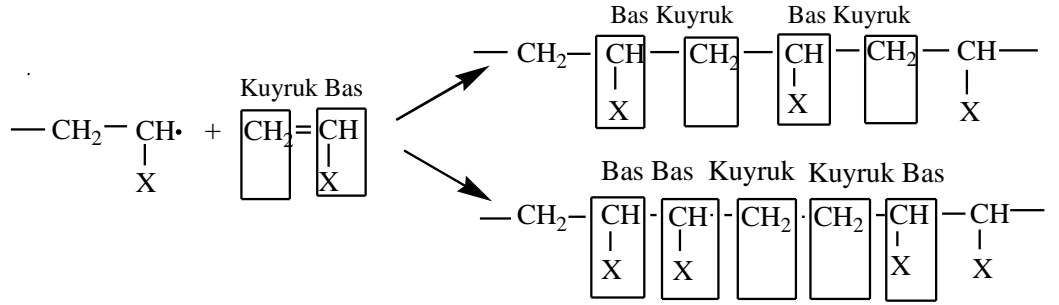


### 2.6.2 Büyüme Basamağı

Aktive edilmiş monomer radikaline monomer moleküllerinin katılması bu basamakta olur ve zincir çok kısa sürede büyüyerek yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşur.  $k_p$ ; büyüme basamağı reaksiyonu hız sabitidir ve birçok monomerde  $10^2$ - $10^4$  l/mol sn olup kimyasal reaksiyonlara kıyasla büyük reaksiyon hızlarını belirtir.



Reaksiyonun ilerlemesi sırasında monomer zinciri aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi baş-kuyruk, baş-baş ve ya kuyruk-kuyruk birleşmesiyle ilerleyebilir. Bu birleşme tipleri zincir içerisinde rastlantısal olarak tekrarlanabilir.



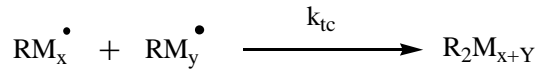
Şekil 2.5 Radikallerin monomere katılma reaksiyonu

### 2.6.3 Sonlanma Basamağı

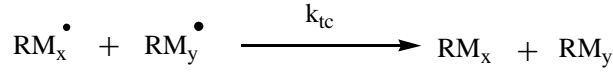
Büyümekte olan aktif uçlu polimer zincirlerinin birbiriyle reaksiyonu sonucunda radikaller aktifliklerini kaybederek sonlanırlar. Bu basamak iki şekilde olabilir;

$RM_x\bullet$  ve  $RM_y\bullet$  büyüyen iki zincir radikali olsun;

Birleşme (combination) ile sonlanma:



Orantısız (disproportionation) sonlanma:



Radikal polimerizasyonunda sonlanma basamağı her iki şekilde olabildiği gibi tamamen birleşme veya tamamen orantısız da olabilir. Bunların dışında;

- Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle
- Zincir transfer reaksiyonuyla
- Safsızlıklarla sonlanmalarda görülebilir.

## 2.7 Polimerizasyon Sistemleri

Polimerizasyon reaksiyonları laboratuvar ölçüsünde ya da endüstriyel amaçlar için çeşitli koşullarda yapılabilir. Polimerizasyon reaksiyonlarının yapıldığı bu sistemleri başlıca dört ana grupta inceleyebiliriz (Saçak 2005).

### 2.7.1 Çözelti polimerizasyonu

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

### **2.7.2 Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu**

Kütle polimerizasyonu, blok polimerizasyon olarak da adlandırılmaktadır. Bu polimerizasyonda monomer, doğrudan doğruya ya da çok az katkı maddeleri ile birlikte belli sıcaklıkta ve basınçta polimerleştirilir. Bu polimerizasyonda yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı çok azdır. Bu nedenle oldukça saf polimerler kütle polimerizasyonu ile sentezlenmektedir.

Kütle polimerizasyonu genellikle kondenzasyon polimerizasyonuna uğratılan monomerin polimerizasyonu için uygun bir yöntemdir. Çünkü bu tür polimerizasyon reaksiyonunda, polimerizasyon süresince zincirlerin boyu adım adım yavaş bir Şekilde artmakta ve yüksek molekül ağırlıklı polimer zincirleri reaksiyonun son aşamalarında oluşmaktadır. Böylece reaksiyon ortamının viskozitesi ani olarak ykselmeyerek, reaktantların karıştırılmasına olanak sağlanmaktadır.

### **2.7.3 Süspansiyon Polimerizasyonu**

Süspansiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon ortamı sudur. Çoğu monomer suda çözünmediği için, su ile karıştırıldıklarında su ve monomer ayrı fazlar halinde ayrılır (su-zeytin yağı karışımı gibi). Süspansiyon polimerizasyonunda iyi bir karıştırma yapılarak monomer su içerisinde damlalar halinde dağıtılır ve faz ayrılmasının önüne geçilir. Su içerisinde dağılan monomer damlalarının çapı 0.1-5 mm arasında değişir ve ortama ayrıca monomer damlalarının birleşmesini önleyen ve stabilizör denilen kimyasallar katılır. Stabilizatörler, organik karakterdeki monomer damlaları ile polar su moleküllerinin temas yüzeylerini azaltan maddelerdir.

### **2.7.4 Emülsiyon Polimerizasyonu**

Emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu gibi su ortamında gerçekleştirilen bir polimerizasyon tekniğidir. Süspansiyon polimerizasyonundan ayrıldığı temel nokta, emülsiyon polimerizasyonunda organik değil su fazında çözünen bir başlatıcı kullanılmasıdır. Emülsiyon polimerizasyonunun diğer polimerizasyon

tekniklerinden üstün olduğu önemli iki nokta, polimerizasyon hızının yüksekliği ve yüksek mol kütleli polimer eldesidir.

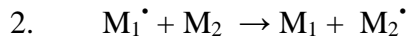
## 2.8 Kopolimerlerde Reaktiflik Oranlarının Bulunması

Reaktiflik parametrelerinin deneysel olarak belirlenmesi için, monomerlerin çeşitli oranlardaki başlangıç karışımları düşük dönüşümlerde (pratikte % 15'e kadar dönüşümlü kabul edilmektedir) kopolimerizasyona uğrattılır (Erol 2011). Bu koşullar altında elde edilen kopolimer örneklerinin bileşimleri elementel analiz, kimyasal grupların belirlenmesini kapsayan kimyasal analiz, fiziksel ölçümler, ultraviyole, infrared ve nükleer magnetik rezonans gibi analiz yöntemleriyle belirlenir (Baysal 1981). İki monomer kopolimerize olurken her bir monomerin zincire bağlanma eğilimleri farklı olabilir. Bu farklılığın sebebi kullanılan monomerlerin aktifliklerinden kaynaklanır. Monomerlerin aktifliklerinin birbirine kıyasla az veya çok oluşu yapılarında bulunan (R) grubunun rezonans, polar ve sterik etkisinden ileri gelir. Genel olarak, iyi bir kopolimerleşme için monomerlerin aktifliklerinin birbirine yakın olması gerekir (Akar 1981).

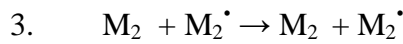
Kopolimerleşme en basit olarak şöyle yürüdüğü söylenebilir:



$$V_{11} = -d \left[ \frac{M_1}{dt} \right] = k_{11}[M_1][M_1^{\bullet}]$$



$$V_{12} = -d \left[ \frac{M_2}{dt} \right] = k_{12}[M_2][M_1^{\bullet}]$$



$$V_{22} = -d \left[ \frac{M_2}{dt} \right] = k_{22}[M_2][M_2^{\bullet}]$$



$$V_{21} = -d \left[ \frac{M_1}{dt} \right] = k_{21}[M_1][M_2^{\bullet}]$$

Burada  $-M^{\bullet}$  büyüyen zincirleri,  $k$  çoğalma sabitini gösterir.

### 2.8.1 Kopolimerleşme Eşitliği

Yapılan çalışmalar sonucu kopolimerleşme eşitliği şöyle gösterilmiştir.

$$d[M_1] = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[M_1]^2 + [M_2][M_1]}{r_2[M_1]^2 + [M_2][M_1]}$$

Burada;

$\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ ; t anında zincire eklenen farklı monomerlerin zincire bağlanma oranı

$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ ;  $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$  reaktivite oranlarıdır.

Bir kopolimerde her monomerden ne kadar bağlandığı  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri biliniyorsa yukarıdaki eşitlik yardımıyla kolayca bulunabilir. Eğer  $M_1$  monomeri daha aktif ise kopolimerlere daha çok eklenecek dolayısıyla çözelti  $M_1$  bakımından fakirleşecektir.  $M_1/M_2$  değerine bağlı olarak düşük dönüşümlerde gerçekleşen kopolimer bileşimi incelenerek  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri deneysel olarak bulunur.

Bazı özel  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri için elde edilecek kopolimerlerin bileşimleri genel olarak aşağıdaki gibidir.

i)  $r_1 \cong r_2 \cong 1$ , rastgele kopolimer, ideal kopolimerizasyon

Her iki monomerin reaktivite oranının yaklaşık 1 olması  $k_{11} \cong k_{12}$  ve  $k_{22} \cong k_{21}$  anlamına gelir ( $k_{12}/k_{11} \cong k_{21}/k_{22} \cong 1$ ). Bu koşulda aktif merkezler monomer katma açısından seçici değildir. Bir aktif merkez kendi türünü ya da diğer tür monomeri aynı olasılıkla katar. İdeal Kopolimerizasyon olarak bilinen bu özel durumda, polimer zincirlerine  $M_1$  ve  $M_2$  monomerleri gelişigüzel girerler ve bir rastgele kopolimer elde edilir.

ii)  $r_1 \cong 0$  ve  $r_2 \cong 0$ , ardışık kopolimer,

Bu koşulda,  $k_{11}/k_{12} \cong k_{22}/k_{21} \cong 0$  (veya  $k_{12} \gg k_{11}$  ve  $k_{21} \gg k_{22}$ ) ilişkisi geçerlidir ve aktif merkezler her zaman diğer tür monomeri katma eğilimindedirler.  $M_1$  ve  $M_2$  monomerleri zincir boyunca değişmeli dizilirler ve bir ardışık kopolimer elde edilir.

iii)  $r_1 \gg 1$  ve  $r_2 \gg 1$ ,

Bu durumda monomerlerin birbirleri ile kopolimerleşmesine göre ayrı ayrı homopolimerleşmesi daha olasıdır. Sonuçta, kopolimer veya bir homopolimer karışımının elde edilmesi  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri arasındaki fark az ise, o zaman kopolimerleşme ile farklı monomerik birimler içeren bloklardan oluşan blok kopolimer meydana gelir. Eğer  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri arasındaki fark çok büyük olursa, o zaman

polimerleşme ile kopolimer değil ayrı ayrı monomerlerin homopolimerlerinden oluşan bir homopolimer karışımı elde edilir.

**iv)**  $r_1 \gg 1$  ve  $r_2 \ll 1$

Bu durum  $M_1$  ve  $M_2$  radikallerinin  $M_1$  monomeri ile daha kolay tepkimeye gireceğini göstermektedir. Bu durumda kopolimerleşme sırasında kopolimer zincirleri  $M_1$  monomeri bakımından zengindir ve her monomer oranında elde edilen kopolimerdeki  $M_1$  birimleri  $M_2$  birimlerinden daha fazladır. Bu nedenle, kopolimer bileşiminin monomer oranları ile değişimi eğriseldir. Eğer  $r_1 \gg 1$  ise, o zaman  $M_1$  monomerinin homopolimerleşmesi söz konusudur ve sadece  $M_2$ :  $M_1$  oranının çok büyük değerlerinde  $M_2$  monomerinin de kopolimer zincirinde bulunma şansı olabilir.  $M_1$  monomerinin harcanmasıyla kopolimerleşme tepkimesi sona erer.

## **2.8.2 Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanma Yöntemleri**

Monomer reaktivite oranlarının sayısal değerleri farklı yaklaşımlarla bulunabilir. Hangi yaklaşım kullanılırsa kullanılsın, farklı beslenme oranlarında deneyler yapılarak kopolimer örneklerinin hazırlanması ve daha sonra kopolimer örneklerindeki monomerlerden birisinin miktarının uygun bir yöntemle belirlenmesi gereklidir. Böylece, monomer beslenme oranı-kopolimer bileşimi ilişkisi kurulur. Monomer reaktivite oranlarını tayin etmek için çeşitli yöntemler kullanılır. Bunlar;

- 1) Mayo-Lewis (M-L)
- 2) Kelen-Tüdös (K-T)
- 3) Finemann-Ross (F-R)
- 4) Extended-Kelen-Tüdös (EKT)
- 5) RREVM bilgisayar non-lineer metodları
- 6) Doğrusal Olmayan En Küçük Kareler (NLLS) yöntemleridir.

Bu yöntemlerden kopolimer sistemi için uygun olanları kullanılarak  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri belirlenir.

### 2.8.3 Kelen-Tüdös (K-T), Finemann-Ross (F-R) ve Extended Kelen-Tüdös (EKT) Yöntemi ile Reaktivite Oranlarının Bulunması

K-T yöntemiyle reaktivite oranı hesaplamak için, farklı monomer bileşimlerinde düşük dönüşüm oranlarında polimerler hazırlanır. Kopolimerlerin bileşimi, element analizi, <sup>1</sup>H-NMR spektrumu, IR spektrumları yardımıyla belirlenir. Başlangıç monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanarak aşağıdaki eşitlikler yardımıyla K-T parametreleri hesaplanır (Kelen 1975).

$$F = M_1 / M_2 \quad f = m_1 / m_2 \quad G = \frac{F(f-1)}{f} \quad H = \frac{F^2}{f}$$
$$\alpha = \sqrt{H_{max} H_{min}} \quad \xi = \frac{H}{(\alpha+H)} \quad \eta = \frac{G}{(\alpha+H)}$$

Burada M<sub>1</sub> ve M<sub>2</sub> monomer besleme bileşimi ve m<sub>1</sub> ve m<sub>2</sub> monomerlerin kopolimerdeki bileşimleridir.

Hesaplanan bu parametrelerden η değerine karşı ξ değeri grafiğe geçirilirse 1.1 ifadesine göre bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi (r<sub>1</sub>+r<sub>2</sub>/α) değerini, kayması ise -r<sub>2</sub>/α'yı verir. Bu veriler kullanılarak r<sub>1</sub> ve r<sub>2</sub> değerleri bulunur.

$$\eta = \left( r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad 1.1$$

F-R yöntemiyle reaktivite oranı hesaplamak için K-T parametrelerinden hesaplanmış olan G ve H değerleri grafiğe geçirilirse 1.2 ifadesine göre bir doğru denklemi elde edilir.

$$G = r_1 H - r_2 \quad 1.2$$

Bu doğrunun eğimi r<sub>1</sub>, kayması r<sub>2</sub>'yi verir (Finemann 1950).

Kelen ve Tüdös tarafından dönüşüm oranlarının reaktivite oranına etkisinin fark edilmesiyle K-T yöntemine alternatif olarak Extended Kelen-Tüdös (EKT) yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem % 45 dönüşüme kadar reaktivite oranlarıyla ilgili güvenilir sonuçlar verir.

EKT yönteminde F=M<sub>1</sub>/ M<sub>2</sub> yerine ortalama bir F değeri kullanılır. Walling ve Briggs z sabiti kullanılmış ve şu şekilde ifade edilmiştir.

$$z = \log(1 - \xi_1) / \log(1 - \xi_2)$$

$\xi_1$  ve  $\xi_2$  kısmi molar dönüşümdür ve şu şekilde ifade edilir;

$$\xi_1 = \xi_2 f / F \quad \xi_2 = w (\mu + F) / (\mu + f) / 100$$

burada  $w$  ağırlıkça dönüşümdür ve  $\mu = Mw_2 / Mw_1$  dir.

$$F = f/z \quad H = F^2/f \quad \text{ve} \quad G = F(f-1)/f$$

F için z nin yer değiştirmesi ile

$$H = f / z^2 \quad \text{ve} \quad G = (f-1) / z$$

Hesaplamanın geriye kalan kısmı K-T yöntemiyle aynıdır (Kelen vd. 1981, Mayo vd. 1944, Vijayaraghavan 2001 ).

#### 2.8.4 NLLS Yöntemi ile Reaktivite Oranlarının Bulunması

Sünbül ve Giz tarafından geliştirilen ve Mayo-Lewis denkleminin doğrusal olmayan yapısını dikkate alıp, onu numerik bir şekilde çözmeyi deneyen bir yöntemdir. Yüksek dönüşümlerde reaktivite oranlarıyla ilgili güvenilir sonuçlar veren bu yöntem doğrusal olmayan en küçük kareler (NLLS) yöntemi denir. NLLS yöntemi kompleks hesaplamalar gerektirdiğinden dolayı bir bilgisayar programı yardımıyla kullanılabilir (Sünbül vd. 2004).

#### 2.9 Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı

Küçük molekülü maddeler ve monomerlerin molekül ağırlıkları, tam ve kesin olarak bilinir. Aynı bir maddenin bütün molekülleri aynı molekül ağırlığına sahiptir. Örneğin, bir stiren şişesi içindeki bütün stiren moleküllerinin ağırlığı 104 g/mol dür. Fakat stiren polimerleştiğinde polistiren moleküllerinin ağırlıkları birbirine eşit değildir. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlıkları ortalama olarak verilir. Molekül ağırlığı tayininde temel alınan özelliğe göre ortalama molekül ağırlıkları vardır. Bunlardan başlıcaları şunlardır (Baysal 1994, Akar 1981):

**Sayıcı ortalama molekül ağırlığı** ( $\overline{M}_n$ ), son grup analizleri ve seyreltik çözelti özelliklerinden faydalanılarak bulunur. Örneğin, donma noktası alçalmasından yararlanılarak bulunan mol kütlesi bu türdendir. Sayıcı ortalama mol kütlesi Avogadro sayısı kadar molekülün kütlesine karşılık gelir. Polimer örneği içerisinde  $i$  sayıda



yinelenen birim içeren zincirlerin sayısı  $N_i$  ve kütleleri  $M_i$  ile gösterilerek sayıca ortalama mol kütlelerinin denklemi en genel haliyle aşağıdaki gibi gösterilir.

$$\overline{Mn} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

**Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı** ( $\overline{M_w}$ ), ışık saçılması yöntemi ile bulunan molekül ağırlığıdır. Sayıca ortalama molekül ağırlığına benzer şekilde ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\overline{M_w} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

**Viskozite ortalama molekül ağırlığı** ( $\overline{M_v}$ ), viskozite ölçümü ile bulunan molekül ağırlığıdır.  $a$ : sıcaklık, polimer ve çözücüye bağlı olarak değişen bir sabit olmak üzere viskozite ortalama molekül ağırlığı, aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\overline{M_v} = \left[ \frac{\sum N_i M_i^{a+1}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a}$$

## 2.10 Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

### 2.10.1 Isısal Geçişler

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. Örneğin spesifik hacmin, kırılma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi, camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak

ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük bulunmuş olur. Ancak, gerek  $T_g$  gerekse  $T_m$ 'nin belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan (ve ek birtakım bilgilerin edinildiği) termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

### **2.10.2 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.

### **2.10.3 Diferansiyel Termal Analizi (DTA)**

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

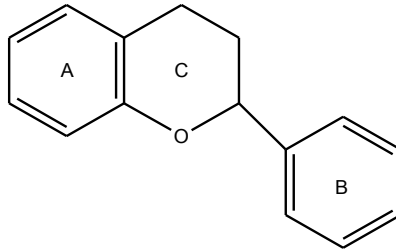
### **2.10.4 Termogravimetrik Analiz (TGA)**

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne 'termogravimetri' denir. Bir TGA 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

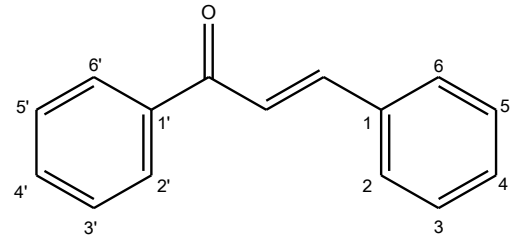
geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklüklerde hesaplanabilir.

## 2.11 Kalgonlar

Hem doğal hem de sentetik olarak elde edilebilen kalgonlar flavonoid ailesine üye bileşikler olup geniş bir biyolojik aktivite spektrumuna sahiptirler (Lunardi vd. 2003). Flavonoidler doğada bitkilerin bünyelerinde (yaprak, meyve, tohum, çiçek ve dallarında) bol miktarda bulunan ve biyolojik olarak aktivite gösterdikleri belirlenen bileşiklerdir. Kalgon türevleri flavonoidlerin heterosiklik C halkasına sahip olmayan üyelerinden biridir. Flavonoidlerin temel yapısındaki propan zinciri üzerinde  $\alpha,\beta$ -doymamış karbonil gurubunun bulunması yeni bir çift bağ ve keton gurubunun yer alması ile kalgonlar oluşur. Bu durumda 1,3-diaril-2-propen-1-on yapısı içeren bütün bileşiklere kalgon diyebiliriz.

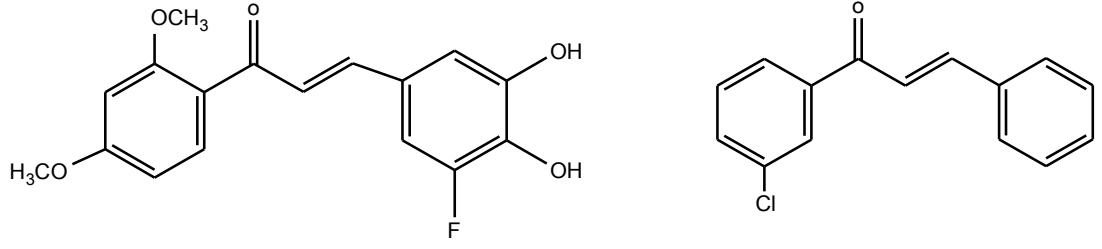


Flavonoid yapısı



Kalgonun yapısı

Kalgonlar çeşitli şekillerde adlandırılabilir. Eğer kalgon ekini kullanarak adlandırırsak; Kalgon yapısındaki iki halkadan keton gurubuna komşu olan guruba A simgesi ile gösterilir ve karbonlar numaralandırılırken üssü (') numaralar verilir. Diğer aromatik halkaya ise B simgesi verilir ve karbonlar numaralandırılırken normal numara verilir ve adlandırma yapılır (Gezegen 2006). Bu adlandırma şekline göre ve 1,3-diaril-2-propen-1-on olan bileşiklere kalgon denildiği için bir de bu şekle göre adlandırmaya aşağıdaki örnekleri verebiliriz.

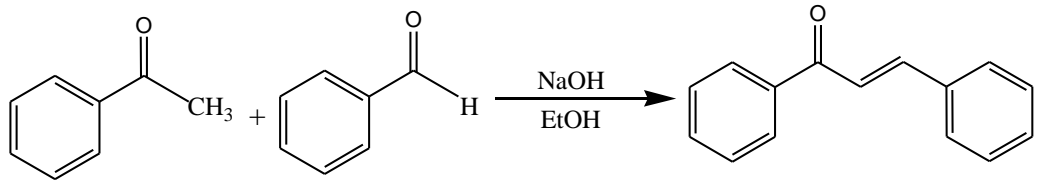


5-floro-3,4-dihidroksi-2'-4'-dimetoksi kalgon 1-(3-klorofenil)-3-fenil-prop-2-en-1-on

Kalgon türevleri UV ışını çok iyi geçirmelerinden ve iyi kristallenme özelliklerinden dolayı farkedilmişlerdir. Yapısında kalgon grubu içeren polimerler UV ışınlarına maruz kaldığı zaman çapraz bağlı polimerlere dönüşürler ve bu polimerler negatif fotorezist malzemeler olarak kullanılırlar. Ayrıca kalgon gruplu fonksiyonel polimerler iyi bir çözünürlüğe, film oluşturma yeteneğine, yüksek fotoduyarlılığa, fotokrosslink olduktan sonra çözücülere karşı dirence ve termal kararlılığa sahiptir (İndira 2002, Sarojini 2006). Bu nedenlerle ışığa duyarlı bir birim olan kalgon grupları içeren polimerler iyi bir çalışma alanı teşkil ederler.

## 2.12 Kalgonların Sentez Yöntemleri

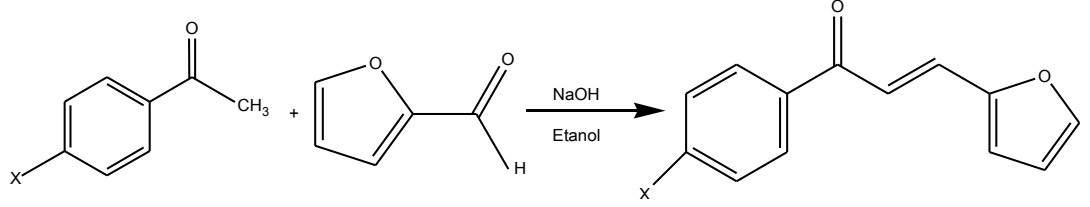
Kalgonların sentezinde en sık kullanılan yöntem, Claisen-Schmidt kondenzasyonudur. Bu yöntemin temeli bazik ortamda asetofenon ve benzaldehit türevlerinin etkileşmesine dayanır. Aldehit ve ketonun etanol veya metanol içerisinde çözülerek NaOH veya KOH gibi bir bazla etkileştirilmesiyle yapılan sentez şeması aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Şekil 2.6 Claisen-Schmidt kondenzasyonu genel reaksiyon şeması

Literatürde kalgonların sentezi için farklı katalizörler ve yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiş sentezlerde bulunmaktadır.

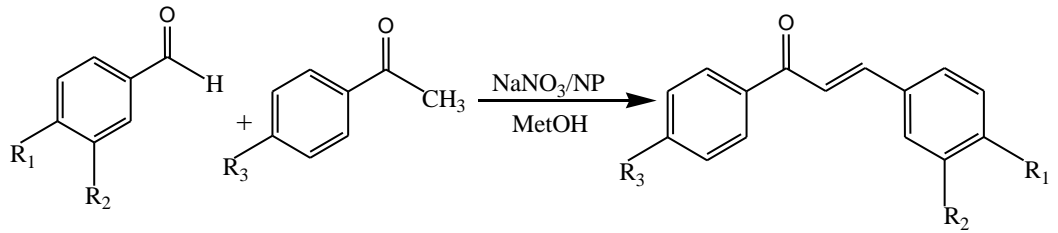
Babu vd. (1997), Furaldehit ve asetofenonu kuru etanol içinde katalitik miktarda NaOH ile mikrodalga ışını (210 watt) altında % 88-95 verimlerle 2 dk gibi kısa sürede elde etmişlerdir.



X:H, Cl, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>

**Şekil 2.7** Kalgon türevlerinin mikrodalga ile sentezi

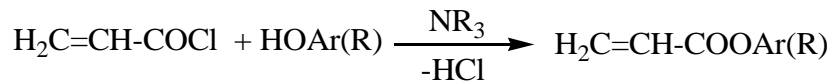
Sebti vd. (2001), yaptıkları iki çalışmadan ilkinde; astofenon ve benzaldehit türevlerini metanol içerisinde ve katalitik miktarda doğal fosfat katkılı NaNO<sub>3</sub>/NP ile etkileştirerek, ikincisinde ise doğal fosfat katkılı LiNO<sub>3</sub>/ NP ile etkileştirerek yeni bir yöntemle ve yüksek verimlerde kalgon türevlerini sentezlemişlerdir.



**Şekil 2.8** Kalgon türevlerinin doğal fosfat katkılı kataliz ile sentezi

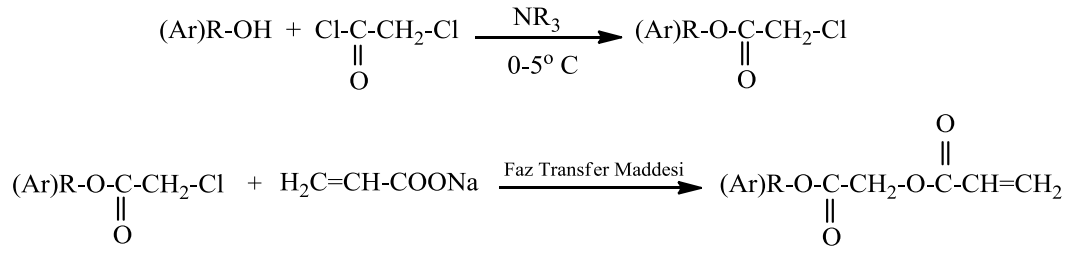
### 2.13 Fonksiyonel Metakrilat Monomerinin Sentez Reaksiyonları

Aktif fonksiyonel metakrilatlar alkil(aril) grubu ihtiva eden alkoller ve N-hidroksi bileşiklerinin metakriloil klorür ile reaksiyonlarından elde edilir.



**Şekil 2.9** Metakrilatların Metakriloilklorürden Sentezi

Fonksiyonel metakrilat monomeri sentezlemenin bir diğer yolu da metakrilik asit' in kuru sodyum tuzunun aktif halojen taşıyan bileşikler ile uygun şartlardaki reaksiyonudur (Schoutten-Bouman reaksiyonu) (Fessenden 1992).



**Şekil 2.10** Metakrilatların sodyum metakrilattan sentezi.

## 2.14 Kalgon Esaslı Metakrilat Polimerleri Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Akrilat ve metakrilat esaslı polimerler uygulama alanları geniş, çok yönlü malzemelerdir. Bu polimerler optik özellikleriyle bilinirler. Bunun dışında tıp alanında ortopedide (Bose 2010), diş dolgusu yapımında (Eeva 2004) ve yumuşak doku uyumlu malzemelerin (Nazhat 2001) geliştirilmesinde de akrilat/metakrilat türü polimerlerden yararlanılmıştır. Bu uygulama alanlarına ek olarak son yıllarda biyolojik aktif madde olarak kullanılabilen metakrilat esaslı polimerler de sentezlenmiştir (Soykan 2006).

Literatürde kalgon esaslı metakrilat monomerlerinin stirenle kopolimerizasyonu ile ilgili çok fazla çalışma bulunmamakla beraber ticari metakrilatlarla kopolimerlerinin sentezine ve bazı özelliklerinin incelenmesine yönelik çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalarla ilgili aşağıdaki örnekler verilebilir.

Subramanian vd. (2001), 4-akriloiloksifenil-4'-metoksistiril keton monomerini ve bu monomerin glisidil metakrilat ile kopolimerlerini sentezleyerek, yapılarını <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR ve UV spektroskopik teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Kopolimerlerin bileşimlerini <sup>1</sup>H-NMR tekniği ile hesaplayarak, monomer reaktivite oranlarını F-R ( $r_1=2.26$ ,  $r_2=0.60$ ) ve K-T ( $r_1=2.24$ ,  $r_2=0.50$ ) yöntemleriyle belirlemişlerdir. Polimerlerin termal özelliklerini TG-DTA/DSC teknikleriyle hava atmosferinde inceleyerek molekül ağırlıklarını jel geçirgenlik kromatografisi tekniği ile bulmuşlardır. Sentezlenen polimerlerin fotoreaktivite özelliklerini UV spektrometresiyle incelemişlerdir.

Santhi vd. (2006), 3-metakriloiloksistiril-4'-metilfenil ketonun metil metakrilat ile kopolimerizasyonu 70 °C'de benzoil peroksit başlatıcısıyla metil etil keton çözücüsünde serbest radikal olarak gerçekleştirmiş, yapı analizinde spektroskopik yöntemler kullanmışlardır. Monomer reaktivite oranlarını F-R ( $r_1=0.94$ ,  $r_2=0.36$ ), K-T

( $r_1=0.97$ ,  $r_2=0.41$ ), EKT ( $r_1=0.97$ ,  $r_2=0.40$ ) ve RREVM ( $r_1=0.90$ ,  $r_2=0.39$ ) yöntemleriyle belirlemişlerdir. Polimerlerin molekül ağırlıkları ve heterojenlik indisleri jel geçirgenlik kromatografisi ile bulunmuştur. Kopolimerlerin termal kararlılıkları 3-metakriloiloksistiril-4'-metilfenil keton içeriğinin artmasıyla artmıştır. Kalgon grubu içeren bu kopolimerlerin fotoreaktif özelliklerini kloroform çözücüsünde UV spektroskopisiyle çalışmışlardır.

Selvam vd. (2005), 4-metakriloiloksifenil-3',4'-dimetoksistiril ketonun metil metakrilat ile kopolimerizasyonunu farklı bileşimlerde 70 °C'de serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle hazırlamış, polimerlerin yapılarını UV, FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopik teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Kopolimer dönüşümlerini % 10'un altında tutularak monomer reaktivite oranlarını, F-R ( $r_1=0.42$ ,  $r_2=0.30$ ), K-T ( $r_1=0.42$ ,  $r_2=0.26$ ), EKT ( $r_1=0.40$ ,  $r_2=0.27$ ) ve EVM ( $r_1=0.40$ ,  $r_2=0.28$ ) yöntemleriyle hesaplamışlardır. Kopolimerlerin termal kararlılıkları 4-metakriloiloksifenil-3',4'-dimetoksistiril keton monomerinin konsantrasyon artışıyla arttığı belirlenmiştir. Kalgon grubu içeren kopolimerlerin fotoreaktivitesini kloroform çözücüsünde UV spektroskopisiyle incelemişlerdir.

Tamilvanan vd. (2008), 4-(2'-metoksisinamoil)fenil akrilat ve 4-(2',5'-dimetoksisinamoil)fenil akrilat monomerlerini sentezleyerek bu monomerlerin homopolimerizasyonlarını serbest radikalik yolla gerçekleştirmişlerdir. Homopolimerlerin yapı karakterizasyonunu UV, FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopik teknikleriyle karakterize etmişler, termal özelliklerini DSC ve TGA ile çalışmışlardır. Polimerlerin fotokroslink özelliklerini farklı çözücülerde UV spektroskopisiyle inceleyerek, fotorezist malzemeler olarak kullanımlarını araştırmışlardır.

Subramanian vd. (2000), 4-Metakriloiloksifenil-4'-Metoksistiril Keton monomerini sentezleyerek homopolimerizasyonunu 70 °C'de benzoil peroksit başlatıcısı kullanarak serbest radikalik yolla gerçekleştirmişlerdir. Homopolimerin fotokroslink özelliğini UV spektrometresiyle ince film halinde ve çözelti ortamında incelemişlerdir.

Rehab (1998), yapısında kalgon grubu içeren yeni bir ışığa duyarlı  $\beta$ -benzoil stiren metakrilat monomerini sentezleyerek homopolimerizasyonunu, stiren ve metil

metakrilatla kopolimerizasyonunu yapmıştır. Elde ettiği polimerlerin fotokimyasal özelliklerini farklı çözücü ve konsantrasyonlar için UV spektrometresiyle incelemiştir.

Selvam vd. (2005), yapısında kalgon fonksiyonel grubu içeren 4-akrilamidofenil-4'-N, N' dimetilstiril keton ve 4-akrilamidofenil-2',3'-benzostiril keton monomerlerini sentezleyerek bu monomerlerin serbest radikalik yolla homopolimerizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Sentezledikleri polimerlerin negatif fotorezist malzemeler için gerekli termal ve termo-oksidatif kararlılığa sahip olduğunu termogravimetrik analizlerle belirlemişlerdir. Ayrıca bu polimerlerin UV ışınlarıyla fotokroslink olma süresi üzerine farklı çözücü ve konsantrasyonların etkilerini incelemişlerdir.



### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1 DeneYlerde Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, çeşitli boyutlarda mağnetik balıklar.
- Soğutucu olarak tuz-buz karışımı, buzdolabı.
- Sıcaklık ölçümleri için -10 ile 200 °C arası gösteren termometre.
- Isıtma için ısıtıcılar ve polimerizasyon için termostatlı yağ banyosu, sıvı vazelin.
- Argon Gazı: Polimerizasyon reaksiyonlarında ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için kullanıldı.

#### 3.2 DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

- a. Reaktifler: 4- hidroksi asetofenon, 4-metoksi benzaldehit, metakriloil klorür, trietilamin, sodyum hidroksit, tetrahidrofuran.
- b. Kurutucular: Susuz magnezyum sülfat, susuz kalsiyum klorür, metalik sodyum.
- c. Başlatıcılar: Serbest radikal polimerizasyon için 2, 2' Azobisisobütironitril (AIBN)
- d. Monomerler: MPMSK monomeri laboratuarda sentezlendi. Stiren .
- e. Çözücüler: 1,4-dioksan, diklormetan, kloroform, tetrahidrofuran, aseton, etil alkol, dietileter, n-hekzan, CDCl<sub>3</sub>.
- f. Çöktürücüler: Metil alkol, etil alkol.

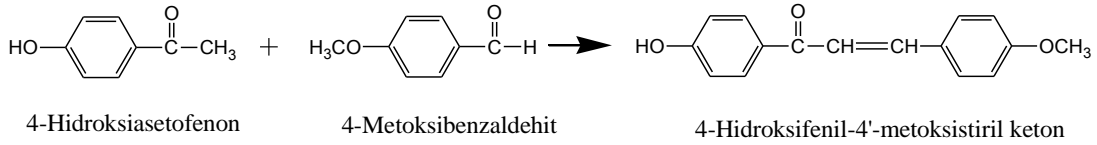
### 3.3 DeneYlerde Kullanılan Cihazlar

- Tartımlar için Elektronik Terazı: Precisa XB 220A
- $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları için Bruker 400 MHz AVIII 400. Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Elazığ.
- IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum 100 model FT IR Spektrometre, Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adıyaman.
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50 (Fırat Üniversitesi)
- Polimerlerin TGA eğrileri için Perkin Elmer marka SII 7300 model TGA/DTA.
- Polimerlerin ortalama moleköl ağırlıklarının tayini için Agilent 1100 Series cihazı.
- Sentezlenen maddelerin çözücülerini uzaklaştırmak için BUCHI Rotavapor R-210.
- Kurutma işlemi için Elektro-Mag M 50 model Etüv.

## 4. DENEYLER

### 4.1 4-Hidroksifenil-4'-Metoksistiril Keton'un (HPMSK) Sentezi

250 mL'lik bir reaksiyon balonuna, bir termometre ve bir damlatma hunisi takıldı. Balona 6.8 g (0.050 mol) 4-hidroksi asetofenonun 100 mL etil alkol'de ki çözeltisi ile 40 mL saf suda çözülmüş olan 8 g NaOH konuldu. Balon magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Çözelti ortamı tuz-buz banyosunda 0-5 °C'ye soğutuldu. 6,08 mL (0.050 mol) 4-metoksi benzaldehit'in 40 mL etil alkol'deki çözeltisi damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyona 16 saat daha oda sıcaklığında devam edildi. Elde edilen kalgon bileşiği 2M lık HCl çözeltisi ile nötrleştirildi. Çöken katı çözeltiden süzülerek ayrıldı. Süzüntü soğuk suyla birkaç kez yıkandıktan sonra kurutuldu ve metil alkolde iki defa kristallendirildi. Kalgon bileşiği IR, <sup>1</sup>H-NMR yöntemleriyle spektroskopik olarak karakterize edildi. ( 9.52 g, Verim % 70, Erime Noktası: 183 °C )

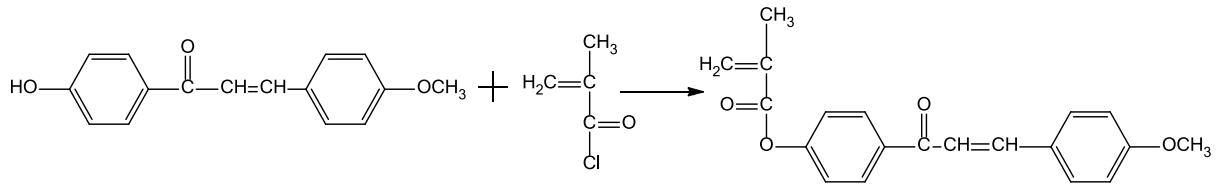


**Şekil 4.1** 4-Hidroksifenil-4'-Metoksistiril Keton'un Sentezi

### 4.2 4-Metakriloiloksifenil-4'-Metoksistiril Keton (MPMSK) Monomerinin Sentezi

4-Hidroksifenil-4'-metoksistiril keton bileşiği kullanarak metakrilat esaslı kalgon monomeri sentezlendi. Bu amaçla 250 mL'lik bir reaksiyon balonuna, bir termometre ve bir damlatma hunisi takıldı. Balona 8 g (0.032 mol) HPMSK bileşiğinin 75 mL THF de ki çözeltisi ile 4.8 mL (0.032 mol) trietilamin ilave edildi. Tüm karışım magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Bu karışım tuz buz karışımı içerisinde 0-5 °C ye soğutuldu. Karıştırma işlemi devam ederken 30 mL THF içerisinde çözülmüş olan 3.3 mL (0,032 mol) metakriloil klorür çözeltisi damla damla karışıma ilave edildi. Reaksiyon ekzotermik olduğundan dolayı damlatma işlemi yaklaşık 30 dk da tamamlandı. Reaksiyona oda şartlarında 12 saat daha devam edildi. Reaksiyon bittikten

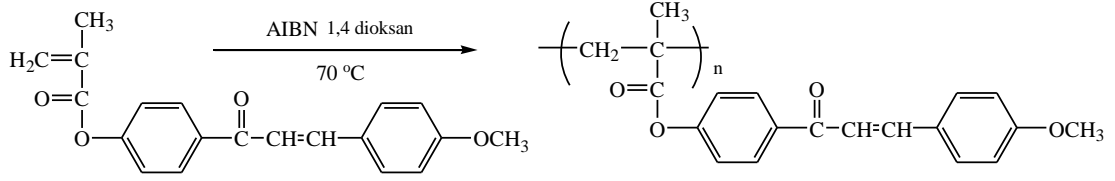
sonra elde edilen trietilamin tuzu süzüldü. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen monomer kloroform fazına alınarak önce % 5' lik NaOH çözeltisiyle sonra saf suyla yıkanarak nötrleştirildi. Kloroform fazındaki monomer bir gece MgSO<sub>4</sub> üzerinde kurutuldu, çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Monomer etilasetat-etanol (1:1) karşımında kristallendirildi. MPMSK monomeri IR, <sup>1</sup>H-NMR yöntemleriyle spektroskopik olarak karakterize edildi (7.49 g, Verim % 65, Erime Noktası: 109 °C).



**Şekil 4.2** 4-Metakriloiloksifenil-4'-Metoksistiril Keton Monomerinin Sentezi

### 4.3 Poli(4-Metakriloiloksifenil-4'-Metoksistiril Keton) Homopolimerinin Sentezi

4 g MPMSK monomeri bir polimerizasyon tüpüne alındı. Üzerine 0,04 g Azobisiso bütironitril (AIBN) (monomer ağırlığına göre % 1 oranında) başlatıcısı ve 12 mL 1,4- dioksan çözücüsü kondu. Polimerizasyon tüpü içinden 15 dk süre ile azot gazı geçirildikten sonra kapatıldı. Polimerleşme 70 °C'ye ayarlı yağ banyosunda 3 saat süreyle gerçekleştirildi. Polimerizasyon tüpü soğuduktan sonra, viskoz olan polimer çözeltisine akıcılık kazandırmak amacıyla biraz diklorometan çözücüsü ilave edildi. Bu polimer çözeltisi, yaklaşık 10 katı kadar çöktürücü (etil alkol) içine damla damla ilave edilip sürekli karıştırılarak çöktürüldü. Elde edilen Poli(4-metakriloiloksifenil-4'-metoksistiril keton) Poli(MPMSK) polimerinin safsızlıklarının tam olarak giderilmesi amacıyla polimer tekrar diklorometanda çözülüp etil alkolde çöktürüldü. Çöktürülen homopolimerler önce açık havada, sonra vakumlu etüvde 40 °C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.



**Şekil 4.3** Poli(MPMSK) Homopolimerinin Sentezi

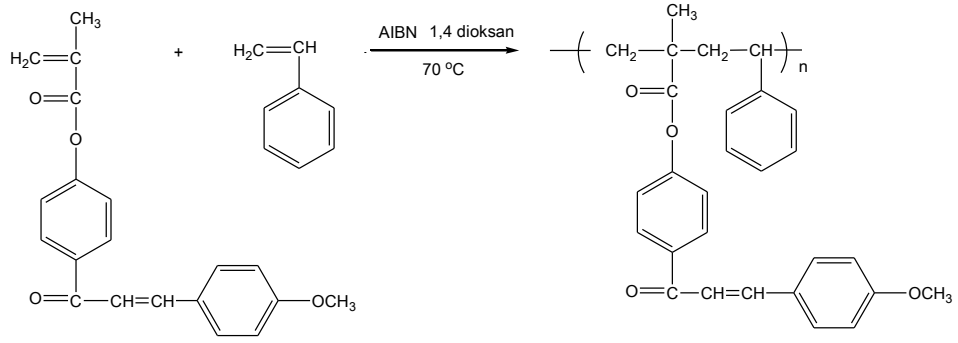
#### 4.4 Poli(4-Metakriloiloksifenil-4'-Metoksistiril Keton-ko-Stiren) Kopolimerlerinin Hazırlanması

% 5'lik NaOH çözeltisiyle yıkanarak saflaştırılan stiren monomeri ile sentezlenen MPMSK monomerinden molca değişik yüzdelerde kopolimerler hazırlandı. Kullanılan monomer, başlatıcı ve çözücü miktarları Tablo 4.1'de verilmiştir.

**Tablo 4.1** Kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları

Örnek	MPMSK		St		AIBN (g)	MPMSK(%) Mol	St(%) Mol
	g	mol	g	mol			
1	0.161	$5 \times 10^{-4}$	0.468	$4.5 \times 10^{-3}$	0.0063	10	90
2	0.322	$1 \times 10^{-3}$	0.416	$4 \times 10^{-3}$	0.0073	20	80
3	0.402	$1.25 \times 10^{-3}$	0.241	$2.33 \times 10^{-3}$	0.0065	35	65
4	0.536	$1.66 \times 10^{-3}$	0.173	$1.66 \times 10^{-3}$	0.0071	50	50
5	0.563	$1.75 \times 10^{-3}$	0.078	$7.5 \times 10^{-4}$	0.0064	70	30
6	0.483	$1.5 \times 10^{-3}$	0.017	$1.6 \times 10^{-4}$	0.0050	90	10

Tablo 4.1'de verilen miktarlar kullanılarak altı değişik oranda kopolimerler hazırlandı. Bunun için 6 adet polimerizasyon tüpüne tablolarda belirtilen miktarlarda MPMSK ve St monomerleri konuldu. Üzerine sırasıyla AIBN başlatıcısı (toplam monomer miktarının % 1'i oranında) ve toplam monomer miktarının 5 katı kadar 1,4-dioksan çözücüsü ilave edildi. Polimerizasyon çözeltisinin içinden 10 dk süre ile azot gazı geçirildikten sonra polimer tüpleri hava almayacak şekilde kapatıldı. Polimerleşme 70 °C'ye ayarlı termostatlı yağ banyosunda 1 saat süreyle gerçekleştirildi. Polimerizasyon bitiminde tüpler yağ banyosundan alındı ve soğutulmuş reaksiyon durduruldu. Poli(MPMSK-ko-St) polimer sistemi için reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



**Şekil 4.4 Poli(MPMSK-ko-St) Kopolimer Sentezi**

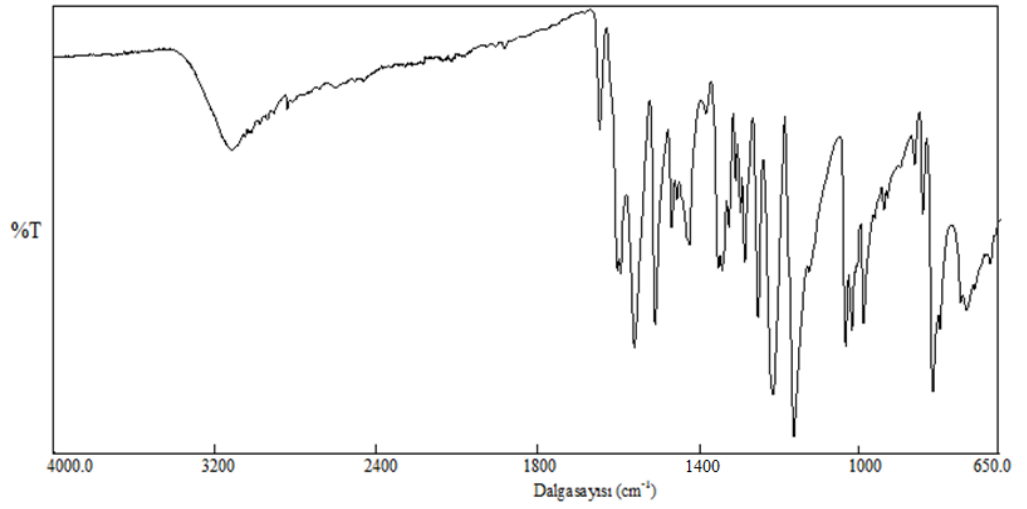
#### 4.5 Poli(MPMSK-ko-St) Kopolimerlerin Çöktürülmesi

Polimerizasyonları gerçekleştirilen kopolimerler öncelikle diklormetan ile seyreltildi. Kopolimerleri çöktürmek için 6 adet beher hazırlandı. Bu beherler 1'den 6'ya kadar numaralandırıldı. Her bir behere polimer çözeltisinin hacimce yaklaşık 10 katı kadar etil alkol konuldu ve bir magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Daha sonra polimer çözeltileri çöktürücü içerisine damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Kopolimerlerin içindeki monomer kalıntılarını uzaklaştırmak için polimerler diklormetanda çözülüp tekrar etil alkolde çöktürüldü. Çöktürülen kopolimerler önce açık havada, sonra vakumlu etüvde 40 °C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Polimerizasyon sonucu elde edilen kopolimerlerin dönüşüm miktarı gravimetrik olarak belirlendi. Kopolimerlerin bileşim oranları <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarındaki integrasyon yüksekliklerinden yararlanılarak tespit edildi.

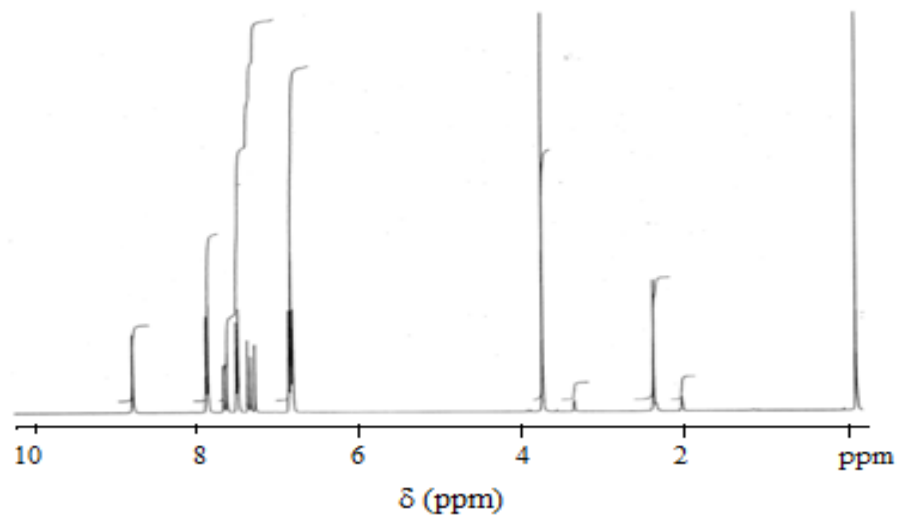
## 5. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 5.1 4-Hidroksifenil-4'-Metoksistiril Keton'un (HPMSK) Karakterizasyonu

Sentezlenen bileşğin IR spektrumu ATR ünitesine sahip cihaz ile katı olarak alınmış olup IR spektrumu Şekil 5.1'de  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ise Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.1 4-Hidroksifenil-4'-metoksistiril keton'un IR spektrumu



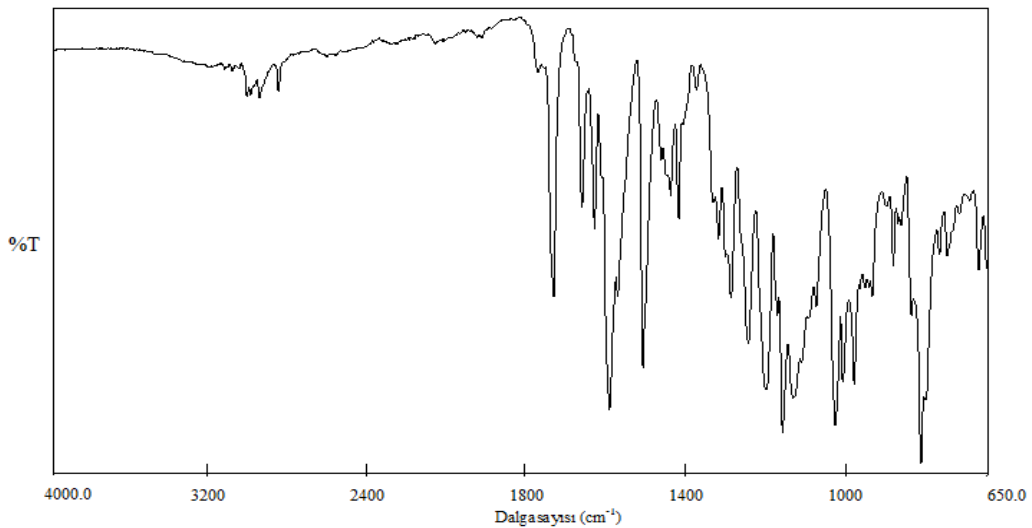
Şekil 5.2 4-Hidroksifenil-4'-metoksistiril keton'un  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Şekil 5.1’de HPMSK bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde  $3112\text{ cm}^{-1}$ ’de -OH gerilme titreşimi,  $1644\text{ cm}^{-1}$ ’de ketona ait C=O gerilme titreşimi ve  $1605\text{ cm}^{-1}$ ’de kalgon yapısından kaynaklanan -CH=CH- gerilme titreşimi bileşiği karakterize eden başlıca piklerdir.

HPMSK bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu, DMSO- $d_6$  çözücüsünde alındı. Şekil 5.2’de ki spektrum incelendiğinde  $8.8\text{ ppm}$ ’de (1H, -OH),  $7.8-6.8\text{ ppm}$ ’de (8H, aromatik; 2H -CH=CH-) ve  $3.75\text{ ppm}$ ’de (3H,  $\text{OCH}_3$ ) protonları bileşiği karakterize eden başlıca piklerdir.

#### 5.2 4-Metakriloiloksifenil-4'-Metoksistiril Keton Monomerinin Karakterizasyonu

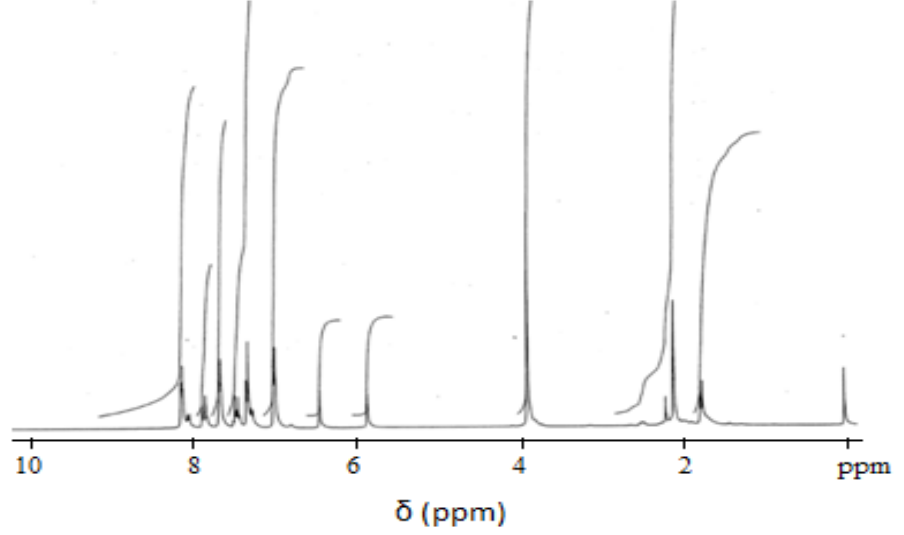
Sentezlenen MPMSK monomerinin IR spektrumu ATR ünitesi kullanılarak katı olarak alınmış olup IR spektrumu Şekil 5. 3’de verilmiştir. Şekil 5.3 incelendiğinde  $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ ’de aromatik C-H gerilme titreşimi,  $2840-2950\text{ cm}^{-1}$ ’de alifatik C-H gerilme titreşimi,  $1732\text{ cm}^{-1}$ ’de ester C=O gerilme titreşimi,  $1660\text{ cm}^{-1}$ ’de keton C=O gerilme titreşimi,  $1593$  ve  $1510\text{ cm}^{-1}$ ’de aromatik C=C gerilme titreşimleri,  $1245$  ve  $1202\text{ cm}^{-1}$ ’de  $\text{OCH}_3$  grubundan kaynaklanan C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri monomeri karakterize eden başlıca piklerdir.



Şekil 5.3 MPMSK Monomerinin FT-IR Spektrumu



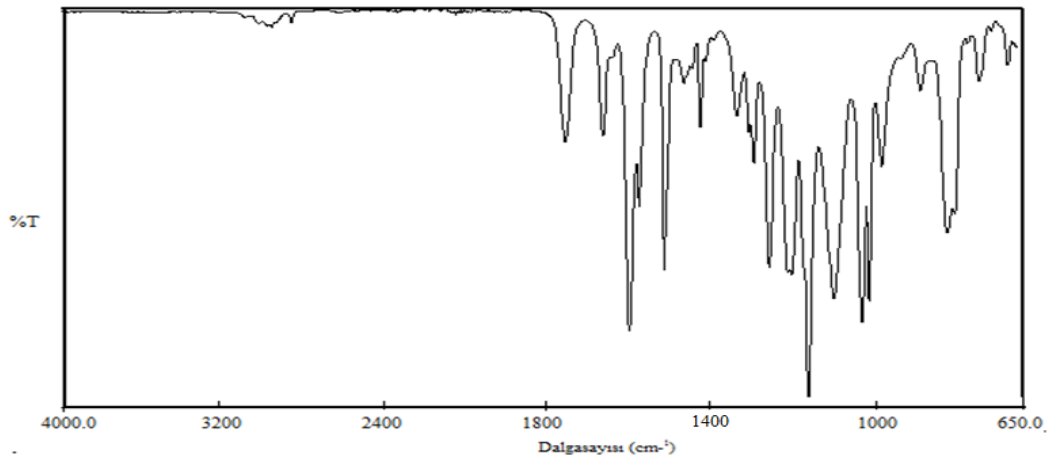
CDCl<sub>3</sub> çözücüsünde alınan MPMSK monomerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 5.4' de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde 8.0-6.9 ppm'de (8H, aromatik protonlar, 2H -CH=CH-) 6.4 ve 5.8 ppm'de (2H, S,-CH<sub>2</sub>=), 3.85 ppm'de (3H, OCH<sub>3</sub>), 1.9 ppm'de (3H, CH<sub>3</sub>) protonları monomeri karakterize eden başlıca piklerdir.



Şekil 5.4 MPMSK Monomerinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

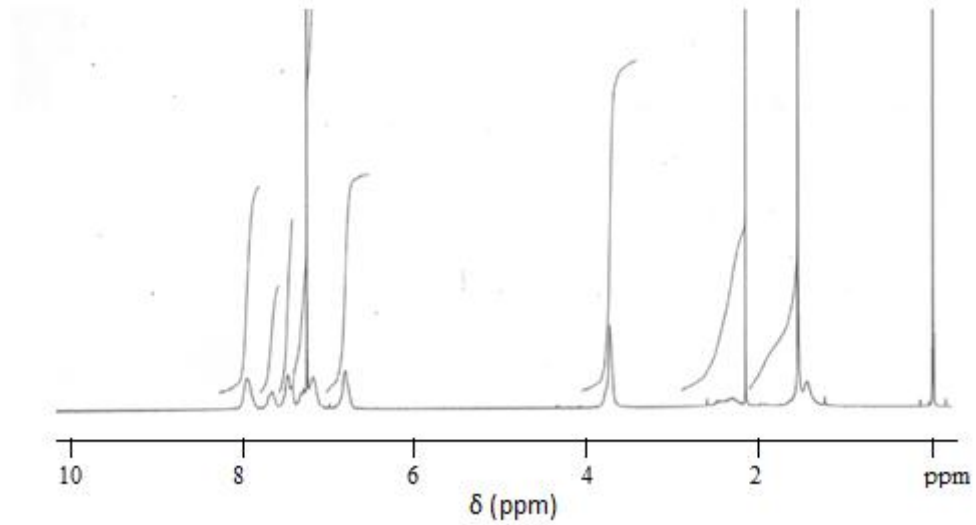
### 5.3 Poli(4-Metakriloiloksifenil-4'-Metoksistiril Keton) Homopolimerinin Karakterizasyonu

Sentezlenen Poli(MPMSK) homopolimerinin IR spektrumu ATR başlık kullanılarak katı olarak alınmış olup IR spektrumu Şekil 5.5' de verilmiştir



Şekil 5.5 Poli(MPMSK) Homopolimerinin IR Spektrumu

Şekil 5.5 incelendiğinde 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilme titreşimi, 2840-2950  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme titreşimi, 1750  $\text{cm}^{-1}$ 'de ester C=O gerilme titreşimi, 1660  $\text{cm}^{-1}$ 'de şiddetli ve 1640  $\text{cm}^{-1}$ 'de zayıf pik keton C=O gerilme titreşimi, 1595 ve 1508  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C gerilme titreşimleri, 1250 ve 1210  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{OCH}_3$  grubundan kaynaklanan C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri homopolimeri karakterize eden başlıca piklerdir.



**Şekil 5.6** Poli(MPMSK) Homopolimerinin  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu

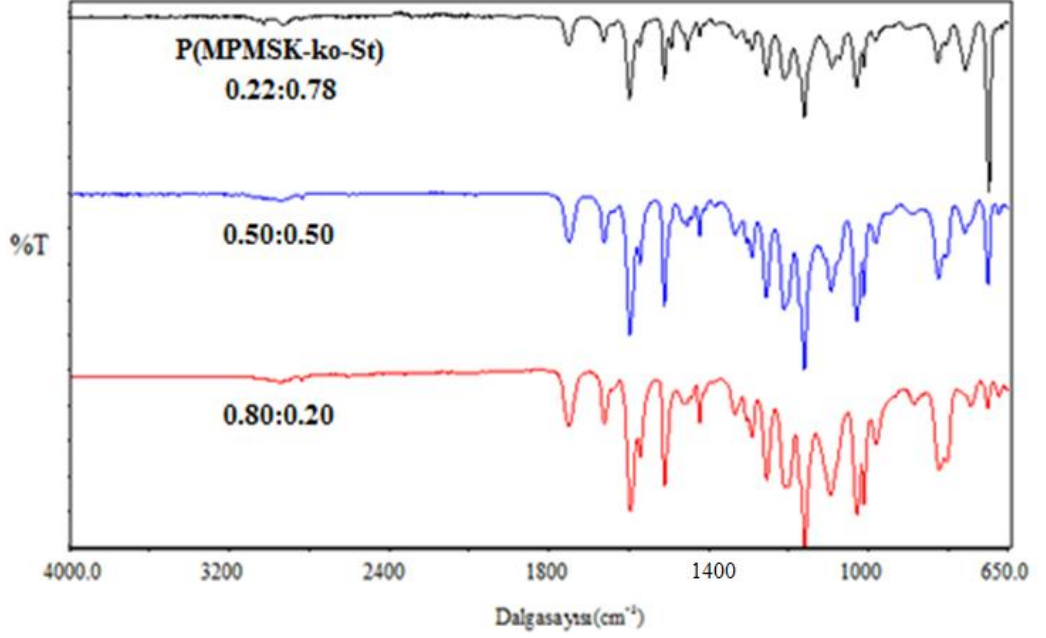
$\text{CDCl}_3$  çözücüsünde alınan Poli(MPMSK) homopolimerinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu Şekil 5.6'da verilmiştir. Spektrum incelendiğinde 7.9-6.5 ppm'de (8H, aromatik protonlar; 2H  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 3.80 ppm'de (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.7-2.2 ppm'de (alifatik  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$ ) protonları homopolimeri karakterize eden en spesifik piklerdir.

#### **5.4 Poli(MPMSK-ko-St) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu**

Sentezlenen Poli(MPMSK-ko-St) kopolimerinin IR spektrumu ATR başlık kullanılarak katı olarak alınmış olup IR spektrumu Şekil 5.7'de verilmiştir.

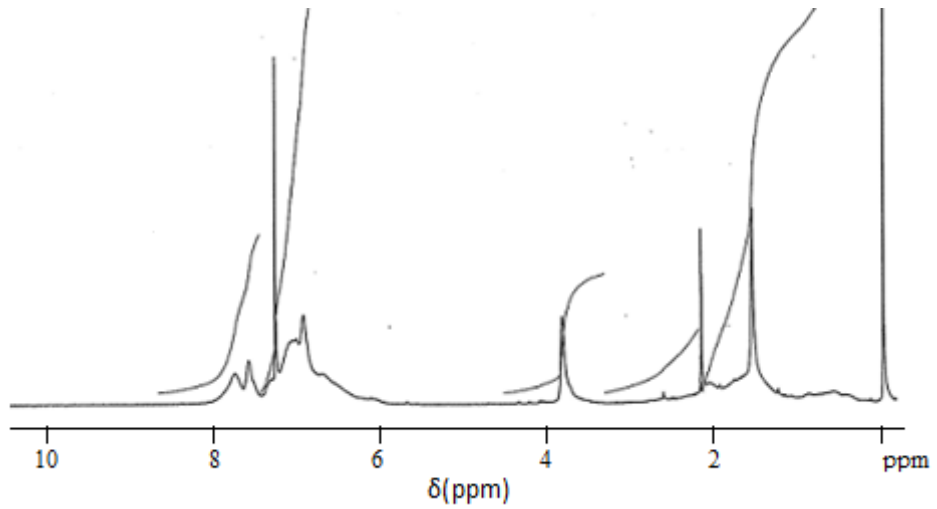
Şekil 5.7 incelendiğinde 1745  $\text{cm}^{-1}$ 'de ester C=O gerilme titreşimi, 1660  $\text{cm}^{-1}$ 'de keton C=O gerilme titreşimi, 1595 ve 1510  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C gerilme titreşimleri, 1255 ve 1210  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{OCH}_3$  grubundan kaynaklanan C-O-C asimetrik gerilme

titreşimleri,  $700\text{ cm}^{-1}$ 'de mono sübtitüe benzen için aromatik C-H gerilme titreşimi kopolimeri karakterize eden başlıca piklerdir.

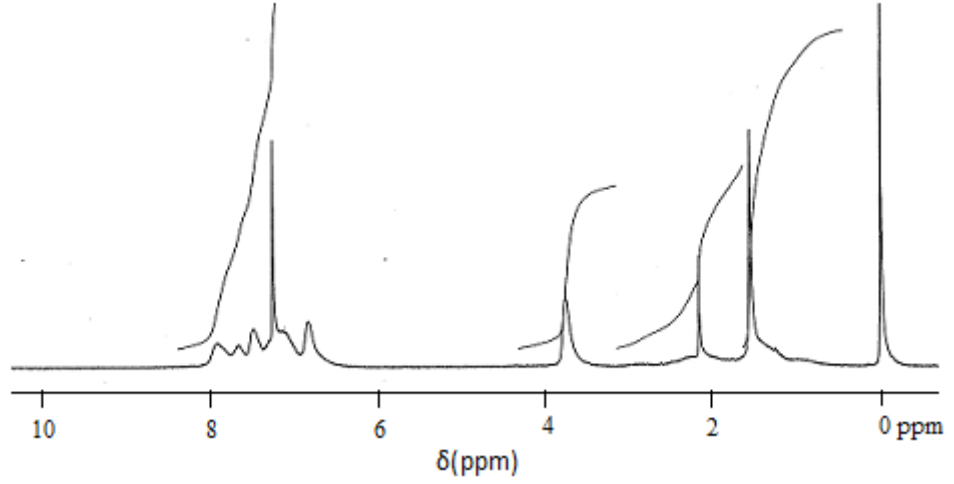


Şekil 5.7 Poli(MPMSK-ko-St) Kopolimerinin IR Spektrumu

$\text{CDCl}_3$  çözücüsünde alınan Poli(MPMSK-ko-St) kopolimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 5.8 ve 5.9'da verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde 7.9-6.9 ppm'de (aromatik protonlar ve kalgon yapısına ait  $-\text{CH}=\text{CH}-$  protonları), 3.85 ppm'de ( $\text{OCH}_3$ ), 1.5-2.1 ppm'de (alifatik  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$ ) protonları kopolimerleri karakterize eden başlıca piklerdir.



Şekil 5.8 Poli(MPMSK-ko-St) (0.26:0.64) Kopolimerinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



Şekil 5.9 Poli(MPMSK-ko-St) (0.80:0.20) Kopolimerinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

### 5.5 MPMSK-ko-St Kopolimer Sistemi için Monomer Beslenme Oranları

MPMSK ile St'nin beş farklı oranda serbest radikalik yolla hazırlanan kopolimerlerinin bileşimleri <sup>1</sup>H-NMR spektrumundan yararlanılarak hesaplandı. Bileşimler hesaplanırken kopolimerlerdeki MPMSK monomerinin yapısında bulunan aromatik, metoksi ve CH=CH protonları ile stirenin yapısında bulunan aromatik protonlar esas alındı. Bu protonların integrasyon yüksekliklerinden yola çıkılarak aşağıdaki eşitliğe göre kopolimerlerin bileşimleri belirlendi.

$$\frac{\text{Metoksi protonlarının integrasyon yükseklikleri}}{\text{Aromatik ve CH = CH protonların integrasyon yükseklikleri}} = \frac{3m_1}{10m_1 + 5m_2}$$

$m_1$ =Kopolimerdeki MPMSK monomerinin mol fraksiyonu

$m_2$ =Kopolimerdeki St monomerinin mol fraksiyonu

**Tablo 5.1** Monomer Bileşimi ve Kopolimer Beslenme Oranları

Polimer	Başlangıç monomer bileşimleri		Dönüşüm (%)	$I_{Ar+CH=CH}$	$I_{OCH_3}$	Kopolimer bileşimleri	
	MPMSK ( $M_1$ )	St( $M_2$ )				MPMSK ( $m_1$ )	St( $m_2$ )
1	0.10	0.90	16	17.60	2.00	0.22	0.78
2	0.20	0.80	20	12.64	2.00	0.36	0.64
3	0.50	0.50	26	9.98	2.00	0.50	0.50
4	0.70	0.30	31	10.11	2.16	0.55	0.45
5	0.90	0.10	42	7.56	2.00	0.80	0.20

Burada  $M_1$ =MPMSK monomerinin başlangıçta alınan mol fraksiyonu

$M_2$ =St monomerinin başlangıçta alınan mol fraksiyonu

Toplam mol kesri her zaman için 1'e eşit olduğundan dolayı  $m_1+m_2=1$  ise  $m_2=1-m_1$ 'dir.

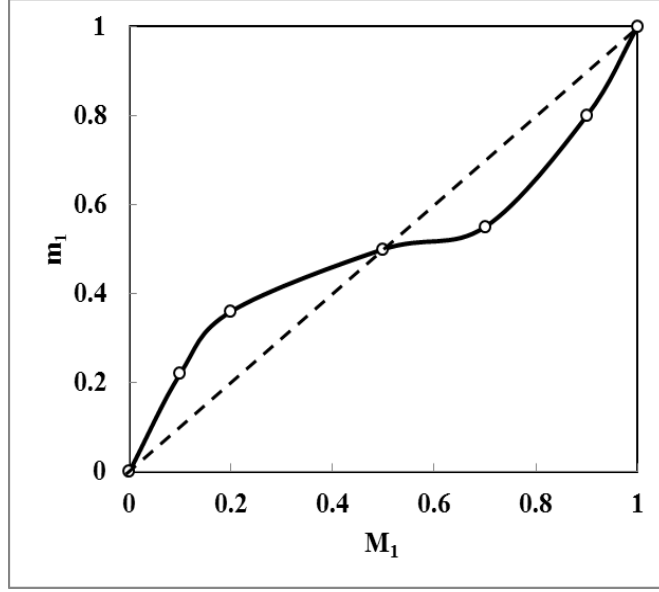
1 nolu polimer örneği için kopolimer bileşimlerinin hesaplama yöntemi aşağıdaki gibidir.

$$\frac{3m_1}{10m_1 + 5(1 - m_1)} = \frac{2.00}{17.60}$$

%  $m_1=0.22$  ve %  $m_2=1-m_1=0.78$  olarak hesaplanır.

Diğer örnekler içinde  $^1H$ -NMR spektrumundan elde edilen pik yükseklikleri kullanılarak benzer hesaplamalarla bileşimler belirlendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.1'de verildi. Kopolimerlerin % dönüşümleri ise gravimetrik olarak hesaplandı.

MPMSK monomerinin kopolimer bileşimindeki mol fraksiyonu ( $m_1$ ) ile başlangıçta alınan mol fraksiyonu ( $M_1$ ) arasındaki ilişki Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10 Poli(MPMSK-ko-St) için kopolimer bileşim grafiği

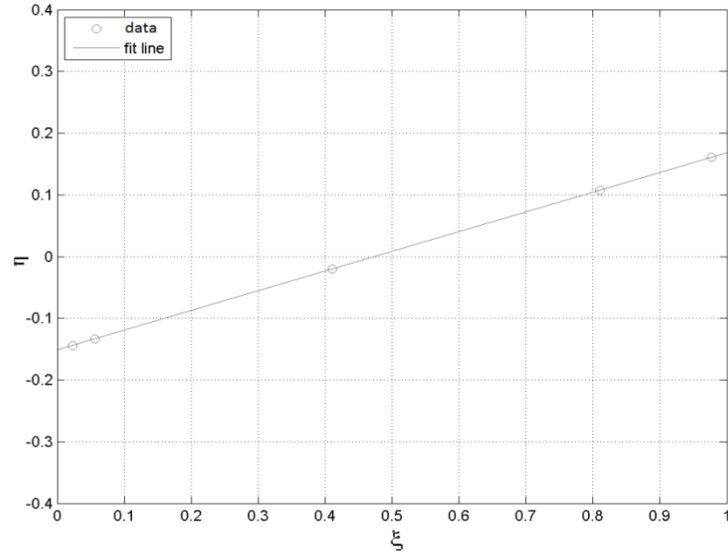
### 5.6. Poli(MPMSK-ko-St) Sisteminin Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

Tablo 5.1'de poli(MPMSK-ko-St) kopolimerleri için beslenme oranları, kopolimer bileşimleri ve % dönüşüm değerleri verildi. Sentezlenen kopolimer sistemlerinde gravimetrik olarak hesaplanan dönüşümlerin % 16 ile % 42 arasında değiştiği belirlendi. Kopolimerlerin reaktiflik oranlarının hesaplanmasında yaygın olarak kullanılan Fineman-Ross ve Kelen Tüdös yöntemleri hesaplama açısından çok kompleks olmayan, basit matematiksel denklemlerle hesaplanabilen yöntemlerdir ve % 15 dönüşüme kadar reaktiflik oranlarıyla ilgili güvenilir sonuçlar verir. Ancak bu yöntemler dönüşüm oranının yüksek olduğu durumlarda yüksek dönüşümü hesaba katmadığı için güvenilir sonuçlar vermez. Kelen ve Tüdös tarafından geliştirilen Extended Kelen Tüdös (EKT) yöntemi ile Sünbül ve Giz tarafından geliştirilen Doğrusal Olmayan En Küçük Kareler (NLLS) yöntemi % 50 dönüşüme kadar reaktiflik oranlarıyla ilgili güvenilir sonuçlar verir. Kopolimer sistemlerimizde dönüşümlerin % 15 den daha fazla olmasından dolayı çalışmada reaktivite oranlarını belirlemek için EKT ve NLLS yöntemleri kullanılmıştır. NLLS yöntemi kompleks matematiksel hesaplamalar içerdiğinden dolayı bu yöntemle reaktiflik oranı hesabı bir bilgisayar programı yardımıyla yapılabilir (Yayla 2012).

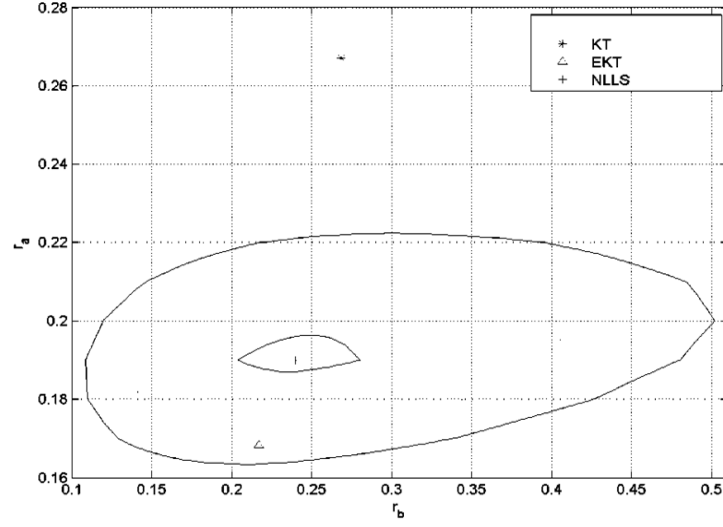
**Tablo 5.2** Poli(MPMSK-ko-St) Sistemi için EKT Parametreleri

Polimer	X	Y	$\xi_1$	$\xi_2$	Z	F	G	$\xi$	$\eta$
1	0.11	0.28	0.352	0.138	2.90	0.033	-0.247	0.022	-0.144
2	0.25	0.56	0.36	0.160	2.56	0.085	-0.170	0.056	-0.133
3	1.00	1.00	0.26	0.260	1.00	1.00	0.00	0.411	-0.019
4	2.33	1.22	0.243	0.465	0.44	6.136	0.497	0.813	0.107
5	9.00	4.00	0.373	0.840	0.25	61.50	11.76	0.977	0.161

$$\alpha = \sqrt{F_{\max} \cdot F_{\min}} = 1.43$$



**Şekil 5.11** MPMSK-St kopolimer sistemi için EKT grafiği



Şekil 5.12 MPMSK-St kopolimer sistemi için NLLS grafiği

Tablo 5.3 MPMSK-St kopolimer sistemi monomer reaktivite oranları değerleri

Metot	$r_a$	$r_b$
EKT	0.17	0.22
NLLS	0.19	0.24

$r_a$  ve  $r_b$  sırasıyla MPMSK ve St'nin monomer reaktivite oranlarıdır.

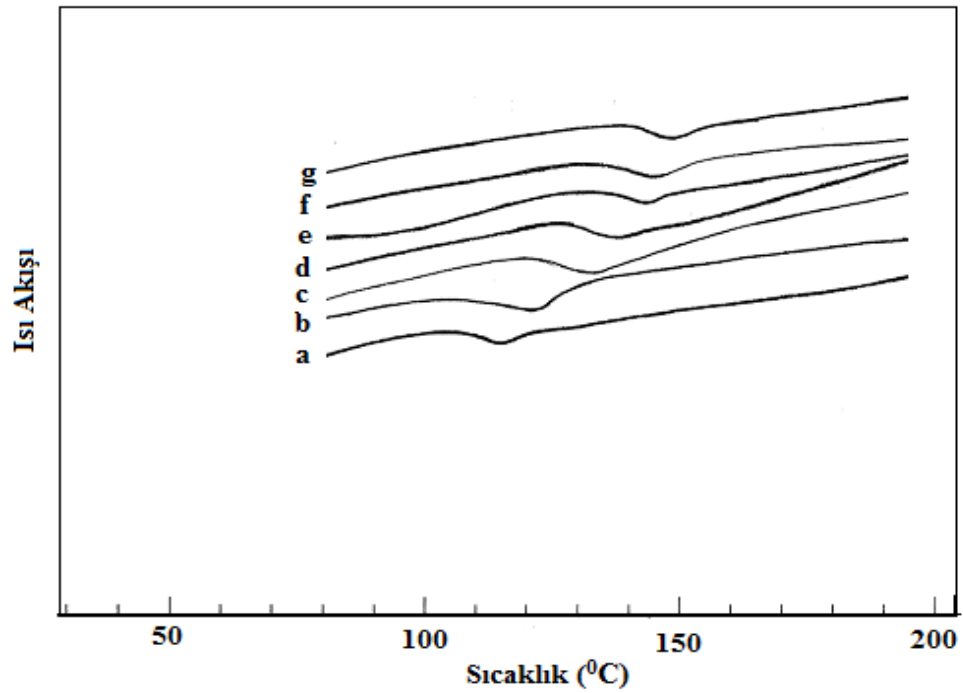
### 5.7 Homopolimer ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri

Poli(MPMSK), poli(St) homopolimerleri ve poli(MPMSK-ko-St) kopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlendi. DSC ölçümleri için 5-8 mg'lık kopolimer örnekleri azot atmosferinde 20 °C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 200 °C'ye kadar ısıtıldı.

Camsı geçiş sıcaklığının anlamı, serbest hacim kavramı üzerinden de açıklanabilir. Polimerlerin kırılmalı yapıdan yumuşak bir yapıya geçebilmesi için polimer zincirlerinin kendi etraflarında eğilip bükülme hareketlerini yapabilmeye yetecek kadar bir hacme gereksinim vardır. Serbest hacim, toplam polimer hacmi içerisinde polimer zincirlerinin kendi hacimleri dışında kullanabilecekleri diğer boş



yerlerin tamamı anlamındadır. Serbest hacmin sayısal değeri toplam polimer örneği hacminin yaklaşık %2,5'ine ulaştığı zaman polimer zincirleri eğilip bükülme hareketi yapabilirler. Bu yaklaşımla camsı geçiş sıcaklığı serbest hacim değerinin toplam polimer hacminin %2,5'ine karşılık geldiği sıcaklık şeklinde tanımlanır. Camsı geçiş sıcaklığı polimerlerin kullanım alanlarını belirleyen önemli bir parametredir. Homopolimerlerin bileşiminden oluşan blok kopolimerler dahil bütün kopolimerler tek camsı geçiş sıcaklığı gösterirler.



**Şekil 5.13** a-)Poli(St), g-)Poli(MPMSK), Poli(MPMSK-ko-St)'nin DSC Eğrileri MPMSK yüzdeleri (b- 0.22, c- 0.36, d- 0.50, e- 0.55, f- 0.80)

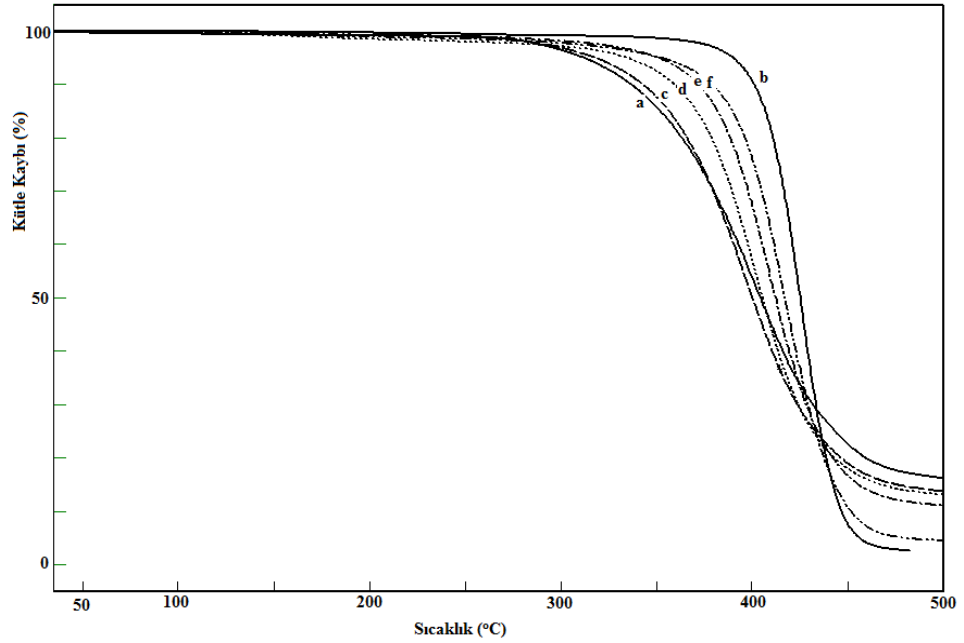
Elde edilen termogramlar Şekil 5.13'de, termogramlardan hesaplanan camsı geçiş sıcaklık değerleri Tablo 5.4'de verilmiştir. Poli(St) 109 °C'de Poli(MPMSK) ise 144 °C' de camsı geçiş sıcaklığı göstermiştir. Bütün kopolimerlerin Tg değerleri ise kendilerini oluşturan homopolimerlerinin Tg değerleri arasında bulunmuştur.

**Tablo 5.4** .Polimerlerin Camsı Geçiş Sıcaklıkları

Polimerler	Tg
Poli(St)	109
Poli(MPMSK0.22-ko-St)	117
Poli(MPMSK0.36-ko-St)	128
Poli(MPMSK0.50-ko-St)	133
Poli(MPMSK0.55-ko-St)	136
Poli(MPMSK0.80-ko-St)	140
Poli(MPMSK)	144

$m_1$ =Kopolimerdeki MPMSK monomerinin mol fraksiyonu

Poli(MPMSK), poli(St) homopolimerleri ve poli(MPMSK-ko-St) kopolimerlerinin termal kararlılıkları termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlendi. Ölçümler azot atmosferinde 20 °C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar yapıldı. Polimerlerin TGA termogramları Şekil 5.14'de, DTG termogramları Şekil 5.15' de verilmiştir.



**Şekil 5.14** a- Poli(MPMSK), b- Poli(St), Poli(MPMSK-ko-St)'nin TGA Eğrileri  
MPMSK yüzdeleri,(c- 0.80, d- 0.55,e- 0.50, f- 0.22)

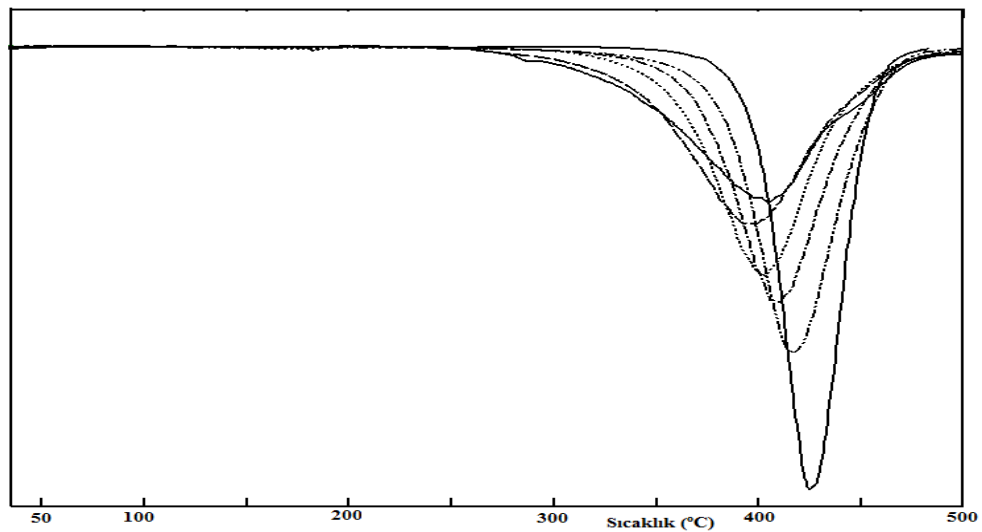
TGA eğrilerinden hesaplanan başlangıç bozunma sıcaklıkları, belirli sıcaklıklardaki kütle kayıpları ve artık oranları Tablo 5.5’de verilmiştir. MPMSK homopolimerinin başlangıç bozunma sıcaklığı 243 °C St homopolimerinin ise 323 °C’dir. Kopolimerlerin başlangıç bozunma sıcaklıkları ise MPMSK homopolimerinin başlangıç bozunma sıcaklığına yakın değerler göstermektedir. Ayrıca MPMSK homopolimeri %17 oranında artık bırakmıştır. Kopolimerler içerisinde MPMSK oranı arttıkça artık oranlarında da bir artış gözlenmiştir.

**Tablo 5.5** Polimerlerin TGA Verileri

Farklı Sıcaklıklarda Kütle Kayıpları (%)								
Polimerler	$m_1$	IDT <sup>a</sup> (°C)	%10	%30	%50	%70	%90	%Atık
Poli(MPMSK)	1.00	243	337	381	405	432	-	17
Poli(MPMSK-ko-St)	0.22	250	379	405	418	430	452	4.87
	0.50	266	373	398	412	429	550	11.7
	0.55	277	360	390	406	424	619	13.8
	0.80	235	343	380	400	423	677	14.5
Poli(St)	1.00	323	396	413	423	430	441	2.5

a= Başlangıç Bozunma Sıcaklığı

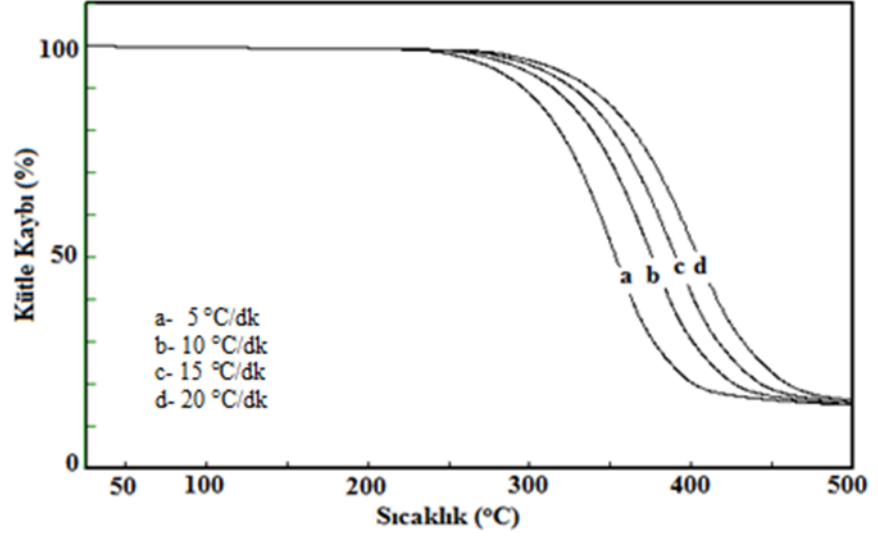
Şekil 5.15’de görüldüğü gibi hem homopolimerler hem de kopolimerlerin hepsi tek basamaklı bir bozunma göstermektedir.



**Şekil 5.15** Homopolimer ve kopolimerlerin DTG Eğrileri

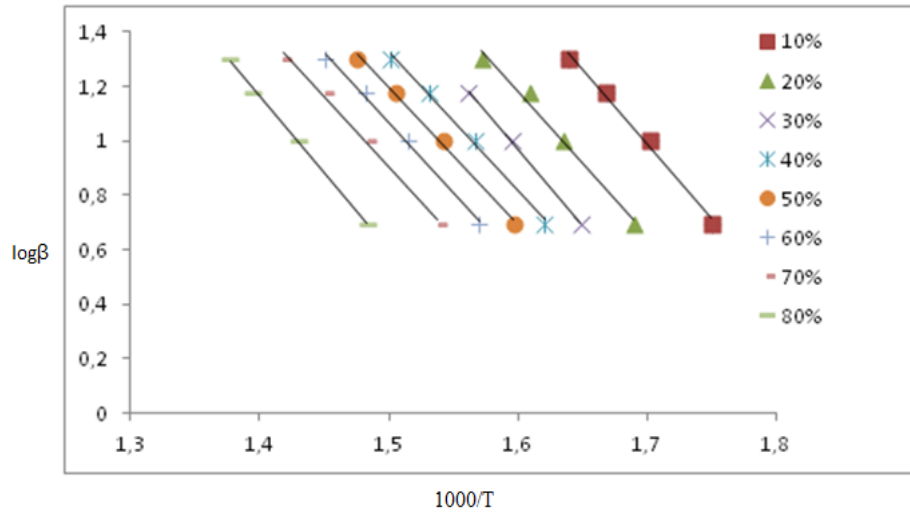
## 5.8 Poli(MPMSK) için Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Şekil 5.16'da poli(MPMSK) için farklı ısıtma hızlarında alınmış TGA termogramları görülmektedir.



**Sekil 5.16** Poli(MPMSK)'nin Farklı Isıtma Hızlarındaki TGA Eğrileri.

Şekil 5.16'da ki eğriler kullanılarak Ozawa metoduna göre termal bozunma aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.



**Şekil 5.17** Poli(MPMSK) için Ozawa Metodundan Elde Edilen Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisi Grafiği.

Sekil 5.17’de Ozowa metodundan elde edilen termal bozunma aktivasyon enerjisi grafiği gör÷lmektedir. Ozowa metoduna göre, termal bozunma aktivasyon enerjisi  $E_d$  çeşitli sıcaklıklarda elde edilmiş TGA eğrileri kullanılarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi aşağıdaki denkleme göre hesaplanır.

$$E_d = -\frac{R}{b} \left[ \frac{d \log \beta}{d(1/T)} \right]$$

Yukarıdaki eşitlikte  $R$  ideal gaz sabiti,  $b$  (0.4567) degerinde bir sabit,  $\log \beta$  ısıtma hızlarının logaritmasını ifade etmektedir (Flynn 1966). Sekil 5.17’de elde edilen doğruların eğiminden yararlanılarak yukarıdaki eşitlikden hesaplanan P(MPMSK)’nın bozunma aktivasyon enerjisi 94.87 kJ/mol olarak bulunmuştur.

## TARTIŞMA VE SONUÇ

Monomerler üzerinde yeni fonksiyonel gruplar oluşturmak onların kullanım alanlarını genişletmek açısından önemlidir. Kalgon fonksiyonel grubunu taşıyan bileşikler hem fotoreaktif özelliklerinden hem de biyolojik aktif özelliklerinden dolayı büyük önem taşırlar. Geniş bir uygulama alanına sahip olan metakrilat türü homo ve kopolimerlerin sentezi ve kullanım alanlarına yönelik çalışmalar uzun yıllardan beri yapılmaktadır. Genel olarak metakrilat esterleri hidrofilik ve hidrofobik gruplar içermelerinden dolayı endüstride ve tıpta geniş uygulama alanlarına sahiptir.

Literatürde kalgon grubu içeren metakrilat ya da akrilat türü monomerlerin sentezine ve bunların alkil grubu içeren metakrilatlarla kopolimerizasyonuna rastlanmakla beraber stiren gibi önemli bir ticari monomerle kopolimerizasyonuna çok az rastlanmıştır. Bu nedenle çalışmamızda kalgon esaslı 4-metakriloiloksifenil-4<sup>1</sup>-metoksistiril keton monomerinin stirenle serbest radikalik yolla kopolimerlerinin sentezi, karakterizasyonu, monomer reaktivlik oranı ve termal özellikleri araştırıldı.

Bu çalışmada kalgon esaslı 4-metakriloiloksifenil-4<sup>1</sup>-metoksistiril keton monomeri 0-5 °C'de trietilamin varlığında tetrahidrofuran çözücüsünde 4-hidroksifenil-4<sup>1</sup>-metoksistiril keton ile metakriloil klorürün reaksiyonundan sentezlendi. Monomerin yapısı FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik yöntemleri kullanılarak karakterize edildi. IR spektrumları incelendiğinde 4-metakriloiloksifenil-4<sup>1</sup>-metoksistiril keton monomerinin sentezlendiğine dair en keskin kanıtlar 4-hidroksifenil-4<sup>1</sup>-metoksistiril keton yapısında bulunan 3112 cm<sup>-1</sup>'de ki yayvan OH gerilme titreşiminin kaybolup 1732 cm<sup>-1</sup>'de ki ester C=O gerilme titreşiminin oluşumudur. Ayrıca <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 8.8 ppm'de OH pikinin kaybolup 6.4 ve 5.8 ppm'de olefinik CH<sub>2</sub>=CH protonların meydana gelmesidir.

Spektroskopik verilerde monomer oluşumunu gösteren piklerin kimyasal kayma değerlerinde meydana gelen değişimler incelenerek homopolimerin sentezlendiğine karar verilmiştir. Monomerin polimerizasyonu ile elde edilen homopolimerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 6.4 ve 5.8 ppm'de olefinik CH<sub>2</sub>=CH protonlarının kaybolması, polimerizasyonun gerçekleştiğini gösteren en önemli göstergedir. Bununla beraber homopolimerizasyonun gerçekleştiğine dair diğer önemli bir gözlem polimerleşmeyle konjügasyonun ortadan kalkmasından dolayı monomerin IR spektrumunda 1726 cm<sup>-1</sup>'de görülen ester C=O gerilme titreşiminin 1740 cm<sup>-1</sup>'e kaymasıdır.

MPMSK ve St monomerlerinin beş farklı monomer beslenme oranlarında kopolimerleri hazırlandı. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 6.4 ve 5.8 ppm'de olefinik CH<sub>2</sub>=CH protonlarına ait piklerin kaybolması kopolimerizasyonun gerçekleştiğinin en önemli göstergedir. Bununla beraber kopolimerizasyonun gerçekleştiğine dair diğer önemli bir gözlem homopolimerizasyonda olduğu gibi polimerleşmeyle konjügasyonun ortadan kalkmasından dolayı monomerin IR spektrumunda 1726 cm<sup>-1</sup>'de görülen ester C=O gerilme titreşiminin 1745 cm<sup>-1</sup>'e kaymasıdır. Ayrıca kopolimerlerin Şekil 5.7'de ki IR spektrumu incelendiğinde kopolimer içerisinde St birimlerinin artmasıyla 1745 cm<sup>-1</sup>'de ester C=O ve 1660 cm<sup>-1</sup>'de keton C=O gerilme titreşimlerinin bağıl şiddetinin azalması, 1255 ve 1210 cm<sup>-1</sup>'de OCH<sub>3</sub> grubundan kaynaklanan C-O-C asimetrik gerilme titreşiminin bağıl şiddetinin azalması ve 700 cm<sup>-1</sup>'de mono süstitüe benzen için aromatik C-H gerilme titreşiminin bağıl şiddetinin artması farklı monomer beslenme oranlarındaki kopolimerlerin oluşumuna dair önemli gözlemlerdir. PMPMSK ile PSt'in monomer reaktivite oranlarını belirlemek için serbest radikal polimerizasyon metodu kullanıldı. Hazırlanan kopolimerlerin bileşimleri <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarıyla belirlendi. Bileşimler belirlenirken kopolimerdeki MPMSK birimlerine ait aromatik, CH=CH ve OCH<sub>3</sub> protonlarının integrasyon yükseklikleri ile stiren birimlerine ait aromatik protonların integrasyon yükseklikleri esas alındı. Kopolimer bileşimleri Tablo 5.1'de her bir kopolimer sistemi için verilen integrasyon yüksekliklerinden yararlanılarak belirlendi. Bu veriler kullanılarak EKT ve NLLS yöntemleriyle monomer reaktivite oranları hesaplandı ve sırasıyla r<sub>a</sub>=0.17, r<sub>b</sub>=0.22 ve r<sub>a</sub>=0.19, r<sub>b</sub>=0.24 olarak belirlendi. Sonuçlar monomer reaktivite oranlarının 1'den küçük ve 0.2'ye yakın olduğunu göstermektedir ki bu durum çoğunlukla ardışık kopolimerizasyona yol açmaktadır.

Homopolimer ve kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC eğrileriyle, termal bozunma davranışları ise TGA eğrileriyle belirlendi. Poli(MPMSK) için T<sub>g</sub> değeri 144 °C ve P(St) için 109 °C'dir. Kopolimerlerin T<sub>g</sub>'lerinin homopolimerlerinin T<sub>g</sub>'leri aralığında değiştiği ve polimerdeki MPMSK birimlerinin miktarının artmasıyla arttığı gözlemlendi (Şekil 5.13). Kopolimerlerin TGA eğrileri (Şekil 5.14) incelendiğinde Poli(MPMSK)'nin başlangıç bozunma sıcaklığının 243 °C Poli(St)'nin ise 323 °C olduğu görüldü. Ayrıca termal bozunma sonucu Poli(MPMSK)'nin %17 Poli(St)'nin ise %2.5 oranında artık bıraktığı ve artık oranlarında polimerdeki MPMSK birimlerinin miktarının artmasıyla arttığı gözlemlendi. Ayrıca Şekil 5.15'de ki DTG termogramlarından

görüldüğü gibi hem homopolimer hem de kopolimerler tek basamaklı bir bozunma eğrisine sahiptir. Poli(MPMSK)'nın farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrilerinden Ozowa yöntemine göre hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjisi 94.87 kJ/mol'dür.



## KAYNAKLAR

- Akar, A. 1981. Polimer Kimyasına Giriş. İ.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi yayınları, 400s, İstanbul.
- Babu, G. ve Perumal, P. T. 1997. Convenient Synthesis of  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -bis(substituted furfuryldine) cycloalkanones and chalcones under microwave irradiation, Synthetic Communications, 27, 3677-3682.
- Basan, S. 2001. Polimer Kimyası. Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları. No:88, Sivas.
- Baysal, B. 1981. Polimer Kimyası. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Yayın No:33, Cilt 1, Çağlayan Basımevi.
- Bose, R., Choi, J.W. 2010. Successful percutaneous retrieval of methyl methacrylate orthopedic cement embolism from the pulmonary artery, catheterization and cardiovascular interventions, 1;76(2), 198-201.
- Chambard, G. 2000. Control of Monomer Sequence Distribution Strategic Approaches Based On Novel Insights in Atom Transfer Radical Copolymerisation, Proefschrift. Technische Universiteit Eindhoven.90-386-2622-3.
- Deniz, S. 2002. Poli(Üretan-b-Akrilat) Yapısında Kopolimerlerin Sentezi ve Membran Olarak Kullanılabilme Olanaklarının incelenmesi. Doktora Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Eeva, K.V., Mikael, S., Pekka, K. V. 2004. Degree of conversion of a copolymer of an experimental monomer and methyl methacrylate for dental applications. Journal of Applied Polymer Science, 93,1908-1912.
- Erol, İ., Kolu, S. 2011. Copolymers of a new methacrylate monomer bearing oxime ester and ether with methyl Methacrylate: Synthesis, Characterization, monomer reactivity ratios, and biological activity, Journal of Applied Polymer Science, 120(1), 279-290.
- Fessenden, R. J., Fessenden, J. S. 1992. Organik Kimya(Çev. Edit, Tahsin Uyar), Güneş Kitapevi, I. Baskı, Ankara.
- Finemann, M. and Ross, S . D.1950. Radical Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. J. Polym. Sci, 5, 259.
- Flynn, J. H., Wall, L.A.1966. A Quick Direct Method for the Determination of Activation Energy From Thermogravimetric Data, Polymer Letter, 4, 323-328.

- Gezegen, H. 2006. Bazı Kalgon Türevlerinin Sentezi Ve Reaksiyonlarının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Gaziosamanpaşa Üniversitesi, Tokat.
- Indira, J., Karat, P. P., Sarojini, B. K. Growth. 2002. Characterization, and nonlinear optical property of chalcone derivative. *J. Crystal Growth*, 242, 209–214.
- Kelen, T., Tüdös, F. 1975. Analysis of Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios I. A New Improved Linear Graphic Method. *J. Mac. Sci. Pure Appl. Chem*, A9, 1-27.
- Tüdös, F., Kelen, T., Turcsanyi, B., Kennedy, J.P. 1981. Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios VI. A Comprehensive Critical Reexamination of Oxonium Ion Copolymerizations, *J. Polym. Sci. Poly. Chem*, 19, 1119-1132,
- Kurbanova, R. vd. 1995. Polimer Kimyası, S.Ü.Fen-Edeb. Fak. Ders Kitabı, No:15, Konya.
- Lunardi, F., Guzela, M., Rodrigues, A. T., Correa, R., Eger-Mangrich, I., Steindel, M., Grisard, E. C., Assreuy, J., Calixto, J. B., Santos, A. R. S. 2003. Tripanocidal and Leishmanicidal Properties of Substitution-Containing Chalcones. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 47, 1449-1451.
- Mayo, F. R., Lewis, F. M. 1944. Copolymerization. I. A Basis for the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. *Wall, This Journal*, 66, 1594-1601.
- Nazhat, S.N., Parker, S. Riggs, P.D. and Braden, M. 2001. Blends of isoprene/styrene/methacrylate monomer systems as denture soft lining materials. *Biomaterials*, 22, 2087-2093.
- Rehap, A. 1998. New Photosensitive Polymers As Negative Photoresist Materials. *Eur. Polym. J*, 34(12), 1845-1855.
- Saçak, M. 2004. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Santhi, R., Victor Babu, K., Penlidis, A., Nanjundan, S, 2006. Studies on copolymers of 3-methacryloyloxy styryl-4'-methylphenyl ketone and methyl methacrylate College of Engineering, *Reactive and Functional Polymers*, 66, 1215-1226.
- Sarojini, B. K., Narayana, B., Ashalatha, B. V., Lobo, K. G. 2006. Synthesis, crystal growth, and studies on non-linear optical property of new chalcones. *J. Crystal Growth*, 295, 54–59.

- Sebti, S., Solhy, A., Tahir, R., Boulaajaj, S., Mayoral, J. A., Fraile, J. M., Kossir, A., Oumimoun, H. 2001. Calcined Sodium Nitrate/Natural Phosphate: An Extremely Active Catalyst for the Easy Synthesis of Chalcones in Heterogeneous Media, *Tetrahedron Letters*, 42, 7953-7955.
- Selvam, P., Nanjundan S. 2005. Synthesis and characterization of new photoresponsive acrylamide polymers having pendant chalcone moieties. *Reactive and Functional Polymers*, 62.179–193.
- Selvam, P., Victor Babu. K., Penlidis, A., Nanjundan, S. 2005. Studies on photocrosslinkable copolymers of 4-methacryloyloxyphenyl-3',4'-dimethoxystyryl ketone and methyl methacrylate. *European Polymer Journal*, 41, 831–841.
- Soykan, C., Güven, Ş., Coşkun, R. 2006. Copolymers of 2-[(5-Methylisoxazol-3-yl)amino]-2-oxo-ethyl Methacrylate with Ethyl Methacrylate: Monomer Reactivity Ratios, Thermal Properties and Antimicrobial Activity, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 43:10, 1619-1633.
- Subramanian, K., Nanjundan, S., Reddy, A.V.R. 2001. Synthesis and characterization of copolymers with a photosensitive group. *European Polymer Journal*, 37, 691-698.
- Subramanian, K., Krishnasamy, V., Nanjundan, S., Reddy, A.V.R. 2000. Photosensitive polymer: synthesis, characterization and properties of polymer having pendant photocrosslinkable group. *European Polymer Journal*, 36, 2343-2350.
- Sünbül, D., Çatalgil-Giz, H., Reed, W. F., Giz, A. 2004. “An Error-in-Variables Method for Determining Reactivity Ratios by On-Line Monitoring of Copolymerization Reactions” *Macromolecular Theory and Simulations*, 13, 162–168.
- Tamilvanan, M., Pandurangan, A., Subramanian, K. and Reddy, B. S. R. 2008. Synthesis and Characterization of mono- and di-methoxy substituted acrylate polymers Containing photocrosslinkable pendant chalcone moiety. *Polymers For Advanced Technologies*, 19, 1218–1225.
- Tumka. 1984. *Temel ve Uygulamalı Polimer*. A. Ü. F. F., Ankara.

- Vijayaraghavan, P.G., Reddy, B.S.R. 2001. 4-Chlorophenyl Acrylate and Glycidyl Methacrylate Copolymers: Synthesis, Characterization, Reactivity Ratios, and Application, J.M.S.-Pure Appl.Chem., A36(9), 1181-1195.
- Yayla, M. G. 2012. Determination of The Reactivity Ratios In Copolymerizations Carried Out To High Conversions. M.Sc. Thesis. Istanbul Technical University, İstanbul.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Özgül ALTUN

Doğum Yeri : Malatya

Doğum Tarihi : 07. 09. 1983

Medeni Hal : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Malatya Gazi Lisesi (1997-2000)

Lisans : Kafkas Üniversitesi (2002- 2006)

Yüksek Lisans : Adıyaman Üniversitesi (2009- 2013)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl: Yok