



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AROMATİK YAPI İÇEREN POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ayşe KARASAKAL

YÜKSEK LİSANS
Kimya Anabilim Dalı

Temmuz-2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Ayşe KARASAKAL

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

AROMATİK YAPI İÇEREN POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ayşe KARASAKAL

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet OKUDAN

2015, 151 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Ahmet OKUDAN
Doç. Dr. Nuriye KOÇAK
Doç. Dr. Özcan KOÇYİĞİT

Bu çalışmada Aromatik yapı ve Anhidrit grup içeren ko- ve ter- polimer türleri sentezlenmiş, elde edilen bu ürünlerin volumetrik olarak asit sayıları, Jel Geçirgenlik Kromotografisi (GPC) ile Molekül Ağırlıkları tayin edilmiştir.

Sentezlemiş olan polimer türlerinin Termal Gravimetrik Analiz (TGA), FT-IR ve ^{1}H-NMR spektroskopileri ile yapıları aydınlatılmış, polimer bileşimindeki monomerlerin mol fraksiyonları tayin edilerek yüzde içerikleri hesap edilmiş ve spektroskopik olarak hesaplanan miktarlarıyla kıyaslanmıştır.

Sentezlenmiş olan NTBA-MA, NHMA-MA, HEMA-MA, AB-MA kopolimerlerinin ve NTBA-MA-ST, NHMA-MA-ST, HEMA-MA-ST, NTBA-MA-AB, NHMA-MA-AB, HEMA-MA-AB terpolimerleri ve sentezlenen bazı polimerlerin 2-Hidroksietil Metakrilat (HEMA) ile modifikasyonu yapılmış ve spektroskopik olarak FT-IR ile yapıları karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Allil Benzen, Kopolimer, Maleik Anhidrit, Modifikasyon, Stiren, Terpolimer

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYMERS CONTAINING AROMATIC STRUCTURE

Ayşe KARASAKAL

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY
Advisor: Assoc.Prof.Dr. Ahmet OKUDAN

2015, 151 Pages

Jury
Advisor Assoc.Prof.Dr. Ahmet OKUDAN
Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI
Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI

In this study, co- and ter- polymer species containing Aromatic structure and anhydride group synthesized, the resulting these products acid number determined volumetrically, Molecular weights of polymers were determined by Gel Permeation Chromatography (GPC).

Synthesized Polymers species structures with the structures with thermal gravimetric analysis (TGA), FT-IR and ^{1}H-NMR spectroscopy characterized, the values mol fractions of monomers in the synthesized polymers by assigning percent quantities are calculated and percent quantities calculated spectroscopically with quantities determined volumetrically are compared.

Synthesized co- and ter- polymers; modified 2-Hydroxyethyl Methacrylate(HEMA), FT-IR structures have been characterized spectroscopically.

Keywords: Allyl Benzene, Copolymer, Maleic Anhydride, Modification, Styrene, Terpolymer

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Ahmet OKUDAN yönetiminde yapılarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışma S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri koordinatörlüğü tarafından 12201027 nolu proje olarak desteklenmiştir.

Yüksek lisans çalışmamın konusunun seçiminde, hazırlanmasında ve araştırılmasında her türlü bilgi ve öneriyle bana yön veren, saygı değer hocam Doç.Dr. Ahmet OKUDAN'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın çeşitli aşamalarında bana yardımcı olan Hasan Hüseyin GÜNEŞ, Mehmet BÜYÜKSARI, Onur ŞENGÖZ, Fatma Zehra DİKİCİ, Emre ÖZ, Bahri YÜKSEL'e teşekkürler.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ayşe KARASAKAL
KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **x**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Polimerlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 3
1.1. Aromatik Polimerler ve Özellikleri 7
1.2. Polimerleşme Reaksiyonları 12
1.2.1. Kondensasyon (Kademeli) Polimerizasyonu 14
1.2.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu 16
1.3. Kopolimerizasyon 23
1.3.1. Kopolimerizasyon Mekanizması 26
1.3.2. Kopolimer bileşiminin tayin metotları 28

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **29**

2.1. Stiren (ST) 29
2.2. Allil Benzen (AB) 32
2.3. Maleik Anhidrit (MA) 34
2.4. N-(Ter-Bütil)Akrilamit (NTBA) 42
2.5. N-(Hidroksimetil) Akrillamid (NHMA) 44
2.6. 2-Hidroksietil Metakrilat (HEMA) 47

3. MATERYAL VE YÖNTEM **51**

3.1. Kullanılan Kimyasallar 51
3.2. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Aletler 52
3.3. Kopolimerlerin Sentezi 52
3.3.1. N-ter-Bütil Akril Amit-Maleik Anhidrit (NTBA-MA) Kopolimerinin Sentezi 52
3.3.2. N - (Hidroksimetil) Akrilamit - Maleik Anhidrit (NHMA-MA) Kopolimerinin Sentezi 54
3.3.3. 2-Hidroksietil Metakrilat-Maleik Anhidrit (HEMA-MA) Kopolimerinin Sentezi 55
3.3.4. Allil Benzen -Maleik Anhidrit (AB-MA) Kopolimerinin Sentezi 55
3.4. Terpolimerlerin Sentezi 56
3.4.1. N-ter-Bütil Akril Amit-Maleik Anhidrit-Stiren (NTBA-MA-ST) (1:2:1) Terpolimerinin Sentezi 57

3.4.2. 2-Hidroksietil metakrilat-Maleik Anhidrit-Stiren (HEMA-MA-ST) (1:2:1) Terpolimerinin Sentezi 58
3.4.3. N-(Hidroksimetil) Akrilamit -Maleik Anhidrit-Stiren (NHMA-MA-ST) (1:2:1) Terpolimerinin Sentezi 59
3.4.4. N-ter-Bütil Akril Amit-Maleik Anhidrit-Allil Benzen (NTBA-MA-AB) (1:2:1) Terpolimerinin Sentezi 59
3.4.5. 2-Hidroksietil Metakrilat-Maleik Anhidrit-Allil Benzen (HEMA-MA-AB) (1:2:1) Terpolimerinin Sentezi 60
3.4.6. N-(Hidroksimetil) Akrilamit -Maleik Anhidrit-Allil Benzen (NHMA-MA-AB) (1:2:1) Terpolimerinin Sentezi 60
3.5. Ko- ve Ter- Polimer Türlerinin HEMA ile Modifikasyonu 61
3.5.1. NTBA-MA Kopolimerinin HEMA ile Modifikasyonu 61
3.5.2. NTBA-MA-ST Terpolimerinin HEMA ile Modifikasyonu 61
3.5.3. NTBA-MA-ST Terpolimerinin HEMA ile Modifikasyonu 62
3.5.4. NTBA-MA-AB Terpolimerinin HEMA ile Modifikasyonu 62
3.6. Asit Sayısı Tayini 62
3.7. ^{1}H-NMR Spektrumları Yardımıyla % Polimer Oranlarının Belirlenmesi 63
3.8. Kohezif Enerji Yoğunluğu (KEY) Değerlerinin Belirlenmesi 64
3.9. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) 65
3.10. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) 66

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 68

4.1. Kopolimerlerin Sentezi 68
4.1.1. Poli(NTBA-ko-MA) Polimerinin Sentezi 68
4.1.2. Poli(NHMA-ko-MA) Polimerinin Sentezi 70
4.1.3. Poli(HEMA-ko-MA) Polimerinin Sentezi 71
4.1.4. Poli(AB-ko-MA) Polimerinin Sentezi 72
4.2. Terpolimerlerin Sentezi 74
4.2.1. Ter(NTBA-MA-ST) Polimerinin Sentezi 75
4.2.2. Ter(HEMA-MA-ST) Polimerinin Sentezi 76
4.2.3. Ter(NHMA-MA-ST) Polimerinin Sentezi 77
4.2.4. Ter(NTBA-MA-AB) Polimerinin Sentezi 77
4.2.5. Ter(HEMA-MA-AB) Polimerinin Sentezi 78
4.2.6. Ter(NHMA-MA-AB) Polimerinin Sentezi 79
4.3. Ko- ve Ter- Polimer Türlerinin HEMA ile Modifikasyonu 79
4.4. Ko- ve Ter- Polimer Türleri İçin Asit Sayısı Tayini 81
4.5. ^{1}H-NMR Spektrumlarından Polimer Oranlarının Belirlenmesi 83
4.6. Ko- ve Ter- Polimer Türleri için Molekül Ağırlıkları Tayini 88
4.7. Ko- ve Ter- Polimer Türleri İçin KEY değerlerinin Belirlenmesi 90
4.8. Ko- ve Ter- Polimer Türlerinin Spektroskopik Karakterizasyonu 92
4.8.1. FT-IR ile Karakterizasyon 92
4.8.2. ^{1}H-NMR Spektroskopisi ile Karakterizasyon 108
4.9. TGA Analiz Sonuçları 116

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 122

5.1. Sonuçlar 122
5.2. Öneriler 128

6. KAYNAKLAR 129

7.EKLER 135

7.1. EK-1 FT-IR Spektrumları 135
7.2. EK-2 ^{1}H-NMR Spektrumları 144
7.3. EK-3 TGA Spektrumları 148

ÖZGEÇMİŞ 151

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Akb	:	Atomik kütle birimi
C	:	Konsantrasyon
°C	:	Derece Celsius(sıcaklık birimi)
cm	:	Santimetre
D	:	Polimerizasyon Derecesi
d	:	Yoğunluk
dk	:	Dakika
h	:	Saat
g	:	Gram
ko	:	Kopolimer
N	:	Normalite
M	:	Molarite
M_a	:	Molekül Ağırlığı
m	:	Madde miktarı(g)
M_n	:	Sayıca Molekül Ağırlığı
M_w	:	Ağırlıkça Molekül Ağırlığı
mL	:	Mililitre
mol	:	Mol sayısı
Te	:	Erime sıcaklığı
Ter	:	Terpolimer
Tg	:	Camsı geçiş sıcaklığı
η	:	Limit Vizkozite Katsayısı
%	:	Yüzde
δ	:	Kohezif Enerji Yoğunluğu

Kısaltmalar

AB	:	Allil Benzen
ABS	:	Akrilonitril Bütadien Stiren Polimeri
A.S.	:	Asit Sayısı
AIBN	:	Azobisizobütironitril
BPO	:	Benzoil Peroksit
Cal	:	Kalori
DMF	:	N,N-dimetilformamit
FT-IR	:	Fourier Transform Infrared Spectroskopisi
GPC	:	Jel Geçirgenlik Kromatografi
^{1}H-NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
HCI	:	Hidroklorik Asit
HEMA	:	2-Hidroksietil metakrilat
KEY	:	Kohezif Enerji Yoğunluğu
$K_2S_2O_8$	:	Potasyum Persülfat Katalizörü
KOH	:	Potasyum Hidroksit
MA	:	Maleik Anhidrit

MBA	:	N’, N-metilenbisakrilamit
Mod.	:	Modifiye
NHMA	:	N-(Hidroksimetil) Akrilamit
NİPA	:	N-İzopropil Akrilamit
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
NTBA	:	N-ter-Bütil Akril Amit
PS	:	Polistiren
ST	:	Stiren
TBA	:	Tersiyer Bütil Akrilat
TGA	:	Termal Gravimetrik Analiz
THF	:	Tetrahidrofuran
TMA	:	Trimetil Aluminyum
$ZrCI_2$	:	Zirkonyum Klorür

1. GİRİŞ

Polimerler, günlük hayatımızın her anında yaygın olarak kullanılan plastik, kauçuk, sentetik lif, bazı boyalar ve yapıştırıcılar gibi ürünlerin temel maddesidir (Saçak, 2002). Polimerlerin yüksek molekül ağırlığına sahip olmaları onları diğer maddelerden ayıran en önemli özelliktir. Polimerler gün geçtikçe hayatımızın içine daha fazla girmekte ve daha fazla kullanım alanı bulmaktadır. Polimerler; inertlik, hafiflik, çoğu kez yeterli ve düşük yoğunluk, düşük ısı ve elektriksel iletkenlik, yüksek mekanik dayanım ve esneklik, düşük işleme maliyeti, kolay şekillendirilebilmesi, korozyona uğramaması gibi pek çok önemli teknolojik ve mekanik özelliklere sahiptirler. Böyle özellikleri kullanılan malzemeye kazandırmaları nedeniyle polimerler, medikalden endüstriye, teknolojiden tarıma günlük hayatın her alanında çok geniş bir yelpazede kullanım alanı bulmuşlardır.

Polimerlerin uygulanabilirliğinin yetersiz olduğu durumlarda özelliklerinin modifikasyon sayesinde geliştirilebilmesi veya değiştirilebilmesi onun pek çok alanda kullanılabilirliğini artırmaktadır. Modifikasyon, kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki şekilde yapılabilir. Fiziksel modifikasyon metodunda, polimerler mekanik olarak karıştırılarak fiziki özellikleri arttırılabilmektedir. Kimyasal modifikasyon ise kelime anlamı itibariyle de kimyasal bir değişimi ifade eder ve polimerlerin, farklı küçük molekül ağırlıklı bileşikler (monomer) ile kimyasal reaksiyona girmeleri sonucu oluşur. Bu metotla farklı özellikli polimer maddeler sentezlenebilir. Makromolekül zincirine bağlanan polifonksiyonel grubun özelliğine göre polimer maddenin özellikleri değiştirilmiş olur (Güneş, 2012).

Sentetik polimerlerin yanında doğal polimerler de vardır. Ancak doğal polimerlerin işleme zorluğu, mekanik özellikleri ve ısıya dayanımları yetersiz olduğu için yapay polimerlere yönelinilmiştir (Hazer, 1993; Boztuğ, 1999). Sentetik polimerler kullanım alanı çok geniş materyaller oldukları için bilimsel araştırmalarda da geniş yer bulmuştur. İhtiyaçlara yönelik yeni polimerlerin üretilmesi ve var olan sorunların giderilmesi pek çok araştırmaya konu olmuştur.

Polimerler, üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimya sektörünün değil; makine, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür (Saçak, 2002).

Polimerlerin pek çok avantajları ve geniş uygulamaları olmasına karşın bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bu dezavantajlardan biri ısıya ve ışınlara karşı dayanıksız olmalarıdır. Polimerlerin, fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmek için yapısına çapraz bağ ve halkalı yapıların eklenmesi de bu tür özelliklerin geliştirilmesinde iyi sonuçlar vermektedir (Zengin, 2005). Çeşitli fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin sentezi ile ilgili çalışmalar son yıllarda hızla çeşitlenerek artmaktadır. Farklı fonksiyonel gruplar; polimerlerin, mekanik ve termal dayanıklılığını artırabilmekte (Jose, 1996), yüksek katalitik etki gösterebilmekte (Maurya, 2004), anyonik polielektrolit olarak hidrometalurjide (Varvara, 2004), su vb. kirliliğinin kontrol edilebilmesi ve biyoinorganik sistemlerde (Ciardelli, 1989; Nurkeeva, 2004) kullanılabilmektedir. Dolayısıyla bu tür polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmalar artmaktadır (Aynacı, 2009). Ayrıca, Polimerlerin bazı sakıncalarını gidermek için onların kopolimerlerinin hazırlanması yine polimerlerin kullanılabilirliğinin artmasında çok büyük önem arz etmektedir. Kopolimerizasyon reaksiyonları, polimerlerin uygulanabilirliğinin artmasında uzun yıllardır süregelen çalışmaların esasını oluşturmuştur.

Polimerlerin elde edilmesi ve bu polimerlerin başka tepkimeler için de kullanılması, polimer molekülünü oluşturan monomerlerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplara bağlıdır. Mevcut polimerlerden, çeşitli polimerleşme yöntemleri kullanılarak yeni polimerlerin elde edilmesi ise polimerlerde bulunan aktif fonksiyonel gruplara bağlıdır. Örneğin, monomerlerdeki anhidrit, hidroksil, karboksil, amin grupları ile çift bağlar, tetrahidrofuran, pirol, gibi heteroatomlu gruplar gibi aktif fonksiyonel grupların varlığı, o monomerlerin kullanıldığı polimerlere de çeşitli fonksiyonellik kazandırmaktadır (Ekberov, 1995; Boztuğ, 1999). Yapısında fonksiyonel grupların bulunduğu polimer ve kopolimerler, günümüzde pek çok çalışmada polimerlerin uyumlaştırılmasında ve uyumlu polimer karışımlarının hazırlanmasında (Cowie, 1994) ve polimerlerin termomekanik ve ısısal özelliklerinin gelişmesinde kullanılmaktadır (Chen, 1993; Boztuğ, 1999).

1.1. Polimerlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Polimer, Yunanca Polus (çok) ve Meros (birim) kelimelerinden türetilmiş, çok birim anlamına gelen bir kelimedir. Kimyasal anlamda ise; Polimerleri çok sayıda aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla bağlanan, uzun zincirli bir yapıda olan, yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olarak tanımlayabiliriz. Polimerler hem amorf hem de kristal bir yapı gösterirler. Polimerlerin çoğu kristal bir katı düzenindeki katı hal ile viskozitesi çok yüksek sıvı halin amorf karışımından oluşur. Bir polimerin kristallenme derecesi; moleküldeki yapı birimlerinin kristal düzene kolayca girebilmesi ve polimer zinciri arasındaki çekim kuvvetlerine bağlıdır.

Polimer yapılarının bölümlendirilmesinde ve polimer yapısı ile fiziksel ve mekanik özellikler arasındaki ilişkinin incelenmesi için molekül yapısının iki farklı yönünün incelenmesinde yarar vardır. Bunlar kimyasal bileşim ve moleküler mimaridir.

Kimyasal bileşim terimi, polimerde yinelenen birimleri, bir başka deyişle yerel yapıyı tanımlar. Polimerin kimyasal formülü ve adı kimyasal bileşimle belirtilir. Moleküler mimari terimi ise makromolekülün yapısını tümü ile kapsar. Polimerin doğrusal, dallanmış ya da üç boyutlu bir ağ örgüsü oluşuna göre yapısal düzen değişmektedir (Büyüksarı, 2011).

Kararlı bir polimer zincirinin oluşabilmesi için ana zincir üzerindeki atomlar arasındaki bağların yeterli enerjiye sahip olması gerekir. Polimerlerde atomlar arası bu bağlar(kovalent bağlar) polimer molekülünün iskeletini oluşturur. Bu bağların yanı sıra polimer moleküllerinde kimyasal olarak tepkimeye girmeyen polimer molekülleri arasında ya da bir molekülün çeşitli bölümleri arasında oluşan bağlar da vardır. Bunlar ikincil bağ olarak adlandırılır. Bu bağlar polimer malzemelerinin özelliklerini çok etkiler. Genellikle ana zincirdeki birincil bağlar, polimerin ısıl ve fotokimyasal gibi kimyasal kararlılıklarını belirlerken, ikincil bağlar polimerin erime, çözünme, buharlaşma, adsorpsiyon, difüzyon, deformasyon gibi fiziksel özelliklerini belirler (Pişkin, 1987; Boztuğ, 1999).

Polimer molekülü genelde birçok karbon atomunun dizildiği bir iskeletten meydana gelir ve genelde bu karbonlara hidrojen bağlanmıştır. Polimerik katı, belli bir sıcaklığın üstünde ısıtılırsa iskelet hareket etmeye başlar. Bu sıcaklığa ‘camsı geçiş sıcaklığı’ denir. Bu sıcaklığın altında, polimer katı ve bir cam gibi serttir. Bu sıcaklığın üstünde ise polimerler lastiksi yapıdadır. Polimerik katı daha da ısıtılırsa akar ama ne kadar ısıtılırsa ısıtılsın buharlaşmaz. Polimerlerin bu camsı sıcaklığı onların molekül

ağırlığına da bağlıdır ve bu yüzden kesin bir geçiş sıcaklığından bahsetmek mümkün değildir. Polimer molekülü camsı sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda, iskeletini ileri geri hareket ettirerek bir sürüngen gibi hareket eder. Bu hareket bir tarafa uçuşan küçük moleküllerin hareketine hiç benzemez.

Polimer zincirleri iri yapılarına karşın polimer örgüsü içinde bazı bölgelerde düzenli bir şekilde istiflenebilirler(kristal bölgeler). Kristal bölgeler polimerden son ürünler yapılırken uygulanan işlemler sırasında belli düzeyde kendiliğinden oluşur. Ancak bu aşamada tüm polimer zincirlerinin bir düzen içinde paketlenerek tam kristal bir yapı vermesi beklenemez. Bu nedenle, çeşitli amaçlar için kullanılan endüstriyel polimerlerin çoğu örgülerinde amorf ve kristal bölgeleri birlikte bulundururlar(yarı kristal). Yani polimerler hem amorf hem de kristal bir yapı gösterirler. Polimerlerin çoğu kristal bir katı düzenindeki katı hal ile viskozitesi çok yüksek sıvı halin amorf karışımından oluşur. Yarı-kristal polimerlerin genel örgüsü, amorf faz içine gömülmüş kristal bölgelerden oluşan bir sisteme benzetilir. Bir polimerin kristalleşme derecesi; moleküldeki yapı birimlerinin kristal düzene kolayca girebilmesi ve polimer zinciri arasındaki çekim kuvvetlerine bağlıdır (Saçak, 2002). Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı-kristal ya da amorf olmasıyla yakından ilişkilidir.

Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve cam gibi kırılgandırlar. Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı(Tg) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özellikleri gösterir. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması sürdürülürse; polimer, kauçuğumsu davranışı da bırakarak yavaş yavaş zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Ancak; kauçuğumsu, zamksı ve sıvı davranış değişiklikleri arasında kesin sıcaklık değerleri yoktur, geçişler derecelidir. Örneğin, amorf bir madde olan cam, camsı geçiş sıcaklığına kadar ısıtıldığında yumuşamaya başlar, biraz daha yüksek sıcaklıklarda kolayca şekillendirilir, yeterince ısıtılırsa da sıvı gibi akar (Saçak, 2002).

Yarı-kristal polimerler de amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklıkları altında kırılgandırlar. Bu özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar(Te) termoplastik özelliklerini değiştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler (Saçak, 2002).

Polimerler oda sıcaklığında katıdırlar. Lineer ve dallanmış polimerler sıcaklığın yükselmesi ile polimerde amorf kısımlardan dolayı viskozitesi çok büyük sıvı haline

dönüşürler. Çapraz bağlı ve üç boyutlu ağ yapıda olan polimerler çok zor erir veya hiç erimezler. Sıcaklığın etkisi ile molekül ağırlığı daha küçük olan maddelere parçalanırlar. Bu olaya ‘degrasyon’ denir.

Kimyada molekül kütlesi kavramı bileşiğin kendine özgü bireysel bir özelliğidir ve bileşiğin her bir molekülü için ayrı dereceye(farklı değere) sahiptir. Değerinin değişmesiyle bileşiğin fiziksel ve kimyasal özelliği de değişir. Hâlbuki polimer kimyasında ‘molekül kütlesi’ farklı büyüklükte yüzlerce, binlerce polimer molekülünün tümünü temsil eden kütlesel bir özelliktir. Polimerlerin molekül kütlesinde birkaç bin mertebesinde olan bir değişiklik, polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde hiçbir değişmeye neden olmayabilir. Farklı büyüklükteki moleküllerin molekül kütlelerinden oluşan ortalama bir değerdir. Bu nedenle polimer için molekül kütlesi değil ortalama molekül kütlesi kavramı kabul edilmiştir (Basan, 2001).

Bir polimer zinciri başına düşen ortalama yinelenen birim sayısı polimerizasyon derecesi (D) olarak tanımlanır. Örneğin; bir polietilen örneğinin polimerizasyon derecesi 1500 ise bir polimer zinciri başına ortalama 1500 tane etilen birimi düştüğü anlaşılır. Polimerizasyon derecesi de molekül ağırlığı gibi kesin değil ortalama bir değerdir. Yukarı da sözü edilen polietilen örneği içerisinde yer alan tüm polimer zincirlerinin 1500 tane etilenden oluştuğu düşünülmemelidir. Polimer örneği gerçekte, değişik sayılarda yinelenen birim içeren zincirlerin karışımından oluşur. Polimerlerin deneysel olarak ortalama molekül ağırlıklarının tayini için çözeltiler halinde olması gerekmektedir. Bunun için iyi bir çözücü gerekmektedir (Saçak, 2002).

Bir polimerin molekül ağırlığı ve dağılımı polimerik malzemenin özellikleri yönünden çok önemlidir. Genellikle molekül ağırlığının artmasıyla yapıda giriftlik ve moleküller arası çekim kuvvetleri artar ki bu da polimerik yapının mekanik ve ısıl özellikleri başta olmak üzere işlenebilirliği, elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde değiştirir (Karagöz, 1996).

Polimerlerin makro yapılarından ötürüdür ki ilginç ve yararlı mekanik özellikleri molekül ağırlıklarının büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca polimerlerin molekül ağırlıkları basit maddelere nazaran oldukça büyüktür ve bu fark basit maddelere göre fiziksel farkı açığa çıkarır. Nitekim etilen Nşa’ da gazdır, Stiren ise sıvıdır; fakat polietilen ve polistiren katı maddelerdir (Evcin, 2012).

Polimerlerin sentezi sırasında polimer zincirlerinin büyüklüğünü tam olarak kontrol etmek olanaksızdır. Polimerizasyon tepkimeleri süresince değişik büyüklüklerde polimer molekülleri oluşur. Bu moleküllerden rastgele seçilerek bir araya getirilip

tartılan Avogadro sayısı kadarının (1 mol) ağırlığı polimerin molekül ağırlığını verir. Diğer bir deyişle, bir polimer örneği içerisinde yer alan bütün polimer moleküllerinin ağırlıkları birbirine eşit değildir. Bu nedenle polimerlerin herhangi bir yöntemle belirlenerek verilen molekül ağırlığı değerleri tam ve kesin olan bir sayıyı değil, ortalama bir değeri gösterir.

Polimerler basit maddelere göre faklı çözünürler ve bu çözünme iki basamakta gerçekleşir. İlk basamakta çözücü molekül birbirleriyle etkileşim içinde olan polimer zincirlerinin içine difüzlenerek polimeri önce şişirir. İkinci basamakta çözücü-polimer etkileşimi, polimer-polimer etkileşiminden fazlaysa zincirler birbirlerinden ayrılarak polimer çözeltisi oluştururlar. Fakat çapraz bağlı polimerde çözünmenin sadece birinci basamağı olur. Yani sadece şişme gözlenir.

Benzer-benzeri çözer kuralı polimer içinde de geçerlidir. Örneğin; Polistiren'in Toluen içerisinde çözünmesi verilebilir. Bazen çözücü ve polimer moleküllerinin polariteleri birebir tutsa bile polimer çözünmeyebilir. Bu durum polimer ve çözücü moleküllerinin çözünürlük parametrelerinin bulunmasıyla ve bununla ilişkili olan Kohezif Enerji Yoğunluğu (KEY) değerleriyle aşılabilmektedir. Sıvı moleküllerini bir arada tutan birim hacimdeki enerjiye KEY denir.

$$\delta=(KEY)^{1/2}=(\Delta E_v/V)\ [(cal/cm^3)] \qquad (1.1)$$

δ: Çözünürlük parametresi

KEY=CED: Kohezif enerji yoğunluğu

Polimer ve çözücülerin çözünürlük parametresi (δ) parametreleri arasındaki fark 2'den az ise çözünme gerçekleşir, aksi takdirde polariteleri tutsa bile çözünme olmaz.

Çözücülerin parametre hesaplaması için yukarıdaki denkleme göre buharlaşma entalpilerinin molar hacmine oranıyla elde edilen değerin karekökü alınarak hesap edilir; fakat polimerlerin buharlaşma entalpileri ısınmayla bozulacağından bu şekilde hesap edilemez. Polimerlerin çözünürlük parametreleri grup molar katkı sabitlerinin dikkate alınmasıyla hesap edilmektedir.

$$\delta = \frac{dx\sum F}{M} \qquad (1.2)$$

M: Mol tartısı

d: Yoğunluk

Polimerlerin çözünürlük parametrelerinin bir başka tayin metodu da titrasyon metodudur. Bunun için öncelikle çözünürlük parametresi bilinen bir çözücü ve polimeri çözmeyen iki çözücü(çöktürücü) gereklidir. Bu iki çöktürücüden birinin KEY değeri çözücünün altındayken diğerinin ki ise üstünde olmalıdır. KEY değeri bilinen çözücü tarafından çözünen polimer iki çöktürücüyle ayrı ayrı titre edilerek polimerin alt ve üst sınır KEY değerleri tayin edilir ve bunların ortalamasıyla KEY değeri elde edilir (Delibaş, 2008).

1.1. Aromatik Polimerler ve Özellikleri

Aromatik hal, beşli veya altılı düzlemsel halkada 6 elektron orbitalinin özel bir pi molekül orbitali meydana getirmesi veya 6 elektronun özel bir rezonansıdır. Bu tanımlamalar, Hückel tarafından kondanse halkalı sistemlere de uzatılmıştır. Buna göre aromatik hal, beşli veya altılı halkalardan meydana gelmiş kondanse bir sistemde 4n+2 sayıda elektronun özel bir rezonansıdır.

Hückel kuralına göre bir bileşiğin aromatik olabilmesi için (4n+2) π elektronuna sahip olması gerekir. n pozitif bir tam sayıdır, buna göre düşük enerjili orbitallerinde 2,6,10 ve 14 π elektronu taşıyan halkalar aromatik olabilir. Molekülün aromatik olabilmesi için bütün π elektronları ortaklaşa kullanılmalı ve bütün bağlayıcı orbitaller dolu olmalıdır. Böyle bir istem, aromatik kararlılık için gerekli ve maksimum örtüşmeyi sağlar. π orbitallerinden bazıları dolu olmazsa yani ortaklaşa kullanılmamış π elektronu varsa örtüşme maksimum olmaz ve bileşik aromatik özellik göstermez.

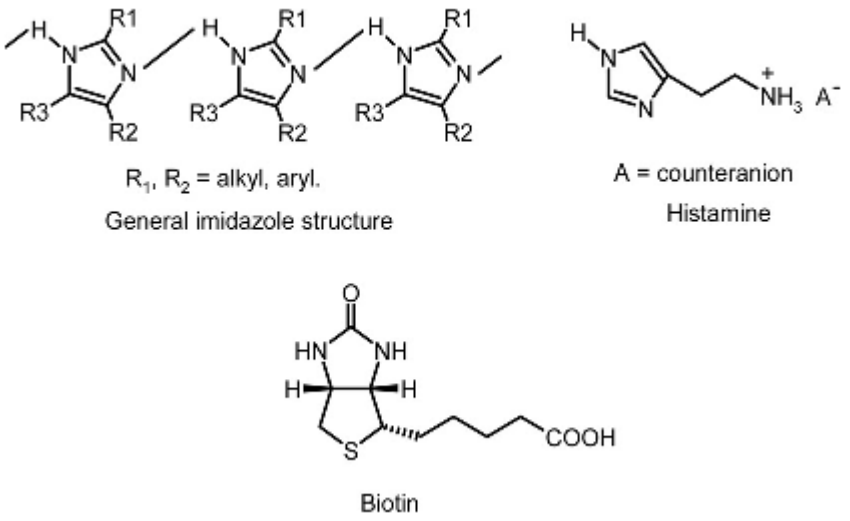
Benzenin 6 π elektronu, üç tane bağlayıcı π orbitali vardır. Üç π orbitali tam doludur, bütün π elektronları ortaklaşa kullanılmıştır, bu yüzden benzen aromatik bir bileşiktir.

Aromatik bileşikler, Asit-baz, yükseltgen, indirgen gibi kimyasal etkenlere karşı oldukça dayanıklıdırlar. Aromatik bileşikler, elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonları olan halojenleme, nitrolama, sülfolama, Friedel-Crafts alkilleme ve açilleme reaksiyonlarını verirler.

Bileşiminde aromatik hidrokarbonlar, fenil, benzen ve türevlerini bulunduran polimerlere Aromatik Polimerler denir. Polimerlerin yapısında fenil halkasının olması onların kimyasal aktifliğini artırır. Böyle polimerler benzen ve türevlerinin kimyasal reaksiyonlarını verirler.

Aromatik polimerlere örnek olarak “Polistiren’i” gösterebiliriz. Polistirenin aromatik halkası bütün aromatik hidrokarbonların kimyasal reaksiyonlarını verebilir (Güneş, 2012).

Polimer zincirindeki aromatik halkanın varlığı polimere pek çok özellik kazandırabilir. Öyle ki; polimerin hem camsı geçiş sıcaklığını ve erime sıcaklığını yükseltir hem de dayanıklılığını artırır. Bu dayanıklı polimer zincirleri para konumuna bağlandığı zaman simetrik yapıyı sağlayarak en iyi kristalizasyonu sağlar. Aromatik halkaların polimerlere kazandırdığı fiziksel özelliklerin yanında Stiren ve benzen gibi yüksek reaktiviteye sahip aromatik halkalar polimere aşı veya modifikasyon özelliği de kazandırmaktadır. Buda polimerlere istenen özelliklerin sonradan da kazandırma imkanı sağlamaktadır (Yang, 2005). Aromatik izosiyanatlar alifatiklere göre daha hızlı reaksiyon verirler. Fiziksel açıdan ise; Örneğin aromatik diizosiyanatlarla hazırlanan poliüretan filmler daha kısa sürede kururlar, suya dayanımları daha iyidir fakat UV ışığında daha hızlı sararırlar. Alifatik diizosiyanatlarla hazırlanan poliüretan filmler ise daha esnektirler, viskoziteleri daha düşüktür fakat suya dayanımları daha düşüktür. Yara sargısı uygulamalarında önemli bir faktör poliüretan filmlerin oksijen geçirgenliğidir. Poliüretan filmlerin gaz geçiş özelliklerinin incelenmesi için yapılan çalışmalarda, oksijen geçirgenliğinin poliüretanın zincir esnekliğinin bir fonksiyonu olduğu görülmüştür. Poliüretanın zincir esnekliğinin molekül ağırlığı yüksek poliollerin veya aromatik olmayan izosiyanatların kullanılması ile değiştirilebileceği literatürde belirtilmiştir (Ulubayram, 1992). Aromatik imidazol halkası ve türevleri polimerlere antimikrobiyal özellikler kazandırmaktadır. Aynı zamanda imidazol halkası polimere kimyasal kararlılık ve hidrojenasyon karşı direnç te sağlamaktadır (Fernández-García, 2012).

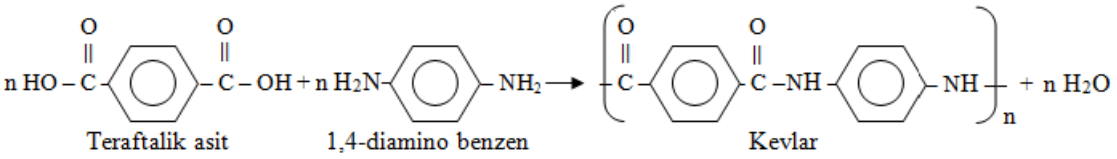


Şekil 1.1. İmidazol İçeren Yapılar

Aromatik yapı içeren pek çok polimer günümüzde kullanılmaktadır. Bunlara sıvı kristaller, poliamidler, poliesterler, iletken polimerler, polikarbonatlar örnek gösterilebilir.

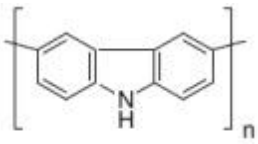
Kevlar (poliamid):

Aromatik yapı içeren poliamidler alifatik polamidlere göre daha iyi ısı direnci ve sertliğe sahiptirler(Polymer Technology Dictionary Thony Whelan) Yüksek ısı dirençi ve dayanıklılığı, Kevlar'ın pek çok alanda kullanımını mümkün kılmaktadır.



Şekil 1.2. Kevlar Sentez Reaksiyonu

Polikarbazol:

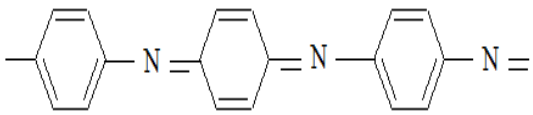


Şekil 1.3. Polikarbazol Molekülü

Polikarbazol koyu yeşil renkli bir polimerdir. Polikarbazol iletken polimerler arasında, iyi elektroaktiflik ve kullanışlı ısıl, elektriksel ve fotoaktif özelliklere sahiptir. Ayrıca π- π* elektron sistemi polimer omurgası boyunca polimere sertlik verir, bu nedenle de polimeri eritilemez kılar. Dolayısı ile polimer zayıf işlenebilir özellik gösterir. Yapısındaki polikarbazolün konjuge çift bağ bulundurması bugün iletken polimer olarak kullanılmasına imkân sağlamaktadır.

Polianilin:

Anilin organik bileşiğinin n tanesinin bağlanması ile oluşan bir polimerdir. Esneklik özelliği ile endüstride yaygın kullanılır. Yapısında konjuge çift bağ içermesi dolayısıyla Ayrıca polianilin bugün iletken polimer olarak da kullanılmaktadır.



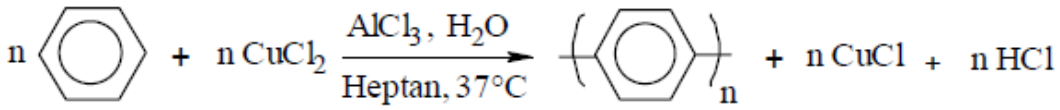
Şekil 1.4. Polianilin Molekülü

Akrilonitril Bütadien Stiren (ABS):

En yaygın kullanılan mühendislik plastiklerinden biri olan akrilonitril bütadien stiren (ABS), bir dien kauçuğu üzerine akrilonitril ve stirenin aşılanması ile elde edilmektedir. Kimyasal formülü $(C_8H_8\bullet\ C_4H_6\bullet C_3H_3N)x$ şeklindedir.

Poli p-Fenilen :

Poli-p-fenilen, erime ve çözünme özelliği olmayan, tuğla renkli katı toz halinde bir maddedir. Yarı iletken özellik göstermekte ve bilinen polimerler arasında yüksek sıcaklıklara karşı en dayanıklı polimerlerdendir. Bu mükemmel termal ve mekanik özelliklerinden dolayı ileri teknoloji polimerlerin önemli bir sınıfını oluştururlar. Sentezlenmesi sırasındaki dezavantajlarına rağmen, ilk defa Kovacic (1962) tarafından gerçekleştirilen bu tepkime; oligo- ve poliarilenlerin onlarca çeşitlerinin sentezine ve özelliklerinin araştırılmasına öncülük etmiştir. Son yıllarda poliarilenlerin erime ve çözünme özellikleri gösterecek toluen, dimetoksi benzen ve naftalin gibi türevleri üzerinde yapılan araştırmaların sayısı oldukça dikkat çekicidir (Emdi, 2007).



Şekil 1.5. Poli-p-Fenilenin Sentezi

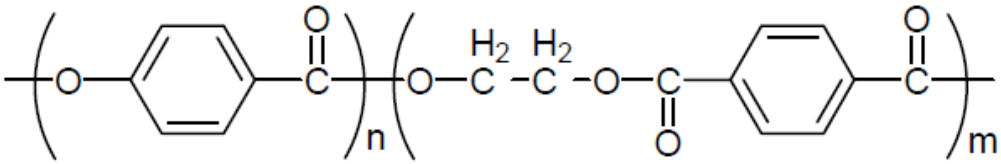
Polietilen Tetraftalat:

Düşük maliyet, kimyasallara karşı dayanıklılık, işlenebilirlik ve farklı yoğunluk ve molekül ağırlığı ile üretilebilirlik gibi özelliklere sahiptirler. Bu polimerler, çoğunlukla petrol bazlı monomerler kullanılarak üretilmektedir. Termoplastikler, kimya sanayinin en değerli ürünleri olmasına rağmen, yukarı da açıklandığı gibi hammadde (petrol gibi), geri dönüşüm sorunları ve çevresel problemler gibi bazı nedenlerden dolayı önemli sorunlar taşımaktadırlar (Kurt, 2012).

Sıvı Kristal Polimer:

Sıvı kristal polimer, uygun sıcaklık, basınç ve konsantrasyonda sıvı kristal çözelti içindeyken kristal halde dizilebilen veya ergimiş halde kristal düzende sıralanabilen makromoleküllerdir. Moleküler sertlik (veya esnemezlik) sıvı kristal davranışın başlıca nedenidir. Bu tür sıvılar anizotropik davranış gösterirler. Sıvı kristal

polimer sert aromatik gruplardan meydana geldiğinden, bunların "daha esnek" olabilmesi için her bir sıvı kristal fazı diğerinden ayırabilecek bir "spacer (aralayıcı) gerekir. Bu iki yapının bir araya gelmesi çeşitli sıvı kristal fazların meydana gelmesini sağlar. Sıvı kristal polimerlerin çoğu, metallerin, seramiklerin, v.s., yerini almış olan yüksek performanslı fiberlerdir (Beşerlergil).



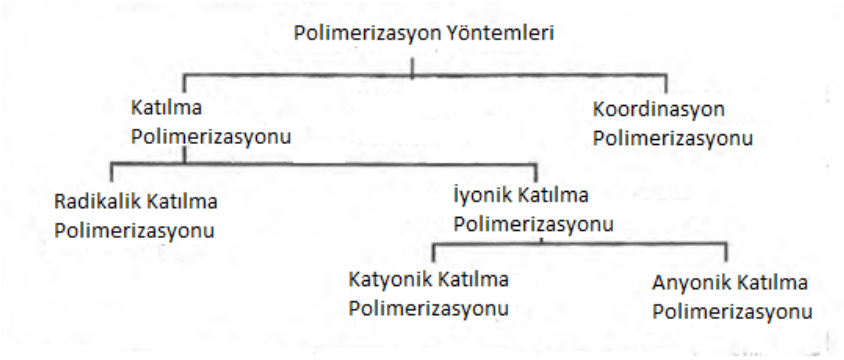
Şekil 1.6 Poli(p-Hidroksibenzoik Asit Etilen Tereftalat)

1.2. Polimerleşme Reaksiyonları

Birbirlerine kovalent bağlarla belirli bir düzende bağlanan küçük mol kütleli kimyasal moleküllere monomer denir. Polimerler, çok sayıda küçük monomer moleküllerinin kimyasal bağlarla ardı ardına bir araya gelerek oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı moleküllerdir.

Polimerleri oluşturan monomer birimlerinin polimeri oluşturabilmesi için yapısında iki veya daha fazla fonksiyonel yapı, üçlü bağ veya çift bağ bulundurması gerekir. Bu fonksiyonel yapılar monomerin polimerleşme tepkimesini verdiği hidroksil, amin, karboksilik asit, açılabilir halka, çift bağ gibi kolayca reaksiyona giren aktif uçlardır.

Polimerleşmenin başlayıp yürüdüğü aktif merkez türlerine göre polimerleşme, kondensasyon (kademeli) ve katılma(zincir) polimerleşmesi vb. şeklinde sınıflandırılabilir (Boztuğ, 1999).



Şekil 1.7 Polimerlerin Sentezinde Kullanılan Polimerizasyon Yöntemleri

Her monomerin Şekil 1.7'de verilen her yöntemle polimerleşmesi mümkün değildir (Saçak, 2002). Örneğin Çizelge 1.1'de bazı monomerlerin verdiği polimerizasyon türleri verilmiştir. Çeşitli aktif merkezlere sahip bu monomerler arasındaki polimerleşme tepkimeleri birbirinden farklı tepkime mekanizmalarına göre yürür. Bu mekanizmalar arasındaki farklar da polimerleşme tepkimeleri arasındaki farkları oluşturur (Ekberov, 1995; Boztuğ, 1999). Bazı monomerler birkaç polimerizasyon yöntemiyle polimerleşebilirken, bazıları için tek bir yöntem kullanılabilir. Örn. Stiren; radikalik, koordinasyon ve iyonik yöntemlerle polimerleşebilirken, izobütilen yalnızca katyonik yöntemle polimerleşebilir (Saçak, 2002).

Çizelge 1.1. Bazı Vinil Monomerlerin Verdiği Polimerizasyon Türleri

Monomer	Serbest radikalik	Anyonik	Katyonik	Koordinasyon
etilen	+	-	+	+
propen	-	-	-	-
stiren	+	+	+	+
izobüten	-	-	+	-
izopren	+	+	-	+
vinil klorür	+	-	-	+
viniliden klorür	+	+	-	-
vinil florür	+	-	-	-
tetrafloro etilen	+	-	-	+
vinil eterler	-	-	+	+
vinil esterler	+	-	-	-
akrilonitril	+	+	-	+
akrilik esterler	+	+	-	+
metakrilik esterler	+	+	-	+

Çizelge 1.2'de görüldüğü gibi polimerizasyon türleri monomer seçimi üzerine ekilidir ve birbirlerine göre üstünlük ve eksiklikleri mevcuttur.

Çizelge 1.2. Polimerizasyon Yöntemlerinin Üstünlük-Eksiklik Açısından Karşılaştırılması

Polimerizasyon yöntemi	Üstünlük	Eksiklik
basamaklı	uygulanabileceği monomer ve çıkış maddesi sayısı fazla	düşük molekül ağırlıklı ürün, molekül ağırlığı dağılımı geniş, stereokimyasal kontrol söz konusu değil, çoğu kez ısı gerekli, tepkime hızı yavaş
iyonik		
serbest radikalik	uygulanabileceği monomer sayısı fazla	stereokimyasal kontrol söz konusu değil ısı veya radyosyon gerekli olabilir, seçicliği zayıf
katyonik	molekül ağırlığı kontrolü yapılabilir, uygulanabileceği monomer sayısı sınırlı	olefinik monomerlerle sınırlı, neme duyarlı, düşük sıcaklıklar gerekli olabilir
anyonik	molekül ağırlığı dağılımı dar, bazen stereokimyasal kontrol olası, blok kopolimer sentezine uygun	uygulanabileceği monomer sayısı sınırlı, düşük sıcaklıklar gerekli
koordinasyon	yüksek seçicilik, çok iyi strereokimyasal kontrol, oda sıcaklığında gerçekleşir	olefinlere uygulanabilir, vinil monomerleri için yetersiz, molekül ağırlığı çok yüksek değil

1.2.1. Kondensasyon (Kademeli) Polimerizasyonu

Kondensasyon polimerizasyonu birbirinden farklı fonksiyonel grupları (-COOH, $-NH_2$, -OH) içeren monomerlerin etkileşmesi sonucu aralarından H_2O, HCl, NH_3 gibi küçük ve polar bir molekülün ayrılmasıyla oluşan bir polimerleşme türüdür. Bu polimerleşmede birbirinden farklı fonksiyonel gruba sahip iki monomerin etkileşmesi söz konusudur. Bu nedenle basamaklı polimerleşmede her monomerde en az iki fonksiyonel grup olması şarttır. Büyüme tepkimesi için bir başlatıcı gerekmez (Pişkin, 1987; Boztuğ, 1999).

Polimerdeki yinelenen birim, reaksiyona giren monomerlerin fonksiyonalitesine bağlıdır. Fonksiyonalite, monomer molekülü başına düşen fonksiyonel grup sayısıdır. Fonksiyonalite ikiden küçükse düşük molekül ağırlıklı kondensasyon ürünü, ikiye eşitse düz zincir yapıda polimer, ikiden büyükse çapraz bağlı ağ yapısında polimerler elde edilir. Kondensasyon polimerizasyonunda yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gerekir. Yani fonksiyonalite arttıkça polimerin dallanma olasılığı ve molekül ağırlığı artmaktadır. Reaksiyonun herhangi bir

aşamasında ortamda çok farklı molekül ağırlığı dağılımı olan moleküllerin bir karışımı bulunur (Keskin, 2009).

Kondensasyon polimerleşmesinin zincir polimerleşmesinden farkı zincir büyümesinin başlatıcı gibi bir molekülden başlamamasıdır. Diğer bir farkı ise serbest radikalik, anyon veya katyon yerine farklı monomerlerde bulunan fonksiyonların aktif merkezleri oluşturmasıdır. Zincir polimerleşmesinde aktif merkezler her defasında bir monomer kattığı halde, basamaklı polimerleşmede monomerler istatistik olarak birbirleri ile etkileşerek oligomerleri oluştururlar. Oligomerler ise diğer oligomer ya da monomerlere birleşerek küçük makro molekülleri, bunlar da yine aynı şekilde oligomer ya da monomerler ile birleşerek büyük makro molekülleri oluştururlar. Böylece polimer büyük ya da küçük parçacıkların eklenmesiyle büyür. Kondensasyon polimerleşmesinde monomer ya da oligomerlerin her birleşmesinde H_2O, HCl gibi küçük polar gruplar ayrılır (Bağda, 1976). Sonuç olarak kondensasyon polimerizasyonunda; polimerizasyon başladıktan kısa süre sonra ortamda monomer kalmaz ve polimerizasyon boyunca polimerin molekül ağırlığı sürekli artar (Saçak, 2002).

Kondensasyon polimerizasyonlarının genel özelliklerini şöyle sıralayabiliriz (Baysal, 1994; Billmeyer, 1971);

•Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona girebilir.

• Monomer konsantrasyonu reaksiyon başlangıcından itibaren hızla düşer.

• Reaksiyon süresince polimer molekülünün ağırlığı sürekli artar

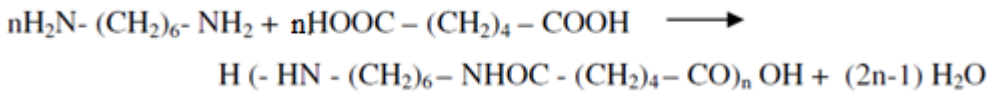
• Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gerekir.

• Kullanılan monomerlerin saflığı yüksek olmalıdır.

• Denge reaksiyonu oldukları için kontrol edilebilmeleri kolaydır (Allen, 1974).

• Reaksiyonun herhangi bir aşamasında ortamda çok farklı molekül ağırlığı dağılımı olan moleküllerin bir karışımı bulunur (Keskin, 2009).

Kondenzasyon polimerizasyonu ile poliamitler, poliesterler ve poliüretanlar elde edilebilirler. Örneğin; Poliamitler, amino gruplarının karboksilik asitlerle veya asit klorürleri ile kondenzasyon sonunda meydana gelirler (Saçak, 2002).



Şekil 1.8. Kondenzasyon Polimerizasyonu

1.2.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Katılma reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine dâhil olmaları ile oluşur. Katılma polimerizasyonu yapısında çift veya üçlü (π) bağ bulunan monomerler için karakteristiktir (Boztuğ, 1995). Polimerizasyon mekanizması, çift bağların açılması sonucu oluşan aktif merkezlere yeni monomerlerin katılması esasına dayanır. Aktif merkez bir katyon veya anyon olabildiği gibi çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal adı verilen bir ara ürün de olabilir (Keskin, 2009).

Monomerdeki çift bağın parçalanmasıyla katılma polimerizasyonu başlar ve çok sayıda molekül kendi aralarında kimyasal bağ ile bağlanarak polimeri oluşturur. Böyle bağlanmanın iki temel özelliği vardır (Boztuğ, 1995). Bunlar: Polimerleşme süresince polimer dışında diğer maddeler oluşmaz ve polimerdeki elemental birimlerin bileşimi monomer bileşimi ile aynıdır. Yani polimerin temel molekülünün kaba formülü ile monomerin kaba formülü aynıdır.

Monomer birimleri sadece büyüme reaksiyonunda zincire katılır ve monomer konsantrasyonu reaksiyon süresince giderek azalma gösterir. Reaksiyon süresi uzatılırsa verimde artış gözlenir, fakat molekül ağırlığı pek değişmez. Çünkü yüksek molekül ağırlığına sahip makromoleküller bir anda oluşurlar (Keskin, 2009).

Katılma polimerleşmesi, polimerleşme mekanizmasındaki aktif uca bağlı olarak kendi içerisinde serbest radikalik ve iyonik olmak üzere ikiye ayrılır. Oluşan aktif uç radikalik ise serbest radikal katılma polimerizasyonu, iyon ise iyonik katılma polimerizasyonu olarak isimlendirilir. Koordinasyon katalizörleri (Ziegler-Natta) kullanılarak yürütülen koordinasyon polimerizasyonu da temelde katılma polimerizasyonudur. Bu polimerizasyon yöntemiyle monomerlerin polimer zinciri boyunca diziliş düzenini (stereokimyası) kontrol etmek olasıdır (Saçak, 2002).

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

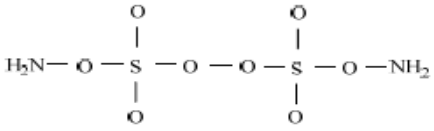
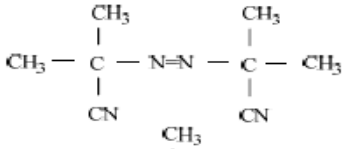
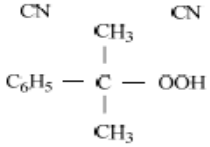
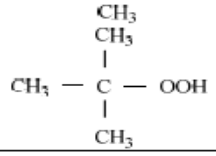
1.2.2.1.Serbest Radikal Zincir Polimerizasyonu

Serbest radikal, bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron içeren atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller, pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetten dolayı çok etkin ve kararsız taneciklerdir (Fessenden, 2001; Dedelioğlu, 2008). Radikalik kopolimerizasyon, radikalik kopolimerizasyona yatkın iki monomerin bulunduğu ortamın iyonlaştırıcı ışınlarla ışınlanması, elektroliz edilmesi veya ortama radikalik başlatıcıların katılmasıyla başlatılabilir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir (Fessenden, 1992).

Ne anyonik ne de katyonik özellik gösteren ortaklaşmamış elektronu bulunan atom ya da atom gruplarına (moleküllere) Serbest Radikal denir. Ortaklaşmamış elektron ve tamamlanmamış oktetten dolayı çok etkindirler ve kararsız olduklarından izole edilmeleri zordur (Günaydın, 2008). Serbest radikal zincir polimerleşmesinin ilk aşaması olan bu aktif merkezlerin oluşmasında -C=C- deki π bağının eşit olarak parçalanması ilk şarttır. Bu π bağının homolitik (eşit) parçalanması ile aktif merkezlerin oluşması (Boztuğ, 1999), başlatıcı etkisiyle aktif merkezlerin oluşması, Isı etkisiyle aktif merkezlerin oluşması, fotokimyasal etkiyle aktif merkezlerin oluşması, yüksek enerjili ışınların etkisiyle aktif merkezlerin oluşması, indirgenme-yükseltgenme ile aktif merkezlerin oluşması gibi farklı şekillerde olabilir. Başlatıcı kullanılarak yapılan polimerizasyon yöntemi, en az enerji ile parçalandığı için en yaygın ve pratik olarak uygulanan yöntemdir (Boztuğ, 1999).

Serbest radikalik katılma polimerizasyonunun başlatılabilmesi için monomer varlığında polimerizasyon sisteminde serbest radikal oluşturabilen bir etken kullanılmalıdır. Organik azo bileşikleri ve peroksitler yaygın olarak kullanılan başlatıcılardır ve ısı etkisiyle kolayca radikal verecek şekilde parçalanırlar. Benzoil peroksit ve diğer başlatıcılar için radikalik bozunma ısı etkisiyle gerçekleşirken Hidrojen peroksit, persülfatlar gibi redoks başlatıcılarının bozunması ise oda sıcaklığında bile kolayca gerçekleşebilir (Saçak, 2002). Bazı başlatıcıların radikalik parçalanma sıcaklığı ve açık formülleri Çizelge 1.3'de verilmiştir.

Çizelge1.3. Serbest Radikal Polimerizasyon Başlatıcıları ve Parçalanma Sıcaklık Aralıkları

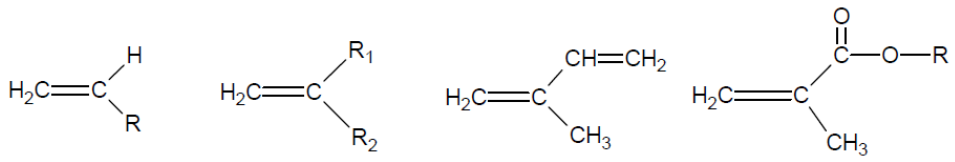
Başlatıcı	Kimyasal yapı	Reaksiyon Sıcaklığı (^{0}C)
Potasyum Persülfat	$K_2S_2O_8$	40-70
Hidrojen Peroksit	H_2O_2	40-60
Amonyum Persülfat		40-70
α,α'-azobisizobutironitril		50-70
Kumen Peroksit		50-120
t-butil hidroperoksit		60-80

UV ışınları kullanılarak başlatıcıların bozulma hızları önemli derecede arttırılabilir. Örneğin; 2,2'-azobisizobütironitril'in ultraviyole ışınları etkisiyle daha düşük sıcaklıklarda bile yeterli bir hızda bozulması sağlanır.

Kümiloksi ve hidroksil radikallerinin ikisi de polimerizasyonun başlamasında etkili olabilir. Ancak, hidroperoksitler radikal etkisine duyarlı oldukları için ortamda bulunan değişik radikalik türlerle ileri tepkimeler vererek, polimerizasyonu başlatmada yetersiz kalan radikaller oluşturabilirler. Bu nedenle organik hidroperoksitlerin doğrudan radikalik zincir polimerizasyonunu başlatma amacıyla kullanımları sınırlıdır (Saçak, 2002).

1.2.2.2. Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler

Olefinik yapıdakiler, monosübstitüe alkenler, 1,1-disübstitüe alkenler veya konjuge alkenler (alkadienler) şeklinde olabilirler; fakat 1,2-disübstitüe alkenlerin sterik etkisinden dolayı radikalin aktif merkeze ulaşmasını engellediğinden kullanılmaz (Soykan, 2003).



R: H , CI, metil, fenil, pridinil, vb.

Şekil 1.9. Radikalik Polimerizasyonda Kullanılabilen Monomerler

Bu monomerlere gelen etkin radikal eşleşmemiş elektronunu(aktif merkezi) monomerin π bağındaki ters spinli elektronla eşleşerek δ bağı oluştururken aynı spinli elektron diğer C atomu üzerinde aktif merkezi oluşturur. Böylece yeni bir radikal oluşmuş olur (Saçak, 2002).

1.2.2.3. Serbest Radikalik Kopolimerizasyon Kinetiği

Daha önce de vurgulandığı gibi, radikalik katılma polimerizasyonu diğer zincir tepkimeleri gibi başlama, büyüme ve sonlanma adımları üzerinden ilerler.

Başlama Basamağı;

Radikalik yolla polimerleşebilen M monomeri ısı ya da ışık yolla aktifleştirilmiş kimyasal başlatıcılarla ($I^{\bullet}$) reaksiyona girerek aktif merkezler oluşturur ($I\text{-}M^{\bullet}$). Bu aktif ve kararsız başlangıç ürünleri ortamdaki monomerlerin π-bağlarına etki ederek yeni aktif merkezleri ve bu bir zincirleme şekilde devam ederek polimer zincirlerini oluştururlar.

Başlama adımında, başlatıcıdan oluşan radikaller monomerle tepkime verir. Başlatıcı kullanıldığı bir sistemde; bozulma tepkimesiyle oluşan serbest radikaller ortamda uygun bir monomer varsa, başlama tepkimesiyle, ilk monomerik aktif merkezleri oluştururlar.

$$I \longrightarrow I^{\bullet} \qquad I^{\bullet} + M \longrightarrow I\text{-}M^{\bullet} \qquad (1.3)$$

Burada;
I ; başlatıcı molekülü,
I˙ ; aktif haldeki başlatıcı,
M ; monomer,
M˙ ; aktif monomeri gösterir.

Başlatıcı bir katalizör değildir. Başlatıcıdan oluşan serbest radikaller monomer moleküllerine eklenerek polimer zincirlerini oluştururken, kendileri de zincir sonlarında kalırlar. Çok sayıda monomerin birleşerek oluşturdukları iri polimer molekülleri yanında, başlatıcıdan gelen ve polimer zincirlerinin sonlarında bulunan yapıların polimerin özelliğine ve ağırlığına katkısı önemsizdir. Bu nedenle yukarıda verildiği gibi başlatıcıdan gelen moleküler yapılar polimer yapısı verilirken gösterilmez.

Radikalik polimerizasyonun gerçekleşebilmesi için monomerlerin yanında serbest radikallerin oluşturulması gerekir. Serbest radikaller, kimyasal ya da fiziksel olarak iki şekilde elde edilebilmektedir.

Başlatıcının Etkinliği;

Serbest radikalik polimerizasyonda kimyasal başlatıcıların kontrol edilir olması fiziksel başlatıcılara nazaran tercih sebebidir. Kimyasal başlatıcılar tamamen parçalanmasına rağmen polimer zincirini başlatma etkinliği daha azdır. Bunun nedeni çözücü moleküllerinin oluşan radikallerin etrafını sarmasıyla bu radikal moleküllerinin daha fazla uzağa difüze olmasını engelleyerek tekrar birbirleriyle birleşip sonlanmasıdır. Başlatıcıdan oluşan serbest radikalik moleküller polimer çözeltisi içerisinde monomer ve çözücü molekülleri ile çevrilmiş halde bulunurlar, buna Kafes Etkisi denir (Saçak, 2002).

Büyüme Basamağı;

Büyüme adımı, oluşan ilk monomerik aktif merkeze monomerlerin ard arda katılması şeklinde ilerler,

$$I - M^{\bullet} + nM \longrightarrow I - (M)_n - M^{\bullet} \qquad (1.4)$$

Aktif bir polimer zincirine yeni bir monomer biriminin katılması iki ayrı düzende gerçekleşebilir. Katılma 1,3-katılması (baş-kuyruk katılması) şeklinde ilerlerse, yapısında gösterilen baş-kuyruk düzeninde bir polimer zinciri elde edilir. Katılma, 1,2- ya da 1,4-katılması şeklinde ilerlerse (baş-baş ya da kuyruk-kuyruk katılması), baş-baş veya kuyruk-kuyruk düzeninde bir zincir elde edilir (Saçak, 2002).

Sonlanma Basamağı;

Sonlanma tepkimeleri, büyümekte olan polimerik zincirlerin birbirleriyle verdiği tepkimelerle aktifliklerini yitirerek, ortamda ölü polimer zincirlerine dönüştüğü adımdır.

Radikalik katılma polimerizasyonunda aktif polimer zincirlerinin aktifliği temelde beş yolla sona erdirilir.

- İki aktif zincirin birbirine etkisi ile
- Orantısız sonlanma ile
- Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle
- Zincir transfer reaksiyonuyla
- Safsızlıklarla sonlanma (Soykan, 2003).

Sonlanmanın birleşerek ya da orantısız şeklinde olması monomerin yapısına ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. Birleşerek sonlanmada bağ kırılması görülmez ve düşük aktivasyon enerjisine sahiptir; fakat orantısız sonlanmada bağ kırılması ve beraberinde yeni bir bağ oluşması söz konusu olduğundan daha yüksek bir aktivasyon enerjisine sahiptir. Dolayısıyla polimerik sistemler daha çok birleşerek sonlanmayı tercih eder. Bunun yanında orantısız sonlanmanın üstün olduğu sistemlerde mevcuttur (Soykan, 2003).

Zincir transfer tepkimelerinde, polimer zinciri aktifliğini ortamda bulunan başka bir türe aktarır. Yeni aktif tür polimerizasyonu sürdürebileceğinden polimerizasyon hızı bu tür sonlanmadan etkilenmez, yalnızca polimerin molekül ağırlığı küçülür (Saçak, 2002).

1.2.2.4. İyonik Zincir Polimerizasyonu

İyonik polimerizasyonların radikal polimerizasyonundan başlıca iki özelliği farklıdır (Baysal, 1981).

I) İyonik polimerizasyonda zincir gelişme basamağında makro moleküldeki aktif uç monomere aktarılmasıyla büyüme gerçekleşirken, radikalik polimerizasyonda C-C

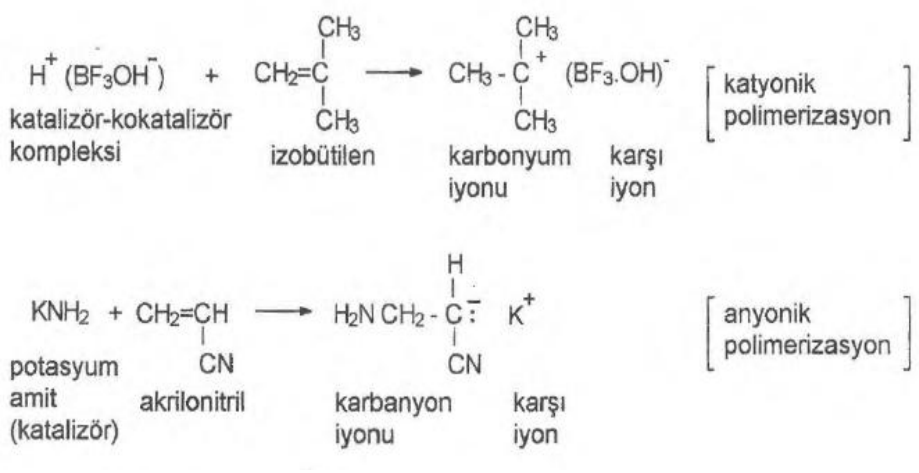
bağı kovalent bağı açılması olduğundan enerji gerekir, yani aktivasyon enerjisi radikalik polimerizasyonda daha yüksektir.

II) İyonik polimerizasyonda uzayan zincir ile başlatıcının yükü aynı olduğundan bir etkileşim söz konusu değil ve ortamda sürekli bir yaşayan polimer söz konusudur. Böyle reaksiyonlarda bir inhibitörün veya ortamdaki bir safsızlığın müdahalesi söz konusu olmadıkça polimerleşme devam eder. Polimerleşmeyi durdurmak için genelde su kullanılır ve su dissose olarak polimeri durdurur. Verimli bir iyonik polimerizasyonda ortamda su bulunmaması gereklidir.

İyonik zincir polimerleşmesinde tepkimeyi yürüten aktif merkezler başlatıcı molekülünden oluşan yüklü tanecikler olan iyonlardır (Pişkin 1987; Boztuğ, 1995). Aktif merkezin yükü pozitif ise karbokatyon adı verilir ve oluşturduğu polimerleşme katyoniktir, eğer aktif merkezin yükü negatif ise karbanyon adı verilir ve oluşturduğu polimerizasyon anyoniktir. İyonik polimerizasyondaki başlatıcı moleküllerinin rolü radikal zincir polimerizasyonundan farklı olarak katalizörlere benzer (Pişkin, 1987).

Radikalik polimerizasyon seçici değildir ve çoğu monomer bu yolla polimerleştirilebilir; fakat İyonik başlatıcıların kullanıldığı zincir polimerizasyonu seçicidir. Zincir büyümesi için gerekli olan karbonyum veya karbanyon iyonlarının oluşumu ve kararlı kılınması, monomer (CH_2=CHR) üzerindeki R gruplarının yapısıyla yakından ilişkilidir. Eğer sübstitüent elektron çekici bir grup ise monomerin aktif bölgesinin elektron yoğunluğu azalacağından dolayıdır ki bu monomer anyonik polimerizasyonu mümkün kılar ayrıca sübstitüent aktif bölgeye elektron sağlayabiliyorsa katyonik polimerizasyon gerçekleşir. Monomer üzerindeki R grubu, siyano ve karbonil (ester, keton, asit veya aldehit) gibi elektron-çekici bir grup ise anyonik polimerizasyon (anyonik katılma polimerizasyonu); alkoksi, alkil, alkenil, fenil gibi elektron itici bir grup ise katyonik polimerizasyon (katyonik katılma polimerizasyonu) söz konusu olabilir (Bağda, 1976; Saçak, 2002).

İyonik polimerizasyonda zincir gelişme basamağında makro moleküldeki aktif uç monomere aktarılmasıyla büyüme gerçekleşirken, radikalik polimerizasyonda C-C bağı kovalent bağı açılması olduğundan enerji gerekir, yani aktivasyon enerjisi radikalik polimerizasyonda daha yüksektir (Baysal, 1981).



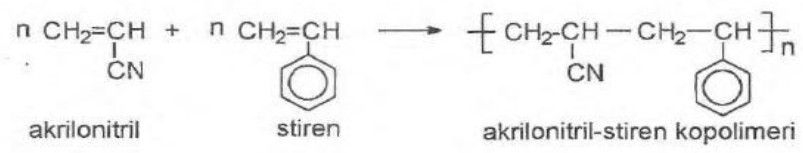
Şekil 1.10. İyonik Zincir Polimerizasyonu

1.3. Kopolimerizasyon

Makromolekül zinciri aynı birimlerden yani aynı monomer birimlerinden meydana gelmişse böyle polimerlere ***"homopolimer"*** denir. En az iki farklı monomerin uygun başlatıcıyla oluşan polimere ise ***"kopolimer"*** denir. İki farklı homopolimerin özelliklerini birleştirmek için ya da yeni bir özellik kazanmak için monomerlerinden yola çıkarak bir kopolimer sentezlenir; fakat her monomer birbiriyle kopolimerleşme vermediği gibi homopolimerleşme vermeyen monomerlerden kopolimer sentezi de gerçekleştirilebilir.

Kopolimerler; rastgele, alternatif, blok, aşı ve çapraz bağlı olmak üzere çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Rastgele kopolimerler, genellikle tek basamaklı kinetik bir mekanizma üzerinden oluşurlar. Kopolimerleşmede; homopolimerleşmeden farklı olarak ilki kopolimer bileşimini belirleyen monomerlerin mol oranları, ikincisi ise bu monomerlerin birleşme sırası olmak üzere iki önemli özellik vardır.

Örneğin, akrilonitril ve stiren monomerlerinin birlikte katılma polimerizasyonu, zincirler üzerinde akrilonitril ve stiren yinelenen birimlerinin yer aldığı bir kopolimer verir (Saçak, 2002).



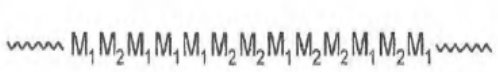
Şekil.1.11. Akrilonitril-Stiren Kopolimeri

Stiren'in akrilonitril ile kopolimerizasyonu sonucunda darbe direnci yüksek, çözücülere dayanıklı polimerler elde edilir. Bütadien ile verdiği kopolimerler ise elastomerik özelliklere yol açar (Soykan, 2003).

Üç farklı monomerin birbirine bağlanmasıyla oluşan makromolekül zincirine ise ***"terpolimer"*** denir. Rastgele Terpolimerizasyon maleik anhidritin homopolimerizasyon eğiliminin daha az, elektron veren monomerler 1:1 alternatif kopolimer verme eğilimi daha çok olmasından dolayı zordur. Maleik anhidrit içeren terpolimerlerin bozunma sıcaklıkları homopolimerlerine göre daha düşüktür.

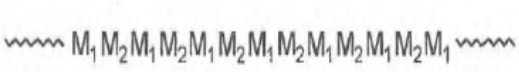
İki farklı monomerden (M_1 ve M_2 gibi) sentezlenen kopolimerler, ayrıca, monomerlerin zincir içerisindeki diziliş biçimine göre de kendi içlerinde gruplandırılırlar.

Rastgele kopolimerde; monomer birimleri genellikle zincir boyunca gelişigüzel tek basamaklı bir mekanizma üzerinden ilerler.



Şekil.1.12. Rastgele Kopolimer

Alternatif (Ardarda) kopolimerde; monomer birimleri polimer zinciri boyunca tercihli olarak birbiri ardınca yer alacak biçimde gerçekleşir.



Şekil.1.13. Alternatif Kopolimer

İki monomerin çift bağlarının arasında çok büyük polarite farkı olduğunda elde edilen kopolimer alternatif kopolimer olur. Örneğin –CN veya –COOH gibi elektron

çekici gruplar bağlı çift bağa sahip bir monomer ile –OR veya –CO_2Me gibi elektron verici gruplara bağlı çift bağa sahip bir monomer, alternatif kopolimer oluşturur.

Cowie J.M.G tarafından yapılan bir çalışma ile kompleks kopolimerizasyon modeli çok sayıda elektron donör-akseptör çiftlerine uygulanmıştır (Cowie, 1985). Yapılan bu çalışma sonucunda elektron veren vinil alkol, dien, heterosiklik dien, stiren, stil benzen, vinil benzen, vinil ester, vinil eterler ve vinil sülfit gibi monomerler, elektron çeken maleik anhidrit, maleimid, akrilat ester, akrilonitril, sülfür dioksit, siyano etilen ve fumarat ester gibi monomerler ile yük transfer kompleksi üzerinden kopolimer oluşturduğu belirlenmiştir. Elektron veren vinil alkol, elektron çeken maleik anhidrit ile yük transfer kompleksi üzerinden poli(vinil alkol-ko-maleik anhidrit) kopolimerini oluşturur (Bakan, 1983; Seymour; Keskin, 2009).

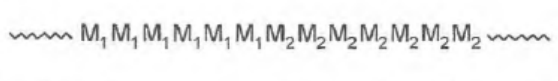
Blok ve aşı kopolimerler ana zincir ya da yan zincirler boyunca tek bir monomerin uzun dizilimlerinden oluşurlar ve genellikle çok basamaklı adımları içerirler. Genelde rastgele ve alternatif kopolimerler, kendilerini oluşturan monomerlerin homopolimerlerinin özelliklerine sahiplerken, blok ve aşı kopolimerler ise kendilerini oluşturan monomerlerin homopolimerlerinden farklı özellik gösterirler (Keskin, 2009).

Çizelge 1.5. Yük Transfer Kompleksi Oluşturabilen Donör ve Akseptörler

Donörler	Akseptörler
Stiren	Maleik anhidrit
Fenil asetilen	Metil maleat
Vinil piridin	Dietil maleat
Stilbenzen	Maleimid
Vinil naftalen	N-fenil maleimid
Bütadien	Sülfür dioksit
İsopropen	Dietil maleat
Siklopenten	Metil akrilat
Akrilonitril	Akrilonitril
Furan	Viniliden siyanür
Tiofen	
Metil metakrilat	
N-vinilpirolidon	
Vinil klorür	
Alkil vinil sülfitler	
Fenil vinil eterler	

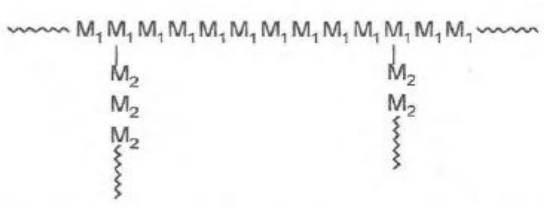
Belirli komonomer çiftleri arasındaki kompleksin varlığı spektroskopik yöntemlerle ispatlanabilmektedir. Monomer çiftleri arasındaki donör-akseptör ilişkisi, oldukça renkli komplekslerin oluşumuna olanak sağlar ve bu yapılar yeni absorpsiyon bantları olarak UV-visible spektrumda gözlenebilir (Vosburgh, 1970). Ayrıca yük transfer kompleksleri, NMR spektrumlarındaki küçük kaymalarla da karakterize edilebilir (Hanna, 1960; Keskin, 2009).

Blok kopolimerde; ise farklı birimler bloklar halinde zincir içerisinde monomerin uzun dizilimleri halinde yer alırlar.



Şekil 1.14. Blok Kopolimer

Bir diğer kopolimer yapısı da ***aşı kopolimer*** olarak adlandırılan yapıdır. Aşı kopolimerlerde, diğer monomer biriminin zinciri ana polimer üzerinde değil yan zincir olarak kopolimer yapısında yer alır (Saçak, 2002).

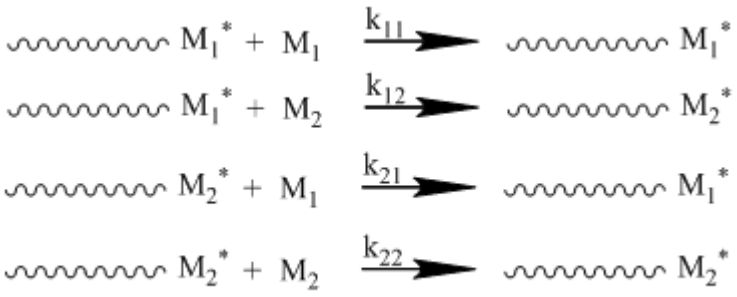


Şekil 1.15. Aşı Kopolimer

Genelde rastgele ve alternatif kopolimerler, kendilerini oluşturan monomerlerin homopolimerlerinin özelliklerini taşırken, blok ve aşı kopolimerler ise oluştukları monomerlerin homopolimerlerinden farklı özellik gösterirler (Keskin, 2009).

1.3.1. Kopolimerizasyon Mekanizması

Bir kopolimerizasyon ortamında M_1 ve M_2 gibi farklı iki monomerin reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşir.



Şekil 1.16. Kopolimerizasyon Mekanizması

Tepkime hız sabitleri k_{11} ve k_{22} monomerlerin kendilerine katılma,k_{12} ve k_{21} karşı monomere katılma hız sabitleridir. Bu hız sabitlerinin deneysel olarak polimerin zincir uzunluğundan bağımsız olduğu gözlenmiştir (Saçak, 2002).

Yukardaki tepkimelerden yararlanılarak kopolimerizasyonun başlangıç anı için Monomerlerin tükenme hızları;

$$M_1 = -\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1]+k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (1.5)$$

$$M_2 = -\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2^*][M_2]+k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (1.6)$$

şeklinde olur ve bu iki bağıntı oranlanırsa;

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]k_{11}[M_1*]+k_{21}[M_2*]}{[M_2]k_{22}[M_2*]+k_{12}[M_1*]} \quad (1.7)$$

$d[M_1]/d[M_2]$ oranı kopolimerdeki monomer oranını verir. Bağıntıdaki M_1* ve M_2* derişimlerini yok etmek için kararlı hal ilkesinden faydalanılır. Her iki aktif türün konsantrasyonu kopolimerizasyon süresi boyunca sabit kaldığı varsayılırsa 1.5 ve 1.6 reaksiyon hızları eşitlenerek aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (1.8)$$

Bu bağıntıdan $[M_2^*]$ ya da $[M_1^*]$ bağıntısı çekilirse;

$$[M_2^*] = \frac{k_{12}[M_1*][M_2]}{k_{21}[M_1]} \quad (1.9)$$

elde edilen bu bağıntı 1.10 bağıntısına uygulanırsa;

$$\frac{d[M1]}{d[M2]} = \frac{\frac{k_{11}}{k_{12}}M_1 + [M_2]}{[M_1] + \frac{k_{22}}{k_{21}}[M_2]} \qquad (1.10)$$

Bağıntıdaki k_{11}/k_{12} oranı r_1 ile gösterilir ve r_1,M_1^* aktif merkezinin M2 monomeriyle reaksiyona girme derecesidir. Aynı şekilde k_{22}/k_{21} oranı r_2 ile gösterilir ve r_2,M_2^* aktif merkezinin M_1 monomeriyle reaksiyona girme derecesidir. Bu reaktivite oranı değerleri 1.13 denklemine uygulanırsa aşağıdaki kopolimerizasyon denklemi elde edilir (Saçak, 2002).

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1 M_1 + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \qquad (1.11)$$

1.3.2. Kopolimer bileşiminin tayin metotları

Farklı besleme oranlarında az dönüşümde sentezlenmiş olan kopolimerin reaktivite oranlarının saptanabilmesi için öncelikle elde edilen ürünlerdeki monomerlerin mol fraksiyonlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için kopolimer bileşimi tayin metotları;

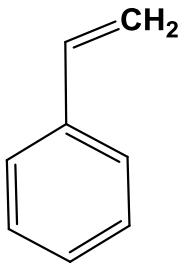
- ^{1}H-NMR spektroskopisi
- Elemental analiz
- FT-IR spektroskopisidir.

Bu metotlar yardımıyla kopolimerdeki monomer bileşen oranları saptanarak reaktivite oranları tayin metotları yardımıyla reaktivite oranları belirlenebilir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Stiren (ST)

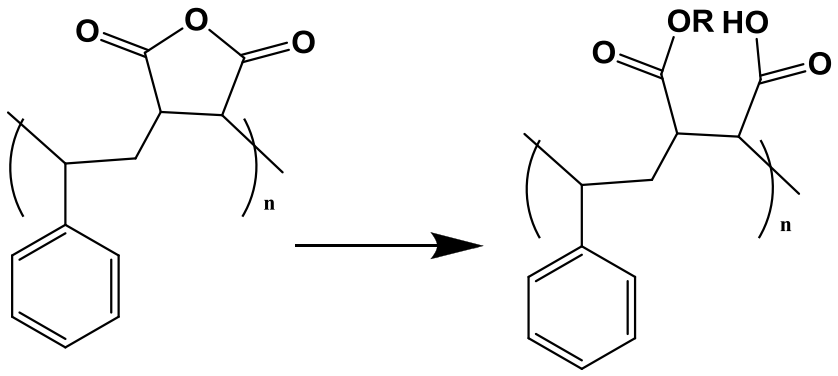
Stiren molekül ağırlığı 104,15 g/mol olan, erime noktası −31°C ‘in altında, kaynama noktası 145-146°C, 32°C nin üzerinde parlayan, oksijenli ortamda kendi kendine çok kolay polimerleşebilen, renksiz sıvı halde bulunan bir monomerdir. Molekül formülü Şekil 2.1’deki gibidir.



Şekil 2.1. Stiren

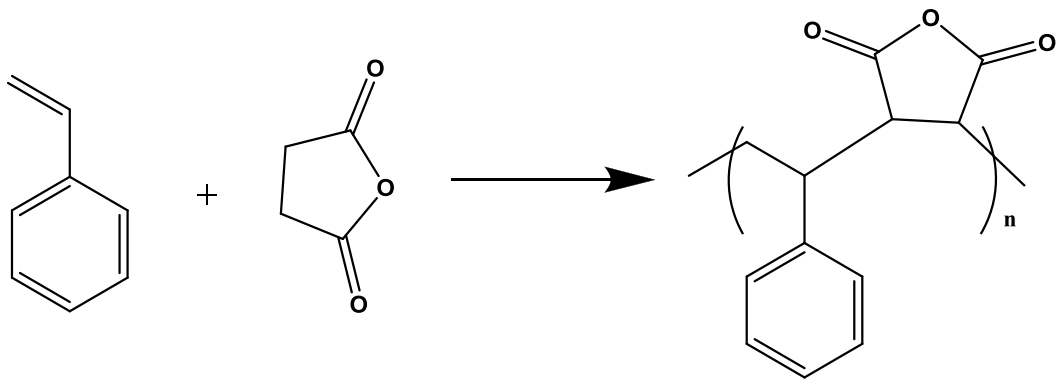
Stiren monomeri yapısındaki C=C çift bağından dolayı radikal zincir polimerleşmesi yapabilir. Ayrıca homopolimerleşme, kopolimerleşme ve terpolimerleşme tepkimelerini de vermektedir. Homopolimeri en çok bilinen polistiren’dir.

Bamforda ve Barb (1952), “The Copolymerızatıon Of Styrene And Maleıc Anhydrıde Free Radıcal Reactıvıtıes Under Heterogeneous Condıtıons” isimli çalışmasında Maleik anhidrit kopolimerinin analizi için reaksiyon oranını gravimetrik olarak belirleyen ve bugünde kullanılan titrimetrik metodu geliştirmişlerdir. Reaksiyon ortamında yüksek maleik anhidrit içeren polimer çökerken düşük maleik anhidrit yüzdesi içeren polimer çözünmektedir. Homojen sistemden heterojen sisteme geçişte meydana gelen radikal değişiklikleri incelemişlerdir. Monomer reaktivite oranı az değişmesine rağmen, heterojen durumda reaksiyon oranı büyük ölçüde değişmiştir.



Şekil 2.2. Poly(Stiren-ko-Maleik Anhidrit)

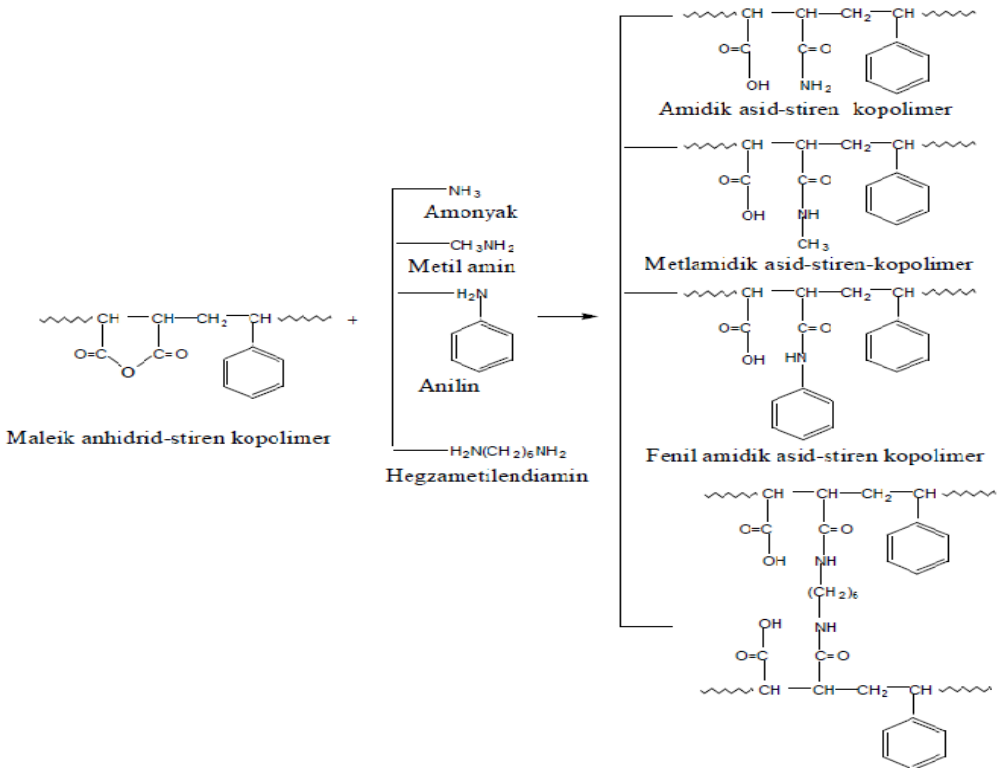
Renken ve ark. (1994), "Styrene Maleıc Anhydrıde Copolymerızatıon In A Recycle Tubular Reactor: Reactor Stabılıty And Product Qualıty" isimli çalışmasında stiren ile maleik anhidritin kopolimerizasyonunu çalışmıştır. Kopolimerizasyonda maleik anhidritin aşırı olduğu durumda alterneting kopolimerizasyona yatkın olduğunu belirlemiş ve %50 den daha az MA oranında istenen iyi kalitede bir karışım elde etmişlerdir. Bu oranda çalışılarak elde edilen kopolimer kompozisyonu sıcaklık dalgalanmasına(kararsızlığına), özellikle belirli konsantrasyonlara daha duyarlıdır. Bu amaçla sıcaklık ve konsantrasyon homojenliğini sağlamak için boru şeklinde geri dönüşüm reaktörü geliştirmişlerdir. Elde edilen kopolimer kompozisyonu tahmin edilen değerler ile uyum içindedir.



Şekil 2.3. Poli(Stiren-ko-Maleik Anhidrit)(Alternating kopolimerizasyon)

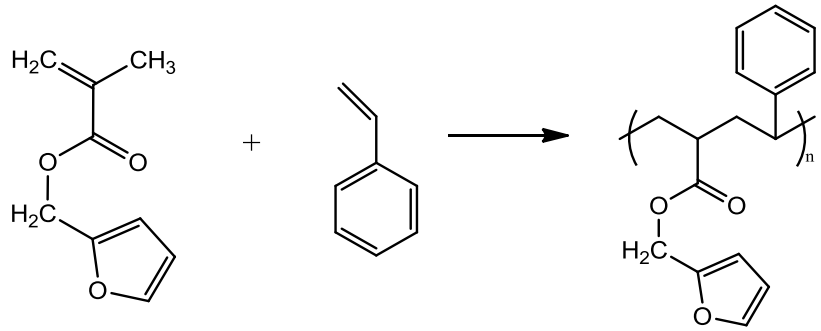
Ekberov ve ark. (2005), "Maleik Anhidrit–Stiren Kopolimerinin Amid ve İmid Türevlerinin Sentezi ve Isısal Davranışları" isimli çalışmasında maleik anhidrid-stiren kopolimerinin ısısal kararlılığını artırmak için, MA-ST kopolimeri; amonyak, metilamin, anilin ve hekzametilendiamin ile modifiye edilerek onun amid ve imid

türevleri elde edilmiştir. Elde edilen amid ve imid türevli kopolimerin ısısal davranışı TGA ve DSC ile incelenmiştir. İmid türevli MA-ST kopolimerinin hem MA-ST kopolimerinden hem de MA-ST kopolimerinin amidik asit türevinden daha kararlı davrandığı tespit edilmiştir.



Şekil 2.4. Maleik Anhidrit–Stiren Kopolimerinin Amid ve İmid Türevlerinin Sentezi

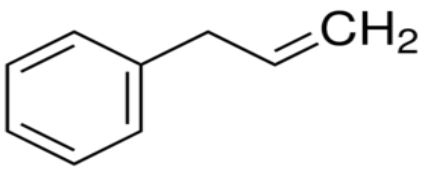
Huglin ve ark. (2001), yaptıkları çalışmada Furfuril Metakrilat'ın homopolimerini 1 M konsantrasyondan derişik şartlarda çalışmışlar ve tüm deneylerde gel oluşumunu gözlemlemişlerdir. Bunu önlemek için deney konsantrasyonunu 1 M olarak saptamışlardır. Ayrıca Poli(Furfuril Metakrilat-ko-Stiren) kopolimerini sentezlemişlerdir ve Bismaleimit(BM) ile Diers-Alders reaksiyonuyla çapraz bağlı polimer oluşturmuşlardır. Oluşan bu jel Kloroform, Tolüen gibi çözücülerde şişme özelliği göstermiştir.



Şekil 2.5. Furfuril Metakrilat'ın Stiren ile Kopolimerizasyonu

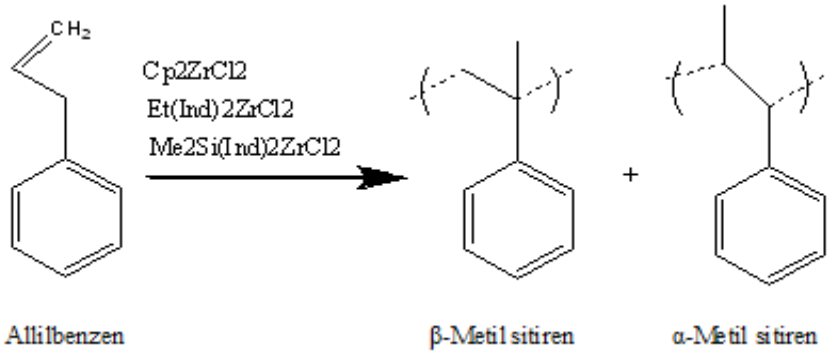
2.2. Allil Benzen (AB)

Allil Benzen kaynama noktası 156-157 °C, erime noktası -40 °C nin altında, molekül ağırlığı 118,18 g/mol, parlama noktası 40 °C olan renksiz, benzen gibi kokan, sıvı halde yanıcı bir monomerdir. Molekül formülü Şekil 2.6'deki gibidir.



Şekil 2.6. Allil Benzen

Kim ve ark. (1999), "Polymerization of allylbenzene with metallocene catalysts" adlı çalışmasında allilbenzen polimeini oluşturmak için metilstiren türevleri ile çeşitli metalocen (metilalüminoksan) katalizörleri vasıtası ile kopolimerleştirerek kullanılan katalizörlerin kopolimerin kristal yüzdesi ve molekül ağırlığına etkisini incelemişlerdir. rac-Et$(Ind)_2ZrCl_2$ and rac-$Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ katalizörleri kullanıldığında yarıkristalin poliallilbenzen elde edilirken, i-Pr$(CpFlu)ZrCl_2$ and $CpTiCl_3$ katalizörleri kullanıldığında hiçbir polimerik ürün elde edilememiştir. Cp_2ZrCl_2 katalizörlüğünde ise düşük molekül ağırlıklı amorf Poliallil Benzen elde edilmiştir.



Şekil 2.7. Allil Benzen Polimerizasyonu

Kim ve ark. (2000), "Selective Chain Transfer Reactions in Metallocene Catalyzed Copolymerization of Ethylene with Allylbenzene" isimli çalışmasında; metilalüminoksan katalizörü kullanarak olefinlerin kopolimerizasyonundaki dönüşüm ve sonlanma mekanizmalarını, polimer yapısı ve katalizör simetrisi arasındaki ilişkiyi inceleyerek, polimerin zincir sonu yapısını ve molekül ağırlığını tespit etmişlerdir. (2-MeInd)$_2$ZrCl$_2$ katalizörü kullanıldığında allilbenzenin miktarı arttıkça molekül ağırlığı düşmüş ve vinildien son grubunun önemli bir miktarı Cp$_2$-ZrCl$_2$/MAO ve (n-BuCp)$_2$ZrCl$_2$/MAO katalizörleri kullanılarak β-H eliminasyonuyla oluşurken, (2-MeInd)$_2$ZrCl$_2$/MAO ve Cp*$_2$ZrCl$_2$/MAO katalizörleri ile yüksek oranda alüminyum üzerine zincir transferi ile gerçekleşmiştir.

Consiglio ve ark. (1997), "The Enantioselective Copolymerisation of Allylbenzene, l-AIlyl-4-(trifluorornethyl)benzene, and 1-Allyl-4-methoxybenzene with Carbon Monoxide" isimli çalşmasında; modifiye paladyum kompleks katalizörü varlığında karbon moksit ile olefinlerin kopolimerizasyonunu gerçekleştirmiştir. Allilbenzenin kopolimerizasyonunu sürpriz bir şekilde poliketon yapıda gerçekleştirmiştir.

Smirnov ve ark. (2005), "Allylic Isomerization of Allylbenzene on Nanosized Gold Particles" isimli çalışmasında nano yapılı sabitlenmiş γ-Al$_2$O$_3$ katalizörü ile Allilbenzenin allilik izomerizasyonunu sağlayarak katalitik aktivitesini artırmaya çalışmıştır.

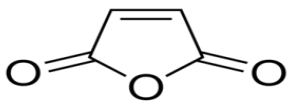
Sivaram ve ark. (2000), "Copolymerization of ethylene with aromatic vinyl monomers using metallocenes" isimli çalışmasında alil benzen, 4-fenil-1-büten ve stiren gibi aromatik yapılı monomerlerin etilen ile kopolimerizasyonunun farklı metalocen katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilmesini incelenmiştir.

Rieger ve ark. (2000), "Functional poly(1,4-ketone)s with pendant hydroxy moieties, Pd(II)-catalyzed alternating copolymerization of carbon monoxide and allylbenzene derivatives" isimli çalışmasında fonksiyonel poliketonları sentezleyebilmek için sübstitüe Allil Benzen türevlerinin metalocen katalizörleri ve karbonmonoksit vasıtası ile alternating kopolimerizasyonunu araştırmıştır.

2.3. Maleik Anhidrit (MA)

Maleik Anhidrit kaynama noktası 202^{o}C, erime noktası 52,8^{o}C, molekül ağırlığı 98,06 g/mol olan beyaz renkli, keskin kokulu nem çekici özelliği olan bir monomerdir. Aseton, kloroform, tolüen, benzen ve dioksan gibi organik çözücülerde çözülebilmektedir. Kopolimerizasyon sistemlerinde en çok tercih edilen çok fonksiyonlu monomerlerden biri Maleik Anhidrittir. Maleik Anhidriti en çok üreten ülke ABD'dir. Maleik Anhidrit ve türevleri en çok reçine üretiminde kullanılmaktadır (Mark, 1991). Maleik Anhidrit kopolimerleri amidasyon ve esterleşme reaksiyonları ile ilaç etken maddelerini bağlayabilme ve hidrolizi sonucu bunu geri ortama bırakabilmesinden dolayı kontrollü ilaç salınım sistemlerinde kullanılır (Chitanu, 2002).

En önemli özelliği; kendi kendine polimerleşemediği halde radikal zincir polimerleşmesinde yük transfer kompleks oluşturucu olarak davranmasıdır. Maleik anhidrit ile kopolimerleşme reaksiyonuna giren monomerler bu yük transfer kompleksi üzerinden kopolimer oluştururlar. Molekül formülü; Şekil 2.8'deki gibidir.

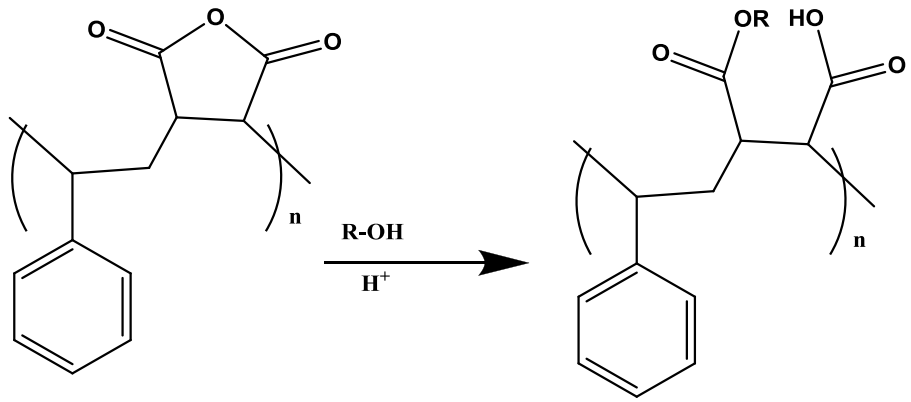


Şekil 2.8. Maleik Anhidrit

Maleik anhidrit özellikle vinil ve allil türevleri ile çok kolay kopolimerize olmasına ve elde edilen kopolimerin polarite, sertlik, Tg gibi fiziksel özelliklerinde değişiklik oluşmasına rağmen zor koşullarda ve düşük molekül ağırlıklı polimer elde edilir, ayrıca Maleik anhidritin kullanılmasıyla polimere bir fonksiyonel grup eklenir. Bu fonksiyonel grup (anhidrit grubu) yapıştırıcılık, boyanabilirlik, darbeye ve ısıya

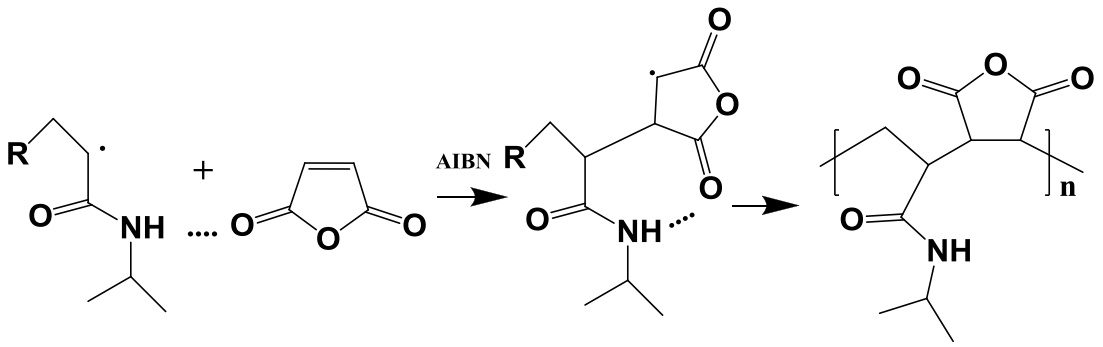
dayanıklılık gibi özelliklerini değiştirerek, polimerin istenen yerlerde kullanılabilmesini sağlar (Çelik, 2011).

Atıcı ve Ark. (2001), "Modifcation of Poly(maleic anhydride-co-styrene) with Hydroxyl Containing Compounds" isimli çalışmasında polimerize olabilen asetaller, sülfonat esterleri, güzel kokulu parfüm alkollerinden elde edilen karbamatlar (karbamik asit tuzları), pestisitler, herbisitler, polimer ve monomerlerin kontrollü salım sistemleri çalışılmıştır. Parfüm alkolleri de polimer iskeleti ile desteklenerek kontrollü ilaç salınımını araştırılmıştır. Maleik anhidritin, etilen, metil vinil eter, stiren, ve vinil klorid ile ticari kopolimerizasyonunu gerçekleştirilerek anhidrit grubu içeren kopolimerlerin hidroksil ve amin bileşenleri ile reaksiyonları incelenmiştir. Mikro yapıların ve polimer çözünürlüğünün, hidrolizleme ve bağlama reaksiyonlarının verimi üzerine etkilerini azaltmak için hem çözünür hem de makro gözenekli ST-ko-MA kopolimerlerini kullanmışlardır (Atıcı, 2001).



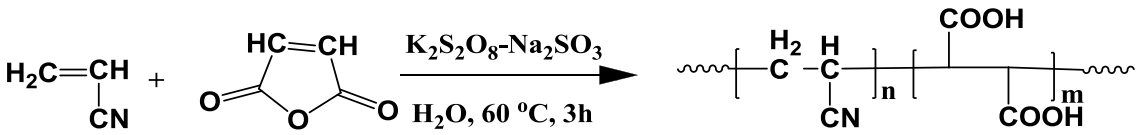
Şekil 2.9. Poli(stiren-ko-Maleik Anhidrit) Polimerinin Hidroksil Bileşikleri İle Modifikasyonu

Rzaev ve ark.(2002), "Radical copolymerization of N-isopropylacrylamide with anhydrides of maleic and citraconic acids" isimli çalışmasında N-isopropylacrylamide (NIPA)'nın maleik anhidrit ve sitrakonik anhidrit ile AIBN varlığında 1,4,dioksan çözücüsünde radikal kopolimerizasyonunu gerçekleştirmiş ve bu kopolimerlerin farklı oranlardaki reaktivite katsayılarını NIPA–MA kopolimeri için r_1=0.45 ve r_2=0.08 (KT, N analiz) , r_1=0.44 ve r_2=0.10 (KT, ^{1}H NMR) , r_1=0.45 ve r_2=0.078 (NLR) ; NIPA-CA kopolimeri için r_1=0.52 ve r_2=0.02 (KT, N analiz) , r_1=0.44 ve r_2=0.04 (KT, ^{1}H NMR) , r_1=0.51 ve r_2=0.014 (NLR) olarak belirlemişler ve bu kopolimerlerin sıcaklık ve pH hassasiyetine göre çeşitli medikal uygulamalarındaki kullanımlarını incelemişlerdir (Rzaev, 2002).



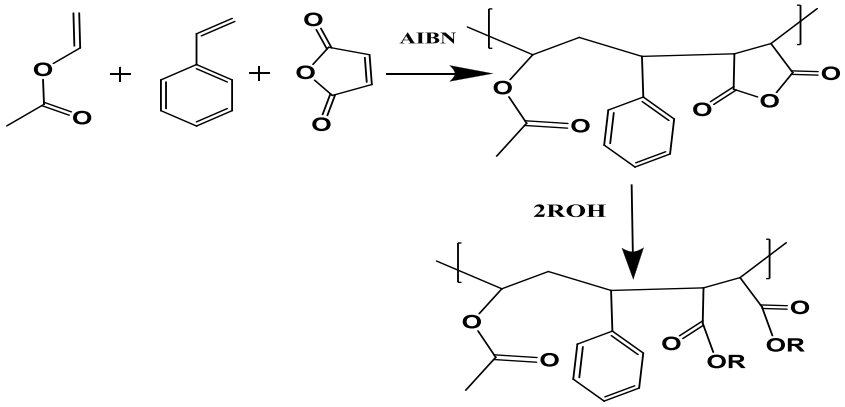
Şekil 2.10. NIPA-MA Kopolimerizasyonu

Xu ve ark. (2004), "Acrylonitrile-based copolymers containing reactive groups: synthesis and preparation of ultrafiltration membranes" adlı çalışmasında Maleic anhydride ve Acrylonitrile 'in potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$), azobisisobutyronitrile (AIBN) gibi farklı başltıcılar ile kopolimerizasyonundan faydalanarak gözenekli fiber membranlar elde etmiş ve farklı çözücülerde elde edilen polimerlerin molekül ağırlığındaki ve yapısındaki değişimleri incelemiştir(anhidrit halkasının açılması). Sonuç olarak su fazında çökelme polimerizasyonu (WPPCP) ile $K_2S_2O_8$ varlığındaki kopolimerizasyonda istenilen yüksek molekül ağırlığına ulaşılmıştır.



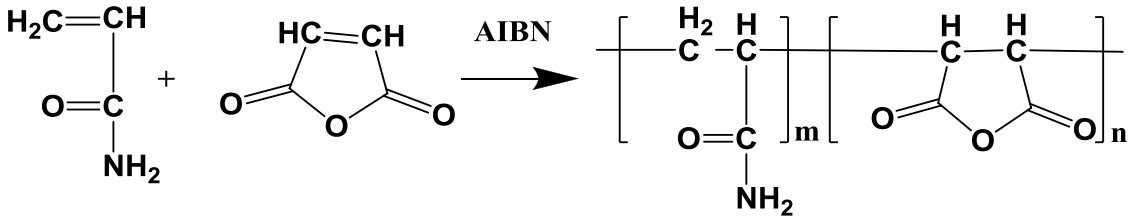
Şekil 2.11. Poli(Akrilonitril-ko-Maleik Asit) Kopolimerizasyonu

Boztuğ ve ark. (2004), "Characterization and synthesis of maleic anhydride-styrene-vinyl acetate terpolymer ester derivatives" isimli çalışmasında Maleik anhidritin; stiren ve vinil asetat ile yük transfer komplekslerini oluşturarak, MA-St-VA terpolimerini sentezlemişlerdir. Bu kompleksin oluşumundan dolayı radikal mekanizma ile alternating (birbirini takip eden) kopolimerizasyon gerçekleşmiştir. Elde edilen terpolimerin üzerindeki maleik anhidrit halkası açılarak ester türevleri de elde edilmiştir. Böylece polimere esnememe özelliği veren maleik anhidrit halka yapısının açılmasıyla ester türevli lineer zincir oluşturarak daha iyi karakteristik özellikler kazandırılmıştır.



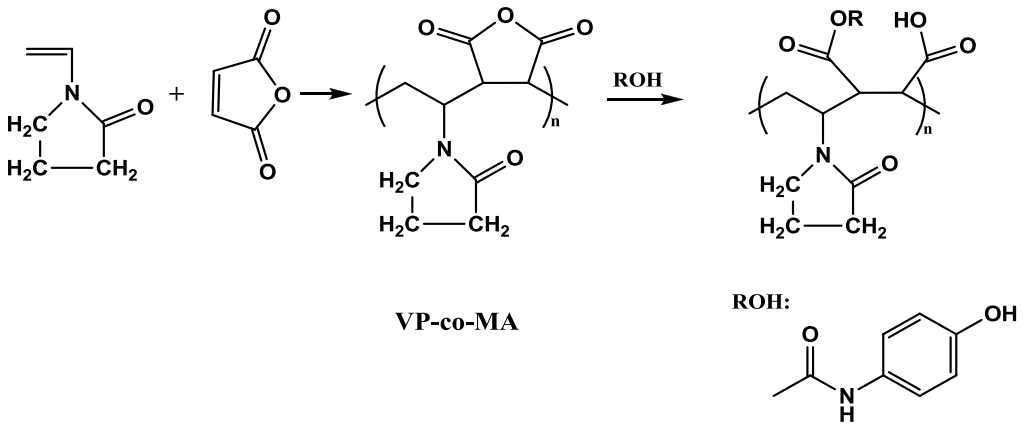
Şekil 2.12. Maleik Anhidrit-Stiren-Vinilasetat Terpolimeri

Wu ve ark. (2006), ”CO_2 facilitated transport through an acrylamide and maleic anhydride copolymer membrane” isimli çalışmasında Acrylamide ve maleic anhydride monomerlerinin Benzen çözücüsünde AIBN başlatıcısı kullanarak elde ettikleri amin gruplu kopolimerik membranın yüksek CO_2 geçişine izin veren CH_4 absorpsiyonunu incelemişlerdir.



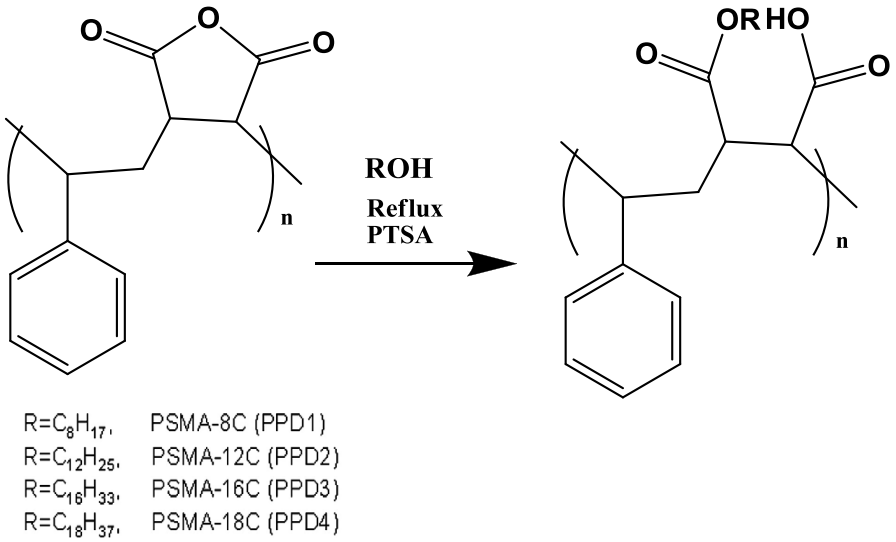
Şekil 2.13. Poli(Akrilamid-ko-Maleik Anhidrit)

Keskin (2009), yaptığı çalışmada Poli(N-Vinil-2-Pirolidon-ko-Maleik Anhidrit) kopolimerini sentezleyerek Parasetamol ile modifiye ederek istenilen şartlarda kontrollü salınımını incelemiştir. Fizyolojik olarak pH=2,1, pH=7,4 ve pH=9,0 değerlerindeki Parasetamol’ ün salınımlarında pH 2,1’de salınım yapmadığı sonucunu bulmuştur.



Şekil 2.14. Parasetamol Modifiye Poli(VP-ko-MA) Kopolimeri

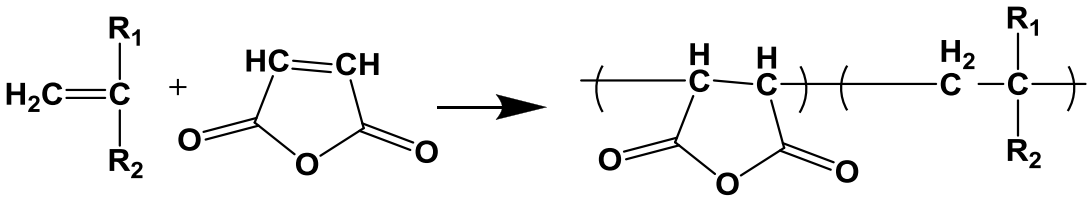
Elsabee ve ark. (2009), "Styrene-maleic anhydride copolymer esters as flow improvers of waxy crude oil" isimli çalışmasında Stiren-Maleik anhidrit kopolimerinden kaynaklanan dörtlü tarak gibi kopolimerleri hazırlamış ve ^{1}H-NMR, FT-IR ve elemental analiz ile karakterize etmişlerdir. ST-MA kopolimerinin ve mono esterlerinin viskozitesi belirlenerek kopolimerin dallanmış yapısının uzun yan dal veya kısa yan dallarının akış hızına ve viskozitesine etkisini incelemişlerdir.



Şekil 2.15. Poli(Stiren-ko-Maleik Anhidrit) Polimerinin Hidroksil Bileşikleri İle Modifikasyonu Ve Monoesterleri

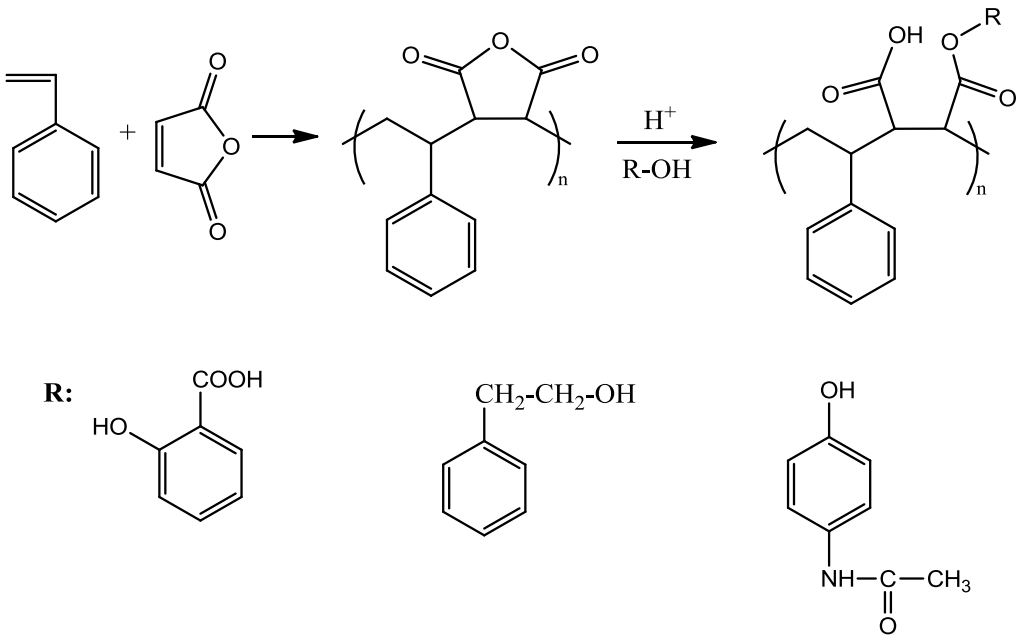
Chıtanu ve ark. (2011), "Bıomedıcal Applıcatıons of Maleıc Anhydrıde Copolymers" adlı review çalışmasında maleik anhidrit ile çeşitli akrilik veya vinil komonomerlerinin kopolimerizasyonunu gerçekleştirmiş ve Maleik anhidrit alternating

polimerlerinin medikal uygulamalara elverişli olduğunu belirleyerek çözündürücü ajanlar olarak nano partikül oluşumu, makromoleküler ilaç taşıyıcıları, tanısal görüntüleme maddeleri ve implantlarını incelemişlerdir.



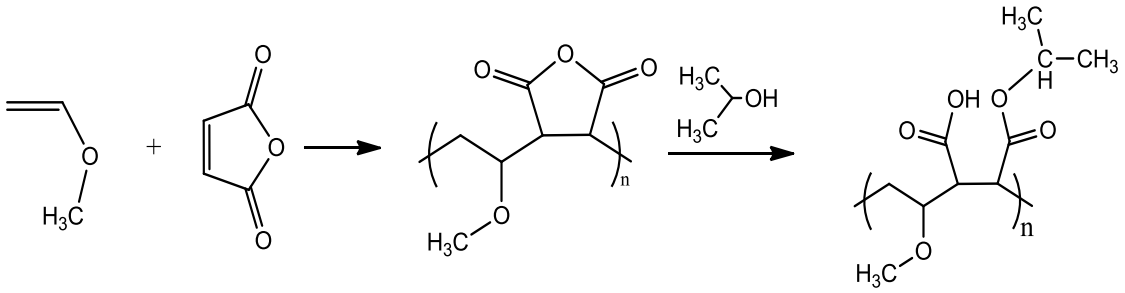
Şekil 2.16. Maleik Anhidrit-Akrilik Kopolimerizasyonu

Atıcı ve ark. (2001), yaptıkları çalışmada su ve aseton içerisinde çözünebilen ve çözünemeyen poli(Maleik Anhidrit-ko-Stiren) kopolimerlerini sentezleyerek Salisilik Asit, 2-Fenil Etanol ve Parasetamol gibi hidroksil grubu ihtiva eden reaktiflerle etkileştirmişlerdir. Takibinde bu modifiyeli polimerlerin hidrolitik ve kontrollü salınımını incelemişler, kontrollü salınım sırasındaki hidroliz aşamasında polimer desteğinin olduğu kadar, zaman, sıcaklık ve bağlanan bileşik yapısının hidrolize etki ettiği sonucunu ortaya koymuşlardır.



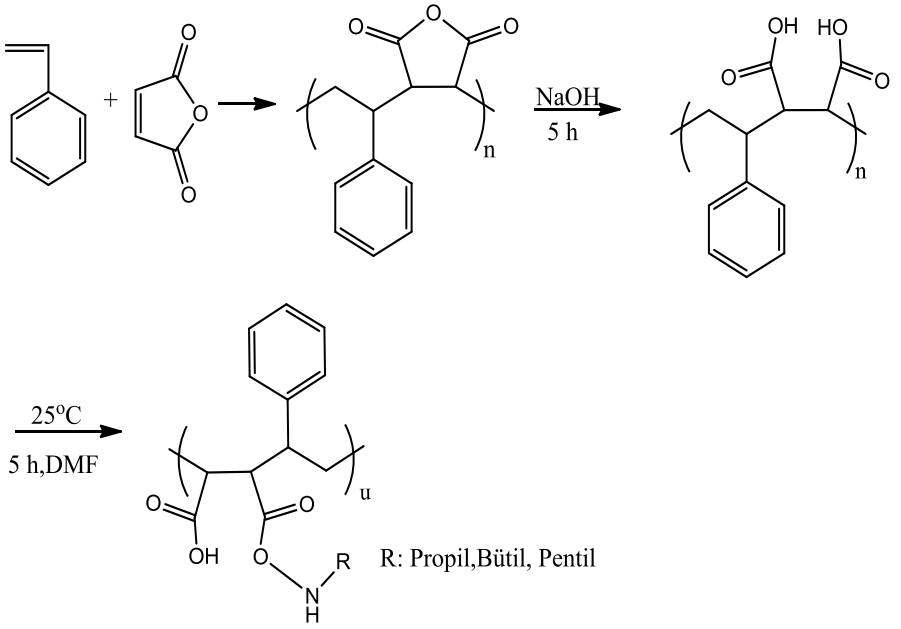
Şekil 2.17. Poli(Maleik Anhidrit-ko-Stiren) kopolimerinin modifikasyonu

Mandal ve Guha (2004), yaptıkları çalışmada Poli(Vinil Metil Eter-ko-Maleik Anhidrit) kopolimerini sentezlediler ve İzopropil Alkol ile anhidrit birimlerinin bir kısmını esterleştirmişlerdir. Oluşan bu ürünün stabilizatör olarak özelliklerini incelemişlerdir.



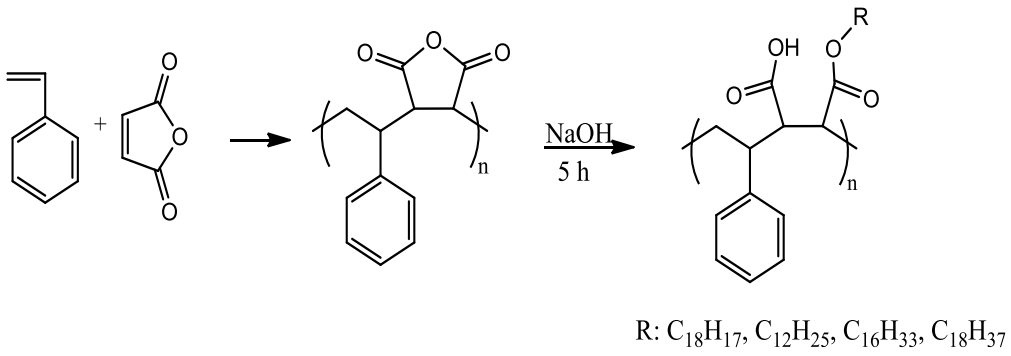
Şekil 2.18.İzopropil Alkol Modifiye Poli(Maleik Anhidrit-ko-Vinil Metil Eter)

Stayton ve ark. (2006), yaptıkları çalışmada Poli(Stiren-ko-Maleik Anhidrit) kopolimerini Alkil aminlerle modifikasyonunu sağlamışlar ve kontrollü salınımını incelemişlerdir. Sonuçta; elde ettikleri alkil amit türevli kopolimerler fizyolojik pH'tan etkilenmeyerek hedeflenen bölge içerisinde pH'a duyarlılık göstermiş ve hidroliz olmuştur.



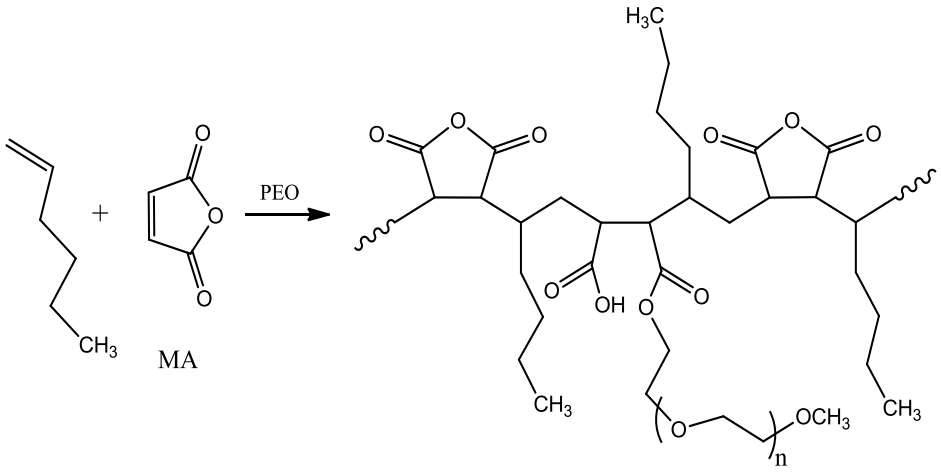
Şekil 2.19. Poli(Stiren-ko-Maleik Anhidrit) Kopolimerinin Sentezi ve Alkil Amidasyonu

Elsabee ve ark. (2009), yaptıkları çalışmada Poli(Stiren-ko-Maleik Anhidrit) kopolimerini yağ alkolleriyle esterleştirmişlerdir. Elde etmiş oldukları bu modifiyeli kopolimerin viskoz değerlerini analiz ederek kopolimer ile kıyaslamışlardır ve modifiyeli ürünlerin viskoz değerlerinde azalma olduğundan akışkanlık değerlerinin arttığı sonucunu ortaya koymuşlardır.



Şekil 2.20. Poli(Stiren-ko-Maleik Anhidrit) Kopolimerinin Sentezi ve Yağ Alkolleriyle Esterleşmesi

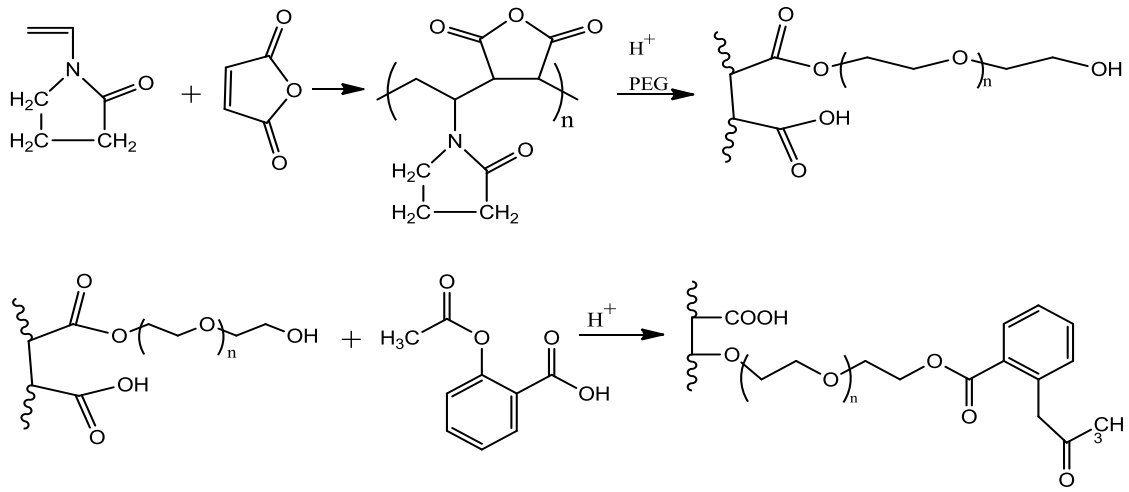
Mazı (2006), yaptığı çalışmada Poli(1-Hepten-ko-Maleik Anhidrit) kopolimerini sentezledi bunu takiben α-hidroksi-ω-metoksi poli(etilen oksit)(PEO) ile modifiye etti. Ayrıca İntervaz glutaraldehit ve bovin serum albümin kullanarak Poli(MA-ko-H-1) membranları üzerine immobilize etmiştir. Bu immobilizasyonla enzimin pH ve sıcaklığa karşı olan dayanıklılığının arttığını açıklamıştır.



Şekil 2.21. Maleik Anhidrit Kopolimerizasyonu ve PEO ile Modifiyesi

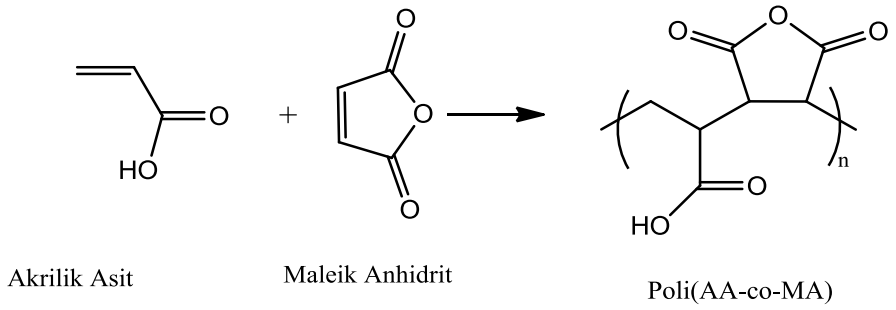
Çolak (2009), yaptığı çalışmada Poli(N-Vinil Pirolidon-ko-Maleik Anhidrit) kopolimerini toksin etkisi az ve biobozunur polimer olan Poli(Etilen glikol) modifiye

etmiştir. Devamında Asetil Salisilik Asit (ASA) ile modifiye etmiş ve kontrollü salınımını incelemiştir. Sonuç olarak ASA modifiye Poli(N-Vinil Pirolidon-ko-Maleik Anhidrit) ile ASA hidroliz süreleri, pH: 4, pH: 7,4 ve pH: 9 ortamlarında karşılaştırmış ve ASA'nın yarı ömrünün uzadığı sonucunu ortaya koymuştur.



Şekil 2.22. PEG Modifiye Poli(VP-ko-MA) Kopolimerinin ASA ile Modifikasyonu

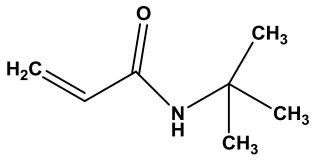
Bayrak (2012), yaptığı çalışmasında 6 farklı Maleik Anhidrit kopolimerleri sentezlemiştir ve kopolimerlerden Poli(Akrilik asit-Ko-Maleik Anhidrit) kopolimerini vitrifiye seramik üretiminde şekillendirme ve pişirme işlemleri sırasındaki olumsuzlukları gidermek için kompozit oluşturmuştur. Sonuç olarak kompozit oluşturmak için Poli(Akrilik asit-ko-Maleik Anhidrit) kopolimerinin suda çözünebilmesinden dolayı kullanılabileceğini açıklamıştır.



Şekil 2.23. Poli(Akrilik Asit-ko-Maleik Anhidrit) Kopolimeri Sentezi

2.4. N-(Ter-Bütil)Akrilamit (NTBA)

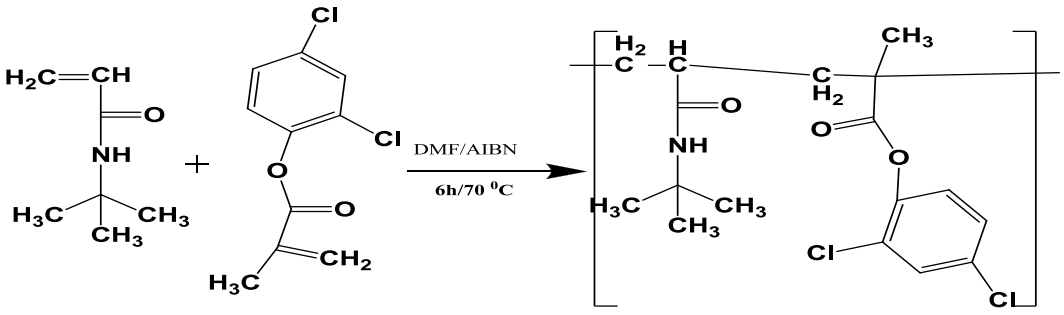
Tert-bütil akrilamid çoğu polimerlerin üretimi için kullanılan bir monomerdir ve organik kimya sentezinde bir ara üründür. Molekül formulü Şekil 2.24'de verilmiştir.



Şekil 2.24. N-ter-Bütil Akrilamit

NTBA monomeri ile üretilen polimerler sterik engeli sebebiyle hem homo hem de ko ve terpolimerlerinde yeterince yüksek molekül ağırlığına ulaşamamaktadır. NTBA monomeri; su içinde az çözünür, alkol, kloroform ve aseton içinde çözünür ve petrol eteri içinde çözünmez. Bu monomerle çalışan kişiler üretim, taşıma veya monomer kullanımı (kopolimeri veya homopolimerini üretirken) sırasında maruz kalmamaya dikkat etmelidir (N02-07007).

Pazhanisamy ve ark. (2012), "N-Tert-Butylacrylamıde Based Copolymers-Iı: Synthesıs and Characterızatıon of Poly(N-Tertbutylacrylamıde-Co-2,4-Dıchlorophenylmethacrylate)" isimli çalışmasında N-tert-bütilakrilamit (NTBA) 'in 2,4-Diklorofenil metakrilat(DCPMA) ile kopolimerizasyonunu gerçekleştirmiş ve farklı oranlarda çalışarak Fineman-Ross ve Kelen-Tudos metotlarına göre monomerlerin reaktivite katsayılarını belirlemiştir. Elde edilen kopolimerin mantar ve bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerini incelemiştir.

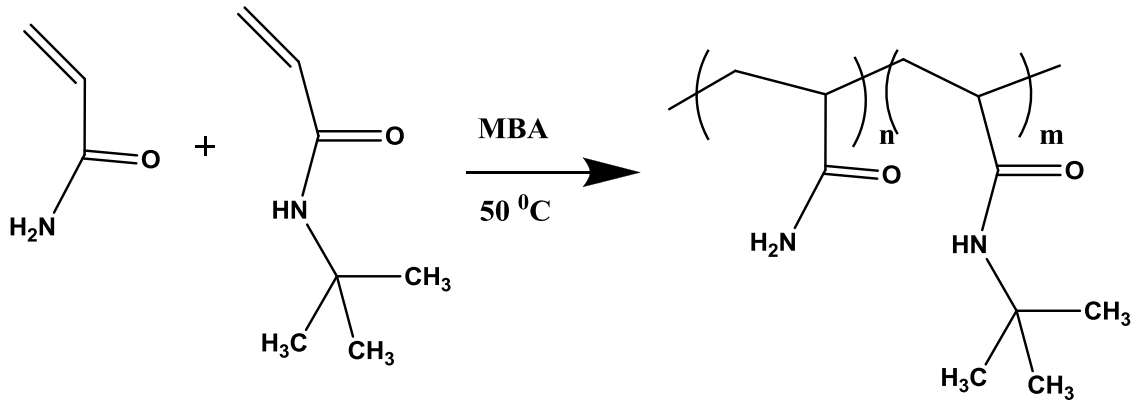


Şekil 2.25. N-tert-Bütilakrilamit-2,4-Diklorofenil Metakrilat Kopolimeri

Çaykara ve ark. (2008), "Preparation and Characterization of Poly(N-tertbutylacrylamide-co-acrylamide) Ferrogel" isimli çalışmasında manyetik alan hassasiyetli jeli iki aşamada üretmiştir. İlk adımda poly(N-ter-butilakrilamid-ko-

akrilamid)[P(NTBA-ko-AAm)] hidrojelini sentezleyip, ikinci aşamada alkali ortamda Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının vasıtasıyla hidrojelde magnetite (Fe_3O_4) moleküllerini oluşturulmuştur. Oluşturulan ferrojelin bükülme(eğilme) derecesinin boyutu, manyetik alan kuvvetinin uygunluğuna bağlıdır. Elde edilen P(NTBA-ko-AAm ferrojeli manyetik olarak; kontrollü ilaç salım sistemleri, yapay kas çalıştırıcıları ve manyetik hassasiyetli sensörlerdeki potansiyel uygulamalarda faydalı olabilmektedir.

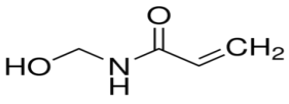
Agrawal ve ark. (2003), "Stimuli sensitive copolymer poly(N-tert-butylacrylamide-ranacrylamide)processing into thin films and their transitional behaviour" isimli çalışmasında Çapraz bağlayıcı olarak N', N-metilenbisakrilamit (MBA) kullanılarak 150-160°C'ye dayanabilen, mekanik olarak güçlü, çözünmeyen çapraz bağlı, hidrojel elde etmişlerdir. Sıcaklık hassasiyetli hidrojelleri, farklı oranlarda komonomer kullanarak en yüksek reaktivite oranını r_{AM}= 1.5, NTBA r_{NTBA} = 0.5 bulunmuştur.



Şekil 2.25. N-tert-Bütilakrilamit-Akril Amid Kopolimeri

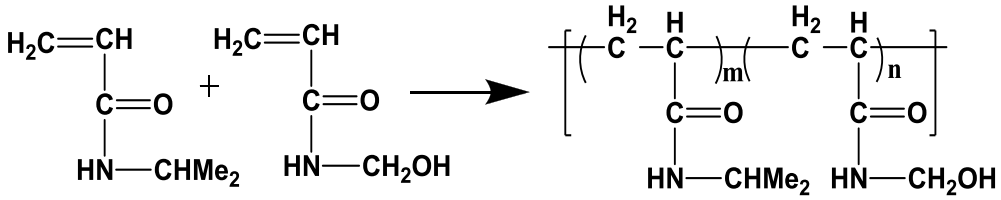
2.5. N-(Hidroksimetil) Akrillamid (NHMA)

N-(Hidroksimetil)akrilamit molekül ağırlığı 101.10 g/mol olan, 93 °C nin üzerinde parlayan, Renksiz veya sarı sulu çözelti halinde bulunan, suda çok çözünen bir monomerdir. Molekül formül Şekil 2.26'deki gibidir.



Şekil 2.26. N-(Hidroksimetil) Akrillamit

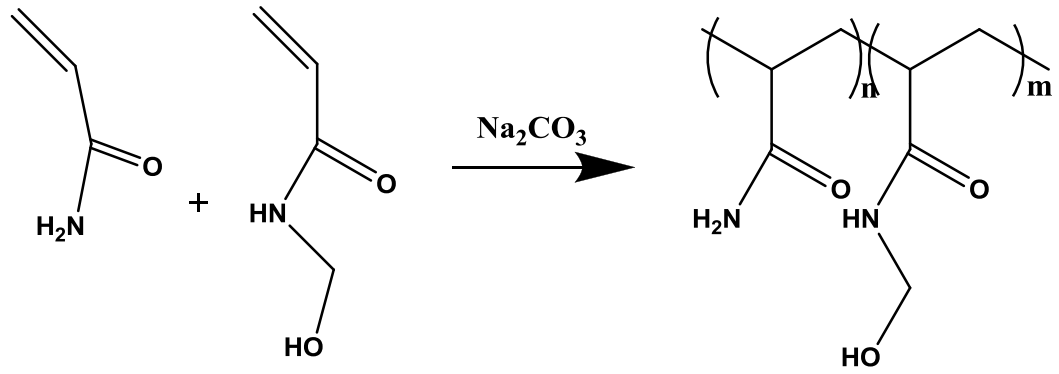
He ve ark. (2004), "Cholesteryl-grafted functional amphiphilic poly(N-isopropylacrylamide-co-N-hydroxylmethylacrylamide): synthesis, temperature sensitivity, self-assembly and encapsulation of a hydrophobic agent" isimli çalışmasında hidroksil grubu içeren N-isopropylacrylamide ve N-hydroxylmethylacrylamide monomerlerinin kopolimerizasyonunu çalışarak sıcaklık hassasiyeti sebebiyle kontrollü hidrofobik ilaç salınımı uygulamalarını gerçekleştirmiştir.



Şekil 2.27. Poli(N-isopropilakrilamide-ko-N-HidroksilmEthilakrilamit)

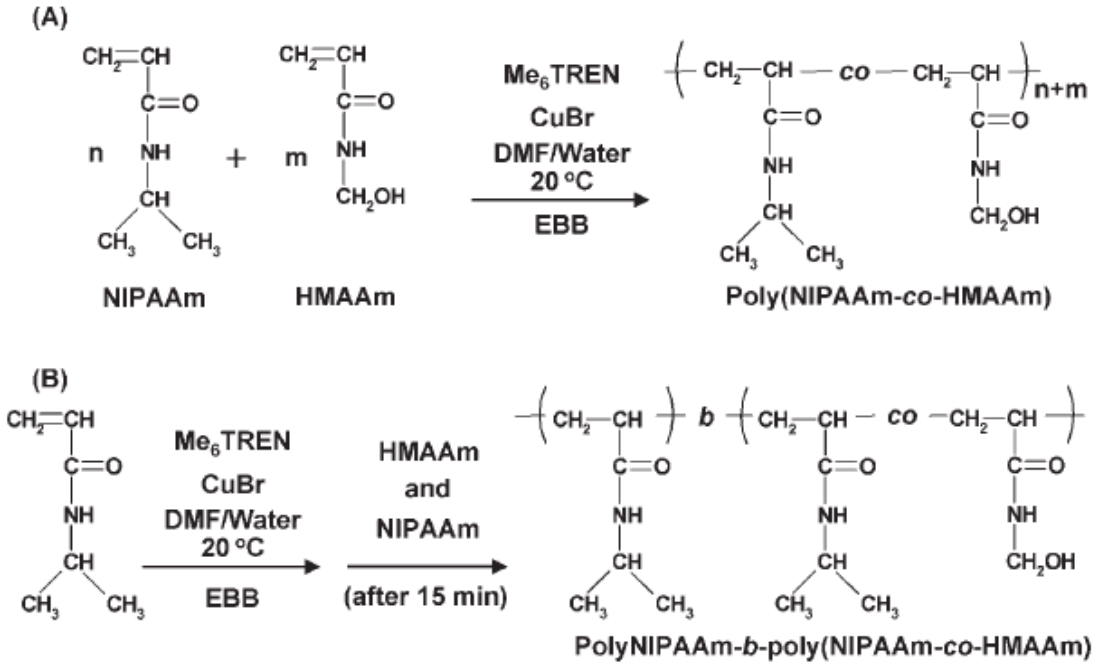
Mayes ve ark. (2012), "Solution thermal properties of a family of thermo-responsive N-isopropylacrylamide-co-N-hydroxymethyl acrylamide copolymers Aspects intrinsic to the polymers" isimli çalışmada (N-izopropil akrilamit-ko-N-hidroksimetil akrilamit) kopolimerinin sentezi, termal davranış gibi karakteristik çalışmalarını gerçekleştirmiştir.

Rivas ve ark. (2000), "Synthesis and behaviour of two copolymers of poly[acrylamide-co-(N-(Hidroksimetil) Akrilamit e)] in ultrafiltration experiments" isimli çalışmasında; poli[akrilamit-ko-(N-(hidroksimetil)akrilamit)] kopolimerinin Cu^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+} , Ni^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} ve Na^{+} gibi farklı metal iyonları ile sentezini gerçekleştirmiş ve farklılıklarını ortaya koymuştur.



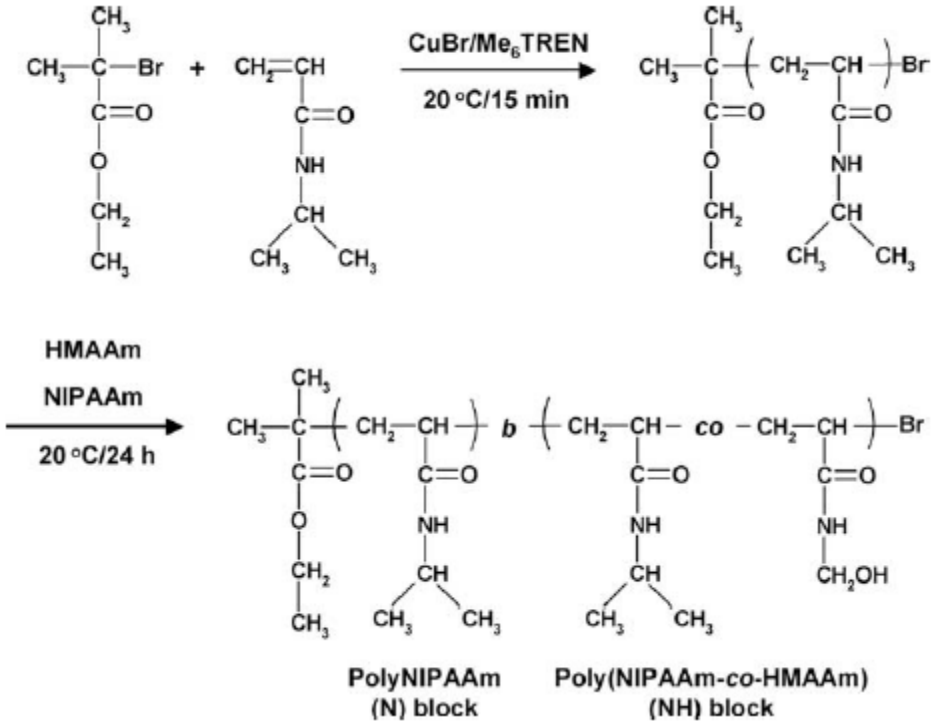
Şekil 2.28 Poli[Akrilamit-ko-(N-(hidroksimetil)akrilamit)]

Aoyagı ve ark. (2008), "Synthesis and Characterization of Double Thermo-Responsive Block Copolymer Consisting N-isopropylacrylamide by Atom Transfer Radical Polymerization" isimli çalışmasında poli(N-izopropilakrilamit) (NIPAAm) ve poli(NIPAAm-ko-(N-(hidroksimetil)akrilamit) (HMAAm)) diblok tipi kopolimerizasyon sentezini gerçekleştirerek sentezlenen sıcaklık hassasiyetli kopolimerin çift duyarlı kopolimer olarak tepkisini iki katına çıkarmayı hedeflemiştir.



Şekil 2.29. Poli(N-izopropilakrilamit) (NIPAAm)-blok-poli(NIPAAm-ko-(N-(hidroksimetil)akrilamit) (HMAAm)) blok kopolimeri

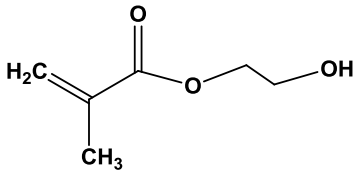
Aoyagi ve ark. (2009), "Assembly behavior of double thermo-responsive block copolymers with controlled response temperature in aqueous solution" isimli çalışmasında polyi(N-izopropilakrilamit (NIPAAm))-blok-poli(NIPAAm-ko-N-(Hidroksimetil) Akrilamit e (HMAAm)) çift hassasiyetli blok kopolimerini ATRP tekniği ile sentezlemiş ve sıcaklık hassasiyetli kontrollü salım çalışmalarını yapmıştır.



Şekil 2.30. PoliNIPAAm-b-Poli(NIPAAm-ko-HMAAm) Blok Kopolimeri Senez Reaksiyonu

2.6. 2-Hidroksietil Metakrilat (HEMA)

Hidroksil fonksiyonlu akrilik polimerlerin sentezinde kullanılan ester yapılı bir monomerdir. Molekül şekli;



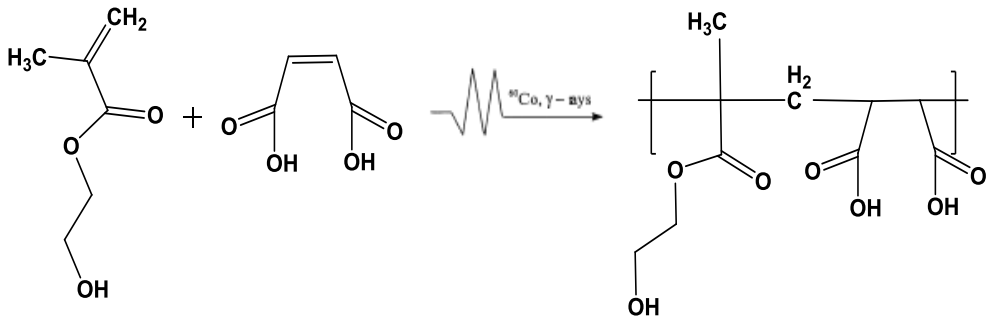
Şekil 2.31. 2-Hidroksietil Metakrilat

Yapısındaki hidroksil grubu nedeniyle, hidrofilik bir polimerolan PHEMA yığın, süspansiyon ve emilsiyon polimerizasyonları ile polimerleşebilmektedir.

P(HEMA) ilk defa 1936 yılında Dupond araştırmacıları tarafından üretilmiştir. Ancak HEMA monomeri yeteri kadar saflaştırılamadığı için son ürün çapraz bağlı, termoset yapıda olmuştur. Yani HEMA monomerindeki en büyük problem safsızlıklardır. Genellikle bulunan safsızlıklar; Metakrilik Asit, Etilenglikol Dimetakrilat ve Etilenglikoldür. Monomerdeki bu safsızlıklar; Hekzan ile ekstakte edilerek komplike hale getirilip, alümina kökenli destilasyon kolonlarında vakum altında saflaştırılabilmektedir (Çakal, 2004).

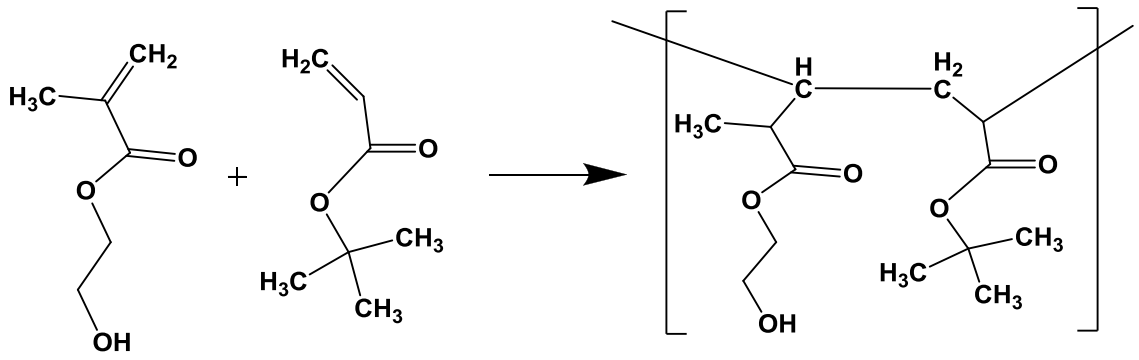
Suljovrujic ve ark. (2007), ”Swelling and thermodynamic studies of temperature responsive 2-hydroxyethyl methacrylate/itaconic acid copolymeric hydrogels prepared via gamma radiation” adlı çalışmada Itaconic acid (IA) ile 2-Hidroksietil metakrilat (HEMA)’ın gama ışınlarıyla kopolimerizasyonunu gerçekleştirmiştir. Bu farklı oranlardaki kopolimerik hidrojelin çeşitli pH ve sıcaklıklardaki şişme davranışını belirleyerek ilaç salınımındaki kullanımını incelemiştir.

Çaykara ve ark. (2003), “Thermal behavior of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-maleic acid) Networks” isimli çalışmasında 2-hidroksietil metakrilat(HEMA)’ın maleik asit ile sulu ortamda radyasyon vasıtasıyla çapraz bağlı kopolimerini elde etmişlerdir. Çapraz bağlı poly(HEMA-MA)’ın termal özellikleri DSC ve TGA ile incelenmiş ve poly(HEMA) ile kıyaslanmıştır. Polimerin içerdiği MA miktarının artmasıyla camsı geçiş sıcaklığı (Tg) düşmüş, termal bozunma sıcaklığı ise pek değişmemiştir. Elde edilen poly(HEMA-MA)’ın şişme ve adsorpsiyon özellikleri incelenerek biyomedikal uygulamaları gerçekleştirilmiştir.



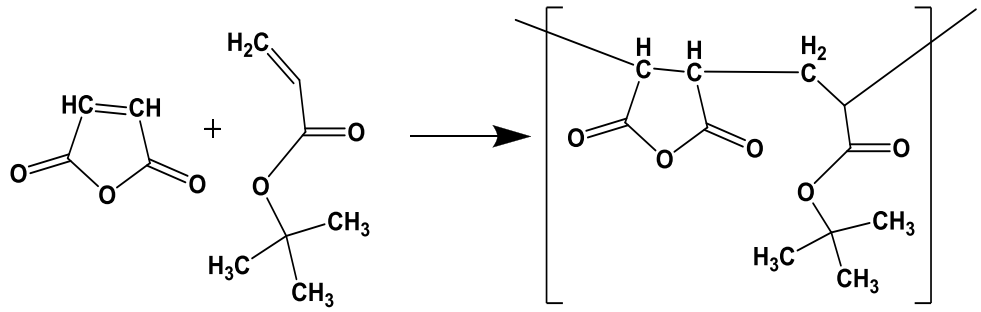
Şekil 2.32. Poli(HEMA-ko-Maleik Asit)

Madruga ve ark. (2000) “Monomer reactivity ratios and microstructural analysis of 2-hydroxyethyl methacrylate–t-butyl acrylate copolymers” isimli çalışmada 2-hidroksietil metakrilat ve t-bütil akrilat ın AIBN ile kopolimerizasyonunu gerçekleştirerek kopolimeri üç boyutlu düzeni ve seri dağılımı açısından incelemişlerdir. TBA’nın HEMA ile lineer ve çaprazbağlı kopolimeri göz endüstrisinde ve kontröllü ilaç salım matrikslerinde ve tıbbi protezlerde kullanımı yaygındır.



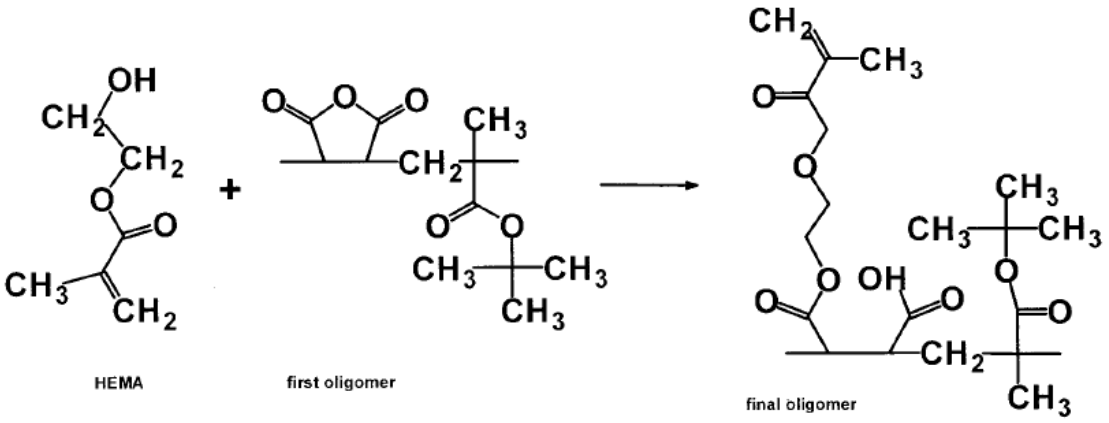
Şekil 2.33. 2-Hidroksetil Metakrilat–t-Bütil Akrilat Kopolimeri

Söderholm ve ark. (2004), “Effect of Molar Mass of an Experimental Primer on Shear Bond Strength to Dentin” isimli çalışmasında diş hekimliğinde mine bağlamada astar olarak kullanılan molekül ağırlığı küçük oligomer sentezlemiştir.



Şekil 2.34. Poli(bütilmetakrilat-ko-Maleik Anhidrit)

Aynı çalışmada sentezlenen oligomer HEMA ile modifiye edilerek diş hekimliğinde bazı uygulamaları test edilmiştir. Oligomerin bileşimi ter- butilmetakrilat-ko-maleik anhidrit’tir ve molekül ağırlığı yaklaşık 1000 akb olup, en yüksek yapışma gücü sağlanmıştır.



Şekil 2.35. HEMA Modifiye ter-Butilmetakrilat-ko-Maleik Anhidrit Polimeri Modifikasyon Reaksiyonu

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

- **Aseton:** Merck %99,5 saflıkta alındığı gibi çözücü olarak kullanılmıştır.
- **N,N'-Azobisizobütironitril(AIBN):** 2,2′-Azobis(2-metilpropiyonitril) %98, (radikal başlatıcı) kullanılmadan önce kloroform çözeltisinden yeniden kristallendirilerek saflaştırılmıştır.
- **Benzen:** Terpolimerizasyon sonrasında saflaştırma işleminde kullanılmıştır.
- **Dimetil Sülfoksit (DMSO):** Polimerizasyon ile modifikasyon reaksiyonlarında ve çözünürlük testlerinde alındığı gibi kullanılmıştır.
- **Dioksan:** Polimerizasyon ile modifikasyon reaksiyonlarında ve çözünürlük testlerinde kullanılmıştır.
- **Etanol:** Polimerlerin çözünürlük testlerinde kullanılmıştır.
- **Dietil Eter:** Polimerlerin çöktürülmesinde hiçbir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.
- **Hekzan:** Saflaştırma işlemi yapılmaksızın ko- ve ter- polimer türlerinin alt sınır KEY değerlerinin tayininde kullanılmıştır.
- **N-ter-Bütil Akril Amit (NTBA):** Bazik alümina ile durdurucusu uzaklaştırılarak kullanılmıştır.
- **Maleik Anhidrit (MA):** Kullanılmadan önce susuz benzen çözeltisinden yeniden kristallenme ve vakum süblimasyon yöntemleriyle saflaştırılmıştır.
- **2-Hidroksietil Metakrilat (HEMA) :** Saflaştırma işlemi yapılmaksızın ko- ve ter- polimer sentezinde kullanılmıştır.
- **Stiren (ST) :** Saflaştırma işlemi yapılmaksızın ko- ve ter- polimer sentezinde kullanılmıştır.
- **Allil Benzen (AB):** Alümina ile durdurucusu uzaklaştırılarak kullanılmıştır.
- **$ZrCl_2$:** Saflaştırma işlemi yapılmaksızın ko- ve ter- polimer sentezinde kullanılmıştır.
- **Trimetil Aluminyum (TMA):** Saflaştırma işlemi yapılmaksızın ko- ve ter- polimer sentezinde kullanılmıştır.
- **KOH:** Saflaştırma işlemi yapılmaksızın asit sayısı tayininde kullanılmıştır.

- **HCl:** Saflaştırma işlemi yapılmaksızın asit sayısı tayininde kullanılmıştır.
- **Anilin:** Saflaştırma işlemi yapılmaksızın asit sayısı tayininde kullanılmıştır.
- **Benzoil Peroksit (BPO):** Saflaştırma işlemi yapılmaksızın terpolimer sentezinde kullanılmıştır.

3.2. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Aletler

^{1}H-NMR Spektrofotometresi: Varian 400 MR (Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA)

IR Spektrofotometresi: Perkin-Elmer spektrum 100 spektrometresi (Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA)

Termal Analiz cihazı (TGA); Setaram Termogravimetrik Analyzer / Setsys (Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA)

Perkin Elmer UHPLC flexar, reflactive Index Dector-GPC

Analitik terazi, manyetik karıştırıcı, etüv, vakumlu etüv, cam malzeme olarak damlatma hunisi, kurutma başlığı, iki ve üç boyunlu balonlar, ayırma hunileri, geri soğutucu, büret, balon jojeler, erlenler, beherler, huniler, saat camları, petri kapları, pipetler, mezürler, bagetler, termometre ve manyetik karıştırıcı kullanıldı.

3.3. Kopolimerlerin Sentezi

3.3.1. N-ter-Bütil Akril Amit-Maleik Anhidrit (NTBA-MA) Kopolimerinin Sentezi

3.3.1.1. N-ter-Bütil Akril Amit-Maleik Anhidrit (NTBA-MA) Kopolimerinin 4 Adımda Sentezi

Geri soğutucu, termometre, azot tüpüne bağlı gaz çubuğunun bağlı olduğu bir 3 boyunlu balon içerisine 38 mL 1,4-Dioksan, %30 (NTBA)- %70 (MA) mol oranında hesaplanan monomerlerden ilk adımda $2{,}15.10^{-3}$ mol (0,273 g) NTBA ve 2.10^{-2} mol (1.96 g) MA soğuk ortama ilave edilmiştir. Akabinde $2{,}9.10^{-4}$ mol AIBN radikalik başlatıcısının reaksiyon ortamına damla damla ilavesi yapılmıştır. Tamamen çözünme

sağlandıktan sonra 30 dk boyunca ortam azot gazı ile oksijenden arındırılmıştır. Bu işlemin ardından ortam sıcaklığı 65^{o}C'a ayarlanmış yağ banyosuna düzenek yerleştirilerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmıştır. Diğer adımlar için 12 ml dioksanda 0,819 g NTBA çözülmüştür ve 4'er ml lik miktarlarda, 3 kez olmak üzere 1 er saat arayla enjektörle damla damla reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Sonuç olarak toplamda 8,6.10^{-3} mol (1,09 g) NTBA reaksiyon ortamına ilk 4 saatte ilave edilmiştir. Reaksiyon 24 saat sonunda sonlandırılmıştır. Çözücü, evaporasyon işlemi ile uzaklaştırılmış, soğuk ve aşırı miktarda dietil eter içerisine damla damla konsantre polimer çözeltisinin ilavesiyle çöktürme yapılmış ve ardından süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme işlemi yapıldıktan sonra çökelek dietil eterle yıkanarak saflaştırılmış ve açık havada kurutulduktan sonra 40 ^{o}C sıcaklıktaki vakumlu etüv içerisinde 24 saat kurutması yapılmıştır.

Yukarıda bahsedilen reaksiyon şartlarında, NTBA-MA Kopolimeri, momomer miktarları biribirlerine göre %30-70 arasında değiştirilerek ve derişimi de 2-0,75 M arasında değiştirilerek sentezlenmiştir. Deneylerde çözücü olarak 1,4-Dioksan kullanılmıştır. Deneyler sonucu en uygun besleme oranı belirlenmiş olup sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

3.3.1.2. N-ter-Bütil Akril Amit-Maleik Anhidrit (NTBA-MA) Kopolimerinin Tek Adımda Sentezi

Geri soğutucu, termometre, azot tüpüne bağlı gaz çubuğunun bağlı olduğu bir 3 boyunlu balon içerisine 35 mL 1,4-Dioksan, %30 (NTBA)- %70 (MA) mol oranında hesaplanan monomerlerden 4,29.10^{-3} mol (0,545 g) NTBA ve 1.10^{-2} mol (0,98 g) MA soğuk ortama ilave edilmiştir. Akabinde 2.10^{-4} mol AIBN radikalik başlatıcısının reaksiyon ortamına damla damla ilavesi yapılmıştır. Tamamen çözünme sağlandıktan sonra 30 dk boyunca ortam azot gazı ile oksijenden arındırılmıştır. Bu işlemin ardından ortam sıcaklığı 65^{o}C'a ayarlanmış yağ banyosuna düzenek yerleştirilerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmış ve reaksiyon 24 saat sonunda sonlandırılmıştır. Çözücü, evaporasyon işlemi ile uzaklaştırılmış, soğuk ve aşırı miktarda dietil eter içerisine damla damla konsantre polimer çözeltisinin ilavesiyle çöktürme yapılmış ve ardından süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme işlemi yapıldıktan sonra çökelek

dietil eterle yıkanarak saflaştırılmış ve açık havada kurutulduktan sonra 40^{o}C sıcaklıktaki vakumlu etüv içerisinde 24 saat kurutması yapılmıştır.

Yukarıda bahsedilen reaksiyon şartlarında, NTBA-MA Kopolimeri, monomer miktarlarının birbirlerine oranı %30 'dan %70 'e kadar farklı oranlarda çalışılmış ve derişimi de değiştirilerek sentezlenmiştir. Deneylerde çözücü olarak 1,4-Dioksan kullanılmıştır. Deneyler sonucu en uygun besleme oranı belirlenmiş olup sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir.

3.3.2. N - (Hidroksimetil) Akrilamit - Maleik Anhidrit (NHMA-MA) Kopolimerinin Sentezi

Geri soğutucu, termometre, azot tüpüne bağlı gaz çubuğunun bağlı olduğu bir 3 boyunlu balon içerisine 40 mL 1,4-Dioksan, %30(NHMA)- %70(MA) mol oranında hesaplanan monomerlerden 4,29.10^{-3} mol (0,434 g) NHMA ve 1.10^{-2} mol (0,98 g) MA soğuk ortama ilave edilmiştir. Devamında 2,34.10^{-5} mol AIBN radikalik başlatıcısı reaksiyon ortamına damla damla ilave edilmiştir. Tamamen çözünme sağlandıktan sonra 30 dk boyunca ortam azot gazı ile oksijenden arındırılmıştır. Bu işlemin ardından sıcaklığı 65^{o}C'a ayarlanmış yağ banyosuna düzenek yerleştirilerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmış ve reaksiyon 24 saat sonunda sonlandırılmıştır. Çözücü, evaporasyon ile uzaklaştırılmış, soğuk ve aşırı miktarda dietil eter içerisine damla damla konsantre polimer çözeltisinin ilavesiyle çöktürme yapılmış ve ardından süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme işlemi yapıldıktan sonra çökelek dietil eterle yıkanarak saflaştırılmış ve açık havada kurutulduktan sonra 40^{o}C sıcaklıktaki vakumlu etüv içerisinde 24 saat kurutması yapılmıştır.

Yukarıda bahsedilen reaksiyon şartlarında, NHMA-MA Kopolimeri, momomer miktarlarının birbirlerine oranı %50-%50 NHMA-MA ve %30-%70 NHMA-MA şeklinde değiştirilerek sentezlenmiştir. Deneylerde çözücü olarak 1,4-Dioksan kullanılmıştır. Deneyler sonucu en uygun besleme oranı belirlenmiş olup sonuçlar Çizelge 4.3'de verilmiştir.

3.3.3. 2-Hidroksietil Metakrilat-Maleik Anhidrit (HEMA-MA) Kopolimerinin Sentezi

Geri soğutucu, termometre, azot tüpüne bağlı gaz çubuğunun bağlı olduğu bir 3 boyunlu balon içerisine 50 mL 1,4-Dioksan, %30 (HEMA)-%70 (MA) mol oranında hesaplanan monomerlerden $8{,}58.10^{-3}$ mol (1,11 g) HEMA ve 2.10^{-2} mol (1,96 g) MA soğuk ortama ilave edilmiştir. Devamında $2{,}8.10^{-4}$ mol AIBN radikalik başlatıcısı damla damla reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Tamamen çözünme sağlandıktan sonra 30 dk boyunca ortam azot gazı ile oksijenden arındırılmıştır. Bu işlemin ardından sıcaklığı 65^{o}C'a ayarlanmış yağ banyosuna düzenek yerleştirilerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmış ve reaksiyon 24 saat sonunda sonlandırılmıştır.

Çözücü, evaporasyon işlemi ile uzaklaştırılmış, soğuk ve aşırı miktarda dietil eter içerisine damla damla konsantre polimer çözeltisinin ilavesiyle çöktürme yapılmış ve ardından süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme işlemi yapıldıktan sonra çökelek dietil eterle yıkanarak saflaştırılmış ve açık havada kurutulduktan sonra 40^{o}C sıcaklıktaki vakumlu etüv içerisinde 24 saat kurutması yapılmıştır.

Yukarıda bahsedilen reaksiyon şartlarında, HEMA-MA Kopolimeri, momomer miktarlarının birbirlerine oranı %50-%50 HEMA-MA ve %30-%70 HEMA-MA şeklinede değiştirilerek sentezlenmiştir. Deneylerde çözücü olarak 1,4-Dioksan kullanılmıştır. Deneyler sonucu en uygun besleme oranı belirlenmiş olup sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir.

3.3.4. Allil Benzen -Maleik Anhidrit (AB-MA) Kopolimerinin Sentezi

3.3.4.1. Allil Benzen -Maleik Anhidrit (AB-MA) Kopolimerinin $ZrCl_2$ Katalizörü ile Sentezi

Geri soğutucu, termometre, azot tüpüne bağlı gaz çubuğunun bağlı olduğu bir 4 boyunlu balon içerisine 1.10^{-2} mol AB monomeri 10 ml toluende çözülerek ortama enjekte edilmiş ve ortam oksijenden arındırılmıştır. $3{,}37.10^{-3}$ mol Trimetil aluminyum (TMA) başlatıcısı enjekte edilerek sıcaklık 80^{o}C'ye yükseltilmiştir. Sonrasında 0,01 mol

MA ve 5.10^{-7} mol $ZrCl_2$ metalocene başlatıcısı toluende çözülerek damlatma hunisine enjekte edilmiş ve reaksiyon ortamına damla damla ilave edilmiştir. 2 saat sonunda reaksiyon sonlandırılmıştır.

Çözücü, evaporasyon ile uzaklaştırılmış, soğuk ve aşırı miktarda dietil eter içerisine damla damla konsantre polimer çözeltisinin ilavesiyle çöktürme yapılmış ve ardından süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme işlemi yapıldıktan sonra çökelek dietil eterle yıkanarak saflaştırılmış ve açık havada kurutulduktan sonra 40 ^oC sıcaklıktaki vakumlu etüv içerisinde 24 saat kurutması yapılmıştır.

Yukarıda bahsedilen reaksiyon şartlarında, AB-MA Kopolimeri, momomer miktarlarının birbirlerine oranı ve başlatıcısı değiştirilerek de sentezlenmiştir. Deneylerde çözücü olarak toluen kullanılmıştır.

3.3.4.2.Allil Benzen -Maleik Anhidrit (AB-MA) Kopolimerinin AIBN Başlatıcısı ile Sentezi

Geri soğutucu, termometre, azot tüpüne bağlı gaz çubuğunun bağlı olduğu bir 3 boyunlu balon içerisine 40 mL 1,4-Dioksan, %30(AB)- %70(MA) mol oranında hesaplanan monomerlerden $4{,}29.10^{-3}$ mol (0,506 g) AB ve 1.10^{-2} mol (0,98 g) MA soğuk ortama ilave edilmiştir. Devamında $2{,}34.10^{-5}$ mol AIBN radikalik başlatıcısı reaksiyon ortamına damla damla ilave edilmiştir. Tamamen çözünme sağlandıktan sonra 30 dk boyunca ortam azot gazı ile oksijenden arındırılmıştır. Bu işlemin ardından sıcaklığı 65^oC'a ayarlanmış yağ banyosuna düzenek yerleştirilerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmış ve reaksiyon 6 saat sonunda sonlandırılmıştır. Çözücü, evaporasyon ile uzaklaştırılmış, asitli metanol içerisine damla damla konsantre polimer çözeltisinin ilavesiyle çöktürme yapılmış ve ardından süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Numune açık havada kurutulduktan sonra 40^oC sıcaklıktaki vakumlu etüv içerisinde 24 saat kurutması yapılmıştır.

3.4. Terpolimerlerin Sentezi

Ter- polimerlerin sentezinde Maleik Anhidrit(MA), Stiren(ST) ve N-ter-Bütil Akril Amit(NTBA), 2-Hidroksietil metakrilat(HEMA), N-(Hidroksimetil) Akrilamit

(NHMA), Allil Benzene(AB) monomerleri kullanılmıştır. Bu monomerlerden ***Ter(NTBA-MA-ST), Ter(HEMA-MA-ST), Ter(NTBA-MA-AB), Ter(NHMA-MA-ST), Ter(HEMA-MA-AB), Ter(NHMA-MA-AB)*** terpolimer kombinasyonları belirlenmiştir. Bu Ter- polimerlerin sentezi sırasıyla, 1:2:1 mol oranı temel alınarak; Maleik Anhidrit'in diğer monomerlere göre iki kat alınmasıyla gerçekleştirilmiştir.

3.4.1. N-ter-Bütil Akril Amit-Maleik Anhidrit-Stiren (NTBA-MA-ST) (1:2:1) Terpolimerinin Sentezi

3.4.1.1.N-ter-Bütil Akril Amit-Maleik Anhidrit-Stiren (NTBA-MA-ST) (1:2:1) Terpolimerinin AIBN Başlatıcısı ile Sentezi

Geri soğutucu, termometre, azot tüpüne bağlı gaz çubuğunun bağlı olduğu 3 boyunlu balon içerisine 60 mL 1,4-Dioksan; 1.10^{-2} mol (1,27 g) NTBA, 2.10^{-2} mol (1,96 g) MA, 1.10^{-2} mol (1,04 g) ST ve 4.10^{-4} mol AIBN (%1) radikalik başlatıcısı oda sıcaklığında ilave edilerek hepsinin çözünmesi sağlanmış, çözünmeden sonra 30 dk boyunca ortam azot gazı ile oksijenden arındırılmıştır. Bu işlemin ardından sıcaklığı 65^{o}C'a ayarlanmış yağ banyosuna düzenek yerleştirilerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmış ve reaksiyon 6 saat sonunda tamamlanmıştır (Akperov, 2009; Çelik, 2011).

Polimer çözeltisinin çözücüsü evaporatör ile uzaklaştırılmış ve aşırı dietil eter içerisine damla damla konsantre polimer çözeltisinin ilavesiyle çöktürme işlemi yapılmış, ardından benzen ile yıkanarak süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme yapıldıktan sonra çökelek dietil eterle yıkanarak saflaştırma yapılmış ve yarım saat açık havada kurutulduktan sonra 40^{o}C sıcaklıktaki vakumlu etüv içerisinde 24 saat boyunca kurutulması gerçekleştirilmiştir.

3.4.1.2. N-ter-Bütil Akril Amit-Maleik Anhidrit-Stiren (NTBA-MA-ST) (1:2:1) Terpolimerinin BPO Başlatıcısı ile Sentezi

Geri soğutucu, termometre, azot tüpüne bağlı gaz çubuğunun bağlı olduğu 3 boyunlu balon içerisine 20 mL 1,4-Dioksan; 1.10^{-2} mol (1,27 g) NTBA, 2.10^{-2} mol (1,96

g) MA oda sıcaklığında ilave edilerek çözünmesi sağlanmıştır. Çözünmeden sonra 30 dk boyunca ortam azot gazı ile oksijenden arındırılmıştır. Bu işlemin ardından sıcaklığı 85 ^{0}C ye çıkarılmış yağ banyosuna düzenek yerleştirilmiş ve 4.10^{-4} mol BPO başlatıcısı 10 ml çözücüde çözülmüştür. 1.10^{-2} mol (1,04 g) ST, 10 ml çözücüde çözülerek reaksiyon ortamına aynı anda damlatılmaya başlanmıştır. Başlatıcı 30 dk da ve ST 60 dakikada ortama ilave edilmiştir. Reaksiyon 2 saat sonunda tamamlanmıştır.

Polimer çözeltisinin çözücüsü evaporatör ile uzaklaştırılmış ve aşırı dietil eter içerisine damla damla konsantre polimer çözeltisinin ilavesiyle çöktürme işlemi yapılmış, ardından benzen ile yıkanarak süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme yapıldıktan sonra çökelek dietil eterle yıkanarak saflaştırma yapılmış ve yarım saat açık havada kurutulduktan sonra 40^{o}C sıcaklıktaki vakumlu etüv içerisinde 24 saat boyunca kurutulması gerçekleştirilmiştir.

NTBA-MA-ST Terpolimerinin farklı metot ve başlatıcılarla sentezinin sonuçları Bölüm 4.2.2'de verilmiştir.

3.4.2. 2-Hidroksietil metakrilat-Maleik Anhidrit-Stiren (HEMA-MA-ST) (1:2:1) Terpolimerinin Sentezi

Geri soğutucu, termometre, azot tüpüne bağlı gaz çubuğunun bağlı olduğu bir 3 boyunlu balon içerisine 60 mL 1,4-Dioksan; 1.10^{-2} mol (1,3 g) HEMA, 2.10^{-2} mol (1,96 g) MA, 1.10^{-2} mol (1,04 g) ST ve 4.10^{-4} mol AIBN radikalik başlatıcısı oda sıcaklığında ilave edilerek hepsinin çözünmesi sağlanmış, çözünmeden sonra 30 dk boyunca ortam azot gazı ile oksijenden arındırılmıştır. Bu işlemin ardından sıcaklığı 65^{o}C'a ayarlanmış yağ banyosuna düzenek yerleştirilerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmış ve reaksiyon 6 saat sonunda tamamlanmıştır (Akperov, 2009; Çelik, 2011).

Polimer çözeltisinin çözücüsü evaporatör ile uzaklaştırılmış ve aşırı dietil eter içerisine damla damla konsantre polimer çözeltisinin ilavesiyle çöktürme işlemi yapılmış, ardından benzen ile yıkanarak süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme yapıldıktan sonra çökelek dietil eterle yıkanarak saflaştırma yapılmış ve yarım saat açık havada kurutulduktan sonra 40^{o}C sıcaklıktaki vakumlu etüv içerisinde 24 saat boyunca kurutulması gerçekleştirilmiştir.

HEMA-MA-ST terpolimerinin analiz sonuçları Bölüm 4.2.3'de verilmiştir.

3.4.3. N-(Hidroksimetil) Akrilamit -Maleik Anhidrit-Stiren (NHMA-MA-ST) (1:2:1) Terpolimerinin Sentezi

Geri soğutucu, termometre, azot tüpüne bağlı gaz çubuğunun bağlı olduğu bir 3 boyunlu balon içerisine 60 mL 1,4-Dioksan; 1.10^{-2} mol (1,011 g) NHMA 2.10^{-2} mol (1,96 g) MA, 1.10^{-2} mol (1,04 g) ST ve 4.10^{-4} mol AIBN radikalik başlatıcısı oda sıcaklığında ilave edilerek hepsinin çözünmesi sağlanmış, çözünmeden sonra 30 dk boyunca ortam azot gazı ile oksijenden arındırılmıştır. Bu işlemin ardından sıcaklığı 65^{o}C'a ayarlanmış yağ banyosuna düzenek yerleştirilerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmış ve reaksiyon 6 saat sonunda tamamlanmıştır (Akperov, 2009; Çelik, 2011).

Polimer çözeltisinin çözücüsü evaporatör ile uzaklaştırılmış ve aşırı dietil eter içerisine damla damla konsantre polimer çözeltisinin ilavesiyle çöktürme işlemi yapılmış, ardından benzen ile yıkanarak süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme yapıldıktan sonra çökelek dietil eterle yıkanarak saflaştırma yapılmış ve yarım saat açık havada kurutulduktan sonra 40^{o}C sıcaklıktaki vakumlu etüv içerisinde 24 saat boyunca kurutulması gerçekleştirilmiştir.

NHMA-MA-ST terpolimerinin analiz sonuçları Bölüm 4.2.3'de verilmiştir.

3.4.4. N-ter-Bütil Akril Amit-Maleik Anhidrit-Allil Benzen (NTBA-MA-AB) (1:2:1) Terpolimerinin Sentezi

Geri soğutucu, termometre, azot tüpüne bağlı gaz çubuğunun bağlı olduğu bir 3 boyunlu balon içerisine 50 mL 1,4-Dioksan; 1.10^{-2} mol (1,27 g) NTBA, 2.10^{-2} mol (1,96 g) MA, 1.10^{-2} mol (1,18 g) AB ve 4.10^{-4} mol AIBN radikalik başlatıcısı oda sıcaklığında ilave edilerek hepsinin çözünmesi sağlanmış, çözünmeden sonra 30 dk boyunca ortam azot gazı ile oksijenden arındırılmıştır. Bu işlemin ardından sıcaklığı 65^{o}C'a ayarlanmış yağ banyosuna düzenek yerleştirilerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmış ve reaksiyon 6 saat sonunda tamamlanmıştır (Akperov, 2009; Çelik, 2011).

Polimer çözeltisinin çözücüsü evaporatör ile uzaklaştırılmış ve aşırı dietil eter içerisine damla damla konsantre polimer çözeltisinin ilavesiyle çöktürme işlemi yapılmış, ardından benzen ile yıkanarak süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme yapıldıktan sonra çökelek dietil eterle yıkanarak saflaştırma yapılmış ve yarım saat açık havada kurutulduktan sonra 40^{o}C sıcaklıktaki vakumlu etüv içerisinde 24 saat boyunca kurutulması gerçekleştirilmiştir.

NTBA-MA-AB terpolimerinin analiz sonuçları bölüm 4.2.4'de verilmiştir.

3.4.5. 2-Hidroksietil Metakrilat-Maleik Anhidrit-Allil Benzen (HEMA-MA-AB) (1:2:1) Terpolimerinin Sentezi

Geri soğutucu, termometre, azot tüpüne bağlı gaz çubuğunun bağlı olduğu bir 3 boyunlu balon içerisine 50 mL 1,4-Dioksan; 1.10^{-2} mol (1,3 g) HEMA, 2.10^{-2} mol (1,96 g) MA, 1.10^{-2} mol (1,18 g) AB ve 4.10^{-4} mol AIBN radikalik başlatıcısı oda sıcaklığında ilave edilerek hepsinin çözünmesi sağlanmış, çözünmeden sonra 30 dk boyunca ortam azot gazı ile oksijenden arındırılmıştır. Bu işlemin ardından sıcaklığı 65 ^{o}C'a ayarlanmış yağ banyosuna düzenek yerleştirilerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmış ve reaksiyon 6 saat sonunda tamamlanmıştır (Akperov, 2009; Çelik, 2011).

Polimer çözeltisinin çözücüsü evaporatör ile uzaklaştırılmış ve aşırı dietil eter içerisine damla damla konsantre polimer çözeltisinin ilavesiyle çöktürme işlemi yapılmış, ardından benzen ile yıkanarak süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme yapıldıktan sonra çökelek dietil eterle yıkanarak saflaştırma yapılmış ve yarım saat açık havada kurutulduktan sonra 40^{o}C sıcaklıktaki vakumlu etüv içerisinde 24 saat boyunca kurutulması gerçekleştirilmiştir.

HEMA-MA-AB terpolimerinin analiz sonuçları Bölüm 4.2.5'de verilmiştir.

3.4.6. N-(Hidroksimetil) Akrilamit -Maleik Anhidrit-Allil Benzen (NHMA-MA-AB) (1:2:1) Terpolimerinin Sentezi

Geri soğutucu, termometre, azot tüpüne bağlı gaz çubuğunun bağlı olduğu bir 3 boyunlu balon içerisine 50 mL 1,4-Dioksan; 1.10^{-2} mol (1,01 g) NHMA, 2.10^{-2} mol (1,96 g) MA, 1.10^{-2} mol (1,18 g) AB ve 4.10^{-4} mol AIBN radikalik başlatıcısı oda sıcaklığında ilave edilerek hepsinin çözünmesi sağlanmış, çözünmeden sonra 30 dk boyunca ortam azot gazı ile oksijenden arındırılmıştır. Bu işlemin ardından sıcaklığı 65 ^{o}C'a ayarlanmış yağ banyosuna düzenek yerleştirilerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmış ve reaksiyon 6 saat sonunda tamamlanmıştır (Akperov, 2009; Çelik, 2011).

Polimer çözeltisinin çözücüsü evaporatör ile uzaklaştırılmış ve aşırı dietil eter içerisine damla damla konsantre polimer çözeltisinin ilavesiyle çöktürme işlemi yapılmış, ardından benzen ile yıkanarak süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme yapıldıktan sonra çökelek dietil eterle yıkanarak saflaştırma yapılmış ve yarım saat açık

havada kurutulduktan sonra 40^{o}C sıcaklıktaki vakumlu etüv içerisinde 24 saat boyunca kurutulması gerçekleştirilmiştir.

NHMA-MA-AB terpolimerinin analiz sonuçları Bölüm 4.2.6'da verilmiştir.

3.5. Ko- ve Ter- Polimer Türlerinin HEMA ile Modifikasyonu

3.5.1. NTBA-MA Kopolimerinin HEMA ile Modifikasyonu

HEMA ile modifikasyon, sentezlenen NTBA-MA kopolimeri için gerçekleştirilmiştir. Bunun için, azot atmosferinde, termometre bağlanmış iki boyunlu balonda 30 mL THF içerisinde 8,9.10^{-4} mol (0,2 g) polimer numunesi tamamen çözüldü. Bu polimer çözeltisine 3.10^{-2} mol (3,4 ml) HEMA ilave edilerek iyice karıştırıldı ve sıcaklığı 45±5 ^{o}C'a ayarlanmış manyetik karıştırıcılı ısıtıcı düzeneğinde 18 saat boyunca reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon ürünü oda sıcaklığında aşırı dietil eter içerisine modifiye edilmiş NTBA-MA kopolimer çözeltisi damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Çöken modifiye edilmiş polimer dietil eter ile yıkandı. Süzülen modifiye ürün açık havada 30 dk kurutulduktan sonra oda sıcaklığında 25 ^{o}C'taki vakumlu etüv içerisinde 24 saat kurutuldu (Söderholm, 2003).

3.5.2. NTBA-MA-ST Terpolimerinin HEMA ile Modifikasyonu

HEMA ile modifikasyon, sentezlenen NTBA-MA-ST terpolimeri için gerçekleştirilmiştir. Bunun için, azot atmosferinde, termometre bağlanmış iki boyunlu balonda 30 mL THF içerisinde 6,1.10^{-4} mol (0,2 g) polimer numunesi tamamen çözüldü. Bu polimer çözeltisine 3.10^{-2} mol (3,4 ml) HEMA ilave edilerek iyice karıştırıldı ve sıcaklığı 45±5 ^{o}C'a ayarlanmış manyetik karıştırıcılı ısıtıcı düzeneğinde 18 saat boyunca reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon ürünü oda sıcaklığında aşırı dietil eter içerisine modifiye edilmiş NTBA-MA kopolimer çözeltisi damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Çöken modifiye edilmiş polimer dietil eter ile yıkandı. Süzülen modifiye ürün açık havada 30 dk kurutulduktan sonra oda sıcaklığında 25 ^{o}C'taki vakumlu etüv içerisinde 24 saat kurutuldu (Söderholm, 2003).

3.5.3. NTBA-MA-ST Terpolimerinin HEMA ile Modifikasyonu

HEMA ile modifikasyon, sentezlenen NTBA-MA-ST terpolimeri için gerçekleştirilmiştir. Bunun için, azot atmosferinde, termometre bağlanmış iki boyunlu balonda 30 mL THF içerisinde $4{,}7.10^{-4}$ mol (0,2 g) polimer numunesi tamamen çözüldü. Bu polimer çözeltisine 3.10^{-2} mol (3,4 ml) HEMA ilave edilerek iyice karıştırıldı ve sıcaklığı 45±5 ^{o}C'a ayarlanmış manyetik karıştırıcılı ısıtıcı düzeneğinde 18 saat boyunca reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon ürünü oda sıcaklığında aşırı dietil eter içerisine modifiye edilmiş NTBA-MA-ST terpolimer çözeltisi damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Çöken modifiye edilmiş polimer dietil eter ile yıkandı. Süzülen modifiye ürün açık havada 30 dk kurutulduktan sonra oda sıcaklığında 25 ^{o}C'taki vakumlu etüv içerisinde 24 saat kurutuldu (Söderholm, 2003).

3.5.4. NTBA-MA-AB Terpolimerinin HEMA ile Modifikasyonu

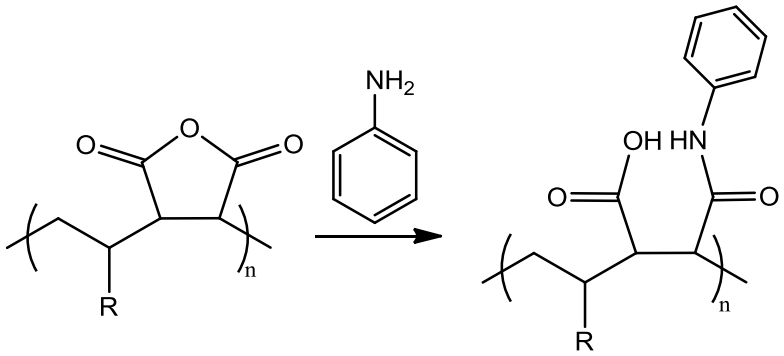
HEMA ile modifikasyon, sentezlenen NTBA-MA-AB terpolimeri için gerçekleştirilmiştir. Bunun için, azot atmosferinde, termometre bağlanmış iki boyunlu balonda 30 mL THF içerisinde $4{,}4.10^{-4}$ mol (0,2 g) polimer numunesi tamamen çözüldü. Bu polimer çözeltisine 3.10^{-2} mol (3,4 ml) HEMA ilave edilerek iyice karıştırıldı ve sıcaklığı 45±5 ^{o}C'a ayarlanmış manyetik karıştırıcılı ısıtıcı düzeneğinde 18 saat boyunca reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon ürünü oda sıcaklığında aşırı dietil eter içerisine modifiye edilmiş NTBA-MA-AB terpolimer çözeltisi damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Çöken modifiye edilmiş polimer dietil eter ile yıkandı. Süzülen modifiye ürün açık havada 30 dk kurutulduktan sonra oda sıcaklığında 25 ^{o}C'taki vakumlu etüv içerisinde 24 saat kurutuldu (Söderholm, 2003).

3.6. Asit Sayısı Tayini

Maleik anhidrit polimerleri son yıllarda çok büyük önem kazanmıştır. Bu nedenle anhidrit miktarının saptanması gerekmektedir.

Polimer içerisindeki anhidrit gruplarının belirlenmesi Anilin yöntemiyle saptanabilmektedir. Burada Anilin, anhidrit birimleriyle birebir olarak etkileşmesiyle monoanilid ve karboksil asit oluşturmaktadır. Dolayısıyla oluşan bu üründeki karboksil asitler sodyum hidroksit ile titre edilerek tayin edilebilmektedir.

Sentezlenen kopolimerin asit sayısı tayinindeki reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Maleik anhidrit içeren pkopolimerin Anilin ile titrasyon reaksiyonu

Asit sayısı tayini sentezlediğimiz tüm kopolimer, ter polimer ve modifiye polimerler için yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.14'de verilmiştir.

Polimer örneğindeki toplam karboksil miktarı eşitlik 3.1 yardımıyla % olarak hesaplanabilmektedir (Ekberov ve Basan, 1995).

$$\%COOH = \frac{(V_1 - V_2).f.X.100}{m} \qquad (3.1)$$

V_1: Polimer olan numunedeki harcanan NaOH hacmi

V_2: Polimer olmayan numunedeki harcanan NaOH hacmi

f: 0,1 N NaOH çözeltisinin faktörü

x: 1 ml 0,1 N olan NaOH çözeltisine eşdeğer olan karboksil miktarı(0,0045)

m: Polimer örneğinin g olarak kütlesi

3.7. ^{1}H-NMR Spektrumları Yardımıyla % Polimer Oranlarının Belirlenmesi

^{1}H-NMR spektrumu yardımı ile kopolimer yapısında bulunan bileşiklerin % miktarları belirlenmektedir. Bu hesaplama yönteminde polimer içerisindeki her bir monomerin spesifik protonlarının ^{1}H-NMR spektrumundaki integrasyonundan yararlanılarak Eşitlik 3.2'deki gibi % polimer içeriği hesaplanmaktadır.

$$\%M_1 = \frac{H_b}{H_a + H_b} \qquad (3.2)$$

$$\%M_2 = \frac{H_a}{H_a + H_b}$$

M_1: Polimerdeki 1. Monomer yüzdesi

M_2: Polimerdeki 2. Monomer yüzdesi

H_b: Polimerdeki 1. monomerin spesifik protonunun integrasyonu

H_a: Polimerdeki 2. monomerin spesifik protonunun integrasyonu

3.8. Kohezif Enerji Yoğunluğu (KEY) Değerlerinin Belirlenmesi

KEY değerlerinin ölçülmesi için polimer örneği, KEY değeri bilinen bir çözücü ile iyice çözünür. Çözünme sonrası örneğin alt ve üst KEY değerlerini belirleyebilmek için kullanılan çözücünün KEY değeri altında ve üstünde bir KEY değerine sahip çöktürücüler seçilir. Bu çöktürücülerle polimer çözeltileri bulanıklık gözleninceye kadar titre edilir.

KEY değeri 9,71 $(cal/cm^3)^{1/2}$ olan aseton içerisinde polimer örneklerinin her birinden ikişer tane çözeltiler hazırlanmıştır. Bu hazırlanan çözeltilerden biri KEY değeri 7,4 $(cal/cm^3)^{1/2}$ olan Hegzan ile titre edilirken, diğeri de KEY değer 23,4 $(cal/cm^3)^{1/2}$ olan Su ile bulanıklık gözleninceye kadar titre edilmiştir. Eşitlik 3.3'ün yardımıyla Hegzan ile yapılan titrasyonla polimer örneğinin alt sınır KEY değerini, Eşitlik 3.4'ün yardımıyla su ile yapılan titrasyonla polimer örneğinin üst sınır KEY değeri bulunmuştur. Bulunan bu alt ve üst sınır değerlerinin ortalamasıyla da polimer örneklerinin KEY değerleri hesaplanmıştır.

$$\delta_{alt} = \frac{\delta_1.X_1.V_1+\delta_2.X_2.V_2}{X_1V_1+X_2V_2} \quad (3.3)$$

$$\delta_{üst} = \frac{\delta_1.X_1.V_1+\delta_3.X_3.V_3}{X_1V_1+X_3V_3} \quad (3.4)$$

$$\delta = \frac{\delta_{alt}+\delta_{üst}}{2} \quad (3.5)$$

δ_{alt}: Polimerin alt sınır çözünürlük parametresi
$\delta_{üst}$: Polimerin üst sınır çözünürlük parametresi
δ_1: Çözücünün çözünürlük parametresi
δ_2: Çöktürücünün çözünürlük parametresi
V_1,V_2,V_3: Çözücü ve çöktürücülerin molar hacimleri
X_1,X_2, X_3: Çözücü ve çöktürücülerin mol kesirleri

Key değerleri sentezlediğimiz kopolimer ve terpolimerler için belirlenmiştir.

3.9. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC) olarak da bilinen, Jel Geçirgenlik Kromatografisi, polimer moleküllerini fraksiyonlarına ayrıştıran bir kromatografik yöntemdir. Bu yöntem polimerlerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı tayininde hızlı ve kesin sonuç almak için kullanılır (Bayrak, 2012). Ayırma yüksek gözenekli bir materyalle doldurulan kolon üzerinden yapılır. Polimer moleküllerin molekül büyüklüğüne göre ayırma yapılır. Ayırmada moleküllerin hidrodinamik hacimleri esas alınır (Moore, 1981). Küçük moleküller kolondaki gözeneklere takılırken büyük moleküller bundan etkilenmeden yol alırlar. Böylece yüksek molekül ağırlığına sahip olan polimer molekülleri öncelikle ayrılmış olur.

Kolon dolgu maddeleri farklı şekilde elde edilebilirler. Bunlardan en çok kullanılanı çözücü ile şişirilmiş ve divinilbenzenle çapraz bağlanmış polistirenin kısmen katı partikülleri veya cam, silika gibi değişik gözeneklere sahip katı taneciklerdir. Eluanttaki polimer fraksiyonlarının belirlenmesi refraktif indeks veya spektroskopik dedektörlerle (UV veya IR) yapılır. GPC ile yakından ilişkili olan jel filtrasyon kromatografisi (GFC) sulu çözeltilerdeki doğal polimerlerin karakterizasyonu için kullanılan bir tekniktir. GFC kolonları genellikle çapraz bağlı dekstranlar yada poliakrilamitler gibi hidrofilik jellerle doldurulur. GPC'de olduğu gibi, GFC kolonlarında da ayırma işlemi moleküler eleme ile gerçekleşir. Ancak adsorpsiyon, iyon değiştirmede önemli rol oynar.

GPC kromatogramlarında kolondan geçen seyreltik polimer çözeltisine karşı GPC sinyali grafiğe geçirilir. Verilen bir alıkonma hacmindeki molekül ağırlıklarını belirlemek için kromatogram aynı sıcaklık ve çözücüde ortalama molekül ağırlıkları bilinen bir referans kromatogram ile karşılaştırılır. Kalibrasyon yöntemlerinden en yaygın 2 tanesi;

1-) ***Birincil yöntem olarak bilinen monodispers standart polimerlerin kullanıldığı yöntem***; heterojenlik indeksi 1,1 ve daha küçük olan, değişik molekül ağırlığındaki standart polimer çözeltileri kullanılır. Analizi yapılan örnek için aynı koşullarda elde edilmiş kromatogramlar ve kalibrasyon eğrisi kullanılarak molekül ağırlığı dağılımı bulunur. Bu yöntemin en önemli dezavantajı standart olarak kullanılabilecek çok az sayıda monodisper polimer bulunmasıdır.

2-) ***İkincil kalibrasyon olarak bilinen evrensel kalibrasyon yöntemi***; bu yöntemde polimerler için kullanılabilecek bir kalibrasyon eğrisi tanımlanır. Burada polimer çözeltisinin kolon dolgu maddesiyle hiçbir etkileşime maruz kalmadan ve dolayısıyla ayırmanın sadece moleküllerin boyutlarına göre olduğu varsayımları üzerine oluşturulmuştur. Herhangi bir standart polimer kullanılarak hazırlanabilecek bu grafik evrenseldir (Kaya, 2004).

3.10. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Isısal analiz, bir maddenin ısıya maruz kalması sonucu fiziksel bir özelliğini ya da onun tepkime ürünlerini sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçen bir grup tekniği içine alan kapsamlı bir terimdir. Kademeli olarak sıcaklığın arttırılması sonucu madde de oluşan değişikliklere veya değişikliklerin ölçüm tekniklerine göre ısısal analiz yöntemleri çok çeşitli isimler alır. Mesela; madde de ısıyla kütle kaybı meydana gelirse, bu özelliğin ölçümüne dayanan ısısal analiz tekniğine termogravimetri (TG) denir. Referans maddesine göre ısıtılan madde de ısı değişimi oluyorsa ölçüm tekniğine göre ısısal analiz tekniği sıcaklık farkı kaydedilirse diferansiyel termal analiz (DTA), ısı değişim hızı kaydedilirse diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) adını alır. Isıtılan madde de uçucu bir madde kaybı meydana geliyorsa ve bunu tayin eden ısısal analiz tekniğine ısısal uçuculuk analiz (TVA) denir.

Çoğu kez bir sistem hakkında sadece bir ısısal analiz yöntemleri yetersiz kalır. Bu nedenle, birden fazla analiz tekniği kullanımı gerekmektedir. Örneğin; DTA veya DSC'nin TGA ile birlikte kullanılması oldukça yaygındır. Eğer oluşan uçucu maddeler varsa bunların tayini ve analizinin yapılması da problemin ortadan kalmasına yardımcı olacaktır. Ayrıca günümüzde aynı koşullarda ısıtılan tek bir örnekten birkaç tür termogram elde edilebilen ısısal analiz aletleri de vardır. Örneğin DTA ve TG termogramları bazı aletler tarafından aynı anda alınabilmektedir (Zengin, 1999).

Polimerler yüksek molekül ağırlığına sahip makro bileşiklerdir ve yapılarındaki fonksiyonel grupların özelliklerine göre farklı özellikler göstererek ısıya karşı olan tepkileri de farklı olmaktadır. Her bir polimerin ısısal bozulmaya uğramadan dayanabileceği sıcaklıklar birbirlerinden farklıdır ve bu sıcaklığa termal bozulma sıcaklığı denir. Polimerlerin uygulama alanlarında yüksek sıcaklıklara karşı maruz kaldıkları için onların ısıya karşı davranışlarını önceden tahmin etmek bakımından polimerlerin termal kararlılıklarının bilinmesi çok önemlidir. Termal kararlılığın

belirlenmesinde genellikle TGA kullanılır. TGA'da ısıtılan bir maddenin ısısal olarak bozulmasıyla meydana gelen kütle kaybını zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden bir ısısal analiz tekniğidir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belli bir hızla ısıtılan maddenin kütle kaybını kaydeden termogravimetreye dinamik termogravimetri (TG); kütle kayıp hızını kaydeden termogravimetreye Türevsel termogravimetri (DTG) denir (Basan, 1999).

Genellikle birlikte kaydedilen TG ve DTG eğrilerinden polimerlerin ısısal kararlılıklarını karşılaştırmada kullanılan ısısal bozulma tepkimesinin çeşitli aşamalarını karakterize eden bozulma başlangıç sıcaklığı T_i, Maksimum hız sıcaklığı T_{max}, yarı ömür sıcaklığı T_h bozulma sonu sıcaklığı T_f kolaylıkla elde edilebilir (Basan, 1999).

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Kopolimerlerin Sentezi

Bu çalışmada sentezlenen ko- ve ter- polimer türleri için ayrı ayrı konsantrasyon, çözücü, süre, sıcaklık ve başlangıç monomer miktarının verime olan etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen polimerler için optimum şart belirlenmiştir.

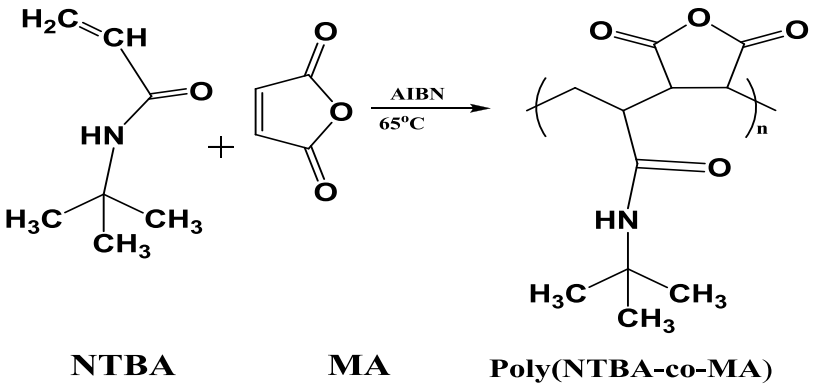
4.1.1. Poli(NTBA-ko-MA) Polimerinin Sentezi

NTBA-MA kopolimer türünün sentezi için optimizasyon çalışmaları yapılmış, bunun için Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere monomerlerin farklı besleme oranlarında çalışılarak Bölüm 3.3.1'deki şartlar altında Poli(NTBA-ko-MA) polimerleri sentezlenmiştir.

Çizelge 4.1. Poli(NTBA-ko-MA) Polimerinin Farklı Besleme Oranlarındaki Verimleri (4 Adım)

NTBA-MA (%)	NTBA (mol)	Maleik anhidrit (mol)	Başlatıcı AIBN (mol)	Sıcaklık (^{o}C)	Süre (h)	Verim (%)
70-30	0,02	$8{,}57.10^{-3}$	$2{,}86.10^{-4}$ (%1)	65	24	18
60-40	0,02	0,0133	$3{,}33.10^{-4}$ (%1)	65	24	15
50-50	0,02	0,02	4.10^{-4} (%1)	65	24	16.5
40- 60	0,0133	0,02	$3{,}33.10^{-4}$ (%1)	65	24	13
30-70	$8{,}57.10^{-3}$	0,02	$2{,}86.10^{-4}$ (%1)	65	24	38.8

Çizelge 4.1 incelendiğinde 4 Adımda gerçekleşen reaksiyonlarda sıcaklık ve diğer şartlar sabit tutulduğunda en verimli monomer besleme oranının %30NTBA-%70MA olduğu görülmektedir. Sonuç olarak yapılan sentezlerden, maleik anhidrit miktarı artırılmasıyla, %30NTBA-%70MA besleme oranı ile çalışıldığında en iyi verim %38,8 olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.1. Poli(NTBA-ko-MA) Kopolimerinin Sentezi

Bunun dışında besleme oranı sabit tutularak sıcaklık, çözücü ve başlatıcı miktarı gibi reaksiyon şartlarını değiştirerek verimi nasıl etkilediği Çizelge 4.2'de belirtilmiştir.

Çizelge 4.2. Reaksiyon Şartlarının Kopolimerizasyona Etkisi

Deney	Mol Oranı NTBA/MA	AIBN (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Asit Sayısı (mg KOH/g)	Verim (%)
1	[a] **70/30**	1.0	65	24	285	3.3
2	[a] **60/40**	1.0	65	24	305	4.9
3	[a] **50/50**	1.0	65	24	354	9.1
4	[a] **40/60**	1.0	65	24	378	14.6
5	[a] **30/70**	1.0	65	24	412	34.1
6	[a] **30/70**	0.3	65	24	381	4.3
7	[a] **30/70**	0.7	65	24	390	8.6
***8**	[a] **30/70**	1.0	65	24	378	38.8
9	[a]**30/70**	1,4	65	24	366	37,2
10	[a] **30/70**	1.0	65	6	362	15.1
11	[a] **30/70**	1,0	65	3	344	8.3
12	[a] **30/70**	1.0	80	24	384	34.0
13	[a] **30/70**	1.0	50	24	372	20.8
14	**30/70**	1.0	65	3	322	7.2
15	**30/70**	1.0	65	24	378	24.4

[a] NTBA 4 adımda gerçekleşen reaksiyonlar * Optimum deney şartı

Çizelge 4.2'yi incelediğimizde 8 numaralı deney sisteminin en verimli şartlara sahip olduğu görülmektedir. MA monomer miktarının artmasıyla verimin arttığı gözlemlenmiştir. Buna neden olarak NTBA monomerinin sterik engelinin polimerizasyon üzerine olan etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Deneylerde kullanılan başlatıcı miktarının azalması ile NTBA-MA kopolimeri bileşiminde bulunan maleik anhidrit miktarının (asit sayısının) arttığı ancak verimin oldukça düşük olduğu, aynı şekilde reaksiyon süresinin azalması ile reaksiyon veriminin düştüğü görülmektedir. Katalizör miktarı % 1'in altında olduğunda kopolimerdeki maleik anhidrit miktarında fazla bir düşüş olmamakla beraber reaksiyon veriminde ciddi anlamda bir düşüş olmakta, bu miktar % 1'in üzerinde olduğunda ise hem kopolimerdeki maleik anhidrit miktarında hem de reaksiyon veriminde önemli oranda değişim olmamaktadır.

4.1.2. Poli(NHMA-ko-MA) Polimerinin Sentezi

NHMA-MA kopolimerinin sentezi için optimasyon çalışmaları yapılmış, bunun için Çizelge 4.3'de görüldüğü üzere farklı mol fraksiyonlarında Bölüm 3.3.2'deki şartlar altında NHMA-ko-MA polimerleri sentezlenmiştir.

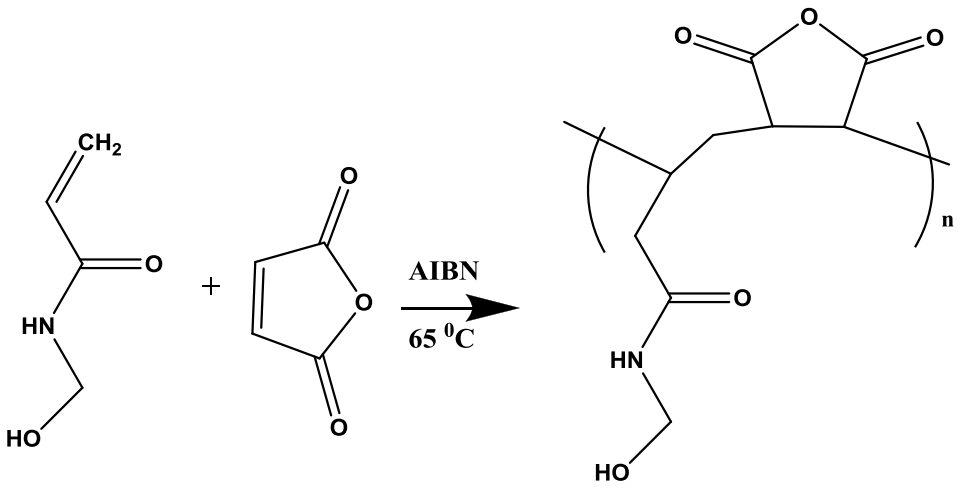
Çizelge 4.3. Poli(NHMA-ko-MA) Polimerinin Farklı Besleme Oranlarındaki Reaksiyon Şartları ve Verimleri

Deney	NHMA/MA (%)	NHMA (mol)	MA (mol)	Başlatıcı (AIBN) (mol)	Çözücü (Dioksan) (ml)	Süre (h)	Verim (%)
1	50/50	0,01	0,01	$4{,}68.10^{-5}$ (%0,23)	60	6	0,75
2	50/50	0,01	0,01	$4{,}68.10^{-5}$ (%0,23)	40	24	19,5
***3**	50/50	0,01	0,01	$3{,}27.10^{-5}$ (%0,16)	40	24	20,1
4	30/70	$4{,}3.10^{-3}$	0,01	$2{,}34.10^{-5}$ (%0,16)	40	24	15,6
5	30/70	$8{,}57.10^{-3}$	0,02	$2{,}8.10^{-4}$ (%1)	50	24	15,9

*Optimum deney şartı

Çizelge 4.3 incelendiğinde en verimli monomer besleme oranının 3 numaralı deneydeki şartlarda olduğu, maleik anhidrit miktarının artırılmasının reaksiyon verimi

üzerine etkisinin olmadığı görülmektedir. Bu kopolimerleşme deneyi farklı deney şartları altında ve farklı oranlarda gerçekleştirilmiş, optimum deney şartında reaksiyon verimi %20,1 olarak bulunmuştur. NHMA-MA kopolimerizasyon deneylerinde kullanılan katalizör miktarının artırılmasının reaksiyon verimi üzerine etkisinin olmadığı bununla beraber reaksiyon süresinin artırılmasının verim üzerinde olumlu yönde etkisinin olduğu, ayrıca konsantrasyonun belirli sınırlar içerisinde değiştirlmesinin verim üzerinde çokça etkisinin olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.2. Poli(NHMA-ko-MA) Polimeri

4.1.3. Poli(HEMA-ko-MA) Polimerinin Sentezi

HEMA-MA kopolimer türünün sentezi için optimasyon çalışmaları yapılmış, bunun için Çizelge 4.4'de görüldüğü üzere farklı monomer besleme oranlarında ve farklı başlatıcı miktarlarında Bölüm 3.3.3'deki şartlar altında HEMA-ko-MA polimerleri sentezlenmiştir.

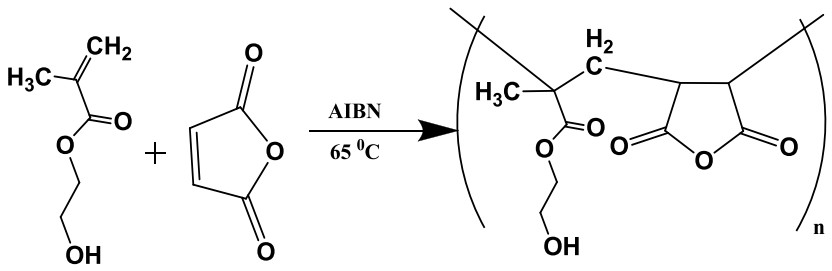
Çizelge 4.4 incelendiğinde en verimli monomer besleme oranının 2 numaralı deneydeki şartlarda olduğu görülmektedir. Bu kopolimerleşme deneyi farklı deney şartları altında farklı monomer besleme oranlarında, farklı katalizör miktarları alınarak gerçekleştirilmiş ve optimum deney şartında verim %52 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.4. HEMA-ko-MA Polimerlerinin Farklı Besleme Oranlarındaki Reaksiyon Şartları ve Verimleri

Deney	Kopolimer HEMA-MA (%)	HEMA (mol)	MA (mol)	AIBN (mol)	Çözücü (ml)	Süre (h)	Verim (%)
1	**50/50**	0,01	0,01	$5{,}75.10^{-5}$ (%0,29)	40	5	2,35
***2**	**50/50**	0,01	0,01	$5{,}75.10^{-5}$ (%0,29)	40	24	52,00
3	**50/50**	0,01	0,01	$3{,}99.10^{-5}$ (%0,20)	40	24	14,06
4	**30/70**	$8{,}58.10^{-3}$	0,02	$2{,}8.10^{-4}$ (%1)	50	4	40,63

*Optimum deney şartı

HEMA-MA kopolimerizasyon deneylerinde kullanılan katalizör miktarının artırılmasının reaksiyon verimi üzerine etkisinin olmadığı bununla beraber reaksiyon süresinin artırılmasının verim üzerinde olumlu yönde etkisinin olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3. Poli(HEMA-ko-MA) Polimeri

4.1.4. Poli(AB-ko-MA) Polimerinin Sentezi

AB-MA kopolimer türünün sentezi için farklı metotlar denenmiş, bunun için Çizelge 4.5'de görüldüğü üzere farklı monomer besleme oranlarında ve farklı katalizörlerle, farklı deney şartlarında çalışılmıştır Bölüm 3.3.4'deki şartlar altında AB-ko-MA polimeri sentezlenmiştir.

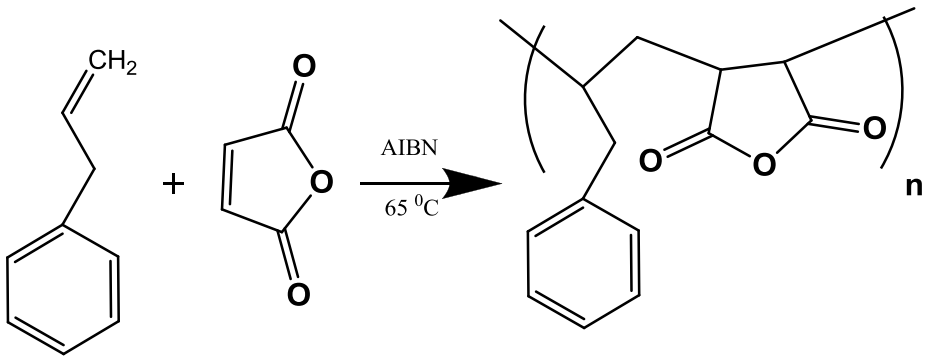
AB ve MA ile yapılan kopolimerizasyon çalışmalarında iki farklı metotla çalışılmıştır. Başaltıcı olarak zirkonyum katalizörü kullanıldığında reaksiyon sonrasında metal katalizörün reaksiyon ortamından uzaklaştırılamaması, yeterince saflaştırma

yapılamaması ve bu tez içerisinde elde edilen tüm maddelerin sentezinde AIBN başlatıcısı ile çalışıldığı için AIBN başlatıcısı kullanılan metot tercih edilmiştir.

Çizelge 4.5. AB-MA Kopolimerinin AIBN ve $ZrCl_2$ Başlatıcısı İle Farklı Besleme Oranlarında Reaksiyon Şartları ve Verimleri

Kopolimer	AB (mol)	MA (mol)	AIBN (mol)	Dioksan (ml)	Verim (%)
AB-MA 1	0,01	0,01	$1{,}4.10^{-4}$ (%0,7)	40	2
AB-MA 2	$4{,}28.10^{-3}$	0,01	1.10^{-4} (%0,7)	40	20
AB-MA 3	$4{,}28.10^{-3}$	0,01	5.10^{-7} (% 0,0035) ($ZrCl_2$)	35 (Toluen)	30

Çizelge 4.5'de de görüldüğü gibi AB-MA kopolimeri $ZrCl_2$ ve AIBN başlatıcısı kullanılarak sentezlenmiştir. AIBN başlatıcısı kullanılarak sentezlenen kopolimerde farklı oranlarda çalışılmıştır. Allil Benzen miktarının azaltılması ile verimde önemli derecede artış olmuştur. Bu durumun Allil Benzenin yapısında bulunan π bağının konjugasyona uğraması dolayısıyla maleik anhidrit ile kopolimerizasyon reaksiyonuna girmesinin zorlaştığı bununda reaksiyon verimini etkilediği düşünülmektedir. $ZrCl_2$ kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde katalizör miktarı çok az olmasına rağmen AIBN ile olana göre daha yüksek verime ulaşılmıştır.



Şekil 4.4. Poli(AB-ko-MA) Polimeri Sentez Reaksiyonu

4.2. Terpolimerlerin Sentezi

Ter(NTBA-MA-ST), Ter(HEMA-MA-ST), Ter(NHMA-MA-ST), Ter(NTBA-MA-AB), Ter(HEMA-MA-AB), Ter(NHMA-MA-AB) Terpolimerlerinin tümü monomer 1: MA: monomer 2:(1:2:1) oranlarında çalışılarak Bölüm 3.4'te bahsedildiği gibi sentezlenmiştir (Akperov, 2009; Çelik, 2011).

Sentezlenen tüm terpolimerler için Çizelge 4.6 hazırlanmıştır.

Çizelge 4.6. Terpolimer Optimum Reaksiyon Şartları

Terpolimer	M_1 (mol)	M_2 (mol)	M_3 (mol)	Sıcaklık (°C)	AIBN (mol)	Süre (h)	Verim (%)
NTBA-MA-ST	0,01	0,02	0,01	65	4.10^{-4} (% 1)	6	40
HEMA-MA-ST	0,01	0,02	0,01	65	4.10^{-4} (% 1)	6	73,50
NHMA-MA-ST	0,01	0,02	0,01	65	4.10^{-4} (% 1)	6	50,93
NTBA-MA-AB	0,01	0,02	0,01	65	4.10^{-4} (% 1)	6	18,92
HEMA-MA-AB	0,01	0,02	0,01	65	4.10^{-4} (% 1)	6	26,14
NHMA-MA-AB	0,01	0,02	0,01	65	4.10^{-4} (% 1)	6	16,5

*M_1: NTBA, HEMA veya NHMA; M_2: MA; M_3: ST veya AB

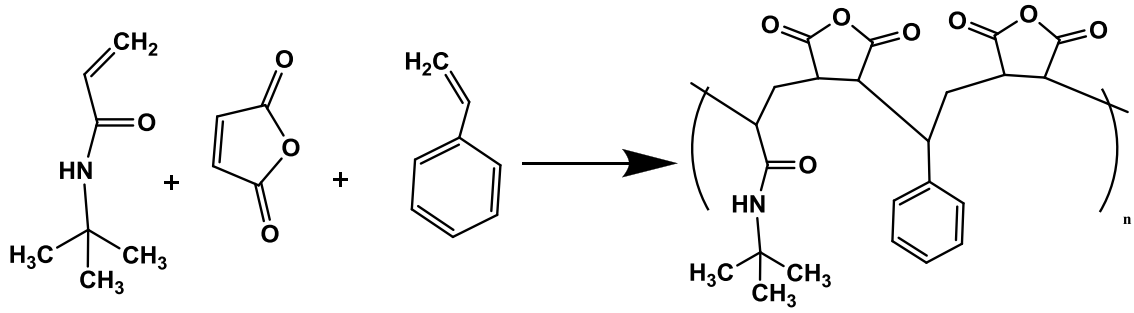
Çizelge 4.6'da Literatüre göre sentezlenen terpolimer türlerinin deney şartları ve % verim sonuçları verilmiştir. Terpolimer türlerinden NTBA içeren terpolimerlerin verimlerinin HEMA ve NHMA içerenlere göre nisbeten düşük olduğu görülmektedir. Bunun NTBA nın yapısında bulunan ter-butil grubununun sterik engelinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yine çizelgeden görüldüğü gibi Allil Benzen içeren terpolimer türlerinin verimlerinin de bir hayli düşük olduğu görülmektedir. Bunun da AB nin yapısından kaynaklandığı ve AB deki allil grubunda bulunan ve polimerizasyon reaksiyonuna girecek olan π- bağının rezonans yapmasından kaynaklandığı ve bu durumun AB'nin maleik anhidrit ile kopolimerizasyon reaksiyonuna girmesinin zorlaştırdığı düşünülmektedir.

4.2.1. Ter(NTBA-MA-ST) Polimerinin Sentezi

Ter(NTBA-MA-ST) polimer türünün sentezi sırayla, 1:2:1 monomer mol oranlarında yapılmıştır. Bu ter- polimer türünün sentezi için iki farklı metot denenmiş ve bu metotlardan Çizelge 4.7'de görüldüğü üzere Bölüm 3.4.1'deki şartlar altında Ter(NTBA-MA-ST) polimerleri sentezlenmiştir.

Çizelge 4.7. NTBA-MA-ST Terpolimerinin Optimum Reaksiyon Şartları

Terpolimer	M_1 (mol)	M_2 (mol)	M_3 (mol)	Sıcaklık (°C)	AIBN (mol)	Süre (h)	Verim (%)
NTBA-MA-ST	0,01	0,02	0,01	65	4.10^{-4} (% 1)	6	40



Şekil 4.5. Ter(NTBA-MA-ST) Polimerinin Sentez Reaksiyonu

Çizelge 4.8'de görüldüğü gibi 2.Metotta verim daha yüksek olmasına rağmen kullanılan BPO ile yapılan çalışmalarda reaksiyon sıcaklığının AIBN ile yapılan çalışmalara göre daha yüksek olmasına rağmen sıcaklık daha yüksek olduğundan dolayı yan ürün oluşumundan kaçınmak maksadıyla ve diğer sentezlerde AIBN ile çalışıldığından NTBA-MA ST terpolimerinin sentezinde Bölüm 3.4.1'deki metot tercih edilmiştir.

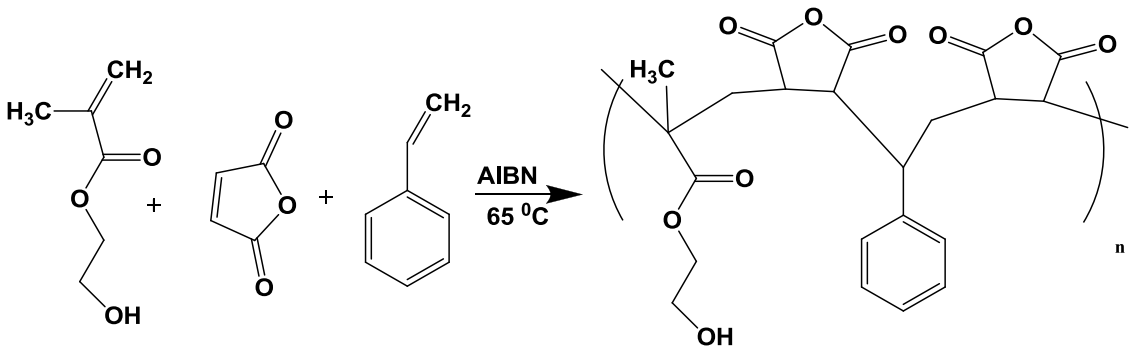
Çizelge 4.8. Farklı Metodlarla Elde Edilen NTBA-MA-ST Terpolimerlerinin Reaksiyon Şartları

Terpolimer	NTBA (mol)	MA (mol)	ST (mol)	Sıcaklık (°C)	Başlatıcı (Mol) (%)	Çözücü (ml)	Süre (h)	Verim (%)
1.Metot	0,01	0,02	0,01	65	AIBN 4.10^{-4} (% 1)	60	6	40
2.Metot	0,01	0,02	0,01	85	BPO 4.10^{-4} (% 1)	60	3	69

2.M etotta Başlatıcı 30 dk , ST 60 dk da damlatılarak yapıldı

4.2.2. Ter(HEMA-MA-ST) Polimerinin Sentezi

Ter(HEMA-MA-ST) polimer türünün sentezi sırayla, 1:2:1 monomer mol oranlarında yapılmıştır. Çizelge 4.9'da görüldüğü üzere Bölüm 3.4.2'deki şartlar altında Ter(HEMA-MA-ST) polimeri sentezlenmiştir.



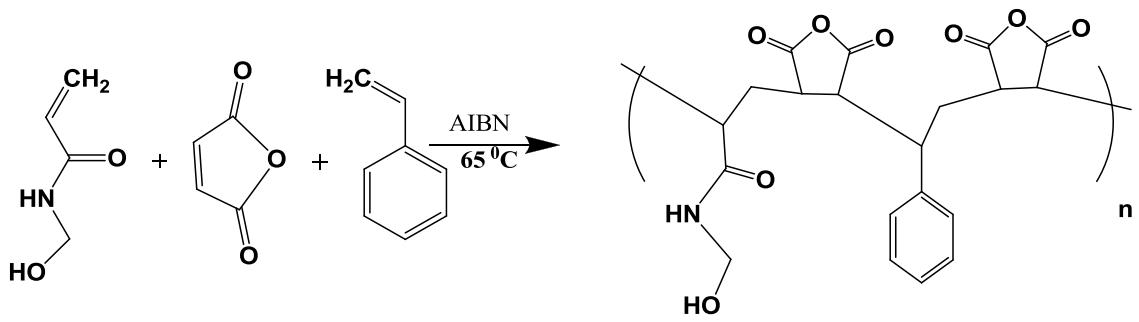
Şekil 4.6. Ter(HEMA-MA-ST) Polimerinin Sentez Reaksiyonu

Çizelge 4.9. HEMA-MA-ST Terpolimerinin Optimum Reaksiyon Şartları

Terpolimer	M_1 (mol)	M_2 (mol)	M_3 (mol)	Sıcaklık (°C)	AIBN (mol)	Süre (h)	Verim (%)
HEMA-MA-ST	0,01	0,02	0,01	65	4.10^{-4} (%1)	6	73,50

4.2.3. Ter(NHMA-MA-ST) Polimerinin Sentezi

Ter(NHMA-MA-ST) polimer türünün sentezi sırayla, 1:2:1 monomer mol oranlarında yapılmıştır. Çizelge 4.10'da görüldüğü üzere Bölüm 3.4.3'deki şartlar altında Ter(NHMA-MA-ST) polimeri sentezlenmiştir.



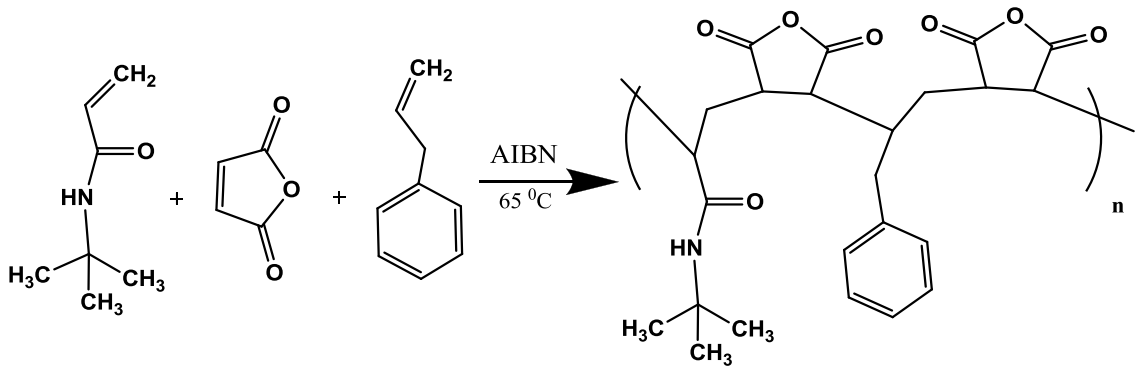
Şekill 4.7. Ter(NHMA-MA-ST) Polimerinin Sentez Reaksiyonu

Çizelge 4.10. NHMA-MA-ST Terpolimerinin Optimum Reaksiyon Şartları

Terpolimer	M_1 (mol)	M_2 (mol)	M_3 (mol)	Sıcaklık (°C)	AIBN (mol)	Süre (h)	Verim (%)
NHMA-MA-ST	0,01	0,02	0,01	65	4.10^{-4} (% 1)	6	50,93

4.2.4. Ter(NTBA-MA-AB) Polimerinin Sentezi

Ter(NTBA-MA-AB) polimer türünün sentezi sırayla, 1:2:1 monomer mol oranlarında yapılmıştır. Çizelge 4.11'da görüldüğü üzere Bölüm 3.4.4'deki şartlar altında Ter(NTBA-MA-AB) polimeri sentezlenmiştir.



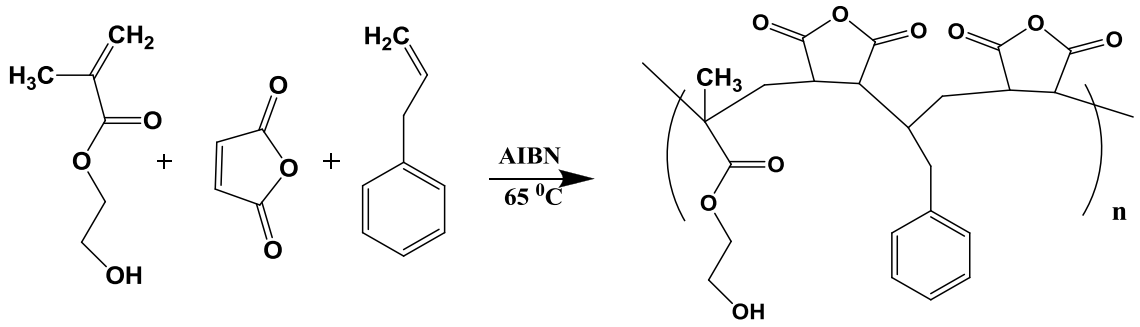
Şekil 4.8. Ter(NTBA-MA-AB) Polimerinin Sentez Reaksiyonu

Çizelge 4.11. NTBA-MA-AB Terpolimerinin Optimum Reaksiyon Şartları

Terpolimer	M_1 (mol)	M_2 (mol)	M_3 (mol)	Sıcaklık (°C)	AIBN (mol)	Süre (h)	Verim (%)
NTBA-MA-AB	0,01	0,02	0,01	65	4.10^{-4} (% 1)	6	18,92

4.2.5. Ter(HEMA-MA-AB) Polimerinin Sentezi

Ter(HEMA-MA-AB) polimer türünün sentezi sırayla, 1:2:1 monomer mol oranlarında yapılmıştır. Çizelge 4.12'de görüldüğü üzere Bölüm 3.4.5'deki şartlar altında Ter(HEMA-MA-AB) polimeri sentezlenmiştir.



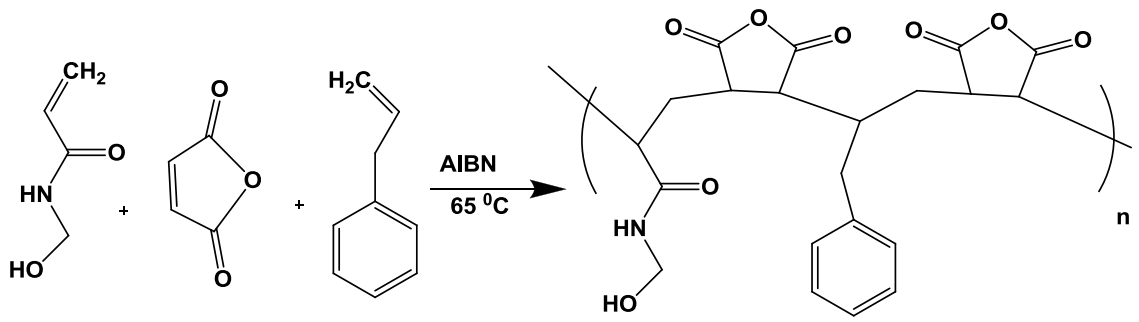
Şekil 4.9. Ter(HEMA-MA-AB) Polimerinin Sentez Reaksiyonu

Çizelge 4.12. HEMA-MA-AB Terpolimerinin Optimum Reaksiyon Şartları

Terpolimer	M_1 (mol)	M_2 (mol)	M_3 (mol)	Sıcaklık (°C)	AIBN (mol)	Süre (h)	Verim (%)
HEMA-MA-AB	0,01	0,02	0,01	65	4.10^{-4} (% 1)	6	26,14

4.2.6. Ter(NHMA-MA-AB) Polimerinin Sentezi

Ter(NHMA-MA-AB) polimer türünün sentezi sırayla, 1:2:1 monomer mol oranlarında yapılmıştır. Çizelge 4.13'de görüldüğü üzere Bölüm 3.4.6'daki şartlar altında Ter(NHMA-MA-AB) polimeri sentezlenmiştir.



Şekil 4.10. Ter(NHMA-MA-AB) Polimerinin Sentez Reaksiyonu

Çizelge 4.13. NHMA-MA-AB Terpolimerinin Optimum Reaksiyon Şartları

Terpolimer	M_1 (mol)	M_2 (mol)	M_3 (mol)	Sıcaklık (°C)	AIBN (mol)	Süre (h)	Verim (%)
NHMA-MA-AB	0,01	0,02	0,01	65	4.10^{-4} (% 1)	6	16,5

4.3. Ko- ve Ter- Polimer Türlerinin HEMA ile Modifikasyonu

Sentezlenen NTBA-MA kopolimeri, NTBA-MA-ST ve NTBA-MA-AB terpolimerlerinin HEMA ile modifikasyonları Bölüm 3.5'te anlatıldığı gibi Çizelge 4.14'te belirtilen miktarlar alınarak sentezlenmiştir.

Çizelge 4.14. Sentezlenen Polimerlerin HEMA ile Optimum Modifikasyon Reaksiyon Şartları

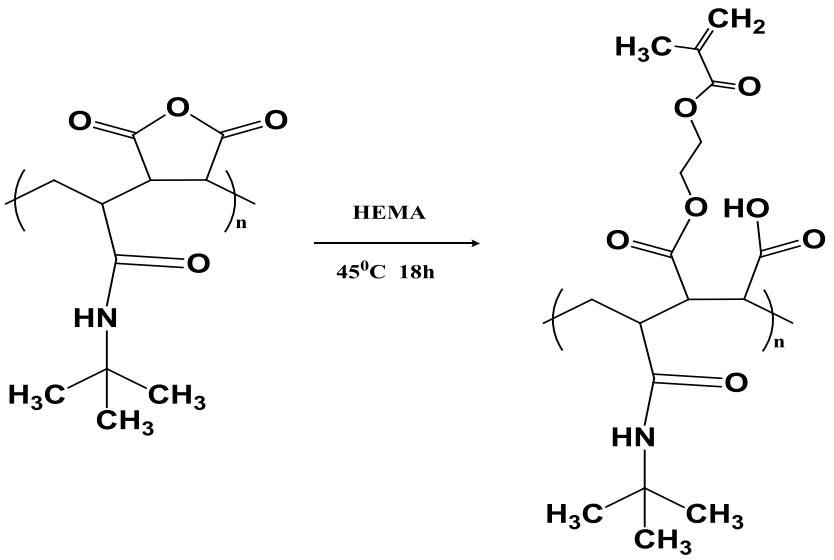
Polimer	M_1 (mol)	HEMA (mol)	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	% Modifikasyon
NTBA-MA	$8,9.10^{-4}$	0,03	45	18	82,5
NTBA-MA-ST	$4,7.10^{-4}$	0,03	45	18	74,0
***NTBA-MA-ST**	$4,7.10^{-4}$	0,03	45	18	80,6
NTBA-MA-AB	$4,5.10^{-4}$	0,03	45	18	67,4

* BPO İle sentezlenen NTBA-MA-ST Terpolimeri

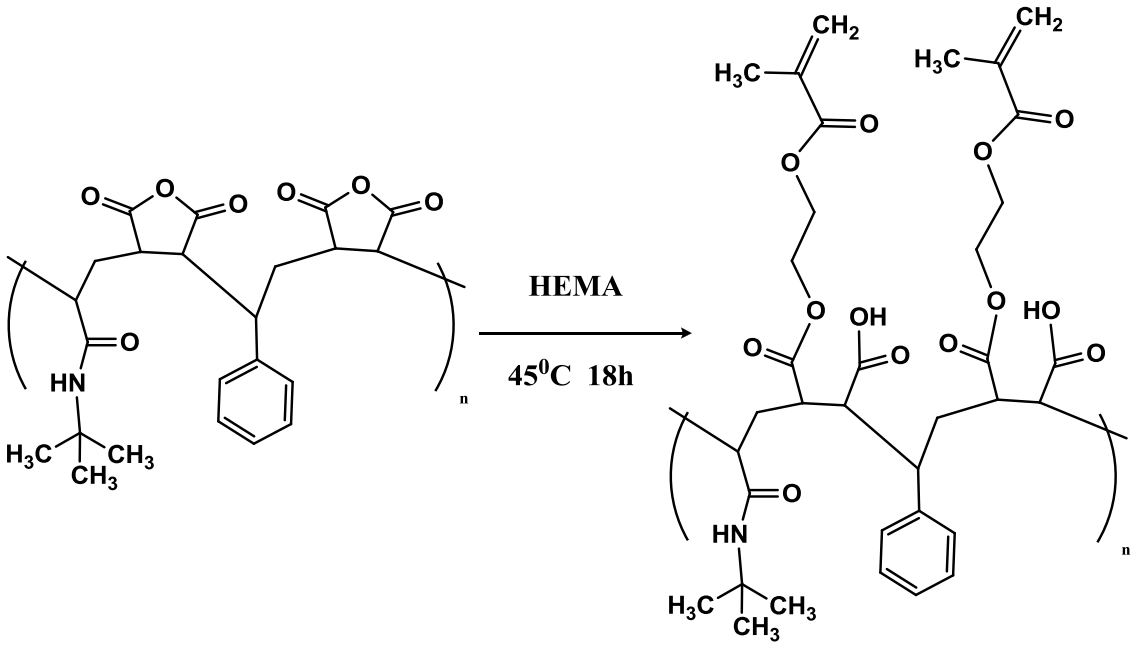
Çizelge 4.14'de de görüldüğü gibi Bölüm 3.5'teki şartlar altında HEMA ile modifikasyonu yapılan polimerlerde %80'lere varan oranlarda HEMA'nın Maleik Anhidritle etkileştiği görülmektedir.

% Modifikasyon değerleri modifikasyondan önce ve sonra polimerin asit sayıları tayin edilerek aradaki farktan bulunmuştur. Reaksiyon süresi ve sıcaklığının modifikasyon için yaterli olduğu görülmektedir.

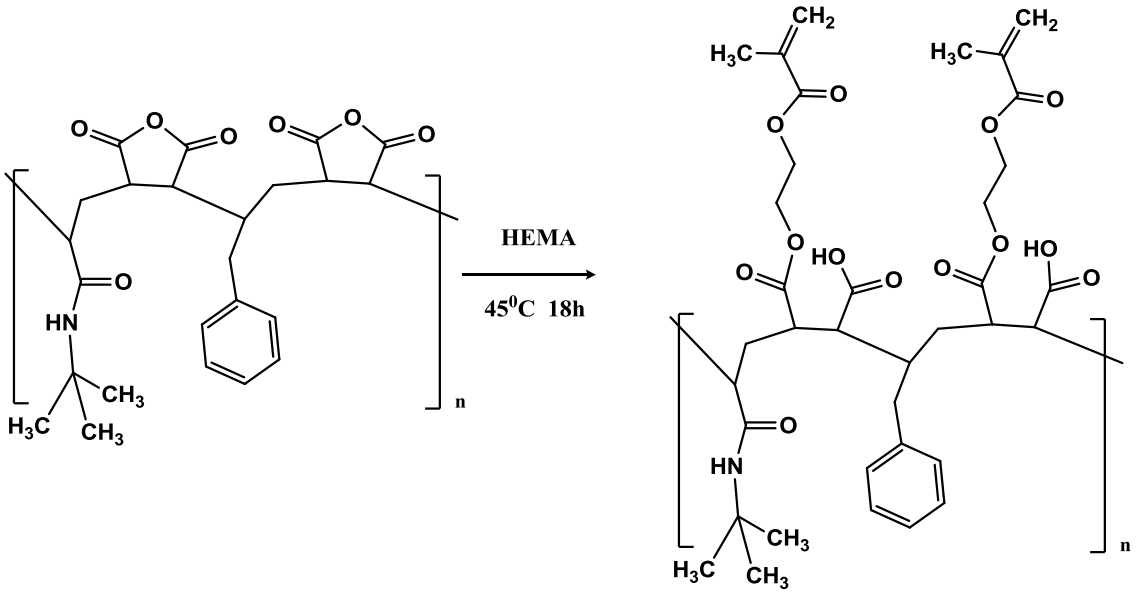
Sentezlenen NTBA-MA kopolimeri, NTBA-MA-ST ve NTBA-MA-AB terpolimerlerinin HEMA ile modifikasyon reaksiyon şemaları aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.11. NTBA-MA Kopolimerinin HEMA ile Modifikasyon Reaksiyonu



Şekil 4.12. NTBA-MA-ST Terpolimerinin HEMA ile Modifikasyon Reaksiyonu



Şekil 4.13. NTBA-MA-AB Kopolimerinin HEMA ile Modifikasyon Reaksiyonu

4.4. Ko- ve Ter- Polimer Türleri İçin Asit Sayısı Tayini

Ko- ve Ter- polimer türlerinin asit sayısı tayini için her bir numuneden 0,1 g polimer 10 mL 1,4-Dioksan içerisinde çözünmüş ve üzerine 10 mL Anilin ilave edilerek oda sıcaklığında 2 saat karıştırılarak bekletilmiştir. Daha sonra da üzerine 20 mL Etil

Alkol-Su 1:1 oranında olacak şekilde ilave edilmiş ve fenolftalein indikatörü eşliğinde 0,1 N NaOH çözeltisiyle serbest karboksilik asit uçları titre edilmiştir. Denklem 4.1'in yardımıyla asit sayıları hesap edilmiştir (Ekberov ve Basan 1995; Martuscelli, 1996).

$$\%COOH = \frac{(V1-V2).f.X.100}{m} \quad (4.1)$$

Ko- ve ter- polimerlerdeki Maleik Anhidrit miktarı denklem 4.2 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$MA(\%) = \frac{AS\ x\ 98}{2\ x\ 561} \quad (4.2)$$

AS: Asit Sayısı

MA: Maleik Anhidrit

Çizelge 4.14. Sentezlenen ko- ve ter- Polimerin Asit Sayıları ve % MA Miktarları

Polimer	Asit Sayısı(mg)	MA(%)
NTBA-MA	550	48,0
NTBA-MA-ST	468	40,9
NTBA-MA-AB	415	36,2
HEMA-MA	365	31,9
HEMA-MA-ST	561	49,0
HEMA-MA-AB	468	40,8
NHMA-MA	290	25,3
NHMA-MA-ST	520	45,4

Çizelge 4.14'de Anilin kullanılarak ko- ve ter- polimer türleri için bulunan asit sayıları ve Maleik Anhidrit'in polimer bileşimindeki % miktarı görülmektedir. Bu sonuçların doğruluğunu ölçmek için ^{1}H-NMR spektrumlarından da faydalanılmıştır. Her iki yöntemle belirlenen polimer içerisindeki maleik anhidrit miktarları Çizelge 4.18'te

verilmiştir. Çizelge 4.14'den görüldüğü gibi ko- ve ter- polimerlerdeki Asit sayısı miktarları 290-561 mg, % MA miktarları ise 25,3-49,0 arasında değişmektedir. Allil Benzen içeren ko ve ter polimerlerde Asit sayısı değerinin diğerlerine göre düşük olduğu, sentezlenen diğer polimerlerde ise bu değerlerin % 50'ye yakın olduğu görülmektedir.

4.5. ^{1}H-NMR Spektrumlarından Polimer Oranlarının Belirlenmesi

NTBA-MA Kopolimeri için;

^{1}H-NMR spektroskopisi yardımıyla NTBA-MA kopolimerinde bulunan %NTBA ve %MA miktarlarının tayini için MA'dan gelen 3,5 ppm'deki Metin (–CH) (Atıcı, 2001) grubu protonları integrasyonu 2Ha: 2,89 ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla kopolimer içerisindeki maddelerin % miktarları Bölüm 3.7'deki denkleme göre tayin edilmiştir.

$$\%\text{NTBA}= \frac{H_b}{H_a+H_b} = \frac{0,89}{1,00+0,89} = \%\ 47,8$$

$$\%\text{MA}= \frac{H_a}{H_a+H_b} = \frac{1,00}{1,00+,89} = \%\ 52,2$$

HEMA-MA Kopolimeri için;

Bu spektruma göre Maleik Anhidrit'ten gelen 3,4 ppm'deki Metin(-CH) grubu protonları (Atıcı, 2001) integrasyonu $2H_a$: 0,88 ve HEMA'dan gelen 4,0 ppm'deki Metilen (-O-CH_2) grubu protonları (Neradovic, 1999) integrasyonu $2H_b$: 2,00 olarak bulunmuş ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla kopolimer içerisindeki maddelerin % miktarları Bölüm 3.7'deki denkleme göre tayin edilmiştir.

$$\%\text{HEMA}= \frac{2H_b}{2H_a+2H_b} = \frac{2}{2,00+0,88} = \%\ 69,8$$

$$\%\text{MA}= \frac{2H_a}{2H_a+2H_b} = \frac{0,88}{2,00+0,88} = \%\ 30,2$$

NHMA-MA kopolimeri için;

Bu spektruma göre Maleik Anhidrit'ten gelen 3,5 ppm'deki Metin(-CH) grubu protonları integrasyonu 2Ha: 0,65 ve NHMA'dan gelen 5,6 ppm'deki Hidroksil (-OH) (Aoyagi, 2008; He, 2004) (poli(N-izopropilakrilamit-ko-N-hidrokslmetiakrilamide)) grubu protonları integrasyonu 2Hb: 2,00 olarak bulunmuş ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla kopolimer içerisindeki maddelerin % miktarları Bölüm 3.7'deki denkleme göre tayin edilmiştir.

$$\%NHMA = \frac{2H_b}{2H_a+2H_b} = \frac{2}{2,00+0,65} = \%\ 75,4$$

$$\%MA = \frac{2H_a}{2H_a+2H_b} = \frac{0,65}{2,00+0,65} = \%\ 24,6$$

NTBA-MA-ST için;

MA'dan gelen 3,4 ppm'deki Metin (–CH) grubu protonları (Atıcı, 2001) integrasyonu 2Ha: 2,38 NTBA'dan gelen 1,1 ppm'deki gelen ter-butil [-$C(CH_3)_3$] grubu protonları (Pazhanisamy, 2012) integrasyonu 9Hb: 4,87 ve ST'den gelen 7,3 ppm aralığın da aromatik grubu protonları (Atıcı, 2001; Rzaev, 2002) integrasyonu 5Hc: 5,00 olarak bulunmuş ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla terpolimer içerisindeki maddelerin % miktarları Bölüm 3.7'deki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$\%NTBA = \frac{H_b}{H_a+H_b+H_c} x100 = \frac{0,54}{1,19+0,54+1,00} x100 = \%19,7$$

$$\%MA = \frac{H_a}{H_a+H_b+H_c} x100 = \frac{1,19}{1,19+0,54+1,00} x100 = \%43,6$$

$$\%ST = \frac{H_c}{H_a+H_b+H_c} x100 = \frac{1,00}{1,19+0,54+1,00} x100 = \%36,7$$

HEMA-MA-ST için;

MA'dan gelen 3,4 ppm'deki Metin (–CH) grubu protonları (Atıcı, 2001) integrasyonu $2H_a$: 6,18; HEMA'dan gelen 4,8 ppm'deki Metilen grubu (–O-CH_2) protonları (Neradovic, 1999) integrasyonu $2H_b$: 2,00 ve ST'den gelen 7,3 ppm'deki aromatik protonları (Atıcı, 2001; Rzaev, 2002) integrasyonu 5Hc: 10,67 olarak

bulunmuş ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla terpolimer içerisindeki maddelerin % miktarları Bölüm 3.7'deki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$\%HEMA = \frac{H_b}{H_a+H_b+H_c} x100 = \frac{1,00}{1,00+3,09+2,13} x100 = \%16,1$$

$$\%MA = \frac{H_a}{H_a+H_b+H_c} x100 = \frac{3,09}{1,00+3,09+2,13} x100 = \%49,7$$

$$\%ST = \frac{H_c}{H_a+H_b+H_c} x100 = \frac{2,13}{1,00+3,09+2,13} x100 = \%34,2$$

NHMA-MA-ST için;

MA'dan gelen 3,5 ppm'deki Metin (–CH) grubu protonları (Atıcı, 2001) integrasyonu $2H_a$: 3,70; NHMA'dan gelen 5,6 ppm'deki Hidroksil (-OH) grubu protonu (Aoyagi, 2008; He, 2004) integrasyonu $2H_b$: 2,00 ve ST'den gelen 7,2 ppm'deki aromatik protonları (Atıcı, 2001; Rivas, 2000) integrasyonu 5Hc: 4,87 olarak bulunmuş ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla terpolimer içerisindeki maddelerin % miktarları miktarları Bölüm 3.7'deki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$\%NHMA = \frac{H_b}{H_a+H_b+H_c} x100 = \frac{1,00}{1,70+1,00+0,94} x100 = \%27,2$$

$$\%MA = \frac{H_a}{H_a+H_b+H_c} x100 = \frac{1,70}{1,70+1,00+0,94} x100 = \%46,2$$

$$\%ST = \frac{H_c}{H_a+H_b+H_c} x100 = \frac{0,94}{1,70+1,00+0,94} x100 = \%26,6$$

NTBA-MA-AB için;

MA'dan gelen 3,4 ppm'deki Metin (–CH) grubu protonları (Atıcı, 2001) integrasyonu $2H_a$: 1,59; NTBA'dan gelen 1,1 ppm'deki ter-bütil grubu [$–C(CH_3)_3$] protonları (Pazhanisamy, 2012) integrasyonu $9H_b$: 9,00 ve AB'den gelen 7,2 ppm'deki aromatik protonları (Consiglio, 1997; Li, 2007) integrasyonu 5Hc: 1,43 olarak bulunmuş ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla terpolimer içerisindeki maddelerin % miktarları Bölüm 3.7'deki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$\%NTBA = \frac{H_b}{H_a+H_b+H_c} x100 = \frac{1,00}{0,80+1,00+0,29} x100 = \%47,8$$

$$\%MA = \frac{H_a}{H_a+H_b+H_c} x100 = \frac{0,80}{0,80+1,00+0,29} x100 = \%38,3$$

$$\%AB = \frac{H_c}{H_a+H_b+H_c} x100 = \frac{0,29}{0,80+1,00+0,29} x100 = \%13,9$$

HEMA-MA-AB için;

MA'dan gelen 3,3 ppm'deki Metin (–CH) grubu protonları (Atıcı, 2001) integrasyonu $2H_a$: 1,61; HEMA'dan gelen 3,9 ppm'deki Metilen grubu ($–O-CH_2$) protonları (Neradovic, 1999) integrasyonu $2H_b$: 2,00 ve AB'den gelen 7,2 ppm'deki aromatik protonları (Li, 2007) integrasyonu 5Hc: 0,60 olarak bulunmuş ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla terpolimer içerisindeki % monomer miktarları Bölüm 3.7'deki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$\%HEMA = \frac{H_b}{H_a+H_b+H_c} x100 = \frac{1,00}{0,80+1,00+0,12} x100 = \%52,1$$

$$\%MA = \frac{H_a}{H_a+H_b+H_c} x100 = \frac{0,80}{0,80+1,00+0,12} x100 = \%41,7$$

$$\%AB = \frac{H_c}{H_a+H_b+H_c} x100 = \frac{0,12}{0,80+1,00+0,12} x100 = \%6,2$$

Polimerlerin ^{1}H-NMR spektroskopisi yardımıyla belirlenen % miktarları Çizelge 4,15'de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Sentezlenen Polimer Türlerinin ^{1}H-NMR ile Belirlenen % Miktarı

Polimerler	**NTBA-HEMA-NHMA (%)**	**MA (%)**	**ST-AB (%)**
	^{1}H-NMR	**^{1}H-NMR**	**^{1}H-NMR**
NTBA-MA	47,8	52,2	-
HEMA-MA	69,8	30,2	-
NHMA-MA	75,4	24,6	-
NTBA-MA-ST	19,7	43,6	36,7
HEMA-MA-ST	16,1	49,7	34,2
NHMA-MA-ST	27,2	62,2	26,6
NTBA-MA-AB	47,8	38,3	13,9
HEMA-MA-AB	52,1	41,7	6,2

Çizelge 4.15'de görüldüğü gibi terpolimer türlerinde Allil Benzen ile elde edilen terpolimerlerde terpolimer bileşimi içinde Allil Benzen miktarının oldukça az olduğu görülmektedir. Bunun da Allil Benzenin reaksiyona girme zorluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Sterik engele sahip olan N-ter-Bütil Akrilamit, NTBA-MA-ST yapısında oldukça az miktarda, buna karşılık NTBA-MA-AB yapısında oldukça fazla miktardadır. Bu durum yine Allil Benzenin polimerizasyon reaksiyonuna yatkın olmaması ile açıklanabilir. NTBA-MA-ST terpolimerinde NTBA'nın oldukça az olması ise NTBA'nın sterik engel içeren yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. NTBA-MA kopolimerinde ise Maleik Anhidrit miktarının diğer kopolimerlerdekine göre daha fazla olduğu görülmektedir. En fazla Maleik Anhidrit içeren polimer türü NHMA-MA-ST terpolimeri olmuştur.

Çizelge 4.16. Sentezlenen ko-ve ter-Polimerlerin %MA Miktarları

Polimer	**Asit Sayısı(mg), MA (%)**	**^{1} H-NMR, MA (%)**
NTBA-MA	48,0	52,2
NTBA-MA-ST	40,9	43,6
NTBA-MA-AB	36,2	38,3
HEMA-MA	31,9	30,2
HEMA-MA-ST	49,0	49,7
HEMA-MA-AB	40,8	41,7
NHMA-MA	25,3	24,6
NHMA-MA-ST	45,4	46,2

Çizelge 4.16'da görüldüğü üzere sentezlenen ko- ve ter- polimer türlerinin bileşiminde bulunan %MA miktarları; volumetrik olarak yapılan asit sayısı tayini sonuçları ile ^{1}H-NMR spektrumlarından elde edilen sonuçlar birbirlerine oldukça yakınlık göstermektedir. Sentezlenen polimerlerde % 50'lere varan oranlarda Maleik Anhidrit bulunduğu görülmektedir.

4.6. Ko- ve Ter- Polimer Türleri için Molekül Ağırlıkları Tayini

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile molekük ağırlığı tayini NTBA-MA, NTBA-MA-ST ve NTBA-MA-AB polimerleri için yapılmıştır. Çizelge 4.17'de bahsedilen ko- ve ter- polimer türlerinin Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile elde edilen ağırlıkça ve sayıca ortalama molekül ağırlıkları ve Hetorejenlik İndeksi olan Dispersite katsayıları verilmiştir.

Çizelge 4.17. Sentezlenen ko- ve ter- Polimerlerin Molekül Ağırlığı Değişimi

Polimer	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	Dispersite (M_w/M_n)
NTBA-MA	6504.2	5973.6	1.08
NTBA-MA-ST	5164.4	4233.9	1.32
NTBA-MA-AB	2320.9	1699.1	1.37

GPC ile yapılan analizler sonucu çizelgeden de görüldüğü üzere NTBA-MA kopolimerinin molekül ağırlığının; ağırlıkça 6504.2 sayıca ise 5973.6 olduğu, heterojenlik indeksinin ise 1.08 olduğu görülmektedir. NTBA-MA kopolimerinin heterojenlik indeksinin 1'e çok yakın olması, kopolimer yapısında bulunan zincirlerin birbirine çok yakın olduğunu göstermektedir. Böyle bir sonuç ancak son yıllarda geliştirilen kontrollü radikalik polimerizasyon sistemlerinde mümkün olmaktadır. NTBA-MA-ST terpolimerinin molekül ağırlığının; ağırlıkça 5164.4 sayıca ise 4233.9 olduğu, heterojenlik indeksinin ise 1.32 olduğu görülmektedir. NTBA-MA-ST terpolimerinin yapısında bulunan zincirlerin uzunluklarının birbirlerinden bir miktar farklı olduğunu göstermektedir. NTBA-MA-AB terpolimerinin molekül ağırlığının; ağırlıkça 2320.9 sayıca ise 1699.1 olduğu heterojenlik endeksinin ise 1.37 olduğu görülmektedir. NTBA-MA-AB terpolimeri molekül ağırlığının diğer türlere göre daha düşük olduğu ve yapısında bulunan zincirlerin uzunluklarının birbirlerinden bir miktar farklı olduğu anlaşılmaktadır.

Reaksiyona giren monomerlerin molekül ağırlığına etkisini belirlemek için NTBA-MA kopolimerinin sentezinde farklı miktarlarda monomer miktarları ile deneyler yapılmış olup sonuçlar Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Değişen Besleme Oranlarının NTBA-MA Kopolimerinin Molekül Ağırlığına Etkisi

NTBA-MA (%)	PMwt	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	Dispersite (M_w/M_n)	Verim (%)
70/30	2505.3	2589.0	2078.3	1.25	18
50-50	3246.1	3245.3	2448.3	1.33	16,5
30-70	6004.3	5927.3	5660.2	1.05	34,4

Çizelge 4.18'de görüldüğü gibi monomer besleme oranı olarak Maleik Anhidrit miktarı arttıkça molekül ağırlığında artış olduğu, bununla beraber kopolimerizasyona katılan monmer miktarlarında da artış olduğu anlaşılmaktadır. Aynı zamanda yine maleik anhidrit besleme oranı arttıkça sentezlenen kopolimer zincir uzunluklarının birbirine daha da yaklaştığı heterojenlik endeksi değerlerinden anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.19. %30-%70 Besleme Oranlarında Sentezlenen NTBA-MA Kopolimerin Farklı Deney Şartlarındaki Verim ve Molekül Ağırlığı Değerleri

Deney	AIBN (%)	Süre (saat)	Metot	PMwt	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	Dispersite (M_w/M_n)	Verim %
1	0.7	5	Normal	5489.9	6504.2	5973.6	1.09	3,63
2	0.7	5	4 Adım	4860.0	5433.7	4993.5	1.09	6,85
3	1	24	Normal	5856.3	5898.4	5575.2	1.06	24,1
4	1	24	4 Adım	6004.3	5927.3	5660.2	1.05	34,4
5	1	8	Normal	1863.3	2069.3	1990.9	1.04	10,0
6	1	8	4 Adım	3523.3	3823.7	3681.1	1.04	17,2
7	1	4	Normal	2935.0	3114.5	2805.2	1.11	22,9
8	1	4	4 Adım	3016.0	3202.3	2893.2	1.11	25,2

Çizelge 4.19'den de görüldüğü gibi, NTBA-MA deneylerinde kullanılan katalizör miktarının artırılması ile molekül ağırlığında fazlaca bir değişim olmazken, katalizör miktarı arttıkça reaksiyon veriminde önemli derecede artış olmaktadır. Bunun yanı sıra katalizör miktarının azaltılması ile reaksiyon veriminde önemli miktarda düşüş görülürken molekül ağırlığında ise önemli derecede artış görülmektedir. Bu durum çizelgede 1,2,7 ve 8 nolu deneylerde görülmektedir. 1 ve 2 deneylerde reaksiyon süresi 7 ve 8 nolu deneylerle aynı olmasına rağmen katalizör miktarındaki azalma ile molekül

ağırlığındaki artış dikkat çekmektedir. Reaksiyon süresinin artırılması ile hem molekül ağırlığında hem de reaksiyon veriminde artış olmaktadır. Reaksiyon süresinin artması ile monomerlerin polimerleşme dereceleri ve polimer zincir uzunluklarında artış olmaktadır. 4 adımda gerçekleştirilen deneylerde, tek adımla gerçekleştirilen deneylere göre hem molekül ağırlığı olarak daha yüksek hem de verim olarak daha iyi sonuçlar alındığı görülmektedir. %30-70 besleme oranında çalışıldığında, NTBA-MA ile gerçekleştirilen bütün deneylerde heterojenlik indeksi değerleri 1'e yakın değerler olması dikkat çekmektedir. Bu durum NTBA-MA kopolimerinde zincir uzunluklarının birbirine çok yakın olduğunu göstermektedir. Sonuçlardan zincir uzunlukları yakınlıklarının kontrollü radikalik polimerizasyon değerleri kadar iyi olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumun NTBA'da bulunan ter-butil grubunun sterik etkisinden kaynaklı olabileceği ve %30-%70 besleme oranında çalışıldığında NTBA ve MA'nın birbirlerine göre reaksiyona girme yatkınlıklarının aynı olduğunu göstermektedir.

4.7. Ko- ve Ter- Polimer Türleri İçin KEY değerlerinin Belirlenmesi

KEY değeri 9,71 $(cal/cm^3)^{1/2}$ olan aseton içerisinde polimer örneklerinin her birinden ikişer tane çözeltiler hazırlanmıştır. Bu hazırlanan çözeltilerden biri KEY değeri 7,4 $(cal/cm^3)^{1/2}$ olan Hegzan ile titre edilirken, diğeri de KEY değer 23,4$(cal/cm^3)^{1/2}$ olan Su ile bulanıklık gözleninceye kadar titre edilmiştir. Eşitlik 3.1'in yardımıyla Hegzan ile yapılan titrasyonla polimer örneğinin alt sınır KEY değerini, Su ile yapılan titrasyonla da üst sınır değeri bulunmuştur. Bulunan bu alt ve üst sınır değerlerinin ortalamasıyla da polimer örneklerinin KEY değerleri hesaplanmıştır.

NTBA-ko-MA polimerinin KEY değerinin hesaplanması: 0,05 g polimer numunesi 5 mL aseton içerisinde çözülmüş ve bu çözeltiden iki tane hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden biri Hegzan ile titrasyon yapılırken, diğeri de su ile titrasyon yapılmıştır. Sentezlenen ko- ve ter- polimerlerin KEY değerleri Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Sentezlenen ko- ve ter- Polimerlerin KEY Değerleri

Polimer	KEY(δ)(cal/cm^3)$^{1/2}$
NTBA-MA	11,27
HEMA-MA	-
NHMA-MA	-
AB-MA	-
NTBA-MA-ST	11,42
HEMA-MA-ST	11,20
NHMA-MA-ST	11,37
NTBA-MA-AB	12,32
HEMA-MA-AB	11,48
NHMA-MA-AB	11,33

Çizelge 4.20'de görüldüğü gibi sentezlenen ko- ve ter polimer türlerinin birim hacim başına düşen kohezif enerji yoğunluk (KEY) değerleri 11,20-12,32 arasında değişmekte olup KEY değerlerinin birbirine yakınlığı dikkat çekmektedir. Polimer yapısında bulunan hidrofil ve hidrofob grupların miktarına ve sentezlenen polimerin çapraz bağlanabilme ihtimaline göre KEY değerlerinde bir miktar değişmeler gözlenmiştir.

Çizelge 4.21. Polimer Türlerinin Çözünürlük Testi

	Hegzan 7,3	Eter 7,4	CCl_4 8.6	Toluen 8.9	Etasetat 9.0	THF 9.1	Benzen 9.2	K.form 9.3	Aseton 9.7	Dioksan 10	DMSO 12	DMF 12.1	Etanol 12.7	Metanol 14.5	Su 23.4
NTBA-MA	−	−	−	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−
NTBA-MA-ST	−	−	−	+	+	+	−	−	+	+	+	+	+	+	−
HEMA-MA-ST	−	−	−	−	−	+	−	−	−	+	+	+	−	−	−
NTBA-MA-AB	−	−	−	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−
NHMA-MA		−		+			−	−		−	−	−	−		+
NHMA-MA-ST	−	−	−	−	+	−	−	−	+	+	−	+	−	−	+
NHMA-MA-AB	−	−	−	−	−	+	+	+	+	+	−	+	+	−	−
HEMA-MA		−	−	+	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
HEMA-MA-AB	−	−	−	+	−	+	−	−	+	+	−	+	−	−	−

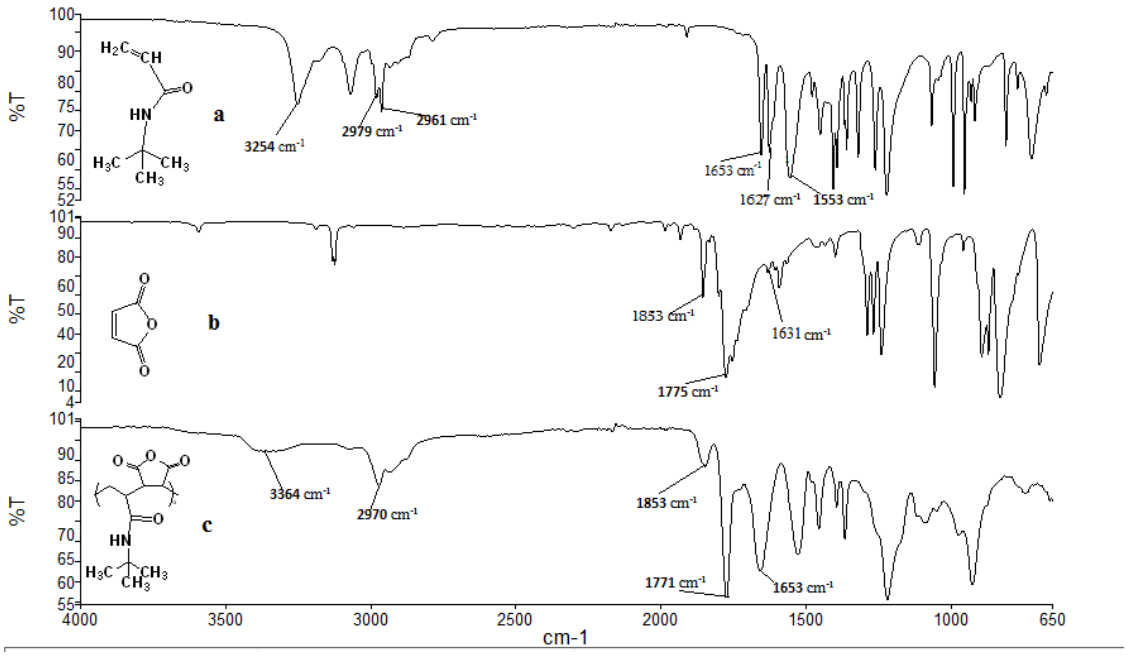
HEMA-MA, NHMA-MA ve AB-MA kopolimerleri için sağlıklı homojen çözelti ortamı oluşmadığı için KEY değerleri belirlenememiştir.

Polimer türlerinin için çözünme testi uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 4.21'de gösterilmiştir. Çözünürlük testi sonuçları ile key değerlerinin birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

4.8. Ko- ve Ter- Polimer Türlerinin Spektroskopik Karakterizasyonu

4.8.1. FT-IR ile Karakterizasyon

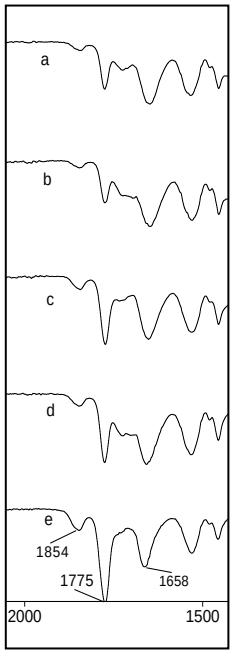
Sentezlenmiş olan ko- ve ter- türü polimerler FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.



Şekil 4.14. NTBA-MA kopolimerinin FT-IR spektrumu (a: NTBA monomeri, b: MA monomeri, c: NTBA-MA kopolimeri)

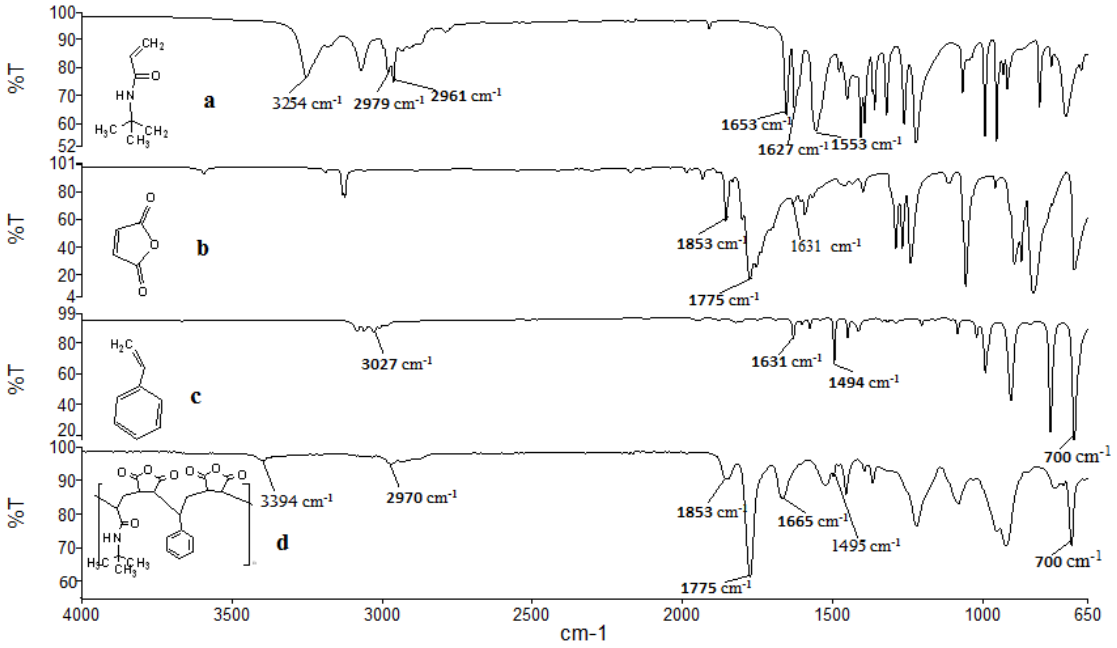
Şekil 4.14'de görüldüğü gibi N-ter-Bütil Akrilamit'e ait olan (Çaykara ve ark., 2008) spektrumda **(a)**; 3254 cm^{-1}'de sekonder amit (-NH-), 2979 cm^{-1} ve 2961 cm^{-1} de CH_2 ve CH_3 gruplarının (C-H) gerilmesi, 1653 cm^{-1} de Amit karbonili gerilmesi, -HN-C=O), 1627 cm^{-1} de Olefinik bağ (C=C), 1553 cm^{-1}de Amit II (-N-H), 1261 cm^{-1} de

Amit III (-C-N), 1221 cm^{-1} de (t-Bütil grubu,-$C(CH_3)_3$) pikleri görülmektedir. Maleik Anhidrit'e ait olan spektrumda **(b)**; 1853 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1} de siklo yapıdaki (C=O) grubunun asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1170 cm^{-1} de (–C-O-C-) gerilmesi pikleri görülmektedir (Rzaev ve ark., 2002). NTBA-MA kopolimerine ait olan spektrumda **(c)**; 3450-3100 cm^{-1} aralığında sekonder amit (N-H), Maleik Anhidrit'e ait olan 1857 cm^{-1} ve 1777 cm^{-1} de kuvvetli karbonil (C=O) pikleri, N-ter-Bütil Akrilamit'e ait 1653 cm^{-1} de amit karbonil pikinin ortaya çıkmasının yanında Maleik Anhidrit'e ait 1631 cm^{-1}'deki ve NTBA 'ya ait olan 1627 cm^{-1}'deki olefinik bağların Şekil 4.14'deki **(c)** spektrumunda kaybolması monomerlerden ko(NTBA-MA) polimerinin oluştuğu sonucunu doğrulamaktadır.



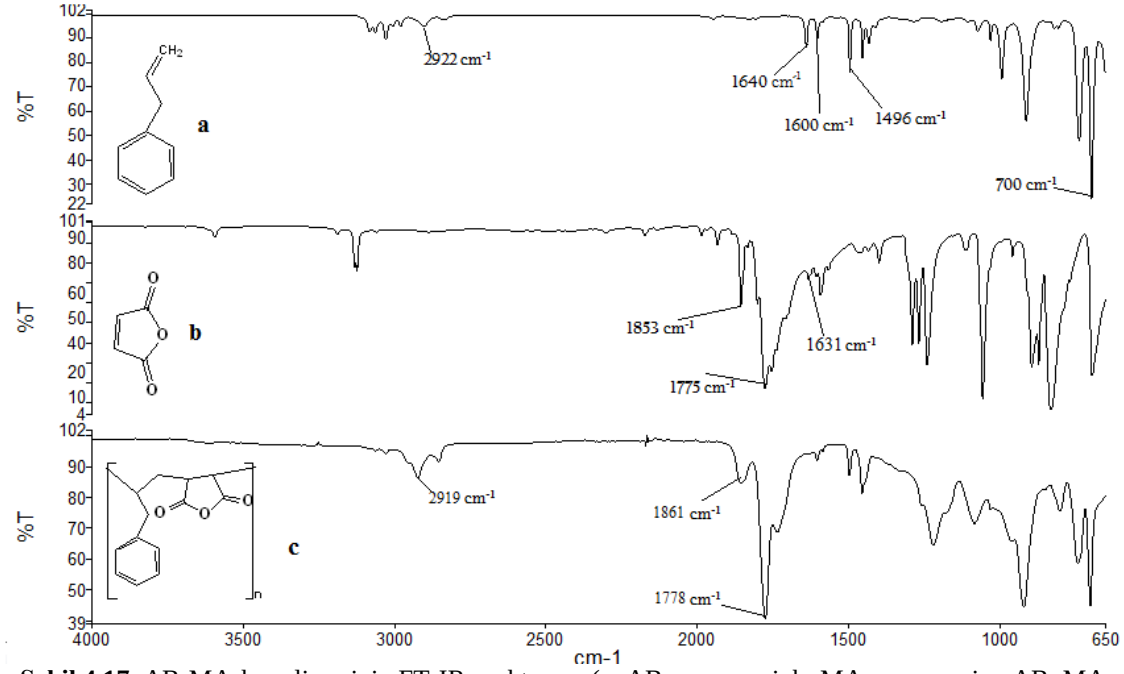
Şekil 4.15. Farklı Monomer Besleme Oranlarında Sentezlenen NTBA-MA kopolimerinin FT-IR Spektrumları. NTBA:MA; 70:30(a), 60:40(b), 50:50(c), 40:60(d), 30:70(e).

Şekil 4.15'te görüldüğü gibi Kopolimer içerisindeki MA miktarı arttıkça MA'dan gelen 1775 cm^{-1} ve 1854 cm^{-1}'deki spesifik karbonil piklerinin şiddetinin arttığı görülmektedir.



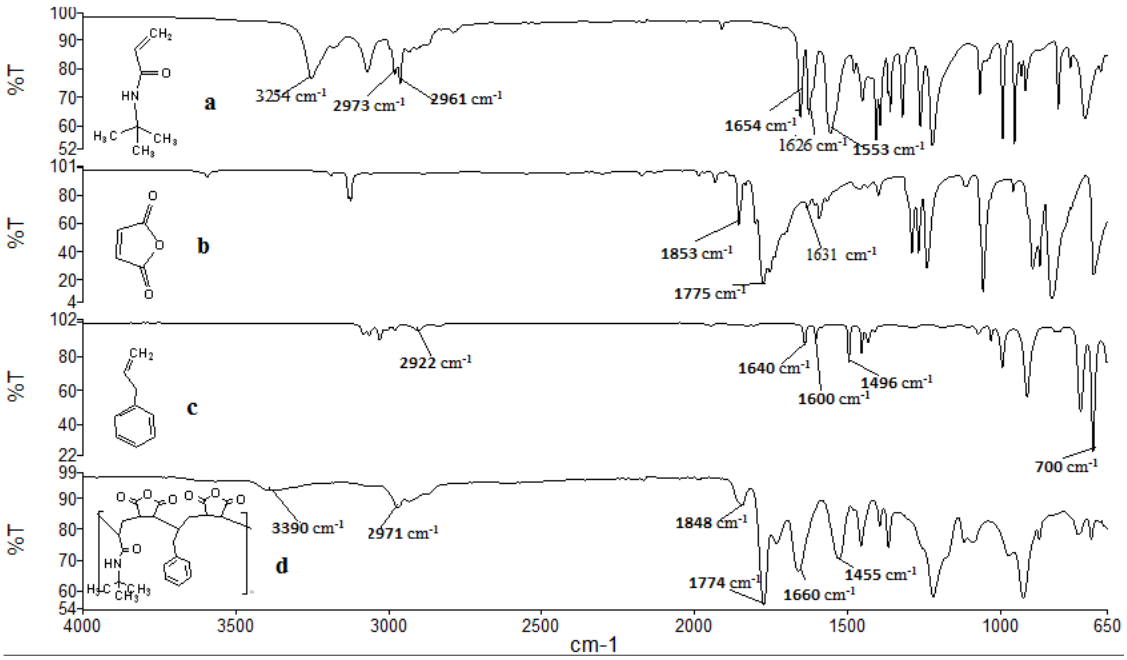
Şekil 4.16. NTBA-MA-ST terpolimerinin FT-IR spektrumu (a: NTBA monomeri, b: MA monomeri, c: ST monomeri, d: NTBA -MA-ST terpolimeri)

Şekil 4.16'de görüldüğü gibi N-ter-Bütil Akrilamit'e ait olan (Çaykara ve ark., 2009) spektrumda **(a)**; 3254 cm^{-1}'de sekonder amit,(-NH-), 2979 cm^{-1} ve 2961 cm^{-1}'de CH_2 ve CH_3 gruplarının (C-H) gerilmesi, 1653 cm^{-1}'de Amit karbonili gerilmesi, -HN-(C=O), 1627 cm^{-1}'de Olefinik bağ (C=C), 1553 cm^{-1}'de Amit II, -N-H, 1261 cm^{-1}'de Amit III, -C-N, 1221 cm^{-1}'de (t-Bütil grubu,-$C(CH_3)_3$) pikleri görülmektedir. Maleik Anhidrit'e ait olan spektrumda **(b)**; 1853 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1}'de siklo yapıdaki (C=O) grubunun asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1170 cm^{-1}'de (–C-O-C-) gerilmesi pikleri görülmektedir (Rzaev ve ark., 2002). Stiren'e ait olan spektrumda **(c)**; 1665 cm^{-1}'de Vinil olefinik bağ (C=C), 1601 cm^{-1}'de Aromatik (C=C) çift bağ, 1495 cm^{-1}'de Aromatik (C-H) gerilmesi pikleri görülmektedir (Elsabee ve ark., 2009). NTBA-MA-St terpolimerine ait olan spektrumda **(d)**; Maleik Anhidrit'e ait olan 1852 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1}'de kuvvetli karbonil (C=O) pikleri, N-ter-Bütil Akrilamit'e ait 1674 cm^{-1}'de amit karbonili pikinin ortaya çıkması ve Stiren'e ait 1607 cm^{-1} ve 1495 cm^{-1}'deki karakteristik piklerinin ortaya çıkmasının yanında NTBA'a ait 1627 cm^{-1}'deki ve MA ve ST'e ait olan 1631 cm^{-1}'deki olefinik bağların **(d)** spektrumunda kaybolması monomerlerden Ter(NTBA -MA-ST) polimerinin oluştuğu sonucunu doğrulamaktadır.



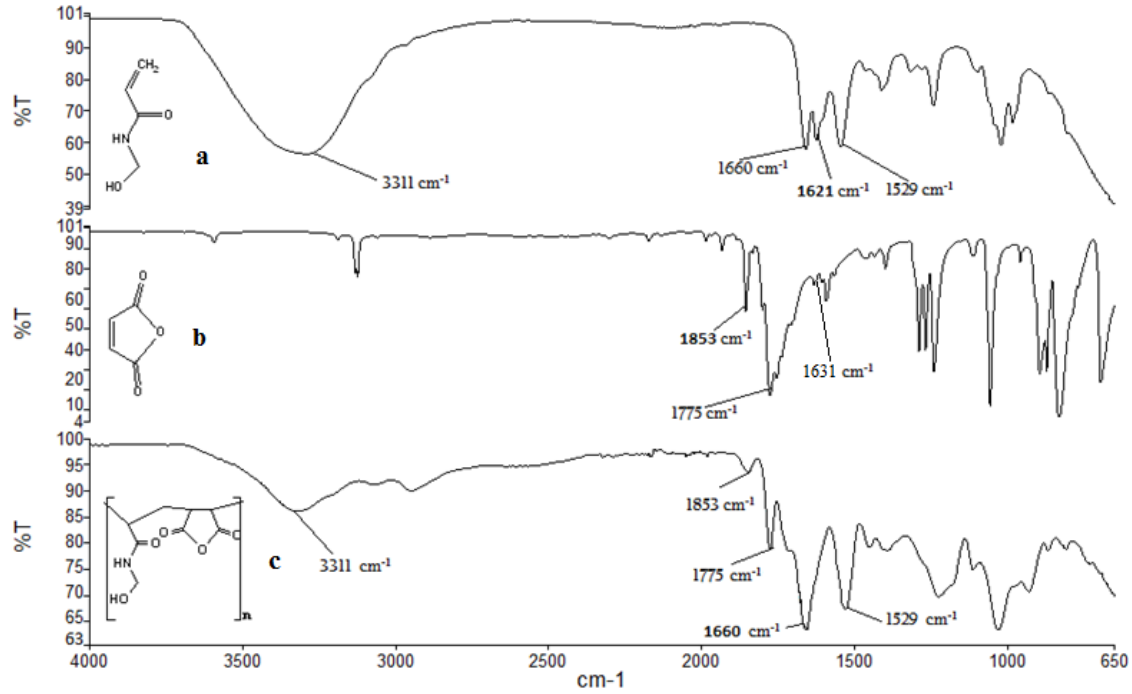
Şekil 4.17. AB-MA-kopolimerinin FT-IR spektrumu (a: AB monomeri, b: MA monomeri, c:AB–MA kopolimeri)

Şekil 4.17'de görüldüğü gibi Allil Benzen'e ait olan spektrumda **(a)** 700 cm^{-1}'de monosübstitüe benzen, 1600 cm^{-1} ve 1496 cm^{-1} de Aromatik (C=C) çift bağ, 1640 cm^{-1} de Allil olefinik bağ (C=C) 2922 cm^{-1} Aromatik (C-H) gerilmesi (Rieger ve ark 2000) pikleri görülmektedir. Maleik Anhidrit'e ait olan spektrumda **(b)**; 1853 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1} de siklo yapıdaki (C=O) grubunun asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1170 cm^{-1} de (–C-O-C-) gerilmesi pikleri görülmektedir (Rzaev ve ark., 2002). AB-MA kopolimerine ait olan spektrumda **(c)**; 2920-3000 cm^{-1} aralığında Aromatik (C=C) çift bağ, 1600 cm^{-1} ve 1496 cm^{-1} de (Aromatik C=C çift bağ), Maleik Anhidrit'e ait olan 1881 cm^{-1} ve 1778 cm^{-1} de kuvvetli karbonil (C=O) pikinin ortaya çıkmasının yanında MA'a ait olan 1631 cm^{-1}'deki ve AB'e ait 1640 cm^{-1}'deki olefinik bağların **(c)** spektrumunda kaybolması monomerlerden ko(AB-MA) polimerinin oluştuğu sonucunu doğrulamaktadır.



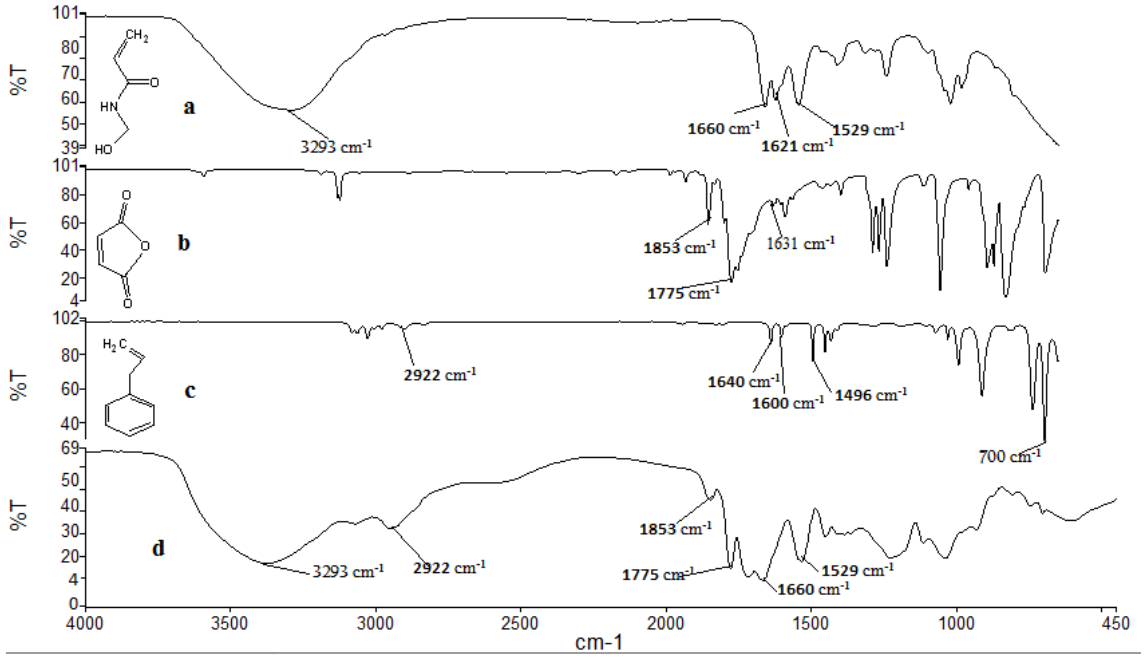
Şekil 4.18. NTBA-MA-AB terpolimerinin FT-IR spektrumu (a:NTBA monomeri, b: MA monomeri, c: AB monomeri, d: NTBA-MA-AB terpolimeri)

Şekil 4.18'de görüldüğü gibi N-ter-Bütil Akrilamit'e ait olan (Çaykara ve ark., 2009) spektrumda **(a)**; 3254 cm^{-1}'de sekonder amit, (-NH-), 2973 cm^{-1} ve 2961 cm^{-1}'de CH_2 ve CH_3 gruplarının C-H gerilmesi, 1654 cm^{-1}'de Amit karbonili gerilmesi, -HN-(C=O), 1626 cm^{-1}'de Olefinik bağ (C=C), 1553 cm^{-1}'de Amit II, -N-H, 1261 cm^{-1}'de Amit III, -C-N, 1221 cm^{-1} de (t-Bütil grubu,-$C(CH_3)_3$) pikleri görülmektedir. Maleik Anhidrit'e ait olan spektrumda **(b)**; 1853 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1}'de siklo yapıdaki C=O grubunun asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1170 cm^{-1}'de (–C-O-C-) gerilmesi pikleri görülmektedir (Rzaev ve ark., 2002). Allil Benzen'e ait olan spektrumda **(c)** 700 cm^{-1} de monosübstitüe benzen, 1600 cm^{-1} Aromatik (C=C) çift bağ ve 1496 cm^{-1}'de Aromatik C-H gerilmesi, 1640 cm^{-1}'de Allil olefinik bağ (C=C) (Rieger ve ark 2000) pikleri görülmektedir. NTBA-MA-AB terpolimerine ait olan spektrumda **(d)**; N-ter-Bütil Akrilamit'e ait 1674 cm^{-1}'de amit karbonili pikinin ortaya çıkması, 2920-3000 cm^{-1} aralığında (Aromatik C=C) çift bağ, 1600 cm^{-1} ve 1496 cm^{-1}'de Aromatik (C=C) çift bağ, Maleik Anhidrit'e ait olan 1857 cm^{-1} ve 1777 cm^{-1}'de kuvvetli karbonil (C=O) pikinin ortaya çıkmasının yanında NTAB'a ait 1626 cm^{-1}'deki, MA'a ait 1631 cm^{-1}'deki ve AB'e ait olan 1640 cm^{-1}'deki olefinik bağların **(d)** spektrumunda kaybolması monomerlerden NTBA-MA-AB polimerinin oluştuğu sonucunu doğrulamaktadır.



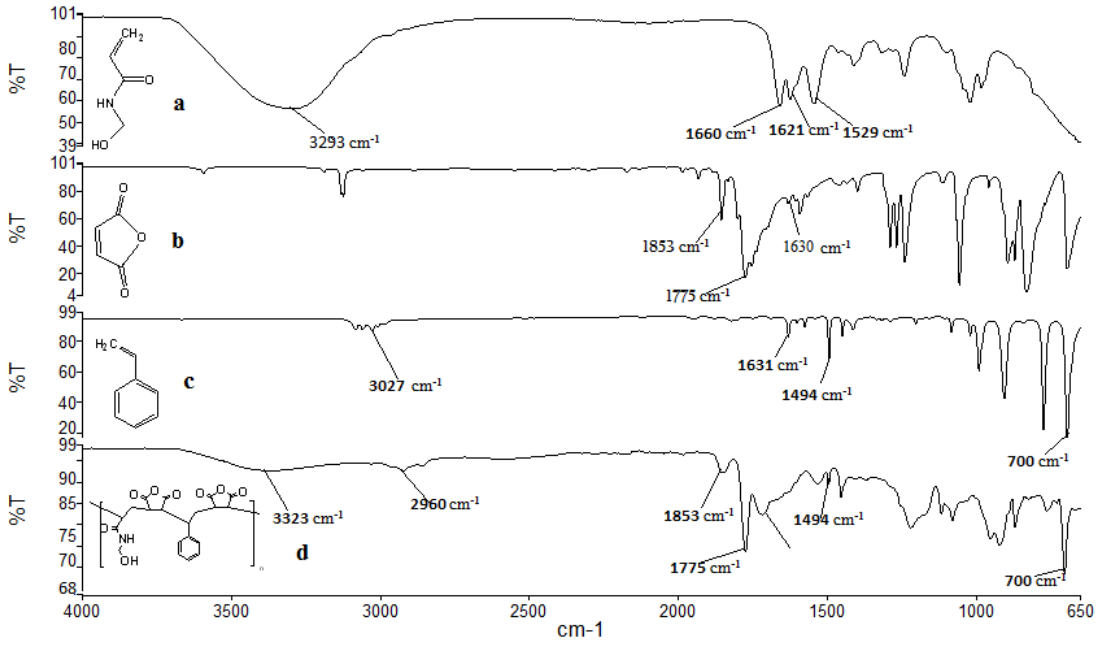
Şekil 4.19. NHMA-MA kopolimerinin FT-IR spektrumu (a: NHMA monomeri, b: MA monomeri, c: NHMA-MA

Şekil 4.19'da görüldüğü gibi N-(Hidroksimetil) Akrilamit 'e ait olan spektrumda **(a)**; 3311 cm^{-1} OH bağı gerilimi, 1660 cm^{-1}'de amit karbonil (C=O), 1529 cm^{-1}'de Amit C-N gerilimi, 1111 cm^{-1} de C-N gerilimi pikleri görülmektedir (Chaobin He ve ark, 2003). Maleik Anhidrit'e ait olan spektrumda **(b)**; 1853 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1}'de siklo yapıdaki (C=O) grubunun asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1170 cm^{-1}'de (–C-O-C-) gerilmesi pikleri görülmektedir (Rzaev ve ark., 2002). NHMA-MA kopolimerine ait olan spektrumda **(c)**; 3311 cm^{-1} OH bağı gerilimi, 1660 cm^{-1}'de amit karbonil (C=O), Maleik Anhidrit'e ait olan 1857 cm^{-1} ve 1777 cm^{-1}'de kuvvetli karbonil (C=O) pikinin ortaya çıkmasının yanında NHMA'a ait 1621 cm^{-1}'deki ve MA'a ait olan 1631 cm^{-1}'deki olefinik bağların **(c)** spektrumunda kaybolması monomerlerden ko(NHMA-MA) polimerinin oluştuğu sonucunu doğrulamaktadır.



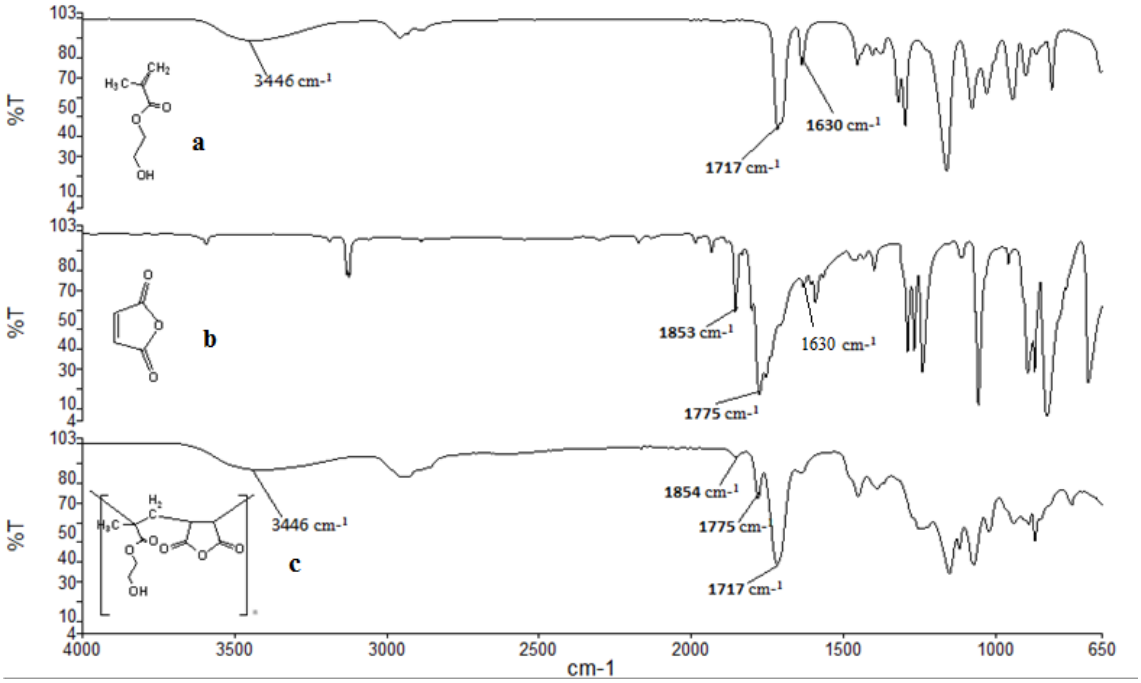
Şekil 4.20.NHMA-MA-AB terpolimerinin FT-IR spektrumu (a: NHMA monomeri, b: MA monomeri, c: AB monomeri, d: NHMA-MA-AB terpolimeri

Şekil 4.20'de görüldüğü gibi N-(Hidroksimetil) Akrilamit 'e ait olan spektrumda **(a)**; 3293 cm^{-1} OH bağı gerilimi, 1660 cm^{-1}'de amit karbonil (C=O), 1529 cm^{-1}'de Amit C-N gerilimi, 1111 cm^{-1}'de C-N gerilimi pikleri görülmektedir (Chaobin He ve ark, 2003). Maleik Anhidrit'e ait olan spektrumda **(b)**; 1853 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1}'de siklo yapıdaki (C=O) grubunun asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1170 cm^{-1}'de (–C-O-C-) gerilmesi pikleri görülmektedir (Rzaev ve ark., 2002). Allilbenzen'e ait olan spektrumda **(c)** 700 cm^{-1}'de monosübstitüe benzen, 1600 cm^{-1} Aromatik (C=C) çift bağ ve 1496 cm^{-1}'de (Aromatik C-H gerilmesi), 1640 cm^{-1}'de Allil olefinik bağ (C=C) (Rieger ve ark 2000) pikleri görülmektedir. NHMA-MA-AB terpolimerine ait olan spektrumda **(d)**; 3293 cm^{-1} (OH bağı gerilimi), 1660 cm^{-1}'de amit karbonil (C=O), 1496 cm^{-1}'de Aromatik C=C çift bağ, Maleik Anhidrit'e ait olan 1853 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1}'de kuvvetli karbonil (C=O) pikinin ortaya çıkmasının yanında NHMA'a ait 1621 cm^{-1}'deki, MA'a ait 1631 cm^{-1}'deki ve AB'e ait olan 1640 cm^{-1}'deki olefinik bağların **(d)** spektrumunda kaybolması monomerlerden NHMA-MA-AB terpolimerinin oluştuğu sonucunu doğrulamaktadır.



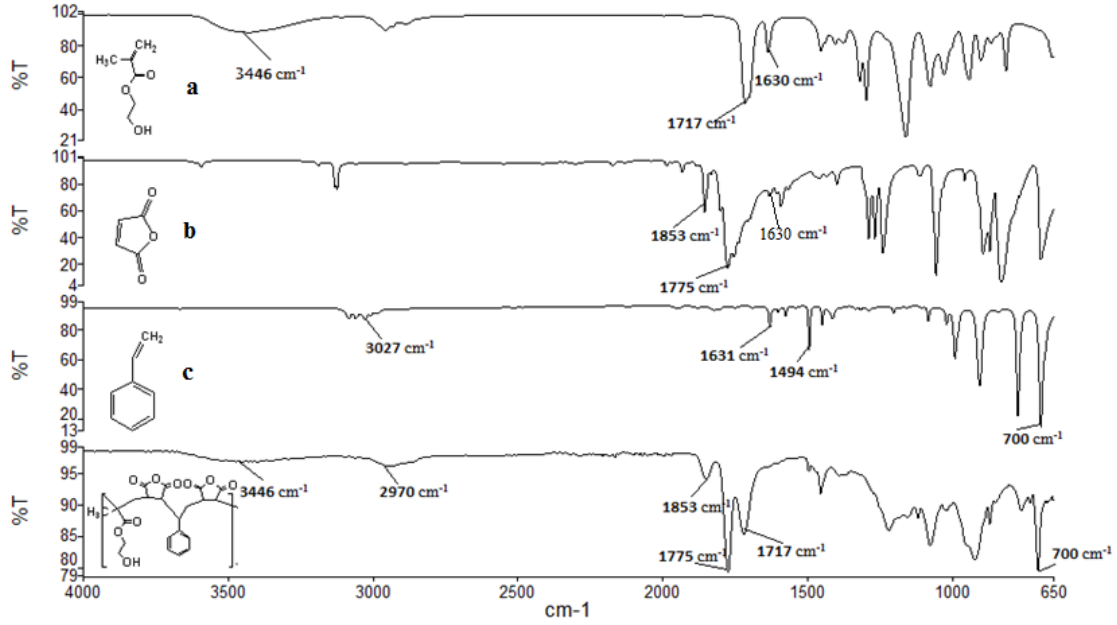
Şekil 4.21. NHMA-MA-ST terpolimerinin FT-IR spektrumu (a: NHMA monomeri, b: MA monomeri, c: ST monomeri, d: NHMA-MA-ST terpolimeri

Şekil 4.21'de görüldüğü gibi N-(Hidroksimetil) Akrilamit 'e ait olan spektrumda **(a)**; 3293 cm^{-1} OH bağı gerilimi, 1660 cm^{-1}'de amit karbonil (C=O), 1529 cm^{-1}'de Amit C-N gerilimi, 1111 cm^{-1}'de C-N gerilimi pikleri görülmektedir (He ve ark, 2003). Maleik Anhidrit'e ait olan spektrumda **(b)**; 1853 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1}'de (siklo yapıdaki C=O grubunun asimetrik ve simetrik gerilmeleri), 1170 cm^{-1}'de (–C-O-C- gerilmesi) pikleri görülmektedir (Rzaev ve ark., 2002). Stiren'e ait olan spektrumda **(c)**; 1631 cm^{-1}'de Vinil olefinik bağ, (C=C), 1601 cm^{-1}'de Aromatik C=C çift bağ, 1494 cm^{-1}'de Aromatik C-H gerilmesi pikleri görülmektedir (Elsabee ve ark., 2009). NHMA-MA-ST terpolimerine ait olan spektrumda **(d)**; 3323 cm^{-1} OH bağı gerilimi, 1660 cm^{-1}'de amit karbonil (C=O), 1494 cm^{-1}'de Aromatik C-H gerilmesi pikinin ortaya çıkmasının yanında NHMA'a ait 1621 cm^{-1}'deki, MA'a ait 1630 cm^{-1}'deki ve ST'e ait olan 1631 cm^{-1}'deki olefinik bağların **(d)** spektrumunda kaybolması monomerlerden NHMA-MA-ST terpolimerinin oluştuğu sonucunu doğrulamaktadır.



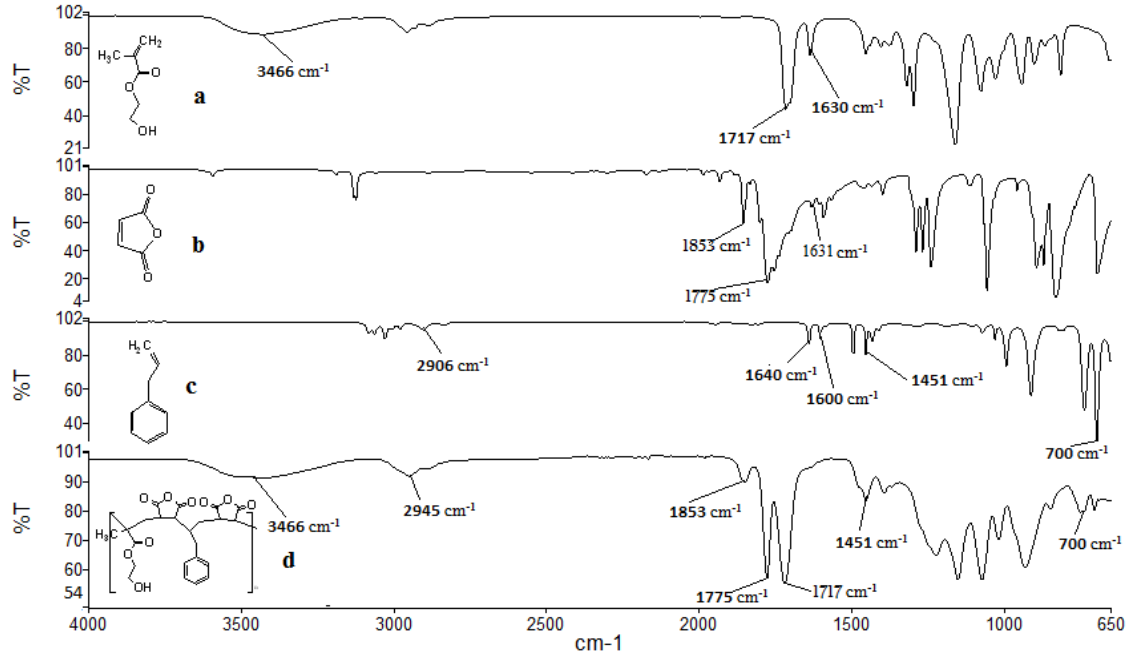
Şekil 4.22. HEMA-MA kopolimerinin FT-IR spektrumu (a: HEMA monomeri, b: MA monomeri, c: HEMA-MA

Şekil 4.22'de görüldüğü gibi 2-Hidroksetil metakrilat 'e ait olan spektrumda **(a)**; 3446 cm^{-1} OH bağı gerilimi, 1291-1160 cm^{-1}'de C-O-C eterik gerilme bandı, 1717 cm^{-1}'de karbonil (C=O) (Fang, 2007; Grossel ; Deniz, 2005; Smith ve ark.), Maleik Anhidrit'e ait olan spektrumda **(b)**; 1853 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1}'de (siklo yapıdaki C=O grubunun asimetrik ve simetrik gerilmeleri), 1170 cm^{-1}'de (–C-O-C- gerilmesi) pikleri görülmektedir (Rzaev ve ark., 2002). HEMA-MA kopolimerine ait olan spektrumda **(c)**; 3446 cm^{-1} (OH bağı gerilimi), 1717 cm^{-1}'de karbonil (C=O) gerilmesi , Maleik Anhidrit'e ait olan 1854 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1}'de kuvvetli karbonil (C=O) pikinin ortaya çıkmasının yanında HEMA ve MA'a ait olan 1630 cm^{-1}'deki monomerlere olefinik bağların **(c)** spektrumunda kaybolması monomerlerden ko(HEMA-MA) polimerinin oluştuğu sonucunu doğrulamaktadır (Fang, 2007).



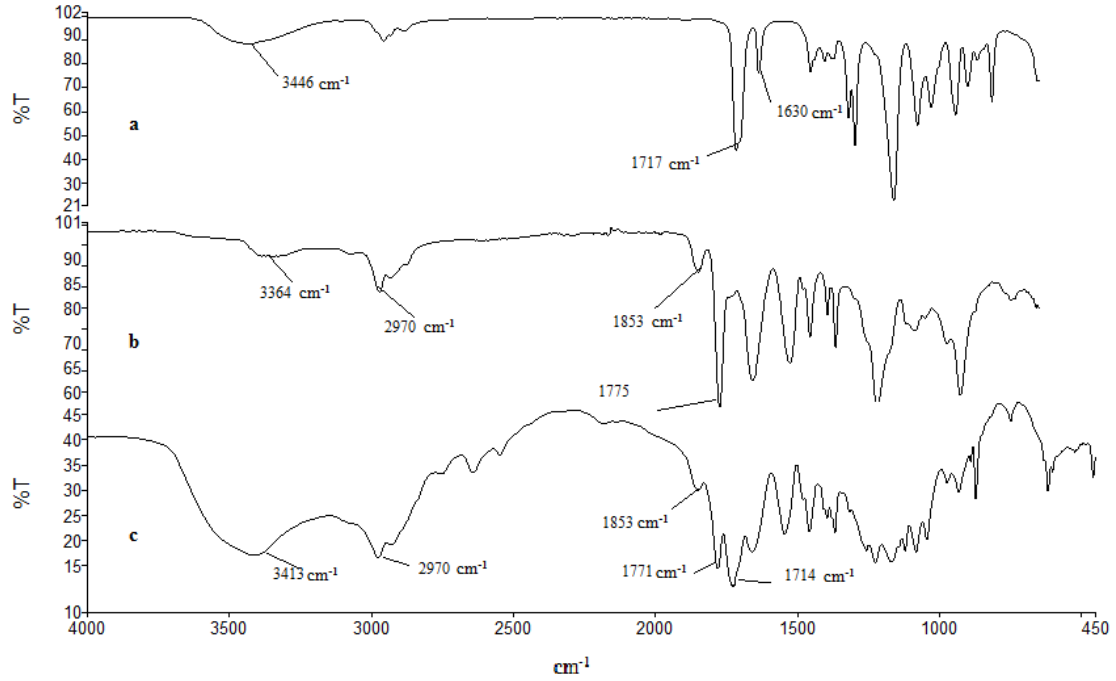
Şekil 4.23. HEMA -MA-ST terpolimerinin FT-IR spektrumu (a: HEMA monomeri, b: MA monomeri, c: ST monomeri, d: HEMA -MA-ST terpolimeri

Şekil 4.23'de görüldüğü gibi 2-Hidroksietil metakrilat'a ait olan spektrumda **(a)**; 3446 cm^{-1} (OH bağı gerilimi), 1717 cm^{-1}'de (karbonil (C=O) gerilimi (Smith ve ark.; Dongyu Fang, 2007), Maleik Anhidrit'e ait olan spektrumda **(b)**; 1853 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1}'de (siklo yapıdaki C=O grubunun asimetrik ve simetrik gerilmeleri), 1170 cm^{-1} de (–C-O-C- gerilmesi) pikleri görülmektedir (Rzaev ve ark., 2002). Stiren'e ait olan spektrumda **(c)**; 1631 cm^{-1}'de Vinil olefinik bağ, C=C, 1601 cm^{-1}'de Aromatik C=C çift bağ, 1494 cm^{-1}'de Aromatik C-H gerilmesi pikleri görülmektedir (Elsabee ve ark., 2009). HEMA-MA-ST terpolimerine ait olan spektrumda **(d)**; 3446 cm^{-1} (OH bağı gerilimi), 1717 cm^{-1}'de karbonil (C=O), 1853 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1}'de (C=O grubunun asimetrik ve simetrik gerilmeleri), 1494 cm^{-1}'de Aromatik C-H gerilmesi pikinin ortaya çıkmasının yanında HEMA ve MA'a ait 1630 cm^{-1}'deki ve ST'e ait olan 1631 cm^{-1}'deki olefinik bağların **(d)** spektrumunda kaybolması monomerlerden HEMA-MA-ST terpolimerinin oluştuğu sonucunu doğrulamaktadır.



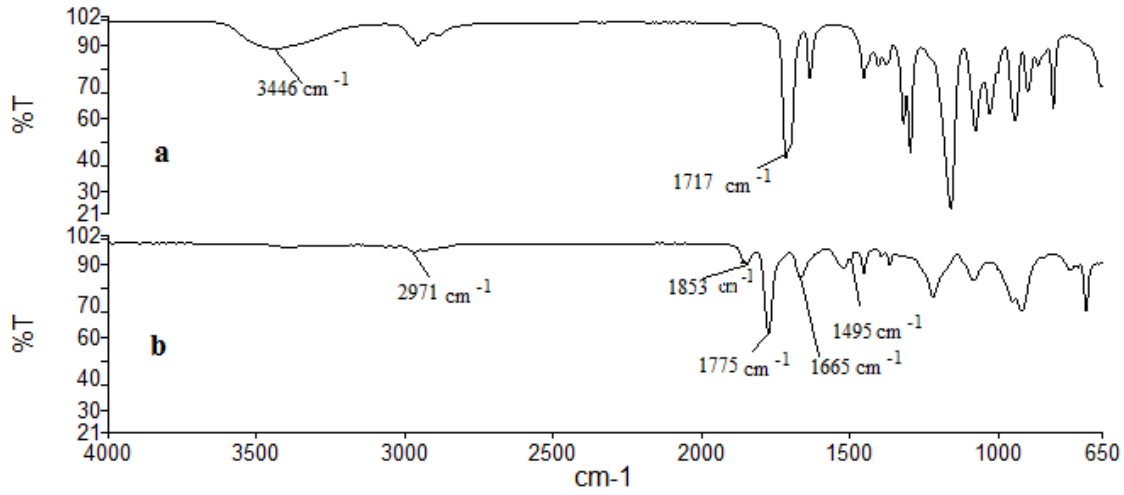
Şekil 4.24. HEMA-MA-AB terpolimerinin FT-IR spektrumu (a: HEMA monomeri, b: MA monomeri, c: AB monomeri, d: HEMA-MA-AB terpolimeri

Şekil 4.24'de görüldüğü gibi 2-Hidroksietil metakrilat'a ait olan spektrumda **(a)**; 3466 cm^{-1} OH bağı gerilimi, 1717 cm^{-1}'de karbonil (C=O) gerilimi (Smith ve ark; Fang, 2007), Maleik Anhidrit'e ait olan spektrumda **(b)**; 1853 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1}'de (siklo yapıdaki C=O grubunun asimetrik ve simetrik gerilmeleri), 1170 cm^{-1}'de (–C-O-C- gerilmesi pikleri görülmektedir (Rzaev, 2002). Allilbenzen'e ait olan spektrumda **(c)** 700 cm^{-1} de (monosübstitüe benzen), 1600 cm^{-1} Aromatik C=C çift bağ ve 1451 cm^{-1}'de Aromatik C-H gerilmesi, 1640 cm^{-1}'de Allil olefinik bağ, (C=C) (Rieger ve ark 2000) pikleri görülmektedir. HEMA-MA-AB terpolimerine ait olan spektrumda **(d)**; 3466 cm^{-1} OH bağı gerilimi, 1717 cm^{-1} de karbonil (C=O), 1853 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1} de Anhidrit C=O grubunun asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1451 cm^{-1}'de (Aromatik C-H gerilmesi), pikinin ortaya çıkmasının yanında HEMA'a ait 1630 cm^{-1}'deki, ve MA'a ait 1631 cm^{-1}'deki ve AB'e ait olan 1640 cm^{-1}'deki olefinik bağların **(d)** spektrumunda kaybolması monomerlerden HEMA-MA-AB terpolimerinin oluştuğu sonucunu doğrulamaktadır.

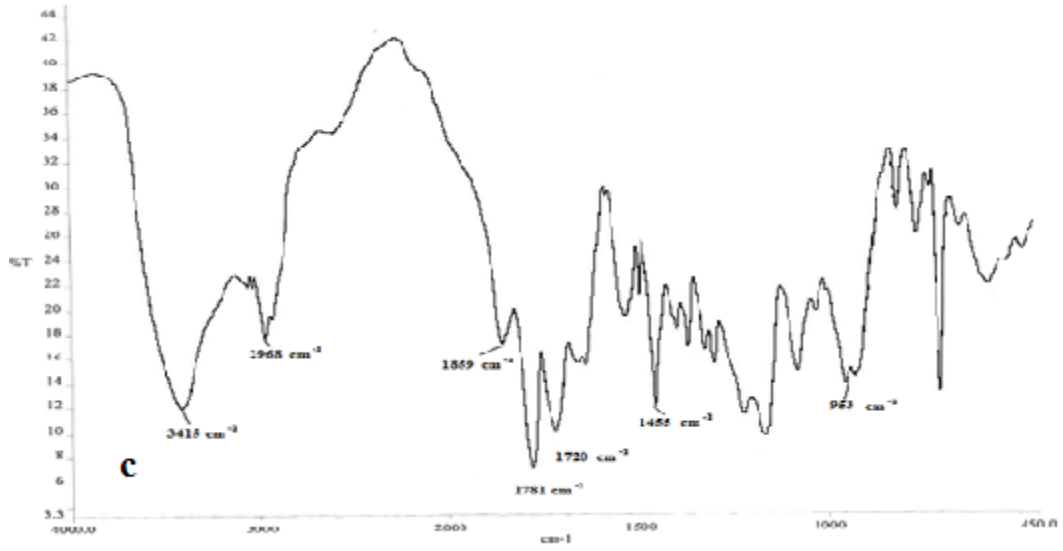


Şekil 4.25. Hema Modifiye NTBA-MA kopolimeri FT-IR spektrumu (a:HEMA monomeri, b:NTBA-MA kopolimeri, c:HEMA modifiye NTBA-MA kopolimeri)

Şekil 4.25'de görüldüğü gibi 2-Hidroksietil metakrilat'e ait olan spektrumda **(a)**; 3446 cm^{-1} OH bağı gerilimi, 1717 cm^{-1}'de karbonil (C=O) gerilimi (Smith ve ark; Fang, 2007), NTBA-MA kopolimerine ait olan spektrumda **(b)**; 3450-3100 cm^{-1} aralığında N-ter-Bütil Akrilamit'e ait sekonder amit, (N-H), Maleik Anhidrit'e ait olan 1853 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1}'de kuvvetli karbonil (C=O) pikleri (Rzaev, 2002), N-ter-Bütil Akrilamit'e ait 1653 cm^{-1}'de amit karbonili pikleri (Çaykara ve ark., 2009), Hema Modifiye NTBA-MA kopolimerine ait spektrumda**(c)**; 1853 cm^{-1}'de ve 1771 cm^{-1}'deki pik şiddetinin azalmasına karşın, HEMA ile modifikasyon sonucu oluşan -COOH grubunun oluşturduğu gerilme bandı 1714 cm^{-1}'deki karbonil pikinin ve 3413 cm^{-1}'deki OH gerilim piklerinin (Deniz, 2005; Smith ve ark; Fang, 2007) meydana gelmesi NTBA-MA kopolimerinin HEMA ile modifiye olduğunu göstermektedir.



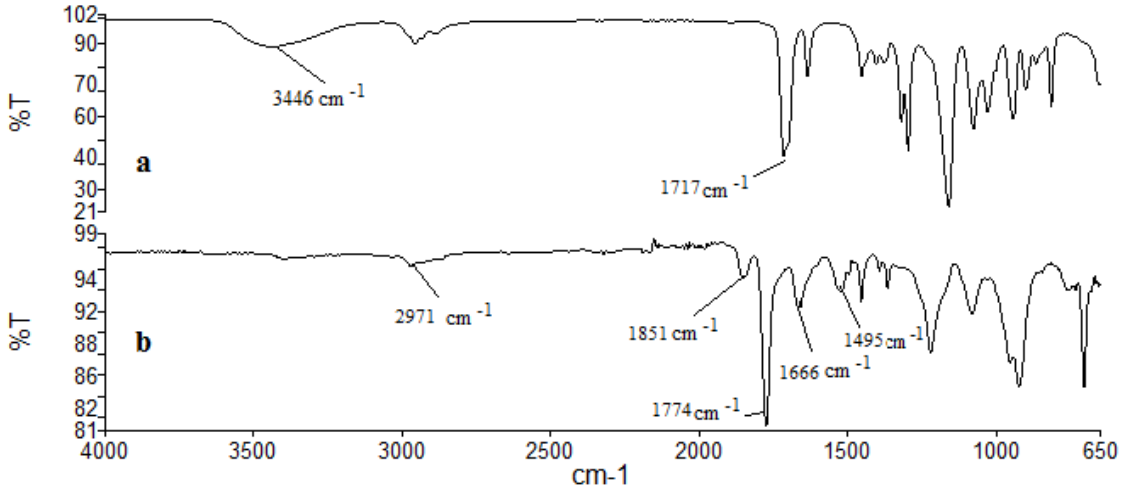
Şekil 4.26. a:HEMA monomeri, b:NTBA-MA-ST terpolimeri AIBN ile Sentezlenen



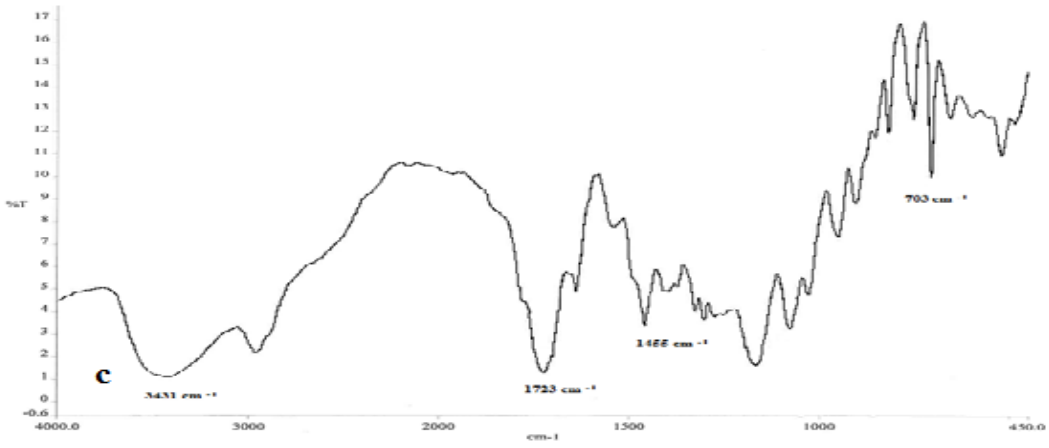
Şekil 4.27. HEMA Modifiye NTBA-MA-ST terpolimeri FT-IR spektrumu c:HEMA modifiye NTBA-MA-ST terpolimeri

Şekil 4.26'da görüldüğü gibi 2-Hidroksietil metakrilat'e ait olan spektrumda **(a)**; 3446 cm^{-1} OH bağı gerilimi, 1717 cm^{-1}'de karbonil (C=O) gerilimi (Smith ve ark; Fang, 2007), NTBA-MA-ST terpolimerine ait olan spektrumda **(b)**; 2971 cm^{-1}'de N-ter-Bütil Akrilamit'e ait sekonder amit, (N-H), Maleik Anhidrit'e ait olan 1851 cm^{-1} ve 1774 cm^{-1}'de kuvvetli anhidrit karbonil (C=O) pikleri (Rzaev, 2002), N-ter-Bütil Akrilamit'e ait 1665 cm^{-1}'de amit karbonili pikleri (Çaykara ve ark., 2009), 1601 cm^{-1}'de Aromatik (C=C) çift bağ, 1495 cm^{-1}'de (Aromatik C-H gerilmesi) pikleri; Şekil 4.27'de görüldüğü gibi HEMA Modifiye NTBA-MA-ST terpolimerine ait spektrumda **(c)**; 1859 cm^{-1}'de ve 1781 cm^{-1}'deki pik şiddetinin azalmasına karşın, HEMA ile modifikasyon sonucu

oluşan -COOH grubunun oluşturduğu gerilme bandı: 1720 cm^{-1}'deki karbonil pikinin ve 3415 cm^{-1} 'deki OH gerilim piklerinin (Deniz, 2005; Smith ve ark; Fang, 2007) meydana gelmesi NTBA-MA-ST terpolimerinin HEMA ile modifiye olduğunu göstermektedir.



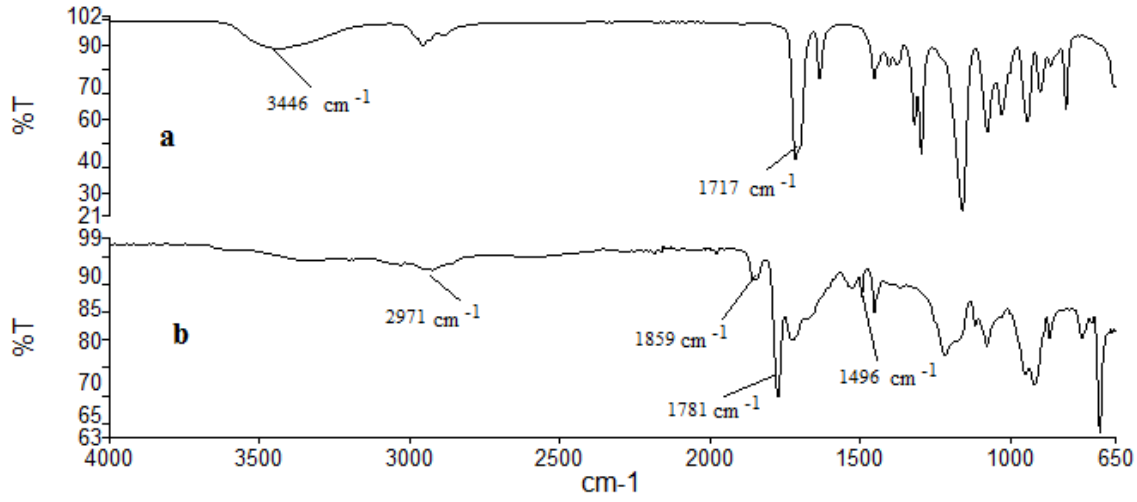
Şekil 4.28. a:HEMA monomeri, b:NTBA-MA-ST terpolimeri (BPO ile sentezlenen)



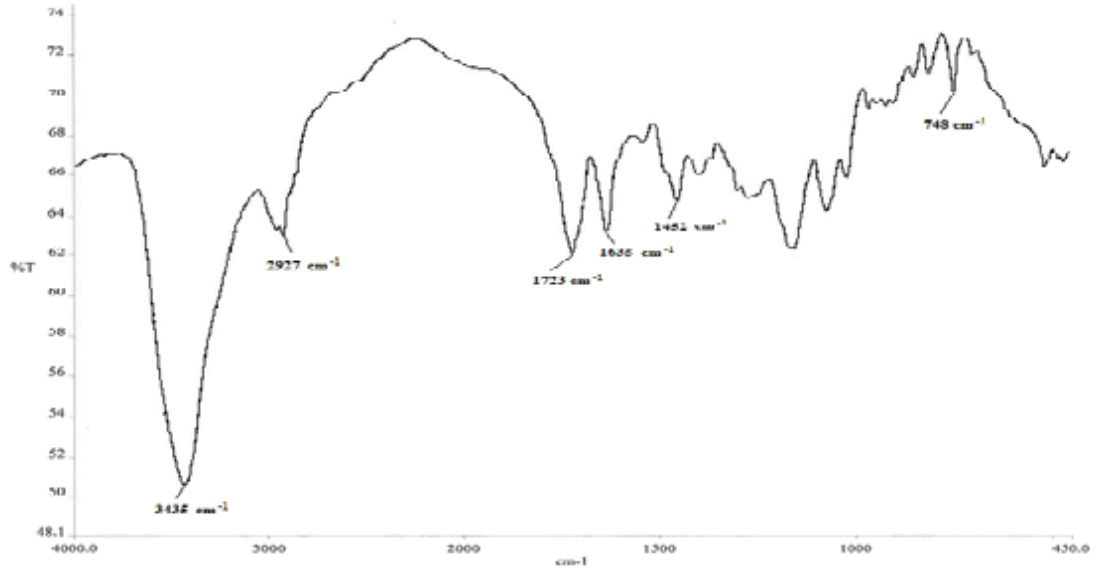
Şekil 4.29. HEMA Modifiye NTBA-MA-ST terpolimeri FT-IR spektrumu (BPO ile sentezlenen)

Şekil 4.28'de görüldüğü gibi 2-Hidroksietil metakrilat'e ait olan spektrumda **(a)**; 3446 cm^{-1} OH bağı gerilimi, 1717 cm^{-1}'de karbonil (C=O) gerilimi (Smith ve ark; Fang, 2007), NTBA-MA-ST terpolimerine ait olan spektrumda **(b)**; 2971 cm^{-1}'de N-ter-Bütil Akrilamit'e ait sekonder amit, (N-H), Maleik Anhidrit'e ait olan 1851 cm^{-1} ve 1774 cm^{-1}'de kuvvetli anhidrit karbonil (C=O) pikleri (Rzaev, 2002), N-ter-Bütil Akrilamit'e ait 1666 cm^{-1}'de amit karbonili pikleri (Çaykara ve ark., 2009), Stiren'e ait 1601 cm^{-1}'de

Aromatik C=C çift bağ, 1495 cm^{-1}'de Aromatik C-H gerilmesi pikleri; Şekil 4.29'da da görüldüğü gibi Hema Modifiye NTBA-MA-ST terpolimerine ait spektrumda **(c)**; 1859 cm^{-1}'de ve 1781 cm^{-1}'deki piklerin neredeyse kaybolmasına karşın, HEMA ile modifikasyon sonucu oluşan -COOH grubunun oluşturduğu şiddetli gerilme bandı: 1723 cm^{-1}'deki karbonil pikinin ve 3431 cm^{-1}'deki OH gerilim piklerinin (Deniz, 2005; Smith ve ark; Fang, 2007) meydana gelmesi NTBA-MA-ST terpolimerinin HEMA ile modifiye olduğunu göstermektedir.



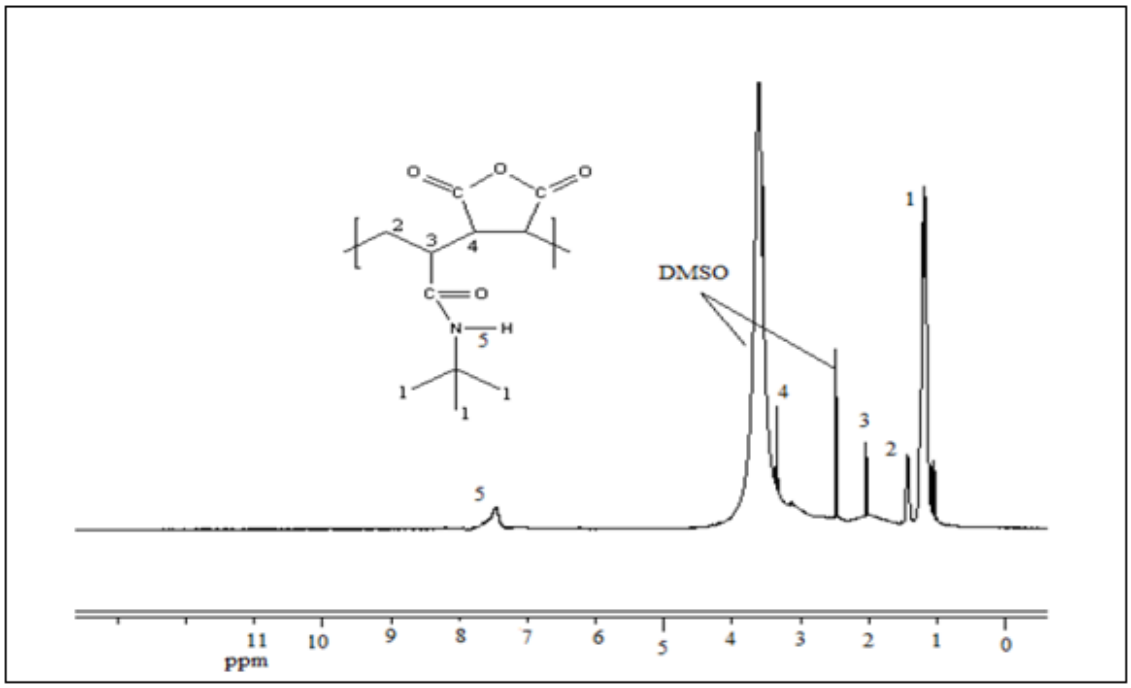
Şekil 4.30. a:HEMA monomeri, b:NTBA-MA-AB terpolimeri



Şekil 4.31. HEMA Modifiye NTBA-MA-AB terpolimeri FT-IR, c:HEMA modifiye NTBA-MA-AB terpolimeri

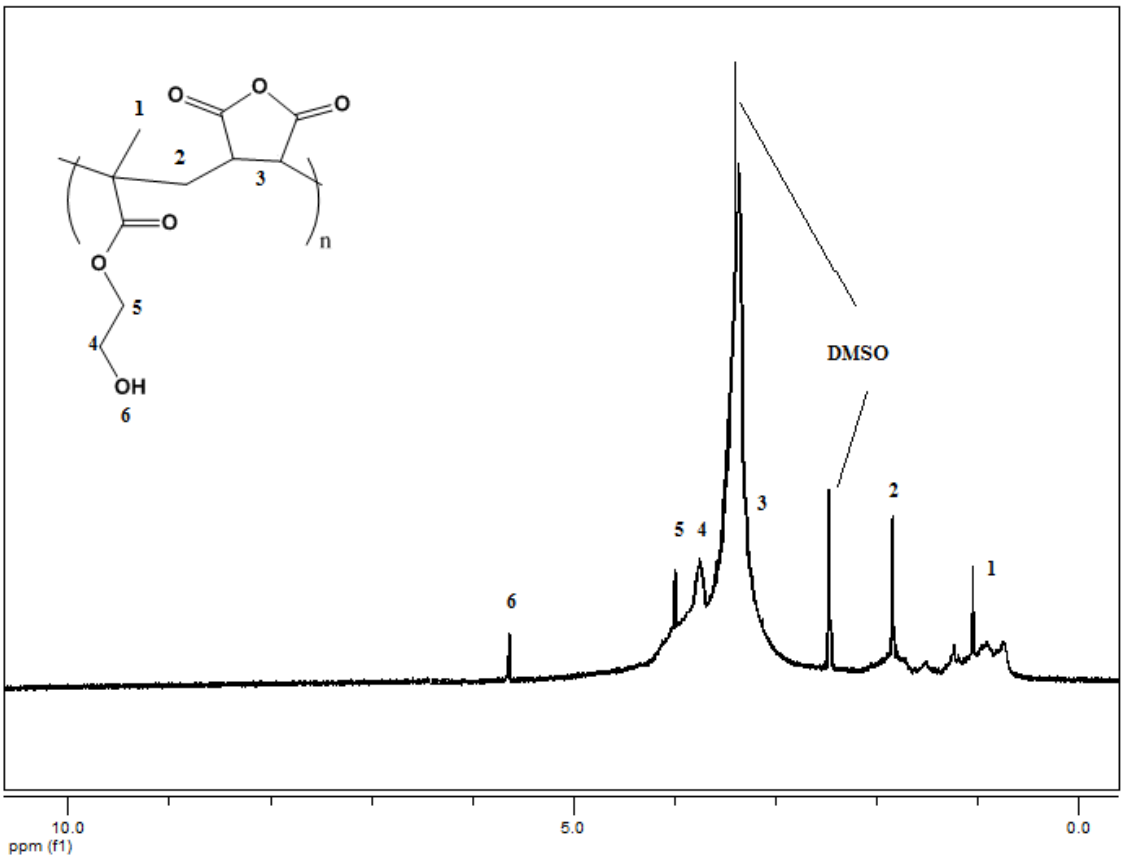
Şekil 4.30'de görüldüğü gibi 2-Hidroksietil metakrilat'e ait olan spektrumda **(a)**; 3446 cm^{-1} OH bağı gerilimi, 1717 cm^{-1}'de karbonil (C=O) gerilimi (Smith ve ark; Fang, 2007), NTBA-MA-AB terpolimerine ait olan spektrumda **(b)**; 2971 cm^{-1}'de N-ter-Bütil Akrilamit'e ait sekonder amit, (N-H), Maleik Anhidrit'e ait olan 1859 cm^{-1} ve 1781 cm^{-1}'de kuvvetli anhidrit karbonil (C=O) pikleri (Rzaev, 2002), N-ter-Bütil Akrilamit'e ait 1666 cm^{-1}'de amit karbonili pikleri (Çaykara ve ark., 2009), Allil Benzen'e ait 1600 cm^{-1} Aromatik C=C çift bağ ve 1496 cm^{-1}'de Aromatik C-H gerilmesi pikleri; Şekil 4.31'de de görüldüğü gibi Hema Modifiye NTBA-MA-AB terpolimerine ait spektrumda **(c)**; 1859 cm^{-1}'de ve 1781 cm^{-1}'deki piklerin neredeyse kaybolmasına karşın, HEMA ile modifikasyon sonucu oluşan -COOH grubunun oluşturduğu şiddetli gerilme bandı: 1723 cm^{-1}'deki karbonil pikinin ve 3431 cm^{-1}'deki OH gerilim piklerinin (Deniz, 2005; Smith ve ark; Fang, 2007) meydana gelmesi NTBA-MA-AB terpolimerinin HEMA ile modifiye olduğunu göstermektedir.

4.8.2. ^{1}H-NMR Spektroskopisi ile Karakterizasyon



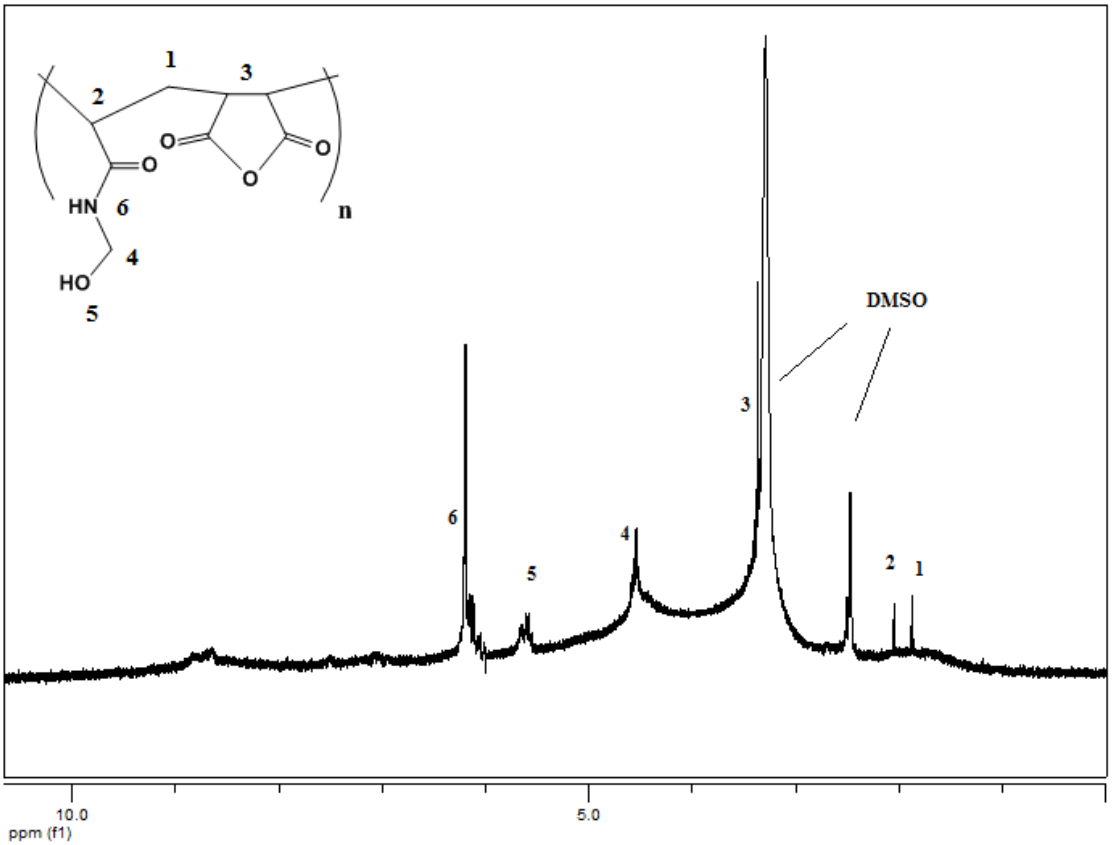
Şekil 4.32. Poli(NTBA-ko-MA) kopolimerinin ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 4.32'daki NTBA-MA kopolimerinin ^{1}H NMR spektrumuna göre *1,2***(1)** ppm'de NTBA'dan gelen (Pazhanisamy, 2012) ter-butil grubu [-C(CH_3)$_3$] protonlarına; *1,6***(2)** ppmve *2,2***(3)** ppm'de NTBA'in vinil kökünden gelen sırasıyla metilen (-CH_2) ve metin grubu (-CH) protonlarına; *3,5*(**4**) ppm'de Maleik Anhidrit'ten gelen metin grubu(-CH) protonlarına (Atıcı, 2001); *7,8***(5)** ppm'de NTBA'dan gelen amin (-NH) grubu protonlarına ait pikler görülmektedir (Pazhanisamy, 2012).



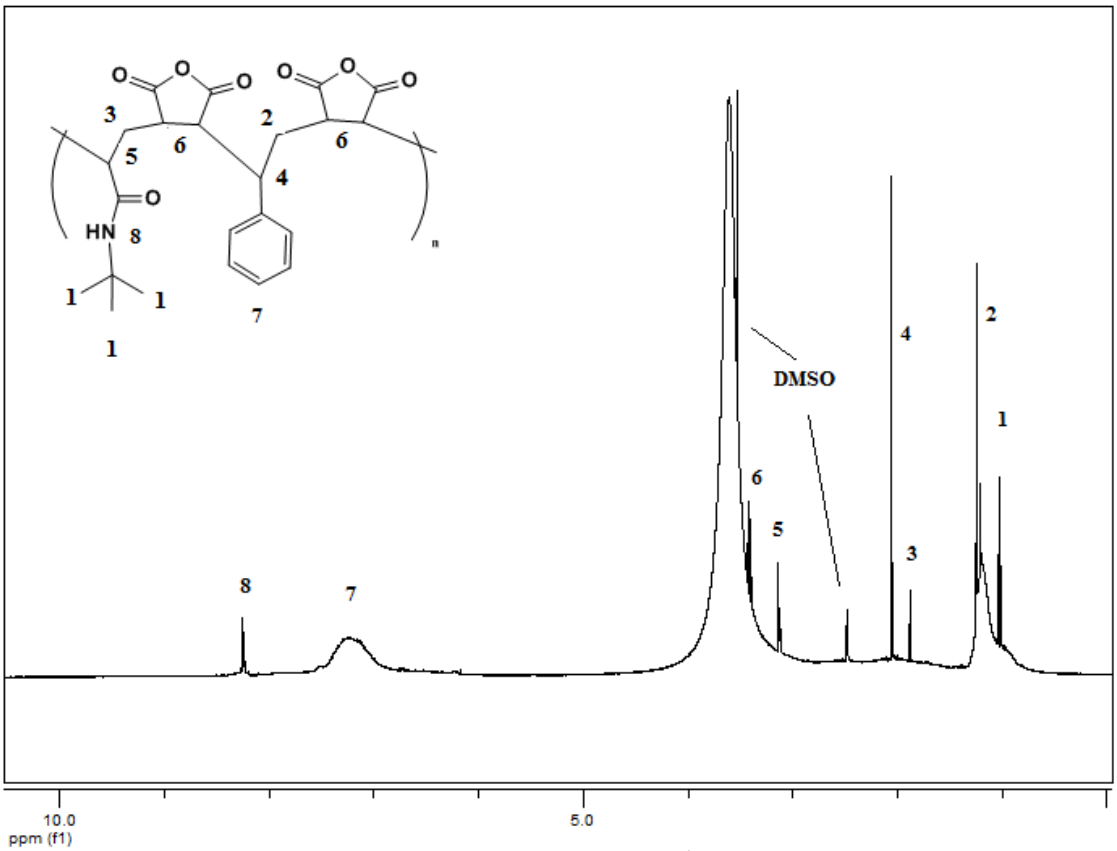
Şekil 4.33. Poli(HEMA-ko-MA) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 4.33'da görüldüğü üzere HEMA-MA kopolimerinin ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre; *1,2* **(1)** ppm'de HEMA'dan gelen metil (-CH_3**)** grubu protonlarına; *1,9* (**2**) ppm'de HEMA'in vinil kökünden gelen metilen (-CH_2) grubu protonlarına (Neradovic, 1999); *3,4* (**3**) ppm'de Maleik Anhidrit'ten gelen metin (–CH) grubu protonlarına (Atıcı,2001); *3,8* **(4)** ppm'de HEMA'dan gelen metilen (CH_2-O) grupları protonlarına (Grossel); *4,0* **(5)** ppm'de HEMA'dan gelen O-CH_2 metilen grubu protonlarına; *5,6* **(6)** ppm'de HEMA'dan gelen -OH grubu protonlarına ait pikler görülmektedir (Neradovic, 1999).



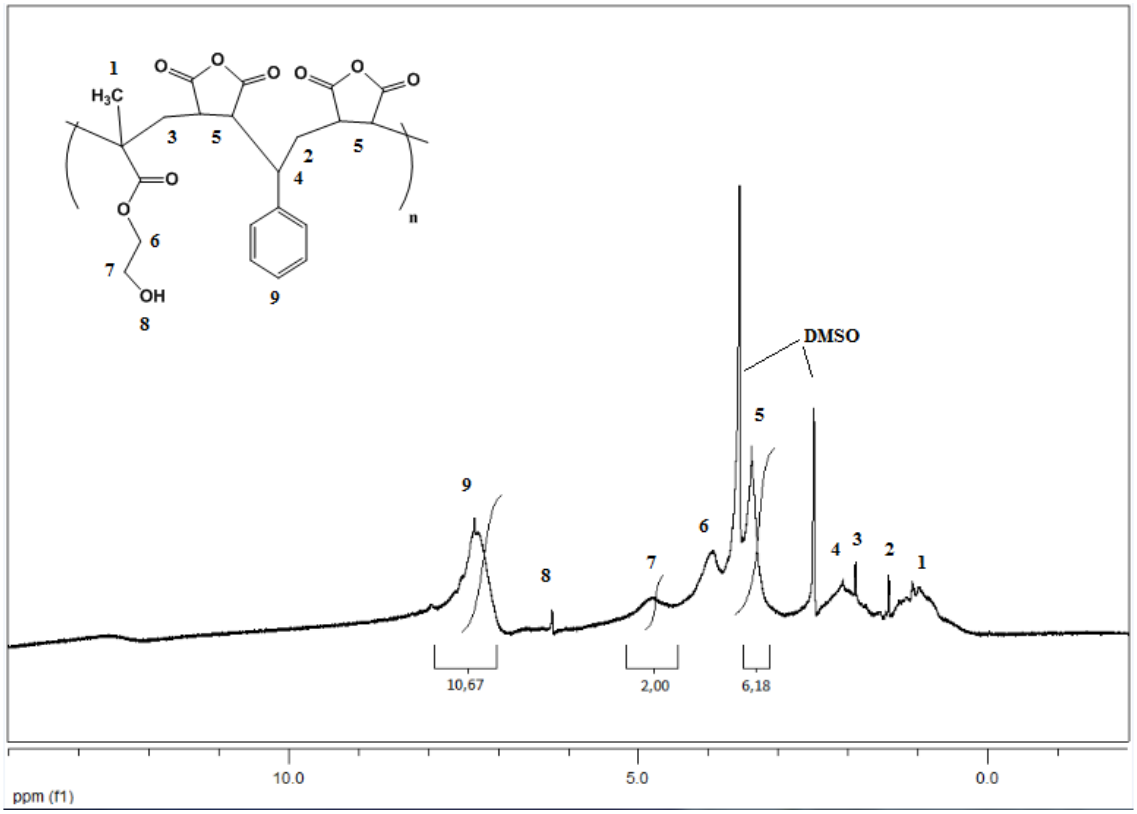
Şekil 4.34. Poli(NHMA-ko-MA) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 4.34'de görüldüğü üzere NHMA-MA kopolimerinin ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre; *1,8*(**1**) NHMA'in vinil kökünden gelen metilen (-CH_2) grubu protolarına (He, 2004); *2,1*(**2**) ppm'de NHMA'in vinil kökünden gelen metin (-CH) grubu protolarına (Aoyagi, 2008; He, 2004); *3,5*(**3**) ppm'de Maleik anhidritten gelen Metin (–CH) grubu protonlarına (Atıcı, 2001); *4,5*(**4**) ppm'de NHMA dan gelen OH' e bağlı metilen (–CH_2) grubu protonlarına (Aoyagi, 2008; He, 2004); *5,6* ppm(**5**) de NHMA'dan gelen –OH grubu protonuna (Aoyagi, 2008); *6,2*(**6**) ppm'de –NH grupları protonuna ait pikler görülmektedir (He, 2004).



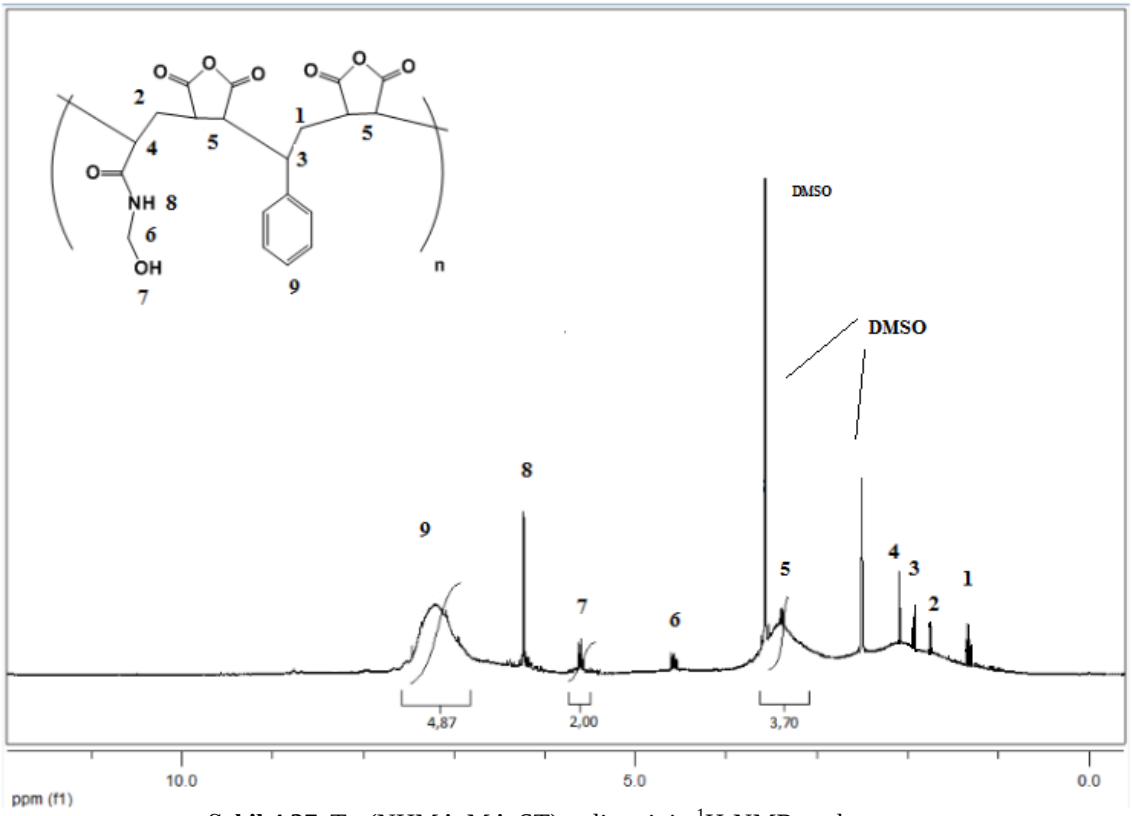
Şekil 4.35. Ter(NTBA-MA-ST) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 4.35'de görüldüğü üzere Ter(NTBA-MA-ST) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre; *1,1***(1)** ppm'de NTBA'dan gelen ter-butil [-$C(CH_3)_3$] grubu protonlarına (Pazhanisamy, 2012); *1,3***(2)** ppm'de Stiren'in vinil kökünden gelen metilen (-CH_2) grubu protonlarına (Atıcı, 2001); 1,8**(3)** ppm'de NTBA'nın vinil kökünden gelen metilen (-CH_2) grubu protonlarına (Pazhanisamy, 2012); *2,0***(4)** ppm'de Stiren'in vinil kökünden gelen metin (-CH) protonlarına (Atıcı, 2001); 3,1**(5)** ppm'de NTBA'nın vinil kökünden gelen metin(-CH) grubu protonlarına (Pazhanisamy, 2012); *3,4***(6)** ppm'de Maleik Anhidrit'ten gelen metin (-CH) grubu protonlarına (Atıcı, 2001); *7,3***(7)** ppm'de Stiren'den gelen aromatik halkadaki metin (-CH) grupları protonlarına (Atıcı, 2001; Rzaev, 2002); *8,2***(8)** ppm'de NTBA'dan gelen (-NH) grubu protonlarına ait pikler görülmektedir.



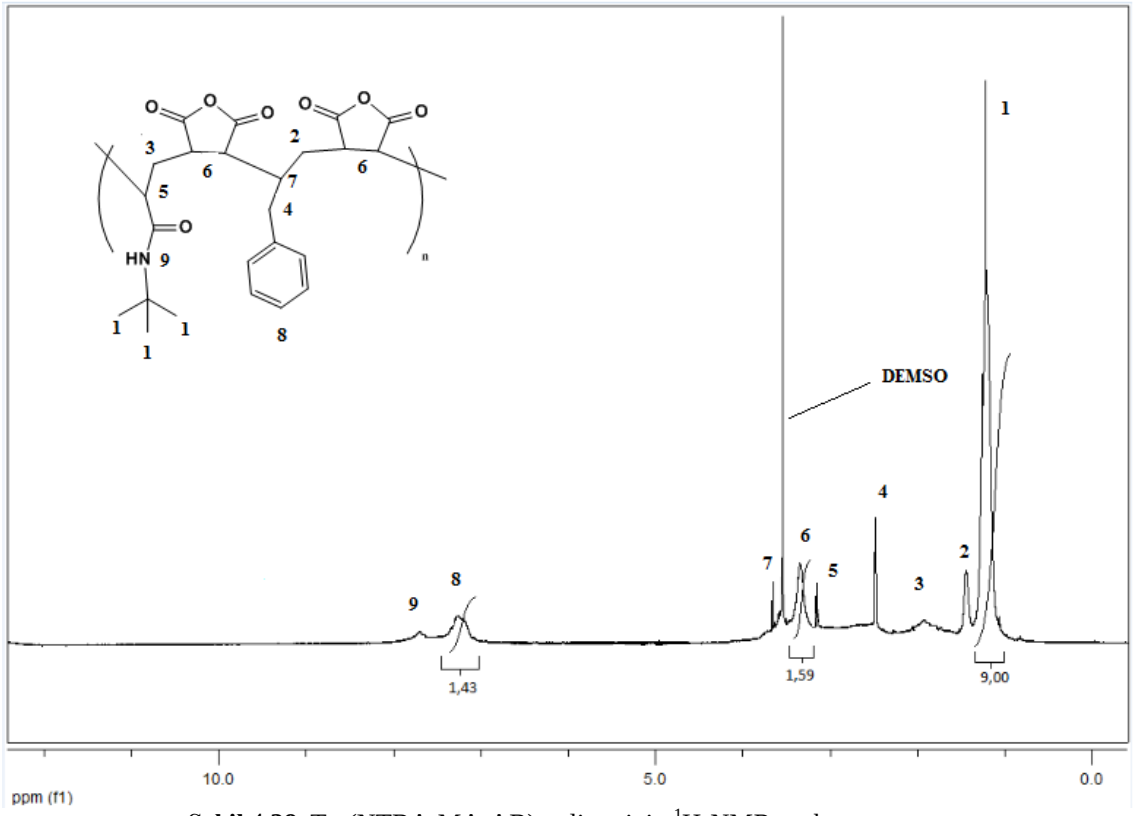
Şekil 4.36. Ter(HEMA-MA-ST) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 4.36'de görüldüğü üzere HEMA-MA-ST terpolimerinin ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre*; 1,2***(1)** ppm'de HEMA'dan gelen metil (-CH_3**)** grubu protonlarına (Neradovic, 1999); *1,4-1,8* **(2-3)** ppm'de sırasıyla Stiren ve HEMA vinil kökünden gelen metilen(-CH_2) grubu protonlarına (Neradovic, 1999; Atıcı, 2001); *2,0***(4)** ppm'de Stiren'den gelen (–CH) metin protonlarına (Atıcı, 2001); *3,4***(5)** ppm'de Maleik Anhidrit'ten gelen metin (–CH) protonlarına (Atıcı, 2001); *4,0***(6)** ppm'de HEMA'dan gelen metilen (CH_2-O) grubu protonlarına; *4,8***(7)** ppm'de HEMA'dan gelen (O-CH_2) metilen grubu protonlarına (Neradovic, 1999); *6,2***(8)** ppm'de HEMA'dan gelen -OH grubu protonuna (Neradovic, 1999); *7,3***(9)** ppm'de Stiren'den gelen aromatik halkadaki Metin (–CH)grubu protonlarına ait olduğu görülmektedir (Atıcı, 2001; Rzaev, 2002).



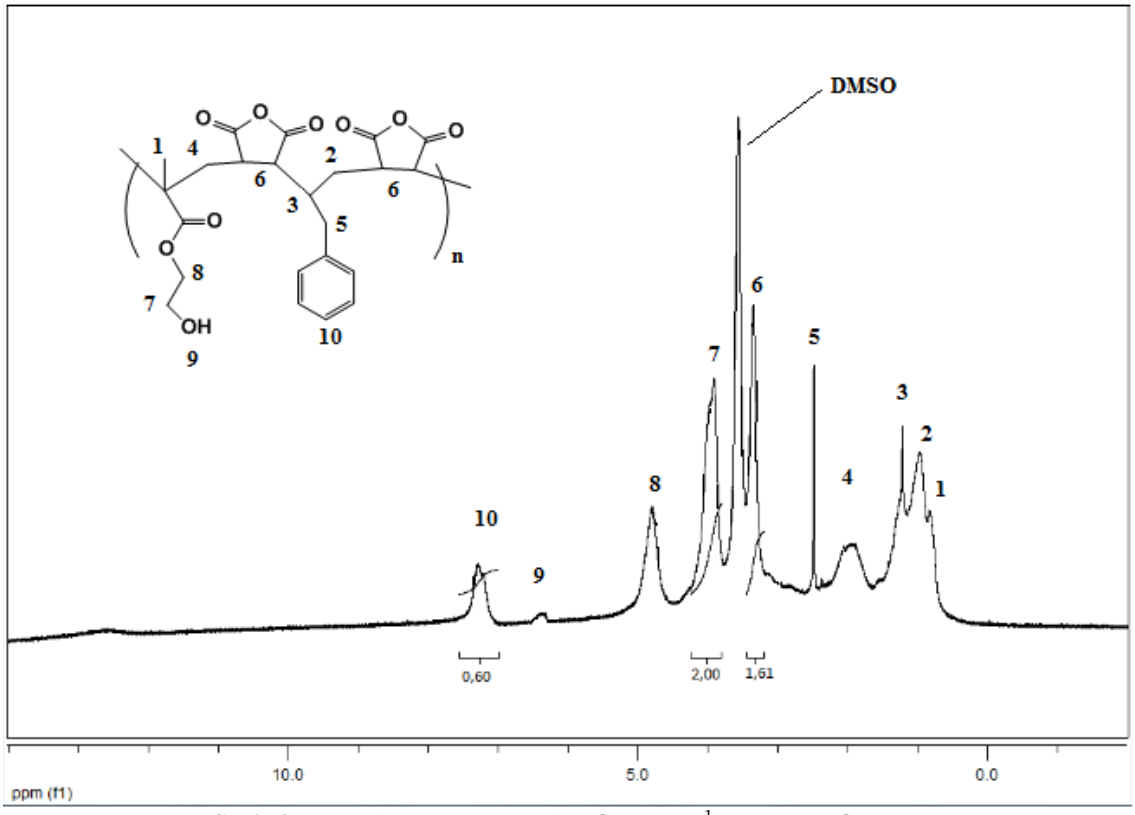
Şekil 4.37. Ter(NHMA-MA-ST) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 4.37'de görüldüğü üzere NHMA-MA-ST terpolimerinin ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre; *1,2***(1)** ppm'de Stiren vinil kökünden gelen metilen (-CH_2) (Atıcı, 2001); *1,8***(2)** ppm'de NHMA vinil kökünden gelen metilen (-CH_2) grubu protonlarına (He, 2004); *2,0***(3)** ppm'de Stiren vinil kökünden gelen metin (-CH) grubu protonuna (Atıcı, 2001); *2,1***(4)** ppm'de NHMA vinil kökünden gelen metin (-CH) grubu protonuna; *3,5***(5)** ppm'de Maleik Anhidritten gelen metin(–CH) grubu protonlarına (Atıcı, 2001); *4,6***(6)** ppm'de NHMA'dan gelen OH'e bağlı metilen (–CH_2) grubu protonlarına; *5,6***(7)** ppm'de OH grubu protonuna; *6,3***(8)** ppm'de amin (-NH) grubu protonuna (Aoyagi, 2008; He, 2004); *7,2***(9)** ppm'de Stiren'den gelen aromatik halkadaki metin (–CH) grupları protonlarına ait pikler görülmektedir (Atıcı, 2001; Rivas, 2000).



Şekil 4.38. Ter(NTBA-MA-AB) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 4.38'de görüldüğü üzere Ter(NTBA-MA-AB) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre; *1,1***(1)** ppm'de NTBA'dan gelen ter-butil [-$C(CH_3)_3$] grubu protonlarına (Pazhanisamy, 2012); *1,4***(2)** ppm'de AB'in vinil kökünden gelen metilen (-CH_2) grubu protonlarına (Li, 2007); *2.0***(3)** ppm'de NTBA'in vinil kökünden gelen metilen (-CH_2) grubu protonlarına (Pazhanisamy, 2012); 2,5 **(4)** ppm'de AB'den gelen metilen (-CH_2) grubu protonlarına (Li, 2007); *3,1***(5)** NTBA vinil kökünden gelen metin (-CH) grubu protonuna (Pazhanisamy, 2012); *3,4***(6)** ppm'de Maleik Anhidritten gelen metin(–CH) grubu protonlarına (Atıcı, 2001); *3.6***(7)** ppm'de AB den gelen metin (-CH) grubu protonuna; *7,2***(8)** ppm'de AB'den gelen aromatik halkadaki metin (–CH) grubu protonuna (Consiglio, 1997; Li, 2007); *7,8***(9)** ppm'de NTBA'dan gelen amin (–NH) grubu protonuna ait pikler görülmektedir (Pazhanisamy, 2012).



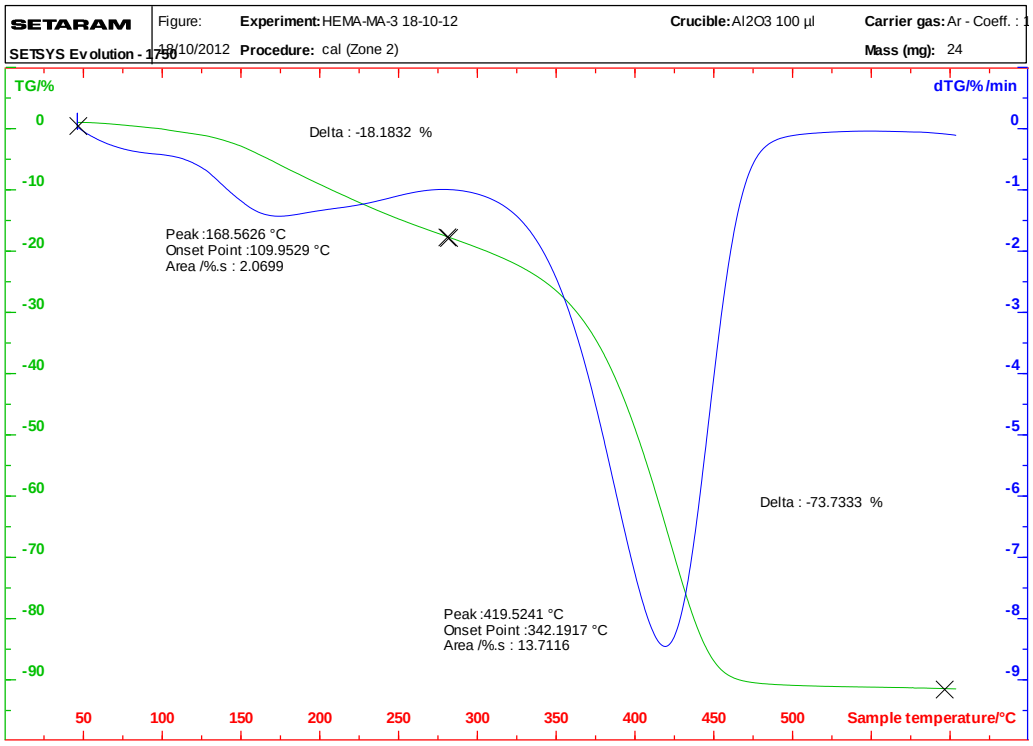
Şekil 4.39. Ter(HEMA-MA-AB) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 4.39'da görüldüğü üzere HEMA-MA-AB terpolimerinin ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre; *0,9***(1)** ppm HEMA'dan gelen metil (-CH_3**)** grubu protonlarına (Neradovic, 1999); *1,2***(2)** AB'in vinil kökünden gelen metilen(-CH_2) grupları protonlarına; *1,6***(3)** ppm'de AB'den gelen metin grubu (–CH) protonuna (Li, 2007); *2,1***(4)** ppm'de HEMA vinil kökünden gelen metilen(-CH_2) grubu protonlarına (Neradovic, 1999); *2,5***(5)** ppm'de AB den gelen metilen(-CH_2) grubu protonlarına (Li, 2007); *3,3***(6)** ppm'de Maleik Anhidrit'ten gelen metin (–CH) protonlarına (Atıcı, 2001); *3,9***(7)** ppm'de HEMA'dan gelen hidroksile bağlı metilen (-O-CH_2) protonlarına; *4,9***(8)** ppm'de HEMA'dan gelen (CH_2-O) metilen grubu protonlarına; *6,3***(9)** ppm'de HEMA'dan gelen Hidroksil (-OH) grubu protonuna (Neradovic, 1999); *7,2***(10)** ppm'de AB'den gelen aromatik halkadaki metin(–CH) grupları protonlarına ait olduğu görülmektedir (Li, 2007).

4.9. TGA Analiz Sonuçları

TGA analizi HEMA-MA, NHMA-MA, AB-MA, HEMA-MA-ST ve NHMA-MA-ST ko- ve terpolimer türleri için gerçekleştirilmiştir.

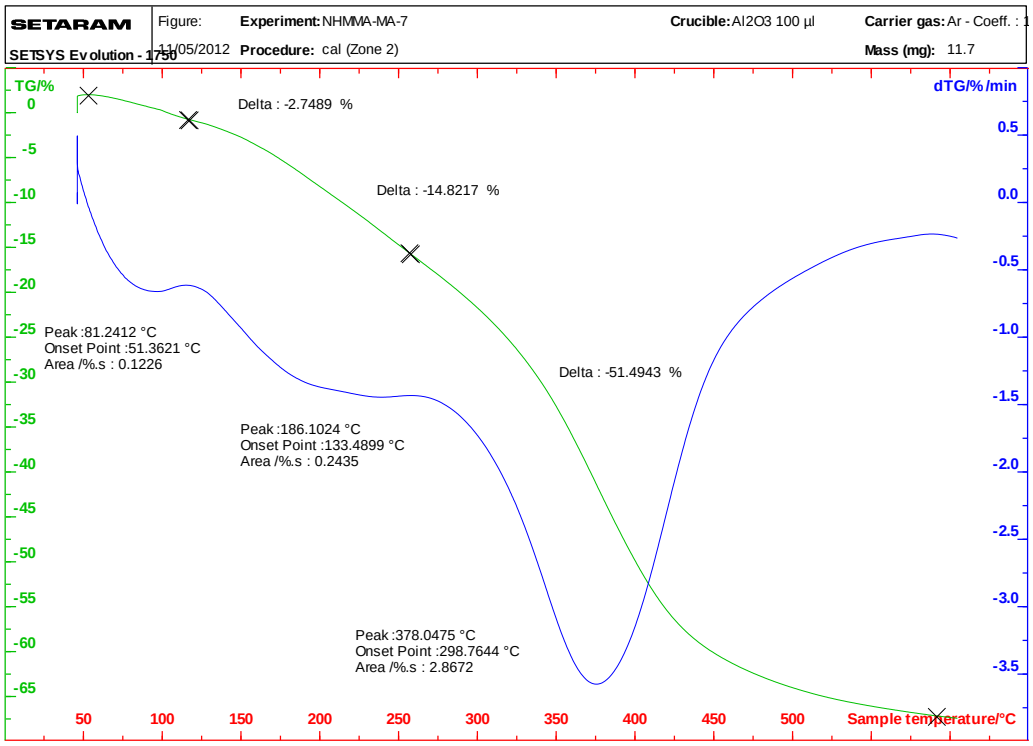
TGA analizleri 10 mg polimer numunesi alınarak ve 20 ^{o}C/dk ısıtması hızı ile argon gazından inert ortam sağlanarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.40. HEMA-MA kopolimerinin TGA eğrisi

Şekil 4.40'de HEMA-MA kopolimerinin Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Gravimetrik(dTG) analizleri grafiği yer almaktadır. Bu grafik incelendiği zaman TGA verilerine göre; 125^{o}C sıcaklığa kadar %2'lik bir kütle kaybının meydana geldiği, 325^{o}C'a gelindiğinde kütle kaybının %'20'ye ulaştığı görülmektedir. Bu sıcaklıktan 450^{o}C'a kadar olan süreçte bozulmanın hızlandığı ve kütle kaybının 460^{o}C'ta % 90'a ulaştığı görülmektedir. 460^{o}C'tan daha yüksek sıcaklıklarda her hangi bir kütle kaybına rastlanmamaktadır. %50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık ise 400^{o}C olarak belirlenmiştir. Grafikteki TGA ve dTG verileri beraber incelendiğinde 110^{o}C'tan sonra iki farklı sıcaklıkta HEMA-MA kopolimerinden kütle kaybı başlamaktadır. 110^{o}C ile 275^{o}C arasında %18,2'lik bir kütle kaybı olmuştur. Bu kütle

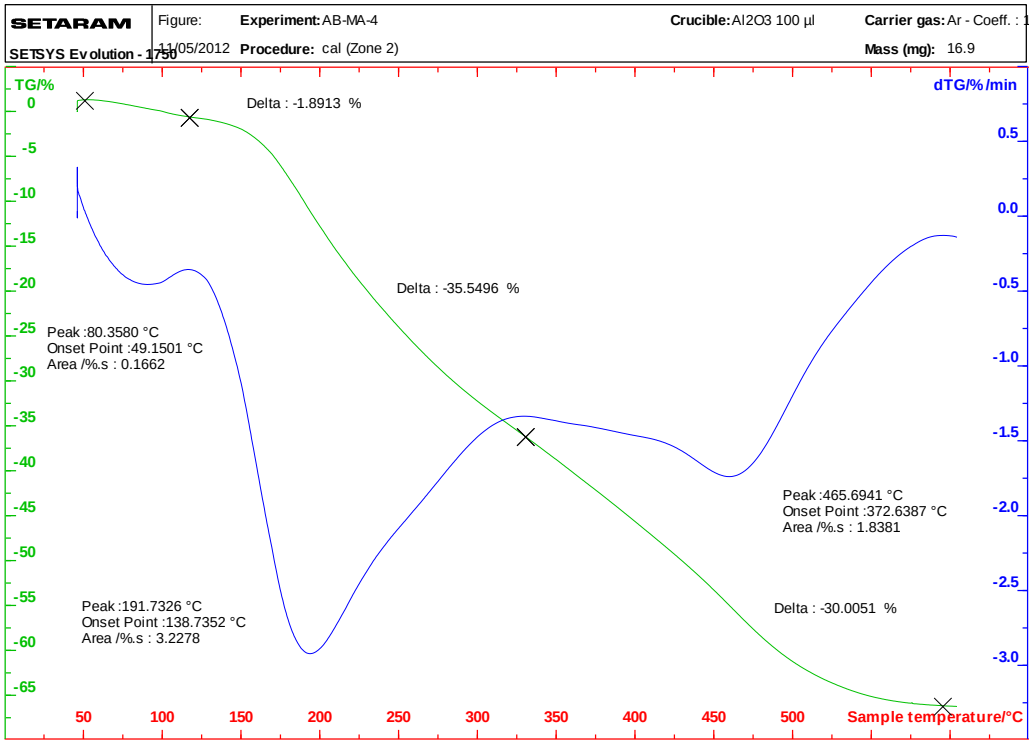
kaybının kopolimerin yan gruplarında bulunan yapılardan kaynaklandığı, 270°C'tan itibaren başlayan, 325°C'tan sonra bozulmanın hızlandığı ve %73,3 oranında gerçekleşen bu kütle kaybının ise kopolimerin ana zincirinde olan bozulmalardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.41. NHMA-MA kopolimerinin TGA eğrisi

Şekil 4.41'de NHMA-MA kopolimerinin Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Gravimetrik(dTG) analizleri grafiği yer almaktadır. Bu grafik incelendiği zaman TGA verilerine göre; 51,3°C sıcaklıkta bir bozulmanın başladığı, 125°C sıcaklığa kadar %2,7'lik bir kütle kaybının meydana geldiği, sonrasında ise kütle kaybının arttığı ve 325°C'tan sonra bir miktar hızlanmasına rağmen 450°C sıcaklığa kadar neredeyse aynı şekilde devam ettiği görülmektedir. Sıcaklık 350°C'a ulaştığında kütle kaybı %35 olmaktadır. 700°C'a geldiğinde ise toplam kütle kaybı ancak %68 kadar olmuştur. %50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık ise 400°C olarak belirlenmiştir. Grafikteki TGA ve dTG verileri beraber incelendiğinde 125°C'tan sonra iki farklı sıcaklıkta NHMA-MA kopolimerinden kütle kaybı başlamaktadır. 125°C ile 250°C arasında %14,8'lik bir kütle kaybı olmuştur. Bu kütle kaybının kopolimerin yan gruplarında bulunan yapılardan kaynaklandığı, 250°C ile 450°C arasındaki %51,5 oranında gerçekleşen kütle kaybının ise kopolimerin ana zincirinde olan bozulmalardan

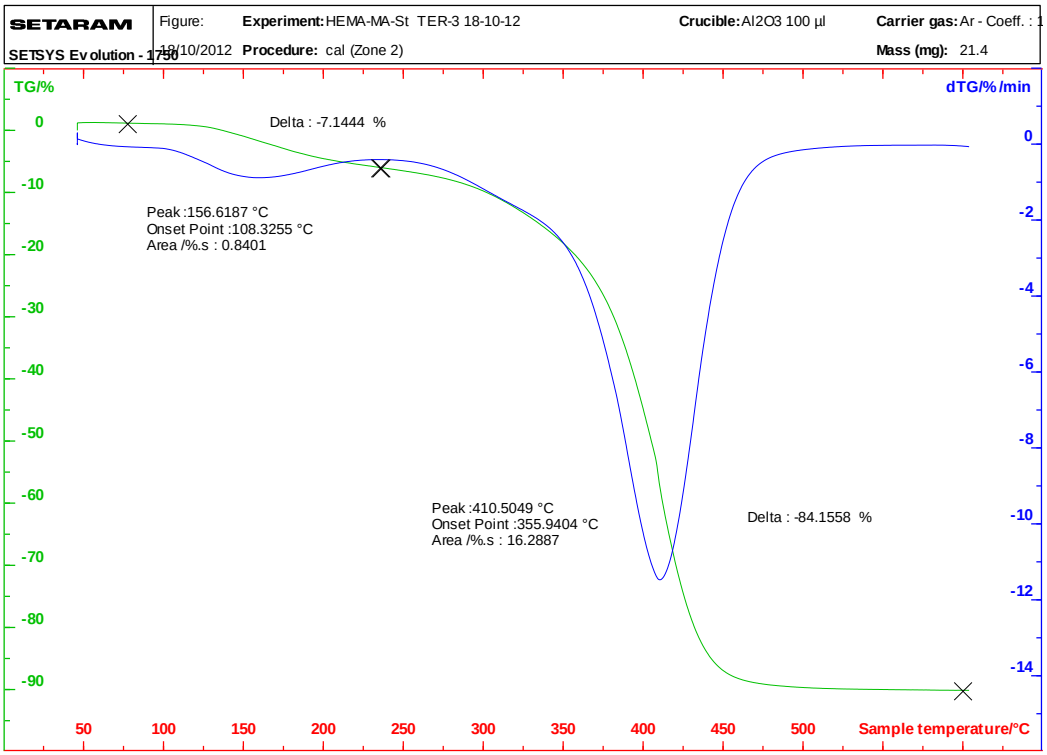
kaynaklandığı düşünülmektedir. 450°C ile 700°C arasında yine bir miktar (%7) kütle kaybı olmuştur. Sıcaklığın daha da yükselmesi kopolimerde her hangi bir kütle kaybına neden olmamıştır.



Şekil 4.42. AB-MA kopolimerinin TGA eğrisi

Şekil 4.42'da AB-MA kopolimerinin Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Gravimetrik(dTG) analizleri grafiği yer almaktadır. Bu grafik incelendiği zaman TGA verilerine göre; 125°C sıcaklığa kadar %1,9'luk bir kütle kaybının meydana geldiği, sonrasında ise kütle kaybının arttığı ve 500°C sıcaklığa kadar kütle kaybının neredeyse aynı oranda devam ettiği görülmektedir. Sıcaklık 325°C'a ulaştığında kütle kaybı %37 olmaktadır. 700°C'a geldiğinde ise toplam kütle kaybı ancak %68 kadar olmuştur. %50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık ise 435°C olarak belirlenmiştir. Grafikteki TGA ve dTG verileri beraber incelendiğinde 125°C'tan sonra iki farklı sıcaklıkta AB-MA kopolimerinden kütle kaybı başlamaktadır. 125°C ile 300°C arasında %14,8'lik bir kütle kaybı, 300°C ile 450°C arasındaki %30 oranında gerçekleşen kütle kaybı olmuştur. Başlangıçta kütle kayıplarının kopolimerin yan gruplarında bulunan yapılardan kaynaklandığı düşünülmekte olup, hemen akabinde kopolimerin ana zincirinde olan bozulmalarında gerçekleştiği düşünülmektedir. 500°C

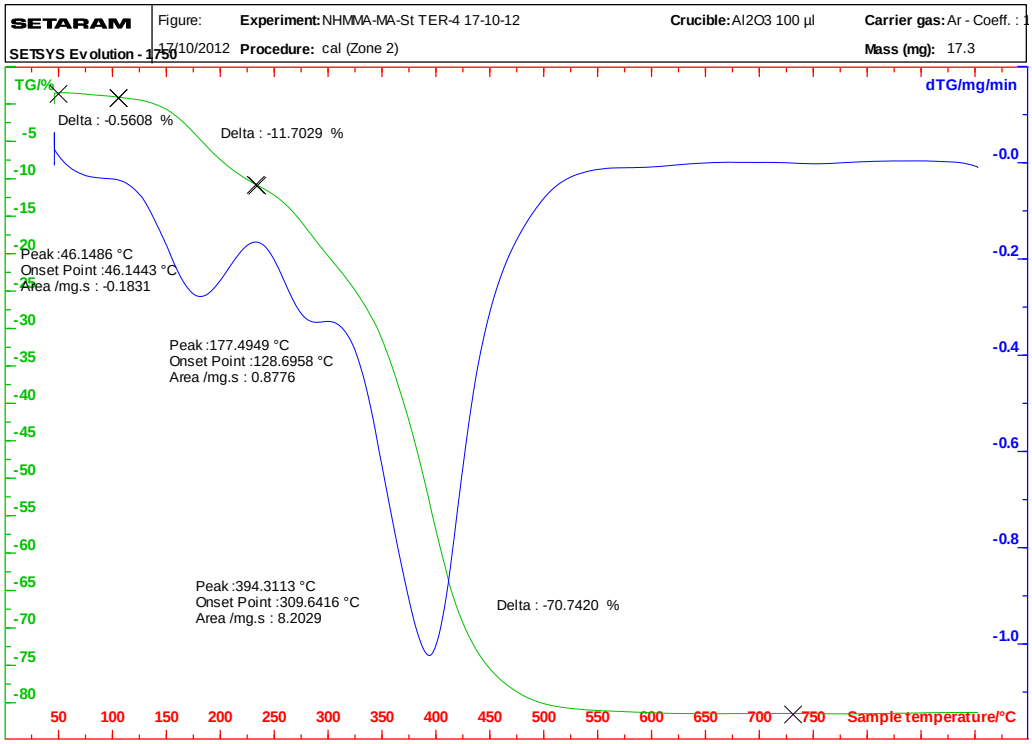
ile 700°C arasında yine bir miktar (%5) kütle kaybı olmuştur. Sıcaklığın daha da yükselmesi kopolimerde her hangi bir kütle kaybına neden olmamıştır.



Şekil 4.43. HEMA-MA-ST kopolimerinin TGA eğrisi

Şekil 4.43'da HEMA-MA-ST terpolimerinin Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Gravimetrik(dTG) analizleri grafiği yer almaktadır. Bu grafik incelendiği zaman TGA verilerine göre; 125°C sıcaklığa kadar her hangi bir kütle kaybının meydana gelmediği, sonrasında ise 250°C a kadar %7,1 kütle kaybının olduğu 350°C'ta % 15 kütle kaybının olduğu, 450°C'a ulaşıldığında ise toplam kütle kaybı ancak %90'a ulaşmaktadır. 450°C'tan sonra herhangi bir kütle kaybına rastlanmamaktadır. Grafikteki TGA ve dTG verileri beraber incelendiğinde 125°C'tan sonra iki farklı sıcaklıkta HEMA-MA-ST terpolimerinden kütle kaybı başlamaktadır. 125°C ile 300°C arasında %15'lik bir kütle kaybı, 300°C ile 450°C arasındaki %75 oranında gerçekleşen kütle kaybı olmuştur. 300°C'a kadar olan kütle kayıplarının terpolimerin yan gruplarında bulunan yapılardan kaynaklandığı düşünülmekte daha yüksek sıcaklıklardaki kütle kayıplarının ise terpolimerin ana zincirinde olan bozulmalardan kaynaklandığı düşünülmektedir. HEMA-MA kopolimerinde 350°C da kütle kaybı % 30 olurken HEMA-MA-ST terpolimerinde kütle kaybı % 15 olmaktadır.

Elde edilen verilere göre HEMA-MA-ST terpolimerinin HEMA-MA kopolimerine göre sıcaklığa karşı daha dayanıklı olduğunu göstermektedir. Şekil 4.34'de de görüldüğü gibi HEMA-MA-ST terpolimerinde 375^{o}C'ta ancak %20'si kadar bir kütle kaybı olmaktadır.



Şekil 4.44. NHMA-MA-ST kopolimerinin TGA eğrisi

Şekil 4.44'de NHMA-MA-ST terpolimerinin Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Gravimetrik(dTG) analizleri grafiği yer almaktadır. Bu grafik incelendiği zaman TGA verilerine göre; 125^{o}C sıcaklığa kadar %0,5'lik bir kütle kaybının meydana geldiği, sonrasında ise 250^{o}C'a kadar %11,7 kadar bir kütle kaybının olduğu, 350^{o}C'a kadar %30 kadar bir kütle kaybının olduğu, 380^{o}C'ta kütle kaybının %50 olduğu ve 450^{o}C'a ulaşıldığında ise toplam kütle kaybı %80 olduğu görülmektedir. 450^{o}C' tan sonra herhangi bir kütle kaybına rastlanmamaktadır. Grafikteki TGA ve dTG verileri beraber incelendiğinde 125^{o}C'tan sonra üç farklı sıcaklıkta NHMA-MA-ST terpolimerinden kütle kaybı başlamaktadır. 125^{o}C ile 250^{o}C arasında %11,7'lik bir kütle kaybı, 250^{o}C ile 325^{o}C arasındaki %10 oranında bir kütle kaybı, 325^{o}C ile 450^{o}C'a arasında ise %58'lik kütle kaybı olmuştur. 125^{o}C ile 250^{o}C arasında terpolimer içerisindeki bir yan grubun 250^{o}C ile 325^{o}C arasında ise yine yan grupların bozunmasının devam ettiği, 325^{o}C'ın üzerinde ise terpolimerin ana zincirinde olan

bozulmaların gerçekleştiği düşünülmektedir. Elde edilen verilere göre NHMA-MA-ST terpolimerinin NHMA-MA kopolimerine göre sıcaklığa karşı nispeten daha dayanıklı olduğunu görülmektedir.

TGA Ve dTG analizleri incelendiğinde terpolimerlerin kopolimerlerine göre sıcaklığa karşı daha dayanıklı oldukları görülmektedir. Aromatik halkanın polimer yapısına belli ölçüde termal kararlılık kazandırdığı görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada yapısında aromatiklik içeren polimerler sentezlenmiş olup polimerlerin asit sayıları, birim hacim başına düşen kohezif enerji yoğunlukları, molekül ağırlıkları tayin edilmiş, HEMA ile modifikasyon yapılmış, ^{1}H-NMR, FT-IR ve TGA ile karakterize edilmiştir.

NTBA-MA kopolimerinin sentezinde hem farklı besleme oranlarında çalışılmış hemde reaksiyon 4 adımda ve tek adımda olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Diğer kopolimerlerin sentezleri tek adımda yapılmıştır. Çizelge 5.1'de bu deneylerden optimum şartlara sahip olanları gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. Sentezlenen Kopolimerlerin Optimum Deney Şartları

Kopolimer	Besleme Oranları (%)	NTBA (mol)	Maleik anhidrit (mol)	Başlatıcı (mol)	Sıcaklık (^{o}C)	Süre (h)	Verim (%)
NTBA-MA	*30-70	$8{,}57.10^{-3}$	0,02	$2{,}86.10^{-4}$ (% 1)	65	24	38.8
NTBA-MA	30-70	$8{,}57.10^{-3}$	0,02	$2{,}86.10^{-4}$ (% 1)	65	24	24.4
NHMA-MA	50-50	0,01	0,01	$3{,}27.10^{-5}$ (% 0,16)	65	24	20,1
HEMA-MA	50-50	0,01	0,01	$5{,}75.10^{-5}$ (% 0,29)	65	24	52
AB-MA	30-70	$4{,}28.10^{-3}$	0,01	1.10^{-4} (% 0,7)	65	6	20

*4 adımda gerçekleştirilen deney

Sentezlenen kopolimerlerden NTBA-MA ve AB-MA kopolimerleri için, % olarak sırasıyla 30-70, NHMA-MA ve HEMA-MA kopolimerleri için % olarak 50-50 monomer besleme oranlarında optimum şart olmuştur.

Terpolimerlerin sentezinde literatürlerden faydalanılarak 1:2:1 oranı (MA:2) ile senntezler yapılmış olup terpolimerler için optimum reaksiyon şartları Çizelge 5.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.2. Terpolimer Optimum Reaksiyon Şartları ve Verimleri

Terpolimer	M1 (Mol)	M2 (Mol)	M3 (Mol)	Sıcaklık (°C)	AIBN (Mol)	Süre (h)	Verim (%)
NTBA-MA-ST	0,01	0,02	0,01	65	4.10^{-4} (% 1)	6	40
HEMA-MA-ST	0,01	0,02	0,01	65	4.10^{-4} (% 1)	6	73,50
NHMA-MA-ST	0,01	0,02	0,01	65	4.10^{-4} (% 1)	6	50,93
NTBA-MA-AB	0,01	0,02	0,01	65	4.10^{-4} (% 1)	6	18,92
HEMA-MA-AB	0,01	0,02	0,01	65	4.10^{-4} (% 1)	6	26,14
NHMA-MA-AB	0,01	0,02	0,01	65	4.10^{-4} (% 1)	6	16,5

*M_1: NTBA, HEMA veya NHMA; M_2: MA; M_3: ST veya AB

Çizelge 5.2 de literatüre göre sentezlene terpolimer türlerinin % verim sonuçları verilmiştir. Terpolimer türlerinden NTBA içeren terpolimerlerin verimlerinin HEMA ve NHMA içerenler göre nisbeten düşük olduğu görülmektedir. Bunun NTBA da bulunan ter-butil grubundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca AB içern terpolimer türlerininde veriminin de bir hayli düşük olduğu görülmektedir. Bunun da AB nin yapısından kaynaklandığı ve Allil Benzendeki allil grubunda bulunan ve kopolimerizasyon reaksiyonuna girecek olan π- bağının rezonans yapmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sentezlenen polimer türlerinin asit sayları tayin edilmiş olup her bir polimer bileşimindeki %MA miktarları belirlenmiş ve sonuçlar ^{1}H-NMR spektroskopisiyle desteklenmiş ve sonuçlar Çizelge 5.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.3. Sentezlenen ko- ve ter-polimerlerin Yapısındaki % MA Miktarları

Polimer	Asit Sayısı(mg) MA (%)	^{1} NMR MA (%)
NTBA-MA	48,0	52,2
NTBA-MA-ST	40,9	43,6
NTBA-MA-AB	36,2	38,3
HEMA-MA	31,9	30,2
HEMA-MA-ST	49,0	49,7
HEMA-MA-AB	40,8	41,7
NHMA-MA	25,3	24,6
NHMA-MA-ST	45,4	46,2

Çizelge 5.3'de görüldüğü üzere sentezlenen ko- ve ter- polimer türlerinin bileşiminde bulunan %MA miktarları AB içerenler hariç oldukça fazladır. Volumetrik olarak yapılan tayin sonuçları ile ^{1}H-NMR spektrumlarından elde edilen sonuçlar ile birbirlerine oldukça yakınlık göstermektedir.

Sentezlenen NTBA-MA, NTBA-MA-ST ve NTBA-MA-AB polimerlerinin GPC ile molekül ağırlıkları belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.4' de gösterilmiştir.

Çizelge 5.4. Sentezlenen ko- ve ter- Polimerlerin Molekül Ağırlıkları

Polimer	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	Dispersite (M_w/M_n)
NTBA-MA	6504.2	5973.6	1.08
NTBA-MA-ST	5164.4	4233.9	1.22
NTBA -MA-AB	2320.9	1699.1	1.37

GPC ile yapılan analizler sonucu Çizelge 5.4'de Allil Benzen içeren NTBA-MA-AB terpolimerinin molekül ağırlığının diğerlerine göre daha az olduğu görülmektedir. NTBA-MA kopolimerinin heterojenlik indeksinin 1'e çok yakın olması, kopolimer yapısında bulunan zincirlerin uzunluklarının birbirine çok yakın olduğunu

göstermektedir. Yine çizelgeden, NTBA-MA-ST ve NTBA-MA-AB terpolimerleinde bulunan zincirlerin uzunluklarının ise bir miktar farklılık gösterdiği anlaşılmaktadır.

Çizelge 5.5. Değişen Besleme Oranlarının NTBA-MA Kopolimerinin Molekül Ağırlığına Etkisi

NTBA-MA (%)	PMwt	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Dispersite (Mw/Mn)	Verim (%)
70/30	2505.3	2589.0	2078.3	1.25	18
50-50	3246.1	3245.3	2448.3	1.33	16,5
30-70	6004.3	5927.3	5660.2	1.05	34,4

Çizelge 5.5'de görüldüğü gibi monomer besleme oranı olarak maleik anhidrit besleme oranı arttıkça; molekül ağırlığında artış olduğu bununla beraber kopolimerizasyona katılan monomer miktarlarında da artış olduğu ayrıca sentezlenen kopolimer zincir uzunluklarının birbirine daha da yaklaştığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 5.6. %30-%70 Besleme Oranlarında Sentezlenen NTBA-MA Kopolimerinin Farklı Deney Şartlarındaki Verim ve Molekül Ağırlığı Değerleri

Deney	AIBN (%)	Süre (saat)	Metot	PMwt	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	Dispersite (M_w/M_n)	Verim (%)
1	0.7	5	Normal	5489.9	6504.2	5973.6	1.09	3.63
2	0.7	5	4 Adım	4860.0	5433.7	4993.5	1.09	6.85
3	1	24	Normal	5856.3	5898.4	5575.2	1.06	24.1
4	1	24	4 Adım	6004.3	5927.3	5660.2	1.05	34.4
5	1	8	Normal	1863.3	2069.3	1990.9	1.04	10.0
6	1	8	4 Adım	3523.3	3823.7	3681.1	1.04	17.2
7	1	4	Normal	2935.0	3114.5	2805.2	1.11	22.9
8	1	4	4 Adım	3016.0	3202.3	2893.2	1.11	25,2

Çizelge 5.6'da da görüldüğü gibi, NTBA-MA deneylerinde kullanılan katalizör miktarı arttıkça reaksiyon veriminde önemli derecede artış olduğu, katalizör miktarının azaltılması ile reaksiyon veriminde önemli miktarda düşüş görülürken molekül ağırlığında ise önemli derecede artış olduğu görülmektedir. Reaksiyon süresinin artırılması ile hem molekül ağırlığında hem de reaksiyon veriminde artış olmaktadır. Dolayısıyla reaksiyon süresinin artması ile monomerlerin polimerleşme dereceleri ve polimer zincir uzunluklarında artış olmaktadır. 4 adımda gerçekleştirilen deneyler, tek adımla gerçekleştirilen deneylere göre hem molekül ağırlığı olarak daha yüksek hem de reaksiyon verimi olarak daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Çizelgeden % 30-70 besleme oranında çalışıldığında NTBA-MA kopolimerinde zincir uzunluklarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir.

Polimerlerin birim hacim başına düşen kohezif enerji yoğunlıkları (KEY) değerleri belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7. Sentezlenen ko- ve ter- Polimerlerin KEY Değerleri

Polimer	**KEY(δ)(cal/cm^3)$^{1/2}$**
NTBA-MA	11,27
HEMA-MA	-
NHMA-MA	-
AB-MA	-
NTBA-MA-ST	11,42
HEMA-MA-ST	11,20
NHMA-MA-ST	11,37
NTBA-MA-AB	12,32
HEMA-MA-AB	11,48
NHMA-MA-AB	11,33

Çizelge 5.7'de görüldüğü gibi sentezlenen ko- ve ter polimer türlerinin birim hacim başına düşen kohezif enerji yoğunluk (KEY) değerleri 11,20-12,32 arasında değişmekte olup. KEY değerlerinin birbirine yakınlığı dikkat çekmektedir. HEMA-MA, NHMA-MA ve AB-MA kopolimerleri için sağlıklı homojen çözelti ortamı oluşmadığı için KEY değerleri belirlenememiştir.

Sentezlenen polimerlerin yapısında bulunan bileşenlerin miktarları ^{1}H-NMR spektroskopisi yardımıyla belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.8. Sentezlenen Polimer Türlerinin ^{1}H-NMR ile Belirlenen Bileşen Miktarları

Polimerler	**NTBA-HEMA-NHMA**	**MA**	**ST-AB**
	^{1}H-NMR	**^{1}H-NMR**	**^{1}H-NMR**
NTBA-MA	47,8	52,2	-
HEMA-MA	69,8	30,2	-
NHMA-MA	75,4	24,6	-
NTBA-MA-ST	19,7	43,6	36,7
HEMA-MA-ST	16,1	49,7	34,2
NHMA-MA-ST	27,2	62,2	26,6
NTBA-MA-AB	47,8	38,3	13,9
HEMA-MA-AB	52,1	41,7	6,2

Çizelge 5.8'de terpolimer türlerinden Allil Benzen ile elde edilen terpolimerlerde terpolimer bileşimi içinde Allil Benzen miktarının oldukça az olduğı görülmektedir. Bu da Allil Benzenin reaksiyona girme zorluğundan kaynaklanmaktadır. Sterik engele sahip olan NTBA, NTBA-MA-ST yapısında oldukça az miktardadır. Buna rağmen NTBA-MA-AB yapısında ise oldukça fazla miktardadır. Bu durum yine Allil benzenin polimerizasyon reaksiyonuna yatkın olmaması ile açıklanabilir. NTBA-MA kopolimerinde ise Maleik anhidrit miktarının diğer kopolimerlerdekine göre daha fazla olduğu görülmektedir. Sentezlenen polimerler içerisinde en fazla Maleik Anhidrit içeren polimer NHMA-MA-ST terpolimeri olmuştur.

Termal analizlerinden elde edilen sonuçlara göre terpolimerlerden HEMA-MA-ST terpolimerinin, HEMA-MA kopolimerine göre sıcaklığa karşı daha dayanıklı olduğu, NHMA-MA-ST terpolimerinin ise NHMA-MA kopolimerine göre sıcaklığa karşı nispeten daha dayanıklı olduğunu görülmektedir. Bu da aromatik yapının ürünün termal kararlılığını artırdığını göstermektedir.

5.2. Öneriler

Elde edilen ko- ve ter- polimerler polimer yapısındaki maleik anhidritin çeşitli bileşiklerle reaksiyonu sonucu; maleik anhidrit üzerinden yapılacak modifikasyon realsiyonları ile; kontrollü salım, sularda serlik giderimi, ağır metal giderimi, antibakteriyel özellik kazanımı gibi pek çok alanda kullanılabilir. Sentezlenen polimerlere aromatik yapının eklenmesi ile termal kararlılığın artması ile yeni uygulama alanı edinilebilir.

6. KAYNAKLAR

Agrawal, A.K., Save S.N., Jassal M., 2003, Stimuli Sensitive Copolymer Poly(N-Tert-Butylacrylamide-Ranacrylamide): Processing İnto Thin Films And Their Transitional Behaviour, *Polymer*, 44, 7979–7988.

Akperov, E.O., Maharramov A.M., Akperov O.G., 2009, Uranyl İon Adsorption Using Novel Cross-Linked Maleic Anhydride–Allyl Propionate–Styrene Terpolymer, *Hydrometallurgy*, 100, 76–81.

Allen, P.E.M :Patrick, C.R., 1974. Kinetics Mechanisms of Polymerization Reactions, New York, USA.

Atıcı, Galiıoğlu O., Akar A., And Rahımıan R., 2001, Modication of Poly(Maleic Anhydride-Co-Styrene) With Hydroxyl Containing Compounds, *Turk J Chem* 25, 259 - 266.

Aynacı, E., 2009, (Aminometil)Polistirene Takılı Schiff Bazı Ve O'nun Ni(II) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve B-Galaktosidaz Enziminin İmmobilizasyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Ankara.

Aoyagı, T., Kotsuchıbashı Y., Kuboshıma Y., Yamamoto K., 2008, Synthesis and Characterization of Double Thermo-Responsive Block Copolymer Consisting N-isopropylacrylamide by Atom Transfer Radical Polymerization, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry,* DOI:10.1002/pola. 22925, 6142-6150.

Aoyagı, T., Kotsuchıbashı Y., Yamamoto K., Assembly behavior of double thermo-responsive block copolymers with controlled response temperature in aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science,* 336 , 67–72.

Bağda, E., 1976, Polimer Kimyası, *Institut Für Grenzflöchen Und Bioverfahrenstechnik Stuttgart Almanya*.

Bakan, J., Powell, T.,Roseman, T., Mansdorf, S., Eds.; Marcel Dekker, 1983. *In Controlled Release Delivery Systems*: New York, 1983.

Bamforda, C. H., Barb Nd W. G., 1952, The Copolymerızatıon of Styrene And Maleıc Anhydrıde Free Radıcal Reactıvıtıes Under Heterogeneous Condıtıons, Courtaulds Limited, *Research Laboratory, Lower Cookham Road, Maidenhead,* Berks.

Basan, S., 1999, Isısal Analiz Ders Notları, Sivas.

Basan, S., 2001, Polimer Kimyası, *Cumhuriyet Üniversitesi*, Sivas.

Bayrak, S., 2012, Maleik Anhidrit Kopolimeri İle Seramik Kompozitinin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Çorum, 61-87.

Baysal, B., 1981, "Polimer Kimyası Polimerizasyon Reaksiyonları", *ODTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Yayınevi,* Ankara, 1-366.

Baysal, Bahattin, 1994, "Polimer Kimyası" *Ortadoğu Teknik Üniversitesi, ODTÜ Basım İşliği.*

Beşergil, B., Mühendislik Plastikleri, *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Manisa.

Billmeyer, F.W., 1971. *Textbook of Polymer Science,* 2nd Ed., *Wiley-Interscience*, New York, 255-257.

Boztuğ, A., 1995, Bazı Maleik Anhidrit Terpolimerlerinin Sentez Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sivas.

Boztuğ, A., 1999, Bazı Maleik Anhidrit Terpolimerlerinin Ester Türevlerinde Bileşimin Isısal Ve Termomekanik Özelliklere Etkisi, Doktora Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Sivas.

Boztuğ, A., Basan S., 2004, Characterization And Synthesis of Maleic Anhydride-Styrene-Vinyl Acetate Terpolymer Ester Derivatives, *Journal of Materıals Scıence,* 39, 6843 – 6846.

Bunck, D. N., Sorenson G. P., Mahanthappa M. K., 2011, Cobalt-Mediated Radical Polymerization Routes to Poly(Vinyl Ester) Block Copolymers, Journal *of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 49, 242–249.

Büyüksarı, M., 2011, Polistirenin Farklı Anhidridlerle Kimyasal Modifikasyonu Ve Elde Edilen Modifiye Polistirenlerin Hidrazin Türevleriyle Kondensasyonunun İncelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Ciardelli, F., Carlini, C., Pertici, P. and Valentini, G., 1989, Polymer effect on catalyses by macromolecules transition metal complexes, Journal of Macromoleculer Science-Chemistry, A26 (2-3):327-347.

Chen, R.J., Chang, F.C., 1993, Rubber Toghened Polyblends of Polycarbonate With Styrene Maleic Anhydride Copolymer, *Polymer Networks Blends*, 3, 2, 107-114.

Chitanu, B., Bacu E., Charlotte G., Carpov A., Couture A., Grandclaudon P., Singurel G., 2002, Potential Drug Delivery Systems From Maleic Anhydride Copolymers And Phenothiazine Derivatives, *European Polymer Journal*, 38, 1509–1513.

Chıtanu, G.C., Popescu I., Suflet D. M., Pelın I. M., Bıomedıcal Applıcatıons of Maleıc Anhydrıde Copolymers, *Academıa Română Revue Roumaine De Chimie.*, 2011, 56(3), 173-188.

Consiglio, G., Benedetto S. D., 1997, 155. The Enantioselective Copolymerisation of Allylbenzene, L-Aılyl-4-(Trifluorornethyl)Benzene, And 1-Allyl-4-Methoxybenzene With Carbon Monoxide*, Helvetıccah Imıcaa* Cta- Vol. 80, 2204-2214.

Cowie, J.M.G., Ferguson, R., Mcewen, I.J., Reid, V.M.C., 1994, Miscibility İn Terpolymer-Copolymer Blends, *Polymer*,35, 7, 1473-1476.

Cowie, J.M.G., 1985, In Alternating Copolymers; Ed.; *Plenum:* New York, Ch.2

Çakal, C., 2004, Phema Bazlı Yanık, Yara Örtü Materyalleri,Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Çaykara, T., Özyüreka C., Kantoğlu Ö., Erdoğan B., Thermal Behavior of Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate-Maleic Acid) Networks, *Polymer Degradation And Stability*, 80 339–343.

Çaykara, T., Yörük D., Demirci S., 2008, Preparation And Characterization of Poly(N-Tertbutylacrylamide-Co-Acrylamide) Ferrogel, *Wiley Interscience,* DOI 10.1002/App.29095.

Çelik, S., 2011, Poli (4-Vinilpiridin) Homopolimeri, Maleik Anhidrit Ve N-İzopropil Akrilamid İle Kopolimer Ve Terpolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Çolak, B., 2009, Maleik Anhidrit Kopolimerinin Asetilsalisilik İle Kimyasal Modifikasyonu ve Kontrollü Salımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 35-64.

Dedelioğlu, A., 2008, Tiyazol Ve Siklobütan Halkası İçeren Yeni Bir Metakrilamit Monomerinin Sentezi Ve Kopolimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.*

Delibaş, A., 2008, (Aril)Oksikarbonil Ve (Aril)Amit Yan Dallı Metakrilat Polimerlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri*, S. 128.

Ekberov, O.H., Basan S.,1995, *Polimer Kimyası Laboratuvarı*, Sivas.

Ekberov, O. H., Zengin H. B., Basan S., 2005, Maleik Anhidrit–Stiren Kopolimerinin Amid Ve İmid Türevlerinin Sentezi Ve Isısal Davranışları, *C.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi* Cilt 26 Sayı 2, SİVAS.

Elsabee, M.Z., Al-Sabagh A.M., El-Din N.M.R., Morsi R.E., 2009, Styrene-Maleic Anhydride Copolymer Esters As Flow İmprovers of Waxy Crude Oil, Journal of Petroleum *Science And Engineering*, 65 139–146.

Emdi, D., 2007, 2-[(Pridin-3-İl-Metilen)Amino]Fenolün Yükseltgen Polimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Evcin, A., 2012, Http://Www2.Aku.Edu.Tr/, Polimer Kimysası, 14 S.

Fang, D., 2007, Synthesis, Characterization And Modeling of Porous Copolymer Particles, Doctor of Philosophy, *The University of Waterloo İn Fulfillment, Waterloo, Ontario, Canada.*

Fessenden, R.J. And Fessenden, J.S., 1992, Organik Kimya, Çev. Tahsin UYAR, *Güneş Kitapevi, I. Baskı*, Ankara.

Fessenden, R.J. and Fessenden J.S., 2001, *"Organik Kimya", Çev. Tahsin Uyar, Günes Kitapevi, 1. Basım,* 1226 s, Ankara.

Fernández-García, M., Mu˜Noz-Bonilla A., 2012, Polymeric Materials With Antimicrobial Activity, *Progress İn Polymer Science*, 37 (2012) 281– 339, Spain.

Hanna, M.W.; Ashbaugh, A.L.J., 1964. Phys. Chem., 68, 811. Sandoval, A.A.; Hanna, *M.W.J. Phys. Chem*., 70, 1203.

Hazer B., 1993 Polimer Teknolojisi, *KTÜ Basımevi,* Trabzon.

He, C., Liu X.M., Pramoda K.P., Yang Y.Y., Chow S.Y., 2004, Cholesteryl-Grafted Functional Amphiphilic Poly(N-İsopropylacrylamide-Co-N-Hydroxylmethylacrylamide): Synthesis, Temperaturesensitivity, Self-Assembly And Encapsulation of A Hydrophobic Agent, *Biomaterials*, 25 2619–2628.

Huglin, M. B., Goiti E. And Rego J. M., 2001, Some Observations on The Copolymerizastion of Styrene With Furfuryl Methacrylate, *Polymer,* Vol. 42, 10187-10193.

Grossel, M.C., Smith P.G.R., Koo J.S., Williams R.B., Whitcombe M.J., Synthesis And Characterization of Methacrylate Based Copolymer For İntegrated Optical Application, University of Southampton.

Güneş, H.H., 2012, Polistirenin Çift Fonksiyonlaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Jose, L. and Rajasekhoran, V.N., 1996, Catalyse-like activity of divinylbenzene (DVB)-cross linked polyakrilamide supported amino metal complexes, Europan Polymer Journal, 32 (12):1431-1435.

Karagöz, M.H., 1996, Stiren Akrilonitril Kopolimerlerinin Fiziksel Ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Van.

Kaya, E., 2004, Alkil Ve Aril Yan Gruplu Metakrilat Monomerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Ve Polimerlerinin Bazı Ticari Polimerlerle Karışabilirliklerinin Termal İncelenmesi, Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimeri Enstitüsü*, Elazığ, 8-10.

Keskin, B., 2009, Maleik Anhidrit Kopolimerinin Parasetamol İle Kimyasal Modifikasyonu Ve Kontrollü Salımının İncelenmesi Yüksek Lisans Tez, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Keskin, G.S., 2010, Metil Akrilat- Maleik Anhidrit Kopolimerinin Sentezi Ve Polipirol İle Kompozitinin Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Kim, S.Y., Byun D.J., Shin D.K., Liu J., 1999, Polymerization of Allylbenzene With Metallocene Catalysts, *Polymer Bulletin* 42, 265–272.

Kim, S. Y., Byun D.J., 2000, Selective Chain Transfer Reactions İn Metallocene Catalyzed Copolymerization of Thylene With Allylbenzene, *Macromolecules*, 33, 1921-1923.

Kovacic, P., Kyriakis, A., 1962, Polymerisation of Benzene to p-Polyphenyl Tetrahedron Letters, No. 11, 467-469.

Kurt, G., Miller S.A., 2012, Yeni Biyoyenilenebilir Poliester Termoplastikler, *26. Ulusal Kimya Kongresi*, IP-TR-050.

Li, Y., Zheng Y., Li Ya., , Pan L., 2007, Synthesis of Novel Functional Polyolefin Containing Carboxylic Acid Via Friedelecrafts Acylation Reaction, *Polymer*, 48 2496e2502

Madruga, E.L., Martinez G., Saznchez-Chavesa M., Ferna´Ndez-Monreal C., Monomer Reactivity Ratios And Microstructural Analysis of 2-Hydroxyethyl Methacrylate–T-Butyl Acrylate Copolymers, *Polymer*, 41 6021–6026.

Mandal, B. M., Guha S., 2004, Dispersion Polymerization of Acrylamide III. Partial İsopropyl Ester of Poly(Vinyl Methyl Ether-Alt-Maleic Anhydride) As A Stabilizer, *Journal of Colloid And Interface Science*, Vol. 271, 55–59.

Mark, H. F., Mcketta, J. J., Othmer, D. S., "Encyclopedia of Chemical Technology 19th Ed", *Wiley İnterscience*, New York, 1-793.

Martuscelli, E., Musto P., Ragosta G., Scarinizi G.,1996, A Polymer Network of Unsaturate Polyester And Bismaleimide Resin: 1.Kineticks, Mechanism And Molecular Structure, *Polymer* Vol.37 Number 18 Page 4025-4032.

Maurya, M.R., Kumar, A., Manikandan, P. and Chand, S., 2004, Synthesis and characterization and catalytic potential of oxovanadium(IV) based coordination polymers having a bridging methylene group, Applied Catalyses, A:General, 277 (1-2):45-53.

Mayes, A. G., Saeed A., Georget D. M.R., 2012, Solution thermal properties of a family of thermo-responsive N-isopropyl acrylamide-co-N-hydroxymethyl acrylamide copolymers – Aspects intrinsic to the polymers, *Reactive & Functional Polymers*, 72 ,77–82.

Mazı, H., 2006, Poli(Maleik Anhidrit-Alt-1-Hegzen)'İn Sentezi, Karakterizasyonui Aşılanmış Poli(Etilen Oksit) Türevleri Ve Kopolimer Matriksinin Üzerine İntervaz Enziminin İmmobilizasyonu, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 39-84

Moore, J.C., 1981, In Liquid Chromatography of Polymers And Related Materials, Part 3, *Marcel Dekker*, New York.

Neradovic, D., Hinrichs W.L.J., Bosch K.J.J., Hennink W.E., 1999, Poly(N-isopropylacrylamide) with hydrolyzable lactic acid ester side groups: a new type of thermosensitive polymer, *Macromol. Rapid Commun.* 20, 577–581.

Nurkeeva, Z.S., Khutoryanskiy, V.V., Mun, A.G., Sherbakova, M.V., Ivanschenko, A.T. and Aitkhozhina, N.A., 2004, Polycomplexes of poly(acrylic acid) with streptomycin sulfate and their antibacterial activity, Europan Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutic, 57 (2):245-249.

N02-07007, Tert-Butylacrylamide, Prepared For The National Cancer Institute (NCI) For Consideration by The Chemical Selection Working Group (CSWG) by *Technical Resources International, Inc.*, No. -107-58-4.

Pazhanisamy, P., Bharathi S., Jeyanthi P.,.Brundha B.A., 2012, N-TERT-Butylacrylamıde Based Copolymers-Iı: Synthesıs And Characterızatıon of Poly (N-Tertbutylacrylamıde - Co - 2, 4-Dıchlorophenyl Methacrylate), *Rasayan Journal Chemistry*, Vol. 5 No.3 286-292.

Pişkin, E., 1987, *Polimer Teknolojisine Giriş*, İstanbul.

Renken, A., Belkhırıa S., Meyer T., 1994, Styrene Maleıc Anhydrıde Copolymerızatıon In A Recycle Tubular Reactor: Reactor Stabılıty And Product Qualıty, *Chemical Engineering Science*., Vol. 49, No. 248, Pp. 4981-4990.

Rieger, B., Wursche R., 2000, Functional Poly(1,4-Ketone)S With Pendant Hydroxy Moieties, 1 Pd(II)-Catalyzed Alternating Copolymerization of Carbon Monoxide And Allylbenzene Derivatives, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 2861–2868.

Rivas, B. L., Villoslada I.M., 2000, Synthesis And Behaviour of Two Copolymers of Poly[Acrylamide-Co-(N-(Hydroxymethyl)Acrylamide)] İn Ultrafiltration Experiments, *Polymer Bulletin*, Vol. 44, Issue 2, Pp 159-165.

Rzaev, Z.M.O., Dinçer S., Köseli V., Kesim H., Pişkin E., 2002, Radical Copolymerization of N-İsopropylacrylamide With Anhydrides of Maleic And Citraconic Acids, *European Polymer Journal*, 38 2143–2152.

Saçak, M., 2002, Polimer Kimyası, *Gazi Kitap Evi*, 495s.

Seymour, R.B., Carraher C.E.Jr., An Introduction to Polymer Chemistry, *Marcel Dekker Inc.*, 2nd Ed., New York.

Sivaram, S., Kumar K.R., 2001, Copolymerization of ethylene with aromatic vinyl monomers using metallocenes, *Polymer İnternational*, 50, 367-374.

Smirnov, V.V., Nikolaev S.A., Murav'eva G. P., Tyurina L.A., and Vasil'kov A.Y., 2007, Allylic Isomerization of Allylbenzene on Nanosized Gold Particles, *Kinetics and Catalysis*, Vol. 48, No. 2, 265–270.

Söderholm, K.J., Richards N. D., Batich C. D., 2004, Effect of Molar Mass of An Experimental Primer on Shear Bond Strength to Dentin, *Wiley Periodicals, Inc. J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater*, 70B: 384–388.

Soykan, C And Özdemir, E., 2003, Free Radical Copolymerization of [(4-Isopropyl Phenyl) Oxycarbonyl] Methyl Methacrylate With Acrylonitrile And Methyl Methacrylate, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 88(9), 2331-2338.

Stayton, P. S., Ve Ark., 2006, Ph-Responsive Poly(Styrene-Alt-Maleic Anhydride) Alkylamide Copolymers For Intracellular Drug Delivery, *Biomacromolecules*, Vol. 7, 2407-2414.

Suljovrujic, E.H., Tomic´ S. Lj., Micic M.M., Filipovic J.M., 2007, Swelling And Drug Release Behavior of Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate/İtaconic Acid) Copolymeric Hydrogels Obtained by Gamma İrradiation, *Radiation Physics And Chemistry*, 76 801–810.

Ulubayram, K., Hasırcı, N., 1992, Polyurethanes: Effect of Chemical Composition on Mechanical Properties And Oxygen Permeability, *Polymer*, 33 (10), 2084-2088.

Varvara, S., Muresan, L., Popescu, I.C. and Maurin, G., 2004, Copper electrodeposition from sulfateelectrolytes in the presence of hydroxyehylated 2-buthane-1,4-diol, Hydrometallurgy, 75 (1,4):147-156.

Vosburgh, W.C.; Cooper, G. R. J, 1970, *Am. Chem. Soc*. 1941,63,437. Butler, G.B.; Badgett, T.; Sharabash, M.J. *Macromol. Sci., Chem.* A4, 51.

Wu, L., Shen J., Chen H., Gao C., 2006, CO_2 Facilitated Transport Through An Acrylamide And Maleic Anhydride Copolymer Membrane, *Desalination*, 193 313–320.

Xu, Z.K., Nie F.Q., Wan L.S., Ye P., Wu J., 2004, Acrylonitrile-Based Copolymers Containing Reactive Groups: Synthesis And Preparation of Ultrafiltration Membranes, *Journal of Membrane Science*, 230 1–11.

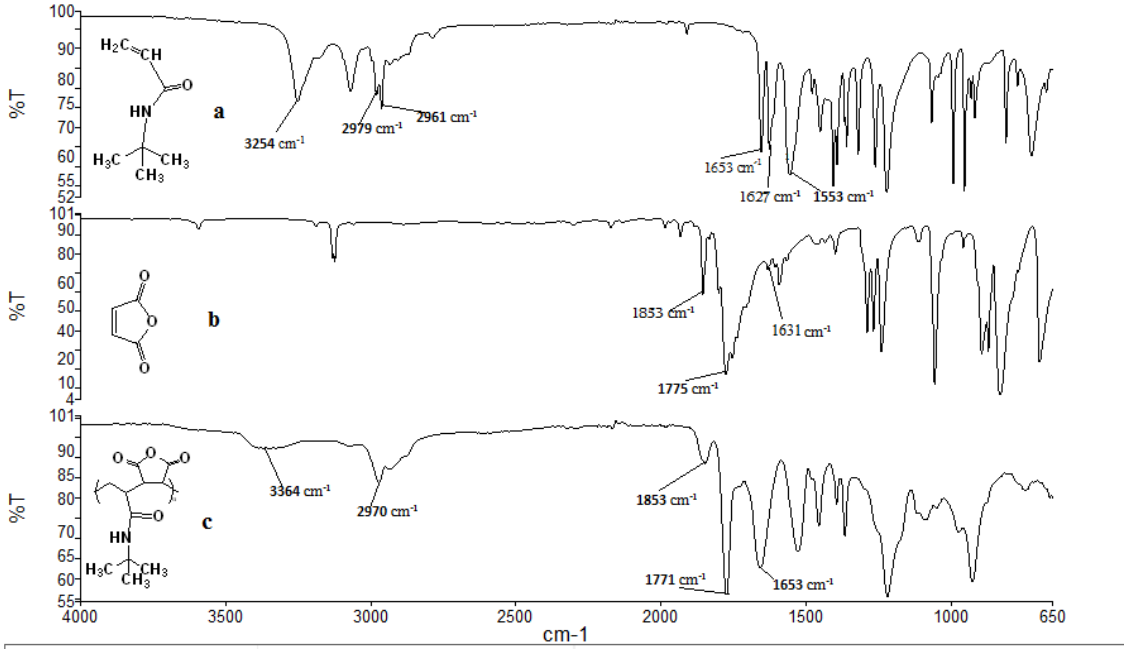
Yang, W., Deng J., 2005, Grafting Copolymerization of Styrene And Maleic Anhydride Binary Monomer Systems İnduced by UV İrradiation, *European Polymer Journal*, 41, 2685–2692, China.

Zengin, H. B., 1999, Bazı Maleik Anhidrit Kopolimerlerinin Değişik Amit Ve İmit Türevlerinin Sentezi Ve Isısal Bozunması, Doktora Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas,* 52-145.

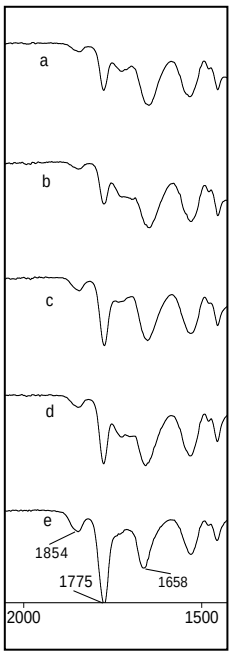
Zengin, H.B., Basan, S. Ve Ekberov, O.H., 2005, Maleik Anhidrit–Stiren Kopolimerinin Amid Ve İmid Türevlerinin Sentezi Ve Isısal Davranışları, *C.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi*, *Sivas*, Cilt 26, Sayı 2.

7.EKLER

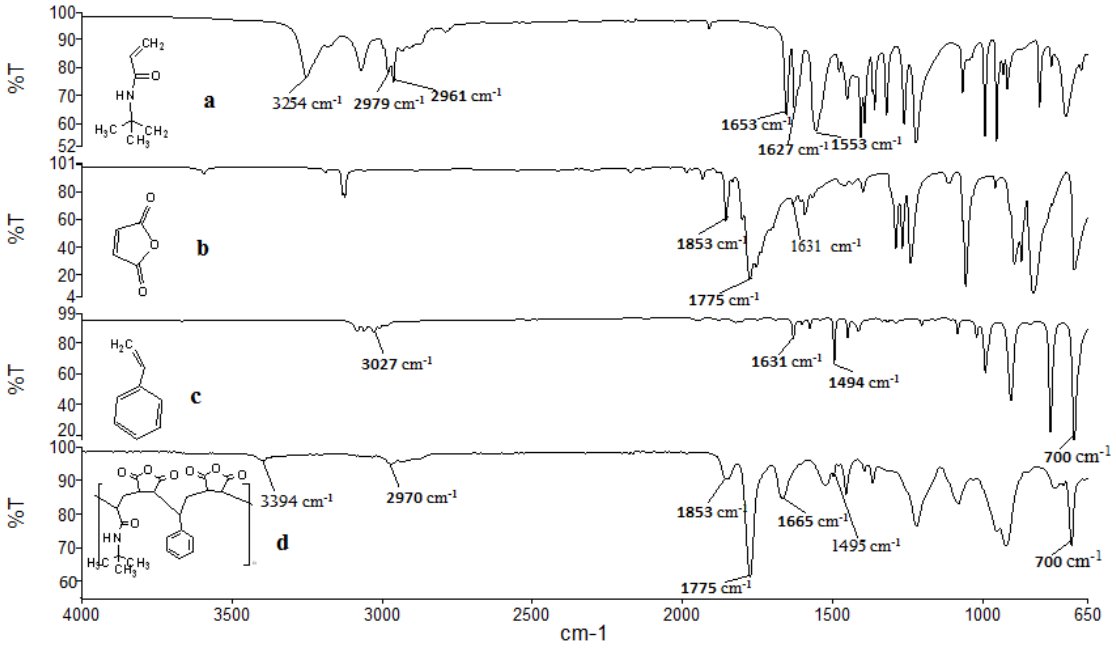
7.1. EK-1 FT-IR Spektrumları



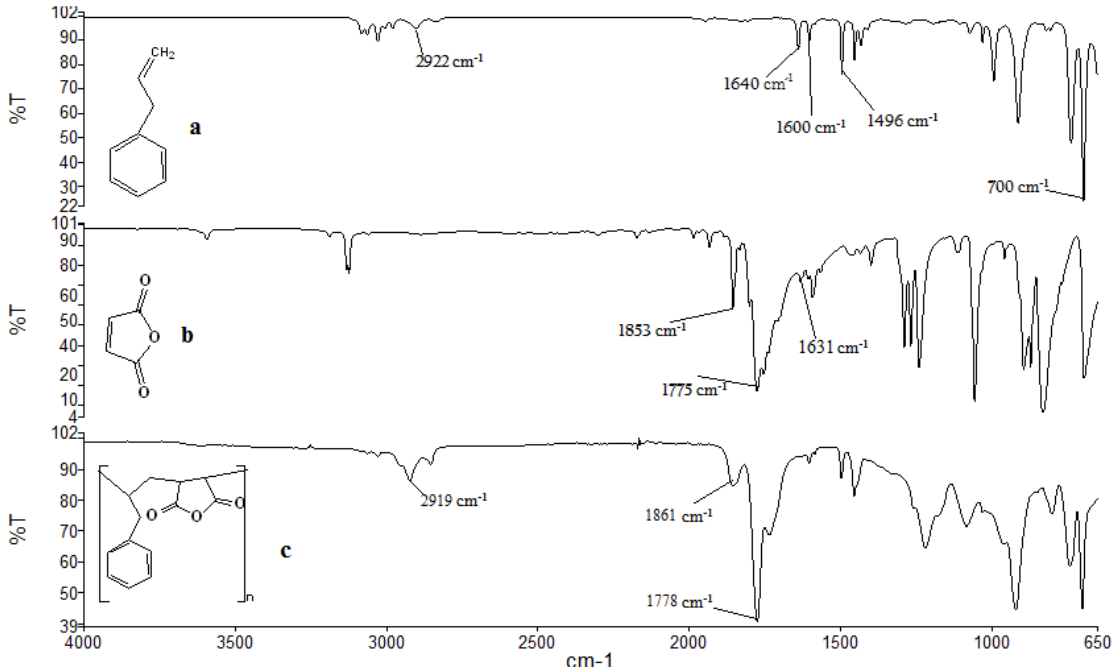
Şekil 7.1. NTBA-MA kopolimerinin FT-IR spektrumu (a: NTBA monomeri, b: MA monomeri, c: NTBA-MA kopolimeri)



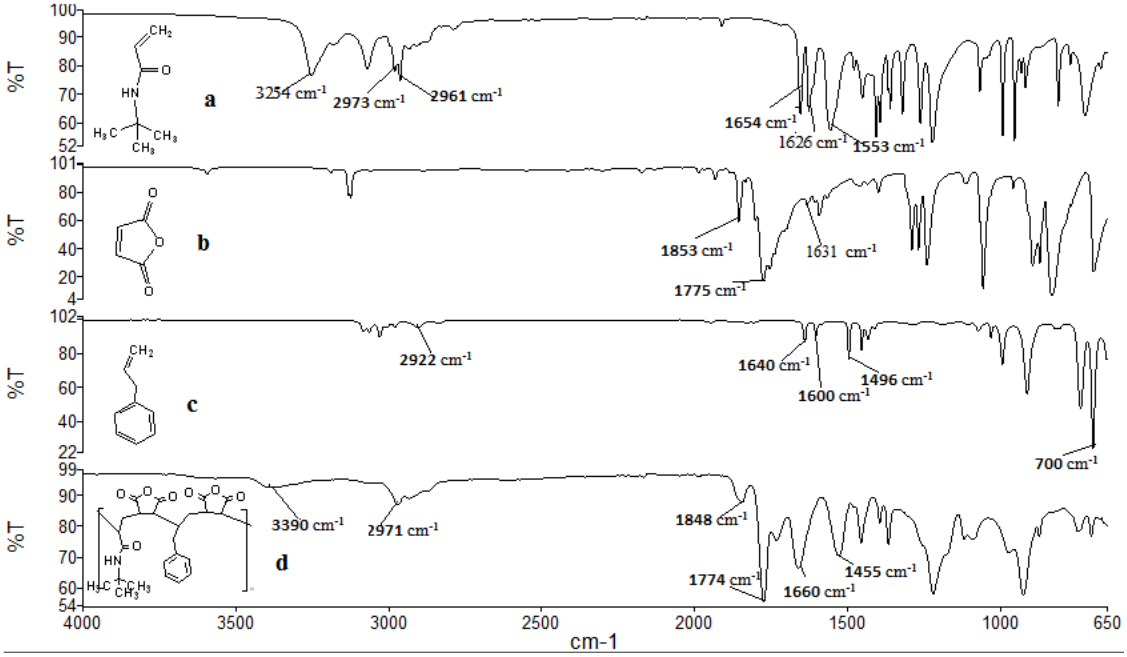
Şekil 7.2. FTIR spectra of the poly(NTBA-co-MA)s preparing in different monomer feed. NTBA-MA; 70:30(a), 60:40(b), 50:50(c), 40:60(d), 30:70(e).



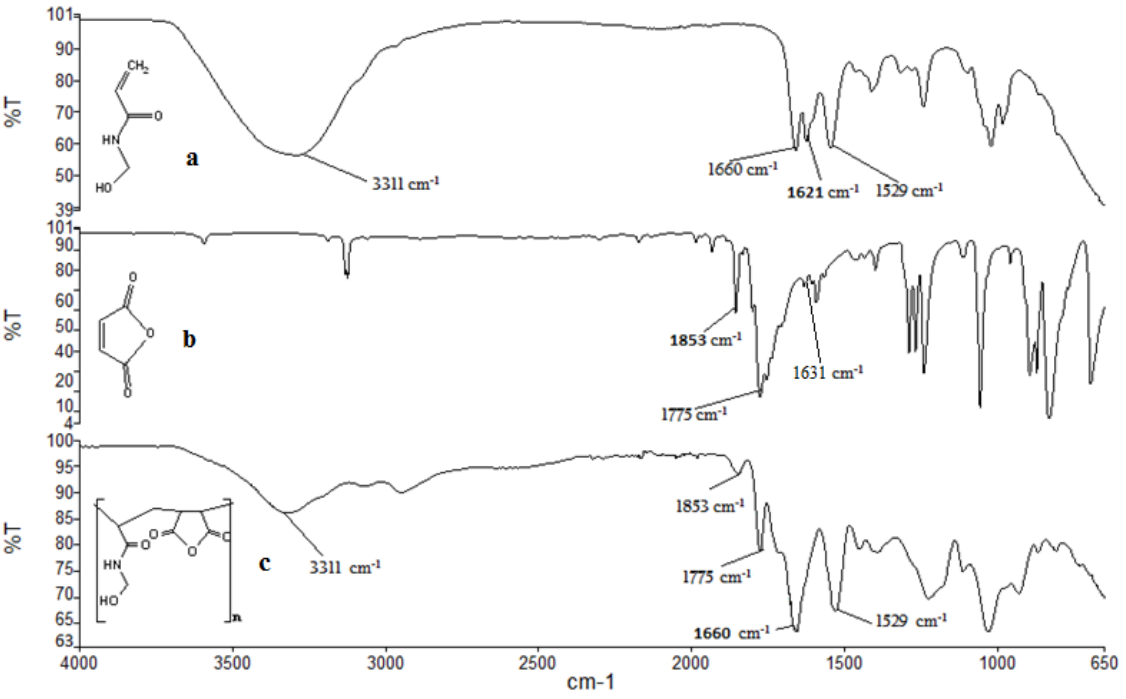
Şekil 7. 3. NTBA -MA-St terpolimerinin FT-IR spektrumu (a: NTBA monomeri, b: MA monomeri, c: St monomeri, d: NTBA -MA-St terpolimeri)



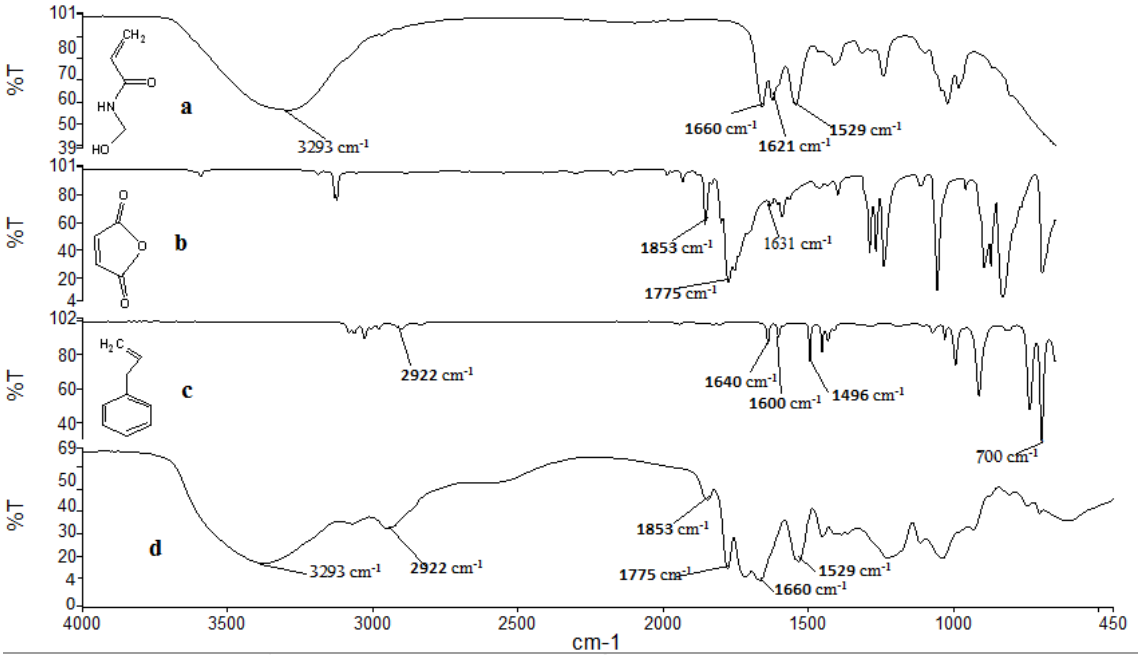
Şekil 7.4. AB-MA-kopolimerinin FT-IR spektrumu (a: AB monomeri, b: MA monomeri, c: AB –MA kopolimeri)



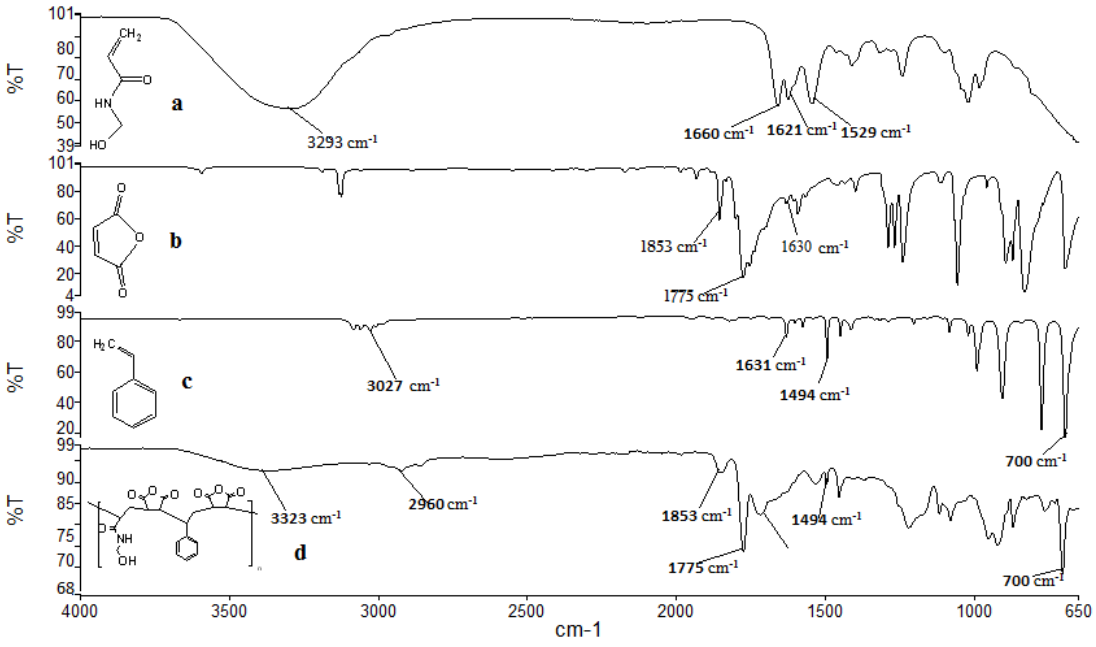
Şekil 7.5. NTBA-MA-AB terpolimerinin FT-IR spektrumu (a: NTBA monomeri, b: MA monomeri, c: AB monomeri, d: NTBA-MA-AB terpolimeri)



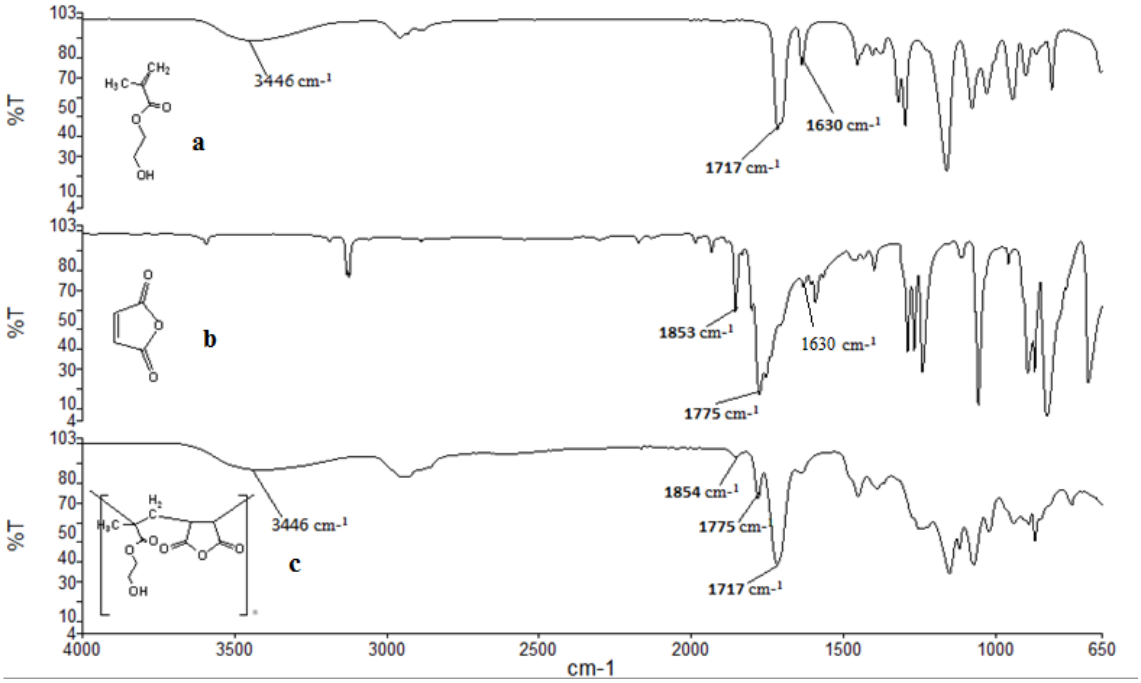
Şekil 7.6. NHMA-MA kopolimerinin FT-IR spektrumu (a: NHMA monomeri, b: MA monomeri, c: NHMA-MA)



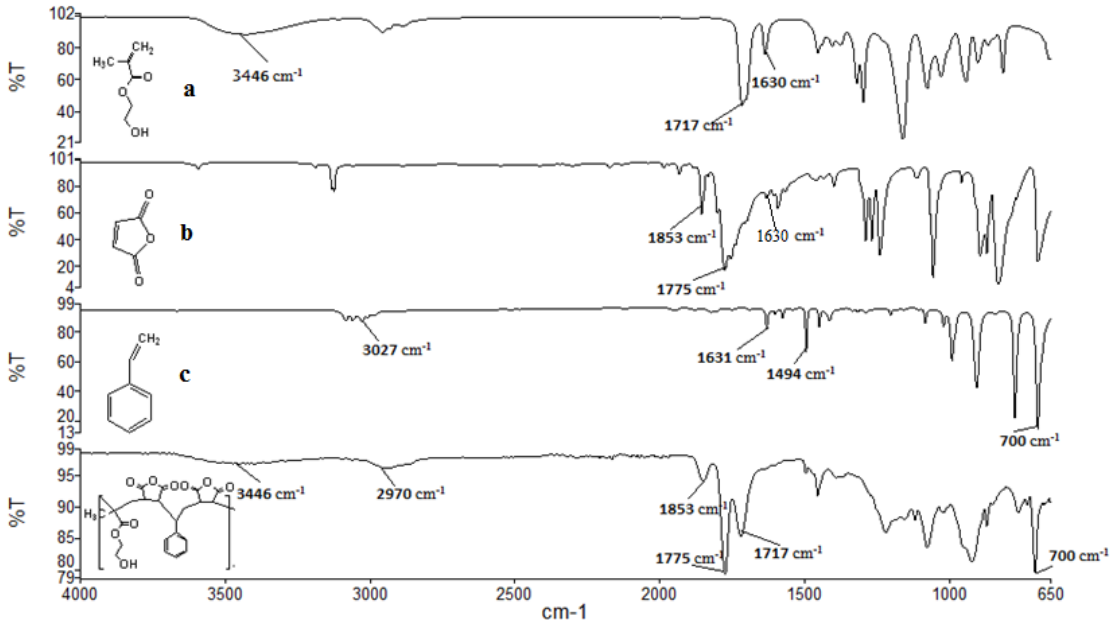
Şekil 7.7. NHMA-MA-AB terpolimerinin FT-IR spektrumu (a: NHMA monomeri, b: MA monomeri, c: AB monomeri, d: NHMA-MA-AB terpolimeri)



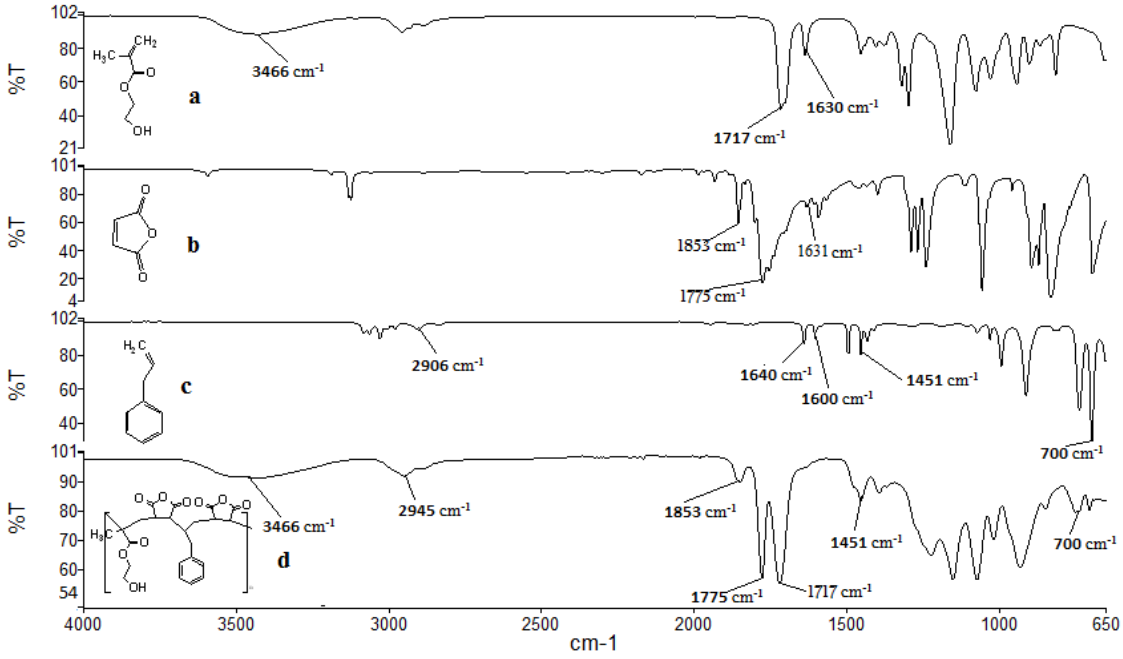
Şekil 7.8. NHMA-MA-ST terpolimerinin FT-IR spektrumu (a: NHMA monomeri, b: MA monomeri, c: ST monomeri, d: NHMA-MA-ST terpolimeri)



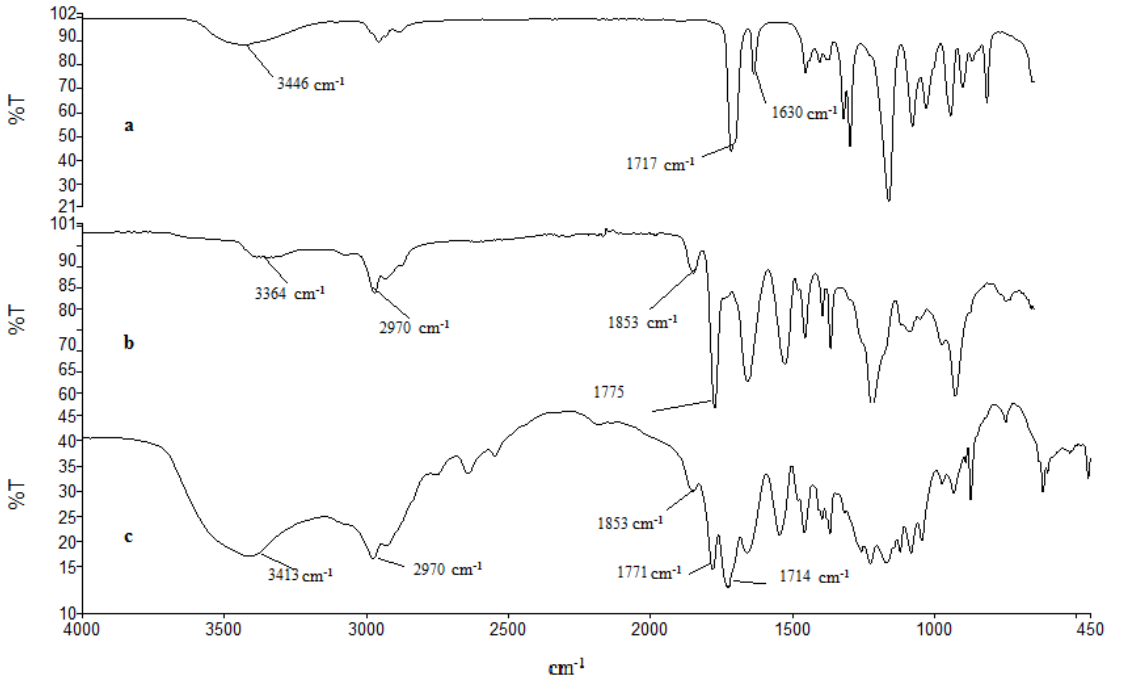
Şekil 7.9. HEMA-MA kopolimerinin FT-IR spektrumu (a: HEMA monomeri, b: MA monomeri, c: HEMA-MA)



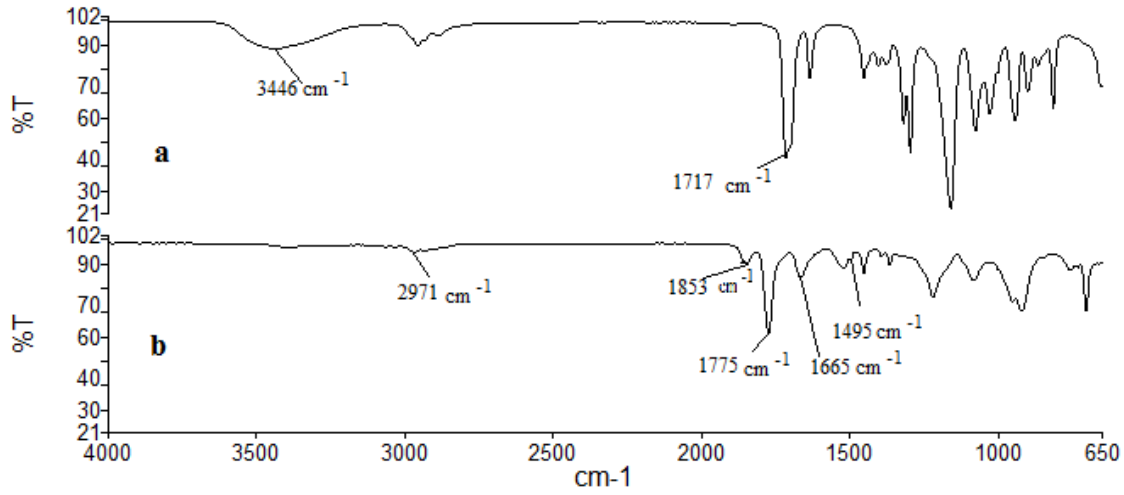
Şekil 7.10 HEMA -MA-ST terpolimerinin FT-IR spektrumu (a: HEMA monomeri, b: MA monomeri, c: ST monomeri, d: HEMA -MA-ST terpolimeri)



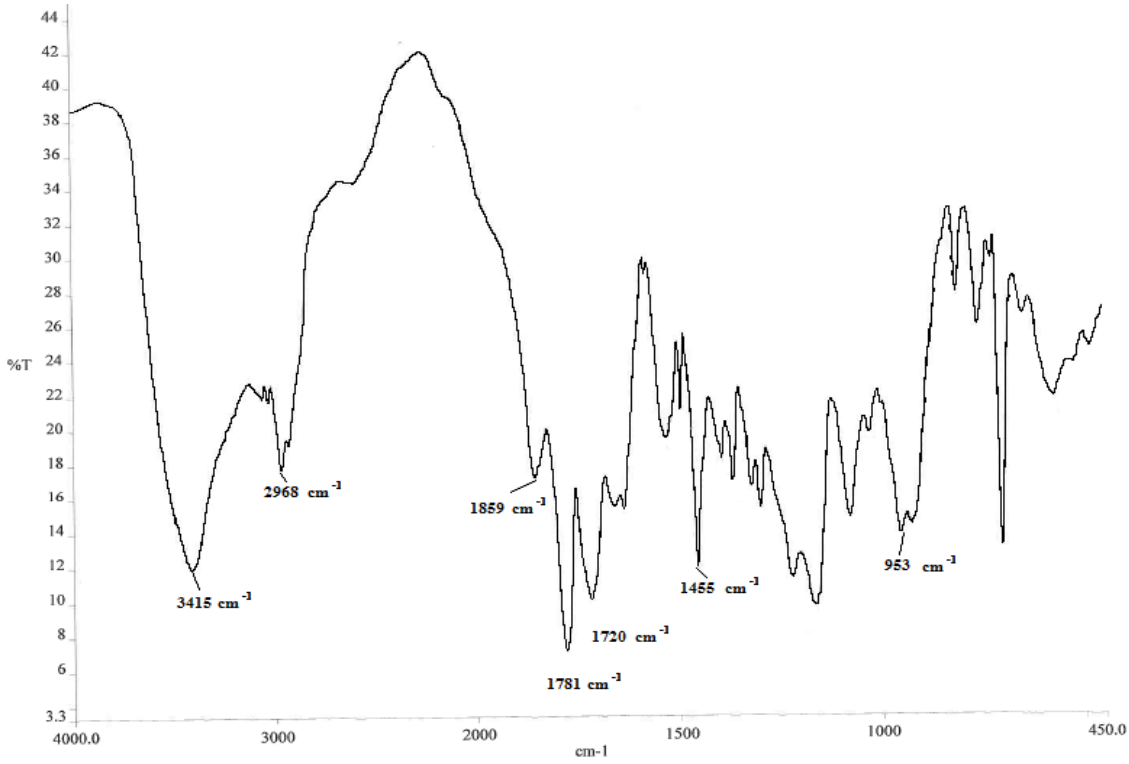
Şekil 7.11. HEMA -MA-AB terpolimerinin FT-IR spektrumu (a: HEMA monomeri, b: MA monomeri, c: AB monomeri, d: HEMA -MA-AB terpolimeri)



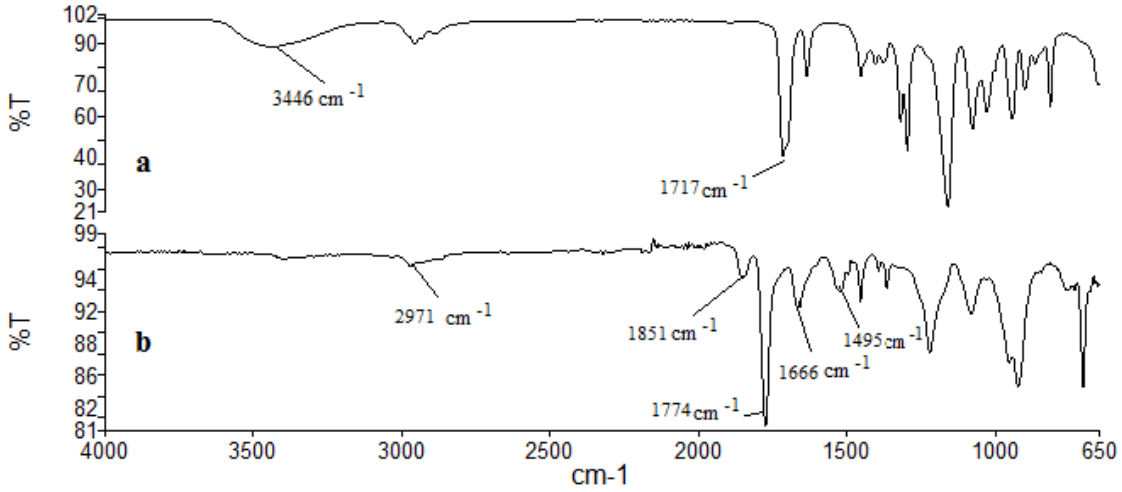
Şekil 7.12. HEMA Modifiye NTBA-MA kopolimeri FT-IR spektrumu (a:HEMA monomeri, b:NTBA-MA kopolimeri, c:HEMA modifiye NTBA-MA kopolimeri)



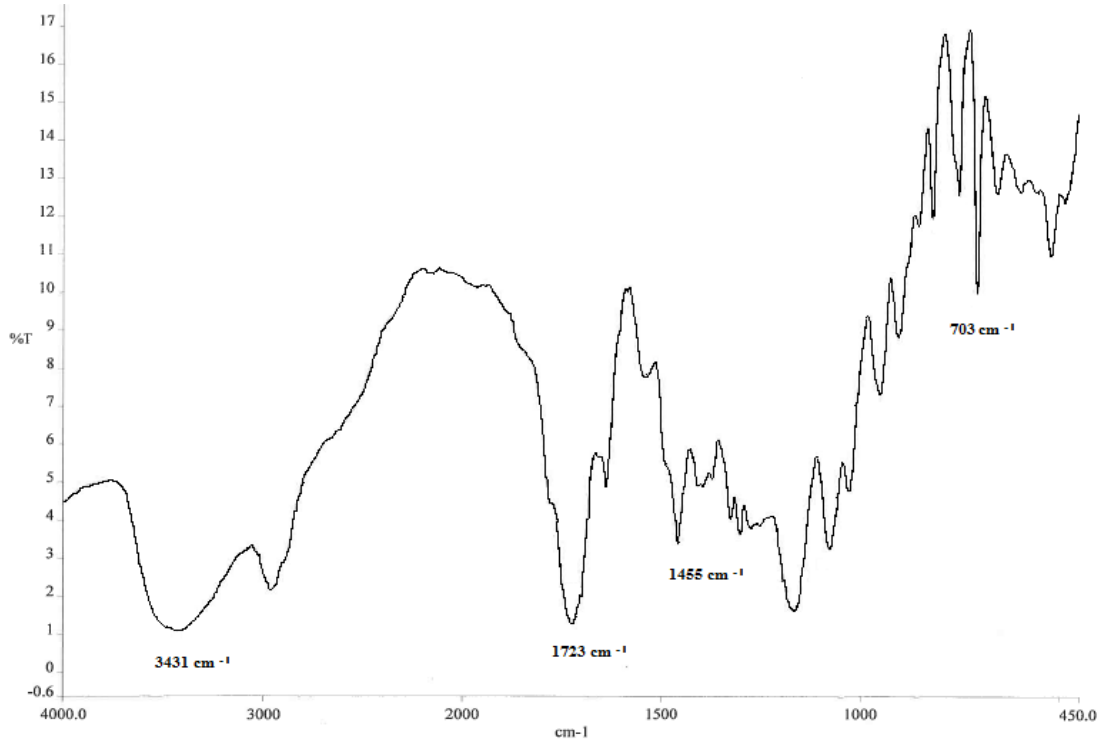
Şekil 7.13. a:HEMA monomeri, b:NTBA-MA-ST terpolimeri AIBN ile Sentezlenen



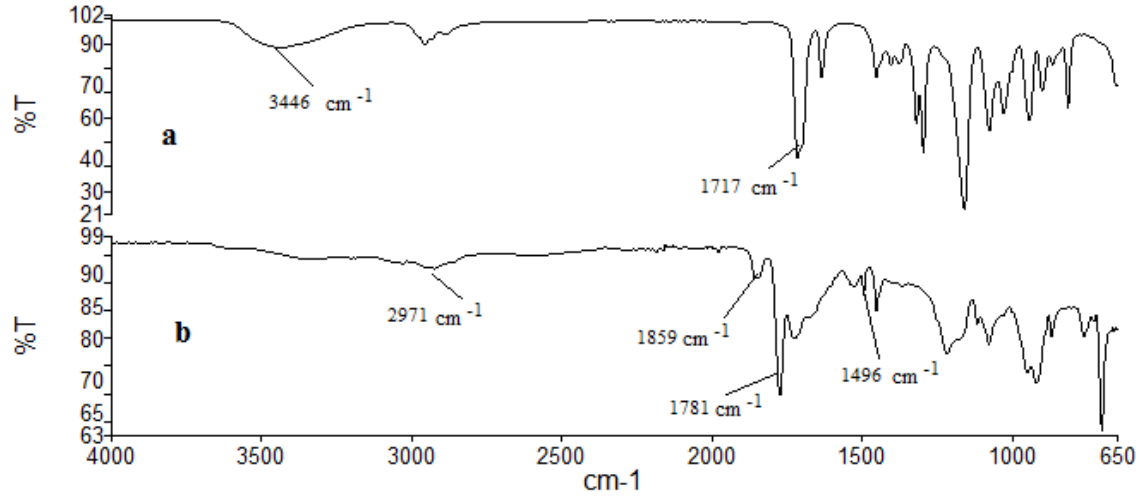
Şekil 7.14 HEMA Modifiye NTBA-MA-ST terpolimeri FT-IR spektrumu (a:HEMA monomeri, b:NTBA-MA-ST terpolimeri, c:HEMA modifiye NTBA-MA-ST terpolimeri



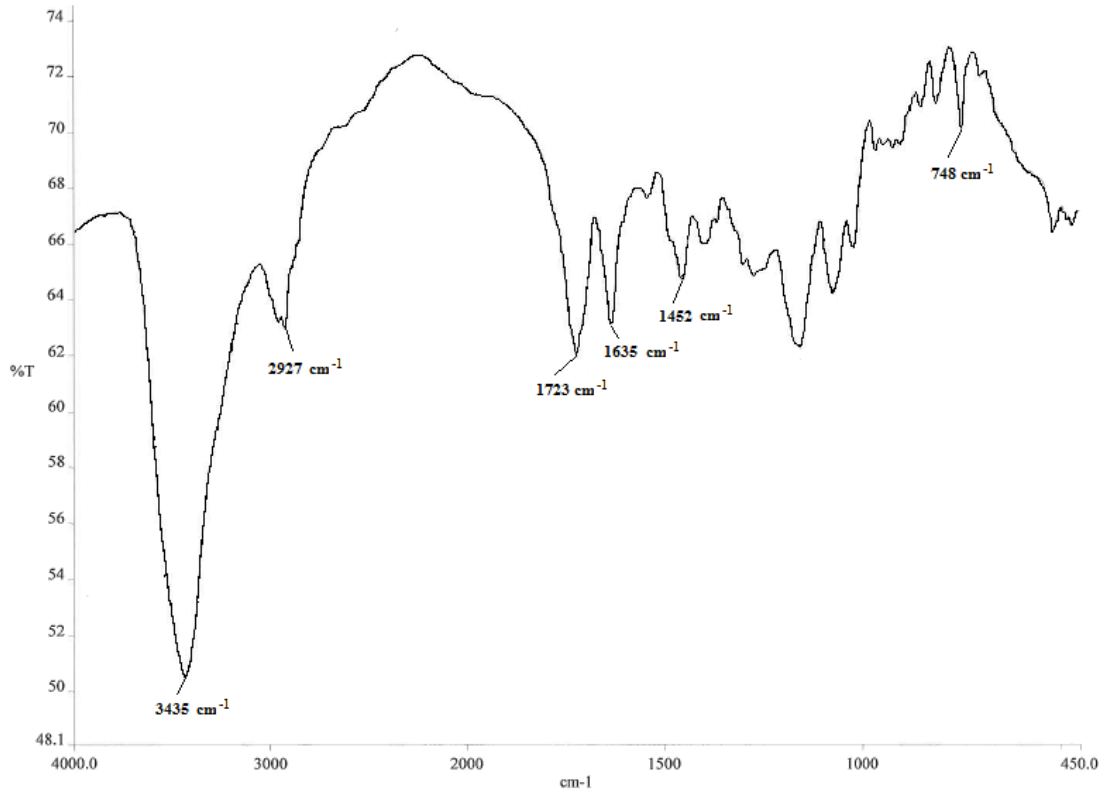
Şekil 7.15. a:HEMA monomeri, b:NTBA-MA-ST terpolimeri (BPO ile sentezlenen)



Şekil 7.16 HEMA Modifiye NTBA-MA-ST terpolimeri FT-IR spektrumu (a:HEMA monomeri, b:NTBA-MA-ST terpolimeri, c:HEMA modifiye NTBA-MA-ST terpolimeri (BPO ile sentezlenen)

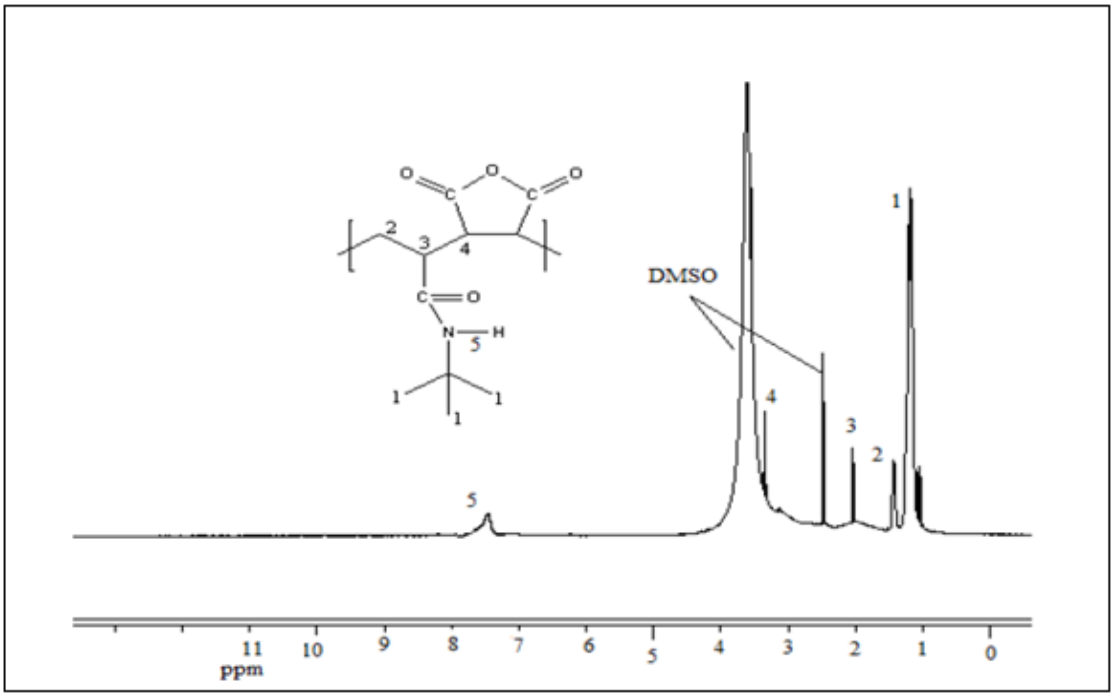


Şekil 7.17. a:HEMA monomeri, b:NTBA-MA-AB terpolimeri

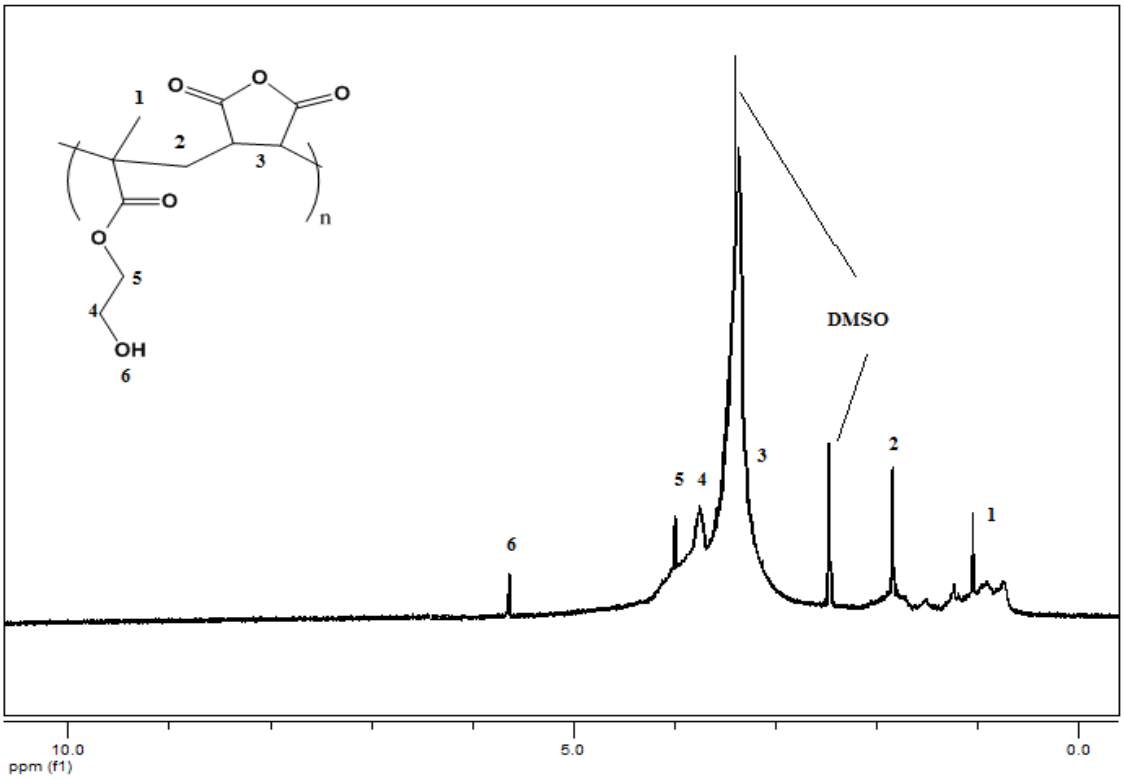


Şekil 7.18 HEMA Modifiye NTBA-MA-ST terpolimeri FT-IR spektrumu (a:HEMA monomeri, b:NTBA-MA-AB terpolimeri, c:HEMA modifiye NTBA-MA-AB terpolimeri

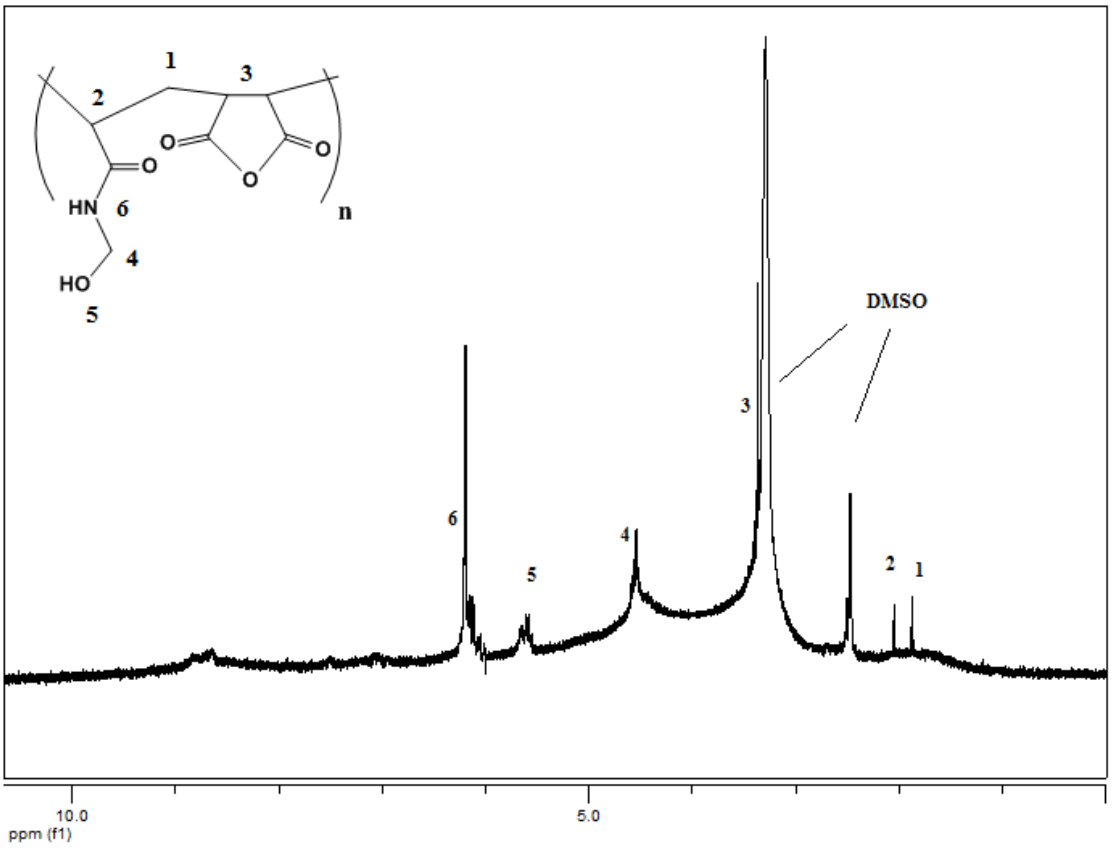
7.2. EK-2 ^{1}H-NMR Spektrumları



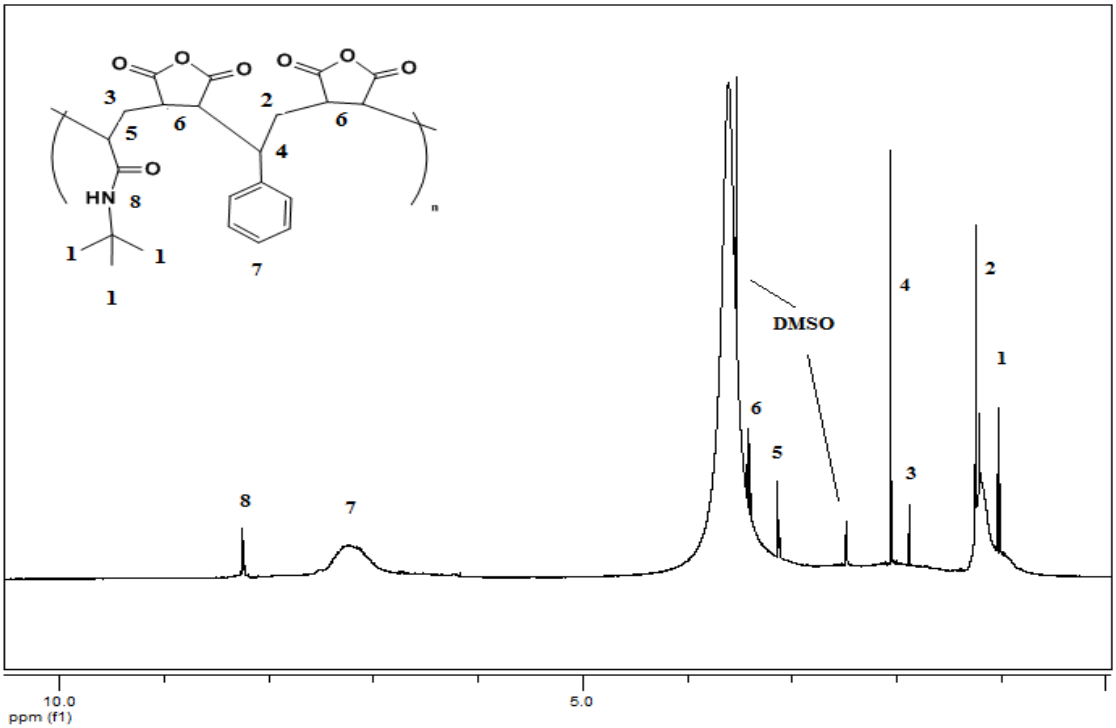
Şekil 7.19. Poli(NTBA-ko-MA) kopolimerinin ^{1}H-NMR spektrumu



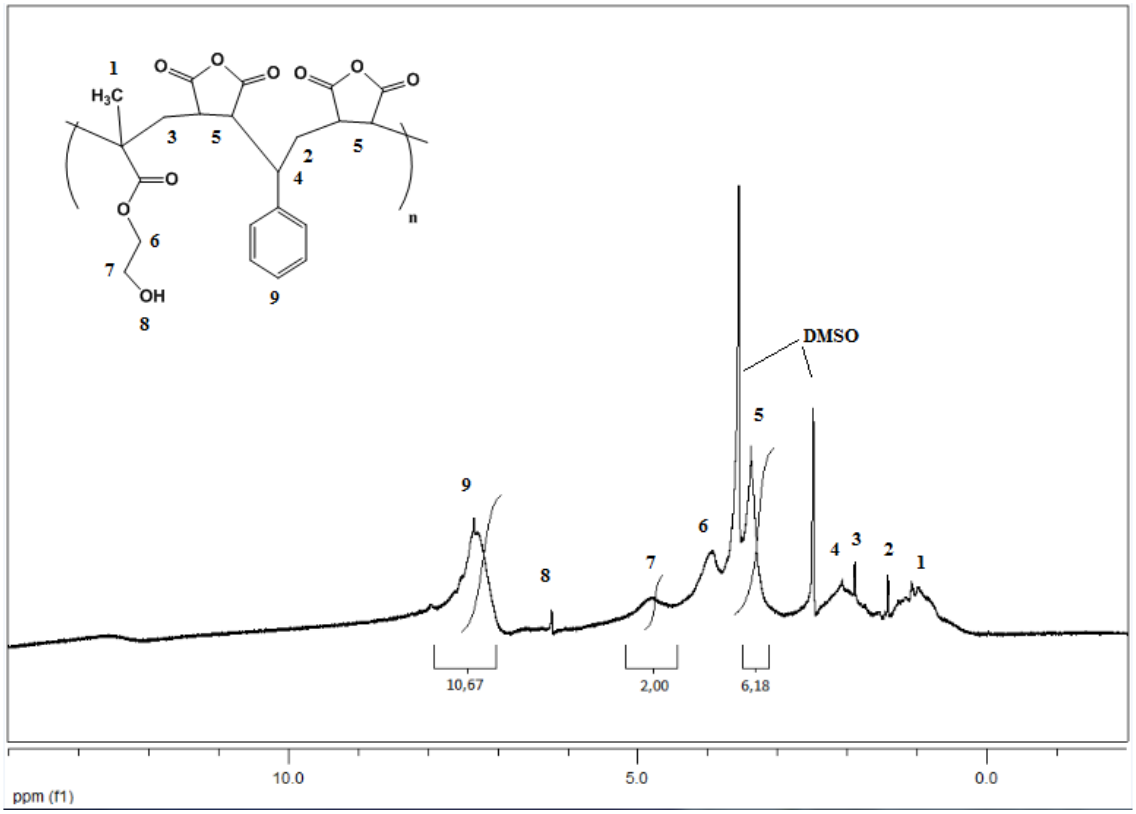
Şekil 7.20. Poli(HEMA-ko-MA) polimerinin 1H-NMR spektrumu



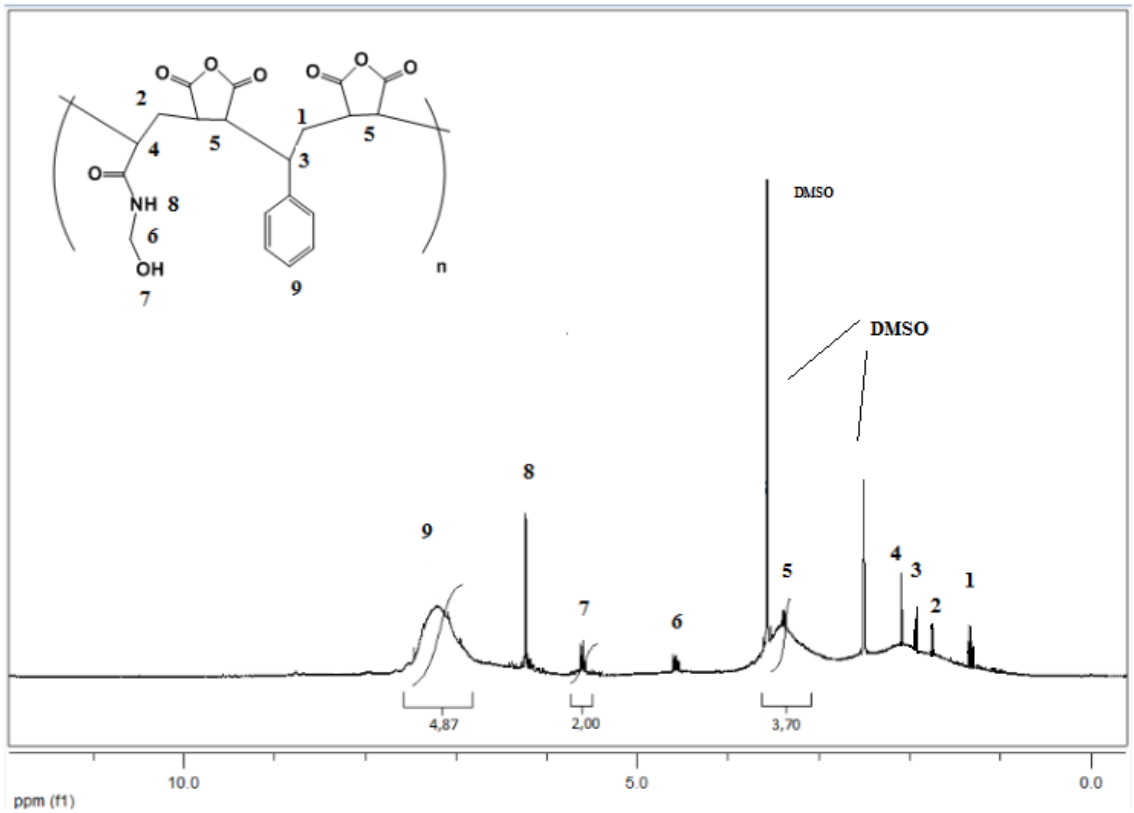
Şekil 7.21. Poli(NHMA-ko-MA) polimerinin 1H-NMR spektrumu



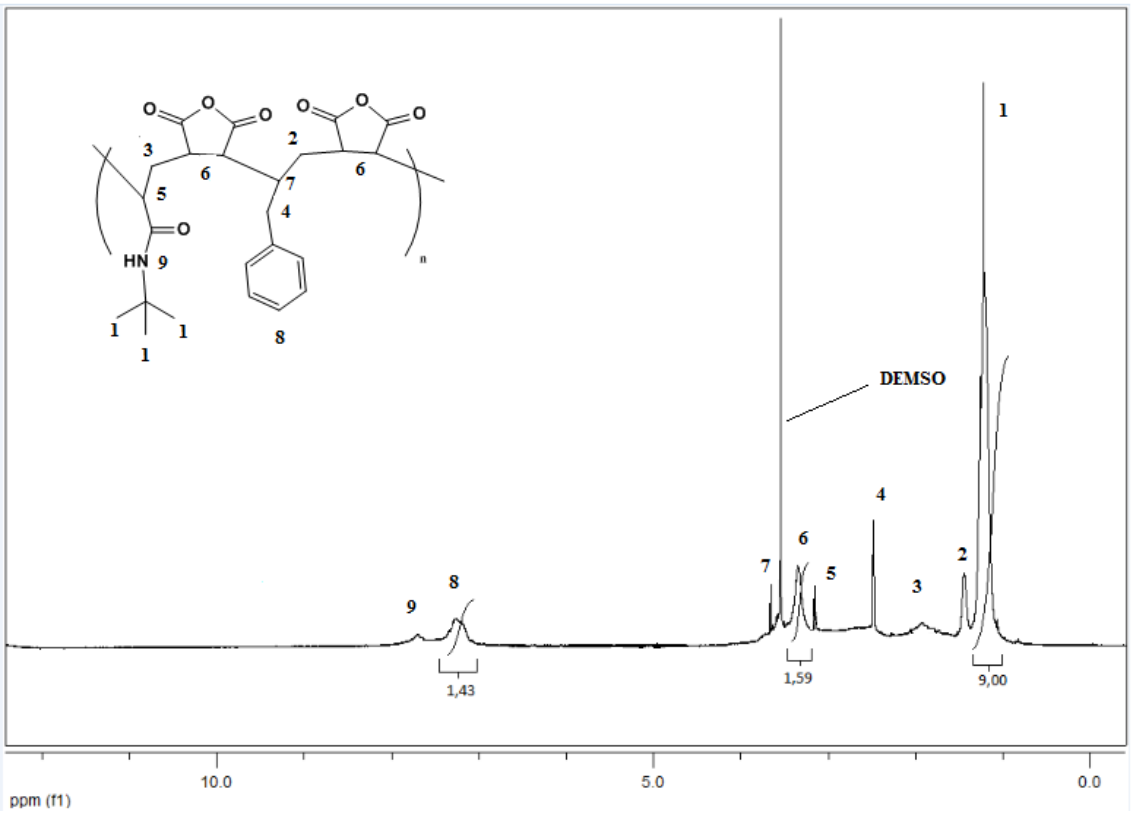
Şekil 7.22. Ter(NTBA-MA-ST) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu



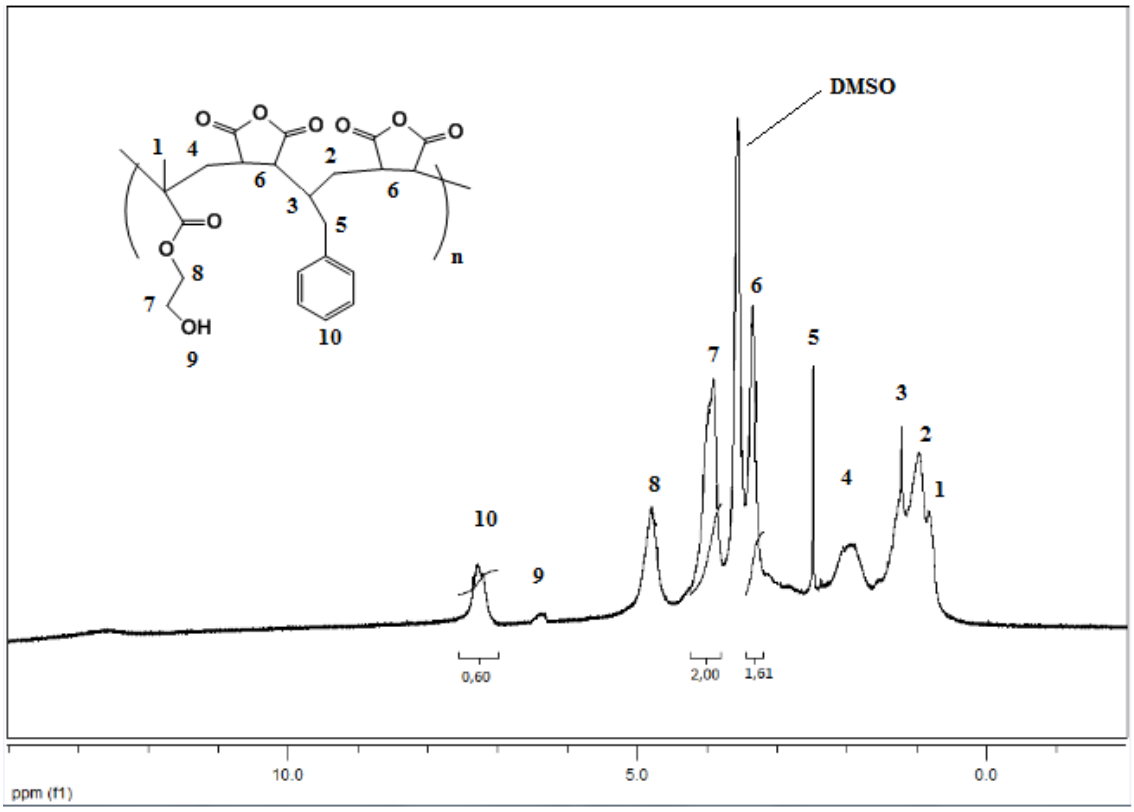
Şekil 7.23. Ter(HEMA-MA-ST) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 7.24. Ter(NHMA-MA-ST) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu

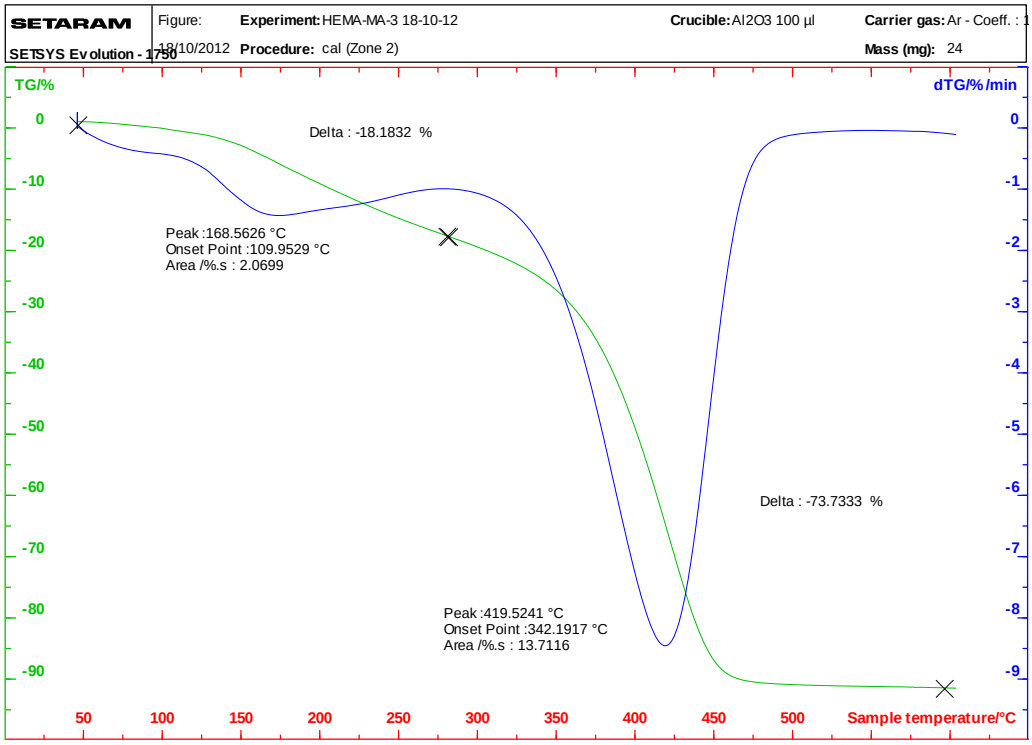


Şekil 7.25. Ter(NTBA-MA-AB) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu

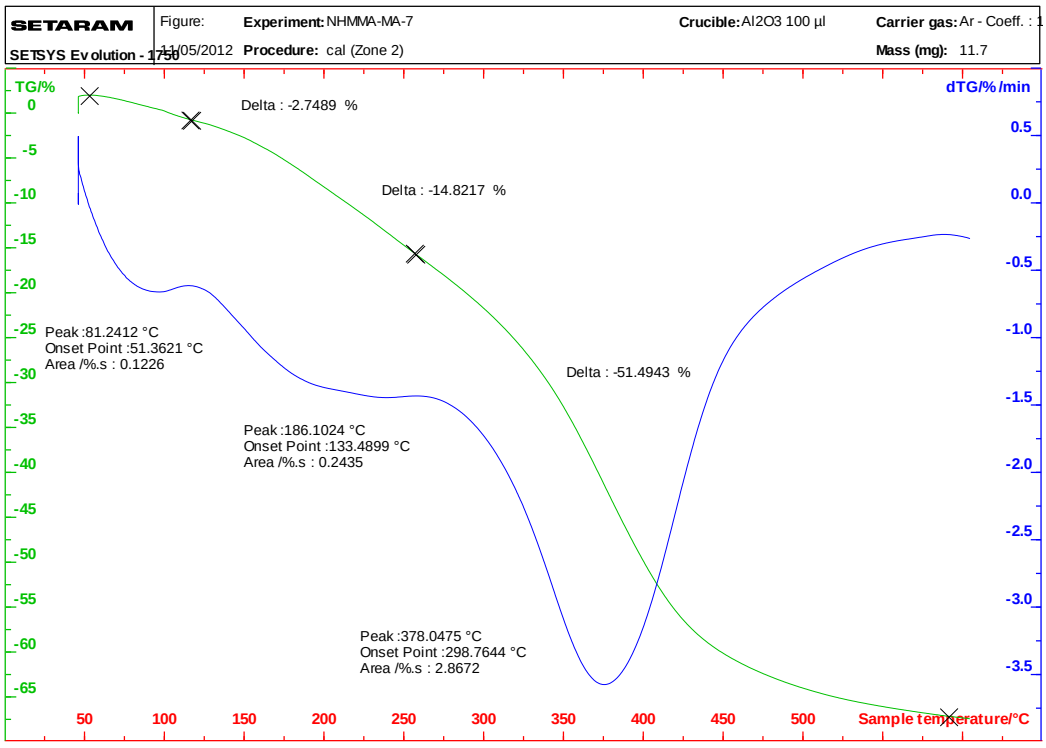


Şekil 7.26. Ter(HEMA-MA-AB) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu

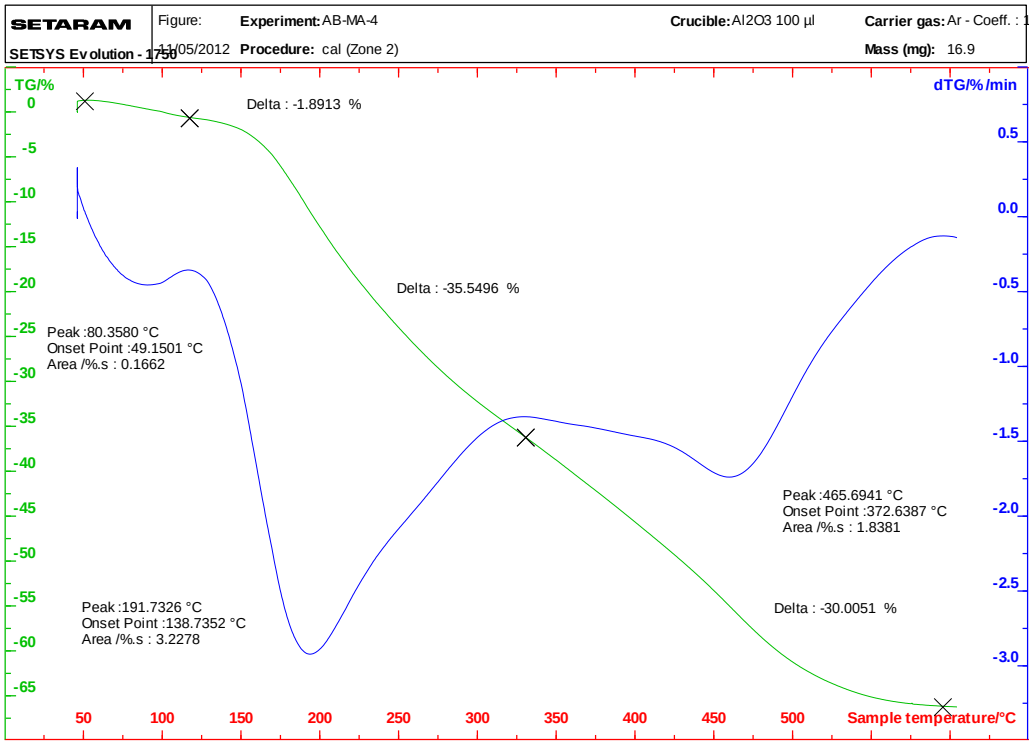
7.3. EK-3 TGA Spektrumları



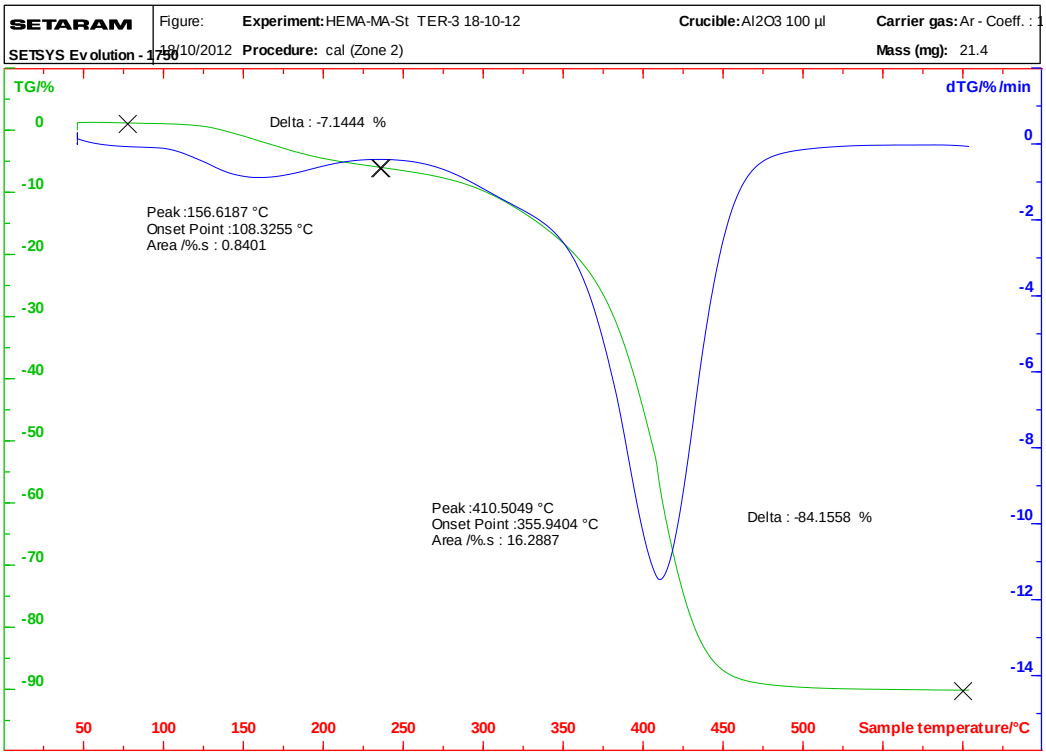
Şekil 7.27. HEMA-MA kopolimerinin TGA eğrisi



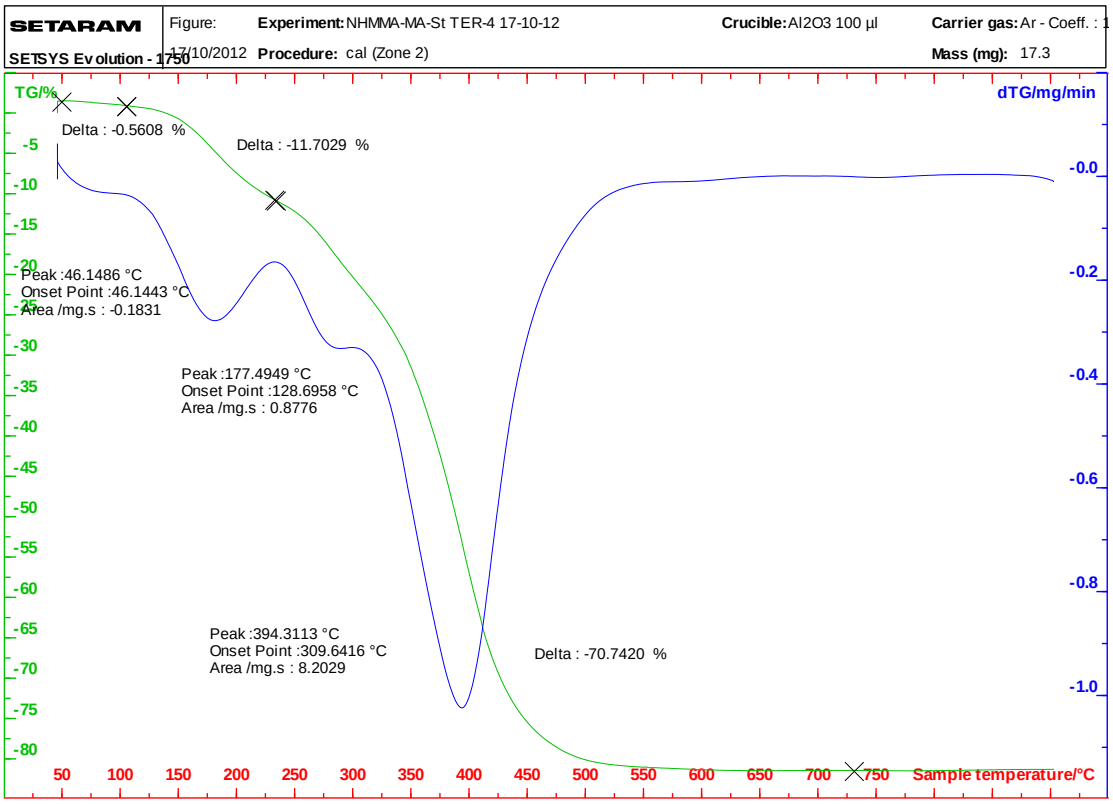
Şekil 7.28. NHMA-MA kopolimerinin TGA eğrisi



Şekil 7.29. AB-MA kopolimerinin TGA eğrisi



Şekil 7.30. HEMA-MA-ST kopolimerinin TGA eğrisi



Şekil 7.31. NHMA-MA-ST kopolimerinin TGA eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Ayşe KARASAKAL
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	KONYA-22.09.1986
Telefon	**:**	05374459613
e-mail	**:**	karasakalayse@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	**:**	Meram Naciye Mumcuoğlu Lisesi, KONYA	2005
Üniversite	**:**	Selçuk Üniversitesi, Konya	2010
Yüksek Lisans:		Selçuk Üniversitesi, Konya	2015

YABANCI DİL: İngilizce

YAYINLAR

Ahmet Okudan*, Ayşe Karasakal; The effect of H-bonding on Radical Copolymerization of Maleic Anhydride with N-tert-Butylacrylamide and Its Characterization, International Journal of Polymer Science, Volume 2013, Article ID 842894, 9 pages, http://dx.doi.org/10.1155/2013/842894