T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

BENZOFURAN İÇEREN POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Esra BARIM

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2015

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

BENZOFURAN İÇEREN POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Esra BARIM

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2015

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ danışmanlığında, Esra BARIM' ın hazırladığı **"Benzofuran İçeren Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu"** konulu bu çalışma 22/06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

		İmza
Danışman	: Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ	.....
İkinci Danışman	: Doç. Dr. Cumhur KIRILMIŞ	.....
Üye	: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ	.....
Üye	: Doç. Dr. Murat YİĞİT	.....
Üye	: Doç. Dr. Beyhan YİĞİT	.....
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Zafer UYAR	.....

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Sinan UYANIK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 13098

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET iv
ABSTRACT v
ŞEKİLLER DİZİNİ vii
ÇİZELGELER DİZİNİ x
SİMGELER DİZİNİ xii
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER 1
2.1. Polimerlerin sentezi 2
2.1.1. Serbest radikal polimerizasyonu 2
2.1.1.1. Başlatıcılar 3
2.1.1.2. Radikalik polierizasyonda kullanılan monomerler 5
2.1.1.3. Radikal polimerizasyon aşamaları ve kinetiği 6
2.2. Kopolimerizasyon 9
2.3. Polimerizasyon sistemleri 11
2.3.1. Çözelti polimerizasyonu 12
2.3.2. Kütle (Blok) kopolimerizasyon 12
2.3.3. Süspansiyon polimerizasyonu 13
2.3.4. Emülsiyon polimerizasyonu 13
2.4. Monomer (kopolimerlerde) reaktiflik oranları ve kopolimerizasyon çeşitleri 13
2.4.1. İdeal kopolimerizasyon 14
2.4.2. Seçenekli kopolimerizasyon 14
2.4.3. Blok kopolimerizasyon 15
2.4.4. Monomer reaktivite oranlarının hesaplanma yöntemleri 17
2.4.4.1. Kelen-Tüdös (K-T), Finemann-Ross (F-R) ve Extended Kelen-Tüdös (EKT) yöntemi ile reaktivite oranlarının bulunması 17
2.4.4.2. NLLS yöntemi ile reaktivite oranlarının bulunması 19
2.4.4.3. Non-lineer RREVM yöntemi ile reaktivite oranlarının bulunması 19
2.5. Polimerlerde molekül ağırlığı kavramı 19
2.5.1. Sayıca ortalama molekül ağırlığı $\left(\overline{M_n}\right)$ 19
2.5.2. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı $\left(\overline{M_w}\right)$ 20
2.5.3. Viskozite ortalama molekül ağırlığı $\left(\overline{M_v}\right)$ 20
2.5.4. Jel geçirgenlik kromatografisi (Gel permeation chromatography, GPC) 20
2.6. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi 23
2.6.1. Isıl geçişler 23

2.6.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 24
2.6.3. Diferansiyel termal analiz (DTA) 24
2.6.4. Termogravimetrik metod (TG) 24
2.6.5. Polimerlerin degradasyonu 25
2.7. Benzofuran 25
2.7.1. Benzofuranlar hakkında genel bilgi 25
2.8. Metakrilamitler 28
2.9. Önceki çalışmalar 29
3. MATERYAL ve YÖNTEM 39
3.1 Materyal 39
3.1.1. Deneylerde kullanılan araç ve gereçler 39
3.1.2. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler 39
3.1.3. Deneylerde kullanılan cihazlar 40
3.2. Yöntem 41
3.2.1. 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon'un sentezi 41
3.2.2. N-(2-Asetilbenzofuran-3-il)metakrilamit'in sentezi 41
3.2.3. NABM'nin homopolimer sentezi 41
3.2.4. NABM'nin kopolimer sentezi 42
3.2.5. (3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil)metanon sentezi 42
3.2.6. N-[2-(4-brombenzoil)-benzofuran-3-il]-2-metakrilamit sentezi 43
3.2.7. NBBM'nin homopolimer sentezi 43
3.2.8. NBBM'nin kopolimer sentezi 44
3.2.9. Kopolimerlerin çöktürülmesi 44
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 45
4.1. Monomerlerin sentezi ve karakterizasyonu 45
4.1.1. N-(2-asetilbenzofuran-3-il)metakrilamit (NABM) monomerinin sentezi ve karakterizasyonu 45
4.1.1.1. 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon'un karakterizasyonu 45
4.1.1.2. *N*-(2-asetilbenzofuran-3-il)metakrilamit (NABM) monomerinin karakterizasyonu 51
4.1.2. *N*-[2-(4-brombenzoil)-benzofuran-3-il]-2-metakrilamit (NBBM) monomerinin sentezi ve karakterizasyonu 55
4.1.2.1. (3-Amino-benzofuran-2-il) - (4-bromofenil) metanon'un karakterizasyonu 56
4.1.2.2. *N*-[2-(4-brombenzoil)-benzofuran-3-il]-2-metakrilamit (NBBM) monomerinin karakterizasyonu 60
4.2. Homopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonu 65
4.2.1. NABM homopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu 65
4.2.2. NBBM homopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu 70
4.3. Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu 75
4.3.1. NABM kopolimerlerinin sentezi ve karakteriasyonu 75
4.3.1.1. NABM-ko-MMA polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu 75

4.3.1.2. NABM-ko-ST kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu 81
4.3.2. NBBM Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu 86
4.3.2.1. NBBM-ko-MMA polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu 86
4.3.2.2. NBBM-ko-ST kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu 92
4.4. Kopolimerlerde Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması..... 99
4.4.1. NABM-ko-MMA kopolimer sistemi için monomer besleme oranları 99
4.4.1.1. Poli (NABM-ko-MMA) sisteminin monomer reaktivite oranlarının belirlenmesi 100
4.4.2. NABM-ko-ST kopolimer sistemi için monomer besleme oranları..... 102
4.4.3. NBBM-ko-MMA kopolimer sistemi için monomer besleme oranları.... 106
4.4.4. NBBM-ko-ST kopolimer sistemi için monomer besleme oranları..... 110
SONUÇLAR ve ÖNERİLER..... 114
KAYNAKLAR 120
ÖZGEÇMİŞ 125
EKLER..... 127
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin DSC Termogramları..... 127
EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin GPC Eğrileri..... 134
EK 3 Sentezlenen Kopolimerlerin Tg Bileşim Grafikleri 142

ÖZET

Doktora Tezi

BENZOFURAN İÇEREN POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Esra BARIM

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ
Yıl: 2015, Sayfa:143

Bu tez çalışmasında, iki yeni metakrilamit monomeri sentezlendi. Bunlardan birincisi N-(2-asetil-benzofuran-3-il)metakrilamit (NABM) monomeri ve ikincisi N-[2-(4-brombenzoil)-benzofuran-3-il]-2-metakrilamit (NBBM)'dir. Elde edilen monomerler 70 ^{o}C'de, çözelti ortamında ve azobisizobutironitril (AIBN) başlatıcısı kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleştirildi. NABM monomerinin homopolimeri ve metil metakrilat (MMA), stiren (ST) ile kopolimerleri hazırlandı. NABM'nin homopolimeri ve MMA, ST ile kopolimerleri 1,4-dioksan çözeltisinde, 70^{o}C'de %1 oranında AIBN başlatıcısı kullanılarak, %15'in altındaki dönüşümlerle sentezlendi. poli(NABM-ko-MMA) ve poli(NABM-ko-ST)'in farklı oranlarda beş örneği hazırlandı. NBBM monomerinin homopolimeri ve metil metakrilat (MMA), stiren (ST) ile kopolimerleri hazırlandı. NBBM'nin homopolimeri ve MMA, ST ile kopolimerleri 1,4-dioksan:tetrahidrofuran (3:2) çözeltisinde, 70 ^{o}C'de %1 oranında AIBN başlatıcısı kullanılarak, %15'in altındaki dönüşümlerle sentezlendi. poli(NBBM-ko-MMA) ve poli(NBBM-ko-ST)'in farklı oranlarda beş örneği hazırlandı. Monomer ve polimerlerin karakterizasyonları FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spektroskopik metotları ile gerçekleştirildi. Kopolimerlerin molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromotografisi (GPC) ile belirlendi. Monomer ve polimerlerin termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazları kullanılarak yapıldı. Kopolimerizasyon çalışmalarının tamamında kopolimer bileşimleri ^{1}H-NMR sonuçlarına göre belirlendi. Kopolimer sistemleri için monomer reaktivite oranları Fineman-Ross (FR) ve Kelen-Tudos (KT) metoduyla belirlendi.

ANAHTAR KELİMELER: Benzofuran, *N*-sübstitüe metakrilamit monomeri, Monomer Reaktivite Oranı, Karakterizasyon

ABSTRACT

PhD Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BENZOFURANE CONTAINING POLYMERS

Esra BARIM

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa DEGİRMENCİ
Year: 2015, Page:143

In this research, two new methacrylamide monomers were synthesized. One of them was N-(2-acetyl-benzofuran-3-yl) methacrylamide (NABM) and the other one was N-[2-(4-bromo-benzoyl)-benzofuran-3-yl]-2-methacrylamide (NBBM) monomer. The monomers obtained were polymerized with free radical polymerization at 70 ^{o}C, in solution and using azobisisobutyronitrile (AIBN) initatior. NABM homopolymer and its copolymers with methyl methacrylate (MMA), Styren (St) were prepared. The synthesis of homopolymer of NABM and its copolymers with MMA, ST were carried out in 1,4-dioxane solvent at 70 ^{o}C using 1% AIBN as an initiator with the conversions below of 15%. Five sample of poly(NABM-co-St) and poly(NABM-co-MMA) with different ratio were prepared. NBBM homopolymer and its copolymers with methyl methacrylate (MMA), Styren (St) were prepared. The synthesis of homopolymer of NABM and its copolymers with MMA, ST were carried out in 1,4-dioxane:tetrahydrofuran (3:2) solvent at 70 ^{o}C using 1% AIBN as an initiator with the conversions below of 15%. Five sample of poly(NBBM-co-St) and poly(NBBM-co-MMA) with different ratio were prepared. Characterizations of monomers and polymers were performed by FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spectroscopic methods. Molecular weights of copolymers were determined with gel permeation chromatography (GPC). Thermal characterizations of polymers were performed using thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The copolymer compositions in all of copolymerizations were determined according to ^{1}H-NMR results. Monomer reactivity ratios for copolymerization systems were determined by linear methods of Fineman-Ross (FR) and Kelen-Tudos (KT).

KEY WORDS: Benzofurane, *N*-substituted methacrylamide monomer, Monomer reactivity ratio, Characterization

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının seçimi, planlanma ve yürütülmesinde, benden ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım ve beni sabırla dinleyen, maddi ve manevi konuda hertürlü yardımda bulunan danışman hocalarım sayın Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ'ye ve Doç. Dr. Cumhur KIRILMIŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez izleme komitemde bulunan, tezimin hazırlanması sırasında her konuda yardımlarını esirgemeyen bölümümüz öğretim üyesi sayın Yrd. Doç. Dr. Zafer UYAR'a, Adıyaman Üniversitesi öğretim üyesi sayın Doç. Dr. Murat YİĞİT'e, ve Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Ayrıca bize bu çalışmamız da maddi olarak destekte bulunan HÜBAK' a ve bugüne kadar hep yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen aileme ve sevdiklerime teşekkürlerimi sunuyorum.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. a) Benzoilperoksit ve b) Bisfenilperoksit başlatıcıları 4
Şekil 2.2. Benzoilperoksit'in parçalanma reaksiyonu 4
Şekil 2.3. AIBN'nin parçalanma reaksiyonu 4
Şekil 2.4. Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler 5
Şekil 2.5. Radikallerin monomere katılma reaksiyonu 7
Şekil 2.6. Birleşme ile sonlanma reaksiyonu 8
Şekil 2.7. Orantısız sonlanma reaksiyonu 8
Şekil 2.8. Radikalik sonlanma reaksiyonu 9
Şekil 2.9. Kopolimer türleri 11
Şekil 2.10. GPC kromatografisinin sistematik gösterimi 21
Şekil 2.11. GPC kromatogramı 23
Şekil 2.14. bis(nafto[2,1-*b*]furan-2-il)metanon semikarbazon (BNF)'un sentezi 31
Şekil 2.15. bis(7-metoksibenzofuran-2-il)ketoksim (BFK) 31
Şekil 2.17. BMKMA monomerinin sentezi 36
Şekil 2.18. 7-metoksi-2-asetil benzofuran'ın sentezi 37
Şekil 2.19. 7-metoksi-2-bromo-asetil benzofuran'ın sentezi 37
Şekil 2.20. MABMM monomerinin sentezi 37
Şekil 2.21. Kopolimerin sentezi 38
Şekil 4.1. 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon'un FT-IR spektrumu 46
Şekil 4.2. 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon'un $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{1}H-NMR spektrumu 47
Şekil 4.3. 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon'un $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{13}C-NMR spektrumu 47
Şekil 4.4. 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon'un DSC eğrisi 48
Şekil 4.5. 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon a) 500 X b) 1000X c) 5000X'de SEM görüntüleri 50
Şekil 4.6. 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon'un a) ORTEP b) molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları 50
Şekil 4.7. NABM monomerinin FT-IR spektrumu 51
Şekil 4.8. NABM Monomerinin $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{1}H-NMR spektrumu 52
Şekil 4.9. NABM monomerinin $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{13}C-NMR spektrumu 52
Şekil 4.10. NABM monomerinin DSC eğrisi 53
Şekil 4.11. NABM monomerinin a) 500 X b) 1000X c) 5000X'de SEM görüntüleri 55
Şekil 4.12. (3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil)metanon'un FT-IR spektrumu 56
Şekil 4.13. (3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil)metanon'un $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{1}H-NMR spektrumu 57
Şekil 4.15. (3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil)metanon'un DSC eğrisi 58
Şekil 4.16. (3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil)metanon'un a) 500 X b) 1000X c) 5000X'de SEM görüntüleri 60
Şekil 4.17. NBBM monomerinin FT-IR spektrumu 61
Şekil 4.18. NBBM monomerinin $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{1}H-NMR spektrumu 62

Şekil 4.19. NBBM monomerinin $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{13}C-NMR spektrumu 62
Şekil 4.20. NBBM monomerinin DSC eğrisi 63
Şekil 4.21. NBMM monomerinin a) 500 X b) 1000X c) 5000X'de SEM görüntüleri 65
Şekil 4.22. NABM homopolimerinin FT-IR spektrumu 66
Şekil 4.23. NABM homopolimerinin $CDCl_3$ çözücüsündeki ^1H-NMR spektrumu 67
Şekil 4.24. NABM homopolimerinin $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{13}C-NMR spektrumu 67
Şekil 4.25. NABM homopolimerinin DSC eğrisi 68
Şekil 4.26. NABM homopolimerinin TGA eğrisi 69
Şekil 4.27. NABM homopolimerinin GPC eğrisi 70
Şekil 4.28. NBBM homopolimerinin FT-IR spektrumu 71
Şekil 4.29. NBBM homopolimerinin $CDCl_3$ çözücüsündeki ^1H-NMR spektrumu 72
Şekil 4.30. NBBM homopolimerinin $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{13}C-NMR spektrumu 72
Şekil 4.31. NBBM homopolimerinin DSC eğrisi 73
Şekil 4.32. NBBM homopolimerinin TGA eğrisi 74
Şekil 4.33. NBBM homopolimerinin GPC eğrisi 75
Şekil 4.34. Poli(NABM-ko-MMA) sisteminin FT-IR spektrumları 76
Şekil 4.35. Poli(NABM-ko-MMA) sisteminin $CDCl_3$ çözücüsü içerisindeki ^1H-NMR spektrumları 77
Şekil 4.36. Poli(NABM-ko-MMA) 28-72 sistemi için DSC eğrisi 78
Şekil 4.37. Poli(NABM-ko-MMA) TGA eğrileri [a:Poli(MMA), b:0.28, c:0.46, d:0.59, e:0.73, f:0.82, g: Poli(NABM)] 79
Şekil 4.38. Poli(NABM-ko-MMA) 82-18 GPC eğrisi 80
Şekil 4.39. Poli(NABM-ko-ST) sisteminin FT-IR spektrumları 82
Şekil 4.40. Poli(NABM-ko-ST) sisteminin $CDCl_3$ çözücüsü içerisindeki ^1H-NMR spektrumları 83
Şekil 4.41. Poli(NABM-ko-ST) 59-41 sistemi için DSC eğrisi 84
Şekil 4.42. Poli(NABM-ko-ST)'nin TGA eğrileri [a:Poli(ST), b:0.26, c:0.40, d:0.59, e:0.62, f:0.81, g: Poli(NABM)] 85
Şekil 4.43. Poli(NABM-ko-ST) 81-19 GPC eğrisi 86
Şekil 4.44. Poli(NBBM-ko-MMA) sisteminin FT-IR spektrumları 88
Şekil 4.45. Poli(NBBM-ko-MMA) sisteminin $CDCl_3$ çözücüsü içerisindeki ^1H-NMR spektrumları 89
Şekil 4.46. Poli(NBBM-ko-MMA) 75-25 sistemi için DSC eğrisi 90
Şekil 4.47. Poli(NBBM-ko-MMA) sistemi için TGA eğrileri [a: P(MMA) b: 0.23 c: 0.39 d: 0.44 e: 0.75 f: P(NBMM)] 91
Şekil 4.48. Poli(NBBM-ko-MMA) 44-56 GPC eğrisi 92
Şekil 4.49. Poli(NBBM-ko-ST) sisteminin FT-IR spektrumları 94
Şekil 4.50. Poli(NBBM-ko-ST) sisteminin $CDCl_3$ çözücüsü içerisindeki ^1H-NMR spektrumları 95
Şekil 4.51. Poli(NBBM-ko-ST) 43-57 sistemi için DSC eğrileri 96
Şekil 4.52. Poli(NBBM-ko-ST) sistemi için TGA eğrileri [a:P(ST) b: 0.18 c: 0.30 d: 0.43 e: 0.59 f: 0.73 g:P(NBMM)] 97
Şekil 4.53. Poli(NBBM-ko-ST) 43-57 GPC eğrisi 98
Şekil 4.54. Poli(NABM-ko-MMA) için kopolimer bileşim grafiği 100
Şekil 4.55. Poli(NABM-ko-MMA) için Finemann-Ross grafiği 101
Şekil 4.56. Poli(NABM-ko-MMA) için Kelen-Tüdõs grafiği 102

Şekil 4.57. Poli(NABM-ko-ST) için kopolimer bileşim grafiği 104
Şekil 4.58. Poli(NABM-ko-ST) için Finemann-Ross grafiği 105
Şekil 4.59. Poli(NABM-ko-ST) için Kelen-Tüdõs grafiği 106
Şekil 4.60. Poli(NBBM-ko-MMA) için kopolimer bileşim grafiği 108
Şekil 4.61. Poli(NBBM-ko-MMA) için Finemann-Ross grafiği 109
Şekil 4.62. Poli(NBBM-ko-MMA) için Kelen-Tüdõs grafiği 109
Şekil 4.63. Poli(NBBM-ko-ST) için kopolimer bileşim grafiği 111
Şekil 4.64. Poli(NBBM-ko-ST) için Finemann-Ross grafiği 112
Şekil 4.65. Poli(NBBM-ko-ST) için Kelen-Tüdõs grafiği 113

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon bileşiğinin FT-IR spektrumu değerlendirmesi 46
Çizelge 4.2. NABM monomerinin FT-IR spektrumunun değerlendirilmesi 51
Çizelge 4.3. (3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil)metanon bileşiğinin FT-IR spektrumu değerlendirilmesi 56
Çizelge 4.4. NBBM monomerinin FT-IR spektrumunun değerlendirilmesi 61
Çizelge 4.5. NABM homopolimerinin FT-IR spektrumunun değerlendirilmesi 66
Çizelge 4.6. NABM homopolimerinin TGA eğrisi değerlendirmesi 69
Çizelge 4.7. NBBM homopolimerinin FT-IR spektrumu değerlendirmesi 71
Çizelge 4.8. NBBM homopolimerinin TGA eğrisi değerlendirmesi 74
Çizelge 4.9. Poli(NABM-ko-MMA) için kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları 76
Çizelge 4.10. Poli(NABM-ko-MMA) kopolimerlerinin FT-IR spektrumlarının değerlendirmesi 76
Çizelge 4.11. Poli(NABM-ko-MMA) kopolimer sistemi için Tg değerleri 78
Çizelge 4.12. Poli(NABM-ko-MMA) TGA verileri 79
Çizelge 4.13. Poli(NABM-ko-MMA) kopolimerlerinin molekül ağırlıklarının değerlendirilmesi 80
Çizelge 4.14. Poli(NABM-ko-ST) sistemi için kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları 81
Çizelge 4.15. Poli(NABM-ko-ST) kopolimerlerinin FT-IR spektrumlarının değerlendirmesi 82
Çizelge 4.16. Poli(NABM-ko-ST) kopolimer sistemi için Tg değerleri 84
Çizelge 4.17. Poli(NABM-ko-ST) TGA verileri 85
Çizelge 4.18. Poli(NABM-ko-ST) kopolimerlerinin molekül ağırlıklarının değerlendirilmesi 86
Çizelge 4.19. Poli(NBBM-ko-MMA) için kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları 87
Çizelge 4.20. Poli(NBBM-ko-MMA) kopolimerlerinin FT-IR spektrumlarının değerlendirmesi 88
Çizelge 4.21. Poli(NBBM-ko-MMA) kopolimer sistemi için DSC değerleri 90
Çizelge 4.22. Poli(NBBM-ko-MMA) TGA Verileri 91
Çizelge 4.23. Poli(NBBM-ko-MMA) kopolimerlerinin molekül ağırlıklarının değerlendirilmesi 92
Çizelge 4.24. Poli(NBBM-ko-ST) için kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları 93
Çizelge 4.25. Poli(NBBM-ko-ST) kopolimerlerinin FT-IR spektrumlarının değerlendirmesi 94
Çizelge 4.26. Poli(NBBM-ko-ST) kopolimer sistemi için DSC değerleri 96
Çizelge 4.27. Poli(NBBM-ko-ST) TGA verileri 97
Çizelge 4.28. Poli(NBBM-ko-ST) kopolimerlerinin molekül ağırlıklarının değerlendirilmesi 98
Çizelge 4.29. NABM-ko-MMA için monomer bileşimi ve kopolimer besleme oranları 99
Çizelge 4.30. Poli(NABM-ko-MMA) sisteminin Kelen-Tüdõs ve Finemann-Ross parametreleri 101
Çizelge 4.31. Poli(NABM-ko-MMA) için reaktivite oranları 102
Çizelge 4.32. NABM-ko-ST için monomer bileşimi ve kopolimer besleme oranları 103
Çizelge 4.33. Poli(NABM-ko-ST) sisteminin Kelen-Tüdõs ve Finemann-Ross parametreleri 104
Çizelge 4.34. Poli(NABM-ko- ST) için reaktivite oranları 105
Çizelge 4.35. NBBM-ko-MMA için monomer bileşimi ve kopolimer besleme oranları 107
Çizelge 4.36. Poli(NBBM-ko-MMA) sisteminin Kelen-Tüdõs ve Finemann-Ross parametreleri 108

Çizelge 4.37. Poli(NBBM-ko-MMA) için reaktivite oranları 109
Çizelge 4.38. NBBM-ko-ST için monomer bileşimi ve kopolimer besleme oranları 110
Çizelge 4.39. Poli(NBBM-ko-ST) sisteminin Kelen-Tüdõs ve Finemann-Ross parametreleri..... 112

SİMGELER DİZİNİ

AIBN	Azobisizobütironitril
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EKT	Extended Kelen-Tüdos
EVM	Error-in-Variables Model
F-R	Fineman- Ross Yöntemi
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
HI	Heterojenlik İndisi
^{1}H-NMR	^{1}H Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
I	Başlatıcı
k	Reaksiyon Hız Sabiti
K-T	Kelen-Tüdos Yöntemi
M	Monomer
$M^{\bullet}$	Monomer Radikali
Mn	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
MMA	Metil metakrilat
Mw	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
NABM	N-(2-asetil-benzofuran-3-il)metakrilamit
NBBM	N-[2-(4-brombenzoil)-benzofuran-3-il]-2-metakrilamit
NLLS	En Küçük Kareler Yöntemi
ST	Stiren
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofuran

1. GİRİŞ

Polimerler günlük hayatımızda uygulama alanı çok olan maddelerdir. Çağımızda insanlar, günün her saatinde beslenme, ulaşım, barınma, giyinme hatta eğlenme faaliyetlerinde bile polimerik maddeler kullanmaktadırlar. Gıda maddelerinin korunmasında, yapı inşasında, giyilen kıyafetlerde, diş fırçalarında, plastik torbalarda, yapıştırıcılarda, röntgen filmlerinde, boya ve döşemelerde, motor parçalarının yapımında hatta suni bir organ olarak tedavilerde bile farkında olarak ya da olmayarak polimerlerle iç içeyiz. Buralarda kullanılan sentetik polimerler dışında, canlıların yaşam süreci için önemli rol oynayan doğal polimerlerde vardır. Büyüklüğünden dolayı makromolekül dediğimiz polimerler temel gereksinimleri karşılamalarının yanı sıra insan, hayvan ve bitki organizmalarının yaşamında da önemli roller oynamaktadır. Örneğin; nişasta ve selüloz gibi polisakkaritler, pektin, lignin v.b. maddeler ile insan ve hayvan organizmalarında çok önemli biyolojik görevlere sahip nükleik asitlerin polimeri olan proteinler doğal polimerdir. Bu organik polimerlerin yanı sıra inorganik polimerlerde hayatımızda yer kaplamaktadır. Örneğin; saf karbondan oluşan elmas ve grafit, Silisyum-4-oksitten oluşan (dağ kristali ya da kuvars olarak da bilinir) ametist ve hatta silisyum-4-oksit ve alüminyum oksitten oluşan yer kabuğunun büyük bir bölümü inorganik polimerdir (Basan, 2013).

Hayatımızda geniş bir uygulama alanına sahip ve doğada bu kadar yaygın bulunan polimerlerin yüzyıllar boyu polimerik özellikleri fark edilememiştir. 19. y.y. ın ortalarında, organik kimyacılar tesadüfen yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlemiş ve daha sonraki zamanlarda ise polimer konusundaki araştırmalar gelişerek yeni polimer türleri yapılmıştır. İlk olarak 1839 yılında, Goodyear tarafından kükürtle vulkanize edilmiş kauçuk olan ebonit yapılmış ve patenti alınmıştır. 20. y.y.'ın başlarında polimerik maddelerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi için gerekli yöntemler bulunmuş ve polimerler bağımsız bir madde grubu olarak kabul edilmiştir. 1910 yılında Belçika'lı Baekelend bakalit olarak

bilinen yapıyı bulmuş ve üretime geçilmiştir. Alman kimyacı H. Staudinger 1920-1930 yılları arasında 'Makromolekül' hipotezini ortaya atmış, deneysel olarak ispatlamış ve yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır.

Araştırmacıların yeni tanıdığı ve doğal polimerleri taklit etmeye çalıştıkları bu alanda Wallace Carothers 1930 yılında naylonu sentezlemeyi başarmıştır. Daha sonrasında 1990 lı yıllarda dünya yapay polimer üretimi 140 milyon ton civarına ulaşmıştır. Bu gün dünyada tüm kimya endüstrisinde çalışanların yaklaşık olarak %70'i polimer veya türevleri ile uğraşmaktadır (Basan, 2013).

Polimerler; kolay şekillendirilebilen, hafif, ucuz, çeşitli kullanım amaçlarına uygun, yüksek mukamevete sahip, dekoratif, kimyasal açıdan inert, korozyana uğramayan maddeler oldukları için bilimin birçok alanında dikkat çekmiştir (Köroğlu, 2006). Günlük hayatta kullandığımız pek çok polimerik malzeme, yeni bir monomerden yola çıkılarak veya istenilen özelliklere sahip monomerlerin kopolimerizasyonu sonucu elde edilebilmektedir. Yeni polimerler üretmek ve polimerlerin yeni kullanım alanlarının ortaya çıkarılması üzerinde çok yoğun ve çeşitli araştırmalar yapılmaktadır (Odian, 1991; Saçak, 2012). Günümüzde etrafa bakıldığında "polimer dünyasında yaşıyoruz" demek mümkün hale gelmiştir (Delibaş, 2008).

Son yıllarda yeni benzofuran türevli polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu başarılı bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu polimerler; özellikle benzofuran türevli kopolimerler ya da metakrilat polimerleri, optikal, antibakteriyel ve termal özellikler gibi önemli aktiviteler sergilerler. Termal kararlılığına bağlı olarak termal davranışları incelenen polimerler için birçok uygulama alanı önerilebilir. Metakrilat polimerlerinin termal bozunma kararlılığı, yapıya bağlı olan yan gruplara göre değişir. Bu yapıların termal özelliğinin özellikle polimer üzerinde bulunan heterosiklik grupların varlığıyla değiştiği araştırmacıların dikkatini çekmiştir (Koca ve ark., 2012).

Kopolimerizasyon, önemli ticari polimerlerin özelliklerine etki ettiği için önemli tekniklerden biri olarak kabul edilir. Akrilik monomerler ile fonksiyonel metakrilat kopolimerleri kumaştan deriye kadar yapıştırıcı olarak (Samatha ve ark., 2000), optik telekomünikasyon materyalleri (Johnck ve ark., 2000), ilaç bağlayıcı malzemeler (Ismail ve ark., 1998), otomobil cilası için astar boya olarak endüstride kullanılır (Chang ve ark., 2002). Biyomateryaller olarak akrilik türevlerine dayalı polimerik yapıların kullanımının yanı sıra yüksek termal kararlılık ve mükemmel biyo uyumluluklarından dolayı son 20 yıl boyunca klinik uygulama amaçlı biyomalzeme olarak yaygınlaşmıştır. Günümüzde akrilat ve metakrilat polimerler diş dolguları (Tu ve ark., 2009), ortopedi (Jaeblon, 2010) ve yumuşak dokuya uyumlu malzemelerin geliştirilmesinde önemli rol oynamıştır. Bu nedenlerle benzofuran yapısını içeren bileşiklerin üretimi ve bu yapının daha fazla incelenmesi ümit verici sonuçlar doğuracaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Hayatımızda kullandığımız birçok polimerik eşya için ‘plastik’ ya da ‘naylon’ kelimelerini kullanırız. Plastik şekillenebilen ve kalıplanabilen malzeme, naylon ise plastik yerine kullanılan bir kelimedir. Oysaki bu ifadeler polimerin tam olarak karşılığı değildir. Polimer; yapısında uygun fonksiyonel grup barındıran basit ve küçük yapıların birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanarak oluşturdukları ‘makromolekül’ olarak da bilinen büyük maddelerdir. Zaten Polimer kelimesi de, Yunanca kökenli bir kelime olup Poli (çok) ve Meros (parça) kelimelerinden türetilmiştir. Bahsettiğimiz fonksiyonel gruba sahip basit ve küçük yapıların herbirine ‘monomer’ ve bu yapıların birbirlerine bağlanmasını sağlayarak dev molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin oluşmasını sağlayan tepkimelerin tümüne polimerleşme tepkimesi ya da polimerleşme denir.

Monomer + Monomer = Dimer

Monomer + Dimer = Trimer

Monomer + Trimer = Tetramer…….

n tane (Monomer) = Polimer

Polimer yapılarındaki mer sayısı en az 2 olmak şartıyla sonsuza kadar gidebilmektedir ki genellikle bu sayı 10^2-10^6 civarındadır. Alt sınırda yer alan (küçük molekül ağırlıklı) polimerlere oligomer, üst sınırda yer alan polimerler için ise genellikle makromolekül ifadeleri kullanılır.

Polimerlerin elde edilmesi, özelliklerinin incelenmesi ve işlenmesi esas alınarak çeşitli kriterlere göre sınıflandırma yapılabilir (Soykan, 2000);

a. Molekül büyüklüğüne göre: oligomer- makromolekül- jeller
b. Oluşumuna göre: doğal-yarı sentetik veya yapay-sentetik polimerler
c. Kaynağına göre: organik- inorganik polimerler
d. Polimerleşme tepkimesine göre: kondenzasyon-katılma
e. Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre: kristal-amorf polimerler, lineer-dallanmış-çapraz bağlı polimerler
f. Isıya karşı davranışına göre: termoplastik-termosetting polimerler
g. Tekrarlanan birimlerin kimyasal bileşimine göre: homopolimer- kopolimer.

Homopolimer: Yapısında bir tek cins tekrar eden birim barındıran polimerdir.

Kopolimer: Yapısında birden fazla türde monomer bulunduran polimerdir ve çeşitleri vardır; Rastgele (düzensiz) kopolimer, Blok kopolimer, Ardışık kopolimer, Aşı kopolimer.

2.1. Polimerlerin sentezi

Polimerler, monomerlerden yola çıkılarak çeşitli sentez yöntemleriyle elde edilebilir, bu yöntemler;

1)Kondenzasyon polimerizasyonu

2)Katılma polimerizasyonu: Katılma polimerizasyonu iki yolla yapılabilir;

a) Serbest radikal polimerizasyonu

b) İyonik (anyonik ve katyonik) katılma polimerizasyonu

2.1.1. Serbest radikal polimerizasyonu

Radikal polimerizasyonu, plastik, kauçuklar ve elyaf gibi polimerik materyalleri hazırlamak için sanayide kullanılan çok yaygın bir metottur (Moad ve Solomon, 1995). İyonik ya da koordinasyon polimerizasyonuna göre çok sayıda avantajları vardır. Çok sayıda vinil monomerler polimerleştirilmiş ya da kopolimerleştirilmiştir. Reaksiyon şartları sadece oksijensiz bir ortamı gerektirir. Süspansiyon veya emülsiyon polimerizasyonunda olduğu gibi kullanılan su veya

diğer safsızlıklar ortam için tehdit edici değildir ve reaksiyon sıcaklığı 0 ^{o}C den 130 ^{o}C'ye kadar uygun sıcaklık aralığını oluşturur.

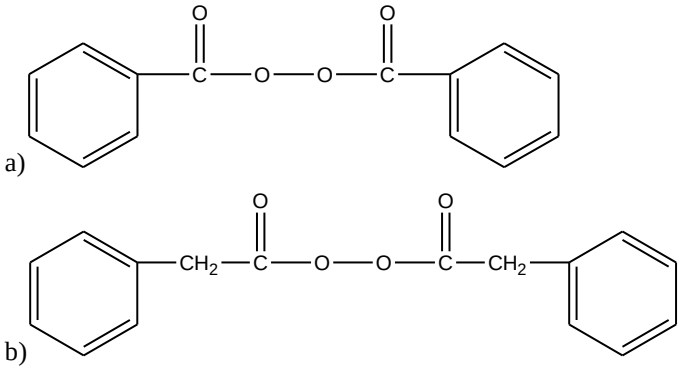
Serbest radikal polimerleşmesinde çok sayıda doymamış molekül birleşerek büyük bir molekülü oluştururlar. Bu polimerleşmede aktif merkezler, tek elektronlara sahip olan serbest radikallerdir. Serbest radikal, en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller, pozitif ya da negatif yük taşımazlar ama yapılarındaki ortaklanmamış elektron ve tamamlanmamış oktetten dolayı çok etkin taneciklerdir. Aynı zamanda yüksek enerjili, kısa ömürlü ve izole edilemeyen ara ürünlerdir (Fessenden, 2001). Bu polimerleşme yöntemi birkaç basamak içermektedir. Öncelikle uygun katalizör kullanılarak, uygun şartlarda (ısı veya ışık yardımıyla) serbest radikallere ayrılır. Ardından bu radikaller monomer molekülleri ile birleşerek aktif merkezi oluşturur ve aktifleşen monomer molekülleri, yeni monomer molekülleriyle birleşerek polimer zincirinin büyümesini sağlar. Yani her bir monomer molekülünün tepkimeye katılmasıyla radikal, bir monomer birimi kadar uzar. Büyümekte olan radikal, bağlama özelliğini kaybedene kadar başka bir deyişle sonlanma meydana gelinceye kadar radikal karakterini korur (Basan, 2013). Radikallerin hem birbirleriyle hem de radikal tutucularla etkileşmesiyle radikal söner ve radikalik özelliğe sahip olmayan polimer molekülleri meydana gelir.

2.1.1.1. Başlatıcılar

Monomer moleküllerini radikal haline getirebilmek için ısı, fotokimyasal yöntem, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar kullanılır. Bu yöntemlerden en yaygın olanı başlatıcı kullanmaktır, en çok kullanılan başlatıcılarda organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Bu bileşikler genellikle simetrik radikalik başlatıcılar aşağıda verilmiştir.

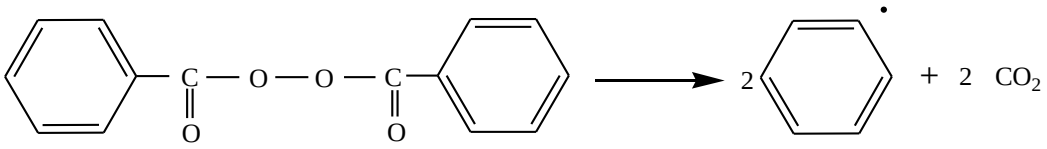
a) Peroksit bileşikleri: Gerek endüstriyel, gerekse temel araştırmalarda üstün kimyasal başlatıcılar arasında peroksit bileşikleri yer alır. Bu bileşikler O-O bağı içerirler. Peroksit terimi disübstitüe bileşikler için kullanılır. Disübstitüe peroksitler hidrojen peroksitlere göre daha kolay parçalanırlar. Bu davranışta elektronik etkiler

rol oynasa da sterik faktörler önemlidir. Örneğin; benzoil peroksit 70 ^{o}C'de parçalanırken bisfenilasetilperoksit 0 ^{o}C'de parçalanır.



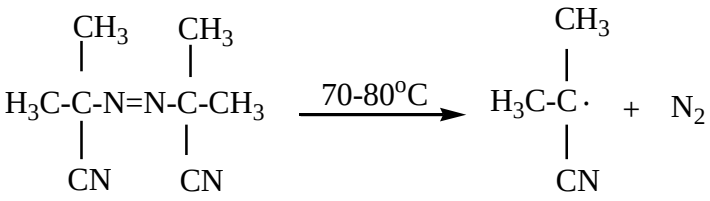
Şekil 2.1. a) Benzoilperoksit ve b) Bisfenilperoksit başlatıcıları

Benzoilperoksit en basit diarilperoksit olup, 60-70 ^{o}C sıcaklıkta ısıtıldığında, fenil radikallerini oluşturarak parçalanır.



Şekil 2.2. Benzoilperoksit'in parçalanma reaksiyonu

b) Azobisizobütironitril (AIBN): 60-70 ^{o}C arasında ısıtılınca iki eşdeğer radikal verir.



Şekil 2.3. AIBN'nin parçalanma reaksiyonu

c) Persülfatlar

d) Trifenilmetilazobenzen

e) p-Brombenzendiazo hidroksit

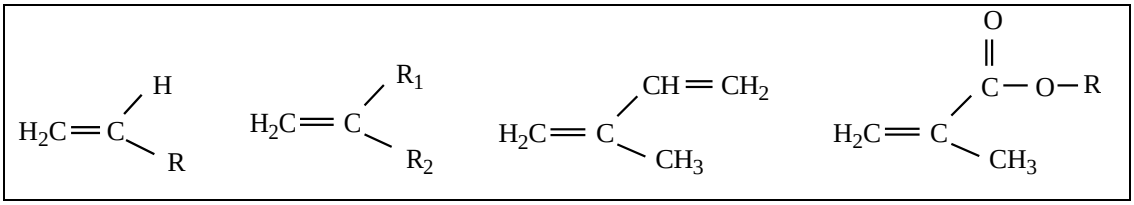
f) Dikümilperoksit

g) N-Nitrosoakrilanilit

h) Tetrafenilsüksinonitril

2.1.1.2. Radikalik polierizasyonda kullanılan monomerler

Genel olarak monomerlerin yapıları aşağıdaki gibidir. Olefinik yapıdakiler monosübstitüe alkenler, 1,1-disübstitüe alkenler veya konjuge alkenler (alkadienler) şeklinde olabilirler.



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

Şekil 2.4. Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler

Monomerdeki (C=C) çift bağında karbon atomunun bir s ve iki p orbitalleri hibritleşerek üç trigonal orbital verir. Bu orbitaller komşu atomların ters spinli orbitalleri ile bağ oluşturular. Trigonal orbitaller de bağlar aynı düzlemde bulunur. Çift bağlardan biri pi, diğeri sigma bağıdır. Pi bağları, sigma bağlarından %30 kadar zayıftır. Radikal polimerizasyonlarında, monomer molekülüne yaklaşan bir serbest radikaldeki tek elektron, çift bağın pi elektronunu (spini radikaldeki tek elektronun spinine ters olan elektronu) çekerek, normal bir elektron çifti bağı oluşturur. Bu sırada, aynı spine sahip olan elektron monomerin diğer ucuna itilir ve böylece yeni bir radikal meydana gelmiş olur.

2.1.1.3. Radikal polimerizasyon aşamaları ve kinetiği

Başlama basamağı:

Radikalik polimerizasyonun başlaması için ortamda serbest radikallerin ($R^{\bullet}$) olması gerekir. Serbest radikaller; ısı veya ışık etkisi ile yüksek enerjili ışınlar ile ya da kimyasal başlatıcılar kullanılarak oluşturulabilir (Basan, 2013). Sonra ilk monomer (M_1) birimi radikal ile reaksiyona girer ve aktif merkez olarak devam edecek olan monomer radikalini oluşturur.

(I_2) şeklindeki bir başlatıcı; ısı, ışık ya da ortama bağlı olarak aşağıdaki şekilde parçalanabilir:

$$I_2 \xrightarrow{kd} 2\, I\bullet$$

Başlatıcının parçalanması ile radikal üreme hızı (r_d);

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

k_d = Başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabiti

f = Başlatıcının etkinlik faktörü

$[I_2]$ = Başlatıcı konsantrasyonu

Oluşan başlatıcı radikallerinin monomerlerle tepkimesi;

$$I\bullet + M \xrightarrow{k_i} IM\bullet$$

Monomer radikallerinin çoğalma hızına (r_i) ait kinetik eşitlik;

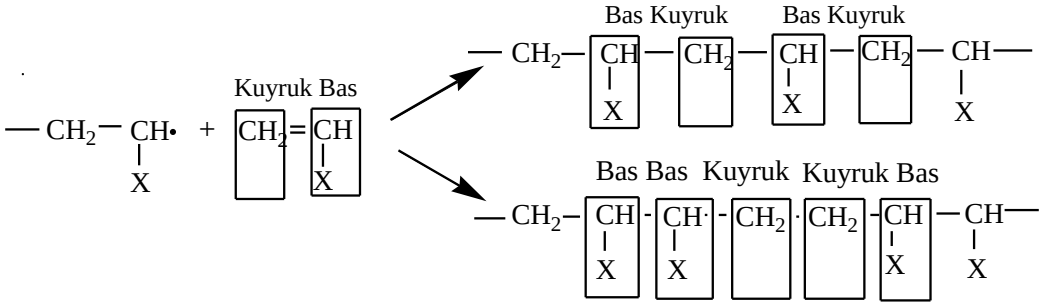
$$r_i = k_i.[\, I\bullet][M] \qquad (2.2)$$

Eğer sıcaklığın polimerizasyon hızına katkısını da dikkate alacak olursak aşağıdaki gibi olur;

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

Büyüme (Çoğalma) basamağı:

Bu basamakta monomer zinciri; baş-kuyruk, baş-baş veya kuyruk-kuyruk birleşmesiyle büyüyebilir. Bunlardan her ikiside polimer zinciri içerisinde raslantısal olarak tekrarlanabilir.



Şekil 2.5. Radikallerin monomere katılma reaksiyonu

Başlatıcı moleküllerinin bozunması ile oluşan serbest radikallerin, monomer (M) moleküllerindeki çift bağı kırarak bu moleküllerde oluşturdukları radikallerle monomer katmaya başlaması ile radikal zincir polimerleşmesinin büyümesi başlar (Baysal, 1994). Zincir çok kısa sürede büyüyerek yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşur. kp; büyüme basamağındaki reaksiyon hız sabitidir ve birçok monomerde 10^2-10^4 I/molsn olup kimyasal reaksiyonlara kıyasla büyük reaksiyon hızlarını belirtir (Delibaş, 2008).

$$IM_1\bullet + M \xrightarrow{k_p} IM_2\bullet$$

$$IM_2\bullet + M \xrightarrow{k_p} IM_3\bullet$$

$$IM_3\bullet + M \xrightarrow{k_p} IM_4\bullet$$

$$IM_4\bullet + M \xrightarrow{k_p} IM_5\bullet$$

..

.

$$IM_n\bullet + M \xrightarrow{k_p} IM_{n+1}\bullet$$

Bin monomer içeren bir zincir 10^{-2} – 10^{-3} saniyede oluşur (Akar, 1981). Çoğalma basamağına ait kinetik eşitlik aşağıdaki gibidir.

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

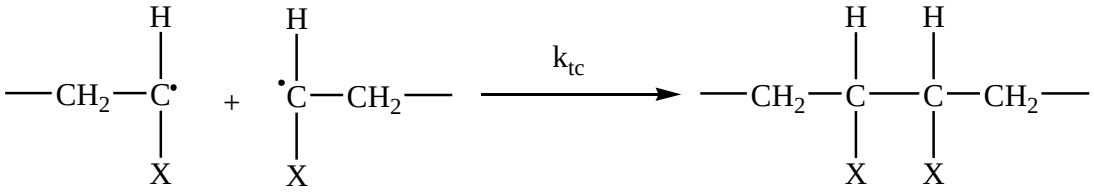
Buradaki [R•] terimi ortamdaki her tür radikalin konsantrasyonudur.

Sonlanma basamağı:

Büyümekte olan aktif uçlu polimer zincirlerinin birbirleriyle reaksiyonu sonucunda radikal aktifliğini yitirir ve sonlanma gerçekleşir. Sonlanma basamağı iki şekilde olabilir (Baysal, 1994);

a) Birleşme ile sonlanma:

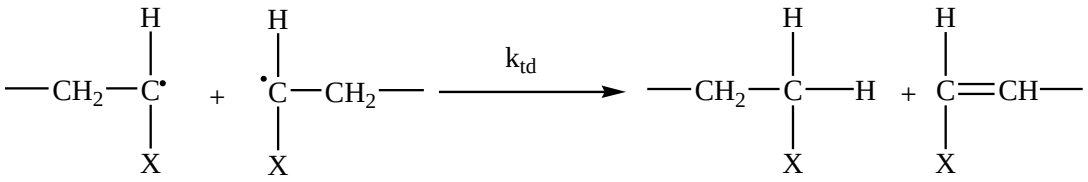
İki zincirin birleşerek gerçekleştirdiği sonlanmadır.



Şekil 2.6. Birleşme ile sonlanma reaksiyonu

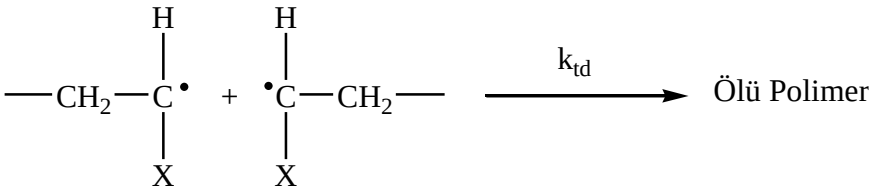
b) Orantısız sonlanma:

Hidrojen transferi ile iki polimer molekülünün meydana geldiği sonlanmadır.



Şekil 2.7. Orantısız sonlanma reaksiyonu

Serbest radikal polimerizasyonunda sonlanma basamağı her iki şekilde de olabildiği gibi tamamen birleşme ya da tamamen orantısız sonlanma şeklinde de olabilir (Delibaş, 2008). Sonlanma hangi yolla olursa olsun sonuçta ölü polimerler elde edilir.



Şekil 2.8. Radikalik sonlanma reaksiyonu

Sonlanma hızına ait (r_t) kinetik eşitlik aşağıdaki gibidir;

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

$$rt = 2\, k_t\, [R\bullet]^2 \quad (2.6)$$

Radikal moleküllerinin sonlanma hızlarını ortamdaki radikal konsantrasyonu belirler; radikal konsantrasyonu ne kadar fazla ise sonlanma da o kadar hızlı olur. Böyle bir durumda oluşacak polimerlerin kararlı hal koşulu nedeniyle radikallerin oluşumu ile tükenme hızı değişmeyeceğinden mol artışı, radikal konsantrasyonunun artması ile azalır.

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

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

Reaksiyon ortamındaki radikal konsantrasyonu için;

$$[R\bullet] = \sqrt{\frac{2kdf\,[I2]}{2kt}} \quad (2.9)$$

$$r_p = k_p [M]\, [R\bullet] \quad (2.10)$$

$$r_p = k_p \sqrt{\frac{kdf}{kt}}\, [I_2]^{1/2}\, [M] \quad (2.11)$$

Polimerizasyon hız sabiti K;

$$K = k_p \sqrt{\frac{kdf}{kt}} \quad (2.12)$$

Çoğalma basamağına ait hız ifadesi;

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

2.2. Kopolimerizasyon

Polimerlerin değişik işlemlerle özelliklerinin değiştirilmesi sonucu kullanım alanları genişlemiştir. Kullanım alanlarında görülen yetersizlikler iyileştirilerek amaca uygun polimerler elde edilebilir. Bunun için en çok başvurulan yöntem, bir

monomerin başka bir monomer veya monomerler ile birlikte polimerleştirilmesidir (Basan, 2013). Farklı özelliklere sahip iki polimerin monomerlerinin bir polimer zincirinde beraber bulunması, polimer içerisindeki miktarlarıyla oynanması, polimere yeni özellik kazandırabilir veya mevcut bazı özelliklerini geliştirebilir (Saçak, 2012).

Kopolimerizasyon bu amaçla kullanılabilecek bir yöntemdir ve teknolojik açıdan da büyük önem taşır. Molekül formülünde kimyasal yapıları farklı olan iki çeşit tekrar eden birimin bulunduğu yapılara kopolimer (Baysal, 1994), bu yapıların bir polimer içerisinde bağlanması olayına kopolimerizasyon denir.

Kopolimerizasyon mekanizması, homopolimerizasyon mekanizmasına benzer fakat ayrılan yönleride vardır. Homopolimerizasyonda olduğu gibi serbest radikaller başlatıcının bozunması ile oluşur ama monomerler ile kimyasal etkileşmeye girdiklerinde iki tür aktif merkez meydana gelir (Basan, 2013). Bu nedenle monomerden monomere değişen reaktifliklerde dikkate alınmalıdır. $M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$ radikalleri aşağıdaki şekillerde reaksiyon verebilir.

$$M_1\bullet + M_1 \xrightarrow{k_{11}} M_1\bullet$$

$$M_1\bullet + M_2 \xrightarrow{k_{12}} M_2\bullet$$

$$M_2\bullet + M_1 \xrightarrow{k_{21}} M_1\bullet$$

$$M_2\bullet + M_2 \xrightarrow{k_{22}} M_2\bullet$$

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \qquad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \tag{2.14}$$

r_1 ve r_2 büyüklüklerine kopolimerleşme sabitleri veya reaktiflik oranları denir. Bir monomerin kendi monomerini (M_1) katma sabitinin diğer monomeri (M_2) katma sabitine oranını gösterirler. Yani monomerlerin homopolimerize ve kopolimerize olma eğilimlerini verirler. Bu değerler farklı monomerlere ait oldukları için yukarıdaki oranlarda farklı olacaktır. Örneğin; $r_1 > 1$ ise M_1 homopolimerize olmayı, $r_1 < 1$ ise kopolimerize olmayı tercih eder.

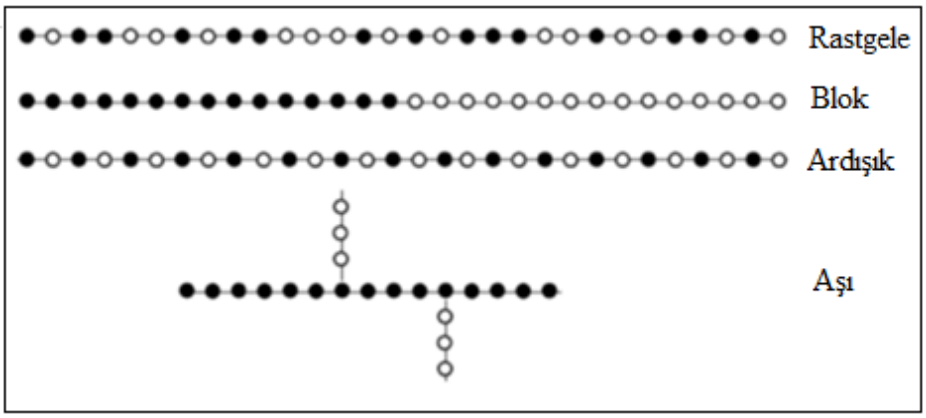
Monomerle polimer zincirinde 4 farklı şekilde bulunarak kopolimer oluşturabilirler. A ve B yi farklı iki çeşit monomer olarak düşünürsek;

a. Ardışık (Alternatif) Kopolimer: A ve B monomerleri, polimer zincirinde ardışık olarak bulunurlar.

b. Gelişigüzel (İdeal, Rastgele) Kopolimer: A ve B monomerleri, polimer zincirinde belirli bir düzen olmaksızın dizilirler.

c. Blok Kopolimer: A monomerinden oluşan polimer bloklarına, B monomerinden oluşan polimer bloklarının bağlanmasıyla oluşan polimer zinciridir.

d. Aşı Kopolimer: A monomerlerinden oluşan polimer zincirine, B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin zincir uçları dışında bir yerden aşılanmasıyla oluşan polimerlerdir.



Şekil 2.9. Kopolimer türleri

2.3. Polimerizasyon sistemleri

Polimerizasyon yöntemlerini 4 ana grupta toplayabiliriz;

1) Çözelti Polimerizasyonu
2) Kütle (Bulk) Polimerizasyonu
3) Süspansiyon Polimerizasyonu
4) Emülsiyon Polimerizasyonu

2.3.1. Çözelti polimerizasyonu

Bu sistemde polimerizasyon başlangıcında ortamda monomer, başlatıcı ve çözücü vardır. Seçilen çözücü, monomer ve başlatıcıyı çözdüğü için başlangıçta sistem homojendir. Eğer çözücü polimeride çözüyorsa polimerizasyon homojen olarak ilerler ve sonlanır (homojen çözelti polimerizasyonu), ama çözücünün monomeri çözüp polimeri çözmemesi durumunda, ortamda oluşan polimer toz veya tanecikler halinde çökerek ayrılır (heterojen çözelti polimerizasyonu veya çökelti polimerizasyonu).

Çözelti polimerizasyonda çözücü seçimi yapılırken ucuz ve sağlık açısından zararlı olmayan çözücüler tercih edilmelidir. Ayrıca çözücünün; polimerizasyon şartlarına uygun erime ve kaynama noktasına, düşük alevlenme noktasına sahip olmasına, polimerden kolayca uzaklaştırılabilmesine, transfer tepkimelerine girmemesi gibi özelliklere sahip olması gerekir. Bu koşulları daha çok alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, alkoller, esterler ve eterler sağlar.

2.3.2. Kütle (Blok) kopolimerizasyon

Blok polimerizasyon olarak da adlandırılan bu polimerizasyonda monomer, belli sıcaklık ve basınçta, doğrudan doğruya ya da çok az katkı maddeleri ile etkileştirilerek polimerleştirilir. Kütle polimerizasyonunda, yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı çok az olduğu için yüksek saflıkta polimerler sentezlenebilir. Genellikle kondenzasyon polimerizasyonuna uğratılan monomerin polimerizasyonu için uygun bir yöntemdir. Çünkü polimerizasyon süresince zincirlerin boyu yavaş bir şekilde büyür ve yüksek molekül ağırlıklı polimer zincirleri reaksiyonun son aşamalarında oluşur. Bunun neticesinde, ortamın viskozitesi ani olarak büyümeyerek düşük kalır ve reaktantların karıştırılmasına olanak sağlanır.

2.3.3. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu, su ortamında yapılan bir polimerizasyondur. Ancak çoğu monomer su ortamında çözünmez ve iki ayrı faz; monomer ve su fazı oluşur. Bu durumda iyi bir karıştırma yapılarak, monomer su içerisinde damlalar halinde dağıtılır ve faz oluşumu engellenir. Ayrıca ortama, monomer damlalarının birleşmesini önlemek amacıyla monomer damlaları ile polar su moleküllerinin temas yüzeyini azaltan, stabilizatör adı verilen kimyasallar katılır.

2.3.4. Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonunun da süspansiyon polimerizasyonu gibi ortamı sudur. Bu polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonundan ayıran temel özellik kullanılan başlatıcının, organik değil de su fazında çözünmesidir. Diğer polimerizasyon yöntemlerine göre üstünlüğü ise, polimerizasyon hızının yüksekliği ve büyük mol kütleli polimer eldesidir.

2.4. Monomer (kopolimerlerde) reaktiflik oranları ve kopolimerizasyon çeşitleri

Kopolimerlerin özellikleri, yapısında bulunan monomerlerin cinsine ve polimerdeki dağılımına göre değişmektedir. Bunu da tayin eden monomerlerin birbirlerine göre aktiflik durumudur. Bir monomerin diğerine göre aktiflik durumunu, yapısında bulunan (R) grubunun rezonans, polar ve sterik etkisi belirler. Genel olarak, monomer aktifliklerinin birbirine yakın olması iyi bir kopolimerleşmeyi ifade eder (Soykan, 2000).

Monomer reaktiflik oranları (r_1, r_2), bir radikalin kendi monomerini katma hız sabitinin diğer monomeri katma hız sabitine oranıdır.

$$r_1 = k_{11} / k_{12} \qquad r_2 = k_{22} / k_{21} \qquad (2.15)$$

Monomer radikalinde $r_1 > 1$ ise kendi monomerini katmayı, $r_1 < 1$ ise diğer monomeri katmayı tercih eder. Örneğin; 60 ^{0}C de stiren (M_1) ve metilmetakrilat (M_2) monomerlerinden oluşan bir kopolimerizasyon sisteminde, $r_1 = 0.52$ ve $r_2 = 0.46$ bulunmuştur. Buna göre, her bir radikalin diğer monomeri, kendi monomerine göre iki kat hızlı katacağını söyleyebiliriz.

2.4.1. İdeal kopolimerizasyon

Bir kopolimerizasyon sisteminde, monomerin seçici davranmayıp kendi türünü ya da diğer monomeri aynı olasılıkla katması durumunda ideal kopolimerizasyon gerçekleşir. Monomer reaktivite oranları arasında;

$$r_1 = r_2 = 1 \qquad (2.16)$$

reaksiyon hız sabitleri arasında;

$$k_{11} = k_{12} \text{ ve } k_{22} = k_{21} \qquad (2.17)$$

eşitlikleri vardır. Bu kopolimerizasyonda, monomerler kopolimer zinciri boyunca, başlangıç bileşimine ve iki monomerin göreceli reaktifliğine göre gelişigüzel sıralanırlar ve rastgele kopolimer elde edilir. Stiren ve 2-viniltiofen monomerlerinden oluşan bir kopolimerizasyon sistemi hemen hemen ideal bir sistemdir ($r_1 = 0.35$, $r_2 = 3.10$, $r_1.r_2 = 1.09$).

2.4.2. Seçenekli kopolimerizasyon

Seçenekli kopolimerizasyonda, aktif merkez olan monomerler her zaman diğer tür monomeri katma eğilimindedirler. Polimer zinciri içerisinde monomerler düzgün bir biçimde seçenekli olarak sıralanırlar. Bu kopolimerizasyonda monomerlerin reaktiflik oranları arasında;

$$r_1 < 1 \qquad r_2 < 1 \tag{2.18}$$

ilişkisi geçerlidir. Dolayısıyla seçenekli kopolimerizasyonda monomer reaktiflik oranları $0<r_1.r_2<1$ aralığında değişir. $r_1.r_2$ Değeri sıfıra yaklaştıkça seçenekli kopolimer 1 e yaklaştıkça ideal kopolimer oluşturma eğilimi gösterir. Bu değerin küçülmesi neticesinde, monomer bileşiminin giderek daha fazlasının her iki bileşiminide içeren kopolimer verdiği görülmüştür. Şayet monomerlerden birinin reaktifliği diğerinden çok büyükse, ilk önce oluşan kopolimer reaktifliği büyük olan monomeri içerir fakat polimerizasyon ilerledikçe bu monomer harcanağı için daha sonra oluşan kopolimerde reaktifliği küçük olan monomerin fazlası bulunur.

$$M_1\bullet + M_2 \xrightarrow{k_{12}} M_2\bullet$$

$$M_2\bullet + M_2 \xrightarrow{k_{21}} M_1\bullet$$

Burada reaksiyon hız sabitleri arasında;

$$k_{12} > k_{11} \quad \text{ve} \quad k_{21} >> k_{22} \tag{2.19}$$

ilişkisi vardır ve monomerlerin arka arkaya sıralandığı bir makromolekül oluşur. Seçenekli kopolimerizasyon için, stiren ve dietilfumarat monomerlerinden oluşan kopolimerizasyon sistemi örnek verilebilir ($r_1 = 0.30$, $r_2 = 0.07$, $r_1.r_2 = 0.021$).

2.4.3. Blok kopolimerizasyon

Blok kopolimerizasyonda, monomerlerin reaktiflik oranları arasında;

$$r_1 > 1 \qquad r_2 > 1 \tag{2.20}$$

reaksiyon hız sabitleri arasında;

$$k_{11} > k_{12} \qquad k_{22} > k_{21} \tag{2.21}$$

bağıntısı vardır. Çok nadir rastlanan bir kopolimerizasyon çeşididir. r_1 ve r_2 nin, 1 den çok büyük olduğu durumda, her iki monomer aynı zamanda homopolimer vererek polimerleşir (Aslan, 2012).

$$M_1\bullet + M_1 \xrightarrow{k_{11}} M_1\bullet$$

$$M_2\bullet + M_2 \xrightarrow{k_{22}} M_2\bullet$$

Bu polimerizasyonda, $M_1\bullet$ aktif uçlu zincirlerin M_1 monomerlerini, $M_2\bullet$ aktif uçlu zincirlerin ise M_2 monomerlerini katma eğilimi yüksektir. Bu durumda yalnızca M_1 ve M_2 monomerlerinden oluşan bir blok kopolimer elde edilir.

Yukarıdaki durumların dışında hesaplanan reaktivite oranları değerlerine göre r_1 ve r_2 arasında aşağıdaki şekilde kıyaslama yapılır:

i) $r_1 > 1$ ve $r_2 < 1$ yani $k_{11} > k_{12}$ ve $k_{22} < k_{21}$ Hali: Bu durum, M_1 ve M_2 radikallerinin M_1 monomeri ile daha kolay tepkimeye gireceğini göstermektedir. Böylece, kopolimerleşme sırasında kopolimer zincirleri M_1 monomeri bakımından daha zengindir ve her monomer oranında elde edilen kopolimerlerdeki M_1 birimleri M_2 birimlerinden daha fazladır. Eğer $r_1 >> 1$ ise; o zaman M_1 monomerinin homopolimerleşmesi söz konusudur ve sadece M_2:M_1 oranının çok büyük değerlerinde M_2 monomerinin de kopolimer zincirinde bulunma şansı olabilir. M_1 monomerinin harcanmasıyla kopolimerleşme tepkimesi sona erer.

ii) $r_1 < 1$ ve $r_2 > 1$ yani $k_{11} < k_{12}$ ve $k_{22} > k_{21}$ Hali: M_2 monomeri M_1 ve M_2 radikallerine daha kolay katılırlar. Bu, her monomer oranında elde edilen kopolimerde M_2 monomerinin M_1 monomerinden daha fazla bulunması anlamına gelir.

2.4.4. Monomer reaktivite oranlarının hesaplanma yöntemleri

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

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

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

2.4.4.1. Kelen-Tüdös (K-T), Finemann-Ross (F-R) ve Extended Kelen-Tüdös (EKT) yöntemi ile reaktivite oranlarının bulunması

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

$$F = M_1/M_2 \qquad f = m_1/m_2 \qquad G = \frac{Ff-1}{f} \qquad H = G = \frac{f^2}{f}$$

$$\alpha = \sqrt{H_{max} H_{min}} \qquad \xi = \frac{H}{(\alpha + H)} \qquad \eta = \frac{G}{(\alpha + H)} \qquad (2.22)$$

Burada M_1 ve M_2 monomer besleme bileşimi ve m_1 ve m_2 monomerlerin kopolimerdeki bileşimleridir.

Hesaplanan bu parametrelerden η değerine karşı ξ değeri grafiğe geçirilirse 2.22 ifadesine göre bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi (r_1+r_2/α) değerini, kayması ise $-r_2/\alpha$'yı verir. Bu veriler kullanılarak r_1 ve r_2 değerleri bulunur.

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \tag{2.23}$$

F-R yöntemiyle reaktiflik oranı hesaplamak için K-T parametrelerinden hesaplanmış olan G ve H değerleri grafiğe geçirilirse 2.24 ifadesine göre bir doğru denklemi elde edilir.

$$G = r_1 H - r_2 \tag{2.24}$$

Bu doğrunun eğimi r_1, kayması r_2'yi verir (Finemann ve Ross, 1950).

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

EKT yönteminde $F=M_1/M_2$ yerine ortalama bir F değeri kullanılır. Walling ve Briggs z sabiti kullanılmış ve şu şekilde ifade edilmiştir.

$$z = \log(1-\xi_1) / \log(1-\xi_2) \tag{2.25}$$

ξ_1 ve ξ_2 kısmi molar dönüşümüdür ve şu şekilde ifade edilir;

$$\xi_1 = \xi_2 \, f/F \quad \xi_2 = w(\mu + F)/(\mu + f)/100 \tag{2.26}$$

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

$$F = f/z \quad H = F^2/f \text{ ve } G = F(f-1)/f \tag{2.27}$$

F için z nin yer değiştirmesi ile

$$H = f/z^2 \text{ ve } G = (f-1)/z \tag{2.28}$$

Hesaplamanın geriye kalan kısmı K-T yöntemiyle aynıdır (Tüdös ve ark., 1981, Mayo ve ark., 1944, Vijayaraghavan 2001).

2.4.4.2. NLLS yöntemi ile reaktivite oranlarının bulunması

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

2.4.4.3. Non-lineer RREVM yöntemi ile reaktivite oranlarının bulunması

A. Penlidis ve arkadaşları tarafından geliştirilen bilgisayar programı yardımıyla non-lineer bir yöntem kullanılarak kopolimerizasyondaki monomerlerin reaktivite oranları hesaplanabilmektedir (Polic ve ark., 1998, Dube ve ark., 1991).

2.5. Polimerlerde molekül ağırlığı kavramı

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

2.5.1. Sayıca ortalama molekül ağırlığı $\left(\overline{M_n}\right)$

Son grup analizleri ve seyreltik çözelti özelliklerinden faydalanılarak bulunur. Örneğin, donma noktası alçalmasından yararlanılarak bulunan mol kütlesi bu

türdendir. Sayıca ortalama mol kütlesi Avagadro sayısı kadar molekülün kütlesine karşılık gelir. Polimer örneği içerisinde i sayıda yinelenen birim içeren zincirlerin sayısı N_i ve kütleleri M_i ile gösterilerek sayıca ortalama mol kütlesinin denklemi en genel haliyle aşağıdaki gibi gösterilir.

$$\overline{Mn} = \frac{\sum N_i, M_i}{\sum N_i} \tag{2.29}$$

2.5.2. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı $\left(\overline{M_w}\right)$

Işık saçılması yöntemi ile bulunan molekül ağırlığıdır. Sayıca ortalama molekül ağırlığına benzer şekilde ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\overline{Mw} = \frac{\sum N_i, M_i^{\,2}}{\sum N_i M_i} \tag{2.30}$$

2.5.3. Viskozite ortalama molekül ağırlığı $\left(\overline{M_v}\right)$

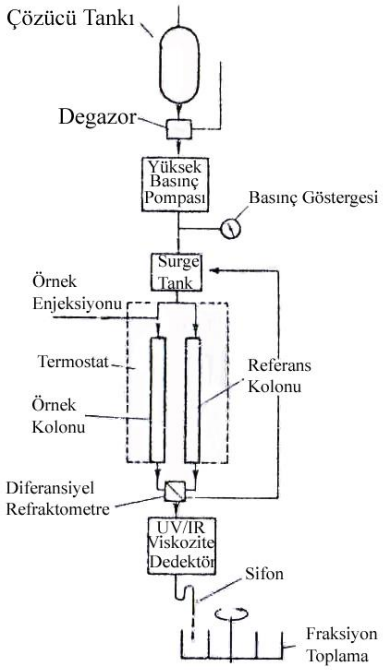
Viskozite ölçümü ile bulunan molekül ağırlığıdır. a: sıcaklık, polimer ve çözücüye bağlı olarak değişen bir sabit olmak üzere viskozite ortalama molekül ağırlığı, aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\overline{Mv} = \left[\frac{\sum N_i, M_i^{\alpha+1}}{\sum N_i M_i}\right]_{1/a} \tag{2.31}$$

2.5.4. Jel geçirgenlik kromatografisi (Gel permeation chromatography, GPC)

GPC (Gel Permeation Chromatography) (Altgelt ve Segal, 1971; Tung, 1977) daha çok yaygın olarak heterojenlik indisini tayin etmek için kullanılan bir metotdur. Bir kolon kromatografisi tekniği olan GPC dar molekül ağırlıklı fraksiyonları elde

etmek için hazırlanarak kullanılabilir. Ayırma, yüksek gözenekli bir materyalle doldurulan bir kolon üzerinden yapılır. Polimer molekülleri büyüklüklerine göre ayrılır. Moleküler eleme olarak da söylenilebilir. Ayırmada moleküllerin hidrodinamik hacimleri esas alınır (Moore, 1981). Küçük moleküller kolonun gözenekleri içerisine difüzlenir ve kolonda daha yavaş yol alırlar. Yüksek molekül ağırlıklı fraksiyonlar böylece öncelikli olarak ayrılmış olur.



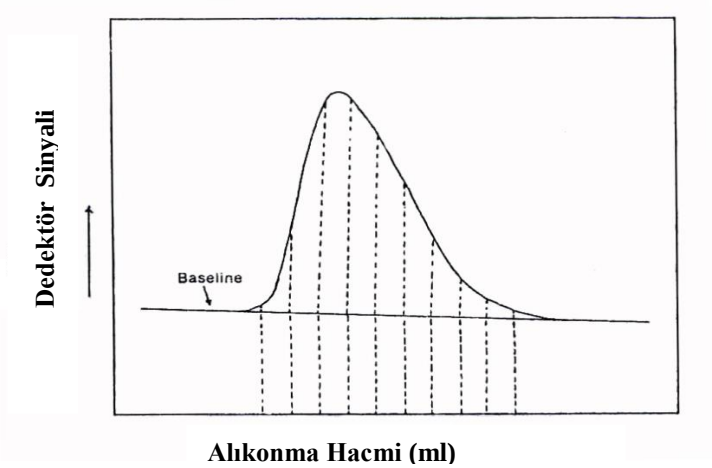
Şekil 2.10. GPC kromatografisinin sistematik gösterimi

Kolon dolgu materyalleri çeşitli şekillerde oluşturulabilir. Fakat en iyi oluşum çözücü ile şişirilmiş ve divinilbenzenle krosslink ettirilmiş polistirenin kısmen katı tanecikleri veya cam, silika gibi değişik gözeneklere sahip katı taneciklerdir. Eluantdaki polimer fraksiyonlarının belirlenmesi refraktif indeks ya da spektroskopik dedektörlerle (UV veya IR) yapılır. GPC ile yakından ilişkili olan jel filtrasyon kromatografisi (GFC) sulu çözücülerdeki doğal polimerlerin karakterizasyonu için kullanılan bir tekniktir. GFC kolonları genellikle krosslink yapılı dekstranlar ya da poliakrilamitler gibi hidrofilik jellerle doldurulur. GPC de olduğu gibi, GFC kolonlarında da ayırma işlemi moleküler eleme ile gerçekleşir. Ancak adsorpsiyon, iyon değiştirme de önemli rol oynar.

GPC kromatogramlarında kolondan geçen seyreltik polimer çözeltesine karşı (elution volume) 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 yöntemlerinin en yaygın olarak kullanılanları; (a) birincil yöntem olarak bilinen monodispers standart polimerlerin kullanıldığı yöntem ve (b) ikincil kalibrasyon olarak adlandırılan evrensel kalibrasyon yöntemleridir.

Monodispers standart yöntemde, hetorejenlik indeksi 1.1 ve daha küçük olan, değişik molekül ağırlığındaki standart polimerlerin çözeltileri kullanılır. Bu çözeltiler kromatografi kolonundan geçirilerek alıkonma hacmi ölçülür ve V_r –logM kalibrasyon grafiği hazırlanır. İncelenen 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 monodispers polimer bulunmasıdır. Günümüzde polistiren, polietilenglikol ve polimetilmetakrilat standart monodispers polimerler kullanılmaktadır.

Evrensel kalibrasyon yönteminde tüm polimerler için kullanılabilecek bir kalibrasyon eğrisi tanımlanır. Bu yöntem, polimer moleküllerinin çözeltide basit yumaklar şeklinde bulunduğu, dolgu maddesiyle polimer arasında bir etkileşme olmadığı ve dolayısıyla ayırmanın yalnızca moleküllerin boyutlarına göre olduğu varsayımları üzerine kurulmuştur. Evrensel kalibrasyon yönteminde kalibrasyon eğrisi, V r' ye karşı log[η]. M grafiğe geçirilerek elde edilir. Herhangi bir standart polimer kullanılarak hazırlanabilecek bu grafik evrenseldir. Vizkosite sayıları [η], bilinen tüm polimer çözeltilerine uygulanarak ilgili molekül ağırlığı dağılımlarının bulunmasında kullanılır.



Şekil 2.11. GPC kromatogramı

Klasik kromatografi kolonlarında şişmiş, gözenekli ve çapraz bağlı hidrofilik dekstran, hidrofobik polistiren, gözenekli cam, vb. gibi küre şeklinde dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Ancak, bu klasik dolgu maddeleri basınca dayanıklı değildir ve istenilen ayırma için uzun kolonlar ve uzun zaman gerektirirler. Oysa günümüzde çok kısa sürede analize olanak sağlıyan, yüksek basınca dayanıklı, yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip polistiren-divinil benzen ve silika temelli benzeri dolgu maddeleriyle doldurulmuş kolonlar kullanılmaktadır.

2.6. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

2.6.1. Isıl geçişler

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

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin spesifik hacmin, kırılma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi, camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük bulunmuş olur. Ancak, gerek Tg gerekse Tm'in belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan (ve ek birtakım bilgilerin edinildiği) termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

2.6.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

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

2.6.3. Diferansiyel termal analiz (DTA)

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

2.6.4. Termogravimetrik metod (TG)

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

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

2.6.5. Polimerlerin degradasyonu

Temel olarak C, H, O ve N gibi elementlerden oluşan küçük molekül ağırlıklı organik moleküller ve polimerler belli sıcaklığa kadar yapı ve özelliğini korurlar. Polimerlerin pek çoğunun güvenilir kullanılabilirliği 100-200 °C ye kadardır. Sıcaklık çok daha fazla arttırılırsa yapılar bozulur ve nispeten küçük molekül ağırlıklı parçalara bölünür. Polimerlerin çeşitli etkilerle daha küçük moleküllere parçalanmasına ve bozunmasına "Degradasyon**"** denir. Laboratuvar, araştırma enstitüleri ve üniversitelerde polimer degradasyonu üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır ve hala yapılmaktadır. Degradasyon çeşitleri;

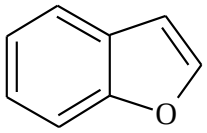
a. Termal degradasyon : Sıcaklık etkisi ile oluşur.
b. Foto degradasyon : Işık etkisi ile oluşur.
c. Radyoaktif degradasyon : Yüksek enerjili radyasyon ile oluşur.
d. Mekanik degradasyon : Farklı yüksek mekanik güçlerin etkisi ile oluşur.
e. Kimyasal degradasyon : Kimyasal reaksiyonların etkisi ile oluşur.
f. Biyodegradasyon : Enzim ve bakterilerin etkisi ile oluşan degradasyondur.

2.7. Benzofuran

2.7.1. Benzofuranlar hakkında genel bilgi

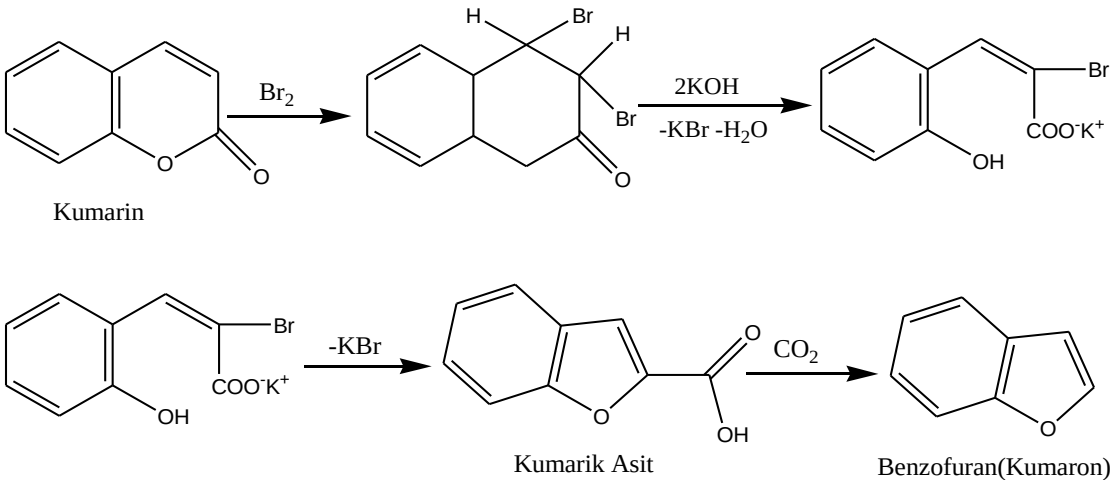
Benzofuran, aşağıdaki gibi, bir furan halkasıyla benzen çekirdeğinin birleşmesinden meydana gelmiştir. Bu bileşiğin diğer bir adı ise 'kumaron' dur. Furanın monobenzen türevleri 2,3-benzofuran ve 3,4-benzofurandır. Kumaron adı verilen 2,3-benzofuran (benzofuran), k.n. 170 °C olan bir sıvıdır, kararsızdır, kolay

polimerleşir. Kumaron'dan elde edilen sentetik reçine, yağlı boya katkı maddesi olarak kullanılabilir.



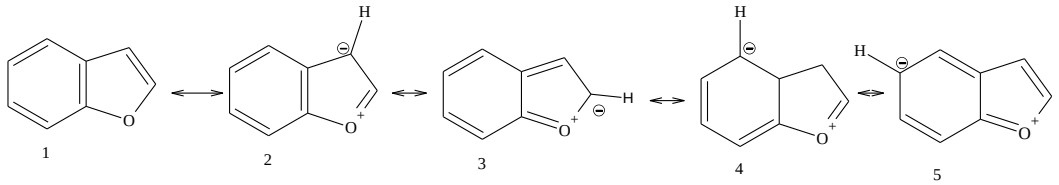
Benzofuran Halkası

Benzofurana, kumarinin önce Br_2 ve bunu izleyerek KOH (ya da NaOH) ile muamelesinden ele geçen benzofuran-2-karboksilli asit (kumarillik asit)' in dekarboksilasyonundan elde edildiği için kumaron adı verilmiştir.



Şekil 2.12. Benzofuran eldesi

Benzofuranın molekül yapıları, halkanın numaraları ve rezonans katkı formülleri aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Furanın 2,3-benzo türevi olan benzofuran birçok bakımdan furan ile benzerlik gösterir. Rezonans formülünden görüldüğü gibi, pozitif yük O heteroatomu üzerinde bulunur. Elektrofilik sübstitüsyonda başlıca α-sübstitüsyonuna ve çok daha az olmak

üzere β-sübstitüsyonuna uğrar. Bu durumda, elektrofilik sübstitüsyonda yapılan (2)-(3) rezonans formüllerinin katkısı (4)-(5)'den daha fazladır.

Bunun yanı sıra benzofuranın vermiş olduğu elektrofilik, nükleofilik ve radikalik sübstitüsyon reaksiyonlarını da verir (Kırılmış, 2006; İkizler, 1996).

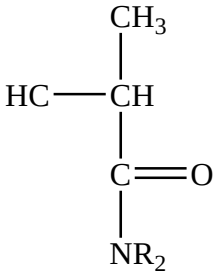
Benzofuranlar sayısız uygulama alanları olan bisiklik halkalı yapılardır (Kamal ve ark. 2011). Yapay benzofuran türevleri, çok kullanılan ilaçların organik yapının çok büyük bir kısmında temel unsur olarak bulunmaktadır (Goudarshivannanavar ve ark., 2009). Birçok doğal üründe var olduğu bilinen benzofuran türevleri; psikolojik, farmakolojik ve toksik özelliklere sahip olup, sedatifler, kimyasal tarım ilaçları, hipnotik, tıbbi ilaçlar, kozmetik, antiinflamatuar, antitümör ve optik parlatıcılar olarak uygulama alanı bulmuştur (Kumar A. ve ark,. 2006; Kamal ve ark., 2011). Antibakteriyel, angiogenesis inhibitör özelliklerinin yanı sıra, antifungal aktiviteye sahip, kuvvetli biyolojik etkisi olan yapılardır (Ryu ve ark., 2010) ve son birkaç yıldır ilaç kimyası ve organik alanında çok dikkat çekmektedir (Hranjec ve ark., 2013). Özellikle 2-sübstitue benzofuranların anti mikrobakteriyal özelliklerinden dolayı önemli bir ilgi artışı olmuştur (Telvekar ve ark., 2012).

Benzofuran halkası π-konjugasyon bağları üzerinden, güçlü π-π* geçişlerine sahip olduğundan dolayı benzofuranlar önemli optik özellikler gösterirler. Ayrıca, intermoleküler yük transferleri halinde kısmi yük delokalizasyonu sayesinde yarı iletken sınıfında yer alırlar. Bu yapılar polimer kimyası ve teknolojisi alanlarında kullanılarak yeni gelişmeler elde edilebilir. Son yıllarda yeni benzofuran türevli polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu başarılı bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu polimerler; özellikle benzofuran türevli kopolimerler ya da metakrilat polimerleri, optikal, antibakteriyal ve termal özellikler gibi önemli aktiviteler sergilerler. Termal kararlılığına bağlı olarak termal davranışları incelenen polimerler için birçok uygulama alanı önerilebilir. Metakrilat polimerlerinin termal bozunma kararlılığı, yapıya bağlı olan yan gruplara göre değişir. Bu yapıların termal özelliğinin özellikle polimer üzerinde bulunan heterosiklik grupların varlığıyla değiştiği araştırmacıların dikkatini çekmiştir (Koca ve ark., 2012).

Benzofuran içerikli aromatik poliimidler dengeli mekaniksel ve üstün elektriksel özellikleri ve üstün termal kararlılıklarından dolayı, yüksek performanslı polimer materyalleri olarak bilinir. Çoğu poliimidler elektronik endüstrisinde, havacılık ve uzayda, film ve döküm kalıplarında kullanılırlar (Banihashemi ve Abdolmaleki, 2004).

2.8. Metakrilamitler

Fonksiyonel bir monomer olan Metakrilamit monomerleri ve polimerleri, organik polimer sentezinde önemli bir yere sahiptir. Radikalik N-monosübstitue metakrilamit monomerleri ve kopolimerleri laboratuvarlarda çokca sentezlenen maddelerdendir. Metakrilamitler, aşağıdaki şekilde gösterilen (Şekil 2.13) bir yapıya sahiptir.



Şekil 2.13. Metakrilamitlerin genel yapısı

Polimetakrilamit türevleri biyomedikal gibi çesitli uygulamalarda suda çözünen polimerler olarak bilinirler. Ayrıca N-(2-hidroksipropil)metakrilamit (HPMA) kopolimerleri antikanser ilaç yapımında kullanılırlar (Wang ve ark., 2007). Metakrilamitler ve bunların N-monosübstitue türevleri asidik amit protonlarından dolayı yalnızca radikalik metotla polimerize edilebilirler. Biyokimyasal uygunluğu sayesinde biyomedikalde polimerlerin kullanımı ile metakrilamit ve akrilamit türevleri büyük bir ilgi görmüştür (Kim ve ark., 1997).

Bazı metakrilamit polimerleri ilaç yapımında kullanılmış ayrıca safra asiti gibi doğal bileşikler de yeni polimerlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Son zamanlarda safra asit türevleri ile hazırlanan ısı hassasiyetli kopolimerler çok sayıda makalede

yer almıştır (Avoce, 2003). Son yıllarda her alanda kullanılmaya başlanan metakrilamitlerden ilaç endüstrisi, inşaat, sanayi, biyosensör yapımı ve tıbbi malzeme yapımı gibi birçok alanda yararlanılmaktadır. Bu amaçla bu polimerlerin özellikleri her geçen gün daha da iyileştirilip geliştirilmektedir. Metakrilamitlerle ilgili çok fazla çalışma mevcuttur.

2.9. Önceki çalışmalar

Ravi ve arkadaşları, 1-(3-amino-2-benzofuril)-3-aril-2-propen-1-on yapısını asetilklorürle etkileştirerek Claisen-Schmidth kondensasyon reaksiyonu ile türevlerini sentezlemiştir (Ravi ve ark., 2000).

Shiah ve arkadaşları, uzun sirkulasyonlu doksorubisin eşlenikli N-(2-hid roksipropil) metakrilamit (HPMA) kopolimeri sentezlemişler, bu polimeri ratlarda uygulayıp anti tümör etkisini ve canlılarda yayılımını incelemişler, bu kopolimerin tümör hücrelerinin yayılımını azaltıcı yönde etki ettiğini gözlemlemişlerdir (Shiah ve ark., 2001).

Uchida ve arkadaşları, hidrofilik bir monomer olan 2-hidroksietil metakrilatla katyonik bir monomer olan metakrilamit propiltrimetil amonyum klorürün polimerizasyonunu gerçekleştirmişler ve sonra anyonik bir monomer olan azulenle birleştirmişler ve bunu yumuşak kontakt lense uygulamışlardır. Bu şekilde hazırlanan kopolimerin kontakt lense yeterli optik şeffaflığı kazandırdığını tespit etmişlerdir (Uchida ve ark., 2003).

Potoczek ve Zawadzak metakrilamit monomerlerinin seramik süspansiyonlarda dayanıklılığa olan etkisi üzerine yaptıkları çalışmalarında ağırlıkça %2,5 oranında farklı monomerler kullanarak hacimce %55'lik seramik süspansiyonunun jel bileşimini ve toz dağılımını incelemişlerdir. En uygun başlangıç konsantrasyonu, kullanılan monomere bağlıdır. Kullanılan bu monomerler içinde en yüksek gerilme metakrilamit monomerinde gözlenmiştir. En uygun başlangıç konsantrasyonunda,

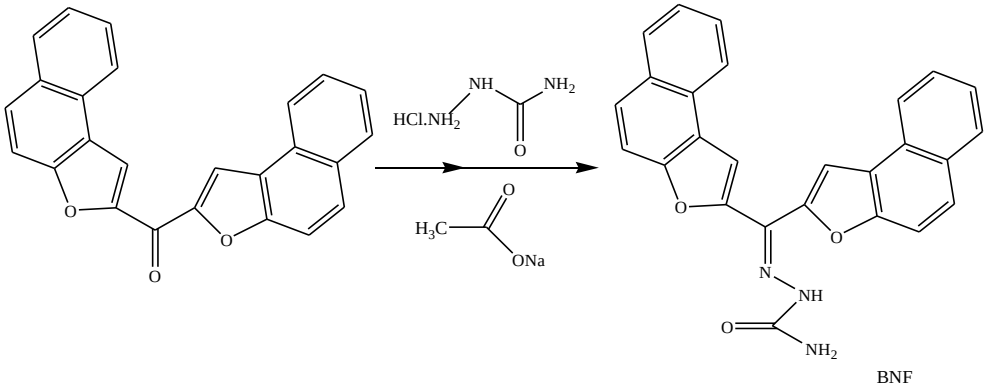
yüksek oranda gerilimi sağlamak için polimerizasyon derecesinin artırılması kanısına varmışlardır (Potoczek ve Zawadzak, 2004).

Mahadeven ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada nafto[2,1-b]furo pirazolil, isoksaloil ve piridil türevlerini sentezleyerek olası antimikrobiyal etkilerini rapor etmişlerdir (Mahadeven ve ark., 2005).

Nanjundan ve arkadaşları, metakrilik monomer olan 4-benzoilfenil metakrilatı (BPM), trietilamin varlığında metakriloil klorür ile metil etil keton (MEK) içerisinde çözünmüş 4-hidroksi benzofenonun reaksiyonuyla sentezlemişlerdir. Glisidil metakrilat ile BPM'ın homopolimer ve çeşitli kopolimerleri, başlatıcı olarak benzoil peroksitin kullanıldığı 70±1°C'de MEK çözeltisi içerisinde serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlemiş, homopolimer ve kopolimerleri; FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopi teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak belirlenen kopolimerlerin molekül ağırlığı (Mw ve Mn) ve polidispersite indeksleri, beslemede GMA'ın mol kesri yüksek olduğunda radikal rekombinasyonuyla zincir sonlanmasının baskın olduğunu ve ilaveten kopolimerin camsı geçiş sıcaklığının, BPM içeriğindeki artış ile arttığını gözlemlemişlerdir. Kopolimerlerin termal kararlılığının, BPM içeriğindeki artış ile arttığını tesbit etmişlerdir. Kopolimer bileşimlerini ^{1}H-NMR spektrumlarını kullanılarak belirlemiş ve monomer reaktivite oranlarını; Fineman-Ross (r_1=1.490; r_2=0.824), Kelen-Tudos (r_1=1.411; r_2=0.712), genişletilmiş Kelen-Tudos (r_1=1.437; r_2=0.707) gibi lineer yöntemlerin uygulamalarıyla ve bunun yanı sıra bir bilgisayar programı RREVM (r_1=1.364; r_2=0.69) kullanılan doğrusal olmayan bir sabit hata modeli (EVM) yöntemiyle hesaplamışlardır. GMA içeriği %56, %41 ve %28 olan kopolimerleri, kloroformda dietanolamin ile kürlenerek yapıştırıcılar yapmak için seçmişlerdir. İşlenen reçineleri, 50°C ve 90°C'de deri-deri bağı üzerinde yapışma özellikleri için test etmişlerdir. 50°C'de işlendiğinde iyi bir yapıştırıcı davranışı sergileyen reçinenin, sırasıyla 0.73, 0.58 ve 0.30 N/mm maksimum soyulma gücü gösterdiğini bulmuşlardır (Nanjundan ve ark., 2005).

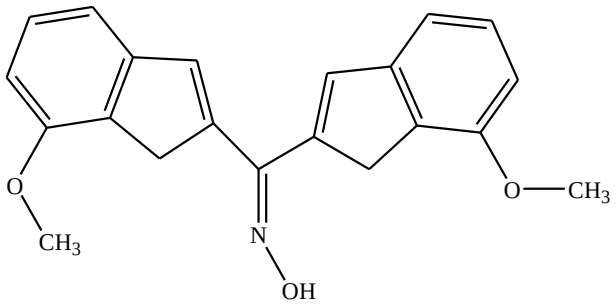
Kumar ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada benzofuran içeren aminopirimidinleri, kısa zaman alan ve çevreye zararı olmayan mikrodalga yöntemiyle sentezleyerek bileşiklerin antimikrobiyal aktivitelerini incelemişlerdir (Kumar ve ark., 2006).

Öter ve arkadaşları, yeni sentezledikleri floresan benzofuran türevleri ve Fe^{3+} ün seçici bir fiber optik sensör olarak kullanımı üzerine yaptıkları çalışmada, PVC matriksleri içerisinde Fe^{3+} iyonlarının seçici olarak kullanılabileceğini ifade etmiştir.



Şekil 2.14. bis(nafto[2,1-*b]*furan-2-il)metanon semikarbazon (BNF)'un sentezi

(Öter ve ark., 2006). Öter ve arkadaşları, yeni sentezledikleri Semikarbazon türevleri için de benzer çalışma yaparak Cu^{2+} iyonlarının duyarlılığını tespit etmişlerdir (Öter ve ark., 2007).



Şekil 2.15. bis(7-metoksibenzofuran-2-il)ketoksim (BFK)

Basavaraja ve arkadaşları, (2-açil-3-aminobenzofuran kloroasetilklorür ile etkileştirerek türevlendirmiş ve antimikrobiyal ile antikonvulsant aktivitelerini incelemişlerdir (Basavaraja ve ark., 2008).

İlter ve arkadaşları, trietilamin varlığında,1-(3-amino-1-benzofuran-2-il)-3-fenilprop-2-en-1-on ve metakriloil klorür ile yan dalında benzofuran kalgon grubu içeren polimeri sentezlemişlerdir. Sentezlenen yapının TGA sonuçları polimerin negatif fotosensitivler için gerekli olan iyi derecede termal kararlılığa sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Polimerlerin foto-reaktiviteleri kloroform çözeltisi içerisinde UV lambası ile çalışılmıştır. Polimerin fotokrosling hızının pendant fenil ve benzofuran kısımlarının serbest hareketlerinden dolayı çok hızlı olduğunu ifade etmişler ve bu konunun daha çok incelenebileceği önerisinde bulunmuşlardır (İlter ve ark., 2008).

Soykan ve arkadaşları, N-(4-bromofenil) metakrilamit (BrPMAAm) monomerini sentezlemiş ve bu monomerin glisidil metakrilat monomeri (GMA) ile farklı oranlardaki kopolimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen yeni Poli(BrPMAAm-ko-GMA) kopolimerlerinin monomer reaktivite oranlarını, karakterizasyonunu ve termal davranışlarını incelemişlerdir. Monomer reaktiflik oranlarını r_1=0,3453; r_2=0,8606 seklinde bulmuşlardır (Soykan ve ark., 2008).

Goudarshivannanavar ve arkadaşları, 2-(2-benzo[b]furo)indol ve benzofuropirazolerin uygun şartlarda kısa süre ve iyi verimle sentezi için çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmalarda 2-(2-benzo[b]furo)indolün iyi verimlerle elde etmek için asetonitril içerisinde $ZnCl_2$ varlığında Fischer reaksiyonuna maruz bırakmıştır (Goudarshivannanavar ve ark., 2009).

Erol ve arkadaşları, serbest radikal polimerizasyonu yöntemiyle (5-bromo-1-benzofuran-2-il)(fenil)-*o*-metakrilketoksim (BPMKO) ile 2-(4-asetil-fenoksi)-2-oksoetil-2-metakrilat (AOEMA)'ın 65±1°C'de kopolimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Kopolimerleri; FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopi teknikleriyle karakterize etmiş ve Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlenen kopolimerlerin molekül ağırlığını tayin etmişlerdir. Kopolimerlerdeki (BPMKO) ve (AOEMA) bileşimlerini elementel analiz yöntemiyle belirlemişlerdir. Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös yöntemlerini kullanarak reaktivite oranlarını hesaplamışlardır; F-R yöntemiyle (r_1=0.33±0.012; r_2=1.32±0.011), K-T yöntemiyle (r_1=0.49±0.010;

r_2=1.67±0.015) olarak bulmuşlar ve kopolimerlerin rastgele kopolimerizasyon yönünde olduğunu ifade etmişlerdir (Erol ve ark., 2010).

Metwally ve arkadaşları, sadece 2-asetilbenzofuranlar için 102 kaynak inceleyerek bir review hazırlamışlar ve 2-asetilbenzofuranın özellikle biyolojik olarak yararlı bileşiklerin üretiminde ve organik sentezde geniş uygulama alanlarının olduğunu ifade etmişlerdir (Metwally ve ark., 2010).

Ryu ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada benzofuran-5-ol bileşiğini sentezleyerek antifungal aktivitesini incelemişlerdir. Çalışma neticesinde bu yapının antifungal özelliğe sahip olup, geliştirilmesi halinde gelecek için umut verici olacaklarını belirtmişlerdir (Ryu ve ark., 2010).

Tiplavur ve arkadaşları, yeni sentezledikleri benzofuran içeren izoksazoller ve pirimidinleri karakterize etmiş ve biyolojik aktivitelerini incelemişlerdir. 5. karbonunda izoksazoller ve 6. karbonunda 4-klorofenil ve 4-metoksifenil bulunduran yapıların ağrı kesici olarak bilinen analjezik ve iltihabi reaksiyonları önleyen antiinflamatuar özelliklerinin maksimum miktarda olduğunu belirtmişlerdir (Tiplavur ve ark., 2010).

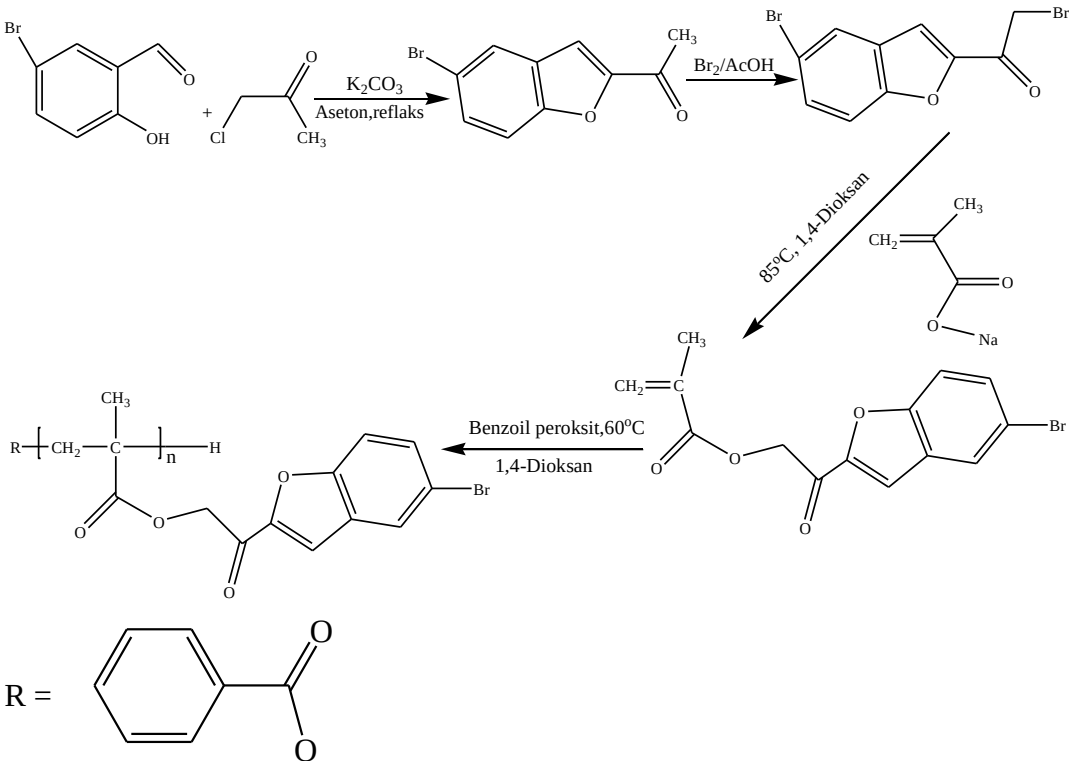
Chafin ve arkadaşları, yapısında benzofuran bulunan iki yeni infrared boyası sentezlemişlerdir. Bu iki yeni bileşiğin boyalardaki elektronik absorbsiyon spektrumunu ve termal kararlılığını ölçmüşlerdir. DFT yöntemi ile büyük bir elektrooptik katsayıya (r_{33}) dönüştürülebileceğinin tahmin edilmesi durumunda, görünen poling şartları ve host polimer matrikslerinde artış olacağını önermişlerdir (Chafin ve ark., 2011).

Cui ve arkadaşları, benzofuran-2-il(fenil)metanon türevlerinin bir serisini sentezlemişlerdir. Sonuçlar Alzheimer hastalıklı beyinlerde benzofuran-2-il(fenil)metanon türevlerinin β- amiloid plakalarının daha fazla araştırılması gerektiğine işaret etmiştir (Cui ve ark., 2011).

Jiang ve arkadaşları, yeni benzofuran türevleri sentezleyerek antimikrobiyal değerlendirmesini yapmışlardır (Jiang ve ark., 2011) .

Kamal ve arkadaşları, benzofuranların biyolojik aktivitelerinin araştırdıkları revivde bu yapıların antibakteriyel, antimikrobiyal, antikonvulsant, antifungal, antitümör ve antiinflamatuar (iltihap tedavisi) gibi birçok biyolojik aktiviteye sahip olduklarını belirtmişlerdir (Kamal ve ark., 2011).

Koca ve arkadaşları, poli(2-(5-bromo benzofuran-2-il)-2-oksoetil metakrilat) polimerini sentezleyerek karakterize etmişler ve termal bozunmasını çalışmışlardır. Yapısında benzofuran bulunan metakrilat monomerlerinin polimerlerinde termal bozunmanın F_1 mekanizması üzerinden gittiğini belirleyerek optimum ısıtma hızının 150 ^{0}C olduğunu bulmuşlardır. Termal kararlılığına bağlı olarak termal davranışları incelenen polimerlerin uygulamalar için gerekli olduğunu rapor etmişlerdir (Koca ve ark., 2012).



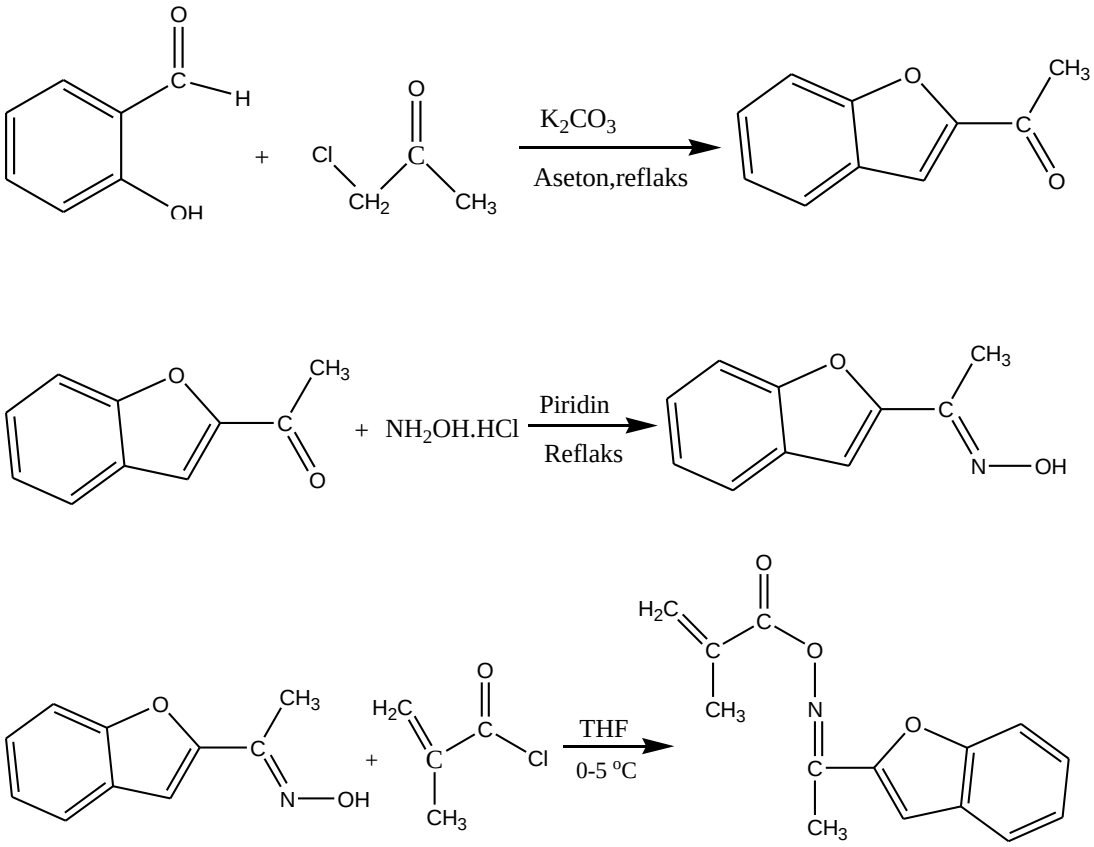
Şekil 2.16. poli(2-(5-bromo benzofuran-2-il)-2-oksoetil metakrilat'ın sentezi

Karl-Sure Mariotte ve arkadaşları, N-fenil-N-(3- (piperidin-1-il)propil) benzofuran-2-karboksiamid bileşiğinin farklı ligandlarını sentezleyerek bunların sigma-1 ve sigma-2 reseptörleriyle benzerliğini incelemişlerdir. Benzofuran halkasında 5. ve 6. karbonunda metoksi sübstütientinin bulunduğu ligandların, sigma-1 reseptörünün etkisini azaltan ve engel olan Parkinson hastalığı, Alzheimer hastalığı, unutkanlık, şizofreni, depresyon, felç ve nörodejeneratif bozukluklar gibi alanlarda tedavi edici birtakım etkilerinin olduğunu ifade etmişlerdir (Karl-Sure Mariotte ve ark., 2012).

Telvekar ve arkadaşları, N'-benziliden benzofuran-3-karboksihidrazid türevlerinin antituberküler ve antifungal etkilerini incelemişlerdir (Telvekar ve ark., 2012).

Hranjec ve arkadaşları, benzofuran-2-karboksiamitlerin heterosiklik türevlerini sentezleyip biyolojik aktivitesini incelemişlerdir. Bazı bileşiklerin in-vitro olarak biyolojik değerlendirilmesinde, mikromolar konsatrasyonlarda tümör hücrelerine etkisi olduğunu ortaya koymuşlardır. Özellikle 2-imidazolinil sübstitüe bileşiklerin SK-BR-3 hücreleri üzerine seçici olarak etkisi gözlenirken 2-N-asetamidopiridil sübstitüeli ve 2-imidazolinil sübstitüeli amidin SW620 hücresi üzerine antiproliferative etki gösterdiğini belirtmişlerdir (Hranjec ve ark., 2013).

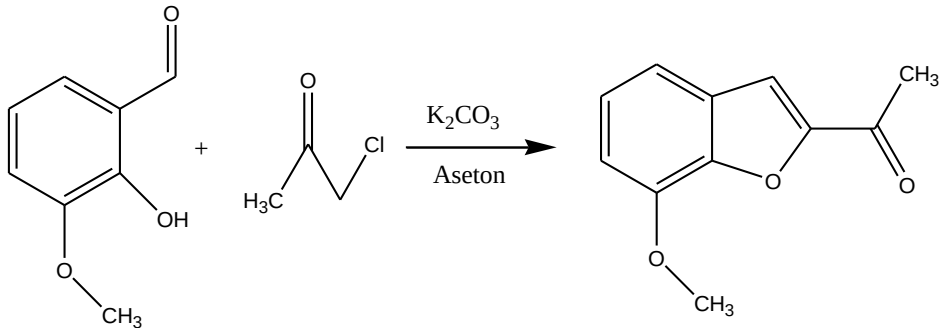
Bolat ve arkadaşları, benzofuran ketoksim türevli yeni bir polimer olan poly (benzofuran-2-il-metilketoksim-*o*-metakrilat) [poly(BMKMA)]'yı sentezlemişlerdir. Polimerin bozunma aşamalarındaki reaksiyon mekanizmalarını belirlemek amacıyla termal bozunma çalışmalarını TGA ile yapmışlardır. Katı haldeki ürünün aktivasyon enerjisini Flynn-Wall-Ozawa metoduyla 235.9 kj/mol olarak hesaplamışlardır. Aktivasyon enerjisi için; Coats-Redfern, Madhusudanan ve Van Krevelen kinetik metotlarınıda kullanmış ve Coats-Redfern metoduyla elde edilen 236.9 kj/mol değerinin Flynn-Wall-Ozawa metoduyla elde edilen 235.9 kj/mol değeriyle uyum içinde olduğunu ifade etmişlerdir. Çalışılan dönüşüm aralığındaki bozunan ürünün reaksiyon mekanizmasının, yavaşlayan tip faz sınırı kontrollü reaksiyon mekanizma (R_1) ile ilerlediğini tesbit etmişlerdir (Bolat ve ark., 2015).



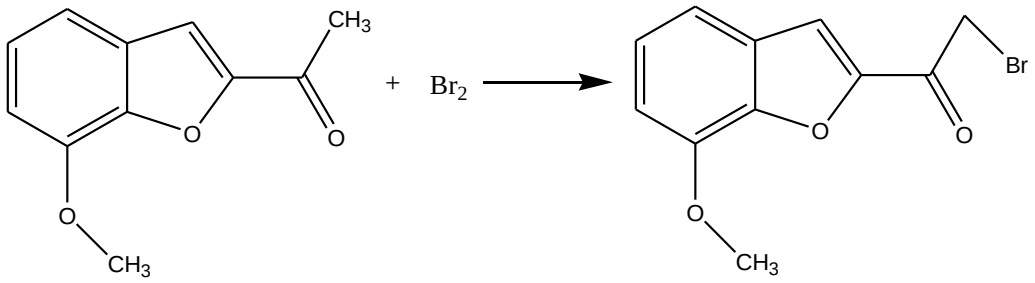
Şekil 2.17. BMKMA monomerinin sentezi

İlter ve arkadaşları, 7-metoksi-2-bromo-asetil-benzofuril metilmetakrilat (MABMM) monomerini, asetonitril çözücüsünde hazır trietilbenzilamonyumklorid, sodyum metakrilat ve 7-metoksi-2-bromo-asetil-benzofuran'ın 70 ^{0}C'deki reaksiyonuyla sentezlemişlerdir. Monomeri FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektral çalışmaları ile karakterize etmişlerdir. Kopolimerleri; 1,4-dioksan çözücüsünde başlatıcı olarak AIBN varlığında 70^{o}C'de serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle polimerleştirmişlerdir. Kopolimer karakterizasyonunda FT-IR, ^{1}H- NMR, ^{13}C-NMR ve GPC tekniklerini kullanmışlardır. MABMM-ko-ST kopolimer sistemi için, kopolimerler içerisindeki monomer oranlarını elementel analiz sonuçlarını kullanarak belirlemiş ve reaktivite oranlarını F-R, K-T ve RREVM yöntemleriyle hesaplamışlardır. Reaktivite oranları değerlerini MABMM için 2.74, ST için ise 0.69 olarak bulmuşlardır ve bu değerlere göre kopolimer sisteminin alternatife yakın bir düzene sahip olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Molekül ağırlığı tayini için GPC'ni kullanmışlardır. Polimerlerin ölçülen polidispersite endekslerine göre,

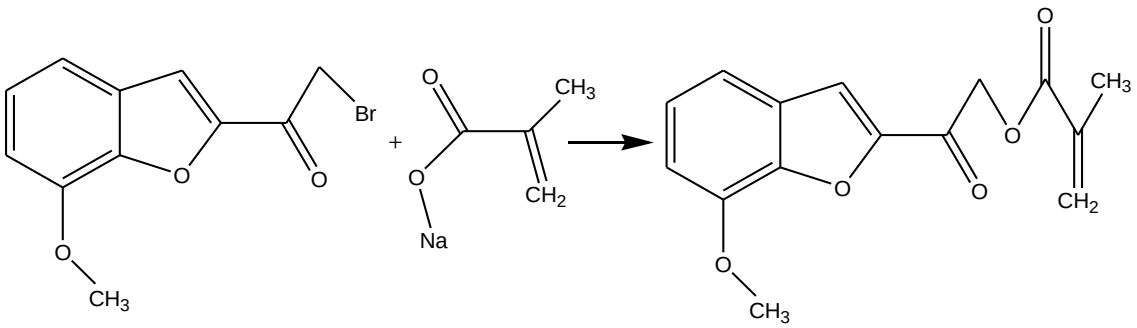
disproporsiyonlanarak sonlanmaya büyük eğilimi olduğunu önermişlerdir. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını DSC ile belirlemiş ve TGA verilerini kullanarak belirgin termal bozunma aktivasyon enerjilerini Ozawa metodu ile hesaplamışlardır. Kopolimerlerdeki MABMM monomerinin artışıyla camsı geçiş sıcaklığının ve termal kararlılığının artığı sonucuna ulaşmışlardır (İlter ve ark., 2015).



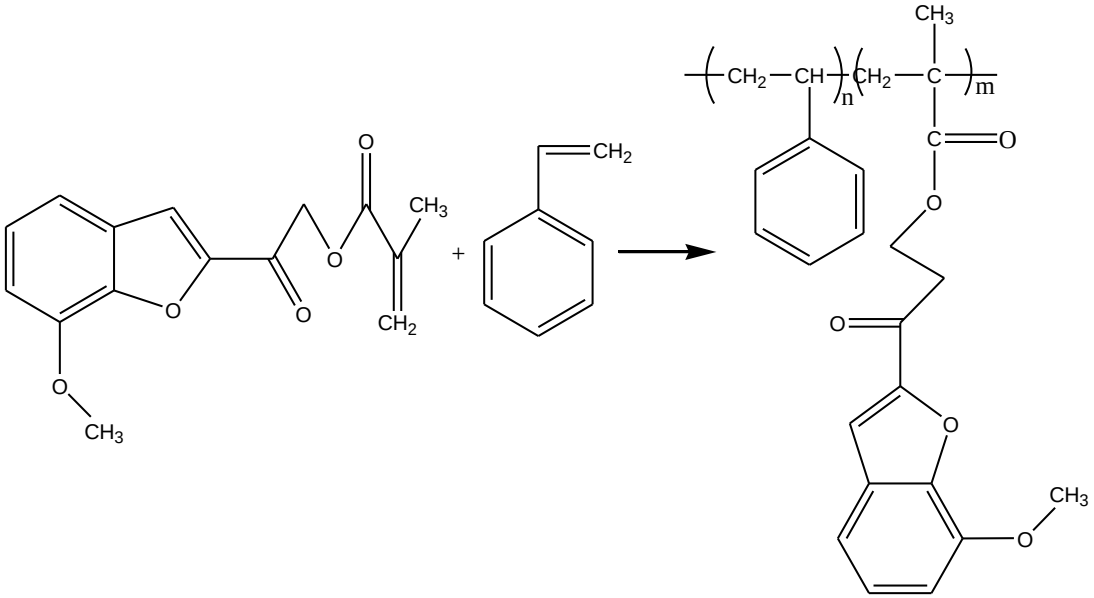
Şekil 2.18. 7-metoksi-2-asetil benzofuran'ın sentezi



Şekil 2.19. 7-metoksi-2-bromo-asetil benzofuran'ın sentezi



Şekil 2.20. MABMM monomerinin sentezi



Şekil 2.21. Kopolimerin sentezi

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1. Deneylerde kullanılan araç ve gereçler

- Cam malzeme olarak; 2 ağızlı reaksiyon balonu, geri soğutucu, değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, damlatma hunisi, ayırma hunisi, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, çeşitli boyutlarda mağnetik balıklar.
- Soğutucu olarak tuz-buz karışımı ve buzdolabı.
- Sıcaklık ölçümleri için -10 ile 200 ^{0}C arası gösteren termometre.
- Isıtma için ısıtıcılar ve polimerizasyon için termostatlı yağ banyosu, sıvı vazelin.
- Argon Gazı: Polimerizasyon reaksiyonlarında ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için kullanıldı.

3.1.2. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

a. Reaktifler: 2- hidroksi benzonitril, 1-klor aseton, 2,4-dibromo asetofenon, metakriloil klorür, trietilamin, potasyum karbonat.
b. Kurutucular: Susuz magnezyum sülfat ($MgSO_4$), susuz kalsiyum klorür (CaCl2), fosforpentaoksit (P_2O_5), metalik sodyum.
c. Başlatıcılar: Serbest radikal polimerizasyonu için 2,2'- Azobisizobütironitril (AIBN) (Merck) metil alkolde kristallendirildikten sonra polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanıldı.
d. Monomerler: NABM ve NBMM monomerleri laboratuvarda sentezlendi. Ticari monomer olarak Stiren ve Metil Metakrilat kullanıldı ve

polimerizasyon öncesi %5'lik NaOH çözeltisi ile ekstrakte edilerek saflaştırıldı.

e. Çözücüler: 1,4-dioksan, diklormetan, tetrahidrofuran, aseton, etil alkol, dietileter, dötero kloroform.
f. Çöktürücüler: Aseton, etil alkol, su.

3.1.3. Deneylerde kullanılan cihazlar

- Tartımlar için Elektronik Terazi: Precisa XB 220A
- ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları için Bruker 600 MHz Avance III HD 600, Bruker 300 MHz Ultrashield TM NMR cihazları kullanıldı. İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Malatya.
- IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum 100 model FT IR Spektrometre kullanıldı. Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adıyaman.
- Kütle spektrumları için Shimadzu marka LC/MS-8040 modeli Likit Kromatografisi-Kütle Spektrometresi(LC/MS/MS) cihazı kullanıldı. Adıyaman Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Adıyaman.
- DSC ölçümleri için Perkin Elmer marka 8000 model Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) kullanıldı. Adıyaman Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Adıyaman.
- Elementel analiz ölçümleri için, Adıyaman Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Thermo marka Flash200 model CHNS cihazı kullanıldı, Adıyaman.
- TGA eğrileri için Perkin Elmer marka SII 7300 model TGA/DTA, Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adıyaman.
- SEM görüntüleri ZEISS EVO LS 10 cihazı ile alındı, Adıyaman Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Adıyaman.
- Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının tayini için Agilent 1100 Series cihazı.
- Çözücü uzaklaştırmak için, BUCHI Rotavapor R-210.
- Kurutma işlemi için Elektro-Mag M 50 model Etüv.

3.2. Yöntem

3.2.1. 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon'un sentezi

2-Siyanofenol (0.063 mol, 7.47 g) ve K_2CO_3 (0.094 mol, 12.98 g) kuru aseton varlığında oda sıcaklığında bir cam balonda 30 dakika karıştırıldı. Sonra bu karışıma 1-kloraseton (0.064 mol, 5.096 mL) damla damla ilave edilerek 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon karışımı buzlu su içerisine yavaş yavaş ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan açık kahve çökelek süzüldü, etüvde kurutuldu. Etil alkolde kristallendirilerek yeniden 40 ^oC'de vakumlu etüvde kurutuldu. %Verim: 79 (8.64 g), E.N.: 146^oC. Elementel analiz sonuçları % hesaplanan/deneysel (M_A: 175.184 g/mol, $C_{10}H_9NO_2$) C: 68.56/68.47; H: 5.18/5.26; N: 8.00/8.12; O: 18.27/18.14

3.2.2. N-(2-Asetilbenzofuran-3-il)metakrilamit'in sentezi

Bir cam balonda 250 mL mutlak aseton içerisinde 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon bileşiği (0.040 mol, 7 g) oda sıcaklığında çözüldü. Reaksiyon ortamına trietilamin (0.044 mol, 6.1 mL) ilave edildi ve sonra karışım buz banyosu içerisine alınarak sıcaklığın 0-5^oC aralığında olması sağlandı ve damlalık yardımıyla metakriloil klorür (0.44 mol, 4.3 mL) damla damla ilave edildi. Bitmesini takiben reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat süreyle karıştırıldı. Reaksiyon karışımı buz banyosu içerisindeki soğuk suda çöktürüldü, süzüldü ve elde edilen sarı renkli ürün 40 ^oC'de vakumlu etüvde kurutuldu. %Verim: 57 (5.57 g), E.N.: 61 ^oC. Elementel analiz sonuçları % hesaplanan/deneysel (M_A: 243.22 g/mol, $C_{14}H_{13}NO_3$) C: 69.12/69.19; H: 5.39/5.42; N: 5.76/5.66; O: 19.73/19.67

3.2.3. NABM'nin homopolimer sentezi

N-Sübstitüe metakrilamit homopolimeri, geleneksel serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile yapıldı. Bir polimer tüpünde 3.0 g NABM monomeri 1.3 mL 1,4-dioksanda çözülerek azobisizobütironitril (AIBN) (0.003 g) başlatıcısı varlığında 10 dakika azot gazından geçirildikten sonra 70 ^oC'de yağ banyosunda

polimerleşmeye bırakıldı. 4 saat sonra polimerizasyon durduruldu ve karışım etil alkolde damla damla çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Sonra diklormetanda çözülerek tekrar etil alkolde çöktürüldü ve bu işlem 3 kez tekrarlandı. Ürün 40 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

3.2.4. NABM'nin kopolimer sentezi

Kopolimer sentezinde de geleneksel serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanıldı. *N*-sübstitüe metakrilamit monomeri (NABM)'nin, ticari bir monomer olan metil metakrilat (MMA) ile ve yine ticari monomer olan Stiren (ST) ile 5 farklı oranda kopolimerleri yapıldı. Öncelikle NABM monomeri ve kullanılacak ticari monomer belirli oranlarda alınarak bir polimer tüpü içerisinde 1,4-dioksan çözücüsünde çözüldü. Başlatıcı olarak %1 oranında AIBN kullanıldı ve 10 dakika azot gazından geçirildikten sonra 70 ^{o}C'de yağ banyosunda polimerleşme reaksiyonuna bırakıldı. 4 saat sonra karışım etil alkolde damla damla çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Sonra diklorometanda çözülerek tekrar etil alkolde çöktürüldü ve bu işlem 3 kez tekrarlandı. NABM:MMA; 20:80, 35:65, 50:50, 65:35, 80:20 ve NABM:ST; 20:80, 35:65, 50:50, 65:35, 80:20 oranlarında olmak üzere iki seri kopolimer aynı yöntemle sentezlendi. Ürünler 40 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

3.2.5. (3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil) metanon sentezi

2-Siyanofenol (0.025 mol, 2.97 g) ve K_2CO_3 (0.038mol, 5.18 g) mutlak aseton varlığında oda sıcaklığında bir cam balonda 30 dakika karıştırıldı. Sonra bu karışıma 2,4-dibromoasetofenon (0.025 mol, 6.95 g) ilave edilerek 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon karışımı buzlu su içerisine yavaş yavaş ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan açık sarı çökelek süzüldü, etüvde kurutuldu. Etil alkolde kristallendirilerek 40 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu. %Verim: 93 (7.4056 g), E.N.: 198 ^{o}C. Elementel analiz sonuçları % hesaplanan/deneysel (M_A: 316.15 g/mol, $C_{15}H_{10}BrNO_2$) C: 56.99/56.81; H: 3.19/3.22; N: 4.43/4.36; O: 10.12/10.18; Br: 25.27/25.24

3.2.6. N-[2-(4-brombenzoil)-benzofuran-3-il]-2-metakrilamit sentezi

Bir cam balonda 250 mL mutlak aseton içerisinde (3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil)metanon bileşiği (0.016 mol, 5.0 g) oda sıcaklığında çözüldü. Reaksiyon ortamına trietilamin (0.017 mol, 2.40 mL) ilave edildi ve sonra karışım buz banyosu içerisine alınarak sıcaklığın 0-5 ^{o}C aralığında olması sağlandı. Sonra damlalık yardımıyla metakriloil klorür (0.0238 mol, 2.31 mL) damla damla ilave edildi ve bitmesini takiben reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat süreyle karıştırıldı. Reaksiyon karışımı buz banyosu içerisindeki soğuk suda çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Asetonda çözülerek tekrar soğuk suda çöktürüldü, süzüldü ve elde edilen sarı renkli ürün 40 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu. %Verim: 63 (3.83 g), E.N.: 143 ^{o}C. Elementel analiz sonuçları % hesaplanan/deneysel (M_A: 384.19 g/mol, $C_{19}H_{14}BrNO_3$) C: 56.39/56.47; H: 3.67/3.78; N: 3.65/3.56; O: 12.49/12.47 ; Br: 20.80/20.78

3.2.7. NBBM'nin homopolimer sentezi

N-sübstitüe metakrilamit homopolimeri geleneksel serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile yapıldı. Bir polimer tüpünde 0.28 g NBBM monomeri 1,4-dioksan:THF (3:2 mL) çözülerek azobisizobütironitril (AIBN) (0.003 g) başlatıcısı varlığında 10 dakika azot gazından geçirildikten sonra 70 ^{o}C'de yağ banyosunda polimerleşmeye bırakıldı. 12 saat sonra polimerizasyon durduruldu ve karışım asetonda damla damla çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Sonra diklormetanda çözülerek tekrar asetonda çöktürüldü ve bu işlem 3 kez tekrarlandı. Ürün 40 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

3.2.8. NBBM'nin kopolimer sentezi

Kopolimer sentezinde de geleneksel serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanıldı. *N*-sübstitüe metakrilamit monomeri (NBBM)'nin, ticari bir monomer olan metil metakrilat (MMA) ile ve yine ticari monomer olan Stiren (ST) ile 5 farklı oranda kopolimerleri yapıldı. Öncelikle NBBM monomeri ve kullanılacak ticari monomer belirli oranlarda alınarak bir polimer tüpü içerisinde (3:2) oranında 1,4-dioksan:THF çözücü karışımında çözüldü. Başlatıcı olarak %1 oranında AIBN kullanıldı ve 10 dakika azot gazından geçirildikten sonra 70 ^{o}C'de yağ banyosunda polimerleşme reaksiyonuna bırakıldı. 4 saat sonra karışım etil alkolde damla damla çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Sonra diklorometanda çözülerek tekrar etil alkolde çöktürüldü ve bu işlem 3 kez tekrarlandı. NBBM:MMA(ST); 20:80, 35:65, 50:50, 65:35, 80:20 oranlarında olmak üzere bir seri kopolimer aynı yöntemle sentezlendi. Ürünler 40 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

3.2.9. Kopolimerlerin çöktürülmesi

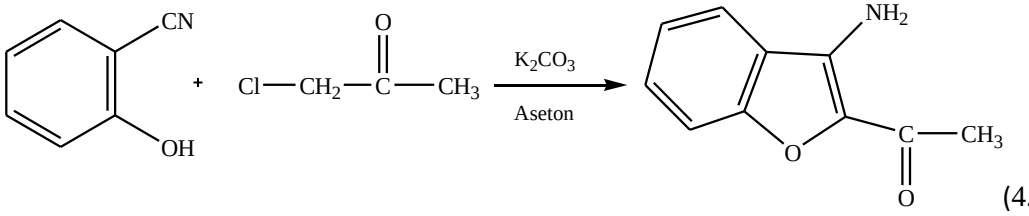
Polimerizasyonları gerçekleştirilen kopolimerler öncelikle diklormetan ile seyreltildi. Kopolimerleri çöktürmek için 5 adet beher hazırlandı. Bu beherler 1'den 5'e kadar numaralandırıldı. Her bir behere polimer çözeltisinin hacimce yaklaşık 10 katı kadar etil alkol konuldu ve bir magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Daha sonra polimer çözeltileri çöktürücü içerisine damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Kopolimerlerin içindeki monomer kalıntılarını uzaklaştırmak için polimerler diklormetanda çözülüp tekrar etil alkolde çöktürüldü. Çöktürülen kopolimerler önce açık havada, sonra vakumlu etüvde 40 ^{o}C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Polimerizasyon sonucu elde edilen kopolimerlerin dönüşüm miktarı gravimetrik olarak belirlendi. Kopolimerlerin bileşim oranları ^{1}H-NMR spektrumlarındaki integrasyon yüksekliklerinden yararlanılarak tespit edildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

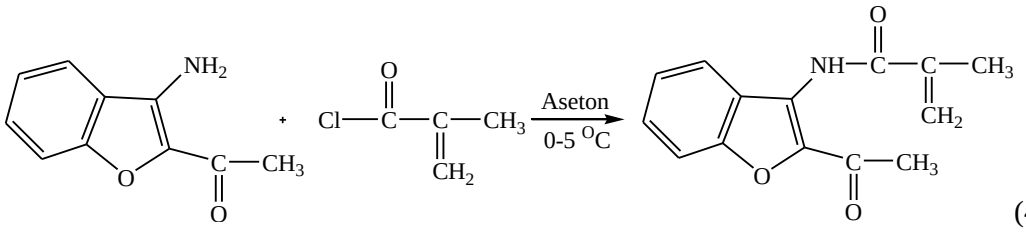
4.1. Monomerlerin sentezi ve karakterizasyonu

4.1.1. N-(2-asetilbenzofuran-3-il)metakrilamit (NABM) monomerinin sentezi ve karakterizasyonu

1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon**;** 2-Siyanofenol, K_2CO_3 ve 1-kloraseton'un mutlak aseton varlığındaki reaksiyonuyla (4.1) sentezlendi. Sonra yine mutlak aseton içerisinde 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon, trietilamin ve metakriloil klorür'ün 0-5 ^oC'deki reaksiyonuyla *N*-(2-asetilbenzofuran-3-il)metakrilamit (NABM) monomeri aşağıda gösterildiği gibi (4.2) sentezlendi.



(4.1)

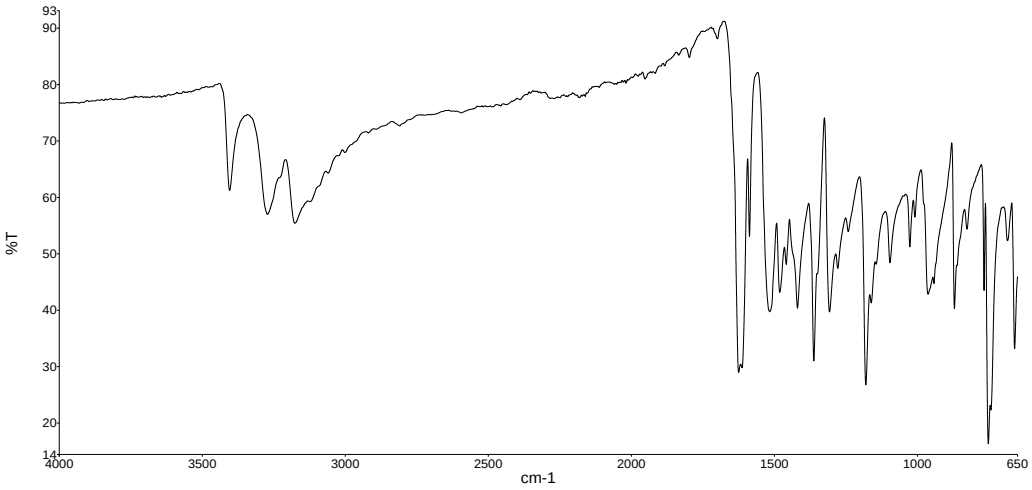


(4.2)

4.1.1.1. 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon'un karakterizasyonu

Sentezlenen bileşiğin yapısı, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edildi. Ayrıca DSC, elementel analiz ölçümleri ve SEM görüntüleri alındı. Elementel analiz sonuçları **Bölüm 3.2.1'** de verilmiştir. Şekil

4.1'de bileşiğin FT-IR spektrumu verilmiştir, karakteristik piklerden biri olan NH piki 3404 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Diğer karakteristik pikler çizelge 4.1'de verilmiştir.

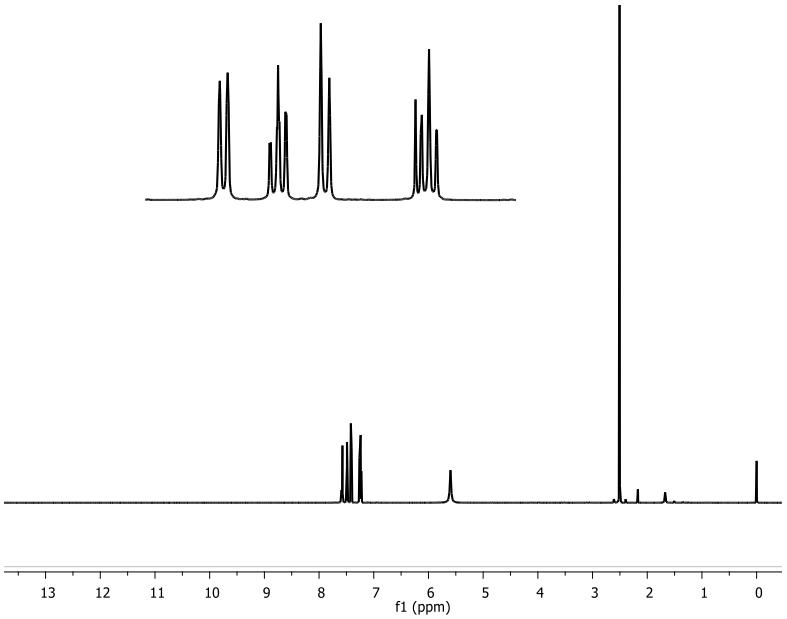


Şekil 4.1. 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon'un FT-IR spektrumu

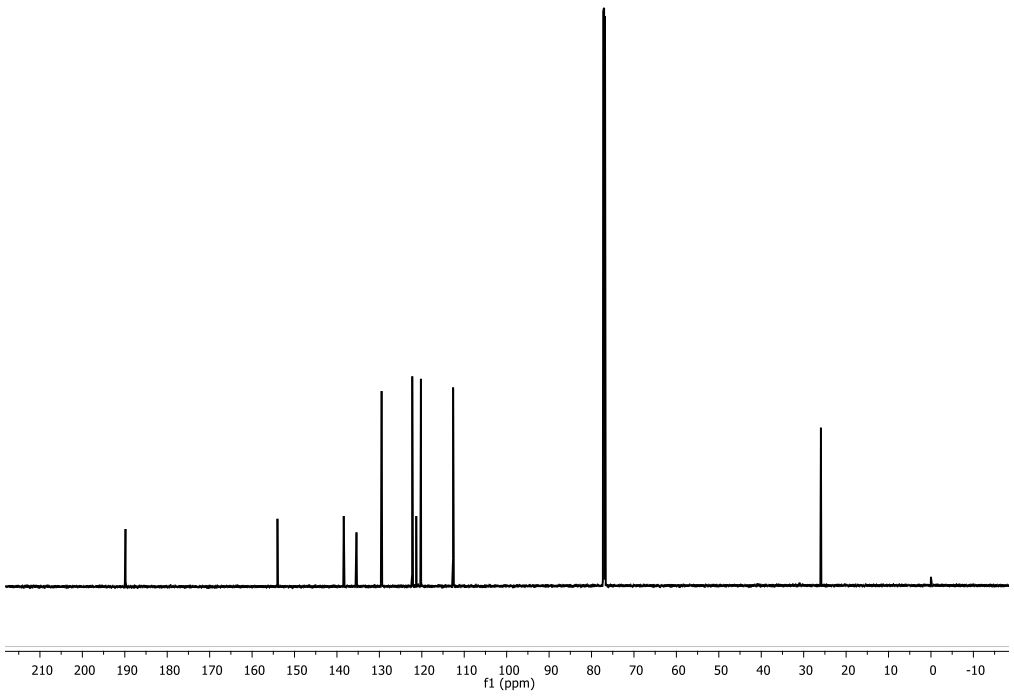
Çizelge 4.1. 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon bileşiğinin FT-IR spektrumu değerlendirmesi

İnfrared Sonuçları (cm^{-1}) :	
3404	N-H gerilme titreşimi
1093	Benzofuran C-O-C gerilme titreşimi
1625	C=O

Şekil 4.2'de 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon'un $CDCl_3$ çözücüsü içerisindeki ^{1}H-NMR spektrumu verilmiştir. Yapıya ait en karakteristik pik 5.6 ppm de NH_2 protonlarını işaret etmektedir. Diğer protonlar sırasıyla; 7.2-7.7 (m, 4H, Aromatik C-H), 5.6 (s, 2H, NH_2), 2.5 (s, 3H, CH_3) pikleridir. ^{13}C-NMR spektrumunda (Şekil 4.3) 189.83 ppm'deki pik C=O karbonuna ait olup yapıyı karakterize eden diğer karbonların pikleri sırasıyla; 189.83, 154.02, 138.39, 135.39, 112.62-122.25, 129.47 ve 25.94 ppm'de gözlendi.

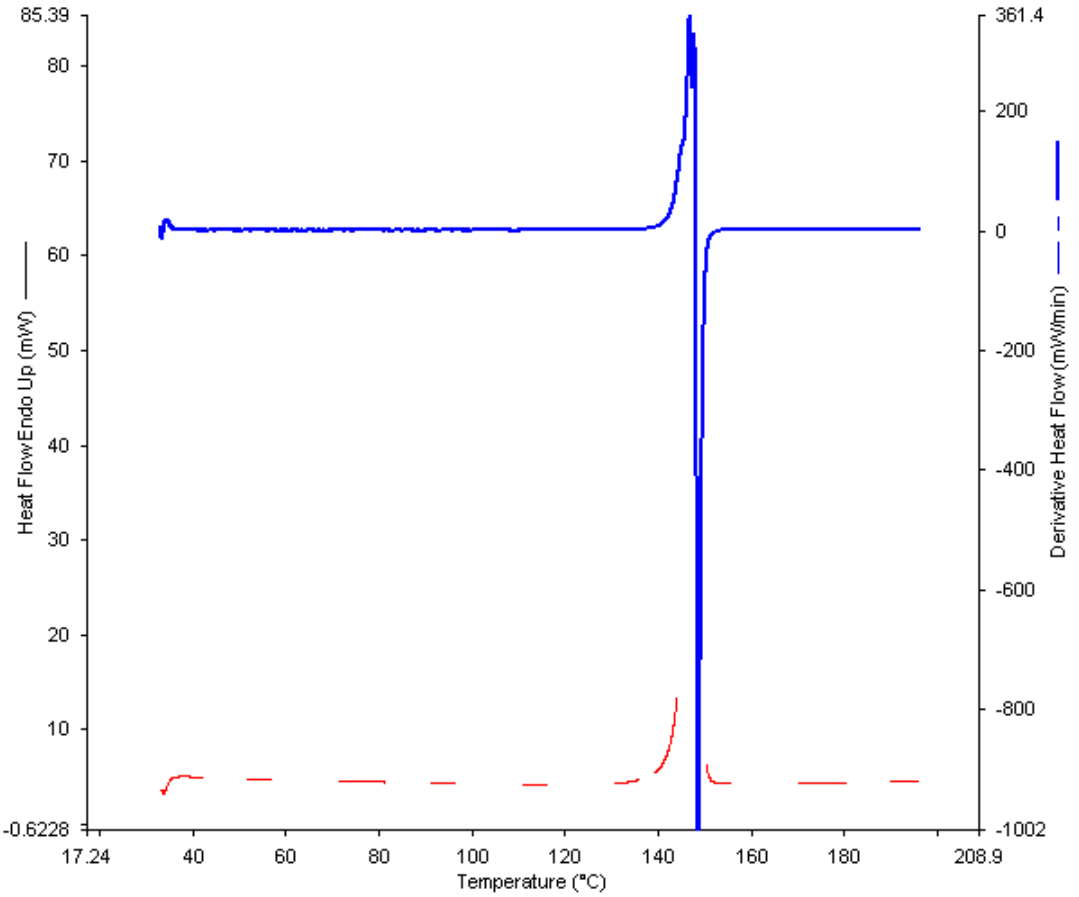


Şekil 4.2. 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon'un $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{1}H-NMR spektrumu



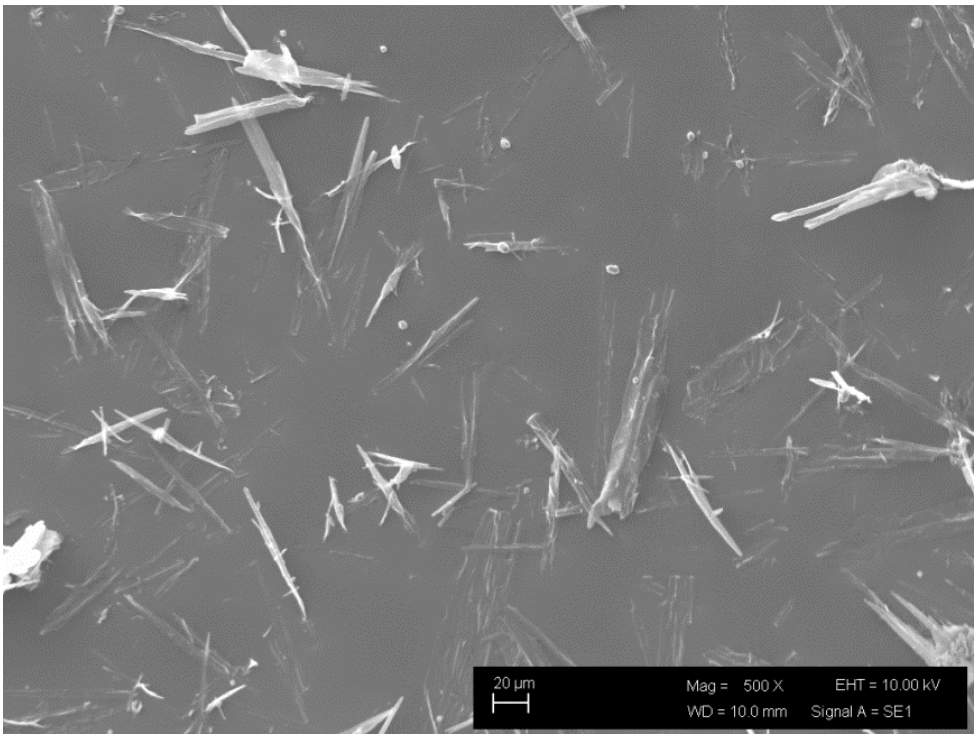
Şekil 4.3. 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon'un $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{13}C-NMR spektrumu

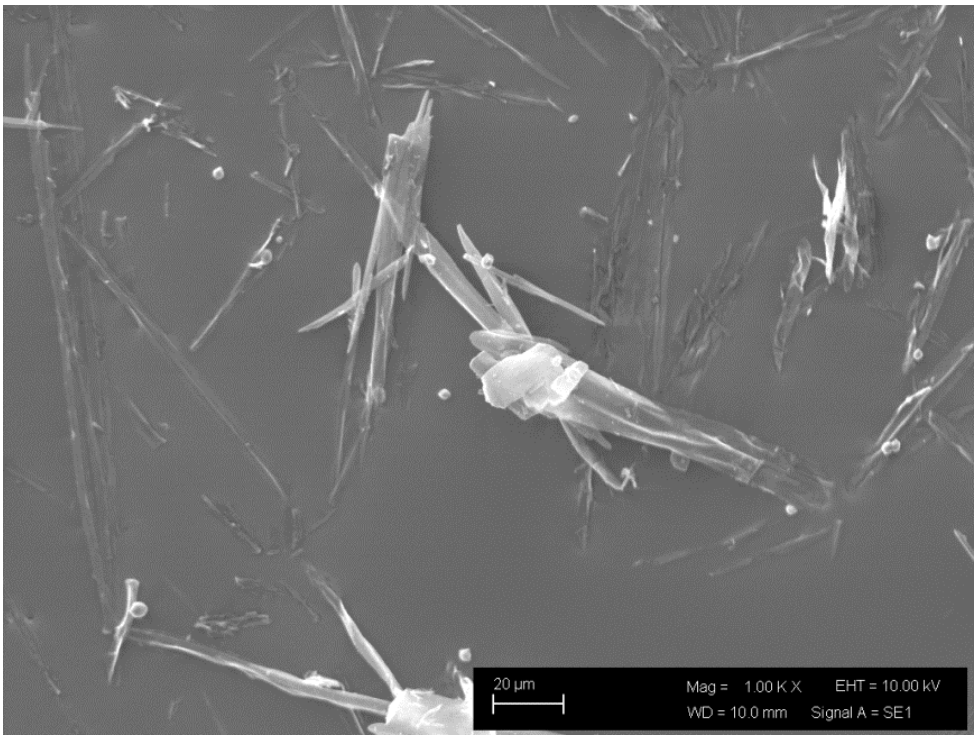
Sentezlenen bileşiğe ait DSC eğrisi Şekil 4.4'de verilmiştir. DSC ölçümü 200 ^{o}C'ye kadar 20 ^{o}C /dakika ısıtma hızı ile yapıldı ve erime noktası 146 ^{o}C olarak tayin edildi.

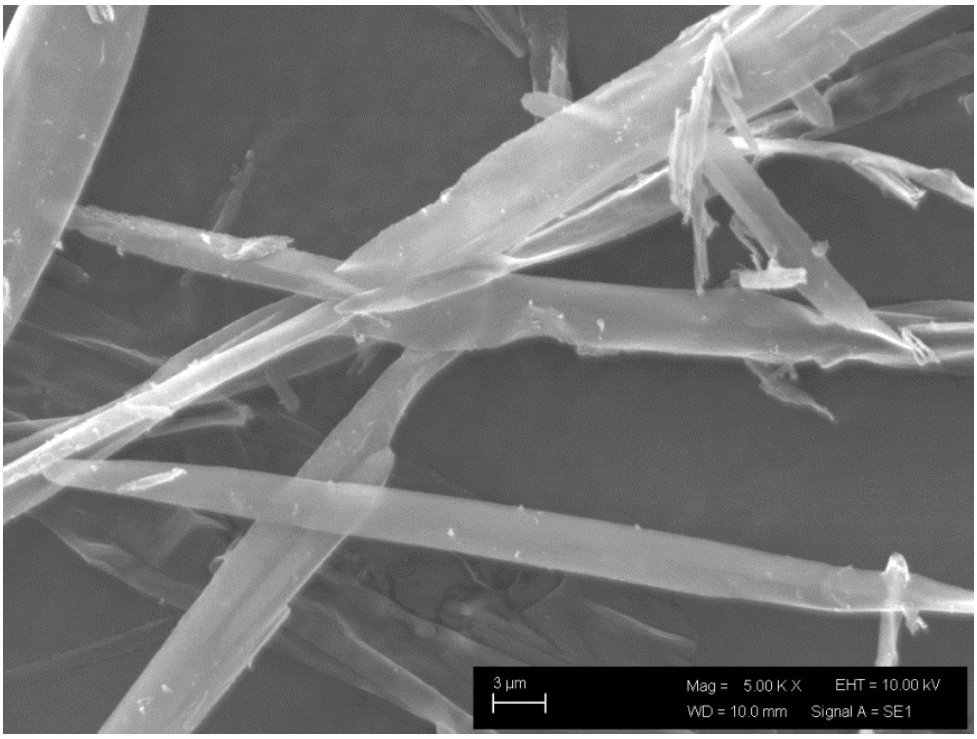


Şekil 4.4. 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon'un DSC eğrisi

Şekil 4.5'de yapıya ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir. 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon'un yüzey morfolojisine bakıldığında sivri uçlu bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir.

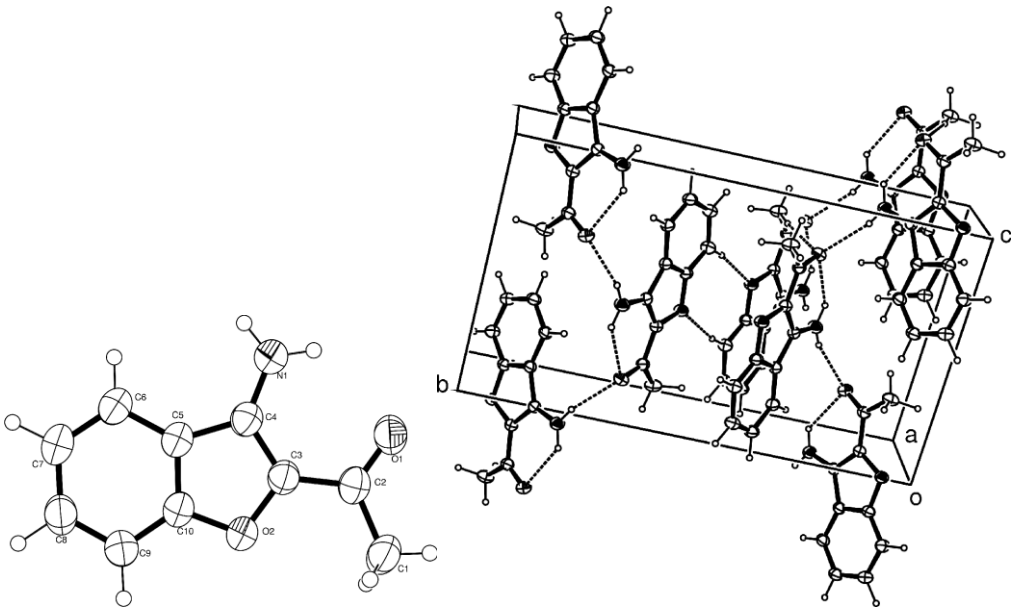

20 µm
Mag = 500 X
EHT = 10.00 kV
WD = 10.0 mm
Signal A = SE1


20 µm
Mag = 1.00 K X
EHT = 10.00 kV
WD = 10.0 mm
Signal A = SE1



Şekil 4.5. 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon a) 500 X b) 1000X c) 5000X'de SEM görüntüleri

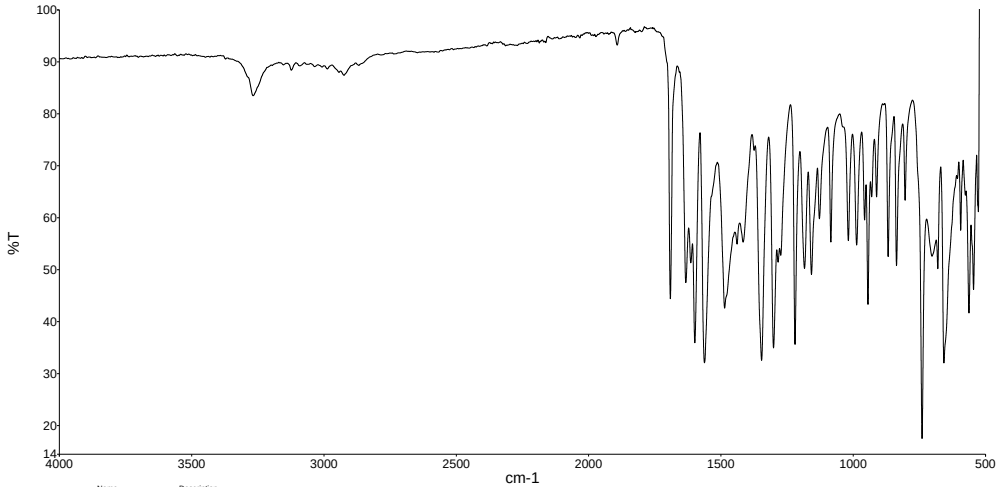
Sentezlenen bileşiğe ait ORTEP diyagramları Şekil 4.6'da verildi.



Şekil 4.6. 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon'un a) ORTEP b) molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları

4.1.1.2. *N*-(2-asetilbenzofuran-3-il)metakrilamit (NABM) monomerinin karakterizasyonu

NABM monomerinin karakterizasyonu için ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spekroskopik yöntemleri kullanıldı. Ayrıca SEM görüntüleri, DSC ve elementel analiz ölçümleri alındı. Elementel analiz sonuçları **Bölüm 3.2.2.'** de verilmiştir. Şekil 4.7'de bileşiğin FT-IR spektrumu verilmiştir, karakteristik pik olan NHC=O piki 1690 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Diğer karakteristik pikler Çizelge 4.2'de verilmiştir.



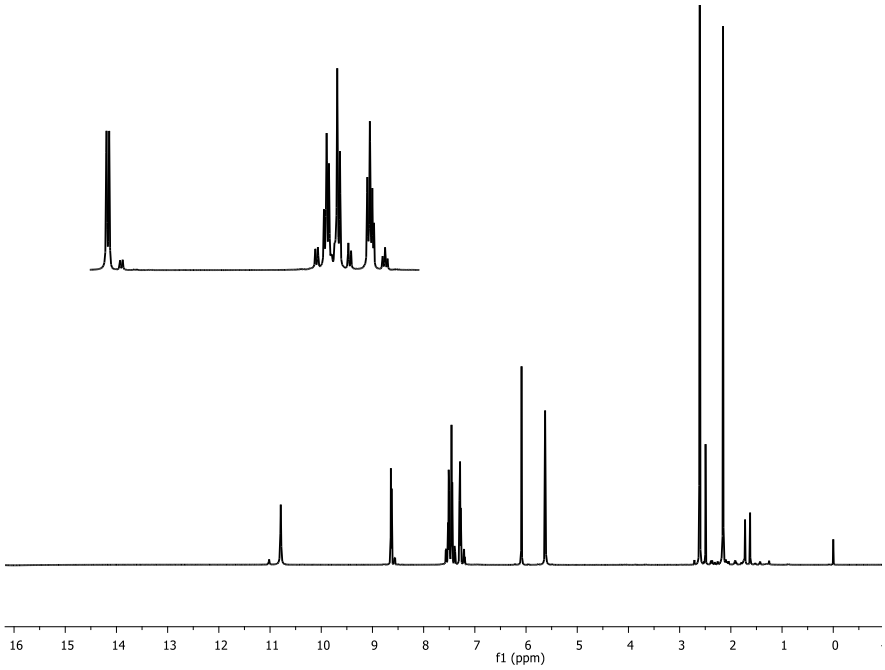
Şekil 4.7. NABM monomerinin FT-IR spektrumu

Çizelge 4.2. NABM monomerinin FT-IR spektrumunun değerlendirilmesi

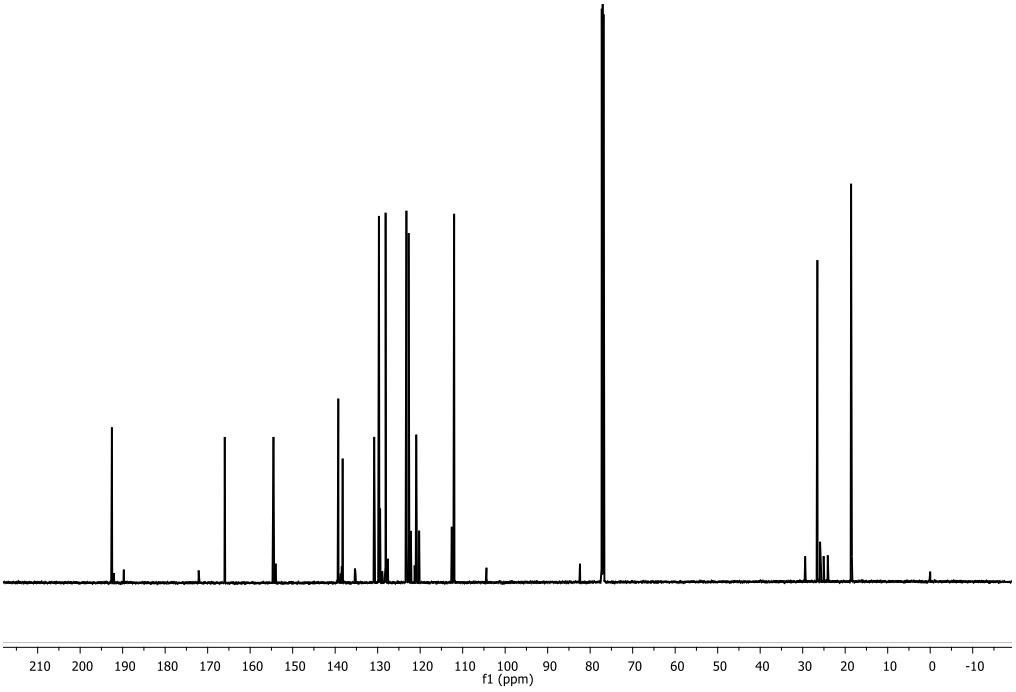
İnfrared Sonuçları (cm^{-1}) :	
3267	N-H gerilme titreşimi
1690	Amit karbonili NHC=O
1632	C=O
1085	Benzofuran C-O-C gerilme titreşimi

NABM monomerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları $CDCl_3$ çözücüsü içerisinde alındı. ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 4.8'de verilmiştir ve yapıya ait en karakteristik pikler 6.08 ve 5.62 ppm'de olup, metilen protonlarına aittir. Diğer protonlara işaret eden pikler sırasıyla; 2.15 (s, 3H, CH_3), 2.61 (s, 3H, O=CCH_3), 7.2-8.6 (m, 4H, Ar. C-H), 10.79 (s, 1H, NH)'dir.

NABM monomerinin Şekil 4.9'daki ^{13}C-NMR spektrumunda ise 165.97 ppm'deki pik, NH-C=O'e aittir. Diğer karbonların pikleri sırasıyla; 192.29, 154.25, 139.26, 126.30, 129.56, 138.33, 122.97, 130.82, 125.8, 112.23, 26.59 ve 18.52 ppm olup bileşiğin yapısını karakterize etmektedir.

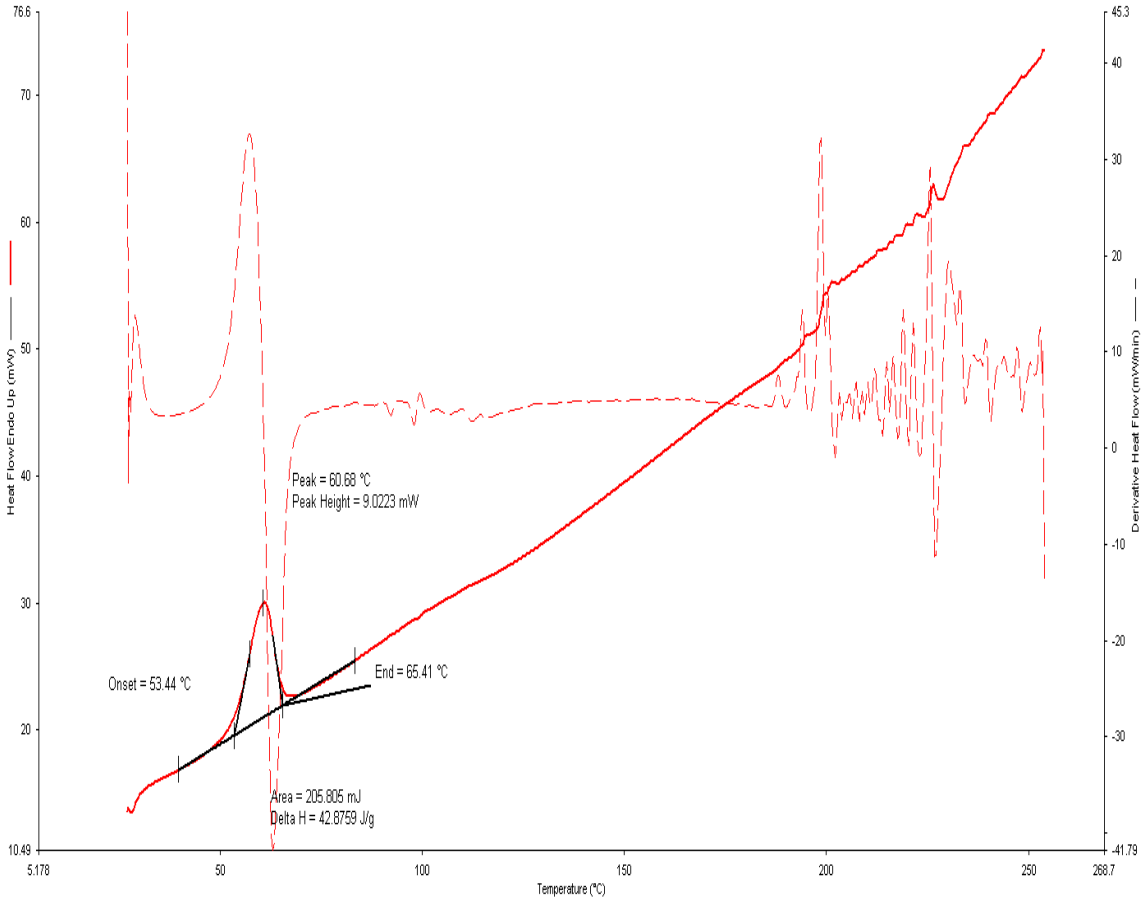


Şekil 4.8. NABM Monomerinin $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{1}H-NMR spektrumu



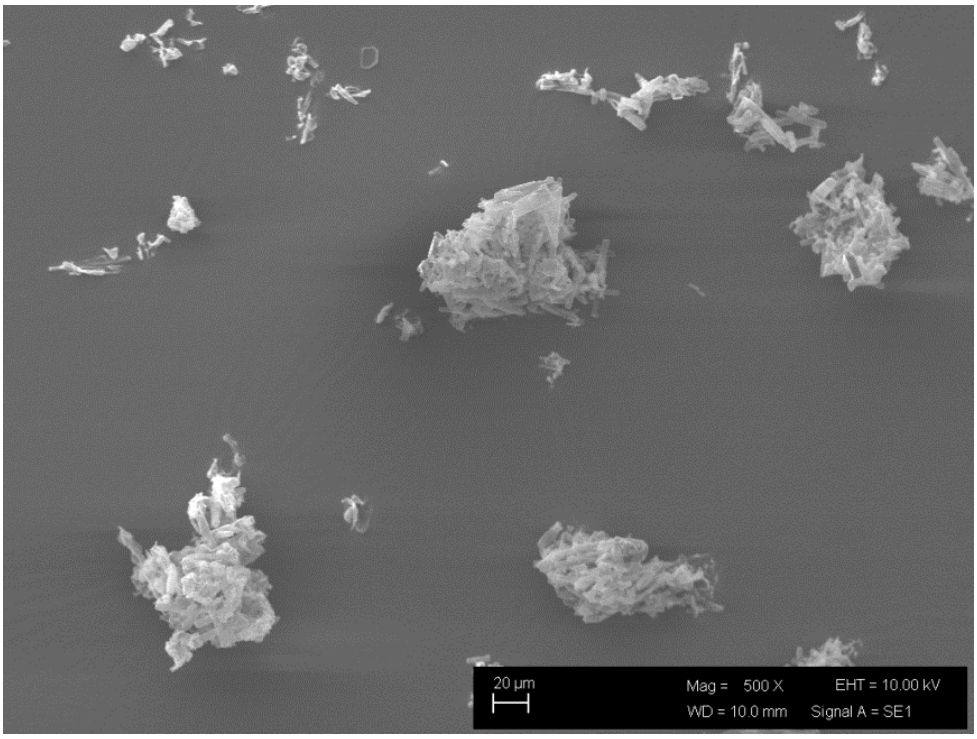
Şekil 4.9. NABM monomerinin $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{13}C-NMR spektrumu

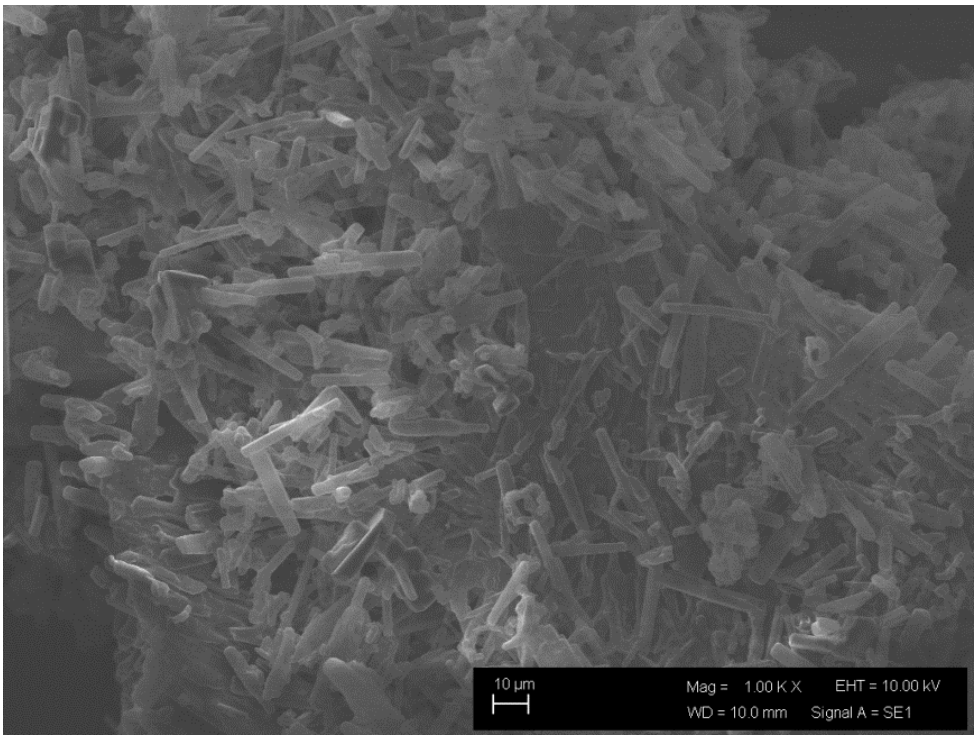
Şekil 4.10'da 20 ^{o}C/dakika ısıtma hızıyla 250 ^{o}C'ye kadar alınan, NABM monomerine ait DSC eğrisi verilmiştir. Monomerin erime noktası 60.7 ^{o}C olarak ölçülmüştür.

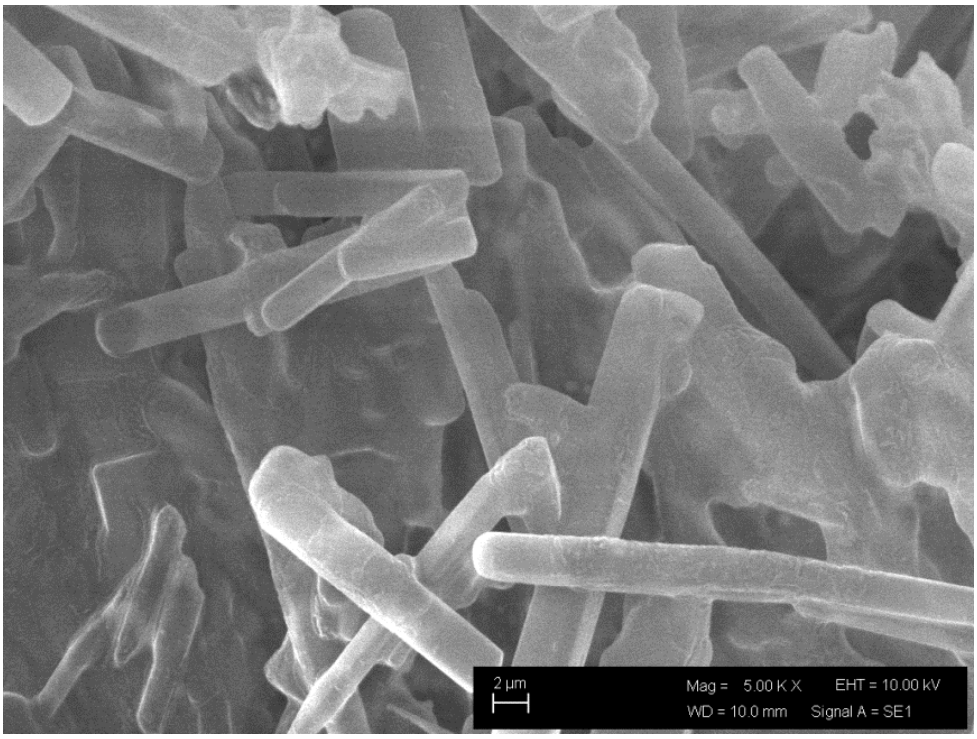


Şekil 4.10. NABM monomerinin DSC eğrisi

NABM monomerinin yüzey morfolojisini gösteren farklı büyüklükteki SEM görüntüleri Şekil 4.11'de verilmiştir ve SEM görüntülerinde silindirik bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir.


20 µm
Mag = 500 X
EHT = 10.00 kV
WD = 10.0 mm
Signal A = SE1

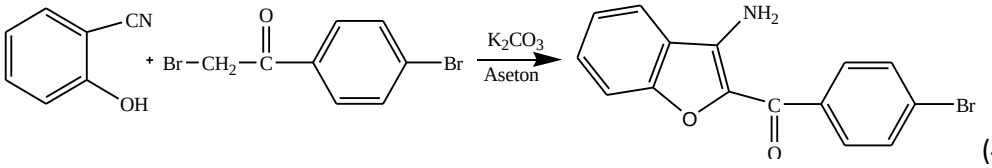

10 µm
Mag = 1.00 K X
EHT = 10.00 kV
WD = 10.0 mm
Signal A = SE1



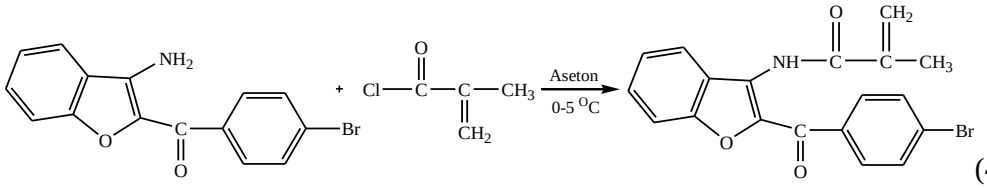
Şekil 4.11. NABM monomerinin a) 500 X b) 1000X c) 5000X'de SEM görüntüleri

4.1.2. *N*- [2-(4-brombenzoil) – benzofuran – 3 - il] - 2-metakrilamit (NBBM) monomerinin sentezi ve karakterizasyonu

2-Siyanofenol, K_2CO_3 ve 2,4-dibromoasetofenon'un mutlak aseton içerisindeki reaksiyonuyla, monomer sentezinde kullanılacak olan (3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil)metanon elde edildi (4.3). Sonra yine mutlak aseton içerisinde (3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil)metanon, trietilamin ve metakriloil klorür'ün 0-5^oC'deki reaksiyonuyla *N*-[2-(4-brombenzoil)-benzofuran-3-il]-2-metakrilamit (NBBM) monomeri aşağıda gösterildiği gibi (4.4) sentezlendi.



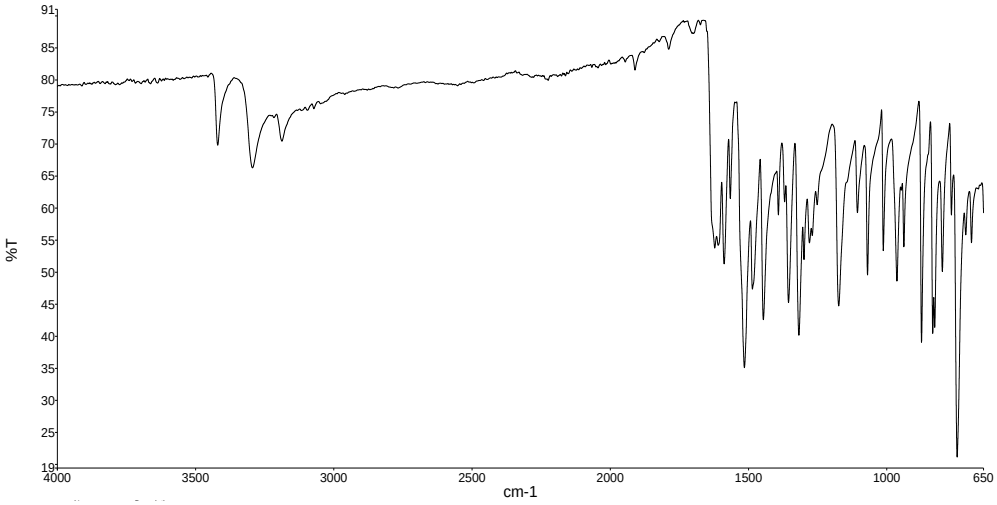
(4.3)



(4.4)

4.1.2.1. (3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil)metanon'un karakterizasyonu

Sentezlenen bileşiğin yapısı, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spekroskopik yöntemleri ile tayin edildi. Ayrıca DSC, elementel analiz ölçümleri ve SEM görüntüleri alındı. Elementel analiz sonuçları **Bölüm 3.2.5'** de verilmiştir. Şekil 4.12'de bileşiğin FT-IR spektrumu verilmiş olup karakteristik piklerden biri olan NH piki 3421 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Diğer karakteristik pikler Çizelge 4.3'de verilmiştir.



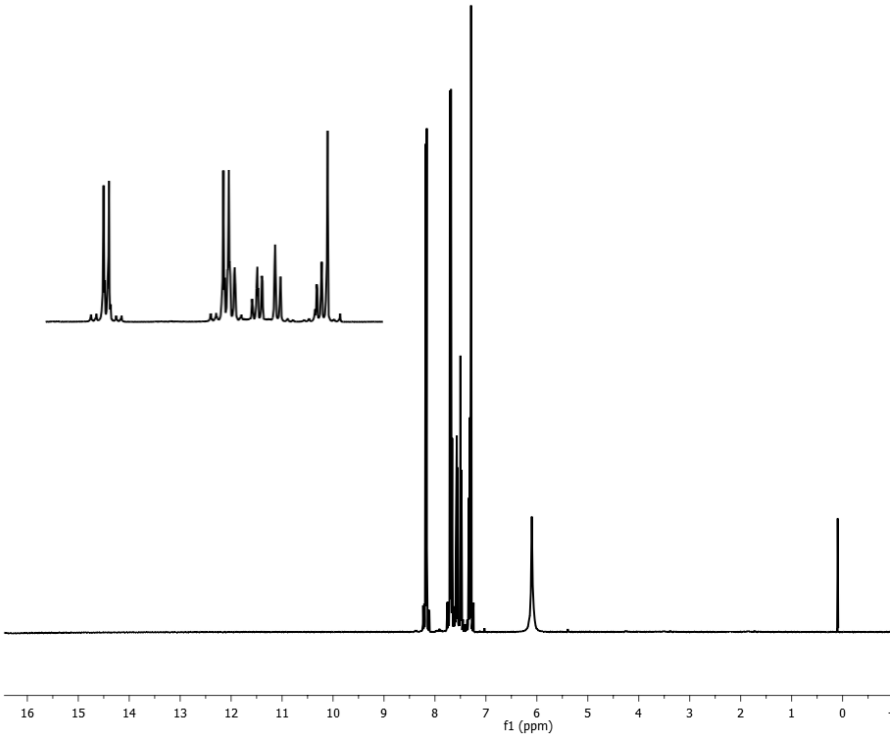
Şekil 4.12. (3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil)metanon'un FT-IR spektrumu

Çizelge 4.3. (3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil)metanon bileşiğinin FT-IR spektrumu değerlendirilmesi

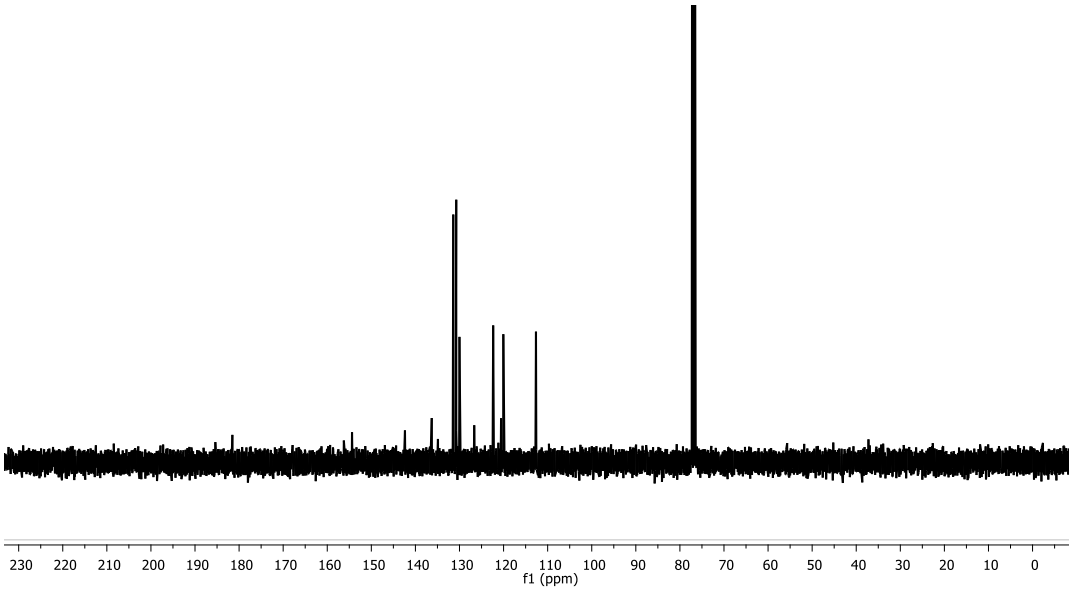
İnfrared Sonuçları (cm^{-1}) :	
3421	N-H gerilme titreşimi
1630	C=O
1070	Benzofuran C-O-C gerilme titreşimi

(3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil)metanon bileşiğine ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de verildi. ^{1}H-NMR

spektrumunda NH_2'ye ait olan 6.00 ppm'deki ve ^{13}C-NMR spektrumunda C=O'e ait 181.44 ppm'deki pikler yapıyı tayin eden karakteristik piklerdir. Diğer karakteristik pikler ^{1}H-NMR için; 6.00 (s, 2H, NH_2), 8.08-7.26 (m, 8H, Ar-H) olup ^{13}C-NMR için; 181.44, 154.21, 142.70, 136.31, 131.41, 130.01, 121.15, 120.06, 112.65, 127.11, 122.36 ve 119.18 ppm'de gözlendi.

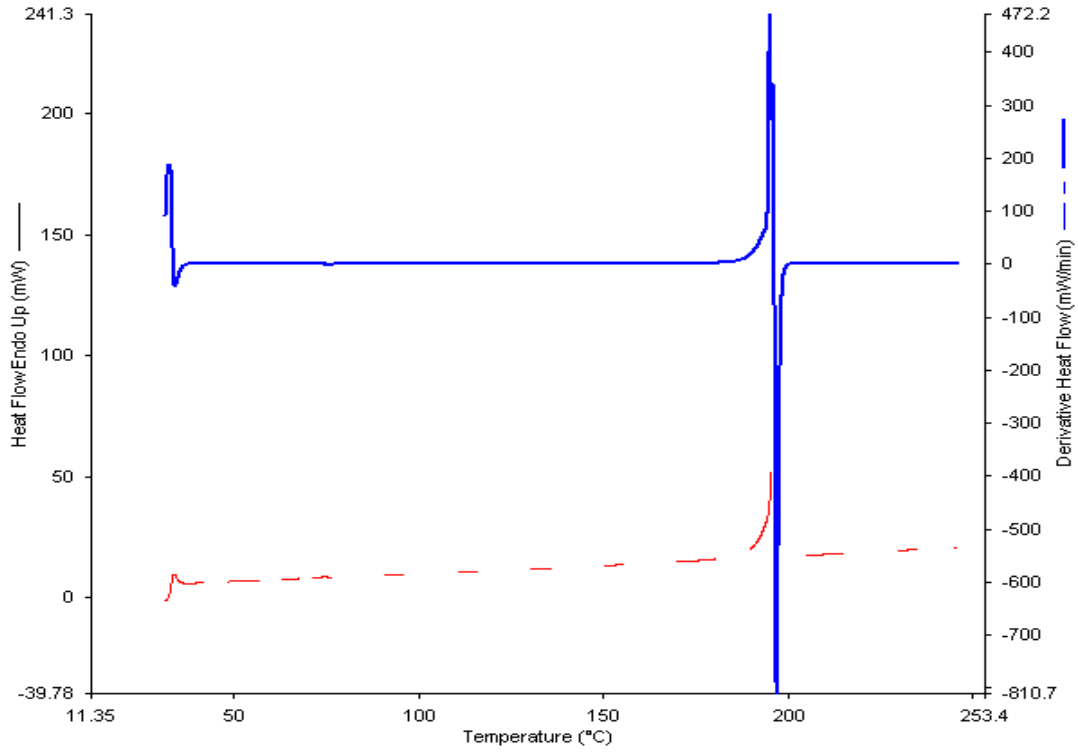


Şekil 4.13. (3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil)metanon'un $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{1}H-NMR spektrumu



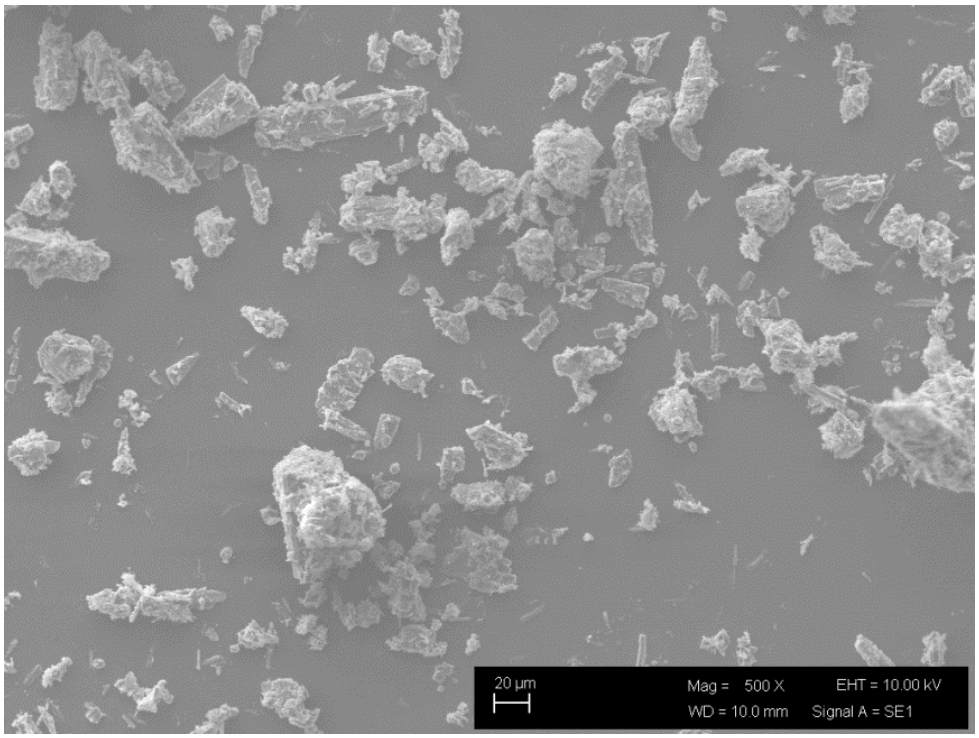
Şekil 4.14. (3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil)metanon'un $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{13}C-NMR spektrumu

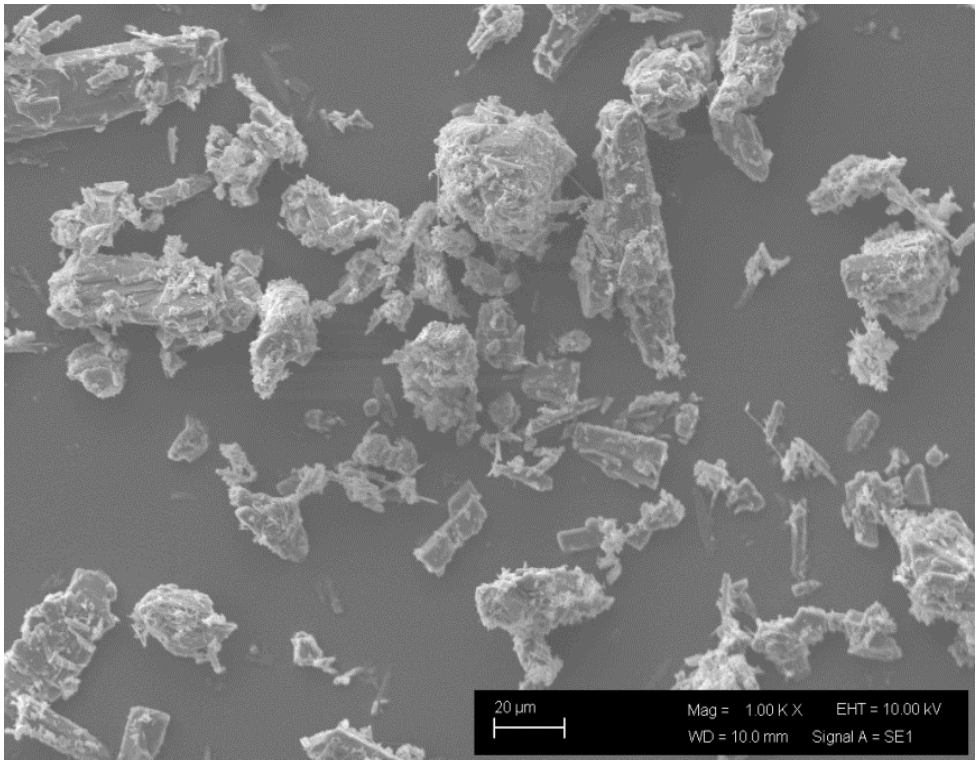
Sentezlenen bileşiğin DSC verileri 250 ^oC'ye kadar çıkılarak 20 ^oC/dakika ısıtma hızı ile kaydedildi. Yapıya ait DSC eğrisi Şekil 4.15'de verildi ve erime noktası 198 ^oC olarak tayin edildi.

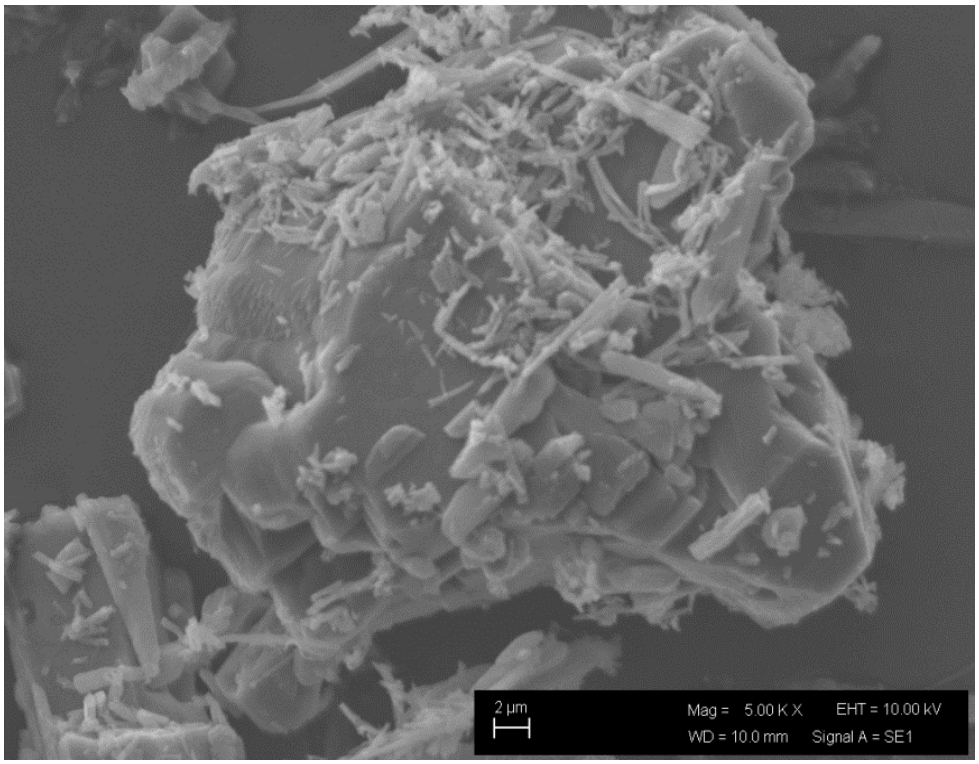


Şekil 4.15. (3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil)metanon'un DSC eğrisi

Şekil 4.16'da (3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil)metanon'un farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir.



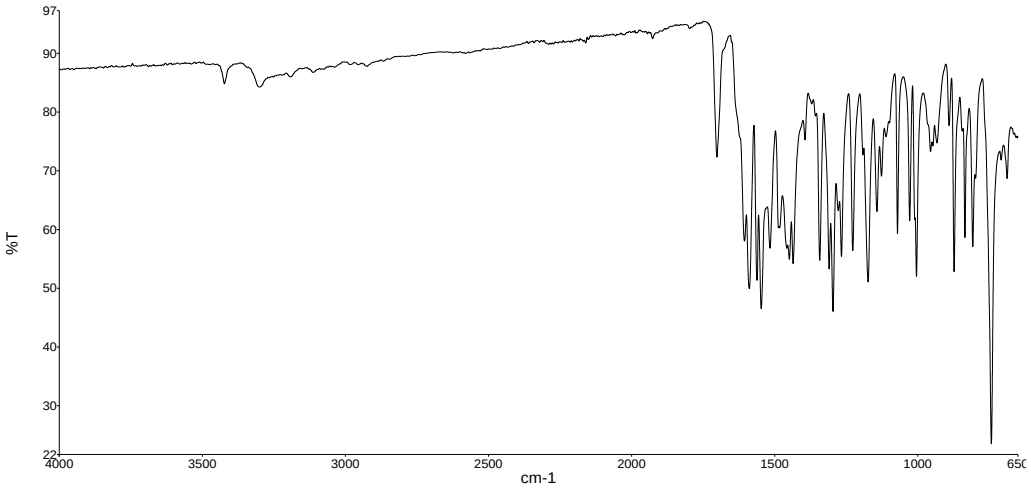




Şekil 4.16. (3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil)metanon'un a) 500 X b) 1000X c) 5000X'de SEM görüntüleri

4.1.2.2. *N*-[2-(4-brombenzoil)-benzofuran-3-il]-2-metakrilamit (NBBM) monomerinin karakterizasyonu

NBBM monomerinin karakterizasyonu için ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri kullanıldı. Ayrıca DSC, elementel analiz ölçümleri ve SEM görüntüleri alındı. Elementel analiz sonuçları **Bölüm 3.2.6'** da verilmiştir. Şekil 4.17'de bileşiğin FT-IR spektrumu verilmiş olup, karakteristik pik olan NHC=O piki 1703 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Diğer karakteristik pikler çizelge 4.4'de verilmiştir.

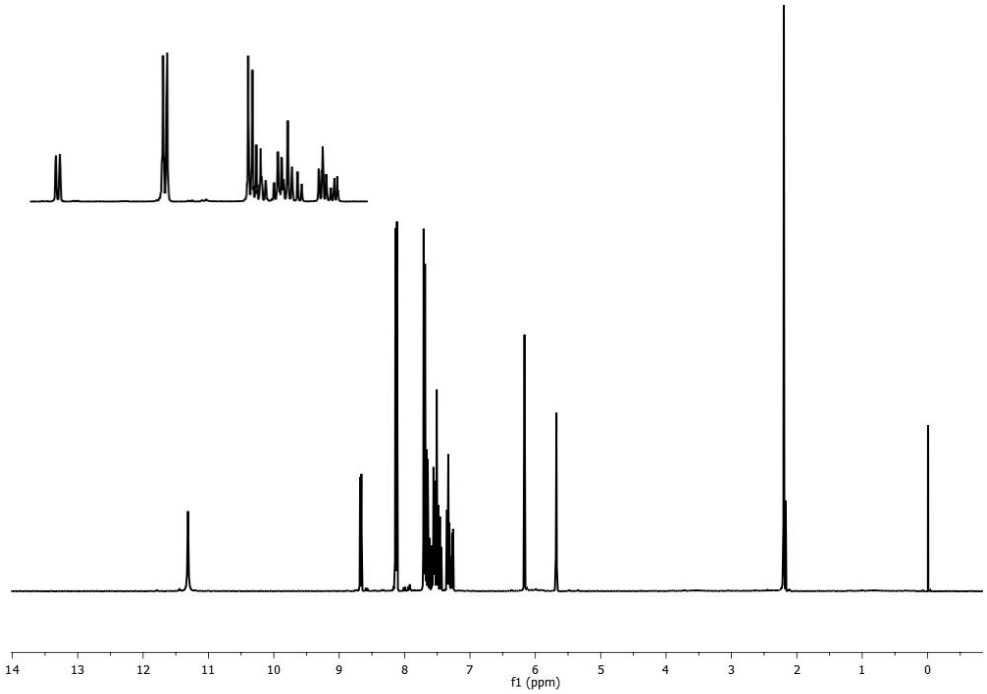


Şekil 4.17. NBBM monomerinin FT-IR spektrumu

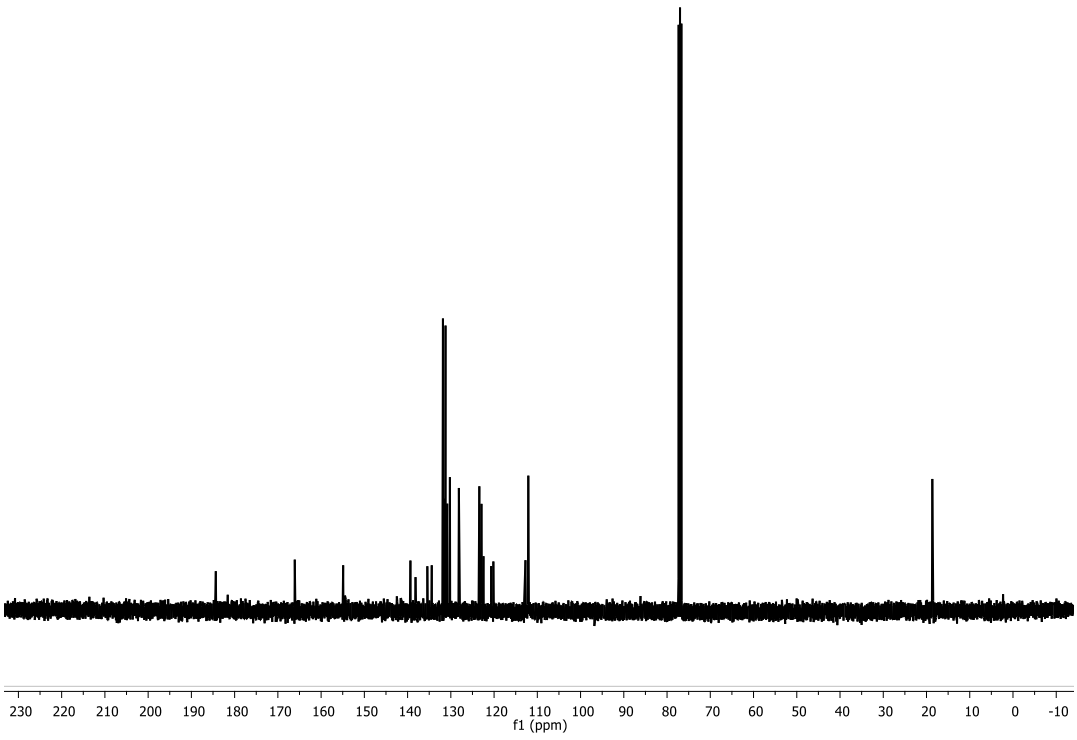
Çizelge 4.4. NBBM monomerinin FT-IR spektrumunun değerlendirilmesi

İnfrared Sonuçları (cm^{-1}) :	
3422	N-H gerilme titreşimi
1703	Amit karbonili NHC=O
1627	C=O
1075	Benzofuran C-O-C gerilme titreşimi

NBBM monomerine ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları $CDCl_3$ çözücüsü içerisinde alındı ve sırasıyla Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da verildi. ^{1}H-NMR spektrumunda CH_2'ye ait olan 6.17, 5.68 ppm'deki ve ^{13}C-NMR spektrumunda NH-C=O'e 166.09 ppm'deki pikler yapıyı tayin eden karakteristik piklerdir. Diğer karakteristik pikler ise ^{1}H-NMR için;11.31 (s, 1H, NH), 8.70-7.1 (m, 8H, Ar-H), 6.17 ve 5.68 (s, 2H, $=CH_2$), 1.62 (s, 3H, CH_3) ve ^{13}C-NMR için sırasıyla; 184.35, 166.09, 154.90, 139.34, 138.15, 135.44, 133.73, 131.35, 122.92, 121.80, 111.59, 130.10, 128.19, 120.42, 112.74 ve 18.65 ppm'de gözlenmiştir.

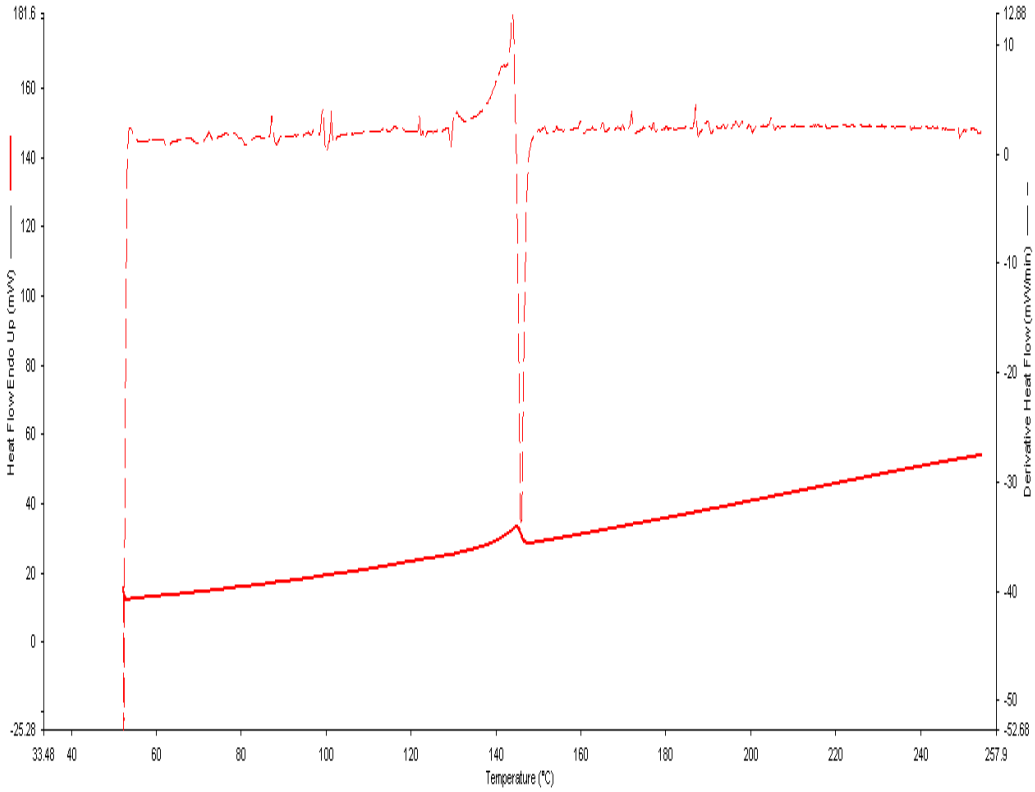


Şekil 4.18. NBBM monomerinin $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{1}H-NMR spektrumu



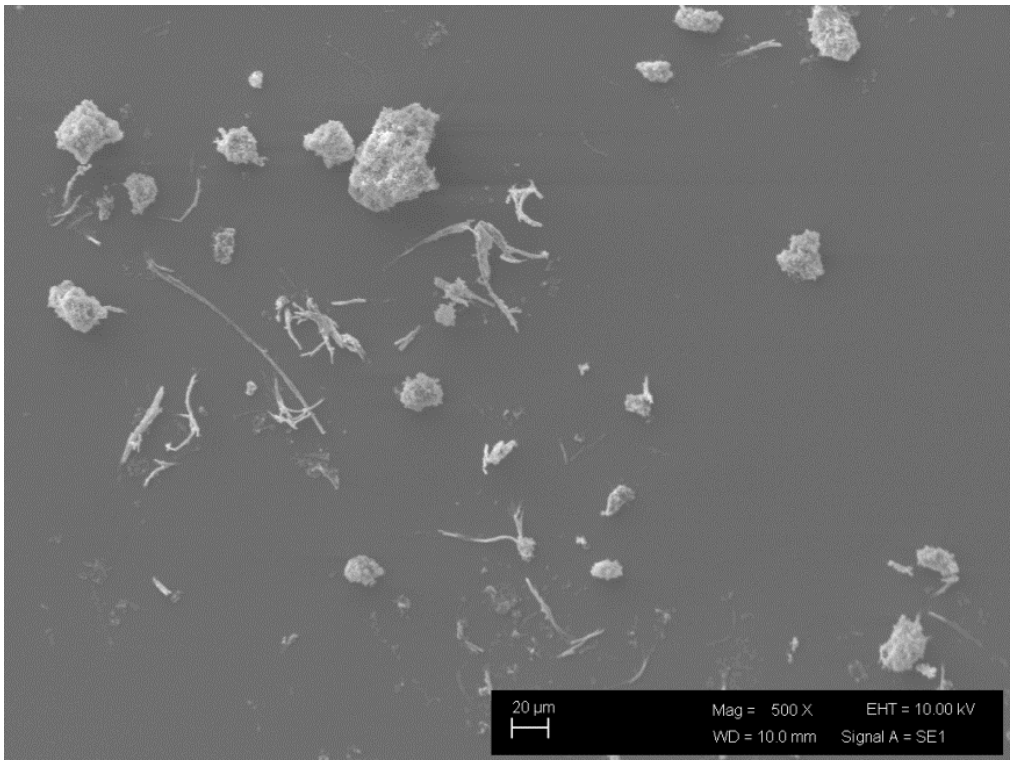
Şekil 4.19. NBBM monomerinin $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{13}C-NMR spektrumu

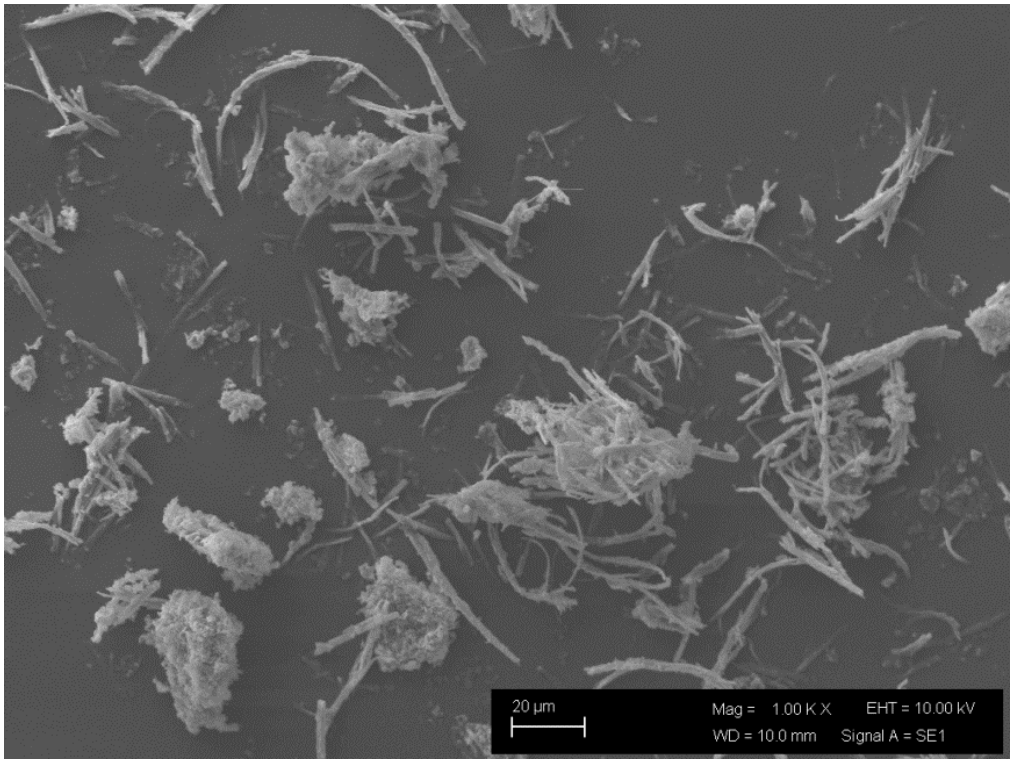
NBMM Monomeri için oda sıcaklığından 250 ^{o}C'ye kadar 20 ^{o}C /dakika ısıtma hızıyla alınan DSC Eğrisi Şekil 4.20'de verilmiştir ve erime noktası 143 ^{o}C olarak tayin edilmiştir.

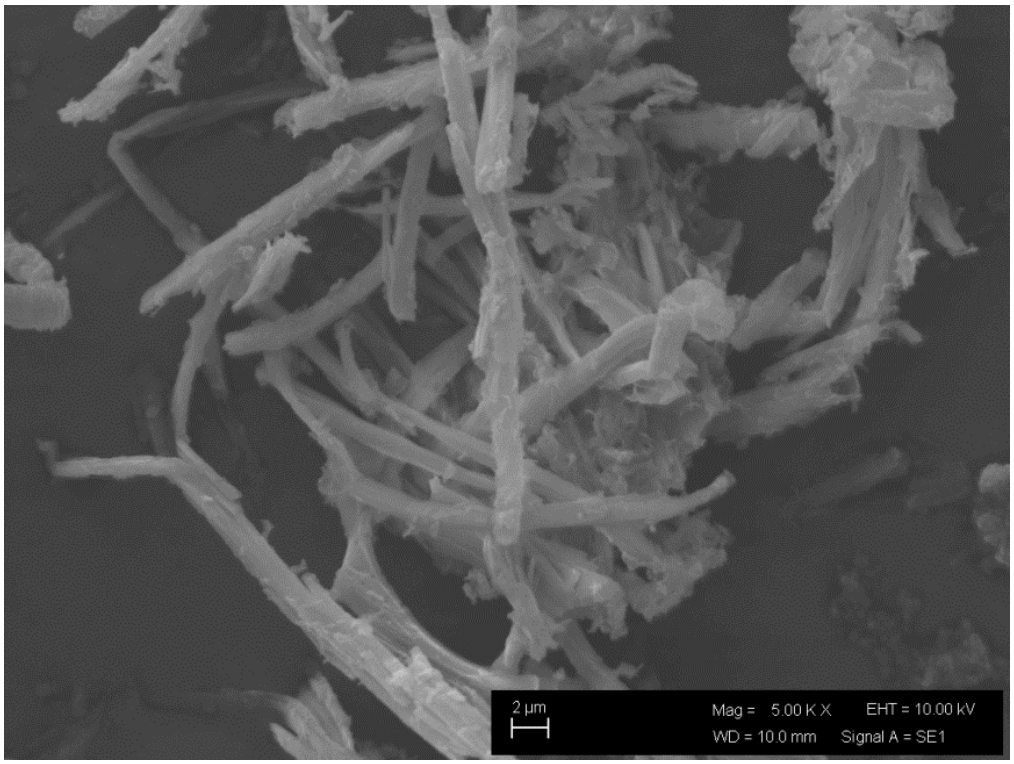


Şekil 4.20. NBBM monomerinin DSC eğrisi

Şekil 4.21'de NBMM Monomerine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri verilmiştir. Yüzey morfolojisi incelendiğinde ip gibi bir yapıda olup genellikle yumak gibi içiçe geçtiği görülmüştür.


20 µm
Mag = 500 X
EHT = 10.00 kV
WD = 10.0 mm
Signal A = SE1


20 µm
Mag = 1.00 K X
EHT = 10.00 kV
WD = 10.0 mm
Signal A = SE1

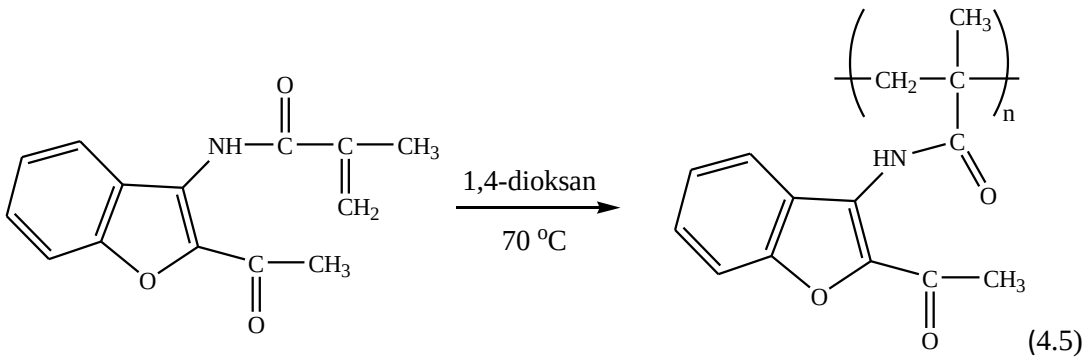


Şekil 4.21. NBMM monomerinin a) 500 X b) 1000X c) 5000X'de SEM görüntüleri

4.2. Homopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonu

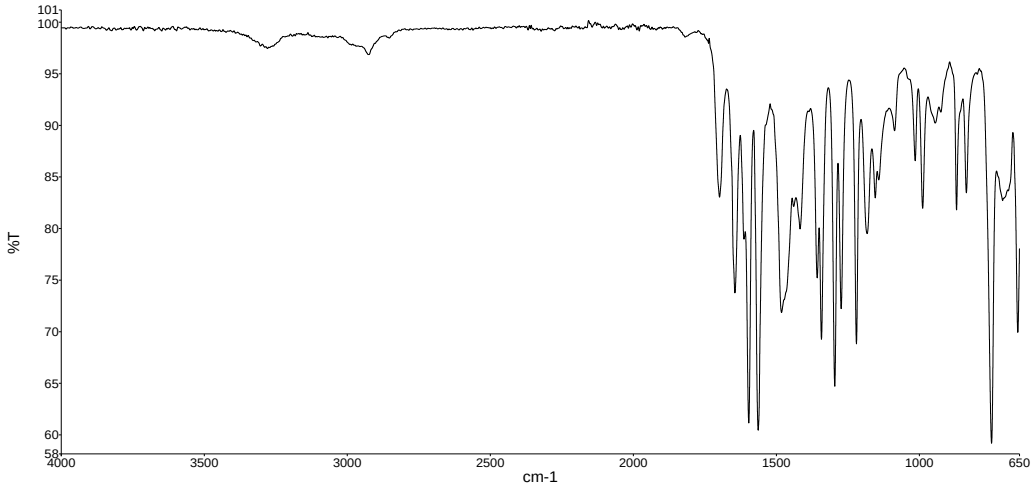
4.2.1. NABM homopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu

Sentezlenen NABM monomerinin homopolimerizasyonu, serbest radikalik katılma polimerizasyonu yöntemi ile AIBN başlatıcısı varlığında 70 ^{o}C 'de ve 1,4-dioksan çözücüsü içerisinde gerçekleştirildi (4.5).



(4.5)

(NABM) homopolimerin karakterizasyonu için ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spekroskopik yöntemleri kullanıldı. DSC, TGA verileri alındı. Şekil 4.22'de bileşiğin FT-IR spektrumu ve Çizelge 4.5'de spektrumun değerlendirmesi verilmiştir.

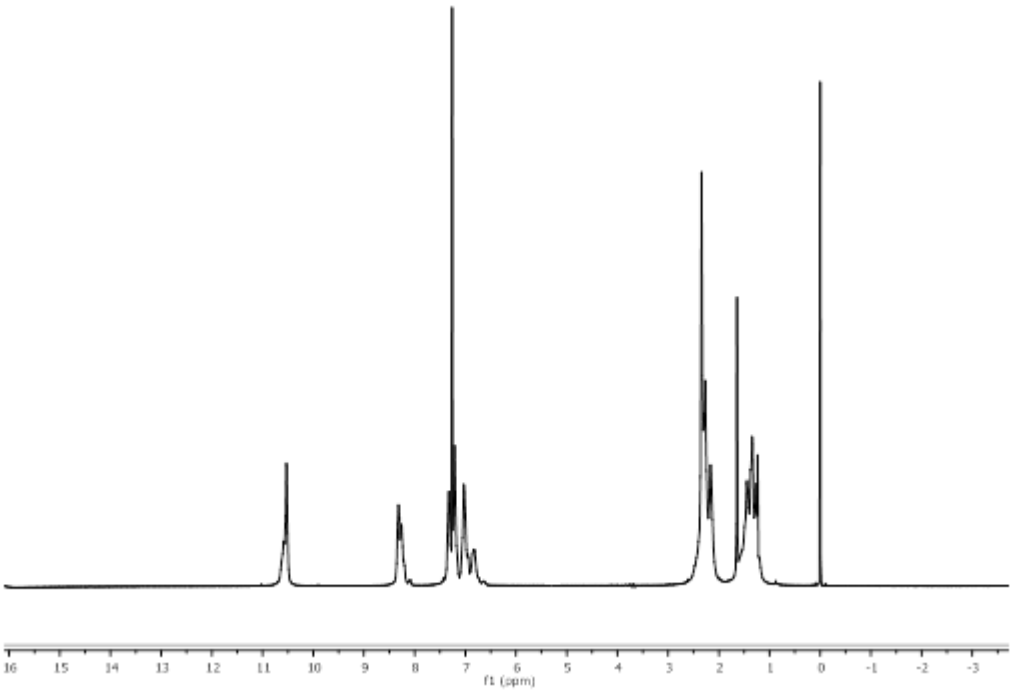


Şekil 4.22. NABM homopolimerinin FT-IR spektrumu

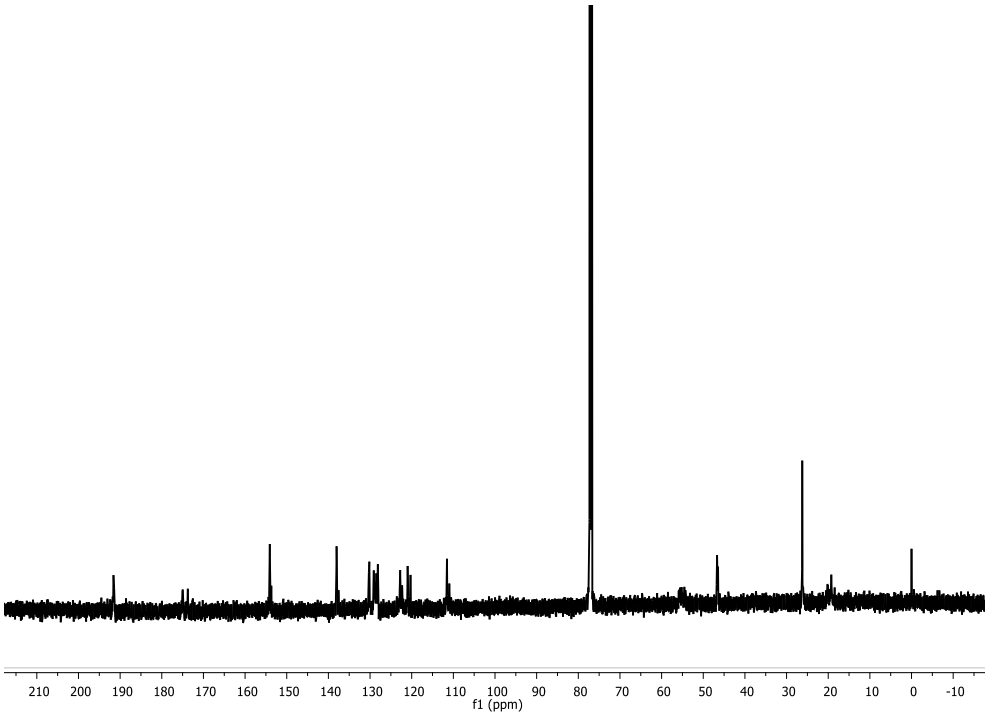
Çizelge 4.5. NABM homopolimerinin FT-IR spektrumunun değerlendirilmesi

İnfrared Sonuçları (cm^{-1}) :	
3285	N-H gerilme titreşimi
1701	Amit karbonili NHC=O
1645	C=O
1090	Benzofuran C-O-C gerilme titreşimi

NABM homopolimerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları $CDCl_3$ çözücüsünde alınmış olup Şekil 4.23 ve 4.24'de verilmiştir. ^{1}H-NMR spektrumunda NH ait proton 10.83 ppm'de, ^{13}C-NMR spektrumunda N-C=O'ait pik ise 175.37 ppm'de gözlenmiştir. Homopolimerin ^{1}H-NMR spektrumunda 2.4-1.2 ppm alifatik protonlar, 6.8-8.6 ppm aromatik protonlar ve 10.83 N-H protonlarına ait sinyaller görülmektedir. ^{13}C-NMR spektrumunda ise sırasıyla 191.72, 154.06, 138.03, 129.13-121.87,111.53, 46.68, 19.30 ve 26.16 ppm'deki sinyaller yapıyı karakterize eden diğer piklerdir.

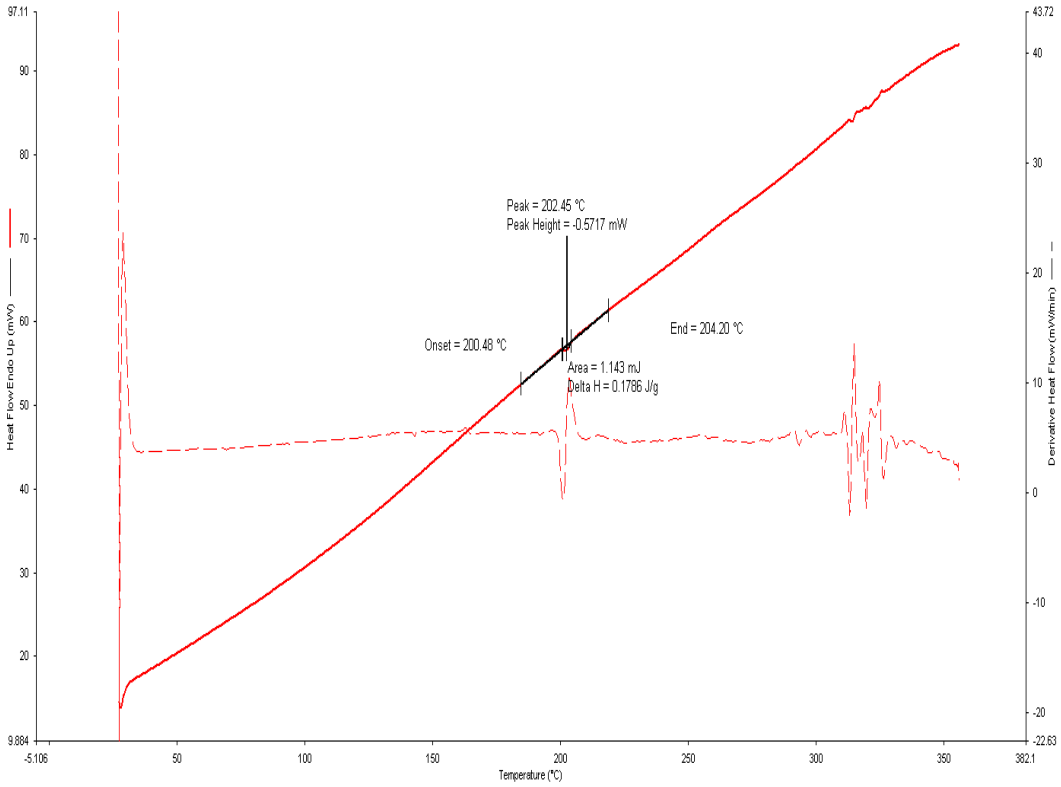


Şekil 4.23. NABM homopolimerinin $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{1}H-NMR spektrumu



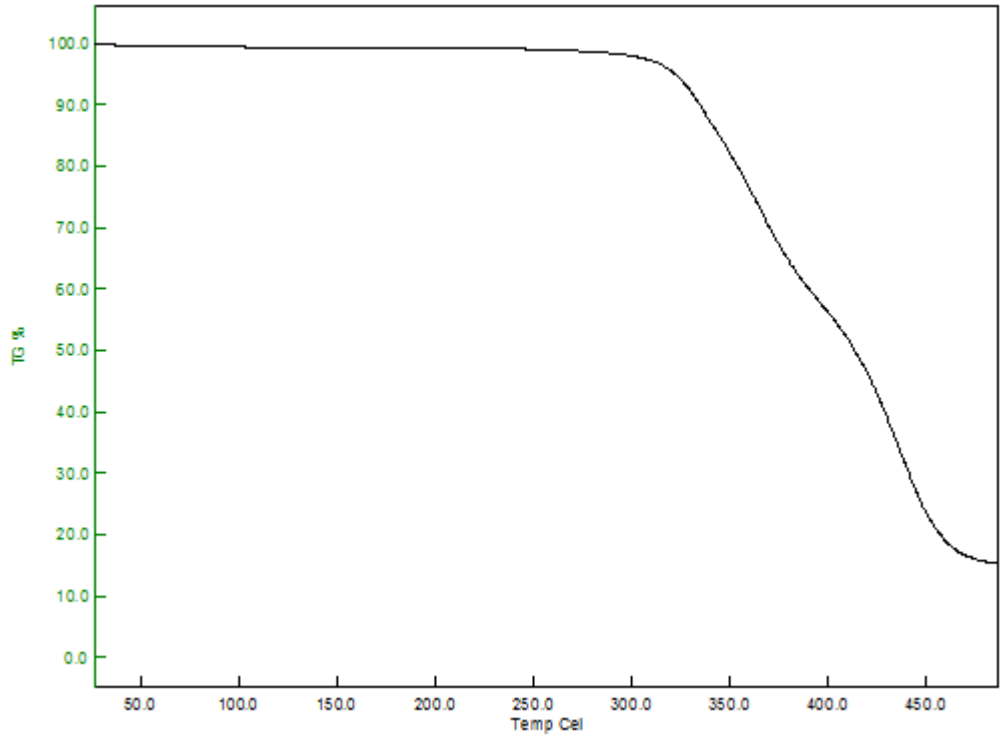
Şekil 4.24. NABM homopolimerinin $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{13}C-NMR spektrumu

NABM Homopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı DSC eğrisinden belirlendi. 20 ^{0}C/dakika ısıtma hızıyla azot atmosferinde 250 ^{0}C'ye kadar ısıtılarak eğriler kaydedildi. Şekil 4.25'de gösterilen bu eğriye göre camsı geçiş sıcaklığı 202.45 ^{0}C olarak tayin edildi.



Şekil 4.25. NABM homopolimerinin DSC eğrisi

Şekil 4.26'da NABM homopolimerinin azot atmosferinde 10 ^{o}C/dakika ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500 ^{o}C'ye kadar alınan TGA eğrisi kaydedildi. Max. bozunma sıcaklığı 438 ^{o}C olarak ölçülmüştür. Farklı sıcaklıklardaki kütle kayıpları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

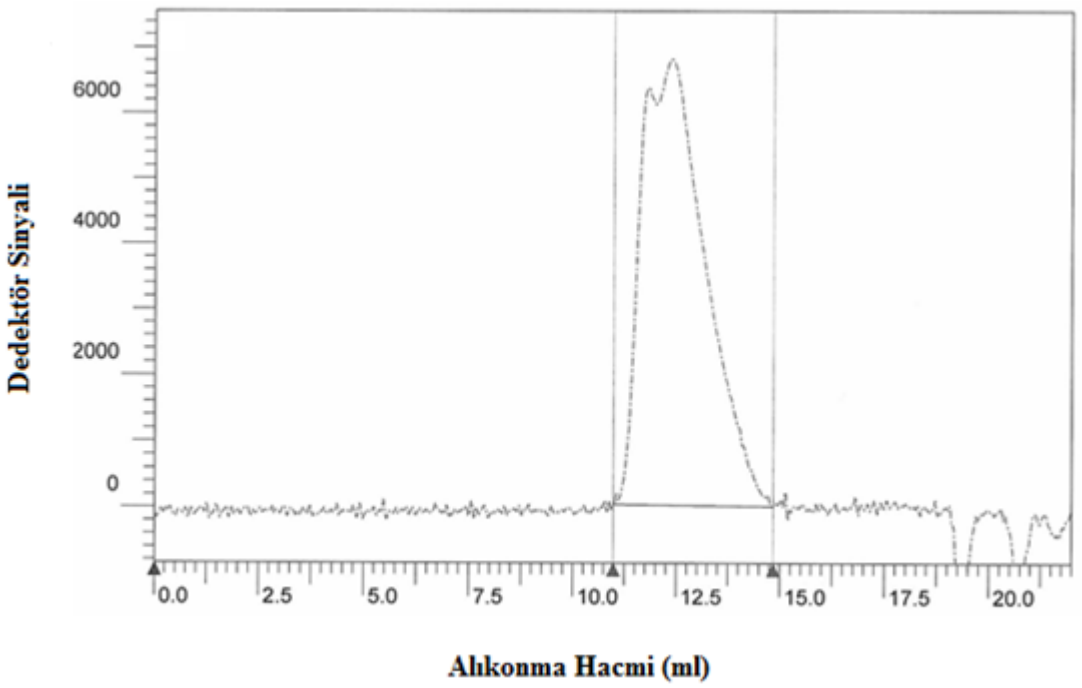


Şekil 4.26. NABM homopolimerinin TGA eğrisi

Çizelge 4.6. NABM homopolimerinin TGA eğrisi değerlendirmesi

Farklı Sıcaklıklarda Kütle Kayıpları (%)						
Poli(NABM)	**T_{Max} (^oC)**	**%10**	**%30**	**%50**	**%70**	**%90**
	438	-	442	414.5	370.5	335

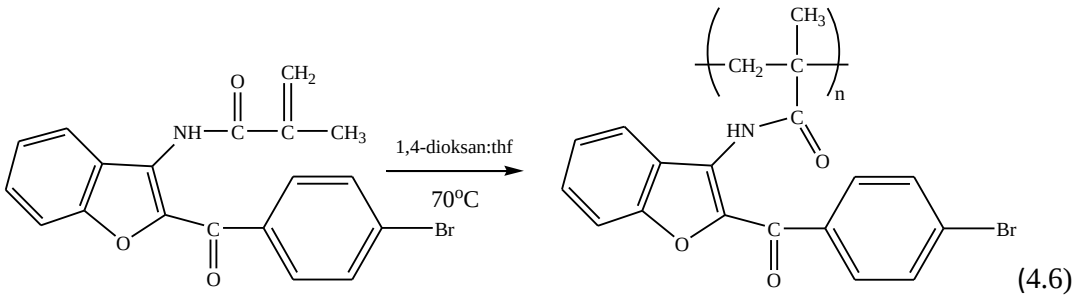
NABM homopolimerinin GPC eğrisi poli(MMA) ile kalibre edilmiş Jel Geçirgenlik Kromatografi cihazında, THF çözücüsü içerisinde alınmış olup Şekil 4.33'de verilmiştir. GPC verilerine göre; sayıca ortalama molekül ağırlığı 19 912, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 28 428 ve heterojenlik indisi 1.42 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.27. NABM homopolimerinin GPC eğrisi

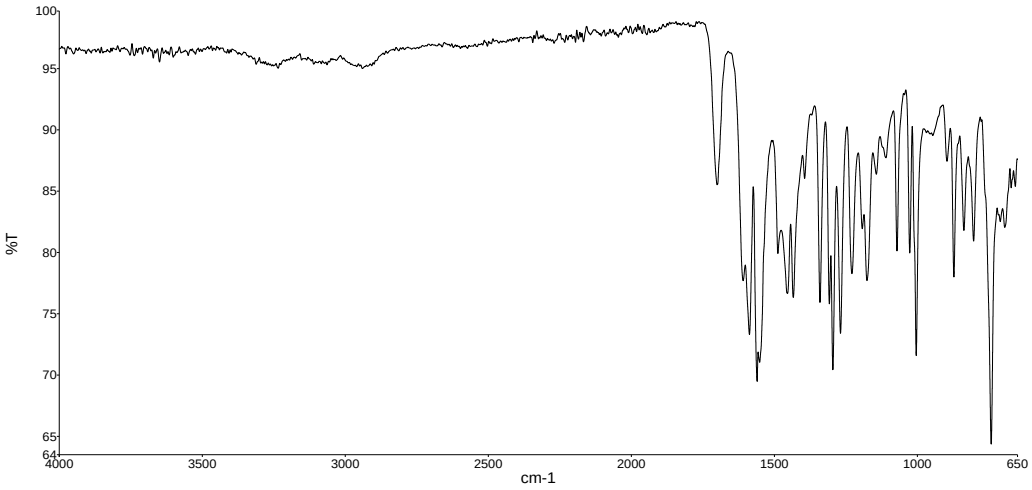
4.2.2. NBBM homopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu

Sentezlenen NBBM monomerinin homopolimerizasyonu, serbest radikalik katılma polimerizasyonu yöntemi ile azobisizobütironitril (AIBN) başlatıcısı varlığında 70 ^{o}C‘de ve 1,4-dioksan: THF çözücü karışımı içerisinde gerçekleştirildi (4.6).



(4.6)

NBBM homopolimerinin karakterizasyonu için ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spekroskopik yöntemleri kullanıldı. DSC, TGA verileri alındı. Şekil 4.28’da bileşiğin FT-IR spektrumu ve Çizelge 4.7’de spektrumun değerlendirmesi verilmiştir.

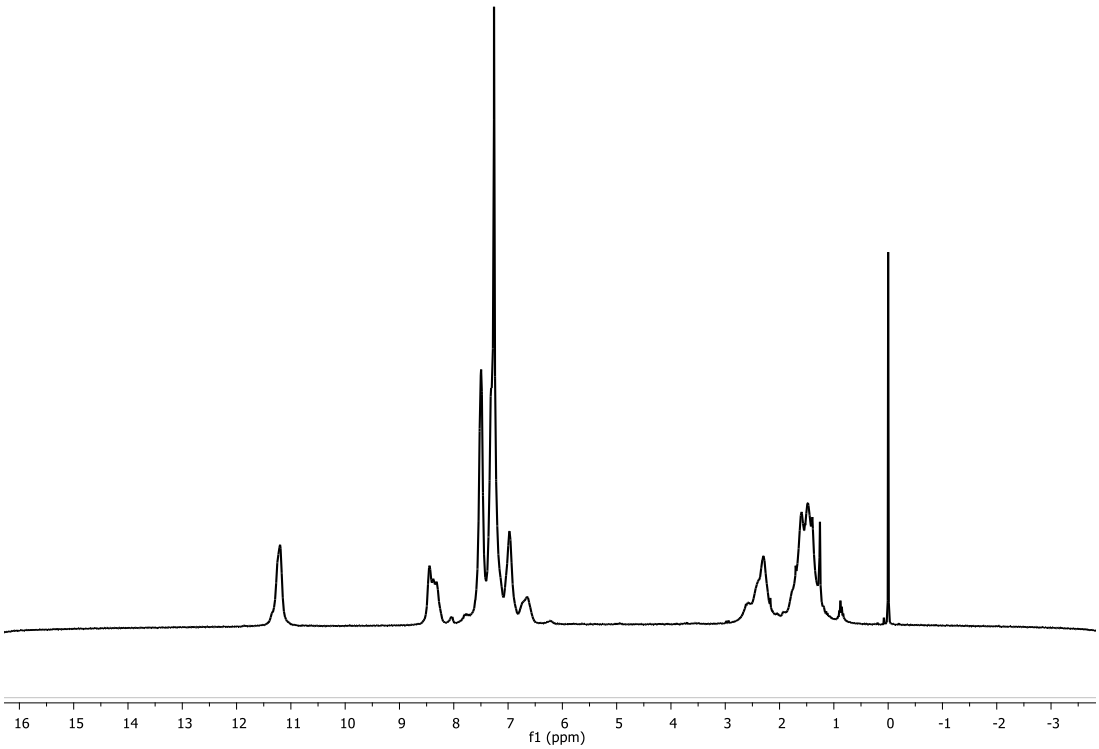


Şekil 4.28. NBBM homopolimerinin FT-IR spektrumu

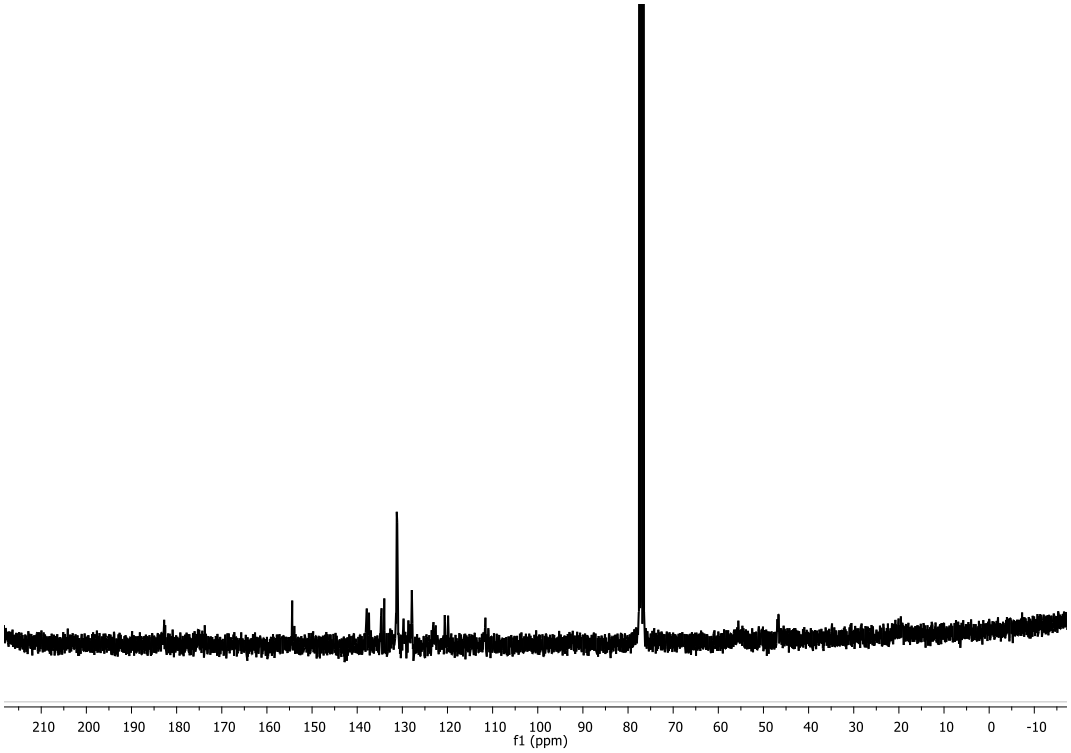
Çizelge 4.7. NBBM homopolimerinin FT-IR spektrumu değerlendirmesi

İnfrared Sonuçları (cm^{-1}) :	
3259	N-H gerilme titreşimi
1700	Amit karbonili NHC=O
1612	C=O
1073	Benzofuran C-O-C gerilme titreşimi

NBBM Homopolimerinin ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spektrumları $CDCl_3$ çözücüsü içerisinde alınmış olup Şekil 4.29 ve 4.30'da verilmiştir. ^{1}H-NMR spektrumunda NH protonuna ait sinyal 11.20 ppm'de, aromatik protonlara ait sinyaller 8.30-6.22 ppm'de ve alifatik protonlara ait sinyaller 2.60-0,87 ppm'de gözlemlenmiştir. ^{13}C-NMR spektrumunda ise 184.2 ppm de C=O karbonuna ait pik gözlenmiştir.

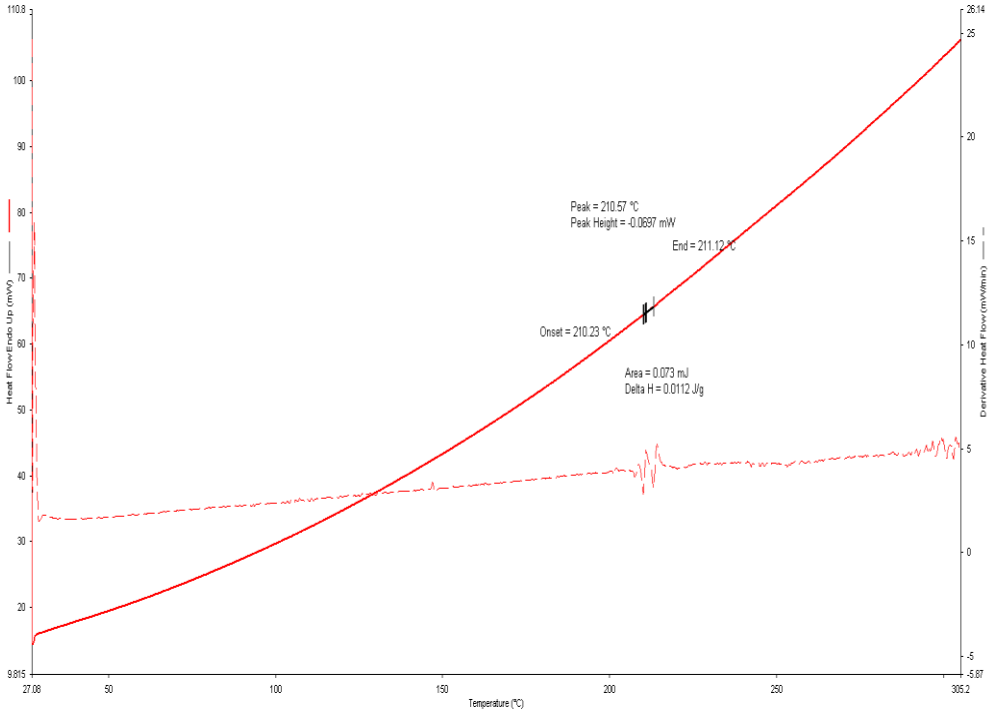


Şekil 4.29. NBBM homopolimerinin $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{1}H-NMR spektrumu



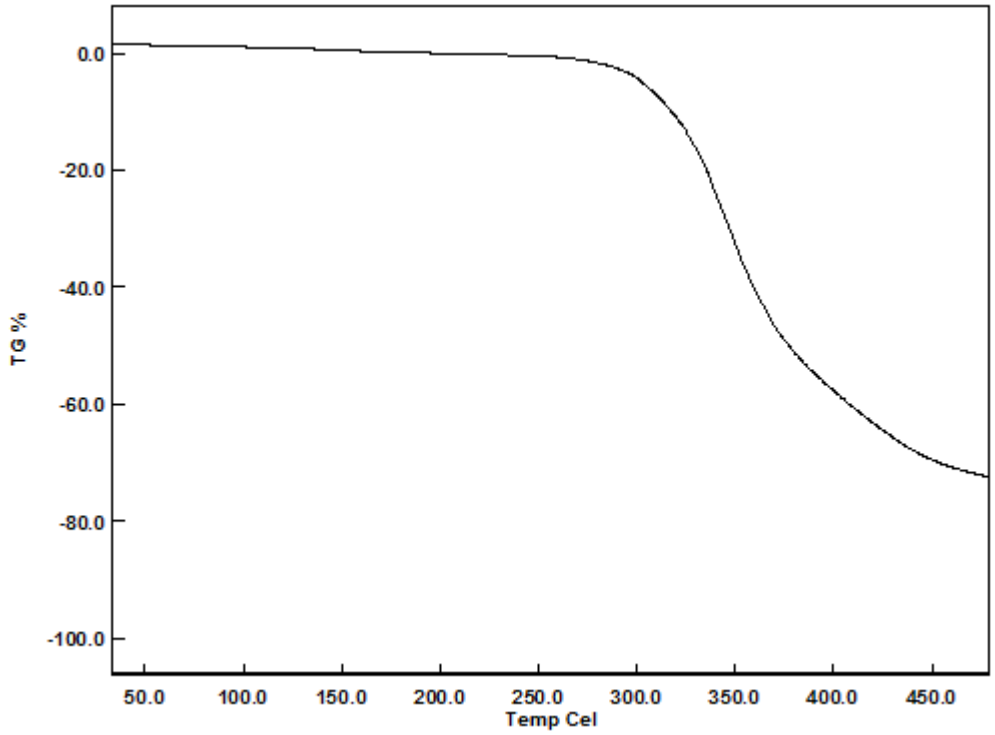
Şekil 4.30. NBBM homopolimerinin $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{13}C-NMR spektrumu

NBBM Homopolimerinin DSC Eğrisi azot atmosferinde 20 ^{o}C/dakika ısıtma hızıyla 300 ^{o}C'ye kadar ısıtılarak kaydedildi. DSC Eğrisi Şekil 4.31'de verilmiş olup, bu eğriye göre camsı geçiş sıcaklığı 210.57 ^{o}C olarak tayin edilmiştir.



Şekil 4.31. NBBM homopolimerinin DSC eğrisi

Şekil 4.32'de NBBM homopolimerinin azot atmosferinde 10 ^{o}C/dakika ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500 ^{o}C'ye kadar alınan TGA Eğrisi verilmiştir. Bu eğriye göre Max. Bozunma sıcaklığı 347 ^{o}C olarak ölçülmüştür. Farklı sıcaklıklardaki kütle kayıpları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

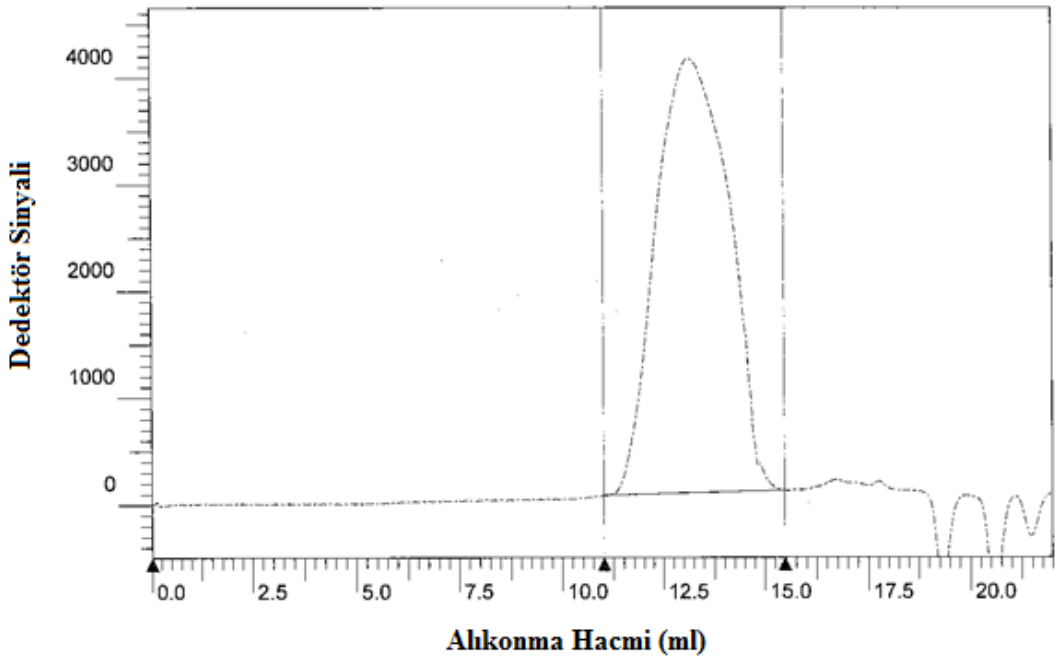


Şekil 4.32. NBBM homopolimerinin TGA eğrisi

Çizelge 4.8. NBBM homopolimerinin TGA eğrisi değerlendirmesi

Farklı Sıcaklıklarda Kütle Kayıpları (%)						
Poli(NBBM)	**T_{Max} (^oC)**	**%10**	**%30**	**%50**	**%70**	**%90**
	347	318	347	377	453	-

NBBM Homopolimerinin GPC eğrisi poli(MMA) ile kalibre edilmiş Jel Geçirgenlik Kromatografi cihazında, THF çözücüsü içerisinde alınmış olup Şekil 4.39'da verilmiştir. GPC verilerine göre; sayıca ortalama molekül ağırlığı 10 690, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 15 738 ve heterojenlik indisi 1.47 olarak belirlenmiştir.



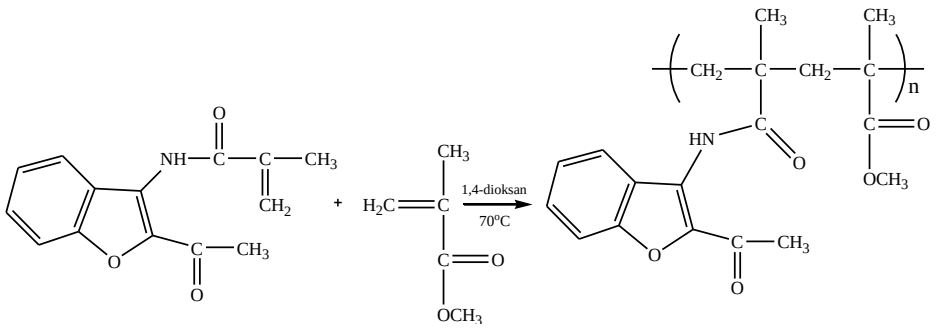
Şekil 4.33. NBBM homopolimerinin GPC eğrisi

4.3. Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

4.3.1. NABM kopolimerlerinin sentezi ve karakteriasyonu

4.3.1.1. NABM-ko-MMA polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu

NABM monomerinin MMA (Metilmetakrilat) ile kopolimerizasyonu, serbest radikalik katılma polimerizasyonu yöntemi ile azobisizobütironitril (AIBN) başlatıcısı varlığında 70 ^{o}C ‘de ve 1,4-dioksan çözücüsü içerisinde gerçekleştirildi (4.7). Farklı oranlarda monomerler içeren ve 5 örnekten oluşan bir seri kopolimer çalışıldı. Kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları Çizelge 4.9’da verilmiştir.

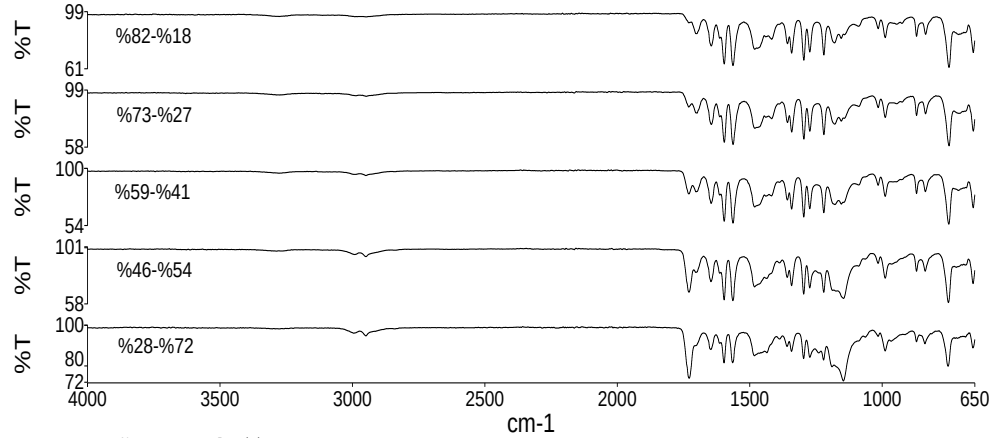


(4.7)

Çizelge 4.9. Poli(NABM-ko-MMA) için kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları

Örnek	NABM		MMA		AIBN (g)	NABM(%) Mol	MMA(%) Mol
	g	mol	g	Mol			
1	0.24	9.8×10^{-4}	0.40	3.99×10^{-3}	0.0064	20	80
2	0.425	1.74×10^{-3}	0.352	3.51×10^{-3}	0.0078	35	65
3	0.608	2.49×10^{-3}	0.250	2.49×10^{-3}	0.0086	50	50
4	0.790	3.24×10^{-3}	0.175	1.74×10^{-3}	0.0097	65	35
5	0.452	1.85×10^{-3}	0.465	4.64×10^{-4}	0.0092	80	20

NABM-ko-MMA kopolimer sisteminin karakterizasyonu için ^{1}H-NMR ve FT-IR spekroskopik yöntemleri kullanıldı. DSC, TGA verileri alındı, molekül ağırlığı tayini için GPC kullanıldı. Şekil 4.34'de kopolimerlerin FT-IR spektrumu ve Çizelge 4.10'da spektrumların değerlendirmesi verilmiştir. MMA'ya ait olan ester karbonili 1729 cm^{-1}'de gözlenmiştir. MMA'nın kopolimer içerisindeki artan oranına göre pikin şiddetide artmıştır.



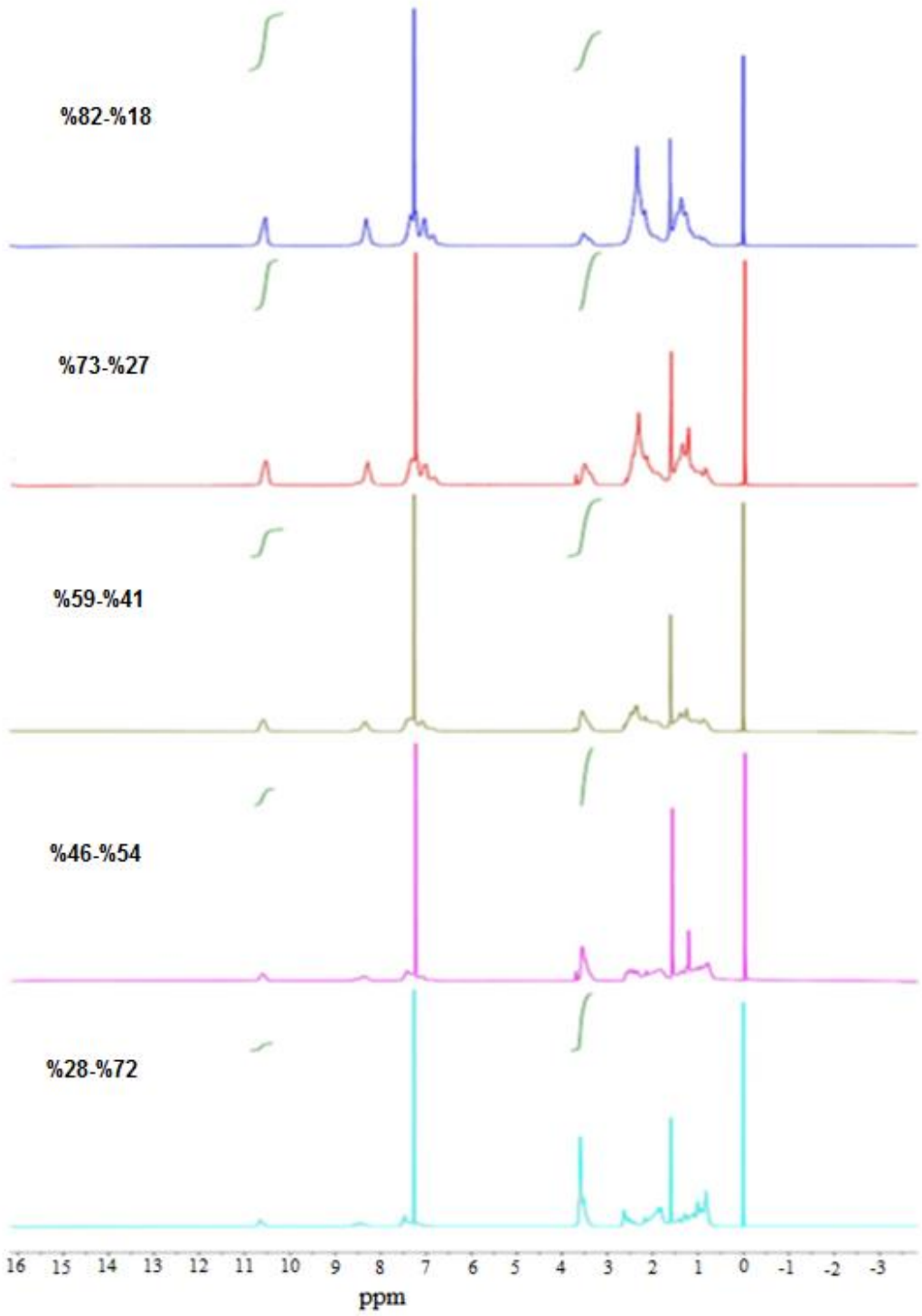
Şekil 4.34. Poli(NABM-ko-MMA) sisteminin FT-IR spektrumları

Çizelge 4.10. Poli(NABM-ko-MMA) kopolimerlerinin FT-IR spektrumlarının değerlendirmesi

İnfrared Sonuçları (cm^{-1}) :	
1729	Ester Karbonili C=O (MMA ya ait)
1698	Amit karbonili NHC=O
1645	Keton Karbonili C=O

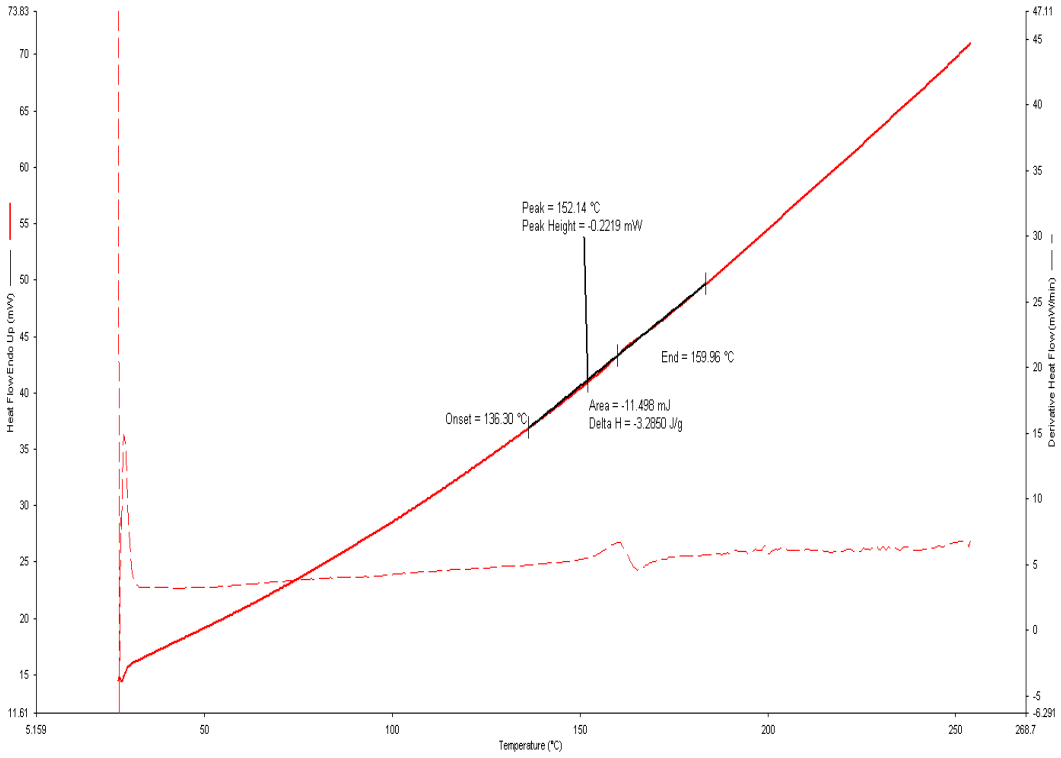
NABM-ko-MMA kopolimer sisteminin ^{1}H-NMR spektrumu $CDCl_3$ çözücüsü içerisinde alınmış olup Şekil 4.35'de verilmiştir. Spektrumda MMA monomerine ait

O-CH_3 protonlarının piki 3.5 ppm'de; alifatik protonların 2.7-0.9 ppm'de, aromatik protonların 6.9-8.6 ppm de ve NH protonuna ait pik 10.79 ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 4.35. Poli(NABM-ko-MMA) sisteminin $CDCl_3$ çözücüsü içerisindeki ^{1}H-NMR spektrumları

Poli(NABM-ko-MMA) kopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları DSC eğrilerinden belirlendi. Örnekler 10 ^{o}C/dakika ısıtma hızıyla azot atmosferinde 250 ^{o}C'ye kadar ısıtılarak eğriler kaydedildi. Şekil 4.36'da bir örneğin DSC eğrisi verilmiş olup diğerleri ektedir. Kopolimer sistemi için camsı geçiş sıcaklıklarını gösteren Çizelge 4.11'de verilmiştir. Poli(NABM-ko-MMA) için Tg bileşim grafiği Ek 4.1'de verilmiştir.

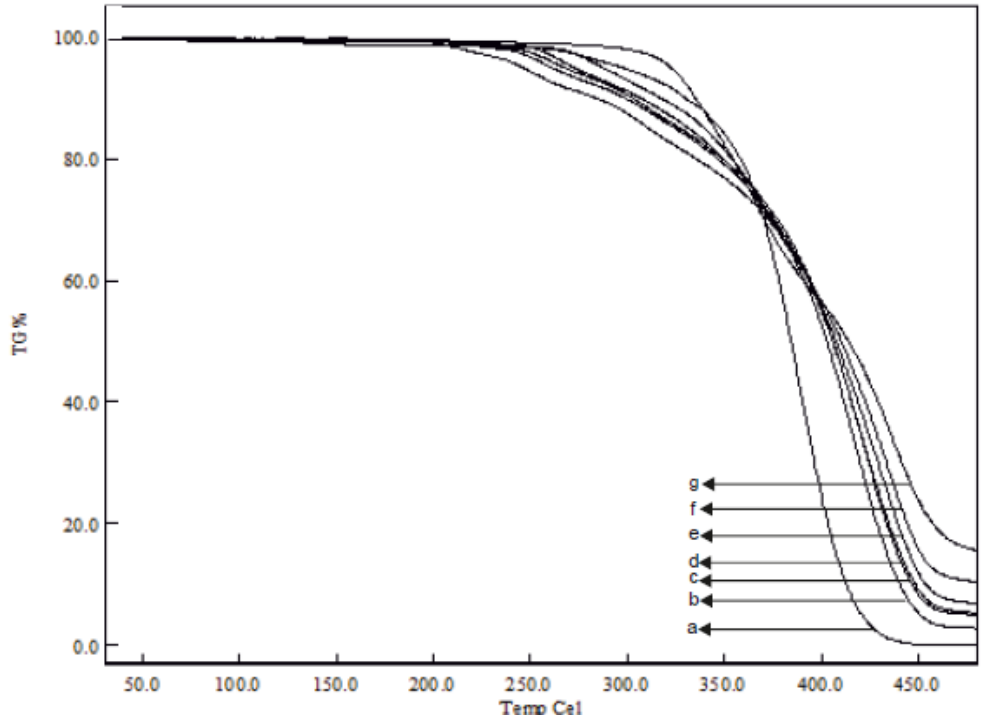


Şekil 4.36. Poli(NABM-ko-MMA) 28-72 sistemi için DSC eğrisi

Çizelge 4.11. Poli(NABM-ko-MMA) kopolimer sistemi için Tg değerleri

Polimerler (NABM/MMA)	**Tg (^{o}C)**
28 / 72	152
46 / 54	169
59 / 41	183
73 / 27	190
82 / 18	194

Şekil 4.37'de Poli(NABM-ko-MMA) sistemi için azot atmosferinde 10 ^{o}C/dakika ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500 ^{o}C 'ye kadar alınan TGA eğrileri verilmiştir. Bu spektrumlara ait farklı sıcaklıklardaki kütle kayıpları Çizelge 4.12'de gösterilmiştir.

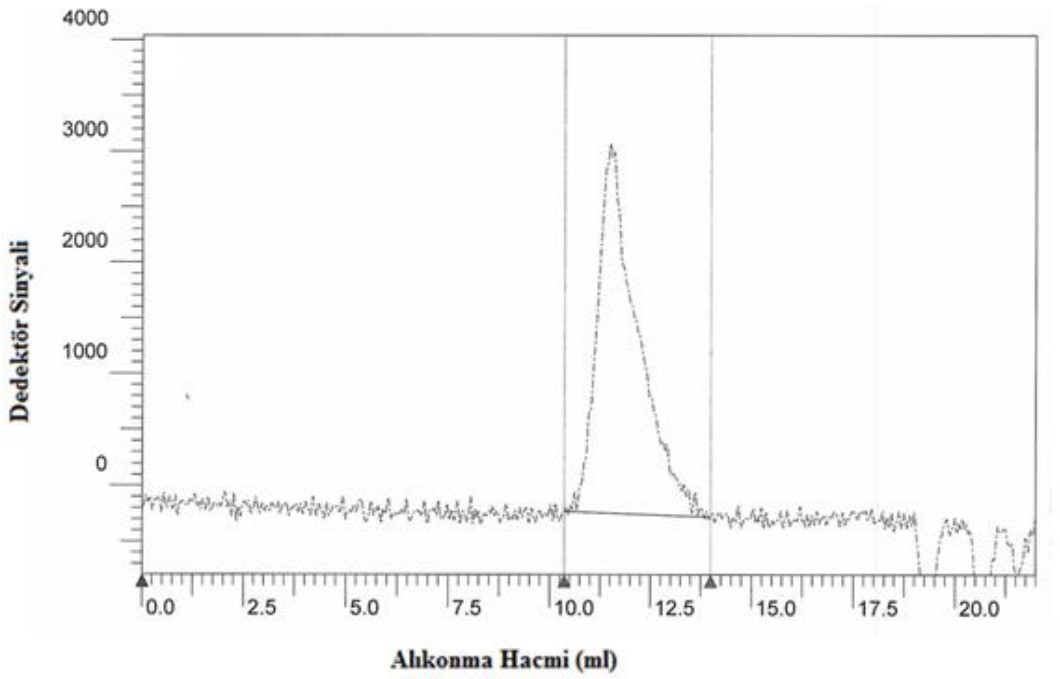


Şekil 4.37. Poli(NABM-ko-MMA) TGA eğrileri [a:Poli(MMA), b:0.28, c:0.46, d:0.59, e:0.73, f:0.82, g: Poli(NABM)]

Çizelge 4.12. Poli(NABM-ko-MMA) TGA verileri

Farklı Sıcaklıklarda Kütle Kayıpları (%)							
Polimerler	**m_1**	**T_{Max} (^{o}C)**	**%10**	**%30**	**%50**	**%70**	**%90**
Poli(NABM)	1.00	438	-	442	414	371	335
Poli(NABM-ko-MMA)	0.28	419	440	420	403	373	284
	0.46	422	449	425	406	376	297
	0.59	424	447	424	407	378	302
	0.73	431	454	429	408	374	306
	0.82	437	485	434	410	375	316
Poli(MMA)	1.00	354	413	396	384	370	330

Poli(NABM-ko-MMA) sisteminin molekül ağırlığı tayini, p(MMA) ile kalibre edilmiş GPC cihazında THF çözücüsünde yapıldı. Şekil 4.38'de bir örneğin GPC eğrisi verilmiş olup diğerleri ektedir. Çizelge 4.13'da çalışılan örneklere ait GPC sonuçları verilmiştir.



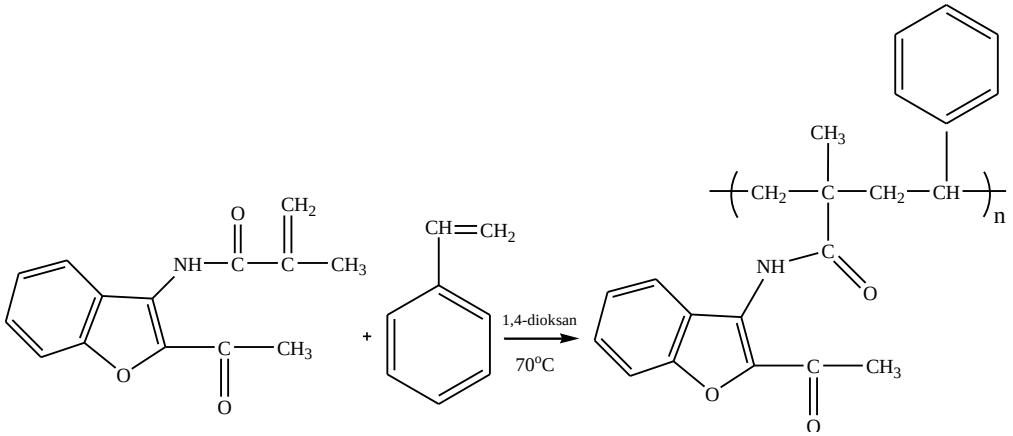
Şekil 4.38. Poli(NABM-ko-MMA) 82-18 GPC eğrisi

Çizelge 4.13. Poli(NABM-ko-MMA) kopolimerlerinin molekül ağırlıklarının değerlendirilmesi

Polimer (NABM/MMA)	Mn	Mw	HI
Poli(NABM)	19 912	28 428	1.42
28 / 72	26 615	37 691	1.41
46 / 54	28 333	41 803	1.47
59 / 41	33 854	43 383	1.28
73 / 27	34 608	45 576	1.31
82 / 18	38 252	49 124	1.28

4.3.1.2. NABM-ko-ST kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu

NABM monomerinin ST (Stiren) ile kopolimerizasyonu, serbest radikalik katılma polimerizasyonu yöntemi ile azobisizobütironitril (AIBN) başlatıcısı varlığında 70 ^{o}C ‘de ve 1,4-dioksan çözücüsü içerisinde gerçekleştirildi. Farklı oranlarda monomerler içeren ve 5 örnekten oluşan bir seri kopolimer çalışıldı. Kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları Çizelge 4.14’da verilmiştir.

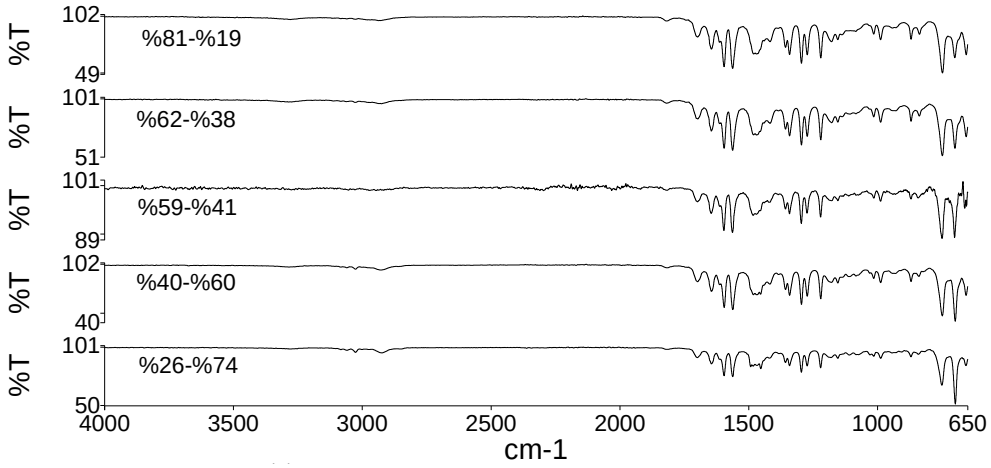


(4.8)

Çizelge 4.14. Poli(NABM-ko-ST) sistemi için kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları

Örnek	NABM		ST		AIBN (g)	NABM(%) Mol	St(%) Mol
	g	mol	g	mol			
1	0.243	9.9×10^{-4}	0.416	3.99×10^{-3}	0.0067	20	80
2	0.340	1.39×10^{-3}	0.270	2.59×10^{-3}	0.0062	35	65
3	0.405	1.66×10^{-3}	0.173	1.66×10^{-3}	0.0058	50	50
4	0.299	1.22×10^{-3}	0.069	6.62×10^{-4}	0.0037	65	35
5	0.249	1.02×10^{-3}	0.026	2.49×10^{-4}	0.0028	80	20

NABM-ko-ST kopolimer sisteminin karakterizasyonu için ^{1}H-NMR ve FT-IR spekroskopik yöntemleri kullanıldı. DSC, TGA verileri alındı, molekül ağırlığı tayini için GPC kullanıldı. Şekil 4.39’da kopolimerlerin FT-IR spektrumu ve Çizelge 4.15’de spektrumların değerlendirmesi verilmiştir. Karakteristik olarak ST’e ait olan aromatik protonlar 700 cm^{-1}’de gözlenmiştir. ST’in kopolimer içerisindeki artan oranına göre pikin şiddetide artmıştır.

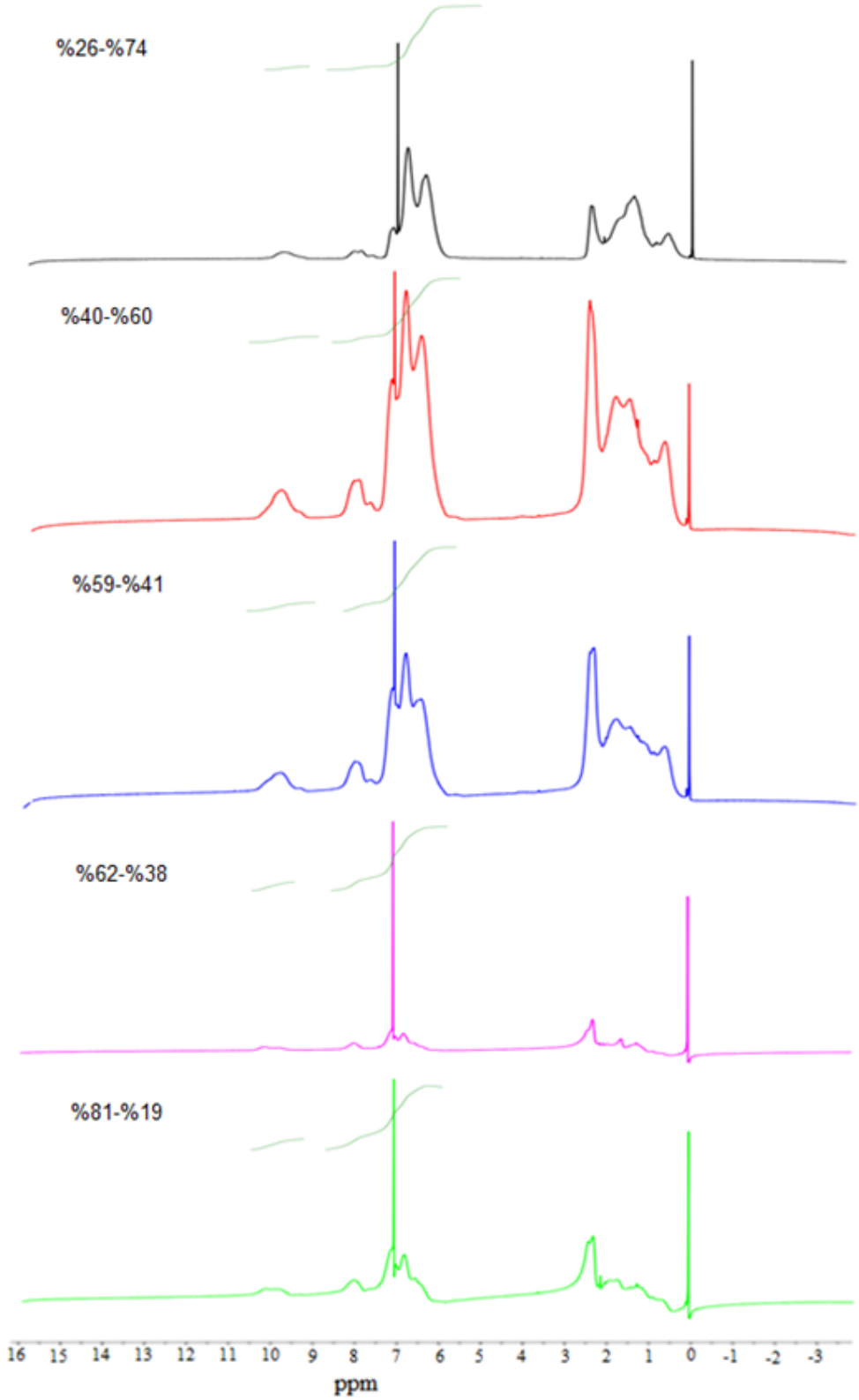


Şekil 4.39. Poli(NABM-ko-ST) sisteminin FT-IR spektrumları

Çizelge 4.15. Poli(NABM-ko-ST) kopolimerlerinin FT-IR spektrumlarının değerlendirmesi

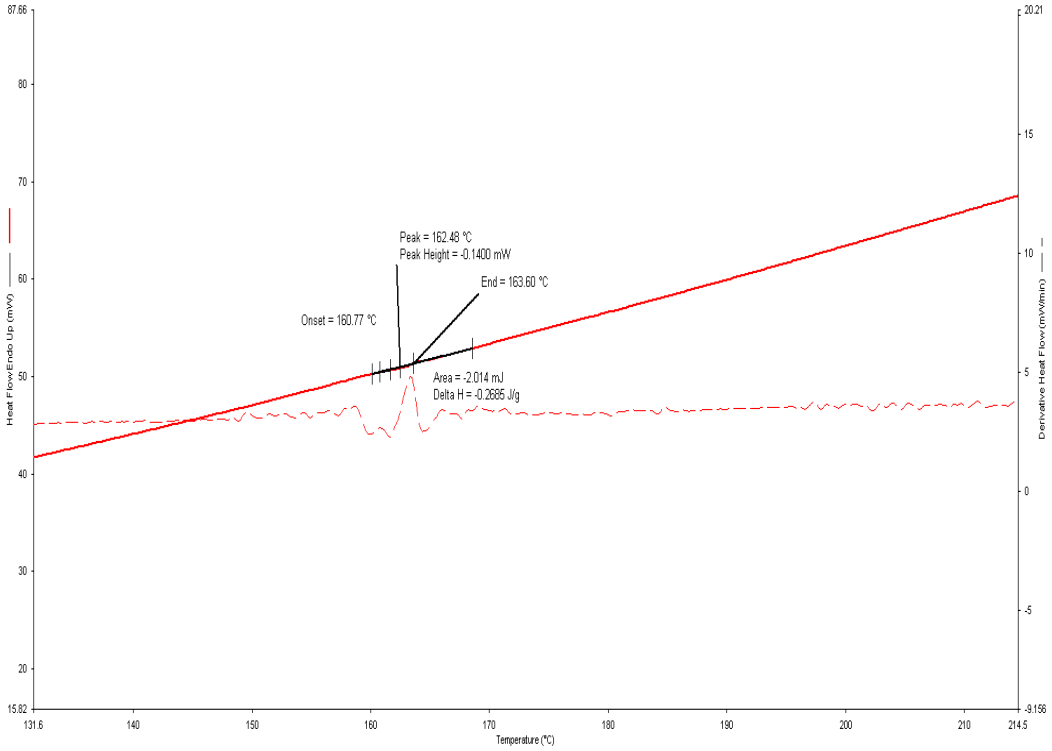
İnfrared Sonuçları (cm^{-1}) :	
1699	Amit karbonili NHC=O
1647	Keton Karbonili C=O
700	Aromatik C-H (ST e ait)

NABM-ko-ST kopolimer sisteminin ^{1}H-NMR spektrumu $CDCl_3$ içerisinde alınmış olup Şekil 4.40'da verilmiştir. Spektrumda ST monomerine ait aromatik protonlar yapıdaki diğer aromatik protonlar ile beraber 6.56-8.34 ppm'de, alifatik protonlar 2.57-0.40 ppm'de ve NH protonu 10.09 ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 4.40. Poli(NABM-ko-ST) sisteminin $CDCl_3$ çözücüsü içerisindeki ^{1}H-NMR spektrumları

Poli(NABM-ko-ST) kopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları DSC eğrilerinden belirlendi. Örnekler 20 ^{o}C/dakika ısıtma hızıyla azot atmosferinde 250 ^{o}C'ye kadar ısıtılarak eğrileri kaydedildi. Şekil 4.41'de bir örneğin DSC eğrisi verilmiş olup diğerleri ektedir. Kopolimer sistemi için camsı geçiş sıcaklıklarını gösteren tablo Çizelge 4.16'da verilmiştir. Poli(NABM-ko-ST) için Tg bileşim grafiği Ek 4.2'de verilmiştir.

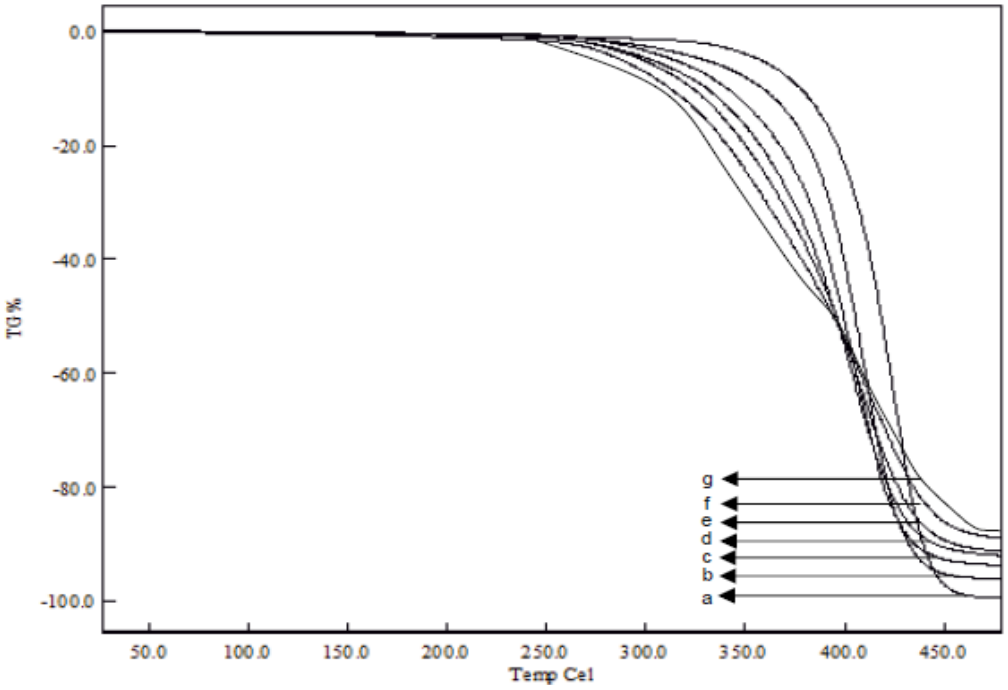


Şekil 4.41. Poli(NABM-ko-ST) 59-41 sistemi için DSC eğrisi

Çizelge 4.16. Poli(NABM-ko-ST) kopolimer sistemi için Tg değerleri

Polimerler (NABM/ST)	**Tg (^{o}C)**
26 / 74	136
40 / 60	150
59 / 41	162
62 / 38	165
81 / 19	174

Şekil 4.42'de Poli(NABM-ko-ST) sistemi için azot atmosferinde 10 ^{o}C/dakika ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500 ^{o}C'ye kadar alınan TGA eğrileri verilmiştir. Bu eğrilere ait farklı sıcaklıklardaki kütle kayıpları Çizelge 4.17'de gösterilmiştir.



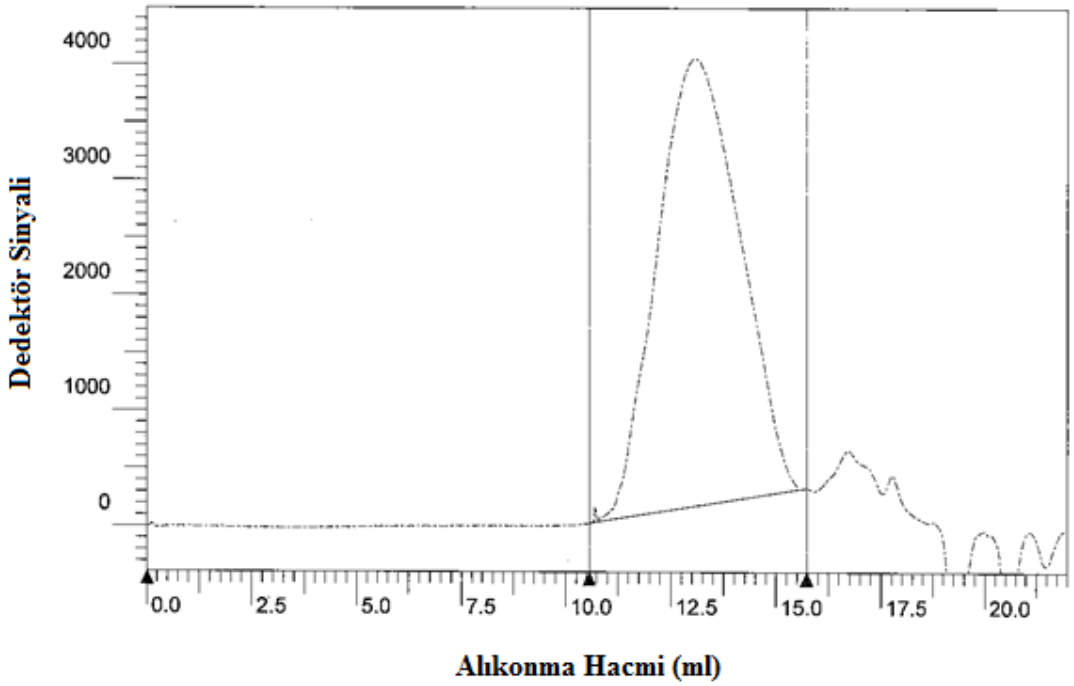
Şekil 4.42. Poli(NABM-ko-ST)'nin TGA eğrileri [a:Poli(ST), b:0.26, c:0.40, d:0.59, e:0.62, f:0.81, g: Poli(NABM)]

Çizelge 4.17. Poli(NABM-ko-ST) TGA verileri

Farklı Sıcaklıklarda Kütle Kayıpları (%)							
Polimerler	**m_1**	**T_{Max} (^{o}C)**	**%10**	**%30**	**%50**	**%70**	**%90**
Poli(NABM)	1.00	438	-	442	414	370	335
Poli(NABM-ko-ST)	0.26	406	332	374	396	412	446
	0.40	407	341	383	400	412	435
	0.59	410	324	369	396	415	455
	0.62	411	359	393	405	416	432
	0.81	418	313	361	394	421	-
Poli(ST)	1.00	323	396	413	423	430	441

Poli(NABM-ko-ST) sisteminin molekül ağırlığı tayini, p(MMA) ile kalibre edilmiş GPC cihazında THF çözücüsünde yapıldı. Şekil 4.43'de bir örneğin GPC

eğrisi verilmiş olup diğerleri ektedir. Çizelge 4.18'de çalışılan örneklere ait GPC değerlendirmeleri verilmiştir.



Şekil 4.43. Poli(NABM-ko-ST) 81-19 GPC eğrisi

Çizelge 4.18. Poli(NABM-ko-ST) kopolimerlerinin molekül ağırlıklarının değerlendirilmesi

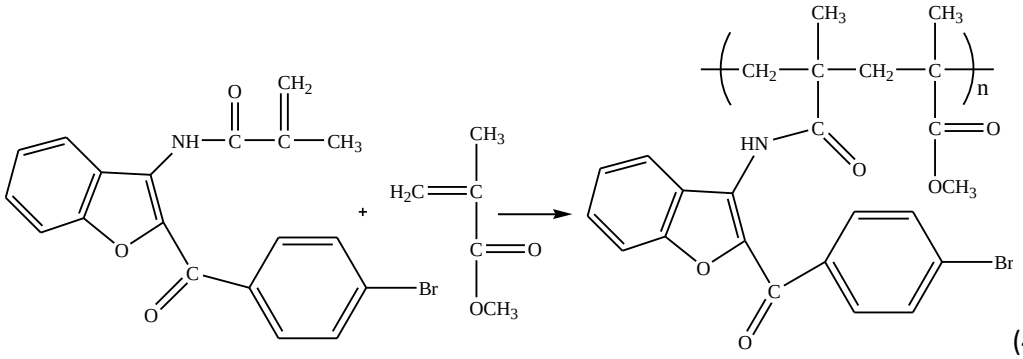
Polimer (NABM/ST)	Mn	Mw	HI
26 / 74	15 161	25 166	1.65
40 / 60	14 985	25 013	1.66
59 / 41	13 775	24 266	1.75
62 / 38	11 971	20 385	1.7
81 / 19	10 481	17 641	1.68
Poli(NABM)	19 912	28 428	1.42

4.3.2. NBBM kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu

4.3.2.1. NBBM-ko-MMA polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu

NABM monomerinin MMA (Metilmetakrilat) ile kopolimerizasyonu, serbest radikalik katılma polimerizasyonu yöntemi ile azobisizobütironitril (AIBN)

başlatıcısı varlığında 70 ^{o}C'de ve 1,4-dioksan: THF çözücüsü içerisinde gerçekleştirildi (4.9). Farklı oranlarda monomerler içeren ve 5 örnekten oluşan bir seri kopolimer çalışıldı. Kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları Çizelge 4.19'da verilmiştir.

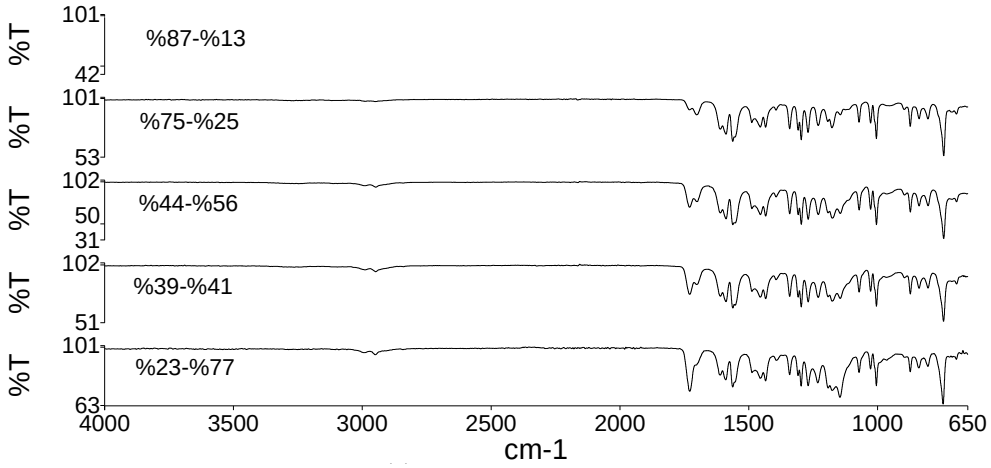


(4.9)

Çizelge 4.19. Poli(NBBM-ko-MMA) için kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları

Örnek	NBBM		MMA		AIBN (g)	NBBM(%) Mol	MMA(%) Mol
	g	mol	g	mol			
1	0.219	$5.70x10^{-4}$	0.228	$2.27x10^{-3}$	0.0045	20	80
2	0.224	$5.83x10^{-4}$	0.108	$1.07x10^{-3}$	0.0034	35	65
3	0.240	$6.24x10^{-4}$	0.062	$6.19x10^{-4}$	0.0031	50	50
4	0.249	$6.48x10^{-4}$	0.035	$3.49x10^{-4}$	0.0029	65	35
5	0.279	$7.26x10^{-4}$	0.019	$1.89x10^{-4}$	0.0030	80	20

NBBM-ko-MMA kopolimer sisteminin karakterizasyonu için ^{1}H-NMR ve FT-IR spekroskopik yöntemleri kullanıldı. DSC, TGA verileri alındı ve molekül ağırlığı tayini için GPC kullanıldı. Şekil 4.44'de kopolimerlerin FT-IR spektrumu ve Çizelge 4.20'de spektrumların değerlendirmesi verilmiştir. MMA'ya ait olan ester karbonili 1731 cm^{-1}'de gözlenmiştir. MMA'nın kopolimer içerisindeki artan oranına göre pikin şiddetide artmıştır.

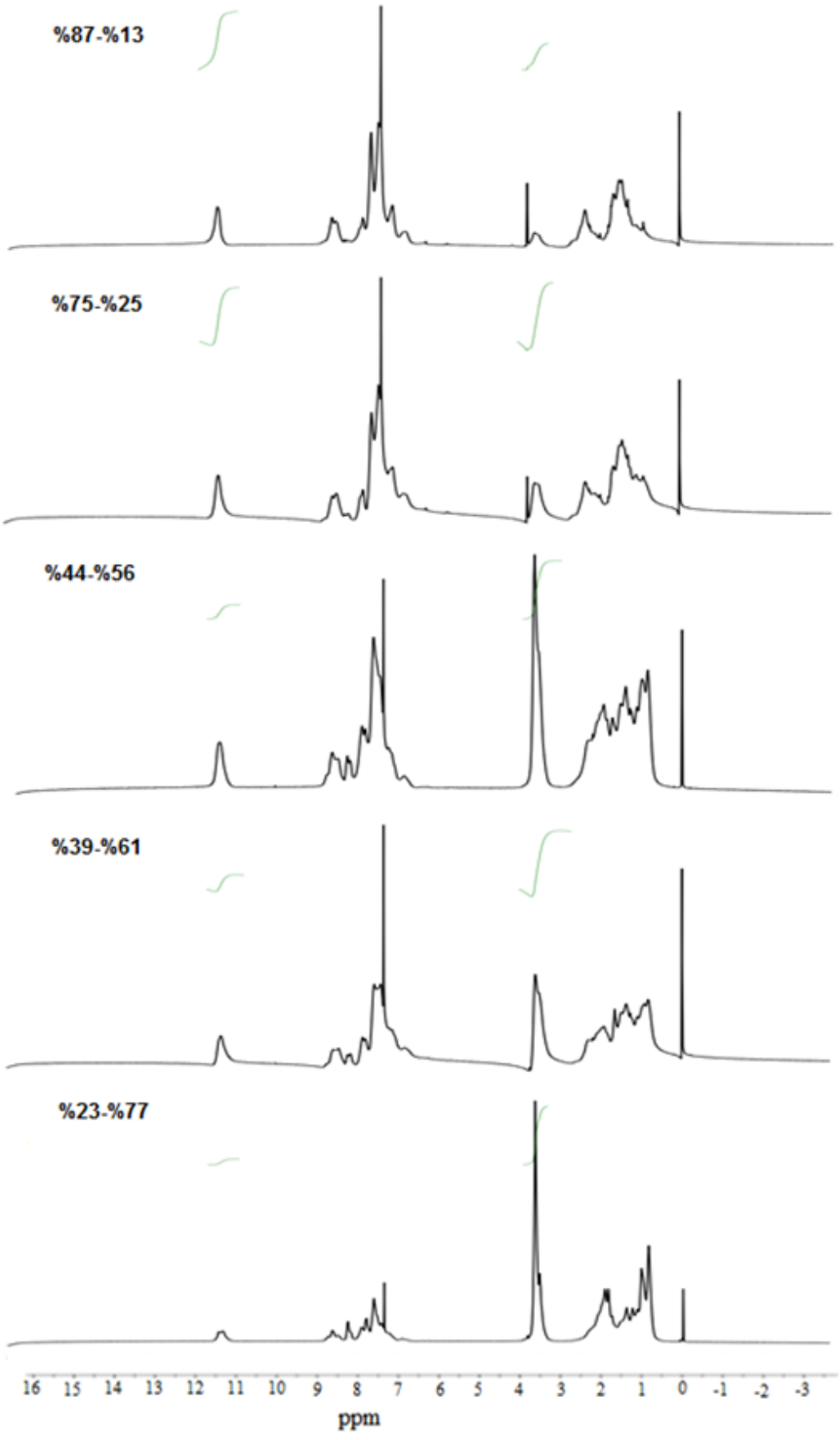


Şekil 4.44. Poli(NBBM-ko-MMA) sisteminin FT-IR spektrumları

Çizelge 4.20. Poli(NBBM-ko-MMA) kopolimerlerinin FT-IR spektrumlarının değerlendirmesi

İnfrared Sonuçları (cm^{-1}) :	
1731	Ester Karbonili C=O (MMA ya ait)
1699	Amit karbonili NHC=O
1612	Keton Karbonili C=O

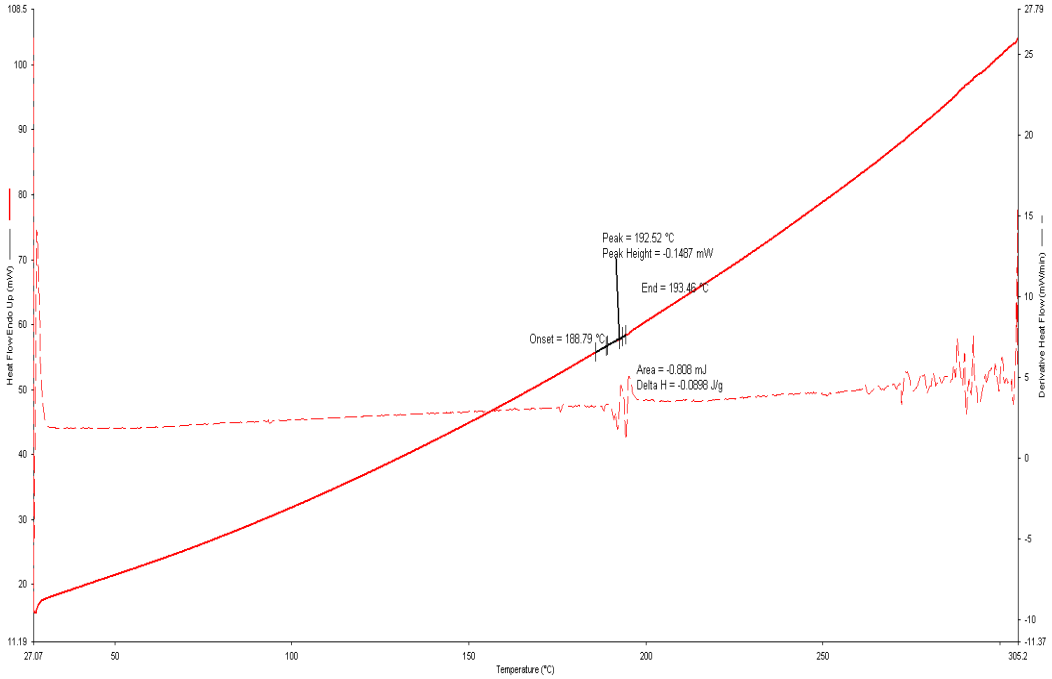
NBBM-ko-MMA kopolimer sisteminin ^{1}H-NMR spektrumları $CDCl_3$ içerisinde alınmış olup Şekil 4.45'de verilmiştir. Spektrumda MMA monomerine ait O-CH_3 protonları 3.56 ppm'de, aromatik protonlar 6.62-8.69, alifatik protonlar 2.42-0.78 ppm'de ve NH protonu 11.25 ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 4.45. Poli(NBBM-ko-MMA) sisteminin $CDCl_3$ çözücüsü içerisindeki ^{1}H-NMR spektrumları

Poli(NBBM-ko-MMA) kopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları DSC eğrilerinden belirlendi. Örnekler 20 ^oC/dakika ısıtma hızıyla azot atmosferinde 300 ^oC'ye kadar ısıtılarak eğriler kaydedildi. Şekil 4.46'da bir örneğin DSC eğrisi

verilmiş olup diğerleri ektedir. Kopolimer sistemi için camsı geçiş sıcaklıklarını gösteren Çizelge 4.21'de verilmiştir. Poli(NBBM-ko-MMA) için Tg bileşim grafiği Ek 4.3'de verilmiştir.

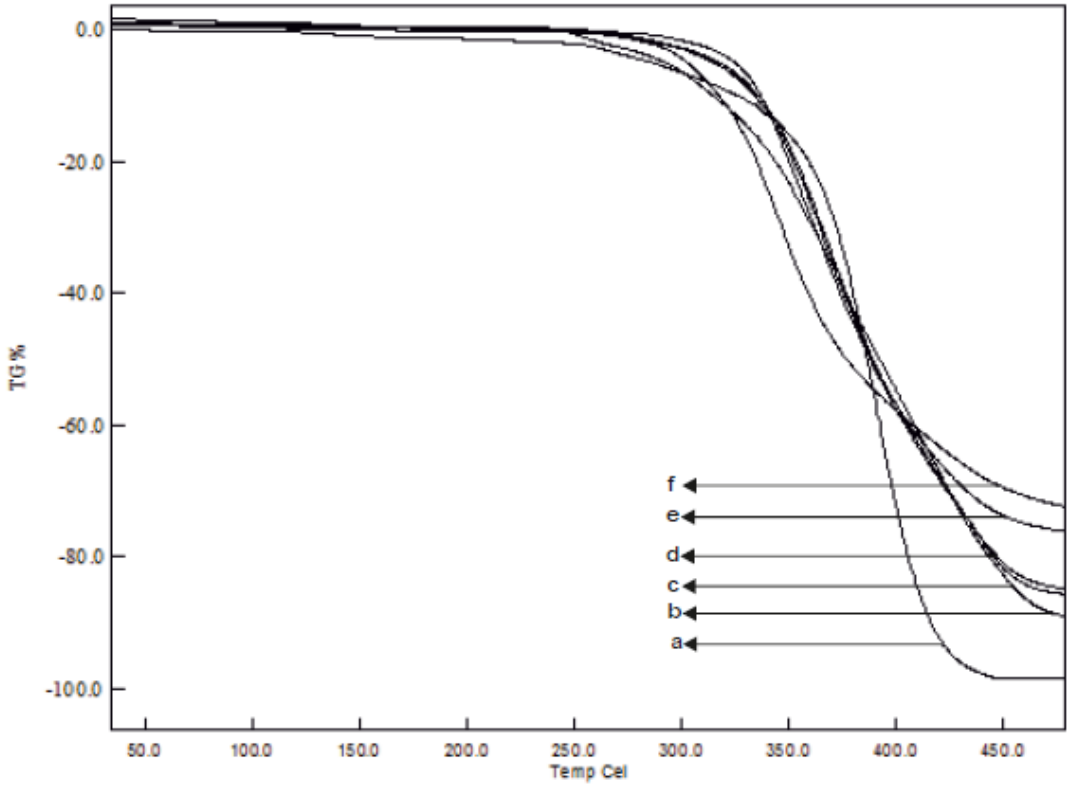


Şekil 4.46. Poli(NBBM-ko-MMA) 75-25 sistemi için DSC eğrisi

Çizelge 4.21. Poli(NBBM-ko-MMA) kopolimer sistemi için DSC değerleri

Polimerler (NBBM/MMA)	**Tg (^{o}C)**
23 / 77	163
39 / 61	178
44 / 56	181
75 / 25	192
87 / 13	194

Şekil 4.47'de Poli(NBBM-ko-MMA) sistemi için azot atmosferinde 10 ^{o}C/dakika ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500 ^{o}C'ye kadar alınan TGA eğrileri verilmiştir. Bu eğrilere ait farklı sıcaklıklardaki kütle kayıpları Çizelge 4.22'de gösterilmiştir.



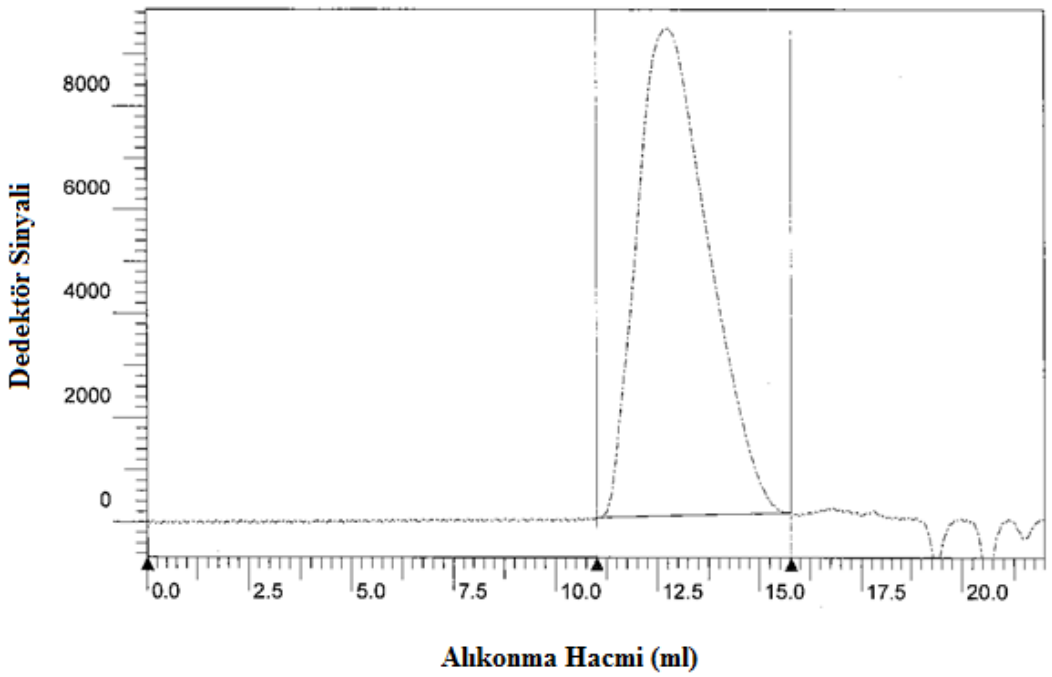
Şekil 4.47. Poli(NBBM-ko-MMA) sistemi için TGA eğrileri [a: P(MMA) b: 0.23 c: 0.39 d: 0.44 e: 0.75 f: P(NBMM)]

Çizelge 4.22. Poli(NBBM-ko-MMA) TGA Verileri

Farklı Sıcaklıklarda Kütle Kayıpları (%)							
Polimerler	**m_1**	**T_{Max} (^oC)**	**%10**	**%30**	**%50**	**%70**	**%90**
Poli(NBBM)	1.00	347	318	347	377	453	-
Poli(NBBM-ko-MMA)	0.23	373	314	362	392	425	-
	0.39	371	336	366	390	425	-
	0.44	368	333	365	389	425	-
	0.75	360	335	362.4	395	-	-
	0.87	359	337	363	388	432	-
Poli(MMA)	1.00	354	413	396	384	370	330

Poli(NBBM-ko-MMA) sisteminin molekül ağırlığı tayini p(MMA) ile kalibre edilmiş GPC cihazında THF çözücüsünde yapıldı. Şekil 4.48'de bir örneğin GPC

eğrisi verilmiş olup diğerleri ektedir. Çizelge 4.23'de çalışılan örneklere ait GPC değerlendirmeleri verilmiştir.



Şekil 4.48. Poli(NBBM-ko-MMA) 44-56 GPC eğrisi

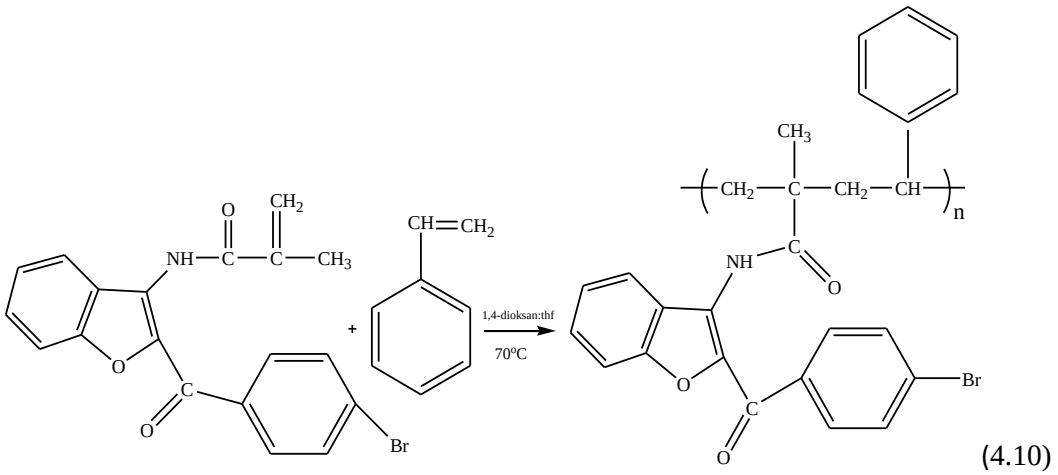
Çizelge 4.23. Poli(NBBM-ko-MMA) kopolimerlerinin molekül ağırlıklarının değerlendirilmesi

Polimer (NBBM/MMA)	Mn	Mw	HI
23 / 77	14 474	21 661	1.49
39 / 61	13 835	22 778	1.64
44 / 56	12 694	19 836	1.56
75 / 25	8 843	14 110	1.59
87 / 13	6 525	10 370	1.58
POLİ(NBBM)	10 690	15 748	1.47

4.3.2.2. NBBM-ko-ST kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu

NABM monomerinin ST ile kopolimerizasyonu, serbest radikalik katılma polimerizasyonu yöntemi ile AIBN başlatıcısı varlığında 70 ^{o}C 'de ve 1,4-

dioksan:THF çözücüsü içerisinde gerçekleştirildi (4.10). Farklı oranlarda monomerler içeren ve 5 örnekten oluşan bir seri kopolimer çalışıldı. Kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları Çizelge 4.24'de verilmiştir.

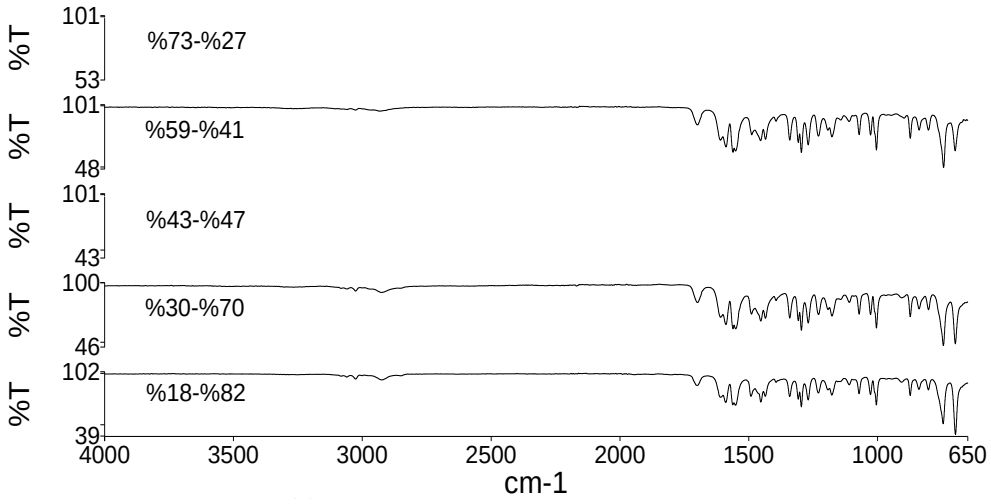


(4.10)

Çizelge 4.24. Poli(NBBM-ko-ST) için kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları

Örnek	NBBM		ST		AIBN (g)	NBBM(%) Mol	ST(%) Mol
	g	mol	g	mol			
1	0.512	1.33×10^{-3}	0.555	5.32×10^{-3}	0.0107	20	80
2	0.746	1.94×10^{-3}	0.376	3.61×10^{-3}	0.0113	35	65
3	0.640	1.66×10^{-3}	0.173	1.66×10^{-3}	0.0082	50	50
4	0.713	1.85×10^{-3}	0.104	9.98×10^{-4}	0.0082	65	35
5	0.683	1.77×10^{-3}	0.046	4.41×10^{-4}	0.0073	80	20

NBBM-ko-ST kopolimer sisteminin karakterizasyonu için ^{1}H-NMR ve FT-IR spekroskopik yöntemleri kullanıldı. DSC, TGA verileri alındı ve molekül ağırlığı tayini için GPC kullanıldı. Şekil 4.49'da kopolimerlerin FT-IR spektrumu ve Çizelge 4.25'de spektrumların değerlendirmesi verilmiştir. ST'e ait olan aromatik CH'lar 700 cm^{-1}'de gözlenmiştir. ST'in kopolimer içerisindeki artan oranına göre pikin şiddetide artmıştır.

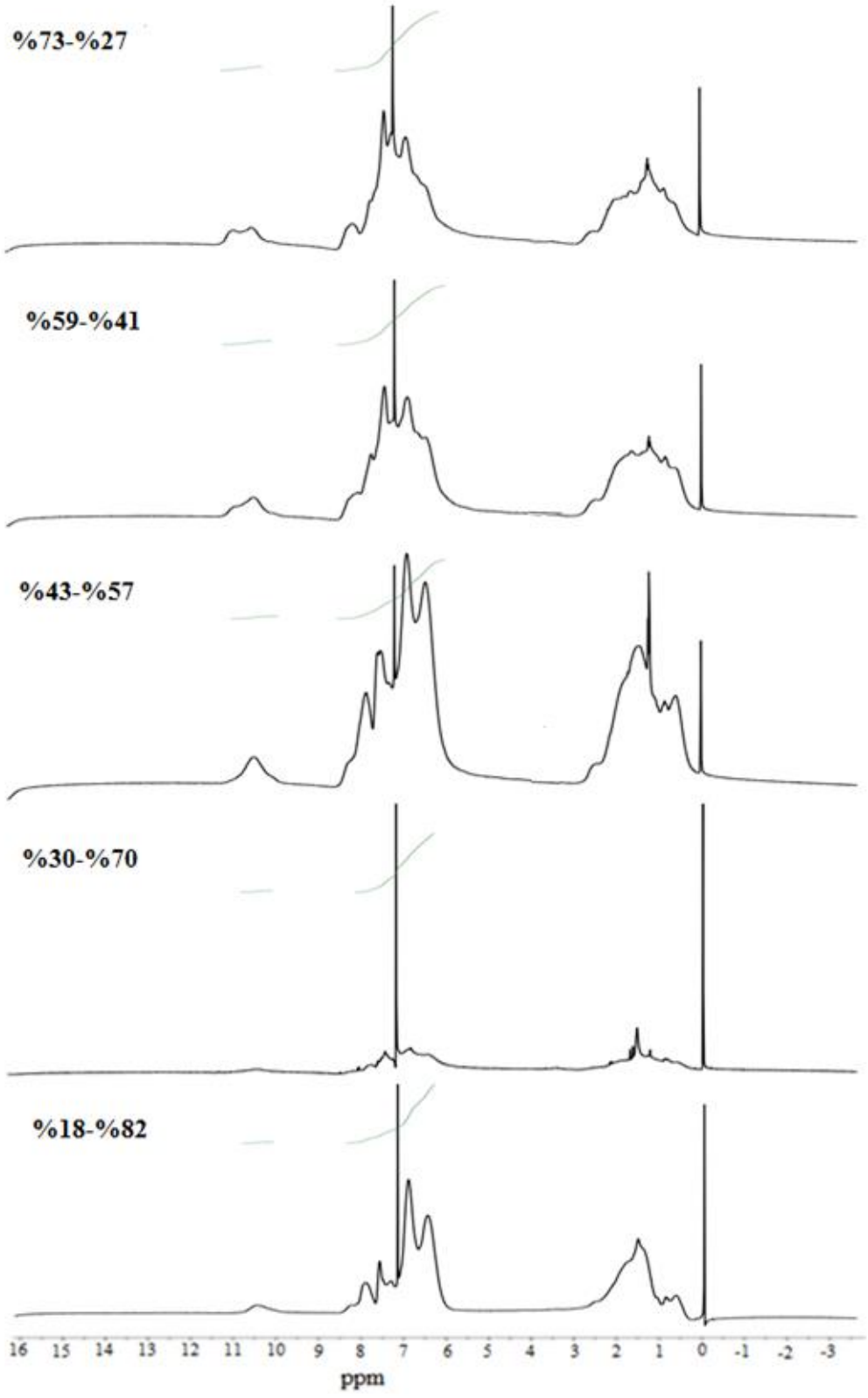


Şekil 4.49. Poli(NBBM-ko-ST) sisteminin FT-IR spektrumları

Çizelge 4.25. Poli(NBBM-ko-ST) kopolimerlerinin FT-IR spektrumlarının değerlendirmesi

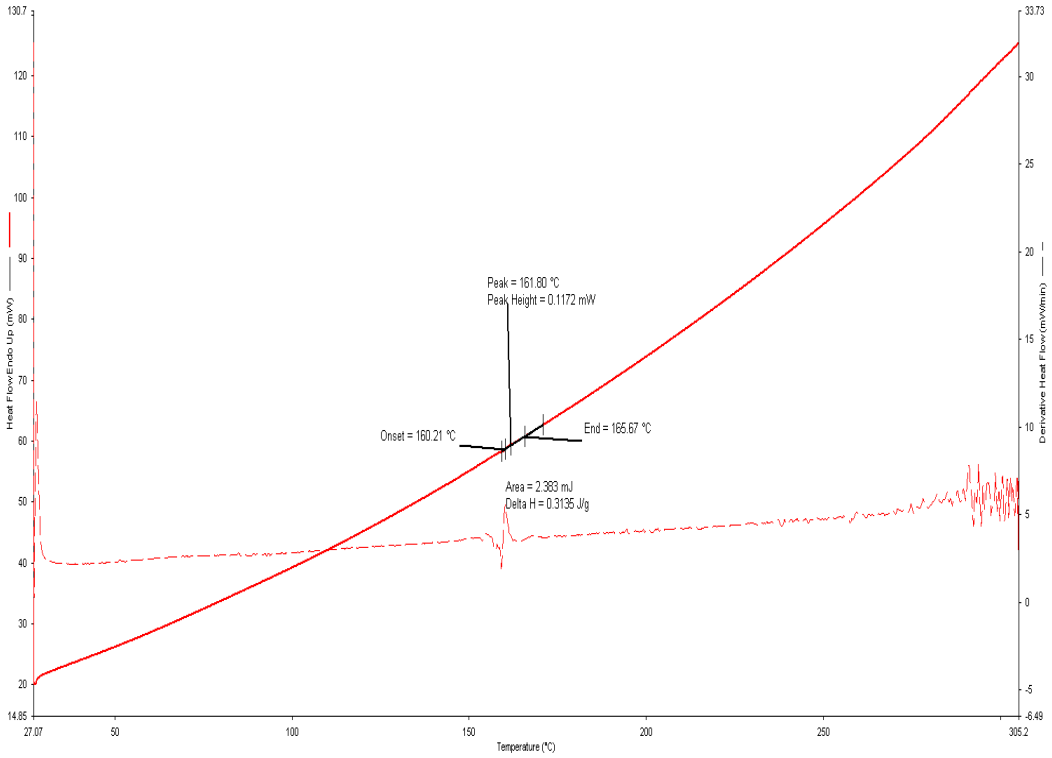
İnfrared Sonuçları (cm^{-1}) :	
1700	Amit karbonili NHC=O
1612	Keton Karbonili C=O
700	Aromatik C-H (ST e ait)

NBBM-ko-ST kopolimer sisteminin ^{1}H-NMR spektrumları $CDCl_3$ içerisinde alınmış olup Şekil 4.50'de verilmiştir. Spektrumda ST'e ve NBBM'ye ait aromatik protonlar 6.23-8.40 ppm'de, alifatik protonlar 2.61-0.43 ppm'de ve NH protonları 10.58 ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 4.50. Poli(NBBM-ko-ST) sisteminin $CDCl_3$ çözücüsü içerisindeki ^{1}H-NMR spektrumları

Poli(NBBM-ko-ST) kopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları DSC eğrilerinden belirlendi. Örnekler 20^{0}C/dakika ısıtma hızıyla azot atmosferinde 300 ^{o}C'ye kadar ısıtılarak eğriler kaydedildi. Şekil 4.51'da bir örneğin DSC eğrisi verilmiş olup diğerleri ektedir. Kopolimer sistemi için camsı geçiş sıcaklıklarını gösteren tablo Çizelge 4.26'de verilmiştir. Poli(NBBM-ko-ST) için Tg bileşim grafiği Ek 4.4'de verilmiştir.

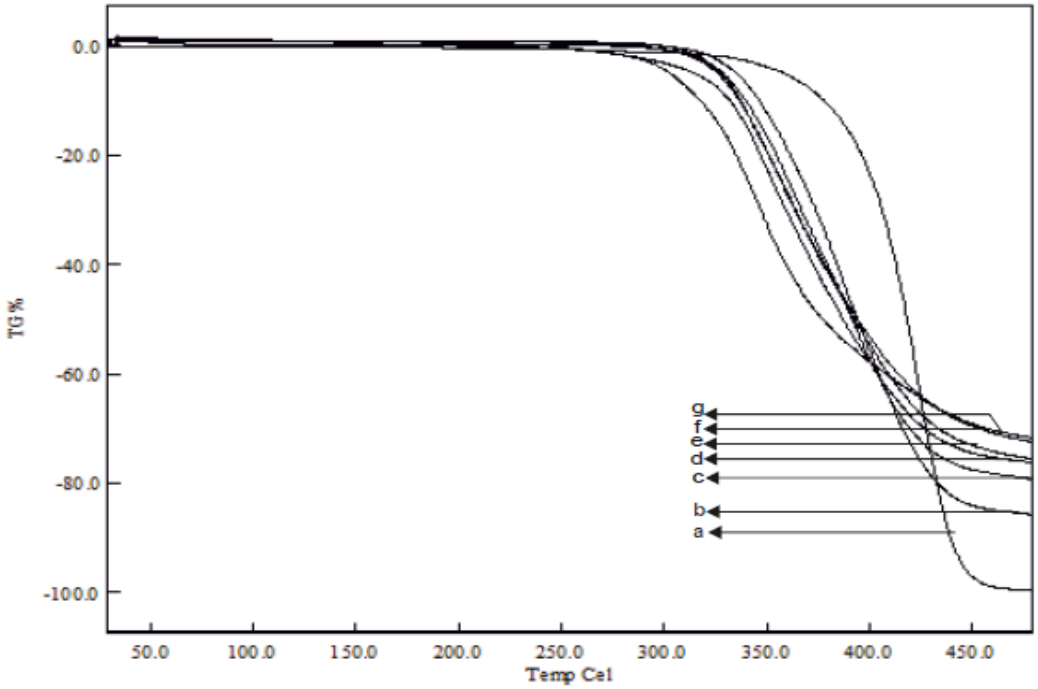


Şekil 4.51. Poli(NBBM-ko-ST) 43-57 sistemi için DSC eğrileri

Çizelge 4.26. Poli(NBBM-ko-ST) kopolimer sistemi için DSC değerleri

Polimerler (NBBM/ST)	**Tg (^{o}C)**
18 / 82	144
30 / 70	155
43 / 57	161
59 / 41	178
73 / 27	184

Şekil 4.52'de Poli(NBBM-ko-ST) sistemi için azot atmosferinde 10 ^{o}C/dakika ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500 ^{0}C 'ye kadar alınan TGA eğrileri verilmiştir. Bu eğrilere ait farklı sıcaklıklardaki kütle kayıpları Çizelge 4.27'de gösterilmiştir.



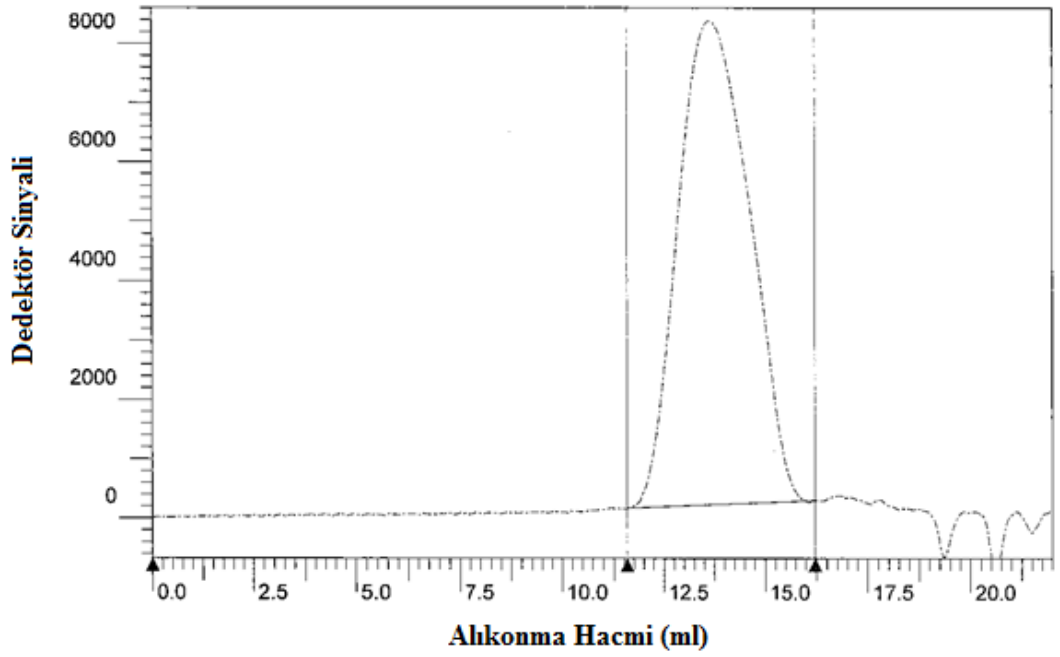
Şekil 4.52. Poli(NBBM-ko-ST) sistemi için TGA eğrileri [a:P(ST) b: 0.18 c: 0.30 d: 0.43 e: 0.59 f: 0.73 g:P(NBMM)]

Çizelge 4.27. Poli(NBBM-ko-ST) TGA verileri

Farklı Sıcaklıklarda Kütle Kayıpları (%)							
Polimerler	**m_1**	**T_{Max} (^{o}C)**	**%10**	**%30**	**%50**	**%70**	**%90**
Poli(NBBM)	1.00	347	318	347	377	453	-
Poli(NBBM-ko-ST)	0.18	393	340	367	391	420	-
	0.30	387	346	374	394	416	-
	0.43	358	337	364	393	434	-
	0.59	358	338	364	394	460	-
	0.73	351	332	359	387	428	-
Poli(ST)	1.00	323	396	413	423	430	441

Poli(NBBM-ko-ST) sisteminin molekül ağırlığı tayini p(MMA) ile kalibre edilmiş GPC cihazında THF çözücüsünde yapıldı. Şekil 4.53'de bir örneğin GPC

eğrisi verilmiş olup diğerleri ektedir. Çizelge 4.28'de çalışılan örneklere ait GPC değerlendirmeleri verilmiştir.



Şekil 4.53. Poli(NBBM-ko-ST) 43-57 GPC eğrisi

Çizelge 4.28. Poli(NBBM-ko-ST) kopolimerlerinin molekül ağırlıklarının değerlendirilmesi

Polimer (NBBM/ST)	Mn	Mw	HI
POLİ(NBBM)	10 690	15 748	1.47
18 / 82	8 677	13 144	1.51
30 / 70	8 396	12 594	1.49
43 / 57	6 695	9 979	1.49
59 / 41	6 515	9 618	1.47
73 / 27	3 831	4 852	1.26

4.4. Kopolimerlerde Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

4.4.1. NABM-ko-MMA kopolimer sistemi için monomer besleme oranları

Serbest radikalik yöntemle çalışılan NABM ve MMA kopolimerlerinin % bileşimleri ^{1}H-NMR spektrumlarından hesaplandı. Bileşim yüzdeleri hesaplanırken NABM birimlerindeki NH protonları (10.79 ppm) ve MMA birimlerine ait metoksi protonları (3.50 ppm) esas alındı. Kopolimer bileşimleri aşağıda gösterilen eşitliklerden hesaplandı.

$$C = \frac{NH \text{ protonu integral yüksekliği}}{OCH_3 \text{ protonları integral yüksekliği}} = \frac{m_1}{3m_2} \qquad (4.11)$$

Basitleştirirsek;

$$m_1 = \frac{3C}{1+3C}$$

Burada, M_1; NABM'nin başlangıçta alınan mol fraksiyonu; M_2; MMA'ın başlangıçta alınan mol fraksiyonu; m_1; NABM'in kopolimerdeki mol fraksiyonu, m_2; MMA'ın kopolimerdeki mol fraksiyonudur. Verilen bilgiler kullanılarak K-T ve F-R parametreleri hesaplandı (Çizelge 4.30).

Çizelge 4.29. NABM-ko-MMA için monomer bileşimi ve kopolimer besleme oranları

	Başlangıç monomer bileşimleri					**Kopolimer bileşimleri**	
Polimer	**NABM (M_1)**	**MMA (M_2)**	**Dönüşüm (%)**	**I_{OCH3}**	**I_{NH}**	**NABM (m_1)**	**MMA (m_2)**
1	0.20	0.80	9	1	0.13	0.28	0.72
2	0.35	0.65	14	1	0.29	0.46	0.54
3	0.50	0.50	8	1	0.48	0.59	0.41
4	0.65	0.35	11	1	0.90	0.73	0.27
5	0.80	0.20	14	1	1.48	0.82	0.18

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

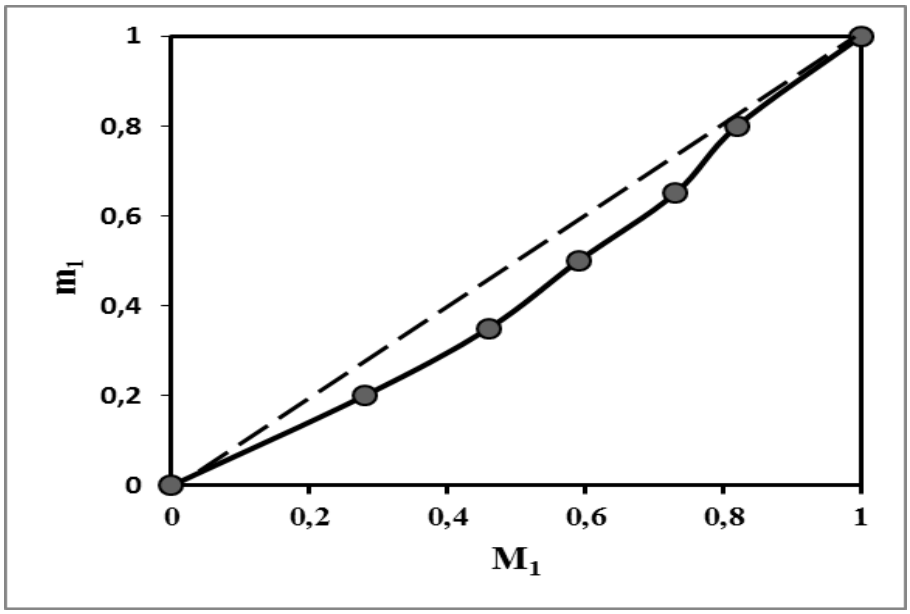
1 nolu polimer örneği için kopolimer bileşimlerinin hesaplama yöntemi aşağıdaki gibidir.

$$\frac{m_1}{3(1-m_1)} = \frac{0.13}{1} \qquad (4.12)$$

% m_1=0.28 ve % m_2 =1-m_1=0.72 olarak hesaplanır.

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

NABM monomerinin kopolimer bileşimindeki mol fraksiyonu (m_1) ile başlangıçta alınan mol fraksiyonu (M_1) arasındaki ilişki Şekil 4.54’de verilmiştir.



Şekil 4.54. Poli(NABM-ko-MMA) için kopolimer bileşim grafiği

4.4.1.1. Poli(NABM-ko-MMA) sisteminin monomer reaktivite oranlarının belirlenmesi

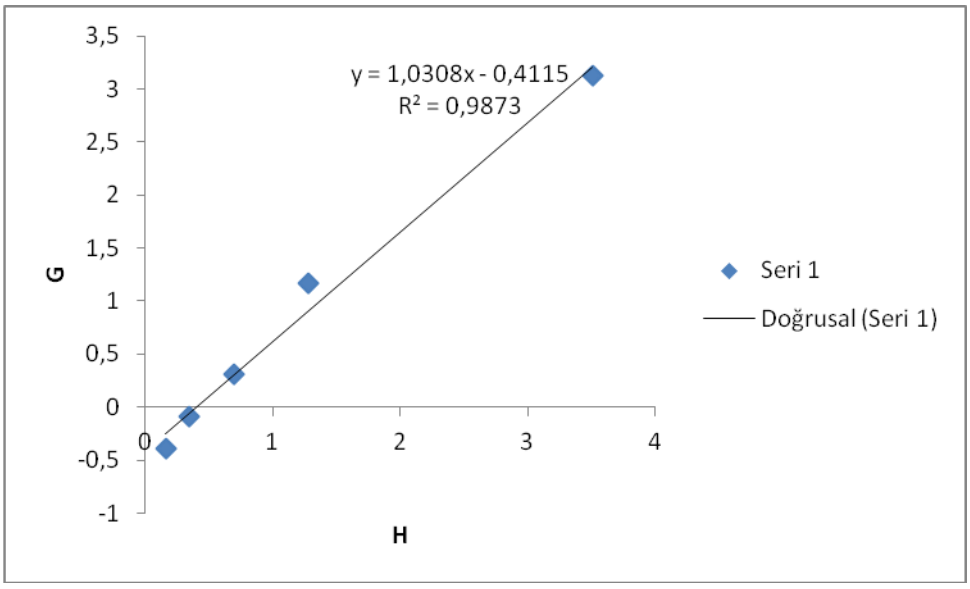
Çizelge 4.29’da poli(NABM-ko-MMA) kopolimerleri için besleme oranları, kopolimer bileşimleri ve % dönüşüm değerleri verildi. Sentezlenen kopolimer sistemlerinde gravimetrik olarak hesaplanan dönüşümlerin %8 ile %14 arasında değiştiği belirlendi. Kopolimerlerin reaktiflik oranlarının hesaplanmasında yaygın

olarak kullanılan Fineman-Ross ve Kelen Tüdös yöntemleri hesaplama açısından çok kompleks olmayan, basit matematiksel denklemlerle hesaplanabilen yöntemlerdir ve %15 dönüşüme kadar reaktiflik oranlarıyla ilgili güvenilir sonuçlar verir. Ancak bu yöntemler dönüşüm oranının yüksek olduğu durumlarda yüksek dönüşümü hesaba katmadığı için güvenilir sonuçlar vermez. Kelen ve Tüdös tarafından geliştirilen Extended Kelen Tüdös (EKT) yöntemi ile Sünbül ve Giz tarafından geliştirilen Doğrusal Olmayan En Küçük Kareler (NLLS) yöntemi %50 dönüşüme kadar reaktiflik oranlarıyla ilgili güvenilir sonuçlar verir. Kopolimer sistemlerimizde dönüşümünlerin %15'den daha az olmasından dolayı çalışmada reaktivite oranlarını belirlemek için K-T ve F-R yöntemleri kullanılmıştır.

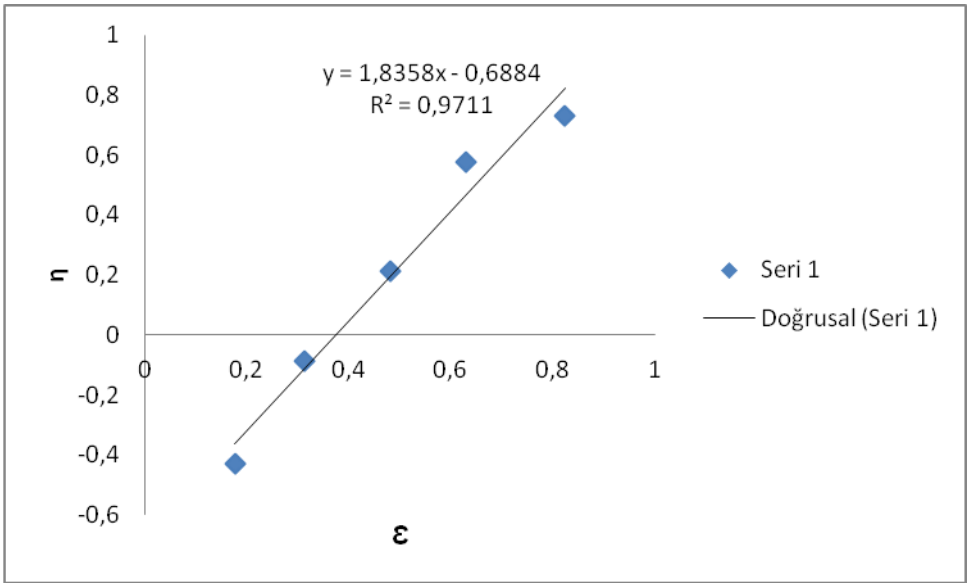
Çizelge 4.30. Poli(NABM-ko-MMA) sisteminin Kelen-Tüdõs ve Finemann-Ross parametreleri

M_1	M_2	m_1	m_2	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G = F(f-1)/f$	$H= F^2/f$	$\eta=\frac{G}{(\alpha+H)}$	$\xi=\frac{H}{(\alpha+H)}$
20	80	28	72	0.25	0.389	-0.393	0.161	-0.430	0.176
35	65	46	54	0.539	0.852	-0.094	0.340	-0.085	0.311
50	50	59	41	1	1.440	0.305	0.695	0.210	0.480
65	35	73	27	1.858	2.704	1.170	1.276	0.577	0.629
80	20	82	18	4	4.556	3.122	3.512	0.732	0.823

$\alpha=\sqrt{Hmax.Hmin}=0.751$



Şekil 4.55. Poli(NABM-ko-MMA) için Finemann-Ross grafiği



Şekil 4.56. Poli(NABM-ko-MMA) için Kelen-Tüdõs grafiği

Hesaplanan r_1 ve r_2 değerlerine göre NABM ye ait r_1 değerinin daha yüksek olması; *N*-(2-asetilbenzofuran-3-il)metakrilamit (NABM) monomerinin, MMA'dan daha yüksek bir reaktifliğe sahip olduğunu gösterir (Çizelge 4.31).

Çizelge 4.31. Poli(NABM-ko-MMA) için reaktivite oranları

Sistem	**Metot**	**r_1**	**r_2**
	Kelen - Tüdõs	1.14	0.51
Poli(NABM-ko-MMA)			
	Finemann - Ross	1.03	0,41

4.4.2. NABM-ko-ST kopolimer sistemi için monomer besleme oranları

Serbest radikalik yöntemle çalışılan NABM ve St kopolimerlerinin % bileşimleri ^{1}H-NMR spektrumlarından hesaplandı. Bileşim yüzdeleri hesaplanırken NABM birimlerindeki NH protonları (10.09 ppm) ve NABM-ST birimlerine ait aromatik protonlar (6.56-8.34 ppm) esas alındı. Kopolimer bileşimleri aşağıda gösterilen eşitliklerden hesaplandı.

$$C = \frac{NH \text{ protonu integral yüksekliği}}{\text{Aromatik protonları integral yüksekliği}} = \frac{m_1}{4m_1 + 5m_2} \quad (4.13)$$

Basitleştirirsek

$$m_1 = \frac{5C}{1+C}$$

Burada, M_1; NABM'nin başlangıçta alınan mol fraksiyonu; M_2; ST'in başlangıçta alınan mol fraksiyonu; m_1; NABM'nin kopolimerdeki mol fraksiyonu, m_2; ST'in kopolimerdeki mol fraksiyonudur. Verilen bilgiler kullanılarak K-T ve F-R parametreleri hesaplandı (Çizelge 4.33).

Çizelge 4.32. NABM-ko-ST için monomer bileşimi ve kopolimer besleme oranları

	Başlangıç monomer bileşimleri					**Kopolimer bileşimleri**	
Polimer	**NABM (M_1)**	**ST (M_2)**	**Dönüşüm (%)**	**$I_{Aromatik\ CH}$**	**I_{NH}**	**NABM (m_1)**	**ST (m_2)**
1	0.20	0.80	7	18.30	1.00	0.26	0.74
2	0.35	0.65	13	11.43	1.00	0.40	0.60
3	0.50	0.50	10	7.42	1.00	0.59	0.41
4	0.65	0.35	9	7.03	1.00	0.62	0.38
5	0.80	0.20	14	5.19	1.00	0.81	0.19

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

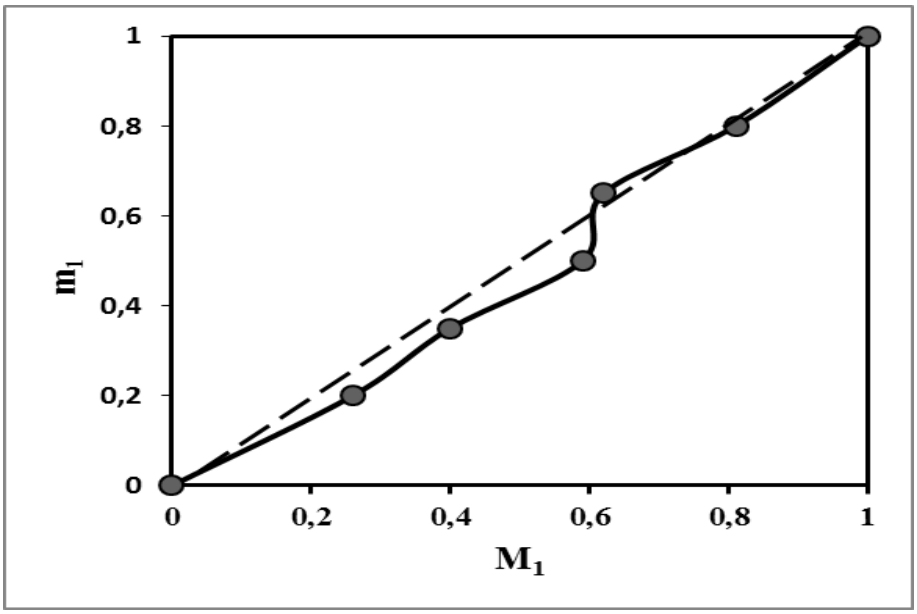
1 nolu polimer örneği için kopolimer bileşimlerinin hesaplama yöntemi aşağıdaki gibidir.

$$\frac{m_1}{4m_1 + 5(1-m_1)} = \frac{1.00}{18.30} \quad (4.14)$$

% m_1=0.26 ve % m_2 =1-m_1=0.74 olarak hesaplanır.

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

NABM monomerinin kopolimer bileşimindeki mol fraksiyonu (m_1) ile başlangıçta alınan mol fraksiyonu (M_1) arasındaki ilişki Şekil 4.57’de verilmiştir.



Şekil 4.57. Poli(NABM-ko-ST) için kopolimer bileşim grafiği

Bölüm 4.4.1.1.’de açıklandığı gibi Kopolimer sistemimizde dönüşümünlerin %15 den daha az olmasından dolayı çalışmada reaktivite oranlarını belirlemek için K-T ve F-R yöntemleri kullanılmıştır.

Çizelge 4.33. Poli(NABM-ko-ST) sisteminin Kelen-Tüdõs ve Finemann-Ross parametreleri

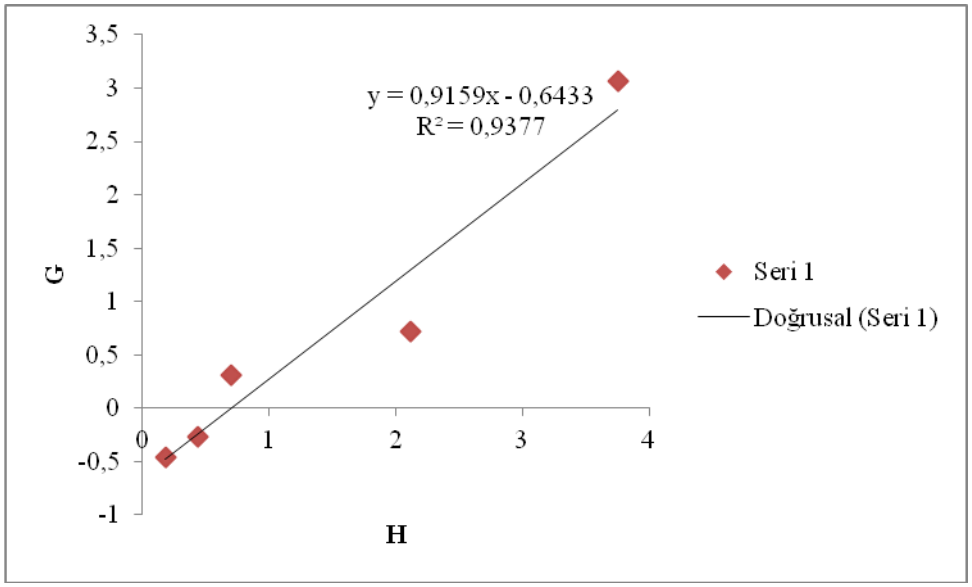
M_1	M_2	m_1	m_2	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G= F(f-1)/f$	$H= F^2/f$	$\eta=\frac{G}{(\alpha+H)}$	$\xi=\frac{H}{(\alpha+H)}$
20	80	26	74	0.25	0.351	-0.461	0.177	-0.463	0.178
35	65	40	60	0.539	0.666	-0.269	0.434	-0.215	0.347
50	50	59	41	1	1.439	0.305	0.694	0.201	0.459
65	35	62	38	1.858	1.631	0.718	2.113	0.245	0.721
80	20	81	19	4	4.263	3.061	3.753	0.669	0.821

$\alpha=\sqrt{Hmax.Hmin}=0.817$

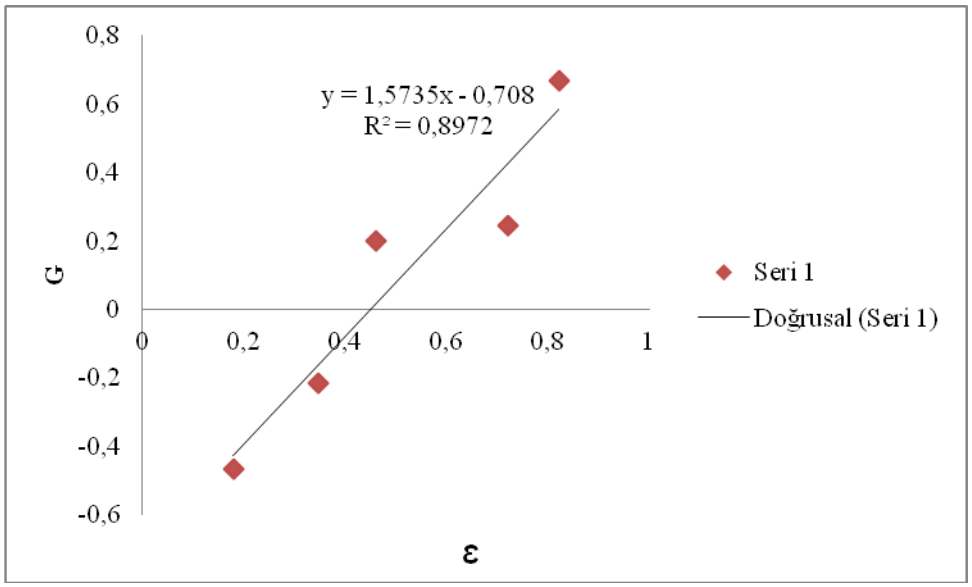
Hesaplanan r_1 ve r_2 değerlerine göre NABM ye ait r_1 değerinin daha yüksek olması; *N*-(2-asetilbenzofuran-3-il)metakrilamit (NABM) monomerinin, ST'den daha yüksek bir reaktifliğe sahip olduğunu gösterir (Çizelge 4.34).

Çizelge 4.34. Poli(NABM-ko- ST) için reaktivite oranları

Sistem	Metot	r_1	r_2
	Kelen - Tüdõs	0.86	0.57
Poli(NABM-ko- ST)			
	Finemann - Ross	0.91	0,64



Şekil 4.58. Poli(NABM-ko-ST) için Finemann-Ross grafiği



Şekil 4.59. Poli(NABM-ko-ST) için Kelen-Tüdõs grafiği

4.4.3. NBBM-ko-MMA kopolimer sistemi için monomer besleme oranları

Serbest radikalik yöntemle çalışılan NBBM ve MMA kopolimerlerinin % bileşimleri ^{1}H-NMR spektrumlarından hesaplandı. Bileşim yüzdeleri hesaplanırken NBBM birimlerindeki NH protonları (11.25 ppm) ve MMA birimlerine ait metoksi protonları (3.56 ppm) esas alındı. Kopolimer bileşimleri aşağıda gösterilen eşitliklerden hesaplandı.

$$C = \frac{NH \text{ protonu integral yüksekliği}}{OCH3 \text{ protonları integral yüksekliği}} = \frac{m_1}{3m_2} \qquad (4.15)$$

Basitleştirirsek;

$$m_1 = \frac{3C}{1+3C}$$

Burada, M_1; NBBM'in başlangıçta alınan mol fraksiyonu; M_2; MMA'nın başlangıçta alınan mol fraksiyonu; m_1; NBBM'in kopolimerdeki mol fraksiyonu, m_2; MMA'nın kopolimerdeki mol fraksiyonudur. Verilen bilgiler kullanılarak K-T ve F-R parametreleri hesaplandı (Çizelge 4.36).

Çizelge 4.35. NBBM-ko-MMA için monomer bileşimi ve kopolimer besleme oranları

	Başlangıç monomer bileşimleri					Kopolimer bileşimleri	
Polimer	**NBBM (M_1)**	**MMA (M_2)**	**Dönüşüm (%)**	**I_{OCH3}**	**I_{NH}**	**NBBM (m_1)**	**MMA (m_2)**
1	0.20	0.80	8	10.04	1.00	0.23	0.77
2	0.35	0.65	10	3.78	1.00	0.39	0.61
3	0.50	0.50	11	4.78	1.00	0.44	0.56
4	0.65	0.35	13	1.00	1.00	0.75	0.25
5	0.80	0.20	14	0.46	1.00	0.87	0.13

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

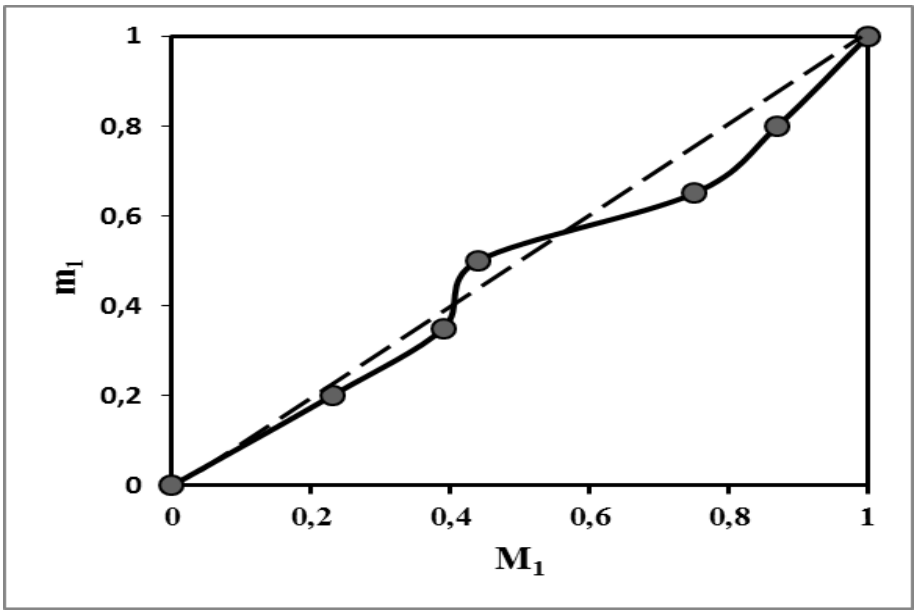
1 nolu polimer örneği için kopolimer bileşimlerinin hesaplama yöntemi aşağıdaki gibidir.

$$\frac{m_1}{3(1-m_1)} = \frac{1.00}{10.04} \qquad (4.16)$$

% $m_1=0.23$ ve % $m_2=1-m_1=0.77$ olarak hesaplanır.

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

NBBM monomerinin kopolimer bileşimindeki mol fraksiyonu (m_1) ile başlangıçta alınan mol fraksiyonu (M_1) arasındaki ilişki Şekil 4.60'da verilmiştir.



Şekil 4.60. Poli(NBBM-ko-MMA) için kopolimer bileşim grafiği

Bölüm 4.4.1.1.'de açıklandığı gibi kopolimer sistemimizde dönüşümünlerin %15'den daha az olmasından dolayı çalışmada reaktivite oranlarını belirlemek için K-T ve F-R yöntemleri kullanılmıştır.

Çizelge 4.36. Poli(NBBM-ko-MMA) sisteminin Kelen-Tüdõs ve Finemann-Ross parametreleri

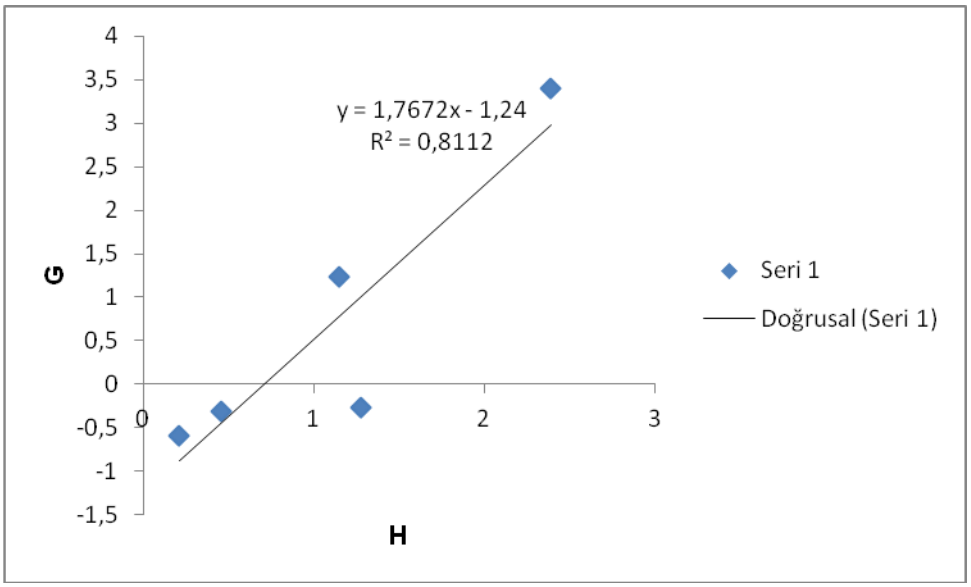
M_1	M_2	m_1	m_2	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G= F(f-1)/f$	$H= F^2/f$	$\eta=\frac{G}{(\alpha+H)}$	$\xi=\frac{H}{(\alpha+H)}$
20	80	23	77	0.25	0.298	-0.586	0.209	-0.640	0.228
35	65	39	61	0.539	0.639	-0.303	0.453	-0.261	0.390
50	50	44	56	1	0.785	-0.272	1.272	-0.137	0.642
65	35	75	25	1.858	3	1.238	1.149	0.666	0.619
80	20	87	13	4	6.692	3.402	2.390	1.098	0.771

$\alpha=\sqrt{Hmax.Hmin}=0.707$

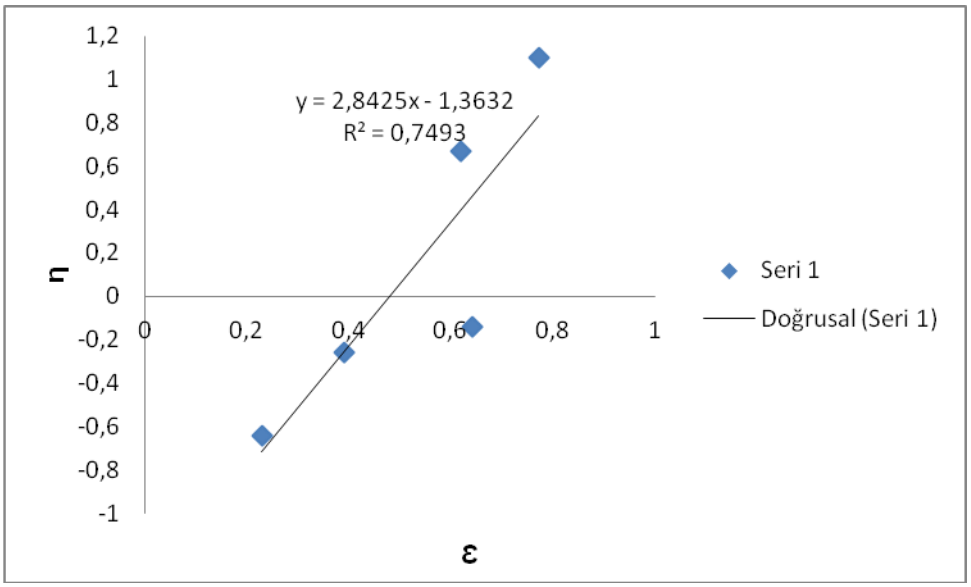
Hesaplanan r_1 ve r_2 değerlerine göre NBBM'ye ait r_1 değerinin daha yüksek olması; *N*-(2-asetilbenzofuran-3-il)metakrilamit (NBBM) monomerinin, MMA'dan daha yüksek bir reaktifliğe sahip olduğunu gösterir (Çizelge 4.37).

Çizelge 4.37. Poli(NBBM-ko-MMA) için reaktivite oranları

Sistem	Metot	r_1	r_2
	Kelen - Tüdõs	1.47	0.96
Poli(NBBM-ko-MMA)			
	Finemann - Ross	1.76	1,24



Şekil 4.61. Poli(NBBM-ko-MMA) için Finemann-Ross grafiği



Şekil 4.62. Poli(NBBM-ko-MMA) için Kelen-Tüdõs grafiği

4.4.4. NBBM-ko-ST kopolimer sistemi için monomer besleme oranları

Serbest radikalik yöntemle çalışılan NBBM ve MMA kopolimerlerinin % bileşimleri ^{1}H-NMR spektrumlarından hesaplandı. Bileşim yüzdeleri hesaplanırken NBBM birimlerindeki NH protonları (10.58 ppm) ve NBBM-ST birimlerine ait aromatik protonlar (6.23-8.40 ppm) esas alındı. Kopolimer bileşimleri aşağıda gösterilen eşitliklerden hesaplandı.

$$C = \frac{NH \text{ protonu integral yüksekliği}}{\text{Aromatik protonları integral yüksekliği}} = \frac{m_1}{5m_2 + 8m_1} \qquad (4.17)$$

Basitleştirirsek

$$m_1 = \frac{5C}{1-3C}$$

Burada, M_1; NBBM'nin başlangıçta alınan mol fraksiyonu; M_2; ST'in başlangıçta alınan mol fraksiyonu; m_1; NBBM'in kopolimerdeki mol fraksiyonu, m_2; ST'in kopolimerdeki mol fraksiyonudur. Verilen bilgiler kullanılarak K-T ve F-R parametreleri hesaplandı (Çizelge 4.39).

Çizelge 4.38. NBBM-ko-ST için monomer bileşimi ve kopolimer besleme oranları

	Başlangıç monomer bileşimleri					**Kopolimer bileşimleri**	
Polimer	**NBBM (M_1)**	**ST (M_2)**	**Dönüşüm (%)**	**$I_{Aromatik\ protonlar}$**	**I_{NH}**	**NBBM (m_1)**	**ST (m_2)**
1	0.20	0.80	11	31.47	1.00	0.12	0.88
2	0.35	0.65	9	19.66	1.00	0.30	0.70
3	0.50	0.50	13	14.60	1.00	0.43	0.57
4	0.65	0.35	10	11.52	1.00	0.59	0.41
5	0.80	0.20	15	9.83	1.00	0.73	0.27

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

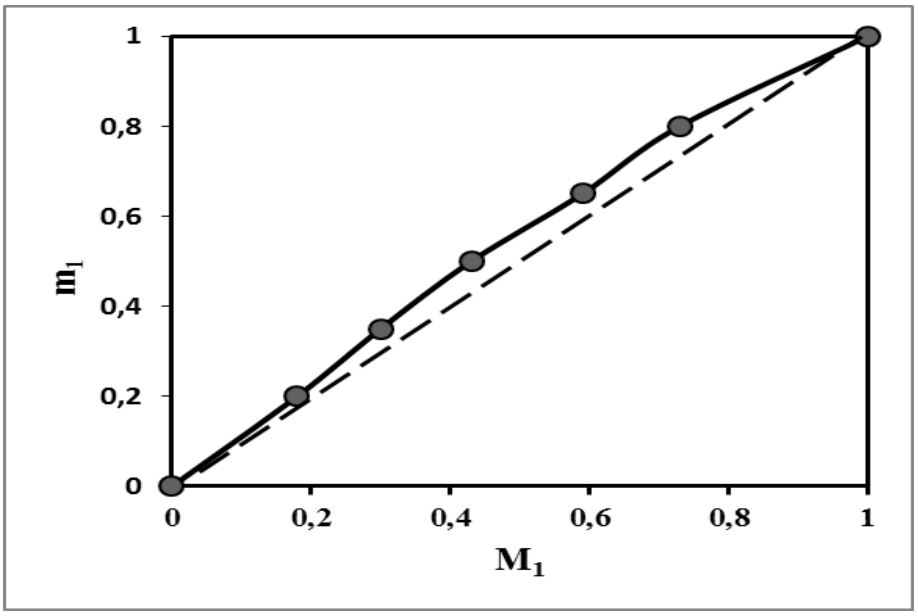
1 nolu polimer örneği için kopolimer bileşimlerinin hesaplama yöntemi aşağıdaki gibidir.

$$\frac{m_1}{5(1-m_1)+8m_1} = \frac{1.00}{31.47} \qquad (4.18)$$

% m_1=0.18 ve % m_2 =1-m_1=0.82 olarak hesaplanır.

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

NBBM monomerinin kopolimer bileşimindeki mol fraksiyonu (m_1) ile başlangıçta alınan mol fraksiyonu (M_1) arasındaki ilişki Şekil 4.63’de verilmiştir.



Şekil 4.63. Poli(NBBM-ko-ST) için kopolimer bileşim grafiği

Bölüm 4.4.1.1.’de açıklandığı gibi Kopolimer sistemimizde dönüşümünlerin %15’den daha az olmasından dolayı çalışmada reaktivite oranlarını belirlemek için K-T ve F-R yöntemleri kullanılmıştır.

Çizelge 4.39. Poli(NBBM-ko-ST) sisteminin Kelen-Tüdõs ve Finemann-Ross parametreleri

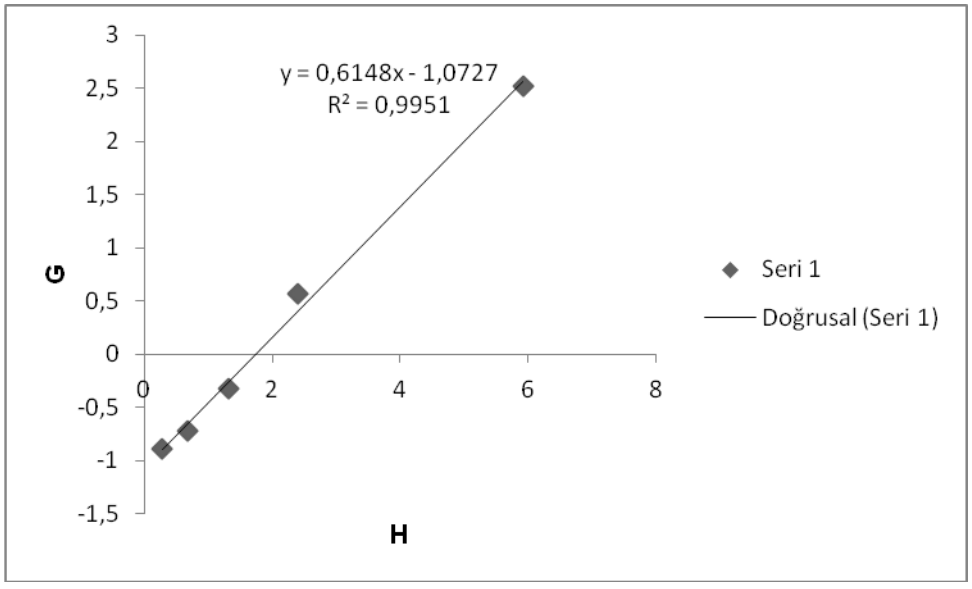
M_1	M_2	m_1	m_2	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G= F(f-1)/f$	$H= F^2/f$	$\eta=\frac{G}{(\alpha+H)}$	$\xi=\frac{H}{(\alpha+H)}$
20	80	18	82	0.25	0.219	-0.888	0.284	-0.561	0.179
35	65	30	70	0.539	0.428	-0.717	0.676	-0.363	0.342
50	50	43	57	1	0.754	-0.325	1.325	-0.124	0.505
65	35	59	41	1.858	1.439	0.566	2.396	0.153	0.648
80	20	73	27	4	2.703	2.520	5.917	0.349	0.820

$\alpha=\sqrt{Hmax.Hmin}=1.298$

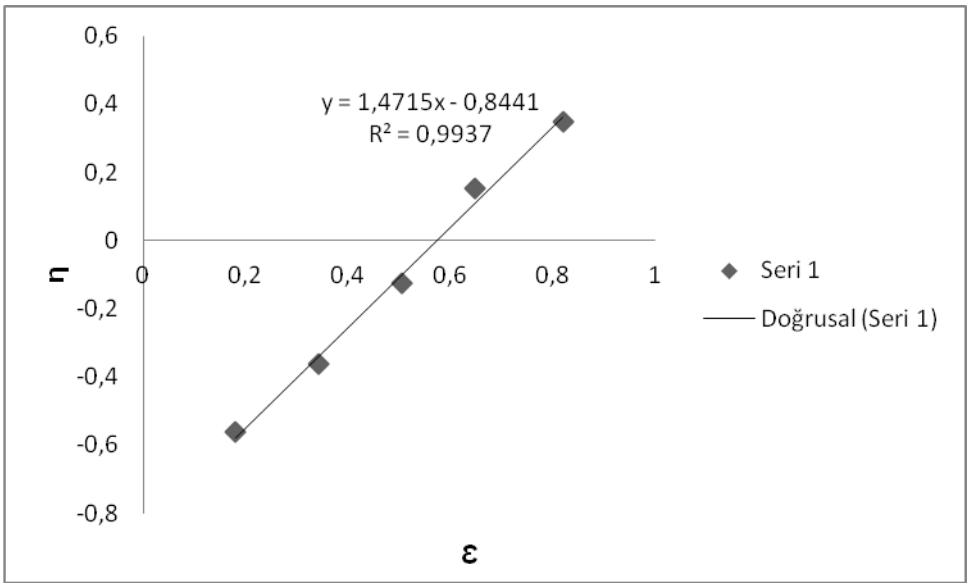
Hesaplanan r_1 ve r_2 değerlerine göre NBBM ye ait r_1 değerinin daha küçük olması; *N*-(2-asetilbenzofuran-3-il)metakrilamit (NBBM) monomerinin, ST'den daha düşük bir reaktifliğe sahip olduğunu gösterir (Çizelge 4.40).

Çizelge 4.40. Poli(NBBM-ko-ST) için reaktivite oranları

Sistem	**Metot**	**r_1**	**r_2**
	Kelen - Tüdõs	0.62	1.09
Poli(NBBM-ko-ST)			
	Finemann - Ross	0.61	1,07



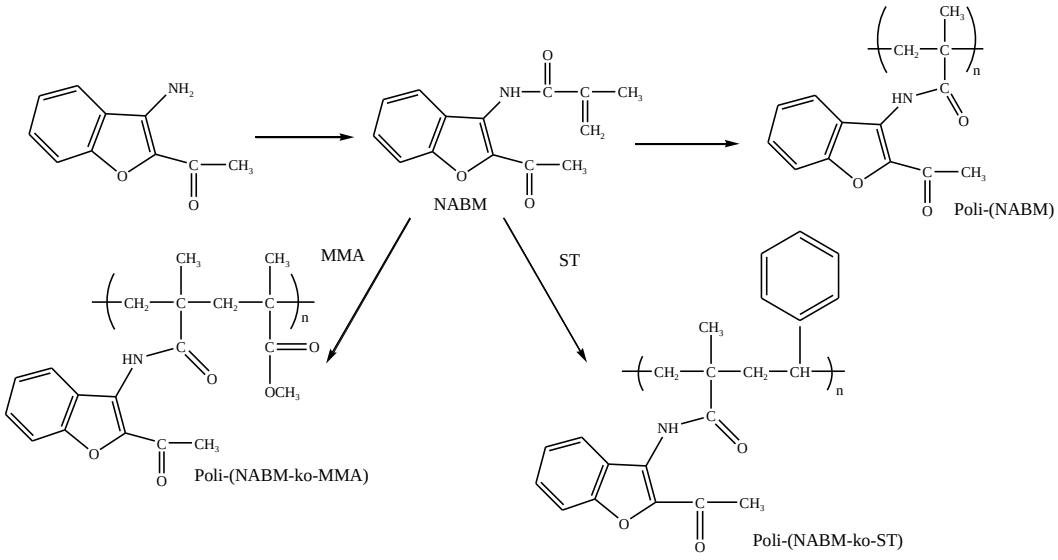
Şekil 4.64. Poli(NBBM-ko-ST) için Finemann-Ross grafiği



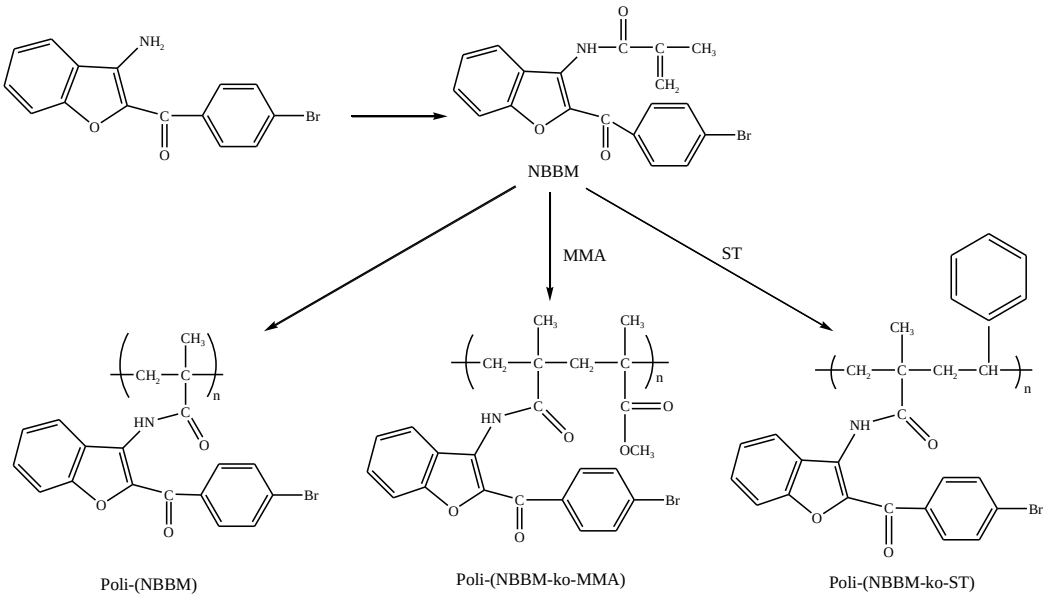
Şekil 4.65. Poli(NBBM-ko-ST) için Kelen-Tüdõs grafiği

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yapılan çalışmada benzofuran içeren iki yeni monomer, bunların homopolimerleri ve ticari monomerler olan MMA, ST ile kopolimerleri sentezlenerek karakterize edilmiştir. Polimerizasyonlar, serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle yapılmıştır. Bu çalışmada sentezlenen bileşikler aşağıda şematize edilmiştir.



(5.1)



(5.2)

Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonları için; FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopik metotları kullanılmıştır. Ayrıca GPC, DSC, TGA verileri ve elementel analiz ölçümleri alınmıştır. Kopolimerler için reaktivite oranları hesaplanarak, aktiflikleri karşılaştırılmıştır.

NABM monomerinin karakterizasyonunda; FT-IR Spektrumunda 1690 cm^{-1} de amit karboniline ait yeni bir pikin ortaya çıkmış olması, ^{1}H-NMR spektrumunda metakriloil'in bağlanmasından kaynaklı metilen protonlarına ait 5.62, 6.08 ppm'de piklerin olması monomeri karakterize etmektedir. ^{13}C-NMR spektrumunda ise amit karbonilinin 165.97 ppm'de ve C=C karbonlarının 138.33, 122.97 ppm'de sinyallerinin olmasıda yapıyı desteklemektedir. Ayrıca monomerin deneysel ve teorik elementel analiz sonuçlarıda uyumludur. Yine DSC termogramında 60.68^{o}C'de yeni ve tek bir pik olması monomerin temiz olarak başarılı bir şekilde sentezlendiğinin kanıtıdır..

NBBM monomerinin karakterizasyonunda; FT-IR Spektrumunda 1703 cm^{-1} de amit karboniline ait yeni bir pikin ortaya çıkmış olması, ^{1}H-NMR spektrumunda metakriloil'in bağlanmasından kaynaklı metilen protonlarına ait 5.68, 6.17 ppm'de piklerin olması monomeri karakterize etmektedir. ^{13}C-NMR spektrumunda ise amit karbonilinin 166.09 ppm'de ve C=C karbonlarının 138.15, 120.42 ppm'de

sinyallerinin olmasıda yapıyı karakterize etmektedir. Yine bu monomer için de deneysel ve teorik elementel analiz sonuçları uyumludur. DSC termogramında ise 143 ^{o}C'de tek bir pik olması, yeni bir erime noktasına sahip olduğunu ve bu monomerinde temiz olarak başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

NABM ve NBBM'nin homopolimerlerinin karakterizasyonunda; 1H-NMR spektrumlarında, piklerin geniş aralıklarda çıkmış olması, özellikle metilen protonlarına ait NABM için 5.62, 6.08 ppm'de; NBBM için 5.68, 6.17 ppm'deki sinyallerin yok olması homopolimerizasyonun gerçekleştiğini gösteren en önemli kanıttır. ^{13}C-NMR spektrumuda homopolimer yapısını desteklemektedir. Camsı geçiş sıcaklıklarını (Tg) veren DSC termogramlarında NABM homopolimeri için 202.45 ^{o}C'de, NBBM homopolimeri için 210.57 ^{o}C'de tek pik gözlenmesi homopolimerlerin temiz bir şekilde sentezlendiğini kanıtlamaktadır. Homopolimerlerin TGA spektrumları incelendiğinde Tmax. değeri NABM'nin homopolimeri için 438 ^{o}C, NBBM'nin homopolimeri için 347 ^{o}C olarak ölçülmüştür. Yine TGA verilerindeki %50 bozunma sıcaklığı dikkate alındığında NABM homopolimerinin 414 ^{o}C, NBBM homopolimerinin 377 ^{o}C olması bize Poli(NABM)'nin termal kararlılığının daha yüksek olduğunu göstermektedir. NABM homopolimeri için GPC ile hesaplanan H.I değeri 1.42, NBBM homopolimeri için ise 1.47 bulunmuştur.

NABM'nin MMA ile kopolimerlerinin karakterizasyonunda; FT-IR Spektrumlarında 1729 cm^{-1}'de MMA'ya ait ester karbonil piki olan yeni bir pikin ortaya çıktığı ve bu pik ile NABM'ye ait 1698 cm^{-1}'de ki amit karbonili pikinin, kullanılan NABM:MMA oranına göre şiddetinin doğru orantılı olarak değiştiği, farklı oranlardaki kopolimerlerin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. Kopolimerlerin ^{1}H-NMR spektrumlarında, MMA'dan kaynaklanan O-CH_3 protonlarına ait sinyalin 3.5 ppm'de çıkmış olması, monomerlerdeki metilen protonlarına ait sinyallerin yok olması kopolimerizasyonun olduğunu kanıtlamaktadır. NABM-ko-MMA sistemi için; Çizelge 4.11'de verilen DSC sonuçlarına göre Tg değerleri 152-194 ^{o}C aralığında değişmiş ve kopolimerdeki NABM oranı arttıkça Tg değeri artmıştır. Bu sistem için Çizelge 4.12'de verilen TGA değerlerine bakıldığında kopolimerlerin Tmax. sıcaklıkları, NABM ve

MMA'nın homopolimerleri arasında çıkmıştır ve sistemdeki NABM miktarı arttıkça Tmax. değeride artmıştır. TGA verilerinde %50 kütle kaybının olduğu sıcalıklar dikkate alındığında, kopolimerlerdeki NABM oranı arttıkça termal kararlılığın arttığı sonucuna ulaşılmaktadır. GPC ölçümlerinde, H.I değerleri 1.28-1.47 bulunmuştur. NABM-ko-MMA sistemi için reaktivite değerleri K-T için; r_1:1.14, r_2: 0.51 (r_1 x r_2 =0.58) ve F-R için; r_1:1.03, r_2: 0.41(r_1 x r_2 =0.42) olarak bulunmuştur. r_1 x r_2 değeri her iki metotla bulunan değerlere göre 0 ile 1 aralığında değişmektedir. Bu monomer karışımları ideal (r_1 x r_2 =1) ve seçenekli (r_1 x r_2 =0) kopolimerizasyon arasındadır. NABM monomeri, MMA monomerinden çok kendi monomerini katmaktadır. r_1'in yüksek olması NABM monomerinin daha reaktif olduğunu göstermektedir. Sonuçta kopolimerizasyonda polimer NABM bakımından zengindir.

NABM'nin ST ile kopolimerlerinin karakterizasyonunda; FT-IR Spektrumlarında ST'e ait aromatik protonları işaret eden 700 cm^{-1} de yeni bir pikin ortaya çıktığı ve bu pikin kullanılan NABM:ST oranına göre şiddetinin doğru orantılı olarak değiştiği, farklı oranlardaki kopolimerlerin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. ^{1}H-NMR spektrumlarında, metilen protonlarına ait sinyallerin yok olması kopolimerizasyonun olduğunu açıkça göstermektedir. Çizelge 4.16'da verilen DSC sonuçlarına göre Tg değerleri 136-174 ^oC aralığında değişmiş ve kopolimerdeki NABM oranı arttıkça Tg değeri artmıştır. Çizelge 4.17'de verilen TGA değerlerine bakıldığında kopolimerlerin Tmax sıcaklıkları, NABM ve ST'in homopolimerleri arasında çıkmıştır ve sistemdeki NABM miktarı arttıkça Tmax değeride artmıştır. GPC ölçümlerinde, H.I değerleri 1.42-1.75 bulunmuştur. NABM-ko-ST sistemi için reaktivite değerleri K-T için; r_1:0.86, r_2: 0.57 (r_1 x r_2 =0.49) ve F-R için; r_1:0.91, r_2: 0.64 (r_1 x r_2 =0.58) olarak bulunmuştur. NABM monomeri, Stiren monomerinden daha reaktiftir. r_1 <1 ve r_2 <1'dir. Bu değerler büyüyen polimer radikallerinin NABM monomerini katma eğiliminin fazla olduğunu göstermektedir.

NBBM'nin MMA ile kopolimerlerinin karakterizasyonunda; FT-IR Spektrumlarında 1731 cm^{-1} de MMA'ya ait ester karbonil piki olan yeni bir pikin ortaya çıktığı ve bu pik ile NBBM'ye ait 1699 cm^{-1} de ki amit karbonili pikinin,

kullanılan NBBM:MMA oranına göre şiddetinin doğru orantılı olarak değiştiği, farklı oranlardaki kopolimerlerin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. Kopolimerlerin ^{1}H-NMR spektrumlarında, MMA'dan kaynaklanan O-CH_3 protonlarına ait sinyalin 3.56 ppm'de çıkmış olması, monomerlerdeki metilen protonlarına ait sinyallerin yok olması kopolimerizasyonun olduğunun en büyük kanıtıdır. NBBM-ko-MMA sistemi için; Çizelge 4.21'de verilen DSC sonuçlarına göre Tg değerleri 163-194 ^{o}C aralığında değişmiş ve kopolimerdeki NBBM oranı arttıkça Tg değeri artmıştır. Bu sistem için Çizelge 4.22'de verilen TGA değerlerine bakıldığında kopolimerdeki NBBM oranı arttıkça Tmax sıcaklıkları azaldığı görülmüştür. TGA verilerinde %50 kütle kaybına bakıldığında ise genel olarak NBBM oranı arttıkça termal kararlılığın azaldığı sonucuna ulaşılmaktadır. GPC ölçümlerinde, H.I değerleri 1.47-1.64 aralığında bulunmuştur. NBBM-ko-MMA sistemi için reaktivite değerleri K-T için; r_1:1.47, r_2: 0.96 (r_1 x r_2 =1.41) ve F-R için; r_1:1.76, r_2: 1.24 (r_1 x r_2 =2.18) olarak bulunmuştur. NBBM monomeri, MMA monomerinden çok kendi monomerini katmaktadır. r_1'in yüksek olması NBBM monomerinin daha reaktif olduğunu göstermektedir. Sonuçta kopolimerizasyonda polimer NBBM bakımından zengindir.

NBBM'nin ST ile kopolimerlerinin karakterizasyonunda; FT-IR Spektrumlarında ST'e ait aromatik protonları işaret eden 700 cm^{-1} de yeni bir pikin ortaya çıktığı ve bu pikin kullanılan NBBM:ST oranına göre şiddetinin doğru orantılı olarak değiştiği, farklı oranlardaki kopolimerlerin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. ^{1}H-NMR spektrumlarında, metilen protonlarına ait sinyallerin yok olması kopolimerizasyonun olduğunu açıkça gösterir. Çizelge 4.26'da verilen DSC sonuçlarına göre Tg değerleri 144-184 ^{o}C aralığında değişmiş ve kopolimerdeki NBBM oranı arttıkça Tg değeri artmıştır. Çizelge 4.22'de verilen TGA değerlerine bakıldığında kopolimerdeki NBBM oranı arttıkça Tmax sıcaklıkları azaldığı görülmüştür. GPC ölçümlerinde, H.I değerleri 1.26-1.51 bulunmuştur. NBBM-ko-ST sistemi için reaktivite değerleri K-T için; r_1:0.62, r_2: 1.09 (r_1 x r_2 =0.67) ve F-R için; r_1:0.61, r_2: 1.07 (r_1 x r_2 =0.65) olarak bulunmuştur. Bu değerler büyüyen polimer radikallerinin ST monomerini katma eğiliminin fazla olduğunu göstermektedir.

Benzofuran ve türevleri psikolojik, farmakolojik ve toksik özelliklere sahip olup; sedatifler, kimyasal tarım ilaçları, hipnotik, tıbbi ilaçlar, kozmetik, antiinflamatuar, antitümör ve optik parlatıcılar olarak gibi birçok uygulama alanına sahiptir. Bu yapıların sentezi çok olmasına karşın benzofuran içeren polimerlere literatürde az rastlanmaktadır. Oysa ki, polimerler günlük yaşantımızın hemen hemen her safhasında en çok kullanılan maddeler arasında, ön sıralarda yer almaktadır. Bu nedenle bilim insanları yaşadığımız bu devri "Polimer Çağı" olarak adlandırmaktadır. Teknolojik ilerlemelere paralel olarak değişik uygulamalar için talepleri karşılamak amacıyla var olan polimerlerin dışında yeni polimerlere de ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada tekrar eden her birimde benzofuran birimleri içeren metakrilat türü homopolimerler; bunların metilmetakrilat ve stiren ile kopolimerleri, sentezlendi, karakterize edildi. Dünya Literatürüne kazandırılacak olan bu tezin bilimsel çalışmalara da ışık tutacağı kanaatindeyim.

KAYNAKLAR

AKAR, A. , 1981. Polimer kimyasına giriş, İ.T.Ü Fen – Edebiyat Fakültesi yayınları , 400s, İstanbul.

ALTGELT, K. H., SEGAL, L. E., 1971. Gel Permeation Chromatography, Marcel Dekker, New York.

ASLAN, Ö., 2012. Yan Dalda Tiyofen İçeren Metakrilat Ve Stiren Bazlı Monomerlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon.

AVOCE, D., LİU, H. Y., ZHU, X. X., 2003. N-Alkylacrylamide copolymers with methacrylamide derivatives of cholic acid: synthesis and thermosensitivity, Polymer, 44: 1081-1087.

BANIHASHEMİ, A., ABDOLMALEKİ, A., 2004. Novel Aromatic Polyimides Derived from benzofuro[2,3-b]benzofuran-2,3,8,9-tetracarboxylic dianhydride. European Polymer Journal, 40: 1629-1635.

BASAN, S., 2013. Gazi Kitapevi, 2. Baskı, 759, Ankara.

BASAVARAJA, K. M., VAIDYA, V. P., CHANDRASHEKHAR, C., 2008. Synthesis of Benzofuro[3,2-e]-1,4-diazepines of Pharmacological Interest, E-Journal of Chemistry, 5(3): 567-571.

BAYSAL, B. 1994. Polimer kimyası, ODTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi yayınları, 442s, Ankara.

BOLAT, Z., KIRILMIŞ, C., KURT, A., 2015. Synthesis, Characterization and Thermal Decomposition Kinetics of a Novel Benzofuran Ketoxime Derived Polymer, Acta Chim. Slov., 62:sayfa

CHANG, W. T., CHEN, T. H., YU, C. C., KAU, J. Y., 2002. Comparison of Embedding Methods Used in Examining Cross-Sections of Automotive Paints with Micro Fourie Transform İnfrared Spectroscopy. Forensic Science Journal, 1: 55-60.

CHAVIN, P. A., DAVİS, C. M., LAİ, W. W., LİNDSAY, A. G., PARK, H. D., HERMAN, N. W., 2011. Benzofuran-Terminated İnfrared Dyes and Their Electro-Optic Properties in Guest-Host Polymers. Optical Materials, 33: 1307-1315

CUI, M., ONO, M., KİMURA, H., LİU, B., SAJİ, H., 2011. Synthesis and Evaluation of Benzofuran-2-yl(phenyl)methanone Derivatives as Ligands for β-amyloid Plaques. Bioorganic&Medicinal Chemistry, 19: 4148-4153

DELİBAŞ, A., 2008. (Aril)Oksikarbonil Ve (Aril)Amit Yan Dallı Metakrilat Polimerlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.

DUBE, M., SANAYEİ, R. A., PENLİDİS, A., O'DRİSCOLL, K. F., REİLLY, P. M., 1991. A Microcomputer Program for Estimation of Copolymerization Reactivity Ratios, J. Polym. Sci. Part A: Poly. Chem, 29: 703-708.

EROL, İ., ŞEN, Ö., ÇİFÇİ, C., GÜRLER, Z., 2010. New Methacrylate Copolymers Based on the Benzofurane Ring: Synthesis, Characterization, Monomer Reactivity Ratios and Biological Activity, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 47: 1032-1041.

FESSENDEN, R.J. AND FESSENDEN J.S., 2001. “Organik Kimya”, Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, 1. Basım, 1226 s, Ankara. FESSENDEN, R. J., FESSENDEN, J. S. 1992. Organik Kimya (Çev. Edit, Tahsin Uyar), Güneş Kitapevi, I. Baskı, Ankara.

FINEMANN, M. ve ROSS, S. D., 1950. Radical Copolymerization of Styrene and Methy Methacrylate. J. Polym. Sci, 5: 259.

GOUDARSHIVANNANAVAR, B. C., JAYADEVAPPA, H., MAHADEVAN, K. M., 2009. A Convenient Synthesis of 2(2-benzo[b]furo)indoles and Benzofuropyrazoles. Indian Journal of Chemistry, 48: 1419-1423

HRANJEC, M., SOVİC, I., RATKAJ, I., PAVLOVİC, G., ILİC, N., VALJALO, L., PAVELIC, K., PAVELIC, K. S., ZAMOLA, G. K., 2013. Antiproliferative Potency of Novel Benzofuran-2- Carboxamides on Tumour Cell Lines: Cell Death Mechanisms And Determination of Crystal Structure. European Journal of Medicinal Chermistry, 59: 111-119.

ISMAIL, M., VEENA, V., ANİMESH, K. R., 1998. Terpolymerization of Acrylamide, Acrylic Acid and Acrylonitrile; Synthesis and Properties. Journal of Applied Polymer Science, 62(2): 217-223.

IKIZLER, A., 1996. Heterohalkalı Bileşikler, KTÜ Fen Ed. Fak. Yayınları No. 38, Trabzon.

ILTER, Z., ŞENKAL, B. F., YAKUPHANOĞLU, F., AHMEDZADE, M., 2008. Synthesis and Characterization of a New Photosensıtıve Benzofuran Chalcone Methacrylamıde Monomer. Journal of Polymer Engineering, 28(9): 535-551.

ILTER, Z., SOYKAN, C., SOLMAZ, A., 2015. Copolymers of 7-Methoxy-2-Acetyl Benzofuryl Methylmethacrylate With Styrene: Synthesis, Characterization, Reactivity Ratios and Determination of Kinetic Parameters With Thermogravimetric Analysis, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 52: 175-185.

JAEBLON, T., 2010. Polymethylmethacrylate: Properties and Contemporary Uses in Orthopaedics. J. Am. Acad. Orthop. Surg., 18: 297-305.

JIANG, X., LİU, W., ZHANG, W., JIANG, F., GAO, Z., ZHUANG, H., FU, L., 2011. Synthesis and Antimicrobial Evaluation of New Benzofuran Derivatives. European Journal of Medicinal Chemistry, 46: 3526-3530.

JOHNCK, M., MULLER, L., NEYER, A., HOFSTRAAT, J. W., 2000. Copolymers Of Halogenated Acrylates and Methacrylates for The Application in Optical Telecommunication: Optical Properties. Thermal Analysis And Determination Of Unsaturation By Quantitative FT-Raman And FT-IR Spectroscopy. Eur. Polym. J., 36: 1251-1264.

KAMAL, M., SHAKYA, K. A., JAWAİD, T., 2011. Benzoforals: a New Profile Of Biological Activities, International Journal of Medical and Pharmaceutical Sciences, 1(3).

KELEN, T., TÜDÖS, F., 1975. Analiysis of Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios I.A.New Improved Linear Graphic Method. J. Mac. Sci. Pure Appl. Chem, A9, 1-27.

KIRILMIŞ, C., 2006. Klormetil Ketonların 2-Hidroksi-Benzaldehitlerle Etkileştirilerek Benzofuran Halkası İçeren Ketonlar Ve Onların Çeşitli Türevlerinin Sentezi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.

KIM, S. R., YUK, S. H., JHON, M. S., 1997. A semi-interpenetrating network system for a polymer membrane, European Polymer Journal, vol.33, pp.1009-1014.

KOCA, M., KURT, A., KIRILMIŞ, C., AYDOĞDU, Y., 2012. Synthesis, Characterization, and Thermal Degradation of Novel Poly(2-(5-bromo benzofuran-2-yl)-2-oxoethyl methacrylate). Polymer Engineering and Science, 52: 323-330

KÖROĞLU, A. M., 2006. Yan Dalda Oksim Esteri Taşıyan Yeni Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Stirenle Kopolimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

KUMAR, A. D. B., PRAKASH, G. K., KUMARASWAMY, M. N., NANDESHWARAPPA, B. P., SHERİGARA, B. S., MAHADEVAN, K. M., 2006. Microwave Assisted Facile Synthesis of Amino Pyrimidines Bearing Benzofuran and İnvestigation of Their Antimicrobial Activity. Indian Journal of Chermistry, 45: 1699-1703

MAHADEVAN, K. M., BASAVARAJ, K. M., MATHIAS, P. A. D., VAIDYA, P. V., 2005. Synthesis of Novel naphtho[2,1-b]furo pyrazolyl, isoxazolyl and Pyridyl Derivatives as Potential Antimicrobial Agents. Indian Journal of Chemistry, 44: 789-793.

MARRIOTT, C. K. S., MORRİSON, Z. A., MOORE, M., OLUBAJO, O., STEWART, E. L., 2012. Synthesis of N-phenyl-N-(3-(piperidin-1-yl)propyl)benzofuran-2-carboxamides as New Selective Ligands for Sigma Receptors, Bioorganic & Medicinal Chemistry, 20: 6856-6861

MAYO, F. R., LEWİS, F. M., 1944. Copolymerization. I. A Basis for the Behavior of Monomersin Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate, Wall,This Journal, 66, 1594-1601.

METWALLY, A. M., ABDEL-WAHAB, F. B., EL-HİTİ, A. G., 2010. 2-Acetylbenzofurans: Synthesis, Reactions and Application. Current Organic Chemistry, 14: 48-64.

MOAD, G., SOLOMON, DH., 1995. The chemistry of free radical polymerization, Oxford: Pergamon

MOORE, J. C., 1981. In Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials, Part 3, Marcel Dekker, New York.

NANJUNDAN, S., UNNİTHAN, C. S., SELVAMALAR, C. S., 2005. Homopolymer of 4-benzoylphenyl Methacrylate and its Copolymers with Glycidyl Methacrylate: Synthesis, Characterization, Monomer Reactivity Ratios and Application as Adhesives, React. and Func. Polym., 62: 11-24.

ODIAN, G., Principles of Polymerization, John Wiley & Sons, New York,1991.

ÖTER, Ö., ERTEKIN, K., KIRILMIŞ, C., KOCA, M., 2007. Spectral Characterization of a Newly Synthesized Fluorescent Semicarbazone Derivative and İts Usage as a Selective Fiber Optic Sensor For Copper(II), Analytica Chimica Acta, 584: 308-314

ÖTER, Ö., ERTEKİN, K., KIRILMIŞ, C., KOCA, M., AHMEDZADE, M., 2006. Characterization of a Newly Synthesized Fluorescent Benzofuran Derivative and Usage as a Selective Fiber Optic Sensor for Fe(III), Sensory and Actuators, 122: 450-456.

POLIC, A. L., DUEVER, T. A., PENLİDİS, A., 1998. Case Studies And Literature Review on The Estimation of Copolymerization Reactivity Ratios, J. Polym. Sci. Poly. Chem, 36: 813-822.

POTOCZEK, M., ZAWADZAK, E., 2004. Initiator effect on the gelcasting properties of alumina in a system involving low-toxic monomers, Ceramics International, 30: 793-799.

RAVI, U. K., HARWALKAR, G. S., KALYANİ, N. V., AGASİMUNDİN, Y. S., 2000. Synthesis and Some Reactions of Benzofuran Analogues of 2-aminochalcones, Indıan Joumal of Chemistry, 39: 587-591

RYU, K. C., SONG, L. A., LEE, Y. J., HONG, A. J., YOON, H. J., KİM, A., 2010. Synthesis and Antifungal Activity of Benzofuran-5-ols. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 20: 6777-6780

SAÇAK, M., 2012. Polimer Kimyası, Seçkin kitabevi yayınları, 5. Baskı, 524s, Ankara.

SAMATHA, P., REDDY, T. T., SRİNİVAS, P. V. S. S., KRİSHNAMURTİ, N., 2000. Effect of Addition of Various Acrylates on the Performance of Ethyl Cyanoacrylate Adhesive. Polymer Plastics Technology Engineering, 39: 381-392.

SHİAH, J. G., DVORAK, M., KOPECKOVA, P., SUN, Y., PETERSON, C. M., KOPECEK, J., 2001. Biodistribution and antitumour efficacy of long-circulating N-(2-hydroxypropyl) metachrylamide copolymer-doxorubicin conjugates in nüde mice, European Journal of Cancer, 37:131-139.

SOYKAN, C., DELİBAŞ, A., COŞKUN, R., 2008. Novel Copolymers of N-(4-bromophenyl) 2-methacrylamide with glycidyl methacrylate: synthesis, characterization monomer reactivity ratios and thermal properties, Reactive and Functional Polymers, 68: 114-124.

SOYKAN, C., Fenasilmetakrilat‟ın Glisidilmetakrilat, Akrilonitril ve N-Vinil Pirrolidon ile Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 2000.

SÜNBÜL, D., ÇATALGIL-GIZ, H., REED, W. F., GİZ, A. 2004. An Error-in-Variables Method for Determining Reactivity Ratios by On-Line Monitoring of Copolymerization Reactions. Macromolecular Theory and Simulations, 13: 162–168.

TELVEKAR, N. V., BELUBBI, A., BAIRWA, K. V., SATARDEKAR, K., 2012. Novel N'-benzylidene benzofuran-3-carbohydrazide Derivatives as Antitubercular and Antifungal Agents. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 22: 2343-2346.

TIPLAVUR, K. V., GANDHI, N., BASAWARAJ, R., PRASAD, Y. R., 2010. Synthesis, Characterization and Biological Activities of Some New Pyrimidines and Isoxazoles bearing Benzofuran moiety. International Journal of ChemTech Research, 2(3): 1434-1440

TU, M. G., LIANG, W. M., WU, T. C., CHEN, S. Y., 2009. Evaluation of Cytotoxicity of Resin Bonding Materials Toward Human Oral Epithelial

Cells Using Three Assay Systems. Journal of Dental Science, 4(4): 178-186.

TUNG, L. H.,1977. Fractionation of Synthetic Polymers, Marcel Dekker, New York.

TÜDÖS, F., KELEN, T., TURCSANYİ, B., KENNEDY, J. P. 1981. Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios VI. A Comprehensive Critical Reexamination of Oxonium Ion Copolymerizations, J. Polym. Sci. Poly. Chem, 19: 1119-1132.

UCHİDA, R., SATO, T., TANİGAWA, H., UNO, K., 2003. Azulene İncorporation and Release by hydrogel containing methacrylamide propyltrimenthyl ammonium chloride, and its application to soft contact lens, Journal of Controlled Release, 92: 259-264.

VIJAYARAGHAVAN, P. G., REDDY, B.S.R. 2001. 4-Chlorophenyl Acrylate and Glycidyl Methacrylate Copolymers: Synthesis, Characterization, Reactivity Ratios, and Application, J. M. S.-Pure Appl.Chem, A36(9): 1181-1195.

WANG, Y., YE, F., JEONG, E. K., SUN, Y., PARKER, D. P., LU, Z. R., 2007. Noninvasive visualization of pharmacokinetics, biodistribution and tumor targeting of poly[N-(2-hydroxypropyl)methacrylamide] in mice using contrast enhanced MRI, Pharmaceutical Research, 24: 1208-1216.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Esra BARIM
Uyruğu	**:**	Türkiye Cumhuriyet
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Elazığ - 1981
Telefon	**:**	0505 4467808
e-mail	**:**	esrabarim@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Mehmet Akif Ersoy Lisesi, Elazığ	1996
Üniversite	:	Fırat Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak., Kimya Bölümü, Elazığ	2003
Yüksek Lisans	:	Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ	2011
Doktora	:	Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa	2015

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

A. Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler :

1. Degirmenci, M., Urun, T., Durgun, M., **Barım, E**., "Synthesis of Mid-chain Functional Macrophotoinitiators of Poly(D,L-lactide) Homopolymer and Tetrablock Poly(D,L-lactide)-Poly(ε-caprolactone) Copolymer by Ring-opening Polymerization", Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, *(kabul edildi)*, 2015.
2. Şen, B., **Barım, E.**, Kirilmis, C. and Aygün, M., "Synthesis, Spectroscopic Characterization, X-Ray Structure, and DFT Calculations of 3-buthyl-4-(3-methyl-3-mesitylcyclobut-1-yl)-1, 3-thiazole-2(3*H*)-thione", Crystallography Report, (*incelemede)*, 2015.
3. **Barim, E.**, Sevinçek, R. and Kirilmis, C., "Synthesis and Crystal Structure of Benzonitrile-2-yl-phenacylether", Journal of Chemical Crystallography, (*incelemede),* 2015.

B. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (*Proceedings*) basılan bildiriler :

1. **Barim E.**, Dere A., Barim G., Electrical conductivity of the poly(4-acetylphenyl methacrylate) : Multi wall carbon nanotubes composites, Nanoscience & Nanotechnology For Next Generation, 20-22 August 2014, Elazığ, TURKEY.
2. **Barim E.**, Kirilmis C., Degirmenci M., Genli N., A Novel Methacrylamide Monomer: Synthesis, Characterization And Its Copolymerization With Styrene, 1st International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2015), 277, March 25-28, 2015 Elazığ, TURKEY.
3. **Barim E.**, Canakci D., Kirilmis C., Barim G., Synthesis And Characterization Of A New Conducting Polymer, 1st International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2015), 278, March 25-28, 2015 Elazığ, TURKEY.

D. Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler :

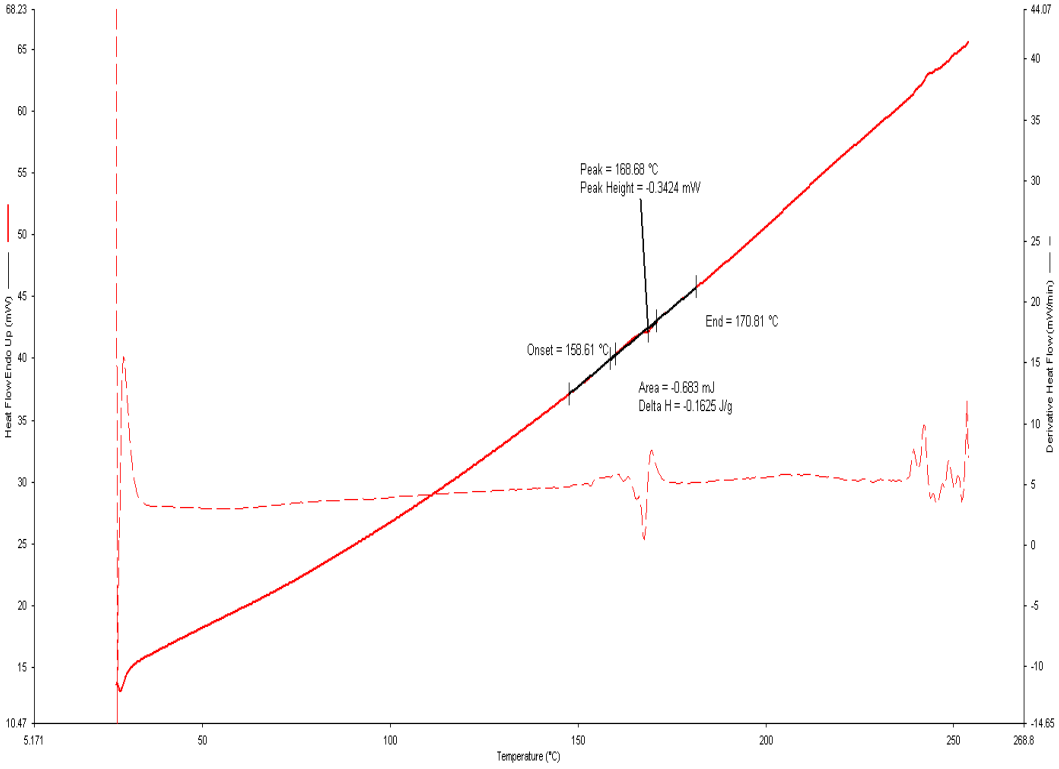
1. **Barım E.**, Kırılmış C., Değirmenci M., Benzofuran İçeren Yeni Bir N-sübstitüe Metakrilamit Monomeri: Sentezi, Karakterizasyonu, Homo- ve Kopolimerizasyonda Kullanılması, Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Adıyaman, 5 (1) (2015) 43-55..
2. Berk N., **Barım E.**, Kırılmış C., Benzofuran Türevli Ditiyokarbamat Esterlerinin Sentezi, Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Adıyaman, 5 (1) (2015) 36-42.

E. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

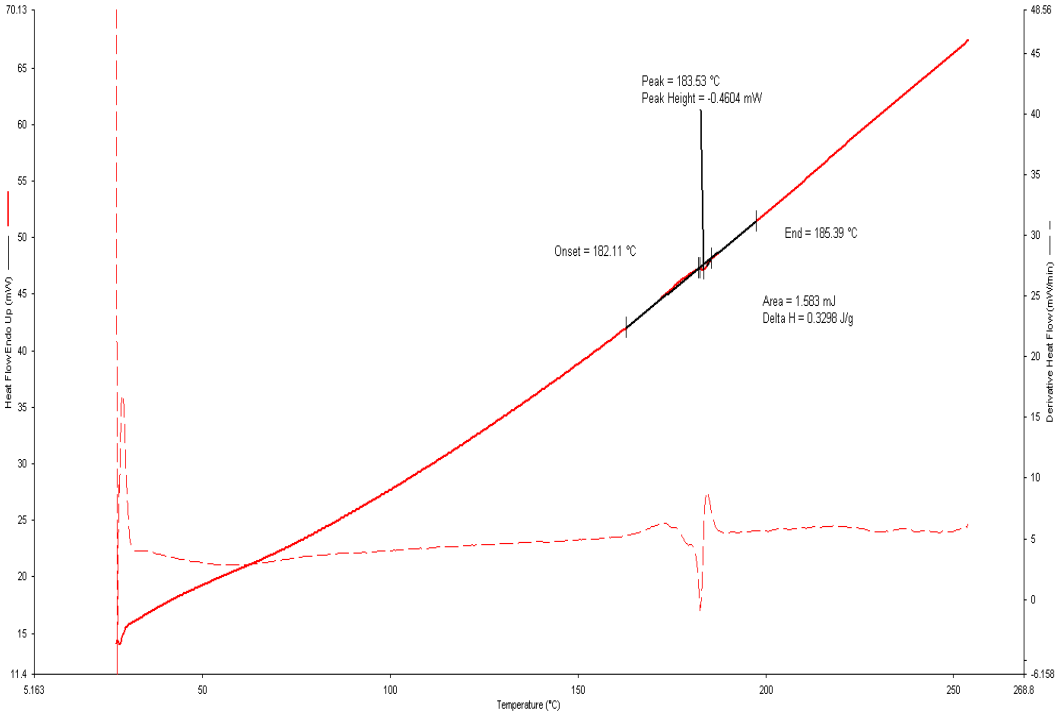
1. **Barım, E**., Çankaya, N., Ergin Z., Şekerci, M., Turan, N., "Tiyosemikarbazitin Selülozla Katı Hal Reaksiyonu ve Termal Çalışmaları", 24. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak, 29 Haziran-2 Temmuz 2010.
2. **Barım E.**, Kırılmış C. ve Değirmenci M., "Benzofuran İçeren Yeni Bir Metakrilat Monomeri: Sentezi, Karakterizasyonu, Homopolimerizasyon ve Kopolimerizasyonda Kullanılması" P45, V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, Tokat, 2014.
3. Genli N., Değirmenci M., **Barım E.**, "Zincir Ortasında Fotoaktif Grup Bulunduran Poli(Ɛ-kaprolakton)'nun Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP) ve Klik Kimyası Yöntemlerinin Birleştirilmesi ile Sentezi ve Karekterizasyonu" P10, V . Fiziksel Kimya Kongresi, Konya, 2015.

EKLER

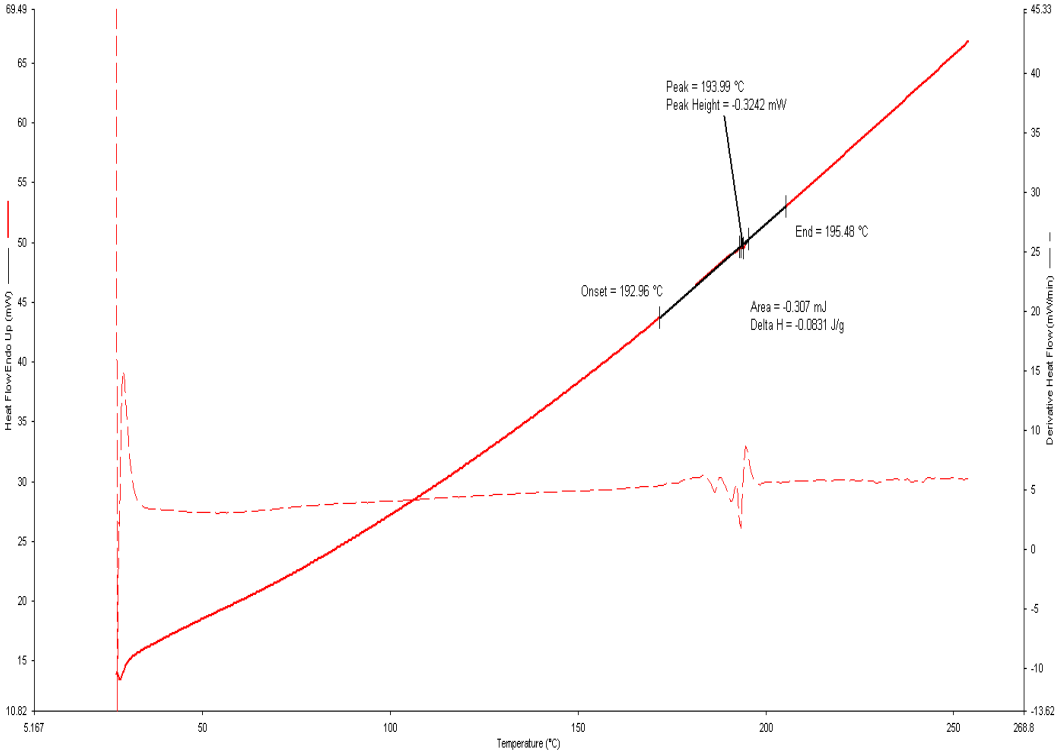
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin DSC Termogramları



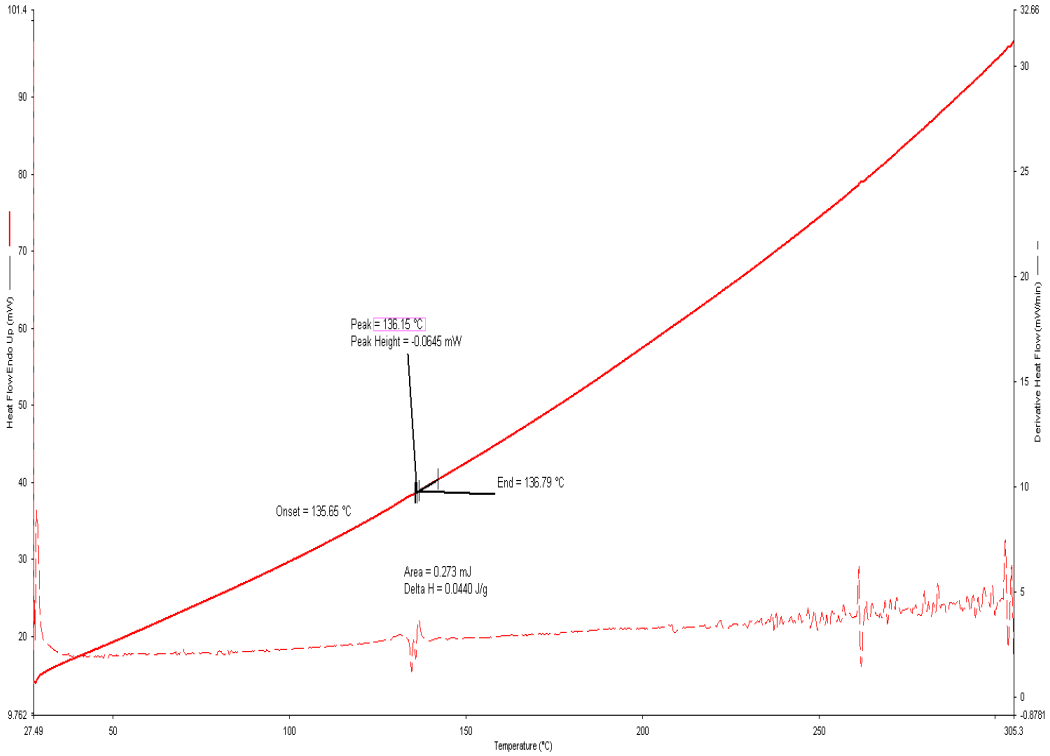
Ek Şekil 1.1 Poli(NABM-ko-MMA) 46-54 sistemi için DSC eğrisi



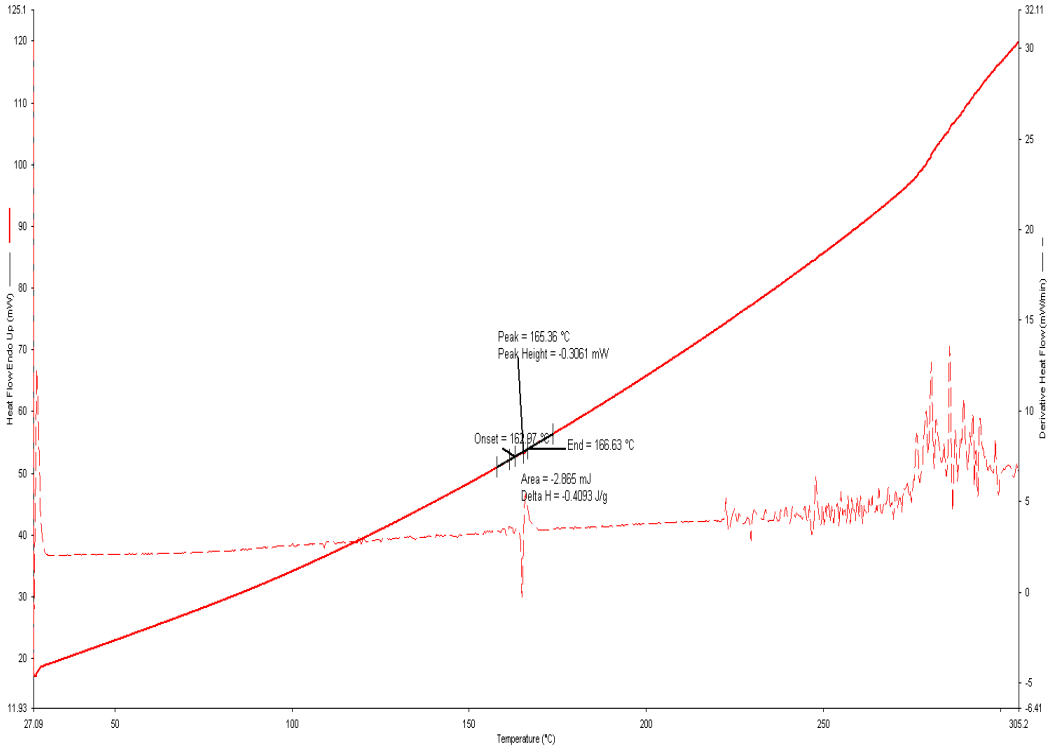
Ek Şekil 1.2 Poli(NABM-ko-MMA) 59-41 sistemi için DSC eğrisi



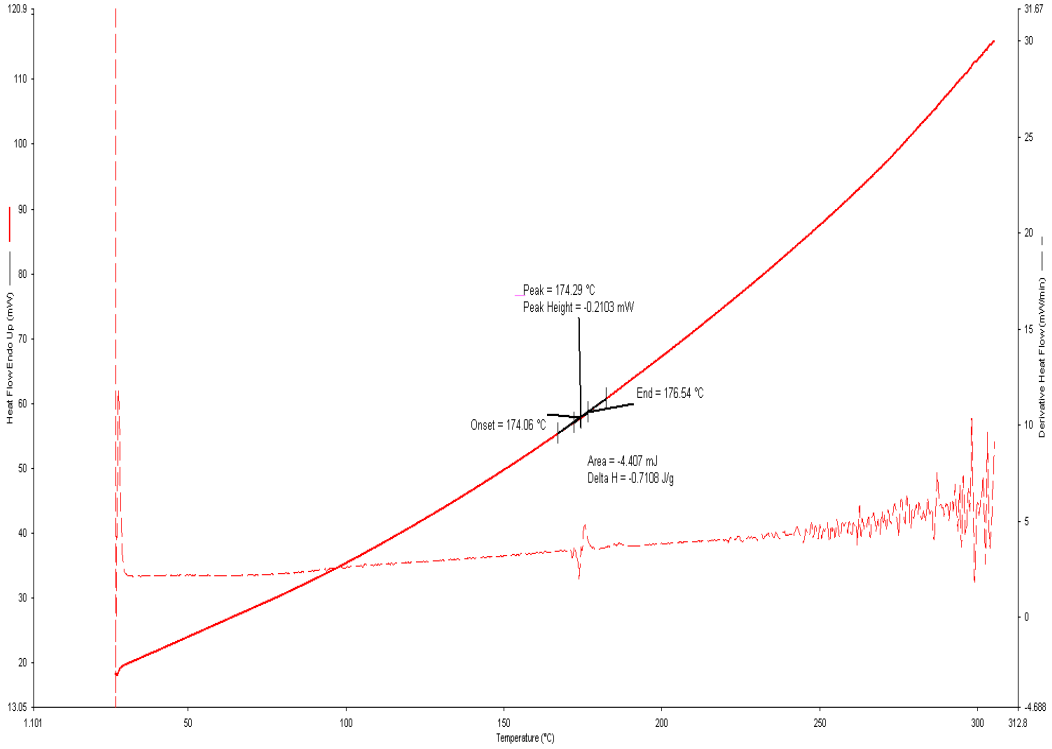
Ek Şekil 1.3 Poli(NABM-ko-MMA) 82-18 sistemi için DSC eğrisi



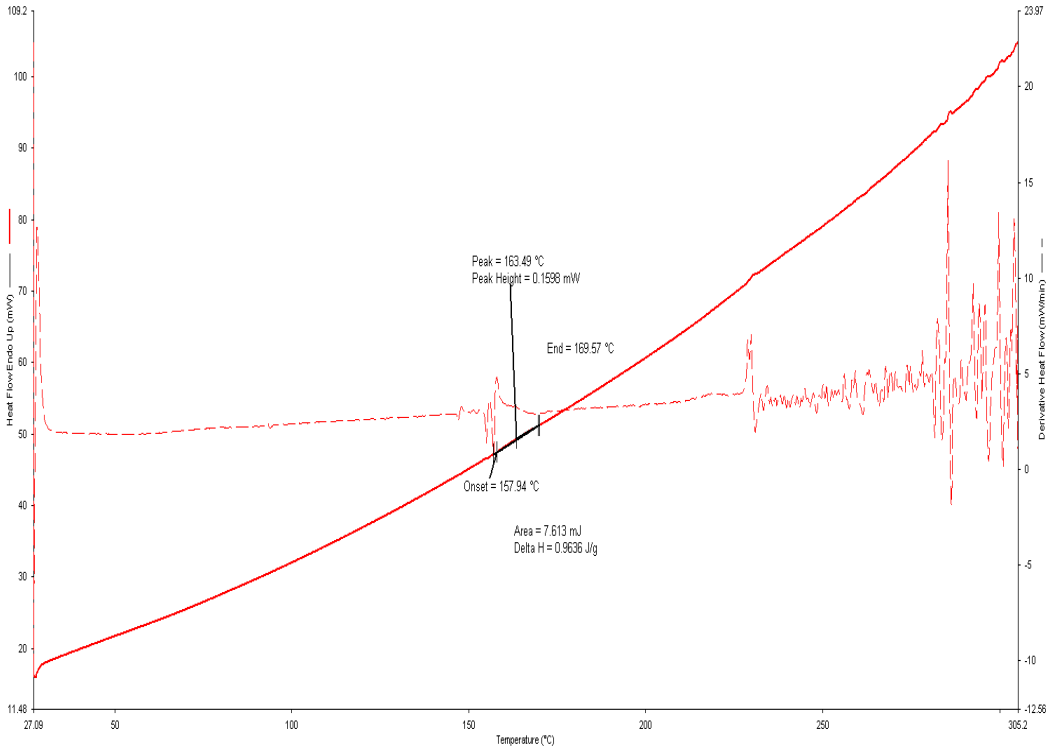
Ek Şekil 1.4. Poli(NABM-ko-ST) 26-74 sistemi için DSC eğrisi



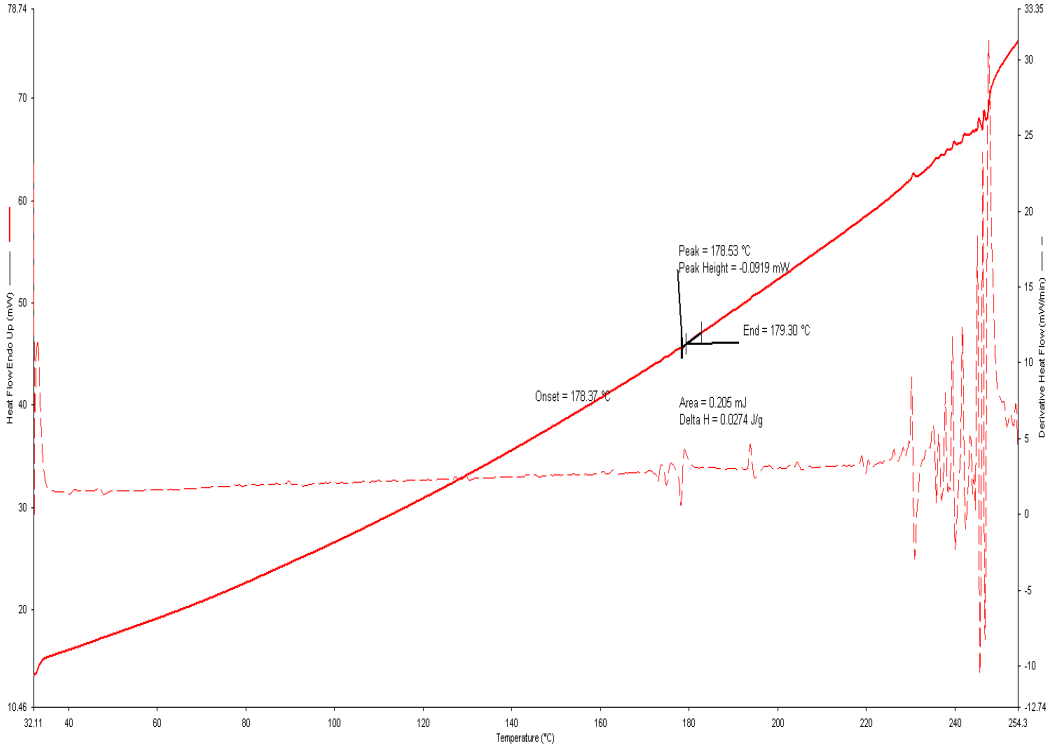
Ek Şekil 1.5. Poli(NABM-ko-ST) 62-38 sistemi için DSC eğrisi



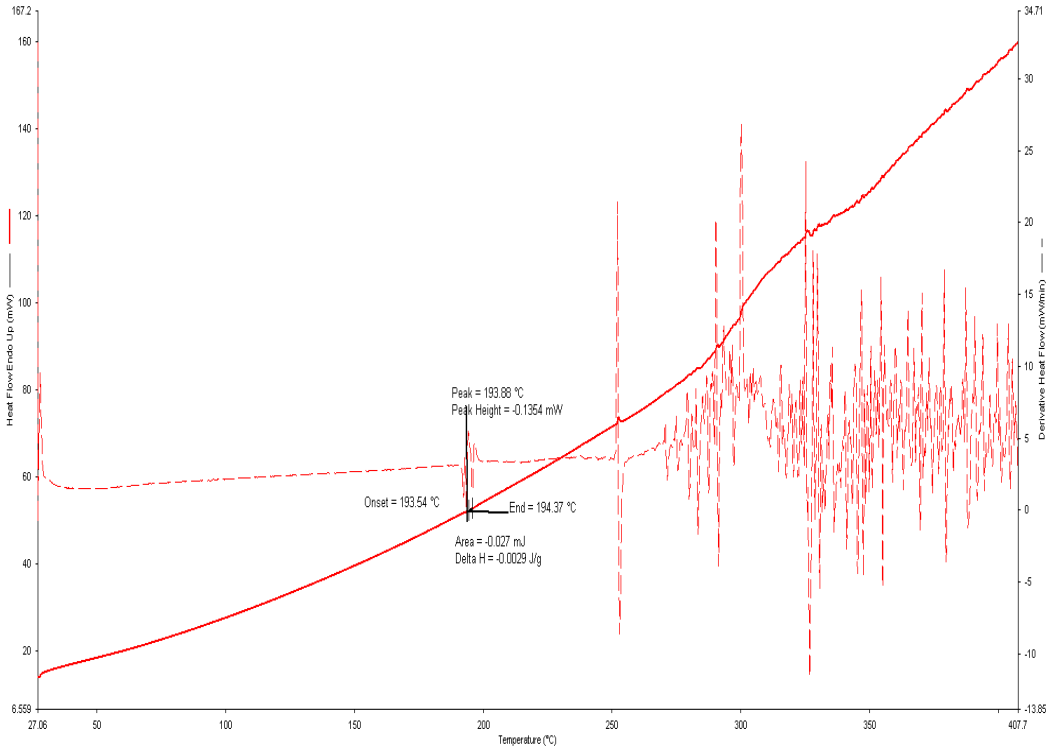
Ek Şekil 1.6. Poli(NABM-ko-ST) 81-19 sistemi için DSC eğrisi



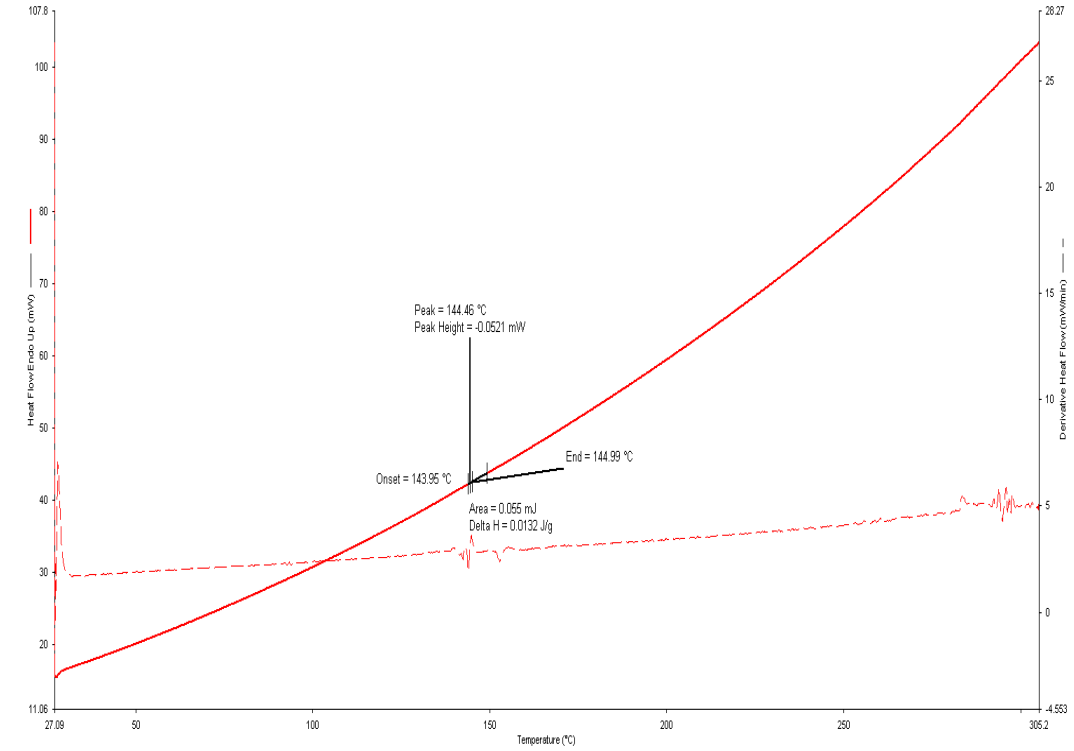
Ek Şekil 1.7. Poli(NBBM-ko-MMA) 23-77 sistemi için DSC eğrisi



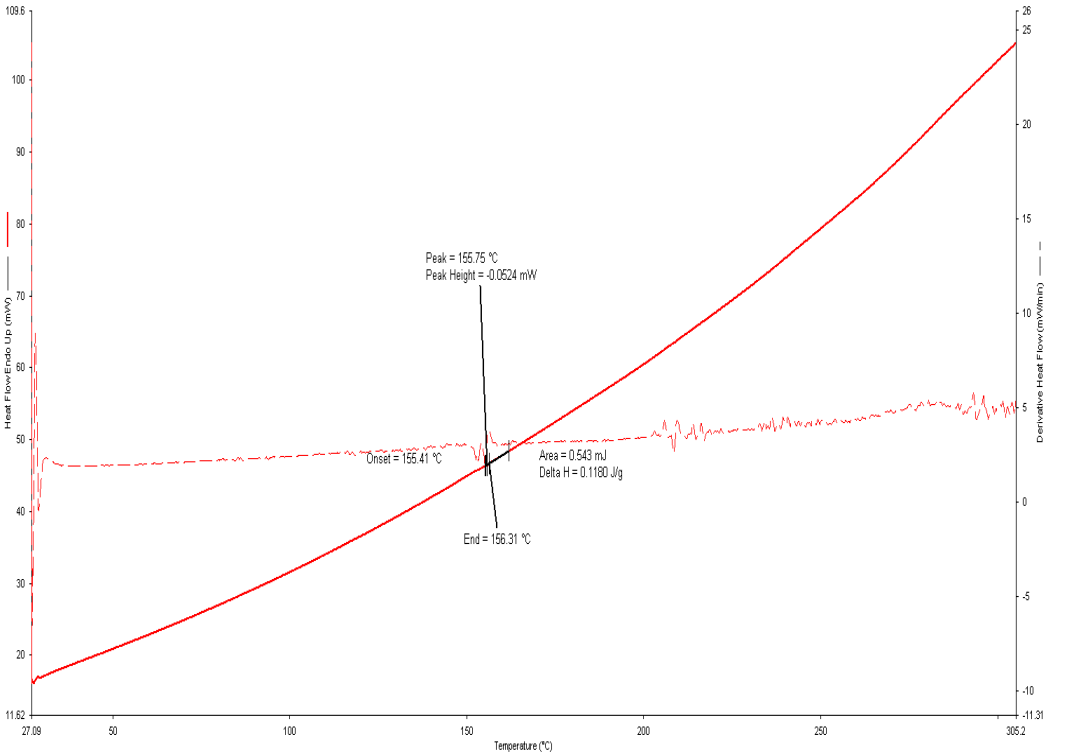
Ek Şekil 1.8. Poli(NBBM-ko-MMA) 39-61 sistemi için DSC eğrisi



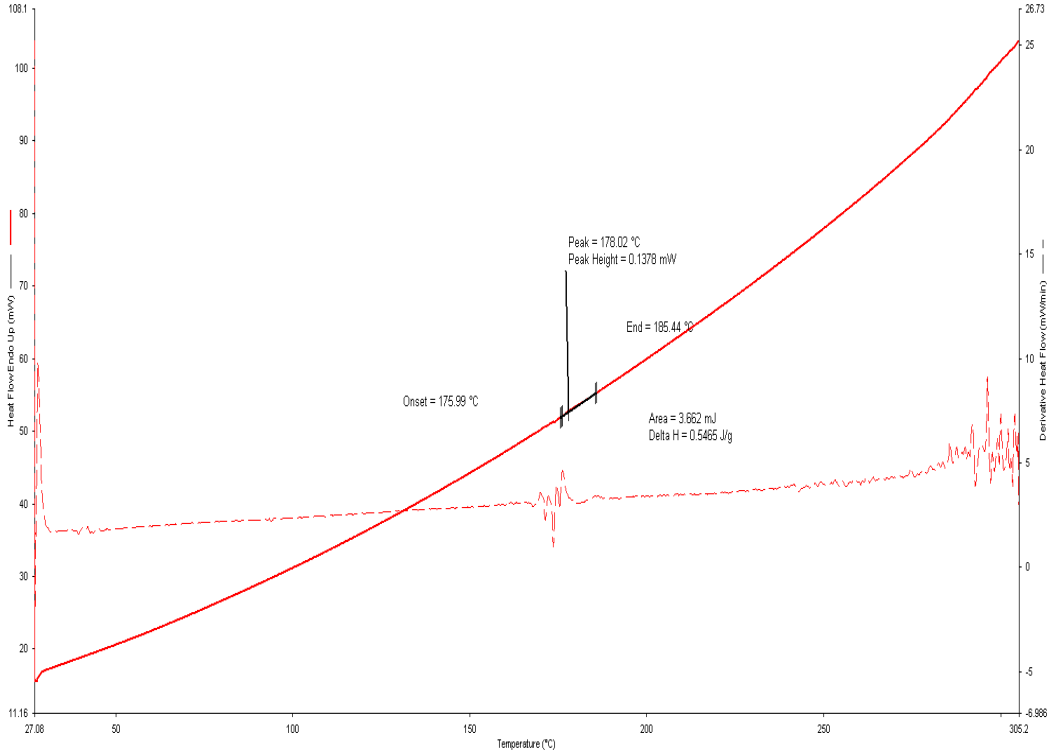
Ek Şekil 1.9. Poli(NBBM-ko-MMA) 87-13 sistemi için DSC eğrisi



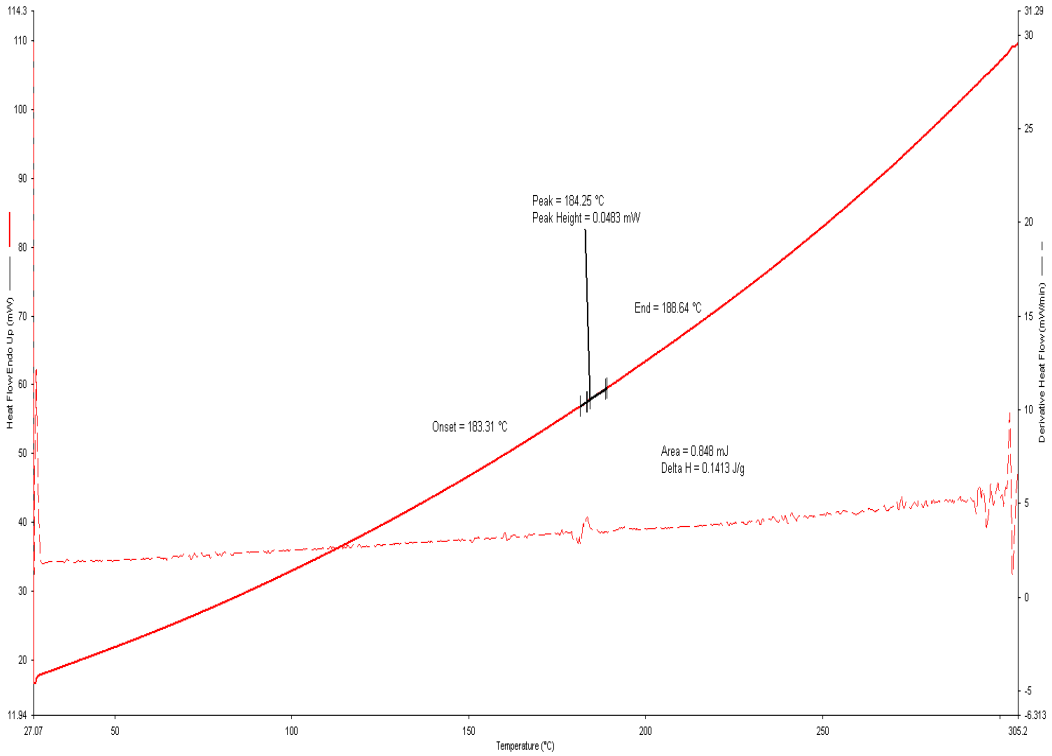
Ek Şekil 1.10. Poli(NBBM-ko-ST) 18-82 sistemi için DSC eğrisi



Ek Şekil 1.11. Poli(NBBM-ko-ST) 30-70 sistemi için DSC eğrisi

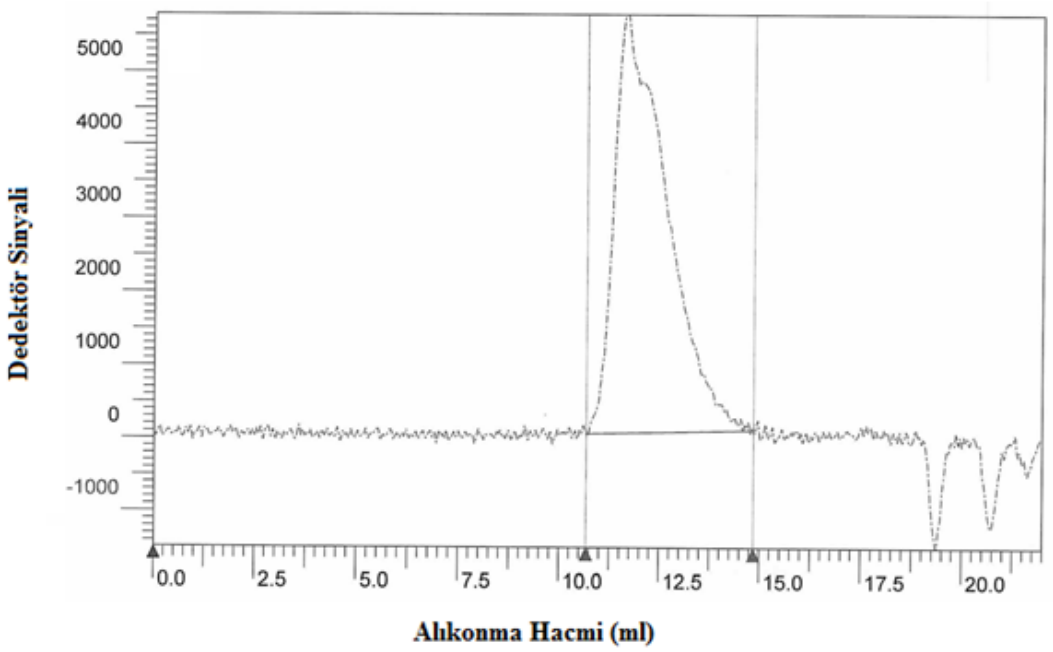


Ek Şekil 1.12. Poli(NBBM-ko-ST) 59-41 sistemi için DSC eğrisi

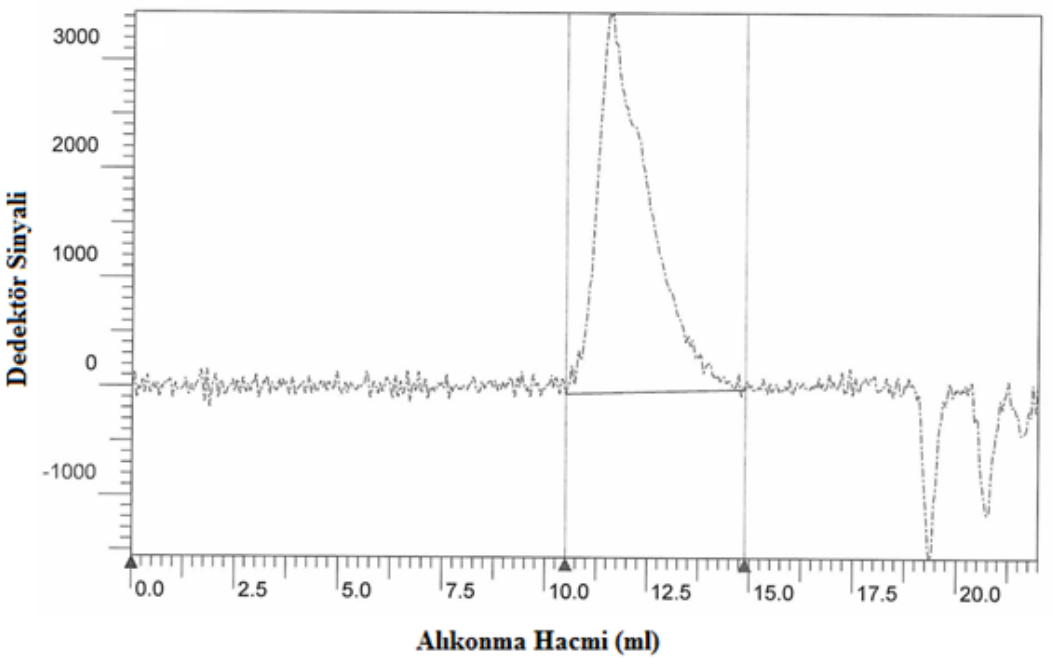


Ek Şekil 1.13. Poli(NBBM-ko-ST) 73-27 sistemi için DSC eğrisi

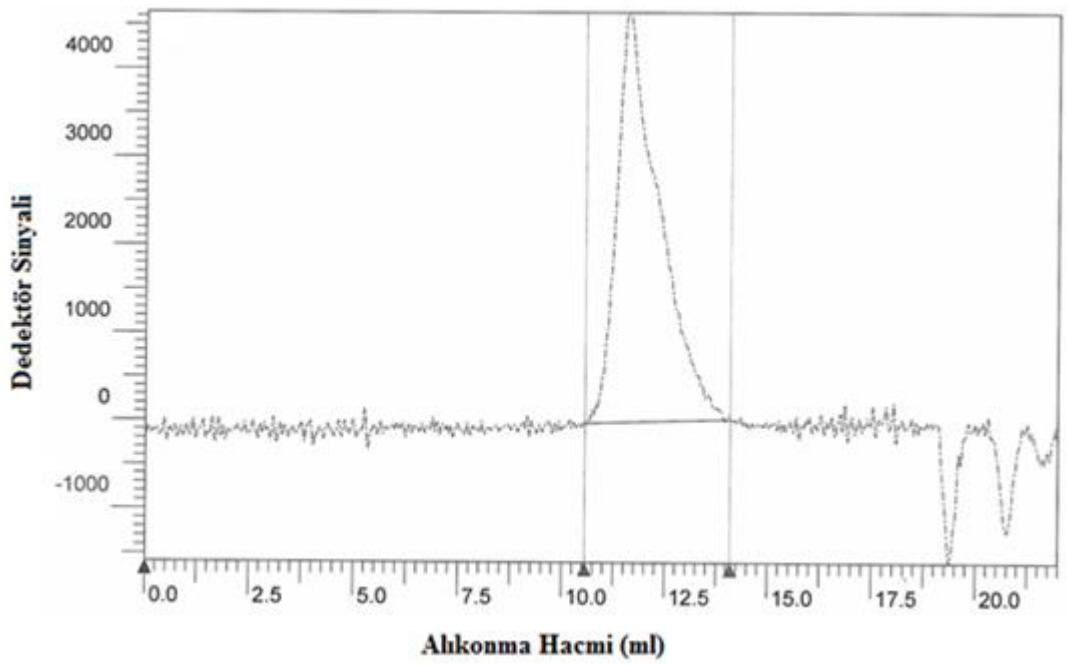
EK - 2 Sentezlenen Bileşiklerin GPC Eğrileri



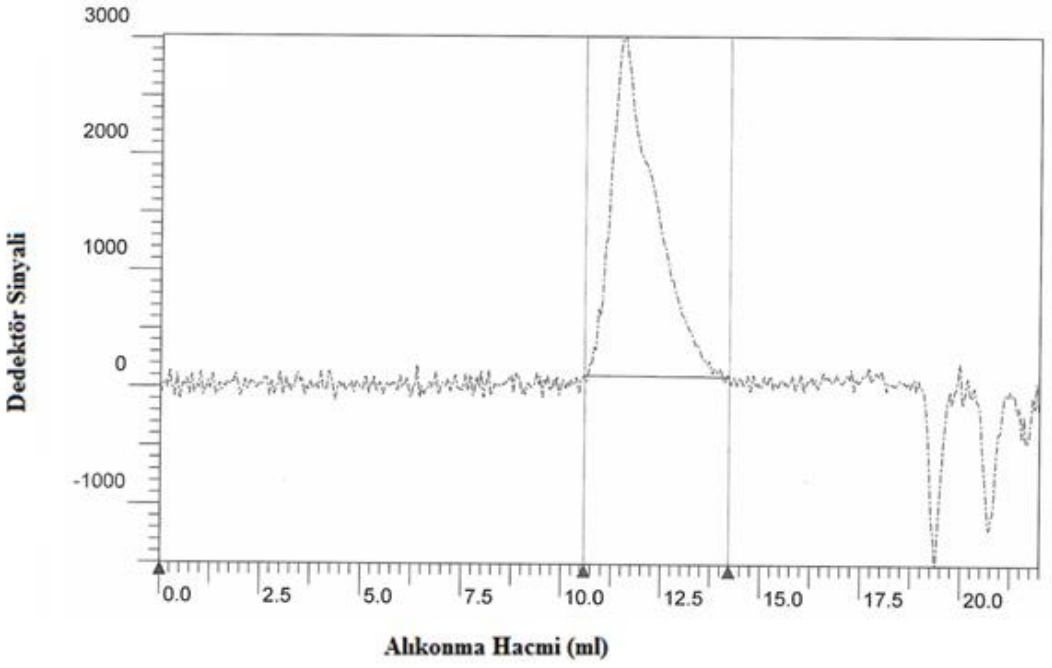
Ek Şekil 2.1. Poli(NABM-ko-MMA) 28-72 GPC eğrisi



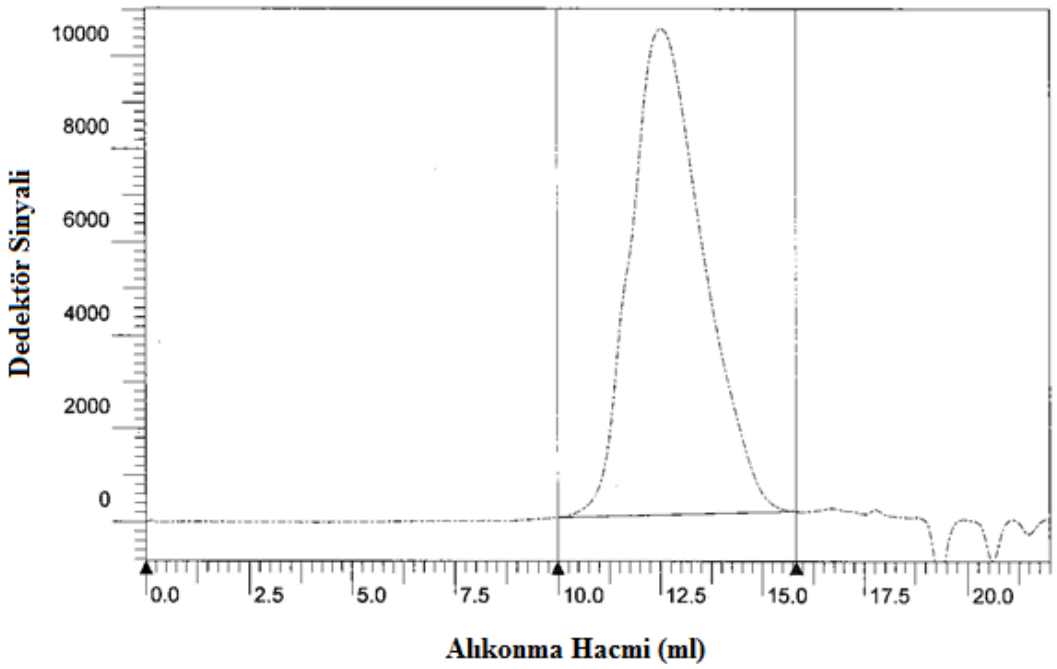
Ek Şekil 2.2. Poli(NABM-ko-MMA) 46-54 GPC eğrisi



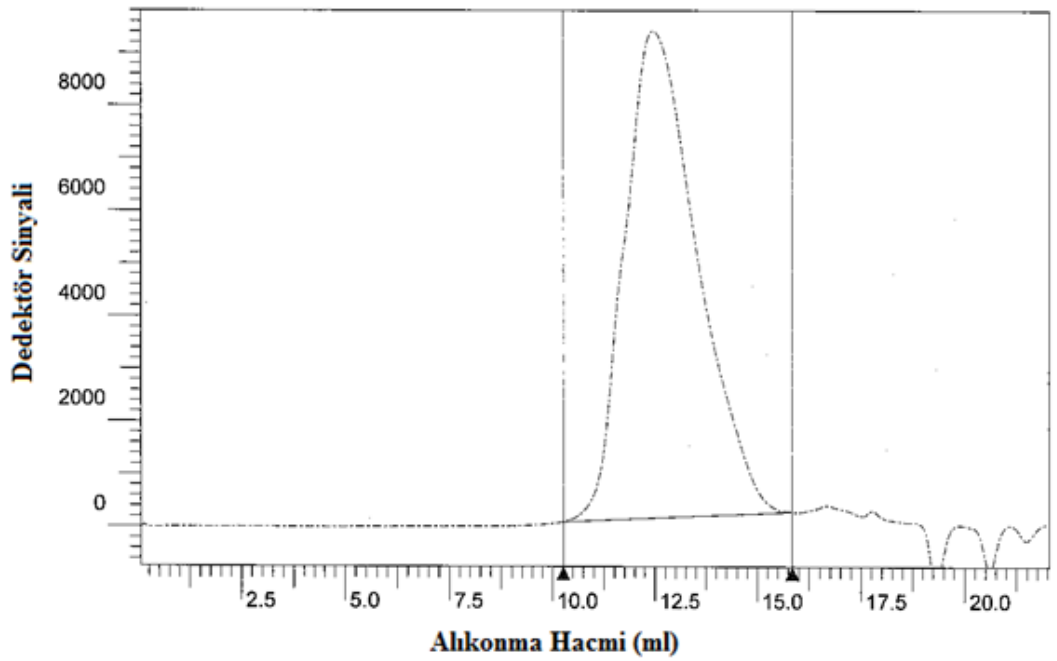
Ek Şekil 2.3. Poli(NABM-ko-MMA) 59-41 GPC Eğrisi



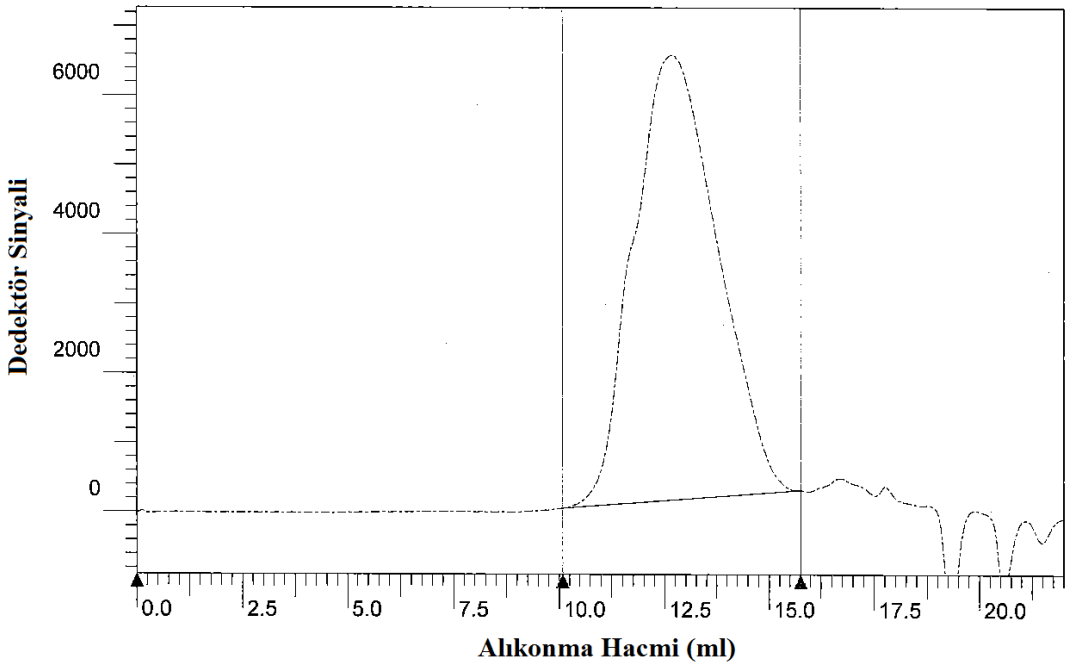
Ek Şekil 2.4. Poli(NABM-ko-MMA) 73-27 GPC Eğrisi



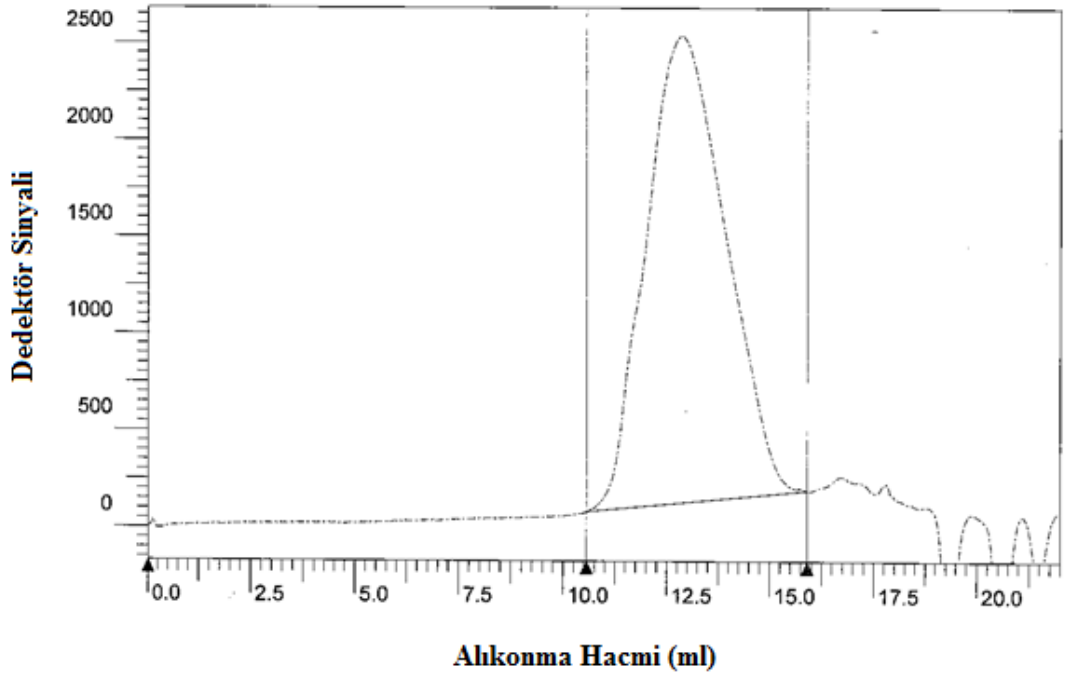
Ek Şekil 2.5. Poli(NABM-ko-ST) 26-74 GPC Eğrisi



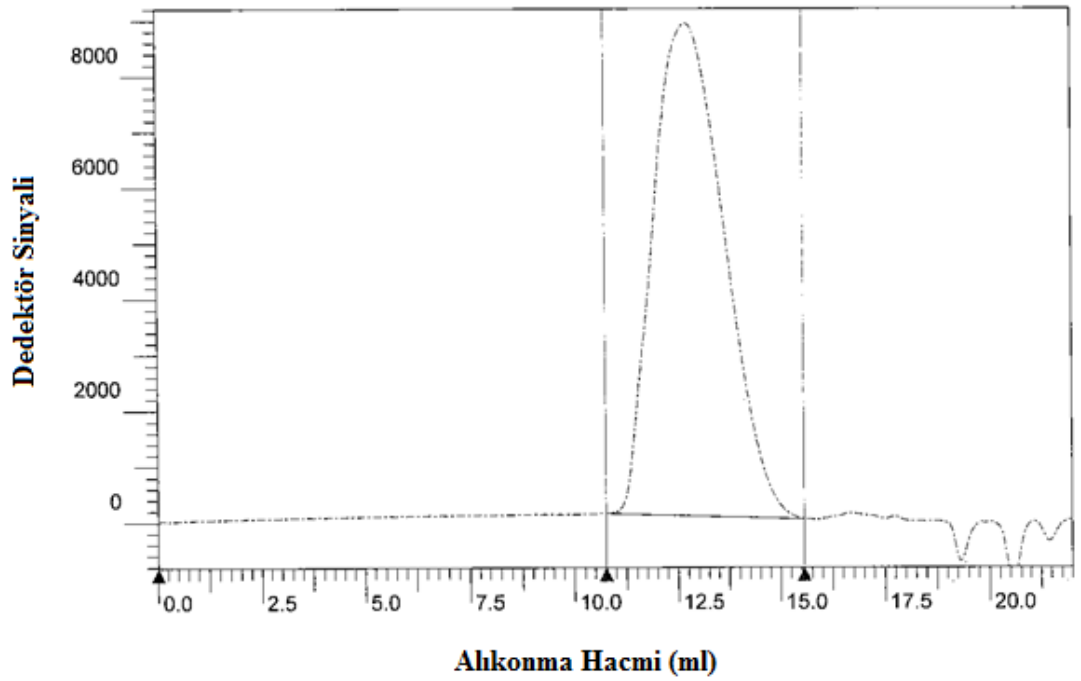
Ek Şekil 2.6. Poli(NABM-ko-ST) 40-60 GPC Eğrisi



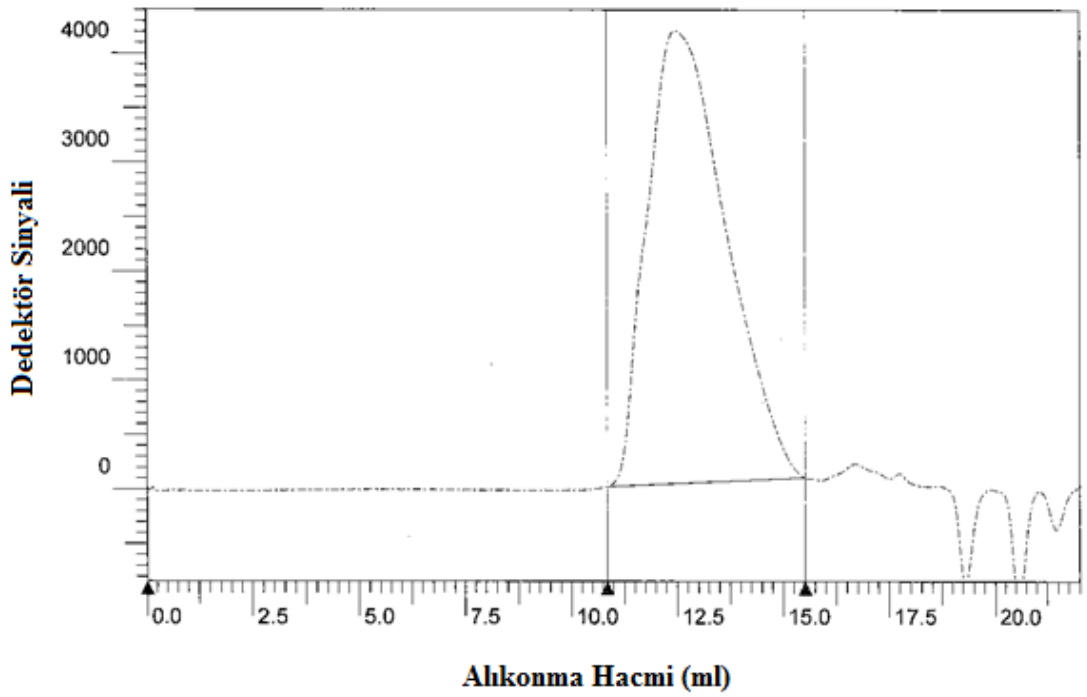
Ek Şekil 2.7. Poli(NABM-ko-ST) 59-41 GPC Eğrisi



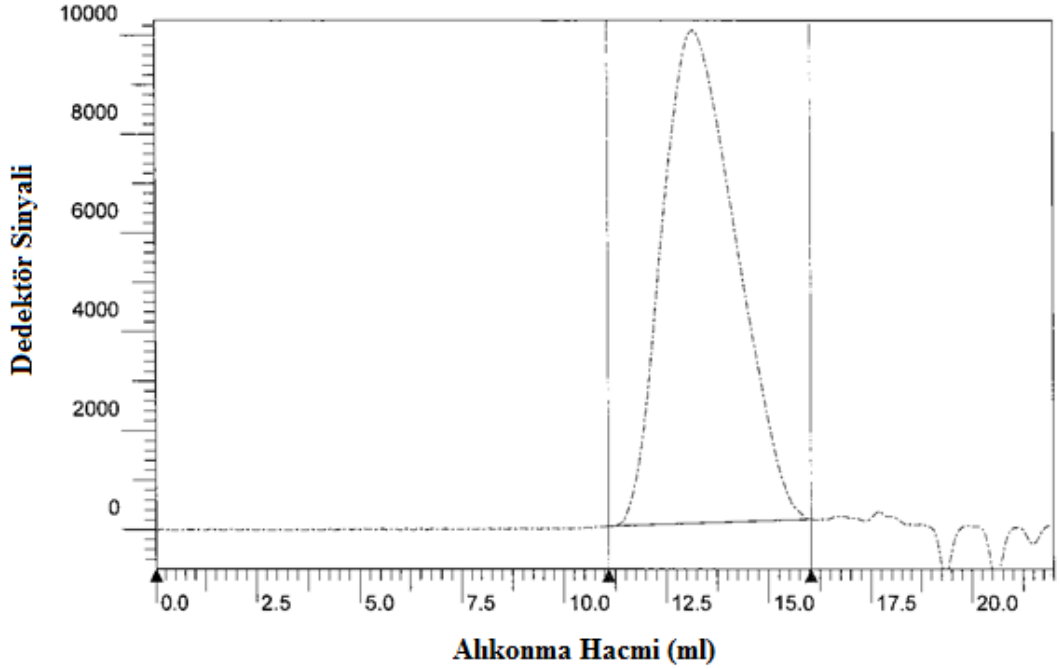
Ek Şekil 2.8. Poli(NABM-ko-ST) 62-38 GPC Eğrisi



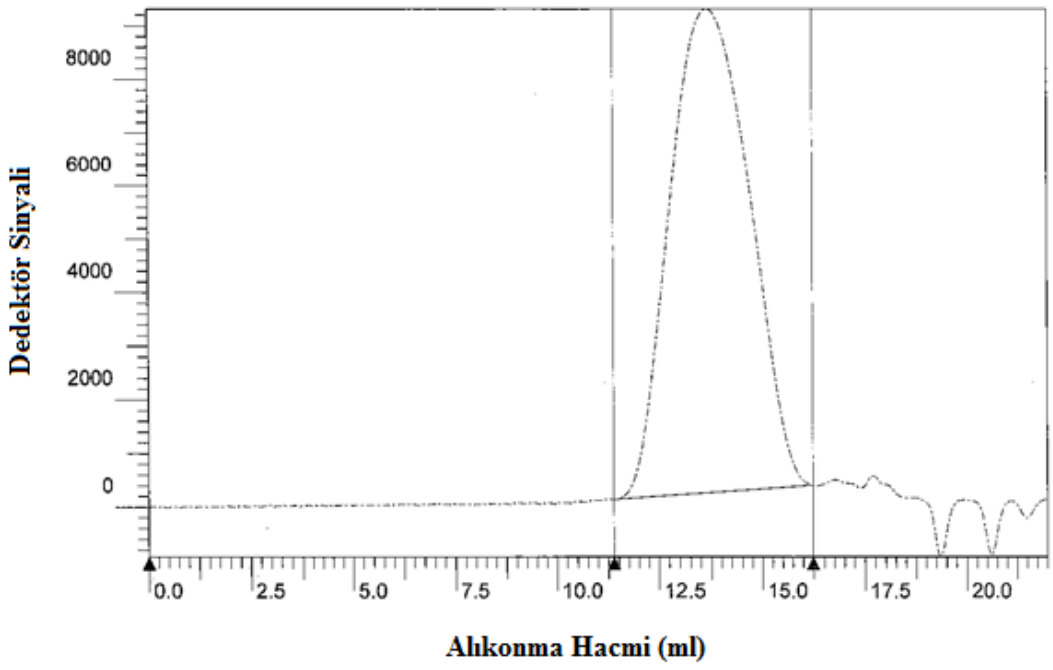
Ek Şekil 2.9. Poli(NBBM-ko-MMA) 23-77 GPC Eğrisi



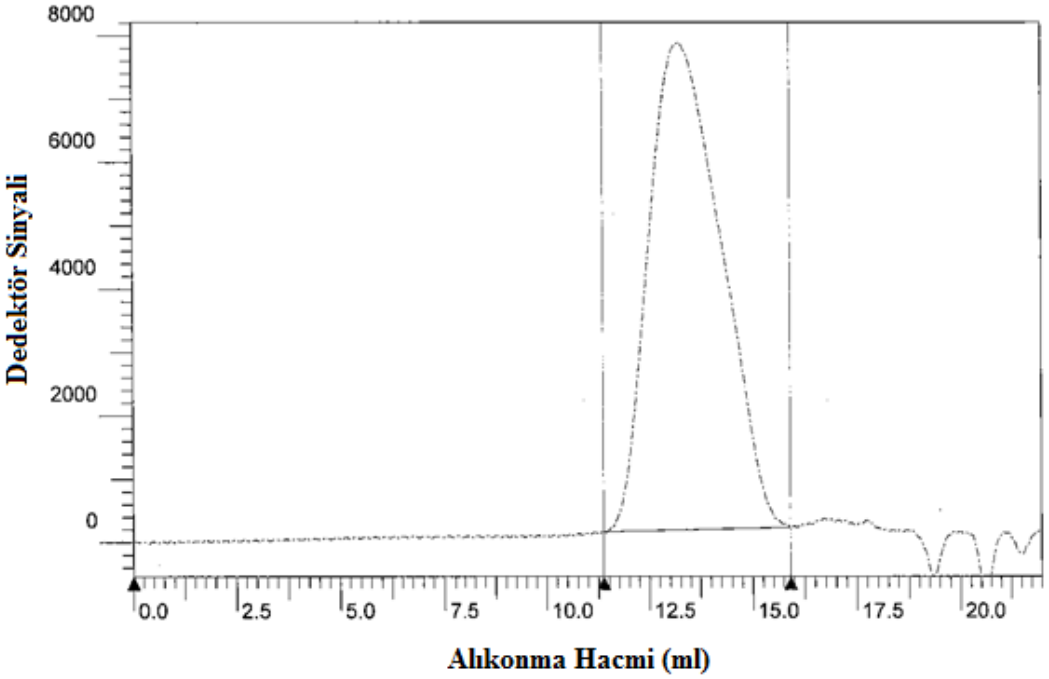
Ek Şekil 2.10. Poli(NBBM-ko-MMA) 39-61 GPC Eğrisi



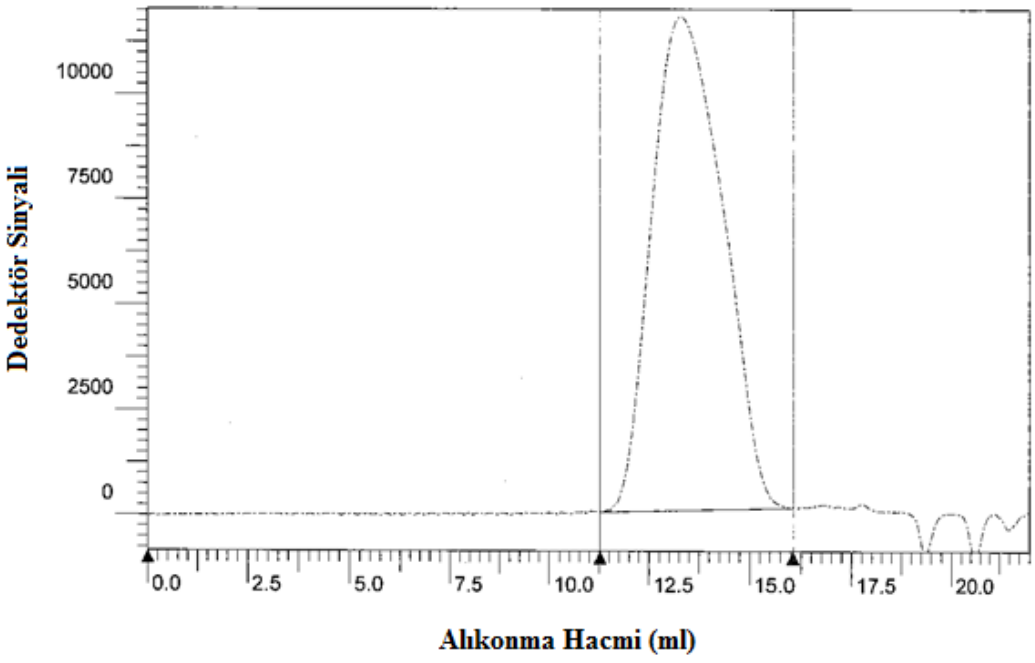
Ek Şekil 2.11. Poli(NBBM-ko-MMA) 75-25 GPC Eğrisi



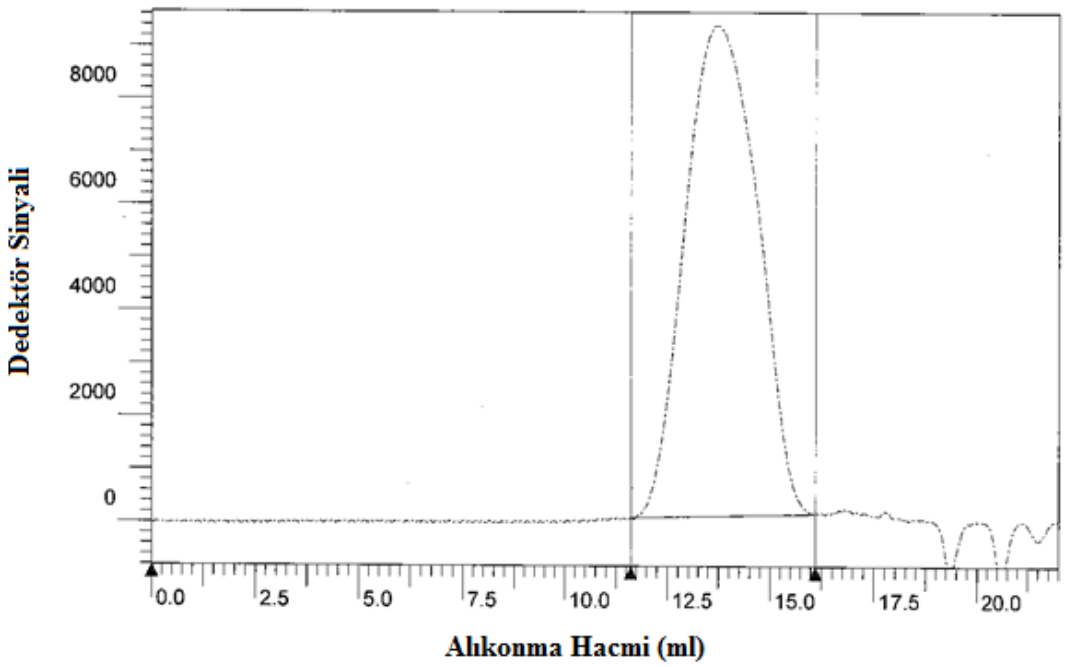
Ek Şekil 2.12. Poli(NBBM-ko-MMA) 87-13 GPC Eğrisi



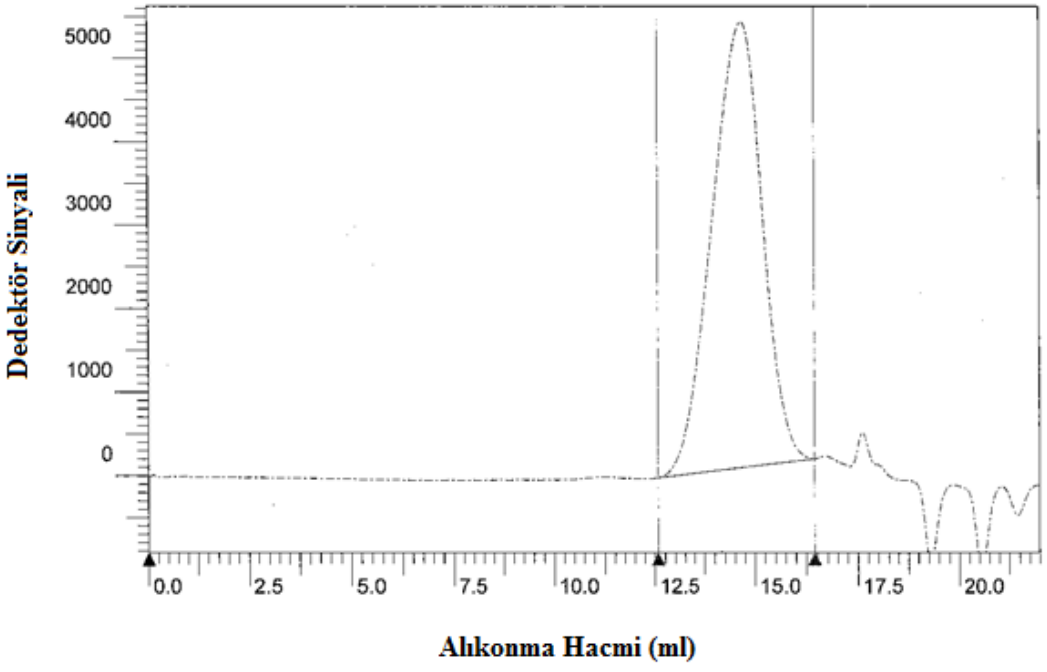
Ek Şekil 2.13. Poli(NBBM-ko-ST) 18-82 GPC Eğrisi



Ek Şekil 2.14. Poli(NBBM-ko-ST) 30-70 GPC Eğrisi

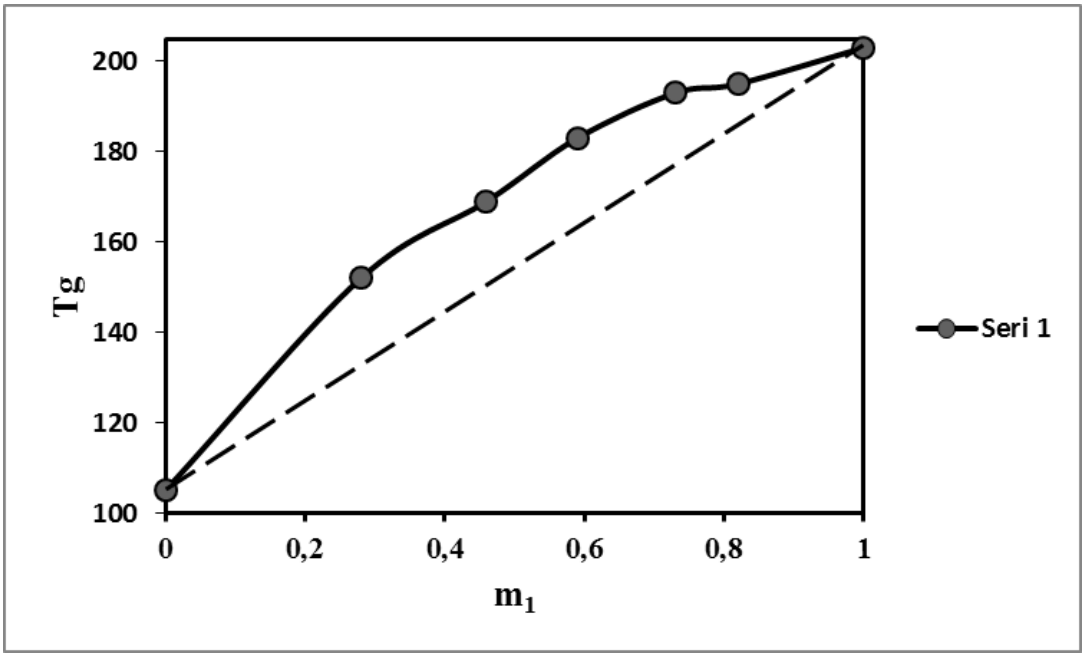


Ek Şekil 2.15 Poli(NBBM-ko-ST) 59-41 GPC Eğrisi

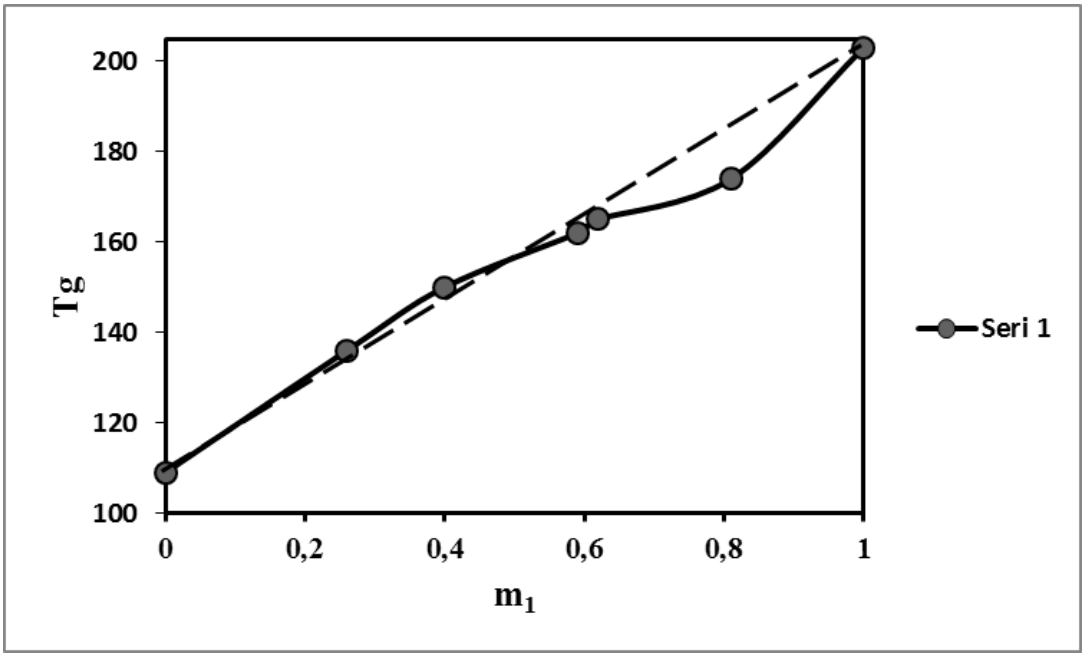


Ek Şekil 2.16. Poli(NBBM-ko-ST) 73-27 GPC Eğrisi

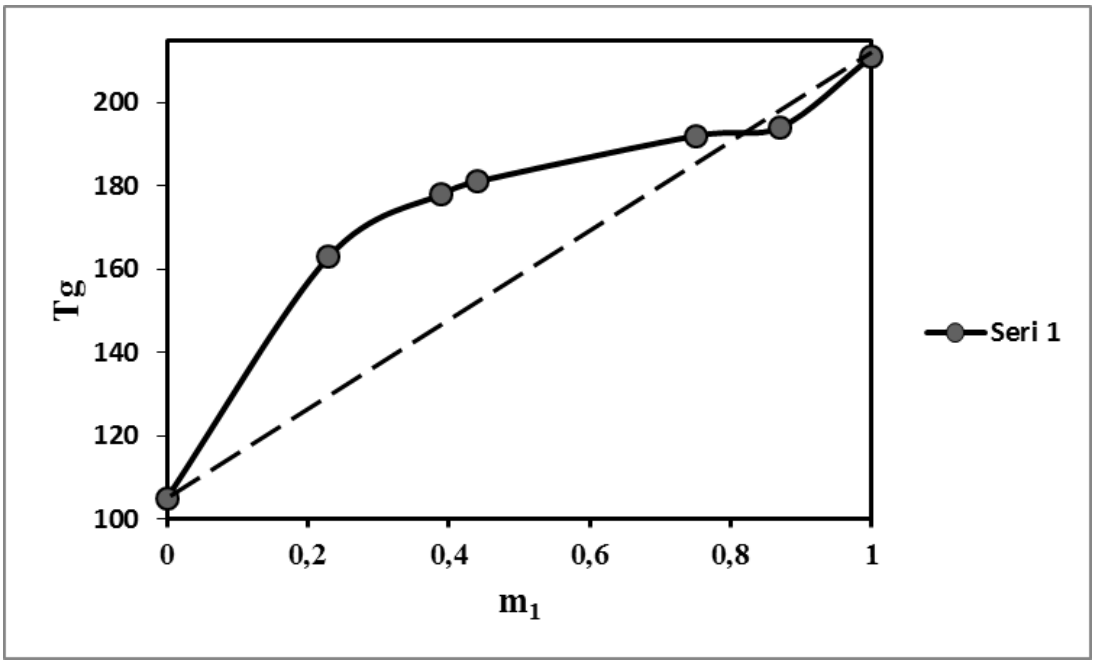
EK 3 Sentezlenen Kopolimerlerin Tg Bileşim Grafikleri



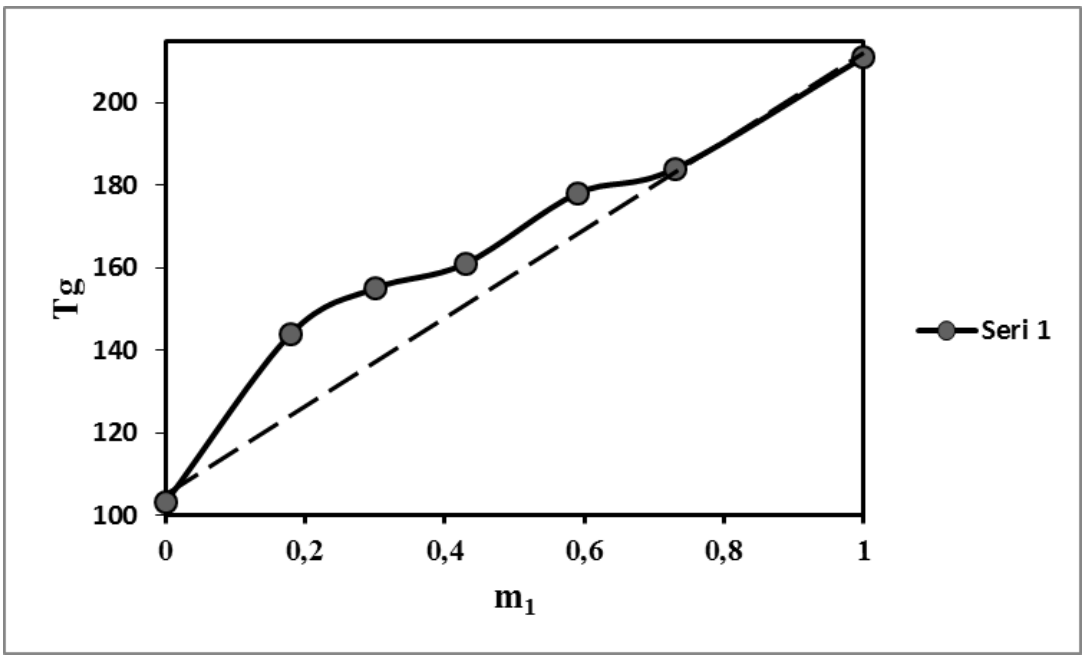
Ek Şekil 3.1. Poli(NABM-ko-MMA) Tg Bileşim Grafiği



Ek Şekil 3.2. Poli(NABM-ko-ST) Tg Bileşim Grafiği



Ek Şekil 3.3. Poli(NBBM-ko-MMA) Tg Bileşim Grafiği



Ek Şekil 3.4. Poli(NBBM-ko-ST) Tg Bileşim Grafiği